

Kompaktes ATR Sensormodul für die Flüssigkeitsanalyse

Annett Isserstedt-Trinke³, Dr. Armin Lambrecht¹, Dr. Carsten Bolwien¹, Hendrik Fuhr¹, Gerd Sulz¹, André Magi³, Steffen Biermann³, Prof. Dr. Jürgen Wöllestein^{1,2}

¹Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Georges-Köhler-Allee 301, 79110 Freiburg im Breisgau

²Institut für Mikrosystemtechnik - IMTEK, Professur für Gassensoren, Universität Freiburg, Deutschland

³Micro-Hybrid Electronic GmbH, Heinrich-Hertz-Str. 8, 07629 Hermsdorf, Deutschland

A.Trinke@microhybrid.com

Kurzfassung

Für die Analyse stark absorbierender Flüssigkeiten und Feststoffe wird im Labor häufig die Infrarotspektroskopie mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) verwendet. Für Prozessanwendungen sind die dabei verwendeten FTIR-Systeme meist zu aufwändig und nicht ausreichend robust. Für viele Anwendungen sind kostengünstige und kompakte Prozesssensoren gefordert, die eine kontinuierliche Bestimmung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten zur Prozessverfolgung und -Regelung ermöglichen. Wir stellen hier das Design, die Herstellung und den Aufbau eines kompakten, Silizium-basierten ATR-Moduls mit einem 4-Kanal-MEMS-Detektor vor. Messungen an Flüssigkeitsmischungen demonstrieren die Eignung für Anwendungen in der chemischen Industrie.

Abstract

Infrared attenuated total reflection (ATR) spectroscopy is a common laboratory technique for the analysis of highly absorbing liquids and solids. However, in a process environment, narrowband photometers are more appropriate than the use of bulky FTIR instruments frequently encountered in a laboratory environment. For many applications, compact and cost-effective process sensors are required which allow a continuous determination of the composition of liquids for process monitoring and control. We present the design, fabrication, and the setup of a compact Si-based ATR module with a 4-channel MEMS detector. Measurements of liquid mixtures demonstrate the suitability for applications in the chemical industry.

1 Einleitung

Zu Analyse von stark absorbierenden Festkörpern und Flüssigkeiten – insbesondere wässriger Lösungen – wird im Labor häufig die Infrarotspektroskopie mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) verwendet.

Für Prozessanwendungen muss das ATR-Element eine hohe mechanische und chemische Beständigkeit aufweisen. Daher wird häufig Saphir oder Diamant als ATR-Material verwendet. Durch Diamantbeschichtung kann jedoch auch bei Silizium eine hohe Beständigkeit gegenüber CIP (Cleaning-In-Place) Reinigungsmedien erreicht werden. Im Vergleich zu Saphir ist der nutzbare IR-Spektralbereich von Si auch mit Diamant-Beschichtung deutlich in den langwelligen Bereich erweitert [1] und erschließt den Fingerprint-Bereich des Spektrums.

Eine Möglichkeit eines vollintegrierten MEMS-basierten ATR-Elements wurde bereits 2008 [2] beschrieben. Es beruht auf der Prozessierung von Si-Wafern. In dem hier vorgestellten hybriden Modul werden die Nachteile dieser ersten Realisierung mit einer geeigneten Auswahl der Komponenten und angepasster Aufbau- und Verbindungstechnik überwunden.

wird später auf den Sockel geschweißt. Diese beiden Füge-technologien garantieren einen hermetischen, langzeitstabilen Verschluss und erhöhen somit die Systemstabilität bei erhöhten Umweltauflagen. Zur Erhöhung der Strahlungsleistung wird ein Emitter-Array aus 4 Elementen vorgesehen. Die darüberliegende Blende verhindert Streustrahlung im Gehäuse. An der Auskoppelstelle des ATR-Kristalls wird ein Linienarray aus 4 Thermopiles mit jeweils spezifischen Infrarot-Schmal-Bandpassfiltern positioniert. Für die Temperaturkompensation ist ein Thermistor vorgesehen, der in der Nähe der Detektoren platziert ist. Alle Komponenten befinden sich auf einem LTCC-Verdrahtungsträger, welcher für Thermopiles mit einer spezifischen Vorverstärkerstufe für jeden der 4 Messkanäle ausgelegt wird. Das Gehäuse bietet die Möglichkeit die innere Atmosphäre durch Rückfüllen von Inertgas oder Einstellen eines Vorvakuums zu optimieren.

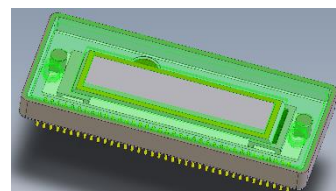


Bild 1: Demonstratorkonzept (Deckel transparent)

2 Sensoraufbau

Das ATR-Sensormodul besteht aus dem Detektormodul und der darauf angepassten Elektronik. Im länglichen Gehäuse, Bild 1, wird der ATR-Kristall über eine Metallisierung direkt in den Gehäusedeckel eingelötet. Der Deckel

Für die Ansteuerung des Spektrometers wurde eine spezifische Elektronik entwickelt. Um den Funktionsumfang auf der Leiterplatte zu integrieren und an die Modulgröße anzupassen, wurde ein zweiteiliges Konzept gewählt.

Die erste Leiterplatte ist als reine analoge Elektronikplatine ausgelegt, die alle Verstärker für die analogen Signale enthält. Auf dieser Platine wird das ATR-Modul direkt über einen speziellen 72-poligen Sockel aufgesteckt. Dadurch ist es möglich unterschiedliche Module mit einer Elektronik zu überprüfen. Auf der zweiten Leiterplatte werden die restlichen meist digitalen Funktionen, die Emitter-Treiberstufen und der Mikroprozessor untergebracht.

