

Mimmi Malmi

# KAASUJEN AMPEROMETRINEN MITTAUS

Happi- ja ammoniakkimittaelementtien vertailu

Diplomityö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Tarkastajat: yliopistonlehtori Riikka Lahtinen  
yliopistonopettaja Marja Palmroth  
Syyskuu 2020

# TIIVISTELMÄ

Mimmi Malmi: Kaasujen amperometrinen mittaus: Happi- ja ammoniakkimittaelementtien vertailu  
Diplomityö  
Tampereen yliopisto  
Teknis-luonnontieteellinen DI-tutkinto-ohjelma  
Syyskuu 2020

---

Kaasujen pitoisuuksia seurataan viranomais määräysten vuoksi, mutta myös kasvavissa määrin henkilöturvallisuuden ja ympäristön seurannan tarkoituksiin. Erilaisia mittaustekniikoita kehitetään jatkuvasti. Tässä työssä selvitettiin, mihin amperometrinen kaasujen mittaelementtien toiminta perustuu. Mittaelementti on se kaasunilmaisimen komponentti, joka reagoi kaasuun ja tuottaa tämän pitoisuudesta riippuvan signaalin. Mittaelementti koostuu tyypillisesti kahdesta tai kolmesta elektrodista, jotka ovat elektrolyyttiliuoksessa. Mittaus perustuu kohdekaasun tai siitä muodostuneen reaktiotuotteen hapetus- tai pelkistysreaktioon työelektrodin pinnalla. Kohdekaasu kulkeutuu reaktiopinnalle eri diffuusiovaiheiden kautta. Mitattava virtasignaali riippuu lineaarisesti kohdekaasun pitoisuudesta, jos mittaelementissä tapahtuvat reaktiot ovat diffuusiorajoitteisia.

Toimintaperiaatteeltaan erilaisia ja kehittyneempiä laitteita tulee markkinoille, kun tutkimus- ja kehitystyö on edennyt riittävän pitkälle. Työssä selvitettiin, mihin amperometrinen kaasujen mittaamiseen soveltuvien mittaelementtien tutkimus painottuu, ja millaisia mittaelementtejä on markkinoilla. Erityisesti haluttiin selvittää, onko mittaelementtien tutkimus ja kehitys siinä vaiheessa, että kaupallisesti on saatavilla perinteisiä mittaelementtejä pidempi-ikäisempiä ja materiaalivalintojen kautta ympäristökuormitukseltaan pienempiä vaihtoehtoja. Tärkein ympäristönäkökulmaan liittyvä tutkimustulos oli, että hapen mittaelementtien aiheuttamaa ympäristökuormitusta voidaan vähentää käyttämällä lyijyttömiä ja pidempi-ikäisiä mittaelementtejä. Perinteisessä mittaelementissä on lyijyä, joka on myrkyllinen raskasmetalli. Eri valmistajilta löydettiin lyijyttömiä mittaelementtejä, ja myös niiden käyttöikä on pidempi kuin perinteisten.

Työn kokeelliseen osuuteen valittiin neljä erilaista amperometrinen mittaelementtiä – kaksi ammoniakkin mittaukseen ja kaksi hapen mittaukseen. Toinen happikennosta oli perinteinen galvaaninen hapen mittaelementti, jossa vastaelektrodi oli lyijyä. Uudentyyppisessä happikennossa ei ollut lyijyä. Perinteinen ammoniakkinenkenno oli tyyppiä, jonka käyttöikä lyhenee ammoniakkin määrän lisääntyessä. Toisen ammoniakkinenkennon käyttöikä taas ei vaikuttanut ammoniakkin pitoisuus. Mittausten avulla tutkittiin, miten eri mittaelementit soveltuvat eri käyttöolosuhteisiin, etenkin eri lämpötiloihin.

Mittaelementtien signaalin suuruutta, toistettavuutta sekä vaste- ja palautumisaikoja eri lämpötiloissa tutkittiin ja mittaustuloksia vertailtiin. Mittausten perusteella uudentyyppisen happikennon vaste- ja palautumisajat eri lämpötiloissa olivat parempia kuin perinteisen. Esimerkiksi  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa uuden mittakennon vasteaika oli noin 40 s lyhyempi. Happikennojen kattava vertailu vaatisi kuitenkin toistettavuuden osalta laajempaa otantaa ja useampia toistoja. Happikennojen osalta tutkittiin myös niiden käyttäytymistä sähkökatkotilanteessa. Sähkökatkon jälkeen uudentyyppinen mittaelementti aiheutti virtapiikin, mutta perinteinen ei. Ammoniakkikennojen mittaukset eri lämpötiloissa osoittivat, että uudentyyppisen mittaelementin toistettavuus sekä vaste- ja palautumisajat olivat parempia. Esimerkiksi  $+28\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa uuden kennotyypin vasteaika oli noin 40 s lyhyempi kuin perinteisen.

Mittaustulosten lisäksi myös mittaelementtien ympäristövaikutuksia, hintaa sekä soveltuvuutta kaasunilmaisimien kokoonpanoon arvioitiin vertailemalla. Tärkein havainto oli, että kaikkien mittaelementtien lämpötilakompensointia tulisi kehittää lähes kaikissa lämpötiloissa. Vertailun tarkoituksena oli selvittää, kumpi mittaelementtivaihtoehto on parempi. Mittaustulosten perusteella valintaa happikennojen välillä ei voitu tehdä. Uudentyyppiset ammoniakkimittaelementit olivat kuitenkin perinteisiä parempia. Hinnan perusteella kumpikin perinteisistä oli parempi vaihtoehto. Ympäristövaikutukset olivat uudella happikennolla pienemmät, mutta eri ammoniakkinenkennojen välillä ei nähty selvää eroa. Parhaan mahdollisen mittaelementin valinta riippuu siitä, paljonko vertailussa huomioituja eri näkökulmia painotetaan.

Avainsanat: kaasunvalvonta, amperometrinen mittaelementti, happi, ammoniakki, käyttöolosuhteet

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# ABSTRACT

Mimmi Malmi: Amperometric Gas Monitoring: Comparison of Oxygen and Ammonia Sensors  
Master of Science Thesis  
Tampere University  
Master's Degree Programme in Science and Engineering  
September 2020

---

Gas concentrations are monitored because of regulatory reasons but also for environmental monitoring and to enhance personal safety. Different measurement techniques are constantly developed. In this thesis, the operating principle of electrochemical, especially amperometric gas sensors, was studied. Sensor is the component of a gas detector that reacts to the target gas and produces a signal that depends on the gas concentration. Sensor is typically composed of two or three electrodes that are in an electrolyte. Measurement is based on the redox-reaction of the target gas or on redox-reaction of a reaction product of the target gas. The gas moves to the reaction surface through different diffusion barriers. The signal being measured depends linearly on the target gas concentration if the reactions are diffusion limited.

New measurement techniques are released on the market when the research and development has reached the point of commercialization. In this thesis, the focus of research of amperometric gas sensors and sensor features in commercial market were studied. It was especially studied, if there are sensors on the market that have longer lifetime and less environmental effects for example through material choices. The most important result from the environmental perspective was that the environmental effect of oxygen sensors can be reduced by using sensors that are lead-free and have longer lifetime. A traditional sensor has lead which is a toxic heavy metal. Lead-free sensors which also had longer lifetimes are offered by different manufacturers.

For the experimental section four different amperometric sensors were chosen – two for ammonia and two for oxygen measurements. One of the oxygen sensors was a traditional galvanic oxygen sensor which has a counter electrode made of lead. The new type of oxygen sensor was lead-free. For the traditional ammonia sensor, the lifetime depends on ammonia concentration and got shorter as the concentration of ammonia increased. The lifetime of the new ammonia sensor is not affected by the concentration of ammonia. The aim of the measurements was to study how the different sensors function at different operation conditions, especially at different temperatures.

The signal magnitude, repeatability and response and recovery times were studied at different temperatures and the results were compared. The response and recovery times of the new oxygen sensor at different temperatures were better. For example, at  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  the response time of the new sensor was about 40 s shorter than the response time of the traditional one. However, comprehensive comparison of the repeatability of the oxygen sensors would require larger sampling and more measurements. The behaviour of oxygen sensors after a power cut was also studied. After a power cut the new sensor caused a signal peak but the traditional did not. The measurements of ammonia sensors at different temperatures indicated that the repeatability and the response and recovery times of the new type of ammonia sensor were better. For example, at  $+28\text{ }^{\circ}\text{C}$  the response time of the new sensor was about 40 s shorter than the response time of the traditional one.

Also, the environmental effects, costs and compatibility with the assembly were compared. The most important observation was that the temperature compensation should be modified at almost every temperature point for all sensors. The aim of the comparison was to find out which sensor type was better. Based on the measurements, the choice between oxygen sensors could not be made. However, the new type of ammonia sensor was better than the traditional one. Based on the costs, both traditional sensors were better. The environmental effects were smaller for the new oxygen sensor. Between ammonia sensors a distinct difference could not be seen. Different points of view need to be considered when choosing the best possible sensor. The final choice of the best possible sensor depends on how much each point of view is emphasized.

Keywords: Gas monitoring, amperometric gas sensor, oxygen, ammonia, operation conditions

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

# ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty kaasunvalvonta-alan yritys Detector Oy:n toimeksiantona. Suurin kiitos työn mahdollistamisesta kuuluu siis heidän koko tiimilleen. Erityisesti haluan kiittää Pentti ja Ulla-Maija Maunua siitä, että pääsin oppimaan lisää minua kiinnostavasta alasta. Käytännön avusta ja vinkeistä haluan kiittää myös Lasse Mäki-Mantilaa. Eteenpäin minua ovat myös motivoineet ja kannustaneet vinkeillä ja kommentteillaan ohjaajani ja työni tarkastajat Riikka ja Marja, kiitos siitä. Ajan hengen mukaan työskentelin suurimman osan ajasta kotona. Kiitos kaikille kotijoukoille, etenkin kihlatulleni Miikalle. Ilman kodin tukea en olisi päässyt maaliin.

Tampereella, 24.9.2020

Mimmi Malmi

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	1
2. SÄHKÖKEMIALLISET KAASUJEN MITTAUSTEKNIIKAT .....	3
3. AMPEROMETRISEN MITTAELEMENTIN TOIMINTAPERIAATE.....	6
3.1 Mittaelementin rakenne.....	6
3.2 Kolmen faasin rajapinta .....	9
3.2.1 Kalvo .....	10
3.2.2 Elektrolyytti.....	11
3.2.3 Elektrodit .....	13
3.3 Pitoisuuslukeman muodostuminen.....	15
3.3.1 Virtasignaalin muodostuminen.....	15
3.3.2 Virtasignaalista pitoisuuslukemaksi kalibroinnilla .....	18
4. ERI KAASUJEN AMPEROMETRINEN MITTAUS .....	21
4.1 Hapen mittaus ilmasta .....	21
4.2 Ammoniakin mittaus ilmasta .....	24
5. MITTAELEMENTIN VALINNASSA HUOMIOITAVAT NÄKÖKOHDAT .....	28
5.1 Amperometrisen kaasunilmaisimen muut komponentit .....	28
5.2 Käyttöolosuhteiden vaikutus mittaelementin toimintaan .....	30
5.2.1 Interferenssikaasut .....	31
5.2.2 Käyttöympäristön lämpötila .....	32
5.2.3 Käyttöympäristön suhteellinen ilmankosteus .....	34
5.3 Mittaelementtien ympäristövaikutusten arviointi ja hallinta .....	35
5.3.1 Mittaelementtien materiaalien ympäristö- ja terveysriskit .....	36
5.3.2 Mittaelementtien käytön aikaiset ympäristökuormitukset .....	39
6. KOKEELLINEN OSUUS .....	41
6.1 Materiaalit ja menetelmät.....	41
6.1.1 Mittaelementtien valmistelut ennen mittauksia.....	42
6.1.2 Sähkökatkosimuloinnit O <sub>2</sub> -puolivalmisteille .....	42
6.1.3 Lämpötilasimuloinnit.....	43
6.2 Mittaustulokset.....	44
6.2.1 Sähkökatkosimuloinnit.....	44
6.2.2 O <sub>2</sub> -testikennojen virtasignaalin lämpötilariippuvuus .....	46
6.2.3 O <sub>2</sub> -testikennojen vaste- ja palautumisajat.....	48
6.2.4 NH <sub>3</sub> -testikennojen virtasignaalin lämpötilariippuvuus.....	49
6.2.5 NH <sub>3</sub> -testikennojen vaste- ja palautumisajat .....	51
6.3 Mittausten virhelähteet.....	52

6.4	Mittaustulosten erojen pohdinta .....	52
6.4.1	O <sub>2</sub> -testikenttien mittaustulosten pohdinta.....	53
6.4.2	NH <sub>3</sub> -testikenttien mittaustulosten pohdinta .....	54
7.	HAPPI- JA AMMONIAKKIKENTTIEN VERTAILU .....	56
7.1	Toiminta ja soveltuvuus eri käyttöolosuhteisiin.....	56
7.2	Materiaalivalinnat, käyttöikä ja kustannukset .....	57
7.3	Yhteenveto mittaelementtien vertailusta .....	59
8.	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	61
	LÄHTEET .....	64
	LIITE A: SÄHKÖKATKOSIMULOINTIEN MITTAUSTULOKSET .....	70
	LIITE B: LÄMPÖTILASIMULOINTIEN MITTAUSTULOKSET .....	73
	LIITE C: NH <sub>3</sub> -TESTIKENTTIEN VASTE- JA PALAUTUMISAJAT SEKÄ TAUSTASIGNAALIT ERI MITTAPISTEISSÄ.....	76

# LYHENTEET JA MERKINNÄT

GDE	engl. Gas Diffusion Electrode
HTP	Haitalliseksi Tunnettu Pitoisuus
IUPAC	engl. International Union of Pure and Applied Chemistry
LEL	alempi räjähdysvaarallinen pitoisuus, engl. Lower Explosive Limit
MOS	metallioksidipuolijohde, engl. Metal Oxide Semiconductor
Nafion	sulfonoitu tetrafluorietyleenipohjainen fluoropolymeeri-kopolymeeri
NEMI	engl. National Environmental Methods Index
ppb	engl. Parts Per Billion
ppm	engl. Parts Per Million
PBT	engl. Persistent, Bioaccumulative, Toxic
RoHS II	Direktiivi 2011/65/EU, engl. Restriction of the use of certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment
RTIL	ioninen neste eli suolasula, engl. Room-Temperature Ionic Liquid
SPE	engl. Solid Polymer Electrode

# 1. JOHDANTO

Kaasujenvalvontaa tarvitaan useissa eri kohteissa. Erilaisia mittaustekniikoita on kehitetty esimerkiksi ympäristönseurannan, teollisuuden, lääketieteen ja tutkimustyön tarpeisiin. [1,2] In situ -mittauksella tarkoitetaan analyysin ilmenemispaikalla tehtävää, usein reaaliaikaista mittausta. In situ -mittaustekniikat ovat pisimmälle kehittyneimpiä ilmasta tehtäviin mittauksiin. [3]

Analyysimenetelmä valitaan muun muassa mitattavan kaasun, tarvittavan mitta-alueen ja mittaustarkkuuden sekä mittausolosuhteiden mukaan [4]. Joissain tilanteissa on riittävä tai jopa tarpeellista mitata useampaa kaasua samaan aikaan niitä toisistaan erottelematta. Tällaisiin tarkoituksiin käytetään esimerkiksi katalyyttistä polttoa, fotoionisaatiota tai metallioksidipuolijohdetekniikkaa. Yksittäisen kaasun pitoisuuden mittaukseen käytetään yleensä sähkökemiallista tai infrapunatekniikkaa. [5]

Sähkökemialliseen mittaukseen perustuvat ilmaisimet ovat yleisimpiä ja kehittyneimpiä erilaisten kemiallisten ilmaisimien joukossa [6,7]. Muita kemiallisia mittaustekniikoita ovat muun muassa katalyyttinen ja optinen analyysi. [8] Eniten käytettyjä sähköisiin ominaisuuksiin perustuvia mittaelementtejä ovat puolijohdeilmaisimet, joissa signaali muodostuu analyysin eli kohdekaasun aiheuttamasta sähkönjohtokyvyn muutoksesta. Mittaelementin ongelma on kuitenkin melko rajoittunut kyky mitata kaasuja selektiivisesti, ja ne tarvitsevat melko paljon energiaa toimiakseen. [9]

Toiseksi yleisin kaasujen analysointiin käytetty mittaustekniikka perustuu sähkökemialliseen amperometriseen mittaukseen. Amperometrinen kaasunilmaisimien herkkyys ja selektiivisyys on yleensä parempi kuin puolijohdeilmaisimissa, mikä on yksi syy niiden käyttöön. [9] Kaasunilmaisimella tarkoitetaan tässä työssä koko laitetta, joka kaasun havaitsemisen lisäksi muuntaa signaalin luettavaan tai muilla tavoin tulkittavaan muotoon. Mittaelementti taas on kaasunilmaisimen komponentti, joka reagoi kaasuun tuottaen tämän pitoisuudesta riippuvan signaalin. Mittaelementistä voidaan käyttää myös nimitystä mittakenno, kun puhutaan sähkökemiallisista kaasunilmaisimista, joissa mittaelementin toiminta perustuu sähkökemiallisessa kennossa tapahtuviin reaktioihin.

Tämän diplomityön ensimmäinen tutkimuskysymys on: "Mihin sähkökemiallisten kaasunilmaisimien toiminta perustuu?". Etenkin halutaan selvittää, mihin mittaelementin



tuottama signaali perustuu, mitä komponentteja mittaelementin lisäksi tarvitaan toimintakykyiseen kaasunilmaisimeen sekä miten sähkökemiallinen kaasunilmaisimien kalibroidaan. Toinen tutkimuskysymys on: "Mihin sähkökemiallisten kaasujen mittaelementtien kehitys on viime vuosina keskittynyt?". Tätä kysymystä tarkentavia alakysymyksiä ovat: "Mitä sähkökemiallisia mittaelementtejä käytetään nykyisissä kaasunilmaisimissa?", "Miten mittaelementtien käyttöikä on pyritty parantamaan?" ja "Miten mittaelementteistä on pyritty tekemään ympäristöystävällisempiä?". Kolmas ja viimeinen tutkimuskysymys on: "Minkälainen toimintakyky on uusilla O<sub>2</sub>- ja NH<sub>3</sub>-mittaelementeillä?". Tavoitteena on etenkin tutkia, millainen vaikutus lämpötilalla on mittaelementin tuottamaan signaaliin, sekä mitkä ominaisuudet uusissa mittaelementeissä ovat käyttötarkoitukseen peilaten parempia kuin perinteisissä.

Sähkökemiallisia mittaustekniikoita käsitellään luvussa 2. Sen jälkeen luvussa 3 käsitellään tarkemmin amperometrisia kaasujen mittaelementtejä, niiden signaalinmuodostusta ja kalibrointia. Esimerkkejä O<sub>2</sub>- ja NH<sub>3</sub>-mittaelementeistä esitetään luvussa 4. Luvuista käy myös ilmi, mitkä mittaelementtien materiaalit ja mittaustekniikat ovat kaupallisessa käytössä, ja mitkä vielä kehitysvaiheessa. Materiaalivalintojen ympäristövaikutuksia ja mittaelementin käyttöikään liittyviä seikkoja käsitellään luvussa 5. Samassa luvussa esitetään kaasunilmaisimen muut komponentit sekä käyttöolosuhteiden vaikutus laitteen toimintaan. Näitä näkökulmia tulee pohtia, kun valitaan sopivaa mittaelementtiä. Kolmatta tutkimuskysymystä käsitellään kokeellisessa osassa luvussa 6. Mittaustulosten lisäksi mittaelementtien muita ominaisuuksia pohditaan luvussa 7.

## 2. SÄHKÖKEMIALLISET KAASUJEN MITTAUS- TEKNIIKAT

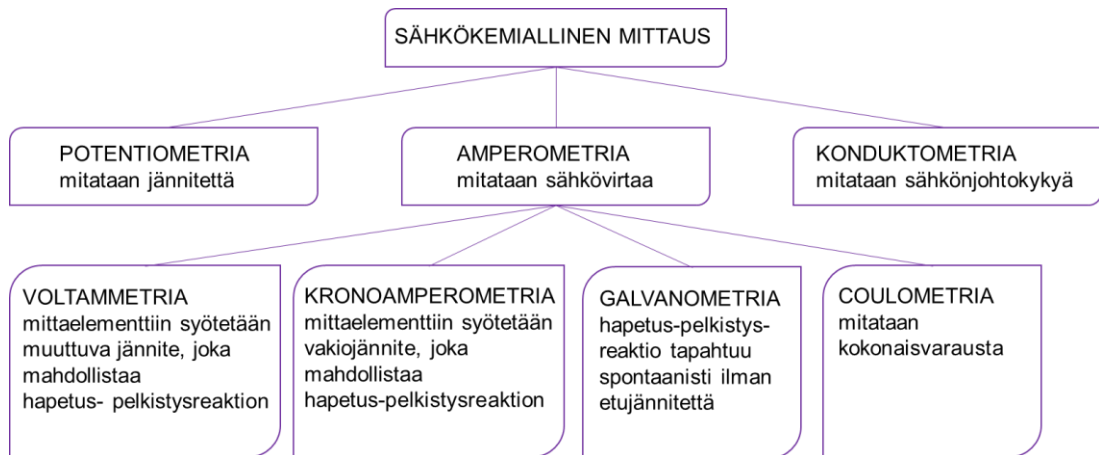
Sähkökemiallinen kaasujen mittaaminen on osa analyttistä kemiaa, jonka tavoitteena on tunnistaa ja tutkia aineita ja niiden koostumuksia erilaisin menetelmin. Kvalitatiivisen analyysin tavoitteena on tunnistaa ja havaita tuntemattomia aineita, kun taas kvantitatiivinen analyysi pyrkii selvittämään tuntemattoman aineen koostumuksen, eli esimerkiksi aineen eri komponenttien tarkat määrät. Kaasumittauksen tavoitteesta riippuen analyysi voi olla joko kvalitatiivista tai kvantitatiivista. Analyttisen kemian mittaustekniikat voidaan jakaa klassisiin kemiallisiin menetelmiin sekä instrumentaalisiin menetelmiin. Klassisia menetelmiä ovat esimerkiksi gravimetriset ja volumetriset menetelmät. Instrumentaalisilla menetelmillä mitataan jotakin fysikaalista parametriä, jonka suuruus tai luonne muuttuu tutkittavan kohteen ominaisuuksien mukaan. Tällaiset mittaparametrit voivat liittyä esimerkiksi sähköisiin, termisiin tai säteilyyn liittyviin ominaisuuksiin. Usein kuitenkin instrumentaalisista menetelmistä puhuttaessa tarkoitetaan joko optisia tai sähkökemiallisia mittaustapoja. [4]

Sähkökemiallisella mittaustekniikalla viitataan IUPAC:n mukaan menetelmään, joka mittaa joko sähkövirtaa tai jännitettä, joka muodostuu sähkökemiallisen reaktion seurauksena sähkökemiallisessa kennossa [10]. Kaasunilmaisimien mittaustekniikka on kehittynyt vuosikymmenien aikana niin paljon, että perinteiset nimitykset, kuten ”sähkökemiallinen kaasunilmaisin”, eivät yksiselitteisesti kuvaa ilmaisimessa olevan mittaelementin toimintatapaa. Yleisesti on kuitenkin sovittu, että sähkökemiallisista mittaelementeistä puhuttaessa tarkoitetaan systeemejä, joissa analyttin reaktio mittaelementissä aiheuttaa sähköisen signaalin, joka on verrannollinen analyttin pitoisuuteen. [5]

Sähkökemiallisella kaasunilmaisimella tarkoitetaan perinteisesti laitetta, joka ilmaisee kaasun pitoisuuden mittaelementin jännitteen, sähkövirran tai sähköjohtokyvyn avulla [3-5,7-9,11]. Sähkökemialliset mittaelementit voidaankin toimintatapansa mukaan edelleen luokitella amperometriin, potentiometriin ja konduktometriin (Kuva 1). Lähteestä riippuen edellä mainittujen käsitteiden ja siten sähkökemiallisten mittaustekniikoiden luokittelu voi hieman vaihdella [3-8,11-13], mutta tässä työssä käytetään edellä mainittua luokittelua, joka perustuu kaavassa (1) esitettyyn Ohmin lakiin [5,9]

$$U = R \times I = \frac{I}{G}, \quad (1)$$

jossa muuttujina ovat sähkövirta  $I$ , jännite  $U$  ja konduktanssi  $G$ , joka on resistanssin  $R$  käänteisluku. Tässä työssä käytetty luokittelu sähkökemiallisista mittaustekniikoista on esitetty kuvassa 1.



**Kuva 1.** Sähkökemialliset mittaustekniikat

Konduktometriä mittaa elektrolyytin sähkönjohtokykyä, joka muuttuu analyytin dissosioituessa siihen [5,11,14]. Potentiometriassa mitataan jännitettä, kun sähkövirta ei kulje [7,12,14,15]. Jännite  $E$  on verrannollinen analyytin pitoisuuden logaritmiin kaavassa (2) esitetyn Nernstin yhtälön osoittamalla tavalla

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{tuotteet}}}{a_{\text{lähtöaineet}}} \right), \quad (2)$$

jossa  $E^0$  on kennopotentiali standardiolosuhteissa,  $R$  kaasuvakio,  $T$  lämpötila kelvineinä,  $n$  siirtyvien elektronien määrä kennoreaktiossa,  $F$  Faradayn vakio ja  $a$  aktiivisuus. [6,11,16] Yhtälö voidaan esittää myös kaavan (3) muodossa

$$E = K + S \ln \left( \frac{a_{\text{tuotteet}}}{a_{\text{lähtöaineet}}} \right), \quad (3)$$

jossa vakio  $K$  ja kerroin  $S$  huomioivat kaikki mahdolliset kennopotentialiin vaikuttavat tekijät, kuten systeemissä tapahtuvat jännitehäviöt, joita yhtälössä (2) ei huomioida [3,11,15].

Amperometrisesti voidaan mitata joko sähkövirtaa  $I$  tai varausta eli sähkömäärää  $Q$ . Sähkövirta kuvaa elektronien siirtymisnopeutta, kun varaus taas on sähkövirran integraali ajan suhteen. [7] Kaava (4) esittää sähkövirran ja varauksen välisen yhteyden

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (4)$$

Molemmat mittaustavat perustuvat siis virran mittaukseen [7], mitä amperometrisellä mittaustavalla yleisesti tarkoitetaan [3,5,14,17]. Coulometriä eli varauksen mittaaminen voi

kuitenkin olla perusteltua esimerkiksi hyvin pienen sähkövirran tapauksessa, koska tällöin signaalin erottaminen taustakohinasta voi olla haastavaa [7].

Amperometriaa voidaan käyttää myös voltammetrisen mittauksen synonyyminä [5], mutta yleisesti voltammetrialla viitataan sähkövirran mittaukseen, kun systeemiin syötetään jännitettä kontrolloidusti [7]. Amperometrasta mittausta voidaan kuitenkin tehdä myös ilman jännitteen syöttöä, jos sähkövirta muodostuu systeemissä spontaanisti. Tätä amperometrian alaluokkaa kutsutaan galvanometriaksi. Galvanometrisen mittaelementin elektrodit valitaan niin, että analyytin reaktio on spontaani. [7] Galvanometrisiä mittaelementtejä voidaan kutsua myös galvaanisiksi kennoiksi tai polttokennotyypiksi mittakennoiksi [12]. Amperometria on siis sähkökemiallisen mittauksen luokka, jossa mitataan sähkövirtaa, ja voltammetria, galvanometria ja coulometria ovat amperometrian alaluokkia. [7,13] Amperometriaan perustuvissa mittaelementeissä mittakennoon syötetty jännite pidetään yleensä vakiona [3,6,11]. Virtasignaalin muodostuminen amperometriassa mittaelementissä käsitellään luvussa 3.3.1.

Amperometrinen mittaus on alkanut potentiometriaan ja konduktometriaan verrattuna melko myöhään. Amperometrinen ilmaisimien kehitys ja soveltaminen mittauksiin liuosmatriiseista alkoi lisääntyä 1950-luvulla, ja soveltaminen ja markkinointi ilmasta tehtäviä kaasumittauksia varten vasta 1970-luvulla. [12] Amperometrinen mittaelementtien kaupallinen merkitys on suuri, sillä amperometriaan perustuvat kaasunilmaisimet ovat markkinoiden myydyimpiä niiden signaalin ja kaasun pitoisuuden lineaarisen riippuvuuden vuoksi [9,18,19]. Seuraavaksi sähkökemiallista kaasujen mittausta käsitellään tarkemmin amperometrisen mittauksen näkökulmasta.

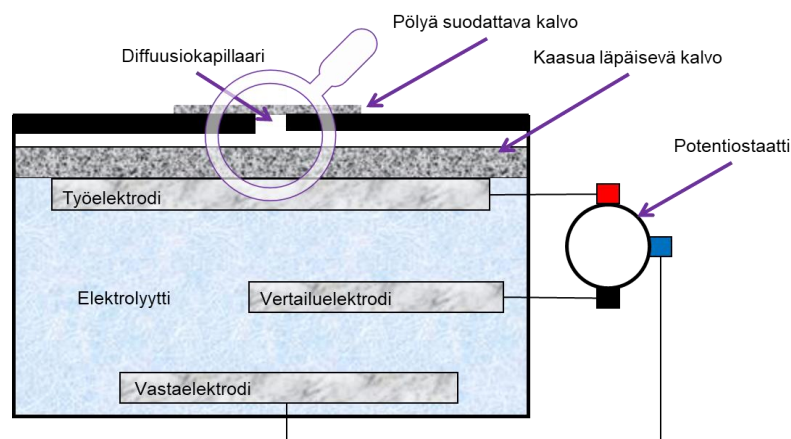
### 3. AMPEROMETRISEN MITTAELEMENTIN TOIMINTAPERIAATE

Amperometrinen mittaelementti on kaasunilmaisimen komponentti, jonka tehtävä on tuottaa virtasignaali, jonka voimakkuuteen mittaus perustuu [20]. Amperometrisen mittaelementin toiminta perustuu sähkökemialliseen kennoon, jossa on kaksi tai kolme elektrodia elektrolyyttiliuoksessa [9]. Tässä luvussa käydään läpi amperometrisen mittaelementin rakenne ja toimintaperiaate.

#### 3.1 Mittaelementin rakenne

Vaikka mittaelementin valmistuksessa voidaan tehdä useita eri valintoja, on kaikkien sähkökemiallisten mittaelementtien toimintaperiaate valmistajasta riippumatta hyvin samanlainen. Mittaelementin komponenttien valinnalla voidaan vaikuttaa sen toimintaan, ja materiaalien sekä komponenttien keskinäiseen asetteluun liittyvien valintojen avulla saavuttaa optimaalinen toiminta. Sähkökemiallisiin reaktioihin osallistuvien komponenttien materiaalit kontrolloivat reaktioiden termodynamiikkaa ja kinetiikkaa. [7]

Amperometrinen mittaelementti on esitetty kuvassa 2. Kaasujen mittauksen mahdollistavat mittaelementin komponentit: kaasua läpäisevä kalvo, elektrodit, elektrolyytti sekä sähkövirran ja jännitteen kulkua kontrolloiva ulkoinen kytkentä. Lisäksi mittaelementissä voi olla erillinen pölyä suodattava kalvo. [3,7] Potentiostaatti minimoi vertailuelektrodin läpi kulkevan sähkövirran sekä ylläpitää vakiojännitteen työ- ja vertailuelektrodin välillä [15,21]. Vasta- ja työelektrodien välillä kulkevan sähkövirran suuruutta mitataan [5].



