



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

MIMMI MALMI
SÄHKÖKEMIALLISET KAASUSENSORIT
YMPÄRISTÖMITTAUKSISSA
Kandidaatintyö

Kemian ja biotekniikan laboratorio

Tarkastaja: Riikka Lahtinen

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma

MALMI, MIMMI: Sähkökemialliset kaasusensorit ympäristömittauksissa

Kandidaatintyö, 30 sivua

Kesäkuu 2018

Pääaine: Kemia

Tarkastaja: Riikka Lahtinen

Avainsanat: sähkökemialliset kaasusensorit, ympäristön seuranta, kaasusensorit, amperometria, potentiometria

Ympäristön seurantaan panostetaan jatkuvasti enemmän, sillä saasteiden vaikutusta ympäristöön ja ihmisiin halutaan seurata yhä tarkemmin. Teollisuus, liikenne ja muu ihmisen toiminta ovat pääsyitä ilmansaasteille. Toisaalta myös työympäristöjen turvallisuuteen halutaan nykyään panostaa. Esimerkiksi teollisuudessa voi esiintyä ihmiselle haitallisia kaasuja. Myös happipitoisuutta mitataan monissa kohteissa. Liian pieni happipitoisuus on ihmiselle hengenvaarallinen, ja liian korkea pitoisuus voi aiheuttaa räjähdysvaaran. Kaasumittauksiin soveltuvat laitteet voivat perustua moneen eri tekniikkaan, joista eräs on sähkökemiallinen mittaaminen.

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää, miten sähkökemialliset kaasusensorit toimivat. Perinteisessä sähkökemiallisessa kaasusensorissa on nestemäinen elektrolyytti, jossa tapahtuvaan sähkökemialliseen reaktioon sen toiminta perustuu. Toimintansa perusteella sähkökemialliset kaasusensorit voidaan jakaa potentiometrisiin ja amperometrisiin sensoreihin. Potentiometrisissä sähkökemiallisissa kennoissa reaktio tapahtuu spontaanisti, ja reaktioon liittyvä kennopotentiaali on kohdekaasulle ominainen. Amperometriset kennot vaativat kohdekaasun hapetus- tai pelkistyspotentiaalimukaan valittavan jännitteen. Mitattavasta jännitteestä tai virrasta saadaan signaalinmuuntimen avulla selville tutkittavan kaasun pitoisuus.

Lisäksi työssä haluttiin selvittää, mitä kaasuja sähkökemiallisilla kaasusensoreilla on ympäristömittauksissa mitattu. Sensoreita sovelletaankin monipuolisesti useiden kaasujen mittauksiin. Haluttiin myös tietää sensoreiden hyviä ja huonoja puolia ympäristömittauksissa. Pienen kokonsa ja edullisen hintansa vuoksi niitä käytetään etenkin henkilökohtaisina kannettavina laitteina. Eri kaasuja mittaavia kennoja voidaan käyttää myös yhdessä, jolloin saadaan useampaa kaasua samanaikaisesti mittaava multisensorisysteemi. Kannettavien laitteiden lisäksi paljon käytössä on haluttuun mittaustapaan sijoitettavia laitteita, jotka mittaavat esimerkiksi happipitoisuutta.

Sähkökemiallisten kaasusensoreiden tutkimus ja kehitys liittyy etenkin niiden koon pienentämiseen ja soveltuvuuteen vaihteleviin ympäristöolosuhteisiin. Kehitystyöhön läheisesti liittyvät uusien materiaalien kehittäminen ja kokeilu. Erityistä huomiota ovat saaneet suolasulat (RTIL) ja nanomateriaalit. Sensoreita sovelletaan myös uusiin mittaustapaan sijoitettaviin esimerkiksi uudenlaisten laitekoonpanojen avulla.

ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on tehty kirjallisuusselvityksenä, käyttäen pääasiallisina lähteinä alan oppikirjoja, lehtiartikkeleita ja muita tieteellisiä julkaisuja. Lisäksi on hyödynnetty joidenkin laitevalmistajien Internet-sivustoja. Kirjoittaminen mielenkiintoisesta aiheesta on ollut pääasiassa mielekäästä. Epätoivon hetkillä avustamisesta ja kannustamisesta haluan kiittää etenkin opiskelutovereitani sekä kandidaatintyöni ohjaajaa Riikka Lahtista.

Tampereella, 11.6.2018

Mimmi Malmi

SISÄLLYS

1.	Johdanto	1
2.	Sähkökemiallisten kaasusensoreiden toimintaperiaate	2
2.1.	Potentiometrisille ja amperometrisille kaasusensoreille yhteisiä piirteitä	2
2.1.1.	Sähkökemiallinen kenno	3
2.1.2.	Sähkökemiallisen kaasusensorin rakenne	4
2.1.3.	Sähkökemiallisille kaasusensoreille ominaisia piirteitä	5
2.2.	Potentiometriset kaasusensorit	7
2.2.1.	Galvaaninen kenno ja Nernstin yhtälö	8
2.2.2.	Potentiometrisen kaasusensorin rakenne	9
2.2.3.	Potentiometrinen Severinghaus-tyyppinen kaasusensori	11
2.3.	Amperometriset kaasusensorit	12
2.3.1.	Amperometrisen kaasusensorin rakenne	13
2.3.2.	Amperometrinen Clark-happisensori	14
3.	Sähkökemiallisten kaasusensoreiden hyödyntäminen ympäristön seurannassa	16
3.1.	Kaasumittaukset sähkökemiallisilla kaasusensoreilla	16
3.2.	Potentiometriset kaasusensorit happimittauksessa	18
3.3.	Amperometriset kaasusensorit myrkyllisten kaasujen mittauksessa	20
4.	Viiimeaikainen kehitys ja uusimpia sovelluksia	23
5.	Yhteenveto	26
	Lähteet	27

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

SHE	standardivetyelektrodi (standard hydrogen electrode)
ppm	miljoonasosa (parts per million)
ppb	miljardiosa (parts per billion)
RTIL	suolasula (room temperature ionic liquid)
[BMIM][NTf₂]	1-butylyli-3-metyyli-imidatsoli- bis(trifluorometyylisulfonyyli)imidi
<i>in situ</i>	alkuperäisessä paikassa, paikan päällä

1. JOHDANTO

Sensori on laite, joka havaitsee tai mittaa fysikaalista ominaisuutta ja ilmaisee tai jollain muulla tavalla reagoi siihen [1]. Kaasusensori on laite, joka mittaa kaasun konsentraatiota ja ilmaisee sen sähköisenä signaalina [2]. Sähkökemialliset sensorit ovat suurin ja vanhin kemiallisten sensoreiden ryhmä [3]. Ensimmäiset sähkökemialliset kaasusensorit ovat 1950-luvulta, ja ne toimivat happimittareina [4]. Sähkökemialliset kaasusensorit ovat nykyään yleisimpiä kaasumittauksiin käytettyjä laitteita [5].

Sähkökemiallisia sensoreita käytetään monipuolisesti muun muassa lääketieteessä, teollisuudessa ja ympäristöanalytiikassa. Perinteisessä sähkökemiallisessa sensorissa elektrolyytti on nestemäinen. Tällaisten sensoreiden käyttölämpötila on tyypillisesti korkeintaan noin 140 °C. [6] Nestemäisen elektrolyytin omaavat sähkökemialliset sensorit ovat olleet yksi varhaisimmista kaasusensorytyypeistä [7]. Tässä työssä keskitytään sähkökemiallisiin kaasusensoreihin, sekä niiden sovelluksiin ympäristömittauksissa. Nestemäisen elektrolyytin omaavien sensoreiden käyttölämpötila soveltuukin hyvin tavanomaisiin ympäristöolosuhteisiin [8]. Ympäristömittauksilla viitataan tässä työssä pääasiassa luonnostaan tai ihmisten toiminnan seurauksena ilmakehässä tai sisätiloissa esiintyvien kaasujen mittauksiin.

Kirjallisuusselvityksen tarkoituksena on selvittää, mihin virtaa ja jännitettä mittaavien sähkökemiallisten kaasusensoreiden toiminta perustuu. Sähkökemiallisen toiminnan lisäksi käydään läpi, mitä komponentteja tyypillisessä sensorissa tarvitaan. Lisäksi tutustutaan kaasusensoreiden sovelluksiin ympäristömittauksissa. Sovelluksista halutaan erityisesti selvittää, mitä eri kaasuja niillä voidaan mitata, sekä mitä etuja ja haittoja sähkökemiallisten kaasusensoreiden käytöllä on ympäristömittauksissa.

Työn alussa käsitellään aiheeseen liittyvää teoriaa sekä erilaisten sähkökemiallisten kaasusensoreiden rakennetta ja toimintaperiaatteita. Joitakin sensoreita esitellään teorian ohessa esimerkkeinä, mutta tarkemmin sähkökemiallisten kaasusensoreiden sovelluksista ympäristömittauksissa kerrotaan teorialuvun jälkeen. Lisäksi kerrotaan lyhyesti kaasusensorimarkkinoista ja esitellään suurimpia kaasusensoreiden valmistajia ja toimittajia. Työn lopuksi perehdytään sähkökemiallisten kaasusensoreiden viimeaikaiseen kehitykseen.

2. SÄHKÖKEMIALLISTEN KAASUSENSOREIDEN TOIMINTAPERIAATE

Tietynlaiset kemialliset aineet, kuten jotkin ionit, aiheuttavat sensorissa sähköisen vasteen, eli saavat esimerkiksi virran kulkemaan [9]. Sensorilla tarkoitetaan koko laitetta eli fysikaaliseen ominaisuuteen reagoimisen lisäksi se muuntaa informaation hyödynnettäväksi. Signaalinmuuntimen avulla mitatusta signaalista saadaan selville esimerkiksi kaasun konsentraatio. Kemiallisissa sensoreissa lähetetyn signaalin voimakkuus onkin tyypillisesti riippuvainen tietyn kemiallisen aineen konsentraatiosta. Kemiallisiksi sensoriksi määritellään laite, joka reagoi tiettyyn analyysiin siihen liittyvän kemiallisen reaktion kautta. Tällainen määrittely voi olla joko kvalitatiivista tai kvantitatiivista. [10]

Sähkökemialliset sensorit voidaan jakaa toimintansa perusteella kolmeen pääluokkaan, jotka ovat potentiometriset, amperometriset ja konduktimetriset [3, 9]. Konduktimetriset sensorit mittaavat sähkönjohtokykyä [3]. Sähkökemialliset sensorit toimivat kuitenkin yleensä potentiometrisesti tai amperometrisesti [6]. Siitä syystä tässä työssä tarkasteluun otetaan jännitettä mittaavat eli potentiometriset sekä virtaa mittaavat eli amperometriset kaasusensorit.

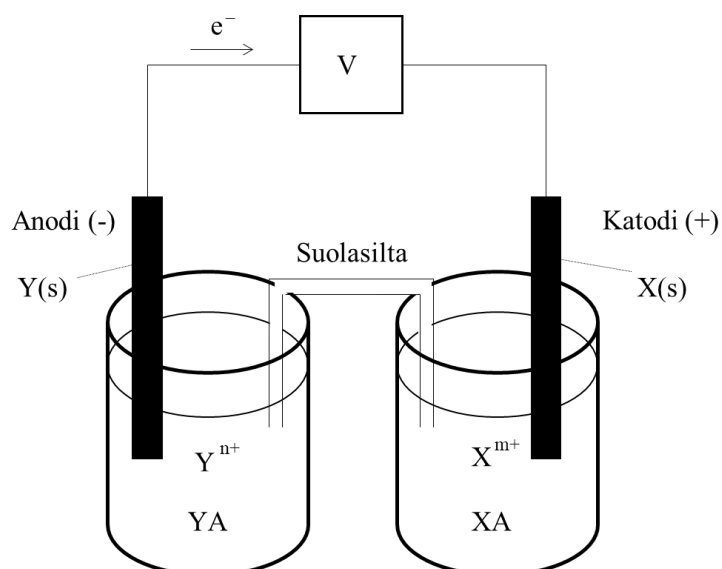
2.1. Potentiometrisille ja amperometrisille kaasusensoreille yhteisiä piirteitä

Sähkökemiallisten kaasusensoreiden toiminta perustuu analysoitavan kaasun aiheuttamaan sähkökemialliseen reaktioon, jossa hapetus-pelkistys -reaktioiden kautta kemiallinen energia muuttuu sähköenergiaksi tai päinvastoin [4, 11]. Tavallisessa sensorissa sähkökemiallinen kenno koostuu elektrolyyttiliuoksessa olevista työelektrodista ja vastaelektrodista. Kaasumolekyylit kulkevat ensin huokoisen kalvon tai kapillaarityyppisen aukon läpi, minkä jälkeen ne diffundoituvat hydrofobisen kalvon läpi. Kalvo pitää elektrolyyttiliuoksen sensorin sisällä, samalla mahdollistaen kaasun kulkeutumisen sen läpi, jolloin se pääsee kosketuksiin työelektrodin kanssa. [4] Elektrodiin tulee olla toisiinsa yhteydessä suljetun virtapiirin kautta [3]. Jotta voidaan myöhemmin käsitellä sähkökemiallisten kaasusensoreiden oleellisia komponentteja, täytyy ymmärtää yleiset sopimukset koskien sähkökemiallisten kennojen toimintaa.

