

**Entwicklung eines Meßsystems
für Umweltgase
mit verbesserter Empfindlichkeit
und Selektivität**

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Volker Uwira
aus Oberviechtach

Institut für Angewandte Physik
der Justus-Liebig-Universität Gießen
August 1999

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1 Einleitung	1
2 Meßverfahren zur Detektion von Umweltschadgasen	3
2.1 Allgemeines	3
2.2 Analytikklasse I, nicht-dispersive Meßtechnik	8
2.2.1 Sensoren mit Farbreaktionen	8
2.2.2 Elektrochemische Sensoren	13
2.2.3 Halbleitersensoren	15
2.2.4 Massensensitive Sensoren	15
2.2.5 Photoionisationsdetektor	18
2.2.6 Flammenionisationsdetektor	19
2.2.7 Wärmeleitfähigkeitsdetektor	20
2.2.8 Nicht dispersiver Infrarotdetektor	21
2.3 Analytikklasse II, dispersive Meßtechnik	23
2.3.1 Ionenmobilitätsspektrometer	23
2.3.2 Infrarot- und Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer	24
2.3.3 Massenspektrometer	25
2.3.4 Gaschromatograph mit FID, PID oder WLD-Kopplung	25
2.4 Analytikklasse III, gekoppelte Systeme	28
2.4.1 Gaschromatograph mit Massenspektrometer	28
2.4.2 Gaschromatograph mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer	29
3 Theoretische Grundlagen	30
3.1 Infrarot-Spektroskopie	30
3.1.1 Allgemeine Grundlagen	30
3.1.2 Das 2-atomige Molekül	33
3.1.3 Mehratomige Moleküle	37
3.1.4 IR-Spektreninterpretation	41
3.1.5 Transmissions-Spektroskopie	44
3.1.6 Photoakustische Spektroskopie	46
3.2 Anreicherungsverfahren durch Physisorption	48
3.2.1 Allgemeine Betrachtungen	48
3.2.2 Absorbiermaterial Tenax TA	51
3.2 Halbleiter-Gassensoren	52

4 Experimentelles	55
4.1 FTIR-Gasanalysator 1301	55
4.1.1 Allgemeiner Aufbau	55
4.1.2 Signalauswertung	59
4.2 Vorkonzentrator	62
4.2.1 Anreicherungseinheit	63
4.2.2 Versorgungseinheit	67
4.2.3 Steuerungseinheit	67
4.2.4 Gasproben zur Charakterisierung des Vorkonzentrators	69
4.3 Multigassensoreinheit	72
4.4 Gasmischanlage	76
4.5 Infrarot-Strahlungspyrometer	79
5 Ergebnisse	81
5.1 Charakterisierung des Vorkonzentrators	81
5.1.1 Aufkonzentration von Einzelstoffen	81
5.1.2 Stoffgemischanalyse	92
5.1.3 Untersuchung von Gasen aus Schußwaffen zur Schußzeitbestimmung	99
5.2 Charakterisierung des Sensorarrays	107
5.2.1 Temperaturverteilung auf der Sensoroberfläche	107
5.2.2 Gasempfindlichkeit der Multisensorschichten bei unterschiedlichen Temperaturen	110
5.2.3 Temperaturprofilmessung mit dem Multisensor	116
5.2.4 Multisensor mit drei gleichartigen Sensorschichten bei Differenzheizung	120
6 Diskussion und Ausblick	122
6.1 Adsorption und Desorption von Gasen auf Feststoffen	122
6.1.1 Adsorption und Desorption von Einzelstoffen	122
6.1.2 Adsorption und Desorption von Stoffgemischen	126
6.1.3 Gasanalyse durch Adsorption und Desorptionsprozesse auf Tenax TA	129
6.2 Wechselwirkung unterschiedlich dotierter SnO ₂ -Schichten mit Gasen	131
6.2.1 Eigenschaften des Multisensorsubstrats	131
6.2.2 SnO ₂ -Sensorschichten bei konstanter Temperatur	133
6.2.3 Verbesserung von Meßsystemen mit dem Verfahren der Temperaturprofilmessung	135
6.2.4 Nachweis von NH ₃ mit dem Verfahren der Temperaturdifferenzmessung gleichartiger V ₂ O ₅ -Schichten	137
7 Schluß	138
Literaturverzeichnis	139

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung eines Meßsystems für Umweltgase vorgestellt. Für den Nachweis von Umweltgasen stehen verschiedene Meßverfahren zur Verfügung. Es wird ein Überblick über die gängigsten Methoden der Umweltmeßtechnik gegeben. Die vorgestellten Methoden werden dabei in drei grundsätzliche Analytikklassen eingeteilt und in ihrer Funktionsweise näher erläutert. Ziel der Entwicklung ist die Verbesserung von Empfindlichkeit und Selektivität von Halbleitersensoren, um den hohen Anforderungen der Umweltanalytik für die Emissions- und Immissionsmessung gerecht zu werden.

Im ersten Schritt der Entwicklung wird die Anreicherung von Gasen durch Physisorption auf dem Polymer-Absorbermaterial Tenax TA untersucht. Dafür wird ein spezieller Vorkonzentrator aufgebaut und die Anreicherung verschiedenster Gase auf dem Absorber durch Infrarotabsorptionsmessungen charakterisiert. Voraussetzung für die gezielte Anreicherung mit dem Vorkonzentrator ist die Kenntnis über die genauen Vorgänge bei der Gasadsorption und Desorption auf Feststoffen. Die Zusammenhänge werden deshalb unter Berücksichtigung der Stoffgruppe, der Stoffkonzentration und des Probenflusses bei der Probenahme praktisch ermittelt und mit den theoretischen Modellen verglichen. Die Ergebnisse stehen dabei in gutem Einklang mit den bisherigen Modellvorstellungen und zeigen eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit um bis zu zwei Größenordnungen und eine deutliche Erhöhung der Selektivität durch die gefundenen stoffspezifischen Desorptionsenergien.

Weiterhin befaßt sich die Arbeit im Rahmen der Entwicklung mit der Verbesserung von Halbleitersensoren. Diese Sensoren gewinnen seit den ersten grundlegenden Untersuchungen von Stetter immer weiter an Bedeutung und eignen sich bei entsprechender Verbesserung der Empfindlichkeit und Selektivität zur Gasmessung. Die von Stetter in [Ste90] gefundenen Abhängigkeiten der chemischen Reaktionen von der Temperatur werden in dieser Arbeit weiterverfolgt. Durch den Einsatz neuer Sensortypen und Algorithmen soll die Erhöhung des Informationsgehalts der

Halbleitersensoren erreicht werden. Es werden Sensorarrays aus Al_2O_3 mit sehr geringer Baugröße verwendet. Mit der geringen Baugröße lassen sich bei sehr niedriger Energieaufnahme, bei Temperaturen bis zu $450\text{ }^\circ\text{C}$, drei Halbleiterschichten getrennt voneinander betrachten.

Die Temperatur von Halbleiterschichten spielt für die Selektivität und Empfindlichkeit eine zentrale Rolle, deshalb wird die genaue Temperaturverteilung auf der Sensoroberfläche mit einem Infrarot-Strahlungs-pyrometer bestimmt. Der Einfluß der geringen Baugröße und der Heizungsstrukturen auf die Temperaturverteilung wird durch die Untersuchungen deutlich.

Die Wechselwirkung von Gasen, wie NO , H_2 , CO , CH_4 und NH_3 mit SnO_2 -Halbleiterschichten wird unter dem Einfluß der Dotierung, der Deckschicht, der Gaskonzentration und der Temperatur näher betrachtet. Alle Ergebnisse werden unter Berücksichtigung der Theorie und bisheriger Untersuchungen diskutiert.

Zur Verbesserung der Querempfindlichkeiten und der Nachweissicherheit verschiedener SnO_2 -Sensoren werden Temperaturprofilmessungen durchgeführt. Bei den Messungen zeigen sich gascharakteristische Merkmale mit guter Reproduzierbarkeit. Weiterhin lassen sich durch den Einsatz von Mehrfachstrukturen gleichartiger Halbleiterschichten mit geringen Temperaturdifferenzen signifikante Empfindlichkeitsunterschiede messen, die für eine Konzentrationsbestimmung und eine Korrektur der Querempfindlichkeiten ausreichend groß sind. Für die Erkennung von NH_3 kommt dieses Verfahren zum Einsatz. Mit der Einstellung von Temperaturdifferenzen auf dem Sensorarray wird bei Vanadiumoxidschichten die selektive Erkennung von NH_3 erreicht.

1 Einleitung

Bei der Überwachung der Atmosphäre ist eine spezifische Messung von umweltgefährdenden Stoffen nach dem heutigen Stand der Technik nur mit aufwendigen Analysegeräten, wie Massenspektrometern, Prozeß-Gaschromatographen oder IR- bzw. UV-Spektrometern, möglich.

Der Einsatz von Sensortechnologien, wie Halbleitergassensoren, erlaubt nach den bisherigen Möglichkeiten nur eine sehr eingeschränkte Überwachung umweltrelevanter Gase. Die erreichbare Nachweisgrenze liegt durch Querempfindlichkeiten der Systeme auf Begleitkomponenten (Feuchte, Temperatur) oder durch weniger giftige Stoffe bei einigen ppm. Während diese Nachweisgrenze sehr häufig für die Emissionsüberwachung ausreicht, scheiden Systeme dieser Art für den Einsatz in der Inprozeßanalytik sowie zur Überwachung explosionsgefährdeter Bereiche oder zur Überwachung von Arbeitsplätzen im Produktions- und Laborbereich aus.

In den letzten Jahren ist deshalb die Entwicklung von Meßsystemen mit verbesserter Empfindlichkeit und Selektivität, welche gleichzeitig einen kostengünstigen und weniger aufwendigen Einsatz in der Umweltüberwachung und -analytik möglich machen, von großem Interesse.

Die mit dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zeigen die Möglichkeiten und Bedingungen auf, mit welchen die Empfindlichkeit und Selektivität von Meßsystemen, z.B. aus Halbleitergassensoren für den Nachweis von Gasen niedriger Konzentrationen, entscheidend gesteigert werden kann.

Eine Möglichkeit der Steigerung ist die vorherige Anreicherung von Gasproben durch Physisorption. Diese Form der Anreicherung führt zu einer Erhöhung der effektiven Anzahl von Gasteilchen ohne dabei die Molekülstruktur von Gasen wesentlich zu beeinflussen oder gar zu zerstören, Kap. 3.2.

Die Erhöhung der Anzahl von Gasteilchen führt bei der anschließenden Analyse der Probe zu einer indirekten Empfindlichkeitssteigerung des Meßverfahrens. Die Effektivität der Anreicherung und damit der Empfindlichkeitssteigerung ist aber

wiederum von wesentlichen Faktoren des Verfahrens abhängig. Entsprechende Untersuchungen sind in Kap. 5.1.1 zu finden.

Durch die gezielte Abtrennung angereicherter Gase kann außerdem die Selektivität bei der Probenanalyse erhöht werden. Eine solche gezielte Abtrennung ist bei der Anreicherung durch Physisorption unter Ausnutzung der unterschiedlichen Desorptionsenergien der physisorbierten Gase möglich, s. Kap 5.1.2 und 5.1.3.

Auch durch den Einsatz von Sensorarrays aus Halbleitersensoren kann die Empfindlichkeit und Selektivität gesteigert werden. Die meisten bisherigen Untersuchungen erreichen eine Steigerung durch die Variation von Sensorschichten unter Zuhilfenahme von komplexen Verfahren der Signalverarbeitung. In Kap. 5.2 wird gezeigt, daß auch einfache Verfahren eine hohe Steigerung des Informationsgehaltes von Sensorsignalen erzielen können. Durch geeignete Wahl der Betriebsparameter lassen sich Ergebnisse erreichen, bei denen die Steigerung der Empfindlichkeit bei gleichzeitiger Verminderung von Querempfindlichkeiten möglich ist.

Um den Bedarf nach Systemen in der Umweltanalytik decken zu können, müssen auch solche Verfahren berücksichtigt werden. Besonders für einfache Überwachungsgeräte und Handgeräte spielen eine geringe Leistungsaufnahme und einfache Berechnungsverfahren eine entscheidende Rolle.

Zukünftig werden sich ähnliche Ansätze in der Entwicklung von Meßsystemen mit gesteigerter Empfindlichkeit und Selektivität wiederfinden. Zum Beispiel ist es das Ziel des zukünftigen Verbundprojektes „Solvent“, beteiligen wird sich hier u.a. die Merck KGaA aus Darmstadt, Systeme zur spezifischen Erkennung von Lösemitteln und Lösemittelgemischen in industrieller Umgebung auf der Basis von Halbleitersensoren zu entwickeln. Neben der Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit der Sensorverfahren soll in diesem Projekt die Selektivität durch Voranreicherungen erhöht werden.

2. Meßverfahren zur Detektion von Umweltschadgasen

2.1 Allgemeines

Um die Entwicklungsanforderungen und den Bedarf für neue Meßtechniken besser abschätzen zu können, soll in diesem Kapitel ein kurzer Überblick über prinzipiell geeignete Meßverfahren und deren technische Umsetzung anhand von Gerätebeispielen gegeben werden. Nach einer vereinfachten Darstellung der physikalisch-chemischen Zusammenhänge werden die damit meßbaren Stoffgruppen, die Nachweisgrenze sowie die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Verfahren beschrieben. Eine grundsätzliche Beurteilung der vorgestellten Meßverfahren wird in dieser Darstellung jedoch nicht gemacht, da eine Eignung sehr stark von der jeweiligen Meßaufgabe abhängt. In der Praxis muß abgeschätzt werden, wie genau die Konzentrationen eines bestimmten Stoffs oder eines Stoffgemisches bestimmt werden müssen und wie groß demgegenüber der technische und finanzielle Aufwand sein darf. Diese Problematik spiegelt sich in der Einteilung der Meßverfahren in drei grundsätzliche Analytikklassen wieder, wobei die analytische Aussagekraft von Klasse I. bis III. steigt, aber auch der technische Aufwand für das Bedienpersonal, die Größe und das Gewicht sowie die Kosten für die Meßsysteme:

I. Nicht-dispersive Meßtechnik: Sensoren erzeugen mehr oder wenig spezifisch und proportional zur Konzentration des Stoffs ein Meßsignal über die Zeit.

II. Dispersive Meßtechnik: Ein Stoff oder einfache Gemische lassen sich mit dem dazugehörigen Spektrum oder Chromatogramm über die Zeit erfassen, wobei das Meßsignal proportional zur Konzentration des Stoffs ist.

III. Gekoppelte Systeme: Einzelstoffe und komplexe Stoffgemische lassen sich, z.B. durch die Kopplung von GC-MS, nach gaschromatographischer Trennung eindeutig durch das Massenspektrum identifizieren und quantifizieren.

Zu den Meßtechniken der Klasse I zählen Sensoren mit Farbreaktionen, elektrochemische Sensoren, die Halbleitersensoren, massensensitive Sensoren, wie Quarz Mikro Balance (QMB) bzw. Surface Acoustic Wave (SAW) Sensoren, Photoionisations- (PID), Flammenionisations- (FID), Wärmeleitfähigkeits-Detektoren

(WLD) und nicht-dispersive Infrarot-Detektoren (NDIR), siehe Kapitel 2.1. Diese Art von Sensoren erzeugen in Form einer Spannung, eines Widerstands oder einer Frequenz ein Signal, das den zeitlichen Verlauf von Stoffkonzentrationen widerspiegelt. Da die Meßtechniken meist auf einfachen physikalischen bzw. chemischen Prinzipien beruhen, lassen sich Querempfindlichkeiten nur bedingt ausschließen. Einzelne Sensoren der Analytikklasse I besitzen deshalb meist nur eine geringe Stoffselektivität.

Eine höhere Selektivität besitzen die Meßtechniken der Klasse II, da ein Spektrum bzw. Chromatogramm als Meßinformation zugrunde liegt. Geräte dieser Klasse sind z.B. das Ionenmobilitätsspektrometer (IMS), das Infrarot- und Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (IR, FTIR), das Massenspektrometer (MS) sowie der Gaschromatograph (GC) mit FID, PID oder WLD-Kopplung, siehe Kapitel 2.2. Neben dem zeitlichen Verlauf von Stoffkonzentrationen dienen auch stoffspezifische Signalmuster der Messung von Stoffen. Diese Signalmuster erlauben Aussagen über die Stoffart bzw. Stoffgruppe der detektierten Probe. Durch Signalüberdeckungen unterschiedlicher Stoffe kann aber auch hier die Selektivität gering bzw. die Signalauswertung zur Stofferkennung sehr komplex werden. Fehlinterpretationen aufgrund z.B. nicht selektierbarer Isomere oder bei ähnlichem Molekülaufbau können auch hier auftreten.

Zur Bestimmung von Einzelstoffen oder komplexen Gasgemischen müssen Meßsysteme der Klasse III herangezogen werden, siehe Kapitel 2.3. Die Gefahr von Fehlinterpretationen durch Querempfindlichkeiten sind durch das hohe Leistungsvermögen dieser Geräteklasse, aufgrund der Stoffidentifikation, gering. Durch die Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer (GC-MS) bzw. mit einem FTIR (GC-FTIR) erhält man Informationen, die sowohl eine Stoffidentifizierung wie auch eine Stoffquantifizierung der Probeninhaltsstoffe prinzipiell möglich machen. Jedoch ist eine solche Bestimmung sehr komplex und umfangreich. Zudem erlaubt der zeitliche Ablauf nur diskontinuierliche Analysen von Proben.

Vergleicht man die technischen Grundprinzipien der Meßverfahren, so wird man sehr schnell feststellen, daß zwischen den realen Meßproblemen in der Umweltanalytik und den technischen Möglichkeiten der Geräte unter Laborbedingungen große Abweichungen auftreten können. Für eine Auswahl geeigneter Meßgeräte müssen deshalb die Meßbedingungen in der realen Umgebung berücksichtigt werden. Die erzielbare Meßgenauigkeit wird sich unter realen Umweltbedingungen, d.h. durch unterschiedliche Temperatur, Luftfeuchte und Partikelmenge sowie variable Konzentration des Zielgases, aber auch der Hintergrundgase im allgemeinen verschlechtern. Abweichungen von ein bis zwei Größenordnungen sind hier erfahrungsgemäß möglich. Die tatsächliche Abweichung hängt aber stark von der jeweiligen Eignung des Meßprinzips für das vorliegende Meßproblem ab.

Neben den technischen Grundprinzipien spielt auch die Art der Probennahme für die Geräteauswahl eine wichtige Rolle. Je nach Zielgas kann es z.B. von Vorteil sein, ein portables Meßgerät mit geringerer Meßgenauigkeit und Nachweisgrenze gegenüber einem Laborgerät mit höherer Genauigkeit und besserer Nachweisgrenze, aber dafür schwer definierbarer Probennahme (z.B. durch Probenbeutel), vorzuziehen.

Die Sorgfaltspflicht bei der Probennahme sollte nicht unterschätzt werden, denn die beste Probenanalyse kann Verfälschungen der Probe durch eine schlechte Probennahme nicht korrigieren. Für eine Probennahme sollten

- a) die Eigenschaften des Probennahmeortes
- b) die Eigenschaften der Probengase und
- c) die Geräteparameter der Probennahme möglichst genau bekannt sein.

Die folgenden Beispiele sollen die Wichtigkeit der genannten Punkte verdeutlichen:

- Bsp.1: Stationäre Geräte, wie z.B. Brandmelder, müssen so positioniert werden, daß sie von möglichen (Brand-)Gasen optimal erreicht werden. Starke Luftfahnen oder „Lufttote Ecken“ können zu einer Verschlechterung der Ansprechzeit oder sogar zu einem Nichtdetektieren der Gase führen.
- Bsp.2: Die Probennahme in der Bodenanalytik muß so erfolgen, daß ein Verdünnen der Probenluft durch übermäßiges Absaugen der Probenvolumina nicht eintritt. Eine zu geringe Quantifizierung der Probe wäre dann nicht auszuschließen.

- **Bsp.3:** Die Absorption von Gasen in Filtermaterialien, Ansaug- und Geräteleitungen sowie die Diffusion der Gase durch Leitungswände kann zu deutlichen Verfälschungen bei Gasmessungen führen. Am Beispiel von Ammoniakmessungen mit verschiedenen Leitungsmaterialien von [FAL97], siehe Abb. 2.1, wird deutlich, wie groß die Effekte bei der Bestimmung von Gasen und Gaskonzentrationen sein können. Je nach Leitungsmaterial sind die Verzugszeiten zwischen dem Gasansaugen und dem Erreichen der tatsächlichen Ausgangskonzentration am Leitungsende sehr deutlich. PVC-Leitungen erreichen zum Beispiel auch nach mehreren Minuten Spülzeit nicht vollständig die Ausgangskonzentration.

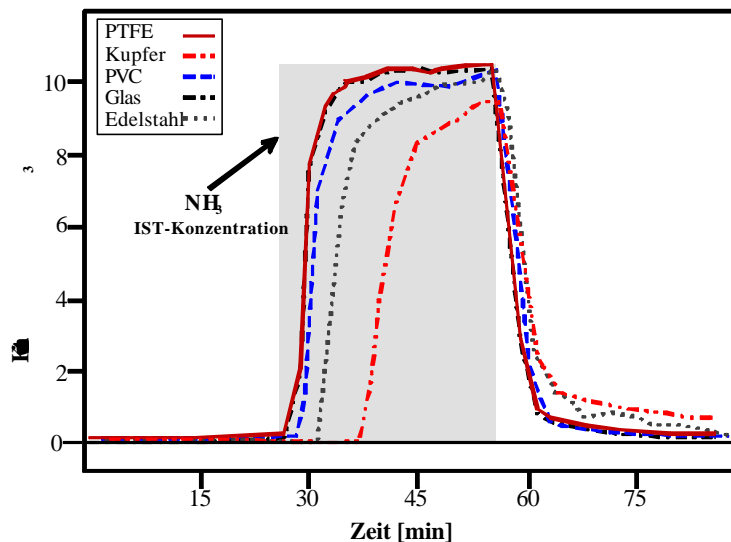


Abb. 2.1: *Einfluß verschiedener Leitungsmaterialien auf die Gasbestimmung (Bsp. Ammoniak, relative Feuchte = 0 %, Leitungslänge 10 m) [Fal97]*

- **Bps.4:** Ähnliche Verfälschungen wie in Bsp. 3 können auch durch wechselnde Luftfeuchte oder Anwesenheit von Luftfeuchte bei der Messung von wasserlöslichen Gasen, wie z.B. Ammoniak, entstehen. Direkte Meßsysteme ohne längere Leitungssysteme und Meßsysteme mit geringen Feuchtequerempfindlichkeiten sind bei diesen Problemstellungen für eine exakte Probenbestimmung unabdingbar.
- **Bsp. 5:** Die Dauer der Probennahme bestimmt die Aussagekraft des Meßergebnisses. Bei Geräten mit vorgeschalteter Probennahme, z.B. einer

Anreicherungseinheit, liegt diese bei ca. 1-10 Minuten. Je länger die Probennahme dauert, desto mehr spiegelt das Ergebnis der Messung den Mittelwert über die gesamte Probennahmendauer und nicht die zeitlichen Ist-Werte des Meßortes wieder.

Neben der Betrachtung der technischen Grundprinzipien, der Querempfindlichkeiten, der Nachweisvermögen und der Probennahme der Geräte muß die Auswirkung einer Fehlinterpretation von Meßergebnissen berücksichtigt werden. Fehlinterpretationen lassen sich in 2 Arten aufteilen [Mat98]:

Positiv-falsch:

Die Inhaltsstoffe der Probe werden zu hoch angezeigt, da unbekannte Stoffüberlagerungen oder Querempfindlichkeiten von anderen Stoffen als den erwarteten vorliegen.

Negativ-falsch:

Die Inhaltsstoffe der Probe werden zu niedrig oder gar nicht angezeigt, da das Gerät defekt, nicht richtig eingestellt/kalibriert oder aufgrund falscher Annahmen nicht in der Lage ist, den Stoff zu detektieren.

Während für Meßgeräte zur reinen Meßwertaufzeichnung ohne direkte Folgemaßnahmen die Art der Fehlinterpretation nur von geringem Interesse ist, spielt bei Meßgeräten mit Folgemaßnahmen zur Auslösung von Sicherheitsmaßnahmen die Art der Fehlinterpretation eine übergeordnete Rolle. Eine „Positiv-falsch“-Interpretation ist aufgrund der unnötig erhöhten Sicherheitsmaßnahmen unerwünscht, birgt aber gegenüber einer „Negativ-falsch“-Interpretation nicht die unmittelbare Gefahr für Mensch und das zu überwachende Umfeld. Eine „Negativ-falsch“-Aussage muß deshalb so gut wie möglich bei den eingesetzten Geräten verhindert werden. Ein Gerät mit hoher „Negativ falsch“-Wahrscheinlichkeit darf nicht eingesetzt werden.

2.2 Analytikklasse I, nicht-dispersive Meßtechnik

Sensoren der nicht-dispersiven Meßtechnik erzeugen mehr oder wenig spezifisch und proportional zur Konzentration des Stoffes ein Meßsignal über die Zeit.

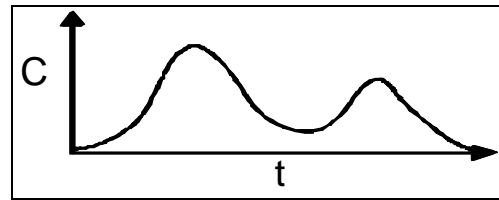
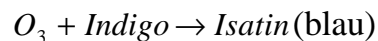
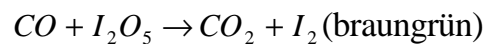


Abb. 2.2: *Signal nicht-dispersiver Sensoren zur kontinuierlichen Messung*

2.2.1 Sensoren mit Farbreaktionen:

Bei Farbreaktionsmessungen macht man sich die Eigenschaft chemisch reaktiver Substanzen, die durch die Reaktion mit einem bestimmten Gas einer farblicher Änderung unterliegen, zunutze.



Aus der Chemie sind die nötigen Substanzen und die ablaufenden Reaktionen gut bekannt. Entsprechende Reaktionsschichten können deshalb definiert und mit hoher Stoffselektivität hergestellt werden. Eventuelle Querempfindlichkeiten sind meist sehr genau spezifiziert.

a) Prüfröhrchen

Einen hohen Verbreitungsgrad bei Systemen mit Farbreaktionen erreichen die Prüfröhrchen. Meist als manuelles Meßverfahren werden sie überwiegend im Arbeitsschutz zum Nachweis gasförmiger Stoffe eingesetzt. Mit Hilfe einer Handpumpe (100ml/Hub) wird eine definierte Probengasmenge durch die Reaktionsschicht eines vorher ausgewählten Prüfröhrchens gesaugt.

Die Eindringtiefe eines Schadgases hängt bei vorgebenem Probenvolumen direkt von dessen Konzentration ab. Mit der auf dem Röhrchen angebrachten Skalierung kann über den erfolgten Farbumschlag bis zur Eindringtiefe des Schadgases direkt auf die Konzentration des Stoffs geschlossen werden, siehe Abb. 2.3. Vorgeschaltete

Rückhalteschichten reduzieren mögliche Querempfindlichkeiten auf Begleitgase, können aber nicht in jedem Fall eine Verfälschung der Quantifizierung verhindern.

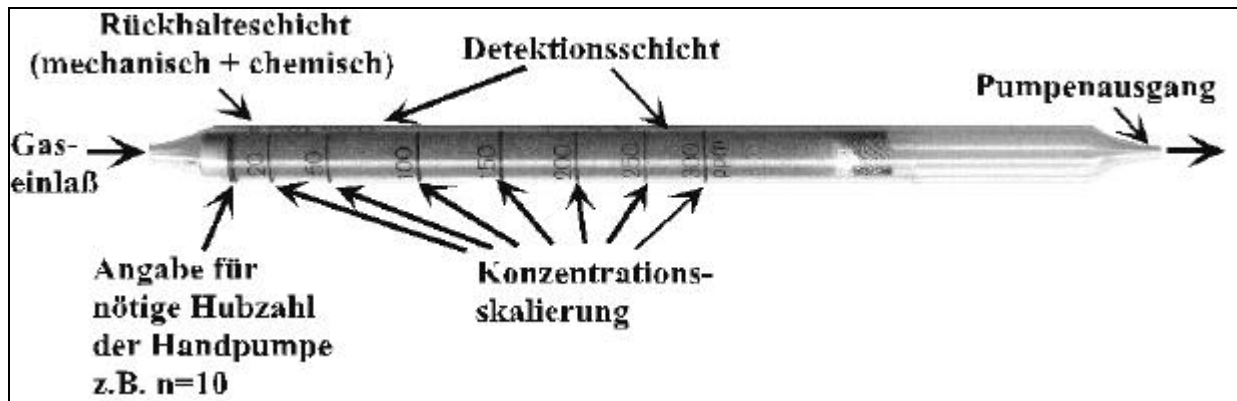


Abb. 2.3: Beispiel eines Prüfröhrchen (Firma Dräger)

Für die Gasbestimmung stehen Prüfröhrchen für die verschiedensten Stoffklassen zur Verfügung. Zu den nachweisbaren Stoffen zählen neben den anorganischen Gasen, wie Chlor, Ammoniak, NO_x , Ozon auch Aromate, wie Benzol, Toluol, Xylol, aber auch Halogenkohlenwasserstoffe, wie Trichlorethen, Dichlormethan [Drä]. Die Nachweisgrenzen orientieren sich in der Regel an den für den Arbeitsschutz wichtigen Grenzwerten. Sie reichen bei einzelnen Stoffen bis in den ppb-Bereich. Teilweise werden auch Prüfröhrchen mit mehreren Konzentrationsbereichen angeboten, z.B. Ozon für 0-700 ppb und 10-100 ppm. Die Handhabung der Messung für eine Gasbestimmung ist einfach und kann auch durch einen Nichtfachmann durchgeführt werden. Lediglich die Ablesung des Farbumschlags und des Pumpenzykluses muß gewissenhaft durchgeführt werden, um eine Fehlmessung durch die Bedienung auszuschließen.

Im Arbeitsschutz ist die typische Bandbreite möglicher Schadgase stark eingeschränkt. In anderen Bereichen mit unbekanntem Gaszusammensetzungen stößt das System schnell an seine Grenzen, da der Zeitaufwand durch das Durchtesten vieler Prüfröhrchen schnell ansteigt. Ein weiterer Nachteil liegt in der begrenzten Haltbarkeit der Röhrchen von meist einigen Jahren und ihrer nur einmaligen Nutzbarkeit. Für eine Einzelanalyse belaufen sich die Kosten je nach Gasart zwischen 3,- DM und 10,- DM.

b) Optochemische Sensoren

Das Prinzip der Farbreaktionen wird auch bei kontinuierlich arbeitenden Meßgeräten eingesetzt. Die optochemischen Sensoren bauen auf dem Funktionsprinzip der Farbreaktionen auf. Zu den optochemischen Sensoren zählen diejenigen, bei denen die Wechselwirkung bestimmter Gase mit der Sensorschicht zu einer Änderung der Absorption, Reflexion oder Fluoreszenz führt. Die Änderung der Schichtparameter kann mit Hilfe einer photometrischen Einheit kontinuierlich überwacht werden. Im einfachsten Fall besteht diese photometrische Einheit aus einer Leuchtdiode als Sender und einer Photodiode als Empfänger, siehe Abb. 2.4. Erweiterte Prinzipien kompensieren über eine Referenzstrecke (z.B. weitere Photodiode) mögliche Drift- und Fremdlichteinflüsse.

Die optochemischen Schichten werden für die Gasdetektion auf hochtransparenten Trägermaterialien aufgebracht.

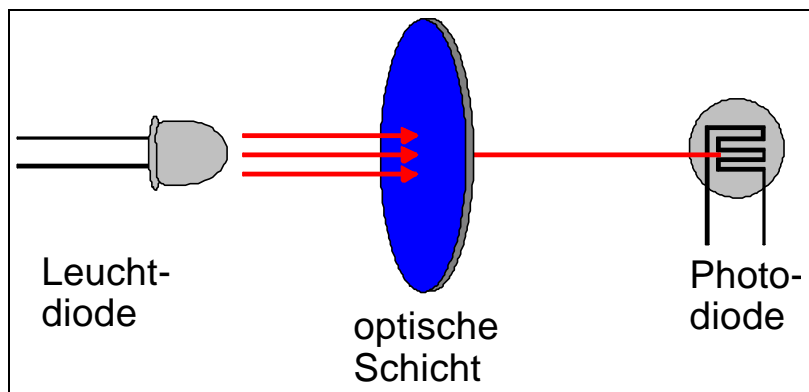


Abb. 2.4: Funktionsprinzip eines optochemischen Meßsystems

Mit optochemischen Sensoren lassen sich sehr kostengünstige Meßsysteme mit geringer Stromaufnahme (2-50mA) realisieren. Die Empfindlichkeiten der bisher möglichen Sensorschichten reichen bis in den ppb-Bereich. Wie auch bei den Prüfröhrchen lassen sich Schichten mit relativ guter Selektivität herstellen. Die Anzahl der für den Einsatz optochemischer Sensoren entwickelten Schichten ist aber zur Zeit noch sehr begrenzt. Die Ansprechzeiten bei einzelnen Schichten reichen von t_{90} -Zeiten > 1 min bis < 15 min. Die Lebensdauer der optochemischen Sensoren liegen zwischen 1-5 Jahre.

c) Single Point Monitor

Eine Kombination aus Einwegsensor und kontinuierlichen Sensoren auf der Basis von Farbreaktionen stellt der Single Point Monitor der Firma Zellweger-MDA dar.

Der Single Point Monitor (SPM) zur Detektion von Gasen (Abb. 2.5) arbeitet mit Meßbändern in Chemkassetten, welche mit selektiven Schichten beaufschlagt sind.



Abb. 2.5: *Single Point Monitor für kontinuierliche Gasmessungen [Zel92]*

Diese Meßbänder laufen durch ein Pumpensystem, welches punktuell das Probengas auf das Band beaufschlagt, siehe Abb. 2.6. Durch den zeitlichen Weitertransport des Bandes kann der Einfluß der Umgebungseinflüsse, wie Staub und Störgase, gering gehalten werden. Eine regelmäßige dynamische Kalibrierung oder ein Nullpunktsabgleich ist nicht nötig.

Bei Anwesenheit des Meßgases in der Probenluft erfolgt ein Farbumschlag des Chembandes. Dieser Farbumschlag ist proportional zur herrschenden Gaskonzentration.

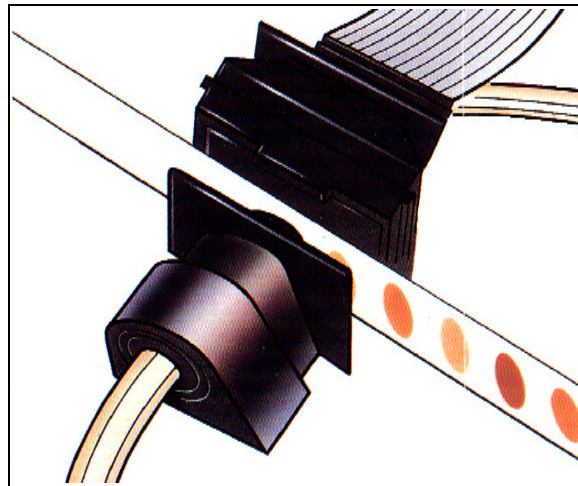


Abb. 2.6: *Optischer Meßkopf für Chembänder mit punktueller Gasbeaufschlagung [Zel92]*

Für eine quantitative Bestimmung wird die Stärke des Farbumschlags über die Messung der Lichtabsorption bestimmt und nach einer Umrechnung als Konzentration auf einem Display, optional auch über eine serielle digitale Schnittstelle, ausgegeben. Die für die Berechnung nötigen Daten, wie der Gastyp der Chemkassette, Werte für 2 Alarmschwellen (Voreinstellung $\frac{1}{2}$ MAK und MAK-Wert) und Farbparameter werden in einem Chemkey gespeichert und dem Gerät mitgeteilt.

Einsetzbar ist der Gas-Monitor zur Messung von mehr als 50 verschiedenen Gasen, wie Amine, Ammoniak, Halogene, Hydrazine, Hydride, Mineralsäuren, Ozon, NO_2 und SO_2 [Zel95]. Auch bei diesem System reicht die Nachweisempfindlichkeit je nach Gasart bis in den ppb-Bereich. Allerdings sind Querempfindlichkeiten der Gasbänder nicht ausgeschlossen, z.B. sind unerwünschte Empfindlichkeiten der Ammoniak-Bänder auf Schwefelwasserstoff vorhanden. Zudem wird bei der optischen Auswertung nur die Stärke und nicht die Farbe des Farbumschlags bestimmt, Farbreaktionen mit abweichenden Farben können nicht von dem Meßgasfarbumschlag unterschieden werden. Da die einzelnen Chemkassetten nach einem Durchlauf (ca. 1 Monat) nicht wieder verwendet werden können, fallen bei diesem Gerät für eine kontinuierliche Überwachung eines Gases laufende Kosten von ca. 100,- DM/Kassette an. Eine Gasanalyse mit Hilfe verschiedener Chemkassetten ist nicht sinnvoll, da angefangene Chemkassetten selbst bei guter Lagerung nur eine geringe Haltbarkeit

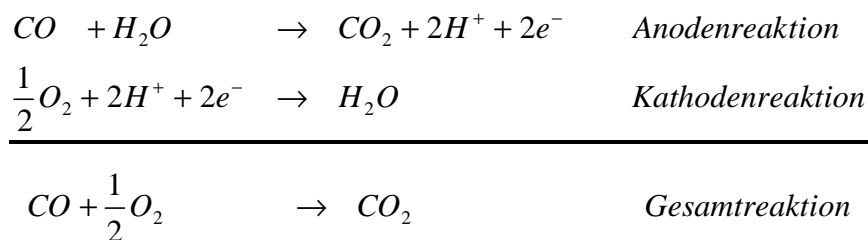
besitzen. Die für den Geräteeinsatz in einem engen Rahmen vorgeschriebenen Betriebstemperaturen von 0–40 °C schränken die Einsatzbarkeit zusätzlich ein.

2.2.2 Elektrochemische Sensoren

Im Arbeitsschutz kommen neben den unter Kap 2.1.1 a) beschriebenen Prüfröhrchen eine große Anzahl elektrochemischer Zellen zum Einsatz. Die Zellen eignen sich aufgrund ihrer Handlichkeit und ihres niedrigen Stromverbrauchs ganz besonders für den Einsatz in tragbaren Gasmess- bzw. Gaswarngeräten.

Der Nachweis von Gasen erfolgt bei diesen Sensoren im amperometrischen Betrieb, d.h. der Sensor liefert bei konstanter Spannung V als Signal einen Strom I . Bei diesem Strom handelt es sich um einen Ionenstrom. Die nötigen Ionen entstehen bei der Reaktion des nachzuweisenden Gases an einer porösen Metallelektrode und dem Elektrolyten der Zelle (Drei-Phasen-Grenze). Unter dem Einfluß eines äußeren Felds gelangen die Ionen im Elektrolyten zur Gegenelektroden. Über eine Diffusionsbarriere (Membran) wird die Diffusion des Gases in die Zelle begrenzt. Der Konzentrationsgradient zwischen Diffusionsbarriere und Elektrode ist unter diesen Bedingungen proportional zum Partialdruck des nachzuweisenden Gases. Die Reaktionsrate und damit der Strom I zwischen Reaktions- und Gegenelektrode ist linear abhängig vom Partialdruck des Gases.

Am Beispiel einer CO-Zelle werden die ablaufenden Reaktionen beschrieben. Der Nachweis beruht auf der Gesamtreaktion zwischen CO- und O₂-Molekülen unter Bildung von CO₂. Dazu erfolgt unter Beteiligung von Wasserstoffionen eine Oxidation von CO an der Anode und eine Reduktion von O₂ an der Kathode der Meßzelle. Als Elektrolyt für den Wasserstoffionentransport wird häufig Schwefelsäure verwendet.



Die Selektivitäten der Zelle werden wesentlich von den katalytischen Eigenschaften der Metallelektroden beeinflusst. Bei CO-Meßzellen erfolgt die Oxidation an

Platinelektroden. Die katalytische Aktivität, z.B. von Gold, würde für eine CO-Oxidation nicht ausreichen.

Bei den elektrochemischen Zellen unterscheidet man zwischen Zwei- und Dreielektroden-Anordnungen. Da das Potential für die Oxidation oder Reduktion elektrochemisch aktiver Gase charakteristisch für eine spezifische Elektrode und für eine chemische Komponente ist, verbessert die Festlegung des Arbeitspotentials über eine Referenzelektrode bei Dreielektroden-Zellen, siehe Abb. 2.7, die Selektivität der Meßzelle.

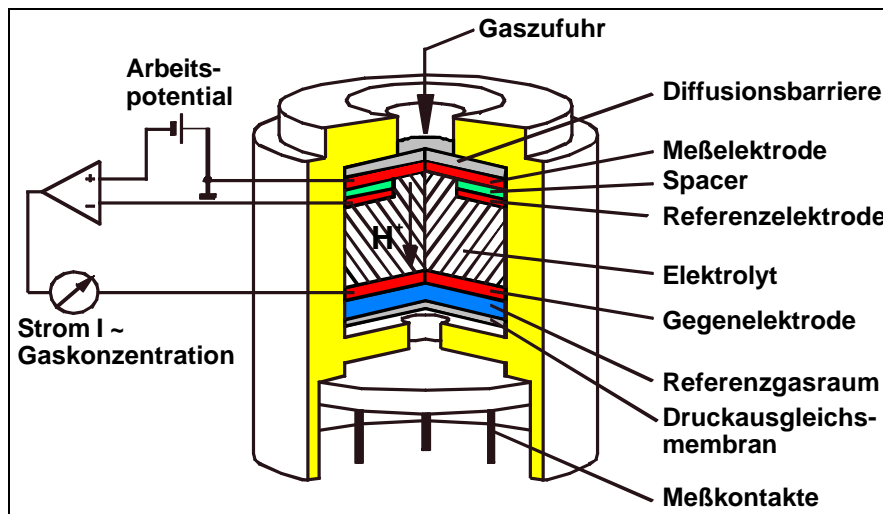


Abb. 2.7: Dreielektrodenanordnung einer elektrochemischen Meßzelle mit Flüssigelektrolyten

Durch spezielle Arbeitspotentiale über die Einbringung selektiver Sperrschichten und die Auswahl geeigneter Elektroden und Elektrolyten können die Eigenschaften der Zellen so gewählt werden, daß eine stoffspezifische Detektion möglich ist. Querempfindlichkeiten zu Gasen aus gleichen Stoffgruppen oder Gasen mit ähnlichen elektrochemischen Potential können aber nie vollständig eliminiert werden. Zudem muß die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsprozesse berücksichtigt werden. Außerdem sind für präzise Messungen regelmäßige Kalibrierungen durch Eichgase und Nullpunktabgleiche notwendig. Die Lebensdauer der elektrochemischen Zellen mit Flüssigelektrolyten ist durch die Beschaffenheit des Elektrolyten begrenzt. Durch Austrocknen oder auch durch Verbrauch des Elektrolyten werden die Zellen bei normalen Bedingungen nach einem Zeitraum von etwa 1 Jahr unbrauchbar. Unter

extremen Bedingungen (geringe Luftfeuchte, hohe Temperaturen, hohe Gaskonzentrationen, usw.) sind nur wesentlich geringere Betriebszeiten erreichbar.

2.2.3 Halbleitergassensoren

Halbleitergassensoren bieten heute eine kostengünstige Möglichkeit zum Nachweis von Umweltschadgasen. Als Signal wird vorwiegend die Änderung der Oberflächen oder Volumenleitfähigkeit, gelegentlich auch der Seebeckeffekt oder die Austrittsarbeit genutzt. Als gassensitive Schichten dienen oxidische Materialien (z.B. SnO_2 , WO_3 , Ga_2O_3 , Fe_3O_4 , SrTiO_3 , BaTiNbO_3 , CeO_2) bei Arbeitstemperaturen von 100°C bis 750°C und organische Materialien (z.B. Phthalocyanin, Polypyrole) bei Temperaturen von 80°C bis 200°C . Die Arbeitstemperatur wird über eine elektrische Heizung eingestellt.

Durch geeignete Variationen der Materialien durch Dotierung, z.B. mit Platin oder Palladium, können die Materialcharakteristiken auf einzelne Gase optimiert werden. Hohe Empfindlichkeiten bis in den sub-ppm-Bereich lassen sich auf diese Weise für den Nachweis einzelner Gase erzielen. Neben dem Einfluß der Luftfeuchte auf die Empfindlichkeit tragen Querempfindlichkeiten zu unerwünschten Leitfähigkeitsänderungen bei.

Die Verbesserung von Halbleitergassensoren zum Nachweis von Umweltschadgasen ist Bestandteil dieser Arbeit. Deshalb soll an dieser Stelle auf nähere Betrachtungen verzichtet werden und auf die Kapitel 3.3 und 4.3 verwiesen werden.

2.2.4 Massensensitive Sensoren

Bei massensensitiven Sensoren unterscheidet man zwischen Quartz-Micro-Balance (QMB)- und Surface-Acoustic-Wave (SAW)-Sensoren. Beide Sensorprinzipien nutzen die Eigenschaften gassensitiver Schichten aus und wandeln die Veränderungen der Schichten durch Adsorptions- und Absorptionsprozesse von Gasen in ein Meßsignal um.

QMB-Sensoren erzeugen für die Schichtmessung Dickenschwingungen mit charakteristischen Resonanzfrequenzen. Dazu werden auf den Seiten eines piezoelektrischen Blättchens beispielsweise Quarz-Elektroden angebracht, die durch

Anlegen einer Wechselspannung die Dickenschwinger induzieren. Die resultierende Resonanzfrequenz der Dickenschwinger hängt von der Dicke des piezoelektrischen Materials ab. Grundfrequenzen von 4 bis 20 MHz sind bei heutigen Bauteilen üblich. Die Änderung der Resonanzfrequenzen bei Massenbeladung läßt sich bei QMB-Sensoren durch die Gleichung (1) beschreiben.

$$\Delta f_{QMB} = -2.3 \cdot 10^6 f_0^2 \frac{\Delta M}{A} \quad (1)$$

(Δf = Frequenzänderung [Hz], f_0 = Resonanzfrequenz, ΔM = Massenänderung, A = Elektrodenfläche)

Für die Messung der Schichteigenschaften bei SAW-Sensoren werden akustische Oberflächenwellen eingesetzt. Bei akustischen Oberflächenwellen handelt es sich um elektromagnetische Wellen, die mit Hilfe sogenannter interdigital transducer (IDT) auf einem piezoelektrischen Substrat, z.B. Quarz, ZnO oder Lithiumniobat, erzeugt und empfangen werden. Durch den Betrieb eines IDT im Wechselspannungsmodus und dem daraus resultierenden elektrischen Feld wird aufgrund des reziproken piezoelektrischen Effektes ein mechanisches Spannungsmuster geprägt. Bei entsprechender Auswahl der Substrateigenschaften führt dies zur Ausbildung der akustischen Oberflächenwellen. Die erzeugten akustischen Wellen breiten sich entlang der Oberfläche des Substrats aus, durchlaufen eine mit einer gassensitiven Schicht belegten Meßfläche bevor sie an einer IDT-Empfängerstruktur wieder in ein elektrisches Signal umgewandelt werden, siehe Abb. 2.8.