**Kuva 2.** Kolmielektrodikytketty amperometrinen mittaelementti. Suurennos kuvasta on esitetty seuraavassa alaluvussa. Mukailten [6,7,13]

Sähkökemiallisessa kennossa elektrodreja kutsutaan anodiksi, jonka pinnalla tapahtuu hapettuminen, ja katodiksi, jonka pinnalla tapahtuu pelkistyminen. Kuitenkin, koska sähkökemiallisessa kaasujen mittauksessa kiinnostuksen kohteena oleva kohdekaasun reaktio voi olla joko hapetus- tai pelkistysreaktio, ei käytetä termejä anodi ja katodi. Elektrodista, jonka pinnalla kohdekaasu reagoi joko hapettuen tai pelkistyen, käytetään nimitystä työelektrodi. [3,5,7,8]

Kokonaisreaktiota täydentämään vaaditaan työelektrodin lisäksi toinen elektrodi. Joissain tapauksissa mittaus vaatii kolmannenkin elektrodin. Sähkövirran kulku aiheuttaa elektrodien polarisaatiota, jolloin elektrodin potentiaali muuttuu virran suuruuden mukaan. Vain tilanteissa, joissa sähkövirran kulku on hyvin pientä, tai jos käyttökohteessa mittauksen tarkkuuden ei tarvitse olla kovin hyvä, voidaan käyttää kahden elektrodin sähkökemiallista kennoa. [3,7,9] Tällöin elektrodista käytetään nimityksiä työ- ja vertailuelektrodi [6,7,9,12]. Jos polarisaation vaikutus potentiaalieroon halutaan korjata, käytetään kolmielektrodikytkentää, jossa elektrodreja kutsutaan työ-, vasta- ja vertailuelektrodeiksi. [3,6,7,9,12]

Elektrodit ovat mittaelementin sisällä elektrolyytissä. Elektrolyytti voi olla kiinteä tai nestemäinen, ja sen tarkoitus on mahdollistaa absorboituneen analyytin kulkeutuminen työelektrodin pinnalle [3,5,7,8]. Elektrolyytti mahdollistaa sähkövirran kulun kuljettamalla ioneja. Usein elektrolyytissä on myös sähkökemiallisiin reaktioihin osallistuvia lähtöaineita, kuten vettä, protoneja ( $H^+$ ) tai hydroksidi-ioneja ( $OH^-$ ). Elektrolyytti kuljettaa myös reaktioissa muodostuneet reaktiotuotteet pois reaktiopinnoilta. [9]

Mittaelementin eri komponenttien tehtävät ja kirjallisuudessa mainittuja yleisiä materiaaleja on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1. *Sähkökemiallisten mittaelementtien komponenttien tehtävät ja yleisimpiä alan kirjallisuudessa mainittuja materiaaleja. Koottu lähteistä [3,5-9,20,22-25].*

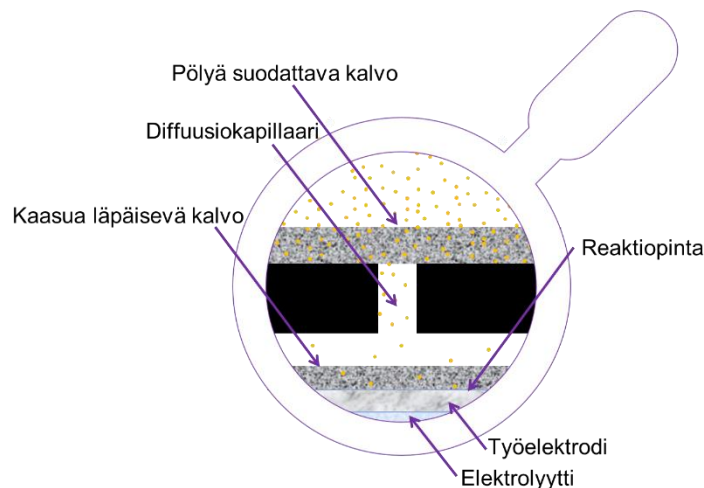
Komponentti	Tehtävät	Yleisiä materiaaleja	Muuta huomioitavaa
<b>Kalvo</b>	Pitää elektrolyytin kosketuksessa elektrodien kanssa, estää elektrolyytin vuotamista, suodattaa interferenssikaasuja ja pienhiukkasia, säätelee työelektrodille pääsevän kaasun määrää	Polytetrafluori-eteeni <sup>6,7,9</sup> , polypropeeni <sup>3,5</sup> , polyeteeni <sup>3,6</sup> , silikon <sup>6,7</sup> , akrylonitriilibutadieeni-kopolymeeri <sup>6,7</sup>	Kiinteän elektrolyytin kanssa kalvo voidaan jättää pois
<b>Elektrolyytti</b>	Toimii sähkövirran johteena kuljettaen varautuneita hiukasia, kuljettaa reaktioiden lähtöaineet elektrodeille ja reaktiotuotteet elektrodeilta pois, osallistuu reaktioihin	Rikkihappo <sup>6,7,9,20,22</sup> , kaliumasetatti <sup>22</sup> , kaliumhydroksidi <sup>7</sup> , kalsiumkloridi <sup>6</sup> , natriumperklooraatti <sup>7</sup> , natriumhydroksidi <sup>6,7</sup> , perkloorihappo <sup>7</sup> , Nafion <sup>3,7,9</sup>	On yleensä vesiliuos, mutta voi olla myös jokin kiinteä aine tai vedetön neste
<b>Työelektrodi</b>	Kohdekaasu tai tämän johdannainen reagoi sähkökemiallisesti työelektrodin pinnalla.	Platina <sup>3,7,8,9</sup> , palladium <sup>8,9</sup> , hopea <sup>9</sup> , kulta <sup>3,7,9</sup> , hiili <sup>7,8</sup>	Jos materiaali ei ole katalyyttisesti aktiivinen analyytin kanssa, käytetään pinnalla lisänä jotakin katalyyttia
<b>Vastaelektrodi</b>	Toimii vastareaktion reaktiopintana, mahdollistaa sähkövirran muodostumisen	Platina <sup>7,8,9</sup> , hiili <sup>9</sup> , lyijy <sup>24,25</sup>	Sähkövirta kulkee vastaelektrodin läpi
<b>Vertailuelektrodi</b>	Pitää työelektrodin potentiaalinvakiona	Platina <sup>6,7,23</sup> , hopea <sup>6,7,23</sup>	Vertailuelektrodin läpi ei kulje sähkövirtaa, vertailuelektrodi vaaditaan tarkkoihin mittaustuksiin

Tieteellisissä julkaisuissa ja kaupallisessa käytössä esiintyvät materiaalit eroavat osittain toisistaan. Platina (Pt) on hyvin yleinen elektrodimateriaali kaupallisissa sähkökemiallisissa mittaelementeissä [26-30]. Perinteisten O<sub>2</sub>-mittaelementtien vastaelektrodimateriaali taas on lyijy (Pb) [26,28,31]. Kaupallisesti paljon käytettyjä elektrolyyttejä ovat esimerkiksi rikkihapon (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ja kaliumasetatin (CH<sub>3</sub>COOK) vesiliuokset [26,28-32]. Kalvomateriaali on usein polytetrafluorieteeni (PTFE) [26,27,30-33]. Suodattavana materiaalina kalvoissa voidaan käyttää esimerkiksi kaliumpermanganaattia (KMnO<sub>4</sub>) [27,30]. Seuraavaksi käsitellään mittaelementin toiminnan kannalta tärkeimpiä komponentteja ja toimintaperiaatetta tarkemmin.

### 3.2 Kolmen faasin rajapinta

Ensimmäisen amperometrisen kaasujen mittaelementin kehitti Clark vuonna 1953. Tätä hyödynnettiin liuenneen hapen ( $O_2$ ) mittaukseen verinäytteistä. Mittaelementissä kaasua läpäisevän kalvon ja työelektrodin välillä oli ohut (5–15  $\mu m$ ) kerros elektrolyyttiliuosta, jotta kaasunilmaisimen vasteaika olisi mahdollisimman lyhyt. Ilmasta tehtäviin kaasumittauksiin kyseinen kokoonpano tuottaa kuitenkin ongelmia, sillä ohuen elektrolyyttikerroksen haihtuminen kalvon läpi häiritsee virtasignaalin muodostumista, eikä ilmaisimen lukema pysy luotettavana. [6,9] Elektrolyyttikerroksen paksuudella on todettu olevan suuri vaikutus kohdekaasun diffuusion mittausympäristöstä reaktiopinnalle eli kokonaisdiffuusionopeuteen, joka rajoittaa virtasignaalin muodostumista [13].

Kaasunilmaisimille ominainen haaste onkin analyytti–elektrodi–elektrolyytti-rajapinta. Analyytin tulisi saavuttaa työelektrodin pinta mahdollisimman nopeasti, jotta mittaelementin vasteaika olisi mahdollisimman lyhyt. Analyytin tulee kuitenkin liueta ensin elektrolyyttiin, joten elektrolyyttiliuoksen tulee olla myös mahdollisimman lähellä mittausympäristöä. Tämän vuoksi mittaelementeissä, joilla kaasupitoisuutta mitataan ilmasta, käytetään yleensä kuvan 3 kokoonpanoa, jossa kalvon ja työelektrodin välissä ei ole tyypillistä elektrolyttikerrosta, vaan työelektrodi on huokoista materiaalia, joka on kontaktissa elektrolyyttiliuokseen alapuolelta. [6,9]



**Kuva 3.** Kaasun diffundoituminen mittausympäristöstä reaktiopinnalle GDE-tyypissä (engl. Gas Diffusion Electrode) mittaelementissä. Työelektrodi on huokoista materiaalia, jolloin reaktiopinnalle muodostuu analyytti–elektrodi–elektrolyytti-rajapinta.

Suurennos kuvasta 2. Mukailten [6,7,13]

Diffuusio on aineen liikkumista suuremmasta konsentraatiosta pienempään [5,11]. Kaasun diffuusiota mittausympäristöstä reaktiopinnalle havainnollistetaan kuvassa 3. Diffuusion vaiheita käsitellään myöhemmin luvussa 3.3.1. Kuvan 3 kokonaisuutta kutsutaan



GDE-elektrodiksi (engl. Gas Diffusion Electrode). GDE-elektrodissa muodostuu kolmen faasin rajapinta, kun kohdekaasun reaktio tapahtuu huokoisen työelektrodin ja elektrolyyttiliuoksen rajapinnassa. Huokoinen elektrodi voi olla esimerkiksi jauhetun PTFE:n ja jonkin metallin dispersio, joka on puristettu kokoon. Kokoonpanon etuna on myös vasteajan lyhentyminen ja herkkyyden parantuminen Clark-tyyppiseen mittaelementtiin verrattuna. [6,9] Monet kaupalliset amperometriset kaasujen mittaelementit ovat GDE-tyypisiä. [9]

Kaasuille on myös kehitetty amperometrisia mittaelementtejä, joissa ei tarvita kaasua läpäisevää kalvoa. Kalvon poisjättäminen parantaa mittaelementin vasteaikaa. Kalvoa ei tarvita, jos elektrolyytti on esimerkiksi jokin polymeeripohjainen materiaali tai ioninen neste eli suolasula (RTIL, engl. Room-Temperature Ionic Liquid). [6,22] Työelektrodi on suorassa kontaktissa kaasufaasiin, josta kohdekaasu diffundoituu huokoisen elektrodin läpi analyytti-elektrodi-elektrolyytti-rajapinnalle. Tällaista mittaelementtiä kutsutaan SPE-tyyppiseksi (engl. Solid Polymer Electrode). Nafion, joka on sulfonoitu tetrafluoroetyleenipohjainen fluoropolymeeri-kopolymeeri, tai muu vastaava kiinteä elektrolyyttimateriaali huolehtii protonien siirrosta sisäisen elektrolyyttiliuoksen ja työelektrodin pinnan välillä. Vastareaktio tapahtuu vastaelektrodilla sisäisessä elektrolyyttiliuoksessa. [9,20]

### 3.2.1 Kalvo

Perinteisesti sähkökemiallisen kennon hyödyntäminen mittaelementtinä kaasujen analysoinnissa vaatii kaasua läpäisevän hydrofobisen kalvon [3,5-9,11]. Kalvojen kehittämisen ja käyttöönoton ansiosta kaasujen amperometrasta mittausta alettiin soveltaa laajasti [6,9]. Yksi kalvon tehtävistä on pitää elektrolyytti kontaktissa elektrodien kanssa estämällä elektrolyyttiliuoksen vuotaminen. Kalvo voi myös kontrolloida elektrodien pinnalle pääsevän kaasun määrää, suojata työelektrodia muun muassa pienhiukkasilta, ja minimoida elektrodien myrkyttyminen estämällä ei-toivottujen sähköaktiivisten tai pinta-aktiivisten aineiden pääsy elektrodin pinnalle, jos kaasu kulkee kalvon läpi ennen työelektrodille pääsyä. Kalvomateriaalin tulee soveltua käytettäväksi esimerkiksi syövyttävien elektrolyyttien kanssa. [5]

Selektiivisen kalvon avulla voidaan estää joidenkin mittausta haittaavien interferenssi-kaasujen pääsy mittakennoon [5,6,11]. Esimerkiksi vety diffundoituu fluoratun etyleeni-propyleenikalvon läpi hyvin, mutta interferenssikaasut, kuten hiilimonoksidi (CO), ammoniakki (NH<sub>3</sub>) ja rikkivety (H<sub>2</sub>S) eivät [23]. Interferenssikaasun kulkeutuminen kalvon läpi

voi olla kohdekaasuun verrattuna paljon hitaampaa, jolloin kalvon käyttö parantaa mitta-elementin selektiivisyyttä [12,23]. Selektiivisyydellä tarkoitetaan kykyä määrittää analytti tarkasti ja spesifisesti silloin, kun mittausympäristössä esiintyy myös muita komponentteja [34]. Vaikka mitta-elementin selektiivisyyttä voidaan parantaa interferenssi-kaasuja suodattavalla kalvolla, tulee kalvon käytössä huomioida sen aiheuttama vasteajan hidastuminen [5,6]. On kuitenkin kehitetty jopa vain 2 µm paksuisia kalvoja, joita hyödyntämällä mitta-elementin vasteajaksi on saatu muutamia kymmeniä millisekunteja [3].

Useita erilaisia kalvomateriaaleja on tutkittu ja käytetään kaupallisesti [5-7]. Kalvon valinnassa tulee huomioida analyytin läpäisevyys, sen kyky estää elektrolyytin vuotaminen, materiaalin kestävyys sekä valmistusmahdollisuudet. Analyytin läpäisevyys kalvon läpi ei ideaalissa tapauksessa juurikaan riipu lämpötilasta. [6]

### 3.2.2 Elektrolyytti

Kohdekaasu liukenee elektrolyyttiin [5,7], joka on ioneja kuljettava väliaine [6]. Tavannaomaisten kaasujen mittaukseen käytettyjen sähkökemiallisten mitta-elementtien elektrolyytti on nestemäinen ja usein vesiliuos [7,9,35]. Jos elektrolyytti on vesiliuos, rajoittaa veden vedyksi ja hapeksi hajoaminen mahdollisia mittauksessa käytettäviä potentiaaleja [9]. Elektrolyytin konsentraatio on yleensä melko suuri (0,1–10 M), jolloin elektrolyytin johtokyky on parempi [9,11]. Suuri konsentraatio pitää ohmisen häviön vaikutuksen virtasignaalin suuruuteen pienenä [9]. Nestemäisten elektrolyyttien kanssa voidaan käyttää myös huokoista tukimateriaalia, joka minimoi elektrolyytin vuotamista ja haihtumista [6,9].

Nestemäisen elektrolyytin käytön aiheuttamien ongelmien vuoksi on kehitetty perinteisten elektrolyyttiliuosten tilalle vaihtoehtoja, kuten nestemäisiä elektrolyyttejä, jotka eivät ole vesiliuoksia, sekä kiinteitä polymeerielektrolyyttejä. Esimerkiksi jo 1970-luvulla on kehitetty kloorikaasun analysointiin amperometrinen mittakenno, jossa elektrolyytinä on litium- tai natriumperkloriitti liuotettuna orgaaniseen liuottimeen. Aiemmillä kloorikaasun mitta-elementeillä ongelmana oli elektrodimateriaalin liukeneminen vesiliuoksessa olevaan elektrolyyttiin. Myös muille kaasuille on kehitetty mitta-elementtejä, joiden elektrolyytissä ei ole vettä. [6]

Esimerkki kiinteästä polymeerielektrolyytistä on Nafion. Nafionin hyvä ionienjohtokyky perustuu protonien siirtymiseen sen rakenteessa olevien sulfonihapporyhmien välillä. Nafionia voidaan käyttää elektrolyytinä monien eri kaasujen amperometrisessä mittauk-

sessä. [6] Kiinteä polymeeripohjainen elektrolyytti mahdollistaa kaasua läpäisevän kalvon jättämisen pois, jolloin hyödynnetään SPE-tekniikkaa. Ideaalilanteessa tämä nopeuttaa mittakennon vasteaikaa. [12] Esimerkiksi Nafion-elektrolyyttiä hyödyntämällä amperometrisen mittaelementin vasteajaksi on saatu jopa vain 300 ms [3]. Kennon palautumisaika voi kuitenkin olla pitkä, sillä elektrodeilla muodostuvien reaktiotuotteiden diffuusio pois reaktiopinnalta voi olla hidasta elektrolyytin suuren viskositeetin vuoksi [12].

Vedettömät elektrolyyttiliuokset mahdollistavat myös laajemman potentiaali-ikkunan hyödyntämisen, koska tällöin veden hapettuminen tai pelkistyminen ei rajoita mahdollisia potentiaaleja. Vedettömien elektrolyyttiliuosten etu on myös se, että kohdekaasujen liukoisuus niihin on yleensä melko hyvä. Tämä laskee havaitsemisrajoja, lisää mittaelementin herkkyyttä ja parantaa selektiivisyyttä. [20]

Elektrolyytti voi joissain tapauksissa reagoida selektiivisesti kohdekaasun kanssa, jolloin elektrolyytin koostumuksella voi olla keskeinen merkitys koko kaasunilmaisimen toiminnassa. Esimerkiksi konduktometrisissä mittaelementeissä elektrolyytin sähkönjohtokyvyn muutos kertoo analyytin konsentraatiosta. [7] Usein kuitenkin sähkökemiallisen kennon elektrolyytin tehtävä on toimia vain osana virtapiiriä ja liuottaa analyytti [6,7], sillä suurimmassa osassa sähkökemiallisia mittaelementtejä keskeistä on analyytin reaktio elektrodin pinnalla. Elektrolyyttiliuoksen vesi, protonit tai hydroksidi-ionit osallistuvat lisäksi usein kennossa tapahtuviin sähkökemiallisiin reaktioihin. Elektrolyyttiä tarvitaan myös mahdollistamaan reaktiotuotteiden siirtyminen pois reaktiopinnalta. [9] Sopivan elektrolyytin valinta on tärkeää myös siksi, että sen koostumus voi vaikuttaa muun muassa kohdekaasun liukenemiseen ja diffuusionopeuteen [5].

Elektrolyytissä voidaan käyttää myös välittäjäaineita, jos analyytin termodynaaminen reaktiopotentiaali on suhteellisen suuri ja reaktioon vaadittava jännite mahdollistaisi myös interferenssikaasujen reagoimisen. Välittäjäaine, esimerkiksi siirtymämetallikationi tai sen kompleksi, reagoi analyytin kanssa, ja reaktiotuote toimii sähköaktiivisena aineena reagoiden työelektrodin pinnalla. Reaktiotuotteen reaktiopotentiaali on kohdekaasun potentiaalia pienempi, jolloin joidenkin interferenssikaasujen häiriö mittaukseen voidaan estää. Välittäjäaineen elektroninsiirtoreaktioiden tulisi olla reversiibelejä ja sekä sen hapettuneen että pelkistyneen muodon tulisi olla stabiili elektrolyyttiliuoksessa. [11]

Elektrolyytti voi myös muokata analyytin rakennetta ennen elektrodin pinnalle pääsyä [5]. Esimerkiksi halaatti–halidi-elektrolyyttejä käytetään happamien kaasujen mittauksissa [6]. Kaasun pitoisuus voidaan määrittää välillisesti, kun elektrolyyttiin dissosioituessaan

kaasu muodostaa protoneja. Protonit reagoivat esimerkiksi reaktioyhtälön (5) mukaisesti jodaatti–jodidi-elektrolyytin kanssa muodostaen jodikaasua ( $I_2$ ) ja vettä

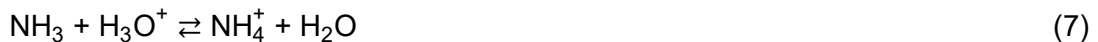


Reaktiotuotteena muodostunut elektrolyyttiliuokseen liennut  $I_2$  voidaan mitata amperometrisesti. [12]

Elektrolyytti voi vaikuttaa analyysiin myös haitallisesti [5]. Esimerkiksi  $NH_3$ -mittaelementin toiminta perustuu  $NH_3$  hapettumiseen reaktioyhtälön (6) mukaan [36]



Mittaelementissä ei pidä käyttää hapanta elektrolyyttiä, sillä  $NH_3$  muodostaa happamassa vesiliuoksessa hyvin stabiileja ammoniumioneja reaktioyhtälön (7) mukaisesti [5, 36]



Tällöin ammoniakkin hapettumista ei tapahdu, eikä signaalia havaita. Jos elektrolyytti on emäksinen, siirtyy reaktion (7) tasapaino vasemmalle, jolloin ammoniakki voi hapettua [36].

### 3.2.3 Elektrodit

Työelektrodin materiaalina käytetään tyypillisesti jotakin jalometallia, mutta myös muita materiaaleja voidaan käyttää [3,6-8]. Oikeanlainen työelektrodin materiaali mahdollistaa analyysin hapetus-pelkistysreaktion sen pinnalla. Materiaalien valinnassa tulee huomioida myös sähkökemiallisissa reaktioissa muodostuvat reaktiotuotteet, jotka voivat materiaaleihin haitallisesti vaikuttaessaan lyhentää koko laitteen käyttöikää tai vaikuttaa signaaliin. Jalometallien etuna muihin metalleihin verrattuna on stabiilisuus myös silloin, kun elektrodille syötetään jännite. Jalometallit toimivat myös joidenkin analyyttien hapetus-pelkistysreaktioissa katalyytteinä. [6] Amperometrisen kaasunilmaisimen virtasignaalin voimakkuus riippuu elektrodin pinta-alasta, eli signaali pienenee elektrodin pienenessä [6,7]. Tämän vuoksi yleensä pyritään käyttämään elektrodimateriaaleja, jotka ovat huokoisia ja/tai joilla on suuri tehollinen pinta-ala [6].

Materiaalin valintaan vaikuttaa sen toiminnallisuuden lisäksi myös huollon helppous, hinta ja valmistusmahdollisuudet [3,6]. Elektrodimateriaali vaikuttaa kaasunilmaisimen mitta-alueeseen. Esimerkiksi hiilitahnaelektrodin taustakohinan suhde virtasignaaliin on usein suuri, jolloin mittauksen havaitsemisraja voi olla pieni. Toisaalta sähkökemiallisten

reaktioiden reaktiokinetiikka hiilitahnan pinnalla on hitaampi kuin esimerkiksi jalometallien tai lasihiilen pinnalla. [3] Työelektrodin pintaa kemiallisesti muokkaamalla voidaan parantaa esimerkiksi analyytin reaktionopeutta ja käyttöikä [3,8]. Pinnoituksella mitta-elementistä voidaan saada myös selektiivisempi. Työelektrodi voidaan esimerkiksi pinnoittaa jollakin aineella, johon interferenssikaasut eivät adsorboidu [7]. Työelektrodilla voidaan käyttää myös materiaalia, joka katalysoi kohdekaasun reaktiota ja/tai inhiboi interferenssikaasun reaktiota [19].

Kolmielektrodikytketyssä mittakennossa sähkövirta kulkee työ- ja vastaelektrodin välillä samalla, kun työelektrodin potentiaali asetetaan pysymään vertailuelektrodin potentiaaliin nähden vakiona, eli toisin sanoen työ- ja vertailuelektrodien välinen jännite asetetaan vakioksi. Kytkentä minimoi vertailuelektrodin läpi kulkevan sähkövirran. [5] Vertailuelektrodin tehtävä on siis olla vertailupiste työelektrodin potentiaalille siten, että työelektrodin jännite pysyy vakiona [8,37]. Kolmielektrodikytketyssä kaasujen analysointiin käytetyssä mittakennossa elektrodien välinen kytkentä määrittelee kunkin elektrodin roolin, joten ne voivat olla samaa materiaalia [5,6]. Kytkennässä voidaan hyödyntää galvanostaattia, jolla säädellään kulkevaa sähkövirtaa tai potentiostaattia, joka säätää jännitettä [3,6]. Amperometrisessä mittauksessa käytössä on potentiostaatti, joka seuraa työ- ja vertailuelektrodien välistä jännitettä ja pitää tämän halutussa lukemassa [12].

Vertailuelektrodina voidaan käyttää esimerkiksi hopea–hopeakloridielektrodi ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ).  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -elektrodi on reversiibeli, mutta sen potentiaali pysyy vakiona vain, kun kloridikonsentraatio ei muutu. Elektrodimateriaalin siis vähitellen liuetessa, koko mittaelementin stabiilisuus heikkenee ja siten käyttöikä lyhenee. Toinen yleinen vertailuelektrodi onkin Pt/ilma -elektrodi, joka muodostaa stabiilin potentiaalilin. Potentiaali ei kuitenkaan ole aina vakio, minkä vuoksi elektrodin käyttö vaatii kalibroinnin. [6,7,23]

Työelektrodin pinnalla tapahtuvalle hapetus- tai pelkistysreaktiolle vastakkainen puolireaktio tapahtuu vastaelektrodin pinnalla. Vastaelektrodin ja elektrolyytin välinen rajapinta toimii usein vain osana suljettua virtapiiriä ja täydentää hapetus-pelkistysreaktiota, eikä siitä muuten olla kiinnostuneita. Elektrodin ei kuitenkaan haluta häiritsevän mittausta, minkä vuoksi sen materiaalin ominaisuudet tulee huomioida. Vastaelektrodin reaktiokinetiikka ei saa määrätä mittaelementistä saatavaa signaalia, eikä elektrodilla toivota muodostuvan haitallisia reaktiotuotteita, jotka vaikuttavat mittaukseen tai mittaelementin käyttöikä. [3,6]

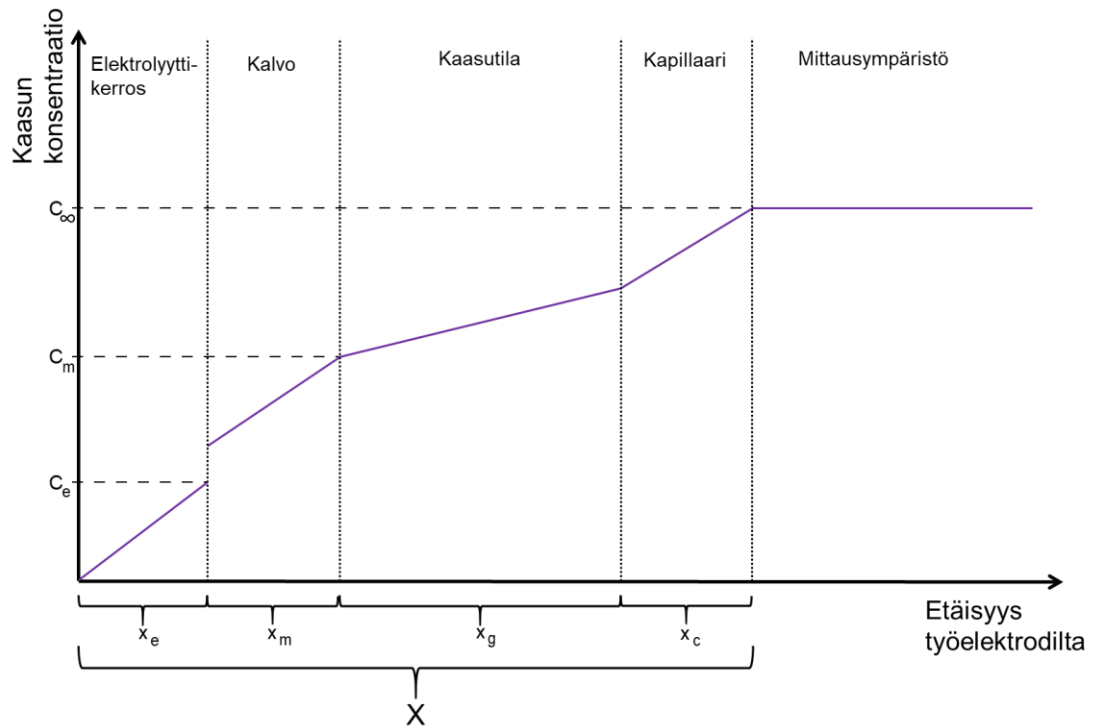
### 3.3 Pitoisuuskokeman muodostuminen

Kaikki analyttisen kemian instrumentaaliset menetelmät vaativat kalibrointia tunnetulla näytteellä [4,16]. Mittaelementin tarkka kalibrointi mahdollistaa luotettavien mittausten tekemisen [38,39]. Kalibroinnilla määritetään mittaelementin vasteen ja analyttin konsentraation välinen riippuvuus tietyissä olosuhteissa. Usein vaste on jokin sähköinen signaali. [16] Amperometrisen kaasujen mittaelementin vaste on virtasignaali, jonka muodostumista käsitellään seuraavaksi. Virtasignaalista saadaan kalibroinnin kautta pitoisuuskokema, jota käsitellään lopuksi.

#### 3.3.1 Virtasignaalin muodostuminen

Mittaelementissä muodostuvaa sähkövirtaa rajoittaa joko sähkökemiallisen reaktion nopeus elektrodin pinnalla tai kaasun diffuusionopeus tyoelektrodin pinnalle [6,7]. Usein virtasignaalin muodostumista rajoittaa diffuusionopeus, sillä tällöin muodostuva sähkövirta riippuu kohdekaasun pitoisuudesta [6,20]. Diffuusio elektrodin pinnalle tapahtuu usean eri vaiheen kautta, esimerkiksi edellä esitetyn kuvan 3 tapaan. Kaasu voi kulkea ilmasta elektrodille esimerkiksi kapillaariaukon, kalvon ja elektrolyyttin kautta, joista periaatteessa mikä tahansa voi olla nopeutta rajoittava eli se vaihe, jonka läpi diffuusio on hitainta. [13,40] Yleensä nopeutta rajoittavana vaiheena toimii diffuusio kalvon läpi [3,20].

Diffuusion ja virtasignaalin riippuvuutta tarkastellaan tilanteessa, jossa ympäristön kaasupitoisuuden oletetaan olevan vakio, ja pitoisuus pienenee kohti elektrodipintaa, ollen reaktiopinnalla nolla, eli kaasu reagoi välittömästi reaktiopinnan saavuttaessaan. [13,40] Diffuusiota eri vaiheissa ja kaasun pitoisuuden muutosta havainnollistetaan kuvassa 4. Kapillaarin pituus  $x_c$  on noin 1–5 mm [24] ja kaasutila  $x_g$  noin 7 mm [13]. Kalvon paksuus  $x_m$  on noin 20–100  $\mu\text{m}$ , ja elektrolyyttikerros  $x_e$  on noin 10  $\mu\text{m}$  paksuudeltaan [3,13,41]. Kokonaisuus  $X$ , jonka kaasu kulkee mittausympäristöstä tyoelektrodin pinnalle, on siis alle 1 cm.



**Kuva 4.** Kaasun pitoisuuden muuttuminen sen diffundoituessa mittausympäristöstä työelektrodin pinnalle GDE-tyyppisessä mittaelementissä.  $X$  on kohdekaasun kulkema matka mittausympäristöstä työelektrodin pinnalle, ja kunkin diffuusiovaiheen etäisyys on merkitty kuvaan  $x$ :llä, jonka alaindeksi kuvaa kyseistä vaihetta.  $C$  kuvaa kaasun konsentraatiota tietyssä diffuusion vaiheessa. Mukailten [13,40]

Jotta elektrodi–elektrolyytti-rajapinta ei vaikuta mittaukseen, tulee sekä elektrodi että elektrolyytti valita tarkasti [3]. Kun analyytti reagoi sähkökemiallisesti elektrodin pinnalla, sen konsentraatio pienenee, jolloin analyyttiä diffundoituu lisää elektrodin pinnalle [5,11]. Reaktiotuotteiden tulee diffundoitua pois reaktiopinnalta, jotta pinnalle diffundoitua analyytti pääsee reagoimaan [23].

Fickin ensimmäinen diffuusiolaki kertoo diffuusionopeuden ja konsentraation välisestä suhteesta:

$$j_g = -D \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=\alpha}, \quad (8)$$

jossa  $j_g$  on kaasun diffuusionopeus pinta-alayksikköä kohti eli vuo,  $D$  diffuusiokerroin ja  $\left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=\alpha}$  konsentraatiogradientti kohdassa  $y = \alpha$ . Negatiivinen etumerkki kuvaa kaasun diffuusion suunnan olevan diffuusiogradientille vastakkainen. Lineaarinen diffuusiogradientti koko diffuusiovaiheen yli voidaan esittää:

$$j_g = -D \frac{\Delta C}{\Delta y}, \quad (9)$$

jossa  $\Delta C$  on kaasun pitoisuusero gradientin yli. Fickin ensimmäisestä laista nähdään, että konsentraatiogradientin eli pitoisuuseron kasvaessa myös diffuusionopeus kasvaa.

Jos kaasun pitoisuuden oletetaan olevan 0 elektrodin pinnalla, voidaan yhtälö (8) esittää esimerkiksi elektrolyyttikerroksen yli:

$$j_g = -D_e \times \frac{C_e}{x_e}, \quad (10)$$

jossa  $D_e$  on elektrolyytin diffuusiokerroin,  $C_e$  kaasun konsentraatio elektrolyytissä ja  $x_e$  elektrolyyttikerroksen paksuus. [13,40]

Faradayn lakia soveltaen kaasun vuo elektrolyyttikerroksen yli ja sähkövirta  $I$  riippuvat toisistaan yhtälön (10) mukaan:

$$I_e = -nFA_e D_e \times \frac{C_e}{x_e}, \quad (11)$$

jossa  $n$  on reaktioon osallistuvien elektronien määrä,  $F$  Faradayn vakio ja  $A_e$  elektrodin tehollinen pinta-ala. [7,11,13]

Elektrolyyttiin liunneen kaasun pitoisuus ja kaasumaisen analyytin pitoisuus huokoisen kalvon sisällä on eri, ja pitoisuuksien suhde on Henryn vakion  $K_0$  mukainen. Vuo  $J_m$  kalvon yli voidaan ilmaista siis [13]:

$$J_m = -D_m \times \frac{C_m - K_0 C_e}{x_m}, \quad (12)$$

jossa  $D_m$  on kaasun diffuusiokertoimen kalvon läpi,  $C_m$  kaasun pitoisuus kalvolla ja  $x_m$  kalvon paksuus. Sähkövirta  $I_m$  kalvon yli voidaan ilmaista vastaavasti kuin virta elektrolyytissä, eli [13]:

$$I_m = -nFA_m D_m \times \frac{C_m - K_0 C_e}{x_m} \quad (13)$$

Kaasun vuo ja sähkövirta kunkin diffuusiovaiheen yli voidaan johtaa vastaavalla tavalla.

Kun kapillaarin ja kaasutilan mittasuhteet tunnetaan, voidaan signaalin riippuvuus diffuusiosta niiden läpi olettaa vakioksi [42]. Jos diffuusio on hitainta esimerkiksi mittaelementin kapillaariaukon tai kalvon läpi, rajoittaa se kaikkia seuraavia diffuusion vaiheita ennen kaasun pääsyä reaktiopinnalle [13]. Tällöin elektrodin pinnalla tapahtuvan hapetus- tai pelkistysreaktion seurauksena muodostuva sähkövirta tunnetaan tarkasti. [13]

Kaasumaisen analyytin mittaelementille voidaan siis ilmoittaa, että virtasignaalin suuruus  $I$  riippuu kohdekaasun pitoisuudesta ilmassa  $C_\infty$ , työelektrodin pinta-alasta  $A$  sekä diffuusiokertoimen  $D$  ja diffuusiomatkan  $X$  välisestä suhteesta. Diffuusiomatka on kohdekaasun kulkema matka mittausympäristöstä työelektrodin pinnalle, eli diffuusion vaiheita käsitellään kokonaisuutena. Virtasignaali voidaan esittää: [20]



$$I = \frac{nFAC_{\infty}D}{X}, \quad (14)$$

jossa  $n$  on sähkökemialliseen reaktioon osallistuvien elektronien määrä ja  $F$  Faradayn vakio. [20] Sähkövirran ja kaasun pitoisuuden välillä on siis lineaarinen riippuvuus [5,6,11,12].

Usein amperometrisesti mitattavien kaasujen pitoisuudet ovat ppm-luokkaa [20,43]. Yhtälöstä (14) nähdään, että pienillä pitoisuuksilla virtasignaali on tällöin pieni. Mittaelementtien herkkyyttä voidaan parantaa joko kasvattamalla työelektrodin pinta-alaa tai lyhentämällä kohdekaasun kulkemaa diffuusiomatkaa. [20]

Amperometrisissa mittauksissa mittakennolle syötettävä jännite valitaan analyyttille ominaisen hapettumis-pelkistymis-potentiaalın mukaan, jolloin saatava virtasignaali kertoo kyseisessä potentiaalissa reagoivan analyytin läsnäolosta [5-7,11]. Ristiherkkyydet, eli interferenssikaasujen aiheuttamat muutokset virtasignaalin suuruuteen, ovat kuitenkin yleinen ongelma sähkökemiallisissa kaasunilmaisimissa [5,12,44]. Selektiivisyys kohdekaasua kohtaan on vaikea saavuttaa, koska sähköaktiiviset aineet reagoivat tyypillisesti samankaltaisissa olosuhteissa [9].