2.1.1. Sähkökemiallinen kenno

Sähkökemiallinen kenno koostuu elektrolyyttiliuoksesta, vähintään kahdesta elektrodista ja ulkoisesta virtapiiristä. Elektrodeihin liittyen on sovittu, että anodilla tapahtuu hapettuminen ja katodilla pelkistyminen. Yleensä ei kuitenkaan puhuta katodista ja anodista, vaan työelektrodista ja vastaelektrodista, sillä tutkittavan analyysin reaktio voi olla joko hapettumista tai pelkistymistä. Tapahtuvan sähkökemiallisen reaktion mukaan nimetään jompikumpi elektrodi työelektrodiksi. [11, 12] Kiinnostuksen kohteena olevan reaktion mukaan valittua työelektrodia suojaa selektiivinen kalvo, jonka ansiosta sensori reagoi vain tutkittavaan kaasuun [4]. Toimiakseen sähkökemiallisen sensorin elektrolyyttiliuoksen tulee olla sähköisesti neutraali, ja sen mahdollistaa vastaelektrodi [3, 11]. Toinen edellytys toiminnalle on suljettu ulkoinen virtapiiri, sillä sähkökemiallista reaktiota ei tapahdu, jos elektrodeja ei ole kytketty toisiinsa [3, 9].

Sähkökemiallisen kennon toiminta perustuu elektrodeilla tapahtuviin hapetus-pelkistysreaktioihin. Esimerkkikuva kennosta on esitetty alla.



Kuva 1. Sähkökemiallinen kenno, jossa Y-anodi on YA-liuoksessa ja X-katodi XA-liuoksessa. Y^{n+} ja X^{m+} kuvaavat hapetus-pelkistys -reaktioissa esiintyviä kationeja ja nuoli elektronien (e^{-}) kulkusuuntaa virtapiirissä, mukaillen [13, 14]

Kennossa on kaksi elektrodia, Y-anodi, joka on asetettu YA-liuokseen ja X-katodi, joka on vastaavasti asetettu XA-liuokseen. A:lla kuvataan liuoksissa esiintyviä anioneja, jotka ylläpitävät liuosten sähköistä neutralisuutta. Kummatkin elektrodit omissa elektrolyyttiliuoksissaan muodostavat puolikennot, jotka on yhdistetty suolasillalla. Suolasilta mahdollistaa virran kulun systeemissä, mutta estää liuoksia sekoittumasta keskenään. Yhdistämällä elektrodit johtimella, saadaan hapetus-pelkistysreaktioiden aiheuttama jännite mitattua. [13, 14]

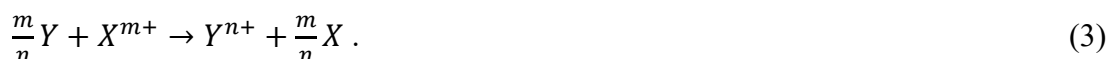
Elektrolyyttiliuoksessa tapahtuu dissosiaatio, jonka seurauksena muodostuu Y^{n+} - ja X^{m+} -ioneja. Elektrodeilla tapahtuvat reaktiot voidaan kuvata seuraavasti:



ja

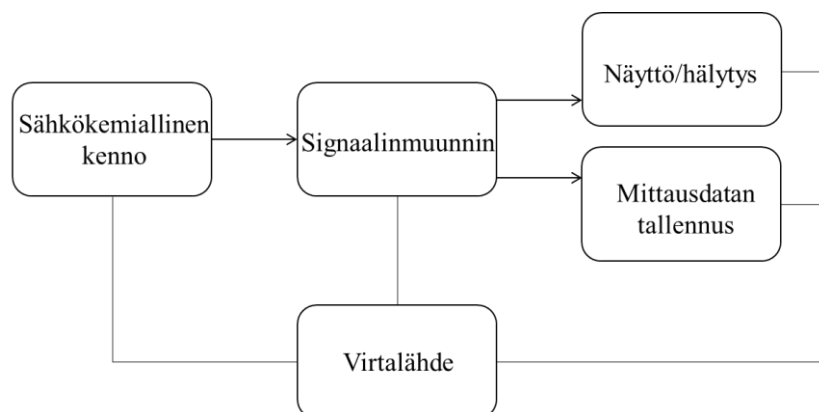


Anodilla tapahtuu siis hapettuminen, josta muodostuneet elektronit kulkevat ulkoista virtapiiriä pitkin katodille, jossa ne käytetään pelkistymisreaktioon. Hapetus-pelkistysreaktioissa esiintyvät anionit kulkevat suolasillan kautta elektrolyyttiliuosten välillä ylläpitäen varausten tasapainon liuoksissa. Suolasillan tilalla voidaan käyttää myös huokoista kalvoa, jonka vain anionit voivat läpäistä. Sähkökemiallisen kennon kokonaisreaktio saadaan muotoon [14]



2.1.2. Sähkökemiallisen kaasusensorin rakenne

Sähkökemialliset kaasusensorit toimivat laitteina, jotka mittaavat kaasujen pitoisuuksia reaaliajassa, mutta mahdollisesti myös keräävät mittausdataa myöhempää tarkastelua varten. Sensorin komponentteja ja niiden keskinäistä asettelua voidaan kuvata alla olevan kuvan 2 mukaisesti.



Kuva 2. Sähkökemiallisen kaasusensorin pääkomponentit ja asettelu toistensa suhteen, mukailen [8]

Sähkökemiallinen kenno mahdollistaa halutun kaasun pitoisuuden mittaamisen. Kennon rakennetta eri mittaustavoilla käsitellään myöhemmin tarkemmin. [8] Signaalinmuunnin muuttaa nimensä mukaisesti kennolta saadun signaalin eli jännitteen pitoisuudeksi, joka näkyy näytöllä [8, 15]. Usein halutaan, että lisäksi laite hälyttää vaarallisen matalista tai korkeista pitoisuuksista. Mittausdatan tallennus mahdollistaa datan myöhemmän käytön. [8]

Sähkökemiallisen kaasusensorin tunnistavaan elementtiin liittyy kaasua läpäisevä kalvo eli hydrofobinen kalvo. Se suojaa työelektrodia ja joissain tapauksissa myös säätelee elektrodille pääsevien kaasumolekyylien määrää. Tämän tyyppiset kalvot on tehty esimerkiksi pienihuokoisesta teflonkalvosta. Kaasumolekyylien määrää voidaan säädellä myös kapillaarin avulla, jolloin kalvona käytetään suurihuokoista teflonkalvoa. Mekaanisen suojan lisäksi kalvo estää ei-toivottujen partikkelien pääsyn sensoriin. Huokoskoko tulee valita oikein, jotta riittävä määrä analysoitavia kaasumolekyyliä pääsee elektrodille. Liian suuri se ei kuitenkaan saa olla, jotta elektrolyyttiliuos ei vuoda tai haihdu ulos sensorista. Joissain tapauksissa sensorissa voidaan käyttää myös suodatinta, joka pitää ei-toivottuja kaasuja poissa. Esimerkiksi aktiivihielestä valmistettu suodatin päästää lävitseen vain hiilimonoksidia ja vetyä. [4]

Elektrolyytti mahdollistaa kennoreaktion tapahtumisen ja varauksen liikkumisen ionien avulla elektrodilta toiselle [4]. Elektrolyytti voi olla nestemäinen tai kiinteä, mutta tässä työssä käsitellään lähinnä perinteisiä nestemäisen elektrolyytin omaavia kaasusensoreita. Kiinteiden elektrolyyttien sähkönjohtokyky on huoneenlämpötilassa melko huono, ja ympäristömittauksissa lämpötilat ovat tyypillisesti maltillisia. Nestemäisten elektrolyyttien eräs haittapuoli on niiden vaatima säännöllinen huolto, sillä liuottimen haihtumista ei voida täysin estää. [16] Elektrolyytti myös ylläpitää vakio potentiaalia mahdollisen kolmannen elektrodin, vertailuelektrodin kanssa. Elektrolyyttiliuoksen tulee sopia sensorin muihin materiaaleihin. Sen ei esimerkiksi tulisi haihtua liian nopeasti. Kosteissa ympäristöissä vesihöyryä voi päästä hydrofobisen kalvon läpi elektrolyyttiliuokseen, jolloin liuoksen tilavuus kasvaa ja sitä vuotaa ulos sensorista. Jos taas ilmankosteus on pieni, sensorista haihtuu vettä. Suurien kaasupitoisuuksien määrittämiseen tarkoitetuissa sensoreissa on pienempi huokoskoko, jolloin ne eivät ole niin herkkiä ilmankosteuden muutoksille kuin pienille kaasukonsentraatioille tarkoitetut sensorit. [4]

Elektrodin ja elektrolyyttiliuoksen rajapinta on sähkökemiallisen systeemin tärkein osa. Elektrodi toimii elektronien johtimena, elektrolyytin kuljettaessa ioneja. Rajapinnan ominaisuudet määräävät kennon aikavasteen, ja sitä kautta ne myös vaikuttavat sensorin toimintaan. [12] Elektrodin materiaali valitaan analysoitavan kaasun perusteella, ja sensorin elektrodit voivat olla eri materiaalia. Tavallinen elektrodimateriaali on jokin jalometalli, ja se on käsitelty niin, että reaktio tutkittavan kaasun kanssa on tehokas. [4]

2.1.3. Sähkökemiallisille kaasusensoreille ominaisia piirteitä

Sähkökemiallisen sensorin koko, komponenttien valinta ja rakenne riippuvat sen käyttötarkoituksesta. Eri osien materiaaleilla ja asettelulla toistensa suhteen on suuri merkitys sensorin toimintaan. Erilaisten sähkökemiallisten kaasusensorien ulkonäkö saattaa olla samankaltainen, vaikka ne eroavat toimintatavaltaan. [4] Sovelluskohteesta ja mittauksen tavoitteista riippuen mittaolosuhteet ja sensorin tekniset vaatimukset saattavat erota. Joskus tärkeintä sensoreille on olla ulkoisesti kestäviä, ja toisinaan

ylläpidon toivotaan olevan helppoa. Joissain mittaolosuhteissa vaaditaan kuitenkin myös korkean paineen kestoa ja nopeaa sopeutumista lämpötilanmuutoksiin. [17] Joiltakin sensoreilta vaaditaan herkkyyttä, selektiivisyyttä ja nopeaa vasteaikaa, kun taas toisissa tärkeintä on käyttöikä. Jotkin ominaisuudet saattavat rajoittaa toisia. Esimerkiksi sensorin herkkyys saattaa lyhentää sen käyttöikää, sillä herkkyyttä lisäävä huokoinen kalvo mahdollistaa myös elektrolyyttiliuoksen haihtumisen sensorista. [4]

Elektrodin materiaalin valinta riippuu hinnasta, ylläpidon helppoudesta ja toiminnasta. Toimintansa puolesta ideaalia elektrodia ole. Yksi toiminnallisesti toivottava ominaisuus on toiminta laajassa potentiaali-ikkunassa. Potentiaali-ikkunaan vaikuttaa elektrodin lisäksi elektrolyyttiliuos, pH, liuennut happi ja epäpuhtaudet. Ikkunan ylärajaa saattaa rajoittaa esimerkiksi elektrolyytin hajoaminen, elektrodin hapettuminen tai vedyn vapautuminen. [12]

Sähkökemialliset kaasusensorit ovat melko selektiivisiä, vaikka selektiivisyys vaihtelee sensorin tyyppin, analysoitavan kaasun ja tämän konsentraation mukaan [4]. Sensorin selektiivisyyteen voidaan vaikuttaa elektrodin ja hydrofobisen kalvon valinnalla [3]. Mittausta haittaavia interferenssikaasuja voidaan suodattaa myös erillisellä suodattimella, joka on esimerkiksi aktiivihiiltä [8]. Etenkin monia kaasuja mittaavalle laitteelle selektiivisyys on merkittävässä roolissa. Selektiivisyyteen voidaan vaikuttaa etenkin amperometristen sensoreiden tapauksessa elektrolyytin ja työelektrodin valinnalla, sillä selektiivisyys riippuu työelektrodin potentiaalista, johon niillä voidaan vaikuttaa. [16] Kohdekaasulle spesifisiä sähkökemiallisia kaasusensoreita hyödynnetään kannettavissa yhdistelmämittareissa [18].