Die Resonanzfrequenzen der SAW hängen dabei im wesentlichen vom verwendeten piezoelektrischen Material und den Elektrodenabständen der IDT ab. Die Grundfrequenzen gängiger Bauelemente reichen von 100MHz bis in den unteren GHz-Bereich.

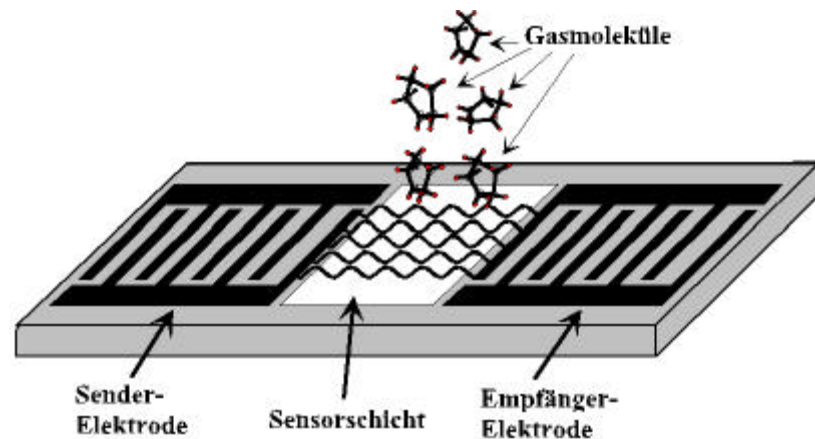


Abb. 2.8: Funktionsprinzip eines Surface-Acoustic-Wave (SAW)-Sensors

Die Änderung der Resonanzfrequenzen bei Massenbeladung läßt sich bei SAW-Sensoren, unter Vernachlässigung der Materialeigenschaften der sensitiven Schichten, durch die Gleichung

$$\Delta f_{SAW} = -1.26 \cdot 10^6 f_0^2 h_l r_l \quad (2)$$

(h_l = Schichtdicke, r_l = Dichte der sensitiven Schicht)

beschreiben. Wie schon bei den QMB ist die Frequenzantwort proportional zum Quadrat der Grundfrequenz. Durch die wesentlich höheren Grundfrequenzen von SAW-Sensoren ist ein größerer Frequenzhub die Folge. Da die Zunahme des Signalrauschens wesentlich geringer ausfällt, ergeben sich bei gleichen Schichtmaterialien und gleicher Schichtdicke höhere Empfindlichkeiten für SAW-Sensoren bzw. für Sensoren mit höheren Grundfrequenzen. Nachweisgrenzen bis in den ppb-Bereich sind bei SAW-Sensoren möglich.

Die Auswahl geeigneter chemisch sensitiver Schichtmaterialien spielt für die massensensitiven Sensoren eine zentrale Rolle. Als sensitive Schichten eignen sich ganz besonders Polymere. Neben der Schichtherstellung mit Methoden, wie Spin-, Spray- oder Dropcoating, können Polymere für höhere Selektivitäten modifiziert werden. Das Anpflanzen funktioneller Gruppen ermöglicht die Anpassung der Schichten auf unterschiedliche Stoffgruppen. Das Einbringen sogenannter Hohlräum-moleküle für Wirt-Gast-Komplexe bietet weitere Möglichkeiten für die Herstellung

selektiver Sensorschichten. Diese Form der Anpassung erfordert jedoch zur Reduzierung des synthetischen Aufwands der „Trail and Error“-Verfahren Methoden zur Molekülmodellberechnung. Eine Auswahl möglicher SAW-Schichten für die Gasdetektion stellt Tab.2.1 dar.

Gasart	Chemische Schicht
H ₂ O	Polyimide (PI), Polyethyleneimine (PEI), Polyphenylacetylene (PPA), Phthalocyanine sodium sulfanate
CO ₂	PEI
NO ₂	Fe-Phthalocyanin, Cu-Phthalocyanin
Pentane	Polyisobutylene
Octane	Polydimethylsiloxane
Methanol	Phosphatidylethanolamine (PE), Phosphatidylcholine (PC)
Ethanol	PE, PC, Hydroxybutylmethylcellulose
Toluene	Ethylene-vinyl acetate copolymer
Benzene	A paracyclophane
Menthone	Asolectin, PE, PC, Stearic acid

Tab.2.1: Auswahl von Schichten für die Gasdetektion mit massensensitiven Sensoren

Massensensitive Sensoren zur Detektion von Umweltschadgasen müssen in der Praxis noch ihre Einsatzmöglichkeit zeigen. Technische Schwierigkeiten, wie z.B. die Korrosion der Substratstrukturen, reproduzierbare Herstellung der Sensorschichten, sind noch nicht vollständig gelöst.

2.2.5 Photoionisationsdetektor (PID)

Der Photoionisationsdetektor ionisiert Gasmoleküle durch Anregung mit UV-Strahlen. Das Ionisierungspotential der Gase muß dabei unterhalb der eingestrahlten Energie, typischerweise von 10,2 eV bzw. 11,8 eV, liegen. Die Ionen-Ausbeute kann als Ladungsfluß zwischen zwei Kondensatorplatten, siehe Abb. 2.9, gemessen werden.

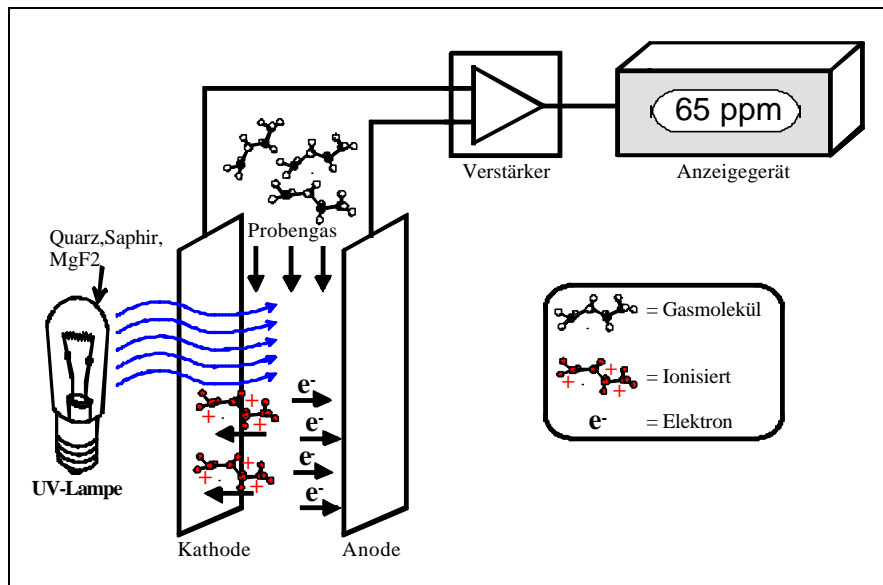


Abb. 2.9: Funktionsprinzip eines Photoionisationsdetektors (PID)

Die Ausbeute ist stoffspezifisch und muß für eine Quantifizierung vorher bestimmt werden. Bei bekannten Einzelstoffen können später aus den Responsefaktoren die Konzentrationen berechnet werden. Die Nachweisgrenzen für gut ionisierbare Stoffe, z.B. Benzol, Xylol oder Toluol liegen unter 1 ppm. Die Ansprechzeit des PID-Signals liegt bei wenigen Sekunden. Durch Luftfeuchtigkeit im Probengas kann das Ansprechverhalten gegenüber den detektierten Stoffen negativ beeinflusst werden. Man spricht dann vom Quench-Effekt. Da Gasgemische als Summenparameter gemessen werden, müssen PID's bei unbekanntem Gemischen für stoffspezifische Aussagen erweitert werden. Dies geschieht in der Regel durch die Vorschaltung auftrennender Gaschromatographie-Säulen (Kapitel 2.2).

2.2.6 Flammenionisationsdetektor (FID)

Ähnlich wie beim PID werden auch beim Flammenionisationsdetektor Gase über Ionisierung nachgewiesen. Allerdings wird die Ionisation hier nicht durch UV-Licht sondern durch Verbrennen der Gase in einer Wasserstoff/Luft-Flamme, siehe Abb. 2.10, hervorgerufen. Der Ladungsstrom ist dabei proportional zur Stoffmenge in der Flamme. Nachweisbar sind mit dem FID alle organischen Verbindungen mit C-H-Bindungen. Der FID zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit (Nachweisgrenze 10-100pg) und eine sehr große Linearität (bis 10^7) aus. Die Kombination mit einer

Gaschromatographie-Säule bietet sich, wie auch beim PID, für die Messung von Gasgemischen für eine stoffspezifische Analyse an.

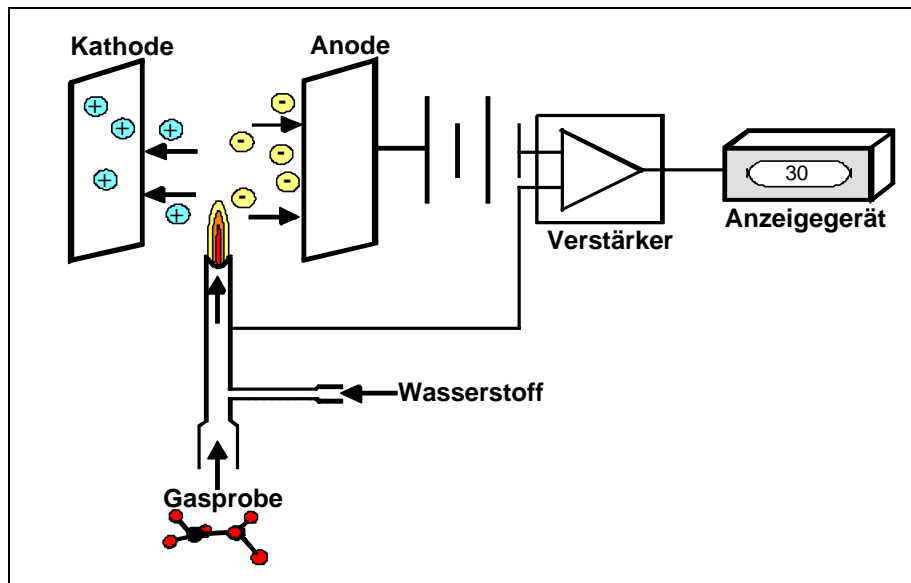


Abb. 2.10: Funktionsprinzip eines Flammenionisationsdetektors (FID)

Die erforderliche Gasversorgung mit Wasserstoff stellt besonders für portable Geräte einen Nachteil dar. Außerdem kann das Detektorsignal bei sehr hohen Luftfeuchten verfälscht werden.

2.2.7 Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor spricht auf Verbindungen an, deren Wärmeleitfähigkeit sich von der des Bezugsgases unterscheidet. Sehr häufig kommt Helium wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit und chemischen Inertheit als Bezugsgas zum Einsatz. Zudem besitzt Helium zu allen Gasen -außer zu Wasserstoff- eine hohe Differenz der Wärmeleitfähigkeit und eignet sich deshalb besonders für einen WLD mit hoher Empfindlichkeit. Andere Bezugsgase besitzen ähnliche Wärmeleitfähigkeiten wie die zu untersuchenden Gase und führen deshalb zu geringeren Empfindlichkeiten bei WLD-Messungen.

Für die Messung einer Gasprobe wird die WLD-Zelle mit Gas gespült. Befindet sich ein anderes Gas als das Bezugsgas in der Wärmeleitzelle, verändert sich die Wärmeleitfähigkeit in der Zelle und ein Heizdraht erwärmt sich (bezogen auf Helium) bei fester Heizspannung (Abb. 2.11). Über die Widerstandsänderung des Heizdrahts kann die Erwärmung gemessen werden.

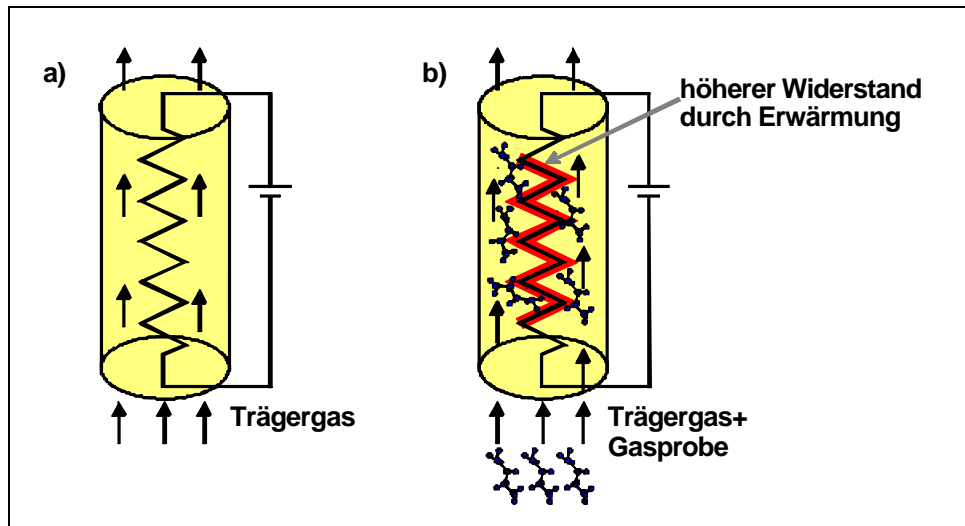


Abb. 2.11: Funktionsprinzip eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD)

Nachzuweisen sind auf diese Weise prinzipiell alle gasförmigen Stoffe. Die Nachweisgrenzen des Detektors reichen dabei bis in den unteren ppm-Bereich. Problematisch ist die Abhängigkeit des Signals von der Temperatur und dem Fluß des Gases über den Heizdraht. Über Referenzstrecken läßt sich dieses Problem zum Teil beheben. Da der WLD ein stoffunspezifisches Signal liefert, wird er für Analysen unbekannter Gasgemische sehr häufig mit der Gaschromatographie gekoppelt.

2.2.8 Nicht dispersiver Infrarotdetektor (NDIR)

Im NDIR-Detektor werden durch Infrarot-Strahlung angeregte Moleküle nachgewiesen. Mit Hilfe eines Filters wird die Infrarot-Strahlung in Licht, einer für das Meßgas charakteristische Wellenlänge, selektiert. Durch die Anregung des Moleküls kommt es zur Absorption von Strahlung. Anhand der Intensität der Absorption der IR-Strahlung an den Gasmolekülen läßt sich eine Quantifizierung des Meßgases vornehmen. Anorganische und organische Moleküle mit Dipolmoment lassen sich auf diese Weise nachweisen, siehe auch Kapitel 3.1. Die Nachweisgrenze ist stark stoffabhängig und liegt im Bereich von einigen ppm bis Prozent. Querempfindlichkeiten durch Überlagerungen anderer Molekülstrukturen in naheliegenden Bandenbereichen, z.B. H_2O oder CO_2 , sind sehr häufig vorhanden.

Eine spezielle Form der Detektion in der NDIR-Technik ist die Photoakustik, siehe Abb. 2.12. Nicht die Transmission des IR-Signals wird bei der Photoakustik

ausgewertet, sondern mit hochempfindlichen Mikrofonen werden charakteristische Druckänderungen gemessen. Diese Druckänderungen werden hervorgerufen durch die Energieabgabe der angeregten Moleküle bei Stößen mit anderen Molekülen, siehe auch Kapitel 3.1.6. Um die Druckänderungen messen zu können, wird das eingestrahlte Licht mit einer konstanten Frequenz gehoppert. In einer abgeschlossenen Meßkammer befinden sich dann die Moleküle entsprechend der Chopperfrequenz im angeregten oder nichtangeregten Zustand.

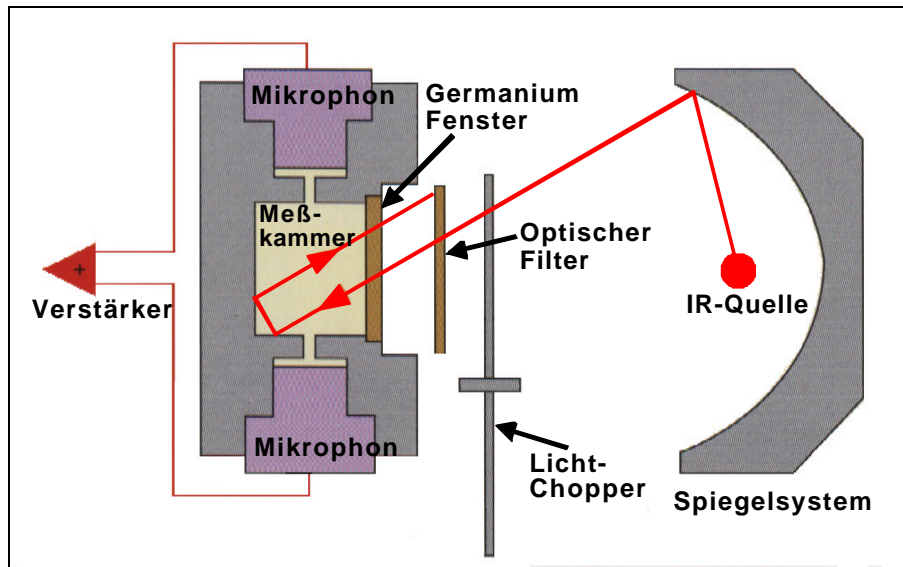


Abb. 2.12: Funktionsprinzip eines photoakustischen NDIR-Detektors [Inn97]

Das akustische Signal der Mikrophone gibt die direkte Wechselwirkung der Moleküle mit der eingebrachten Strahlung wieder. Die Nachweisgrenze läßt sich mit diesem Verfahren gegenüber der „Absorptions-Detektion“ um eine Größenordnung verbessern.

2.3 Analytikklasse II, dispersive Meßtechnik

Meßverfahren der dispersiven Meßtechnik erzeugen ein Spektrum oder Chromatogramm, mit dem sich Stoffe oder einfache Stoffgemische erfassen lassen. Das quasikontinuierliche Meßsignal ist dabei proportional zur Konzentration der Stoffe.

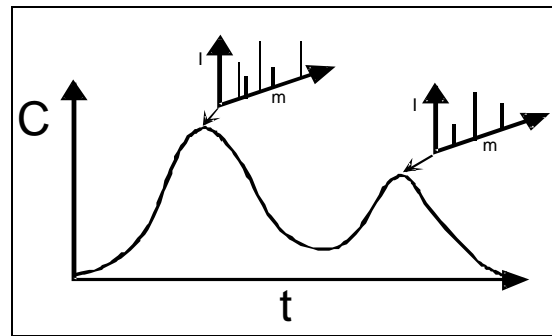


Abb. 2.13: *Signal bei dispersiven Meßsystemen*

2.3.1 Ionenmobilitätsspektrometer (IMS)

Im Ionenmobilitätsspektrometer werden in einer Ionisationskammer, durch Einstrahlung energiereicher Elektronen (Nickel-63-Quelle) aus den Bestandteilen eines Driftgases, negative und positive Reaktantionen gebildet. Bei den positiven Reaktantionen handelt es sich um Molekülcluster aus 3 bis 6 Wasser- und Sauerstoffmolekülen. Die angesaugten Probengasmoleküle diffundieren durch die Membran, die den Probengasraum von der Ionisationszone trennt und werden von den Reaktantionen eingefangen, siehe Abb. 2.14.

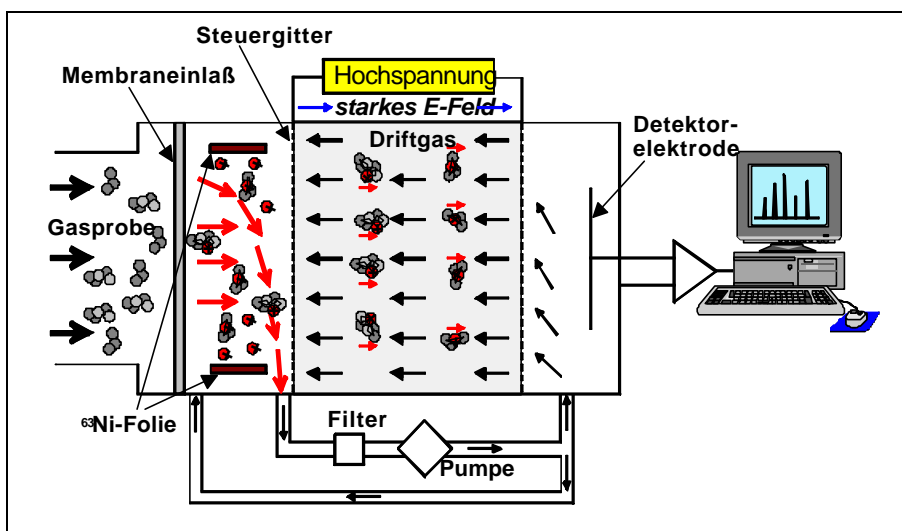


Abb. 2.14: *Funktionsprinzip eines Ionenmobilitätsspektrometers*

Durch pulsartige Spannungsänderungen an einem Injektionsgitter werden aus der Ionenwolke Ionen angesaugt und auf eine Driftstrecke gebracht. In dieser Driftstrecke

werden die Ionen mit Hilfe eines entgegen gerichteten Luftstroms (Driftgas) entsprechend ihrer Größe und Gestalt getrennt. Dabei verhält sich die Laufzeit durch die Driftstrecke proportional zur Ionengröße. An einer Detektorelektrode werden die Ionen zeitaufgelöst nachgewiesen. Eine Quantifizierung und Identifizierung der Probeninhaltsstoffe ist über die Auswertung des IMS-Spektrums möglich.

Der IMS-Detektor ermöglicht den Nachweis vieler organischer und anorganischer Gase, ganz besonders empfindlich ist der Nachweis von polaren Verbindungen (kleiner 1 ppm). Die Ansprechzeiten des Detektors liegen bei wenigen Sekunden. Der Hauptzeitaufwand der Probenanalyse liegt jedoch in der Bestimmung der Probe über Bibliothekenvergleich bzw. komplexer Spektrumsauswertung. Ein weiterer Nachteil ist der technische Aufwand der Spültechnik zur Verhinderung von Überladungen des Detektors bei hohen Gaskonzentrationen und der für Reaktantionenerzeugung nötige β -Strahler.

2.3.2 Infrarot- und Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (IR, FTIR)

Ein IR-Spektrometer besteht aus einer IR-Lichtquelle, einem Interferometer zur Selektion charakteristischer Wellenlängen, der Probenkammer und einem IR-Detektor. Durch IR-Strahlung werden Probenmoleküle mit Dipolmomenten zum Schwingen innerhalb der Molekülstruktur angeregt. Anhand der in Resonanz absorbierten Strahlung läßt sich auf den Aufbau des Moleküls schließen. Die Quantifizierung findet über die Intensität des Gesamtspektrums oder von Einzelbanden statt. Die Nachweisgrenze ist stark stoffabhängig und liegt im Bereich von einigen ppm bis Prozent.

Wie schon bei der NDIR-Technik (Kap. 2.1.8) kann auch bei der IR-Spektroskopie die Photoakustik als spezielle Detektionsform eingesetzt werden.

Die Detektion von Umweltschadgasen mittels IR-Spektrometer ist Bestandteil dieser Arbeit, deshalb soll an dieser Stelle auf weitere Betrachtungen zur Theorie und Funktionsweise der IR-Spektroskopie verzichtet und auf die Kapitel 3.1 und 4.1 verwiesen werden.

2.3.3 Massenspektrometer (MS)

Ein Massenspektrometer liefert ein Spektrum geordnet nach der Massengröße der untersuchten Gase. Dazu werden die Stoffe eines Gasgemischs ionisiert und in einem elektrischen oder elektromagnetischen Massenfilter entsprechend ihrer Massen separiert, siehe Abb. 2.15. Durch die unterschiedlichen Flugbahnen im Massenfilter gelangen nur ausgewählte Massen bis zum Ionendetektor. Die angelangten Ionen werden in einem Elektronenvervielfacher detektiert und verstärkt. Durch Abfahren eines Massenbereichs (Scan) im Massenfilter wird ein Spektrum aufgezeichnet. Als Massenfilter werden am häufigsten Quadrupole oder Ionenfallen eingesetzt.

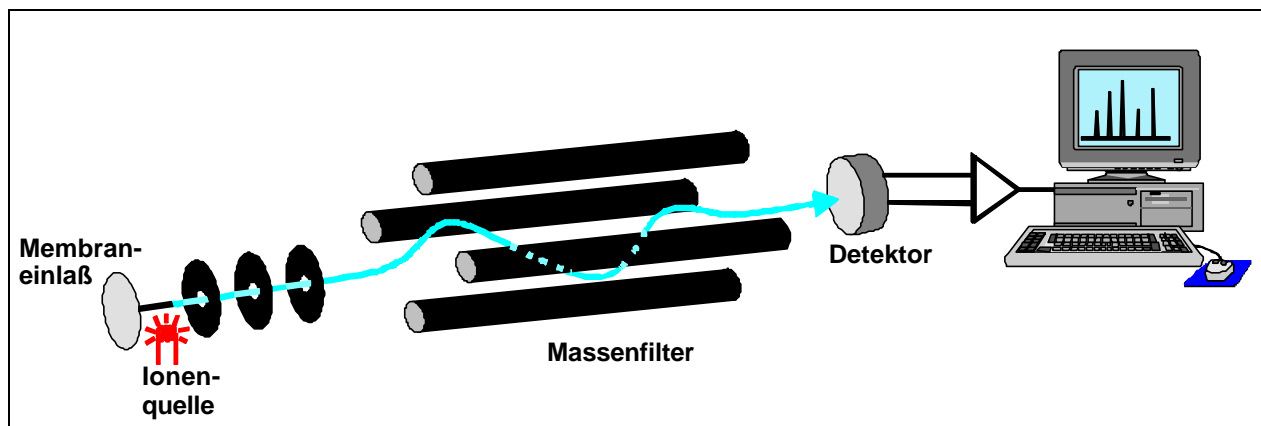


Abb. 2.15: Funktionsprinzip eines Massenspektrometers

Nachweisen lassen sich auf diese Art alle anorganischen und organischen Gase mit sehr hohen Empfindlichkeiten. Nachteilig wirkt sich der hohe apparative Aufwand, z.B. für die Vakuumerzeugung im Massenfilter aus. Für die Stoffidentifizierung müssen Datenbanken mit Vergleichsspektren angelegt werden. Zudem können Überlagerungen im Spektrum auftreten (Stoffe mit gleichen Massenzahlen), die eine eindeutige Zuordnung nicht ermöglichen.

2.3.4 Gaschromatograph (GC) mit FID, PID oder WLD-Kopplung

Die Gaschromatographie gehört wohl zu den leistungsfähigsten Trennmethode bei Gasgemischen. Das Funktionsprinzip ist in Abb. 2.16 dargestellt. Für die Trennung nutzt man die unterschiedliche Affinität der Stoffe zu einem Trägermedium und den daraus resultierenden Flüchtigkeitsunterschied aus. Nach der definierten Aufgabe des Stoffgemisches (Startpunkt) laufen die Stoffe mit Hilfe des vorantreibenden

Trägergases durch eine Glas- oder Stahlkapillare mit einem Innendurchmesser kleiner 1 mm. Diese Kapillaren sind an den Wänden typischerweise mit einer polymeren Phase beschichtet, die mit den durchlaufenden Gasmolekülen in Wechselwirkung steht. Die unterschiedlichen Polaritäten bzw. Flüchtigkeiten der Moleküle führen zu unterschiedlichen Laufgeschwindigkeiten innerhalb der Kapillarsäule. Zusätzlich kann die Laufgeschwindigkeit über die Säulentemperatur (bis ca. 200 °C) beeinflusst werden. Während niedrige Temperaturen intensive Wechselwirkungen der Stoffe mit der Kapillarsäule zulassen, welche wiederum zu niedrigen Laufgeschwindigkeiten führen, steigen die Laufgeschwindigkeiten mit zunehmender Temperatur aufgrund der geringeren Wechselwirkung an. Nahezu optimale Trennbedingungen erhält man durch Temperaturprogramme mit langsamen Temperatursteigerungen. Dies führt allerdings zu längeren Analysezeiten.

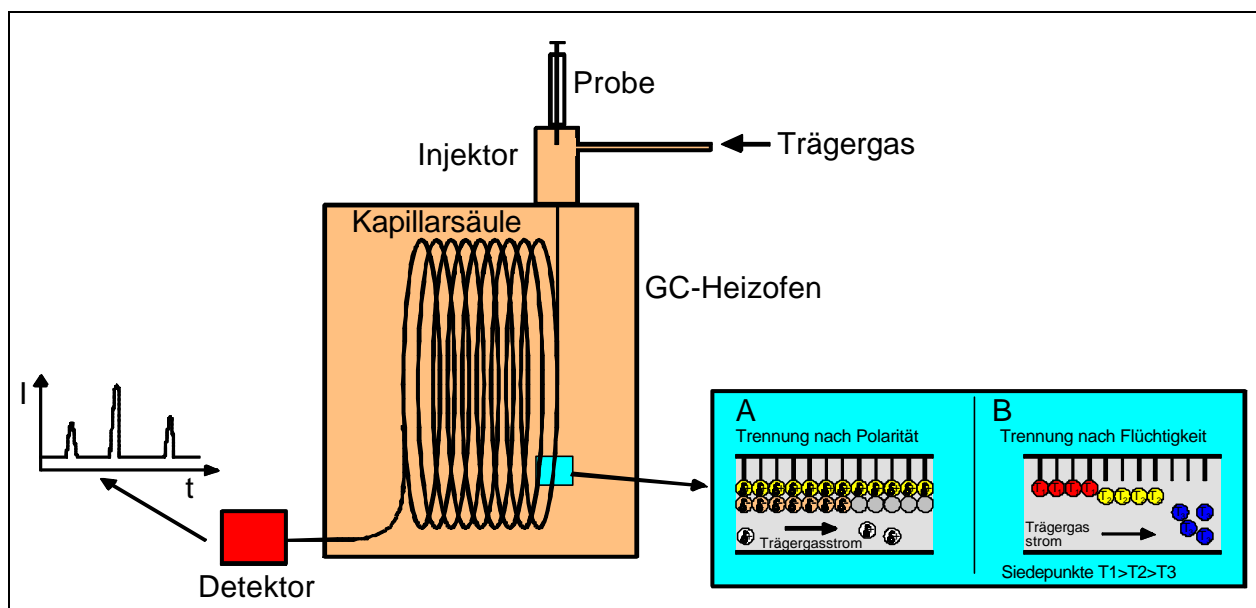


Abb. 2.16: Funktionsprinzip eines Gaschromatographen

Bei fester Säulenlänge werden die Stoffe entsprechend ihrer Laufzeit durch die Kapillarsäule getrennt und können am Ende der Säule mit Hilfe eines Gasdetektors nachgewiesen werden. Als Detektor kommen neben den unter Kap. 2.1 vorgestellten FID, PID und WLD auch ein Infrarot-Detektor, ein Elektronen-Einfang-Detektor (ECD) oder auch ein MS (GC-MS Kopplung siehe Kap. 2.3.1) in Frage.

Das über die Chromatographie erhaltene, nach der Laufzeit aufgelöste Spektrum, kann über Referenzbibliotheken bzw. Vergleichssubstanzen ausgewertet werden.

Prinzipiell ist der Nachweis von Gasen bzw. Gasgemischen aus nicht-aggressiven Stoffen mit hoher Empfindlichkeit (abhängig vom Detektor) und hoher Trennleistung möglich. Nachteilig wirkt sich im besonderen bei portablen Geräten, die nötige Energie- und Trägergasversorgung aus.

2.4 Analytikklasse III, gekoppelte Systeme

Meßverfahren aus gekoppelten Systemen ermöglichen aufgrund ihrer hohen Informationsdichte der Meßsignale eine Identifizierung und Quantifizierung von Einzelstoffen und komplexen Stoffgemischen. Diese Meßverfahren liefern ein diskontinuierliches Meßsignal.

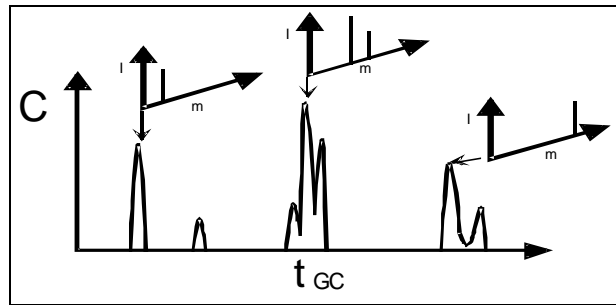


Abb. 2.17: Signal bei gekoppelten Meßsystemen

2.4.1 Gaschromatograph mit Massenspektrometer (GC-MS)

Die Kopplung von Gaschromatograph und Massenspektrometer hat sich für die Gasanalyse als sehr leistungsfähig erwiesen.

Gasgemische werden bei einer GC-MS-Analyse in der gaschromatographischen Trennsäule nach Flüchtigkeit bzw. Polarität getrennt an das Massenspektrometer übergeben. Dort werden die Gasmoleküle im Vakuum ionisiert und entsprechend ihrer Masse innerhalb eines Scans ($< 1\text{sec}$) weiter separiert. Man erhält eine Kombination aus Chromatogramm und Massenspektrum. Die hohe Informationsdichte der Gesamtanalyse ermöglicht eine Stoffidentifizierung auch komplexer Gasgemische.

Quantitative Aussagen sind mit einer großen Dynamik in Stoffmengen bis zu wenigen Nanogramm möglich.

Aufgrund der komplexen Zusammenhänge ist nur eine computergestützte Auswertung mit Bereinigungsprogrammen für Spektren und Datenbanken mit Vergleichsspektren möglich. Demzufolge sind Analysen auch nur von geschultem und fachkundigem Bedienpersonal durchführbar.

Zudem stehen sehr hohe Anschaffungskosten (bis ca. 250.000,- DM) der hohen Leistungsfähigkeit einer GC-MS-Kopplung gegenüber, was den Einsatz in einigen Gebieten der Umweltmessung erschwert.

2.4.2 Gaschromatograph mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (GC-FTIR)

Mit der Kopplung von Gaschromatograph und FTIR-Spektrometer lassen sich ähnliche Informationsdichten wie bei einer GC-MS-Analyse erreichen. Durch die gaschromatographische Auftrennung der Probe nach der Flüchtigkeit bzw. Polarität kann die Aussagekraft der nachgeschalteten FTIR-Spektroskopie stark verbessert werden. Die Wahrscheinlichkeit von Überlagerungen bei Absorptionsbanden, z.B. den C-H-Schwingungen bei organischen Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge, ist durch die Trennung deutlich vermindert.

Auch bei diesem Verfahren ist eine Auswertung zur Stoffidentifikation nur mittel umfangreicher Vergleichsbibliotheken möglich.

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Infrarot-Spektroskopie

3.1.1 Allgemeine Grundlagen

Für die Detektion von Gasen bieten sich eine Reihe verschiedener Meßmethoden, siehe auch Kap. 2, an. Einen festen Stellenwert nimmt bei der analytischen Bestimmung von Gasen die optische Spektroskopie ein. Für die Messung der meisten Gasmoleküle eignet sich besonders die Infrarot-(IR)-Spektroskopie.

Im folgenden Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen nach [Fad85] und [Gün96] für die Detektion von Gasen mittels der IR-Spektroskopie erarbeitet. Diese Grundlagen bauen wesentlich auf den Begriff der „Absorption elektromagnetischer Strahlung durch die Anregung von Molekülschwingungen und –rotationen“ auf:

Die kennzeichnende Größe für die elektromagnetische Strahlung ist die Wellenlänge λ . Liegt die Wellenlänge der Strahlung über der Wellenlänge der sichtbaren Strahlung, in einem Bereich von 1-3000 μm , so spricht man von infraroter Strahlung. Häufig taucht in diesem Zusammenhang auch der Begriff der „Wärmestrahlung“ auf, da das menschliche Empfinden der Haut diese Strahlung in Form von Wärme wahrnimmt. In einer feineren Einteilung wird die infrarote Strahlung in 3 Hauptbereiche unterteilt:

	Wellenlänge λ [μm]	Frequenz \boldsymbol{n} [10^{12} Hz]	Wellenzahl $\tilde{\boldsymbol{n}}$ [cm^{-1}]	Energie E [meV]
Nahes IR	1 – 2,5	300 – 120	10000 - 4000	1200 – 500
Mittleres IR	2,5 – 30	120 – 10	4000 - 300	500 – 40
Fernes IR	30 – 3000	10 – 0,1	300 - 3	40 - 0,4

Aus dem Zusammenhang der Wellenlänge λ und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle, der Lichtgeschwindigkeit c , ergibt sich die für die Beschreibung der Wellenbewegung wichtige Größe der Schwingungsfrequenz \boldsymbol{n} .

$$\mathbf{n} = \frac{c}{\mathbf{l}} \quad (3)$$

Die in der IR-Spektroskopie vorwiegend verwendete Größe ist jedoch die Wellenzahl $\tilde{\mathbf{n}}$. Sie ergibt sich aus dem reziproken Wert der Wellenlänge λ :

$$\tilde{\mathbf{n}} = \frac{1}{\mathbf{l}} \quad [\text{cm}^{-1}] = \frac{10^4}{\mathbf{l}} \quad [\text{mm}^{-1}] \quad (4)$$

und steht unter der Berücksichtigung von (3) mit der Frequenz in folgender Beziehung:

$$\tilde{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{n}}{c} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (5)$$

Die Einführung der Wellenzahl $\tilde{\mathbf{n}}$ hat den Vorteil, daß diese zu der Frequenz \mathbf{n} der absorbierten Strahlung und damit auch zu der Energie E direkt proportional ist.

$$E = h\mathbf{n} = \frac{hc}{\mathbf{l}} = hc\tilde{\mathbf{n}} \quad (6)$$

(h = Planck'sches Wirkungsquantum)

Daraus lassen sich aus den allgemein in der IR-Spektroskopie üblichen Angaben zur Lage von Absorptionsbanden im IR-Spektrum in Form der Wellenzahl $\tilde{\mathbf{n}}$ auch Aussagen über die Frequenz und die Energie der absorbierten Strahlung machen. Moleküle mit höheren Absorptionsbanden absorbieren Strahlung mit höherer Frequenz und höherer Energie.

Um die Entstehung von Absorptionsbanden innerhalb eines IR-Spektrums verständlich zu machen, werden an dieser Stelle die theoretischen Modelle der Physik zur Molekülbeschreibung herangezogen.

Nach den Gesetzen der Elektrodynamik kann die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekül nur dann erfolgen, wenn das Molekül ein

permanentes Dipol besitzt. Außerdem erfolgt ein Energieaustausch in Form von Absorption oder Emission nur dann, wenn sich das elektrische Dipolmoment des Moleküls μ während der Schwingungsbewegung $q(t)$ ändert:

$$\frac{\partial \overset{\omega}{\mathbf{m}}}{\partial q} \neq 0 \quad (7)$$

Neben den Edelgasen He, Ne, Ar, Kr, Xe und Rn erfüllen auch die symmetrischen zweiatomigen Moleküle, wie H_2 , O_2 , N_2 , F_2 und Cl_2 nicht diese Bedingungen und sind deshalb nicht IR-aktiv sondern vielmehr IR-inaktiv. Auch größere Moleküle mit permanenten Dipolmomenten können IR-inaktive Molekülschwingungen besitzen, wenn sich aus den Symmetrieeigenschaften der Molekülstruktur die Änderungen des Dipolmoments in den verschiedenen Teilen gegenseitig kompensieren. Typisches Beispiel für einen solchen Fall ist die symmetrische Valenzschwingung des CO_2 -Moleküls, bei der das in der Mitte liegende C-Atom ruht und die beiden O-Atome gegenphasig schwingen. Die Änderungen des Dipolmoments durch die einzelnen C-O-Schwingungen kompensieren sich bei dieser Schwingungsform von außen betrachtet gegenseitig.

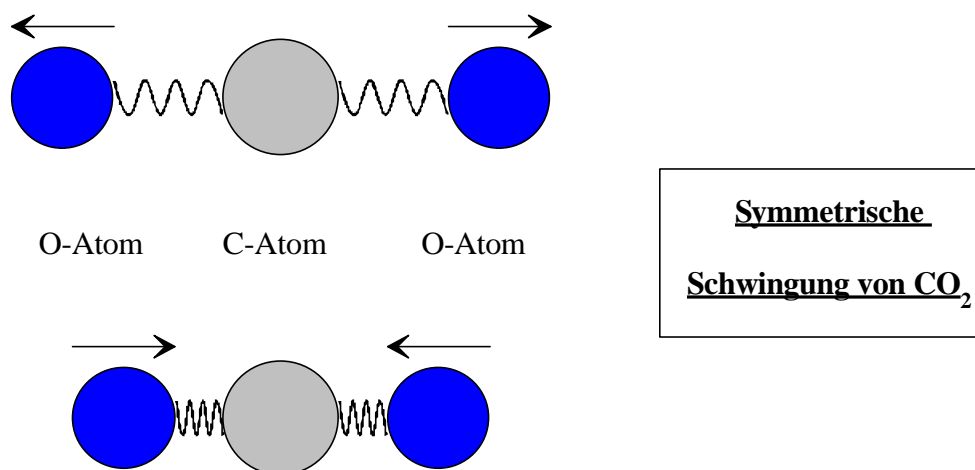


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der IR-inaktiven symmetrischen CO_2 -Schwingung

Anders sieht es bei einer asymmetrischen Schwingung der O-Atome aus. Diese ist IR-aktiv, da sich die Änderungen der Dipolmomente nicht gegenseitig kompensieren.

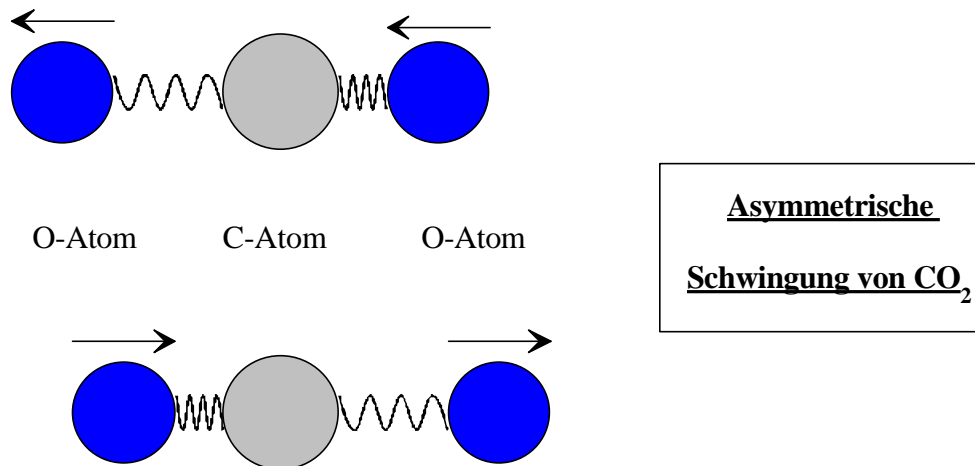


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der IR-aktiven asymmetrischen CO₂-Schwingung

Besitzen Moleküle IR-aktive Schwingungen so sind die Intensitäten ihrer Absorptionsbanden proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmoments:

$$I \propto \left(\frac{\partial \bar{m}}{\partial q} \right)^2 \quad (8)$$

Die Tatsache, daß jede spezifische Molekülschwingung auch eine charakteristische Absorption einer bestimmten Wellenlänge besitzt, läßt sich aus den Modellen der klassischen Mechanik und der Quantentheorie herleiten.

3.1.2 Das 2-atomige Molekül

Die klassische Betrachtung eines 2-atomigen Moleküls erfolgt durch die mechanische Beschreibung (Abb. 3.3a) der Massen m_1 und m_2 , die über eine elastische Feder mit der Kraftkonstante k miteinander gekoppelt sind. Werden die Massen durch den Betrag $\Delta r = x_1 + x_2$ aus ihrem Gleichgewichtszustand r_0 gebracht, so entsteht eine rüctreibende Kraft K , Abb. 3.3b.

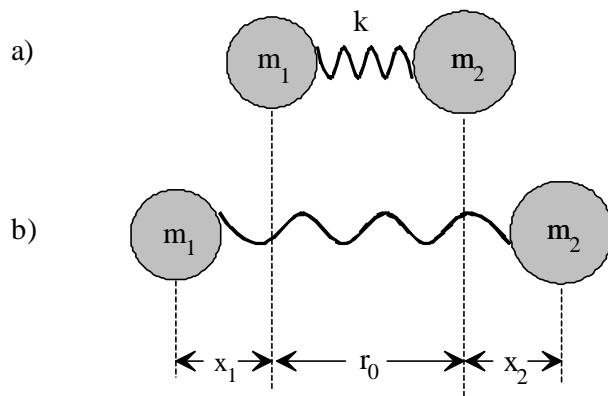


Abb. 3.3: Mechanisches Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls

a) im Gleichgewichtszustand

b) mit der Auslenkung $\Delta r = x_1 + x_2$

Unter Berücksichtigung des Hook'schen Gesetzes ist die rücktreibende Kraft K in erster Näherung proportional zu der Auslenkung Δr :

$$K = -k\Delta r \quad (9)$$

Der Proportionalitätsfaktor k , der im mechanischen Modell für die Federkonstante steht, ist hierbei ein Maß für die Bindungsstärke zwischen den Atomen im Molekül.

Aus (9) folgt, daß die Massenpunkte eine harmonische Schwingung um die Gleichgewichtslage ausführen. Folglich gilt für die Frequenz der Schwingung:

$$\mathbf{n}_{osz} = \frac{1}{2\mathbf{p}} \sqrt{\frac{k}{\mathbf{m}}} \quad (10)$$

($\mathbf{m} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ = reduzierte Masse)

bzw. für die Wellenzahl

$$\tilde{\mathbf{n}} = \frac{1}{2\mathbf{p}c} \sqrt{\frac{k}{\mathbf{m}}} = 1303 * \sqrt{\frac{k}{\mathbf{m}}} \quad (11)$$

($k = [N/cm]$, Massen in atomaren Masseneinheiten)

Berücksichtigt man die quantenmechanische Beschreibung, so kann die Energieaufnahme bzw. -abgabe bei Molekülen nur in diskreten, gequantelten Schritten (Quantenzahländerung harmonischer Oszillator $\Delta n = \pm 1$) erfolgen. Der Übergang zwischen zwei unterschiedlichen Energiezuständen durch Strahlungswechselwirkung ist dabei nur unter Einhaltung von (12) möglich:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu \quad (12)$$

(n =Schwingsquantenzahl)

Das heißt ein Übergang kann nur dann erfolgen, wenn die Energie des Photons genau der Differenz der beteiligten Energiezustände entspricht. Die zugehörigen Energieeigenwerte der Zustände ergeben sich aus der Schrödingergleichung mit

$$E_n = h\nu \left(\frac{1}{2} + n \right) \quad (13)$$

Befindet sich ein Molekül im nicht-angeregten (Grund-)Zustand, so besitzt es die Nullpunktsenergie $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$.