Jos mittausympäristössä ei ole analyytin lisäksi muita kaasuja tai ne voidaan suodattaa, voidaan virtasignaalin olettaa muodostuneen analyytin reaktiosta [8]. Virtasignaali on suoraan verrannollinen kohdekaasun pitoisuuteen, ja kalibroinnin jälkeen virtasignaalin suuruuden perusteella voidaan ilmoittaa sitä vastaava kohdekaasun pitoisuus [45].

### 3.3.2 Virtasignaalistista pitoisuuslukemaksi kalibroinnilla

Amperometrisessa kaasujen mittauksessa kalibroinnin tarkoitus on selvittää mittaelementin luoman virtasignaalin ja kohdekaasun pitoisuuden välinen riippuvuus. Kemiallinen standardi on aine, jonka koostumus on tunnettu, minkä ansiosta sitä voidaan käyttää kalibroinnissa [16]. Kaasujen mittaukseen käytettävien mittaelementtien kalibroinnissa standardina käytetään yleensä kaasuseoksia, joiden kaasupitoisuus on tunnettu [5,7,38,45].

Kalibroitikaasuseoksessa on yleensä tietty pitoisuus jotakin kaasua seostettuna ilmaan tai tyyppiin. Lisäksi seoksessa on tavallisesti happea, sillä monet mittaelementit vaativat happea toimiakseen vastaelektrodin reaktion lähtöaineeksi. Yleisimpiä testikaasuseoksia on saatavilla monilta kaupallisilta toimijoilta. Useampaa kohdekaasua sisältäviä testikaasuja voidaan käyttää laitteistojen kalibrointiin, jotka mittaavat samanaikaisesti useampaa kaasua. [5] Erikoisempien kaasuseosten kohdalla tulee kuitenkin huomioida, että

kaikki seokset eivät ole stabiileja [12]. Kalibroitaessa on tärkeää, että testikaasun koostumus tunnetaan [5,7]. Epästabiilin testikaasuseoksen tarkka koostumus tulisi määrittää uudelleen ennen käyttöä, mikä saattaa olla työlästä [12].

Kalibrintidata esitetään yleensä kuvaajana, jossa mittaelementin vaste ilmoitetaan esimerkiksi analyytin pitoisuuden suhteen. Kalibrintipisteisiin sovitetaan yleensä suora lineaarisen regression avulla. Korjauskerrointa käytetään kahden muuttujan, eli esimerkiksi mittaelementin signaalin ja analyytin pitoisuuden, välisen lineaarisuuden määrittämisessä. Linearisella riippuvuudella on usein yläraja. Esimerkiksi kaasujen mittauksessa yläraja on tietty kohdekaasun pitoisuus, jonka jälkeen signaalin ja pitoisuuden välinen riippuvuus ei ole enää lineaarinen. [16] Mitta-alue perustuu tyypillisesti vasteen ja pitoisuuden riittävän lineaariseen riippuvuuteen. Mitta-alue voi kuitenkin olla varsinaista lineaarista aluetta laajempi, eli mitta-alueen alussa ja lopussa lineaarisen riippuvuuden korrelaatio voi erota hieman hyväksytystä. [34]

Yksinkertaisen lineaarisen regression lisäksi on kehitetty muita kalibrintivaihtoehtoja. Esimerkiksi voidaan käyttää lineaarista moniregressiota tai koneoppimiseen perustuvaa kalibrintimallia. Muut kalibrintitavat soveltuvat etenkin tilanteisiin, joissa mittaelementin muodostamaan signaaliin vaikuttaa useampi interferenssitekijä. Esimerkiksi lämpötila ja suhteellinen ilmankosteus ovat tekijöitä, joiden tiedetään vaikuttavan mittaelementin virtasignaaliin, ja useissa vaihtoehtoisissa kalibrintimenetelmissä huomioidaan näiden vaikutus signaalin suuruuteen. [46]

Sähkökemiallisten mittaelementtien stabiilisuuden ja tarkkuuden heikkenemistä ajan myötä kutsutaan ikääntymiseksi. Mittaelementeille valmistajan toimesta tehdyt laboratoriomittaukset yleensä osoittavat hyvää lineaarista riippuvuutta mittaelementin signaalin ja kohdekaasun pitoisuuden välillä. Ikääntymistä on kuitenkin vaikea ennustaa sen perusteella, koska käyttöolosuhteet ja interferenssikaasut voivat vaikuttaa mittaelementin toimintaan. Säännöllistä kalibrintia ja toiminnallisia testauksia tarvitaan siksi myös käyttöönoton jälkeen. [5,47] Kalibrintitarve vaihtelee mittaelementin tyypistä ja käyttökohteesta riippuen. Joillekin laitteille riittää kalibrinti jopa harvemmin kuin kerran vuodessa, ja jotkin vaativat kalibrintia useammin. Kalibrintitaajuus riippuu muun muassa käyttökohteen vaatimasta mittaustarkkuudesta ja käyttöolosuhteista. [7] Esimerkiksi mittaelementtivalmistajat Alphasense [47] ja City Technology [48] suosittelevat kalibrintia 1–2 kertaa vuodessa.

Yksi sähkökemiallisten mittaelementtien haasteista on ero laboratorio- ja huoltokalibroinneissa. Kalibrinti tulisi suorittaa aina mahdollisimman vastaavissa olosuhteissa kuin missä kaasunilmaisinta käytetään, sillä hyvä toiminta laboratorio-olosuhteissa ei vielä

takaa hyvää toimintaa todellisessa käyttöympäristössä. Laboratoriokalibrointi ei takaa, että mittaelementti toimii luotettavasti käyttöympäristössä. [49] Käyttölämpötila on merkittävin huomioitava olosuhdetekijä, koska se voi vaihdella esimerkiksi ulkolämpötilan mukaan ja vaikuttaa muuttuessaan mittaelementin aiheuttamaan signaaliin. [7]

Kaasunilmaisimet kalibroidaan yleensä kaksipistekalibrointina, eli tarkistamalla taustasignaalin lukema nollakalibroinnilla, ja sen jälkeen tekemällä aluekalibrointi käyttämällä kalibrointikaasuseosta, jossa on tunnettu pitoisuus kohdekaasua. Joissain tapauksissa aluekalibrointi voidaan suorittaa ristiinkalibroimalla, eli hyödyntämällä interferenssikaasujen aiheuttamaa ristiherkkyyttä. Ristiinkalibrointi voi olla kannattavaa, jos esimerkiksi kohdekaasua sisältävän kalibrointikaasuseoksen käsittely on hankalaa. Yleensä kalibrointia suositellaan tehtäväksi kuitenkin kaasunilmaisimen kohdekaasua sisältävällä kaasuseoksella, koska ristiherkkyydet voivat vaihdella. [5]

Koska amperometrinen mittaelementtien virtasignaali riippuu lineaarisesti kohdekaasun pitoisuudesta, on kalibrointi melko yksinkertaista. Nolla- ja aluekalibrointituloksista voidaan määrittää suora:

$$I = G \times C + b, \tag{15}$$

jossa  $I$  on mittaelementin virtasignaali,  $G$  virtasignaalin muutos pitoisuuden yksikköä kohden (esim.  $\mu\text{A/ppm}$ ) eli herkkyys,  $C$  kohdekaasun konsentraatio ja  $b$  vakiokerroin, eli virtasignaali, jolla kaasun pitoisuuslukema on nolla. [23,45] Ulkoiseen virtapiiriin voidaan syöttää kalibrointisuoran tiedot, jolloin mittaelementin virtasignaali saadaan ilmoitettua sitä vastaavana pitoisuuslukemana. [45]

## 4. ERI KAASUJEN AMPEROMETRINEN MITTAUS

Sähkökemiallisilla kaasunilmaisimilla voidaan mitata hyvin monia eri kaasuja, esimerkiksi happea, hiilen ( $\text{CO}_x$ ), typen ( $\text{NO}_x$ ) ja rikin oksideja ( $\text{SO}_x$ ), hiilivetyjä ( $\text{C}_n\text{H}_x$ ), ammoniakkia, klooria ( $\text{Cl}_2$ ), otsonia ( $\text{O}_3$ ), suolahappoa ( $\text{HCl}$ ), vetysyanidia ( $\text{HCN}$ ) ja rikkivetyä [3,7,8]. Sähkökemiallisia kaasunilmaisimia hyödynnetään laajasti ympäristönseurannassa, lääketieteellisissä tarkoituksissa, teollisuuden turvallisuus- ja seurantatarkoituksissa sekä autoteollisuudessa [6].

Euroopassa sähkökemiallisilla mittaelementeillä valvotaan pääasiassa  $\text{O}_2$ - ja  $\text{CO}$ -pitoisuuksia [42]. Kaikkia kaasuja ei kuitenkaan voida mitata amperometrisesti. Esimerkiksi hiilidioksidin ( $\text{CO}_2$ ) amperometrinen mittaus on haastavaa, koska sen pelkistymispotentiaali mahdollistaa vedyn ( $\text{H}_2$ ) pelkistymisen, jos elektrolyytinä on vesiliuos. Sähkökemiallisesti hiilidioksidia mitataan yleensä potentiometrisesti tai konduktometrisesti. [50,51] Seuraavaksi tarkemmin käsitellään esimerkkeinä  $\text{O}_2$  ja  $\text{NH}_3$ , joiden mittaelementtejä tutkitaan myös työn kokeellisessa osassa.

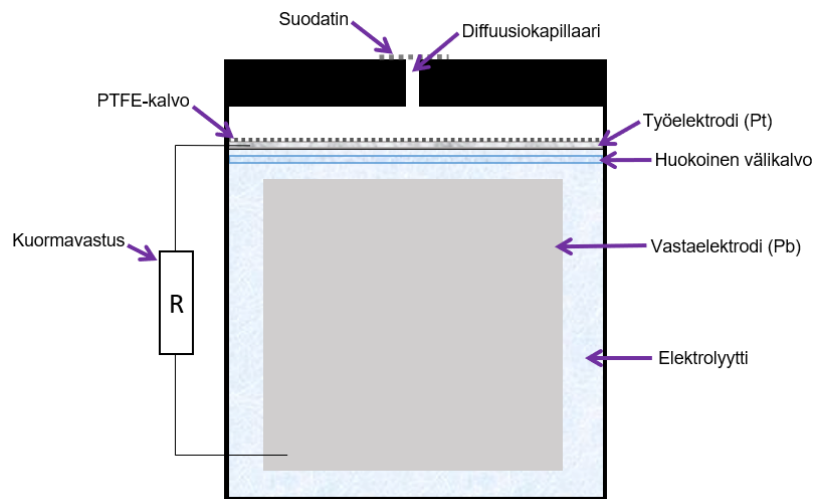
### 4.1 Hapen mittaus ilmasta

Happi on väritön ja hajuton kaasu, joka on voimakas hapetin. Se on ilmaa hieman raskaampaa. Happea käytetään muun muassa hitsauksessa, erilaisissa polttoprosesseissa, selluteollisuudessa, otsonin valmistuksessa ja elintarvikkeiden suojakaasupakkauksissa sekä terveydenhoitoalalla. Sen kiehumispiste on  $-183\text{ °C}$  ja sulamispiste  $-218,4\text{ °C}$ . Happi liukenee veteen vain vähän, mutta orgaanisiin liuottimiin hyvin. Happi ei ole syttyvää, mutta se mahdollistaa palamisen ja lisää palon voimakkuutta. Kaasumainen happi reagoi kiivaasti aiheuttaen palo- ja räjähdysvaaran. Hapen vuoto aiheuttaa syttymisvaaran etenkin suljetuissa tiloissa. [52] Myös happipitoisuuden lasku on vaarallista, sillä se aiheuttaa tukehtumisvaaran. Happipitoisuus voi laskea esimerkiksi happeutumisreaktioiden tai palamisen seurauksena. [24]

Jo muutaman prosentin poikkeama normaalista ilman happipitoisuudesta on siis vaarallista. Räjähävien kaasujen pitoisuuksia tulee mitata alempaan räjähdysvaaralliseen pitoisuuteen, eli LEL-pitoisuuteen (engl. Lower Explosive Limit) saakka, jotta räjähdysvaara voidaan havaita ja välttää. [13,24] Edullisten ja luotettavien hapenmittaustekniikoiden kehittäminen on mahdollistanut happipitoisuuden mittauksen myös muissa kuin työturvallisuuteen liittyvissä kohteissa [24].

Clark-tyyppinen amperometrinen mittaelementti oli ensimmäinen laajasti hapen mittaukseen käytetty in situ -menetelmä [12]. Se soveltui kuitenkin hyvin vain liuenneen hapen mittauksiin [6,9]. 1960-luvulla kehitettiin vastaavasti liuenneen hapen mittauksiin Clark-mittakennon pohjalta Mackereth-mittakennon, joka soveltui myös happipitoisuuden mittaamiseen ilmasta. Tässä O<sub>2</sub>-kennossa elektrolyyttiliuoksena oli kaliumhydroksidin vesiliuos, työelektrodina Ag ja vastaelektrodina Pb. [12] Tämän tyyppisessä happikennossa elektrolyytti voi olla myös kaliumasetatin vesiliuos [22].

Lyijyn hapettumiseen perustuvia sähkökemiallisia happikaasun pitoisuutta mittaavia mittaelementtejä on ollut markkinoilla jo noin 40 vuotta, ja ne ovat yleisimpiä hapen mittaukseen käytettyjä mittaelementtejä [24]. Markkinoilla olevien O<sub>2</sub>-mittaelementtien vasteaika on yleensä alle 11 sekuntia [22]. Kuvassa 5 havainnollistetaan happikennon kokoonpanoa.



**Kuva 5.** GDE-tyyppinen (engl. Gas Diffusion Electrode) galvaaninen kaksielektrodinen O<sub>2</sub>-mittaelementti. Spontaanisti muodostuva sähkövirta saadaan mitattua kuormavastuksen avulla. Mukailten [24,53]

Kaasu pääsee sisään mittaelementtiin kapillaarin kautta. Sen edessä oleva suodatin estää pienhiukkasten pääsyn sisään. Tällä kennojärjestelyllä happi pelkistyy spontaanisti työelektrodilla reaktioyhtälön (16) mukaisesti [12]



Vastaelektrodilla tapahtuu lyijyn hapettuminen yhtälön (17) mukaisesti [24]



Mittakennon toiminta perustuu siis galvanometriaan. Lyijyn hapettumistuotteena muodostuvan lyijyoksidin (PbO) tilavuus on suurempi kuin lyijyllä, jolloin elektrolyyttiliuokselle jäävä tilavuus mittaelementin sisällä pienenee. Tämä tulee huomioida kennon kokoonpanossa. [24]

Happimittauksiin käytetään laajasti etenkin teollisuuden sovelluksissa mittaelementtejä, joissa diffuusiota rajoittavan kaasua läpäisevän kalvon tilalla on kapillaari, jonka ansiosta työelektrodin pinnalle pääsevän hapen määrä on pieni, mutta tarkasti tunnettu. Perinteisesti etenkin työturvallisuuden vuoksi tehtävä happipitoisuuden mittaus ja valvonta on perustunut sähkökemialliseen mittaukseen, jossa jokin metalli toimii hapettavana vastaelektrodina, eli kuluu käytössä. [24]

Diffuusiokapillaarin käyttöönotto mahdollisti entistä käytännöllisemmän hapen mittauksen, sillä hapen määrän pienentyessä lyijyelektrodia on voitu pienentää, jolloin koko mittaelementistä on saatu pienempi. Myös kapillaarien kokojen hajonta on pienentynyt, eli kapillaarin mitat tunnetaan tarkemmin, joka taas parantaa mittaustarkkuutta. Kapillaarin halkaisija voi esimerkiksi olla noin 50 µm ja pituus noin 1,5 mm. Kapillaarin ja työelektrodin välissä käytettävällä huokoisella kalvolla voidaan estää paineiskujen haitallinen vaikutus signaaliin, sillä kasvava paine lisää kapillaarin läpi kulkevan hapen määrää. Kalvo vaimentaa paineiskun vaikutusta ennen hapen pääsyä työelektrodille. [24]

Perinteisen kaksielektrodikytketyn galvaanisen hapen mittaukseen käytetyn mittaelementin lisäksi on kehitetty kolmielektrodikytketty mittaelementti, jossa käytetään hapanta elektrolyyttiä vastaavasti kuin esimerkiksi CO-mittaelementissä. Reaktioyhtälö (18) esittää hapen pelkistymistä työelektrodilla



Vesi hapettuu vastaelektrodilla muodostaen happea yhtälön (19) mukaisesti



Vastaelektrodilla muodostuvan hapen tulee päästä pois elektrodin pinnalta, mikä tulee huomioida mittaelementin kokoonpanossa. Tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi lisäämällä aukko vastaelektrodin läheisyyteen. Diffuusiovastus aukon läpi tulee olla pieni, jotta muodostuva kaasu suosii diffuusiota aukon läpi. Vastaelektrodilta ympäristöön difundoitunut happi ei myöskään saisi kulkeutua takaisin työelektrodille kapillaarin läpi. Mittaustekniikka saattaa kuitenkin korvata perinteisen galvaanisen mittaustekniikan tulevaisuudessa sen hyvien puolien ansiosta. Kennon materiaalit eivät kulu mittauksessa, jolloin komponenttien koko ei vaikuta käyttöikänsä, kuten perinteisessä galvaanisessa

mittaelementissä. Toisaalta varastoinnin aikana kennoon kertyvän hapen vuoksi mitta-elementti ei ole heti käyttövalmis, vaan vaatii aikaa signaalin stabiloitumiseen. [24]

Myös kiinteän faasin amperometrisia O<sub>2</sub>-mittaelementtejä käytetään. Tyypillinen tällainen mitta-elementti sisältää zirkoniumoksidielektrolyytin. Elektrolyytti vaatii korkean käyttölämpötilan, minkä vuoksi tällaisen mitta-elementin hyödyntäminen lähellä huoneenlämpötilaa olevissa käyttöolosuhteissa kuluttaa paljon energiaa. Muita happipitoisuuden mittaustekniikoita ovat esimerkiksi suora optinen absorptio sekä luminesenssin sammumiseen, polarografiaan tai paramagnetismiin perustuva mittaus. [24,25]

Happikaasun pitoisuutta valvoviilta mittaelementeiltä toivotaan etenkin lyijyttömyyttä, pitkäikäisyyttä, edullisuutta, luotettavuutta, soveltuvuutta eri käyttöolosuhteisiin sekä kalibroi- ja testivaatimusten vähentymistä. Muun muassa näihin pyritään kehittämään ratkaisuja mitta-elementtien kehitystyössä. Lyijyttömiä ja pitkäikäisiä mitta-elementtejä on jo markkinoilla. [24] Lyijyn hapettumiseen perustuvalla galvanometrisellä mittaustekniikalla on kuitenkin paljon hyviä puolia, kuten yksinkertaisuus, edullisuus ja pieni energiankulutus, mikä on yksi syy sen laajalle käytölle edelleen verrattuna muihin hapen mittaustekniikoihin [24,25].

## 4.2 Ammoniakin mittaus ilmasta

Ammoniakki on väritön ja pistävän hajuinen erittäin ärsyttävä kaasu [54]. Ammoniakki-kaasua voi vapautua ilmaan esimerkiksi lannan sisältämän urean hajoamisprosessista tai kemianteollisuudesta [55]. Suomessa ammoniakkiä käytetään esimerkiksi lannoitteiden ja typpihapon valmistuksessa sekä kylmävarastoissa ja -laitteissa. Ammoniakin hajukynnys on 5–50 ppm. Sen kiehumispiste on –33 °C ja sulamispiste –78 °C. Ammoniakki liukenee erittäin hyvin veteen (529 g/l 25 °C:ssa) ja muodostaa liuetessaan emäksisen vesiliuoksen. Ammoniakki liukenee myös orgaanisiin liuottimiin ja mineraalihappoihin. Ammoniakki ei ole helposti syttyvää, sen syttymisraja on 16–25 %. [54]

NH<sub>3</sub>-pitoisuuksia valvotaan esimerkiksi eri teollisuuden aloilla ja lääketieteellisissä koh-teissa. Vaikka ammoniakin haju on pistävä ja helposti tunnistettavissa, tarvitaan tarkan pitoisuuden määrittämiseen mitta-elementtejä. Ammoniakki on myrkyllistä ihmisille ja ympäristölle. [55,56] Ammoniakkialtistuksen haitalliseksi tunnettu pitoisuus eli HTP-arvo 8 h aikana on 20 ppm ja 15 min aikana 50 ppm [54,57].

Useat NH<sub>3</sub>-pitoisuuden määrittämiseen käytetyt mitta-elementit perustuvat amperometri-seen mittaukseen [22,58]. Ammoniakin amperometrinen mittaus mitta-elementillä, jossa elektrolyytti on hapen vesiliuos, on haastavaa, koska ammoniakki muodostaa tällöin ammoniumioneja aiemmin esitetyn yhtälön (7) mukaan. Tällöin ammoniakin hapettumista

ei tapahdu, eikä signaalia havaita. Jos elektrolyytti on emäksinen, voi ammoniakki hapettua. Vaikka emäksistä elektrolyyttiä käyttämällä saadaan virtasignaali, on mittaelementin vasteaika pitkä. Hapettuminen vaatii myös tehokkaan katalyytin, kuten platinan, joka mahdollistaa interferenssikaasujen vaikutuksen mittaukseen. [36]

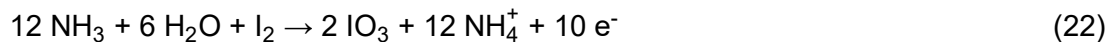
Ammoniakkia voidaan mitata välillisesti hyödyntämällä lisäaineita, jotka reagoivat ammoniakin hydrolyysissä muodostuvien hydroksidi-ionien kanssa muodostaen sähköaktiivisen reaktiotuotteen, jonka reaktio työelektrodilla aiheuttaa virtasignaalin. Lisäaine voi olla esimerkiksi  $I_2$ , Nesslerin reagenssi ( $HgI_4K_2$ ), mangaaninitraatti ( $Mn(NO_3)_2$ ) tai hopeanitraatti ( $AgNO_3$ ). [36] Esimerkiksi  $I_2$  reagoi  $OH^-$ -ionien kanssa reaktioyhtälön (20) mukaisesti



Reaktioyhtälö (21) kuvaa jodidi-ionin ( $I^-$ ) hapettumista työelektrodilla

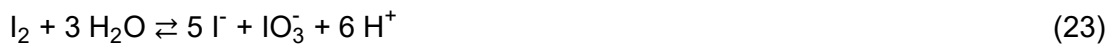


Mittakennon kokonaisreaktio on siis yhtälön (22) mukainen



Periaatteessa mikä tahansa kaasu, joka muodostaa veteen liuetessaan  $OH^-$ -ioneja, voi aiheuttaa mittakennossa vasteen eli olla interferenssikaasu. Usein muut vastaavat kaasut eivät kuitenkaan todennäköisesti esiinny käyttöolosuhteissa, joissa  $NH_3$ -pitoisuutta valvotaan. Jodidin hapettuminen ei vaadi kovin tehokasta katalyyttiä, minkä vuoksi esimerkiksi CO ei aiheuta ristiherkkyyttä, sillä sen reaktio vaatisi katalyytin. [36]

$I^-$ -ioneja voi muodostua edellä mainitun reaktiosarjan lisäksi myös pieniä määriä yhtälössä (23) esitetyn jodin ja veden reaktiosta

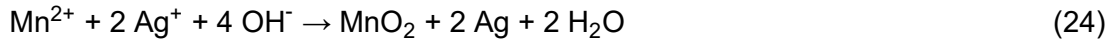


Reaktiossa muodostuvat  $I^-$ -ionit hapettuvat reaktion (21) mukaisesti ja siten vaikuttavat kennon virtasignaaliin. Sivureaktio on myös lämpötilariippuvainen. Lämpötilan nousu nostaa kennon taustasignaalia, mikä on sivureaktiosta aiheutuva toinen haittapuoli. [58]

Elektrolyytillä tulee olla matala pH-puskurikapasiteetti ammoniakin liukenemisen edistämiseksi, ja elektrolyytin tulee olla johtava. Esimerkiksi jodipitoiseen liuokseen liuotetuilla vahvojen happojen ja emästen suoloilla on tällaiset ominaisuudet. Esimerkiksi litiumkloridi ja kalsiumkloridi ovat hyviä suoloja, koska ne ovat hygroskooppisia, mikä edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi estää mittaelementin kuivumista. Kokonaisreaktiosta (22) näkee, että  $I_2$  kuluu mittauksessa. Mittaelementin käyttöikä riippuu siis elektrolyytissä olevan jodin määrästä. [36]



Jodin vesiliukoisuuden rajallisuus rajoittaa mittaelementin käyttöikä. Jodin tilalla lisäaineena voidaan käyttää myös Nesslerin reagenssia, joka muodostaa ammoniakkin kanssa yhdisteen  $\text{Hg}_2\text{OINH}_2$ , jonka hapettumista voidaan mitata. Toinen vaihtoehto on käyttää Mn- ja Ag-nitratteja, jotka reagoivat ammoniakkin liukenemisessä muodostuvien  $\text{OH}^-$ -ionien kanssa reaktioyhtälön (24) mukaisesti



Mittaelementin virtasignaali voi muodostua joko mangaanioksidin ( $\text{MnO}_2$ ) pelkistymisestä tai Ag:n hapettumisesta. [36] Myös orgaanisia ammoniumsuoloja, kuten tris(hydroksymetyyli)-aminometaanin hydrokloridia on käytetty lisäaineena. Se reagoi ammoniakkin kanssa muodostaen reaktiotuotteen, joka hapettuu työelektrodilla. Kyseinen mittakenno vaatii tehokkaan katalyytin, kuten rodiumin tai kullan, sekä etujännitteen syöttämisen työelektrodille. [58]

Jos elektrolyytti ei ole vesiliuos, vaan käytetään orgaanista polymeeripohjaista elektrolyyttiä, on hapettumisreaktio yhtälön (6) mukainen



Työelektrodina voi toimia esimerkiksi jauhemainen platinamusta, joka katalysoi ammoniakkin hapettumista typpikaasuksi ( $\text{N}_2$ ) tehokkaasti [58]. Jauhemainen muoto kasvattaa tehollista pinta-alaa [6,23]. Reaktionopeus ei kuitenkaan ole riittävän suuri, jos ammoniakkin pitoisuus on korkea, esimerkiksi 100 ppm. Myös hapettumisreaktion välituotteet myrkyttävät työelektrodin pintaa jatkuvissa korkeissa ammoniakkipitoisuuksissa, jolloin virtasignaali heikkenee. [58]

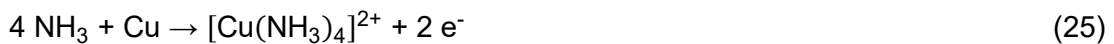
Patentissa EP1183528B1 [58] on esitetty  $\text{NH}_3$ -mittaelementti, joka ei vaadi etujännitettä, ja jonka taustasignaali ei riipu esimerkiksi lämpötilasta. Tämän toimintaperiaatteen mukaan kaasu diffundoituu huokoisen PTFE-kalvon läpi mittakennoon. Työelektrodi muodostuu PTFE:n ja esimerkiksi kulta- tai grafiittijauheen dispersiosta, joka painetaan huokoiselle PTFE-kalvolle. Kalvo ja työelektrodi muodostavat siis yhtenäisen GDE-tyyppisen kokonaisuuden. Vertailuelektrodina voi toimia esimerkiksi ruteniumkatalyytillä päällystetty PTFE. Rutenium mahdollistaa optimaalisen työelektrodin potentiaalinvälissä yhdessä elektrolyytin kanssa, joka sisältää propyleenikarbonaattia ja butyrolaktoonia, sekä näihin liukenevaa mangaani-ionin ( $\text{Mn}^{2+}$ ) suolaa, kuten  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  tai mangaanisulfaatti ( $\text{MnSO}_4$ ). [58]

$\text{Mn}^{2+}$ -ioni hapettuu työelektrodilla ammoniakkin aiheuttaman elektrolyytin pH-muutoksen ansiosta. Vastaelektrodilla tapahtuva reaktio on hapen pelkistyminen, ja elektrodi voi olla esimerkiksi grafiittia. Kyseisiin reaktioihin perustuvaa mittaustekniikkaa on hyödynnetty

kaupallisissa mittaelementeissä, ja virtasignaalin on todettu pysyvän lineaarisena NH<sub>3</sub>-pitoisuuksissa 0–100 ppm. [58]

Ammoniakin pitoisuus on onnistuneesti määritetty amperometrisesti myös kiinteän faasin mittakennolla, jossa Nafionkalvo toimii sekä elektrolyytinä että työelektrodin tukirakenteena [6,60]. Nafionin toiminta elektrolyytinä perustuu anionien vaihtokykyyn. Työelektrodi on kuparia (Cu) ja sen potentiaali asetetaan vertailuelektrodina toimivan Ag/AgCl -elektrodin suhteen arvoon 0,1 V. [59]

Reaktioyhtälössä (25) on esitetty kompleksi-ionin muodostuminen ammoniakin ja kuparin välisessä reaktiossa [12]



Reaktion seurauksena muodostuu virtasignaali, joka riippuu lineaarisesti ammoniakin pitoisuudesta noin 10 til-% saakka. Mittauksen vasteajaksi on ilmoitettu noin 1 min. Vastaavaa mittakennoa voidaan käyttää myös esimerkiksi CO<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>- ja O<sub>2</sub>-mittauksiin. Nafionelektrolyyttiä voidaan käyttää huoneenlämpötilassa. [59] Sen pieni vesipitoisuus kuitenkin estää tämän mittaustekniikan tehokkaan hyödyntämisen matalissa lämpötiloissa [6].

Ammoniakkia voidaan mitata amperometrisen mittauksen lisäksi potentiometrisesti. Tällöin pitoisuus määritetään yleensä epäsuorasti pH-mittaelementin avulla ammoniakin dissosioituessa elektrolyyttiliuokseen. [22] Tätä potentiometrasta pH-mittaukseen perustuvaa tekniikkaa kutsutaan Severinghaus-menetelmäksi. Menetelmässä on kuitenkin huonoja puolia, kuten signaalin logaritminen riippuvuus kaasun pitoisuudesta sekä interferenssikaasujen, kuten CO<sub>2</sub>:n vaikutus pH-arvoon. [58]

Ammoniakkia voidaan mitata myös konduktometrisesti metallioksidipuolijohdetekniikalla (MOS-tekniikka). Kun kaasu absorboituu metallioksidin, se muuttaa tämän johtokykyä, minkä avulla kaasun pitoisuus voidaan määrittää. [22,60] MOS-tekniikka on hyvin yleinen NH<sub>3</sub>-mittaelementeissä, mutta sen merkittävä ongelma on selektiivisyyden puute. Myös optisia mittaustekniikoita käytetään, mutta ne ovat usein kalliita ja laitteet kooltaan suuria [55].

NH<sub>3</sub>-mittaelementtien kehitystyö pyrkii parantamaan esimerkiksi laitteiden herkkyyttä, selektiivisyyttä, stabiilisuutta, toistettavuutta sekä toimintaa erilaisissa käyttöolosuhteissa. Jatkuvasta kehityksestä huolimatta mittaelementtien hinnat halutaan pitää alhaisina ja koko pienenä. [56]

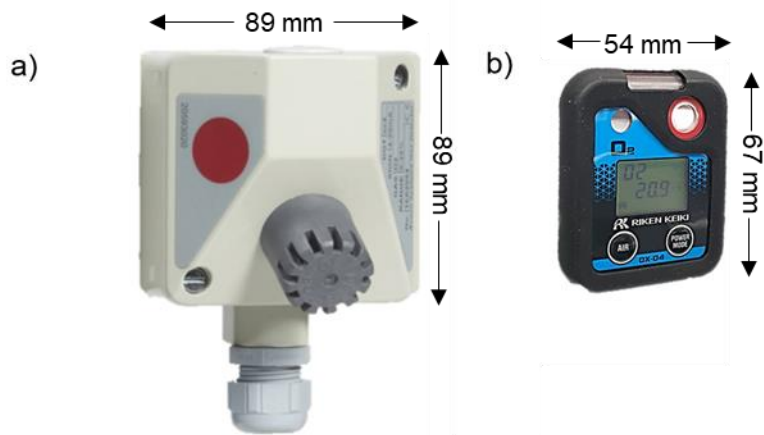
## 5. MITTAELEMENTIN VALINNASSA HUOMIOITAVAT NÄKÖKOHDAT

Sähkökemiallisen mittaelementin toiminta perustuu analyytin reaktioihin sähkökemiallisessa kennossa. Mittaelementin ominaisuuksiin vaikuttaa kuitenkin koko systeemi, mukaan lukien analyytin kulkeutuminen elektrolyyttiin ja elektrolyytissä, elektroninsiirtoreaktiot sekä reaktiotuotteiden diffuusio pois reaktiopinnalta. Sähkökemia selittää mittauksen perusteet, mutta sähkökemiallisen kaasunilmaisimen kokonaistoiminnan ymmärtäminen vaatii ymmärrystä myös ilmaisimen kokoonpanosta ja käyttöolosuhteista. [5-7]

Seuraavaksi käsitellään kaasunilmaisimen muita komponentteja, sillä mittaelementin tulee sopia yhteen näiden kanssa. Muita mittaelementin valinnassa huomioitavia näkökulmia, kuten käyttöolosuhteita ja mittakennon ympäristövaikutuksia käsitellään tämän jälkeen.

### 5.1 Amperometrisen kaasunilmaisimen muut komponentit

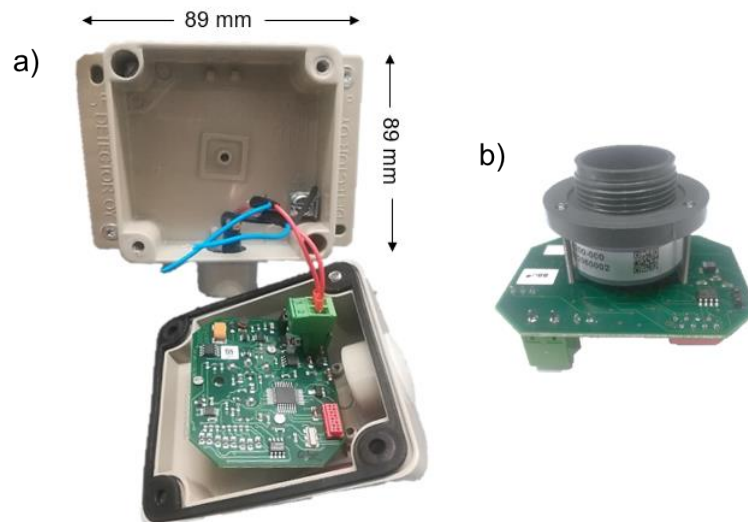
Teollisuudessa ja ympäristönseurannassa tarvitaan sekä kannettavia henkilökohtaisia kaasunilmaisimia että kiinteitä, tiettyyn mittauspisteeseen asennettavia kaasunilmaisimia [5]. Kuvassa 6 on kiinteä ja kannettava kaasunilmaisimien.