Sähkökemiallisen sensorin käyttöikä riippuu muun muassa ympäristötekijöistä, mutta myös mittauksen kohteena olevasta kaasusta. Ympäristön painenvaihtelu ei yleensä vaikuta merkittävästi sensorin toimintaan. Lämpötilalla taas on suuri vaikutus, minkä vuoksi sensorien lämpötilaa usein säädellään sisäisesti. Yli 25 °C lämpötiloissa sensori näyttää todellista suurempaa lukemaa, ja sitä matalammassa pienempää. [4] Matala lämpötila myös hidastaa sensorin vasteaikaa, ja sähkökemiallisten kaasusensoreiden suositeltu käyttölämpötilan alaraja onkin usein 0-10 °C [8]. Vaikka sähkökemiallisia kaasusensoreita on olemassa jopa yli 100 °C lämpötilaan saakka, on niiden käyttölämpötilan ylärajaksi tyypillisesti asetettu noin 50 °C [19]. Myös ilmankosteus vaikuttaa sensorin nestemäiseen elektrolyyttiin ja sensorin käyttöikä lyheneekin kuivissa ympäristöissä. Elektrolyyttiliuos on tasapainossa ympäristön ilmankosteuden kanssa, jolloin elektrolyyttiliuos haihtuu. [15, 19]

Sähkökemialliset sensorit tarvitsevat vain vähän sähköä toimiakseen. Niiden energiankulutus onkin pienin kaikista kaasusensoreista. Siksi niitä käytetään monissa eri sovelluskohteissa, ja ne ovat erityisen käteviä kuljettaa mukana. [4, 16] Vastaavat

spektroskooppiset ja kromatografiset määrittävät ovat huomattavasti sähkökemiallisia sensoreita kalliimpia [12]. Sähkökemiallisia sensoreita voidaan käyttää suoraan ilman erillistä näytteenottoa ja -käsittelyä [17]. Muihin mittaustekniikoihin verrattuna niiden rakenne on yksinkertainen ja ylläpito ja kalibrointi on helppoa [16, 17]. Sensoreiden informaatio saadaan nopeasti, joten ne ovat käytännöllisiä kenttämittauksissa. Laboratoriomittauksissa ne eivät kuitenkaan aina ole tehokkaimpia, sillä niiden mittausaluet ovat usein pieniä, eivätkä ne ole kovin tarkkoja. [17] Lisäksi niiden vasteaika on melko pitkä ja varastointiaika rajoitettu [15]. Esimerkiksi potentiometrinen kaasusensoreiden vasteaika voi olla jopa useita minuutteja [12]

Kaikki sensorit vaativat kalibrointia. Kalibrointi perustuu laitteen altistamiseen kalibrointikaasulle, jonka konsentraatio on tunnettu ja laitteen normaalilla toiminta-alueella. [8, 17] Kalibroinnilla vältetään ei-toivottuja muutoksia mittaustuloksissa, ja sillä pyritään säilyttämään mahdollisimman hyvä mittaustarkkuus. Yksipistekalibroinnilla kontrolloidaan sensorissa tapahtuvaa jännitteen lukeman ajautumista. Kaksipistekalibroinnilla taas voidaan tarkistaa, reagoiko sensori eri kaasupitoisuuksiin samalla herkkyydellä. [17]

Yksinkertainen esimerkki sähkökemiallisen sensorin kalibroinnista on happimittarin kalibrointi. Kalibrointi voidaan suorittaa asettamalla laite raittiiseen ulkoilmaan ja säätämällä näytön lukemaksi 20,9 %. Laitteen reagointi happipitoisuuden muutoksille voidaan testata esimerkiksi hengittämällä sensoria kohti, jolloin lukemat tulisi laskea. Koska happimittarin toiminta perustuu hapen osapaineeseen, saattaa lukema vääristyä, jos ilmakehän kokonaispaine eroaa normaalista. Matalammassa ilmanpaineessa happipitoisuuden lukema sensorissa laskee. [8]

2.2. Potentiometriset kaasusensorit

Jännitteen mittaukseen perustuvat eli potentiometriset sensorit mittavat sähkökemiallisen kennon sähkömotorista voimaa eli potentiaalia, kun systeemissä ei kulje virtaa [3, 10]. Potentiometrisissa mittauksissa tarvitaan galvaaninen kenno. Galvaanisesta kennosta puhutaan, kun sähkökemiallisen kennon elektrodien välillä liikkuu elektroneja spontaanisti. [9] Galvaanisissa kennoissa kemiallisten reaktioiden avulla tuotetaan siis virtaa. Potentiometrisessä mittauksessa vastaelektrodilla on vakio potentiaali. [20] Kun elektrolyyttiliuoksessa esiintyy vastaelektrodin komponentteja riittävästi, ei elektrodilla tapahtuva reaktio vaikuta merkittävästi liuoksen konsentraatioon. Kun tämän lisäksi elektrodi on lähes polarisoitumaton, pysyy sen potentiaali vakiona. Tällaista elektrodia kutsutaan vertailuelektrodiksi. [11] Systeemissä kulkevan virran tulee olla niin pieni kuin mahdollista, jotta voidaan välttää kummankin elektrodin potentiaalimuuttuminen, sillä molempien potentiaalien muuttuessa mittaustulos vääristyy. Potentiometrinen kaasusensoreiden suuri-impedanssinen jännitemittari hidastaa virrankulkua ja

mahdollistaa siten työ- ja vertailuelektrodin potentiaalieron mittaamisen. [20] Potentiometrisissä mittauksissa systeemissä ei siis käytännössä kulje virtaa [3, 12].

2.2.1. Galvaaninen kenno ja Nernstin yhtälö

Galvaanisen kennon hapetus-pelkistysreaktiot tapahtuvat spontaanisti. Elektrodiin välinen potentiaali E saadaan kaikkien systeemissä tapahtuvien potentiaalimuutosten summana. [14, 20] Hapetus-pelkistysreaktioiden potentiaalit on suhteutettu standardivetyelektrodin (SHE) potentiaaliin, joka on valittu nollapotentiaaliksi [12]. Sitä käytetään siis primäärisenä vertailuelektrodina, eli sen standardipotentiaaliksi on valittu nolla. SHE:a ei kuitenkaan yleensä käytetä varsinaisissa mittauksissa sen epäkäytännöllisyyden takia. [3]

Reaktion ollessa spontaani, on vapaan energian G muutos negatiivinen [11, 13]. Koska vapaan energian muutos voidaan ilmoittaa kaavalla

$$\Delta G = -nFE, \quad (4)$$

jossa n kuvaa siirtyvien elektronien määrän kennoreaktiossa ja F on Faradayn vakio, on sähkökemiallisen kennon kennopotentiaaliksi E oltava positiivinen [9, 11]. Toisaalta vapaa energia voidaan ilmaista lähtöaineiden ja tuotteiden aktiivisuuksien avulla

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln\left(\frac{a_{\text{tuotteet}}}{a_{\text{lähtöaineet}}}\right), \quad (5)$$

missä R on kaasuvakio ja T lämpötila kelvineinä. Kun yhdistetään kaavat (4) ja (5), saadaan Nernstin yhtälö

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{tuotteet}}}{a_{\text{lähtöaineet}}}\right), \quad (6)$$

missä E^0 kuvaa kennopotentiaalia standardiolosuhteissa. [9] Sähkökemiallinen kenno ei kuitenkaan toimi täysin ideaalisesti ja virtapiirissä tapahtuu muun muassa ei-toivottuja jännitehäviöitä, jolloin yhtälö (6) ei täysin päde [11, 12]. Kun esitetään yhtälö muodossa

$$E = K + S \times \ln\left(\frac{a_{\text{tuotteet}}}{a_{\text{lähtöaineet}}}\right), \quad (7)$$

huomioidaan vakiossa K ja kertoimessa S kaikki mahdolliset kennopotentiaaliin vaikuttavat tekijät [10]. Nernstin yhtälö kuvaa potentiometrisille sensoreille keskeistä potentiaalimittausta ja aktiivisuuden välistä suhdetta [3]. Aktiivisuus ja konsentraatio liittyvät toisiinsa aktiivisuuskertoimen kautta. Aktiivisuuskertoimen saadaan Debye-Hückel -teoriasta, joka arvioi ionien ja liuotteen välisiä vuorovaikutuksia. [10]

2.2.2. Potentiometrisen kaasusensorin rakenne

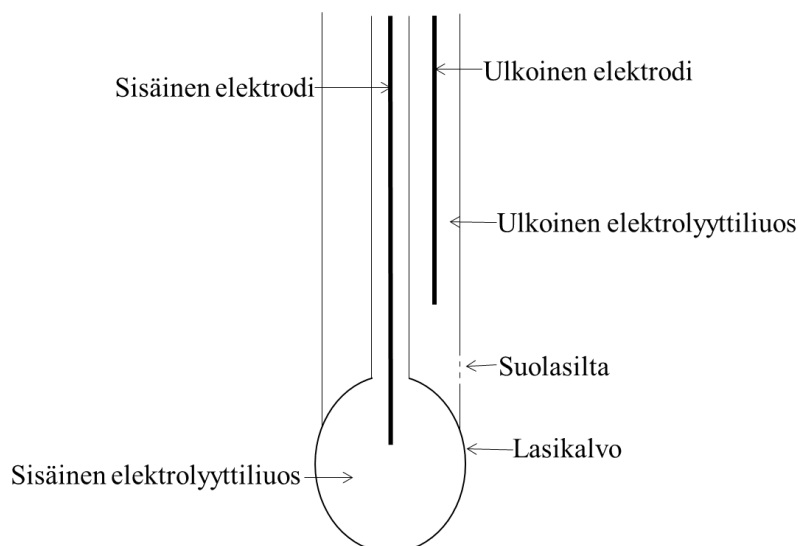
Ioniselektiivinen kalvo on potentiometrisen sensorin pääkomponentti, ja sen ansiosta sensori reagoi analysoitavaan ioniin herkemmin kuin muihin, ihannetapauksessa vain siihen [3, 10]. Ionivahvuus kertoo liuoksen kokonaisionimäärän [10]. Ioniselektiivisissä mittauksissa ionivahvuus tulee vakioida, sillä se vaikuttaa ionin aktiivisuuteen [11]. Ionivahvuus voidaan vakioida lisäämällä liuokseen ionivahvuuspuskuria [10].

Potentiometrisissä sensoreissa käytetään kahdenlaisia vertailuelektrodeja. Ensimmäisen tyyppisissä elektrodeissa potentiaali määräytyy sen valmistuksessa käytetyn metallin hapetus-pelkistysreaktiosta. [3] Niissä kiinteä metallielektrodi on metallin kationeja sisältävässä liuoksessa [20]. Esimerkiksi hopeasta valmistettu vertailuelektrodi upotetaan hopeanitraattiliuokseen (AgNO_3), joka on yhteydessä elektrolyyttiliuokseen suolasillan kautta. Hopeaelektrodin potentiaaliksi saadaan 0,799 V. Toisen tyyppisten vertailuelektrodien potentiaali perustuu hapetus-pelkistys -tasapainoon ja metallikationin ja tämän niukkaliukoisen suolan liukoisuustasapainoon. Yleisin tällainen elektrodi on hopea-hopeakloridi -elektrodi. Hopeakloridin niukkaliukoisuuden ansiosta hopeaionien aktiivisuus säilyy vakiona elektrodilla. Toinen yleinen tämän tyyppinen vertailuelektrodi on elohopeaelektrodi. [3] Sen käyttöä on kuitenkin vähennetty sen sisältämien myrkyllisten elohopeayhdisteiden vuoksi [11].