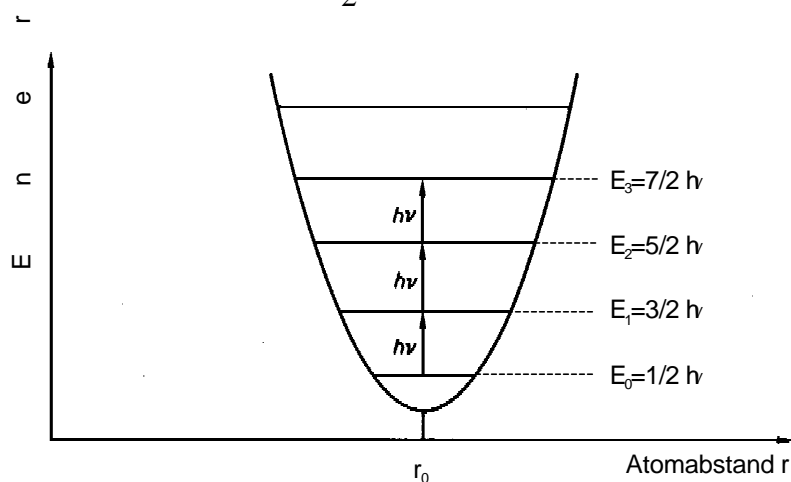


Abb. 3.4: Potentialkurve des harmonischen Oszillators mit diskretem Schwingungsniveau

Das Modell des harmonischen Oszillators beschreibt die Moleküleigenschaften nicht ausreichend. Einige Phänomene, wie die Dissoziation eines Moleküls bei Einstrahlung

genügend hoher Energie und die Anregung über mehrere Energiestufen, sind damit nicht erklärbar. Mit Hilfe des Modells des anharmonischen Oszillators lassen sich auch diese Phänomene erklären.

Der Ansatz über das Morse-Potential

$$E_{pot} = D[1 - \exp(-a\Delta r)]^2 \quad (14)$$

($D = \text{Nullpunkts- und Dissoziationsenergie}$, $a = \text{Molekülkonstante}$)

liefert bei der quantenmechanischen Betrachtung die Energieeigenwerte

$$E_n = h\nu \left[\left(\frac{1}{2} + n \right) + x \left(\frac{1}{2} + n \right)^2 \right] \quad (15)$$

mit der molekülspezifischen Anharmonizitätskonstante $x > 0$. Die Anharmonizität lässt sich klassisch durch eine Abnahme der Kraftkonstanten bei zunehmender Moleküldehnung erklären. Die Anregung einer Schwingung unter Absorption eines Lichtquants ist unter diesen Bedingungen auch für Quantenzahländerungen $|\Delta n| \geq 1$ möglich. Die Energiedifferenz zwischen benachbarten Schwingungsniveaus wird mit wachsendem n immer geringer bis schließlich die Dissoziationsgrenze erreicht ist (Abb. 3.5). Der Übergang von $n=0$ nach $n=1$ wird als Grundschiwingung, die Übergänge von $n=0$ nach $n=x$ mit $(x-1)$ -ter Oberschiwingung bezeichnet.

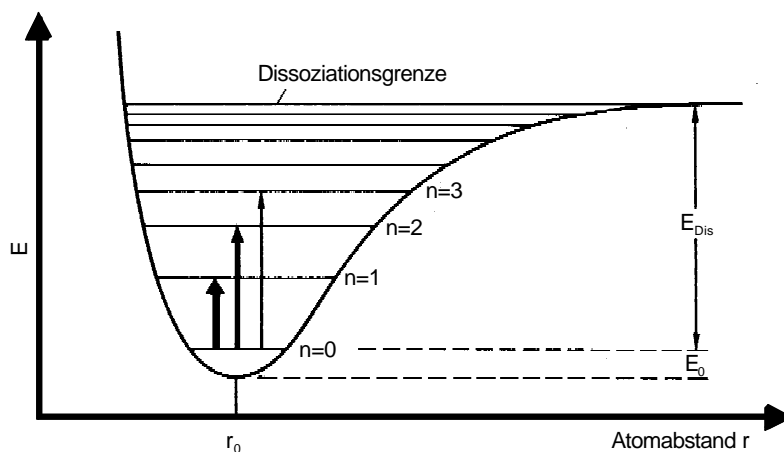


Abb. 3.5: Potentialkurve des anharmonischen Oszillators

Die Frequenzen der Oberschwingungen weisen mit zunehmendem Quantensprung steigende Differenzen zu den entsprechenden $(x-1)$ ten Vielfachen der Grundschwingungsfrequenz auf. Die Übergangswahrscheinlichkeit und damit auch die Intensität der Absorptionsbanden nimmt ab.

3.1.3 Mehratomige Moleküle

Mehratomige Moleküle besitzen gegenüber den 2-atomigen Molekülen komplexere Schwingungsmöglichkeiten. Besteht ein Molekül aus N -Atomen, so besitzt es aufgrund der unabhängigen Raumkoordinaten jedes Atoms $3 \cdot N$ Freiheitsgrade. In diesen Freiheitsgraden sind die Freiheitsgrade der Translationsbewegung des Moleküls längs der Raumkoordinaten x , y und z und die Rotationsbewegungen um die Hauptträgheitsachsen enthalten. Da bei linearen Molekülen 2 Hauptträgheitsachsen zusammenfallen, ergeben sich nur 2 Freiheitsgrade bei der Rotationsbewegung. Insgesamt reduziert sich damit die Zahl der Freiheitsgrade von mehratomigen Molekülen für Schwingungsbewegungen auf:

$3N-6$ bei nicht linearen Molekülen und
 $3N-5$ bei linearen Molekülen.

Die reduzierten Freiheitsgrade nennt man Normalschwingungen.

Man unterscheidet bei der Schwingungsform zwischen :

- Valenzschwingung (ν) mit einer Änderung der Bindungslänge
- Deformationsschwingung (δ) mit einer Änderung des Bindungswinkels

und beim Symmetrieverhalten zwischen:

- symmetrischer Schwingung (s) mit Erhalt aller Molekülsymmetrien
- antisymmetrischer Schwingung (as) mit Verlust eines oder mehrerer Symmetrieelemente
- entarteter Schwingung mit einer Absorptionsbande, hervorgerufen durch unterschiedliche Schwingungen, die bei gleicher Frequenz absorbieren.

Die Schwingung einer einzelnen Molekülgruppe ist vom Gesamtaufbau des Moleküls abhängig. Die Bindungsstärke, die Atommassen und die Molekülgeometrie

beeinflussen die Schwingung einer Molekülgruppe. Es kommt zu einer Schwingungskopplung. Diese Kopplung ist umso stärker, je näher die Frequenzen der isolierten Gruppen beieinander liegen. Bei starken Kopplungen treten sogenannte Gerüstschwingungen auf. Dabei erstrecken sich die Schwingungsbewegungen über weite Teile des Molekülgerüsts und führen zu einer deutlichen Verschiebung der Schwingungsfrequenzen gegenüber den isolierten Gruppenfrequenzen.

Bei schwachen Kopplungen fällt die Frequenzverschiebung nur gering aus und die tatsächlichen Schwingungsfrequenzen entsprechen ungefähr denen der isolierten Gruppen. Diese Schwingungen werden als Gruppenschwingungen bezeichnet und sind besonders charakteristisch. Aus ihnen lassen sich für die Spektreninterpretation besonders viele Informationen über Einzelbindungen und funktionelle Gruppen des Moleküls erlangen.

Neben den vorher beschriebenen Schwingungsformen kann es auch zu Kombinationsschwingungen, Differenzschwingungen und Schwingungen mit Fermi-Resonanz kommen.

Kombinationsschwingungen entstehen durch die gleichzeitige Anregung zweier verschiedener Schwingungen durch ein Photon. Ihre Absorptionsbanden sind, ähnlich der von Oberschwingungen, nur von geringer Intensität.

Differenzschwingungen entstehen durch Anregung einer höherfrequenten Schwingung aus einem Photon und Energie aus einer bereits angeregten Schwingung. Die Wahrscheinlichkeit dieser Form ist gering und ist deshalb von geringer Bedeutung.

Tritt Fermi-Resonanz auf, so koppelt eine Grundschiwingung mit einer Kombinations- oder Oberschwingung. Dabei gibt die Grundschiwingung Energie an die Kombinations- bzw. Oberschwingung ab, sodaß beide Absorptionsbanden ähnliche Intensitäten aufweisen. Bei den Schwingungsfrequenzen kommt es zu einer Aufspaltung, die höhere wird noch höher und die niedrigere noch niedriger. Fermi-Resonanzen treten nur auf, wenn die Schwingungen gleichermaßen die Symmetrie des Moleküls beeinflussen.

Besitzen Moleküle eine höhere Symmetrie, so kann es zu der unter „Symmetrieverhalten“ bereits erwähnten „Entartung“ von Schwingungen kommen. Entartete Schwingungen sind linear unabhängig, beschreiben aber energetisch die

gleiche Bewegung und haben deshalb identische Schwingungsfrequenzen. Eine Entartung liegt beispielsweise bei der Deformationsschwingung eines 3-atomigen linearen Moleküls, siehe Abb.3.6, vor.

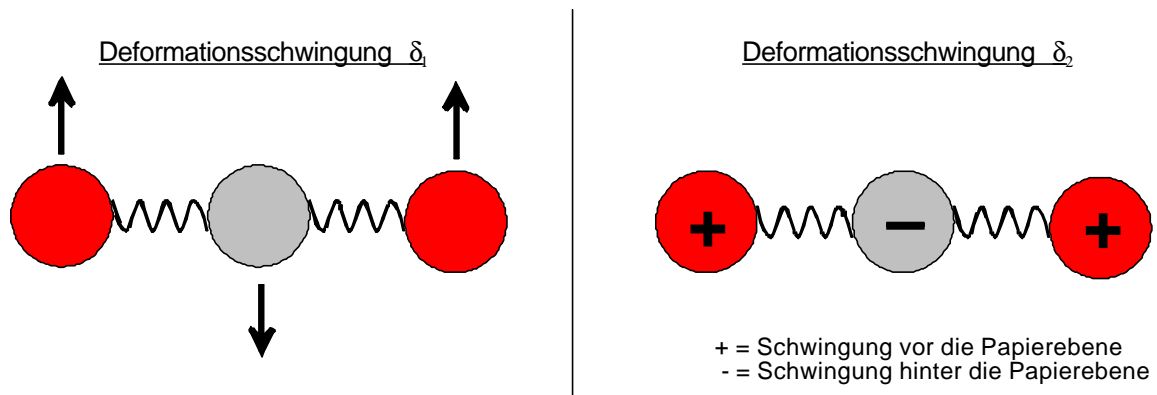


Abb. 3.6: Zweifach entartete Deformationsschwingung eines 3-atomigen linearen Moleküls

Auch bei unterschiedlichen Schwingungsbewegungen können die Frequenzwerte der Schwingungen zusammenliegen, man nennt dies „zufällige Entartung“.

Es kann bei der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Molekülen auch zu einer Veränderung der Molekülrotationen kommen. Aufgrund der Drehimpulserhaltung muß der Drehimpuls des Photons, bei Anregung eines Moleküls, auf dieses übergehen. Dies ist bei jedem Schwingungsübergang der Fall, wenn sich gleichzeitig der Rotationszustand senkrecht zur Molekülachse ändert ($\Delta J = \pm 1$). Ausnahmen ergeben sich bei linearen Molekülen mit Schwingungsübergängen $\Delta J = 0$, wenn sich entweder der Drehimpuls entlang der Molekülachse oder aber der elektronische Drehimpuls ändert. Die Änderung des Drehimpulses entlang der Molekülachse liegt bei Deformationsschwingungen von mehratomigen Molekülen mit $N > 2$ vor, da das Molekül dann im Mittel ein Trägheitsmoment um die Molekülachse aufweist. Der seltenere Fall der Änderung des elektronischen Drehimpulses kann nur bei Molekülen mit ungepaarten Elektronen (z.B. NO) auftreten. Bei gepaarten Elektronen würde die Aufnahme des Drehimpulses des Photons zu Elektronen mit gleichem Spin in einem Zustand führen. Dies ist aber nach dem Pauli-Prinzip nicht zulässig.

Aus der Schrödinger-Gleichung ergibt sich die Rotationsenergie des linearen Moleküls als unstarrer Rotator mit

$$E_{rot} = hc \left\{ B_n J(J+1) - D_n [J(J+1)]^2 + \dots \right\} \quad \text{mit} \quad B_n = \frac{h^2}{8\pi^2 c I_n} \quad (16)$$

(B_n = Rotationskonstante im Schwingungszustand n , c = Lichtgeschwindigkeit, D_n = Zentrifugalverzerrungskonstante im Schwingungszustand n in Wellenzahlen, I_n = Trägheitsmoment im Schwingungszustand n)

Durch die Gleichung 16 wird die Abhängigkeit der Rotationsenergie vom Schwingungszustand des Moleküls deutlich. Der Einfluß der Zentrifugalkraft, durch Änderung des Trägheitsmoments bei Dehnung des Moleküls (2. Teil), auf die Rotationsenergie des starren Rotators (1. Teil) wird ebenfalls erkennbar.

Die Anregung diskreter Rotationsniveaus führt bei Schwingungsbanden zu Überlagerungen von Rotationsstrukturen. Die Rotationsstruktur unterteilt sich dabei in Bereiche entsprechend der Rotationsquantenzahländerung ΔJ . Der energetisch höchste Rotationsbereich ist dabei der sogenannte R-Zweig mit $\Delta J = +1$. Die Strukturbereiche von $\Delta J = -1$ und $\Delta J = 0$ werden als P- und Q-Zweig bezeichnet.

Da bereits bei Raumtemperatur auch höhere Rotationszustände thermisch angeregt sind und sich die Abstände der Rotationsniveaus mit der Rotationsquantenzahl ändern, spalten sich die P- und R-Zweige weiter auf. Die Abb. 3.7 zeigt die Überlagerung der Rotationsstrukturen bei einer Schwingung des HCL-Moleküls.

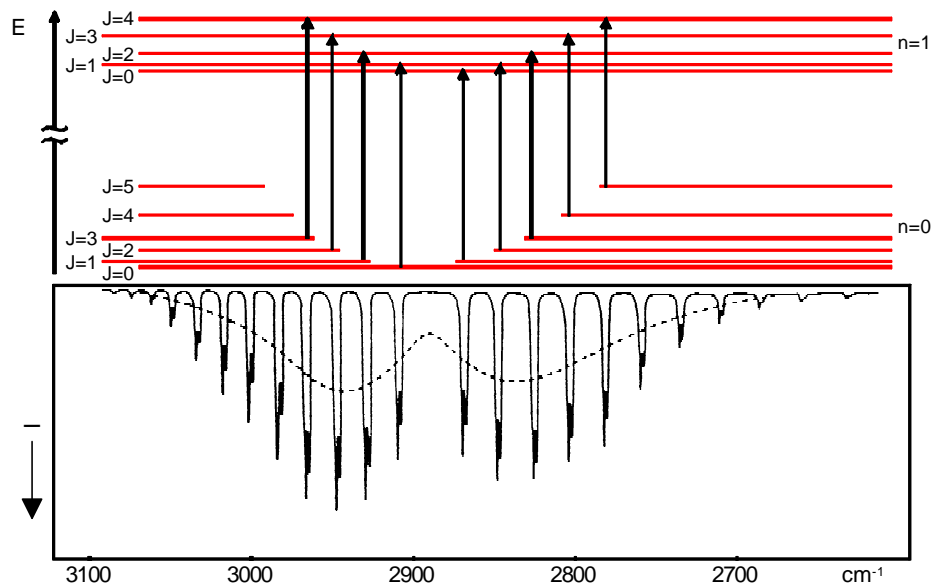


Abb.3.7: Rotationsschwingungsspektrum von Chlorwasserstoff [Wei82]

Die Beschreibung von Rotationsstrukturen nichtlinearer Moleküle ist wesentlich komplexer. Allgemein kann jedoch gesagt werden, daß

- Moleküle mit Kugelsymmetrie einen ausgeprägten Q-Zweig besitzen
- Moleküle mit symmetrischer Kreiselform mit zunehmender Abweichung des Kreisels von einer Kugelsymmetrie, einer Abschwächung der Intensität des Q-Zweigs unterliegen
- Moleküle mit asymmetrischer Struktur viele eng nebeneinander liegende Rotationsstrukturen besitzen.

Auf eine nähere Betrachtung der Rotationseigenschaften soll an dieser Stelle verzichtet werden, da die Molekülinterpretation über Rotationsstrukturen nur mit Spektrometern, entsprechend der Halbwertsbreiten von Rotationspeaks ($1-10\text{cm}^{-1}$) mit einem Auflösungsvermögen besser als 1cm^{-1} möglich ist.

3.1.4 IR-Spektreninterpretation

Die Interpretation von Schwingungsspektren mit IR-Strahlung angeregter Moleküle beruht auf der Betrachtung charakteristischer Bereiche. Im allgemeinen besteht ein IR-Spektrum aus zwei großen Bandenbereichen:

a) Spektrenbereich $\tilde{\nu} > 1500 \text{ cm}^{-1}$

In diesem Bereich liegen vor allem Schwingungen, die in erster Näherung Einzelbindungen oder funktionellen Gruppen eines Moleküls zugeordnet werden können. Dadurch können Strukturen erkannt bzw. ausgeschlossen werden und die Auswahl möglicher Stoffe eingegrenzt werden.

b) Spektrenbereich $\tilde{\nu} < 1500 \text{ cm}^{-1}$

In diesem Bereich liegen Schwingungen einzelner funktioneller Gruppen mit niedriger Energie, Ober- und Kombinationsschwingungen und Gerüstschwingungen eines Moleküls. Diese Gerüstschwingungen beschreiben ein Molekül als Ganzes. Aufgrund der charakteristischen Beschreibung des Gesamtmoleküls nennt man den Bereich auch sehr häufig Fingerprint-Bereich. Die Identifizierung eines Stoffs über den Fingerprint-Bereich läßt sich mittels einer authentischen Probe mit hoher Zuverlässigkeit durchführen.

Bei genauer Betrachtung lassen sich weitere Bereiche mit spezifischen Gruppenschwingungen für die Interpretation von Molekülspektren finden. Gruppenschwingungen sind meist Valenzschwingungen, die für Bindungen oder Atomgruppen charakteristisch sind. So absorbieren beispielsweise Valenzschwingungen von Einfachbindungen mit Wasserstoff, wie C-H, O-H oder N-H aufgrund der kleinen Masse des Wasserstoffs bei sehr hohen Frequenzen ($\tilde{\nu} > 2500 \text{ cm}^{-1}$). Generell gilt, je größer die betreffenden Atommassen sind, desto niedriger ist die Schwingungsfrequenz:

$$\mathbf{n}(C - CL), \tilde{\nu} \approx 700 \text{ cm}^{-1} < \mathbf{n}(C - O), \tilde{\nu} \approx 1000 \text{ cm}^{-1} < \mathbf{n}(C - D), \tilde{\nu} \approx 2100^{-1} < \mathbf{n}(C - H), \tilde{\nu} \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$$

Weiterhin lassen sich die absorbierten Frequenzen der Valenzbindungen nach ihrer Bindungsstärke einteilen. Je stärker die Bindung zwischen zwei Atomen, desto höher ist die Frequenz bei der sie absorbieren. Dreifachbindungen absorbieren bei höheren Frequenzen als entsprechende Doppel- und Einfachbindungen:

$$\mathbf{n}(C - C), \tilde{\nu} \approx 1000 \text{ cm}^{-1} < \mathbf{n}(C = C), \tilde{\nu} \approx 1640 \text{ cm}^{-1} < \mathbf{n}(C \equiv C), \tilde{\nu} \approx 2200 \text{ cm}^{-1}$$

Deformationsschwingungen treten in der Regel im Fingerprint-Bereich bei tieferen Frequenzen bzw. Wellenzahl ($<1500\text{cm}^{-1}$) auf. Eine Ausnahme bildet dabei die Deformationsschwingung der N-H Bindung, sie absorbiert bei ca. 1600cm^{-1} .

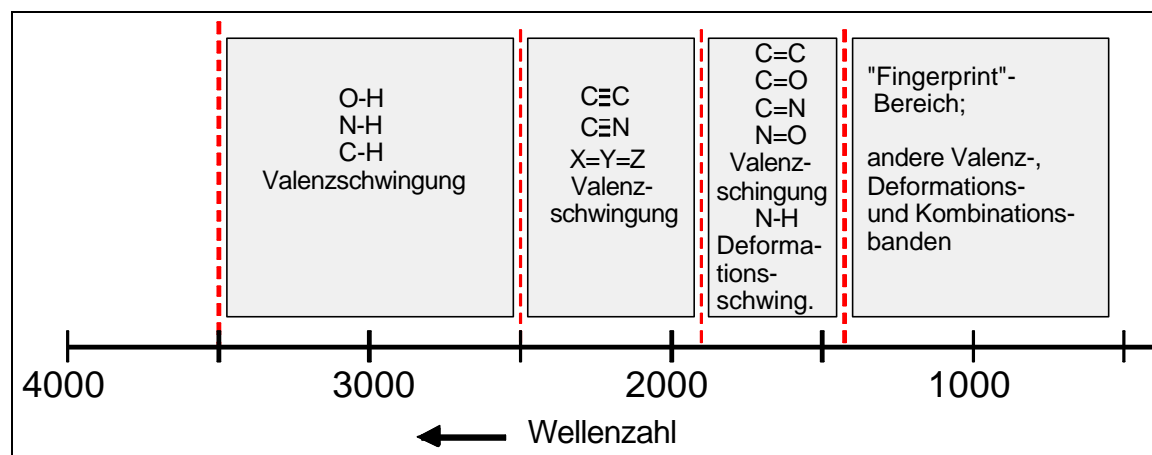


Abb. 3.8: Absorptionsbereiche des IR-Spektrum

Die genaue Lage von typischen Schwingungen kann innerhalb der genannten Bereiche variieren, da die restliche Molekülstruktur die Molekülgruppe beeinflusst. Zudem können induktive Effekte, mesomere Effekte und Oxidationszahlen einen Einfluß auf den genauen Absorptionsbereich der Schwingungen haben.

Die Identifizierung eines Moleküls aufgrund von Schwingungsbereichen kann mehreren Einschränkungen unterliegen:

- die exakte Zuordnung einer Absorptionsbande zu einer Gruppenschwingung ist nur dann möglich, wenn der entsprechende Frequenzbereich eng begrenzt ist, er außerhalb des Fingerprint-Bereiches liegt und sich zudem nicht mit einem Bereich einer anderen Gruppenfrequenz überschneidet.
- starke Schwingungskopplungen (insbesondere bei anorganischen Verbindungen) und die Fermi-Resonanz können dazu führen, daß die Absorptionsbanden funktioneller Gruppen nicht im Bereich der Gruppenschwingungen liegen.
- die Bestimmung einer funktionellen Gruppe ist nicht möglich, wenn die charakteristische Schwingung IR-inaktiv (z.B. C=C Schwingung von Tetrachlorethen), aufgrund geringer Bandenintensität nicht sichtbar oder von Banden anderen Substanzen bei Stoffgemischen überlagert ist.

3.1.5 Transmissions-Spektroskopie

Die Identifizierung von Molekülen anhand ihrer Schwingungsspektren ist nach den oben angeführten Methoden möglich. Für eine quantitative Bestimmung der analysierten Moleküle werden die Intensitäten der einzelnen Absorptionsbanden herangezogen. Nach Gleichung (8) ist die Intensität der Banden proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmoments. Die Intensität der Absorption erhält man aus dem Vergleich der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung vor und nach dem Durchgang durch eine Probe. Nach dem Lambert-Beer Gesetz nimmt die Intensität der Strahlung beim Durchlaufen einer Probe mit dem Weg und der Konzentration exponentiell ab.

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) * e^{(-e(\tilde{\nu}) * l * c)} = I_0 * 10^{-e'(\tilde{\nu}) * l * c} \quad (17)$$

$I(\tilde{\nu})$ = Intensität nach der Probe, $I_0(\tilde{\nu})$ = Intensität vor der Probe, l = Probenlänge, c = Gaskonzentration, $e(\tilde{\nu})$ = natürlicher Absorptionskoeffizient, Extinktionskoeffizient, $e'(\tilde{\nu})$ = dekadischer Absorptionskoeffizient)

Das Verhältnis von $\frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})}$ wird als Transmission bezeichnet. Die Extinktion (engl.: absorbance) A ergibt sich dann aus dem negativen, dekadischen Logarithmus der Transmission. Sie ist unter Berücksichtigung von (17) proportional zur Gaskonzentration.

$$A(\tilde{\nu}) = -\lg\left(\frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})}\right) = e'(\tilde{\nu}) * l * c \quad (18)$$

Da das Lambert-Beer Gesetz nur für kleine Konzentrationen Gültigkeit besitzt und gerätespezifische Faktoren berücksichtigt werden müssen, werden für eine genaue Konzentrationsbestimmung Referenzspektren bekannter Konzentration herangezogen. Dabei wird das Integral der Absorptionsbande mit dem des Referenzspektrums

verglichen. Die Konzentrationsbestimmung ist um so besser, je größer die Bandbreite der Integration ist.

Nach [B&K1] gilt :

$$\frac{\text{signal}}{\text{noise}} \propto \sqrt{\text{Bandbreite}} \quad (19)$$

Die Konzentrationsbestimmung von Gasgemischen ist schwieriger. Hier kann es zu einer Überlagerung von Absorptionsbanden zweier Stoffe kommen. Liegt bei einem der beiden Stoffe eine isolierte Bande vor, so lassen sich die Überlagerungen über die Konzentrationsbestimmung dieses Stoffes anhand der isolierten Bande ermitteln.

Liegt keine isolierte Bande vor, so können die Konzentrationen über eine Kreuzkorrektur zweier Spektralbereiche bestimmt werden. Die Integrale über die Absorptionsbanden der beiden Spektralbereiche (n' und n'') ergeben sich aus der Konzentration (c) und einem Empfindlichkeitsfaktor (f), der sich aus einem Referenzspektrum bestimmen läßt. Bei der Überlagerung der Gase A und B gilt dann [B&K2]:

$$I_{n'} = f_{n'}(A)c(A) + f_{n'}(B)c(B) \quad I_{n''} = f_{n''}(A)c(A) + f_{n''}(B)c(B) \quad (20)$$

Für die Konzentrationen der Gase folgt daraus:

$$c(A) = \frac{f_{n''}(B)I_{n'} - f_{n'}(B)I_{n''}}{D} \quad c(B) = \frac{f_{n'}(A)I_{n''} - f_{n''}(A)I_{n'}}{D} \quad (21)$$

$$\text{mit } D = f_{n'}(A)f_{n''}(B) - f_{n''}(A)f_{n'}(B)$$

Bei der Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren muß allerdings darauf geachtet werden, daß die Referenzspektren unter gleichen Bedingungen erstellt wurden. So führen beispielsweise größere Temperaturunterschiede der Referenzproben zu einer Änderung der Besetzungsverhältnisse von Grund- und Oberschwingung und damit zu einer Veränderung der Intensität der gemessenen Absorptionsbanden.

3.1.6 Photoakustische Spektroskopie

Neben der Transmissions-Spektroskopie gibt es auch die Möglichkeit, die Absorption von IR-Strahlung bei Molekülen über die Photoakustische Spektroskopie (PAS) zu bestimmen. Die PAS basiert auf der Messung akustischer Signale.

Nach der Absorption von IR-Strahlung befinden sich Moleküle in angeregten Schwingungszuständen. Durch Stöße mit anderen Molekülen wird die eingebrachte Energie in kinetische Energie umgewandelt. Dabei kommt es in einem abgeschlossenen System zur Temperatur- und damit auch zur Druckerhöhung. Moduliert man die einfallende Strahlung mit einem Chopper oder einem Interferometer, so befinden sich die Moleküle entsprechend der Modulation im angeregten Zustand und geben die Energie innerhalb kurzer Zeit (10^{-4} s) ab. Dies führt zu Druckfluktuationen, die mit Mikrofonen detektiert werden können. [B&K3]

Mit der PAS lassen sich gegenüber der Transmissions-Spektroskopie höhere Genauigkeiten bei der Messung kleiner Konzentrationen erreichen. Bei der Transmissions-Spektroskopie wirkt sich der Fehler der Intensitätsmessung kleiner Konzentrationen, aufgrund der geringen Unterschiede der Lichtintensitäten beim Eintritt in die Meßkammer (I_0) und beim Austritt (I_T), stärker aus. Der Fehler wird hier durch die logarithmische Abhängigkeit der Konzentration von der Intensität der Absorption (s. Kap. 3.1.5) verstärkt. Für den relativen Fehler ergibt sich:

$$\frac{\Delta c}{c} = \lg(e) * \frac{\frac{\Delta I_0}{I_0} + \frac{\Delta I_T}{I_T}}{-\lg\left(\frac{I_T}{I_0}\right)} = 0,43 * \frac{\frac{\Delta I_0}{I_0} + \frac{\Delta I_T}{I_T}}{-\lg\left(\frac{I_T}{I_0}\right)} \propto \frac{1}{c} \quad (22)$$

Die PAS mißt dagegen direkt die Intensität der absorbierten Strahlung I_A , die für kleine Konzentrationen proportional zur Konzentration ist. Unter Berücksichtigung von (17) gilt:

$$I_A = I_0 - I_T = I_0(1 - e^{-\epsilon(\tilde{\nu})l * c}) \approx \epsilon(\tilde{\nu})l c * I_0 \quad (23)$$

Betrachtet man den relativen Fehler der Konzentrationsmessung bei der PAS, so ist dieser konzentrationsunabhängig mit:

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta I_A}{I_A} \quad (24)$$

Bei der Messung von Gasen mittels Photoakustik muß berücksichtigt werden, daß die Wärmekapazität der Gasprobe eine Rolle spielt. Das photoakustische Signal einer Gasprobe in Stickstoffatmosphäre weicht vom Signal der gleichen Gasprobe in Edelgasatmosphäre ab. Die Unterschiede zwischen Stickstoff, Sauerstoff und Luft sind allerdings vernachlässigbar. Selbst hohe CO₂-Konzentrationen (5%) beeinflussen die Messung anderer Gase nur geringfügig [Pfl97].

3.2 Anreicherungsverfahren durch Physisorption

3.2.1 Allgemeine Betrachtungen

Der Einsatz von Anreicherungsverfahren kann bei der Messung von Umweltschadgasen aus verschiedenen Gründen sinnvoll bzw. notwendig sein:

- Vorortanalysen sind nicht möglich, Gasproben müssen zum Analyseort unter definierten Bedingungen transportiert werden
- die Stoffkonzentrationen liegen vollständig oder nur teilweise unterhalb der Gerätenachweisgrenzen
- Abtrennung spezifischer Substanzen aus der Gasprobe

Für die Anreicherung von Gasproben stehen verschiedene Methoden zur Auswahl. Die Kondensation der Gase anhand von Kühlfallen stellt dabei eine mögliche Methode dar. Neben der gewünschten Anreicherung der Probengase kommt es hierbei auch meist zur unerwünschten Anreicherung von Wasserdampf. Zudem muß die Abkühlung der Gase kontrolliert ausgeführt werden, da es bei zu schneller Abkühlung zur Bildung von Aerosolen kommen kann [Bey82]. Der Einsatz von Kühlfallen bedingt deshalb einen hohen technischen Aufwand. Durch Erhitzen bzw. Aufwärmen kann die Probe zu einem späteren Zeitpunkt dem Analysegerät zugeführt werden.

Eine weitere Methode stellt die Adsorption von Gasen in Flüssigkeiten dar. Die Auswahl der Adsorptionslösung ist dabei von zentraler Bedeutung, da die Adsorptionsparameter von Gasen bzw. Gasgruppen sich sehr stark unterscheiden können. Dieser Effekt kann jedoch bei Kenntnis der Parameter für eine selektive Anreicherung und damit zur Abtrennung unerwünschter Gase genutzt werden. Das Anreicherungsvermögen ist durch den Sättigungsgrad der Lösung begrenzt. Die Analyse der Probe kann später, z.B. durch direktes Injizieren der Flüssigkeit in einen GC, erfolgen. [Bar96]

Die Adsorption von Gasen auf Feststoffen bietet ebenfalls eine gute Möglichkeit, Stoffe anzureichern. In der Regel handelt es sich dabei um Röhren oder Plaketten

mit definierter Menge eines ausgewählten Absorbentmaterials. Für die Auswahl solcher Absorbentmaterialien kommen nur bestimmte Feststoffe in Frage.

Die Anlagerung der Gase sollte bei diesen Stoffen möglichst über Physisorption und nicht über Chemisorption erfolgen. Bei der Chemisorption könnte es zu einem Zerfall angereicherter Stoffe kommen, was eine exakte analytische Auswertung der Gasproben verhindern würde.

Die Anlagerung der Gase über die van-der-Waals-Wechselwirkung bei einer Physisorption hätte dagegen keinen Einfluß auf die Molekülstruktur. Neben der van-der-Waals-Wechselwirkung spielen bei der Physisorption für die Anreicherung auf Feststoffen weitere Parameter eine Rolle. Im allgemeinen lassen sich diese Parameter über die Langmuir-Isotherme beschreiben. Danach hängt die Absorptionsrate von der Anzahl der Gasteilchen, der Anzahl der freien Adsorptionsplätze im Feststoff und von der Aufenthaltsdauer der Teilchen im Bereich der möglichen Wechselwirkung zwischen Gas und Feststoff ab.

Da in den experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit auf diese Zusammenhänge näher eingegangen wird, sollen an dieser Stelle die Begriffe „Durchbruchvolumen“ und „Sättigungsvolumen“ eingeführt werden.

Durchbruchvolumen: In der GC-Analytik wird der Punkt als das Durchbruchvolumen definiert, ab welchem ein Absorbentmaterial nur noch weniger als 95% der anzureichernden Gaskonzentration aufnehmen kann.

Sättigungsvolumen: Der in dieser Arbeit verwendete Begriff des Sättigungsvolumens soll den Punkt beschreiben, ab welchem die maximale Besetzung der Adsorptionsplätze auf einem Absorbentmaterial erreicht ist und kein Gasmolekül mehr aus der Gasprobe aufgenommen werden kann.

In dieser Arbeit wird bei der Beurteilung der Anreicherungsverfahren nur auf den Begriff „Sättigungsvolumen“ eingegangen, da durch den technischen Aufbau der Anreicherungseinheit in aller Regel die Probenluft nach dem Absorbentmaterial größere Mengen der Ausgangskonzentration enthält. Der Begriff des Sättigungsvolumens

bestimmt die maximale Verstärkung einer Gasprobe, die mit der in dieser Arbeit vorgestellten Anreicherungseinheit möglich ist.

Die Desorption der adsorbierten Gase hängt sowohl vom Bedeckungsgrad des Feststoffs mit adsorbierten Molekülen aber auch von der Temperatur ab. Je höher die Temperatur, desto wahrscheinlicher ist die Desorption.

Demzufolge ergibt sich auch eine Möglichkeit der kontrollierten Desorption der Probe vom Feststoff. Durch Erhitzen des Absorbermaterials und Ableiten der desorbierten Moleküle in einem inerten Trägergasstrom (z.B. Stickstoff), können die Gase einer Analyse zugeführt werden. Eine andere Methode ist die Eluierung (Auswaschung) der Gase mit einem Lösungsmittel. Durch die Auswahl des Lösungsmittels kann, wie auch bei der Adsorption in Flüssigkeiten, eine gewisse Selektivität erreicht werden [Var95].

Nach den oben erwähnten Zusammenhängen eignen sich besonders Feststoffe mit großer, spezifischer Oberfläche zur Anreicherung von Gasen. Zu diesen Materialien zählen, neben Silicagel und Aktivkohle, auch spezielle Materialien wie graphitierter Ruß (Carbotrap), XAD-Harze, Kohlenstoffmolekularsiebe und poröse Polymere, wie Tenax TA, Tenax GR.

Die porösen Polymere und Harze besitzen dabei gegenüber Silicagel einen hydrophoben Charakter und eignen sich ganz besonders für hochsiedende Verbindungen, wie Amine, Aldehyde, Ketone und aromatische Verbindungen.

Graphitierter Ruß zeichnet sich durch seine planare Oberfläche aus und eignet sich zur Anreicherung von organischen Verbindungen mit mittlerer Kettenlänge (C_6 - C_{13}), polychlorierter Biphenyle und polycyclischer Aromate.

Kohlenstoffmolekularsiebe (Carboxen, Carbosieve) können, durch die Modifikationsmöglichkeit funktionelle Oxidgruppen einzubringen, zur Anreicherung für leicht flüchtige C_1 bis C_5 -Verbindungen eingesetzt werden.

3.2.2 Absorbermaterial Tenax TA

Zu den Absorbermaterialien der porösen Polymere zählt auch das Tenax TA.

Tenax TA basiert auf dem 2,6 Diphenyl-p-Phenyleneoxid-Komplex (Abb.3.9) und hat eine spezifische Oberfläche von $35\text{m}^2/\text{g}$.

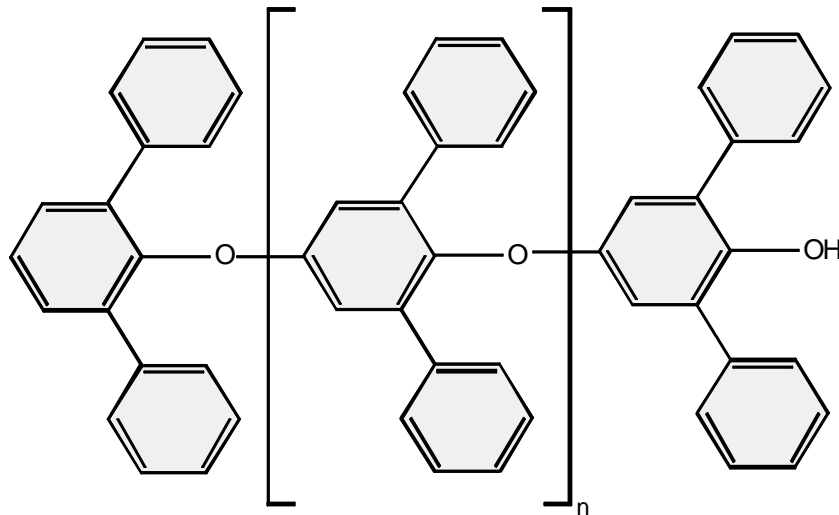


Abb. 3.9: Molekülstruktur des Absorbermaterials Tenax TA [Wij70]

Mit einer Dichte von $0,16\text{g}/\text{cm}^3$, einem Porenradius von 200nm und einem Porenvolumen von $2,4\text{cm}^3/\text{g}$ läßt es sich gut als Absorbermaterial einsetzen. Durch den geringen Einfluß der Luftfeuchte [Mei88] besitzt es große Vorteile gegenüber vielen anderen Materialien. Es adsorbieren die unterschiedlichsten Stoffgruppen, sowohl polare als auch unpolare Moleküle können angereichert werden. Wegen der hohen Temperaturstabilität bis ca. $375\text{ }^\circ\text{C}$ eignet es sich aber vor allem für die Anreicherung hochsiedender Substanzen, da eine spätere Desorption ohne Probleme möglich ist.

Allerdings sollte vor der Verwendung von Tenax TA eine thermische Reinigung durchgeführt werden. Nach einer solchen Reinigung zeichnet sich Tenax TA durch geringe Nullsignale bei der thermischen Desorption aus.

Die Stoffmenge, die vollständig aufgenommen werden kann, ist sehr stark substanzabhängig. Leichte, leichtflüchtige und polare Substanzen können gegenüber schweren, schwerflüchtigen und unpolaren Substanzen nur in geringen Mengen aufgenommen werden. [Chr1],[Chr96]

3.3 Halbleiter Gassensoren

Gassensoren auf der Basis halbleitender Schichten arbeiten nach dem Prinzip der Leitfähigkeitsänderung durch Adsorption von Gasen wie H_2 , CO und CH_4 . Die Erhöhung bzw. Erniedrigung der elektronischen Leitfähigkeit ist die Folge von veränderten Konzentrationen freier Elektronen in einem halbleitenden Oxid bei der Chemisorption von Donator bzw. Akzeptor-Molekülen sowie katalytischen Reaktionen an der Oberfläche.

An der Oberfläche eines Halbleiters wird dessen geordnete Gitterstruktur unterbrochen. Dadurch bilden sich lokale feste Energiezustände aus, die wiederum zu einer Chemisorption vorher adsorbierter Gase führen können. Auf diese Weise findet an der Oberfläche eine Ansammlung von Ladungsträgern statt, die zu einem Verbiegen der Bandstruktur und zur Ausbildung einer Verarmungs- oder Anreicherungsschicht führt. Die Randschichten und die Bandstruktur sind nach [GUT87] von der Dichte der Oberflächenzustände abhängig, die wiederum mit der Art und der Menge der chemisorbierten Gasspezies variiert.

Entscheidend für die Änderung der Leitfähigkeit des polykristallinen Halbleitergassensors sind die Korn/Korn-Übergänge der Schicht sowie der Metall-Halbleiter-Übergang zum Elektrodenkontakt. Während für die Empfindlichkeit gegenüber reduzierenden Gasen die Korngrenzen, von z.B. SnO_2 , für die Leitfähigkeitsänderung verantwortlich sind, spielen bei oxidierenden Gasen, wie z.B. NO_2 , die Grenzflächen des SnO_2 -Metallkontakt-Gasphase die dominierende Rolle. Es gibt eine Reihe weiterer Möglichkeiten mit der Gase mit der Oberfläche wechselwirken können. Abb. 3.10 zeigt schematisch die Vorgänge die in einer polykristallinen Halbleiterschicht während der Gasadsorption ablaufen können. Verdeutlichen lassen sich diese Vorgänge durch ein elektrisches Ersatzschaltbild der einzelnen Reaktionsanteile.

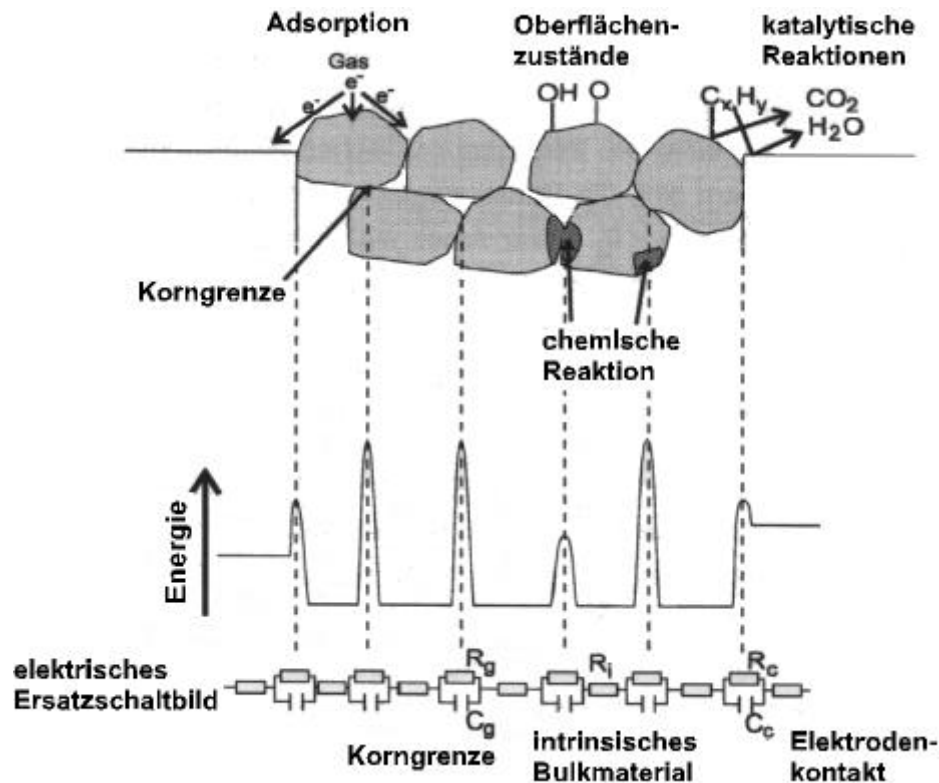


Abb. 3.10: Schematische Darstellung des Gesamtwiderstands einer polykristallinen Schicht und des resultierenden Potentialverlaufs für den Ladungsträgertransport [Lal92]

- Korngrenzenanteil. Damit wird die doppelte Schottky-Barriere beim Übergang von einem Korn zum nächsten charakterisiert. Diese Übergangsimpedanz kann oft vernachlässigt werden. Die Übergangsimpedanz kann oft vernachlässigt werden, wenn z.B. Durchtunneln möglich ist.
- Metall-Halbleiter-Kontaktanteil zwischen Elektrodenmaterial und der Sensorschicht. Dieser Kontakt liegt zweimal in jeweils entgegengesetzter Richtung vor. Ob sich ein Ohmscher- oder Schottky-Kontakt ausbildet, hängt u.a. von der Dotierkonzentration und der Materialeigenschaft von Metall und Halbleiter ab. C_c ist die Sperrschichtkapazität, die sich im Falle eines Schottky-Kontaktes ausbildet.
- Oberflächenanteil. Für den Oberflächenanteil ist die gesamte, für das Gas zugängliche Oberfläche verantwortlich.
- Volumenanteil: Der Volumenanteil spielt bei kleinen Körnern und tiefen Temperaturen nur eine untergeordnete Rolle.

- Substratanteil: Der Substratanteil kann bei hochohmigen Substraten vernachlässigt werden.

Neben den oben genannten Einflußgrößen kann die Änderung der Leitfähigkeit von weiteren Effekten beeinflusst werden. Dabei kommt es in aller Regel nicht zu einer direkten Adsorption der Gasmoleküle. Nachfolgend werden einige dieser Effekte näher beschrieben:

- a) Antreffende Gase reagieren mit bereits auf der Halbleiteroberfläche adsorbierten Molekülen. Die in diesen Molekülen gebundenen Ladungen werden dabei an das Leitungsband des Halbleiters zurückgegeben, was direkt die Leitfähigkeit ändert.
- b) Chemische Reaktionen auf der Oberfläche können Reaktionsprodukte erzeugen, die wiederum auf der Halbleiteroberfläche chemisorbieren.
- c) Erst durch eine katalytische Reaktion der adsorbierenden Moleküle kann eine Ladungsträgerinjektion stattfinden. Dieser Effekt tritt oftmals auf, wenn katalytisch aktive Edelmetalle, z.B. Platin, auf der Oberfläche aufgebracht werden.

