

# **Charakterisierung einer Membran- Gassensor-Kombination zum Nachweis von gelösten Gasen**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

der Justus-Liebig-Universität Gießen

Fachbereich Mathematik und Informatik, Physik, Geographie

Fachgebiet Physik

vorgelegt von

Claudius Hummel

aus Hünfeld

Institut für Angewandte Physik

Justus-Liebig-Universität Gießen

Juni 2001

Dekan:	Prof. Dr. A. Beutelspacher
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Kohl
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Schwabe
Tag der mündlichen Prüfung:	27.07.2001

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	1
1 Einleitung.....	4
2 Grundlagen.....	6
2.1 Sensorprinzipien.....	7
2.2 Gase in Flüssigkeiten.....	19
2.3 Transformatoren, Schäden und Schadgase.....	24
2.4 Auswerteverfahren.....	30
3. Experimentelles.....	38
3.1 Gasmischapparatur.....	39
3.2 Gase in Isolieröl.....	40
3.3 Auswerteverfahren.....	51
4. Ergebnisse.....	53
4.1 Detektion von Trafoschadgasen in der Gasphase.....	54
4.2 Detektion von Trafoschadgasen in Isolieröl.....	66
5 Diskussion.....	77
5.1 Nachweis von Trafoschadgasen in der Gasphase.....	78
5.2 Nachweis von Gasen in Flüssigkeiten.....	86
5.3 Auswertemethoden.....	91
Literaturverzeichnis.....	100
Anhang.....	105
Abbildungen.....	107



## Zusammenfassung

Kommt es in isolierölgefüllten Transformatoren zu Schäden, so entstehen Gase aus der Spaltung des Isolieröls durch die Energie des Schadens. Schäden sind z.B. eine elektrische Entladung oder eine Überhitzung. Typische Schadgase sind Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe wie Ethin und Ethen (Kap. 2.3.2, [SCH84], [DIN92]). Ob ein Schaden eingetreten ist, wird mit einem Buchholzrelais überwacht (Kap. 2.3.3, Kap. 5.2.1, [BOR98]). Dieses meldet die Anwesenheit von Gas. Welcher Schaden eingetreten ist, wird mit Hilfe einer Gas-in-Öl-Analyse bestimmt (Kap. 2.2.2, Kap. 5.2.1, [SCH84], [DIN92]). Diese beinhaltet Probenahme, Transport der Probe und Analyse im Labor mit einem GC mit Wärmeleitfähigkeits- und Flammenionisationsdetektor. Die Gas-in-Öl-Analyse wird einmal jährlich durchgeführt. Kommt es zu einem Schaden, so wird das Wiederholungsintervall erhöht, bis hin zu mehreren Analysen an einem Tag (Kap. 2.2.2, [DIN92], [KEL00]).

Eine Bestimmung der Schadgase direkt am Transformator erleichtert die Überwachung des Transformators und ist deswegen von Interesse. Die Schadgase sind mit Gassensoren nachweisbar [KEL96], [SCH99]. Ein mit Gassensoren ausgerüstetes System, am Buchholzrelais angebracht, könnte diese Aufgabe erfüllen. Befindet sich in einem abgeschlossenen Gefäß eine Gasphase über einer Flüssigkeit, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Gase in der Gasphase und der Konzentration der in der Flüssigkeit gelösten Gase ein. Dieses Gleichgewicht hängt ab vom Löslichkeitskoeffizienten, von der Temperatur und von dem Partialdruck des entsprechenden Gases (Kap. 2.2.1.1, [IUU96], [SCH88], [GER86]). In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Gassensoren auf ihre Eignung zum Nachweis von Transformatorschadgasen hin untersucht (Kap. 3.2.1, Kap. 4.1). Ein System zum Nachweis des Schadgases Wasserstoff, welches in Isolieröl gelöst ist, wird entwickelt (Kap. 3.2.4, Kap. 3.2.5, Kap. 4.2.4). Zur Unterscheidung der Schadgase Ethan, Ethin und Ethen im Konzentrationsbereich von 100 ppm bis 500 ppm wird untersucht, ob diese mit einem einzelnen Sensor nachgewiesen und unterschieden werden können. Ein Nachweiszyklus wird vorgestellt (Kap. 3.2.1.3, Kap. 4.1.3). Die Betriebstemperatur eines Halbleitersensors beeinflusst dessen Selektivität [MAD89]. Bei den Kohlenwasserstoffen Ethan (Einfachbindung), Ethen (Doppelbindung) und Ethin (Dreifachbindung) resultiert aus den unterschiedlichen Bindungen eine unterschiedliche Energie, die zur Oxidation notwendig ist. Damit sollten sie durch einen einzelnen Gassensor bei verschiedenen Temperaturen nachweisbar sein. Bei Ethin ist auf-

grund der Dreifachbindung die Energie zur Oxidation geringer als bei Ethan mit seiner Dreifachbindung [SCH99]. Eine niedrige Sensortemperatur sollte zum Ethin-Nachweis ausreichen. Die Trennung von Ethan und Ethin mit nur einem Halbleitersensor (UST GGS3000) ist möglich. Die Ethinkonzentration wird bei einem Heizspannungswechsel von 1 V auf 2 V gemessen und anschließend die Ethankonzentration bei einem Heizspannungswechsel von 3 V auf 4 V. Für den gleichzeitigen Nachweis von Ethan/Ethen oder Ethin/Ethen muß ein zweiter Sensor (UST GGS1000) für die Messung des Ethen, bei einem Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4,5 V, verwendet werden. Die Konzentration des einen Gases wird über eine lineare Regression bestimmt und danach die Konzentration des anderen Gases über ein Polynomnetz (Kap. 4.1.3, Kap. 5.1.3).

Voraussetzung für den Einsatz von Gassensoren für die Detektion von in Isolieröl gelösten Gasen ist die Trennung der Sensoren vom Öl. Hierzu wird eine Sensorkammer entwickelt, bei der die Trennung der Sensoren vom Öl über eine Teflonmembran erfolgt (Kap. 3.2.2, Kap. 3.2.4). Zum Nachweis muß das im Öl gelöste Gas aus dem Öl durch die Membran zu den Sensoren diffundieren. Dies führt zu einer langen Zeitkonstanten bei der Einstellung der Gaskonzentration bei den Sensoren (Kap. 4.1.2). Deswegen muß der Aufbau so ausgelegt sein, daß nur vernachlässigbare Gasverluste durch chemischen Umsatz an den Sensoren auftreten, da diese kürzere Zeitkonstanten haben. Eine Verarmung des im Öl gelösten Gases vor der Membran wird durch den Einsatz einer Pumpe vermieden. Eine Gasdiffusion im Öl aufgrund des durch die Verarmung entstehenden Konzentrationsunterschiedes läuft nicht schnell genug ab. Eingesetzt wird eine Wärmeleitfähigkeitssensor-Halbleitersensor-Kombination. Ein mikrostrukturierter Wärmeleitfähigkeitssensor (TCS208F; Fa. Gerhard R. Wagner Sensors, Systems and Services) und ein Halbleitersensor (UST GGS1000) werden verwendet. Der Halbleitersensor wird bei Raumtemperatur betrieben. In regelmäßigen Abständen (hier z.B. 24 h) wird der Sensor für 10 min auf 250 °C erwärmt. Dabei verbrennt er allen im Gasraum vorhanden Wasserstoff. Dies dient der Nullpunkteinstellung des Wärmeleitfähigkeitssensors. Nach der Nullpunkteinstellung durch eine Betriebsphase des Halbleitersensors dauert es ca. 10 h, bis sich wieder ein Gleichgewicht zwischen den Gaskonzentrationen im Öl und in der Luft hinter der Membran eingestellt hat. Eine Messung ist erst jetzt möglich. Eine Endwertbestimmung durch die Anpassung einer Exponentialfunktion an die Meßwerte verkürzt diese Zeit auf 3-4 h.

Die Wasserstoffkonzentration kann von 500 ppm bis 5 % linear nachgewiesen werden. Die H<sub>2</sub>-Konzentration [%] in Luft ergibt sich als (Meßsignal [mV]/c<sub>L</sub>) mit (c<sub>L</sub> = -1,73 mV/% H<sub>2</sub>).

Eine gleichzeitig zur Messung erfolgende Gas-in-Öl-Analyse (DIN EN60567) ergibt Konzentrationen, die um einen Faktor 1,34 unter den vom Sensorsystem bestimmten liegen. Für die Bestimmung der Gaskonzentrationen sind die Löslichkeitskoeffizienten wesentlich, deren Werte in der Literatur unterschiedlich angegeben werden [DIN92], [ÖLB83].

# 1 Einleitung

Die Bestimmung von Gasen wird im Labor mit Analysengeräten wie Gaschromatografen, Massenspektrometern und optischen Spektrometern durchgeführt. Diese kostenintensive Analyse ist für die Anwendung in Häusern oder Fabrikanlagen nicht verwendbar. Zur Brandwarnung in Wohnungen kommen Ionisationsmelder oder Streulichtmelder zum Einsatz.

Im industriellen Bereich sind diese nicht immer einsetzbar. Z.B. verhindert in einem Braunkohlekraftwerk der Kohlestaub den Einsatz dieser Brandmelder. Wegen der mit dem Kohlestaub verbundenen Explosionsgefahr ist eine Brandüberwachung aber dringend notwendig.

Ein im IAP entwickelter Schwelbrandmelder erfüllt diese Aufgabe. Mit drei Halbleitersensoren bestückt detektiert er Schwelbrände. Durch die rechtzeitige Erkennung und Bekämpfung der Brände werden Kosten vermieden, nicht nur durch die Schäden, die der Brand oder die Explosion verursachen, sondern auch die Kosten, die durch den Ausfall der Anlage und den dadurch nicht verkauften Strom entstehen.

Die Verbindung von der Stromerzeugung zum Stromnetz übernehmen Transformatoren. Auch deren Ausfall verursacht Kosten durch den Stillstand der Anlage.

Bei Schäden in einem Transformator entstehen Gase. Z.T. lösen sich diese im Isolieröl, z.T. steigen sie auf und sammeln sich in einem Buchholzrelais. Dieses zeigt nur an, daß es durch Schäden im Transformator zu einer Gasentwicklung gekommen ist. Welcher Art dieser Schaden ist, muß durch eine Gas-in-Öl-Analyse im Labor ermittelt werden. Dies ist zeit- und kostenaufwändig.

Da als Leitgas bei allen Schäden Wasserstoff entsteht, ist eine Überwachung mit Hilfe von Gassensoren möglich. Daraus läßt sich ein preiswertes Onlineüberwachungssystem entwickeln.

In einem solchen System müssen die Sensoren vom Isolieröl getrennt werden. Dazu muß eine geeignete Membran eingesetzt werden. Öldichtheit, aber auch Gasdichtheit sind Voraussetzungen für ein funktionierendes Meßsystem. Die Öldichtheit verhindert eine Zerstörung der Sensoren, die Gasdichtheit ist notwendig, da die Zeitkonstante für Verluste geringer ist als die Zeitkonstante für die Diffusion der Gases durch die Membran zu den Sensoren.

Diese Zeitkonstante erschwert die Auswahl von Sensoren, da diese nur wenig zum Verlust von Gas beitragen dürfen. Wärmeleitfähigkeitssensoren sind Halbleitersensoren in dieser Hinsicht überlegen. Das System soll mit möglichst wenig Sensoren arbeiten, um Platzbedarf, Kosten und Gasverluste so gering wie möglich zu halten.



Der Nachweis von Wasserstoff ist nur ein erster Schritt. Er ermöglicht die optimierte Anwendung von Gas-in-Öl-Analysen zur Bestimmung von Schäden und die Überwachung und Wartung von Transformatoren.

Die Unterscheidung der Gase mit dem System ist ein weiteres Ziel. Daher wird untersucht, ob sich die Schadgase Ethan, Ethin und Ethen mit nur einem Sensor unterscheiden lassen. Ein Meßverfahren mit der dazugehörigen Auswertung wird untersucht.