Ioniselektiiviset sensorit voidaan luokitella kiinteä- tai nestekalvoelektrodeiksi [3]. Kiinteäkalvoelektrodeilla analysoidaan pääasiassa ioneja, jotka esiintyvät kalvon liukenemattomissa suoloissa. Niillä voidaan myös mitata muita ioneja, jotka esimerkiksi kiinnittyvät kalvoon. [12] Kalvo voi olla joko kide tai jauhemaisesta aineesta puristettu pelletti. Nestekalvoelektroditkin ovat nimestään riippumatta kiinteitä. Niiden kalvo on tehty hydrofobisesta aineesta, johon on absorboitu jotakin ioninvaihtomateriaalia. [10] Kiinteäkalvoelektrodin kalvo on suorassa kontaktissa näytekaasun kanssa ilman välissä olevaa puskuriliuosta, joka tarvitaan nestekalvoelektrodeissa [9].

Lasi- eli pH-elektrodilla mitataan vetyionikonsentraatiota, ja se on ensimmäinen ja merkittävin käytetty kiinteäkalvoelektrodi [3, 10]. Useat kaasusensorit perustuvat pH-elektrodeihin, ja ne voivat havaita kaasuja, jotka muodostavat liuetessaan happaman tai emäksisen liuoksen [10]. Kalvon protoniselektiivisyys on saatu aikaan muutoksilla piidioksidikerroksessa (SiO_2), kuten aukoilla, joihin kationit voivat kiinnittyä. Lisäämällä piidioksidin joukkoon esimerkiksi natrium- ja kalsiumoksidia, saadaan aikaiseksi protoniselektiivinen kalvo. Lasielektrodi on yksi selektiivisimmistä käytetyistä elektrodeista, ja sitä käytetään laajalti johtuen protonien tehokkaasta sitoutumisesta lasin pintaan. Natriumilla ja muilla alkalimetallikationeilla on suuri merkitys kalvon toiminnassa, sillä ne vaikuttavat ioninvaihtotasapainoon. Siitä johtuen liuokset, joiden alkalimetallikationiaktiivisuus on suuri, voivat aiheuttaa elektrodin potentiaaliin alkalista virhettä. [3] Lasin koostumuksen tulee olla tietynlainen. Jos sitä muutetaan, saadaan elektrodista selektiivinen muille ioneille, kuten Na^+ , K^+ tai Ag^+ -ioneille. [10, 11]

Ohut lasikerros pH-sensorissa erottaa työelektrodin ja elektrolyyttiliuoksen ulkoisesta näyteliuoksesta. Lasin SiO_2 -rakenne on verkkomainen. Siihen on lisätty alkalimetallikationeja, jotka tasapainottavat happiatomien negatiivista varausta. Kationeja ei ole sidottu verkkorakenteeseen tietyille paikoille, vaan ne pääsevät liikkumaan, mikä mahdollistaa ioninvaihdon. [11, 20] Ag–AgCl -elektrodi toimii sekä työelektrodina että vertailuelektrodina. [9] Lasielektrodin tärkeimmät komponentit on esitetty alla.



Kuva 3. Tyypillinen lasielektrodi, mukailten [10, 20]

Lasielektrodi on käytännössä siis konsentraatiokenno, jossa ioniselektiivisen lasikalvon kummallakin puolella on samanlainen puolikennoelektrodi. Liuosten konsentraatioero saa aikaan kennon lähdejännitteen. [10, 11] Lasin ulkopinnan alkalimetallikationeja vaihtuu näyteliuoksessa oleviin vetyioneihin [9, 11]. Lasin pinnalla tapahtuu siis ioninvaihtoa, josta aiheutuu faasirajalle potentiaaliero. Protonit eivät siis kulkeudu lasin läpi liuoksesta toiseen, vaan konsentraation muutos tapahtuu protonien ja alkalimetallikationien vaihtuessa liuoksen ja lasin välillä. Sisäisenä elektrolyyttiliuoksena toimii kloridi-ioniliuos, jonka pH pysyy vakiona ja se tiedetään tarkasti. Lasin ulkopuoli on kontaktissa näyteliuoksen kanssa, ja niiden välillä tapahtuu ioninvaihtoa. Vertailuelektrodi on ulkoisessa elektrolyyttiliuoksessa, joka on yhteydessä näyteliuokseen suolasillan kautta. Lasin koostumus eri puolilla ei pysy samanlaisena, sillä erilaiset näyteliuokset saattavat vaikuttaa lasin ulkopintaan. Tästä aiheutuu epäsymmetrinen potentiaali lasin eri puolille. [20] Tämän vuoksi pH-mittari tulee kalibroida tunnetulla puskuriliuoksella [11].

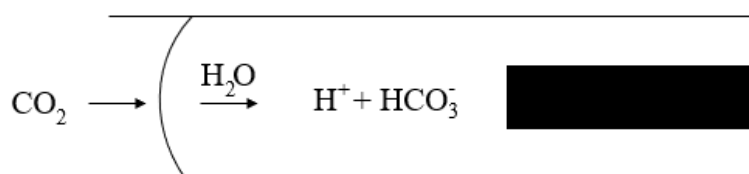
Kaasua läpäisevä kalvo on osa pH:n mittaukseen perustuvaa kaasusensoria. Kalvon ja vetyselektiivisen lasikalvon välissä on elektrolyyttiliuos, joka toimii kaasun puskurina. Esimerkiksi ammoniakkelektrodille käytetään ammoniumkloridia. Suuri ammoniumkloridikonsentraatio pitää ammoniumionikonsentraation vakiona, jolloin ammoniakikonsentraation logaritmi on suoraan verrannollinen liuoksen pH:hon. [10] Ammoniakki- ja hiilidioksidisensorit ovat kaksi kehittyneintä potentiometristä

kaasusensoria [12]. Niissä kaasu diffuntoituu kaasua läpäisevän kalvon läpi, jonka jälkeen se liukenee elektrolyyttiliuokseen. Liuoksen pH riippuu liuenneesta kaasusta. [12, 21] Kaasujen osapaine saadaan siis määritettyä epäsuorasti pH:ta mittaavan lasielektrodin avulla [21]. Muita lasielektrodilla mitattavia kaasuja ovat esimerkiksi hiilimonoksidi sekä rikki- ja typpioksidit [9]. Eräänlaista sähkökemiallista hiilidioksidisensoria käsitellään seuraavassa alaluvussa tarkemmin.

2.2.3. Potentiometrinen Severinghaus-tyyppinen kaasusensori

Severinghaus-tyyppisellä kaasusensorilla voidaan mitata neutraaleja kaasuja, jotka liuetessaan elektrolyyttiliuokseen muodostavat lasielektrodilla mitattavia liuoksen happamuuteen vaikuttavia ioneja. Sensori kehitettiin alun perin hiilidioksidimittauksiin, mutta sitä voidaan käyttää myös monien muiden kaasujen mittaukseen. Hiilidioksidin lisäksi sensoria voidaan käyttää esimerkiksi ammoniakkin (NH_3), rikkidioksidin (SO_2) ja typpidioksidin (NO_2) mittauksiin. [3]

Hiilidioksidipitoisuuden mittaus perustuu hiilidioksidin osapaineen määrittämiseen epäsuorasti liuenneen hiilidioksidin muodostaman bikarbonaattiliuoksen pH:n kautta [17]. Alla on esitetty kuva Severinghaus-tyyppisestä CO_2 -sensorista.



Kuva 4. Hiilidioksidisensorin toimintaperiaate, mukailten [12]

CO_2 -kaasu diffuntoituu sitä läpäisevän kalvon läpi, jonka jälkeen se liukenee elektrolyyttiliuokseen. Kuvassa mustalla kuvattu lasielektrodi on kontaktissa ohuen elektrolyyttikerroksen kanssa, jonka pH riippuu siihen liuenneesta kaasusta. [17, 21] CO_2 -konsentraation kasvaminen laskee pH:ta, sillä silloin liuoksen oksoniumionikonsentraatio kasvaa, ja vastaavasti matalampi konsentraatio nostaa pH:ta. Kalvolla peitetyn potentiometrisen hiilidioksidisensorin toimintaperiaate perustuu siis näytteen ja sisäisen elektrolyyttiliuoksen erottamiseen ohuella hiilidioksidia läpäisevällä kalvolla. On tärkeää, ettei kalvon läpi pääse kulkeutumaan vettä tai ioneja.

Severinghaus-tyyppisen sensorin herkkyys ja stabiilisuus johtuu natriumvetykarbonaattiliuoksen (NaHCO_3) käytöstä elektrolyyttiliuoksena. [17] Sensorin mittausalue on sitä suurempi, mitä pienempi NaHCO_3 -konsentraatio on. Kuitenkin pienillä konsentraatioilla elektrodin herkkyys pienenee. [3] Periaatteessa elektrolyyttinä voisi toimia puhdas vesikin, mutta jo elektrolyyttiliuoksen konsentraatiolla $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, saadaan pH:n muutos hiilidioksidin osapaineesta kaksinkertaistumaan. Jotta vielä

saavutetaan mahdollisimman stabiili sensori, käytetään liuoksen konsentraationa $10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. [17]

Kalvo on usein valmistettu jostakin polymeeristä, kuten polytetrafluorietaanista (PTFE), polymetyyลิปenteenistä (TPX) tai polypropeenista (PP), ja sen paksuus vaihtelee 5-30 μm . Etenkin TPX:ä suositetaan hiilidioksidikaasusensoreiden kalvomateriaalina, sillä se läpäisee tehokkaammin hiilidioksidia kuin vettä. Hiilidioksidi liukenee elektrolyyttiliuokseen, jossa muodostuneet H^+ -ionit vaikuttavat liuoksen pH-arvoon. Hiilidioksidin liukeneminen voidaan esittää seuraavasti:



Hiilidioksidin liukenemiseen liittyy siis useampi tasapainoreaktio, ja ne kaikki vaikuttavat myös liuoksen pH:hon. [17] Koska H_2CO_3 -konsentraatio liuoksessa on paljon pienempi kuin CO_2 -konsentraatio, voidaan yhdistää kaksi ensimmäistä yhtälöä kuvan 5 tavoin,



Yhtälö (11) kuvaa hiilidioksidin hydrolyysiä elektrolyyttiliuoksessa. [3, 17] Tasapainoyhtälöä (11), Henryn lakia ja Henderson–Hasselbalch -yhtälöä hyödyntämällä saadaan johdettua sensorin elektrolyyttiliuoksen pH:n riippuvuus hiilidioksidin osapaineesta. [17]

2.3. Amperometriset kaasusensorit

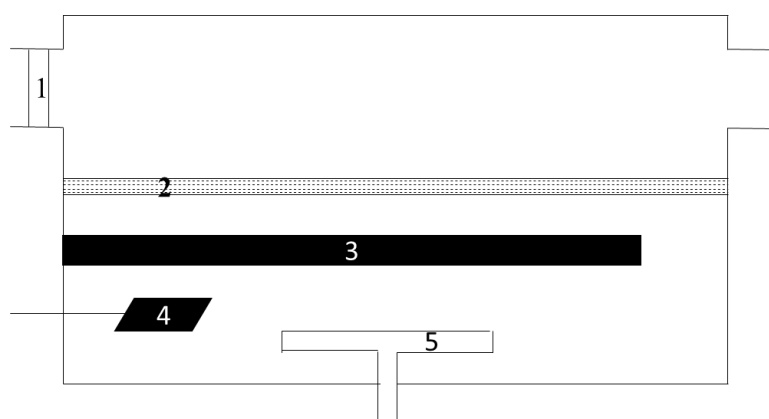
Amperometrinen sensoreiden toiminta perustuu elektrolyysikennoon, eli ne vaativat toimiakseen ulkoisen jännitelähteen [4, 9]. Elektrolyysikennoksi kutsutaan sähkökemiallista kennoa, jonka kennoreaktio ei ole spontaani ja näin ollen kennojännite on negatiivinen [11]. Kun kennoon syötetään muuttuvaa jännitettä, voidaan havaita tutkittavan aineen hapettumisen tai pelkistymisen alkavan saavutettaessa tietty jännite, jolloin myös virta alkaa kulkea [10]. Virtapiikin suuruuden perusteella voidaan selvittää tutkittavan aineen konsentraatio, sillä virta on verrannollinen liuoksessa olevien sähköisesti aktiivisten aineiden konsentraatioon [9, 10]. Jos tutkittavan aineen hapetus- tai pelkistyspotentiaali tunnetaan, voidaan jännite asettaa suoraan tähän arvoon, jonka jälkeen voidaan tutkia kulkevan virran suuruutta. Tällaiset mittaukset ovat amperometrisiä. [10] Amperometrisissä mittauksissa siis kontrolloidaan työelektrodin potentiaalia ja samalla mitataan virtaa [11].