4. Experimentelles

4.1 FTIR Gasanalysator 1301

4.1.1 Allgemeiner Aufbau

In dieser Arbeit wird für die Untersuchungen von Umweltschadgasen ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer der Firma Brüel & Kjaer aus Dänemark eingesetzt.

Dabei handelt es sich um den photoakustischen Gasanalysator 1301, der für Messungen von Gasen im unteren ppm-Konzentrationsbereich entwickelt wurde. Durch den speziellen Aufbau des Gasanalysators, seiner äußeren Maße (20,5cm x 43cm x 50cm,

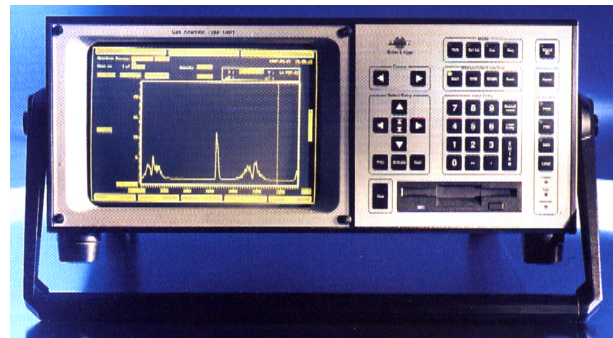


Abb. 4.1: Gasanalysator 1301 (Brüel&Kjaer)

H x B x T) und dem relativ geringen Gewicht (ca. 18 kg) ist es auch für den portablen Einsatz und für die Vorort-Analytik geeignet.

Das optische System ist nach dem Grundprinzip eines Michelson-Interferometers aufgebaut (Abb.4.2)

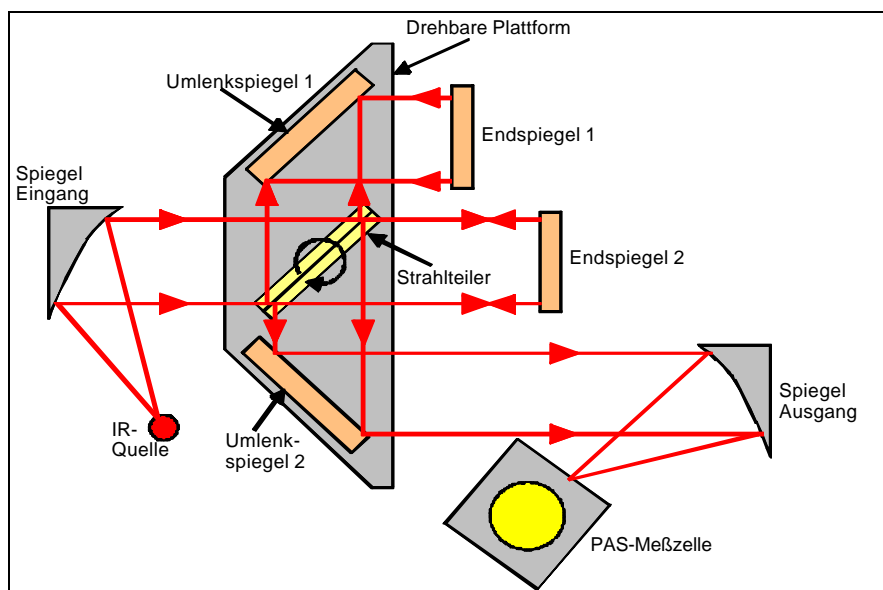


Abb. 4.2: *Optisches System des FTIR-Gasanalytors 1301 [Inn97]*

Die IR-Strahlung wird mit einem sphärischen schwarzen Strahler bei einer Temperatur von ca. 800 °C im kontinuierlichen Wellenzahlbereich von 500-4000 cm^{-1} erzeugt und über einen vergoldeten Spiegel in das Interferometer gelenkt. Über einen Strahlteiler wird das Licht auf die beiden Interferometerarme verteilt. Nach Reflexion an den jeweiligen Endspiegeln 1 und 2 interferiert das IR-Licht am Strahlteiler und wird über einen weiteren Spiegel in die eigentliche Meßkammer umgelenkt.

Entgegen der herkömmlichen Variante werden die für die Fourierspektroskopie nötigen Gangunterschiede nicht über eine Spiegelverschiebung, sondern durch Drehung der Plattform des Strahlteilers mit dem darauf befindlichen Hilfsspiegel hervorgerufen. Die Plattform wird während eines Durchlaufs (Scan) um etwas 1° (1,4 mm) gedreht [Schä94]. Das genügt, um bei einer Digitalisierung von 2048 Datenpunkten die am Gerät einstellbaren Auflösungen von 15 cm^{-1} und 10 cm^{-1} zu erreichen. Der gesamte Vorgang eines Scans dauert nach [B&K5] etwa 13 Sekunden. Die magnetische Aufhängung der Plattform ermöglicht einen Betrieb des Spektrometers in waagerechter, geneigter und senkrechter Position.

Um eine interne Kalibrierung des optischen Systems zu ermöglichen, wird ein InGaAlP Laser (670 nm) mit ca. 5 mW Leistung eingesetzt. Der Laserstrahl durchläuft ebenfalls das optische System [B&K6].

Die Meßkammer (Abb. 4.3) besteht aus einem vergoldeten und polierten Zylinder mit

einem Innenvolumen von ca. 3 ml ($r = 7,6 \text{ mm}$, $l = 17,5 \text{ mm}$). Der Eintritt der Strahlung in die Meßkammer erfolgt über ein Germanium Fenster. Die Wände der Meßkammer sind vergoldet, so daß die Reflektivität bei 98 % liegt, was im Mittel zu einer dreimaligen Reflektion der eingebrachten Strahlung führt.

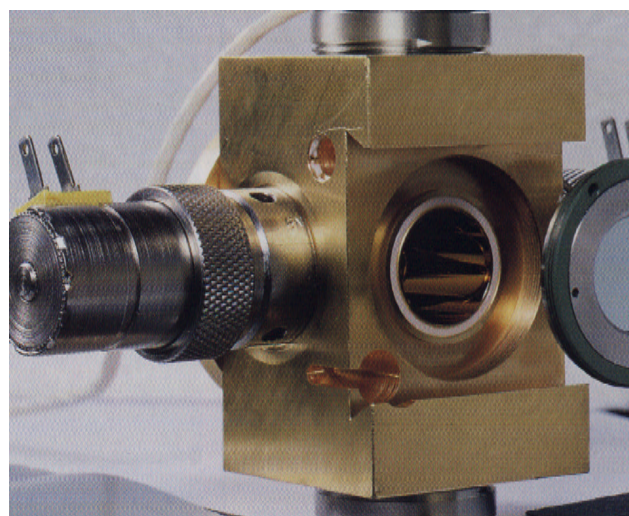


Abb. 4.3: Meßkammer des 1301 [Inn97]

An der Meßkammer befinden sich symmetrisch angeordnet die zwei für die Aufnahme der photoakustischen Signale nötigen Kondensatormikrophone. Diese hochempfindlichen Mikrophone besitzen jeweils eine 1-5 μm dicke Membran aus vernickeltem Edelstahl. Durch die spezielle Konstruktion der Mikrophone ist es möglich, geringste Membranauslenkungen ($< \eta\text{m}$) bei Ausgangssignalen im ηA -Bereich, aber auch Membranauslenkungen über mehrere Größenordnungen, zu messen [Inn98]. Die Ansprechzeit liegt bei ca. 10 μs .

Zum Schutz der Membranen vor aggressiven Gasen sind die Mikrophone über $\varnothing = 0,3$ mm starke und 7 mm lange Bohrungen mit der Meßkammer verbunden [B&K6]. Um Einflüsse bei Druckunterschieden der Meßkammer zur Außenluft zu vermeiden, wird der statische Druckausgleich des Mikrophoninneren über eine weitere Verbindung zur Meßkammer geregelt. Die Verbindungslänge ist dabei entsprechend lange gewählt, um Einflüsse auf die PAS-Messungen zu verhindern [B&K3].

Die symmetrische Anordnung der zwei Mikrophone ermöglicht zudem die Erkennung von Störsignalen durch äußere Vibrationen. Lineare Vibrationen werden von den Mikrophonen gegenphasig aufgenommen und unterscheiden sich damit von Druckschwankungen, die durch die Absorption der IR-Strahlung an Gasmolekülen in der Meßkammer hervorgerufen werden und an den Mikrophonen gleichphasig detektiert werden. Durch Addition der Mikrophonensignale können die Vibrationssignale gut kompensiert werden.

Neben den beschriebenen Mikrophonen sind noch ein Temperatursensor und ein Intensitätsdetektor in der Meßkammer integriert. Da die Teilchendichte des Meßgases temperaturabhängig ist, wird über den Temperatursensor eine Korrektur des Spektrums auf Raumtemperatur (20 °C) vorgenommen. Der Intensitätsdetektor dient der Kompensation möglicher Schwankungen der IR-Quelle und möglicher Absorptionen von IR-Strahlung außerhalb der Meßkammer.

Innerhalb der Meßkammer kann es zu Störsignalen durch Temperaturfluktuationen und damit zu photoakustischen Signalen kommen, welche nicht durch Anregung der Gasprobe erzeugt wurden. Hervorgerufen werden diese Störsignale durch die

Absorption der IR-Strahlung an den Wänden und zu einem geringen Teil am optischen Fenster der Meßkammer. Trotz der hohen Reflektivität der Meßkammer liegt das Wandsignal deutlich oberhalb der Detektorempfindlichkeit. Da jedoch die Signale sehr konstant anliegen, ist eine Korrektur dieser Störungen über die Messung eines Nullsignals gut möglich.

Ein im Spektrometer integriertes Pumpensystem (Abb. 4.4) sorgt für die definierte Gasaufnahme der Meßkammer. Die Gasaufnahme erfolgt dabei in mehreren Zyklen. Im 1. Zyklus werden die Gaszuführungen zur Meßkammer mit Probenluft bei einer Pumprate von ca. $30 \text{ cm}^3/\text{s}$ gespült. Das Spülventil (blau) ist entsprechend geöffnet, die Meßkammerventile (rot) sind geschlossen. Die Länge dieses Zykluses kann, entsprechend der Entfernung zwischen Probennahmeort und Gerät (bis zu 50m), je nach Ansaugleitungslänge von mindestens 13 sec bis zu einigen Minuten variiert werden.

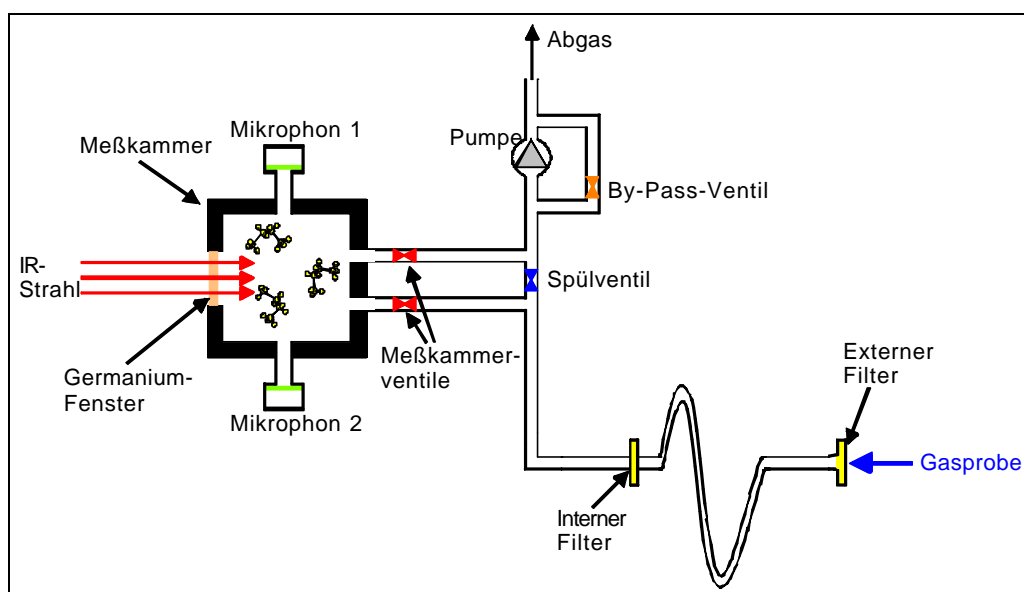


Abb. 4.4: Pumpensystem des FTIR-Spektrometers 1301

Im 2. Zyklus erfolgt der eigentliche Gasaustausch der Meßkammer mit Probenluft. Dazu werden die Meßkammerventile geöffnet und das Spülventil geschlossen. Mit einem By-Pass-Ventil (orange) und dem Umluftbetrieb der Pumpe wird die Pumprate durch die Meßkammer auf ca. $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ abgesenkt. Die Länge dieses Zykluses ist nicht frei einstellbar und beträgt 10 sec. Daraus ergibt sich ein Durchfluß von 50 ml durch

die Meßkammer. Der Austausch einer alten Probe gegen eine neue Probe erfolgt nur unter Berücksichtigung der Verdünnungseffekte (50 ml/3 ml). Bei hohen Konzentrationen in der alten Gasprobe muß dies beachtet werden, da mögliche Restkonzentrationen über der Nachweisgrenze des Spektrometers liegen und auch längere Spülzeiten im 1. Zyklus dies nicht verhindern können. Solche kritischen Probenwechsel erfordern „Leermessungen“ mit Spülgas, bei welchen auch der 2. Zyklus durchgeführt wird.

Im 3. Zyklus werden die Meßkammerventile und By-Pass-Ventil geschlossen, die Ansaugung beendet und mit der optischen Messung der Gasprobe begonnen.

Um unerwünschte Speichereffekte zu minimieren, sind alle Ansaugleitungen des Pumpensystems aus Viton-Schläuchen. Zum Schutz der Meßkammer vor Verunreinigungen werden ein interner und bei stark belasteten Proben ein externer Teflon-Membranfilter ($\varnothing = 25$ mm, Porengröße = 10 μ m) eingesetzt. Dieser Schutz ist notwendig, da sonst die eindringenden Verunreinigungen die Kapillaren zu den Detektormikrophonen verstopfen und die Reflektivität der Meßkammer stark verschlechtern könnten.

4.1.2 Signalauswertung

Bei der Berechnung des Spektrums aus den photoakustischen Signalen der Mikrophone müssen die Einflüsse der oben angeführten Störsignale und Korrekturen berücksichtigt werden.

Die aufgenommenen Mikrophone signale stellen ein photoakustisches Interferogramm dar. Durch Fouriertransformation entsteht daraus ein photoakustisches Spektrum. Dieses wird durch das ebenfalls vorher fouriertransformierte Interferogramm des Intensitätsdetektors dividiert. Im nächsten Schritt finden die Störsignale der Meßkammer durch Subtraktion des Nullsignals bzw. Nullspektrums Berücksichtigung. Weitere gerätespezifische Einflüsse werden über eine Normalisierungsfunktion korrigiert. In einem letzten Schritt wird das Spektrum auf Normalbedingungen ($T_0 = 20$ °C und $P_0 = 1013,3$ mbar) umgerechnet.

Die genauere Betrachtung der Ausgangssignale ermöglicht die Beurteilung des so errechneten Spektrums. Das Signal des photoakustischen Spektrums entspricht der Intensität der gesamten, absorbierten Strahlung. Nach (21) gilt demnach:

$$I_{PAS} = I_A = I_0(1 - e^{-\epsilon lc}) \quad (25)$$

Dagegen entspricht das Signal des Intensitätsdetektors nur der Absorption der IR-Strahlung nach der Hälfte der Absorptionsstrecke, denn der Detektor sitzt an der hinteren Seite der Meßkammer.

$$I_{INT} = I_0 e^{-\frac{1}{2}\epsilon lc} \quad (26)$$

Das Verhältnis von photoakustischem Signal und Intensitätssignal folgt dann mit

$$\frac{I_{PAS}}{I_{INT}} = \frac{I_0(1 - e^{-\epsilon lc})}{I_0 e^{-\frac{1}{2}\epsilon lc}} = 2 * \sinh\left(\frac{1}{2}\epsilon lc\right) \quad (27)$$

Für kleine Konzentrationen gilt hier in erster Näherung:

$$\frac{I_{PAS}}{I_{INT}} \approx \epsilon lc \quad (28)$$

Dies ist nach (16) aber auch proportional der Absorbanz. Daraus ergibt sich, daß das berechnete Spektrum proportional zur Absorbanz ist. Die Betrachtung der weiteren Berechnungsschritte liefert für das berechnete Spektrum einen Faktor $(1000 * \lg e)$ und die Gleichung:

$$FTIR - Signal \approx A * 1000 * \lg e = -\lg\left(\frac{I_T}{I_0}\right) * 1000 * \lg e = \epsilon lc * 1000(\lg e)^2 \quad (29)$$

Die theoretische Betrachtung der Signalberechnungen zeigt eine gute Übereinstimmung mit den exakten Werten der Absorbanz. Der in Abb. 4.5. dargestellte Vergleich zwischen theoretischen Werten und den exakten Signalwerten zeigt Abweichungen bei Signalen unter 10 Skalenteilen (SKT) von weniger als 0,015 % und bei Signalen zwischen 10 SKT und 100 SKT weniger als 1,2 %. Lediglich bei hohen Konzentrationen liefert die Betrachtung des linearen Zusammenhangs zu hohe Werte. Bei Signalen über 500 SKT steigt der Fehler auf über 30 % an.

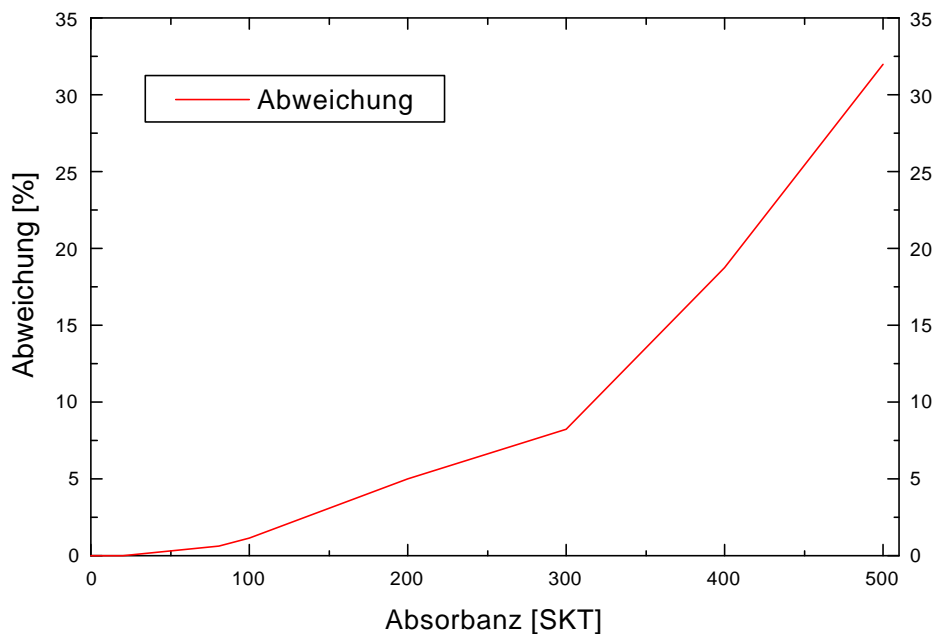


Abb. 4.5: *Abweichungen des berechneten FTIR-Signals in Abhängigkeit der Absorbanz*

Typischerweise liegen die Absorptionsbanden von Gasen im ppm-Bereich bei einer Signalhöhe < 100 SKT. Konzentrationsberechnungen sind deshalb nur mit geringen Fehlern behaftet. Zudem besteht die Möglichkeit, bei höheren Signalhöhen auf Nebenbanden der Gase mit geringen Signalanteilen auszuweichen.

Deutliche Abweichungen von der Linearität sind bei der Konzentrationbestimmung von CO_2 festzustellen [Pfl97].

4.2 Vorkonzentrator

Die Nachweisgrenze des oben beschriebenen Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers 1301 liegt sehr häufig für Untersuchungen von Schadgasen in den wichtigen Bereichen, wie z.B. den MAK-Grenzwerten. Zudem überlagern sich bei Stoffgemischen die Absorptionsbanden ähnlicher Stoffe (z.B. C-H-Schwingung bei organischen Verbindungen), sodaß eine Zuordnung zu den Einzelstoffen sehr schwierig oder gar unmöglich ist.

Die Erhöhung der Nachweisgrenzen sowie die Verbesserung der Stoffgemischanalyse bei überlagerten Absorptionsbanden soll durch den Einsatz eines speziell für dieses Problem entwickelten Vorkonzentrators erreicht werden. Dabei soll eine Verstärkung der Stoffkonzentrationen über Aufkonzentrierung auf Absorbermaterialien erreicht und für eine bessere Stofftrennung die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen der Probenstoffe vom Absorbermaterial ausgenutzt werden.

Die Verbesserung der angegebenen Punkte soll aber mit einer minimalen Einschränkung der FTIR-Einsatzmöglichkeiten, z.B. der Portabilität erreicht werden. Die Vor-Ort-Analyse und der Feldeinsatz sollen mit dem Vorkonzentrator genauso möglich sein wie die Einhaltung kurzer Meßzeiten. Eine kurze Meßdauer mit Vorkonzentrator kann nur erreicht werden, wenn sowohl die Zeit der Aufkonzentration als auch die Desorptionszeit inkl. Aufheizen und die Abkühlzeit des Gesamtsystems für eine weitere Messung gering gehalten werden. Aus der Vor-Ort-Analytik ergibt sich die Vorgabe für einen robusten, kompakten und transportablen Vorkonzentrator.

Für spätere Erweiterungen soll der prinzipielle Einsatz unterschiedlicher Absorbermaterialien möglich sein.

Der nach diesen Vorgaben entwickelte Vorkonzentrator besteht im wesentlichen aus drei Komponenten:

- Anreicherungseinheit mit den Gaswegen und dem Absorbermaterial
- Versorgungseinheit zur Stromversorgung des Vorkonzentrators
- Steuereinheit zur Steuerung des eigentlichen Meßablaufs

4.2.1 Anreicherungseinheit

Die Anreicherungseinheit (Abb. 4.6) beinhaltet die komplette Gasführung für die Absorption- und Desorptionsphase, das Röhrensystem mit Absorbermaterial und Heizung und einen Ventilator zur schnellen Abkühlung des Systems nach einer Messung.

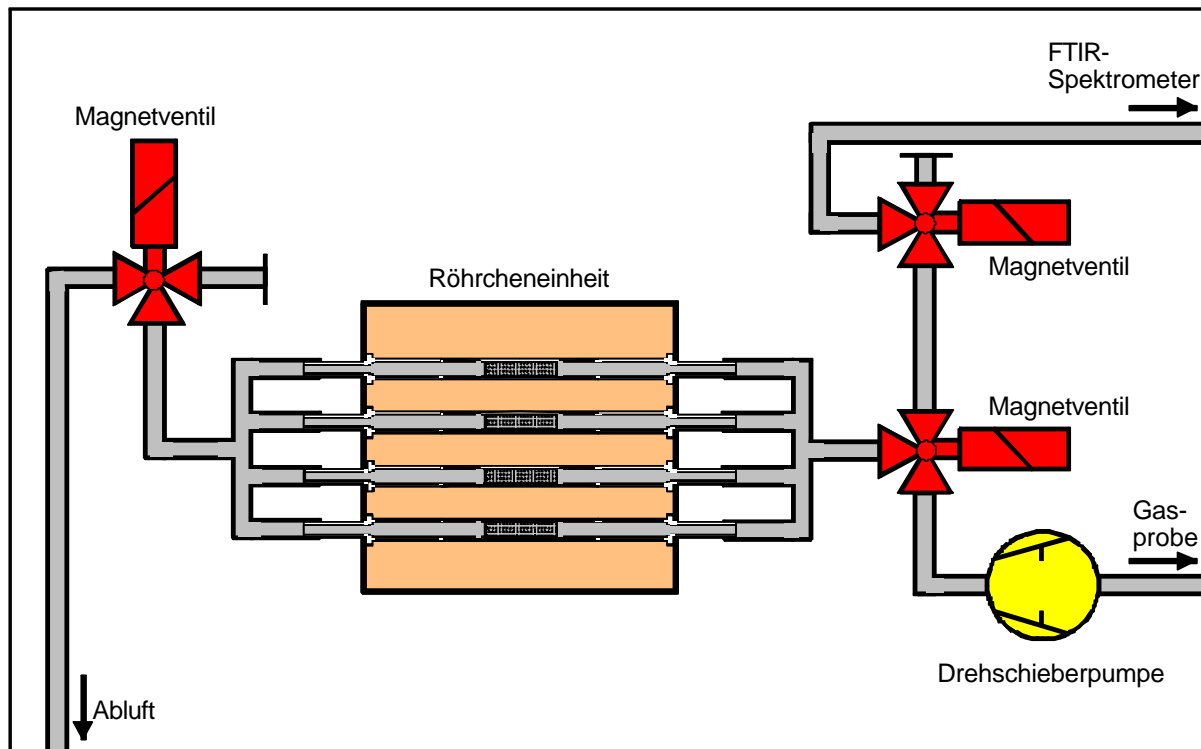


Abb. 4.6: Anreicherungseinheit des Vorkonzentrators

Die Gasführung des Systems ist so aufgebaut, daß die Gaswege über drei Magnetventile entsprechend jeder Meßphase geschaltet werden können. Bei den Magnetventilen handelt es sich um Dreiwege-Magnetventile, die direktgesteuert und stromlos geschlossen (Firma Staiger) sind. Die Gaswege sind aus Vitonschläuchen gefertigt. Der Fluorkautschuk Viton besitzt durch die geringe Gasaufnahme für Gaswege günstige Absorptionseigenschaften und ist außerdem sehr flexibel.

Eine Drehschieberpumpe (Staiger) pumpt die Probenluft durch das Röhrensystem (s.u.) mit dem Absorbermaterial. Der Volumendurchsatz der Pumpe ist regelbar und reicht von ca. 75-1200 ml/min.. In Abb. 4.7 ist die genaue Abhängigkeit des Volumenstroms von der Pumpenbetriebsspannung dargestellt. Durch die Regelung der Pumpe ist die Aufkonzentration der Probenluft mit unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten möglich, vgl. Kap. 5.

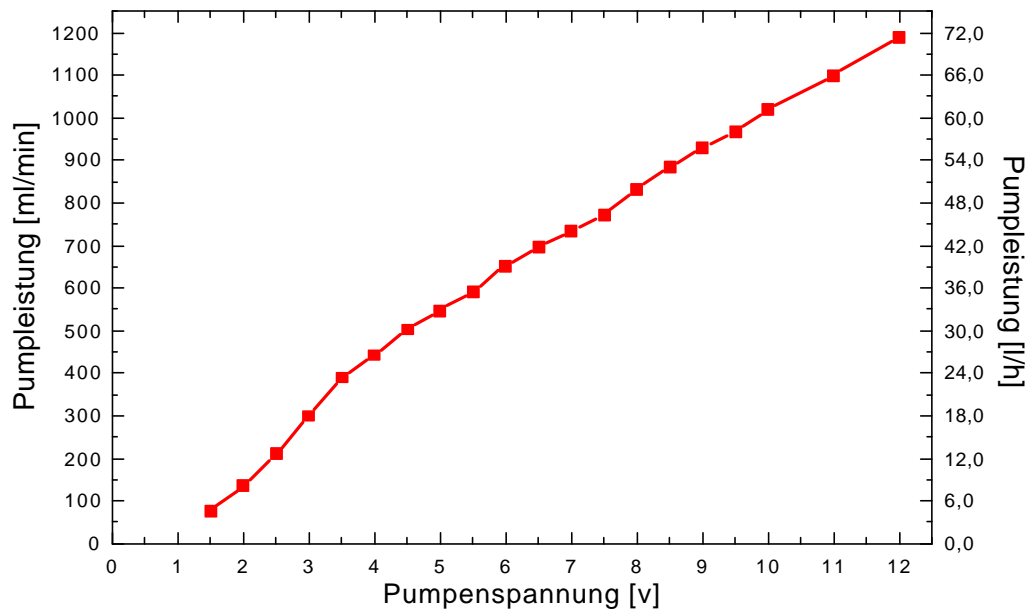


Abb. 4.7: *Volumenstrom der Drehschieberpumpe zur Aufkonzentration in Abhängigkeit der Betriebsspannung*

Die eingesetzte Drehschieberpumpe wurde ausgewählt, da bei dieser Bauart keine Dichtungsmaterialien und Pumpenmaterialien für unerwünschte Speichereffekte der Probenluft sorgen.

Das Röhrensystem mit dem Absorbermaterial besteht aus vier identischen Edelstahlröhrchen mit einer Gesamtlänge von jeweils 14 cm, einem Außendurchmesser von 7 mm bei einer Wandstärke von 0,5 mm, vgl. Abb. 4.8. Die Enden der Röhrchen sind für die Aufnahme der Gasschläuche über eine Länge von 2 cm auf einen Außendurchmesser von 4 mm mit einer Wandstärke von 1mm reduziert. Im Röhrcheninneren befindet sich der mit dem Absorbermaterial Tenax (s. Kap. 3.2.2) gefüllte Absorberbereich. Dieser Bereich ist ca. $0,85 \text{ cm}^3$ groß und nimmt jeweils ca. 200 mg Tenax auf. Zwei Edelstahlnetze trennen den Absorberbereich vom restlichen Röhrcheninneren und dienen der mechanischen Fixierung der Tenaxkügelchen. Für die Befüllung des Absorberbereichs kann das Röhrchen an den gasdichten, konisch geschnittenen Verbindungsstellen geöffnet und geschlossen werden.

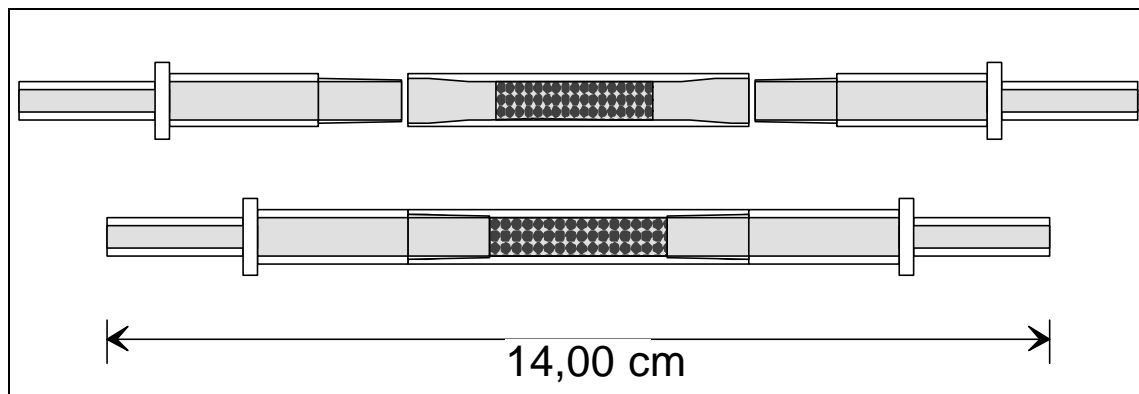


Abb. 4.8: Schemazeichnung der eingesetzten *Absorberröhrchen*

Die Heizung der Röhrchen in der Desorptionsphase ist über eine elektrische Heizung realisiert. Dazu sind die Edelstahlröhrchen mit einem Glasfaserstrumpf elektrisch isoliert worden. Zur mechanischen Stabilisierung des Strumpfs ist dieser mit hitzebeständigem Lack (max. 700 °C) getränkt. Darüber befindet sich der Heizdraht aus Megapyr II. Der 70 cm lange und 0,4 mm dicke Draht bildet dabei ein Windungsprofil (Windungszahl = 27) aus, welches eine möglichst homogene Temperaturverteilung über den Röhrchenbereich mit einem Außendurchmesser von 7 mm bei der Desorptionsheizung garantiert. Zwischen Röhrchenmitte ($l = 8$ cm) und Bereichsende liegt der Temperaturunterschied bei ca. 10 % bezogen auf die Ist-Temperatur in der Röhrchenmitte. Die Endtemperatur nach Heizungsbeginn wird nach ca. 7 min Heizdauer erreicht und ist mit dem Heizungsstrom nach Abb. 4.9 einstellbar. Die genaue Beschreibung der Heizungsansteuerung befindet sich in 4.2.2.

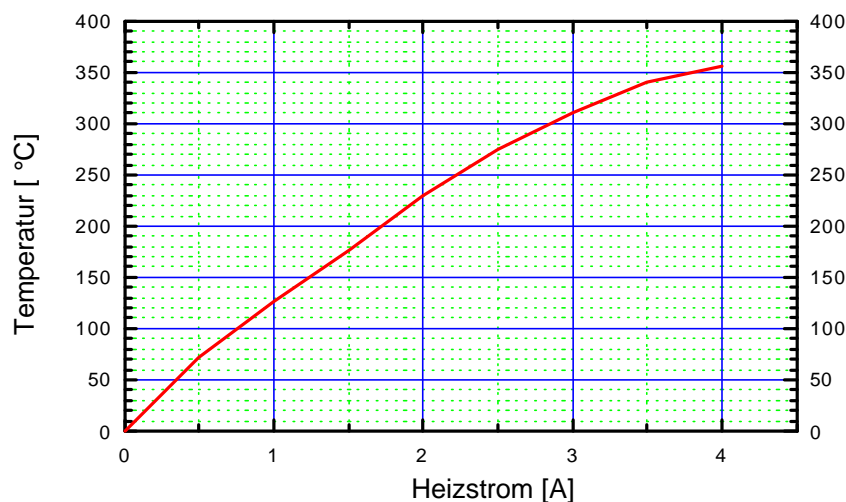


Abb. 4.9: *Abhängigkeit der Heizungsendtemperatur (nach 7 min) vom Heizungsstrom*

Die vier Absorberröhrchen sind mit Hilfe zweier Stenan-Platten zu einer Einheit zusammengefaßt. Die Positionierung der Röhrchen ist so gewählt, daß die Gaswege zu/von den Röhrchen den selben Längen und Bedingungen entsprechen.

Durch die gesamte Konstruktion kann gewährleistet werden, daß die Adsorbereinheit mit 4 einzelnen Röhrchen als Ganzes betrachtet werden kann und zeitlich bzw. örtlich bedingte Verzerrungen die Aufkonzentration nicht negativ beeinflussen.

<u>Desorptionsheizung:</u>	
Drahtmaterial	Megapyr II $\varnothing = 0,4 \text{ mm}$, ca. 6,4 Ohm/m
Windungen pro Absorberröhrchen	27 \rightarrow ca. 70 cm Länge
<u>Absorberröhrchen:</u>	
Anzahl Röhrchen	4 Edelstahl, Länge = 14 cm, Außen- $\varnothing = 7 \text{ mm}$, Innen- $\varnothing = 6,5 \text{ mm}$
Absorbermaterial pro Röhrchen	Tenax, ca. 200 mg in $0,85 \text{ cm}^3$
<u>Pumpe:</u>	
Modell	Drehschieber (Firma Staiger)
Leistung	75-1000ml/min bei 1,5-10 V
<u>Gaswege:</u>	
Schlauchmaterial	Viton (Fluorkautschuk)
Ventile	Dreiwege-Magnetventile

Tab.4.1: Übersichtsdaten der Anreicherungseinheit

4.2.2 Versorgungseinheit

Die Versorgungseinheit ist für die Ansteuerung der Desorptionsheizung und für die generelle Stromversorgung des Vorkonzentrators zuständig. Ein Ringkerntrafo und ein 12 V-Netzteil bilden zwei voneinander unabhängige Stromkreise.

Der Ringkerntrafo (2x 18V) versorgt ausschließlich die Desorptionsheizung und garantiert bei verschiedenen Belastungen eine stabile Stromversorgung. Der Heizstrom wird mit einer Phasenanschnittsteuerung (Niedervolt-Halogendimmer) geregelt. Es sind Ströme von 0,4 bis 4,4 A einstellbar und über ein integrierte Multimeter kontrollierbar. Über den Zusammenhang Strom/Endtemperatur (Abb. 4.7) lassen sich definierte Desorptionstemperaturen einstellen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß erste Zersetzungsprozesse von Tenax bei Strömen größer 2,2 A ($>250\text{ }^{\circ}\text{C}$) einsetzen [Bin98]. Ein Betrieb der Desorptionsheizung mit Strömen über 2,2 A ist deshalb nicht sinnvoll!

Das 12V-Netzteil versorgt die Drehschieberpumpe der Anreicherungseinheit, die Magnetventile zur Steuerung der Gaswege sowie die Relais zum Betrieb der Desorptionsheizung und des Kühlventilators der Tenaxröhrchen. Außerdem wird ein Ventilator zur Kühlung der Versorgungseinheit direkt aus dem Netzteil gespeist.

4.2.3 Steuerungseinheit

Der Vorkonzentrator wird bei einer Messung von einer zentralen Einheit aus gesteuert. Außer den Vorgaben der Heizungsendtemperatur und des Pumpenvolumenstroms werden sämtliche Meßphasen von dieser Einheit aus gesteuert. Jeder Meßphase (6 Stück) ist ein Schalter in der Steuereinheit zugeordnet. Die interne Schaltung ist dabei so konstruiert, daß bei der reihenweisen Abarbeitung der Schalter alle Schritte, wie z.B. Magnetventile und Pumpe, entsprechend der Meßphase schalten, automatisch und in der richtigen Reihenfolge durchgeführt werden. Um die Bedienung zu vereinfachen, wurde die Steuereinheit extern über ein Verbindungskabel mit dem Vorkonzentrator verbunden. Die Schalterpositionen werden zusätzlich über rote LED's optisch angezeigt (Schalter ein entspricht LED an).

Zum mechanischen Schutz ist die gesamte Einheit in ein Aluminiumgehäuse integriert worden.

Um die einzelnen Meßphasen und dabei die Funktion der Schalter zu verdeutlichen, wird an dieser Stelle der Ablauf einer Messung näher dargestellt.

Ablauf einer FTIR-Messung mit Vorkonzentrator:

- Anschluß Probenbeutel und FTIR-Spektrometer an die entsprechenden Anschlußschläuche (FTIR = 4 mm Schlauch, Probe = 6 mm Schlauch)
- Setup-Einstellung des FTIR-Spektrometers: Spülzeit (tube flush control) auf 0 Sekunden, Scananzahl pro Messung typischerweise auf 12 Scans
- Vorgabe Pumpenleistung des Vorkonzentrators einstellen (Poti)
- Vorgabe Heizungsendtemperatur einstellen (Poti)
- **Schalter 1** Aufkonzentration der Gasprobe beginnt mit Hilfe der Drehschieberpumpe. Gasweg läuft über die Absorberröhrchen.
 $Zeit t[s] * Pumpleistung L[m/s] = betrachtetes Volumen V_{gas}[ml]$
- **Schalter 2** Ende der Aufkonzentration, Pumpe aus, Gaswege vollständig geschlossen. Beginn der Desorptionsheizung mit eingestelltem Heizstrom. Heizdauer mind. 7 min, danach ist die Endtemperatur erreicht.
- FTIR-Spektrometer beginnt mit Messung, Modus "Single-Messung"-FTIR beginnt die Gaswege des Vorkonzentrators leer zu pumpen.
- **Schalter 3** 12,5 Sekunden nach dem Beginn der FTIR-Messung werden durch den Schalter die Gaswege über die Absorberröhrchen für das Spektrometer freigegeben. Das desorbierte Probengas gelangt in die Meßkammer.
- Probenbeutel vom Vorkonzentrator trennen
- **Schalter 4** Nach Beendigung des FTIR-Pumpzykluses erfolgt die Spülung der Absorberröhrchen mit Reinluft (Raumluft) bei geheizten Röhrchen. Spülzeiten richten sich nach der Probengasmenge, Konzentration und Gasart sind dabei zu beachten.
- FTIR-Spektrometer beginnt mit PAS-Messung.
- **Schalter 5** Nach Beendigung der Spülphase der Absorberröhrchen wird über diesen Schalter die Pumpe zur Spülung abgeschaltet.

- **Schalter 6** Beendigung der Desorptionsheizung, Kühlung der Absorberröhrchen beginnt -die Kühldauer sollte ca. 10 Minuten betragen.
- Vollständige Beendigung der Vorkonzentrormessung, indem alle Schalter zurückgesetzt werden.
- Neue Vorkonzentrormessung kann beginnen.

Anmerkung: Schalter 5 und 6 können auch in umgekehrter Reihenfolge geschaltet werden. Dadurch werden die Absorberröhrchen auch in der Abkühlphase gespült.

4.2.4 Gasproben zur Charakterisierung des Vorkonzentrators

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Überprüfung der Funktionsfähigkeit und Charakterisierung des Vorkonzentrators. Dazu mußten definierte Gasproben hergestellt werden.

Die Herstellung solcher Gasproben erfolgte entweder über Prüfgase und Konzentrationsmischung über eine Gasmischanlage, siehe Kap. 4.4. oder über die Verdampfung flüssiger Substanzen unter definierten Bedingungen.

Dazu wurde die flüssige Substanz über ein Septum in einen, mit synthetischer Luft gefüllten, Tedlarbeutel eingespritzt. Tedlarbeutel bestehen aus einer Polyvinylfluorid-Folie und eignen sich durch ihre Materialeigenschaften gut für Gasproben. Sie besitzen keine speziellen Weichmacher, die zu Ausgasungen führen könnten und sind für organische Substanzen sehr undurchlässig [Chr96]. Die Anlagerungen von Gasmolekülen an den Beutelwänden sind im Vergleich zu anderen Materialien, wie Aluminium oder Polyethylen, nicht begünstigt.

Aus der eingespritzten Substanzmenge und dem Beutelvolumen mit synthetischer Luft läßt sich bei vollständiger Verdampfung der Substanz die Konzentration im Beutel wie folgt errechnen:

$$c(X) = \frac{\left(\frac{V * \rho(X)}{M(X)} \right)}{n(\text{Luft})} \quad \text{in [ppm]} \quad (30)$$

$c(x)$ = Substanzkonzentration im Beutel, V = eingespritztes Substanzvolumen [ml], $\rho(X)$ = Substanzdichte [g/l], $M(X)$ = Molmasse der Substanz [g/mol], $n(\text{Luft})$ = Luftmenge im Beutel [mol]

Am Beispiel einer Ethanol-Gasprobe wird diese Rechnung noch einmal verdeutlicht. Werden 0,2 µl Ethanol in einen Beutel mit 5 l synthetischer Luft (entspricht 0,224 mol) eingespritzt, so ergibt sich bei einer Dichte für Ethanol von 790g/l und einem Molgewicht von 46,07g/mol:

$$c(\text{Ethanol}) = \frac{\left(\frac{0,2 \text{ ml} * 790 \text{ g/l}}{46,07 \text{ g/mol}} \right)}{0,224 \text{ mol}} = \frac{3,43 * 10^{-6} \text{ mol}}{0,224 \text{ mol}} = 15,3 \text{ ppm}$$

Der berechnete Wert der Konzentration ist aber durch die Präparation mit einem Fehler behaftet. Der Fehler kann mit der nachfolgenden Betrachtung abgeschätzt werden:

- Die Befüllung des Tedlarbeutels mit synthetischer Luft erfolgt mit Hilfe von Massendurchflußreglern (Mfc) mit einer relativ guten Genauigkeit. Für Messungen mit hoher Genauigkeit bietet es sich an, diese Mfc's zusätzlich mit z.B. einem Flowmeter zu kalibrieren. Der Fehler liegt bei einem kalibriertem System bei < 1%.
- Bei der Substanzeinspritzung ergibt sich der Fehler hauptsächlich aus der Ungenauigkeit der Spritzenhandhabung. Je nach Spritzentyp und Probenmenge ist der Fehler hier unterschiedlich. Geringe Einspritzvolumina von wenigen µl sind bei der Benutzung einer Mikroliterspritze aufgrund der Skaleneinteilung mit einem hohen Fehler behaftet. Die am Beispiel von Ethanol eingespritzte Menge von 2 µl entspricht 20 Skalenteilen auf der Mikroliterspritze. Die Genauigkeit bei der Spritzeneinstellung liegt bei ca. 0,1 µl, was in diesem Fall zu einem möglichen

Fehler der eingespritzten Menge von ca. 5 % führt. Bei höheren Einspritzvolumina liegt der Fehler entsprechend niedriger.

- Der Fehler durch Anlagerungen von Molekülen an den Beutelwänden oder im Septum kann an dieser Stelle nicht abgeschätzt werden. Dieser Fehler ist stark substanzabhängig. Durch den Einsatz von einem Tedlarbeutel als Probenbeutel wurde aber dieser Fehler bis auf ein Minimum reduziert. Die praktische Erfahrung zeigte, daß Tedlar als Beutelmateriale sehr gute Eigenschaften besitzt.

4.3 Multigassensoreinheit

Die Multigassensoreinheit ist für die Messung von Gasgemischen entwickelt worden [Jen98]. Diese Einheit wird aus einem universellen Elektronikboard und einem Sensorboard gebildet. Das Elektronikboard (Abb. 4.11) besteht im wesentlichen aus einem Mikroprozessor zur Steuerung und Registrierung von Gasmessungen. Das Sensorboard (Abb. 4.12) beinhaltet den Multisensor mit 3 Halbleiterschichten und einem Speicher für die Sensorkonditionierungen.

Die Multigassensoreinheit ist in der Lage, nach entsprechender Parametrierung die Messung selbständig auszuführen. Die optimalen Arbeitspunkte werden dabei automatisch eingestellt und die Meßreihen in einem internen 32 kByte großen RAM zwischengespeichert. Zur komplexeren Steuerung bei Temperaturzyklen kann die Einheit mit einem PC über eine serielle Schnittstelle vom Typ RS 232 direkt gesteuert werden, siehe Abb. 4.10.



Abb. 4.10: *Multigassensoreinheit mit Sensormeßkammer und Laptop-Anschluß zur Steuerung und Datenaufnahme*

Für die Steuerung über PC ist außerdem der Betrieb über ein Telekommunikationsnetz und einem handelsüblichen Modem möglich. Durch diese Betriebsart können die Sensoreinheit und der PC zur Datenaufnahme und Datenanalyse auch über größere Strecken von einander getrennt betrieben werden, was den grundsätzlichen Einsatzbereich für Gasmessungen wesentlich vergrößert.