**Kuva 6.** a) Kiinteä (Kuva: [61]) ja b) kannettava (Kuva: Lasse Mäki-Mantila) kaasunilmaisimien. Ilmaisimet eri kohdekaasuille ovat ulkonäöltään ja kooltaan vastaavia.

Mittaelementin tulee mahtua kaasunilmaisimen koteloon. Kaupallisissa kaasunilmaisimissa käytettävät mittaelementit ovat melko pieniä. Mittaelementin halkaisija on

yleensä noin 15–30 mm ja korkeus noin 20 mm. [62,63] On kehitetty myös mittaelementtejä, jotka ovat vain muutamien millimetrin kokoluokkaa [64]. Kaasunilmaisimen kokoon vaikuttaa varsinaisen mittaelementin lisäksi esimerkiksi laitteen vaatima elektroniikka [5]. Piirikortti ja mittaelementti ovat kotelossa, joka suojaa elektroniikkaa ja mittaelementtiä esimerkiksi mekaanisilta iskuilta ja vesisateelta. Kuvassa 7 on avattu kaasunilmaisinkotelo, jossa näkyy sen sisällä oleva piirikortti sekä tässä kiinni oleva mittaelementti.



**Kuva 7.** a) Avattu kaasunilmaisinkotelo, jossa näkyy mittaelementissä kiinni olevan piirikortin taustapuoli. b) Piirikortin toiselle puolelle kiinnitetty mittaelementti. (Kuvat: Mimmi Malmi)

Piirikortti käsittelee mittaelementillä muodostuneen signaalin muun muassa vahvistamalla sitä ja muuntaa sen pitoisuuslukemaksi [5,37]. Piirikortille valitaan ennen käyttöönottoa myös etujännite, jos mittaelementti sen vaatii. Mittaelementti kytketään piirikorttiin siinä olevilla kytkentänastoilla, jotka taas ovat yhteydessä mittaelementin sisällä oleviin elektrodeihin. Mittaelementin kytkentänastojen tulee sopia yhteen piirikortin kanssa. Työ- ja vertailuelektrodien välillä kulkeva sähkövirta saadaan mitattua piirikortilla olevan kuormavastuksen avulla. Piirikorttiin kytketään tehonlähde, joka on kiinteissä kaasunilmaisimissa usein verkkovirta ja kannettavissa laitteissa akku tai paristo. [5,37]

Etenkin henkilöturvallisuuden vuoksi, esimerkiksi myrkyllisten kaasujen vuototilanteissa, kaasunvalvontalaitteiden tulisi reagoida kohdekaasuun jo muutamassa sekunnissa [41]. Sähkökemiallisen mittaelementin vasteaika ilmoitetaan yleensä T90-aikana, joka tarkoittaa sitä aikaa, jossa virtasignaali saavuttaa 90 % stabiloituneesta lukemasta [65]. Vasteajan on havaittu pitenevän virtapiirin resistanssin kasvaessa. Suuremman resistanssin

on kuitenkin havaittu pienentävän virtasignaalin kohinaa merkittävästi. Virtapiirin kuoruvastuksen valinnassa tulee siis huomioida sen vaikutus sekä vasteaikaan että virtasignaalin kohinaan. [37,41]

Mittaelementin toimintahäiriötä kutsutaan tukkeutumiseksi, jos olosuhteiden palautuessa normaaleiksi laite alkaa taas toimia. Tyypillinen esimerkki on mittaelementin diffuusiopinnan tukkeutuminen pölystä. Etenkin pölyisissä käyttöolosuhteissa pölyn aiheuttamaa häiriötä mittaelementin toimintaan voidaan estää käyttämällä erilaisia kalvoja. [7,43]

## 5.2 Käyttöolosuhteiden vaikutus mittaelementin toimintaan

Vaikka materiaalien ja kokoonpanon valinnoilla on suuri vaikutus mittaelementin toimintaan, voivat myös muut tekijät vaikuttaa tähän [5,6]. Esimerkiksi herkkyys, selektiivisyys ja stabiilisuus riippuvat pääasiassa käyttöolosuhteista, eli vallitsevasta lämpötilasta, paineesta ja kemiallisesta ympäristöstä [35]. Herkkyys riippuu myös reaktiopinnan tehollisesta pinta-alasta, sillä reaktiopinnan kasvaessa mittaelementin herkkyys kasvaa [65]. Sähkökemiallisten mittaelementtien herkkyys on yleensä kymmenistä satoihin nA/ppm [43]. Mittaelementin herkkyyden pieneneminen heikentää virtasignaalin stabiilisuutta, eli aiheuttaa ikääntymistä. Jos käyttöolosuhteet kiihdyttävät ikääntymistä, voidaan kaasunilmaisimain joutua kalibroimaan useammin. [5,47]

Mittaustulosten oikeellisuuteen ja siten luotettavuuteen vaikuttaa muun muassa se, miten tarkasti signaalin muodostumiseen vaikuttavien olosuhdetekijöiden vaikutus on kompensoitu [39]. Lämpötila ja ilmankosteus ovat merkittävimpiä kaasunilmaisimen toimintaan vaikuttavia ympäristötekijöitä. Lisäksi interferenssikaasujen läsnäolo tulee aina huomioida. Interferenssikaasuja, lämpötilaa ja ilmankosteutta käsitellään seuraavissa alaluvuissa tarkemmin. Muita sähkökemiallisen mittaelementin toimintaan vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi ilmanpaine ja tuulennopeus [43]. Sähkökemiallisten kaasujen mittaukseen tarkoitettujen mittaelementtien toiminta on luotettavaa vain lähellä normaalia ilmanpainetta ( $\pm 10\%$ ) [18]. Ilmanpaine ei kuitenkaan käytännössä vaikuta virtasignaalin suuruuteen, koska mittaelementit toimivat yleensä diffuusiorajoitteisesti [6]. Tuulen nopeus voi vaikuttaa kaasun virtausnopeuteen, joka vaikuttaa mittaelementin vasteaikaan [66].

## 5.2.1 Interferenssikaasut

Interferenssikaasujen aiheuttama ristiherkkyys on usein ei-toivottua, koska se vaikuttaa mittauksen luotettavuuteen. Jos mittaelementille on ilmoitettu ristiherkkyttä aiheuttavia interferenssikaasuja, tulee näiden läsnäolo käyttöympäristössä huomioida. [67] Esimerkkejä yleisistä mittaelementtien interferenssikaasuista on koottu taulukkoon 2. Tietyille kaasulle kohdistetuissa mittaelementeissä on kuitenkin eri valmistajien kohdalla eroja [67], minkä vuoksi taulukkoon kootut ristiherkkydet voivat vaihdella.

Taulukko 2. *Eri kaasujen kaupallisten mittaelementtien interferenssikaasuja. Interferenssikaasut on ilmoitettu ristiherkkyden kasvavan voimakkuuden mukaan. Jos ristiherkkyden aiheuttama muutos signaaliin on alle 0,1 %, ei interferenssikaasua ole ilmoitettu taulukossa. Koottu lähteistä [62,68].*

Kohdekaasu	Interferenssikaasut	
	Kasvattaa virtasignaalia	Pienentää virtasignaalia
Ammoniakki <sup>68</sup> , NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>
Happi <sup>62</sup> , O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
Hiilimonoksidi <sup>62</sup> , CO	H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub> , NO, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
Kloori <sup>62</sup> , Cl <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub>
Rikkidioksidi <sup>62</sup> , SO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, CO	NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , NO
Rikkivety <sup>62</sup> , H <sub>2</sub> S	NO, SO <sub>2</sub> , CO	Cl <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
Suolahappo <sup>62</sup> , HCl	H <sub>2</sub> S, NO, SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>
Typpidioksidi <sup>68</sup> , NO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	NO, H <sub>2</sub> S
Typpimonoksidi <sup>68</sup> , NO	H <sub>2</sub> S, NO <sub>2</sub>	
Vety <sup>68</sup> , H <sub>2</sub>	CO, H <sub>2</sub> S, NO, HCN, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
Vetyyanidi <sup>62</sup> , HCN	H <sub>2</sub> S, Cl <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , NO	NO <sub>2</sub>

Useimmilla mittaelementeillä on ainakin yksi tunnettu interferenssikaasu, mutta on todennäköistä, että toistaiseksi tuntemattomia interferenssikaasuja on enemmän [5]. Mittaelementtien valmistajat ilmoittavat yleensä luettelon testaamistaan kaasuista ja niiden mahdollisesti aiheuttamista ristiherkkyksistä. Luettelot eivät kuitenkaan ole täydellisiä, ja eri mittaelementtien kohdalla onkin havaittu ristiherkkyksiä myös muilta kuin valmistajien ilmoittamilta interferenssikaasuilta. [67]

Esimerkiksi CO:n mittaus amperometrisesti on haastavaa, koska mittaelementillä on tyypillisesti useita ristiherkkyksiä. CO-mittaelementin interferenssikaasuista etenkin H<sub>2</sub>S:n ristiherkkyys on merkittävä. [12] Interferenssikaasuja suodattavilla kalvoilla CO-mittaelementeistä voidaan poistaa typen ja rikin oksidien ristiherkkyys [42].

Vetykaasu hapettuu CO:n tapaan, kun työ- ja vertailuelektrodien välinen potentiaali on 0,0 V. Vety voi myös diffundoitua ja adsorboitua Pt-ilmaelektrodin pinnalle, mikä muuttaa vertailuelektrodin potentiaalia. [23] Vetykaasun ristiherkkyys on onnistuttu kumoamaan vähennysmenetelmällä [42]. Vähennysmenetelmässä käytetään neljättä elektrodia, joka mittaa H<sub>2</sub>-kaasun pitoisuutta. Tämän elektrodin signaali vähennetään pääsignaalista, joka muodostuu sekä CO:sta että H<sub>2</sub>:sta. [19] Myös vedyn adsorboituminen vertailuelektrodin pinnalle on onnistuttu estämään vaihtamalla Pt-ilmaelektrodi Nafionilla pinnoitukseksi Ag/AgCl-elektrodiksi [23].

Mittaustulosten tulkinnessa tulee siis huomioida se, että kiinnostuksen kohteena olevan kaasun lisäksi myös kaikki muut sähköaktiiviset aineet, jotka reagoivat samassa tai pienemmässä potentiaalissa kuin analyytti, voivat vaikuttaa virtasignaalin muodostumiseen. [11,67] Interferenssikaasu voi joko suurentaa tai pienentää virtasignaalia. Ristiherkyyksiin liittyvää tutkimustietoa on julkaistu hyvin vähän. [67] Vain, jos mittausympäristössä tiedetään esiintyvän kohdekaasun lisäksi sellaisia kaasuja, jotka eivät aiheuta ristiherkyyttä mittaelementtiin, voidaan virtasignaalin olettaa muodostuvan kokonaan kohdekaasusta [8].

Ristiherkyyksiä voidaan vähentää esimerkiksi hyödyntämällä useaa kaasua samanaikaisesti mittaavaa laitteistoa, joissa kohdekaasun pitoisuus saadaan selville useamman mittaelementin mittausdataa prosessoimalla. Tämänkaltainen analyysi vaatii kuitenkin tehokasta tietojenkäsittelyä. [12,40] Selektiivisyyttä voidaan parantaa myös kalvojen, elektrolyyttien, potentiaalilin, elektrodien ja mahdollisten lisäaineiden valinnoilla [9].

## 5.2.2 Käyttöympäristön lämpötila

Käytetyn elektrolyytin mukaan mittaelementin käyttölämpötila voi olla kymmenistä miinusasteista yli tuhanteen celsiusasteeseen [35]. Maltillisissa lämpötiloissa tehtävät mitaukset ovat mahdollisia etenkin nestemäisen tai polymeeripohjaisen elektrolyytin sisältävillä mittaelementeillä, sillä ne eivät vaadi energiaa kuluttavaa lämmitystä toisin kuin mittaelementit, joissa on kiinteä elektrolyytti. Lämmitys voi energiankulutuksen lisäksi myös vaikuttaa kohdekaasun ominaisuuksiin. Toisaalta taas nestemäisen tai polymeeripohjaisen elektrolyytin omaavat mittaelementit eivät ole yhtä toimintakykyisiä suuresti vaihtelevissa lämpötiloissa. Tällaisiin käyttökohteisiin soveltuvatkin paremmin kokonaan kiinteistä materiaaleista valmistetut mittaelementit. [6,7] Kiinteiden elektrolyyttien hyödyntäminen matalissa lämpötiloissa taas ei ole yleensä mahdollista, koska niiden sähkönjohtokyky heikkenee lämpötilan laskiessa [69].

Käyttöolosuhteet määrittävät tyypillisesti sen, käytetäänkö mittaelementtiä, jossa on nestemäinen vai kiinteä elektrolyytti [6,7]. Etenkin työturvallisuutta valvoviin tarkoituksiin käytettyjen sähkökemiallisten mittaelementtien suositeltu käyttölämpötilan alaraja on yleensä  $-40-0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja yläraja  $40-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  [67]. Sähkökemiallisten kaasujen mittaukseen käytettävien mittaelementtien eräs heikkous onkin sopimattomuus mataliin (alle  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) lämpötiloihin [18].

Sähkökemialliset mittaelementit ovat melko herkkiä lämpötilan vaihtelulle etenkin, jos elektrolyytti on vesiliuos, sillä se voi esimerkiksi jäätymä tai haihtua [6,7,9]. Riittävän matalassa lämpötilassa elektrolyyttiliuos jäätyy, mikä estää sähkövirran kulkemisen hetkelisästi virtapiirissä. Lämpötilan noustessa elektrolyytti tavallisesti kuitenkin palaa käyttökelpoiseksi. [7] Käyttölämpötilan seuraaminen onkin tarpeellista [5]. Liian korkea lämpötila voi vaikuttaa mittaelementin toimintaan pysyvästi [7]. Korkeissa lämpötiloissa haihtuminen nopeutuu, mikä lyhentää myös mittaelementin käyttöikää, sillä elektrolyyttiliuoksen määrä on eräs mittakennon käyttöikää rajoittava tekijä [6,9,12].

Käyttöympäristön lämpötila vaikuttaa mittaelementin toimintaan myös suositellun lämpötila-alueen sisällä. Käyttölämpötila voi vaikuttaa muun muassa taustasignaaliin ja diffuusio-kerrotimeen [47]. Matalissa lämpötiloissa mittauksen vasteaika yleensä pitenee, mikä ei ole toivottavaa [5]. Tyypillisesti mittaelementin virtasignaali kasvaa lämpötilan noustessa, eli herkkyys kasvaa [40].

Lämpötila vaikuttaa kohdekaasun diffuusion mittausympäristöstä mittaelementin reaktiopinnalle monen eri riippuvuuden kautta. Kaasun diffuusiokerroin ilmassa riippuu lämpötilasta ja liunneen kaasun diffuusion lämpötilariippuvuus johtuu elektrolyyttiliuoksen viskositeetin muutoksesta lämpötilan suhteen. Myös Henryn lain kerroin muuttuu eksponentiaalisesti lämpötilan suhteen. [40] Virtasignaalin lämpötilariippuvuuden voimakkuus riippuu siitä, mikä on reaktion nopeutta rajoittava vaihe. Etenkin, jos nopeutta rajoittaa diffuusio elektrolyytissä, on signaalin lämpötilariippuvuus havaittavissa [13].

Useimmissa kaasunilmaisimissa lämpötilan vaikutus virtasignaaliin on kompensoitu [7]. Jotkin mittaelementtien valmistajat ilmoittavat eri elementtityypeille lämpötilakompensointikertoimet. Eri kennotyyppien lämpötilariippuvuus voi vaihdella merkittävästi, ja luotettavien mittaustulosten saavuttamiseksi niillä tulisikin käyttää omia kompensointikertoimia. [39,43] Myös saman valmistajan samanlaisten mittaelementtien lämpötilariippuvuus voi vaihdella, jolloin luotettavimpia mittaustuloksia saadaan, jos jokaiselle mittaelementille asetetaan oma lämpötilakompensointi [49]. Kennokohtaiset kompensointikertoimet tulisi määrittää etenkin, jos käyttölämpötila vaihtelee paljon, esimerkiksi, jos mittaele-



menttiä käytetään ulkoilmassa, tai jos mitattavat pitoisuudet ovat hyvin pieniä (ppb-luokkaa). Valmistajien ilmoittamat riippuvuudet ovat yleensä riittävän tarkkoja kompensointien määrittämiseksi, kun mitataan ppm-pitoisuuksia sisätiloissa. [43] Luotettavin ratkaisu on kuitenkin käyttölämpötilan pitäminen vakana [7].

### 5.2.3 Käyttöympäristön suhteellinen ilmankosteus

Useissa sähkökemiallisissa reaktioissa vesi on kohdekaasun lisäksi toinen lähtöaine. GDE-tyyppisissä mittaelementeissä elektrodit ovat kosketuksissa elektrolyyttiin, joka on tyypillisesti vesiliuos. Ilmankosteudella ei siis yleensä ole merkittävää vaikutusta mittaelementin toimintaan. Pitkällä aikavälillä matala ilmankosteus voi johtaa kuitenkin elektrolyyttiliuoksen haihtumiseen, mikä vaikuttaa mittaelementin toimintaan. SPE-tyyppisten mittaelementtien tapauksessa ilmankosteudella on suurempi vaikutus toimintaan, jos vesi osallistuu työelektrodin kennoreaktioon. Vesi diffundoituu elektrodille polymeerikalvon läpi, mikä voi olla kokonaisdiffuusionopeutta rajoittava vaihe. Jos suhteellinen ilmankosteus siis kasvaa, voi SPE-tyyppisen mittaelementin herkkyys kasvaa. [9]

Sähkökemiallisten mittaelementtien toiminnan riippuvuus suhteellisesta ilmankosteudesta on siis vaihteleva [40]. Jos elektrolyytti on vesiliuos, ei ilmankosteus vaikuta suoraan mittaelementin toimintaan. Käyttöolosuhteissa jatkuva alle 15 % suhteellinen ilmankosteus saa elektrolyyttiliuoksen veden kuitenkin haihtumaan ja vastaavasti yli 90 % suhteellinen ilmankosteus lisää elektrolyyttiliuoksen määrää. Liian korkea ilmankosteus voi siis aiheuttaa elektrolyyttiliuoksen vuotamista, jos sen tilavuus kasvaa liikaa, ja liian matala ilmankosteus voi aiheuttaa elektrolyytin kuivumista. [7]

Sähkökemiallisten mittaelementtien käyttöympäristön suhteellisen ilmankosteuden alarajan suositus on yleensä 0–15 % ja ylärajan suositus 90–99 % [67]. Signaalin riippuvuus ilmankosteudesta voi olla negatiivinen tai positiivinen, eli kaasunilmaisoin voi ilmoittaa pitoisuuden olevan todellista pienempi tai suurempi [70]. Jos suhteellinen ilmankosteus on pieni, ei sähkökemiallisen mittaelementin virtasignaali yleensä riipu merkittävästi kosteudesta [40,71]. Yleensä korkea suhteellinen ilmankosteus (yli 75 %) kuitenkin nostaa mittaelementin virtasignaalia [40].

Eräissä sähkökemiallisissa O<sub>3</sub>-mittaelementtejä koskevassa tutkimuksessa [72] todettiin, että suhteellisen ilmankosteuden nopea muutos (noin 20 %/min) vaikuttaa merkittävästi mittaelementin taustasignaaliin. Nopeassa ilmankosteuden nousussa signaali kasvaa nopeasti, ja kosteuden laskiessa nopeasti signaali myös pienenee. Kosteus ei kuitenkaan merkittävästi vaikuta signaaliin, jos se pysyy muuttumattomana. Mittaelementin taustasignaalin riippuvuus ilmankosteudesta liittyy siis kosteuden muutokseen eikä sen

arvoon. Taustasignaali palautuu, kun suhteellinen ilmankosteus on pysynyt noin 40 min samana. Suhteellinen ilmankosteus vaikuttaa kuitenkin mittaelementin herkkyyteen. [72]

Eri tutkimusten mukaan lämpötilakompensoinnin lisäksi myös suhteellisen ilmankosteuden vaikutus mittaelementtien signaaliin tulisikin kompensoida, ja molempia tekijöitä kompensoivia menetelmiä on kehitetty [39,47,49,73] Vaikka jotkin valmistajat ilmoittavat mittaelementtien signaalin riippuvuuden suhteellisesta ilmankosteudesta, voi samanlaisten mittaelementtien riippuvuus kuitenkin erota tästä. Luotettavimpia tuloksia saadaan, jos jokaiselle mittaelementille asetetaan oma kompensointi [49]. Valmistajan tietylle kennotyypille ilmoittama riippuvuus ilmankosteudesta on kuitenkin yleensä riittävän tarkka kompensoinnin luomiseen, kun mitataan ppm-pitoisuuksia [43].

Suhteellinen ilmankosteus voi vaikuttaa myös muihin kaasunilmaisimen komponentteihin. Korkean suhteellisen ilmankosteuden vaikutus voi johtua esimerkiksi kosteuden tiivistymisestä elektroniikan pinnalle [40]. Ilmankosteuden tiivistyminen diffuusioinnalle voi myös estää virtasignaalin muodostumisen. Tiivistymistä tapahtuu, jos laitteen lämpötila on ympäristön lämpötilaa matalampi. Tämän vuoksi kaasunilmaisimissa voidaan käyttää sisäistä lämmitystä tai kaasun kuivausta. [7]

### 5.3 Mittaelementtien ympäristövaikutusten arviointi ja hallinta

Tuotteen ympäristövaikutuksia voidaan arvioida sen komponenttien ja niiden materiaalien kautta [74]. Kemiallisten analyysitekniikoiden ympäristöystävällisyyden arviointiin on kehitetty myös erilaisia työkaluja [75].

NEMI (engl. National Environmental Methods Index) on Yhdysvalloissa kehitetty arviointityökalu, jolla menetelmien ympäristövaikutuksia voidaan arvioida neljässä eri kategoriassa: *PBT* (engl. Persistent, Bioaccumulative, Toxic), *vaarallisuus*, *syövyttävyys* ja *muodostuvat jätteet* [75]. Raynie ja Driver ovat kehittäneet arviointityökalun, jossa riskejä arvioidaan viidessä luokassa: *terveys-*, *turvallisuus-* ja *ympäristöriski*, *energia* ja *jätteen määrä* [76]. Analyytinen ekoasteikko on kolmas menetelmä, joka huomioi analyysitekniikassa käytetyt reagenssit, vaarat, energiankulutuksen ja jätteen muodostumisen [77].

Elinkaarianalyysi on standardoitu (ISO 14040) työkalu tuotteen mahdollisten ympäristövaikutusten arvioimiseksi. Elinkaarianalyysiä on sovellettu elektroniikkalaitteisiin jo 1990-luvulla. [78,79]. Tuotteen elinkaari voidaan ajatella alkavaksi joko sen valmistuksesta tai joissain tapauksissa sen hankinnasta. Muut elinkaaren vaiheet ovat käyttö, huolto ja lopukäsittely. Ympäristövaikutuksia arvioidessa kaikki vaiheet tulisi huomioida. [80]

Kaasujen sähkökemiallisen mittauksen ympäristövaikutuksia voidaan arvioida esimerkiksi yhdistämällä ja soveltamalla edellä mainittuja työkaluja. Arvioinnissa on perusteltua

tarkastella etenkin mittaelementtien materiaaleja ja niistä aiheutuvia vaaroja ympäristölle ja ihmisille. Mittaustekniikan energiankulutusta ja sen käytöstä ja hävityksestä muodostuvan jätteen määrää tulee myös tarkastella.

### 5.3.1 Mittaelementtien materiaalien ympäristö- ja terveysriskit

Aine voidaan määritellä saasteeksi, jos sitä esiintyy ympäristössä ihmisen toiminnan seurauksena enemmän kuin luonnollisena esiintymänä ja sillä on haitallinen vaikutus ympäristöön [3]. Mittaelementtien elektrodi- ja elektrolyyttimateriaaleja ja myös muiden komponenttien materiaaleja kehitetään ja tutkitaan jatkuvasti [35]. Etenkin vaarallisten kemikaalien korvaamista ympäristövaikutuksiltaan pienemmillä materiaaleilla tutkitaan paljon [81]. Ympäristöpolitiikka ohjaa teknologista kehitystä erilaisilla kannustimilla ja pakotteilla [82].

Lyijyä käytetään elektroniikassa laajasti sen hyvien ominaisuuksien ja yleisyyden vuoksi [84]. Lyijyllä on kuitenkin useita haittavaikutuksia ympäristölle ja ihmisille. Haitallisista ominaisuuksista huolimatta lyijyn hapettumiseen perustuvaa kahden elektrodin galvaanista mittaelementtiä käytetään yhä paljon, sillä sen korvaaminen uusilla mittausteknologioilla vaatisi esimerkiksi muutoksia kaasunilmaisimien kokoonpanoon. [24]

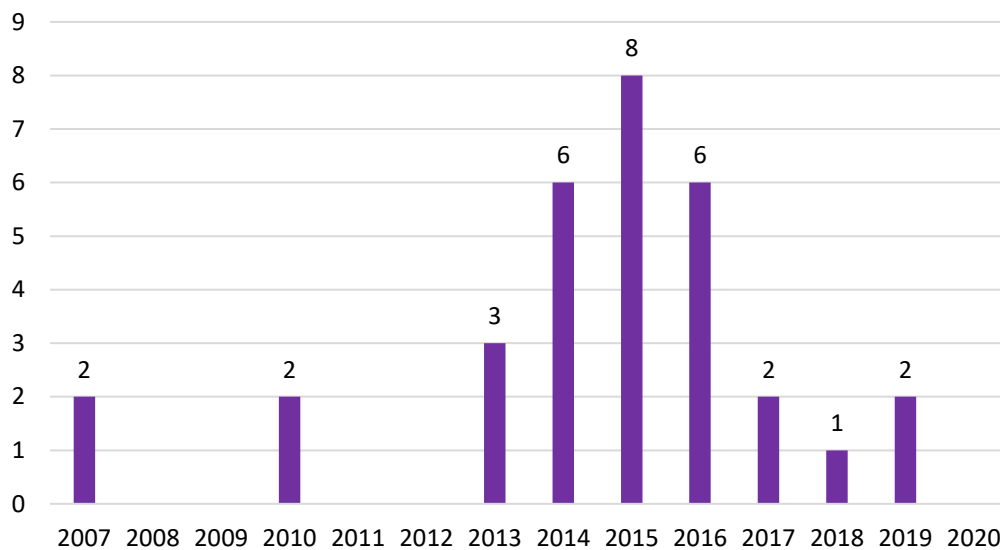
Direktiivi 2011/65/EU (RoHS II) [84] koskee tiettyjen vaarallisten aineiden, kuten lyijyn käytön rajoittamista sähkö- ja elektroniikkalaitteissa. Lyijyä sisältävät O<sub>2</sub>-mittaelementit on tällä hetkellä vapautettu rajoituksesta heinäkuuhun 2024 saakka. [84,85] Korvaavia mittausteknologioita tulee kuitenkin kehittää, sillä lainsäädäntö lyijyn käytöstä saattaa tulevaisuudessa tiukentua, jolloin uusia mittausteknologioita pitää ottaa käyttöön [24].

Lyijyn lisäksi muita mahdollisia elektrodimateriaaleja onkin tutkittu. Materiaalit voidaan jakaa metalleihin, jotka vaativat toimiakseen potentiaalin, joka mahdollistaa elektrolyyttiliuoksen veden pelkistymisen vedyksi, sekä metalleihin, joiden vaatima potentiaali ei aiheuta vedyn muodostumista vedestä. Tina (Sn), alumiini (Al) ja sinkki (Zn) ovat materiaaleja, jotka mahdollistavat vedyn muodostumisen vedestä. Vedyn muodostumista voidaan estää ottamalla käyttöön kolmielektrodikytkentä, jolloin elektrodille voidaan syöttää etujännite. Toinen tapa estää vedyn muodostumista on hyödyntää lisäaineita elektrolyytissä tai elektrodilla, mutta näitä menetelmiä ei ole vielä kehitetty riittävän pitkälle niin, että niitä hyödynnettäisiin käytännössä. [24]

Vismutti (Bi), antimoni (Sb) ja kupari (Cu) ovat esimerkkejä elektrodimateriaaleista, joiden hapettumispotentiaali ei mahdollista vedyn muodostumista [24,86]. Lyijyelektrodiin verrattuna näitä vaihtoehtoisia metalleja tarvitaan pienempi massa vastaavan käyttöiän

saavuttamiseksi. Tyypillisissä käyttöolosuhteissa galvaaninen mittaelementti vaatii joko noin 16,9 g lyijyä, 11,4 g vismuttia, 10,5 g kuparia tai 6,5 g antimonia, jotta käyttöikä olisi noin 5 vuotta. Myös tehollisen pinta-alan kasvattaminen lisää mittaelementin käyttöikää, sillä elektrodin pinta passivoituu hapettumistuotteiden kertyessä pinnalle. [24,87]

Lyijyttömiä O<sub>2</sub>-mittaelementtejä on alettu patentoida vasta noin viimeisen kymmenen vuoden aikana. Andor-hakupalvelun avulla arvioitiin RoHS II -direktiivin vaikutusta lyijyttömien sähkökemiallisten mittaustekniikoiden kehitykseen. Hakusanaksi asetettiin *lead free oxygen sensor*, ja haku rajattiin patentteihin. Hakutuloksia saatiin 32, ja ne jakautuivat vuosille 2007–2019 (Kuva 8). Hakutuloksia ennen vuotta 2007 ei saatu. Haku suoritettiin 11.6.2020.



**Kuva 8.** Andor-hakupalvelusta *lead-free oxygen sensor* -hakusanalla löytyvien lyijyttömien O<sub>2</sub>-kennojen patentoinnit. Vaaka-akselilla on esitetty vuosiluku, ja pystyakselilla patenttien määrä. Tiedot haettu 11.6.2020.

Hakutuloksista nähdään, että lyijyttömien happikenojen tutkimus ja kehitys on melko varhaisessa vaiheessa. RoHS II -direktiivi on asetettu ensimmäisen kerran vuonna 2006, ja päivitetty versio vuonna 2011. Direktiivin ja lyijyttömien O<sub>2</sub>-mittaelementtien kehityksen välillä voidaan siis nähdä yhteys.

Myös mittaelementissä käytetyn elektrolyytin konsentraatio ja jalometallien määrä on yhdistetty ympäristövaikutuksiin [88]. Esimerkiksi CO-mittaelementtien ympäristöystävällisyyttä on pyritty parantamaan erilaisilla keinoilla [88,89]. Eräässä kehitetyssä CO-mitta-

elementissä jalometallikatalyytin määrä on  $0,3 \text{ mg/cm}^2$ , kun alkuperäisessä mittaelementissä se oli  $3 \text{ mg/cm}^2$ . Uusi katalyyttimateriaali on valmistettu sekoittamalla platina–hiilikatalyyttiä ioneja johtavaan hartsiin. [88]

Taulukon 1 elektrolyyttimateriaaleista nähdään, että elektrolyytti on usein hapan tai emäksinen vesiliuos. Elektrolyytti voi olla myös syövyttävä [5]. Elektrolyyttiliuos voi vuotaa, jos käyttölämpötila tai ilmankosteus ovat suuria [88]. Happaman ja syövyttävän elektrolyytin vuotamista on pyritty estämään hyödyntämällä kalvona protoninvaihtomateriaalia. Ratkaisu ei kuitenkaan ole paras mahdollinen, koska kalvo on itsessään myös hapanta materiaalia. [89] Happaman elektrolyytin aiheuttamiin riskeihin on pyritty vaikuttamaan myös vaihtamalla hapan elektrolyytti laimeaan emäksiseen elektrolyyttiin. Kyseinen CO-mittaelementti on tuotu markkinoille noin 15 vuotta sitten (valmistaja Figaro USA Inc.). [88]

Perinteisten elektrolyyttiliuosten korvaaminen suolasulilla edistää myös ympäristövaikutusten vähentämistä. Suolasulia voidaan esimerkiksi kierrättää, mikä tekee niiden syntetisointiprosesseista edullisempia, tehokkaampia ja ympäristöystävällisempiä. [90] Suolasulien käyttöä sähkökemiallisissa kaasumaisten analyttien, kuten  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  ja  $\text{NH}_3$ , mittaelementeissä on tutkittu. Suolasulat soveltuvat sähkökemialliseen mittaamiseen, koska niillä on hyvä johtokyky ja ne ovat hyviä liuottimia. Suolasulien käyttö elektrolyytinä mahdollistaa laajemman potentiaali-ikkunan, sillä veden sähkökemiallinen reagoiminen ei rajoita sitä. [56,91] Eri kationeja ja anioneja yhdistämällä saadaan myrkyttömiä ja siten ympäristöystävällisiä suolasulia [91,92].

Suolasulia ja muita materiaaleja yhdistämällä voidaan muodostaa myös komposiitteja, jotka soveltuvat sähkökemialliseen kaasujen mittaamiseen. Esimerkiksi suolasulien ja nanomateriaalien yhdistämistä on tutkittu [93]. Nanomateriaalien ja suolasulien yhteiskäyttö mahdollistaa mittaelementin ja siten koko kaasunilmaisimen koon pienentämisen [81,93], mikä edelleen vähentää laitteen käytön aiheuttamia ympäristövaikutuksia. Nanomateriaaleja voidaan käyttää myös elektrodeissa [93].

Myös vihreiden, luonnossa runsaasti esiintyvien tai uusiutuvista ja kierrätettävistä aineista valmistettavien, materiaalien käyttöä on tutkittu. Materiaalit ovat joko biohajoavia tai ne voidaan esimerkiksi polttaa ilman, että muodostuu ympäristölle haitallisia palamistuotteita. Tällöin ne eivät laitteen käyttöään jälkeen lisää kiinteän jätteen määrää. Luonnonmateriaaleilla harvoin kuitenkin on sähköisiä ominaisuuksia, minkä vuoksi niiden käyttö sähkökemiallisissa mittaelementeissä on haastavaa. Muihin sovelluskohteisiin on kuitenkin kehitetty materiaaleja, joilla on myös sähkökemiallisia ominaisuuksia. [81]

### 5.3.2 Mittaelementtien käytön aikaiset ympäristökuormitukset

Valmistuksen ympäristövaikutukset koostuvat materiaalivalinnoista sekä valmistusprosessista. Myös kuljetus, eli kuljetettava määrä, kuljetusmatka ja -tapa, vaikuttavat tuotteen elinkaaren alun ympäristökuormitukseen. [80] Mittaelementtien valmistusprosessien ja kuljetuksen tarkempi arviointi rajataan kuitenkin tämän työn ulkopuolelle. Elinkaaren vaiheet hankinnan jälkeen ovat käyttö, huolto ja loppukäsittely. Tuotteen käyttöön liittyviin ympäristövaikutuksiin kuuluu esimerkiksi sen energiankulutus [80]. Kaikista kaasujen mittaustekniikoista sähkökemiallinen on yksi vähiten energiaa kuluttava [6,7,94].