2.3.1. Amperometrisen kaasusensorin rakenne

Suurin ero amperometristen ja potentiometrinen kaasusensoreiden välillä on usein käytetty kolmas elektrodi. Tällaista kennojärjestelyä kutsutaan kolmielektrodikytkennäksi. Luotettavien mittaustulosten saamiseksi on tavoiteltavaa säilyttää työelektrodilla tasainen potentiaali, joka vaihtelee herkästi sen pinnalla tapahtuvien kemiallisten reaktioiden takia. [4] Työelektrodin potentiaalimääritys kahden elektrodin avulla ei ole luotettavaa systeemeissä, joissa kulkee virta. Juuri sen vuoksi amperometrisissä sensoreissa käytetään usein kahta erillistä vastaelektrodiä, joista toisen läpi kulkee virta ja toisen suhteen mitataan jännite. [11, 12]

Kolmielektrodikytketyn sähkökemiallisen kaasusensorin kaikki kolme elektrodiä on tavallisesti valmistettu samasta materiaalista. Vain niiden kytkentä eroaa, minkä vuoksi ne toimivat eri tavalla. [8] Vertailuelektrodi sijaitsee sensorissa kahden muun elektrodin tapaan elektrolyyttiliuoksessa. Se ylläpitää työelektrodille syötettävää analysoitavalle kaasulle ominaista vakiojännitettä, mutta sen kautta ei kulje virtaa, eli virrankulku keskittyy vain työ- ja vastaelektrodin välille. Vertailuelektrodi sijaitsee elektrolyyttiliuoksessa lähellä työelektrodiä. [4] Kun vertailuelektrodi on mahdollisimman lähellä työelektrodiä, minimoidaan ohminen häviö, joka vaikuttaa kennojännitteeseen [11, 12].

Elektrodien lisäksi tyypillisessä amperometrisessä kaasusensorissa on suodatin ja kalvo, joiden läpi mitattava kaasu pääsee, mutta jotka toisaalta estävät ei-toivottujen partikkelien pääsyn sensorin sisään [12]. Amperometrisen kaasusensorin rakennetta havainnollistava kuva on esitetty alla.



Kuva 5. Amperometrinen kaasusensori, ja sen keskeisimmät komponentit suodatin (1), kaasualäpäisevä kalvo (2), työelektrodi (3), vertailuelektrodi (4) ja vastaelektrodi (5), mukailen [2, 12]

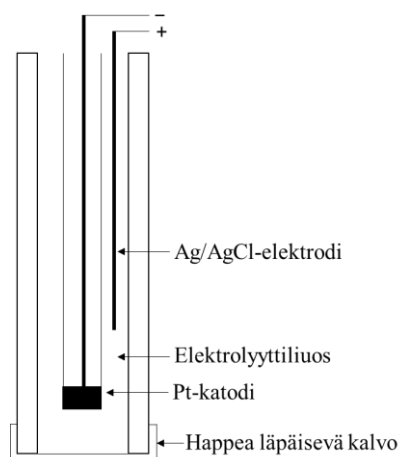
Kuvassa analysoitava kaasu tulee sensoriin sisään vasemmanpuoleisesta kaasun tuloaukosta, jossa on suodatin (1). Sensorin sisällä kaasumolekyylit diffundoituvat kaasualäpäisevän kalvon (2) läpi elektrolyyttiliuokseen. Kalvon läpi kulkeutuminen on yleensä sensorin vasteaika rajoittava vaihe. Tämän takia kalvoja kehitetään yhä ohuemmiksi. Kalvon jälkeen suodattuneet kaasumolekyylit pääsevät kosketuksiin

työelektrodin (3) kanssa, jossa tapahtuu sähkökemiallinen reaktio. Vertailuelektrodi (4) ja vastaelektrodi (5) toimivat edellä mainituin periaattein. [12]

2.3.2. Amperometrinen Clark-happisensori

Happea on lähes kaikkialla, ja se on tärkein maapallolla esiintyvä yhdiste [3, 22]. Happipitoisuutta mittaava Clark-sensori perustuu amperometriaan, vaikka tavallisesta poiketen siinä käytetään vain kahta elektrodia [9, 12]. Clark-sensorin kehittäminen 1950-luvulla on ollut happimittauksen suurin kehitysaskel, sillä siinä otettiin käyttöön happea läpäisevä kalvo, joka ympäröi elektrodeja. [3, 22]. Aiemmissä happisensoreissa elektrodit olivat suorassa kontaktissa näytteen kanssa, mikä aiheutti mittauksiin epätarkkuutta [22].

Happea läpäisevä kalvo voidaan valmistaa esimerkiksi teflonista tai polyeteenistä. Kalvomateriaalin valinnalla voidaan jossain määrin parantaa sensorin selektiivisyyttä. [3] Clark-sensorin etuja ovat hyvä mittausten toistettavuus, lähes merkityksetön ero mittaustuloksissa eri sensorien välillä sekä pienien happipitoisuuksien havaitseminen [23]. Kuva Clark-happisensorista on esitetty alla.



Kuva 6. Clark-happielektrodi, mukailten [3, 22]

Sensorin toiminta perustuu virran mittaamiseen jännitteen funktiona hapen pelkistyessä työelektrodilla [10, 22]. Työelektrodimateriaalina näissä sensoreissa on esimerkiksi platina tai jokin muu jalometalli [22, 23]. Vertailuelektrodina käytetään tyypillisesti Ag–AgCl -elektrodiä ja elektrolyyttiliuoksena esimerkiksi KCl-liuosta [23].

Työelektrodilla tapahtuva pelkistysreaktio on muotoa



ja vertailuelektrodin hapetusreaktio



[23]. Koska happi liukenee tavallisesti vain vähän, sen aktiivisuus voidaan ilmoittaa sen osapaineena kaasufaasissa. Samoin liunneen hapen määrä on verrannollinen kaasufaasin osapaineeseen. Sensorin mittaama hapen aktiivisuus on siis verrannollinen liunneen hapen konsentraatioon. Kun liukoisuuden ja osapaineen riippuvuus tunnetaan, saadaan sensorista hapen konsentraatio. [22] Amperometrisen Clark-happisensorin jännitteeksi tulee asettaa noin 0,7 V, jotta hapen pelkistyminen katodilla voi tapahtua ja hapen konsentraatio voidaan määrittää. Sensoria voidaan käyttää hapen lisäksi myös muiden kaasujen mittaamiseen. Silloin muun muassa jännite tulee valita toisin. [23]

3. SÄHKÖKEMIALLISTEN KAASUSENSOREIDEN HYÖDYNTÄMINEN YMPÄRISTÖN SEURANNASSA

Ympäristön haitallisille ja myrkyllisille kaasuille altistutaan jatkuvasti [16]. Ilmakehän pitoisuudeltaan suurimpien kaasujen määrät ovat säilyneet vakioina jo kauan, kun taas monien haitallisten kaasujen määrä on alkanut kasvaa. Kaasut, kuten metaani, hiilimonoksidi sekä rikki- ja typpioksidit ovat haitallisia ympäristölle, aiheuttaen esimerkiksi happosateita ja valokemiallista savusumua sekä edistäen ilmastonmuutosta. Monien haitallisten kaasujen pitoisuuksien kasvu on seurausta ihmisten toiminnasta. [12] Teollisuuden ja liikenteen päästöt ovat usein pääsyy ympäristönseurantatarpeelle, ja kaasusensoreiden käyttö ympäristömittauksissa onkin kasvanut [7, 9]. Sensoreita hyödynnetään silti edelleen myös turvallisuustekijöinä [7]. Ilmakehän seuranta mahdollistaa näille päästöille ja muille haitallisille aineille altistumisen tarkkailun [8].

3.1. Kaasumittaukset sähkökemiallisilla kaasusensoreilla

Ilmakehän seuranta voi olla henkilö-, alue-, tai lähdekohtaista. Henkilökohtainen mittaus perustuu tyypillisesti kannettavaan laitteeseen, joka mittaa haluttuja kaasuja tai muita aineita. Alueellisesti mittaavat laitteet toimivat usein myös mittareina henkilökohtaiselle altistumiselle, jolloin niiden asettelulla seuranta-alueelle on suuri merkitys. Päästölähteen välittömässä läheisyydessä mittaavat laitteet kertovat joko lähteen normaaleista päästöpitoisuuksista tai mahdollisista vuotoista. Tällaisia käytetään esimerkiksi tehtaiden piipuissa. [8] Alla olevassa kuvassa on Drägerin sekä henkilökohtaiseen kaasumittaukseen tarkoitettu multisensorisysteemi että haluttuun mittauspisteeseen asetettava laite.



Kuva 7. a) Henkilökohtainen kannettava kaasumittari [24] ja b) haluttuun mittauspisteeseen asetettava kaasumittari [25]

Etenkin ympäristöissä, joissa riski poikkeaville ilmakehän kaasupitoisuuksille on suuri, on turvallisuuden kannalta hyödyllistä, jos käytössä on helposti mukana kulkevia ja tehokkaita kaasusensoreita. Tyypillinen henkilökohtaisten kaasusensoreiden hyödyntämiskohde on esimerkiksi teollisuus. Kannettavien kaasusensoreiden kehitykseen on käytetty viime aikoina paljon aikaa ja resursseja. Laitteiden tulisi olla sopivan hintaisia ja helppokäyttöisiä. Ne eivät saa olla liian suuria tai painavia. On myös tavoiteltavaa, etteivät jatkuvassa käytössä olevat kaasusensorit vaatisi huoltoa liian usein. Niiden tulee tallentaa mittaustietoja tai vaihtoehtoisesti lähettää ne eteenpäin langattomasti. Koko mittausprosessin näytteelle altistumisesta tulosten saamiseen tulisi tapahtua nopeasti. [16]

On olemassa taskukokoisia reaaliaikaisesti mittaavia laitteita, jotka integroivat mittaustietoa niin, että voidaan suorittaa pidempiaikaisia altistusmittauksia. Kun sähkökemiallinen kaasusensori mittaa useampia kaasuja, siinä on erilaisia kennoja, joiden kaikkien signaalit muunnetaan kunkin kaasun pitoisuuksiksi näytölle. Sensori voi toimia myös yhdellä kennolla, jonka spesifisyys eri kaasuille saadaan aikaan muuttamalla sensorille syötettävää jännitettä. Monille sensoreille, jotka on tarkoitettu mittaamaan yhtä kaasua, on olemassa häiriötekijä, interferenssikaasu, joka aiheuttaa sensorilla vasteen ja vääristää todellista lukemaa. Usein laitteille onkin annettu häiriökertoimia mittaustulosta vääristäville kaasuille. [8]

Henkilökohtaiset kannettavat kaasumittarit ovat yleensä amperometrisiä, sillä niiden tarkkuus on usein parempi kuin esimerkiksi potentiometrisillä sensoreilla. Kun halutaan saada tietoa tietyn kohteen kaasupitoisuuksista, kaasusensori jätetään mittaustilanteeseen pidemmäksi aikaa. Tällöin laitteen koolla tai painolla ei ole niin suurta merkitystä. Henkilökohtaisissa mukana kannettavissa laitteissa kompaktius on tärkeämpää. Koon pienentämisessä suuri ongelma on usein virtalähde, sillä siitä on hankala saada käytännöllisen kokoista. Sähkökemiallisten sensoreiden pienen virrankulutuksen ja koon vuoksi niitä käytetään usein hälytys- ja annosmittareissa hapen tai muiden tiettyjen

aineiden mittauksiin. Annosmittareissa tarvitaan mittausdatan tallentamisesta huolehtiva tiedonkeruuyksikkö. [8]