## 2 Grundlagen

2.1 Sensorprinzipien .....	7
2.1.1 Wärmeleitfähigkeitssensor .....	7
2.1.2 Wärmetönungssensor .....	8
2.1.3 Halbleitersensor .....	9
2.1.4 Diodischer Sensor / Feldeffekt Sensor .....	13
2.1.5 Elektrochemischer Sensor .....	14
2.1.6 Mikrogravimetrischer Sensor .....	16
2.1.7 Flammionisationsdetektor .....	16
2.1.8 Optische Sensoren .....	16
2.1.9 Massenspektrometer .....	18
2.1.10 Gaschromatographie .....	18
2.2 Gase in Flüssigkeiten .....	19
2.2.1 Grundlagen .....	19
2.2.1.1 Löslichkeit .....	19
2.2.1.2 Membrane .....	20
2.2.2 Gas in Öl Analyse nach DIN .....	22
2.2.3 Sensorische Methoden .....	23
2.2.3.1 Elektronische Zunge .....	23
2.2.3.2 Gasmessung .....	23
2.3 Transformatoren, Schäden und Schadgase .....	24
2.3.1 Transformatoren .....	24
2.3.2 Schäden und Schadgase .....	27
2.3.3 Überwachung .....	28
2.4 Auswerteverfahren .....	30
2.4.1 Filter .....	30
2.4.1.1 Tiefpass .....	30
2.4.1.2 Komplexere Filtertechniken .....	31
2.4.1.2.1 Der Kalman Filter .....	31
2.4.1.2.2 Der Maximum-Likelihood-Schätzer .....	33
2.4.2 Konzentrationsbestimmung .....	35
2.4.3 Endwertbestimmung .....	37

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden verschiedene zur Zeit eingesetzte Methoden zur Detektion von Gasen vorgestellt (2.1. Sensorprinzipien). In bestimmten Anwendungen ist es notwendig, den Gasgehalt von Flüssigkeiten zu messen. Bei Gassensoren, die von Flüssigkeiten zerstört werden, ist eine Trennung von Flüssigkeitsraum und Meßraum mit den Sensoren notwendig (2.2 Gase in Flüssigkeiten). Der Aufbau von Transformatoren, im Betrieb auftretende Schäden, sowie deren Auswirkung ist Inhalt von Kap. 2.3 (2.3 Transformatoren, Schäden und Schadgase). Die Auswertung von Meßdaten zur Bestimmung der Konzentration ist Gegenstand des Kap. 2.4 (2.4 Auswerteverfahren).

### 2.1 Sensorprinzipien

#### 2.1.1 Wärmeleitfähigkeitssensor

Bei Wärmeleitfähigkeitssensoren (WLD) beruht der Nachweis eines Gases auf der Änderung der Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) der umgebenden Luft. Ein elektrisches Heizelement, das auf eine Temperatur oberhalb der Umgebungtemperatur geheizt wird, verändert bei Anwesenheit von Gas seine Temperatur. Es wird entweder mehr Wärme abgeführt, was bei Gasen mit größerem  $\lambda$  der Fall ist. Oder das Heizelement wird wärmer, wenn ein Gas mit geringerem  $\lambda$  in der Luft vorhanden ist. Die Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit der Gase beruhen auf der Massenabhängigkeit der mittleren Molekülgeschwindigkeit. Aus der kinetischen Gastheorie folgt [KEL96]:

$$\mathbf{l} = \frac{1}{3} f \frac{k}{2} \frac{\bar{v}}{\mathbf{s}} \quad (2.1.1)$$

f: Anzahl der Freiheitsgrade

$\bar{v}$  : mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen

$\sigma$ : Stoßquerschnitt durch den der Wärmetransport gebremst wird

k: Boltzmannkonstante

Man erhält ein Summensignal aller anwesenden Gase.

Die Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Gase sind in Tab. 2.1.1 zu finden [KEL96], [GER86].

Gas	$\lambda$ [W/Km]	bzgl. Luft
Luft	0,024	1
O <sub>2</sub>	0,0246	1,0
N <sub>2</sub>	0,0243	1,0
H <sub>2</sub>	0,170	7,1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,017	0,7
CO <sub>2</sub>	0,014	0,6
He	0,14	5,8
CH <sub>4</sub>	0,0358	1,5
H <sub>2</sub> O	0,0187	0,8

Tabelle 2.1.1: Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Gase bei 0°C und Atmosphärendruck

Einen WLD für die Gasmessung stellt die Fa. Microsens her. Der Meßbereich ist für Methan mit 1-100 % angegeben. Für den Nachweis von Wasserstoff liegt er noch darunter. Der Sensor ist mikrostrukturiert und enthält neben den Meßwiderständen auch Referenzwiderstände für die Temperaturkompensation [MIC01].

Die Firma Mesa Electronic GmbH bietet zur Wasserstoffmessung ein WLD-Gerät (MF 060.93.200) das, je nach Anforderung, den Bereich von 500 ppm bis 80 % nachweisen kann. Dieses Gerät ist für die Ofenatmosphärenüberwachung entwickelt worden [MESA01].

## 2.1.2 Wärmetönungssensor

Bei Wärmetönungssensoren, auch Pellistoren genannt, wird ein brennbares Gas kalorimetrisch nachgewiesen. Das Gas verbrennt an der 400 °C – 1000 °C heißen Oberfläche eines Edelmetallkatalysators. Der Nachweis kann wie bei den WLDs auf 2 Arten erfolgen. In der isothermen Betriebsweise wird die Sensortemperatur konstant gehalten und die Verminderung der Heizleistung ist das Meßsignal. Bei der nicht-isothermen Betriebsweise bleibt die Heizleistung konstant und die Temperaturerhöhung wird als Meßsignal verwendet.

Der häufigste Aufbau besteht aus einer Platin-Wendel, die als Heizer und Widerstandsthermometer dient. Die Wendel kann entweder in einer Perle aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid untergebracht sein, wobei dann der edelmetallhaltige Katalysator diese Perle umgibt, oder die Perle

besteht aus porösem  $\gamma$ -Aluminiumoxid, mit fein verteilten Katalysatormetall [SOM93], [FRE98]. Sind mehrere brennbare Gase anwesend, so ergibt sich ein Summensignal.

Ein auf Silizium mikrostrukturierter Pellistor der Fa. Microsens auf der Basis von Platinheizbahnen mit Palladium als Katalysator hat einen Methanmeßbereich von 100 ppm bis 5 %. Der Meßbereich für Wasserstoff sollte sich hiervon nicht wesentlich unterscheiden [MIC01].

### 2.1.3 Halbleitersensor

Halbleitergassensoren (HL-Sensor) bestehen aus einer halbleitenden gassensitiven Schicht, die auf ein Substrat aufgebracht wird. Dieses Substrat enthält die Kontakte für die Elektroden und die Heizbahn (Abb. 3.2.2).

Für die halbleitenden Schichten werden Metalloxide, wie z.B.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [KOH97], und organische Schichten, wie z.B. MePc (Metallphthalocyanin), verwendet.

Mit den Metalloxiden können reduzierende Gase ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,...) und oxidierende Gase ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,...) nachgewiesen werden.

Phthalocyanin ist ein organischer Halbleiter. Das Metallatom kann Pb, Cu, Co, Ni, Fe, Pt oder Pd sein [DIE94]. Häufig kommt CuPc zum Einsatz. Der Nachweis oxidierender Gase ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,...) ist das Haupteinsatzgebiet dieser Sensoren. Auch können Wasserstoff, Lösemitteldämpfe und Amine mit organischen Polymeren nachgewiesen werden [SCH95].

HL-Sensoren haben die Eigenschaft, dass sie prinzipiell auf alle oxidierenden oder reduzierenden Gase reagieren. Eine Beeinflussung der Selektivität für einzelne Gase durch unterschiedliche Präparation, durch Dotierung mit Metallen und durch die Wahl der Betriebstemperatur ist möglich. Als Dotierstoffe (Katalysatoren) kommen z.B. Edelmetalle und Metalloxide wie Pd, Ag, Pt,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ , NiO zum Einsatz [MAD89], [KOH90]. Eine weitere Selektivitätssteigerung ist durch die Behandlung der Oberfläche z.B. mit porösen Schichten möglich, was sich in einer unterschiedlichen Diffusion der Gase durch diese Schichten niederschlägt [SCH99].

Die für Sensoren verwendbaren Halbleiter-Materialien müssen über einen großen Temperaturbereich stabil sein. Beeinflussungen durch z.B. Phasenumwandlungen (Bildung von Mischoxiden an den Grenzflächen zwischen sensitivem Oxid und Substrat(oxid)) sollten möglichst geringe Auswirkungen zeigen [SCH96].

Bei Metalloxiden sind im Kristallinneren in der Regel alle Bindungen abgesättigt, während an der Oberfläche ungesättigte 'dangling bonds' entstehen, die sowohl als Akzeptoren als auch als Donatoren wirken können. Hierdurch kommt es zu einem Ladungsaustausch mit dem Leitungsband des Halbleiters. Es entstehen Oberflächenladungen und Raumladungsschichten [FRE98].

Die n-Leitung bei Metalloxiden entsteht durch Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter, die als Elektronendonatoren wirken, wobei bei tiefen Temperaturen ( $\text{SnO}_2$ :  $280^\circ\text{C}$ ;  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ :  $<1000^\circ\text{C}$ ) die Sauerstofffehlstellen im Gitter, wegen ihrer dann geringen Beweglichkeit, quasi eingefroren sind [FLE91]. Es stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Luftatmosphäre und dem Sauerstoffdefizit im Kristallgitter ein. Ein Sauerstoffmolekül kann an der Halbleiteroberfläche adsorbieren, wenn die Energie des entsprechenden Oberflächenzustandes unterhalb des Fermineaus liegt. Dieser Zustand besitzt Akzeptorcharakter, wodurch Elektronen aus dem Leitungsband in den Oberflächenzustand transportiert werden und die Ladungsträgerdichte im Volumen verringern (Verarmungsrandschicht). Dadurch verschiebt sich das Fermineau nach unten und die Bandkanten wölben sich auf [MAD89]. Es adsorbiert soviel Sauerstoff, bis das Fermineau und der oberste Oberflächenzustand die gleiche Energie haben, wodurch das Fermineau auf die Energie des Oberflächenzustands festgelegt wird (Fermilevel-Pinning). Als maximale Sauerstoffbedeckung errechnet sich das Weizlimit von  $10^{12}$  bis  $10^{13}$  Moleküle/ $\text{cm}^2$  [HEI88].

Der Sauerstoff sitzt auf der Oberfläche als  $\text{O}_2^-$  und, dissoziiert, als  $\text{O}^-$  und  $\text{O}^{2-}$ . Hierbei wird ein Elektron aus dem Leitungsband entfernt. Die sich ausbildende Potentialschwelle beeinflusst die Leitfähigkeit [IHO86]. Weiteren Einfluß auf Leitfähigkeit haben Shottkykontakte an den Korngrenzen in polykristallinen Schichten [FRE98].

Der Nachweis der Gase erfolgt über eine Oberflächenreaktion. Häufig erfolgt die Reaktion in folgenden Schritten: das Gas wird durch van-der-Waals-Kräfte physisorbiert, d.h. physikalisch an den Sensor gebunden (Dipol-Dipol-Wechselwirkung Bindungsenergie ca.  $20 \text{ kJ/mol}$ ). Hier ist die Bedeckungsrate antiproportional zur Temperatur des Sensors [MAD89]. Dann kommt es zu einer Ionosorption, bei der über einen Elektronenaustausch Ionen entstehen, die durch die starken elektrischen Anziehungskräfte eine feste Verbindung bewirken. Oft entstehen Valenzbindungen, wobei Bindungen der Sensoroberfläche aufgebrochen werden. Auch eine chemische Reaktion ist möglich, bei der der Sensor einen Zerfall (Dissoziation) des Gases bewirkt. Hierbei liegen die Bindungsenergien oberhalb von  $50 \text{ kJ/mol}$  [MAD89].

Reduzierende Gase reagieren mit dem Sauerstoff der Oberfläche, dabei gibt der Sauerstoff wieder ein Elektron an den Halbleiter ab, wodurch die Leitfähigkeit steigt. Es stellt sich ein

Gleichgewicht zwischen vom Gas verbrauchten Sauerstoff und aus der Luft nachrückendem Sauerstoff ein. Die ablaufenden Prozesse auf der Oberflächen sind in [KOH89] beschrieben. Halbleitersensoren stellen ein Summensignal aller anwesenden Gas dar.