Sähkökemiallisten mittaelementtien reaktioihin osallistuvat aineet kuitenkin kuluvat käytössä, ja sen vuoksi mittaelementtien tyypillinen käyttöikä on yhdestä muutamiin vuosiin [7,46]. Tuotteen käyttöikä vaikuttaa sen aiheuttamaan ympäristökuormitukseen [74,80]. Ympäristökuormituksen määrä ajan funktiona pienenee, kun kokonaiskuormitus jaetaan tuotteen käyttöiällä [74]. Sähkökemialliset mittaelementit ovat yleensä kertakäyttöisiä, eikä niitä huolleta. Siksi niiden käyttöiällä on entistä suurempi vaikutus ympäristökuormitukseen.

Sähkökemiallisessa mittaelementissä käytetty katalyytti ja mahdollisesti myös elektrodimateriaali kuluvat sitä nopeammin, mitä enemmän mittaelementille pääsee reagoivaa kohdekaasua. Tällöin katalyytin määrä sekä elektrodin koko rajoittavat koko mittaelementin käyttöikä. Myös käyttöolosuhteet voivat vaikuttaa käyttöikään merkittävästi. Materiaalit kuluvat nopeammin, jos kohdekaasun pitoisuus on suuri. Interferenssikaasuja suodattavien kalvojen toimintakyky on myös tekijä, joka vaikuttaa koko mittaelementin käyttöikä. Interferenssikaasun pitoisuuden kasvaessa myös suodattava kalvo kuluu nopeammin. [7]

Jätelaissa (646/2011) jäte määritellään aineeksi tai esineeksi, jota ei enää käytetä. Vaaralliseksi jätteeksi luokitellaan jäte, joka on esimerkiksi terveydelle tai ympäristölle vaarallinen. [95] Esimerkiksi elektroniikkalaitteiden sisältämän lyijyn ympäristöhaitat aiheutuvat lähinnä laitteiden vääränlaisesta hävittämisestä [83]. Sähkö- ja elektroniikkalaiteromun keräyksestä, käsittelystä, kierrätyksestä ja loppukäsittelystä huolimatta paljon romua päätyy vääriin loppukäsittelykanaviin. Laitteiden sisältämä lyijy aiheuttaa todennäköisesti ympäristö- ja terveysriskejä oikeanlaisesta käsittelystä huolimatta. Esimerkiksi kierrätyslaitosten työntekijät saattavat altistua lyijylle. [84]

Jätelain mukaan jätteen muodostumisen ehkäiseminen on lähtökohta. Tämä sisältää muun muassa sen, että haitallisten aineiden pitoisuuksia eri materiaaleissa ja tuotteissa

tulisi pyrkiä vähentämään. [84,95] Galvaanisten O<sub>2</sub>-mittaelementtien lyijyn määrää voidaan vähentää ja käyttöikää pidentää diffuusiokapillaarien kehityksen ansiosta. Laitteen käyttöikä paranee, koska vastaelektrodilla tapahtuvaan hapettumiseen kuluu vähemmän lyijyä vähentyneen hapen määrän seurauksena. Kapillaarien valmistusteknologian kehittyessä kapillaareista voidaan tehdä yhä pienempiä, jolloin koko mittaelementin käyttöikä pitenee. Myös hapen mittaukseen kehitetyt korvaavat mittaustekniikat mahdollistavat pidemmän käyttöiän ja lyijyn poistamisen käytöstä. [24]

Käyttöympäristön olosuhteita käsittelevän luvun 5.2 perusteella voidaan sanoa, että sopivilla käyttöolosuhteilla voidaan myös pidentää mittaelementin käyttöikää. Esimerkiksi erään lyijyanodia hyödyntävän amperometrisen mittaelementin käyttöikä lyhenee jopa alle yhden vuoden, jos suhteellinen ilmankosteus on noin 90 % ja lämpötila noin 30 °C. Jos lämpötila on korkeintaan 20 °C ja ilmankosteus 75 %, voi käyttöikä taas olla jopa 2,5 vuotta. [24]

## 6. KOKEELLINEN OSUUS

Tämän työn kokeellisen osuuden tarkoitus on vertailla sähkökemiallisten kaasujen mittaelementtien toimintaa ja soveltuvuutta erilaisiin käyttöolosuhteisiin. Vertailuja tehtiin kahden eri valmistajan amperometrinen  $\text{NH}_3$ -mittaelementtien välillä, sekä kahden eri valmistajan amperometrinen  $\text{O}_2$ -mittaelementtien välillä.

### 6.1 Materiaalit ja menetelmät

Mittauksissa käytettyjen mittaelementtien valmistajien ilmoittamia teknisiä tietoja on koottu taulukkoon 3.

Taulukko 3. Teknisiä tietoja mittauksissa käytetyistä mittaelementeistä.

Mittaelementin tyyppi	$\text{O}_2$ -A	$\text{O}_2$ -B	$\text{NH}_3$ -A	$\text{NH}_3$ -B
Kohdekaasu	$\text{O}_2$	$\text{O}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$
Nimellismitta-alue	0–25 %	0–25 %	0–1000 ppm	0–1000 ppm
Herkkyys	$100 \pm 20 \mu\text{A}$ /20,9 % $\text{O}_2$	$100 \pm 20 \mu\text{A}$ /20,9 % $\text{O}_2$	$8 \pm 4 \text{ nA/ppm}$	$25 \pm 8 \text{ nA/ppm}$
Vasteaika (T90)	< 15 s	< 20 s	< 90 s	< 120 s
Lämpötila-alue	-30 - +55 °C	-40 - +50 °C	-40 - +50 °C	-40 - +40 °C
Suhteellinen ilmankosteusalue	5–95 %	15–95 %	15–90 %	15–90 %
Käyttöikä	2 v	5 v	2 v	2 v
Interferenssi-kaasut	$\text{CO}_2$	-	$\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{NO}_2$	$\text{CO}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$ , $\text{H}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{Cl}_2$

Kaikki mittaelementit ovat kiinteisiin kaasunilmaisimiin soveltuvia.  $\text{O}_2$ -A-testikennossa on perinteinen, aiemmin esitetyn kuvan 5 mukainen mittaelementti, jossa vastaelektrodina on Pb ja elektrolyytinä  $\text{CH}_3\text{COOK}$ -liuos.  $\text{O}_2$ -B-testikeno on kolmielektrodikytketty ja se vaatii etujännitteen. Mittaelementin materiaalit eivät ole tiedossa, mutta kuitenkin tiedetään, että mittaelementti ei sisällä lyijyä.  $\text{NH}_3$ -testikenttien materiaalit eivät ole tiedossa.  $\text{NH}_3$ -A-typin mittaelementin toimintaperiaate on kuitenkin materiaaleja kuluttava, kun taas  $\text{NH}_3$ -B-typin mittaelementin materiaalit eivät kulu käytössä.



Sekä O<sub>2</sub>-A- että NH<sub>3</sub>-A-typin mittaelementtejä oli mittauksiin käytettävissä 1 kpl, ja mit-taelementtejä O<sub>2</sub>-B- ja NH<sub>3</sub>-B-typin mittaelementtejä 2 kpl. Jokaiselle mittaelementille tehtiin yhtä monta toistomittausta.

### 6.1.1 Mittaelementtien valmistelut ennen mittauksia

Ennen mittauksia kuhunkin mittaelementtiin kytkettiin piirikortti, jolle valittiin virtasignaalin vahvistus mittaelementin herkkyyden perusteella. Lisäksi piirikortille lisättiin lämpötila-kompensointidatan sisältävä koodi sekä haluttu mitta-alue ja kennotyypin O<sub>2</sub>-B tapauk-sessa etujännite. NH<sub>3</sub>-mittaelementtien mitta-alue oli 0–500 ppm ja O<sub>2</sub>-mittaelementtien 0–25 %. Mittaelementtiin kiinnitettiin myös mittaelementin suoja (Kuva 9). Piirikortin ja mittaelementin sisältävää kokonaisuutta kutsutaan tästä eteenpäin testikennoksi. Testi-kenno pidettiin sähköistettynä vähintään viikon ajan ennen alkukalibrointia ja mittausten aloittamista.

Kalibrointi suoritettiin toimeksiantajan omalla kalibraattorilla, IR communicator 3:lla. Nol-lakalibrointi suoritettiin NH<sub>3</sub>-testikenttien tapauksessa huoneilmassa ja O<sub>2</sub>-testikentillä 100 % N<sub>2</sub>-kaasulla. NH<sub>3</sub>-testikenttien aluekalibrointi suoritettiin sertifioidulla testikaa-sulla (500 ppm NH<sub>3</sub>, 20,9 % O<sub>2</sub>, 79,05 % N<sub>2</sub>). O<sub>2</sub>-testikenttien aluekalibrointi suoritettiin huoneilmassa, ja O<sub>2</sub>-pitoisuudeksi asetettiin kalibroinnin yhteydessä 21,0 %.

### 6.1.2 Sähkökatkosimuloinnit O<sub>2</sub>-puolivalmistelle

O<sub>2</sub>-testikentille simuloitiin 1 min ja 2 h mittaisia sähkökatkotilanteita kytkemällä irti pii-rikortin virtajohdin edellä mainituiksi ajoiksi. Sähkökatkosimulointien aikana huoneen-lämpötila oli 24±1 °C. Virtasignaalia seurattiin johtimen takaisinkytkennän jälkeen, kun-nes se stabiloitui uudelleen. Stabiloituminen todettiin tarkistamalla testikentien lähettämä pitoisuuslukema 30 s välein 15 min ajan. Lukeman laskettiin stabiloituneen, kun se pysyi 15 min ajan arvossa, jossa se oli ennen mittausten aloittamista (± 0,1 %-yksikköä). Tois-toja molemmilla sähkökatkon pituuksilla tehtiin kolme. Ennen jokaista irtikytkentää virta-signaali oli stabiloitunut.

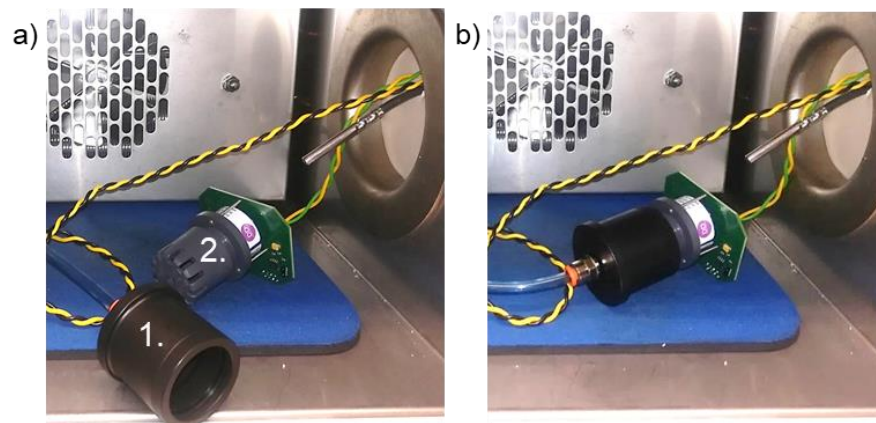
Testikenttien lähettämää pitoisuuslukemaa seurattiin etävalvontalaitteistolta, joka tal-lentaa laitteilta tulevan virtasignaalin ajan funktiona. Tilanteissa, joissa testikentien sig-naali nousi etävalvontalaitteistolle asetetun mitta-alueen yli, seurattiin signaalia kaasu-hälytinkeskukselta, joka näyttää siihen kytkettyjen testikenttien signaalin reaaliaikai-sesti.

### 6.1.3 Lämpötilasimuloinnit

Sekä O<sub>2</sub>- että NH<sub>3</sub>-testikemien virtasignaalin suuruutta sekä vaste- ja palautumisaikoja tutkittiin eri lämpötiloissa. Mittaukset suoritettiin sääkaapissa, jonka lämpötilaa voidaan säädellä (malli Heraeus Vötsch HT 4002). Kaappiin asetettiin testikemien lisäksi lämpötila-anturi. Testikemot ja lämpötila-anturi kytkettiin etävalvontalaitteistoon. Tarvittaessa signaalia seurattiin kaasuhälytinkeskukselta.

Sääkaappiin asetettiin haluttu lämpötila, minkä jälkeen odotettiin, kunnes lämpötila oli stabiloitunut ja pysyi muuttumattomana 30 min ajan. Lämpötilan stabiloituminen varmistettiin tulkitsemalla lämpötila-anturin signaalia etävalvontalaitteiston kautta. Lämpötilan oletettiin stabiloituneen, kun 30 min aikavälillä signaali ei muuttunut yli  $\pm 1$  °C.

Mittauksissa käytettiin sertifioituja testikaasuja. O<sub>2</sub>-testikemien taustasignaalin mittausta varten 100 % N<sub>2</sub>-kaasua ja aluesignaalin mittaukseen huoneilmaa. NH<sub>3</sub>-mittaelementtien taustasignaali mitattiin huoneilmassa, ja aluesignaalin mittaukseen käytettiin kaasuseosta, jonka koostumus oli 100 ppm NH<sub>3</sub>, 20,9 % O<sub>2</sub> ja 79,09 % N<sub>2</sub>. Kaasu johdettiin mittaelementille testikaasusylinteriin sopivan venttiilin ja siihen liitetyn polyuretaaniletkun kautta virtausnopeudella 0,5 l/min. Letkun toiseen päähän oli liitetty sovitin, joka kiinnitettiin kaasun syötön yhteydessä mittaelementin suojaan. Kuvassa 9 on esitettyä sovitin mittaelementin suojan päällä ja pois siitä.



**Kuva 9.** a) Kaasupullostusta tulevassa letkussa kiinni oleva sovitin (1) irti mittaelementin suojusta (2). b) Sovitin asetettu mittaelementin suojan päälle.

Sovittimen asettamista ja irrottamista varten sääkaapin ovi avattiin, jolloin lämpötila muuttui hieman. Sääkaapin oven sulkemisen jälkeen lämpötilan odotettiin palautuvan niin, että se erosi korkeintaan  $\pm 1$  °C alkuperäisestä, minkä jälkeen kaasun syöttö mitta-

kennolle aloitettiin. O<sub>2</sub>-testikenoille syötettiin N<sub>2</sub>-kaasua noin 1–2 min, ja NH<sub>3</sub>-testikenoille syötettiin NH<sub>3</sub>-kaasua noin 5 min. Kaasun syötön jälkeen sovitin irrotettiin mittaelementiltä, jotta palautumisajan tarkastelu olisi mahdollisimman luotettavaa.

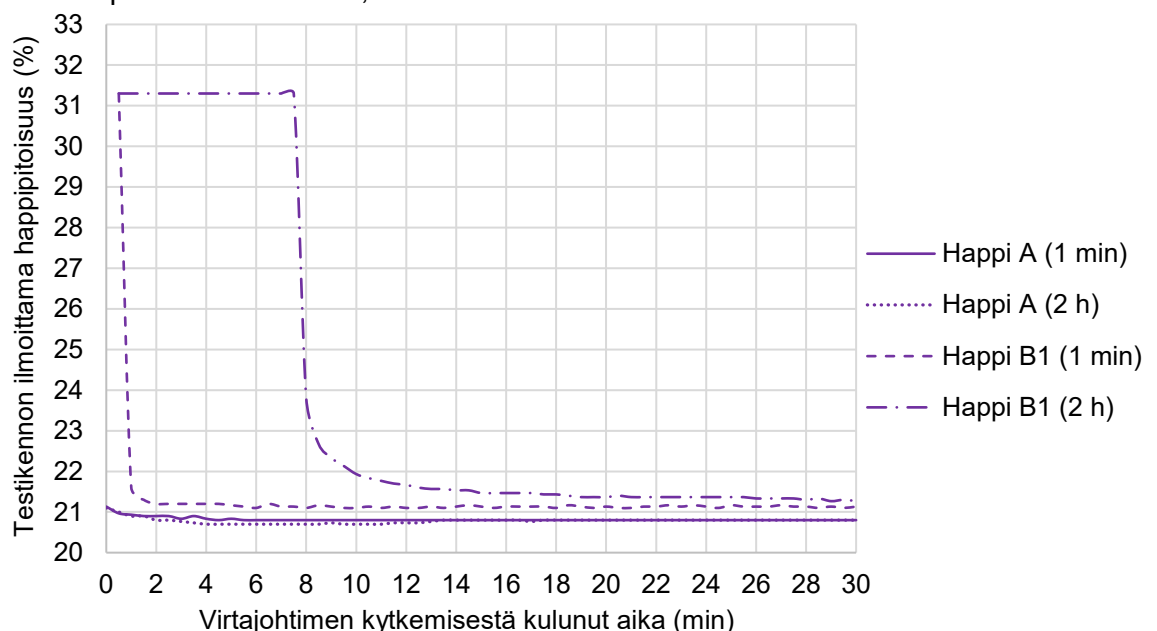
## 6.2 Mittaustulokset

Sähkökatko- ja lämpötilasimulointien mittaustulokset on jaettu viiteen alalukuun. Virhelähteitä ja mittaustuloksia pohditaan näiden jälkeen.

### 6.2.1 Sähkökatkosimuloinnit

O<sub>2</sub>-A-testikenoja oli 1 kpl, jolle tehtiin 3 toistomittausta sekä lyhyelle (1 min), että pitkälle (2 h) sähkökatkolle. O<sub>2</sub>-B-tyyppin testikenoja oli 2 kpl, joista kummallekin tehtiin vastavasti 3 toistomittausta lyhyelle sekä pitkälle sähkökatkolle. Testikennokohtaiset mittaustulokset jokaisesta toistomittauksesta on esitetty liitteessä A.

O<sub>2</sub>-testikenoille laskettiin keskiarvo kolmesta toistomittauksesta. O<sub>2</sub>-A- ja O<sub>2</sub>-B1-testikenojen toistomittausten keskiarvot lyhyelle ja pitkälle sähkökatkolle on esitetty kuvassa 10. O<sub>2</sub>-B2-testikennon mittaustulokset (Liite A) ovat vastaavat kuin O<sub>2</sub>-B1:n. O<sub>2</sub>-A-testikennon pitoisuuslukema ennen mittausten aloittamista oli 20,8 % ja O<sub>2</sub>-B1-testikennon pitoisuuslukema 21,1 %.



**Kuva 10.** O<sub>2</sub>-A- ja O<sub>2</sub>-B1-testikenojen virtasignaalista muunnetun O<sub>2</sub>-pitoisuuslukeman (%) kehittyminen ajan (min) funktiona lyhyen (1 min) ja pitkän (2 h) sähkökatkon jälkeen. Ajanhetki 0 min on se hetki, jolloin virtajohtimen kytkettiin takaisin.

Kuvasta 10 nähdään ero eri testikennotyyppien välillä. Kennotyyppi O<sub>2</sub>-A lähettää virta-signaalia heti, ajanhetkestä 0 min lähtien, sekä lyhyen että pitkän sähkökatkon jälkeen. O<sub>2</sub>-B1:n signaali alkaa ajanhetkestä 30 s. O<sub>2</sub>-A:n signaali jokaisen toistomittauksen ensimmäisessä mittauspisteessä on noin 21,1 %, kun taas O<sub>2</sub>-B1:n signaali nousee noin 31,3 %:iin.

Lyhyen sähkökatkon jälkeen O<sub>2</sub>-B1-testikennon pitoisuuslukema palautuu nopeasti, alle 2 minuutissa, arvoon 21,2 %. Pitkän sähkökatkon jälkeen O<sub>2</sub>-B1:n pitoisuuslukema kuitenkin pysyy yli 31 %:ssa noin 7 minuuttia. Noin 10 min kohdalla virtajohtimen kytkemisestä lukema on palautunut alle 22 %:iin.

Myös O<sub>2</sub>-A-testikennon pitoisuuslukeman kehitymisessä nähdään ero lyhyen ja pitkän sähkökatkon jälkeen. Lyhyen sähkökatkon jälkeen pitoisuuslukema palautuu alkuperäiseen (20,8 %) noin 4 min jälkeen ja pysyy stabiilina. Pitkän sähkökatkon jälkeen pitoisuuslukema kuitenkin laskee noin 4 min jälkeen hieman alkuperäistä pienemmäksi, arvoon 20,7 %, ja pysyy siinä noin 9 min. Tämän jälkeen, ajanhetkellä 13 min pitoisuuslukema palautuu ja stabiloituu alkuperäiseen arvoonsa.

Testikennokohtaiset palautumisajat jokaisesta toistomittauksesta 30 s tarkkuudella on koottu taulukkoon 4. Palautumisajaksi on valittu se hetki, jolloin lukema on stabiloitunut 0,2 %-yksikön sisään testikennon alkuperäisestä lukemasta. Pitoisuuslukeman todettiin stabiloituneen, kun se pysyi 0,2 %-yksikön sisällä alkuperäisestä 15 min ajan (30 s välein tarkistettuna).

Taulukko 4. O<sub>2</sub>-testikenttien kennokohtaiset palautumisajat (min) 0,2 %-yksikön sisään alkuperäisestä pitoisuuslukemasta 30 s tarkkuudella.

Toisto	1 min sähkökatko			2 h sähkökatko		
	O <sub>2</sub> -A	O <sub>2</sub> -B1	O <sub>2</sub> -B2	O <sub>2</sub> -A	O <sub>2</sub> -B1	O <sub>2</sub> -B2
1	30 s	1,5 min	1,5 min	30 s	21 min	24,5 min
2	30 s	1,5 min	1,5 min	30 s	26 min	33 min
3	30 s	1,5 min	1,5 min	30 s	30 min	39,5 min

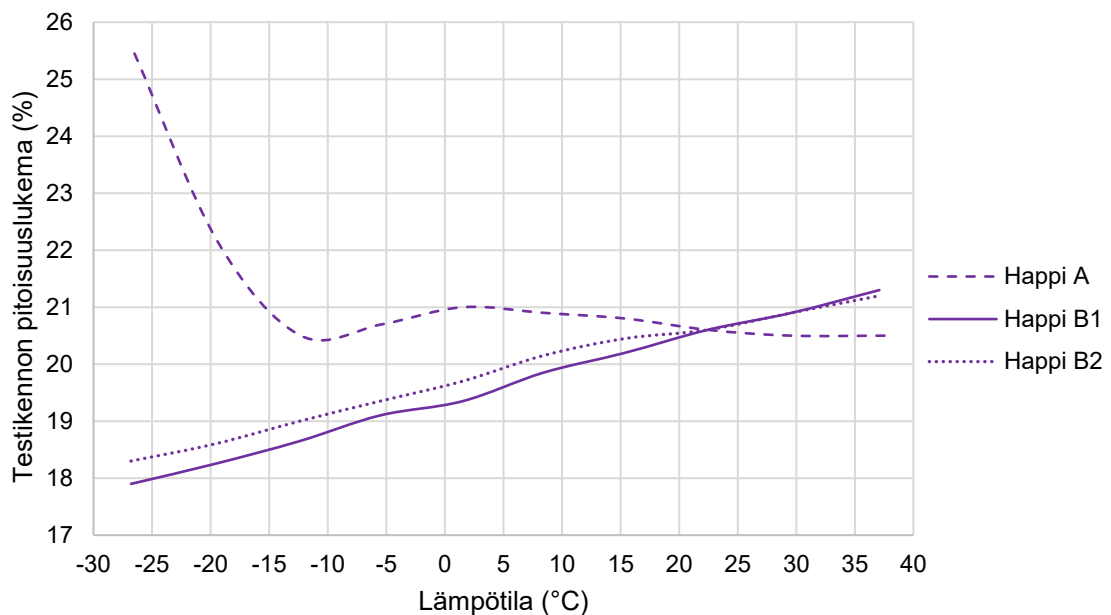
O<sub>2</sub>-A-tyyppin testikenttä palautuu ja stabiloituu 30 s:ssä riippumatta sähkökatkon pituudesta. O<sub>2</sub>-B-tyyppin sähkökatkosimulointien toistomittauksien palautumisaikoja tarkasteltaessa voidaan havaita, että palautumisaika lyhyestä sähkökatkosta on mittaelementistä riippumatta 1,5 min. Palautumisaika pitkän sähkökatkon jälkeen ilmoitetun virherajan sisään kuitenkin pitenee jokaisella toistolla, ja palautumisajoissa on myös eroa mittaelementtien välillä.

## 6.2.2 O<sub>2</sub>-testikentöjen virtasignaalin lämpötilariippuvuus

O<sub>2</sub>-testikentöjen virtasignaalin lämpötilariippuvuutta tutkittiin 10 lämpötilapisteessä. Jokaisen mittapisteen O<sub>2</sub>-pitoisuus on luettu ennen N<sub>2</sub>-kaasun syöttöä sillä ajanhetkellä, kun mittapisteen lämpötila on pysynyt stabiilina 30 min. Jokaiselle O<sub>2</sub>-testikentölle tehtiin 2 toistomittausta. Mittapisteen lämpötiloista ja pitoisuuslukemista laskettiin näistä toistoista keskiarvot kullekin testikentölle. Pitoisuuslukemien mittaustarkkuus oli 0,01 %-yksikköä. Mittapisteen lämpötilojen mittaustarkkuus oli 0,1 °C.

Keskiarvot on laskettu tarkoista arvoista, ja ne on esitetty kuvassa 11. O<sub>2</sub>-A-testikentön piirikortilla on toimeksiantajan O<sub>2</sub>-kentöissä käyttämä lämpötilakompensointi. O<sub>2</sub>-B-tyypin kentöille ei ollut mittaushetkellä saatavissa lämpötilakompensointia.

O<sub>2</sub>-A-testikentön mittaustulokset kuvassa 11 kertovat testikentön lämpötilariippuvuudesta, kun mittaelementin virtasignaalia on kompensoitu vallitsevan lämpötilan mukaan. O<sub>2</sub>-B-tyypin testikentöjen mittaustulokset taas kertovat mittaelementin lämpötilariippuvuudesta.



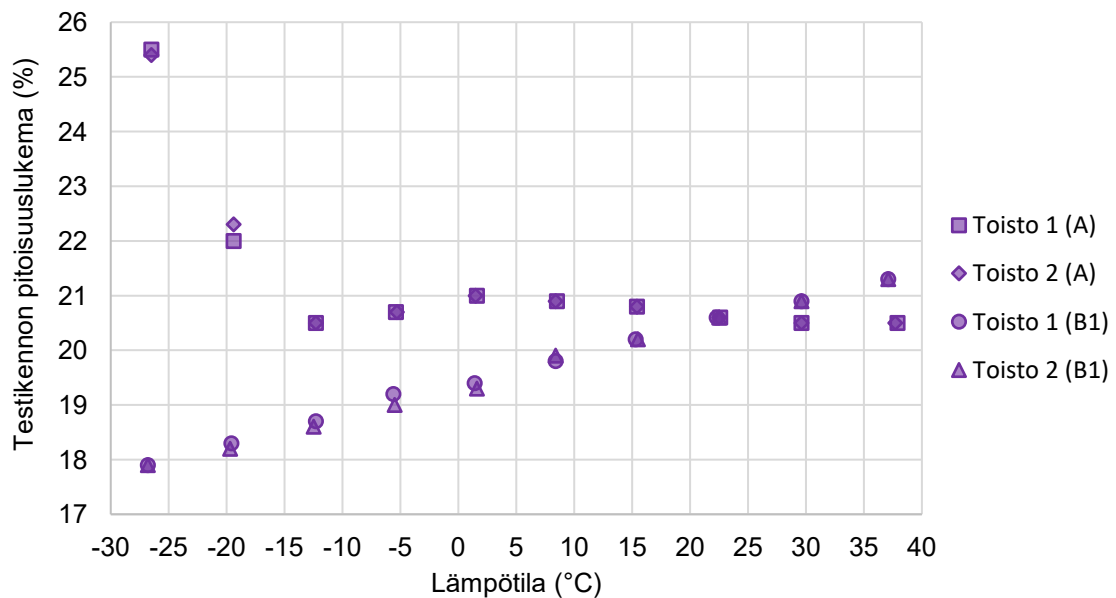
**Kuva 11.** O<sub>2</sub>-testikentöjen ilmoittama O<sub>2</sub>-pitoisuuslukema (%) lämpötilan (°C) funktiona. O<sub>2</sub>-A-testikentön piirikortilla on lämpötilakompensointi. O<sub>2</sub>-B-tyypin testikentöillä ei ole lämpötilakompensointia.

O<sub>2</sub>-B-tyypin testikentöjen mittaustuloksista (Kuva 11) nähdään, että kummankin mittaelementin virtasignaalin lämpötilariippuvuus on melko lineaarinen. Riippuvuudessa on kuitenkin pieni mittaelementtikohmainen ero, sillä O<sub>2</sub>-B1-testikentön pitoisuuslukeman muutos lämpötila-alueella on noin 0,5 %-yksikköä suurempi kuin O<sub>2</sub>-B2-testikentön

muutos. Lämpötilakompensoinnin ja mittaelementtien lämpötilariippuvuuden yhteensovittuvuutta ei voida tässä tapauksessa arvioida.

Kuvasta 11 nähdään myös, että lämpötilakompensointi ja O<sub>2</sub>-A-mittaelementti eivät toimi hyvin yhdessä. Välillä –15–40 °C testikennon pitoisuuslukema pysyy riittävän luotettavana eli alle 0,5 %-yksikön sisällä huoneenlämpötilassa mitatusta arvosta, joka on noin 20,6 %. Kylmemmissä lämpötiloissa virtasignaalia kompensoidaan kuitenkin liikaa, ja pitoisuuslukema nousee selvästi. Pelkkää O<sub>2</sub>-A-mittaelementin lämpötilariippuvuuden lineaarisuutta ei voida arvioida virtasignaalin kompensoinnin takia.

Kuvassa 12 on esitetty O<sub>2</sub>-A- ja O<sub>2</sub>-B1-testikenttien lämpötilasimulointien tarkat mittaustulokset kahdesta toistomittauksesta. Liitteessä B on esitetty kuvaa 12 vastaavat mittaustulokset testikennolle O<sub>2</sub>-B2.



**Kuva 12.** O<sub>2</sub>-A- ja O<sub>2</sub>-B1-testikenttien kahden toistomittauksen pitoisuuslukemat (%) eri lämpötiloissa (°C).

Kuvan 12 ja liitteen B perusteella nähdään, että kaikkien testikenttien toistettavuus on melko hyvä. Mittaelementtien toistettavuus kuvaa sitä, kuinka paljon mittaelementin lähettämä virtasignaali vaihtelee, kun mittaus toistetaan lyhyellä aikavälillä uudelleen samoissa mittausolosuhteissa [34,65].

O<sub>2</sub>-A-testikenttien kahden toistomittauksen mittapisteistä vain –27 °C:n ja –20 °C:n lukemat eroavat toisistaan. Muiden pisteiden pitoisuuslukemat ovat 0,1 %-yksikön tarkkuudella samat. O<sub>2</sub>-B1-testikenttien toistomittauksien mittapisteistä toisistaan eroavia ovat lukemat –20 °C:sta 2 °C:een. O<sub>2</sub>-B2-testikenttien mittapisteistä (Liite B) 3 eroaa toisistaan.

### 6.2.3 O<sub>2</sub>-testikentöjen vaste- ja palautumisajat

Jokaisessa lämpötilapisteessä määritettiin myös testikentöjen vaste- ja palautumisajat. Vasteajalla tarkoitetaan tässä yhteydessä T90-arvoa eli sitä aikaa, jossa testikentön pitoisuuslukema saavuttaa 90 % stabiloituneesta lukemasta, joka on luettu sillä ajanhetkellä, kun mittapisteen lämpötila on ollut stabiili 30 min. Palautumisaika on taas R10-arvo, eli se aika, jossa testikentön pitoisuuslukemalukema laskee arvoon, joka on 10 % stabiloituneesta lukemasta.

Vasteaika on laskettu siitä ajanhetkestä lähtien, kun testikentön pitoisuuslukemassa nähtiin etävalvontalaitteistolla muutos sen jälkeen, kun N<sub>2</sub>-kaasun syöttö lopetettiin. Palautumisaika on laskettu siitä ajanhetkestä lähtien, kun pitoisuuslukemassa nähtiin muutos N<sub>2</sub>-kaasun syötön aloittamisen jälkeen.

Taulukkoon 5 on koottu O<sub>2</sub>-testikentöjen vaste- ja palautumisaikojen keskiarvot kahdesta toistomittauksesta. Tarkat ajat on liitteessä C. Vaste- ja palautumisajat on mitattu 5 s tarkkuudella, ja keskiarvo on pyöristetty vastaavasti 5 s tarkkuuteen. Ajat erosivat eri toistoissa enimmillään 10 s. Mittapisteen lämpötilat eri toistoissa olivat 1 °C sisällä toisistaan, ja taulukossa on ilmoitettu lämpötilan keskiarvo pyöristettynä kokonaislukuun.

Taulukko 5. O<sub>2</sub>-testikentöjen vaste- ja palautumisajat (s) eri lämpötiloissa (°C).

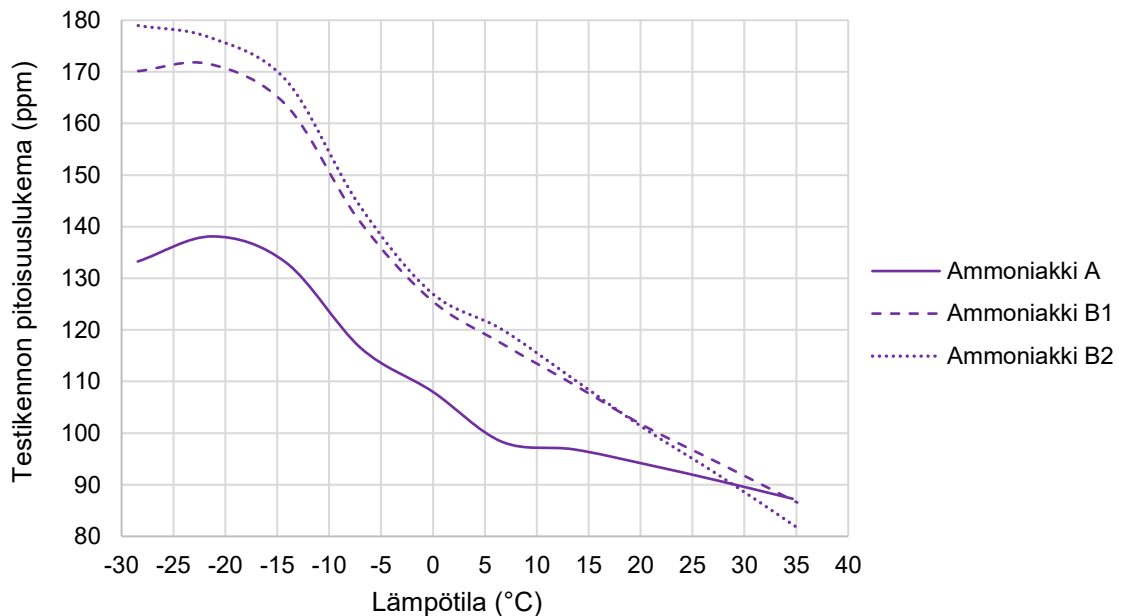
T (°C)	Vasteaika T90 (s)			Palautumisaika R10 (s)		
	O <sub>2</sub> -A	O <sub>2</sub> -B1	O <sub>2</sub> -B2	O <sub>2</sub> -A	O <sub>2</sub> -B1	O <sub>2</sub> -B2
-27	65	25	25	50	25	20
-20	40	25	25	35	25	25
-12	30	20	25	25	25	25
-6	25	20	25	20	20	25
2	25	20	25	20	20	25
8	20	20	20	15	20	20
15	20	20	25	15	20	20
22	15	20	25	15	20	20
30	15	20	20	15	20	20
37	15	20	20	10	20	20

Mittaustuloksista havaitaan, että O<sub>2</sub>-B-tyyppien testikentöjen vaste- ja palautumisajat eivät riipu havaittavasti lämpötilasta. O<sub>2</sub>-A-tyyppien testikentön kohdalla taas huomataan selvä lämpötilariippuvuus sekä vaste- että palautumisajassa. Molemmat kasvavat lämpötilan laskiessa.

