

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| Kurzfassung | i |
| Abstract | ii |
| Inhaltsverzeichnis | iii |
| Abkürzungsverzeichnis | vii |
| 1 Einführung und Motivation | 1 |
| 2 Grundlagen und Stand der Technik | 5 |
| 2.1 Physikalische Chemie | 5 |
| 2.1.1 Reaktionskinetik und -mechanismen | 5 |
| 2.1.2 Oberflächen | 7 |
| 2.1.3 Heterogene Katalyse und Vergiftung | 10 |
| 2.1.4 Besonderheiten von Halbleiteroberflächen | 13 |
| 2.2 Halbleitersensoren | 14 |
| 2.2.1 Funktionsweise | 15 |
| 2.2.2 Einsatz von Katalysatoren | 16 |
| 2.2.3 Modellbasierter temperaturzyklischer Betrieb | 17 |
| 2.2.4 Vergiftung | 20 |
| 2.3 Siloxane | 21 |
| 2.3.1 Chemische und physikalische Eigenschaften | 21 |
| 2.3.2 Analytik | 22 |
| 2.3.3 Gefahr für Mensch und Umwelt und Richtwerte | 23 |
| 2.4 Anwendungsfelder | 24 |
| 2.4.1 Luftqualität | 24 |
| 2.4.2 Grenzwertüberwachung einzelner Schadstoffe | 28 |
| 2.4.3 Lebensmittel | 30 |
| 2.4.4 Medizinische Diagnostik | 30 |
| 2.4.5 Industrielle Anwendungsbeispiele | 30 |
| 3 Experimenteller Aufbau und Methoden | 33 |
| 3.1 Prüfgasbereitstellung | 33 |
| 3.1.1 Gasmischanlagen | 33 |
| 3.1.2 Automatische Ablaufsteuerung | 34 |
| 3.1.3 Randomisierte Gasgemische | 35 |
| 3.2 Sensoren und Messaufbau | 35 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.2.1 | Messsysteme – elektrisch | 35 |
| 3.2.2 | Sensoren | 35 |
| 3.2.3 | Messsysteme – fluidisch..... | 36 |
| 3.3 | Datenauswertung | 38 |
| 3.3.1 | Methoden..... | 38 |
| 3.3.2 | Software DAV'E | 39 |
| 3.4 | Die Vergiftungsstudie..... | 39 |
| 3.4.1 | Sensoren und Betriebsmodi..... | 40 |
| 3.4.2 | Vergiftung | 41 |
| 3.4.3 | Gasmesstechnische Charakterisierungen | 42 |
| 4 | Optimierung der quantitativen Messung mittels DSR-Methode..... | 47 |
| 4.1 | Adaption der Merkmalsextraktion für hohe und niedrige Konzentrationen..... | 47 |
| 4.1.1 | Experimentelles | 47 |
| 4.1.2 | Zwei Methoden der Merkmalsextraktion | 48 |
| 4.1.3 | Ergebnisse | 49 |
| 4.2 | Adaption des Gas-Sensor-Interface zur Linearisierung des Sensorsignals | 53 |
| 4.2.1 | Experimentelles | 53 |
| 4.2.2 | Ergebnisse | 54 |
| 4.3 | Automatische Auswahl des Zeitfensters zur Merkmalsextraktion | 58 |
| 4.3.1 | Methoden..... | 58 |
| 4.3.2 | Ergebnisse | 60 |
| 4.4 | Quantifizierungseigenschaften unterschiedlicher Sensoren | 62 |
| 4.4.1 | Einzelgase..... | 62 |
| 4.4.2 | Innenraumluftqualität | 67 |
| 4.4.3 | Vergleich mit bei konstanter Temperatur betriebenen Sensoren | 69 |
| 4.5 | Diskussion und Zwischenfazit | 72 |
| 4.5.1 | Eigenschaften der DSR-Methode..... | 72 |
| 4.5.2 | Korrekte Berechnung der Reaktionsrate | 74 |
| 4.5.3 | Vergleich der Ergebnisse mit dem Sauerwald-Baur-Modell | 77 |
| 4.5.4 | Zwischenfazit | 79 |
| 5 | Auswirkungen der Vergiftung auf den TCO und insbesondere die DSR-Methode .81 | |
| 5.1 | Übersicht..... | 81 |
| 5.1.1 | Basislinie | 81 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.1.2 | Dynamik der Zyklen..... | 82 |
| 5.1.3 | Sensorantwort auf OMCTS | 84 |
| 5.2 | Beschreibung des Vergiftungszustandes durch die Sensordaten..... | 86 |
| 5.2.1 | Analytische Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten | 86 |
| 5.2.2 | Quantifizierung des Vergiftungszustandes durch trainierte Datenauswertung .. | 92 |
| 5.3 | Auswirkungen der Vergiftung auf die Sensitivität der DSR-Methode..... | 92 |
| 5.3.1 | Kennlinien für Einzelgase | 93 |