Lu [LU00] beschreibt die Optimierung von Zinndioxidsensoren für den Wasserstoffnachweis. Werden Sensoren mit sehr kleinen Korngrößen (8-10 nm) hergestellt und mit einer Pd-Dotierung versehen, so ergibt sich eine verbesserte Sensitivität bei geringeren Betriebstemperaturen. Die Sensoren wurden aus SnO<sub>2</sub> Pulver mit entsprechend kleinen Körnern im Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Nach einer überkritischen Flüssigkeitstrocknung und Temperung lassen sich Korngrößen von 2 nm bis 300 nm reproduzierbar herstellen. Die Betriebstemperaturen dieser Sensoren liegen bei 120 °C für H<sub>2</sub>, 30 °C für CO und 300 °C für CH<sub>4</sub>. Hierbei sind Konzentrationen im Bereich um 100 ppm nachweisbar (für CH<sub>4</sub> 3000 ppm). Auch eine Verbesserung in der Driftcharakteristik im Vergleich zu Sensoren mit größeren Körnern wurde beobachtet. Die Drift liegt unter 10% im Verlauf von 180 Tagen.

Vrnata [VRN00] beschreibt die Herstellung von SnO<sub>2</sub>- und SnAcAc- (Zinnacetylacetonat) Sensoren. Diese, durch gepulste Laser (KrF) Deposition, mit Pd-Katalysator auf einer Platin-interdigitalstruktur produzierten Sensoren, zeigen durch die höhere Porosität eine höhere Sensitivität. Beim Nachweis von 1000 ppm H<sub>2</sub> ergeben sich Sensitivitäten ( $S=R_{\text{luf}}/R_{\text{gas}}$ ) von bis zu 67 bei Arbeitstemperaturen zwischen 300 und 500°C und mit T<sub>90</sub>-Zeiten unter 1 min. Die Dotierung mit Pd erhöht die Sensitivität und verringert die Arbeitstemperatur, wobei die T<sub>90</sub>-Zeit sich jedoch vergrößert.

Weh [WEH00] hat einen Standard Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnschicht-Hochtemperatur-Gassensor (700 °C), der viele Gase wie z.B. Methan, CO, NO und Ethan detektiert, für den Wasserstoffnachweis optimiert. Um die Selektivität hinsichtlich Wasserstoff zu erhöhen, wurde dieser mit verschiedenen Filterschichten versehen. Diese waren eine SiO<sub>2</sub>-Schicht und eine SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doppelschicht (in dieser Reihenfolge). Der Sensor mit der SiO<sub>2</sub>-Schicht zeigt eine deutlich verbesserte Selektivität. Der Wasserstoffnachweis wird nur bei Anwesenheit von Ethan etwas gestört, da vom Ethan H-Atome abgespalten werden können. Man erhält einen Wasserstoffsensor, der 50 ppm H<sub>2</sub> nachweist, ohne von anderen Gasen (außer Ethan) gestört zu werden. Wird noch eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht aufgebracht erhält man einen hochselektiven Ethan-Sensor.

Auch leitfähige Polymere sind als Gassensoren einsetzbar. Sestak hat eine Schicht von Polyanilin (PAni) oder Polyanilin-Platinoxid (PAni/PtO<sub>2</sub>) durch Spin-coating auf Goldelektroden aufgebracht. Es entsteht ein Raumtemperatur Sensor für brennbare Gase. Durch eine

Konditionierung des PANi/PtO<sub>2</sub>-Sensors mit hohen Wasserstoffkonzentrationen ergibt sich ein wasserstoffselektiver Sensor für den Konzentrationsbereich von 1000 ppm bis 5400 ppm [SES97].

Ein von Miremedi hergestellter Platin-Kohlenstoff-Sensor zeigt hohe Empfindlichkeit und Selektivität für Wasserstoff. Bei 300 °C Betriebstemperatur ist er in der Lage, Konzentrationen bis hinab zu 20 ppm, bei 50 °C noch 300 ppm, nachzuweisen, bei einer Obergrenze von ca. 1000 ppm. Die sensitive Schicht besteht aus einer einlagigen, teilpolykristallinen Kohlenstoffschicht auf einem Aluminiumsubstrat, das den Heizer enthält. Der Platin-katalysator bildet eine kovalente Pt-C Bindung aus und bewirkt die Dissoziation des Wasserstoffs. Die sensitive Schicht wird mit Goldelektroden kontaktiert [MIR98].

Kommerziell erhältliche Halbleitersensoren für die Messung von Wasserstoff gibt es u.a. von den Firmen Siemens, Figaro, Capteur, FIS und UST.

Die Sensoren der Fa. Siemens basieren auf dem Halbleitermaterial Galliumoxid. Es gibt 4 Sensortypen, die sich hinsichtlich ihrer Selektivität und Querempfindlichkeit unterscheiden [SIE00]. Die Sensoren sind:

- Standardsensor (C1110, T<sub>b</sub> = 750 °C): ein unselektiver Sensor für die Anwendung in Bereichen, in denen nur ein Summensignal notwendig ist, oder in denen keine Störgase vorhanden sind. Die Nachweisgrenzen sind gasabhängig, z.B. 10 ppm bei H<sub>2</sub> und 800 ppm bei CH<sub>4</sub>.
- Sensor für explosive Gase (C1210, T<sub>b</sub> = 800 °C): dieser Sensor ist selektiver für brennbare Gase, bei etwa gleichen Nachweisgrenzen wie der Standardtyp.
- Kohlenmonoxid-Sensor (C1310, T<sub>b</sub> = 500 °C): dieser, noch in der Entwicklung befindliche, Sensor kann CO ab ca. 20 ppm nachweisen.
- Wasserstoff-Sensor (C1410, T<sub>b</sub> = 700 °C): der, ebenfalls noch in der Entwicklung befindliche, Sensor soll Wasserstoff selektiver nachweisen, als die anderen Sensortypen. Seine Nachweisgrenze liegt bei ca. 20 ppm.

Die Sensoren der Fa. Figaro basieren auf SnO<sub>2</sub>. Figaro stellt Sensoren für die unterschiedlichsten Anwendungen her, z.B. für den Nachweis von brennbaren Gasen, giftigen Gasen und Lösemitteldämpfen [FIG01]:



- TGS 813 für den Nachweis von brennbaren Gasen im Konzentrationsbereich von 500 ppm bis 10000 ppm. Die Empfindlichkeit auf die unterschiedlichen Gase ist etwa gleich.
- TGS 2620 für den Nachweis von Wasserstoff und Lösemitteldämpfen im Konzentrationsbereich von 50 ppm bis 5000 ppm. Die Empfindlichkeit auf die unterschiedlichen Gase ist etwa gleich.
- TGS 821 für den Nachweis von Wasserstoff im Konzentrationsbereich von 50 ppm bis 1000 ppm. Dieser Sensor ist sehr selektiv auf H<sub>2</sub>.

Von der Fa. Capteur wird der Sensor CTS23 für die Messung von Wasserstoff angeboten. Das sensitive Material besteht aus Mischoxid. Der Sensor hat eine untere Nachweisgrenze von unter 100 ppm und ist bis 1000 ppm einsetzbar [CAPT01].

Die Zinndioxid-Sensoren SP-19 und SB-19 sind von der Fa. FIS für den Wasserstoffnachweis entwickelt worden. Die Sensoren unterscheiden sich in Aufbau und Stromaufnahme. Der SP-19 ist planar aufgebaut und verbraucht um 315 mW, der SB-19 ist tropfenförmig mit einer Stromaufnahme von etwa 120 mW. Der Meßbereich erstreckt sich von unter 10 ppm bis 2000 ppm [FIS01].

Auch die von der Fa. UST hergestellten Sensoren basieren auf SnO<sub>2</sub>. UST fertigt 7 Typreihen für unterschiedliche Anwendungen z.B. [UST01]:

- GGS 2000 für CO und Alkohol bei geringer Querempfindlichkeit für Methan und Wasser.
- GGS 3000 für Kohlenwasserstoffe. Dieser Sensor ist je nach gewünschter Anwendung für die C1- bis C8-KW optimierbar
- GGS 6000 für Wasserstoff. Dieser ist unempfindlich gegenüber Methan, CO, Alkohol und Ammoniak.

## 2.1.4 Diodischer Sensor / Feldeffekt-Sensor

Beim diodischen Sensor ändert die Anwesenheit von Gas die Zahl der Ladungsträger in einem gasempfindlichen pn-Übergang. Dadurch ändert sich die I-V-Kennlinie und ein Gasnachweis wird möglich [LUT99], [ZHU00].

Feldeffekt-Sensoren beruhen auf der Änderung der Leitfähigkeit in einem Halbleiter, die durch ein über eine Gateelektrode erzeugtes elektrisches Feld hervorgerufen wird. Verwendet man ein gassensitives Gatematerial, wie z.B. Pd, Polymere oder Elektrolyte, so zeigt sich ein weiter Einsatzbereich für diese Sensoren. Der Nachweis von Wasserstoff mit einem Pd-Gate ist bis zu unter 1 ppm möglich. Andere Gase, die Wasserstoff freisetzen können, sind ebenfalls nachweisbar. Mit Elektrolyten stellt man Ionensensitive Sensoren (ISFET) her. Abhängig vom Sensormaterial ist eine Selektion der Gase möglich [SOM93], [KEL96], [FRE98], [SCH00].

Luther beschreibt einen Pt-GaN schottkydioden Sensor der sich zum Nachweis von Kohlenwasserstoffen bei Betriebstemperaturen über 300 °C eignet. Wird die Betriebstemperatur auf 200 °C gesenkt, so ist der Sensor selektiv auf Wasserstoff. Diesen kann er im Konzentrationsbereich von 2,5 ppm bis zu 2,5 % nachweisen. Die GaN-Schicht des Sensor wurde über epitaktisches Hydridgasphasenwachstum hergestellt. Daran schloß sich das aufsputtern der Pt-Struktur und der Al-Kontakte an [LUT99].

Ein mikrostrukturierter, ferroelektrischer  $(\text{Ba}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})\text{Ti}_{1,02}\text{O}_3$  (BST) Dünnschichtsensor, der mittels Sol-Gel Technik hergestellt wurde, ist in der Lage, Wasserstoff Konzentrationen um 1000 ppm nachzuweisen. Die Anwesenheit von  $\text{H}_2$  verändert die Diodenkennlinie des Sensors, der bei 250 °C betrieben wird [ZHU00].

Ein von der Fa. Mesystec GmbH & Co KG für die Lecksuche vertriebenes Gerät (H 2000) detektiert  $\text{H}_2$  ab 0,5 ppm auf der Basis eines Feldeffekt-Sensors [MESY01].

### 2.1.5 Elektrochemischer Sensor

Ein elektrochemischer Sensor besteht aus zwei Elektroden, die über einen Elektrolyten (Ionenleiter) verbunden sind. Es gibt Fest- und Flüssigelektrolyte. Ein solches System ist ein elektrochemisches Mehrphasensystem. Zwischen den Phasen an beiden Enden tritt eine meßbare Differenz der inneren elektrischen Potentiale auf. Folgende Schreibweise zum Aufbau einer solchen Zelle hat sich eingebürgert: Anode | Festelektrolyt | Kathode.

Die senkrechten Striche bedeuten Phasengrenzflächen. Der Stromtransport geschieht über Ionen und nicht wie bei den HL-Sensoren über Elektronen. Beim amperometrischen Meßprinzip reagiert das Gas an der porösen Elektrode bei gleichzeitigem Kontakt mit dem

Elektrolyten (Drei-Phasen-Grenze). Die entstehenden Ionen wandern unter Einfluß eines äußeren Feldes zur Gegenelektrode. Der entstehende Ionenstrom ist proportional zur Gaskonzentration, wenn der Zustrom des Gases durch eine Diffusionsmembran begrenzt wird. Es können nur Gase nachgewiesen werden, für die ein entsprechender Ionenleiter existiert. Das äußere Potential definiert, welches Gas bevorzugt nachgewiesen wird. Dadurch wird eine gewisse Differenzierung bei mehreren anwesenden Gasen möglich [KEL96], [FRE98], [SCH00].