## 6.2.4 NH<sub>3</sub>-testikentöjen virtasignaalin lämpötilariippuvuus

NH<sub>3</sub>-testikentöjen virtasignaalin lämpötilariippuvuutta tutkittiin myös 10 lämpötilapisteessä. Mittapisteiden pitoisuuslukeman arvo on luettu sillä ajanhetkellä, kun 100 ppm NH<sub>3</sub>-kaasua on syötetty mittaelementille 5 min. Pitoisuuslukemien mittaustarkkuus oli 0,01 ppm. Mittapisteiden lämpötilojen mittaustarkkuus oli 0,1 °C.

Jokaiselle NH<sub>3</sub>-testikentölle tehtiin 2 toistomittaus. Mittapisteiden lämpötiloista ja pitoisuuslukemista laskettiin näistä toistoista keskiarvot kullekin testikentölle. Keskiarvot on laskettu tarkoista arvoista, ja ne on esitetty kuvassa 13. Jokaisen testikentön piirikortilla käytettiin toimeksiantajan lämpötilakompensointia, eli mittaustulokset kertovat testikentöjen lämpötilariippuvuudesta sen jälkeen, kun virtasignaalia on kompensoitu vallitsevan lämpötilan mukaan.



**Kuva 13.** NH<sub>3</sub>-testikentöjen ilmoittamat NH<sub>3</sub>-pitoisuuslukemat (ppm) lämpötilan (°C) funktiona. Kaikissa testikentöissä on käytössä lämpötilakompensointi. Mittaelementeille syötetyn NH<sub>3</sub>-kaasun pitoisuus oli 100 ppm.

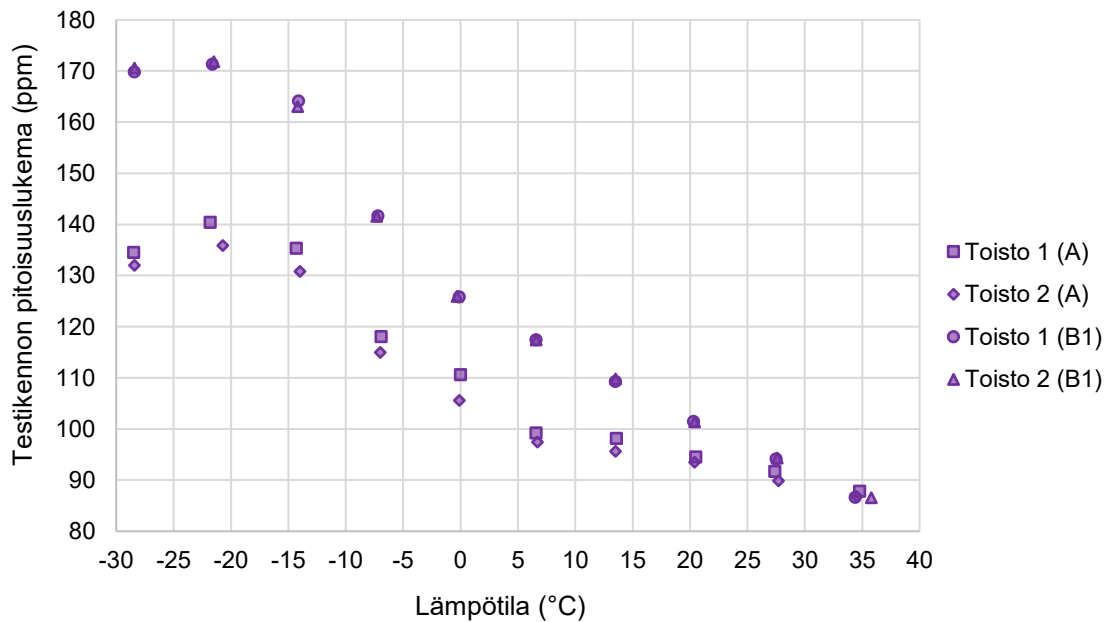
Kuvan 13 mittaustuloksista nähdään, että lämpötilakompensointi on kummallekin mittaelementtityypille epäsopeva. Kaikkien NH<sub>3</sub>-testikentöjen ilmoittama pitoisuuslukema kasvaa lämpötilan laskiessa. Mittaustulosten perusteella NH<sub>3</sub>-A-testikentön lukema on lähimpänä todellista lämpötilassa 5 °C, ja NH<sub>3</sub>-B-tyyppin lukema lämpötilassa 22 °C.

Koska käytetty lämpötilakompensointi ja piirikortti on jokaiselle testikentölle samanlainen, voidaan mittaelementtien lämpötilariippuvuutta arvioida. Riippuvuudessa on eroa mittaelementtien tyyppin lisäksi myös saman tyyppin sisällä, eri mittaelementtien kohdalla.



NH<sub>3</sub>-A-testikennon pitoisuuslukema on suurimmillaan noin 138 ppm (lämpötilassa –22 °C), kun taas NH<sub>3</sub>-B-tyyppin pitoisuuslukema nousee –28 °C:ssa mittaelementin mukaan noin 170–180 ppm saakka. Pitoisuuslukeman matalin arvo 35 °C:ssa on jokaisella mittaelementillä välillä 80–90 ppm.

Kuvassa 14 on esitetty NH<sub>3</sub>-A- ja NH<sub>3</sub>-B1-testikenttien lämpötilasimulointien tarkat mittaustulokset kahdesta toistomittauksesta. Liitteessä B on esitetty kuvaa 14 vastaavat mittaustulokset testikennolle NH<sub>3</sub>-B2.



**Kuva 14.** NH<sub>3</sub>-A- ja NH<sub>3</sub>-B1-testikenttien kahden toistomittauksen pitoisuuslukemat (ppm) eri lämpötiloissa (°C). Testikenttien on käytössä lämpötilakompensointi. Mitta-  
elementeille syötetyn NH<sub>3</sub>-kaasun pitoisuus oli 100 ppm.

Kuvasta 14 havaitaan, että NH<sub>3</sub>-B-tyyppin testikenttien toistettavuus on kahden toistomittausserian perusteella parempi kuin NH<sub>3</sub>-A-tyyppin toistettavuus. B-tyyppin toistomittauksissa mittapisteiden pitoisuuslukemat ovat 1 ppm sisällä toisistaan. Viimeisen mittapisteen lämpötilan arvot eri toistoissa eroavat noin 0,5 °C:lla toisistaan, minkä vuoksi mittapisteet eivät kuvassa 14 ole päällekkäin. NH<sub>3</sub>-A-testikenttien mittapisteistä vain lämpötilan 21 °C pitoisuuslukema eri toistoissa on 1 ppm:n sisällä toisistaan.

NH<sub>3</sub>-B-tyyppin lämpötilasimulointien yhteydessä havaittiin myös, että testikenttien taustasignaali nousivat, kun lämpötila asetettiin matalaksi. B1 taustasignaali oli –28,5 °C:ssa noin 9 ppm, ja B2 taustasignaali noin 14 ppm. Lämpötilan noustessa taustasignaalin arvot pienenevät, ja 20,5 °C:ssa kumpikin oli noin 0 ppm. NH<sub>3</sub>-A-testikenttien taustasignaali ei muuttanut havaittavasti lämpötilan funktiona.

### 6.2.5 NH<sub>3</sub>-testikenttien vaste- ja palautumisajat

NH<sub>3</sub>-testikenttien vaste- ja palautumisaikojen laskemisessa huomioitiin taustasignaalin muutos lämpötilan funktiona. Vasteaika T90 vastaava pitoisuuslukeman arvo määritettiin kaavan (26) mukaan:

$$T90\text{-signaali} = \text{taustasignaali} + 0,9 \times (\text{aluesignaali} - \text{taustasignaali}) \quad (26)$$

Palautumisaikaa R10 vastaava pitoisuuslukema määritettiin kaavan (27) mukaan:

$$R10\text{-signaali} = \text{taustasignaali} + 0,1 \times (\text{aluesignaali} - \text{taustasignaali}) \quad (27)$$

Taustasignaali luettiin sillä ajanhetkellä, kun mittapisteen lämpötila oli ollut stabiili 30 min, ja vastesignaali luettiin 5 min kaasun syötön jälkeen. Vasteaika laskettiin siitä ajanhetkestä, kun testikentän pitoisuuslukemassa nähtiin muutos kaasun syötön aloittamisen jälkeen ja palautumisaika siitä ajanhetkestä, kun pitoisuuslukemassa nähtiin muutos kaasun syötön lopettamisen jälkeen.

Liitteessä C on esitetty jokaisen NH<sub>3</sub>-testikentän vaste- ja palautumisajat kussakin lämpötilassa. Mittapisteiden lämpötilat eri toistoissa olivat 1,0 °C sisällä toisistaan, ja taulukossa 6 on ilmoitettu lämpötilan keskiarvo pyöristettynä kokonaislukuun. Vaste- ja palautumisaikojen mittaustarkkuus oli 5 s. Eri toistomittauksissa ajat erosivat enimmillään 40 s. Määritetyt vaste- ja palautumisajat eivät siis ole tarkkoja.

Taulukko 6. NH<sub>3</sub>-testikenttien vaste- ja palautumisajat (s) eri lämpötiloissa (°C).

T(°C)	Vasteaika T90 (s)			Palautumisaika R10 (s)		
	NH <sub>3</sub> -A	NH <sub>3</sub> -B1	NH <sub>3</sub> -B2	NH <sub>3</sub> -A	NH <sub>3</sub> -B1	NH <sub>3</sub> -B2
-29	180	195	180	115	250	225
-21	145	160	145	140	180	165
-14	135	135	115	120	150	120
-7	120	110	90	90	95	85
0	105	80	65	100	80	65
7	95	65	50	50	55	50
14	90	50	40	55	50	40
21	80	40	30	60	40	30
28	70	30	30	55	30	45
35	75	30	20	60	30	20

Koska  $\text{NH}_3$ -testikenttien aluesignaalia mitattiin vain 5 min ajan kussakin mittauspisteessä, ei lukema ehtinyt stabiloitua. Tämän takia T90- ja R10-ajat ovat suuntaa antavia etenkin matalissa lämpötiloissa. Vaste- ja palautumisaikoista voidaan nähdä, että ne pitenevät lämpötilan laskiessa kaikkien testikenttien tapauksessa. B-tyyppien mittaelementtien vaste- ja palautumisaikojen lämpötilariippuvuus on suurempi kuin A-tyypillä.

### 6.3 Mittausten virhelähteet

Mittauksiin ja mittaustulosten tarkkuuteen vaikuttavia mahdollisia virhelähteitä on useita. Merkittävin mittausten luotettavuuteen vaikuttava virhelähde on pieni otanta.  $\text{O}_2$ -A- ja  $\text{NH}_3$ -A-tyypin mittaelementtejä oli kumpaakin 1 kpl ja kumpaakin B-tyyppiä 2 kpl. Lisäksi toistomittauksia tehtiin kullekin testikentälle sähkökatkosimulointeja varten vain 3 kpl ja lämpötilasimulointeja varten vain 2 kpl.

Kalibrointitarkkuus vaikuttaa mittausten oikeellisuuteen. Nollakalibroinnin voidaan olettaa olevan tarkka kaikkien testikenttien kohdalla. Aluekalibroinnin tarkkuus taas ei ole kvantitatiivisiin mittauksiin riittävän hyvä.  $\text{O}_2$ -testikenttien kohdalla aluekalibrointi suoritettiin huoneilmassa, jonka tarkka koostumus ei ole tiedossa.  $\text{NH}_3$ -testikentät taas kalibroitiin sertifioidulla  $\text{NH}_3$ -kaasulla, mutta mittaelementtien virtasignaalit eivät ehtineet stabiloitua aluekalibroinnin aikana.

Toimeksiantajan kalibrointikäytännön mukaan aluekalibrointikaasua syötetään mittaelementille noin 2 min, jonka jälkeen aluekalibrointi suoritetaan. Lämpötilasimulointien yhteydessä havaittiin, että  $\text{NH}_3$ -A-testikentän virtasignaali ei stabiloitunut 5 min kaasun syötön aikana täysin edes  $+35\text{ °C}$ :ssa, vaan lukema kasvoi jatkuvasti. Toisaalta taas  $\text{NH}_3$ -B-testikenttien virtasignaali alkoi laskea  $21\text{ °C}$ :ssa noin 2 min kaasun syötön jälkeen, kun se oli ensin saavuttanut maksiminsa. Pitoisuuslukeman hidas stabiloituminen vaikuttaa kalibrointitarkkuuteen.

Mittausmenetelmistä aiheutuvat virhelähteet liittyvät mittaolosuhteisiin etenkin lämpötilasimuloinneissa. Sääkaapin lämpötilaa muutettiin noin 1 h välein. Mittaelementtien virtasignaali saattaa reagoida nopeaan lämpötilan ja suhteellisen ilmankosteuden muutokseen, eikä signaali välttämättä ehdi stabiloitua tunnin aikana. Lisäksi sääkaapin oven avaaminen sovittimen asettamista ja irrottamista varten muutti olosuhteita hetkellisesti.

### 6.4 Mittaustulosten erojen pohdinta

Eri kennotyyppien välisessä toiminnassa nähdään mittaustulosten perusteella eroja. Syyt selittyvät osittain eroilla mittaelementtien toimintaperiaatteissa, mutta myös käytetty piirikortti ja sen asetukset voivat aiheuttaa eroja mittaustuloksiin eri kennotyyppien välillä.

### 6.4.1 O<sub>2</sub>-testikenttien mittaustulosten pohdinta

Sähkökatkosimulointien tuloksista huomataan, että etujännitteen vaativien eli voltammetristen O<sub>2</sub>-mittaelementtien (tyyppi O<sub>2</sub>-B) maksimisignaali nousee virran kytkemisen jälkeen hetkellisesti melko paljon. Galvanometrisen mittaelementin (tyyppi O<sub>2</sub>-A) virtasignaali ei muodosta yhtä selkeää virtapiikkiä. Tämän voidaan olettaa johtuvan kennotyyppien mittaustekniikoiden eroista. Kun kennotyypistä O<sub>2</sub>-B kytketään virta pois, ei mittaelementtiin diffundoituva happi reagoi, vaan kertyy mittaelementin sisälle. Tällöin virran takaisinkytkemisen jälkeen kennon virtasignaali nousee hetkellisesti korkeaksi, koska mittaelementtiin kertynyt happi reagoi. Joidenkin perinteisten O<sub>2</sub>-mittaelementtien tilalle kehitettyjen kenttien vaatima stabiloitumisaika käyttöönoton jälkeen on nostettu esille myös muun muassa Willett'n artikkelissa [24].

Kuten luvussa 2 todettiin, galvanometriaan perustuva mittaus ei vaadi etujännitettä. O<sub>2</sub>-A-tyypin mittaelementissä sisälle diffundoituva happi reagoi spontaanisti ilman etujännitettä, jolloin virran kytkeminen ei aiheuta merkittävää piikkiä kennon virtasignaalin. Sähkökatkosimulointien perusteella O<sub>2</sub>-A-tyyppi on parempi kuin O<sub>2</sub>-B. A-tyyppi ei aiheuta virtapiikkiä pitkänkään sähkökatkon jälkeen, ja sen lukema stabiloituu alle 1 minuutissa.

Toistettavuus liittyy läheisesti herkyyteen, sillä mitä herkempi mittaelementti on, sitä parempi toistettavuus sillä yleensä on. Muita toistettavuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi mittauslämpötila ja kaasun virtausnopeus. [65] O<sub>2</sub>-mittaelementtien herkkyyksissä ei ollut eroja. Mittauslämpötilan tarkkuus kussakin mittapisteessä oli 1 °C. Kaasun virtausnopeus oli vakio, 0,5 l/min. Tyypillisesti mittaelementtien herkkyys kasvaa lämpötilan funktiona [40]. Mittaustulosten perusteella toistettavuus on parempi korkeammassa lämpötiloissa (Kuva 12), eli herkkyys kasvaa lämpötilan funktiona. Hitchman *et al.* julkaisussa [13] tutkittiin CO- ja H<sub>2</sub>S-mittaelementtien virtasignaalin muodostumisen lämpötilariippuvuutta, ja myös siinä todettiin, että tiettyyn pisteeseen saakka virtasignaali kasvoi lämpötilan noustessa.

Myös toistettavuuden perusteella O<sub>2</sub>-A-tyyppi on parempi kuin O<sub>2</sub>-B. Tarkkoihin toistettavuudesta kertoviin mittaustuloksiin vaadittaisiin kuitenkin lisää toistomittauksia sekä laajempi otanta. Jos huomioidaan kalibrointitarkkuus sekä muut mittaustarkkuuteen vaikuttavat virhelähteet, eri kennotyyppien toistettavuuden keskinäistä tarkkuutta voi arvioida.

Luvussa 5.1 todettiin, että mittaelementtien vasteaikojen tulisi etenkin henkilöturvallisuutta valvovissa käyttökohteissa olla korkeintaan muutamia sekunteja. Mittaelementin

vasteaikaan vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa diffuusionopeus, kaasun virtausnopeus sekä virtapiirin vastuksen suuruus. Vasteaikojen muuttuminen eri lämpötiloissa O<sub>2</sub>-A-tyyppin testikennossa voidaan olettaa johtuvan diffuusionopeuden muutoksista, koska virtapiirin vastusta tai kaasun virtausnopeutta ei muutettu. Diffuusionopeuteen vaikuttaa etenkin vallitseva lämpötila, mikä vahvistaa oletuksen. O<sub>2</sub>-B-tyyppin testikenttien vaste- ja palautumisajoissa ei havaita selvää eroa eri mittapisteissä, mikä tarkoittaa sitä, että vaste- ja palautumisaikoihin vaikuttavat tekijät eivät havaittavasti muutu lämpötilan funktiona tässä mittaelementtityypissä.

Mittausten perusteella ei voida kuitenkaan sanoa, mistä ero vaste- ja palautumisajoissa esimerkiksi lähellä huoneenlämpötilaa johtuu, koska O<sub>2</sub>-A- ja O<sub>2</sub>-B-tyyppin testikentissä on mittaelementtien lisäksi eroa myös elektroniikassa. O<sub>2</sub>-A-testikenttien vasteaika vaikuttaa esimerkiksi korkeissa lämpötiloissa lyhyemmältä, mutta se voi johtua mittaelementin lisäksi myös erosta virtapiirin vastuksen suuruudessa, sillä virtapiirin resistanssin on todettu vaikuttavan vasteaikaan esimerkiksi Warburton *et al.* tutkimuksessa [41]. Vaste- ja palautumisaikojen perusteella O<sub>2</sub>-B-tyyppi on siis parempi kuin O<sub>2</sub>-A.

## 6.4.2 NH<sub>3</sub>-testikenttien mittaustulosten pohdinta

NH<sub>3</sub>-testikenttien oli kalibroitu mitta-alueelle 0–500 ppm, ja mittauksissa käytettiin kaasua, jonka NH<sub>3</sub>-pitoisuus oli 100 ppm. NH<sub>3</sub>-A-testikenttien kohdalla kuitenkin havaittiin, että se ei ilmoittanut kalibroitilämpötilassa pitoisuudeksi 100 ppm, vaan noin 93 ppm. Ero voi johtua joko kalibroitarkkuudesta tai siitä, että NH<sub>3</sub>-A-mittaelementin herkkyys eri pitoisuuksissa ei ole vakio. Luvussa 3.3 todettiin, että mittaelementille ilmoitettu mitta-alue perustuu tyypillisesti vasteen ja pitoisuuden lineaariseen riippuvuuteen, mutta mitta-alueen alussa ja lopussa lineaarisen sovituksen korrelaatio voi erota jokin verran hyväksytystä. A-tyyppin mittaelementin nimellismitta-alueeksi oli ilmoitettu 0–1000 ppm, eli 100 ppm on 10 % mitta-alueesta. Edellä esitetty havainto voi siis johtua tästä.

NH<sub>3</sub>-B-tyyppin mittaelementtien virtasignaalin lämpötilariippuvuuden voidaan olettaa olevan pienempi kuin NH<sub>3</sub>-A-tyyppillä, koska B-tyyppin signaalin muutos lämpötila-alueella on kompensoinnin jälkeen suurempi kuin A-tyyppin. Päätelmän taustalla on oletus siitä, että mittaelementtien virtasignaali käyttäytyy sähkökemiallisille mittaelementeille tyypillisesti. Yleensä virtasignaalin lämpötilariippuvuus näkyy signaalin pienenemisenä lämpötilan laskiessa ja signaalin kasvuna lämpötilan noustessa [40]. Esimerkiksi Hitchman *et al.* tutkimuksesta [13] on saatu vastaavia tuloksia.

Eri mittaelementtityyppien lämpötilariippuvuudet voivat vaihdella, kuten aiemmin luvussa 5.2.2 todettiin. Esimerkiksi Hitchman *et al.* tutkimuksessa [13] CO-mittaelementin virta-signaali riippui lämpötilasta suhteessa  $T^{2,8}$  ja  $H_2S$ -mittaelementin suhteessa  $T^{0,8}$ . Tässä työssä molempien  $NH_3$ -testikennotyyppien kohdalla lämpötilakompensointi on epäso-piva, ja sitä tulisi muuttaa. Koska  $NH_3$ -B-tyyppin lämpötilariippuvuus on pienempi, on sen herkkyys myös matalammissa lämpötiloissa parempi. B-tyyppin herkkyys on myös taulu-kon 6 perusteella parempi kuin A-tyyppin. Edellä mainitut seikat selittävät sen, miksi  $NH_3$ -B-tyyppin toistettavuus on parempi kuin  $NH_3$ -A-tyyppin, sillä suurempi herkkyys paran-taa yleensä toistettavuutta [65]. Siksi  $NH_3$ -B-tyyppi on parempi vaihtoehto kuin  $NH_3$ -A-tyyppi.

Kuten Masson *et al.* toteavat julkaisussaan [40], sähkökemiallisilla mittaelementeillä yleensä on aina pieni nollasta eroava taustasignaali. Taustasignaalia aiheuttavia tekijöitä ei yleensä tunneta tarkasti, minkä vuoksi signaalin suuruus tulisi määrittää aina empiiri-sesti. [40] Esimerkiksi interferenssikaasujen läsnäolo tulisi aina huomioida mittaustulos-ten tulkinnassa, kuten aiemmin luvussa 5.2.1 todettiin. Mittaustulosten, mittaelementeille ilmoitettujen ristiherkkyysien ja laboratorio-olosuhteiden perusteella voidaan kuitenkin olettaa, että taustasignaaliin muutokset eivät todennäköisesti johdu interferenssikaasu-jen aiheuttamasta ristiherkkydestä. Todennäköisempää on, että B-tyyppin  $NH_3$ -testiken-nojen taustasignaalin muutos eri lämpötiloissa johtuu lämpötilan ja mahdollisesti suhteel-lisen ilmankosteuden muutoksesta, kuten Peng *et al.* tutkimusta käsittelevässä artikke-lissa [73] on todettu.

Lämpötilan laskiessa suhteellinen ilmankosteus kasvaa, jos ilman sisältämä vesimäärä ei muutu [96]. B-tyyppin testikennojen taustasignaalin nousu matalissa lämpötiloissa voi siis johtua suhteellisen ilmankosteuden äkillisestä kasvusta. Taustasignaalin ja lämpöti-lan sekä ilmankosteuden välistä riippuvuutta olisi aiheellista jatkotutkia, jotta aiheesta saataisiin laajempia ja luotettavampia tuloksia. Jatkotutkimuksen avulla voidaan selvittää palautuuko taustasignaalin arvo nolnaan, kun lämpötila ja siten suhteellinen ilmankosteus pysyvät muuttumattomina pidempään.

Myöskään vaste- ja palautumisaikojen mittausten perusteella ei voida yksiselitteisesti sanoa, kumpi mittaelementtityyppi on parempi. Sekä  $NH_3$ -A-, että  $NH_3$ -B-testikennojen vaste- ja palautumisajat muuttuivat lämpötilan funktiona. Tarkkojen aikojen määrittämi-seen vaadittaisiin pidempi kaasun syöttöaika etenkin matalissa lämpötiloissa ja lisää toistomittauksia.

## 7. HAPPI- JA AMMONIAKKIKENNOJEN VERTAILU

Mittauksiin valikoituneiden mittaelementtien väliseen vertailuun ja parhaan vaihtoehdon valintaan liittyy lämpötilariippuvuuden ja kompensaaation toimimisen, toistettavuuden sekä vaste- ja palautumisaikojen lisäksi muitakin näkökulmia. Parhaan mahdollisen mittaelementin valintaan vaikuttavia näkökulmia on pohdittu seuraavissa alaluvuissa tarkemmin.

### 7.1 Toiminta ja soveltuvuus eri käyttöolosuhteisiin

Sekä O<sub>2</sub>-A- että O<sub>2</sub>-B-tyyppin testikennot stabiloituivat lyhyen sähkökatkon jälkeen nopeasti, alle 2 minuutissa. Lyhyellä sähkökatkolla ei siis ole merkittävää vaikutusta kummankaan tyyppin toimintaan. Selkeämpi ero eri kennotyyppien toiminnassa nähdään pitkästä sähkökatkosta palautumisessa. O<sub>2</sub>-B-tyyppin mittaelementti saattaa aiheuttaa väärän hälytyksen korkeasta happipitoisuudesta vielä noin 10 minuuttia pitkän sähkökatkon jälkeen. Tämän jälkeen lukema on palautunut niin, ettei turhia hälytyksiä enää aiheudu, sillä yleinen O<sub>2</sub>-ilmaisimien ylähälytysraja on 23 % [97]. Stabiloituminen 0,2 %-yksikön sisään todellisesta lukemasta saattaa kestää jopa yli 30 min, eikä pitoisuuslukema ole luotettava ennen sitä.

Toimeksiantajan lämpötilakompensointia tulisi muuttaa jokaisen mittaelementtityypin kohdalla. O<sub>2</sub>-B-tyyppiltä kompensointi puuttuu tällä hetkellä kokonaan. O<sub>2</sub>-A-tyyppin pitoisuuslukema pysyy riittävän tarkkana, alle 0,5 %-yksikön sisällä kalibrointilämpötilan arvosta, noin -15 °C saakka. Suuremmalla mittaelementtien otannalla voidaan selvittää lämpötilariippuvuuden vaihtelu A-tyyppin sisällä, jolloin voidaan arvioida, kannattaako kompensointia muuttaa myös -15 °C:tta korkeammille lämpötiloille. Kompensoinnin muuttamisen tarpeellisuuteen vaikuttaa myös haluttu mittaustarkkuus. Esimerkiksi Mead *et al.* [43] ja Cross *et al.* [39] tutkimuksissa tarkoilla olosuhteiden kompensoinneilla markkinoilla olevia sähkökemiallisia mittaelementtejä on pystytty soveltamaan jopa ppb-pitoisuuksien mittaamiseen.

NH<sub>3</sub>-A-tyyppin pitoisuuslukema eroaa kalibrointilämpötilassa testikaasun ilmoitetusta pitoisuudesta noin 7 ppm. Kaasunilmaisimien tulisi tämän vuoksi kalibroida useammalla eri NH<sub>3</sub>-pitoisuudella, tai kaksipistekalibroinnin tapauksessa käyttää kalibrointiin ja mitta-

alueen valintaan sitä pitoisuutta, joka on mahdollisimman lähellä käyttöolosuhteiden oletettua  $\text{NH}_3$ -pitoisuutta.  $\text{NH}_3$ -B-tyyppi toimii tämän tutkimuksen perusteella kaksipistekalibroinnissa paremmin, ja soveltuu siten paremmin toimeksiantajalle.

Sekä  $\text{O}_2$ -B- että  $\text{NH}_3$ -B-tyyppien kahden mittaelementin otannan perusteella lämpötilariippuvuus vaihtelee myös tyyppien sisällä, eri mittaelementtien välillä. Mittaelementtikohdistusten erojen vuoksi jokaiselle mittaelementille tulisi tehdä oma lämpötilakompensointi, jos mittauksen oikeellisuuden halutaan olevan mahdollisimman hyvä. Jos kaasunvalvontaa ei käytetä kvantitatiivisiin määrittäksiin, riittää myös kennotyyppikohtainen lämpötilakompensointi. Jokaiselle kennotyypille tulisi kuitenkin määrittää oma kompensointi.

Mittauksen toistettavuuden perusteella molemmat  $\text{O}_2$ -mittaelementtityypit soveltuvat vaihteleviin lämpötiloihin. Vaste- ja palautumisaikojen perusteella  $\text{O}_2$ -B-tyyppi soveltuu kuitenkin paremmin etenkin kylmiin, alle  $-15\text{ °C}$ , lämpötiloihin. B-tyypille ilmoitettu lämpötila-alue (Taulukko 3) on myös  $5\text{ °C}$  laajempi kuin A-tyypin. A-tyypillä on 10 %-yksikköä laajempi suhteellisen ilmankosteuden alue, mutta sen merkitystä ei arvioida tässä tutkimuksessa.  $\text{CO}_2$ -kaasun aiheuttama ristiherkkyys  $\text{O}_2$ -A-tyypille ei myöskään ole tähän tutkimukseen vaikuttava tekijä, sillä ristiherkkyys on ilmoitettu 5 %  $\text{CO}_2$ -pitoisuudelle.

$\text{NH}_3$ -mittaelementtien toistettavuuden ja lämpötilariippuvuuden perusteella B-tyyppi soveltuu paremmin vaihteleviin lämpötiloihin. Taulukon 6 mukaan A-tyypin palautumisaika on matalissa lämpötiloissa parempi. Yli  $0\text{ °C}$  lämpötiloissa B-tyypin vaste- ja palautumisaikat ovat kuitenkin parempia kuin A-tyypillä. Myös vaste- ja palautumisaikojen perusteella  $\text{NH}_3$ -B-tyyppi soveltuu siis paremmin vaihteleviin lämpötiloihin.

$\text{NH}_3$ -A-tyypin lämpötila-alue on  $10\text{ °C}$  laajempi kuin  $\text{NH}_3$ -B-tyypin. Jos kaasunilmaisimen käyttökohteessa on odotettavissa yli  $40\text{ °C}$  lämpötilaa, soveltuu A-tyyppi siis paremmin. Taulukossa 3 B-tyypille on myös ilmoitettu enemmän ristiherkkyksiä aiheuttavia interferenssikaasuja, joiden läsnäolo käyttöympäristössä tulee huomioida.

## 7.2 Materiaalivalinnat, käyttöikä ja kustannukset

Eri  $\text{O}_2$ -mittaelementtien vertailu ympäristövaikutusten perusteella painottuu materiaaleihin ja käyttöikään.  $\text{O}_2$ -A-kenno on perinteinen hapen mittaukseen käytetty galvaaninen mittaelementti, joka sisältää lyijyä. B-tyyppi taas ei sisällä lyijyä, ja täyttää RoHS II -direktiivin vaatimukset. B-tyypin käyttöikäksi on myös ilmoitettu 5 vuotta, kun taas A-tyypin käyttöikä on 2 vuotta. Galvaanisessa mittaelementissä vastaelektrodin lyijy kuluu hapettuessaan, mikä lyhentää käyttöikää [24]. Käyttöikä on kuitenkin ilmoitettu A-tyypille käyt-



töympäristössä, jossa happipitoisuus on 20,9 %, eli tyypillisissä käyttöolosuhteissa mit-taelementin voidaan olettaa toimivan 2 vuotta. Kennojen materiaaleja ja käyttöikää ver-rattaessa O<sub>2</sub>-B-tyyppi on siis parempi kuin O<sub>2</sub>-A-tyyppi.

NH<sub>3</sub>-mittaelementtien materiaaleista ei ole saatavissa tarkkaa tietoa, joten ympäristö-kuormituksen vertailu perustuu tässä tapauksessa käyttöikään. Sekä NH<sub>3</sub>-A- että NH<sub>3</sub>-B-tyyppin mittaelementtien käyttöikäksi ilmoitettiin 2 vuotta raittiissa ilmassa. B-tyyppin sähkökemiallisiin reaktioihin osallistuvat materiaalit eivät kuitenkaan kulu ammoniakial-tistuksessa toisin kuin A-tyyppin materiaalit, minkä ansiosta B-tyyppi sietää enemmän am-moniakkia kuin A-tyyppi.

Jos NH<sub>3</sub>-kaasunilmaisimen käyttöympäristössä esiintyy ammoniakkia usein, tiedetään A-tyyppin mittaelementin käyttöiän olevan lyhyempi. Tämän taustalla voi esimerkiksi olla patentissa US5234567 [36] mainittu mittaustekniikka, jossa ammoniakin mittaus perus-tuu lisäaineen (I<sub>2</sub>) reaktioon. Käyttöympäristön NH<sub>3</sub>-pitoisuus siis vaikuttaa näiden säh-kökemiallisten kaasunilmaisimien käyttöikään ja siten ympäristökuormitukseen. Jos NH<sub>3</sub>-pitoisuutta valvotaan vuotojen varalta, voidaan käyttöiän perusteella valita kumpi tahansa mittaelementtityyppi. Jos ammoniakkia on käyttöympäristössä jatkuvasti, on B-tyyppi parempi vaihtoehto sen toimintaperiaatteen vuoksi.

Mittaelementtien aiheuttamiin ympäristövaikutuksiin vaikuttaa myös sen asianmukainen loppusijoitus käytön jälkeen. Lisäksi kattavampaa elinkaariarviointia varten tulisi huomi-oida mittaelementtien valmistuksen ja kuljetuksen ympäristövaikutukset.