Sähkökemiallisilla kaasusensoreilla voidaan mitata noin 40 eri kaasua [8]. Sähkökemiallisten kaasusensoreiden hyödyntäminen on helppoa ja niillä voidaan luotettavasti mitata merkittävien kaasujen, kuten metaanin, vetysulfidin, hiili-, typpi- ja rikkioksidien, sekä vedyn ja hapen pitoisuuksia [5, 16]. Esimerkiksi hiilidioksidi- ja happipitoisuuksia mitataan ilmasta jatkuvasti [10]. Sähkökemialliset sensorit ovat kuitenkin käytetympiä myrkyllisten kaasujen mittauksissa. [15]

Sähkökemiallisia kaasusensoreita voidaan hyödyntää muun muassa sisäilman mittauksissa, haitallisten kaasujen päästömittauksissa, kaatopaikkojen biokaasumittauksissa. Ne eivät kuitenkaan sovellu käytettäväksi matalissa lämpötiloissa tai korkeissa paineissa. [18] Petrokemian- ja kaasuteollisuudessa tarkkaillaan sähkökemiallisten kaasusensoreiden avulla muun muassa CO-, SO₂-, NO-, N₂O-, NO₂-, H₂S-päästöjä [26]. Sähkökemialliseen mittaukseen perustuvilla ilmanlaadun tarkkailuasemilla voidaan seurata globaalin ilmakehänsaasteindeksin kehitystä. Mittaukset ovat hyödyllisiä etenkin tiheään asutuilla ja teollistuneilla alueilla. [5] Teollisuusympäristöjen turvallisuuden ja terveyden vaatimusten vuoksi suurin osa sensorimarkkinoista keskittyy teollisuuden käyttöön [18].

Sähkökemiallisten kaasusensoreiden markkinaosuus kaasusensorimarkkinoilla on noin 20 %. Suurin osuus on infrapunatekniikkaan perustuvilla kaasusensoreilla. [18] Muita merkittäviä mittaustekniikoita ovat muun muassa puolijohde-, metallioksidipuolijohde-, fotoionisaatio ja katalyyttitekniikat [15, 18]. Kaasusensorimarkkinat ovat kasvaneet tasaisesti viime vuosina ja saman kehityksen ennustetaan jatkuvan. Sähkökemiallisia kaasusensoreita suositaan niiden pienen energiankulutuksen, luotettavuuden, kustannustehokkuuden ja kyvyn mitata useampaa kaasua samanaikaisesti vuoksi. [18] Niitä on lisäksi helppo siirtää paikasta toiseen [12].

Esimerkkejä kaasusensoreita toimittavista yrityksistä ovat Alphasense Ltd., City Technology Ltd., Figaro Engineering, Membrapor AG, Nemoto & Co. ja Dräger [18]. Yritykset valmistavat sekä potentiometrisiä että amperometrisiä kaasusensoreita myrkyllisten kaasujen ja esimerkiksi hapen mittaukseen [15, 19, 27, 28]. Laitteiden kotelot voivat olla esimerkiksi PTFE:ä, ABS:ä tai PC:a [19, 27, 29].

3.2. Potentiometriset kaasusensorit happimittauksessa

Esimerkiksi Alphasensen ja City Technologyn happisensorit toimivat potentiometrisesti. Niissä happi pelkistyy työelektrodilla hydroksyyli-ioneiksi:



ja vastaelektrodilla lyijy hapettuu:



Kennoreaktio on siis muotoa



Vastaelektrodi on siis kummassakin lyijyä. Lyijy kuluu hapettuessaan, jolloin sensorin käyttöikä riippuu lyijyn määrästä. [30, 31] Laitteen käyttöikää voidaan pidentää lisäämällä lyijyn määrää tai vähentämällä sensorille pääsevän hapen määrää. Happipitoinen sisältävä ilma pääsee sensoriin kapillaarin tai happea läpäisevän kalvon läpi. Kapillaarityyppinen sensori mittaa hapen konsentraatiota ja kalvotyyppinen sen osapainetta. [31] Kapillaarityyppisen sensorin vasteaika on tavallisesti 5-10 sekuntia ja kalvotyyppisen 20-40 sekuntia. [30].

Kapillaarityyppisessä happisensorissa kapillaarin koko säätelee hapen diffuusionopeutta [31]. Tällaisia happisensoreita käytetään esimerkiksi teollisuudessa turvallisuuskaasusensoreina. Kapillaari on halkaisijaltaan alle 100 μm , ja se rajoittaa kaasun virtausta työelektrodille. Tällöin kaikki katodille diffuntoituva happi voi pelkistyä heti. Katodille pääsevän hapen määrä riippuu siis vain hapen konsentraatiosta eikä sen osapaineesta ilmassa. Kun happi reagoi katodilla, sen osapaine sensorin puolella kapillaaria laskee, jolloin hapen virtaus kapillaarissa kasvaa. [30] Tämän vuoksi sensorin lähtösignaali ei ole hapen konsentraatioon nähden lineaarinen. Normaalissa ilmakehässä, kun happipitoisuus on 19-23 %, epälineaarisuus on kuitenkin merkityksetön. [30, 31]. Kaasun diffuusio kapillaarin läpi on nopeampaa kuin diffuusio kaasuläpäisevän kalvon läpi, jolloin kapillaarityyppisen sensorin vasteaika on lyhyempi kuin osapainesensorin. [30]

Osapainesensorit ovat lineaarisia 100 % happipitoisuuteen saakka [31]. Hapen osapaineeseen perustuvassa sähkökemiallisessa sensorissa on esimerkiksi teflonkalvo. Diffuusionopeus kalvon läpi riippuu lineaarisesti hapen osapaineesta sen kummallakin puolella. Hapen pelkistyessä työelektrodilla, on osapaine sisäpuolella nolla, jolloin happi virtaa sensoriin luonnollisesti. Sensorin lukema riippuu myös ilmakehän paineesta, sillä hapen osapaine riippuu siitä. [30]

Tavallisin elektrolyytti on KOH, ja lyijyn hapettumista pystytään kontrolloimaan parhaiten liuoksen pH:n ollessa 10-12. Jos sensorin käyttöympäristön hiilidioksidipitoisuus on paljon normaalia suurempi, käytetään elektrolyytinä kuitenkin jotakin happoa, jotta karbonaatti ei saostu. Alphasense-happisensoreissa elektrolyytinä

käytetään kaliumasetaattia ($KC_2H_3O_2$). Lyijyn hapettumisessa muodostuvan lyijyoksidin tiheys on pienempi kuin puhtaan lyijyn, joten sensorissa tapahtuvan sähkökemiallisen reaktion myötä sensorin sisällön tilavuus kasvaa. Sensorin vuotaminen tuleekin estää oikeanlaisella laitteiston suunnittelulla ja kokoonpanolla. [29]

Sensorin lukema on luotettava, kun happipitoisuus on 0,5-95 %. Sensorin elinaika kuitenkin lyhenee, jos happipitoisuus on yli 20 %. Käyttölämpötila on $-30-55$ °C. [29] Vahvat hapettimet, kuten fluori, kloori, bromi ja otsoni, voivat nostaa happisensorin lukemaa. Myös rikki- ja typpioksidit voivat vaikuttaa jossain määrin. Syövyttävät olosuhteet voivat kuluttaa sensoria, jolloin herkkyys kärsii. [8] Sensorin lähtösignaali pysyy vakiona melkein sen toiminta-ajan loppuun saakka, joten tulevaa sensorin vaihtoa ei voi ennustaa kuin vasta noin kolme viikkoa ennen anodimateriaalin loppumista. [29] Happisensoria ei voi huoltaa, joten se tulee vaihtaa uuteen tarvittaessa [8].

Potentiometrisilla sensoreilla voidaan mitata hapen lisäksi muun muassa ammoniakkaa, vetycyanidia, hiilidioksidia ja rikkidioksidia [8]. Myös H_2S -pitoisuuksia voidaan mitata potentiometrisesti, vaikka amperometrinen mittaustapa onkin tavallisempi [12].

3.3. Amperometriset kaasusensorit myrkyllisten kaasujen mittauksessa

Amperometriset kaasusensorit ovat käytetyimpiä sähkökemiallisia kaasusensoreita, sillä niissä muodostuva virta riippuu lineaarisesti mitattavan kaasun konsentraatiosta. [5] Usein sähkökemiallista sensoria käytetäänkin amperometrisen sensorin synonyyminä [15]. Amperometrisesti on määritetty esimerkiksi happea, vetyä, hiilivetyjä, hiilioksidihdisteitä, typpioksideja, rikkioksideja, muita rikkiyhdisteitä, pelkistettyjä typpiyhdisteitä ja otsonia. [9, 12] Typpioksideista NO_2 :a mitataan ilmakehästä, kun taas NO :a mitataan polttopäästöistä. Ilmakehässä esiintyvän NO_2 :n konsentraatio on tyypillisesti 1 ppb-1 ppm, jolla mittausvälillä sensoreidenkin tulee toimia. Otsonimittauksiin käytetään sähkökemiallisia sensoreita 35 km korkeuteen saakka. Sitä korkeammalla nestemäinen elektrolyytti jäätyy eikä sensori toimi. [7] Otsonimittauksia voidaan tehdä erityisillä otsonisondeilla [32, 33]. Amperometrisiä kaasusensoreita käytetään esimerkiksi teollisuusympäristöissä mittaamaan myrkyllisten kaasujen ppm-tason pitoisuuksia [3, 34]

Amperometrisissä sensoreissa toteamisrajat monille kohdekaasuille ovat ppm-luokkaa, vaikka joissain tapauksissa päästään myös ppb-lukemiin. Elektrodimateriaaleja ovat esimerkiksi kulta, hopea, platina ja hiili. [12] Jotkin näistä ovat selektiivisiä. Esimerkiksi H_2S - CO -seoksesta voidaan selektiivisesti mitata H_2S -pitoisuus, kun käytetään kultaelektrodia. Platinaelektrodilla tämä ei onnistu, koska hiilimonoksidin hapettuminen sillä on nopeaa, kun kultaelektrodilla se on erittäin hidasta. H_2S taas reagoi erittäin

nopeasti kultapinnalla. Selektiivisyys voidaan saavuttaa myös säätämällä jännitettä. Esimerkiksi NO hapettuu vain, kun jännite on yli 1,0 V, mutta NO₂ voidaan pelkistää 0,8 V:lla. NO₂ voidaan siis mitata NO-seoksesta, kun kultaelektrodille syötetään 0,8 V jännite. [8, 12]

Alphasensen myrkyllisten kaasujen mittauksiin tarkoitettut sähkökemialliset kaasusensorit toimivat amperometrisesti. Elektrolyytti on usein 3-7 M rikkihappoliuos. CO, H₂S, NO ja SO₂ ovat kaasuja, jotka hapettuvat työelektrodilla. NO₂ ja Cl₂ taas pelkistyvät. Sensorit toimivat kolmielektrodikytkennällä, ja kaikki kolme elektrodia ovat tavallisesti samaa materiaalia. Alphasensen sensoreissa elektrodit ovat vaakatasossa allekkain. [35]

Alphasensen myrkykaasusensoreissa elektrolyytinä käytettävä 5 M rikkihappoliuos vastaa 60 % suhteellista ilmankosteutta 20 °C:ssa. Jos ilmankosteus laskee, sensorista haihtuu vettä. Veden haihtuminen tai absorboituminen voidaan havaita sensorin painon muuttumisella. Veden absorboituminen ei vaikuta sensorin toimintaan, mutta liian suuri absorboitunut veden määrä aiheuttaa elektrolyyttiliuoksen vuotamisen. Elektrolyytin haihtuminen johtaa liian vähäiseen elektrolyyttimäärään, jolloin elektrolyytti ei kykene kuljettamaan ioneja tehokkaasti. [36]