Festelektrolytsensoren eignen sich zur Detektion von Gasen, wenn der Elektrolyt Ionenleiter für das entsprechende Gas ist. Für Wasserstoff ist Hydronium-Nasicon ein solcher Ionenleiter. Die elektrochemische Zelle ist  $\text{H}_2, \text{Pt} | \text{Hydronium-Nasicon} | \text{Ag-Hydronium-Nasicon} | \text{Ag}$ . Mit diesem Sensor lassen sich bei Raumtemperatur  $\text{H}_2$ -Konzentrationen von 100 ppm bis zu 100% nachweisen [MAF99].

Ein weiterer Ionenleiter, der sich zum Nachweis von Wasserstoff eignet, ist Antimon-Pentoxid ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) mit Beimischungen von (Ortho-)Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Hier ergibt sich die Zelle zu  $\text{Pd} | \text{Sb}_2\text{O}_5 \text{ H}_2\text{O-H}_3\text{PO}_4 | \text{Ag}$ . Ponomareva kann hiermit Wasserstoff zwischen 10 ppm und 2000 ppm nachweisen [PON97].

Die elektrochemischen Zellen der Fa. City für den  $\text{H}_2$ -Nachweis sind die Sensoren 4HYT, 7HYT und 3HYE. Die Sensoren unterscheiden sich in Aufbau (20-40 mm; 5-22 g) und Meßbereich (0-1000 ppm und 0-10000 ppm) [CIT01].

Auch die Fa. Sensoric bietet drei EC-Sensoren für die Messung von Wasserstoff an. Die Sensoren  $\text{H}_2$  2E 2000,  $\text{H}_2$  3E 1% und  $\text{H}_2$  3e 4% unterscheiden sich im Meßbereich von 0-2000 ppm bis zu 4 % [SEN01].

Auf der Basis elektrochemischer Zellen bietet die Fa. Sensorex OY verschiedene Geräte, die z.T. als Einzelgeräte, aber auch als Teil einer Überwachungsanlage fungieren können an. Hierbei wird in das Gerät die für das zu messende Gas passende elektrochemische Zelle eingesetzt. Ein Beispiel ist der GAM-4 Gassensor. Die SX-200-Serie kann für den  $\text{H}_2$  %-Meßbereich oder den ppm-Bereich verwendet werden. Im %-Bereich sind, je nach Einstellung, 2 %, 3 % oder 5 % die obere Grenze. Der ppm-Bereich gliedert sich in 0-200 ppm, 0-300 ppm, 0-500 ppm, 0-1000 ppm und 0-2000 ppm. Ein weiteres Gerät, das SX-902b, ist für den Nachweis von Ethen ausgelegt. Dieses Gas kann von 0-2000 ppm nachgewiesen werden [SFI01].

### 2.1.6 Mikrogravimetrischer Sensor

Das Meßprinzip bei mikrogravimetrischen Sensoren ist eine Frequenzänderung aufgrund einer Massenzunahme durch das an der Oberfläche adsorbierende nachzuweisende Gas. Der aus einem Quarz bestehende Sensor wird über den piezoelektrischen Effekt zu Schwingungen angeregt. Sind die Elektroden auf gegenüberliegenden Seiten des Quarzes angebracht, so läuft die Welle durch das Volumen. Diese Sensoren heißen Bulk Acoustic Wave (BAW) Sensoren. Sind die Elektroden auf nur einer Seite des Quarzes angebracht, so entstehen Oberflächenwellen und der Sensor heißt Surface Acoustic Wave (SAW) Sensor. Der Nachweismechanismus beruht auf der Adsorption der Gase auf der gassensitiven Schicht und der dadurch bedingten Massenzunahme. Während bei den BAWs dies direkt zu einer Frequenzänderung führt, ist der Aufbau beim SAW ein anderer. Der SAW hat meist eine Dual-Delayline. Eine Delayline ist ein System aus 2 Interdigitalstrukturen (IDT), eine dient als Sender und eine als Empfänger. Während nun bei einer der Delaylines die sensitive Schicht zwischen Sender und Empfänger aufgebracht ist, dient die zweite als Referenz. Gemessen wird hier der Frequenzunterschied zwischen den beiden Delaylines. Der Aufbau der mikrogravimetrischen Sensoren ermöglicht eine Optimierung hinsichtlich der nachzuweisenden Gase, indem die sensitive Schicht entsprechend angepaßt wird. Mit Polymerschichten ist z.B. eine sehr gute Selektivität zu erreichen [FRE98], [SCH00].

### 2.1.7 Flammenionisationsdetektor

Beim Flammenionisationsdetektor (FID) werden die Gase über Ionisierung nachgewiesen. Die Ionen entstehen bei der Verbrennung der Gase in einer Wasserstoff/Luft-Flamme. Der Ladungsstrom ist dabei proportional zur Stoffmenge in der Flamme. Nachweisbar sind mit dem FID alle organischen Verbindungen mit C-H-Bindungen [UWI99].

### 2.1.8 Optische Sensoren

In [UWI99] ist der Aufbau eines IR-Spektrometers beschrieben. Es 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 (Transmissionsmessung). Die Quantifizierung findet über die Intensität des Gesamtspektrums oder von Einzelbanden statt. Die Schwingungen können auch photoakustisch detektiert werden. Ein Nachweis von Wasserstoff ist nicht möglich [KEL96], [UWI99].

Ethen ist mit Infrarotspektroskopie bis zu 10 ppt nachweisbar. Hierzu wird ein CO-Laser verwendet. Bei Wellenlängen zwischen 2,80  $\mu\text{m}$  und 4,0  $\mu\text{m}$  sind auch andere Gase meßbar, z.B. Ethan bis 370 ppt [MAR98].

Bevenot stellt ein Sensorsystem aus Laserdiode, einem Photodetektor und einer Pd-Schicht, die am Ende eines Lichtleiters angebracht ist und als Spiegel dient, vor. Es erlaubt den Nachweis von Wasserstoff bei Raumtemperatur. Die Durchlässigkeit des Pd-Spiegels hängt von der Konzentration des absorbierten Wasserstoffs ab. Verwendet man andere Schichten, so kann man unterschiedlichste Gase nachweisen, nur Pd ist selektiv auf Wasserstoff. Das Sensorsystem ist in der Lage Konzentrationen von 1 % bis 100 % nachzuweisen [BEV00].

Ein von Lee beschriebenes Sensorsystem aus Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ), einem  $\text{a-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  Photodetektor und einem Monochromator mit Wolframlampe ergibt einen Wasserstoffsensoren, der Wasserstoff selektiv von 10 ppm bis zu über 1000 ppm bei Raumtemperatur nachweisen kann. Der Nachweis beruht auf einer Verfärbung des  $\text{WO}_3$ . Da die Verfärbung in Richtung Blau geht wird Licht zwischen 600 nm und 1000 nm abgeschwächt. Der Photodetektor hat seine höchste Empfindlichkeit bei 680 nm. Eine dünne (20 nm) Pd-Schicht dient zur Ionisation des Wasserstoffs [LEE00].

Die Fa. Wolters Mesana Mess- und Analysetechnik liefert verschiedene Geräte für die Gasanalyse im unteren ppb-Bereich. Für den Wasserstoffnachweis geeignet sind die Geräte RGA-3 und RGA-5. Beide Geräte können Wasserstoffkonzentrationen bis hinab zu 5 ppb nachweisen. Dazu wird ein Reduktions-Gas-Detektor der Fa. Trace Analytical verwendet. Hierbei wird der Wasserstoff an einem Quecksilberoxidbett oxidiert. Das dabei freiwerdende Quecksilber wird UV-photometrisch bestimmt. Bei beiden Geräten ist dem Sensor ein GC vorgeschaltet. Beim RGA-5 ist zudem noch ein FID mit eingebaut. Dadurch wird Zahl der meßbaren Gase erweitert, z.B. um die gesättigten KWs [WOL00].

### 2.1.9 Massenspektrometer

Die zu untersuchende Gasprobe wird ionisiert, über ein elektrisches Feld beschleunigt und durch elektrische oder elektromagnetische Filter getrennt. Die unterschiedlichen Massen der Teilchen des Analyten führen zu unterschiedlichen Flugbahnen. Die im Ionendetektor angelangten Ionen werden in einem Elektronenvervielfacher detektiert und verstärkt. Durch Abfahren eines Massenbereichs (Scan) im Massensfilter wird ein Spektrum aufgezeichnet. Als Massensfilter werden am häufigsten Quadrupole oder Ionenfallen eingesetzt. Alle anorganischen und organischen Gase lassen sich mit sehr hoher Empfindlichkeit nachweisen [FRE93], [KRU93].

### 2.1.10 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist keine eigenständige Nachweismethodik für Gase. Sie stellt hingegen eine sehr gute Methode dar, um nicht nur die Anwesenheit von Gasen zu detektieren, sondern auch eine Aussage über die Komponenten im Gasgemisch zu treffen. Hierzu werden die Gase über ihre Laufzeit in einer Kapillar-Säule getrennt. Die Kapillare ist innen mit einer Schicht, meist aus einer polymeren Phase, ausgekleidet, die für unterschiedliche Gase unterschiedliche Haftkoeffizienten hat. Bringt man das zu analysierende Gasgemisch mit einem Trägerstrom ( $N_2$ ,  $H_2$ ,...) konstanter Geschwindigkeit in die Säule ein, so bewirkt die unterschiedliche Haftdauer zusammen mit dem Gasfluß eine Trennung der einzelnen Komponenten. Diese stehen am Ausgang der Säule der weiteren Analyse zur Verfügung. Diese Analyse erfolgt mit einem der in den vorangehenden Kapiteln beschriebenen Gasdetektoren. Meist kommen FIDs, WLDs, IR-Detektoren und Massenspektrometer zum Einsatz [UWI99].

Je nach Aufgabenstellung muß die Methode der Wahl verwendet werden. Hierbei wird hohe Genauigkeit und hohe Selektivität bei hohem Aufwand erreicht.

## 2.2 Gase in Flüssigkeiten

### 2.2.1 Grundlagen

#### 2.2.1.1 Löslichkeit

Bringt man in die Gasphase über einer Flüssigkeit ein Gas der Konzentration  $c_2$  (Partialdruck  $p_2$ ) so löst sich ein Teil dieses Gases physikalisch in der Flüssigkeit bis zur Konzentration  $c_1$ .

$$c_1 = \alpha c_2 \quad (2.2.1)$$

$\alpha$ : Löslichkeitskoeffizient, Ostwaldkoeffizient

Mit der allgemeinen Gasgleichung:

$$p_2 V = n R T \quad (2.2.2)$$

p: Druck

V: Volumen

n: Gasmenge

R: Gaskonstante

T: Temperatur

ergibt sich das Gesetz von Henry:

$$c_1 = \frac{\alpha}{R T} p_2 \quad (2.2.3)$$

Die Menge eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases hängt ab von Temperatur und Partialdruck des Gases. Als Löslichkeit  $\Lambda$  definiert man die Konzentration einer gesättigten Lösung des Gases in diesem Lösemittel.

$$\Lambda = c_{ges} \quad (2.2.4)$$

Die Löslichkeit  $\Lambda$  nimmt mit steigender Temperatur ab und mit steigendem Partialdruck zu [IUU96], [SCH88], [GER86].

### 2.2.1.2 Membrane

Membrane werden aus unterschiedlichsten Stoffen und auf verschiedene Arten hergestellt. Die Membrane müssen für die jeweilige Verwendung ausgesucht werden. Tabelle 2.2.1 listet einige Membrantypen, ihre Ausgangsmaterialien und ihre Anwendungsgebiete auf [SUE98].