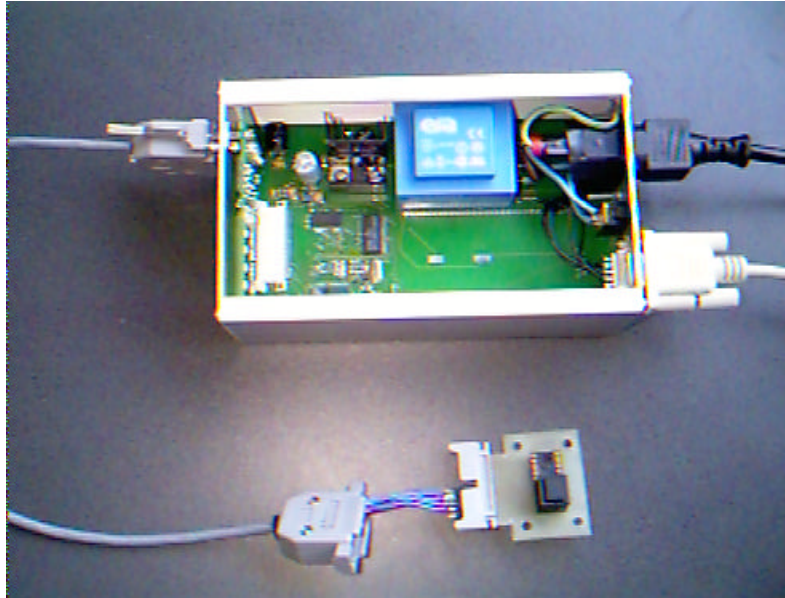


Abb. 4.11: *Elektronikeinheit der Multigasensoreinheit mit externem Sensoranschluß*

Die unter Windows lauffähige Kommunikationssoftware stellt die Verbindung zwischen PC und Gaseinheit sicher. Sie ermöglicht sowohl die Parametrierung der Sensoren als auch die Meßwert erfassung, -darstellung und -verarbeitung. Der Datenexport für weitere Meßprotokolle oder Datenvergleiche ist ebenfalls möglich.

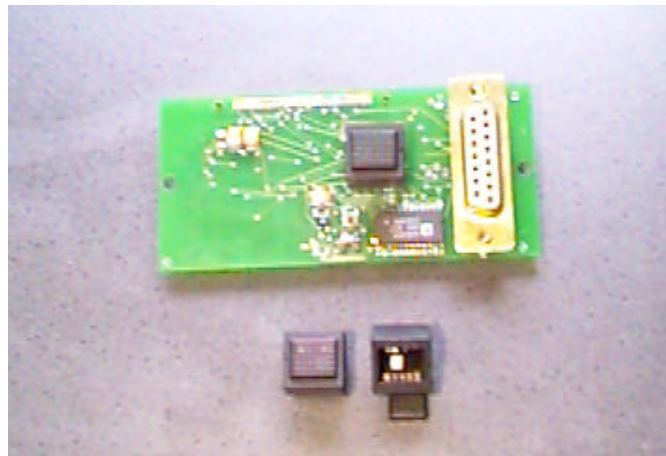


Abb. 4.12: *Sensorboard der Gassensoreinheit mit integriertem Multisensor und weiteren Multisensoren -mit und ohne Schutzkappe-*

In der Parametrierung können verschiedene Eigenschaften des Meßsystems eingestellt werden. Die Grundeinstellungen der Sensorheizer, die Eintragung der Vergleichswiderstände sowie Potentiometer und die Vorgabe der Sensortemperatur

und Meßdauer werden in speziellen Programmfenstern durchgeführt. Der Meßmodus zur Gasmessung wird in einem weiteren Auswahlfenster eingestellt. Die verschiedenen Meßmoden lassen sich in 2 Hauptgruppen einteilen:

1. konstante Temperatur bzw. Phasenregelung der Substrateizer
2. ansteigende oder abfallende Temperaturzyklen mit/ohne Vorheizphasen

Die weiteren Möglichkeiten der Kommunikationssoftware können aus [Sen98] entnommen werden.

Das Sensorarray besteht aus zwei ca. $2 \times 2,5 \text{ mm}^2$ großen Al_2O_3 -Scheiben, die übereinander geklebt sind. Die Strukturen der beiden Scheiben sind in Abb. 4.13 dargestellt.

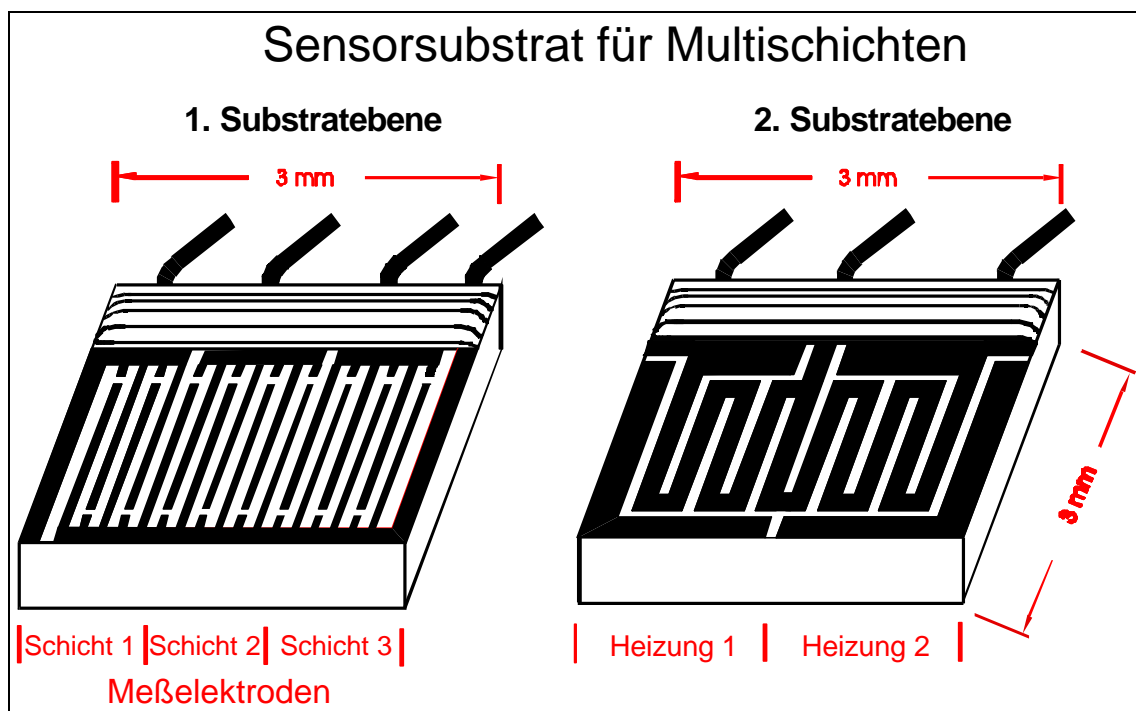


Abb. 4.13: Al_2O_3 -Sensorsubstrat für Multischichten mit 2 verdeckten Heizerstrukturen

Auf der Oberfläche der oberen Scheibe befinden sich 3 Interdigitalstrukturen aus Platin. Diese Elektrodenfläche ist die eigentliche Trägerfläche für die drei Sensorschichten des Sensorarrays und dient der Zweipunkt-Leitwertmessung der aufgetragenen Sensorschichten.

Auf der darunter liegenden Substratebene befinden sich die Platinheizer des Arrays. Sie bestehen aus zwei gleichförmigen Mäanderstrukturen und sind längs der Interdigitalelektroden der ersten Scheibe orientiert.

Alle Kontaktstellen der Anschlußdrähte der ersten Scheibe sind mit Glas versiegelt, so wird eine höhere mechanische Festigkeit der Anschlußdrähte erreicht.

Der mögliche Temperaturbereich des Arrays liegt weit über dem für diese Arbeit nötigen Bereich von 450 °C.

Als Sensorschichten sind SnO₂-Schichten mit unterschiedlichen Dotierungen aufgebracht. Dabei handelt es sich ausschließlich um Dickschichten die längs der Interdigitalstrukturen aufgebracht sind. Teilweise sind die Schichten mit Deckschichten aus Hexadimethylsiloxan (HDMS) beaufschlagt:

Schicht S1: SnO₂ + Pd-Dotierung

Schicht S2: SnO₂ + Pd-Dotierung + HDMS Deckschicht

Schicht S3 SnO₂ + V₂O₅-Dotierung

Weitere Informationen zum Sensorsystem und Sensorarray finden sich unter [Sen98].

4.4 Gasmischanlage

Zur Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gassensoren dient eine computergesteuerte Gasmischanlage. Diese Anlage ermöglicht es, Gasgemische mit variablen Konzentrationen zweier Prüfgase bei einstellbarer relativer Luftfeuchte definiert und reproduzierbar herzustellen.

Die Gasmischanlage in Abb. 4.14 besteht im wesentlichen aus vier Massendurchflußreglern (Mass Flow Controller, MFC; Firma MKS), einer Waschflasche mit bidestilliertem Wasser, einem Ventilblock mit zwei Magnetventilen (Staiger) und der Sensorkammer. Alle Gaswege sind aus Edelstahl, lediglich die Zuleitungen der synthetischen Luftwege zur Waschflasche bestehen aus Vitonschläuchen.

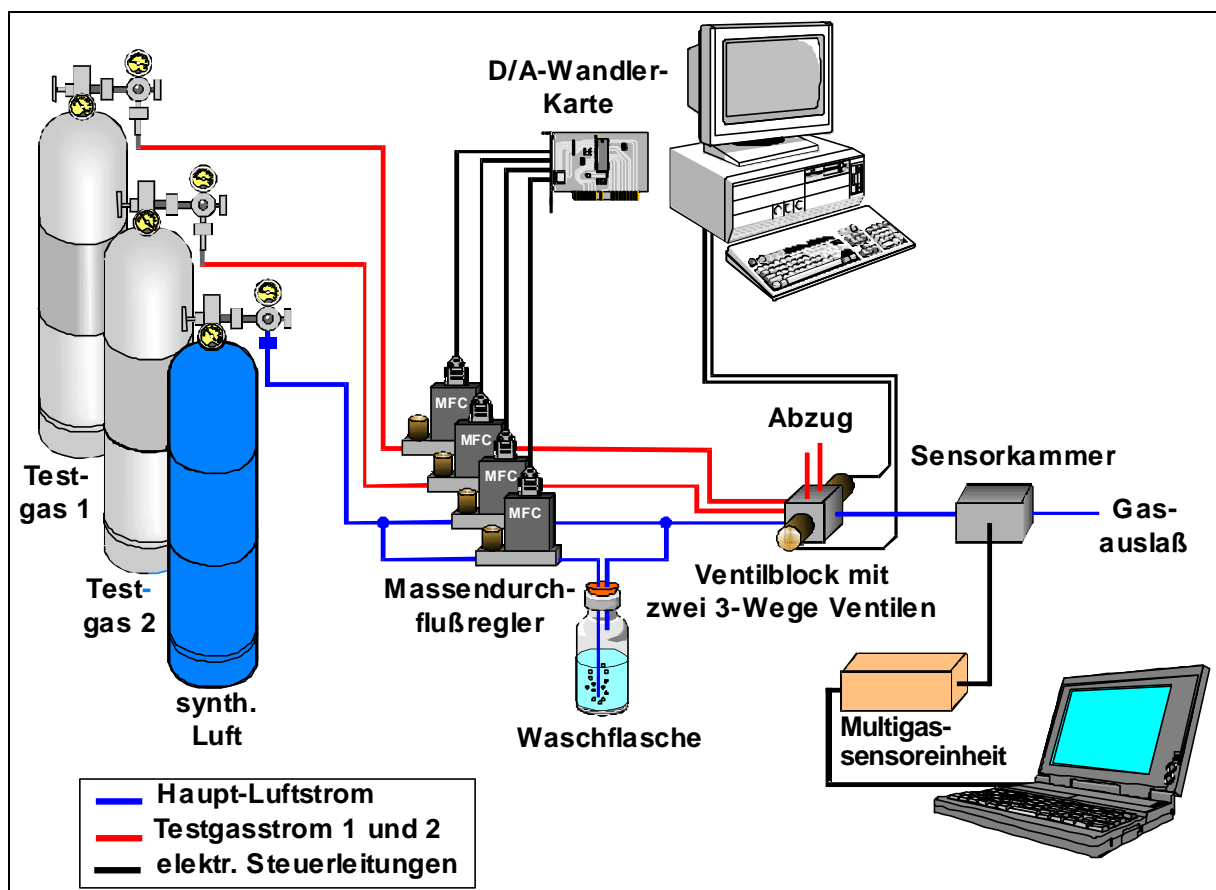


Abb. 4.14: Gasmischanlage zur Untersuchung von Gassensoren

Mit zwei Massendurchflußreglern in einem Regelbereich von 0-30 l/h wird der Luftfluß durch die Sensorkammer geregelt. Synthetische Luft (Messer Griesheim) ist

dazu an beide Regler angeschlossen. Der Gasweg des einen Reglers wird über die Waschflasche mit bidestilliertem Wasser geleitet und befeuchtet. Die relative Luftfeuchte beträgt hinter der Waschflasche annähernd 100%. Der Gasweg des anderen Reglers wird nicht befeuchtet. Durch die Zusammenführung beider Gaswege nach der Waschflasche lassen sich durch die variablen Verhältnisse der Regler relative Feuchten zwischen 0 und nahezu 100% im Luftfluß der Meßkammer einstellen.

Mit zwei weiteren Massendurchflußreglern mit kleinerem Regelbereich von 0-1,2 l/h wird die Beimischung der Prüfgase zum Hauptluftstrom geregelt. Die Beimischung kann über Dreiwege-Magnetventile gesteuert werden. Um der Trägheit der Massendurchflußregler Rechnung zu tragen und die Umschaltzeit möglichst kurz zu halten, kommt ein kompakter Ventilblock mit optimierten Gaswegen zum Einsatz. Über die Ventile werden die Gaswege der Prüfgase zwischen den Abluftanschlüssen und den Gaseinlässen zum Hauptluftstrom umgeschaltet. Die Einstellung der Regler über den Abluftzweig ermöglicht die rechtzeitige Stabilisierung der Regler vor der Beimischung der Prüfgase. Das geringe Totvolumen zwischen Ventilen und Hauptluftstrom garantiert eine sehr geringe Verzögerungszeit (0,1 - 2 s) bei Umschaltung auf den Hauptluftstrom.

Durch die direkte Ankopplung der Sensorkammer an den Ventilblock ist die weitere Verzögerungszeit des Gasangebots im Hauptluftstrom vernachlässigbar. Lediglich die Sensorkammer bestimmt noch die Verzögerungszeit bis zum vollständigen Durchmischen der Sensorkammer mit dem eingestellten Gasgemisch mit. Deshalb sollte das Volumen der Kammer möglichst klein gehalten werden und so konstruiert sein, daß sich keine strömungsarmen Zonen ausbilden können. Nach [Schü94] liegen die Zeitkonstanten der vollständigen Vermischung bei einem 3 ml großen Sensorkammervolumen bei einem Gesamtluftfluß von 10 l/h bei ca. 1,4 s.

Die Gasmischanlage steuert die Massendurchflußregler der synthetischen Luftwege so, daß der Gesamtfluß und die relative Feuchte in der Sensorkammer auch bei Gasangeboten konstant gehalten wird.

Als Prüfgase kamen folgende Gase mit den angegebenen Flaschenkonzentrationen zum Einsatz:

Prüfgasart	Symbol	Konzentration [ppm]	Restgas
Kohlenmonoxid	CO	1000	Synth. Luft
Stickstoff- monoxid	NO	98	Stickstoff
Stickstoffdioxid	NO ₂	1000	Stickstoff
Ammoniak	NH ₃	300	Stickstoff
Wasserstoff	H ₂	1000	Synth. Luft
Methan	CH ₄	4000	Synth. Luft

Tab. 4.1: *Übersicht über die an der Gasmischanlage eingesetzten Prüfgase und deren Ausgangskonzentrationen.*

4.5 Infrarot-Strahlungspyrometer

Die Temperatur von Halbleiterschichten bestimmt zu einem wesentlichen Teil die Empfindlichkeit von Gassensoren. Um die Aussagekraft der Empfindlichkeitsmessungen zu erhöhen, werden in dieser Arbeit die tatsächlichen Oberflächentemperaturen der untersuchten Gassensoren mit einem Infrarot-Strahlungspyrometer (Typ KTR 1075-1-S, Maurer) kontrolliert. Besonders wichtig ist diese Kontrolle für Messungen mit Temperaturprofilen über den Sensor und Temperaturrampen mit ansteigenden/abfallenden Sensortemperaturen. Außerdem kann aus der Temperaturverteilung der Sensorsubtratroberfläche auf die Effektivität der Heizerstrukturen geschlossen werden.

Nach den Strahlungsgesetzen ist die spezifische Ausstrahlung (R) von Körpern von der Temperatur (T) abhängig. Nach dem Kirchhoff-Gesetz gilt für die spezifische Ausstrahlung nach der Wien'schen Näherung die Temperaturabhängigkeit [GER86]:

$$R = R_s \mathbf{a} = \mathbf{a} \frac{8\pi h^3}{c^3} e^{-hn/kT} \quad \text{mit } T \text{ [K], } \mathbf{a} \text{ im Bereich } 0 \text{ bis } 1 \quad (31)$$

$R_s =$ spezifische Ausstrahlung schwarzer Strahler, $\mathbf{a} =$ Absorptionsgrad, $k =$ Boltzmann-Konstante

Aus Gleichung (31) wird deutlich, daß neben der Temperatur die Ausstrahlung auch vom Absorptionsgrad abhängt. Dieser Absorptionsgrad gibt die Korrektur zu einem idealen schwarzen Strahler an.

Mit dem eingesetzten Strahlungspyrometer besteht die Möglichkeit die Temperatur berührungslos zu erfassen. Mit Hilfe des pyrometrischen Verfahrens, siehe [Ger86], wird nach den obigen Gesetzmäßigkeiten die Temperatur der strahlenden Fläche bestimmt. Der Spektralbereich des Pyrometers liegt in einem Bereich von 1 – 1,7 μm . Der Meßbereich der Temperaturbestimmung erstreckt sich von 300 °C bis 1300 °C bei einer Ansprechzeit von ca. 10 ms.

Der Meßfleck besitzt bei einem Meßabstand von 70 mm eine Größe von $\phi = 0,3$ mm und ist mit Hilfe eines roten Pilotlichts fokussierbar. Die Einstellung des Absorptionsgrads für einen Körper ist von 0,1-1 intern einstellbar.

Um eine genaue Positionierung des Meßflecks bei den Sensortemperaturmessungen zu ermöglichen, wurde das Pyrometer auf eine optische Bank mit x-y-z-Manipulator fixiert. Über Mikrometerschrauben konnte die Position des Meßflecks zur Sensoroberfläche kontinuierlich verändert werden.

5. Ergebnisse

5.1 Charakterisierung des Vorkonzentrators

5.1.1 Aufkonzentration von Einzelstoffen

Erhöhung der Nachweisgrenze

Die Erhöhung der Nachweisgrenze des FTIR-Spektrometers für Gasanalyse mit Hilfe des entwickelten Vorkonzentrators hängt im wesentlichen von der Erhöhung der Stoffkonzentrationen in der analysierten Gasprobe ab. Diese Erhöhung soll durch die Aufkonzentrierung der Probenstoffe im Vorkonzentrator erreicht werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Einzelstoffen zeigen, welches Maß der Erhöhung (Verstärkung) sich mit der Aufkonzentrierung erreichen läßt.

Die Einzelstoffe der untersuchten Gase sind aus verschiedenen chemischen Stoffgruppen (z.B. Ester-, Alkohol- oder Kohlenwasserstoffverbindungen) ausgewählt worden. Die Stoffe sind im einzelnen Aceton, Butanol, Chloroform, Diacetyl, Ethanol, Ethylacetat, Limonen, Methylacetat, Oktan, Pentan und Pinen.

Die Konzentrationen der jeweiligen Stoffproben wurden so gewählt, daß sie sich an der Nachweisgrenze des FTIR-Spektrometers bei direkter Messung ohne Vorkonzentrator befinden. Die Gasproben wurden dazu, wie in Kap. 4.2.4, beschrieben hergestellt.

Die Aufkonzentration von jeweils 350 ml bei einem Durchfluß von 1200 ml/min und anschließender Desorption bei ca. 230 °C (Heizung = 2A) zeigt folgende Ergebnisse:

Die Aufkonzentration von 21 ppm Ethanol ergibt neben den typischen H₂O und CO₂ Signalen ein deutliches FTIR-Signal bei der Wellenzahl um 3000 cm⁻¹ und 1000 cm⁻¹, siehe Abb. 5.1.

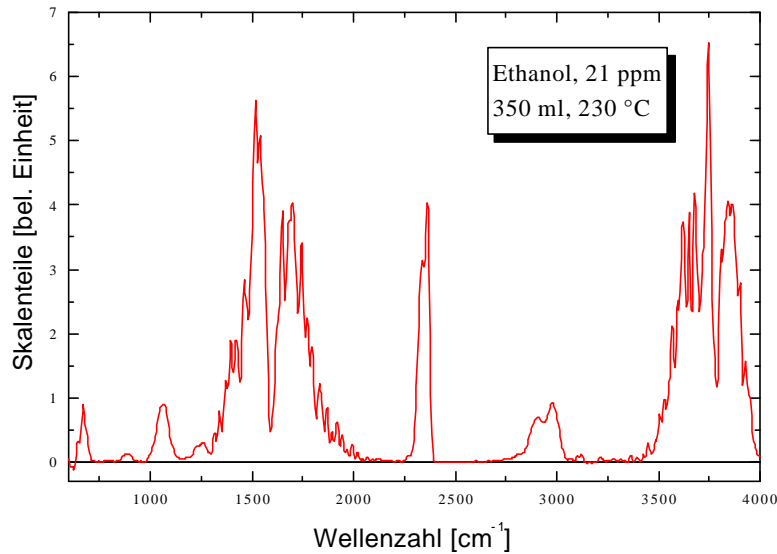


Abb. 5.1: FTIR-Spektrum nach Aufkonzentration einer 350 ml Gasprobe mit 21 ppm Ethanol

Der in Abb. 5.2 dargestellte Vergleich der Ethanolbanden (C-O-Schwingung bei 1065 cm^{-1} , C-H₃-Schwingung bei 2980 cm^{-1} und der C-H₂-Schwingung bei 2975 cm^{-1}) mit der aufkonzentrierten und der direkt gemessenen Gasprobe zeigt eine deutliche Verstärkung der Signale.

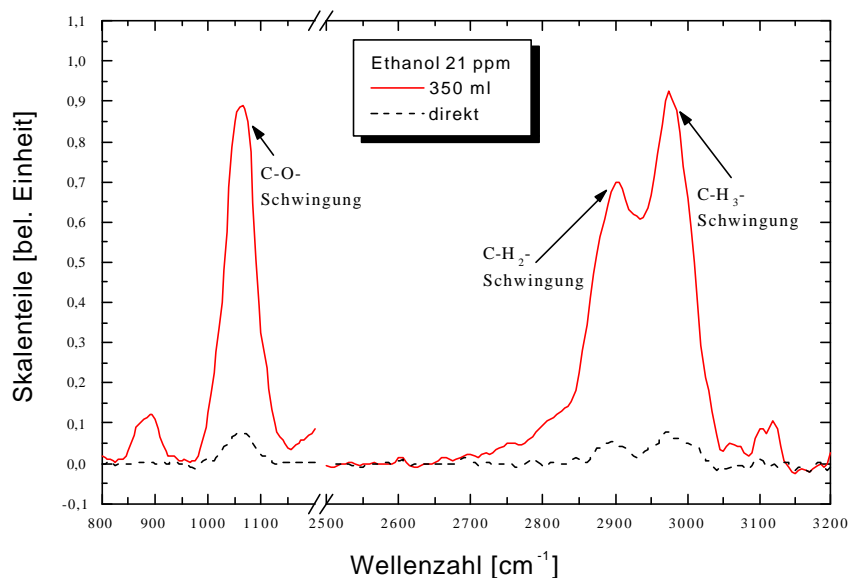


Abb. 5.2: Signalvergleich von Ethanol (21ppm) einer direkt gemessenen und einer aufkonzentrierten Probe (350 ml)

Die genaue Berechnung aus den Signalwerten ergibt für die Anreicherung von 350 ml Ethanol eine Verstärkung (Signal mit Anreicherung/Signal ohne Anreicherung) von einem Faktor 13. Eine Verstärkung von 1 würde bedeuten, daß die Konzentration der angereicherten Probe der Konzentration der Ausgangsprobe entspricht.

Berücksichtigt man das angereicherte Volumen zum untersuchten Volumen einer direkten Messung (3 ml) so erhält man eine Wiederfindungsrate der Moleküle von ca. 11%. Daraus folgt, daß etwa jedes 9te Ethanolmolekül in die untersuchte Meßprobe der Anreicherung gelangt.

Die Untersuchungen der anderen Einzelstoffe ergeben ebenfalls durch die Aufkonzentration eine deutliche Verbesserung der Nachweisgrenzen. Die Verstärkungsfaktoren und die Wiederfindungsraten die sich aus den Untersuchungen ergeben sind für die Einzelstoffe in der folgenden Tabelle festgehalten:

Stoffname	Stoffkonzentration [ppm]	Verstärkungsfaktor Bei 350 ml Anreicherung	Wiederfindungsrate [%]
Aceton	27	15	12,8
Butanol	23	21	18,0
Chloroform	15	19	16,2
Diacetyl	14	12	10,3
Ethanol	21	13	11,1
Ethylacetat	12	15	12,8
Limonen	8	14	12,0
Methylacetat	15	15	12,8
Oktan	8	21	18,0
Pentan	11	17	14,5
Pinen	8	13	11,1

Tab. 5.1: Verstärkungsfaktoren und Wiederfindungsraten verschiedener Gase (Volumenstrom der Anreicherung 1200ml/min)

Weiterhin wurde am Beispiel von Toluol untersucht, inwieweit sich durch Variation des Volumenstroms bei der Aufkonzentration die Verstärkung und damit die Wiederfindungsrate verbessern läßt. Dazu wurden Toluolproben mit Volumenströmen von 135 ml/min bis 1020 ml/min angereichert. Die Konzentration der Proben ist mit 55 ppm so gewählt, daß bei einer direkten Messung ohne Vorkonzentrator die

Nachweisgrenze des Spektrometers überschritten wird. Die Gesamtmenge der angereicherten Proben lag jeweils bei 100 ml, sodaß das Toluolsignal und die Verstärkungen direkt miteinander verglichen werden können. Die Desorptionstemperatur lag bei 230 °C.

Die Untersuchungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Toluolsignals vom Volumenstrom der Aufkonzentration, siehe Abb. 5.3. Während das Signal der mit einem Volumenstrom von ~1000 ml/min angereicherten Proben bei etwa 1,2 Skalenteile liegt, erhöht sich das Signal bei Proben mit Volumenströmen bei der Anreicherung von ca. 800 bis 450 ml/min auf etwa 1,4 Skalenteile. Das größte Signal liefert die Probe mit dem kleinsten Volumenstrom bei der Anreicherung von 135 ml/min mit ca. 1,85 Skalenteilen. Unter Berücksichtigung der direkt gemessenen Toluolprobe mit einem Signal von 0,28 Skalenteilen ergeben sich bei angereicherten 100 ml Verstärkungen zwischen 4 und 7. Die Wiederfindungsrate erhöht sich deutlich mit kleiner werdendem Volumenstrom von knapp 13 % auf über 20 %.

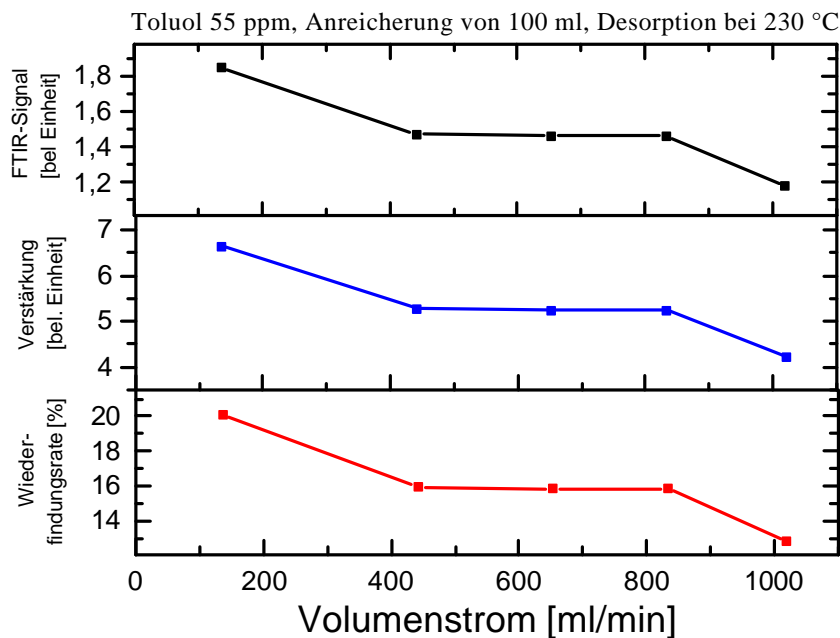


Abb. 5.3: *Abhängigkeit des Toluolsignals, der Verstärkung und der Wiederfindungsrate vom Volumenstrom der Anreicherung*

Die oben untersuchten Stoffe zählen zu den eher gut auf Tenax TA absorbierbaren Substanzen. Untersuchungen von Stickstoffdioxid sollen zeigen, ob die Variation des

Volumenstroms auch eine Verbesserung der Aufkonzentration bei Stoffen mit schlechteren Absorptionseigenschaften in Bezug auf Tenax TA bringt.

Stickstoffdioxid (NO_2) lässt sich nach den praktischen Erfahrungen früherer Arbeiten mit Volumenströmen von ca. 1,3 l/min nicht mit Tenax TA anreichern [Ebe98]. Seine Absorptionseigenschaften gegenüber Tenax TA sind im Vergleich zu den oben untersuchten Stoffe schlecht.

Die Stickstoffdioxidproben wurden, wie schon die Toluolproben, mit Volumenströmen von 135 ml/min bis 1020 ml/min auf dem Tenax TA angereichert. Die Konzentration der Proben lag bei 15 ppm und das angereicherte Volumen bei jeweils 1l. Die Proben wurden mit Hilfe der in Kap. 4.4 beschriebenen Gasmischanlage aus Prüfgasen hergestellt.

Die Ergebnisse der erreichten Verstärkungen und Wiederfindungsraten sind in Abb. 5.4 dargestellt.

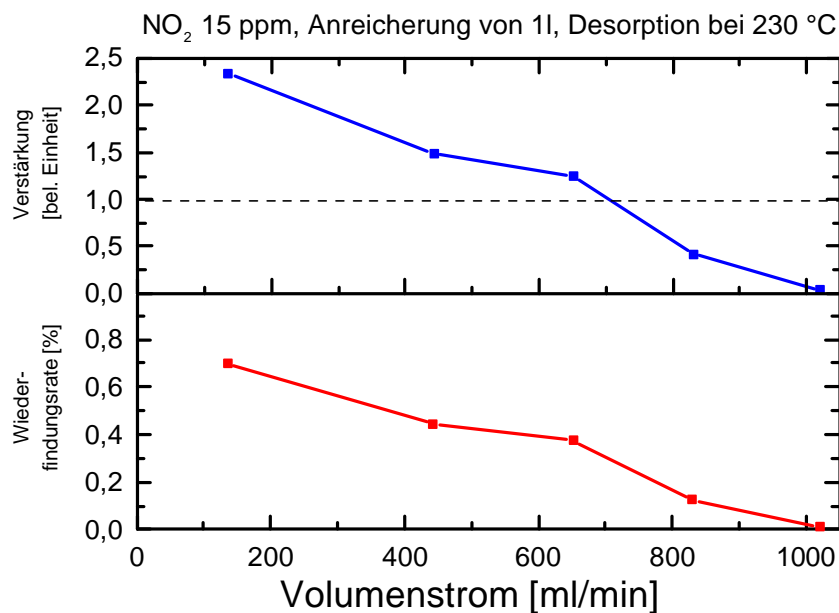


Abb. 5.4: *Abhängigkeit der Verstärkung und Wiederfindungsrate von NO_2 vom Volumenstrom der Anreicherung*

Bei hohen Volumenströmen (~ 1000 ml/min) ist eine Aufkonzentration von NO_2 nicht möglich. Es lässt sich kein NO_2 mehr in der angereicherten Probe nachweisen. Bei Volumenströmen kleiner 850 ml/min lässt sich NO_2 nachweisen, aber mit

Konzentrationen die deutlich unterhalb der Ausgangskonzentration liegen. Daraus folgt eine Verstärkung kleiner 1. Erst ab einem Fluß von weniger als 650 ml/min ist die Absorption der NO₂-Moleküle auf dem Absorbermaterial so stark, daß es zu einer Verstärkung des Ausgangssignals kommt. Die Verstärkung überschreitet trotz des hohen aufkonzentrierten Volumens nicht den Faktor 3. Die Wiederfindungsraten liegen bei sehr niedrigen Werten zwischen 0 und 0,7 %.

Betrachtet man allerdings das Gesamtspektrum, so stellt man fest, daß sich neben NO₂ auch NO in erheblichem Maß in den Proben, hauptsächlich in Proben bei denen es auch zu einer NO₂-Absorption auf Tenax TA kommt, befindet. Dieser Effekt ist nicht von der Desorptionstemperatur abhängig. NO wurde bei Proben mit Desorptionstemperaturen von 230 °C und 120 °C in gleicher Höhe nachgewiesen. Rechnet man die NO-Signale bei der Verstärkung bzw. bei der Wiederfindungsrate mit ein, so erhöhen sich diese Werte um ein Vielfaches. Die genauen Werte sind in Tab. 5.2 festgehalten:

Volumenstrom [ml/min]	Verstärkung NO ₂	Wiederfindungs- rate NO ₂ [%]	Verstärkung NO ₂ +NO	Wiederfindungs- rate NO ₂ +NO [%]
1020	0,0	0,00	2,98	0,8
830	0,4	0,12	7,0	2,13
650	1,2	0,38	11,3	3,39
440	1,5	0,44	13,5	4,07
135	2,3	0,70	16,6	4,99

Tab. 5.2: Anreicherung von 1 Liter einer NO₂-Probe (15 ppm) mit verschiedenen Volumenströmen

Linearität der Aufkonzentrationen

Bei unbekannter Zusammensetzung und Ausgangskonzentration müssen Gasproben so lange aufkonzentriert werden, bis das erhaltene Signal zur Interpretation ausreicht.

Für eine Abschätzung der Konzentration ist es wichtig, den Zusammenhang zwischen der Ausgangskonzentration bzw. dem aufkonzentriertem Volumen und dem erhaltenen Signal nach Aufkonzentration zu kennen. Es muß untersucht werden ob und bis zu welchem Maße sich das Signal linear zur Ausgangskonzentration und zum aufkonzentriertem Probenvolumen eines Stoffes verhält. Hierzu wurden Messungen

mit verschiedenen Gasproben gemacht und die Linearität für einige Stoffe exemplarisch bestimmt.

Im folgenden Abschnitt werden die Messungen zur Linearitätsbestimmung für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen bei gleichen aufkonzentrierten Probenvolumina vorgestellt.

Stellvertretend für die Gruppe der Alkohole sollen die Messungen von Ethanol, für die Gruppe der allgemeinen Kohlenwasserstoffe von Oktan näher betrachtet werden.

Ethanol wurde in Konzentrationen von 20 ppm bis annähernd 100 ppm mit einem Probenvolumen von jeweils 350 ml bei einem Volumenstrom von 1200 ml/min mit Hilfe des Vorkonzentrators angereichert. Nach der Desorption bei ca. 230 °C wurden die Signalintensitäten der Ethanolschwingungen bestimmt. Mit zunehmender Konzentration der Ethanolprobe steigt auch das gemessene Signal an, vgl. Abb. 5.5.

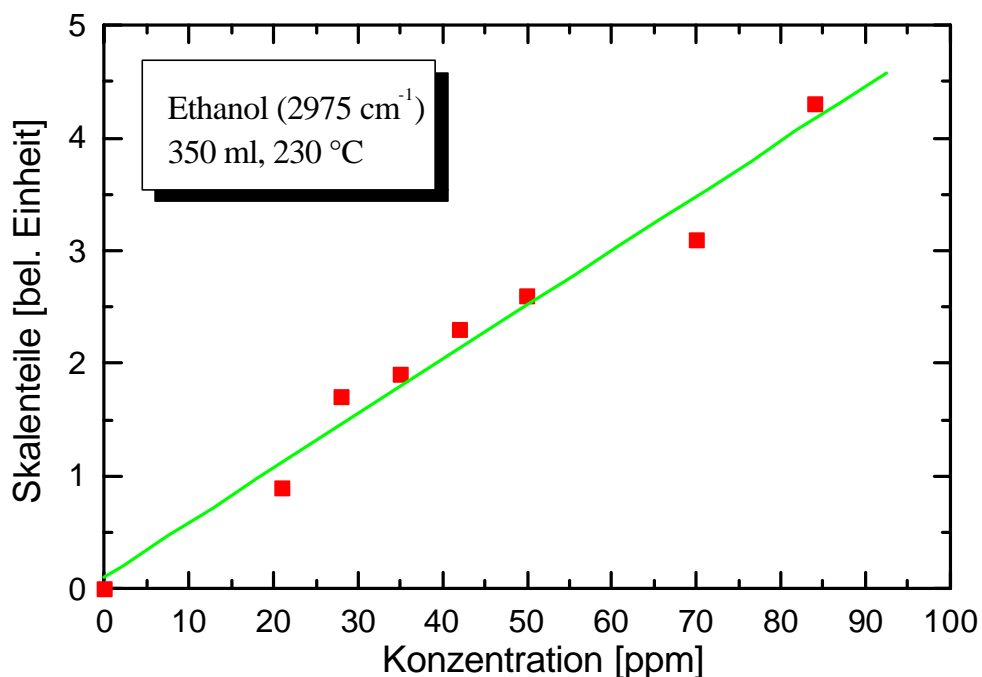


Abb. 5.5: Ethanolsignal nach Anreicherung von 350 ml bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen

Die gemessenen Signale der aufkonzentrierten Proben verlaufen annähernd linear zur Ausgangskonzentration der Ethanolproben. Die lineare Regressionsgerade (grün) aller

Meßpunkte stellt dabei eine gute Näherung des Signalverlaufs dar. Eine Verdopplung der Ausgangskonzentration bedeutet in dem angegebenen Konzentrationsbereich auch eine Verdopplung der Signalintensität

Aufgrund des höheren Absorptionssignals von Oktan wurden niedrigere Konzentrationen bis ca. 25 ppm für die Untersuchung der Linearität gewählt. Die angereicherten Probenmengen lagen ebenfalls bei 350 ml, der Volumenstrom bei ca. 1200 ml/min und die Desorptionstemperatur vom Absorbermaterial bei 230 °C.

Auch bei Oktan spiegelt sich in den in Abb. 5.6 dargestellten Signalintensitäten ein annähernd linearer Verlauf zur Ausgangskonzentration der Probe wieder. Die Verdopplung der Ausgangskonzentration führt im Vergleich zu Ethanol zu einer stärkeren Erhöhung des Signals. Der Faktor der Erhöhung liegt knapp über 2.

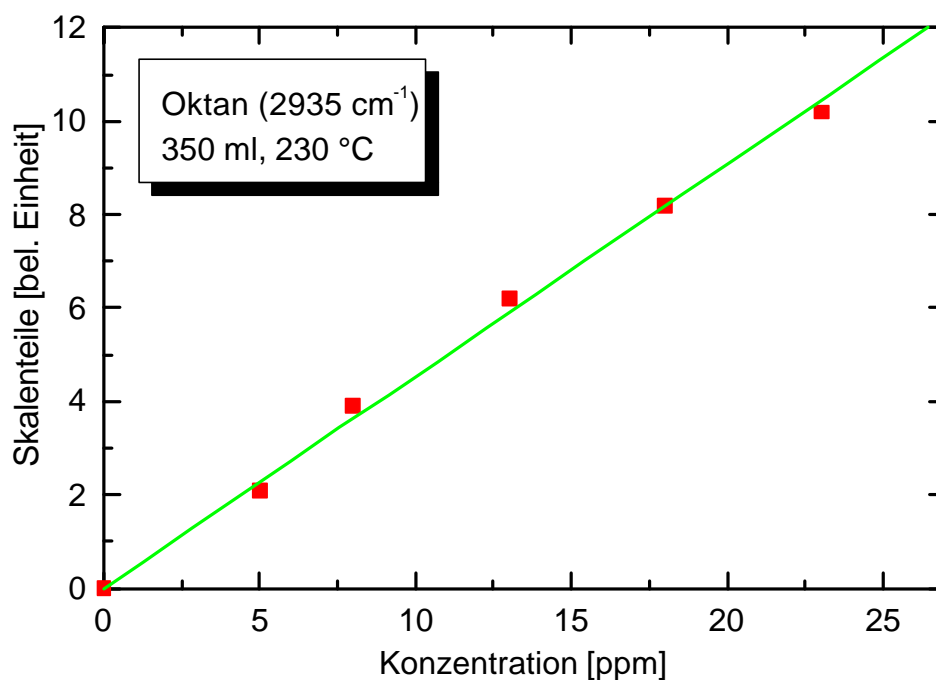


Abb. 5.6: Oktansignal nach Anreicherung von 350 ml bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen

Wie bereits oben angesprochen ist für die Charakterisierung des Vorkonzentrators weiterhin von Interesse, wie sich der Zusammenhang zwischen dem angereicherten Volumen einer Probe und dem gemessenen Signal darstellt. Verhalten sich die

Verstärkungsfaktoren bei der Anreicherung mit dem Probenvolumen linear, so ist die Aussagekraft des Signals weitestgehend unabhängig vom Anreicherungs-volumen.

Bei dieser Betrachtung muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Menge, die maximal auf dem Absorbentmaterial absorbiert werden kann, stoffabhängig und durch die vorgegebene Anzahl möglicher Absorptionsplätze, beschränkt und damit auch konzentrationsabhängig ist, siehe dazu Sättigungsvolumen Kapitel 3.2.

Je näher man sich bei der Anreicherung am Sättigungsvolumen befindet, desto unwahrscheinlicher ist ein linearer Zusammenhang zwischen angereichertem Probenvolumen und gemessenem Signal. Die Verstärkung der Stoffkonzentrationen in der Probe läuft an dieser Stelle gegen einen Grenzwert und erhöht sich nicht bei weiterer Aufkonzentration des Stoffs.

Am Beispiel von Toluolmessungen mit steigendem Anreicherungs-volumen soll der Zusammenhang zum gemessenen Signal näher betrachtet werden. Es wurden dazu Toluolproben mit einer Konzentration von 42 ppm von 100 ml bis 3000 ml angereichert. Der Volumenstrom der Anreicherung lag dabei bei 650 ml/min und die Desorptionstemperatur bei 230 °C.

Der in Abb.5.7 dargestellte Zusammenhang zwischen Volumen und Signal zeigt in einem Bereich von 0 bis 1000 ml gute Linearität. Das Signal der Anreicherung bei 1000 ml entspricht einer Konzentration von ca. 2400 ppm Toluol.

Erst bei größeren Anreicherungs-volumen (> 1000 ml) weichen die Signalwerte von der linearen Kennlinie (grün) ab und laufen gegen einen Grenzwert. Die Konzentration, die bei vollständiger Sättigung des Absorbentmaterials erreicht ist, liegt bei ca. 5500 ppm Toluol.

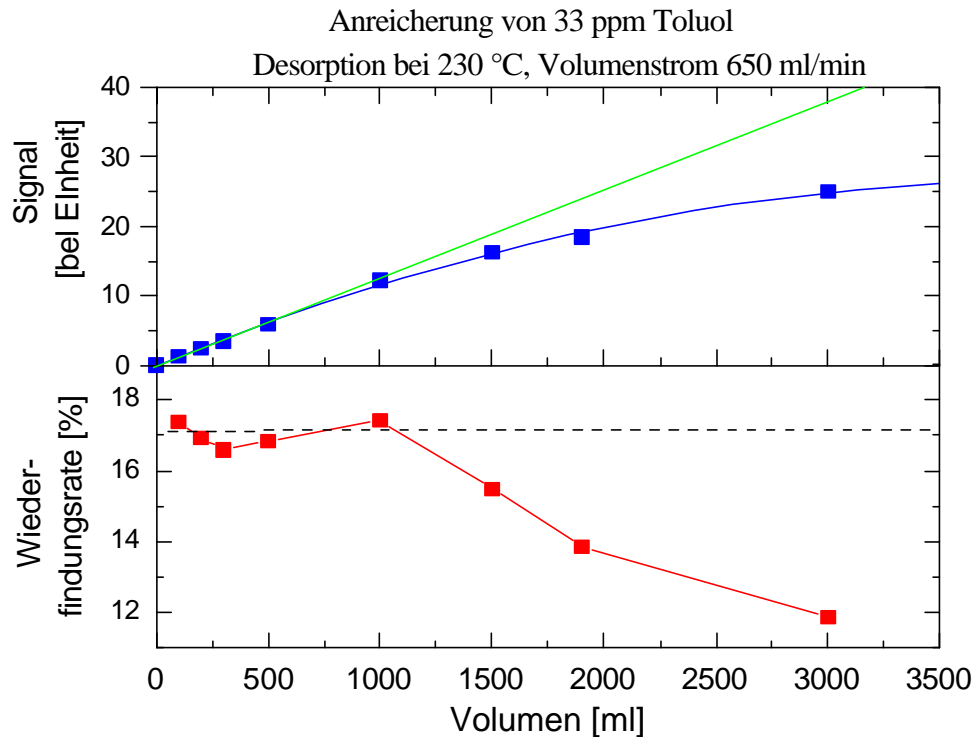


Abb. 5.7: *Abhängigkeit des Absorptionssignals und der Wiederfindungsrate vom angereicherten Volumen einer Toluolprobe (42 ppm)*

Noch deutlicher wird das Sättigungsverhalten des Absorbiermaterials bei der Betrachtung der Wiederfindungsrate. Diese liegt bis zu einem Anreicherungs volumen von 1000 ml bei etwa 17 %, fällt dann mit zunehmendem Volumen immer weiter ab.

Reproduzierbarkeit von Gasprobenanalysen

Bei der Beurteilung von Gasproben spielt der Fehler der Probenanalyse eine wesentliche Rolle. Werden mit dem Gesamtsystem reproduzierbare Ergebnisse erzielt, kann der Fehler der Probenanalyse gemessen und berücksichtigt werden. Im Fehler der Probenanalyse spiegelt sich der gerätespezifische Fehler und der Fehler durch die Handhabung der Gesamtapparatur wieder. Dazu zählen unter anderem die Meßgenauigkeit des Spektrometers, der zeitliche Fehler bei der Anreicherungsdauer, der Heizdauer und des gesamten Meßablaufs sowie der mögliche Temperaturunterschied des Absorbierers bei der Anreicherungsphase.

Um ein Gefühl für die Größenordnung des Fehlers der Probenanalyse zu bekommen, wurden Gasproben mehrmals unter gleichen Bedingungen untersucht. Um den präparativen Fehler bei der Probenherstellung weitestgehend auszuschließen, wurden nach Kap. 4.2.4 hergestellte Gasproben mehrmals untersucht.