Kaasunmittausteknologian kehitys ja yhä paremmat mittaustekniikat nostavat laitteiden hintaa. Hintaan vaikuttavia ominaisuuksia ovat esimerkiksi parantunut selektiivisyys ana-lyyttiä kohtaan, luotettavuus ja herkkyys. [5] Uusien eli B-tyyppin mittaelementtien hinnat ovatkin suurempia kuin A-tyyppien hinnat.

Luvussa 3.3.2 todettiin, että muun muassa mittaelementin ikääntyminen eli stabiilisuu-den heikkeneminen vaikuttaa mittaelementin huoltotarpeeseen. Luvussa 5.2 stabiilisuus ja sitä kautta mittaelementin ikääntyminen yhdistettiin herkkyyteen. O<sub>2</sub>-A-mittaelementin valmistaja on ilmoittanut ikääntymisestä johtuvan virtasignaalin muutoksen olevan alle 4 % vuodessa. O<sub>2</sub>-B-mittaelementille vastaavasti on ilmoitettu alle 5 %. NH<sub>3</sub>-A-mittaele-mentin virtasignaalin muutoksen on ilmoitettu olevan alle 20 % vuodessa. NH<sub>3</sub>-B-typille muutoksen on ilmoitettu olevan alle 24 % vuodessa. Tämän perusteella huoltokalibroin-tien tarpeessa ei ole merkittävää eroa saman kaasun eri mittaelementtityyppien välillä. Huoltokustannusten ei siis oleteta eroavan merkittävästi eri mittaelementtien välillä.

### 7.3 Yhteenveto mittaelementtien vertailusta

Luvussa 4.1 todettiin, että uusilta O<sub>2</sub>-mittaelementeiltä toivotaan lyijyttömyyttä, pidempää käyttöikää, edullisuutta, luotettavuutta, laajempia käyttöolosuhteita ja huoltotarpeen vähentymistä. O<sub>2</sub>-B-tyyppi täyttää näistä vaatimuksista A-tyyppiin verrattuna paremmin lyijyttömyyden, pidemmän käyttöiän sekä laajemmat käyttöolosuhteet. Galvaanisen O<sub>2</sub>-A-mittaelementin etuja ovat kuitenkin edullisuus sekä voltammetriseen kennoon verrattuna pienempi energiankulutus.

Luvussa 4.2 mainittuja NH<sub>3</sub>-mittaelementtien kehitystyön painopisteitä ovat herkkyuden, selektiivisyyden, stabiilisuuden ja toistettavuuden parantaminen sekä käyttöolosuhteiden laajentaminen. NH<sub>3</sub>-B tyyppin herkkyys ja toistettavuus ovat A-tyyppiä parempia, mutta selektiivisyys on huonompi ja käyttöolosuhteet lämpötilan osalta 10 °C suppeammat. Hinnan ei myöskään haluta nousevan, mutta B-tyyppi on tällä hetkellä A-tyyppiä kalliimpi.

Taulukkoon 7 on koottu luvun 6 mittaustulosten sekä edellä luvussa 7 esitettyjen muiden näkökulmien vertailua.

Taulukko 7. O<sub>2</sub>- ja NH<sub>3</sub>-mittaelementtien valintaan vaikuttavien näkökulmien vertailu.

Mittaelementin tyyppi	O <sub>2</sub> -A / O <sub>2</sub> -B	NH <sub>3</sub> -A / NH <sub>3</sub> -B
Toiminta	<ul style="list-style-type: none"> <li>A-tyyppin palautuminen sähkökatkon jälkeen nopeampi; B-tyyppi aiheuttaa virtapiikin sähkökatkon jälkeen</li> <li>Molempien lämpötilakompensointeja kehitettävä</li> <li>Toistettavuuden vertailuun tarvitaan suurempi otanta</li> <li>B-tyyppin vaste- ja palautumisajat lyhyemmät</li> </ul> <p>→ <b>Selvää valintaa ei voi tehdä</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Molempien lämpötilakompensointeja kehitettävä; B-tyyppin lämpötilariippuvuus pienempi</li> <li>B-tyyppin toistettavuus parempi</li> <li>B-tyyppin vaste- ja palautumisajat lyhyemmät</li> </ul> <p>→ <b>B-tyyppi parempi</b></p>
Ympäristö	<ul style="list-style-type: none"> <li>A-tyyppissä lyijyä; B-tyyppissä ei</li> <li>B-tyyppin käyttöikä pidempi</li> </ul> <p>→ <b>B-tyyppi parempi</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Materiaalit ei tiedossa</li> <li>Ilmoitetut käyttöiät samat</li> <li>NH<sub>3</sub>-pitoisuuden kasvaessa A-tyyppin käyttöikä lyhenee; pitoisuus ei vaikuta B-tyyppin käyttöikään</li> </ul> <p>→ <b>B-tyyppi parempi</b></p>
Hinta	<ul style="list-style-type: none"> <li>B-tyyppi noin 3 kertaa kalliimpi kuin A-tyyppi</li> <li>Käyttöikään suhteutettuna B-tyyppi noin 1,2 kertaa kalliimpi kuin A-tyyppi</li> </ul> <p>→ <b>A-tyyppi parempi</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>B-tyyppi noin 2 kertaa kalliimpi kuin A-tyyppi</li> <li>Ilmoitetut käyttöiät samat</li> </ul> <p>→ <b>A-tyyppi parempi</b></p>

Etenkin ympäristönäkökulmassa huomioitujen seikkojen perusteella O<sub>2</sub>-B-mittaelementtityyppi on parempi vaihtoehto kuin A-tyyppi. Jos mittaelementin energiansyöttö sähkökatkotilanteissa turvataan, ja sopiva lämpötilakompensointi saadaan luotua, on B-tyyppi myös toimintansa puolesta parempi vaihtoehto happipitoisuuden valvontaan. B-tyyppi on kuitenkin kalliimpi vaihtoehto, ja hinnan puolesta A-tyyppi onkin parempi vaihtoehto.

NH<sub>3</sub>-mittaelementeistä B-tyyppi on ympäristöön ja toimintaan liittyvistä näkökulmista parempi vaihtoehto. B-tyyppi toimii eri olosuhteissa paremmin ja sitä voidaan hyödyntää myös käyttöympäristöissä, joissa on jatkuva ammoniakkin taustapitoisuus. Hintansa puolesta A-tyyppi olisi kuitenkin parempi vaihtoehto.

Yhteenvedona voidaan siis todeta, että O<sub>2</sub>-mittaelementtien välisen vertailun lopputulos ja mittaelementin valinta riippuu siitä, paljonko kutakin näkökulmaa painotetaan. O<sub>2</sub>-mittaelementtityypin valinnasta riippumatta lämpötilakompensointi vaatii korjausta. NH<sub>3</sub>-mittaelementtien vertailun perusteella B-tyyppi on parempi, mutta lämpötilakompensointi vaatii myös korjausta. Mittaelementtien ympäristökuormituksen analyysi vaatii laajempaa koko elinkaaren vaiheiden ja eri tekijöiden huomioimista.

## 8. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä diplomityössä selvitettiin, mihin sähkökemiallisten kaasunilmaisimien toiminta perustuu. Sähkökemialliset mittaustekniikat luokiteltiin tässä työssä potentiometriaan, joka mittaa sähkökemiallisessa reaktiossa muodostuvaa jännitettä, amperometriaan, jossa mitataan vastaavasti muodostunutta virtasignaalia, ja konduktometriaan, jossa tutkitaan sähkönjohtokyvyn muutosta. Amperometria on eräs kaupallisesti käytetyimmistä sähkökemiallisista mittaustekniikoista, kun tutkitaan kaasujen pitoisuuksia, eli suurin osa sähkökemiallisista kaasunilmaisimista toimii amperometrisesti. Amperometrian oleellinen etu muihin mittaustekniikoihin verrattuna on signaalin ja kaasun pitoisuuden lineaarinen riippuvuus.

Työn teoriaosassa tutkittiin etenkin, mihin mittaelementin tuottama signaali perustuu. Amperometrinen mittaelementtien virtasignaali muodostuu yleensä kohdekaasun sähkökemiallisesta reaktiosta työelektrodin, elektrolyytin ja kaasun rajapinnalla, mutta on myös kehitetty tekniikoita, joissa kohdekaasu reagoi ensin esimerkiksi elektrolyytissä olevien lisäaineiden kanssa, ja mitattava sähkövirta muodostuu vasta tämän reaktion tuotteiden sähkökemiallisesta reaktiosta elektrodin pinnalla. Luotettavan virtasignaalin muodostumisen taustalla on se, että sähkökemialliseen reaktioon johtava tapahtumaketju on diffuusiorajoitteinen, jolloin työelektrodille diffundoituva reaktion lähtöaine voi reagoida heti. Diffuusiorajoitteisen mittauksen ei haluta hidastavan mittaelementin vasteaikaa.

Amperometrinen mittaelementti on kaasunilmaisimen tärkein komponentti, sillä mittaus perustuu mittaelementissä muodostuvaan virtasignaaliin. Työn tavoitteena oli kuitenkin selvittää myös, mitä muita komponentteja tarvitaan toimintakykyiseen kaasunilmaisimeen. Muista komponenteista tärkein on piirikortti, joka muuntaa mittaelementin signaalin pitoisuuslukemaksi. Signaalin ja pitoisuuden riippuvuus selvitetään kalibroimalla, esimerkiksi kaksipistekalibroinnilla. Mittaelementti ja piirikortti ovat kotelossa, ja kokonaisuutta kutsutaan kaasunilmaisimeksi. Ilmaisimessa vaatii myös tehonlähteen, joka voi olla esimerkiksi verkkovirta tai akku.

Diplomityön tavoitteena oli myös selvittää, mihin mittaelementtien kehitys on viime vuosina keskittynyt. Selvityksessä painotettiin markkinoilla olevien mittaelementtien tilannetta ja etenkin niiden ympäristövaikutusten kehitystä. Kehitystyössä halutaan yhä enemmän huomioida ympäristönäkökulma, ja myös ympäristöystävällisiä materiaaleja

on tutkittu. Sähkökemiallisten kaasujen mittaukseen soveltuvien mittaelementtien ympäristövaikutuksista ei kuitenkaan löytynyt juurikaan tutkimustietoa. Selkein ympäristönäkökulmaan liittyvä kehityssuunta on lyijyttömien O<sub>2</sub>-mittaelementtien kehitys, jota on ajanut eteenpäin RoHS II -direktiivi, mikä näkyy myös valmistajien markkinoinnissa.

Toinen ympäristövaikutuksiin liittyen esille nouseva aihe on mittaelementin käyttöikä, jonka parantamiseen liittyvien tekijöiden selvittäminen oli myös työn tavoitteena. Käyttöikää ei suoraan markkinoida ympäristövaikutusten pienenemisen kautta, vaikka sen merkitys ympäristövaikutuksiin on merkittävä etenkin elinkaariajattelun kautta. Laitteen pidempi käyttöikä vähentää syntyvän jätteen määrää sekä uusien laitteiden valmistusmäärän tarvetta. Myös kaasunilmaisimen koko vaikuttaa muun muassa sen käytettävyyteen ja ympäristövaikutuksiin, ja mittaelementtien kokoa kehitetäänkin jatkuvasti pienemmäksi. Tulevaisuudessa voidaan siis odottaa uusia ja ympäristövaikutuksiltaan pienempiä materiaaleja myös sähkökemiallisiin kaasujen mittaelementteihin.

Kaasunmittausteknologia on kehittynyt paljon ja erilaisia mittaelementtejä on saatavilla useita. Työn kokeellisen osan tavoitteena oli tutkia ja vertailla perinteisten ja uusien O<sub>2</sub>- ja NH<sub>3</sub>-mittaelementtien toimintaa ja soveltuvuutta eri käyttöolosuhteisiin. Haluttiin etenkin selvittää, millainen vaikutus lämpötilalla on mittaelementin signaaliin ja mistä vertailun näkökulmista uudet mittaelementit ovat parempia.

Uusi O<sub>2</sub>-mittaelementti oli lyijytön ja toimii voltammetrisesti, kun taas perinteinen O<sub>2</sub>-mittaelementti on galvaaninen ja sisältää lyijyä. Mittausten toistettavuuden osalta O<sub>2</sub>-mittaelementtien soveltuvuudessa eri lämpötiloihin ei nähty selvää eroa, ja tarkempaa vertailua varten olisikin hyvä käyttää laajempaa otantaa. Kokeellisen osuuden tärkein havainto oli se, että mittaelementtien kanssa käytettävä lämpötilakompensointi vaatii korjausta. Lyijyttömän voltammetrisen mittaelementin vaste- ja palautumisajat olivat paremmat, mutta sähkökatkon jälkeen galvaanisen mittaelementin signaali stabiloitui nopeammin.

Myös NH<sub>3</sub>-mittaelementtien toimintaperiaatteet erosivat toisistaan. Uuden mittaelementin käyttöikä ei vaikuta se, kuinka paljon ammoniakkaa mittaelementille pääsee. Tämä soveltuu siis käytettäväksi tilanteissa, joissa on jatkuva NH<sub>3</sub>-taustapitoisuus. Mittaelementillä on kuitenkin enemmän virtasignaaliin vaikuttavia interferenssikaasuja. Toisaalta uuden mittaelementin vaste- ja palautumisajat eri lämpötiloissa olivat parempia. Myös NH<sub>3</sub>-mittaelementtien mittausten osalta tärkein havainto oli kuitenkin se, että molempien mittaelementtityyppien kohdalla lämpötilakompensointia on muokattava.

Pelkkien mittaustulosten perusteella ei voida kuitenkaan päättää mittaelementin hankinnasta kaupalliseen käyttöön. Hankintaan vaikuttaa myös muun muassa kustannukset.

Lyijyttömät O<sub>2</sub>-B-mittaelementit ovat markkinoilla melko uusia. Vastaavia mittaelementtejä on kuitenkin saatavilla usealta eri valmistajalta. Eri valmistajien hintoja olisi siis hyvä vertailla, jotta B-tyyppin mittaelementin hinta suhteessa A-tyyppiin saataisiin mahdollisimman kilpailukykyiseksi. NH<sub>3</sub>-B-tyyppin mittaustekniikkaa vastaavia sähkökemiallisia mittaelementtejä ei löytynyt markkinoilta muilta valmistajilta, mikä saattaa selittää mittaelementin korkeampaa hintaa. Amperometrinen mittaelementtien kaupallinen merkitys on suuri, joten voidaan olettaa, että mittaelementtien tutkimukseen ja kehitykseen panostetaan. Mittaelementtien käyttäjien olisikin hyvä seurata NH<sub>3</sub>-B-tyyppin mittaustekniikkaa hyödyntävien mittaelementtien kehitystä ja markkinoille tuloa. Kilpailun myötä mittaelementtien hintojen voidaan odottaa laskevan. Pelkät kustannukset eivät kuitenkaan ratkaise valintaa, vaan parhaan mahdollisen mittaelementin valinnassa on huomioitava eri näkökulmat ja se, paljonko kutakin näkökulmaa painotetaan.

## LÄHTEET

- [1] J. Mikolajczyk, Z. Bielecki, T. Stacewicz, J. Smulko, J. Wojtas, D. Szabra, L. Lentka, A. Prokopiuk & P. Magryta, Detection of Gaseous Compounds with Different Techniques. *Metrology and Measurement Systems*, Vol. 23, Iss. 2, 2016, pp. 205-224.
- [2] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang & H. Ning, A Survey on Gas Sensing Technology, *Sensors*, Vol. 12, Iss. 7, 2012, pp. 9635-9665.
- [3] K. Rajeshwar & J. G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press, San Diego, 1997, 776 p.
- [4] G. R. Chatwal & M. Arora, *Analytical Chemistry*, Himalaya Pub. House, Mumbai, 2008, 393 p.
- [5] H. J. McDermott, & S. A. Ness, *Air Monitoring for Toxic Exposures*, Wiley-Interscience, 2004, 688 p.
- [6] J. R. Stetter & J. Li, Amperometric Gas Sensors - A Review, *Chemical Reviews*, Vol. 108, Iss. 2, 2008, pp. 352-366.
- [7] G. Korotcenkov, *Chemical Sensors Comprehensive Sensors Technologies*. Volume 5, *Electrochemical and Optical Sensors*, Momentum Press, New York, 2011, 502 p.
- [8] G. Korotcenkov, *Chemical Sensors Fundamentals of Sensing Materials*. Volume 1, *General Approaches*, Momentum Press, New York, 2010, 377 p.
- [9] R. Knake, P. Jacquinet, A. W. E. Hodgson & C. Peter, Amperometric Sensing in the Gas-Phase, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 549, Iss. 1, 2005, pp. 1-9.
- [10] A. D. McNaught & A. Wilkinson, *Electrochemical Method of Detection*, IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2<sup>nd</sup> ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [11] B. R. Eggins, *Chemical Sensors and Biosensors*. Wiley, Chichester, 2008, 273 p.
- [12] W. Göpel, J. Hesse & J. N. Zemel, *Sensors: A Comprehensive Survey*, Vol. 2, *Chemical and Biochemical Sensors*, Part 1, VCH, Weinheim, 1991, 716 p.
- [13] M. L. Hitchman, N. J. Cade, T. Kim Gibbs & N. J. M. Hedley, Study of the Factors Affecting Mass Transport in Electrochemical Gas Sensors, *Analyst*, Vol. 122, Iss. 11, 1997, pp. 1411-1418.
- [14] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, 2<sup>nd</sup> ed., Springer US, New York, 2009, 373 p.
- [15] L. Murtomäki, T. Kallio, R. Lahtinen & K. Kontturi, *Sähkökemia*, Kopijyvä Oy, Jyväskylä, 2010, 210 s.
- [16] D. Kealey & P. J. Haines, *Analytical Chemistry*, Bios, Oxford, 2002, 342 p.
- [17] A. D. McNaught & A. Wilkinson, *Amperometric Detection Method*, IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2<sup>nd</sup> ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [18] S. Lakkis, R. Younes, Y. Alayli & M. Sawan, Review of Recent Trends in Gas Sensing Technologies and Their Miniaturization Potential, *Sensor Review*, Vol. 34, Iss. 1, 2014, pp. 24-35.

- [19] I. Cretescu, D. Litic & L. R. Manea, Electrochemical Sensors for Monitoring of Indoor and Outdoor Air Pollution, teoksessa: M. M. Rahman & A. M. Asiri (toim.) Electrochemical Sensors Technology, IntechOpen, 2017.
- [20] J. Gębicki & B. Chachulski, Metrological Parameters of Sulphur Dioxide Amperometric Sensor Containing Addition of Aprotic Solvents, Sensors and Actuators B, Chemical, Vol. 141, Iss. 1, 2009, pp. 249-255.
- [21] P. R. Hernández, C. A. Galán, A. Morales & S. Alegret, Measuring System for Amperometric Chemical Sensors Using the Three-electrode Technique for Field Application, Journal of Applied Research and Technology, Vol. 1, Iss. 2, 2003, pp. 107-113.
- [22] L. Xiong & R. G. Compton, Amperometric Gas detection: A Review, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 9, 2014, pp. 7152-7181.
- [23] Y. Chao, S. Yao, W. J. Buttner & J. R. Stetter, Amperometric Sensor for Selective and Stable Hydrogen Measurement, Sensors and Actuators B, Chemical, Vol. 106, Iss. 2, 2005, pp. 784-790.
- [24] M. Willett, Oxygen Sensing for Industrial Safety - Evolution and New Approaches, Sensors, Vol. 14, Iss. 4, 2014, pp. 6084-6103.
- [25] Y. Fujita, H. Kudo & I. Tanigawa, Galvanic Cell Type Oxygen Sensor, Japan Storage Battery Co Ltd, Pat. US4495051A, Appl.No. 538013, 30.10.1983, (22.1.1985), 7p.
- [26] Alphasense Ltd., Safety Data Sheet, Oxygen Electrochemical Sensors, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): <http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2019/04/MSDS-Oxygen-2.pdf>.
- [27] Alphasense Ltd., Safety Data Sheet, Toxic Electrochemical Sensors, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): <http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2019/07/MSDS-Toxic.pdf>.
- [28] City Technology Ltd., Product Safety Datasheets, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): <https://www.citytech.com/en-gb/>.
- [29] Semea Tech, Material Safety Data Sheet, Electrochemical Sensors, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): [http://semeatech.com/uploads/Tech\\_Docs/Application%20Note%20of%20MSDS%20180702.pdf](http://semeatech.com/uploads/Tech_Docs/Application%20Note%20of%20MSDS%20180702.pdf).
- [30] Membrapor, Material Safety Data Sheet, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): [https://www.membrapor.ch/sheet/MSDS\\_EN.pdf](https://www.membrapor.ch/sheet/MSDS_EN.pdf).
- [31] DD-Scientific, Material Safety Data Sheet, Oxygen, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): [http://www.ddscientific.com/uploads/5/7/1/3/57136893/psds3-o2\\_sensors.pdf](http://www.ddscientific.com/uploads/5/7/1/3/57136893/psds3-o2_sensors.pdf).
- [32] DD-Scientific, Material Safety Data Sheet, Carbon Monoxide & Hydrogen Sulphide, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): [http://www.ddscientific.com/uploads/5/7/1/3/57136893/psds1-co\\_h2s\\_sensors.pdf](http://www.ddscientific.com/uploads/5/7/1/3/57136893/psds1-co_h2s_sensors.pdf).
- [33] DD-Scientific, Material Safety Data Sheet, Ammonia, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): [http://www.ddscientific.com/uploads/5/7/1/3/57136893/psds2-nh3\\_sensors.pdf](http://www.ddscientific.com/uploads/5/7/1/3/57136893/psds2-nh3_sensors.pdf).
- [34] T. Ehder, Kemian metrologian opas, MIKES, Metrologian neuvottelukunta, Kemian ja mikrobiologian jaosto, Kemian työryhmä, 2005, 56 s.



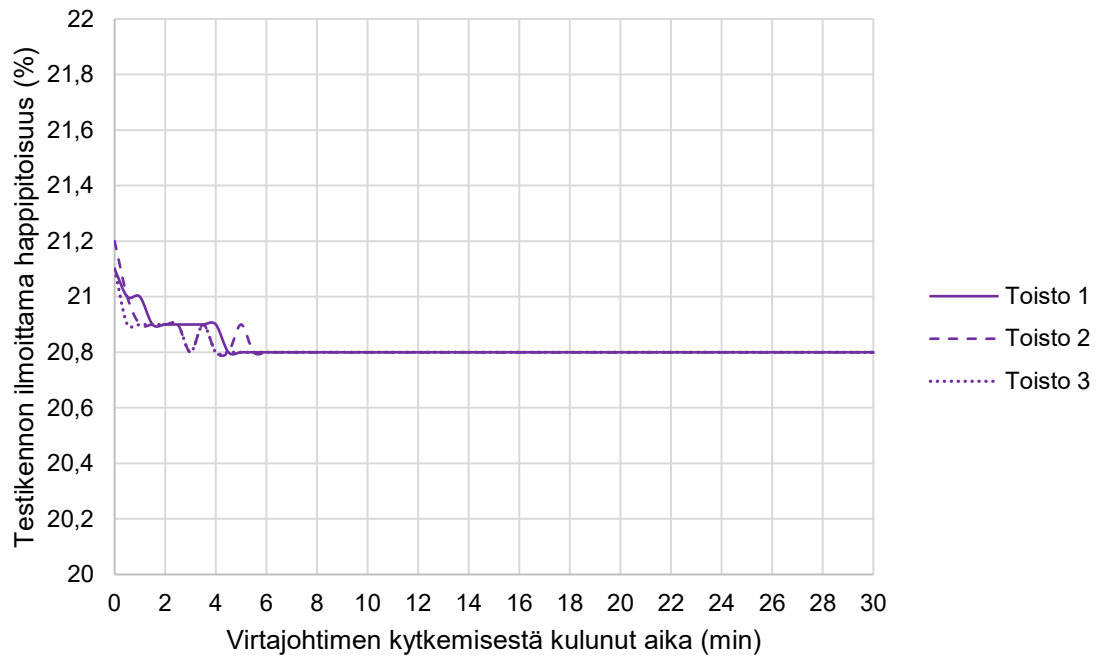
- [35] U. Guth, W. Vonau & J. Zosel, Recent Developments in Electrochemical Sensor Application and Technology - a Review, *Measurement Science and Technology*, Vol. 20, Iss. 4, 2009, 14 p.
- [36] B. S. Hobbs & Y. S. Chan, Gas Sensor, City Technology Ltd., Pat. US5234567, Appl.No. 824510, 23.1.1992, (10.8.1993), 8 p.
- [37] A. Kumar, H. Kim & G. P. Hancke, Environmental Monitoring Systems: A Review, *IEEE Sensors Journal*, Vol. 13, Iss. 4, 2013, pp. 1329-1339.
- [38] H. Ogino & K. Asakura, Development of a Highly Sensitive Galvanic Cell Oxygen Sensor, *Talanta*, Vol. 42, Iss. 2, 1995, pp. 305-310.
- [39] E. S. Cross, L. R. Williams, D. K. Lewis, G. R. Magoon, T. B. Onasch, M. L. Kaminsky, D. R. Worsnop & J. T. Jayne, Use of Electrochemical Sensors for Measurement of Air Pollution: Correcting Interference Response and Validating Measurements, *Atmospheric measurement techniques*, Vol. 10, Iss. 9, 2017, pp. 3575-3588.
- [40] N. Masson, R. Piedrahita & M. Hannigan, Quantification Method for Electrolytic Sensors in Long-Term Monitoring of Ambient Air Quality, *Sensors*, Vol. 15, Iss. 10, 2015, pp. 27283-27302.
- [41] P. R. Warburton, M. P. Pagano, R. Hoover, M. Logman, K. Crytzer & Y. J. Warburton, Amperometric Gas Sensor Response Times, *Analytical Chemistry*, Vol. 70, Iss. 5, 1998, pp. 998-1006.
- [42] J. Gilby, Electrochemical sensors: A Modern Success Story for an Old Idea, *Sensor Review*, Vol. 14, Iss. 1, 1994, pp. 30-32.
- [43] M. I. Mead, O. A. M. Popoola, G. B. Stewart, P. Landshoff, M. Calleja, M. Hayes, J. J. Baldovi, M. W. McLeod, T. F. Hodgson, J. Dicks, A. Lewis, J. Cohen, R. Baron, J. R. Saffell & R. L. Jones, The use of Electrochemical Sensors for Monitoring Urban Air Quality in Low-Cost, High-Density Networks, *Atmospheric Environment*, Vol. 70, 2013, pp. 186-203.
- [44] B. Tian, K. M. Hou, X. Diao, H. Shi, H. Zhou & W. Wang, Environment-Adaptive Calibration System for Outdoor Low-Cost Electrochemical Gas Sensors, *IEEE Access*, Vol. 7, 2019, pp. 62592-62605.
- [45] S. H. Broy, Pre-Calibrated Gas Sensor, Teledyne Technologies Inc., Pat. US7664607B2, Appl.No. 11/243042, 4.10.2005, (16.2.2010), 16 p.
- [46] N. Zimmerman, A. A. Presto, S. P. N. Kumar, P. N. Srinivasa, J. Gu, A. Hauryliuk, E. S. Robinson & A. L. Robinson, A Machine Learning Calibration Model Using Random Forests to Improve Sensor Performance for Lower-cost Air Quality Monitoring, *Atmospheric Measurement Techniques*, Vol. 11, Iss. 1, 2018, pp. 291-313.
- [47] Alphasense Ltd., FAQs, verkkosivu, saatavissa (viitattu 9.9.2020): <http://www.alphasense.com/index.php/safety/faq> FAQs.
- [48] City Technology Ltd., Frequently Asked Questions, verkkosivu, saatavissa (viitattu 9.9.2020): <https://www.citytech.com/en-gb/>.
- [49] N. Castell, F. R. Dauge, P. Schneider, M. Vogt, U. Lerner, B. Fishbain & D. Broday, Can Commercial Low-Cost Sensor Platforms Contribute to Air Quality Monitoring and Exposure Estimates?, *Environment International*, Vol. 99, 2017, pp. 293-302.
- [50] J. Evans, D. Pletcher, P. R. G. Warburton & T. K. Gibbs, Amperometric Sensor for Carbon Dioxide: Design, Characteristics, and Performance, *Analytical Chemistry*, Vol. 61, Iss. 6, 1989, pp. 577-580.

- [51] T. Ishiji, K. Takahashi & A. Kira, Amperometric Carbon Dioxide Gas Sensor Based on Electrode Reduction of Platinum Oxide, *Analytical Chemistry*, Vol. 65, Iss. 20, 1993, pp. 2736-2739.
- [52] Työterveyslaitos, OVA-ohje: Happi, verkkosivu, saatavissa (viitattu 10.9.2020): <https://www.ttl.fi/ova/happi.html>.
- [53] P. R. Warburton, R. S. Sawtelle, A. Watson & A. Q. Wang, Failure Prediction for a Galvanic Oxygen Sensor, *Sensors and Actuators B, Chemical*, Vol. 72, Iss. 3, 2001, pp. 197-203.
- [54] Työterveyslaitos, OVA-ohje: Ammoniakki, verkkosivu, saatavissa (viitattu 10.9.2020): <https://www.ttl.fi/ova/ammoni.html>.
- [55] B. Timmer, W. Olthuis & A. v. D. Berg, Ammonia Sensors and Their Applications - A Review, *Sensors and Actuators B, Chemical*, Vol. 107, Iss. 2, 2005, pp. 666-677.
- [56] D. Kwak, Y. Lei & R. Maric, Ammonia Gas Sensors: A Comprehensive Review, *Talanta*, Vol. 204, 2019, pp. 713-730.
- [57] Sosiaali- ja terveysministeriö, HTP-arvot 2018, Valtioneuvoston hallintoyksikkö, Helsinki, s. 21.
- [58] D. Kitzelmann, Electrochemical Sensor for Ammonia and Volatile Amines, MST Technology GmbH, Pat. EP1183528B1, Appl.No. 00937538.7, 12.5.1999, (12.5.2000), 13 p.
- [59] N. Mayo, R. Harth, U. Mor, J. Hayon & A. Bettelheim, Electrochemical Response to H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> of a Solid-state Cell Based on a Cation- or Anion-Exchange Membrane Serving as a Solid Polymer Electrolyte, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 310, Iss. 1, 1995, pp. 139-144.
- [60] Q. Qi, P. Wang, J. Zhao, L.-L. Feng, L.-J. Zhou, R.-F. Xuan, Y.-P. Liu & G.-D. Li, SnO<sub>2</sub> Nanoparticle-Coated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanofibers with Improved NH<sub>3</sub> Sensing Properties, *Sensors and Actuators B, Chemical*, Vol. 194, 2014, pp. 440-446.
- [61] Detector Oy, Tuotteet, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): <https://detector.fi/tuotteet/>.
- [62] Alphasense Ltd., Products, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): <http://www.alphasense.com/index.php/safety/products/>.
- [63] CityTechnology Ltd., Product Ranges, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): <https://www.citytech.com/en-gb/>.
- [64] J. F. M. Oudenhoven, W. Knoben & R. van Schaijk, Electrochemical Detection of Ammonia Using a Thin Ionic Liquid Film as the Electrolyte, *Procedia Engineering*, Vol. 120, 2015, pp. 983-986.
- [65] I. Helm, L. Jalukse & I. Leito, Measurement Uncertainty Estimation in Amperometric Sensors: A Tutorial Review, *Sensors*, Vol. 10, Iss. 5, 2010, pp. 4430-4455.
- [66] J. Gębicki & B. Chachulski, Influence of Analyte Flow Rate on Signal and Response Time of the Amperometric Gas Sensor with Nafion Membrane, *Electroanalysis*, Vol 21, Iss. 14, 2009, pp. 1568-1576.
- [67] C. C. Austin, B. Roberge & N. Goyer, Cross-Sensitivities of Electrochemical Detectors Used to Monitor Worker Exposures to Airborne Contaminants: False Positive Responses in the Absence of Target Analytes. *Journal of Environmental Monitoring*, Vol. 8, Iss. 1, 2006, pp. 161-166.
- [68] DD-Scientific, Sensor Portfolio, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): <http://www.ddscientific.com/sensors.html>.