Membrantyp	Ausgangsmaterial	Herstellung	Anwendung
Keramikmembran	Ton, Silikate, Aluminiumoxid, Graphit, Metallpulver	Pressen und Sintern von feinkörnigem Pulver	Filtrieren von suspendierten Lösungen, Gastrennung, Isotopentrennung
Polymersintermembran	Polytetrafluorethylen, Polyethylen, Polypropylen	Pressen und Sintern von feinkörnigem Polymerpulver	Grobfiltration von aggressiven Medien, Gaseinleitung, Luftreinigung
gereckte Membran	Polytetrafluorethylen, Polyethylen, Polypropylen	Verstrecken einer teilkristallinen Folie senkrecht zur Kristallrichtung	Filtration aggressiver Medien, Luftreinigung, Sterilfiltration, Medizintechnik
geätzter Polymerfilm	Polycarbonat	Bestrahlung einer Folie und nachfolgende Säureätzung	Analytische und medizinische Chemie, Sterilfiltration
homogene Membran	Silikonkautschuck, hydrophobe Flüssigkeiten	Extrudieren homogener Folien, Erstellung von Flüssigkeitsfilmen	Gastrennung, trägergebundener Transport
mikroporöse Membran	Cellulosederivate, Polyamid, Polypropylen, Polysulfon, Polydimethylsiloxan	Phaseninversions- reaktion	Filtration, Gastrennung,
ionenaustauscher Membran	Polypropylen, Polysulfon, Polyvinylchlorid	Folien aus Ionenaustauscherharz, Sulfonierung homogener Polymere	Elektrodialyse, Elektrolyse

Tabelle 2.2.1: Auflistung verschiedener Membrantypen mit ihrem Ausgangsmaterial, ihrer Herstellungsart und typischen Anwendungen

Außer durch ihre Ausgangsmaterialien unterscheiden sich Membrane auch durch ihren Aufbau. Membrane, die in ihrer Oberfläche Öffnungen haben, die größer sind als der Platzbedarf, den die membranbildenden Polymermoleküle benötigen, bezeichnet man als poröse



Membrane. Sind die Öffnungen kleiner als 2nm, so spricht man von dichten Membranen [STA92], [SCH99]. Bei gleichförmigem Aufbau über die ganze Dicke hat man eine symmetrische Membran vorliegen. Hat die Membran zwei unterschiedlich dichte Seiten, so wird sie als asymmetrische Membran bezeichnet.

Eine Membran trennt zwei Volumina. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Größe, Löslichkeit in der Membran) der Moleküle in einem Stoffgemisch ist eine Stofftrennung bzw. Aufkonzentrierung möglich. Hierbei sind mögliche treibende Kräfte eine Konzentrationsdifferenz, eine Partialdruckdifferenz, eine hydrostatische Druckdifferenz oder eine elektrische Potentialdifferenz. Die Transportmechanismen hängen von der Membran ab. [FHO00], [SUE98].

- Bei mikroporösen Membranen hängt die Trennleistung von der Molekülmasse der zu trennenden Gase ab. Die Gastrennung beruht auf einem Siebeffekt, wobei auch Adsorptionseinflüsse an den Porenwänden einen Einfluß auf den Gasdurchgang haben können.

$$\frac{\dot{n}_1}{\dot{n}_2} = \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{0,5} = \alpha \quad (2.2.5)$$

$\dot{n}_1, \dot{n}_2$ : Stoffmengen der transportierten Gase 1 und 2 pro Zeiteinheit

(1 leichter als 2)

$M_1, M_2$ : molare Masse der Gase

$\alpha$ : Trennfaktor

- Bei Lösungs-Diffusions Membranen erfolgt die Trennung aufgrund der verschiedenen Löslichkeiten der Gase in der Membran. Das am besten kondensierbare Molekül wird bevorzugt.

Den Einfluß von Temperatur und Druck berücksichtigt man durch das Modell des freien Volumens. Einflüsse, die aus Wechselwirkungen zwischen Membran und Gas resultieren, berücksichtigt man durch das Doppelsorptionsmodell [STA92].

Bei Stofftrennungsaufgaben versucht man, die für die Stofftrennung verwendete Membran möglichst dünn zu halten, um einen möglichst hohen Durchsatz des gewünschten Produktes durch die Membran zu erhalten. Auch die Fläche der Membran beeinflusst den Durchsatz. Die Membran sollte möglichst stabil sein, um hohen Drücken standzuhalten. Je besser die mechanischen Eigenschaften der Membran sind, desto weniger anfällig ist diese gegenüber Be-

schädigungen (Defektstellen), welche zu einer drastischen Verringerung ihrer Trenneigenschaften führen [STA92].

### 2.2.2 Gas in Öl Analyse nach DIN

Die Analyse von in Isolieröl gelösten Gasen (Gas-in-Öl-Analyse, GÖA) erfolgt nach DIN-Norm EN 60567 (IEC 567) [DIN92].

Das zu analysierende ÖL wird in ein geeignetes, gasdicht verschließbares Transportbehältnis aus Glas oder Metall abgefüllt. Hierbei ist darauf zu achten, dass keine Gasbläschen im Öl sind und das Behältnis ohne Gasblase dicht verschlossen wird. Die Analyse sollte so rasch wie möglich nach der Probennahme durchgeführt werden.

Die Analyse beginnt mit der Extraktion des Gases aus der Ölprobe. Hierzu werden die Vakuumextraktion oder das Strippen verwendet.

Bei der Vakuumextraktion wird das Gas dem Isolieröl über die Kombination einer Düse und eines Auffangbehälters, in dem ein Unterdruck herrscht, entzogen. Es erfolgt ein Übertritt der Gase aus dem Isolieröl in die Gasphase. Diese Gasprobe wird in einem Gaschromatographen analysiert.

Bei der Stripping-Extraktionsmethode fließt ein Trägergas bei Temperaturen zwischen 20 °C und 80 °C durch eine Ölprobe von 0,25 ml bis 5 ml. Das Trägergas strömt direkt in einen Gaschromatographen.

Die Gasprobe wird im Labor mit einem Gaschromatographen analysiert. Die zu bestimmenden Gase sind Wasserstoff ( $H_2$ ), Sauerstoff ( $O_2$ ), Stickstoff ( $N_2$ ), Methan ( $CH_4$ ), Ethan ( $C_2H_6$ ), Ethen ( $C_2H_4$ ), Ethin ( $C_2H_2$ ), Kohlenstoffmonoxid ( $CO$ ) und Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ). Die Detektion der Gase am Ende der GC-Trennsäule erfolgt mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor für  $CO$ ,  $CO_2$  und  $H_2$  und einem Flammenionisationsdetektor für die Messung der Kohlenwasserstoffe.

Die Verhältnisse von Volumen, Menge und Signal ermöglichen die Angabe der im Isolieröl gelösten Gase und ihrer Konzentration.

Zur Überwachung ist eine Onlinebestimmung von wichtigen Gasen im Isolieröl hierüber nur begrenzt möglich. Dies ist ein sehr aufwendiger und teurer Weg. Auch ergibt sich eine Zeitverzögerung durch Transport, Entgasung und Analyse. Der Häufigkeit der Probennahme von Isolieröl für eine Analyse ist hierdurch eine Grenze gesetzt. Auch muß das entnommene Isolieröl wieder ersetzt werden, was mit weiteren Kosten verbunden ist.

## 2.2.3 Sensorische Methoden

### 2.2.3.1 Elektronische Zunge

Für den Online-Nachweis von in einer Flüssigkeit gelösten Stoffen hat sich in der letzten Zeit die elektronische Zunge ins Gespräch gebracht. Hierbei werden verschiedene Nachweismethoden eingesetzt. Die Aufladung einer Membran oder ISFETs werden zum Nachweis von Ionen, Polymermembranen z.B. für die Geschmackserkennung von Kaffee oder Milch verwendet. Optische Methoden, bei denen ein durch den Stoff ausgelöster Farbumschlag detektiert wird, haben Calciumionen, Ceriumionen, Säure und einfache Zucker erkannt. Zum Einsatz kommen auch mit unterschiedlichen Stoffen beschichtete QMBs. Hierbei werden als sensitive Schichten modifizierte Polymere, die sich in ihren funktionellen und physikochemischen Eigenschaften unterscheiden, eingesetzt. Mit diesen ist der Nachweis von z.B. Kohlenwasserstoffen möglich [WIN00], [Quelle: Dörte Saße, NewScientist, (Meldung vom 17.7.1998)], [BOR00].

### 2.2.3.2 Gasmessung

Zum Tragen kommen soll hier die Tatsache, daß sich über einer Flüssigkeit, in der Gase gelöst sind, eine Gaszusammensetzung einstellt, die durch das Löslichkeitsgleichgewicht entsprechend den Ostwaldkoeffizienten der Gase bestimmt wird.

Die Detektion von in Flüssigkeiten gelösten Gasen mit den in dieser Arbeit verwendeten Sensoren erfordert die Trennung von Flüssigkeit und Meßraum, in welchem die Sensoren untergebracht sind. Dies kann durch eine Membran erfolgen, die für Flüssigkeiten undurchlässig, aber für Gase durchlässig ist. Im Meßraum stellt sich die Konzentration dann ebenso ein wie in einem Gasraum über der Flüssigkeit, der nicht von einer Membran getrennt wird.

Zu berücksichtigen ist hierbei, wie lange die Gleichgewichtseinstellung im Gasraum dauert und ob dies durch die Membran verändert wird. Ein Gasabtransport aus dem Volumen über der Flüssigkeit muß deutlich langsamer erfolgen als die Gleichgewichtseinstellung. Für den Gasabtransport können Undichtigkeiten des Gehäuses oder ein chemischer Umsatz des Gases durch den Sensor verantwortlich sein. Eine Verarmung der Flüssigkeit muß durch eine ausreichende Anströmung der Membran vermieden werden.

Beim Aufbau der Meßkammer ist zu berücksichtigen, daß Membrane selbst bei kleinen Druckunterschieden selten selbsttragend sind und daher Unterstützung benötigen z.B. durch eine mechanische Halterung (Gitter) und einen Membranträger, der die Membran vor Beschädigungen durch die mechanische Halterung schützt. Die Möglichkeit zum einfachen Membranwechsel muß gegeben sein.

Der Einfluß von Gas und Flüssigkeit auf die Membran ist zu bedenken. Inerte Gase sind unbedenklich, bei dampfförmigen Lösemitteln, aggressiven Gasen und entsprechenden Flüssigkeiten muß ihre Wechselwirkung mit der Membran berücksichtigt werden.

## 2.3 Transformatoren, Schäden und Schädgase

### 2.3.1 Transformatoren

Vom AKW-Maschinentransformator mit Leistungen über 600MW für das 380kV Höchstspannungsnetz bis hin zu kleinen z.T. hausinternen Verteilertransformatoren, die 10(20)kV auf das übliche 380/230V Netz transformieren, kommen Transformatoren zum Einsatz.

Im Energieverbrauch kommt es zu tageszeitlichen Schwankungen Das westeuropäische Verbundnetz trägt der Tatsache Rechnung, daß elektrische Energie nur schwer speicherbar ist und daher zu dem Zeitpunkt erzeugt werden muß, an dem sie benötigt wird. Hierzu dienen Lastverteilungsstellen. Diese koordinieren den Einsatz der Kraftwerke, wobei sie die spezifischen Betriebseigenschaften (schnelle oder langsame Regelfähigkeit; Kosten der eingesetzten Primärenergie) berücksichtigen [BAY01].

Bei der Auswahl der Kabelführung werden verschiedene Überlegungen berücksichtigt. So wird das Bild der Landschaft durch Freileitungen verändert. Hingegen sind Überwachung und die Reparatur von Schäden einfach durchführbar. Auch ist im Hoch(110 kV)- und Höchst-(220 kV, 380 kV)spannungsbereich eine unterirdische Verkabelung technisch nur schwer machbar und wird nur in Städten für kurze Strecken eingesetzt. Auch bedingt die unterirdische Verlegung, daß Fehler schwerer zu lokalisieren sind und die Reparatur länger dauert [BAY01]. Das Verbundnetz der Energieerzeuger enthält weitere Transformatoren, z.B. Netzkuppler für die Umspannung von 380kV auf 220kV, 110kV und 10(20)kV. Die Leistung der Transformatoren entspricht etwa dem 7-fachen dessen, was die Kraftwerke an Energie herstellen [PUD01].

Man unterscheidet Transformatoren für die Energieversorgung (z.B. Verteil-, Maschinen-, Eigenbedarfs-, Fremdnetz-, Netz- und Netzkuppeltransformatoren), Industrietransformatoren (z.B. Ofen- und Stromrichtertransformatoren), Bahntransformatoren (z.B. Unterwerks- und Traktionstransformatoren für 16 2/3 Hz) und Sondertransformatoren (z.B. Prüf-, Schutz-, Schweiß- und Anlaßtransformatoren) [ABB01].