Für die Untersuchungen wurden 350 ml der Ethanol- und Oktanproben bei einem Volumenstrom von 1200 ml/min angereichert. Bei den Toluolproben wurden 100 ml bei einem Volumenstrom von 440 ml/min angereichert. Alle Proben wurden bei einer Temperatur von 230 °C desorbiert und anschließend an das Spektrometer definiert übergeben.

Die Werte der Einzelmessungen und die maximale Abweichung vom Mittelwert aller Einzelmessungen sind für Ethanol, Toluol und Oktan in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Aufkonzentration von 350 ml Ethanol	Signal [bel. Einheit]	Verstärkung [bel. Einheit]
Direkte Messung	0,075	
Mittelwert	0,98 ± 0,09	13,1 ± 1,2
1. Messung	0,89	11,9
2. Messung	1,03	13,7
3. Messung	0,96	12,8
4. Messung	1,05	14,0
Maximale Abweichung = 9,2%		

Tab. 5.3: Vergleich einzelner Ethanolmessungen

Aufkonzentration von 100 ml Toluol	Signal [bel. Einheit]	Verstärkung [bel. Einheit]
Direkte Messung	0,28	
Mittelwert	1,42 ± 0,03	5,1 ± 0,1
1. Messung	1,43	5,1
2. Messung	1,39	5,0
3. Messung	1,40	5,0
4. Messung	1,45	5,2
Maximale Abweichung = 2,1 %		

Tab. 5.4: Vergleich einzelner Toluolmessungen

Aufkonzentration von 350 ml Oktan	Signal [bel. Einheit]	Verstärkung [bel. Einheit]
Direkte Messung	0,44	
Mittelwert	7,90±0,34	18,0±0,77
1. Messung	8,02	18,2
2. Messung	7,95	18,1
3. Messung	8,03	18,3
4. Messung	7,61	17,3
Maximale Abweichung = 4,3 %		

Tab. 5.5: Vergleich einzelner Oktanmessungen

Mit den vorgestellten Untersuchungen kann der Fehler der Probenanalyse abgeschätzt werden. Die Werte der Untersuchungen liegen in einem Bereich zwischen 2,1 % und 9,2 %, sodaß bei Einhaltung der Meßvorschriften von einem Fehler in dieser Größenordnung (<10 %) ausgegangen werden kann.

5.1.2 Stoffgemischanalyse

Die Überlagerung von Absorptionsbanden im Spektrum des FTIR-Spektrometers bei Stoffgemischen kann die Identifizierung und Konzentrationsbestimmung sehr schwierig bzw. unmöglich machen. In diesem Kapitel wird geprüft, ob in einem solchen Fall eine Erhöhung der Selektivität durch Anreicherung des Stoffgemischs und anschließender Desorption bei unterschiedlichen Temperaturen erreicht werden kann.

Desorptionstemperaturen

Mit den nachfolgenden Untersuchungen soll gezeigt werden, welche Abhängigkeit die Desorption einzelner Stoffe von der Temperatur bei der entwickelten Apparatur mit Tenax TA hat. Aus umfangreichen Untersuchungen von Tenax [Bro79] sind die einzelnen Desorptionstemperaturen unterschiedlicher Stoffe bekannt. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf homogen temperiertes Tenax GC.

Ein Vergleich zwischen Tenax GC und Tenax TA sollte möglich sein, da sich beide Materialien nicht wesentlich in den Adsorptionseigenschaften für Gase unterscheiden [Mei88].

Da die Genauigkeit der Desorptionsheizung und das Temperaturprofil der Absorberröhrchen zugunsten eines schnellen Meßvorganges optimiert wurden, sind die einstellbaren Desorptionstemperaturen der Anreicherung nur sehr grob zu betrachten.

Die Anreicherung von Pentan und anschließende Desorption bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt die Temperaturabhängigkeit des gemessenen Signals. Für die Messungen wurden jeweils 300 ml Pentan mit einem Volumenstrom von 1200ml/min aufkonzentriert. Die Konzentration der Proben lag bei ca. 11 ppm.

Die in Abb. 5.8 dargestellten Absorptionsbanden von Pentan zeigen den deutlichen Anstieg der Signalintensität mit der Desorptionstemperatur. Während bei einer Temperatur von ca. 60 °C noch fast kein Signal zu sehen ist, ist das Signal bei 100 °C deutlich zu erkennen. Bei einer Temperatur von ca. 145 °C ist der überwiegende Teil der aufkonzentrierten Probe bereits desorbiert worden. Die angegebene Desorptionstemperatur nach [Bro79] liegt für Pentan auf Tenax GC bei 70 °C.

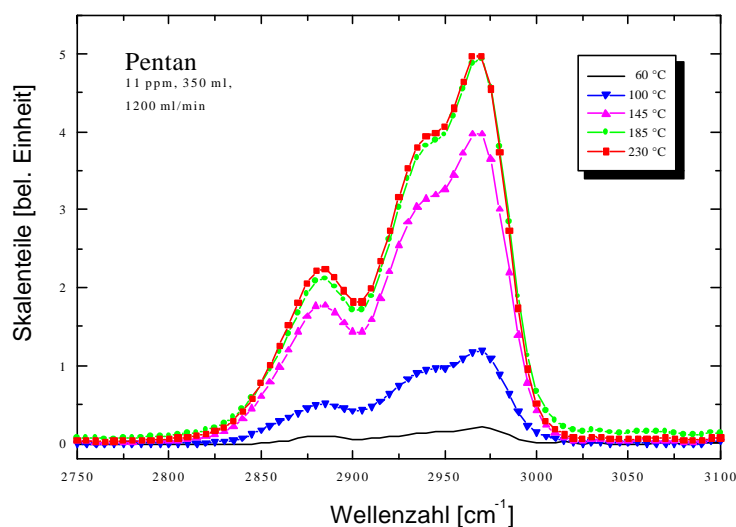


Abb. 5.8: *Abhängigkeit des Pentansignals von der Desorptionstemperatur*

Weitere Untersuchungen von anderen Gasen, wie Butanol, Chloroform, Methyl-, Ethyl-, Butylacetat, Isopropanol, Limonen, Oktan und Pinen, zeigen ebenfalls die Abhängigkeit des Meßsignals von der Desorptionstemperatur. Vergleicht man die auf

T = 200 °C normierten Signalwerte, so ergibt sich ein guter Zusammenhang zwischen dem Signalverlauf und der angegebenen Desorptionstemperatur.

An den Beispielen von Pentan (70 °C), Isopropanol (70 °C) und Methylacetat (80 °C) -Werte in der Klammer entsprechen den angegebenen Desorptionstemperaturen für Tenax GC- und dem bei deutlich höherer Temperatur desorbierenden Oktan (120 °C) und Butylacetat (130 °C) werden in Abb. 5.8 die Signalverläufe näher verdeutlicht.

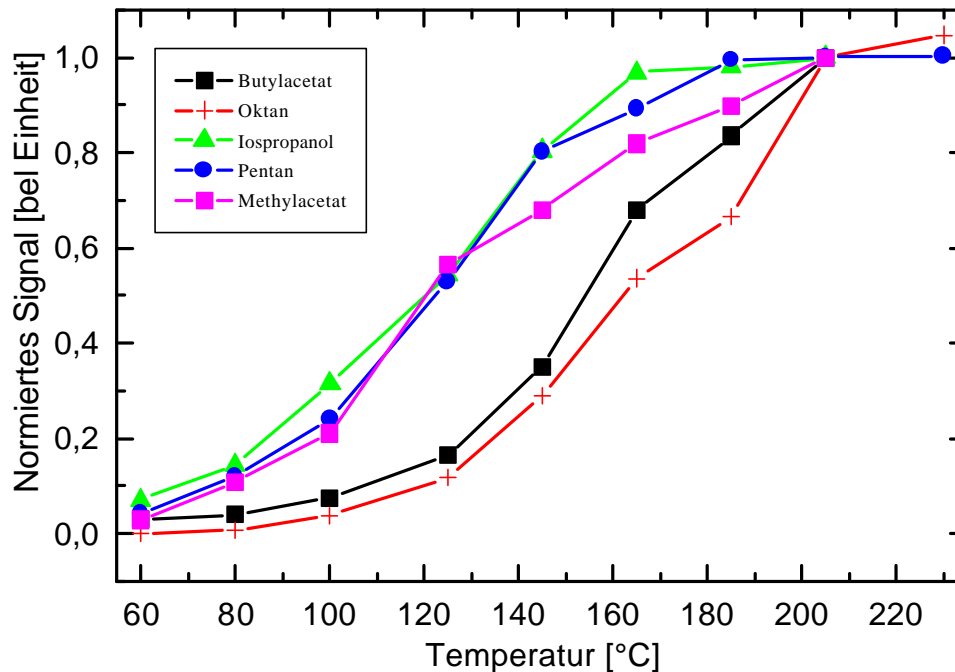


Abb. 5.9: Vergleich der normierten Signale einzelner angereicherter Gase in Abhängigkeit der Desorptionstemperatur

Während der Anstieg des Signals von Pentan, Isopropanol und Methylacetat sehr früh und in großen Bereichen auch sehr ähnlich erfolgt, setzt der Signalanstieg bei Oktan und Butylacetat erst bei wesentlich höheren Temperaturen ein. Die Angaben der Desorptionstemperatur korrelieren sehr gut mit dem tatsächlichen Verlauf der normierten Signale.

Im allgemeinen läßt sich ein Zusammenhang zwischen den Signalen der Messungen mit Vorkonzentrator und den unterschiedlichen Desorptionstemperaturen der Gase feststellen.

Trennung von Stoffgemischen

Die Abhängigkeit des Signals vorher angereicherter Gase von der Desorptionstemperatur ermöglicht die Betrachtung von Spektren angereicherter Gasgemische nach deren Verhalten gegenüber der Desorptionstemperatur. Gerade bei Gasgemischen mit überlagerten Absorptionsbanden durch energetisch ähnliche Schwingungen kann diese Betrachtung eine Erhöhung der Selektivität bedeuten. Stoffe, die einer Stoffgruppe, z.B. den reinen Kohlenwasserstoffen angehören und aufgrund der Spektrometerauflösung schwer voneinander unterscheidbare Absorptionslinien besitzen, haben sehr häufig unterschiedliche Desorptionstemperaturen.

Die Annahme der Selektivitätserhöhung soll an einem Gasgemisch aus Ethanol/Oktan überprüft werden. Dazu wurde ein Gasgemisch aus 5 ppm Oktan und 35 ppm Ethanol hergestellt. Das in Abb. 5.10 dargestellte Spektrum der direkten Messung mit dem FTIR zeigt neben den Signalen von H₂O und CO₂ die überlagerten Absorptionsbereiche der CH₂ und CH₃-Schwingungen von Oktan und Ethanol sowie die C-O Schwingung des Ethanols.

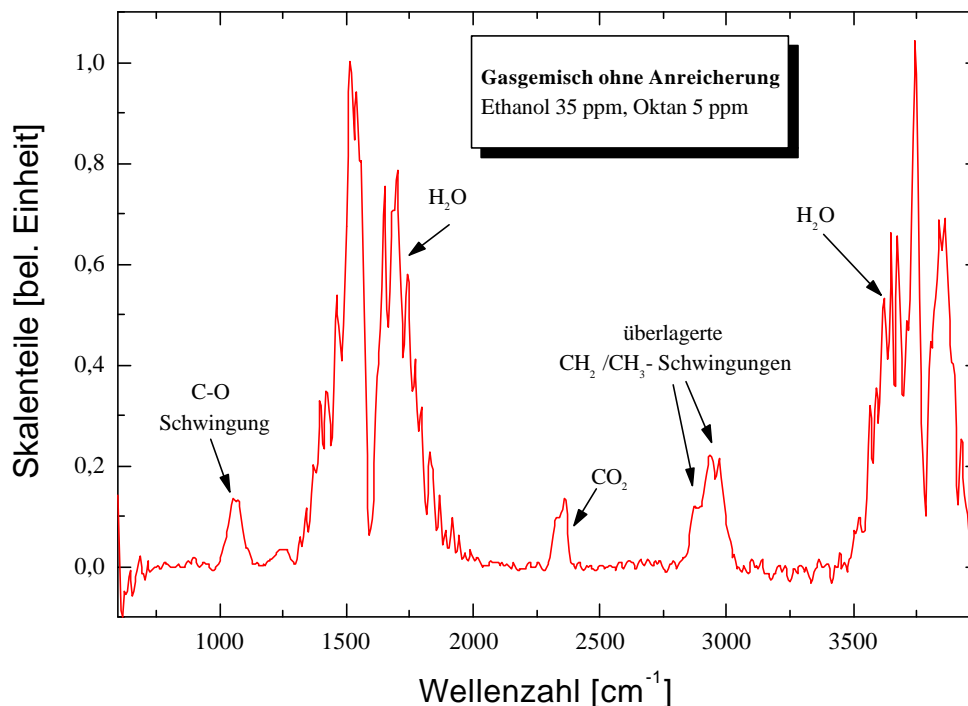


Abb. 5.10: *Spektrum eines Gasgemischs aus Ethanol und Oktan ohne vorherige Anreicherung*

Durch die Überlagerung im Bereich um 3000 cm^{-1} wäre im Falle einer Probe mit unbekanntem Inhaltsstoffen die Analyse schwieriger. Die Identifizierung der Einzelstoffe aus dem direkt gemessenen FTIR-Spektrum ist schon bei diesem einfachen Gasgemisch mit relativ hohem Aufwand verbunden.

Die Desorptionstemperaturen von Ethanol und Oktan auf Tenax unterscheiden sich um ca. 70 °C . Während Ethanol bereits ab ca. 50 °C desorbiert, setzt bei Oktan die Desorption erst ab ca. 120 °C ein [Bro79].

Vergleicht man die Spektren der angereicherten Probe bei unterschiedlichen Desorptionstemperaturen miteinander, so erhält man an den typischen Schwingungsbanden die in Abb. 5.11 dargestellten Intensitäten.

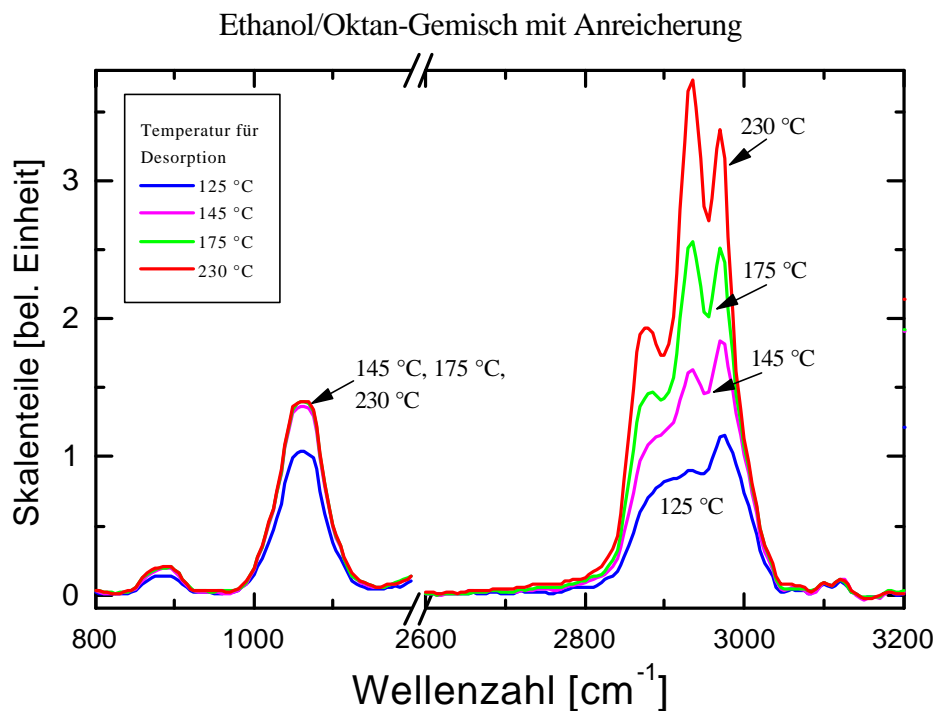


Abb. 5.11: Signal eines angereicherten Ethanol/Oktan-Gemischs bei unterschiedlichen Desorptionstemperaturen

Während im Bereich der C-O-Schwingung von Ethanol das Signalmaximum bei einer Desorptionstemperatur von ca. 125 °C fast vollständig erreicht ist, steigt das Signal der überlagerten Schwingungen von Ethanol und Oktan mit zunehmender

Desorptionstemperatur weiter deutlich an. Dies deutet in guter Übereinstimmung mit den angegebenen Werten auf die spätere Desorption von Oktan hin.

Die Anreicherung des Gasgemisches und die Desorption in 2 Schritten bei Temperaturen von 125 °C und 230 °C führt zu der Auftrennung der angereicherten Gase nach den Desorptionstemperaturen. Nach Einstellung der ersten Desorptionstemperatur werden die bei dieser Temperatur desorbierten Gase an das FTIR-Spektrometer übergeben und untersucht. Anschließend wird direkt auf die Temperatur des 2. Schrittes aufgeheizt. Die in diesem Schritt desorbierten Gase werden dann ebenfalls an das Spektrometer übergeben und analysiert.

Vergleicht man die erhaltenen Spektren mit den Referenzspektren der unter gleichen Bedingungen (350 ml, 1200 ml/min) angereicherten reinen Einzelgase Ethanol und Oktan in den entsprechenden Konzentration des Gasgemisches, so stellt man eine gute Übereinstimmung der Signalformen und der Signalhöhen fest.

In Abb. 5.12 sind dazu die Absorptionsbanden von angereichertem reinen Ethanol mit einer Konzentration von 35 ppm und die erhaltenen Absorptionsbanden des Ethanol/Oktan-Gemisches nach dem ersten Desorptionsschritt bei 125 °C dargestellt.

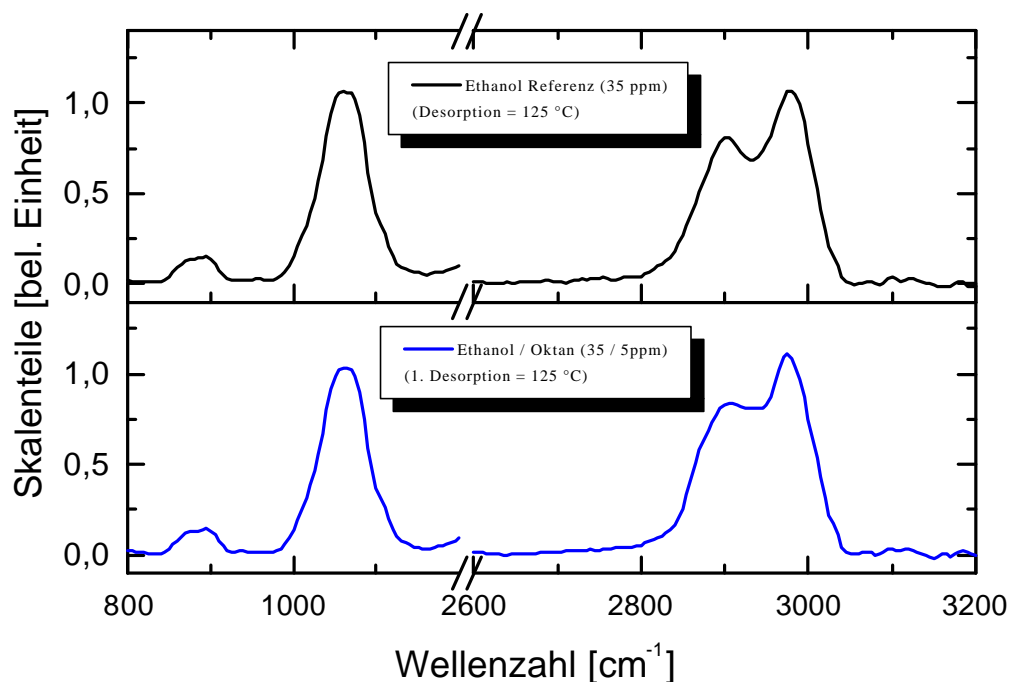


Abb. 5.12: Signalvergleich einer angereicherten Ethanol- und einer Ethanol/Oktan-Probe nach Desorption bei 125 °C

Sowohl die Referenzprobe als auch die Gemischprobe erreichen in den betrachteten Bereichen eine Signalhöhe um 1 SKT. Auch die Positionen der Absorptionslinien sind identisch, lediglich das Signaltal bei 2935 cm^{-1} ist im Spektrum der Gemischprobe nicht so ausgeprägt. Dies deutet auf die Anwesenheit einer geringen Restmenge von Oktan hin.

In Abb. 5.13 sind die Absorptionsbanden von angereichertem, reinem Oktan mit einer Konzentration von 5 ppm und die gemessenen Absorptionssignale des Ethanol/Oktan-Gemisches nach dem zweiten Desorptionsschritt bei 230 °C dargestellt.

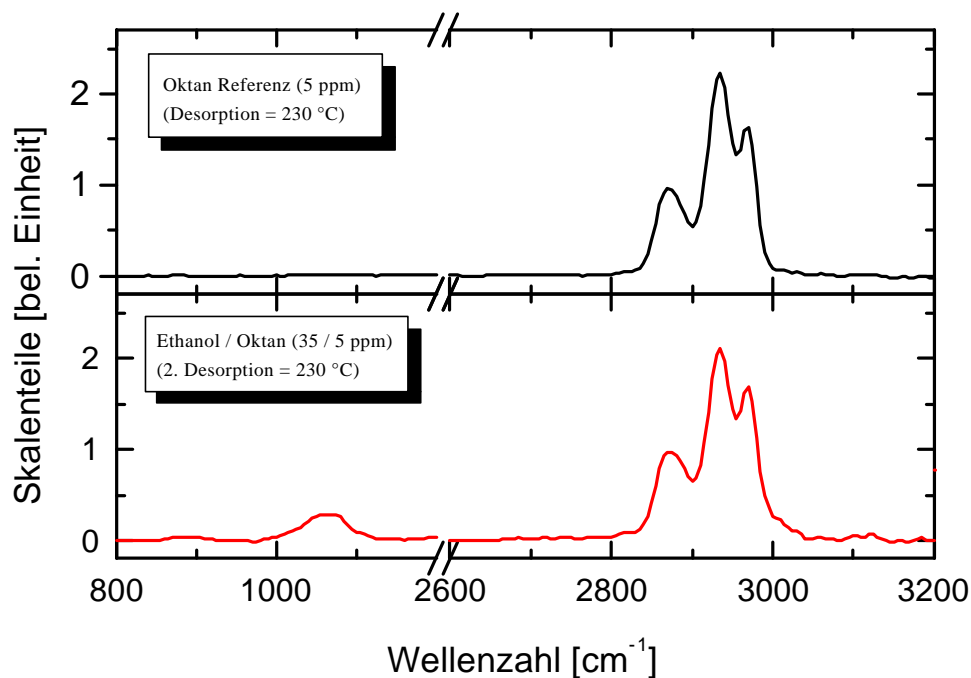


Abb. 5.13: Signalvergleich einer angereicherten Oktan- und einer Ethanol/Oktan-Probe nach Abtrennung der desorbierten Gase bei 125 °C und anschließender Desorption bei 230 °C

Auch hier erreichen die Signale der beiden Proben ähnlich hohe Werte. Geringe Mengen von Ethanol sind in der angereicherten Gemischprobe trotz vorheriger Abtrennung bei 125 °C noch nachzuweisen. Die Signale der Ethanol C-O-Schwingung fallen im Vergleich zur Messung ohne vorherige Abtrennung bei 125 °C , hier lag das Signal bei 1,4 SKT, mit einer Höhe von ca. 0,2 SKT, deutlich geringer aus.

5.1.3 Untersuchung von Gasen aus Schußwaffen zur Schußzeitbestimmung

Hintergrund: Die Bestimmung der Schußzeit bei Schußwaffen (siehe Abb. 5.14) ist ein wichtiges Beweismittel für die Kriminologie. Genaue und schnelle Aussagen über die Schußzeit können die Untersuchungen bei Delikten mit Schußwaffen schnell voran bringen und helfen weitere Beweise zu sichern. Mobile Meßsysteme zur Bestimmung der Schußzeit könnten entsprechende Aussagen über die Schußzeit bereits vor Ort den Kriminologen liefern. Für die erfolgreiche Entwicklung solcher Meßsysteme ist die genaue Untersuchung von Gasen aus Schußwaffen nach einem Schuß notwendig. Deshalb wurden Untersuchungen in Zusammenarbeit mit dem BKA-Wiesbaden durchgeführt.



Abb. 5.14: Zur Herstellung der Gasproben vom BKA-Wiesbaden kam die dargestellte Schußwaffe zum Einsatz [BKA98]

Bei der Untersuchung müssen Gase durch das zeitlich bedingte Abklingen nach dem Schuß in geringen Konzentrationen detektiert und identifiziert werden.

Untersuchung von Gasen aus Gewehr- und Pistolenläufen nach Schußabgabe

Mit Hilfe der entwickelten Anreicherung soll die Nachweisempfindlichkeit des FTIR-Spektrometers bei Untersuchungen von Gasproben aus Schußwaffen verbessert werden. Vorherige Untersuchungen mit direkten FTIR-Messungen ohne Anreicherung

-dabei wurden Gase der Läufe über einen kurzen Teflonschlauch direkt in das Spektrometer gesaugt- führten zu keinem Ergebnis. Es konnten keine Stoffe oberhalb der Nachweisgrenze des Spektrometers nachgewiesen werden. Die geringen Gaskonzentrationen der Schußgase, aber auch die Verdünnung der Probenluft durch den hohen Spektrometerluftfluß können dafür Ursache sein.

Bei den Untersuchungen mit Anreicherung wurden über mehrere Minuten die Schußgase aus den Läufen mit dem Vorkonzentrator bei einem Volumenstrom von 1000 ml/min kontinuierlich abgesaugt und dabei auf dem Absorbermaterial angereichert. Später wurden die angereicherten Gase bei einer Temperatur von ca. 230 °C vom Absorbermaterial desorbiert, an das Spektrometer übergeben und analysiert.

Bei den Untersuchungen der FTIR-Messungen mit Anreicherung waren sowohl an den Gewehrläufen als auch an den Pistolenläufen Signale zu erkennen.

In Abb. 5.15 ist eine Gewehrlaufmessung mit Anreicherung dargestellt. Untersucht wurde hierbei der Lauf eines Gewehrs Typ „Pump-Gun“ ca. ½ Std. nach Schußabgabe. Deutlich zu erkennen sind neben den typischen H₂O und CO₂-Anteilen der Luft auch verschiedene Schußrückstände in der untersuchten Probenluft.

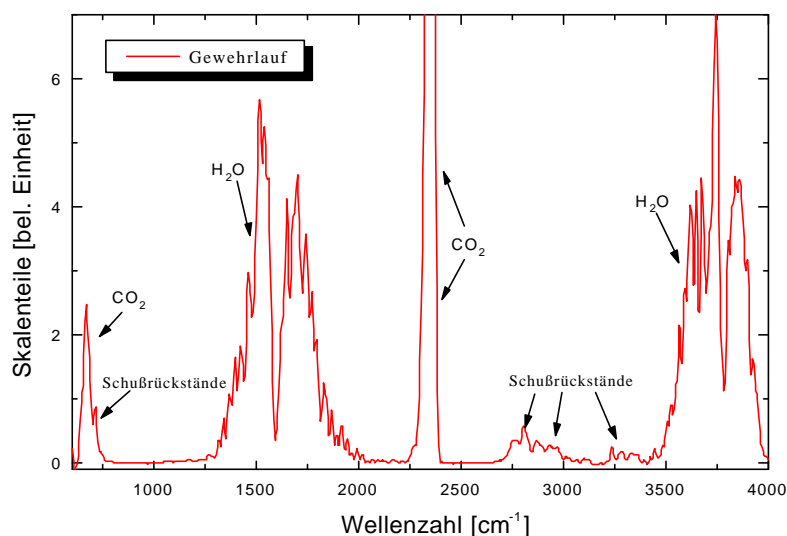


Abb. 5.15: Spektrum einer Gewehrlaufmessung mit Anreicherung ca. 1/2 Std. nach Schußabgabe (Hintergrundgase H₂O und CO₂)

Nach Abzug der H_2O - und CO_2 -Banden ergeben sich Signale in den Wellenzahlbereichen 730 cm^{-1} , $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ und $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, siehe Abb. 5.16.

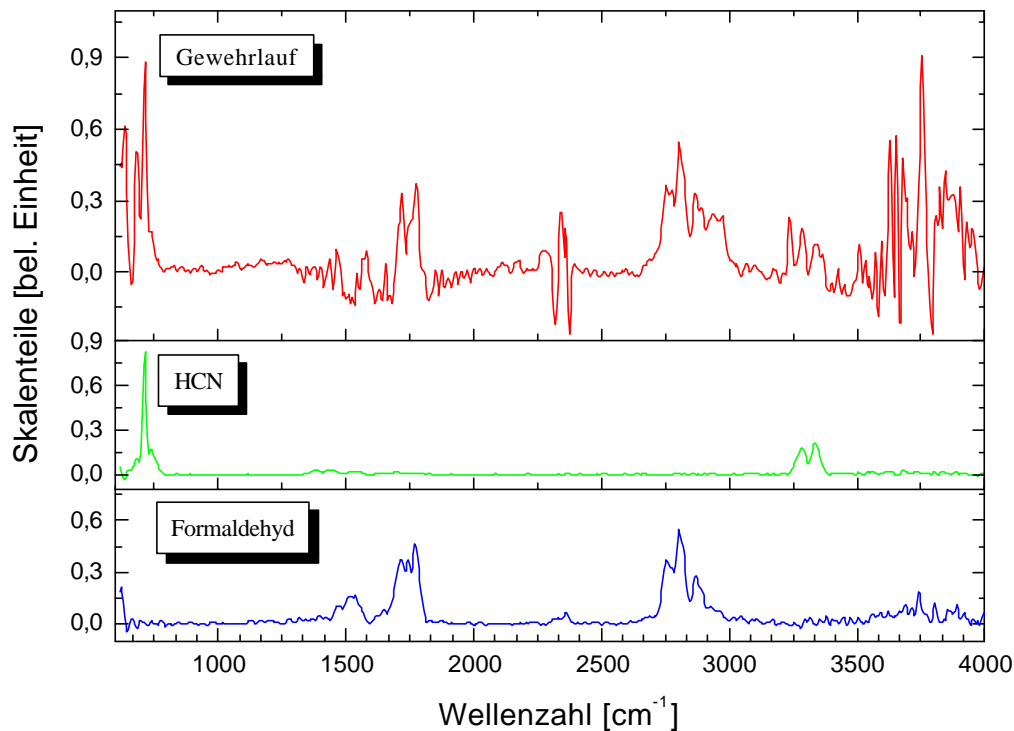


Abb. 5.16: Absorptionsbanden einer Gewehrlaufmessung mit Anreicherung (nach Abzug von H_2O und CO_2) und Vergleichsspektren von HCN und Formaldehyd

Der Bereich um $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ weist auf Verbindungen mit $\text{C}=\text{O}$ hin, wie z.B. Formaldehyd, welches sich auch in den Bereichen $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ widerspiegelt. Die Signale im Bereich $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ weisen auf die Anwesenheit von Cyanidverbindungen hin, z.B. HCN , das auch die Absorption im Fingerprintbereich bei 730 cm^{-1} erklären könnte.

Untersuchung auf Entstehung von Gasen bei Pistolenschüssen

In weiteren Untersuchungen wurden Gasproben von Pistolenschüssen mit dem FTIR-Spektrometer auf ihre Gaszusammensetzung untersucht. Als Gasproben wurden dazu die beim Schuß entstehenden Gase und Schmauchpartikel, siehe Abb. 5.17, in speziellen Kunststoffbeuteln aufgefangen. Die aufgefangenen Gase konnten dann untersucht werden.

Bei diesen Untersuchungen wurden unterschiedliche Varianten zur Gasmessung gewählt:

- Untersuchung direkt mit FTIR-Spektrometer.
- Untersuchung mit Anreicherung vor dem FTIR-Spektrometer
- Untersuchung mit Stofftrennung durch unterschiedliche Desorptionstemperaturen.

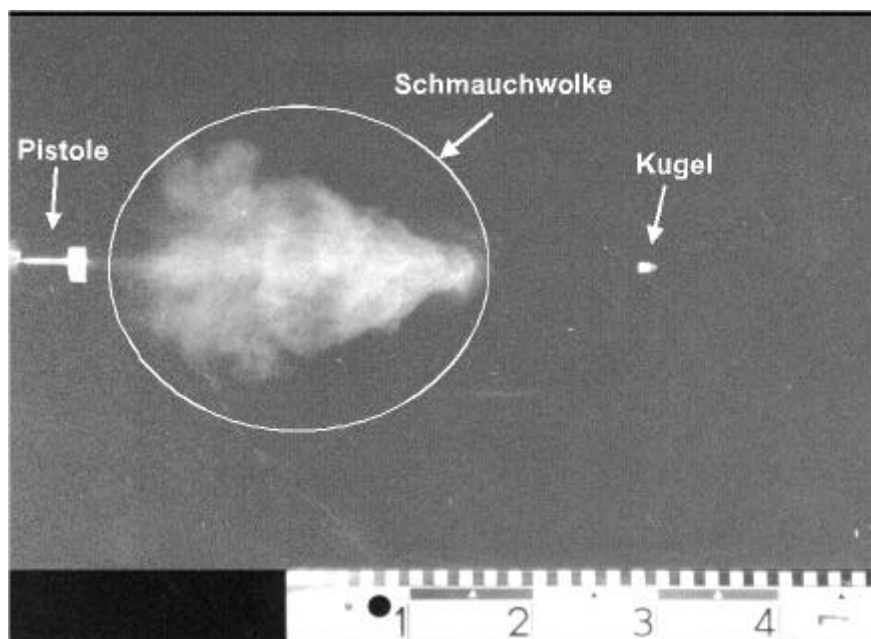


Abb. 5.17: Hochgeschwindigkeitsaufnahme eines Pistolenschusses mit Kugel und Schmauchwolke

Untersuchung direkt mit FTIR-Spektrometer.

Die Untersuchung der Probenluft ohne vorherige Anreicherung ergab neben den Anteilen von CO_2 und H_2O einen deutlichen CO -Anteil in einer Konzentration von ca. 1400 ppm, siehe Abb. 5.18.

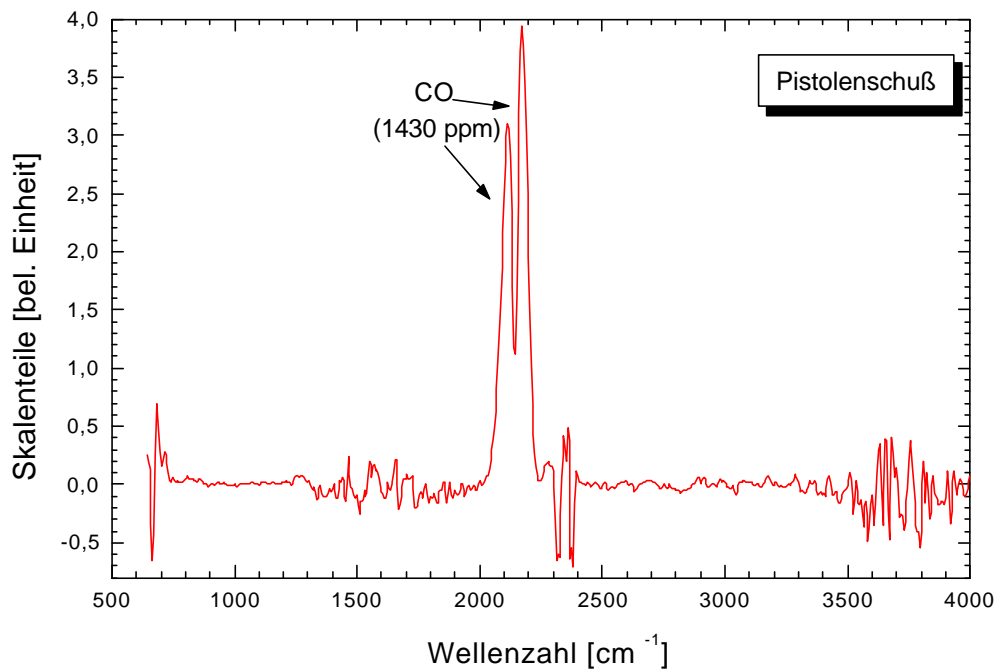


Abb. 5.18: *Spektrum einer direkten FTIR-Messung von Luftproben aus Pistolenschüssen (Spektrum ohne CO_2 und H_2O)*

Andere Spurengase waren im direkten Meßmodus oberhalb der Nachweisgrenze nicht meßbar.

Untersuchung mit Anreicherung vor FTIR-Spektrometer

Die direkten Messungen mit dem FTIR-Spektrometer führten lediglich zur Detektion von CO als Entstehungsgas bei den Pistolenschüssen. Deshalb wurde auch hier die Anreicherung für eine Verstärkung der Spurengaskonzentrationen eingesetzt.

Die Gase im Probenbeutel wurden auf dem Absorbermaterial je nach Messung über einen Zeitraum von 6 bis 30 min, bei einem Volumenstrom von 166 ml/min (=> insgesamt ca. 1 bis 5l) angereichert. Die angereicherten Gase wurden danach mit einer

Temperatur von ca. 230 °C vom Absorbermaterial desorbiert und vollständig im FTIR-Spektrometer untersucht.

Neben dem bereits bei der direkten FTIR-Untersuchung nachgewiesenen CO sind in dem Gesamtspektrum neue Komponenten im Wellenlängenbereich um 700 cm⁻¹, 1500-2000 cm⁻¹ und 2850-3100 cm⁻¹ zu finden.

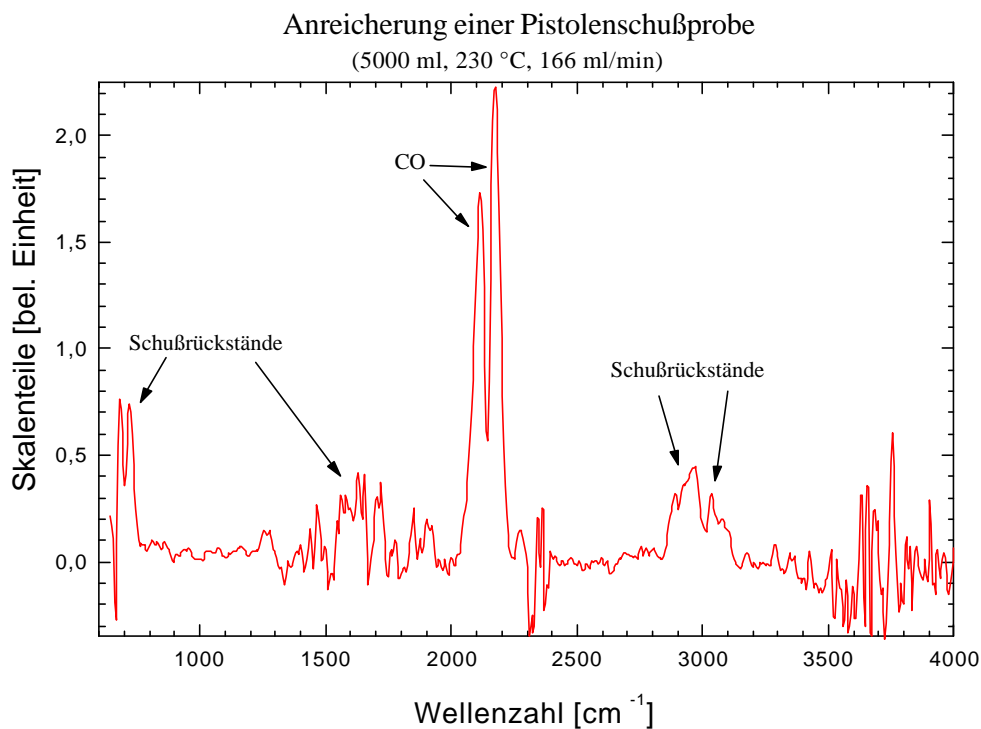


Abb. 5.19: *Spektrum einer angereicherten Gasprobe (5000 ml) aus Pistolenschüssen (Spektrum ohne CO₂ und H₂O)*

Um die möglichen Stoffe im Probengas näher einzugrenzen und eine Identifizierung der Stoffe zu ermöglichen, wurden Messungen mit einer stufenweisen Desorption der angereicherten Probenluft durchgeführt.

Untersuchung zur Stofftrennung durch unterschiedliche Desorptionstemperaturen

Bei den Messungen mit Anreicherung und einer stufenweisen Desorption wurde ebenfalls ein Probengasvolumen von 5000 ml bei einem Volumenstrom von 166 ml/min auf dem Absorbermaterial angereichert. Die Desorption der angereicherten Gase erfolgte bei diesen Messungen aber nicht wie vorher, vollständig in einer Stufe, sondern in 2 Stufen mit unterschiedlichen Temperaturen.

In der 1. Stufe wurde das Absorbermaterial auf eine Temperatur von 120 °C aufgeheizt und die bis zu dieser Temperatur desorbierten Gase im FTIR-Spektrometer analysiert. Die Abb. 5.20 zeigt das Spektrum dieser Messung. Zu erkennen sind neben dem bereits bei der einstufigen Messung detektierten CO auch ein hoher Anteil an NO₂ und NO.

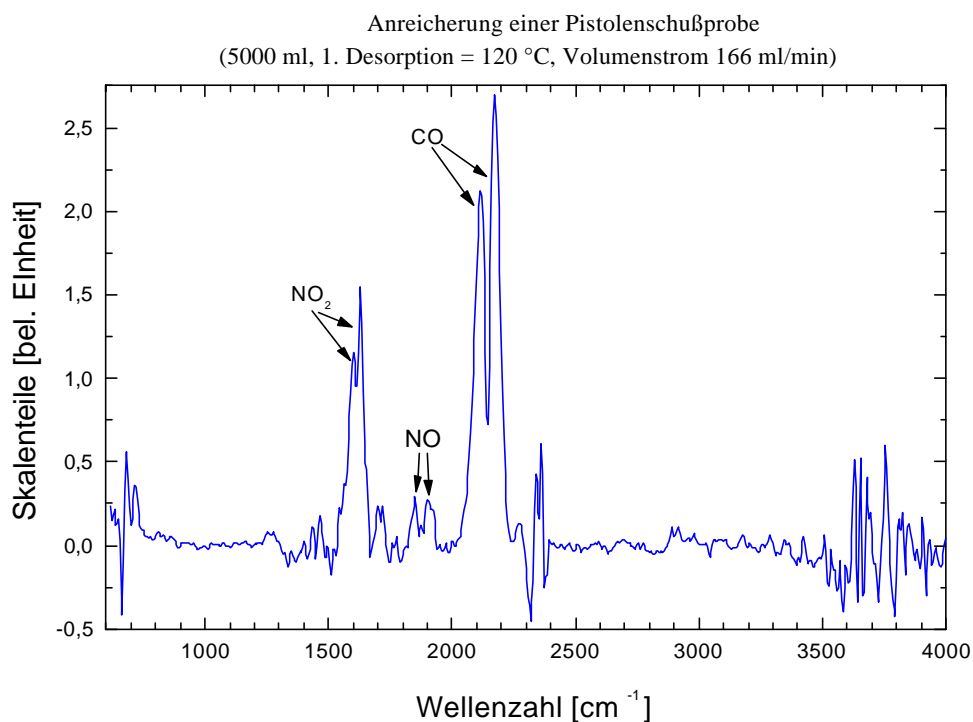


Abb. 5.20: IR-Spektrum einer angereicherten Gasprobe (5000 ml) aus Pistolenschüssen (Spektrum ohne CO₂ und H₂O) nach der 1. Desorptionsstufe bei 120 °C

In der 2. Stufe wurde das Absorbermaterial weiter bis zu einer Temperatur von 230 °C aufgeheizt und die desorbierten Gase analysiert. In Abb.5.21 (rot) ist das Spektrum der Messungen wiedergegeben.

Die vorher gefundenen Gase (CO , NO_2 , NO) sind bis auf kleine Anteile im Spektrum nicht mehr nachzuweisen. Dafür sind deutliche Anteile in den Wellenzahlbereichen um 700 cm^{-1} und um 3000 cm^{-1} auszumachen. Der Vergleich zu dem entsprechenden Spektrum von Toluol (Abb. 5.21 grün) zeigt, daß diese Substanz als ein weiterer Bestandteil der Schußproben nachweisbar ist.

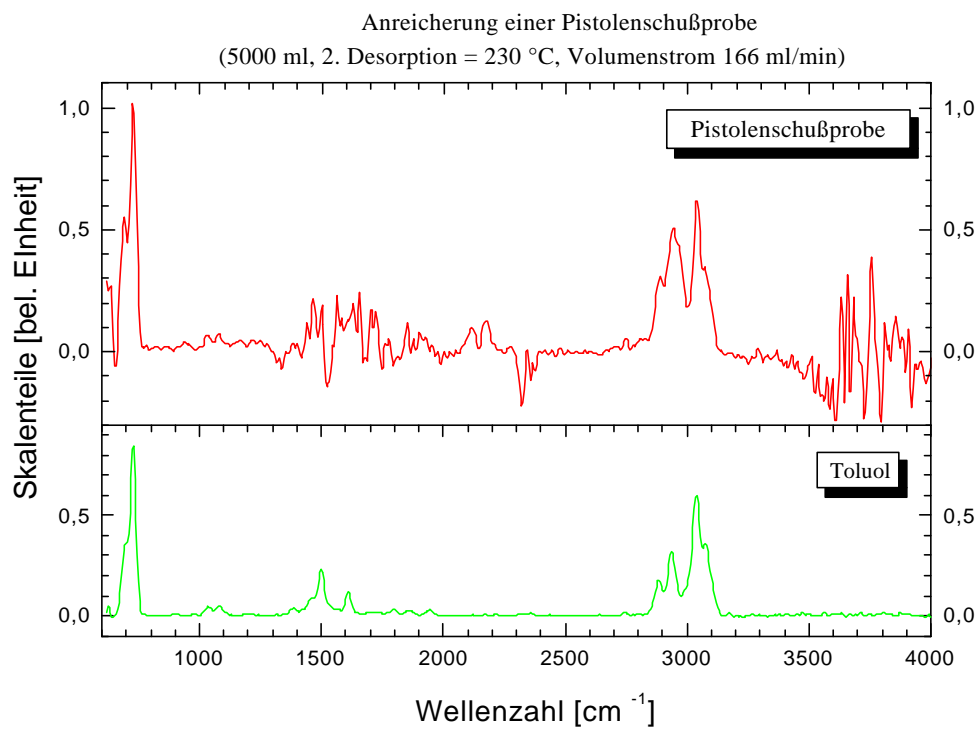


Abb. 5.21: *Spektrum einer angereicherten Gasprobe (5000 ml) aus Pistolenschüssen (Spektrum ohne CO_2 - und H_2O -Banden) nach der 2. Desorption bei 230°C und das Referenzspektrum von Toluol*

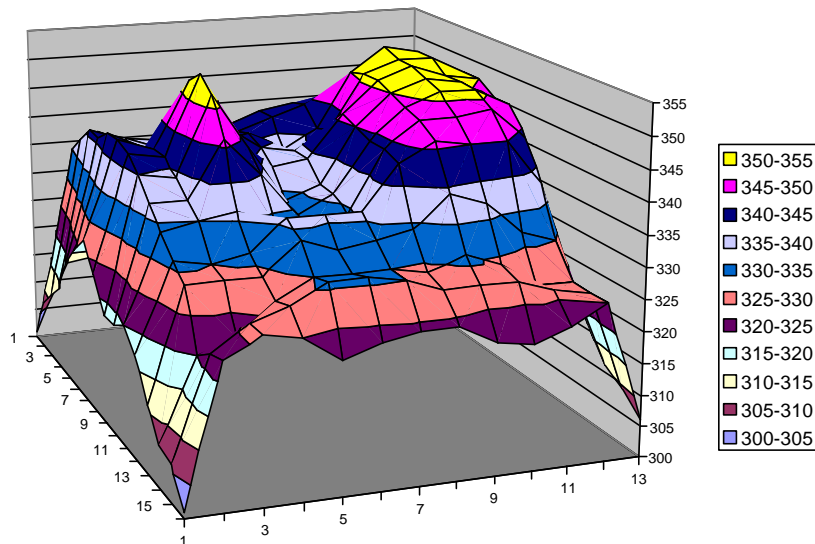
5.2 Charakterisierung des Sensorarrays

Die Messung von Umweltschadgasen, wie z.B. Ammoniak (NH_3), mit der Multigassensoreinheit erfordert die genaue Charakterisierung der eingesetzten Sensorarrays. Dazu wurden die einzelnen Sensorschichten auf ihre Empfindlichkeit bei unterschiedlichen Gasen, wie CO , H_2 , NH_3 und NO_2 und verschiedenen Temperaturen untersucht. Die definierten Angebote der Gase wurden mit der in Kap. 4.4 beschriebenen Gasmischanlage durchgeführt.