Über eine serielle Schnittstelle kann das Modul parametrisiert und Messwerte ausgelesen werden. Es ist möglich Sensorsignale zeitaufgelöst auszulesen und auf einem PC weiter zu verarbeiten. Weiterhin kann die Verstärkung der Signalspannungen und die Emitterleistung eingestellt werden.

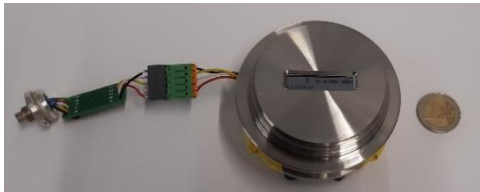


Bild 2: Detektormodul in Varivent®-Flansch integriert

Das Detektormodul kann in einen Varivent®-Flansch integriert werden, der beispielsweise in der Getränkeindustrie üblich ist (Bild 2). Eine mögliche Anwendung ist die Bestimmung des gelösten CO₂-Gehalts in Getränken.

3 Messungen

Eine weitere mögliche Anwendung des Sensors ist die Konzentrationsbestimmung von Isocyanat-Lösungen. Dafür wurde die prinzipielle Eignung der ATR-Sensormodule untersucht. Isocyanate sind wichtige Ausgangsprodukte in der chemischen Industrie und die Grundstoffe für Polyurethan-Produkte [3,4].

Dazu wurde das Isocyanat BASONAT® der Fa. BASF in Propylencarbonat (PC) gelöst. Wegen der Toxizität von BASONAT® wurden die ersten Versuche mit Acetonitril (AC) durchgeführt. AC ist mit PC mischbar und besitzt wie BASONAT® bei 4,44 µm eine starke Absorptionsbande [3].

Die vier eingebauten Thermopiles waren dazu mit Spektralfiltern mit folgenden Zentralwellenlängen und Filterhalbwidths (FWHM) für die entsprechende Anwendung ausgestattet:

1. 3,95 µm (70 nm) Referenzkanal
2. 4,27 µm (120 nm) CO₂
3. 4,44 µm (170 nm) Isocyanate, Acetonitril (AC)
4. 4,78 µm (175 nm) Isocyanate, Acetonitril (AC)

Für die Messungen wurden abwechselnd PC, und eine AC/PC-Mischung (30 % [m/m]) auf den ATR-Kristall aufgebracht. Zwischen den Flüssigkeitsaufgaben wurde die Oberfläche gereinigt und eine Messung mit Umgebungsluft (L) durchgeführt. Die Signalwerte der Thermopiles (Kanal 1 bis 4) wurden kontinuierlich aufgezeichnet (Bild 3 oben), woraus im nächsten Schritt der Verlauf der Absorbance gemäß:

$$A = -\log_{10} (\text{Signal Kanal 3} / \text{Signal Kanal 1})$$

in Absorptionseinheiten (AU) berechnet wurde.

Die Stufen in Bild 3 werden gut reproduziert und ermöglichen eine Konzentrationsbestimmung. Die Standardabweichung der Werte für 30 % AC in PC beträgt 0,27 mAU. Damit sollten Konzentrationsänderungen von AC in PC im Prozentbereich messbar sein.

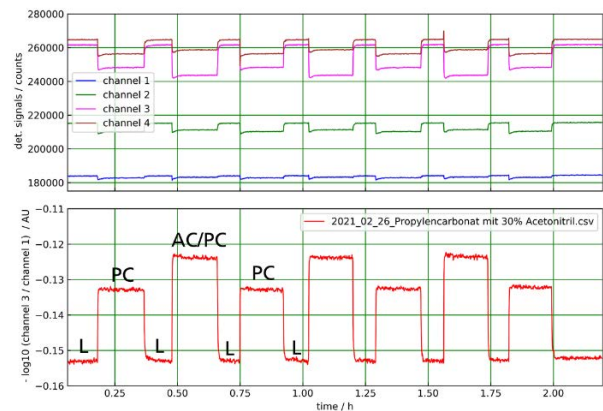


Bild 3: Messungen mit dem Detektormodul (wie Bild 2) mit einem Si-ATR-Element mit AC-PC-Mischungen.

In ähnlicher Weise wurde gezeigt, dass Konzentrationsänderungen von BASONAT® in PC im Promillebereich möglich sind.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Flüssigkeitsanalytik wurde ein kompaktes ATR Sensormodul mit einem Si-ATR-Element entwickelt. Die Eignung des Systems für die Bestimmung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten konnte exemplarisch anhand von Versuchen mit Acetonitril-PC bzw. BASONAT®-PC-Mischungen nachgewiesen werden.

Erste Versuche mit diamantbeschichteten Si-ATR-Elemente zeigen, dass damit ähnliche Empfindlichkeiten erreichbar sind.

Förderung:

Diese Arbeit wurde im Rahmen des BMBF-Verbundvorhabens MIDIOS FKZ 13N14577 durchgeführt.

5 Literatur

- [1] Arndt, N. et al.: "Diamond-Coated Silicon ATR Elements for Process Analytics" Sensors 2021, 21, 6442.
- [2] De Graaf, G et al.: "Design and fabrication steps for a MEMS-based infrared spectrometer using evanescent wave sensing". Sens. Actuators A Phys. 2008, 142, 211–216.
- [3] Lambrecht, A. et al.: "Cylindrical IR-ATR Sensors for Process Analytics", Sensors 2020, 20, 2917.
- [4] Theuer, M. et al.: „Photometer zur Bestimmung der Isocyanatkonzentration in Prozessanwendungen“, TM—Tech. Mess. 2015, 82, 16–23.