Auch in der Kühlart unterscheiden sich Transformatoren. Um Leistungen im kV Bereich transformieren zu können, ist eine Isolierflüssigkeitsisolierung unabdingbar, während im Hausbereich Trockenisolierungen ausreichen, ja teilweise sogar vorgeschrieben sind. Alle Transformatoren, die nicht auf Erdniveau aufgestellt sind, dürfen nicht flüssigkeitsisoliert sein [PUD01].

Das Leitermaterial der Wicklungen von Transformatoren ist in der Regel Kupfer. Bei Trockentransformatoren sind die Wickeldrähte glasseideisoliert und mit einem dünnen Polyesterüberzug versehen. Bei flüssigkeitsisolierten Transformatoren kommt überwiegend Kabelpapier zum Einsatz (Öl-Zellulose-Dielektrikum), wobei die Teilleiter eine Lackisolation auf PVA-Basis erhalten und häufig über eine Epoxidharz-Beschichtung verklebt werden [ABB01].

Bei Trockentransformatoren (Kurzzeichen A) wird die Verlustwärme direkt an die Umgebungsluft abgegeben. Bei Flüssigkeitstransformatoren befinden sich Kern und Wicklungen in einer Flüssigkeit (Kurzzeichen O, Isolieröl oder synthetische Flüssigkeit mit Brennpunkt  $< 300\text{ °C}$ ; Kurzzeichen L, synthetische Flüssigkeit mit Brennpunkt  $> 300\text{ °C}$ ). Diese Flüssigkeit ist gleichzeitig Kühl- und Isoliermittel. Beide Arten unterscheiden sich im Aufbau nicht wesentlich. Abb. 2.3.4 zeigt schematisch den Aufbau solcher Transformatoren. Die flüssigkeitsgefüllten Transformatoren unterscheiden sich nochmals in der Kühlart. Die Kühlarten werden durch (englische) Abkürzungen bezeichnet [ABB01].

Bei Mittelleistungstransformatoren ( $< 100\text{ MW}$ ) zirkuliert das Öl getrieben durch natürliche Konvektion. In den Radiatoren wird die Wärme an die Außenluft abgegeben, deren Austausch wiederum durch Konvektion bewirkt wird. Dieser Austausch kann durch Ventilatoren verbessert werden. Diese Kühlarten werden mit ONAN (Oil Natural Air Natural) und ONAF (Oil Natural Air Forced) bezeichnet.

Bei Transformatoren höherer Leistung wird die natürliche Konvektion des Öls noch durch Pumpen unterstützt. Wenn notwendig, wird das Öl im Trafokessel direkt auf die wärmeerzeugenden Komponenten (Wicklungen, Kern) geleitet. OFAF (Oil Forced Air Forced) und ODAF (Oil Direktet Air Forced) sind die Bezeichnungen dieser Kühlarten.

Die ganz großen Industrie- und Maschinentransformatoren haben statt der Luftkühlung einen Wasserwärmetauscher. Auch hier ist wieder die Pumpenunterstützung für den Ölumlauf im Einsatz, wobei für den Endbereich die auf Kern und Wicklung gerichtete Strömung verwendet wird. Die Bezeichnungen sind hier OFWF (Oil Forced Water Forced) und ODWF (Oil Directed Water Forced) [ABB01].

Leistungstransformatoren sind keine Serienprodukte. Jeder einzelne wird entsprechend den individuellen Einsatzbedingungen konzipiert. Die großen Maschinentransformatoren können bis zu 700t (mit Isolierölfüllung) wiegen und erfordern bei Preisen bis 10 Mio DM eine sorgfältige Wartung und Überwachung [PUD01].

An ölgekühlten Transformatoren kommen im Verbundnetz u.a. zum Einsatz [ABB01]:

Leistungsebene	Art	Spannungsebenen [ kV ]	Leistung [ MW ]	Kühlung
Hochleistung	Maschinentransformatoren	410/27	500-1300	ODWF OFWF
	Netzkuppler	400/220	300-600	ODAF
	Netzkuppler	400/110	um 300	ODAF
Mittelleistung	Netzabspanner	110/30(20;10)	um 30	ONAN/ONAF

Tab. 2.3.1: Aufstellung der im Verbundnetz üblichen ölgekühlten Transformatoren

Auf der Verbraucherseite kommen Verteilungstransformatoren zum Einsatz. Diese spannen die 20 kV aus dem Mittelspannungsnetz auf die Niederspannung von 230 V um. Hieraus ergibt sich die Problematik, dass die Transformatoren in direkter Nähe zu Wohnungen, Arbeitsplätzen und Menschen installiert werden. Dies erfordert Überlegungen zum Gefahrenpotential. Die Transformatoren werden in elektrischen Betriebsräumen oder Schutzgehäusen eingebaut. Eine nicht zu verachtende Gefahr geht von der Brandlast (durch brennbares Material) des Transformators aus. Ölfüllte Transformatoren (10kV / 400V) haben eine Brandlast von ca. 5000kWh. Etwas besser sind Silikonöl gefüllte Transformatoren mit 4000kWh [PUD01].

Bei Trockentransformatoren werden Gießharztransformatoren (GH), bei denen der Transformator mit Gießharz vergossen wird und hierdurch seine Isolation erhält, und Transformatoren (VI) mit vakuumimprägnierten Wicklungen, die mit Glasseide und Nomex (Meta Aramid) isoliert sind, eingesetzt. Deren Brandlast ist mit ca. 1000 kWh für den GH-Transformator und 200kWh für den VI-Transformator deutlich geringer. Auch ist die Fähigkeit zur Selbstverlöschung bei den VI-Transformatoren am ausgeprägtesten [PUD01].

### 2.3.2 Schäden und Schädgase

Elektrische und thermische Überbeanspruchung der Isolierung führt bei flüssigkeitsgekühlten Transformatoren zu Betriebsstörungen, bei denen Gase entstehen. Diese Gase sind im Isolieröl gelöst (siehe Kap. 2.2.1). Eine Analyse (siehe Kap. 2.2.2) dieser Gase ermöglicht eine Überwachung mit Fehlererkennung des Transformators (Gas-in-Öl-Analyse, GÖA). Die in Transformatoren auftretenden Schäden beruhen auf elektrischen Entladungen hoher Energie, Teilentladungen und örtlichen Überhitzungen. Jeder Schaden hinterläßt im Öl charakteristische Spaltgase. Die im Öl gelösten Gase stammen bei normalen Betriebsbedingungen aus der Luft und aus Abbauprodukten des Öl-Zellulose-Dielektrikums. Die bei Schäden entstehenden Gase durch Kracken des Öls sind Wasserstoff ( $H_2$ ) und die Kohlenwasserstoffe (KW) Methan, Ethan, Propan, Butan, Ethen, Propen, Ethin [SCH84], [BOR98].

Fehlerart	elektrische Entladung hoher Energie	elektrische Teilentladung	lokale Überhitzung	thermischer Abbau von Zellulose
entstehendes Gas	$C_2H_2$	$H_2$	$C_2H_4$	$CO_2, CO$

Tab. 2.3.2: Aufstellung der in einem Transformator vorkommenden Schäden und der damit verbundenen Schädgase

Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, die nur C- und H-Atome enthalten. Die Kohlenwasserstoffe teilen sich in 3 Gruppen mit einer Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindung zwischen den Kohlenstoffatomen [SCH88].

- Die Gase mit der Einfachbindung heißen Alkane und haben die Summenformel  $C_nH_{2n+2}$ . Dazu gehören Methan ( $CH_4$ ), Ethan ( $C_2H_6$ ), Propan ( $C_3H_8$ ) und Butan ( $C_4H_{10}$ ). Die Strukturformeln der ersten 3 Alkane sind in Abb. 2.3.1 aufgetragen. Alkane sind gesättigte kettenförmige Kohlenwasserstoffe, auch Grenzkohlenwasserstoffe oder Paraffine genannt. Der letzte Name entstammt der Reaktionsträgheit der Alkane.
- Die KW mit einer Doppelbindung heißen Alkene. Sie haben die Summenformel  $C_nH_{2n}$ . Ethen ( $C_2H_4$ ) und Propen ( $C_3H_6$ ) sind deren Vertreter. Die Strukturformeln der ersten 2 Alkene sind in Abb. 2.3.2 aufgetragen. Alkene (Olefine) sind einfach ungesättigte kettenförmige KW. Sie sind reaktionsfreudiger als Alkane.
- Ethin ( $C_2H_2$ ) ist der Vertreter der Alkine. Diese haben eine Dreifachbindung zwischen zwei C-Atomen und die Summenformel  $C_nH_{2n-2}$ . Die Strukturformel von Ethin ist in Abb. 2.3.3 zu sehen. Aufgrund der Dreifachbindung sind die Alkine noch reaktionsfähiger als die Alkene [SCH88].

Die Menge des entstehenden Gases im Verlauf der Zeit ist von der Fehlerart abhängig [BOR98]. Kommt es zu einem starken Schaden, so führt die damit verbundene heftige Gasentwicklung (große Gasmenge) zu Druckwellen. Kleine Fehler erzeugen geringe Gasmengen, dies aber meist über längere Zeiträume.

Die Alterung der Papierisolierung wird durch Übertemperaturen gefördert. Dies führt zu Kurzschlüssen die wiederum die Isolierstoffe zersetzen [ABB01].

### 2.3.3 Überwachung

Der Leistungstransformator als kapitalintensives Investitionsgut bedarf dauernder Überwachung, um Schäden und die damit verbundenen Kosten, darunter zählt auch der Verlust durch nicht verkauften Strom, zu minimieren [ABB01].

Das wichtigste Schutzgerät ist das (mechanische) Buchholzrelais (BHR). Es wird als Ein- und Zweischwimmer-System gefertigt. Eingebaut in die Steigleitung zwischen Kessel und Ausdehnungsgefäß und vollständig mit Isolieröl gefüllt, bewirkt es im Schadensfall (siehe Kap. 2.3.2) entweder eine Trennung des Transformators vom Netz, eine Gasmeldung oder eine Meldung über einen Isolierflüssigkeitsverlust.

- Starke Druckwellen rufen eine Ölströmung in der Steigleitung hervor. Dadurch wird die Stauklappe, die mit dem unteren Schwimmersystem verbunden ist, bewegt und der so betätigte Auslösekontakt trennt den Transformator vom Netz.
- Durch Schäden entstandene Gase steigen im Transformator auf und sammeln sich im Relais. Das führt zu einem fallenden Ölstand im BHR. Das obere Schwimmersystem löst nun einen Meldekontakt aus.
- Fallender Ölstand kann sich auch wegen einer Undichtigkeit des Kessels ergeben. Hier werden erst der Meldekontakt und evtl. der Auslösekontakt durch die sinkenden Schwimmer betätigt [SCH84].

Das Buchholzrelais entspricht einer integrativen Gasmengenanzeige. Ob das Gas in einem einzelnen heftigen Schadensfall entstanden ist, oder ob es sich, z.B. in einer Teilentladung, über längere Zeit gesammelt hat ist nicht zu unterscheiden und dieser Punkt ist einer Fehleranalyse nicht zugänglich.

Das elektronische Buchholzrelais ist eine Erweiterung des mechanischen BHRs. Auf das mechanische BHR wird ein kapazitiver Gasdetektor aufgesetzt. Hierdurch ist die Über-



wachung der Gasmengenentwicklung möglich. Eine daraus resultierende Fehlerprognose ermöglicht den gezielten Einsatz der Gas-in-Öl-Analyse [BOR98].

Der Ölstand wird auch durch einen Ölstandsanzeiger überwacht. Dieses am Ausdehnungsgefäß angebrachte System koppelt ein Schwimmersystem im Ausdehnungsgefäß magnetisch mit einem Anzeigesystem. Ist das Anzeigesystem mit Kontakten versehen, so findet eine Meldung statt [ABB01].

Betriebs- und die Umgebungstemperatur bewirken eine Volumenänderung des Isolieröls. Der notwendige Druckausgleich erfolgt über das Ausdehnungsgefäß und die Außenluft. Um hierbei die Verschmutzung des Isolieröls mit Staub- und Schmutzteilen und Feuchtigkeit zu verhindern, wird ein Luftentfeuchter eingesetzt, der in einer Ölvorlage den Staub und Schmutz filtert und mit Silicagel-Trockenperlen die Feuchtigkeit bindet. Beide Systeme müssen regelmäßig geprüft werden. Das Silicagel zeigt den Grad der gespeicherten Feuchte durch eine Verfärbung an [ABB01].