5.2.1 Untersuchung zur Temperaturverteilung auf der Sensoroberfläche

Für die Empfindlichkeitsbestimmung bei unterschiedlichen Temperaturen spielt die Temperaturverteilung auf der Sensoroberfläche eine wichtige Rolle. Aufgrund der relativ einfachen Strukturierung der beiden Sensorheizer und den geringen Maßen der Sensorsubstrate ($2 \times 2,5 \text{ mm}^2$) soll an dieser Stelle die Temperaturverteilung der Sensoroberfläche näher betrachtet werden. Für die Untersuchungen der Temperaturverteilung wurde die Oberfläche des Sensorsubstrats in ein Raster von 13×16 Meßpunkten, das bedeutet in einen Punktabstand von ca. 0,15 mm, aufgeteilt. Die Heizer und die Sensorschichten laufen entlang der 16 Meßpunkte, vergl. Kap. 4.3. Die Temperatur der jeweiligen Meßpunkte wurde mit Hilfe des in Kap. 4.5 beschriebenen Infrarot-Pyrometers bestimmt. Vor den Temperaturmessungen wurden die Heizerwiderstände für eine genaue Berechnung der Pt-Kennlinie bei Raumtemperatur festgelegt.

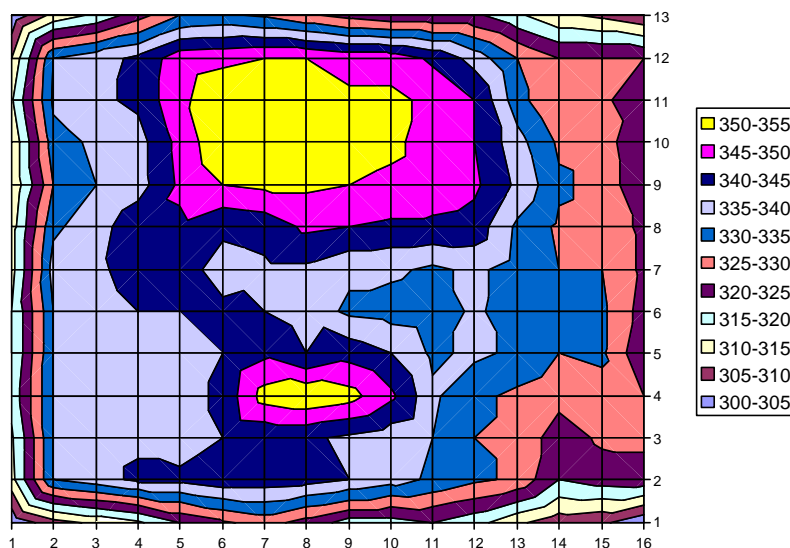
Werden die Heizer des Substrats bei einer vorgegebenen Temperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben, so ergibt sich das in Abb. 5.22 und 5.23 dargestellte Temperaturprofil der Sensoroberfläche. Deutlich zu erkennen sind dabei die heißesten Zonen über der Mitte der beiden Heizerstrukturen mit einer Temperatur um $350 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Temperaturabfall der Sensoroberfläche um $20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen den beiden Heizerstrukturen. In diesem Bereich der niedrigeren Temperatur befindet sich die Sensorschicht 2 des Multisensors. Die Schichten 1 und 3 liegen dagegen direkt über den Heizerstrukturen der Heizer 1 und 2.



Heizer je 350 °C, 2 x 2,5 Substrat

Abb. 5.22: Dreidimensional dargestellte Temperatureausbreitung der Oberfläche des Sensorarrays bei einer vorgegebenen Temperatur von 350 °C je Heizer

Neben den heißen Zonen werden außerdem die unterschiedlich ausgeprägten Plateaus der Temperatureausbreitung um die beiden Heizer deutlich. Während über Heizer 1 ein sehr breites Plateau der Temperatur von ca. 350 °C vorliegt, ist über Heizer 2 das Plateau sehr klein und in einem engen Bereich um das Heizerzentrum findet ein starker Temperaturabfall statt.



Heizer je 350 °C, 2 x 2,5 Substrat

Abb. 5.23: Temperatureausbreitung auf der Oberfläche des Sensorarrays bei einer vorgegebenen Temperatur von 350 °C je Heizer

Weiterhin fällt auf, daß es erst an den Substratkanten zu einem deutlichen Temperaturabfall kommt. Im Bereich der Bondstellen am Anschluß der Schichtelektroden (Meßpunkte 13-16) liegt die Temperatur im Vergleich zur restlichen Oberfläche um ca. 10 °C niedriger.

Messungen bei Temperaturen der beiden Heizer von 300 °C und 400 °C zeigten keine wesentlichen Unterschiede der Profilformen zu den dargestellten Temperaturprofilen.

Bei der Charakterisierung der Sensorschichten werden für die Empfindlichkeitsbestimmung einzelner Schichten auch unterschiedliche Heiztemperaturen zwischen den beiden Heizern eingestellt. Von besonderem Interesse ist dabei die Temperaturverteilung auf der Sensoroberfläche bei maximal erreichbarem Temperaturunterschied zwischen den Heizern. Die Verteilung der Temperatur auf der Sensoroberfläche ist für die Einstellung der Heizer 1 (405 °C) und Heizer 2 (345 °C) in Abb. 5.24 und 5.25 dargestellt. Die Temperaturdifferenz von 60 °C stellt dabei die mit der Heizungsregelung und den Heizerstrukturen maximal erreichbare Differenz dar.

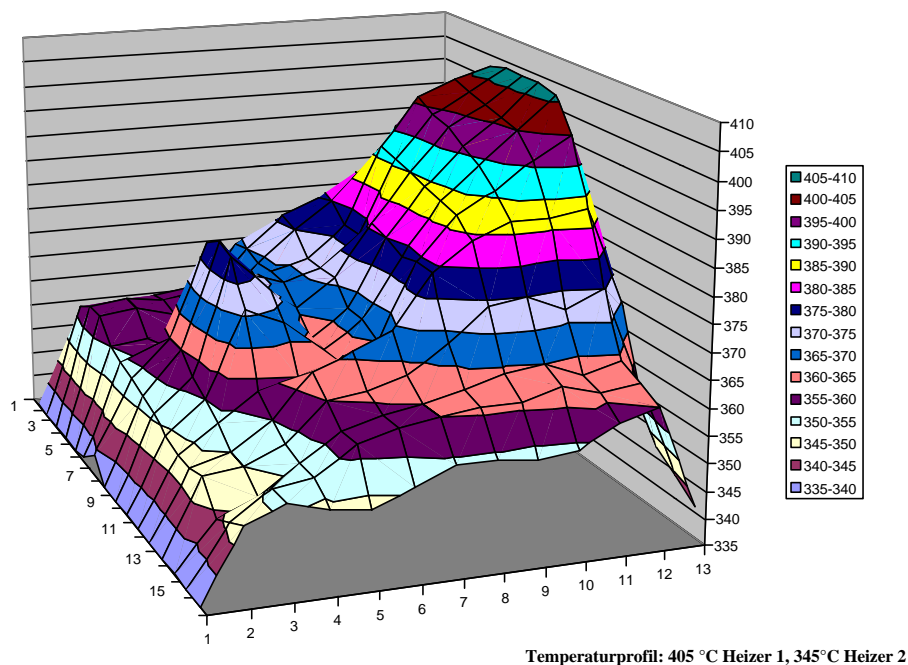
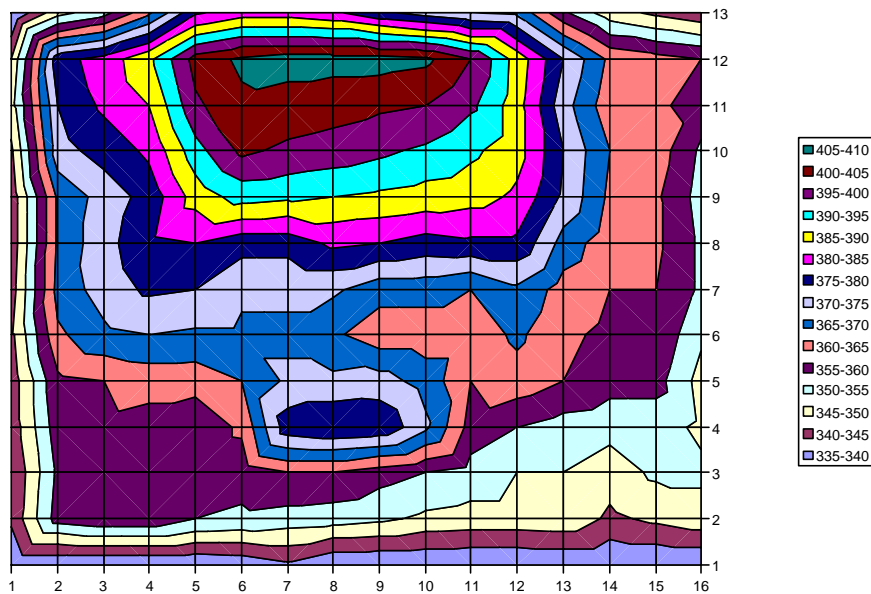


Abb. 5.24: Dreidimensional dargestellte Temperaturlausbreitung auf der Oberfläche des Sensorarrays mit vorgegebenen Temperaturen der Heizer von 405 °C und 345 °C (Differenzheizung)



Temperaturprofil: 405 °C Heizer 1, 345 °C Heizer 2

Abb. 5.25: *Temperaturausbreitung auf der Oberfläche des Sensorarrays mit vorgegebenen Temperaturen der Heizer von 405 °C und 345 °C (Differenzheizung)*

Aus den Darstellungen wird der tatsächliche Temperaturverlauf zwischen den Heizern deutlich. Auch hier bildet sich wieder jeweils im Heizerzentrum die heißeste Zone aus. Während Heizer 1 die vorgegebene Temperatur von 405 °C im Zentrum sehr gut erreicht, liegt die Temperatur im Zentrum über Heizer 2 mit ca. 375 °C deutlich über der vorgegebenen Temperatur von 345 °C. Auch weiter von diesem Zentrum entfernt bleibt die Temperatur über der vorgegebenen. Der punktförmige Temperaturabfall von den Heizerzentren aus ist auch bei den dargestellten Differenzheizungsmessungen wieder sehr stark ausgeprägt.

5.2.2 Gasempfindlichkeit der Multisensorschichten bei unterschiedlichen Temperaturen

Nach den Ergebnissen der Temperaturverteilung der Sensoroberfläche soll auf die Gasempfindlichkeiten der Sensorschichten eingegangen werden. Bei diesen Untersuchungen wurden die Signalveränderungen der Sensorschichten 1 bis 3 (S1= UST 1000, S2= UST 3000 und S3 = UST 4000) des Multisensors bei Gasangeboten von H₂, CO, NO₂ und NH₃ betrachtet und ausgewertet. Die Signaländerungen wurden für alle Gase in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen

der Sensorschichten gemessen, sodaß die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Gas- / Schichtreaktionen bestimmt werden kann.

Als Maß für die Gasempfindlichkeit wird die relative Signaländerung $|S_0 - S_{gas}|/S_0$ herangezogen, wobei S_0 das Frischluftsignal der entsprechenden Sensorschicht und S_{gas} das Signal nach Ende des Gasangebots ist. Alle Messungen wurden bei einer relativen Feuchte von 50 % durchgeführt.

Abb. 5.26 zeigt die relative Signaländerung der Sensorschichten bei Angebot von CO in Konzentrationen zwischen 0 und 50 ppm. Die Signalwerte mit Gas wurden jeweils 2 min nach Beginn des Gasangebots gemessen.

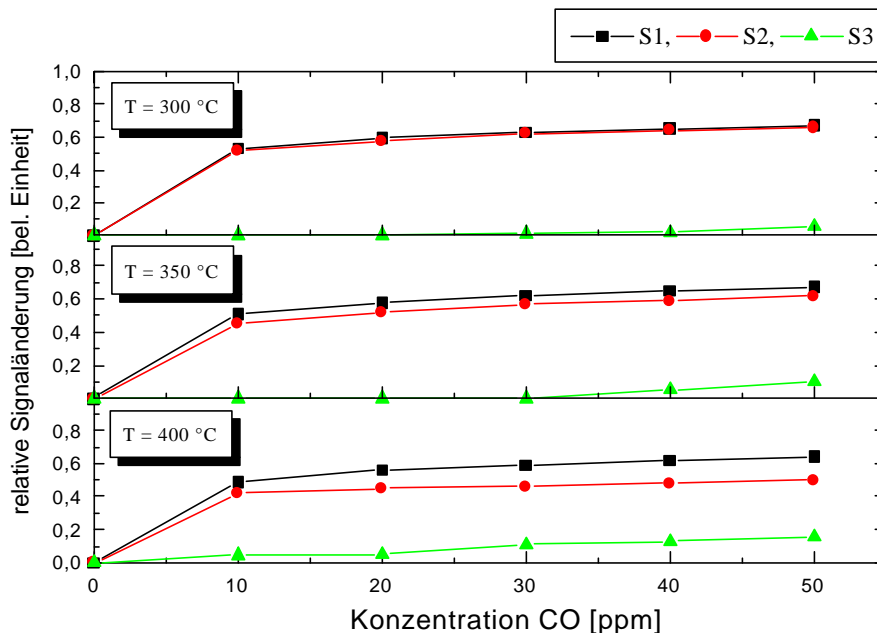


Abb. 5.26: CO-Konzentrationsabhängigkeit der relativen Signaländerung bei verschiedenen Temperaturen

Man erkennt, daß bei einer Temperatur von 300 °C sich die Signaländerungen der Schichten 1 und 2 nur unwesentlich unterscheiden. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Empfindlichkeit der Schicht 2 leicht ab. Die Empfindlichkeit gegenüber CO bleibt hingegen von Schicht 1 auch bei höheren Temperaturen unverändert.

Die Sensorschicht 3 zeigt gegenüber CO eine geringe Empfindlichkeit, erst bei Temperaturen von 400 °C steigt die relative Signaländerung bei Konzentrationen von 50 ppm CO auf 16 % an.

Alle Schichten reagieren auf die Anwesenheit von CO mit einer Signalerniedrigung. Während sich bei den Schichten 1 und 2 nach einem Gasangebot von 2 min der Endwert der Sättigung zum größten Teil eingestellt hat, sinkt bei Schicht 3 das Signal noch kräftig ab.

Ähnlich verhält sich die relative Signaländerung bei einem Angebot von H₂. Der Vergleich der Sensorschichten in Abb. 5.27 zeigt wieder die ähnlichen Kennlinien der Schichten 1 und 2. Die Werte der relativen Signaländerungen dieser Schichten liegen gegenüber den CO-Werten bei gleicher Konzentration etwas höher. Beide Schichten ändern ihre Empfindlichkeit mit der Temperatur nur unwesentlich. Wie schon bei Angeboten von CO ist die Empfindlichkeit der Schicht 3 auch gegenüber H₂ sehr gering. Hier zeigt sich selbst bei höheren Temperaturen keine Erhöhung der relativen Signaländerungen. Die Signaländerungen liegen bei allen Temperaturen und einer H₂-Konzentration von 50 ppm deutlich unter 10 %.

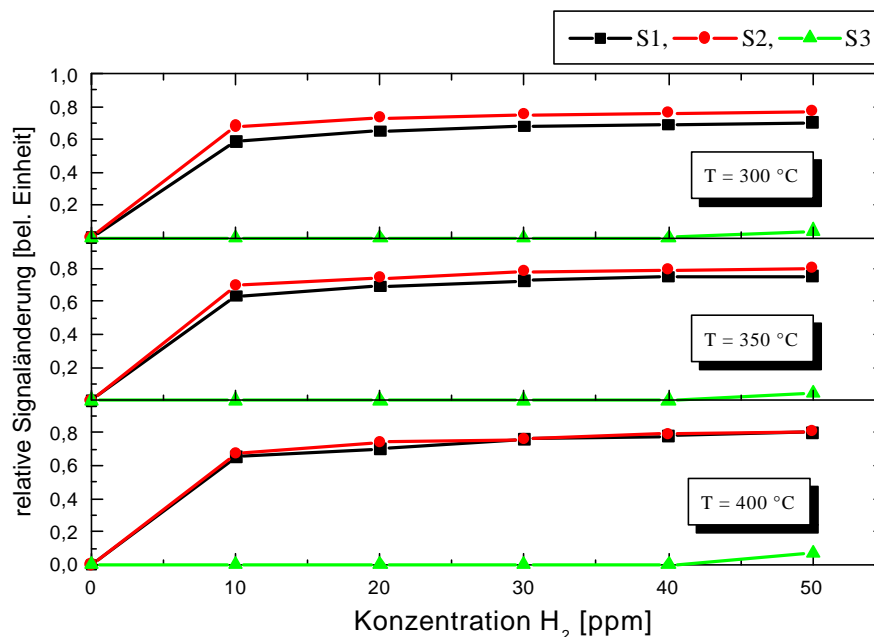


Abb. 5.27: H₂-Konzentrationsabhängigkeit der relativen Signaländerung bei verschiedenen Temperaturen

Das ähnliche Verhalten drückt sich auch beim Erreichen des Sättigungswerts aus. Auch hier ist der Endwert bei den Schichten 1 und 2 nach den 2-minütigen Gasangeboten zum größten Teil erreicht. Die Gasanwesenheit führt ebenfalls zu einer Signalerniedrigung.

Ganz anders verhält sich dagegen die relative Signaländerung bei Angeboten des oxidierenden Gases NO_2 , siehe Abb. 5.28. Der Signalanstieg bei Gasanwesenheit ist bei Schichttemperaturen um 300 °C schon bei kleinen Konzentrationen sehr hoch. Die Schichten 1 und 2 unterscheiden sich diesmal in ihrer Empfindlichkeit deutlich. Während Schicht 1 bei einer Konzentration von 6 ppm NO_2 einer relativen Signaländerung von 130% unterliegt, liegt die Änderung bei Schicht 2 bei etwa 58% . Die Schicht 3 zeigt bei einer Temperatur von 300 °C ebenfalls eine hohe Empfindlichkeit auf NO_2 . Hier liegt der Wert der relativen Signaländerung bezogen auf 6 ppm bei 32% .

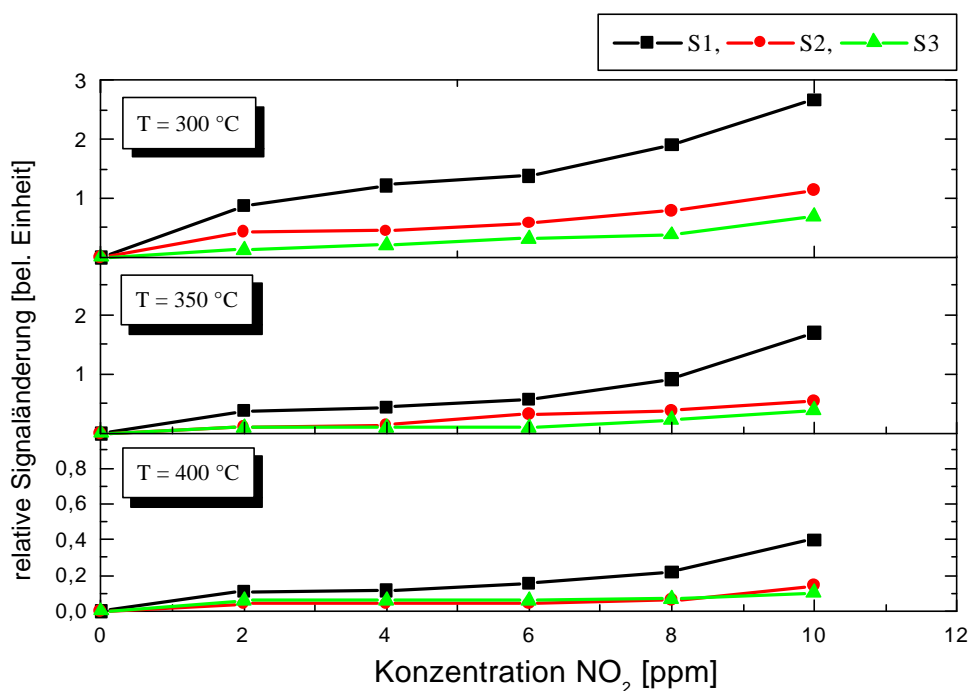


Abb. 5.28: NO_2 -Konzentrationsabhängigkeit der relativen Signaländerung bei verschiedenen Temperaturen

Mit zunehmender Sensortemperatur nehmen bei allen Schichten die Empfindlichkeiten deutlich ab. Beim Anstieg der Temperatur von 300 °C auf 400 °C verringern sich die Empfindlichkeiten auf 10% bis 15% der Ausgangswerte. Bei Schicht 1 liegt die relative Signaländerung bei 10 ppm NO₂ nur noch bei etwas 41%, bei den Schichten 2 und 3, gleiche Konzentration vorausgesetzt, bei ca. 10 %.

Ähnlich den Signaländerungen bei CO und H₂ verhält sich das Sättigungsverhalten der Schichten. Während bei den Schichten 1 und 2 der Endwert innerhalb des 2-minütigen Gasangebots zum Großteil erreicht wird, ist die Schicht 3 in ihrem Ansprechverhalten langsamer und erreicht innerhalb des Gasangebots nicht vollständig den Endwert der Signaländerung.

Von weiterem Interesse sind die Empfindlichkeiten der Sensorschichten bei Angeboten des Umweltgases NH₃. Abb. 5.29 zeigt dazu das Signalverhalten der Sensorschichten bei Gasangeboten zwischen 6 und 30 ppm NH₃ und einer Sensortemperatur von 400 °C. Die Angebote hatten eine Dauer von jeweils 2 Minuten und die relative Feuchte lag bei den Messungen bei 50 %.

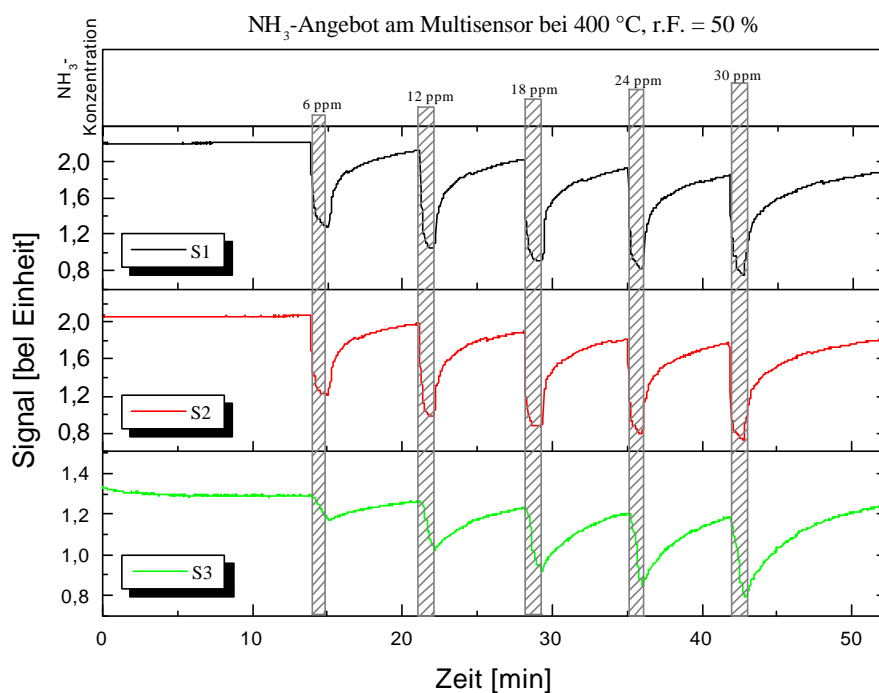


Abb. 5.29: Signale der Multisensorschichten bei Gasangeboten von 6-30 ppm NH₃

Alle Schichten reagieren mit einer deutlichen Verringerung des Signals bei den Gasangeboten. Die Änderung des Signals nimmt mit steigender Konzentration zu. Die Schicht 3 reagiert auf die Gasanwesenheit im Vergleich zu den anderen beiden Schichten mit einer langsameren Änderung des Signals.

Untersucht man auch hier das Signalverhalten der Sensorschichten bei verschiedenen Sensortemperaturen, so erhält man die in Abb. 5.30 dargestellte Konzentrationsabhängigkeit der relativen Signalveränderung.

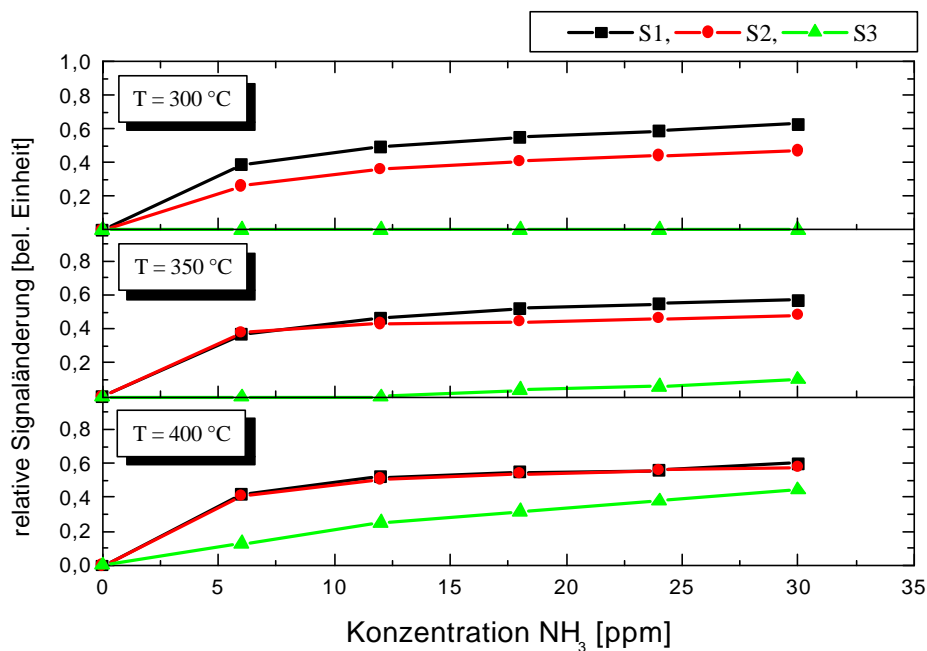


Abb. 5.30: NH_3 -Konzentrationsabhängigkeit der relativen Signaländerung bei verschiedenen Temperaturen

Während sich die relative Signaländerung mit zunehmender Temperatur bei Sensorschicht 1 nur gering und bei Schicht 2 mit einer leichten Erhöhung ändert, ist die relative Signaländerung der Schicht 3 stark von der Sensortemperatur abhängig. Bei einer Sensortemperatur von 300 °C ist die Schicht auf eine Konzentration von 30 ppm NH_3 völlig unempfindlich. Auch bei 350 °C ist die relative Signaländerung bei dieser Konzentration mit einem Wert kleiner 10 % eher gering. Erst bei einer Temperatur um 400 °C ist die Empfindlichkeit vorhanden. Deutlich zu erkennen ist dabei ein fast linearer Anstieg der relativen Signaländerung mit der Konzentration.

5.2.3 Temperaturprofilmessung mit dem Multisensor

Bei den obigen Untersuchungen der einzelnen Sensorschichten zeigen sich in Abhängigkeit der Temperaturhöhe deutliche Änderungen der Gasempfindlichkeiten. Die Empfindlichkeitsmaxima bei den oben untersuchten Gasen liegen bei unterschiedliche Temperaturen. Während beispielsweise die Empfindlichkeit von NO_2 mit zunehmender Temperatur bei Sensorschicht 3 sinkt, steigt sie von NH_3 mit zunehmender Temperatur stark an. Daraus ergeben sich zusätzliche Unterscheidungsmerkmale zwischen den einzelnen Gasen. Betreibt man den Multisensor mit konstanter Temperatur, so lassen sich diese Merkmale für die Gasmessung allerdings nicht nutzen.

Aus diesem Grunde wurden Untersuchungen mit dem Multisensor durchgeführt, bei welchen die Sensortemperatur während der Messung variiert wurde.

Die genaue Form dieser Temperaturprofilmessungen stellt sich wie folgt dar:

Vor jeder Temperaturprofilmessung wurde der Multisensor in einer Vorheizphase ca. 90 sec lang auf eine Temperatur von 455 °C geheizt, anschließend für 60 sec nicht geheizt und somit wieder bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Temperaturprofilmessungen erfolgten dann jeweils mit dem in Abb. 5.31 dargestellten Temperaturanstieg auf 455 °C in einem Zeitraum von ca. 190 sec. Daraus ergibt sich eine durchschnittliche Aufheizrate von $2,3\text{ °C/sec}$.

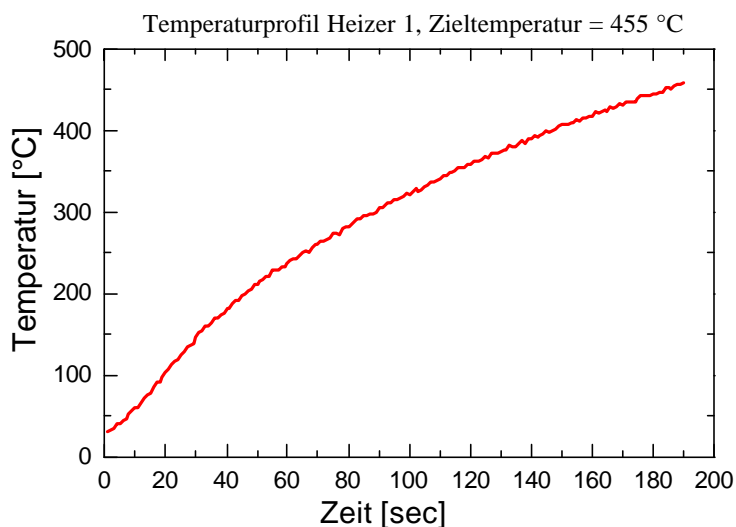


Abb. 5.31: Temperaturprofil der Messungen mit ansteigenden Sensortemperaturen

Mit steigender Sensortemperatur verändert sich der Sensorwiderstand und damit auch das Sensorsignal. Für eine Betrachtung der Sensorempfindlichkeit wird deshalb das Nullsignal S_0 bei Angebot synthetischer Luft mit einer relativen Feuchte von 50%, berücksichtigt. Betrachtet wird bei den nachfolgenden Messungen jeweils der Kehrwert des erhaltenen Sensorsignals bei Gasangebot minus dem Kehrwert des Nullsignals ($\frac{1}{S_x} - \frac{1}{S_0}$).

Das Nullsignal der Temperaturprofilmessungen ist über einen langen Zeitraum sehr stabil. Die Abweichung nach mehreren Tagen und mehreren Messungen ist in Abb. 5.32 dargestellt. Im Idealfall ohne Abweichung wäre die Differenz aus dem alt und neu aufgenommenen Signal null. Lediglich die Schichten 1 und 2 weichen leicht von diesem Wert ab. Schicht 3 zeigt eine ausgesprochen gute Übereinstimmung.

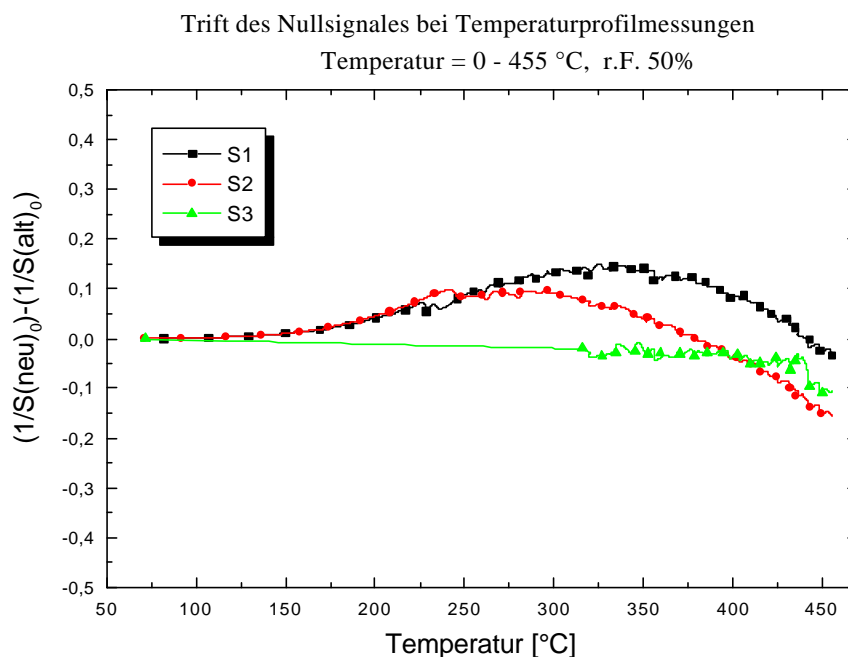


Abb. 5.32: *Trift des Nullsignals bei Temperaturprofilmessungen von synthetischer Luft mit einer r.F. = 50 %*

Durch die gute Stabilität des Nullsignals kann für die Umrechnung des Meßsignals immer das gleiche Nullsignal herangezogen werden.

Die folgenden Untersuchungen zeigen Temperaturprofilmessungen mit dem Multisensor für Angebote von NH_3 und NO_2 bei einer relativen Feuchte von 50%. Die

in Abb. 5.33 dargestellten Temperaturprofilmessungen mit Konzentrationen von 3, 18, und 30 ppm NH_3 zeigen die Abhängigkeit des um das Nullsignal bereinigten Meßsignals von der Konzentration und von der Temperatur des Multisensors.

Sensorschicht 1 zeigt eine kontinuierliche Erhöhung des Signals mit Anstieg der Temperatur, bei Sensorschicht 2 ist dagegen das maximale Signal für alle Konzentrationen bereits bei ca. 400 °C erreicht. Die Messungen der Sensorschicht 3 bestätigen die Empfindlichkeitsmessungen mit konstanter Sensortemperatur. Deutliche Reaktionen der Schicht mit NH_3 sind erst bei Temperaturen oberhalb 375 °C zu erkennen. Oberhalb dieser Temperatur sind allerdings schon bei geringen Konzentrationen stark ansteigende Signale zu verzeichnen.

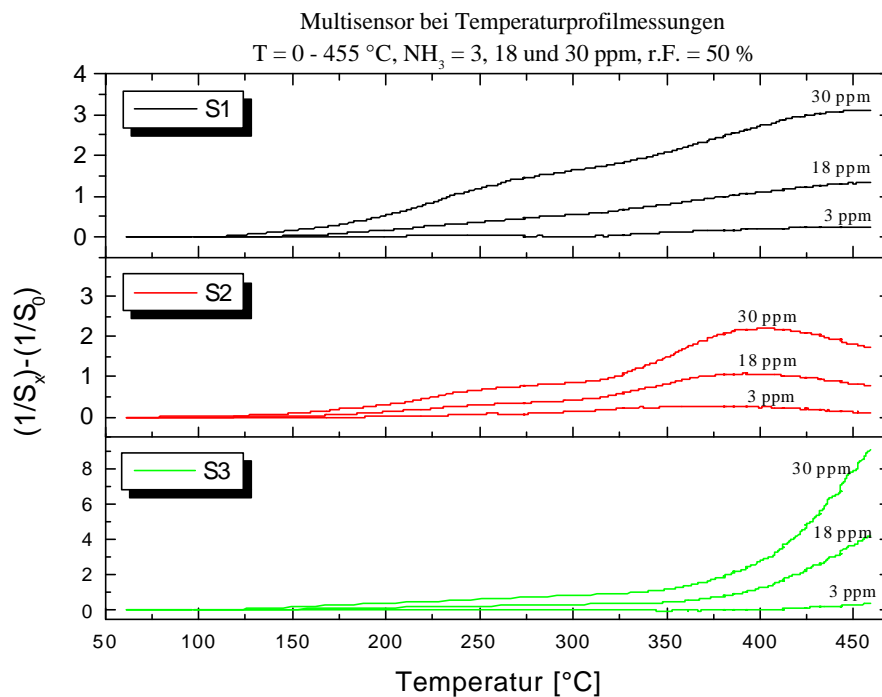


Abb. 5.33: Temperaturprofilmessungen mit unterschiedlichen NH_3 -Konzentrationen

Insgesamt kann man sagen, daß sich die Signale der einzelnen Schichten mit zunehmender Konzentration erhöhen und eine charakteristische Form des Signalverlaufs beibehalten bzw. sogar stärker ausbilden.

Die Reproduzierbarkeit der Signale unter gleichen Bedingungen ist wesentlich bei der Beantwortung der Frage, ob die Signalverläufe tatsächlich charakteristisch sind. Dazu wurden NH_3 -Messungen mehrfach durchgeführt und die Ergebnisse miteinander

verglichen. In Abb. 5.34 sind Messungen am Beispiel einer Konzentration von 11 ppm dargestellt.

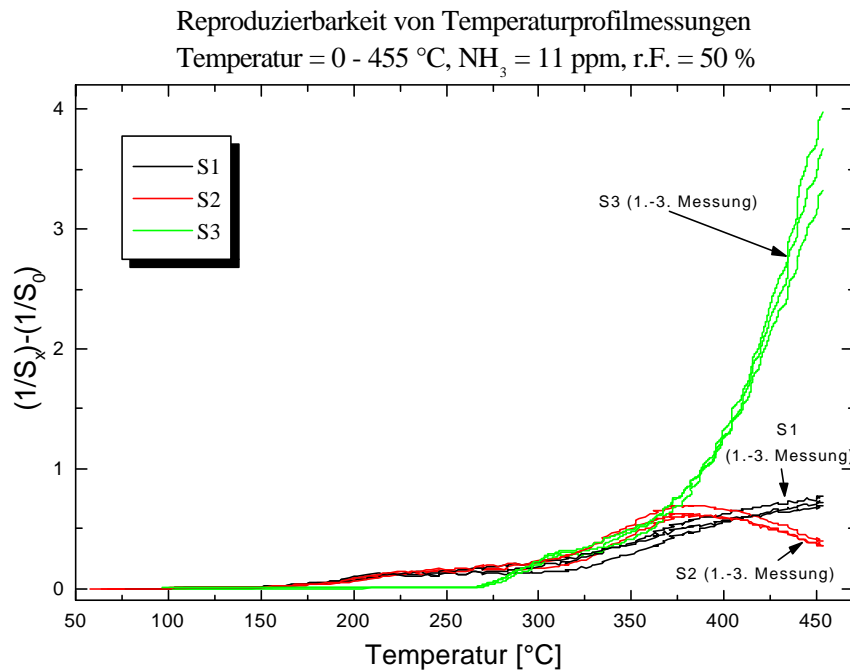


Abb. 5.34: Vergleich auf Reproduzierbarkeit von Temperaturprofilmessungen bei 11 ppm NH₃

Die Signale der einzelnen Sensorschichten verhalten sich bei allen Messungen sehr ähnlich. Abweichungen der Messungen untereinander sind kaum zu erkennen. Der eigentliche Signalverlauf stimmt bei allen Messungen gut überein, so daß die Reproduzierbarkeit der Signale durchaus gegeben ist. Weitere Messungen mit anderen Konzentrationen zeigen ähnlich Ergebnisse.

Nach den hohen Empfindlichkeiten aller Schichten auf NO₂ bei den Messungen mit konstanter Sensortemperatur wurden auch Temperaturprofilmessungen mit NO₂ durchgeführt. Hier war von besonderem Interesse, ob und inwieweit die Anwesenheit von NO₂ das Signal für NH₃ verändert bzw. verfälscht. In Abb. 5.35 sind dazu die Messungen von jeweils 11 ppm NO₂ und NH₃ sowie die Messung bei gleichzeitigem Angebot beider Gase dargestellt.

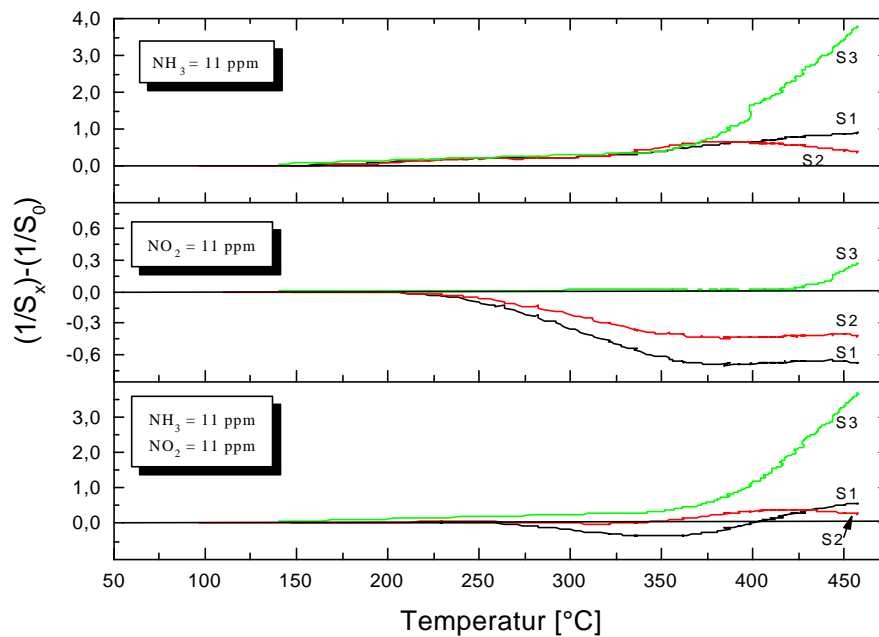


Abb. 5.35: Vergleich des Signalverlaufs bei Temperaturprofilmessungen von NH_3 , NO_2 und einem Gasgemisch aus NH_3 und NO_2

Die alleinige Anwesenheit von NO_2 (Bild Mitte) führt in einem Temperaturbereich zwischen 200 °C und 350 °C zu deutlichen Abweichungen vom Nullsignal und damit zu Signalveränderungen bei den Schichten 1 und 2. Bei höheren Temperaturen bleiben die umgerechneten Signale auf einem konstanten Wert. Schicht 3 wird durch die NO_2 Anwesenheit lediglich oberhalb von 425 °C beeinflusst.

Der Vergleich der Messungen der Einzelgase und des Gemisches aus NO_2 und NH_3 zeigt, daß sich unterhalb von 350 °C das Signalverhalten von NO_2 und oberhalb von 350 °C von NH_3 durchsetzt. Die Endwerte der Schichten bei ca. 450 °C stimmen zudem sehr gut mit jenen der reinen NH_3 -Messung überein.

5.2.4 Multisensor mit drei gleichartigen Sensorschichten bei Differenzheizung

Die Sensorschicht 3 zeigt in allen vorherigen Messungen bei hohen Temperaturen gute Empfindlichkeiten auf NH_3 . Hinzu kommt die sprunghafte Veränderung der Empfindlichkeit in einem engen Temperaturbereich von ca. 75 °C oberhalb von ca. 375 °C. Andere Gase unterliegen in diesem Bereich deutlich geringeren Empfindlichkeitsänderungen der Sensorschicht 3. Dies kann ggf. dafür genutzt

werden, eine gute Bestimmung von NH_3 mit einem Multisensor zu erreichen. Voraussetzung dafür ist, daß sich unterschiedliche Schichttemperaturen mit dem Multisensor bei dieser Schicht einstellen lassen und sich die Empfindlichkeiten ähnlich der vorherigen Messungen verhalten.

Um dies zu untersuchen wurde ein Multisensor über alle 3 Elektrodenbereiche mit der Sensorschicht 3 beschichtet und anschließend die Empfindlichkeiten auf NH_3 bestimmt. Dazu wurden die beiden Heizer des Multisensors analog den obigen Untersuchungen der Temperaturverteilung auf zwei unterschiedlichen Temperaturen betrieben. Die Temperaturdifferenz wurde dabei so gewählt, daß die maximal mögliche Differenz von ca. 60 °C nach den Heizerwerten erreicht wurde. Vergleicht man die Empfindlichkeiten der gleichartigen Schichten auf NH_3 , so erkennt man, daß sich durch die unterschiedlichen Schichttemperaturen unterschiedliche Werte einstellen. Die über dem Heizer 1 = 450 °C liegende Schicht S3-1 verfügt über eine deutlich höhere Empfindlichkeit als die Schicht zwischen den Heizern S3-2 und die Schicht über dem Heizer 2 = 390 °C. Ab einer Konzentration von ca. 10 ppm NH_3 verlaufen die Empfindlichkeiten, um einen annähernd festen Wert verschoben, parallel zueinander.