Amperometrinen sensori on yksi tavallisimmista tavoista mitata hiilimonoksidia. Tyypillisin tapa on hapettaa hiilimonoksidia työelektrodilla, kun sen potentiaalia kontrolloidaan. Hiilimonoksidisensoreissa elektrolyytinä on usein rikkihappoliuos. Tyypillinen mittausalue on joko 0-100 ppm tai 0-500 ppm. Interferenssikaasuja ovat muun muassa typpioksidit, vety, vetysulfidi, rikkidioksidi, etaani, metaani, ammoniakki ja propaani. [8] Neljän elektrodin käyttö mahdollistaa interferenssikaasujen kompensoimisen. Esimerkiksi vetykaasun aiheuttama signaali voidaan kumota käyttämällä neljättä elektrodia, joka mittaa vedyn määrää. [5, 37]

City Technologyn hiilimonoksidisensori on kapillaarityyppinen, eli se mittaa hiilimonoksidin konsentraatiota ilmasta [37]. Hiilimonoksidisensorin työelektrodilla hiilimonoksidi hapettuu:



Vastaelektrodilla happi pelkistyy:



Kennoreaktio on siis



Hapen pelkistyminen on yleisin vastaelektrodilla tapahtuva reaktio. [35, 37] Jos happea ei kuitenkaan ole saatavilla riittävästi, vastaelektrodi alkaa pelkistää protoneita vetykaasuksi. [35]

Figaro Engineeringillä on ympäristöystävällinen hiilimonoksidisensori, jonka elektrolyytti on vain hieman emäksinen. Lisäksi siinä käytetty jalometallimäärä on erittäin pieni. Tavallisessa hiilimonoksidisensorissa on vahvasti hapen elektrolyytti ja elektrodimateriaalina käytettävää jalometallia on enemmän. [38]

Vetysulfidi on erittäin vaarallista jo pieninä pitoisuuksina. Kannettavat H₂S-mittarit ovat usein sähkökemiallisia kaasusensoreita, jotka hälyttävät 10 ppm pitoisuudesta. Tavallisella vetysulfidisensorilla tapahtuu reaktio:



missä siis vetysulfidi hapettuu rikkihapoksi. Jännite tulee valita niin, että vesi ei hapetu tai happi pelkisty. Mitattava virta on verrannollinen H₂S-kaasun osapaineeseen. Vetysulfidi on reaktiivinen yhdiste, joten paras suodatinmateriaali on teflon. [8]

Hiilimonoksidia ja vetysulfidia voidaan mitata samanaikaisesti yhdellä kaasumittarilla. Sensori koostuu neljästä elektrodista, eli työelektrodeja on kaksi. [5, 37] H₂S hapettuu toisella ja CO toisella, ja kummastakin hapettumisreaktiosta saadaan erilliset signaalit. CO-konsentraatio voi vaihdella 0-500 ppm ja H₂S-konsentraatio 0-200 ppm. Myös esimerkiksi CO-, SO₂-, NO₂- ja O₃-pitoisuuksia voidaan mitata samanaikaisesti yhdellä laitteella. [5]

Membraporilla on amperometrinen kolmielektrodikytketty happisensori. Happi pääsee kosketuksiin työelektrodin kanssa kapillaarin kautta. Työelektrodilla tapahtuu hapen pelkistyminen vedeksi:



Vastaelektrodilla vesi hapettuu. Potentiometriin happisensoreihin verrattuna tällainen amperometrinen sensoria ei kuluta esimerkiksi elektrodimateriaaleja ja se on ympäristöystävällisempi verrattuna sensoreihin, joissa käytetään lyijyelektrodia. Membraporin myrkyllisten kaasujen sensorit toimivat vastaavalla tavalla. [39]

4. VIIMEAIKAINEN KEHITYS JA UUSIMPIA SOVELLUKSIA

Kaasusensoreiden kehittäminen on tehnyt niistä herkempiä, luotettavampia, spesifisempiä, pienempiä, kevyempiä ja käyttöältään pidempiaikaisia [17, 40]. Lisäksi niiden mittausdatan tallennus on paljon tehokkaampaa. Mittausten luotettavuus ja laitteiden pidempi käyttöikä mahdollistavat kalibrointivälien pidentämisen, joka on myös eräs sensoreiden kehityskohde [17]. Sensoreiden halutaan myös toimivan yhä enemmän vaihtelevissa ympäristöolosuhteissa [6]. Näitä piirteitä parannettaessa pyritään samalla pitämään kustannukset alhaisina ja säilyttämään sensoreiden pitkä käyttöikä [40]. Parannusten myötä aiemmin epäkäytännöllisistä laitteista on saatu kannettavia kenttämittareita, sekä niissä on voitu yhdistää useampia eri kaasuja mittaavia kennoja multisensorisysteemeiksi. Kehittyneimpien sensoreiden toimintatavat muuttuvat jatkuvasti. [8]

Sähkökemiallisten kaasusensoreiden viimeaikainen kehitys on pyrkinyt tekemään niistä pienempiä. Yksittäisen kennon koon pienentyminen mahdollistaa niiden hyödyntämisen multisensorisysteemeissä, joissa voidaan sähkökemiallisten kennojen lisäksi käyttää muitakin mittaustekniikoita. Koon pienentämistä rajoittaa kuitenkin esimerkiksi elektrolyytin minimimäärä. [6] Multisensorisysteemejä hyödynnetään muun muassa ilmakehän seurantamittauksissa, joita tehdään säännöllisesti esimerkiksi Euroopassa ja Pohjois-Amerikassa. Teollisuusympäristöihin kehitettyjä amperometriä kaasusensoreita voidaan hyödyntää myös kaupunkialueiden haitallisten kaasujen mittauksissa. [34]

Vetysulfidi ja metaani ovat jätevesiviemäreissä ja vedenpuhdistuslaitoksilla esiintyviä haitallisia kaasuja [41]. Lim *et al.* esittävät artikkelissaan [41] amperometrisen kaasusensorin, jota voidaan käyttää edellä mainittujen kaasujen pitoisuuksien mittauksiin. Kaasuläpäisevän hydrofobisen kalvon lisäksi sensorissa on aktiivihielestä valmistettu suodatin, joka lisää sensorin selektiivisyyttä. H₂S:n tapauksessa työelektrodilla tapahtuva hapettumisreaktio on vastaava kuin aiemmin esitetty amperometrisen vetysulfidisensorin reaktio (20). Kaasusensori on kiinnitetty jäteveden pinnalla kelluvan renkaan keskelle. Sensorit kulkevat putkistoissa vapaasti, mutta niiden kulkua voidaan seurata niiden lähettämien signaalien avulla.

Myös eri analyyteille sopivia elektrodi- ja elektrolyyttimateriaaleja sekä muita kaasusensorin osia kehitetään ja testataan [6]. Esimerkiksi tavalliset typpidioksidi- ja

otsonisensorit reagoivat kumpaankin kaasuun, sillä ne pelkistyvät kulta- ja hiielektrodeilla samalla potentiaalilla. Kun sensoriin lisätään kerros mangaanidioksidijauhetta, O_3 saadaan suodatettua amperometrisestä NO_2 -sensorista. MnO_2 toimii katalyyttinä otsonin hajottamisessa hapeksi. Kun käytetään suodatettua ja suodattamatonta sensoria yhdessä, saadaan selville sekä otsonin että typpidioksidin määrä. Pelkkä MnO_2 hapettaa typpimonoksidia jossain määrin typpidioksidiksi, mutta lisäämällä suodattimeen PTFE-jauhetta, voidaan tämä haittapuoli minimoida. Tutkimuksen sensorissa elektrodit olivat hiiltä ja elektrolyyttiliuos epäorgaaninen mineraalihappo. [42]

Tavanomainen amperometrinen kaasusensori vaatii elektrolyyttiliuoksen ja tämän ja mittavan kaasun välissä olevan kaasualäpäisevän kalvon. Kaasun kulkeutuminen työelektrodille tällöin kuitenkin hidastuu, jolloin muun muassa sensorin vasteaika pitenee. Ongelmaa on kuitenkin pyritty ratkaisemaan. Kun käytössä on kiinteä kalvo, joka toimii ioninvaihtomateriaalina, ei näytekaasu läpäise sitä, jolloin kaasun diffuusiointuminen kalvon läpi ei enää rajoita sensorin vasteaikaa. Tällaisissa sensoreissa on kuitenkin edelleen nestemäinen elektrolyyttiliuos, joka muun muassa haihtuu aina jossain määrin vaikuttaen sensorin toimintaan. [43]

Elektrolyyttiliuosten tilalle onkin otettu käyttöön suolasulat (RTIL). Suolasulat ovat suoloja, joiden sulamispiste on matala, eli ne ovat nestemäisiä jo huoneenlämpötilassa. Niille on ominaista lähes mitätön höyrynpaine, jolloin käytettäessä niitä elektrolyytteinä vältetään haihtumisongelma. Ne ovat myös erittäin hyviä sähkönjohtimia. RTIL-sensorit eivät vaadi kaasualäpäisevää kalvoa, mutta niidenkin vasteaikaan vaikuttaa kaasun liukeneminen elektrolyyttiin ja sen kulkeutuminen työelektrodille. [43] Suolasulan käyttö kaasusensoreiden elektrolyyttinä on melko uutta. Suolasulassa yhdistyvät nestemäisen ja kiinteän elektrolyytin hyvät puolet. RTIL-kaasusensoreilla on todettu olevan laajat mittausalueet, korkea herkkyys ja erittäin hyvä mittauksen toistettavuus. [16]

Elektrodien ja suolasulan pitämiseksi tiiviissä kontaktissa, ovat Dossi *et al.* kehittäneet sensorin, jossa tavallinen suodatinpaperi ympäröi elektrodi–RTIL -rakennetta. Tämä paperi–RTIL -sensori koostuu pienestä kolmielektrodikytketystä rakenteesta, jota rajaa hydrofobinen vahareuna. Elektrodit yhdistetään niille tarkoitettuihin hiilipainovärillä tulostettuihin kohtiin suodatinpaperilla. Työelektrodi on lasihiiltä, vastaelektrodi platinaa ja vertailuelektrodina $Ag-AgCl$ -elektrodi. Paperin alapuoli on eristetty PET:llä. Sensorin elektrolyyttimäärä on niin pieni, etteivät varsinaiset elektrodit osu siihen. Suolasulan tasainen levittyminen suodatinpaperille riippuu melko paljon sen viskositeetistä. [43]

Oudenhoven *et al.* esittelevät artikkelissaan [44] NH_3 -kaasusensorin, jossa käytetään elektrolyyttinä suolasulaa. Sensori koostuu kolmesta elektrodista. Työ- ja vastaelektrodit ovat platinaa ja vertailuelektrodi on kultaa. Käytetty RTIL on $[BMIM][NTf_2]$, jota on sensorilla vain 5 μm :n paksuudelta. Elektrodit ja elektrolyytti ovat piipinnalla. Koko

sensorin koko on vain 8×6 mm. Sensori toimii hyvin huoneenlämpötilassa ja normaalissa ilmankosteudessa, ja sillä voidaan mitata jopa 1 ppm pitoisuuksia. Myös Haitao *et al.* ovat hyödyntäneet suolasulia elektrolyyttimateriaalina. Julkaisussa esitellään uusi kaasusensorisysteemi käytettäväksi etenkin kannettavana multisensorisysteeminä. Sähkökemialliset kaasusensorit on valittu laitteeseen niiden hyvien puolien takia. Niillä on nopea vasteaika ja ne ovat käyttötarkoitukseen riittävän herkkiä ja selektiivisiä. [16]

Viime aikoina on tutkittu myös nanomateriaalien hyödyntämistä esimerkiksi ympäristömittauksiin tarkoitetuissa sähkökemiallisissa sensoreissa. Mielenkiinnonkohteena olevia nanomateriaaleja ovat esimerkiksi metalli-, metallioksiidihiili- ja polymeerinanopartikkelit. Suuri pinta-ala–tilavuus -suhde ja tehokas adsorptiokyky ovat eräitä nanomateriaalien ominaisuuksia, joita halutaan hyödyntää myös sähkökemiallisissa sensoreissa. Suuri pinta-ala esimerkiksi mahdollistaa sensoreiden vasteajan nopeutumisen. Nanopartikkelit mahdollistavat myös sensoreiden koon pienentämisen jopa nanometriänsä kokoluokkaan. Pienen koon ansiosta multisensorisysteemejä voidaan hyödyntää ja kehittää yhä tehokkaammin. Kaasumaisten ilman epäpuhtauksien mittaamisen sähkökemiallisilla sensoreilla on hyödynnetty esimerkiksi grafeeninanomateriaalia. Hiilen käytön hyvä puoli muihin nanomateriaaleihin verrattuna on sen edullinen hinta. [45]

5. YHTEENVETO

Sähkökemiallisilla kaasusensoreilla on paljon kilpailukykyisiä ominaisuuksia muihin kaasunanalysointimenetelmiin nähden. Ne käyttävät vain vähän energiaa toimintaansa, ne ovat rakenteeltaan melko yksinkertaisia, joten ne ovat myös edullisia. Lisäksi ne ovat herkkiä ja selektiivisiä, jolloin niitä voidaan pitää riittävän luotettavina käytettäviksi esimerkiksi turvallisuustekijöinä erilaisissa ympäristöissä. Myös Euroopan komission tutkimuskeskus toteaa [46], että sähkökemiallisten kaasusensoreiden edullinen hinta mahdollistaa niiden monipuolisemman hyödyntämisen. Sensoreiden tulisi kuitenkin olla luotettavampia, sillä korvaavat mittaustavat kalliista hinnoistaan huolimatta ovat käytössä sähkökemiallisten kaasusensoreiden huonojen puolien takia.