Die Temperaturüberwachung des Isolieröls erfolgt über Thermometertaschen (in den Kesseldeckel eingeschweißte Stahlhülsen). Ob darin Pt-100 Widerstände oder andere Systeme verwendet werden, hängt vom Anwender ab. Neben der Temperaturanzeige im Kontrollraum kann das Überwachungssystem eine Meldung, eine Auslösung und bei pumpenunterstützter Kühlung die Steuerung der Pumpen übernehmen [ABB01].

Diese Überwachungsmethoden sind Schutzmethoden, d.h. sie verhindern bei kleineren Schäden größere Schäden durch Meldung bzw. Trennung des Transformators vom Netz. Daran schließt sich eine Schadenbestimmung durch eine Gas-in-Öl-Analyse an [ABB01].

Eine weitere Möglichkeit der Überwachung ergibt sich durch periodisch durchgeführte GÖAs. Hierdurch lassen sich mögliche Schäden abschätzen. Diese Überwachung ist personal- und kostenaufwendig. Daher werden zunehmend Systeme eingesetzt, die eine Online-Bestimmung der Gaskonzentration im Öl ermöglichen. Hierdurch kann die Entwicklung eines Fehlers überwacht und der Transformator rechtzeitig gewartet werden [LEI98].

## 2.4 Auswerteverfahren

### 2.4.1 Filter

#### 2.4.1.1 Tiefpass

Digitale Tiefpässe (TP) werden durch lineare Differenzgleichungen mit konstanten Koeffizienten realisiert [AZI90]. Die Tiefpässe gliedern sich in:

rekursive Tiefpässe: zur Berechnung des Ausgangswertes ( $y_t$ ) werden zusätzlich zu Eingangswerten ( $x_{t-i}$ ) auch frühere Ausgangswerte ( $y_{t-i}$ ) herangezogen z. B.

$$y_t = b_0 x_t + a_1 y_{t-1} \quad (2.4.1)$$

nicht rekursive Tiefpässe: zur Berechnung des Ausgangswertes werden ausschließlich frühere Eingangswerte herangezogen z. B.

$$y_t = b_0 x_t + b_1 x_{t-1} + b_2 x_{t-2} \quad (2.4.2)$$

Das 1. Beispiel ist ein System 1. Ordnung, das 2. Beispiel ein System 2. Ordnung.

Der allgemeine Ausdruck lautet:

$$y_t = \sum_{k=1}^N a_k y_{t-k} + \sum_{k=0}^M b_k x_{t-k} \quad (2.4.3)$$

$a_k$ ,  $b_k$  sind reelle Konstanten;  $N$ ,  $M$  positive ganze Zahlen, die größere bestimmt die Ordnung; die erste Summe stellt den rekursiven Teil dar, die 2. Summe den nichtrekursiven Teil.

Die gängige Abkürzung ist für:

rekursive Systeme:                    IIR infinite impulse response

nicht rekursive Systeme:            FIR finite impulse response

Eine weiterführende Beschreibung der digitalen Filterung mit Berücksichtigung von Problemen bei der Datenaufnahme (Abtasttheorem), Reduktion der Wortlänge und Analysen mit Hilfe der Fouriertransformation findet sich in [AZI90].

## 2.4.1.2 Komplexere Filtertechniken

### 2.4.1.2.1 Der Kalman-Filter

Der Kalman-Filter (KF) ist ein Vorhersagesystem, mit dem man aus den Prozeßdaten, -parametern und den vergangenen Meßdaten eine Vorhersage über den zu erwartenden nächsten Wert trifft. Dieser wird dann mit dem tatsächlichen Meßwert verglichen. Die Differenz der beiden Werte ermöglicht eine Aussage über den Zustand des Prozesses. Der KF wurde entwickelt, um Aussagen über nicht meßbare Daten eines Prozesses aus mit diesen verknüpften, meßbaren Daten zu gewinnen. Hierbei kann man äußere Eingriffe des Systembetreibers (Prozeßsteuerung) mit einfließen lassen und funktionelle Verläufe des Meßsignals, soweit bekannt, können bei der Entwicklung des Filters berücksichtigt werden. R.E. Kalman hat diese Vorgehensweise für die Filterung von diskreten linearen Daten 1960 zum ersten Mal angewendet [KAL60].

Der KF dient dazu einen Systemparameter zu schätzen, der nicht direkt meßbar sein muß [WEL95]. Sei  $y$  ein nicht meßbarer Parameter, der durch die folgende lineare Differenzgleichung beschrieben wird:

$$y_{t+1} = A_t y_t + B u_t + w_t \quad (2.4.4)$$

Meßbar ist der Wert  $x$ . Dieser ist mit  $y$  verbunden über:

$$x_t = H_t y_t + v_t \quad (2.4.5)$$

A: enthält die Information über den zeitlich Verlauf der Messung ( $t \rightarrow t+1$ )

u: Eingabegröße der Prozeßsteuerung

B: Verbindung von Prozeßsteuerung mit Prozeßparameter

w: Prozessrauschen

H: Zusammenhang zwischen Meßwert und Prozeßparameter

v: Meßrauschen

w (Streuung Q) und v (Streuung R) seien unabhängig, weiß und normal verteilt.

Hieraus läßt sich der Schätzfehler berechnen:

$$e_t = y_t - \hat{y}_t \quad (2.4.6)$$

wobei das  $\hat{\phantom{y}}$  das Symbol für die Schätzung ist.

Die Kovarianz des Fehlers berechnet sich aus:

$$P_t = E \left[ e_t^- e_t^{-T} \right] \quad (2.4.7)$$

Der Algorithmus, nach dem der KF mit Hilfe des Computers umgesetzt wird, stellt sich wie folgt dar. Zuerst erfolgt die Vorhersage des neuen Prozeßparameters (Gl. 2.4.4) – Zeitanteil - und dann der Vergleich mit der Messung und die Korrektur (Gl. 2.4.5) – Messungsanteil.

Der Filteralgorithmus besteht aus fünf Schritten, zwei für die Vorhersage und drei für die Korrektur.

Aus dem gegenwärtigen Parameter und dem Eingriff der Prozeßsteuerung wird der erwartete nächste Parameter geschätzt:

$$\hat{y}_{t+1}^- = A_t \hat{y}_t + B u_t \quad (2.4.8)$$

Eine Aussage über die Kovarianz wird berechnet:

$$P_{t+1}^- = A_t P_t A_t^T + Q_t \quad (2.4.9)$$

Das  $\bar{\phantom{x}}$  bezeichnet die Schätzung aus dem Wissen zum Zeitpunkt t.

Die Korrektur, die sich aus der aktuellen (Zeitpunkt t+1) Messung und dem daraus entstandenen Wissen von  $x_{t+1}$  ergibt erfordert 3 Schritte (Übergang t+1 -> t).

Unter Berücksichtigung des Meßrauschens wird der Parameter K berechnet, der die Fehlerkovarianz minimiert.

$$K_t = P_t^- H_t^T (H_t P_t^- H_t^T + R_t)^{-1} \quad (2.4.10)$$

Jetzt werden Messung und Schätzung verglichen und zu einem neuen Schätzwert zusammengefügt.

$$\hat{y}_t = \hat{y}_t^- + K_t (x_t - H_t \hat{y}_t^-) \quad (2.4.11)$$

Als letzter Schritt verbleibt die Anpassung der Fehlerkovarianz:

$$P_t = (I - K_t H_t) P_t^- \quad (2.4.12)$$

I ist die Einheitsmatrix

Man erhält ein rekursives System. Die Größen  $R_k$  und  $Q_k$  können in der Regel vor Einsatz des Filters aus dem System gewonnen werden [WEL95].

Für die Detektion eines Sprungs im Mittelwert ist der Ausgabewert  $y_t$  gleichzeitig der Detektor. Überschreitet  $y_t$  einen Schwellwert  $\lambda$ , so ist der Sprung detektiert und der Sprungzeit-

punkt  $r$  gefunden. Aus den Mittelwerten vor und nach dem Sprung läßt sich die Sprunghöhe berechnen.

Der KF bietet eine weitere Anwendungsmöglichkeit, wenn man einen Prozeß vorliegen hat, der durch eine nicht lineare Differenzgleichung beschrieben wird:

$$\tilde{y}_{t+1} = f(y_t, \mathbf{u}_t, \mathbf{w}_t) \quad (2.4.13)$$

$$\tilde{x}_t = h(y_t, \mathbf{m}_t) \quad (2.4.14)$$

Im Vergleich mit (2.4.4) und (2.4.5) sind folgende Änderungen zu erkennen:

die Zeit-Verknüpfung ( $t \rightarrow t+1$ ) wird jetzt durch die nicht lineare Funktion  $f$  und die Verknüpfung der meßbaren Variablen  $x$  mit der gesuchten Prozeßvariablen  $y$  durch die nicht lineare Funktion  $h$  erreicht. Allen anderen Größen bleiben gleich.

Die weitergehende Beschreibung dieser Anwendung findet sich in [WEL95].

#### 2.4.1.2.2 Der Maximum-Likelihood-Schätzer

Der Maximum-Likelihood-Schätzer (MLS) testet zwei Hypothesen gegeneinander und gibt eine Aussage, welche der Hypothesen wahrscheinlicher (maximum likelihood) ist. Untersucht man z.B. einen Sprung im Mittelwert eines verrauschten Signals, so ist die eine Hypothese: es hat zum Zeitpunkt  $t$  kein Sprung stattgefunden. Die andere Hypothese ist: es hat ein Sprung zum Zeitpunkt  $t$  stattgefunden.

Für ein Meßsignal, welches einer Normalverteilung (weißes Rauschen) unterliegt, gelte [BAS85]:

$$x_t = \mathbf{m}_t + w_t \quad (2.4.15)$$

$$\text{mit } \begin{cases} \mathbf{m}_0 & \text{für } t < r \\ \mathbf{m}_1 & \text{für } t \geq r \end{cases}$$

Die Wahrscheinlichkeit  $p$  für einen Meßwert  $x$ , der einer Normalverteilung mit einer Standardabweichung  $\sigma$  genügt, ist gegeben durch:

$$p_i(x) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mathbf{m}_i)^2}{2s^2}} \quad (i=1,2) \quad (2.4.16)$$

$\mu$ : Mittelwert vor ( $i=0$ ) und nach dem Sprung ( $i=1$ )

$\sigma$ : Standardabweichung

Der Algorithmus für den Vergleich der Wahrscheinlichkeiten ist:

$$\frac{\prod_{t=1}^{r-1} p_0(x_t) \prod_{t=r}^n p_1(x_t)}{\prod_{t=1}^n p_0(x_t)} \quad (2.4.17)$$

Findet zum Zeitpunkt  $r$  der Sprung im Mittelwert von  $\mu_0$  auf  $\mu_1$  statt, so ändert sich die Verteilung des Signals. Das Produkt (Nenner) der Wahrscheinlichkeiten zu jedem Zeitpunkt ( $t$ ) für die Hypothese - das Signal ist unverändert - wird mit dem entsprechenden Produkt (Zähler) für die Hypothese - bei  $r$  hat der Sprung stattgefunden - verglichen.

Nach Einsetzen von (2.4.16) in (2.4.17) ergibt sich:

$$\Lambda_n(r) = \frac{\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_0}{\mathbf{s}^2} \sum_{t=r}^n \left( y_t - \mathbf{m}_0 - \frac{\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_0}{2} \right) \quad (2.4.18)$$

Jetzt muß noch berücksichtigt werden, daß sowohl der Sprungzeitpunkt  $r$  als auch die Sprunghöhe  $v = \mu_1 - \mu_0$  unbekannt sind.

Die Berechnung des Sprungzeitpunktes  $r$  erfolgt über die Maximierung von Gl. (2.4.18). Der Detektor sei  $g_n$ :

$$g_n = \max_r \left( \frac{\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_0}{\mathbf{s}^2} \sum_{t=r}^n \left( y_t - \mathbf{m}_0 - \frac{\mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_0}{2} \right) \right) > 1 \quad (1 \leq r \leq n) \quad (2.4.19)$$

Man muß also für jedes  $n$  den maximalen Wert von  $g$  berechnen. Dies bestimmt auch den Wert für  $r$ . Überschreitet  $g_n$  einen vorgegebenen Schwellwert  $\lambda$  so ist der Sprungzeitpunkt gefunden.