| 5.3.2 | Quantifizierung von TVOC..... | 97 |
| 5.4 | Auswirkungen der Vergiftung auf die Selektivität im Temperaturzyklus..... | 99 |
| 5.4.1 | Einfluss auf die Signalmuster der DSR-Methode | 99 |
| 5.4.2 | Einfluss auf die trainierte selektive Quantifizierung..... | 101 |
| 5.4.3 | Veränderung der Selektivität..... | 105 |
| 5.5 | Vergleich der Vergiftung bei konstanter und zyklisch variiert Temperatur..... | 108 |
| 5.5.1 | Stärke der Vergiftung quantifiziert mit Hilfe des DSO-Signals | 108 |
| 5.5.2 | Vergleich der Quantifizierungseigenschaften der Betriebsmodi..... | 109 |
| 5.5.3 | Vergleich der Selektivitäten der Betriebsmodi | 112 |
| 5.6 | Diskussion und Zwischenfazit..... | 113 |
| 5.6.1 | Vergleich der Sensoren | 113 |
| 5.6.2 | Vergiftungsmechanismus | 118 |
| 5.6.3 | Vergleich mit der Literatur..... | 123 |
| 5.6.4 | Bedeutung für die Verwendung der Sensoren in der Praxis | 124 |
| 5.6.5 | Zwischenfazit | 125 |
| 6 | Stabilitätsverbesserung gegen Vergiftung | 127 |
| 6.1 | Wahl der Betriebsparameter | 127 |
| 6.1.1 | Verminderung der Vergiftung..... | 127 |
| 6.1.2 | Erhaltung der Sensitivität..... | 127 |
| 6.2 | Diffusionsbegrenzung durch adaptiertes Gas-Sensor-Interface | 128 |
| 6.2.1 | Vergleich der Vergiftungszustände auf Basis des DSO-Signals..... | 128 |
| 6.2.2 | DSR-Kennlinien und Empfindlichkeiten | 129 |
| 6.2.3 | Quantifizierung von VOCs in Innenräumen | 130 |
| 6.3 | Datenbasierte Kompensation der Vergiftung | 131 |
| 6.3.1 | Korrektur der Einzelgaskennlinien durch Zeitkonstante der Oxidation..... | 132 |
| 6.3.2 | Korrektur der Merkmale für eine trainierte selektive Quantifizierung | 135 |

| | | |
|----------|---|---------------|
| 6.3.3 | Variation der Trainingsdaten und Merkmale für ein stabileres Modell | 136 |
| 6.4 | Stabilität in kommerziellen Sensoren mit integrierter Datenauswertung | 138 |
| 6.4.1 | IAQ-Auswertungen der Hersteller | 139 |
| 6.4.2 | Membran | 140 |
| 6.5 | Diskussion und Zwischenfazit | 144 |
| 6.5.1 | Bewertung und Vergleich der vorgestellten Methoden | 144 |
| 6.5.2 | Kombination von Methoden | 146 |
| 6.5.3 | Bedeutung für die Verwendung der Sensoren in der Praxis | 148 |
| 6.5.4 | Zwischenfazit | 149 |
| 7 | Anwendung von Selektivität und Vergiftungserkennung im Feld | 151 |
| 7.1 | Experimenteller Aufbau und Methoden | 151 |
| 7.2 | Wasserstoffselektive Messung mit Halbleitersensoren | 152 |
| 7.2.1 | Konditionierung mit Siloxan | 152 |
| 7.2.2 | Mustererkennung | 153 |
| 7.2.3 | Vergleich und Kombination der Methoden | 154 |
| 7.2.4 | Kalibrierung der ausgewählten Sensoren für das Feld | 156 |
| 7.3 | Ergebnisse der wasserstoffselektiven Messung im Feld | 158 |
| 7.4 | Detektion der Vergiftung im Feld | 163 |
| 7.5 | Diskussion und Zwischenfazit | 165 |
| 7.5.1 | Okkupationserkennung, Wasserstoffquellen und Tagesverlauf | 165 |
| 7.5.2 | Trainierte und chemische Selektivität | 166 |
| 7.5.3 | Erkennung der Vergiftung | 168 |
| 7.5.4 | Zwischenfazit | 168 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 171 |
| | Literaturverzeichnis | vii |
| | Abbildungsverzeichnis | xxii |
| | Tabellenverzeichnis | xxxii |
| | Danksagung | xxxiii |
| | Anhang | xxxv |
| A | Liste mit verwendeten Flaschengasen und Unsicherheiten | xxxv |
| B | Quantifizierung von Einzelgasen mit nur einem Merkmal | xxxvi |
| C | Logbuch der Feldtests | xxxvii |