Sähkökemialliset kaasusensorit ovat herkkiä ympäristöolosuhteiden vaihtelulle. Osapainesensorit mittaavat kohdekaasun osapainetta ilmasta, jolloin vaihtelut ilmanpaineessa vaikuttavat sensorin lukemaan. Myös ilmankosteus vaikuttaa nestemäisen elektrolyytin omaaviin sensoreihin, sillä elektrolyyttiliuos pyrkii pysymään tasapainossa ympäröivän ilmankosteuden kanssa. Elektrolyyttiliuoksen konsentraatio on valittu vastaamaan normaalia ilmankosteutta, jolloin suuret muutokset siinä aiheuttavat liuoksen tilavuuden pienenemisen tai kasvamisen. Myös lämpötila vaikuttaa sensorin toimintaan. Matalissa lämpötiloissa sensorin vasteaika pitenee, ja riittävän alhaisessa lämpötilassa elektrolyyttiliuos voi jäättyä. Korkea lämpötila lisää elektrolyytin haihtumista.

Nestemäisen elektrolyytin aiheuttamia ongelmia on pyritty ratkaisemaan. Kaasusensoreiden nestemäisen elektrolyytin haihtumista pyritään estämään esimerkiksi hyödyntämällä huoneenlämpötilassa olevia suolasulia. RTIL-sensorit eivät myöskään tarvitse kaasualäpäisevää kalvoa, jolloin sensorin vasteaika lyhenee. Vasteaikaa voidaan lyhentää myös pienentämällä sensoreiden kokoa. Koon pienentämistä on viety paljon eteenpäin muun muassa nanomateriaalien käyttöönnoton myötä.

Sähkökemiallisia kaasusensoreita käytetään eniten *in situ* -mittauksissa, sillä niitä kokonsa puolesta helppo siirtää paikasta toiseen. Hyödyntämällä yksinkertaisia ja edullisia sähkökemiallisia sensoreita ympäristömittauksia voitaisiin tehdä laajemmilla alueilla, jolloin ilmakehän koostumuksesta saataisiin tarkempaa ja monipuolisempaa tietoa. Sähkökemiallisilla kaasusensoreilla voidaan mitata useita kymmeniä eri kaasuja, mutta eniten niitä käytetään ilmakehässä esiintyvien myrkyllisten kaasujen pienen pitoisuuksien mittaamiseen.

LÄHTEET

- [1] A. Stevenson, Oxford Dictionary of English, Oxford University Press, Oxford, 2010
- [2] A. Kumar, I.P. Singh, S.K. Sud, Energy Efficient and Low-Cost Indoor Environment Monitoring System Based on the IEEE 1451 Standard, IEEE Sensors Journal, Vol. 11, Iss. 10, 2011, pp. 2598-2610.
- [3] J. Janata, Principles of Chemical Sensors, 2nd ed., Springer US, 2009, 373 p.
- [4] J. Chou, Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications, McGraw-Hill, New York, 2000, pp. 27-35.
- [5] I. Cretescu, D. Lutic, L.R. Manea, Electrochemical Sensors Technology, IntechOpen, 2017, pp. 65-84.
- [6] 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.
- [7] T. Seiyama, T. Nakahara, T. Takeuchi, Overview of Gas Sensors for Environmental Use, Studies in Environmental Science, Elsevier, 1994, pp. 233-272.
- [8] H.J. McDermott, S.A. Ness, Air Monitoring for Toxic Exposures, Interscience, New York, 2004, 688 p.
- [9] D. Kealey, P.J. Haines, Analytical Chemistry, Bios, Oxford, 2002, 342 p.
- [10] B. Eggins, Chemical Sensors and Biosensors, Wiley, New York, 2002, 273 p.
- [11] L. Murtomäki, T. Kallio, R. Lahtinen, K. Kontturi, Sähkökemia, Kopijyvä Oy, Jyväskylä, 2010, 210 s.
- [12] K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement, Academic Press, Burlington, 1997, 776 p.
- [13] T. Engel, P. Reid, Physical Chemistry, Prentice Hall, Boston, 2009, 1067 p.
- [14] R. Holyst, A. Poniewierski, Thermodynamics for Chemists, Physicists and Engineers, Springer, Dordrecht, 2012, 343 p.
- [15] A. Kumar, H. Kim, G.P. Hancke, Environmental Monitoring Systems: A Review, IEEE Sensors Journal, Vol. 13, Iss. 4, 2013, pp. 1329-1339.
- [16] 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, 2012 Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, IEEE, 2012, pp. 503-506.

[17] J. Zosel, W. Oelßner, M. Decker, G. Gerlach, U. Guth, The Measurement of Dissolved and Gaseous Carbon Dioxide Concentration, *Measurement Science and Technology*, Vol. 22, Iss. 7, 2011, 45 p.

[18] Gas Sensors Market Analysis and Segment Forecasts to 2020, Grand View Research, USA, 2014, 36 p.

[19] Membrapor AG: MEM1 Application Note Electrochemical Gas Sensor, verkkosivu, saatavissa (viitattu 29.5.2018):
http://www.membrapor.ch/sheet/Application_Note_MEM1.pdf.

[20] F. Scholz, A.M. Bond, *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2014, 359 p.

[21] M. Holzinger, J. Maier, W. Sitte, Potentiometric Detection of Complex Gases: Application to CO₂, *Solid State Ionics*, 1997, pp. 217-225.

[22] I. Fatt, *Polarographic Oxygen Sensor: Its Theory of Operation and Its Application in Biology, Medicine and Technology*, CRC, Cleveland, 1976, 278 p.

[23] D. Mislov, M. Cifrek, I. Krois, H. Dzapo, Measurement of Dissolved Hydrogen Concentration with Clark Electrode, 2015 IEEE Sensors Applications Symposium (SAS), IEEE, 2015, 5 p.

[24] Dräger: Dräger X-am 5600 Personal Monitor, verkkosivu, saatavissa (viitattu 31.5.2018): https://www.draeger.com/en-us_us/Applications/Products/Mobile-Gas-Detection/Multi-Gas-Detection-Devices/X-am-5600.

[25] Dräger: Dräger Polytron 3000, verkkosivu, saatavissa (viitattu 31.5.2018): https://www.draeger.com/en-us_us/Applications/Products/Stationary-Gas-Detection-Systems/Detection-of-Toxic-Gases-and-Oxygen/Polytron-3000.

[26] A. Bahadori, *Pollution Control in Oil, Gas and Chemical Plants*, Springer Verlag, Cham, 2014, 318 p.

[27] Dräger: Electrochemical DrägerSensor, verkkosivu, saatavissa (viitattu 29.5.2018): <https://www.draeger.com/Products/Content/sensor-ec-pi-9045596-en-master.pdf>.

[28] Figaro Engineering: Operating Principle, verkkosivu, saatavissa (viitattu 29.5.2018): <http://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/principle/electrochemical-type.html>.

[29] Alphasense Ltd.: FAQs, verkkosivu, saatavissa (viitattu 14.5.2018) <http://www.alphasense.com/index.php/safety/faq>.

- [30] Alphasense Ltd.: AAN 009 How Oxygen Sensors Work, verkkosivu, saatavissa (viitattu 14.5.2018): http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_009.pdf.
- [31] City Technology Ltd.: Oxygen Sensors, verkkosivu, saatavissa (viitattu 29.5.2018): <https://www.citytech.com/index.html>.
- [32] R. Bogue, Environmental Sensing: Strategies, Technologies and Applications, Sensor Review, Vol. 28, Iss. 4, 2008, pp. 275-282.
- [33] R. Newton, G. Vaughan, H.M.A. Ricketts, L.L. Pan, A.J. Weinheimer, C. Chemel, Ozonesonde Profiles from the West Pacific Warm Pool: Measurements and Validation, Atmospheric Chemistry and Physics, Vol. 16, Iss. 2, 2016, pp. 619-634.
- [34] 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.
- [35] Alphasense Ltd.: AAN 104 How Electrochemical Gas Sensors Work, verkkosivu, saatavissa (viitattu 12.5.2018): http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_104.pdf.
- [36] Alphasense Ltd.: AAN 106 Humidity Extremes: Drying Out and Water Absorption, verkkosivu, saatavissa (viitattu 12.5.2018): http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_106.pdf.
- [37] City Technology Ltd.: Toxic Sensors, verkkosivu, saatavissa (viitattu 29.5.2018): <https://www.citytech.com/index.html>.
- [38] T. Inoue, Y. Fujimori, Y. Kato, Y. Matsuura, A New and Environmentally Friendly Liquid Electrolyte Gas Sensor, Proceedings of IEEE Sensors, 2004, IEEE, pp. 138-141.
- [39] Membrapor AG: MEM2 Application Note Oxygen Sensor, verkkosivu, saatavissa (viitattu 29.5.2018): http://www.membrapor.ch/sheet/Application_Note_MEM2_Oxygen_Sensor.pdf.
- [40] B.J. Privett, J.H. Shin, M.H. Schoenfisch, Electrochemical Sensors, Analytical Chemistry, Vol. 82, Iss. 12, 2010, pp. 4723-4741.
- [41] J.S. Lim, J. Kim, J. Friedman, U. Lee, L. Vieira, D. Rosso, M. Gerla, M.B. Srivastava, SewerSnort: A Drifting Sensor for in situ Wastewater Collection System Gas Monitoring, Ad Hoc Networks, Vol. 11, Iss. 4, 2011, pp. 1456-1471.
- [42] M. Hossain, J. Saffell, R. Baron, Differentiating NO₂ and O₃ at Low Cost Air Quality Amperometric Gas Sensors, ACS SENSORS, Vol. 1, Iss. 11, 2016, pp. 1291-1294.

- [43] N. Dossi, R. Toniolo, A. Pizzariello, E. Carrilho, E. Piccin, S. Battiston, G. Bontempelli, An Electrochemical Gas Sensor Based on Paper Supported Room Temperature Ionic Liquids, Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology, Vol. 12, Iss. 1, 2012, pp. 153-158.
- [44] J.F.M. Oudenhoven, W. Knobon, R. van Schaijk, Electrochemical Detection of Ammonia Using a Thin Ionic Liquid Film as the Electrolyte, Procedia Engineering, Vol. 120, 2015, pp. 983-986.
- [45] G. Maduraiveeran, W. Jin, Nanomaterials Based Electrochemical Sensor and Biosensor Platforms for Environmental Applications, Trends in Environmental Analytical Chemistry, Vol. 13, 2017, pp. 10-23.
- [46] European Commission: Measuring Air Pollution with Low-cost Sensors, verkkosivu, saatavissa (viitattu 30.5.2018):
<http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/Brochure%20lower-cost%20sensors.pdf>.