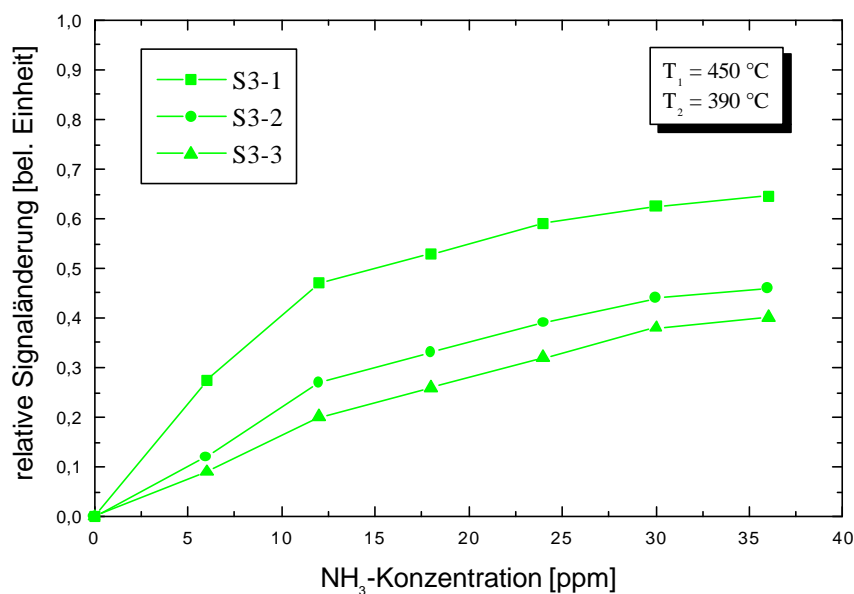


Abb.5.36: Multisensor mit gleichartigen Sensorschichten bei Differenzheizung von Heizer 1 = 450 °C und Heizer 2 = 390 °C

6. Diskussion

6.1 Adsorption und Desorption von Gasen auf Feststoffen

Die Adsorption und Desorption von Gasen auf Feststoffen soll an dem Beispiel des Adsorbiermaterials Tenax TA betrachtet werden. Mit einer Reihe von Untersuchungen unter definierten Bedingungen wurden die Mechanismen und die Zusammenhänge der Gasadsorption genauer betrachtet.

6.1.1 Adsorption und Desorption von Einzelstoffen

Kommt es zu der Adsorption von Gasen auf Feststoffen, so reichern sich die Gasmoleküle auf der Oberfläche des Feststoffs an. Der Zusammenhang zwischen der Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit spielt für die Molekülanreicherung eine zentrale Rolle. Betrachtet man diese Geschwindigkeiten nach dem Langmuirmodell, so erhält man die genauen Zusammenhänge zwischen Adsorption und Desorption. Das Modell geht von identischen Geschwindigkeiten im thermischen Gleichgewicht aus und betrachtet die Zusammenhänge unter folgenden Bedingungen:

- Alle Adsorptionsplätze des Feststoffs sind äquivalent
- Keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen
- Max. Oberflächenbelegung ist \leq einer Monolage.

Demnach adsorbiert ein Gas mit der Geschwindigkeit, mit der sich der Anteil der besetzten Oberflächenplätze bei der Adsorption ändert. Diese Änderung ist proportional zur Konzentration der adsorbierenden Moleküle in der Gasphase und der Anzahl der freien Oberflächenplätze.

$$\frac{d\Theta}{dt} = K_a c N (1 - \Theta) \quad (32)$$

(Θ = Anteil der besetzten Plätze, K_A = Geschwindigkeitskonstante der Adsorption, c = Konzentration des Gases in Masse pro Volumen, N = Anzahl aller Oberflächenplätze)

Die Desorption der Gasmoleküle vom Feststoff hängt von der Anzahl der mit den Molekülen besetzten Oberflächenplätze ab. Die Geschwindigkeit mit der die Desorption erfolgt ist nach dem Modell proportional zur Anzahl der besetzten Plätze.

$$\frac{d\Theta}{dt} = K_D N \Theta \quad (33)$$

($K_D = \text{Geschwindigkeitskonstante der Desorption}$)

Der Anteil der besetzten Plätze und damit der Bedeckungsgrad der Oberfläche des Feststoffs ergibt sich dann mit:

$$\Theta = \frac{\frac{K_A}{K_D} c}{1 + \frac{K_A}{K_D} c} = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad \text{mit } K = K_A/K_D \quad (34)$$

Da die Geschwindigkeitskonstanten K_A und K_D temperaturabhängig sind, drückt sich der Einfluß der Temperatur auf die Bedeckung der Oberfläche in der Gleichgewichtskonstanten K aus. Die Erhöhung der Temperatur verändert das Gleichgewicht zugunsten von K_D , was zur geringeren Adsorption von Molekülen bzw. zur Desorption vorher adsorbierter Gase führt. Durch die Abhängigkeit des Bedeckungsgrads von der Temperatur kann durch Variation der Temperatur eine Erhöhung der Stoffkonzentration in einer Gasprobe erreicht werden. Das wiederum führt zu einer indirekten Erhöhung der Nachweisgrenze von Gasanalysatoren, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden.

Die unter Kap. 5.1 vorgestellten Untersuchungen zeigen die Erhöhung der Nachweisgrenze und die Temperaturzusammenhänge der Gasadsorption. Bei der Anreicherung von Einzelgasen werden dabei die Nachweisgrenzen schon bei geringen angereicherten Mengen von 350 ml um mehr als eine Größenordnung verbessert. Die meisten Verstärkungsfaktoren liegen bei diesem Anreicherungs-volumen zwischen 10

und 25. Bei Messungen von Toluol wurden mit größeren Anreicherungsvolumina Verstärkungsfaktoren bis über 100 erzielt.

Die Anzahl der zur Verfügung stehenden Molekülplätze des Festkörpers ist neben der Temperatur auch von der Durchflußrate der Gasmoleküle abhängig. Bei Messungen von Dichloromethane, Aceton und Propylamin bestätigte [Bro79] die theoretische Abhängigkeit der Molekülplätze vom Durchfluß. Die Effizienz der Anreicherung stieg dabei mit der Verringerung des Durchflusses von 600 ml/min auf 50 ml/min um etwa 40%, bevor sie bei Flüssen unter 50 ml/min deutlich absank.

Die Steigerung der Effizienz durch Verringerung des Durchflusses konnte in dieser Arbeit gemessen werden. Es wurden Verbesserungen der Anreicherung über die Verringerung des Gesamtflusses durch alle Tenaxröhrchen von 1000ml/min auf 135 ml/min, z.B. bei Toluol von ca. 55 %, erreicht. Bei der Anreicherung von sehr leichten Gasen mit schlechten Adsorptionseigenschaften auf Tenax, wie beispielsweise NO₂, konnte durch die Verringerung des Durchflusses überhaupt erst eine Verstärkung erreicht werden.

Die Erhöhung der Adsorptionswahrscheinlichkeit für Gase auf Feststoffen durch die Reduzierung des Durchflusses spiegelt sich noch deutlicher in der Wiederfindungsrate der Moleküle im angereicherten Probengas wieder. Die Wiederfindungsraten steigern sich, z.B. bei Toluol von 13% bei einem hohen Durchfluß von 1200ml/min auf über 20% bei einem niedrigen Fluß von 135 ml/min. Dies stellt für den gewählten Aufbau einen sehr guten Wert dar, bei [Ebe96] wurden in einem einfacheren Aufbau nur Wiederfindungsraten von ca. 3,5 % bei einem Durchfluß von 1300ml/min erreicht. Für NO₂ konnte mit jenem Aufbau überhaupt keine Anreicherung erreicht werden, [Ebe98].

Der Bedeckungsgrad des Feststoffs kann neben dem in Gleichung (34) gezeigten Zusammenhang auch durch das Verhältnis von adsorbierter Masse m zur Masse der vollständigen Oberflächenbelegung (1 Monolage) m_{\max} beschrieben werden.

$$\Theta = \frac{m}{m_{\max}} \quad (35)$$

Ist die Sättigung der Oberfläche noch nicht erreicht, so kann die adsorbierte Masse durch die Konzentration des Gases c und durch das durchgeleitete Gasvolumen V dargestellt werden:

$$m = cV \quad (36)$$

Beim Einsatz vom Tenax in gaschromatographischen Untersuchungen liegt die Wiederfindungsrate angereicherter Moleküle bei annähernd 100%, was dazu führt, daß diese mit dem Wert 1 in Gleichung (36) eingeht. Der technische Aufbau und die Optimierung in Richtung schnelle und portable Anreicherungseinheit verhindern eine Wiederfindungsrate von 100 %, sodaß die Gleichung (36) für die exakten Zusammenhänge der Anreicherungseinheit durch den Parameter der Wiederfindungsrate w ergänzt werden muß.

Es gilt dann:

$$m = (cV) * w \quad (37)$$

Dieser lineare Zusammenhang wird durch die Messungen von Ethanol und Oktan in unterschiedlichen Konzentrationen (Abb. 5.5 und 5.6) bestätigt. Die Messungen zeigen, daß die Wiederfindungsrate bei festem Durchfluß und unterhalb der Sättigung ein konstanter Parameter ist.

Die Messungen von Toluol (Abb. 5.7) mit unterschiedlichen Gasvolumen belegen ebenfalls den linearen Zusammenhang aus Gleichung (36) und den konstanten Wert der Wiederfindungsrate w weit unterhalb der Sättigung.

Weiterhin werden die Zusammenhänge beim Erreichen der Sättigung der Oberfläche bestätigt. Es zeigt sich das Anlaufen eines Grenzwerts für m aus Gleichung (37), da der Wert $\theta = 1$ mit maximaler Oberflächenbedeckung erreicht wird und m somit m_{\max} nicht überschreiten darf. Die Sättigung der Oberfläche drückt sich durch eine Änderung des Parameters der Wiederfindungsrate aus.

Die in Abb. 5.7 dargestellte Wiederfindungsrate stellt dabei mit

$$w = \frac{1}{M} \sum_1^M w_i(\Theta) \quad (38)$$

die Mittelung aller Wiederfindungsraten in Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung über die gesamte Anreicherung dar.

Die in Tab. 5.2 bis 5.4 vorgestellten Messungen zur Reproduzierbarkeit der Anreicherung von Einzelgasen untermauern die Praxistauglichkeit der entwickelten Anreicherungseinheit. Die Werte der Abweichungen liegen in einem für die Umweltanalytik akzeptablen Bereich.

6.1.2 Adsorption und Desorption von Stoffgemischen

Nachdem die Adsorption von verschiedenen Gasen auf Tenax belegt wurde, soll anhand von Untersuchungen gezeigt werden, inwieweit die Desorption der Gase von Tenax TA von den jeweiligen Gaseigenschaften abhängig ist und welche Auswirkungen dies auf die Desorptionstemperatur hat. Besitzen Gase unterschiedliche Desorptionstemperaturen auf Tenax TA, so ließe sich das zur Erhöhung der Selektivität von IR-Gasanalytoren ausnutzen.

Die Messungen von Pentan in Abb. 5.8 zeigen exemplarisch die Abhängigkeit der Desorption von der Temperatur. Während bei niedrigen Temperaturen von 60 °C die auf Tenax angereicherten Gasmoleküle fast vollständig adsorbiert bleiben, steigt die Menge der desorbierenden Moleküle mit der Temperatur an. Deutlich wird außerdem der sprunghafte Anstieg der Meßsignale für Pentan zwischen den Temperaturen von 60 °C und 145 °C.

Die Frage, ob der sprunghafte Anstieg des Signals abhängig von einer stoffspezifischen Temperatur ist, wurde anhand eines Vergleichs verschiedener Gase untersucht. Der in Abb. 5.9 dargestellte Vergleich zwischen den Gasen und ihren Desorptionssignalen in Abhängigkeit der Temperatur bestätigt die Annahme, daß die Desorption der Gase ab einer stoffspezifischen Temperatur einsetzt. Der Anstieg der

Signale verläuft für die untersuchten Gase ähnlich den von [Bro79] angegebenen Desorptionstemperaturen. Diese Gase finden in den normierten Signalen des Meßsignals auch eine gute Übereinstimmung des Signalverlaufs. Die Gase Pentan, Isopropanol und Methylacetat mit einer angegebenen Desorptionstemperatur von 70 °C - 80 °C verhalten sich in ihrem Signalanstieg annähernd identisch. Gase mit einer wesentlich höher angegebenen Desorptionstemperatur von 120 °C –130 °C, wie z.B. Oktan und Butylacetat, setzten mit ihrem Signalanstieg wesentlich später ein, fanden aber in ihrem Signalverlauf zueinander und damit wieder eine gute Übereinstimmung.

Demnach ist der Verlauf des Anstiegs im Meßsignal von einer stoffspezifischen Temperatur (Desorptionstemperatur) der Gase abhängig. Die Genauigkeit der Desorptionsheizung reicht aus, um Gase nach ihrer Desorptionstemperatur voneinander zu trennen. Die Trennung ist bei einer Differenz der Desorptionstemperaturen von 40 °C gut möglich. Bei Differenzen von 10 °C ergeben sich keine signifikanten Unterschiede.

Nachdem der Beweis erbracht wurde, daß die Desorption von angereicherten Gasen in der entwickelten Apparatur mit der Temperatur gesteuert werden kann, muß durch Untersuchungen geklärt werden, ob unterschiedliche Desorptionstemperaturen bei Stoffen zur Erhöhung der Selektivität bei IR-Analysen eingesetzt werden kann.

Die Erhöhung der Selektivität des FTIR-Spektrometers wird in dieser Arbeit anhand eines Ethanol/Oktan-Gemisches exemplarisch überprüft. Die Absorptionsbanden der CH-Schwingungen von Ethanol und Oktan sind, wie in Abb. 5.10 gezeigt, bei einer direkten IR-Messung überlagert und können deshalb nicht genau den Einzelstoffen Oktan und Ethanol zugeordnet werden. Durch die Desorption der angereicherten Gasprobe bei unterschiedlichen Temperaturen wurde geklärt, ob sich die überlagerten Absorptionsbanden durch die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen von Ethanol (50°C) und Oktan (120 °C) mit Hilfe der Anreicherungsseinheit trennen lassen.

Das jeweils vorher angereicherte Ethanol/Oktan-Gemisch wurde dazu bei Temperaturen von 125 °C, 145°C, 175°C und 230 °C desorbiert und die Meßsignale

im Spektrometer aufgenommen. Während die Desorption von Ethanol bei einer Temperatur von 120 °C zum Großteil erfolgt ist, setzt die Desorption von Oktan erst bei Temperaturen oberhalb von 120 °C ein. Dies stimmt überein mit der von [Bro79] angegebenen Differenz der Desorptionstemperaturen.

Um Ethanol und Oktan voneinander zu trennen, wurde eine Desorption der angereicherten Gasproben in 2 Stufen bei Temperaturen von 125 °C und 230 °C durchgeführt. Als Ergebnis dieser Messung konnten die überlagerten Absorptionsbanden durch die Desorption bei 2 unterschiedlichen Temperaturen eindeutig getrennt werden.

Der in Abb. 5.12 und 5.13 dargestellte Vergleich von den durch Trennung erhaltenen Meßsignalen bei Ethanol und Oktan mit den entsprechenden Einzelsignalen zeigt zudem, daß die Menge der absorbierten Massen von den getrennten Gaskomponenten im untersuchten Konzentrationsbereich weitestgehend voneinander unabhängig sind.

Nach der Langmuir-Absorption-Theorie [Com93] gilt für den Bedeckungsgrad eines Mehrkomponentensystems

$$\sum_i \Theta_i = \sum_i \left(\frac{K_i c_i}{1 + \sum_j K_j c_j} \right) \quad (39)$$

Berücksichtigt man den Zusammenhang zwischen absorbierter Masse und Bedeckungsgrad, so erhält man unter der Annahme, daß m_{\max} für alle Gaskomponenten ähnlich ist und es sich um kleine Konzentrationen der angereicherten Gase handelt, die gemessene Unabhängigkeit der Absorption. In erster Näherung findet man gute Übereinstimmung zwischen den absorbierten Massen des Mehrkomponentensystems und den absorbierten Massen aus der Summe aller Einzelkomponenten.

Für größere Konzentrationen bzw. größere angereicherte Stoffmengen gilt dies nicht mehr. Die Möglichkeit der Besetzung von Absorptionsplätzen nimmt dann für jede

einzelne Komponente ab und die Signalhöhen stimmen nicht mehr mit jenen der Einzelkomponenten überein. Darstellen würde sich ein solcher Fall in der Reduzierung der Wiederfindungsrate. Die Wiederfindungsraten angereicherter Einzelproben und die entsprechenden im Stoffgemisch unterscheiden sich dann zunehmend mit der angereicherten Gesamtmasse des Stoffgemisches.

6.1.3 Gasanalyse durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse auf Tenax TA

Ziel der entwickelten Anreicherungseinheit ist die Steigerung der Nachweisempfindlichkeit und die Selektivitätserhöhung von IR-Spektrometern unter Beibehaltung der Einsatzmöglichkeiten eines solchen Gerätes. Nachdem dies in den vorherigen Untersuchungen der Anreicherungseinheit gezeigt wurde, soll nun diese bei der Untersuchung realer Gasproben zum Einsatz kommen.

Dazu wurden unterschiedliche Gasproben aus Schußwaffen analysiert und ausgewertet.

Die Gasproben konnten mit dem herkömmlichen Spektrometersystem nicht ausgewertet werden, da die Nachweisempfindlichkeit des Gerätes nicht ausreichte, um die Probeninhaltsstoffe zu detektieren. Auch stellten sich gaschromatographische Untersuchungen als sehr schwierig heraus, da der Einfluß der Probennahme auf die Gasprobe bei dieser Untersuchungsmethode nicht abgeschätzt werden konnte.

Messungen mit der Anreicherungseinheit brachten dagegen Ergebnisse, die eine Auswertung der Probe möglich machten. So konnte durch die Anreicherung von ca. 1000 ml Probenluft aus einem Gewehrlauf Signale beim eingesetzten Spektrometer erreicht werden, die weit über der Nachweisgrenze des Spektrometers liegen. Damit liegt die Verstärkung der Signale mit den erhaltenen Werten bei mindestens Faktor 10. Größere Verstärkungen sind möglich, können aber aufgrund der unbekanntem Meßgröße bei der direkten Messung nicht bestimmt werden.

Nach der Bereinigung des Spektrums durch den Abzug der H₂O und CO₂-Spektren erhält man die genauen Signale der Probe. Eine Zuordnung der Signale zu chemischen Verbindungen aus HCN und Formaldehyd ist durch die gesteigerte

Nachweisempfindlichkeit möglich geworden. Das Ergebnis der Auswertung wird durch die Angaben des Herstellers zu den Inhaltsstoffen der verwendeten Schrotpatronen unterstützt. Die Entstehung der gefundenen Gasverbindungen nach der Schußabgabe ist bei der von [BKA97] angegebenen Patronenzusammensetzung sehr wahrscheinlich.

Die Untersuchungen der Gasproben aus Pistolenschüssen verdeutlichen die unterschiedlichen Möglichkeiten, die mit der Erweiterung der IR-Analytik durch die entwickelte Anreicherungseinheit bestehen. Während die Untersuchung der Probenluft aus einer beim Schuß aufgefangenen Gaswolke mit einer direkten Spektrometermessung lediglich den Nachweis von CO ermöglicht, liefert die Anreicherung von 5000 ml der Probe deutliche Signale über der Nachweisgrenze, die den Nachweis auf die Anwesenheit weiterer Schußgase ermöglicht.

Die Trennung der angereicherten Probe durch die Desorption bei verschiedenen Temperaturen von 120 °C und 230 °C liefert noch genauere Erkenntnisse über die tatsächliche Zusammensetzung der Schußgase.

In dem Bereich bis zur Desorptionstemperatur von 120 °C können neben CO auch die Gase NO₂ und NO eindeutig nachgewiesen werden. Größere Mengen anderer Gase sind in diesem Bereich nicht nachzuweisen.

Zwischen der Desorptionstemperatur von 120 °C und 230 °C liegen weitere Gase mit einem erheblichen Signalanteil. Ein Teil der gefundenen Absorptionbanden kann einer Toluolverbindung zugeordnet werden. Die weiteren Absorptionbanden deuten auf die Anwesenheit anderer Kohlenwasserstoffe hin, können aber nicht genauer bestimmt werden.

Die Adsorption von Gasen auf Feststoffen ermöglicht bei der Untersuchung der Gasproben von Pistolenschüssen, neben den bereits durch die Messungen ohne Anreicherungseinheit nachweisbaren Stoffen, die Identifizierung von drei weiteren Substanzverbindungen und den Nachweis der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffverbindungen.

6.2 Wechselwirkung unterschiedlich dotierter SnO₂-Schichten mit Gasen

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen über die Wechselwirkung verschiedener SnO₂-Schichten mit Gasen durchgeführt. Dabei wurden die unterschiedlich dotierten Halbleiterschichten auf ihre Empfindlichkeit, Selektivität wie auch auf ihre Stabilität und Reproduzierbarkeit der Meßsignale untersucht. Die Meßverfahren wurden dabei so gewählt, daß sie sich auch für den Einsatz in einfachen Meßsystemen zur Messung von Umweltschadgasen eignen. Gerade bei solchen Systemen muß die Leistungsfähigkeit des Gerätes mit kostengünstigen Komponenten realisiert werden. Trotzdem werden an die Reproduzierbarkeit und die Robustheit der Systeme hohe Ansprüche gestellt.

Während die vorher untersuchten Infrarot-Spektrometer gute Möglichkeiten zur Analyse und Probenmessung bieten, sind für die dauerhafte Überwachung von Umweltschadgasen Systeme mit Halbleitersensoren besser geeignet. Infrarotsysteme sind im dauerhaften Betrieb oft zu empfindlich gegenüber der Verschmutzung mit Staub und können sehr häufig nicht an den zur Messung nötigen Stellen positioniert werden. Als Beispiel sei hier die Messung von Ammoniak in Pferdeställen genannt.

Systeme mit Halbleitersensoren können sehr kompakt, auch im reinen Diffusionsbetrieb konzipiert werden und ermöglichen, bei geeigneter Sensorauswahl und Betriebsparameter, auch den Batteriebetrieb.

6.2.1 Eigenschaften des Multisensorsubstrats

Bei der Messung der Halbleiterschichten wurde ein Sensorsubstrat vorgestellt, das in der Lage ist, auf der Sensoroberfläche drei unterschiedliche Schichten unabhängig voneinander zu messen und sich durch die geringe Heizleistung für den Multischichtbetrieb auszeichnet.

Für die Wechselwirkung der Schichten spielt die Temperaturobreitung auf der Substratoberfläche eine wichtige Rolle. Mittels umfangreicher Infrarot-Pyrometeruntersuchungen sind deshalb die in Kap. 5.2 vorgestellten Temperaturverteilungen auf der Oberfläche genauer bestimmt worden.

Bei einheitlicher Vorgabe der Temperatur der beiden Heizer zeigten sich die deutlichen Einflüsse der Heizerstruktur auf die Temperaturverteilung. Durch die Struktur der Heizer werden die vorgegebenen Temperaturen nur in Teilbereichen erreicht. Um diese Teilbereiche fällt die Temperatur stark ab, was an den Temperaturspitzen (gelb) in Abb. 5.22 deutlich zu erkennen ist. Der überwiegende Teil der Sensoroberfläche liegt um mind. 20-30 °C unter der vorgegebenen Temperatur. Zu erklären ist dies durch die Mäanderform der beiden Heizer. Es ist anzunehmen, daß sich im Zentrum der jeweiligen Mäander, durch die geringere Temperaturabfuhr zu benachbarten Punkten, die Temperaturspitzen ausbilden. Die Differenz der beiden Heizeroberflächen zueinander ist durch die Strukturform nicht zu erklären. Eine Ursache dafür könnte die Festlegung der Heizerwiderstände bei Raumtemperatur sein. Es werden zwar die Werte der Widerstände gleichzeitig festgelegt, doch lassen sich geringe Unterschiede bei dieser Messung nicht ausschließen. Durch die interne Pt-Kennlinie wirken sich diese Fehler bei höheren Temperaturen stärker aus.

Bei unterschiedlicher Vorgabe der Temperatur der beiden Heizer zeigen sich ebenfalls Einflüsse auf die Temperaturverteilung der Oberfläche. Bei der Einstellung der maximalen Temperaturdifferenz von ca. 60 °C (Heizer 1 = 405 °C und Heizer 2 = 345 °C) bildet sich über dem Heizer der niedrigeren Temperatur eine Temperaturspitze aus, die deutlich aus der Profilebene herausragt. Die Differenz dieser Spitze zur gemessenen Profilebene liegt in diesem Bereich bei ca. 20 °C-25 °C. Das Temperaturgefälle über die gesamte Oberfläche entspricht nicht dem eingestellten Wert der beiden Heizer, sondern liegt mit einer maximal gemessenen Temperatur von ca. 405 °C und der niedrigsten Temperatur im Schichtbereich von ca. 355 °C nur etwa bei 50 °C. Berücksichtigt man die oben erwähnte Temperaturspitze im Bereich des Heizers, so ergibt sich sogar nur eine effektive Temperaturdifferenz von ca. 25 °C bis 30 °C. Diese Umstand muß bei den Messungen der Schichtwechselwirkungen berücksichtigt werden!

6.2.2 SnO₂-Sensorschichten bei konstanter Temperatur

Ziel der Untersuchung zur Wechselwirkung verschiedener SnO₂-Schichten mit Gasen ist die Bestimmung der Einflüsse von Dotierung, Deckschicht und Temperatur auf die Gasempfindlichkeit. Weiterhin gilt es zu klären, welchen Einfluß die eingesetzten Multischichtsubstrate auf die Gasempfindlichkeiten haben. Verhalten sich die untersuchten Schichten ähnlich einzelner SnO₂-Schichten oder ergeben sich durch das eingesetzte Multisensorsubstrat veränderte Zusammenhänge.

Die Messungen H₂ zeigen eine hohe Empfindlichkeit der mit Pd dotierten Schichten. Nach [Huc89] ergibt sich für H₂ ein wesentlich höherer Haftkoeffizient auf Pd als auf reinem SnO₂. Das H₂-Molekül hat somit die Möglichkeit, auf der Pd-Metalloberfläche zu dissoziieren und zur Grenzfläche Pd-SnO₂ zu wandern. An dieser Grenzfläche kann der dissoziierte Wasserstoff wirken und die Leitfähigkeit des SnO₂ beeinflussen. Durch die Reaktion mit dem am SnO₂ ionosorbierten Sauerstoff werden die vorher durch den Sauerstoff gebundenen Elektronen frei und der Leitwert des SnO₂ erhöht [Koh89]. Die gemessenen Werte finden in dieser Aussage Bestätigung.

Die SiO₂-Deckschicht zeigt auf die H₂-Empfindlichkeit der Pd dotierten keinen Einfluß. Nach [Kel96] kann Wasserstoff aufgrund der kleinen Molekülgröße und der geringen Molekülmasse durch die Deckschicht diffundieren und somit ungehindert mit der Pd-SnO₂ Oberfläche reagieren.

Bei der mit V₂O₅ dotierten SnO₂-Schicht reicht der Haftkoeffizient nicht aus, um mit dem H₂-Molekül zu reagieren. Die Empfindlichkeit des schwach absorbierenden H₂ ist ähnlich undotierter SnO₂-Schichten [Huc89] eher gering.

Die gemessenen Empfindlichkeiten der Pd dotierten Schichten auf CO sinken mit zunehmender Temperatur. Nach [Kel96] ist bei Temperaturen von kleiner 200 °C die Empfindlichkeit auf CO am größten und sinkt mit zunehmender Temperatur. Auch hier sind die Pd-Cluster an der Reaktion zwischen dem ionisierten Sauerstoff und dem CO beteiligt, sodaß die SnO₂-Schichten ohne Edelmetalldotierung geringe Empfindlichkeiten gegenüber CO zeigen sollten. Diese geringe Empfindlichkeit gegenüber CO zeigt sich in der dritten SnO₂-Schicht, die über keine Edelmetalldotierung verfügt.

Mit zunehmender Temperatur unterscheiden sich die CO-Empfindlichkeiten von Schicht 1 ohne Deckschicht und von Schicht 2 mit Deckschicht. Bei höheren Temperaturen ist das gegenüber H_2 größere CO-Molekül nicht mehr in der Lage, ungehindert durch die Deckschicht zu gelangen und kann somit nur in geringerem Maße mit dem ionisierten Sauerstoff an der Oberfläche reagieren.

Die verschiedenen Schichten zeigen bei einer Temperatur von 300 °C hohe Empfindlichkeiten gegenüber NO_2 mit einer relativen Signaländerung bei 10 ppm von bis zu 2,7. Die Empfindlichkeit ist gegenüber SnO_2 -Sensoren mit einfachen Meßelektroden aus 2 Kontakten erhöht.

Bei oxidierenden Gasen, wie NO_2 , hängen die Reaktionen nicht von der Schichtoberfläche, sondern im wesentlichen von der SnO_2 -Metallkontaktgrenzfläche ab [Wei92]. Bei [Hoe97] wird dies durch das Zusammenspiel zwischen Verarmungsrandschicht an der Kontaktgrenzfläche, einem Schottky-Kontakt und der größer werdenden Verarmungsrandschicht an der Oberfläche der Schicht deutlich. Der Schottky-Kontakt entsteht dabei durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten von SnO_2 und Pt. Die Verarmungsrandschicht an der Oberfläche vergrößert sich durch die höhere Affinität der oxidierten NO_2 -Moleküle.

Da das Multisubstrat nicht über einfache Meßelektroden sondern über Interdigital-Elektroden verfügt, ist die Ausdehnung der Verarmungsrandschicht der Kontaktflächen in die Schicht größer. Die Meßelektroden des Multisensorsubstrats haben somit einen großen Einfluß auf die Wechselwirkung und führen zu den hohen NO_2 -Empfindlichkeiten der Schichten.

Die Unterschiede der einzelnen Empfindlichkeiten zwischen den Schichten muß sich aus der unterschiedlichen Dotierungen bei Schicht 1 gegenüber Schicht 3 und der höheren Kontaktwahrscheinlichkeit von Schicht 1 gegenüber Schicht 2 mit Deckschicht ergeben, da die Meßelektroden für alle drei Schichten gleich sind.

Mit zunehmender Temperatur sinkt die gemessene NO_2 -Empfindlichkeit deutlich ab. Dies stimmt überein mit der theoretischen Beschreibung über die

Verarmungsrandschichten, da mit zunehmender Temperatur aufgrund von Ladungsträgergeneration die Debyelänge und damit auch die Raumladungszone in ihrer Ausdehnung abnimmt.

Nach den geringen Empfindlichkeiten der mit V_2O_5 dotierten Schicht bei den oben erwähnten Gasen, erreicht diese Schicht höhere Empfindlichkeiten bei NH_3 . Mit zunehmender Temperatur zeigt sich ein deutlicher Einfluß des Gases auf die Leitfähigkeit der Schicht, was auf eine steigende Umsetzung von NH_3 schließen läßt.

Aus den Messungen kann die erhöhte Umsetzung nur mit der V_2O_5 -Dotierung erklärt werden. Eine Erklärung hierfür könnte die Fähigkeit des Vanadiumoxids sein, einen Valenzwechsel vom 5-wertigen zum 4-wertigen Oxid zu vollziehen. Aus diesem Grund steht quasi freier Sauerstoff für die Reaktion mit NH_3 zur Verfügung.

Der Valenzwechsel des V_2O_5 wurde auch bei [Ebe96] gefunden, es zeigte sich nach hohen NH_3 -Dosierungen einer V_2O_5 -Schicht die deutliche Reduzierung des Vanadiumoxids bis hin zu metallischem Vanadium. Nachgewiesen wurde diese Reduzierung über die Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS).

6.2.3 Verbesserung von Meßsystemen mit dem Verfahren der Temperaturprofilmessung

In dem vorherigen Abschnitt wurden die unterschiedlichen Empfindlichkeiten von SnO_2 -Schichten auf die untersuchten Gase diskutiert. In allen Fällen zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Temperatur der eingesetzten Schichten. In Kapitel 5.2.3 wurde untersucht, ob diese Abhängigkeit über die Messung von Temperaturprofilen ausgenutzt werden kann. Die gefundenen Signalanstiege verhalten sich dabei sehr ähnlich den gefundenen Empfindlichkeitsunterschieden, bei unterschiedlichen konstanten Sensortemperaturen, aus den vorherigen Betrachtungen.

Am Beispiel verschiedener NH_3 -Messungen zeigt sich, wie sich der Informationsgehalt von Gasmessungen durch den Einsatz von Temperaturprofilen erhöht. Bei jeder einzelnen Schicht ergeben sich charakteristische Merkmale, die auf die Empfindlichkeit von Ammoniak schließen lassen, vgl. Abb. 5.33.

Diese charakteristischen Merkmale ermöglichen verschiedene Verbesserungen für Meßsysteme aus Halbleitergassensoren:

- a) Durch die Messung von Temperaturprofilen kann die Auswahl von Sensoren nach Eignung bzw. Nichteignung für den gezielten Einsatz bei Gasmessgeräten stark vereinfacht werden. Nur wenn sich das Signalverhalten im angestrebten Temperaturbereich signifikant anders verhält, ist der Informationsgewinn durch den Einsatz der zusätzlichen Sensoren tatsächlich gegeben. Verdeutlichen läßt sich dieser Effekt an den Schichten S1 und S2 in Abb. 5.33. Bis zu einer Temperatur von ca. 400 °C ist der Zugewinn an Information bei der Ammoniakmessung so gering, daß ein Einsatz beider Sensoren bei diesen Temperaturen in einem Sensorgerät nicht sinnvoll erscheint. Bei Temperaturen oberhalb von 400 °C zeigen sich hingegen deutliche Veränderungen, der Einsatz in diesem Temperaturbereich wäre mit einem Gewinn an Information verbunden. Ähnlich verhält es sich mit der V₂O₅-Schicht S3. Der entscheidende Zugewinn an Sensorinformation bei der Messung von NH₃ wäre erst ab einer Temperatur von ca. 350 °C gegeben.
- b) Durch die Einbeziehung der charakteristischen Merkmale bei der Auswertung von Messungen mit Halbleitergassensoren kann die Aussagekraft der Messungen entscheidend verbessert werden. Die gefundenen Merkmale sind nicht nur charakteristisch für das detektierte Gas, sondern liefern auch noch zusätzliche Informationen über die vorliegende Konzentration des Gases. Aufgrund dessen können nicht nur die Querempfindlichkeiten von Halbleitergassensoren verringert werden, sondern bei einer genaueren Betrachtung der Merkmale die Genauigkeiten von Halbleitergassensoren erhöht werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine gute Reproduzierbarkeit von Messungen auch über einen längeren Zeitraum, wie sie im Ansatz in Abb. 5.34 gezeigt wurde. Aber auch die Merkmalsfindung über ein Temperaturprofil bedarf der systematischen Charakterisierung von Sensoren. In Abb. 5.35 wird deutlich, daß im angeführten Beispiel für die Messung von NH₃ die Methode geeignet wäre, um die Querempfindlichkeiten zu verringern, es aber auch Merkmale geben kann, die keine gute Stabilität bei Gasgemischen zeigen. Während die Merkmale von NH₃ auch bei Gasgemischen sehr deutlich erhalten bleiben, können auf einfachem Wege stabile Merkmale von NO₂ nicht gefunden werden.

6.2.4 Nachweis von NH_3 mit dem Verfahren der Temperaturdifferenzmessung gleichartiger V_2O_5 -Schichten

Nachdem die V_2O_5 -Schichten über einen sehr engen Temperaturbereich deutliche Empfindlichkeitssteigerungen gegenüber NH_3 zeigten und in diesem Bereich sich keine wesentlichen Veränderungen der Empfindlichkeiten gegenüber weiteren Gasen ergaben, wurden in Kap. 5.2.4 Multisensoren mit reinen V_2O_5 -Schichten und einer Differenzheizung auf den Nachweis von NH_3 getestet. Dabei zeigte sich, daß die effektive Temperaturdifferenz, die sich mit dem vorgestellten Multisubstrat erreichen läßt, vgl. Kap 5.1, dazu ausreicht mit dem Multisensor die Empfindlichkeitsunterschiede zu messen. Neben der effektiven Temperaturdifferenz kommt es aber darauf an, daß es nicht zu einer gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Schichten kommt. Aus den vorgestellten Messungen kann darauf geschlossen werden, daß dies nicht oder so gering der Fall ist, daß die Empfindlichkeitsunterschiede in Abhängigkeit der Temperatur für NH_3 erhalten bleiben.

Über einfachen Weg können somit Empfindlichkeitsunterschiede für NH_3 erreicht werden, ohne auf der anderen Seite Empfindlichkeitsunterschiede bei weiteren Gasen zu erhalten, wie dies beim Einsatz von anderen Halbleiterschichten der Fall wäre.

Durch einfache Algorithmen lassen sich die Signale bei Anwesenheit von NH_3 und die von anderen Gasen voneinander unterscheiden. Durch den Einsatz von gleichartigen Schichten auf dem Multisensor können wahrscheinlich die Einflüsse von Alterung und negativen Einflüssen auf die Schicht verringert werden. Was dem Einsatz in Meßgeräten, speziell in Handgeräten, zu Gute kommt, ist die sehr geringe Leistungsaufnahme des gesamten Multisensors.

Der Multisensor eignet sich prinzipiell sehr gut für die Messung von NH_3 in Meßgeräten. Besonders durch den Einsatz von Temperaturdifferenzen lassen sich Vorteile gegenüber einfachen Halbleitergassensoren erzielen. Für eine endgültige Aussage müssen aber die Einflüsse der Alterung, des Temperaturstresses und die Querempfindlichkeiten näher untersucht werden.

7 Schluß

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verfahren zur Verbesserung von Meßsystemen entwickelt. Die Empfindlichkeit und die Selektivität verschiedener Meßsysteme konnte dabei so erhöht werden, daß durch den Einsatz dieser Verfahren in der Umweltmeßtechnik weitere Gebiete erschlossen werden könnten.

Das Anreicherungsverfahren durch Physisorption wurde so optimiert, daß sich die grundlegenden Eigenschaften von portablen IR-Spektrometern, z.B. für die Vor-Ort-Analyse, nicht veränderten, aber die Nachweisempfindlichkeit und die Selektivität erheblich gesteigert wurden. Die vorgestellten Untersuchungen zeigen die Möglichkeiten der Anreicherung durch Physisorption auf. In Zukunft könnten solche Systeme eine wichtige Rolle in der Umweltanalytik spielen. Das Potential in Bezug auf Nachweisempfindlichkeit und Selektivität ist erst teilweise ausgeschöpft. Es wäre zum Beispiel der Einsatz von verschiedenen Absorbermaterialien zur weiteren Verbesserung der Selektivität denkbar. Eine Erweiterung des entwickelten Vorkonzentrators ist schon jetzt sehr leicht möglich.

Für viele Geräte in der Umweltmeßtechnik scheidet der Einsatz komplexer Signalverarbeitungsverfahren aus, trotzdem ist der Anspruch an Genauigkeit und Langzeitstabilität oft sehr hoch. Die vorgestellten Verfahren zur Detektion von Umweltgasen mit Halbleitersensoren zeigten, wie durch einfache Prinzipien der Informationsgehalt von Sensoren erhöht werden konnte. Die Kombination aus einfachen Gasarrays und geeigneten Betriebsweisen führte zu einer deutlichen Steigerung des Informationsgehalts. Mit der Untersuchung weiterer Verfahren könnte auch die Halbleitersensorik so weit entwickelt werden, daß der umfangreiche Einsatz der Systeme in der Umweltmeßtechnik denkbar wäre.

Literatur

- [Bar96] B. Bartsch, persönliche Mitteilung, Uni Kassel, 1996
- [Bey82] K. Beyermann, Organische Spurenanalyse (Analytische Chemie für die Praxis), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1982)
- [B&K1] S.A. Nexø, The Resolution-Energy-Time Dilemma, Brüel & Kjaer Monograph Series No.1-1993
- [B&K2] J. Christensen, Optical filters and their use with the Type 1302 & Type 1306 Photoacoustic Gas Monitors, Brüel & Kjaer Technical Review No.2-1990
- [B&K3] Brüel & Kjaer, Photoacoustic in Gas Detection (1991)
- [B&K4] J. Christensen, The Brüel & Kjaer Photoacoustic Transducer System and its Physical Properties, Brüel & Kjaer Technical Review No. 1-1990
- [B&K5] Brüel & Kjaer, Technical Documentation: Gas Analyzer Type 1301 (1993)
- [B&K6] Mitteilung der Fa. Brüel & Kjaer, 1996
- [Bin98] A. Binzer, Untersuchungen zum Einsatz eines Vorkonzentrators auf Tenax TA-Basis zur Anreicherung von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Acetaten für einen transportablen Gasdetektor, Diplomarbeit JLU-Gießen, 1998
- [BKA97] Unveröffentlichte Untersuchungen des Bundeskriminalamts Wiesbaden, persönliche Mitteilung Dr. Niewöhner, BKA Wiesbaden 1997.
- [BKA98] Bildmaterial des Bundeskriminalamts Wiesbaden mit Genehmigung der Veröffentlichung, Dr. Niewöhner, BKA Wiesbaden 1998
- [Bro79] R.H. Brown, C.J. Purnell, J. Chromatogr. 178 (1979) 79-90
- [Chr1] Chrompack Produktinformation zu Tenax TA: Chrompack News Special 82-03
- [Chr96] Chrompack Katalog: Generalkatalog (1996)
- [Com93] P. Comes, N. Gonzales-Flesca, T. Menard, J.O. Grimalt, Anal. Chem. 65 (1993) 1048-1053
- [Drä] Informationen der Firma Dräger zum Thema Prüfröhrchen

- [Ebe96] A. Eberheim, Entwicklung von Verfahren zum empfindlichen Nachweis von Schadgasen in der Umgebungsluft, Diplomarbeit JLU-Gießen, 1996
- [Ebe98] A. Eberheim, persönliche Mitteilung, JLU-Gießen 1998
- [Fad85] A. Fadani, F.M. Schnepel, Schwingungsspektroskopie: Methoden, Anwendungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1985)
- [Fal97] O. Schröder, J. Kahl, A. Munack, Anforderungen an die Gasmess-technik im Bereich der Landwirtschaft, 9. Osnabrücker Umweltgespräch, 1997
- [Ger86] Gerthsen, Kneser, Vogel, Physik, 15. Auflage Springer Verlag, 1986
- [Gut87] J.Gutierrez, F.Cebollada, C.Elvira, E.Milan, J.A. Agapito, Materials Chemistry and Physics 18 (1987)
- [Gün96] H. Günzler, H.M. Heise, IR-Spektroskopie, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1996)
- [Hoe97] U. Hoefler, Elektronische Effekte an Kontakten von Metalloxid-Halbleitersensoren, Dissertation JLU Gießen, 1997
- [Huc89] R. Huck, U. Böttger, D. Kohl and G. Heiland, Spillover effects in the detection of H₂ and CH₄ sputtered SnO₂ films with Pd and PdO deposits, Sensors and Actuators, 17 (1998) 355-359
- [Jen98] D. Schulz, persönliche Mitteilung, Jenasensoric e.V. 1998
- [Inn97] Innova Air Tech Instruments, Product catalogue, August 1997
- [Inn98] Innova Dänemark, persönliche Mitteilung 1998
- [Kel96] J. Kelleter, Künstliche Nase für gasförmige Emissionen aus unvollständiger Verbrennung, Dissertation JLU Gießen 1996
- [Koh89] D. Kohl, Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices, Sensors and Actuators, 18 (1998)
- [Lal92] R. Lazauze, C. Pijolat, S. Vincent and L. Bruno, High-sensitivity materials for gas detection, Sensors and Actuators, B8 (1992) 237-243
- [Mat98] Gerhard Matz, Untersuchung der Praxisanforderung an die Analytik bei der Bekämpfung großer Chemieunfälle, Zivilschutz-Forschung Neue Folge Band 30, Bundesamt für Zivilschutz (1998)

- [Mei88] I. Meier, M. Fieber, HRC&CC 11(8) (1998) 566-576
- [Pfl97] H.J. Pflug, Felduntersuchungen zum Verhalten gasförmiger Stoffe in kontaminierten Böden, Dissertation JLU Gießen 1997
- [Schä94] M. Schäfer, Messungen in Gasgemischen mit Gassensorik und Infrarot-Spektroskopie, Diplomarbeit JLU-Gießen 1994
- [Schü94] A. Schütze, Präparation und Charakterisierung von Phthalocyanin-Schichten zum Nachweis oxidierender und reduzierender Gase, Dissertation JLU-Gießen 1994
- [Sen98] Dokumentation Sensorikcard, Jenasensoric e.V. 1998
- [Ste90] J. Stetter, M.W. Findlay, G. J. Maclay, J. Zhang, S. Vaihinger, W. Göpel, Sensor Array and Catalytic Filament for Chemical Analysis of Vapors and Mixtures, Sensors and Actuators, B1 (1990), 43ff
- [Var95] Varian, Informationsblätter zum Darmstädter Chromatographie Seminar, Darmstadt (1995)
- [Wei82] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1982)
- [Wei92] U. Weimar, Oxidgassensoren und Multikomponentenanalyse, Dissertation Universität Tübingen (1992)
- [Wij70] R.van Wijk, J. Chromatogr. Sci. 8 (1970) 418-420
- [Zel92] SPM Einkanal-Monitor, Absolute Überwachung ohne Störeinfluß, Zelleweger Mda Scientific, 1992
- [Zel95] Quick reference, chemcassette/gas interference chart, Zellweger 1995

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. D. Kohl sei an erster Stelle herzlich gedankt. Er gab die Anregung zu dieser Arbeit und trug mit vielen Anregungen und wertvollen Diskussionen wesentlich zu ihrem Gelingen bei.

Weiter gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Chr. Heiden, der die Durchführung dieser Arbeit mit ermöglichte sowie das Koreferat übernahm.

Herrn Dr.-Ing. habil. H. Ahlers, Herrn W. Ring und Herrn D. Schulz von der Jenasensoric e.V sei herzlich für die gute Zusammenarbeit und die umfangreiche Unterstützung gedankt.

Herrn Dr. Niewöhner vom Bundeskriminalamt Wiesbaden für die freundliche Zusammenarbeit bei den Untersuchungen zur Schußzeitbestimmung

Den Herren Dipl.-Phys. C. Diehl, G. Bläser, T. Rühl und Dr. A. Schwarz für die langjährigen gemeinsamen Erfahrungen rund um das Thema „Sensorik“.

Herrn Dipl-Phys A. Eberheim und A. Binzer sei für die tatkräftige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten zum Thema „IR-Spektrometer“ gedankt.

Der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik gebührt Dank für die schnelle und sorgfältige Anfertigung aller in Auftrag gegebenen Teile.

Frau A. Gabriel danke ich herzlich für die tatkräftige Unterstützung bei der Bewältigung aller Verwaltungsangelegenheiten. Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts für Angewandte Physik für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Vor allem aber möchte ich meiner Frau Eva danken, durch ihre Unterstützung diese Arbeit erst möglich geworden ist.