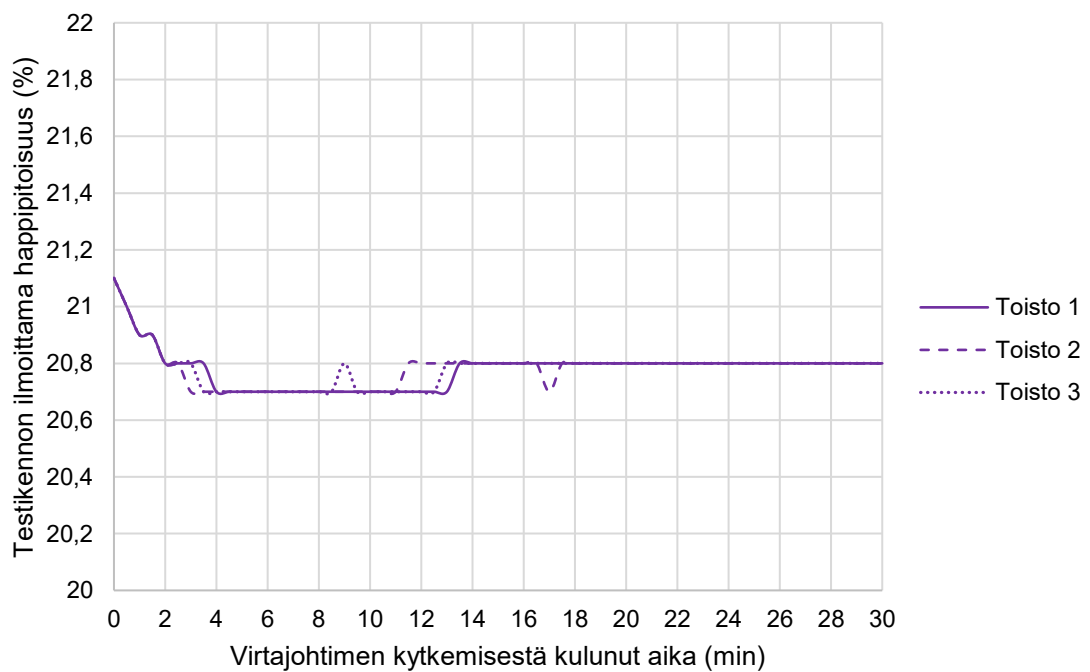
- [69] H. Li, X. Mu, Z. Wang, X. Liu, M. Guo, R. Jin, X. Zeng & A. J. Mason, Wearable Autonomous Microsystem with Electrochemical Gas Sensor Array for Real-Time Health and Safety Monitoring, *Medicine and Biology Society*, Vol. 2012, 2012, pp. 503-506.
- [70] X. Pang, M. D. Shaw, S. Gillot & A. C. Lewis, The Impacts of Water Vapour and Co-Pollutants on the Performance of Electrochemical Gas Sensors Used for Air Quality Monitoring, *Sensors and Actuators B, Chemical*, Vol. 266, 2018, pp. 674-684.
- [71] Z. Mihajlovic, V. Milosavljevic, V. Rajs, F. Milivojcevic & M. Zivanov, Miniature Low Cost Electrochemical Sensor Module for Measurement of Gas Concentration, *TELFOR*, Vol. 22, 2014, pp. 702-705.
- [72] X. Pang, M. D. Shaw, A. C. Lewis, L. J. Carpenter & T. Batchellier, Electrochemical Ozone Sensors: A Miniaturised Alternative for Ozone Measurements in Laboratory Experiments and Air-Quality Monitoring, *Sensors and Actuators B, Chemical*, Vol. 240, 2017, pp. 829-837.
- [73] W. Peng, Z. Ning, S. Ye, L. Sun, F. Yang, K. C. Wong, D. Westerdahl & P. K. K. Louie, Impact Analysis of Temperature and Humidity Conditions on Electrochemical Sensor Response in Ambient Air Quality Monitoring, *Sensors*, Vol. 18, Iss. 2, 2018, 16 p.
- [74] C. Montalvo, D. Peck & El Rietveld, A Longer Lifetime for Products: Benefits for Consumers and Companies, European Parliament, Policy department A: Economic and Scientific Policy, saatavissa: <http://www.europarl.europa.eu/studies>.
- [75] M. Woźniakiewicz, A. Woźniakiewicz, P. Nowak, E. Klodzinska, J. Namiesnik & J. Plotka-Wasyłka, CE-MS and GC-MS as “Green” and Complementary Methods for the Analysis of Biogenic Amines in Wine, *Food Analytical Methods*, Vol. 11, Iss. 9, 2018, pp. 2614-2627.
- [76] D. Raynie & J. Driver, Green Assessment of Chemical Methods, 13<sup>th</sup> Annual Green Chemistry and Engineering Conference, 2009.
- [77] A. Gałuszka, Z. M. Migaszewski, P. Konieczka & J. Namiesnik, Analytical Eco-Scale for Assessing the Greenness of Analytical Procedures, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 37 2012, pp. 61-72.
- [78] K. Subramanian & W. K. C. Yung, Review of Life Cycle Assessment on Consumer Electronic Products: Developments and the Way Ahead, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 46, Iss. 18, 2016, pp. 1441-1497.
- [79] S. P. Rhodes, Applications of Life Cycle Assessment in the Electronics Industry for Product Design and Marketing Claims, *Proceedings of the 1993 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, 1993, pp. 101-105.
- [80] M. Kwak & H. Kim, Economic and Environmental Impacts of Product Service Lifetime: A Life-Cycle Perspective, *Product-Service Integration for Sustainable Solutions: Proceedings of the 5th CIRP International Conference on Industrial Product-Service Systems*, Germany, 2013, pp. 177-189.
- [81] D. Ponnamma, H. Parangusan, K. Deshmukh, P. Kar, A. Muzaffar, S. K. Pasha, A. Kadheer, M. Basheer & M. A. A. Al-Maadeed, Green Synthesized Materials for Sensor, Actuator, Energy Storage and Energy Generation: A Review, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, Vol. 59, Iss. 1, 2020, pp. 1-62.
- [82] A. B. Jaffe, R. Newell & R. Stavins, Environmental Policy and Technological Change, *Environmental and Resource Economics*, Vol. 22, 2002, pp. 41-70.

- [83] R. Ciocci & M. Pecht, Impact of Environmental Regulations on Green Electronics Manufacture, *Microelectronics International: An International Journal*, Vol. 23, Iss. 2, 2006, pp. 45-50.
- [84] Direktiivi 2011/65/EU: Tiettyjen vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa, Euroopan unionin virallinen lehti 1.7.2011, saatavissa (viitattu 11.9.2020): <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A32011L0065>.
- [85] Tukes, Vaaralliset aineet sähkö- ja elektroniikkalaitteissa – RoHS, verkkosivu, saatavissa (viitattu 11.9.2020): <https://tukes.fi/tuotteet-ja-palvelut/sahkolaitteet/sahkolaitteiden-vaatimuksia/vaaralliset-aineet-sahko-ja-elektroniikkalaitteissa-rohs#bdf6e473>.
- [86] C. Cobianu, B. Serban, V. Avramescu, B. Hobbs, K. Pratt & M. Willett, Lead-free Galvanic Oxygen Sensors - A Conceptual Approach, *CAS 2012*, Vol. 1, 2012, pp. 161-164.
- [87] C. Cobianu, V. Avramescu, B. Serban, B. Hobbs, K. Pratt & M. Willett, Experimental Evidence of Long Life Lead-free Oxygen Galvanic Sensors, *CAS 2013*, Vol. 1, pp. 47-50.
- [88] T. Inoue, Y. Fujimori, Y. Kato, Y. Matsuura, A New and Environmentally Friendly Liquid Electrolyte Gas Sensor, *Proceedings of IEEE Sensors*, Vol. 1, 2004, pp. 138-141.
- [89] A. Yasuda, N. Yamaga, K. Doi, T. Fujioka & S. Kusanagi, A Planar Electrochemical Carbon Monoxide Sensor, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 139, Iss. 4, 1992, 4 p.
- [90] S. Mallakpour & Z. Rafiee, Ionic Liquids as Environmentally Friendly Solvents in Macromolecules Chemistry and Technology, Part I, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 19, Iss. 2, 2011, pp. 447-484.
- [91] D. Wei & A. Ivaska, Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Sensors, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 607, Iss. 2, 2008, pp. 126-135.
- [92] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning & B. Jastorff, Design of Sustainable Chemical Products: The Example of Ionic Liquids, *Chemical Reviews*, Vol. 107, Iss. 6, 2007, pp. 2183-2206.
- [93] A. Rehman & X. Zeng, Methods and Approaches of Utilizing Ionic Liquids as Gas Sensing Materials, *RSC Advances*, Vol. 5, Iss. 72, 2015, pp. 58371-58392.
- [94] Gas Sensors Market Size, Market Share, Application Analysis, Regional Outlook, Growth, Trends, Competitive Scenario and Forecasts, 2012 To 2020, M2 Presswire, 2015, 4 p.
- [95] Jätelaki 646/2011, saatavissa (viitattu 11.9.2020): <https://finlex.fi/fi/laki/alkup/2011/20110646>.
- [96] J. L. Nguyen, J. Schwartz & D. W. Dockery, The Relationship Between Indoor and Outdoor Temperature, Apparent Temperature, Relative Humidity, and Absolute Humidity, *Indoor Air*, Vol. 24, Iss. 1, 2014, pp. 103-112.
- [97] L. Mäki-Mantila, suunnittelija, Detector Oy, Turku. Haastattelu 18.9.2020.

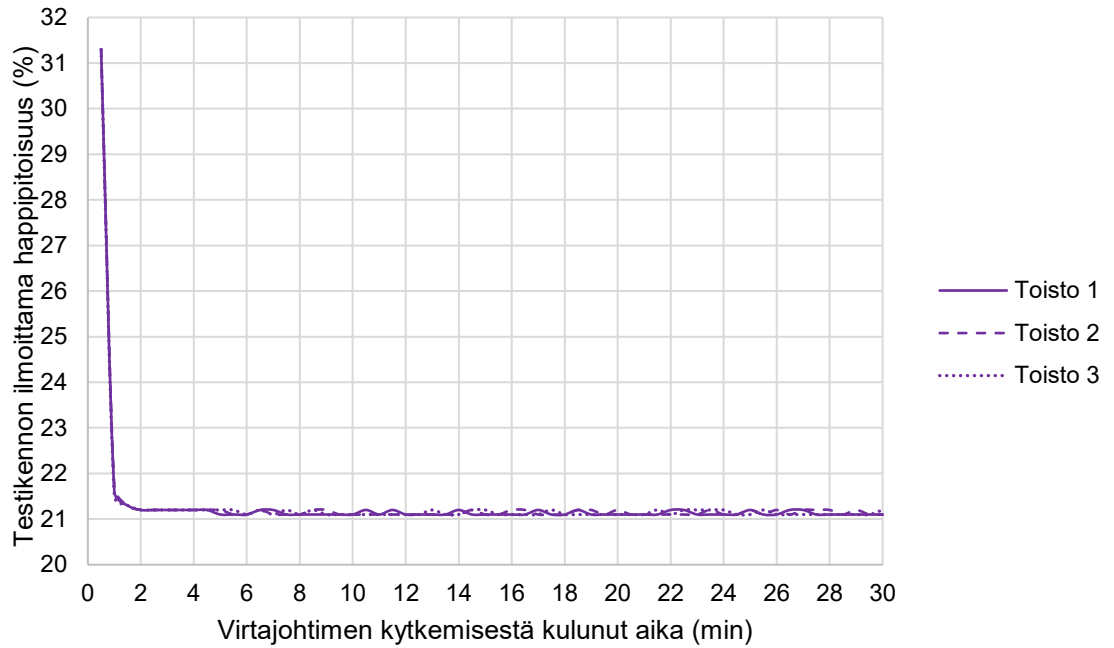
## LIITE A: SÄHKÖKATKOSIMULOINTIEN MITTAUSTULOKSET



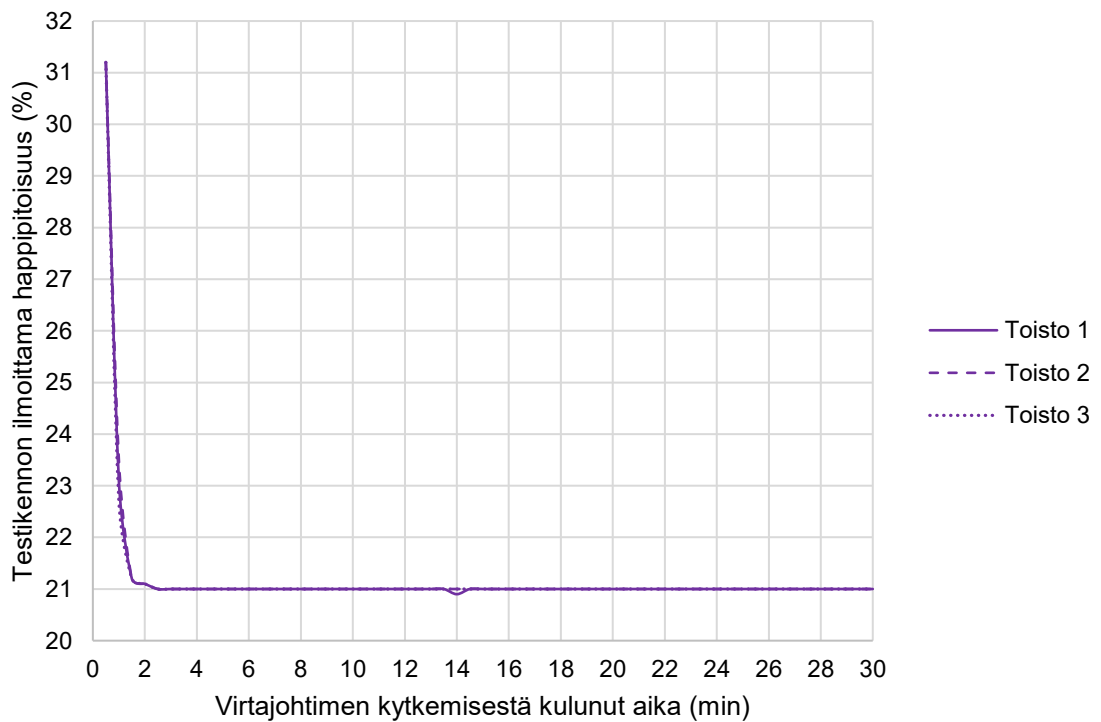
**Kuva 15.**  $O_2$ -A-testikennon kolmen toistomittauksen pitoisuuslukeman (%) kehittyminen ajan (min) funktiona 1 min sähkökatkon jälkeen.



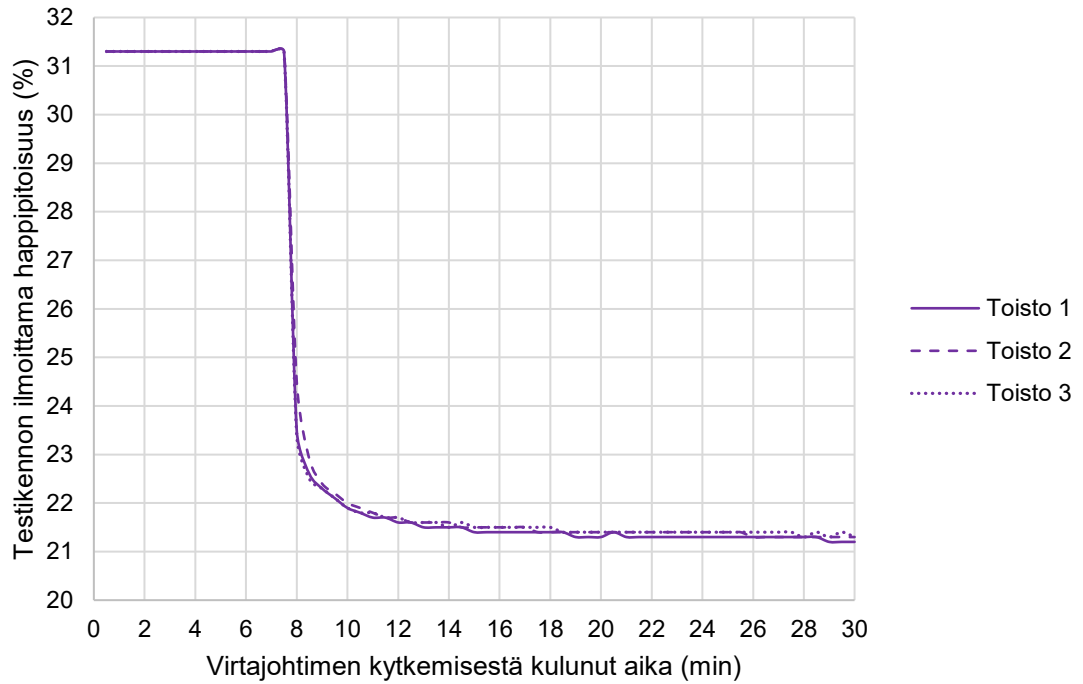
**Kuva 16.**  $O_2$ -A-testikennon kolmen toistomittauksen pitoisuuslukeman (%) kehittyminen ajan (min) funktiona 2 h sähkökatkon jälkeen.



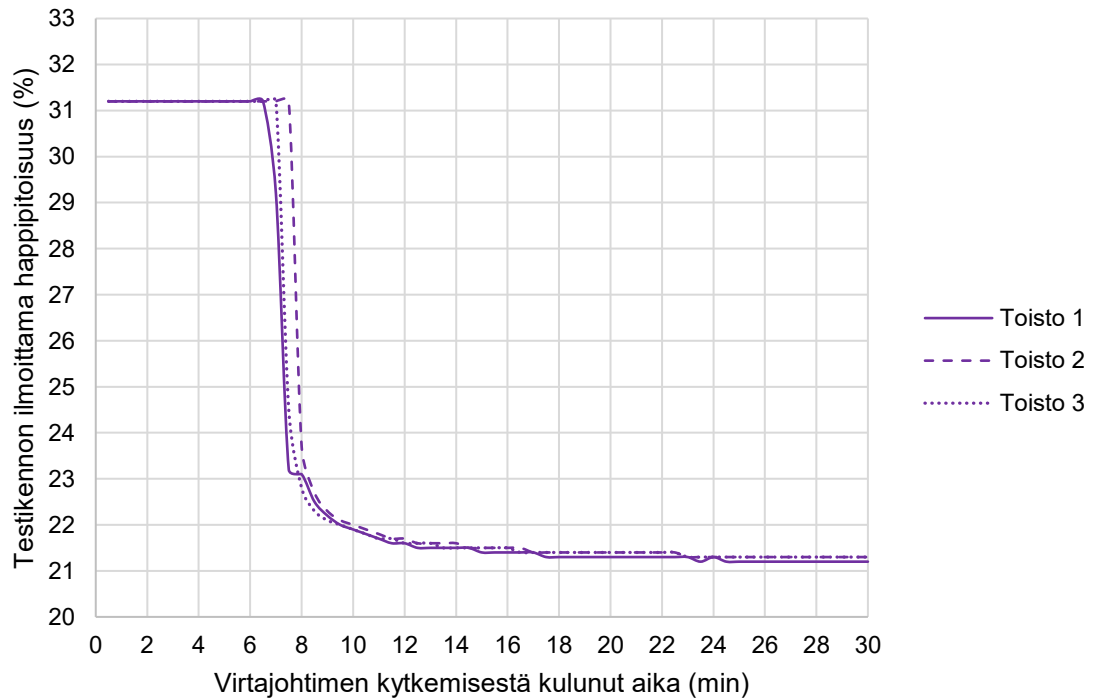
**Kuva 17.**  $O_2$ -B1-testikennon kolmen toistomittauksen pitoisuuslukeman (%) kehittyminen ajan (min) funktiona 1 min sähkökatkon jälkeen.



**Kuva 18.**  $O_2$ -B2-testikennon kolmen toistomittauksen pitoisuuslukeman (%) kehittyminen ajan (min) funktiona 1 min sähkökatkon jälkeen.

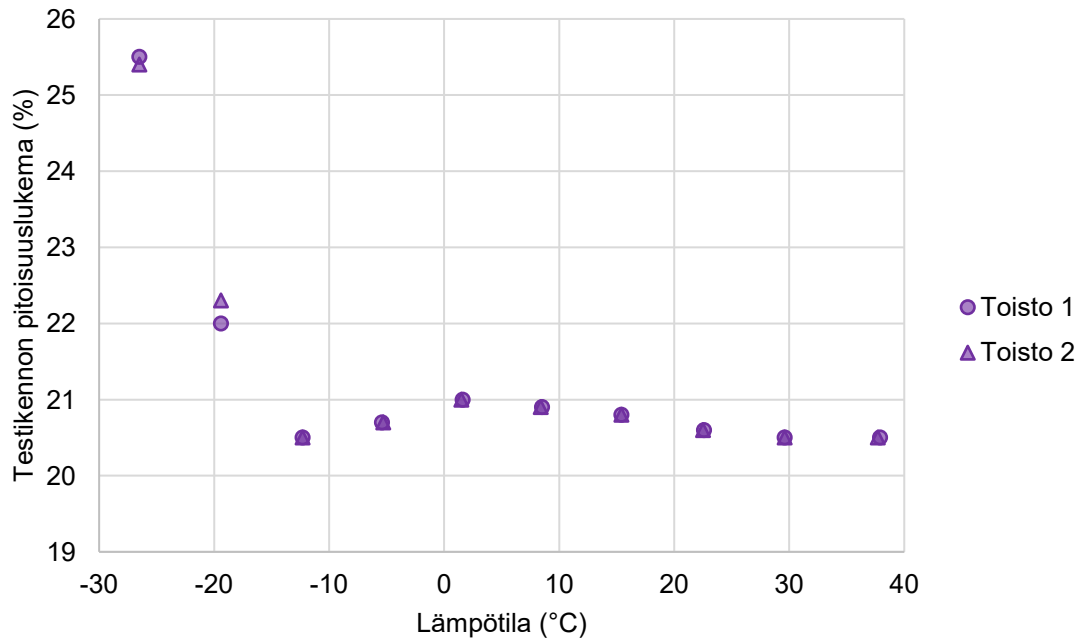


**Kuva 19.** O<sub>2</sub>-B1-testikennon kolmen toistomittauksen pitoisuuslukeman (%) kehittyminen ajan (min) funktiona 2 h sähkökatkon jälkeen.

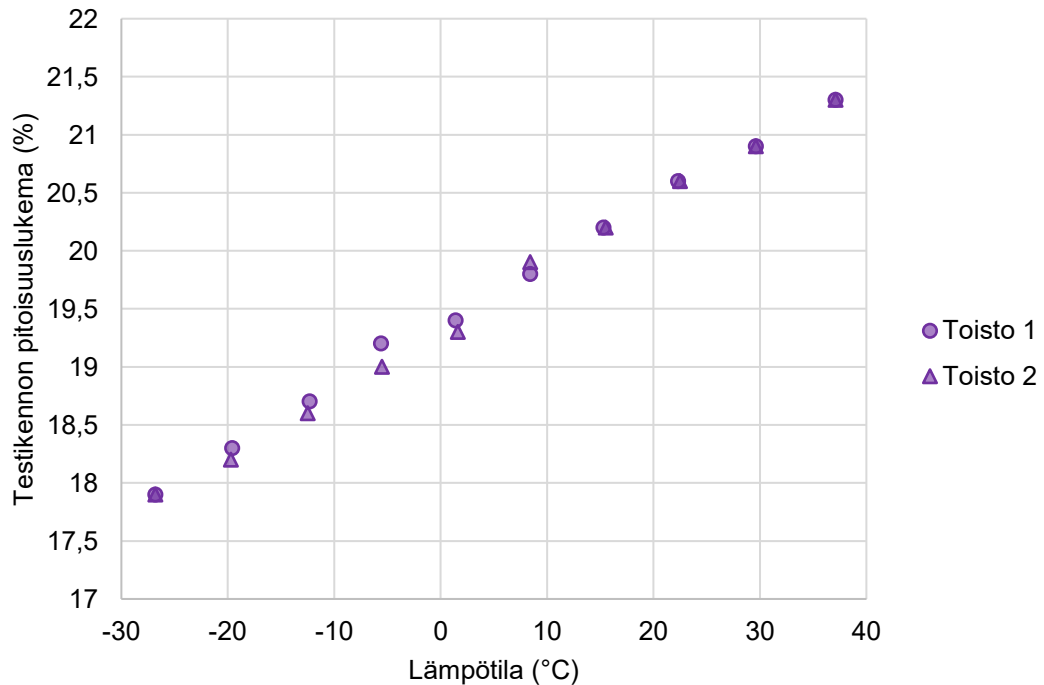


**Kuva 20.** O<sub>2</sub>-B2-testikennon kolmen toistomittauksen pitoisuuslukeman (%) kehittyminen ajan (min) funktiona 2 h sähkökatkon jälkeen.

## LIITE B: LÄMPÖTILASIMULOINTIEN MITTAUSTULOKSET

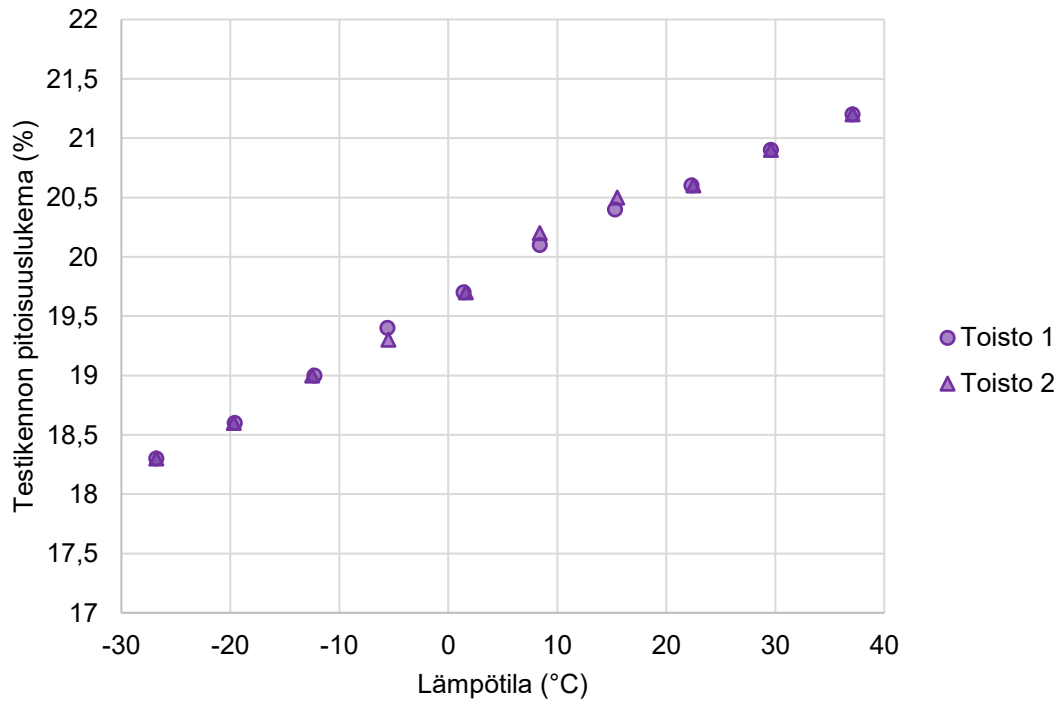


**Kuva 21.** O<sub>2</sub>-A-testikennon kahden toistomittauksen pitoisuuslukemat (%) eri lämpötiloissa (°C).

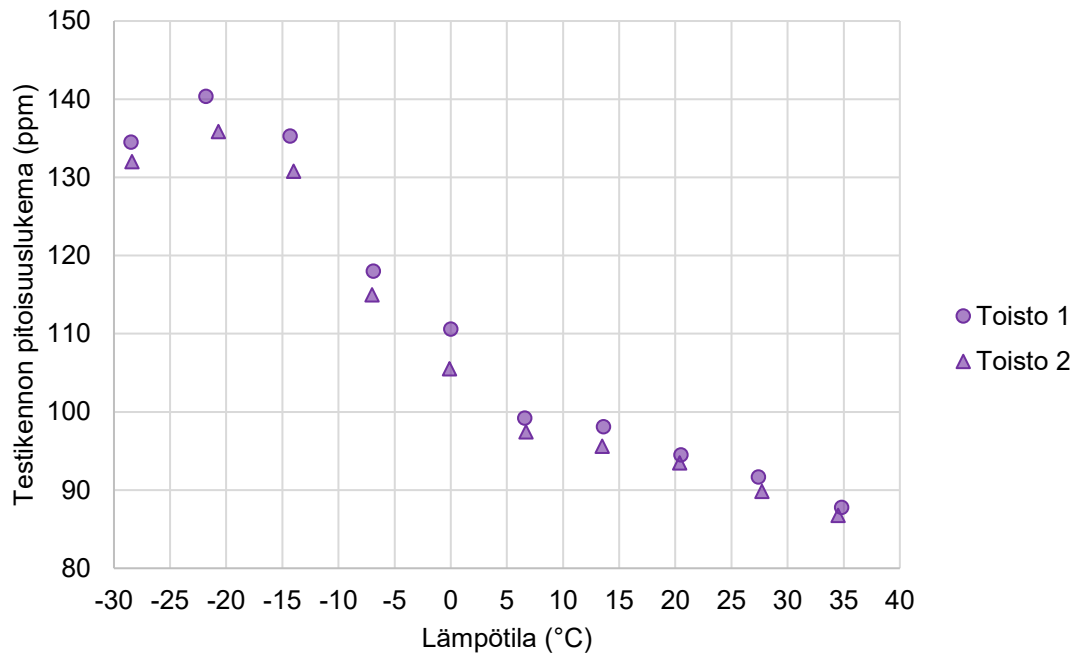


**Kuva 22.** O<sub>2</sub>-B1-testikennon kahden toistomittauksen pitoisuuslukemat (%) eri lämpötiloissa (°C).

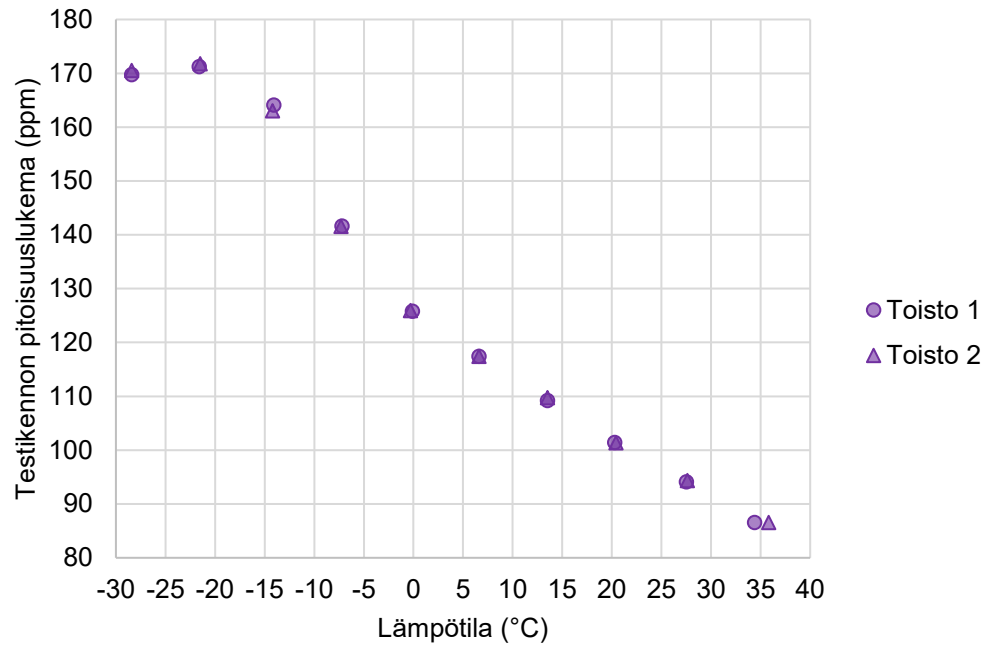




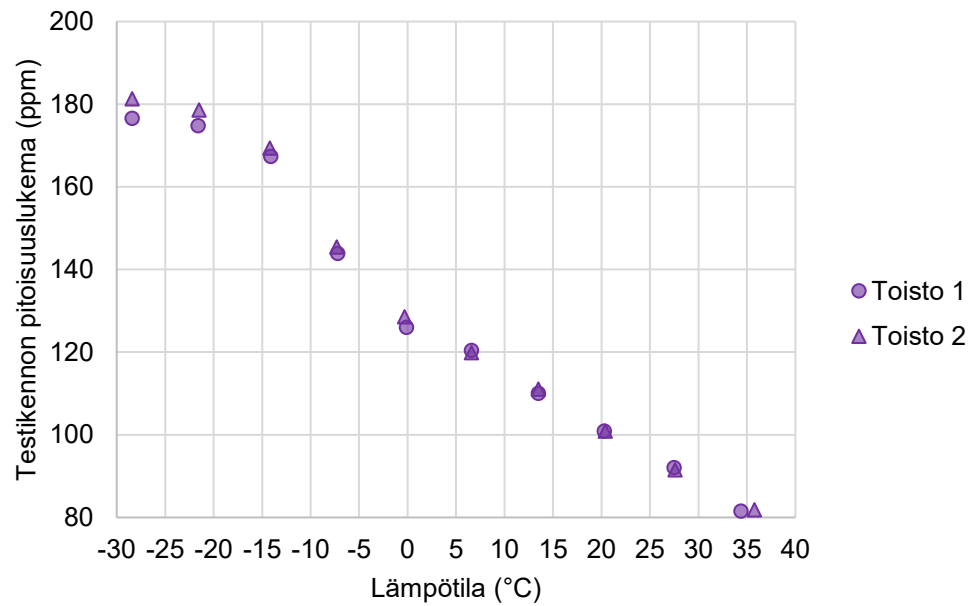
**Kuva 23.** O<sub>2</sub>-B2-testikennon kahden toistomittauksen pitoisuuslukemat (%) eri lämpötiloissa (°C).



**Kuva 24.** NH<sub>3</sub>-A-testikennon kahden toistomittauksen pitoisuuslukemat (ppm) eri lämpötiloissa (°C).



**Kuva 25.**  $\text{NH}_3\text{-B1}$ -testikennon kahden toistomittauksen pitoisuuslukemat (ppm) eri lämpötiloissa ( $^{\circ}\text{C}$ ).



**Kuva 26.**  $\text{NH}_3\text{-B2}$ -testikennon kahden toistomittauksen pitoisuuslukemat (ppm) eri lämpötiloissa ( $^{\circ}\text{C}$ ).

## LIITE C: NH<sub>3</sub>-TESTIKENNOJEN VASTE- JA PALAUTUMISAJAT SEKÄ TAUSTASIGNAALIT ERI MITTAPISTEISSÄ

Taulukko 8. NH<sub>3</sub>-A-testikennon vaste- ja palautumisajat (s) sekä taustasignaali (ppm) kahdessa toistomittauksessa.

Toisto 1				Toisto 2			
Lämpötila (°C)	T90 (s)	R10 (s)	Taustasignaali (ppm)	Lämpötila (°C)	T90 (s)	R10 (s)	Taustasignaali (ppm)
-28,4	180	110	0,59	-28,4	180	120	0,59
-21,8	150	160	0,62	-20,7	140	120	0,62
-14,3	130	140	0,62	-14,0	140	100	0,66
-6,9	110	90	0,62	-7,0	130	90	0,66
0,0	100	110	0,62	-0,1	110	90	0,62
6,6	100	50	0,66	6,7	90	50	0,69
13,6	80	40	0,66	13,5	80	60	0,62
20,5	80	60	0,62	20,4	80	60	0,62
27,4	80	70	0,59	27,7	60	40	1,34
34,8	80	70	1,34	34,5	70	50	3,12

Taulukko 9. *NH<sub>3</sub>-B1-testikennon vaste- ja palautumisajat (s) sekä taustasignaali (ppm) kahdessa toistomittauksessa.*

Toisto 1				Toisto 2			
Lämpötila (°C)	T90 (s)	R10 (s)	Taustasignaali (ppm)	Lämpötila (°C)	T90 (s)	R10 (s)	Taustasignaali (ppm)
-28,4	190	240	8,94	-28,4	200	260	8,94
-21,6	160	180	6,50	-21,5	160	180	6,5
-14,1	140	150	4,37	-14,2	130	150	4,34
-7,2	110	90	2,44	-7,3	110	100	2,44
-0,1	80	80	1,03	-0,3	80	80	1,03
6,6	60	50	1,94	6,6	70	60	1,91
13,5	50	50	0,78	13,5	50	50	0,75
20,3	40	40	0,66	20,4	40	40	0,66
27,5	30	30	0,56	27,6	30	30	0,56
34,4	30	30	0,47	35,8	30	30	0,44

Taulukko 10. *NH<sub>3</sub>-B2-testikennon vaste- ja palautumisajat (s) sekä taustasignaalit (ppm) kahdessa toistomittauksessa.*

Toisto 1				Toisto 2			
Lämpötila (°C)	T90 (s)	R10 (s)	Taustasignaali (ppm)	Lämpötila (°C)	T90 (s)	R10 (s)	Taustasignaali (ppm)
-28,4	180	210	14,09	-28,4	180	240	14,12
-21,6	140	170	9,66	-21,5	150	155	11,44
-14,1	110	120	7,22	-14,2	120	120	7,22
-7,2	90	80	4,78	-7,3	90	90	4,78
-0,1	60	60	1,59	-0,3	70	70	1,59
6,6	50	50	6,03	6,6	50	50	4,75
13,5	40	40	2,37	13,5	40	40	2,37
20,3	30	30	0,22	20,4	30	30	0,22
27,5	30	40	0,12	27,6	30	50	0,09
34,4	20	20	0,00	35,8	20	20	0,00