Für die Berechnung der Sprunghöhe wird ein vergleichbarer Weg gewählt. Die Sprunghöhe ergibt sich aus der Maximierung von (2.4.19) hinsichtlich  $v$ . Der Detektor ändert sich also in:

$$g_n = \max_r \max_n \left( \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{s}^2} \sum_{t=r}^n \left( y_t - \mathbf{m}_0 - \frac{\mathbf{n}}{2} \right) \right) > 1 \quad (1 \leq r \leq n) \quad (2.4.20)$$

Die doppelte Maximierung läßt sich dadurch ausführen, dass man die Sprunghöhe als Mittelwert der Werte von Sprungzeitpunkt  $r$  ab berechnet:

$$\mathbf{n}_n(r) = \frac{1}{\mathbf{n} - r + 1} \sum_{t=r}^n (y_t - \mathbf{m}_0) \quad (2.4.21)$$

Auf diese Weise ist es möglich, Sprungzeitpunkt und Sprunghöhe gleichzeitig zu bestimmen. Der Detektor  $g_n$  sieht jetzt wie folgt aus:

$$g_n = \max_r \frac{1}{S^2} \left[ \frac{\left( \sum_{t=r}^n y_t \right)^2}{2(n-r+1)} - m_0 \sum_{t=r}^n y_t + \frac{(n-r+1)m_0^2}{2} \right] > 1 \quad (1 \leq r \leq n) \quad (2.4.22)$$

Für die Detektion eines Sprungs im Mittelwert ist  $g_n$  der Detektor. Überschreitet  $g_n$  einen Schwellwert  $\lambda$ , so ist der Sprung detektiert und der Sprungzeitpunkt  $r$  gefunden.

## 2.4.2 Konzentrationsbestimmung

Die Bestimmung der Konzentration eines Gases aus einem Sensorsignal kann über verschiedene Methoden erfolgen. Die Charakterisierung des Sensors an einer Gasmischanlage ermöglicht die Aufstellung einer Kalibrationsfunktion, die im einfachsten Fall eine Gerade ist. Aus dem Sensorsignal und der Kalibrationsfunktion errechnet sich so der Konzentrationswert. Dies setzt voraus, dass der Sensor selektiv auf das zu messende Gas ist. Ist dies nicht der Fall so muß man die Messung anpassen. Die geschieht durch die Verwendung von mehreren Sensoren oder die Verwendung von Heizzyklen. Deren Charakterisierungsdaten können zu Entscheidungskriterien verarbeitet werden. Hierzu kann man z.B. Kohonennetze, künstliche neuronale Netze (KNN) oder regelbasierte Entscheider verwenden. Ob regelbasierte Entscheider einfache Kriterien wie Schwellwerte verwenden oder auf Fuzzy Logik (Regeln mit unscharfer Logik) aufbauen, hängt von der Anwendung ab [KEL96], [BLÄ00].

Die Bestimmung der Konzentration aus dem Meßsignal bei Anwesenheit nur eines Gases über eine Kalibrationsfunktion, die durch die vorausgehende Charakterisierung des Sensors aufgestellt wurde, ergibt sich bei einem linearen Zusammenhang aus [SCH99], [BEN98]:

$$c = \frac{S-a}{f} \quad (2.4.23)$$

- c: Konzentration in [ppm; %;...]
- S: Sensorsignal in [ $\Omega$ ; V;...]
- a, f: sensorspezifische Koeffizienten

Für die Bestimmung der Konzentrationen in einem Gasgemisch eignet sich ein Polynomnetzprogramm. AIM ist ein selbstlernendes feed-forward Programm zur Konstruktion von Polynomnetzen aus Trainingsdaten. Die ausführliche Beschreibung findet sich im Handbuch [AIM93]. Eine mathematische Verknüpfung der Eingangsdaten als Polynomnetz wird von AIM aus Trainingsdaten erstellt. Die Struktur des Netzes wird im Laufe des Trainingsprogramms von AIM selbst erstellt. Ausgehend von einfachen Modellen wird das Netz immer komplexer, bis das Problem möglichst gut angenähert ist.

Entscheidungskriterium ist der „predicted squared error (PSE)“. Er stellt eine Schätzung des erwarteten Testfehlers dar.

$$PSE = FSE + KP \quad (2.4.24)$$

$$KP = CPM \frac{2K}{N} s_p^2 \quad (2.4.25)$$

FSE: „fitting squared error“; Fehler in der Trainingsmenge

KP: Komplexitätsterm

CPM: vom Anwender einstellbarer Komplexitätsfaktor, durch Experiment zu ermitteln:

CPM klein: komplexeres Netz

CPM groß: weniger komplexes Netz

K: Anzahl der Koeffizienten

N: Anzahl der Trainingsbeispiele

$s_p^2$ : Vorabschätzung der späteren tatsächlichen Fehlervarianz

Ein von AIM erstelltes Polynomnetz besteht aus Layern und Knoten. Die Knoten sind Polynome 3. Grades, wobei „Single“ für einen Eingang, „Double“ für zwei und „Triple“ für drei Eingänge steht. Ein Layer faßt mehrere Knoten zusammen (vgl. Abb. 4.1.26). Der „Normalizer (N)“ transformiert die Eingangsdaten auf ein Intervall, das einen Mittelwert von 0 hat und eine Varianz von 1. Vor der Ausgabe werden diese transformierten Daten durch den „Unitizer (U)“ wieder zurück konvertiert. Die gewichtete Summe ihrer Eingänge bilden „White“ Elemente. Anhand der Problemstellung müssen die Anzahl der Eingabe- und der Ausgabevariablen gesetzt werden. [BEN98].



### 2.4.3 Endwertbestimmung

Bei gemessenen Daten ist die Bewertung, ob die Daten mit der Hypothese übereinstimmen, ob z.B. der Signalverlauf der erwarteten Funktion folgt, direkt mit der Güte der Messung verknüpft. Hier zeigt sich die Qualität von Hypothese, Messung und Experimentator.

Im Fall eines linearen Zusammenhangs:

$$y = A + B x \quad (2.4.26)$$

mit A und B Konstanten,

verwendet man die lineare Regression, auch Anpassung einer Geraden nach der Methode der kleinsten Quadrate ( $\chi^2$ -Methode) genannt. Hierbei werden ausgehend von dem Meßpunkten  $(x_i, y_i)$  die Konstanten A und B so berechnet, daß alle Meßpunkte möglichst dicht an der Kurve liegen. Eine Beschreibung des Vorgehens findet sich in [TAY88].

Stellt sich bei einer Messung der Endwert erst im Verlauf einiger Stunden ein, so ist es sinnvoll, diesen Endwert abzuschätzen. Das Vorgehen ist dem der  $\chi^2$ -Methode identisch. Für jeden neuen Meßpunkt  $(x_t, y_t)$  wird der Kurvenverlauf berechnet. Mit den so berechneten Konstanten kann man den Verlauf über den aktuellen Zeitpunkt hinaus fortsetzen und erhält einen Vorhersagewert für den Wert zum interessierenden Endzeitpunkt.

Ein typischer Signalverlauf ist:

$$y = y_0 + a e^{\left(\frac{-x_t}{b}\right)} \quad (2.4.27)$$

$y_0$ : y-Offset ( $\approx$ Endwert)

a: Amplitude

b: Zeitkonstante

Eine weitere Methode ist die schnelle Endwertbestimmung mit Hilfe von KNNs. Diese ist in [BLÄ95] und [BEL96] beschrieben.

## 3 Experimentelles

3. Experimentelles.....	39
3.1 Gasmischapparatur.....	39
3.2 Gase in Isolieröl.....	40
3.2.1 Sensoren.....	40
3.2.1.1 Wärmeleitfähigkeitssensoren.....	40
3.2.1.2 Halbleitersensoren für Wasserstoff.....	42
3.2.1.3 Halbleitersensoren für Kohlenwasserstoffe.....	43
3.2.1.3.1 Messungen zur Bestimmung der optimalen Heizspannung.....	44
3.2.1.3.2 Nachweiszyklus.....	44
3.2.2 Membran.....	45
3.2.3 Isolieröl.....	46
3.2.4 Sensorkammer.....	46
3.2.5 Meßapparatur.....	47
a) Charakterisierung der Sensoren am Gasmischer:.....	47
b) Messungen im Rundkolben:.....	48
c) Messungen in der Sensorkammer:.....	48
d) Messungen mit angereichertem Isolieröl:.....	48
3.2.6 Probenherstellung.....	48
3.2.7 Meßzyklus.....	50
3.2.8 Gas in Öl Analyse.....	50
3.3 Auswerteverfahren.....	51
3.3.1 AIM.....	51
3.3.2 Exponentielle Endwertbestimmung.....	51

## 3 Experimentelles

In diesem Kapitel wird die Methodik der durchgeführten Versuche beschrieben. Die Gasmischapparatur, mit der die Messungen der Gase in Luft durchgeführt wurden, ist in Kap. 3.1 (3.1 Gasmischapparatur) beschrieben. Daran schließt sich die Beschreibung des Aufbaus für den Nachweis von Gasen in Isolieröl an (3.2 Gase in Isolieröl). Das abschließende Kap. 3.3 zeigt den Einsatz von Auswerteverfahren zur  $C_2H_2$ -Bestimmung und zur exponentiellen Endwertbestimmung (3.3 Auswerteverfahren).

### 3.1 Gasmischapparatur

Die in dieser Arbeit verwendete computergesteuerte Gasmischapparatur ermöglicht die Charakterisierung von Sensoren unter definierten Bedingungen. Zentraler Bestandteil der Apparatur sind 4 Massendurchflußregler (MFC mass flow controller). Zwei von diesen (Maximalfluß 10(19) l/h) sind an eine Druckgasflasche synthetischer Luft (20,5 %  $O_2$  in  $N_2$ ) angeschlossen. Bei einem dieser Stränge wird die Luft durch eine Gaswaschflasche mit destilliertem Wasser geleitet. Diese Luft wird als zu 100% befeuchtet angesehen. Zusammen mit dem 2. Strang lassen sich relative Feuchten (r.F.) von 0 % bis annähernd 100 % einstellen. An die beiden anderen MFC (1,2 l/h) können die zu testenden Gase angeschlossen werden. Diese werden über 3-Wege-Ventile dem Hauptstrom zugemischt oder über einen Abzug entsorgt. Die MFC arbeiten nur im Bereich von 5 % - 95 % des Maximalflusses zuverlässig. Dies ist bei der Einstellung der Gaskonzentrationen zu berücksichtigen. Zur Charakterisierung von Sensoren ist es erforderlich, dass die Gase möglichst schnell, gleichmäßig und gleichzeitig in der gewünschten Konzentration an den Sensoren ankommen. Gaswechselzeiten unter 2 Sekunden sind wünschenswert. Dies wird erreicht, indem man die Testgase möglichst nah an den Sensoren zumischt und die Sensorkammer möglichst klein hält. Die Sensorkammern werden in der feinmechanischen Werkstatt des Instituts, meist aus Messing, gefertigt.

Dies ermöglicht die Charakterisierung der Sensoren hinsichtlich Ihrer Signale auf das Testgas, auf Querempfindlichkeiten hinsichtlich anderer Gase und der Feuchte.

Die Gasmischapparatur wird über einen PC gesteuert. Eine D/A-Wandlerkarte liefert die Gleichspannung, mit der die MFC gesteuert werden. Die Sensorsignale werden mit einem Digitalmultimeter (DMM) eingelesen. Der PC kommuniziert mit dem DMM über einen IEC-Bus. Ein weiterer Parameter, der an der Gasmischapparatur mit Hilfe des PC verändert

werden kann, ist die Temperatur, mit der die Sensoren betrieben werden. Dies geschieht über ein regelbares Netzgerät, mit dem die Heizspannung geregelt wird.

Der Computer ermöglicht somit Meßprofile, bei denen Konzentration, Feuchte, Störgaskonzentration und Sensortemperatur variiert werden können. Abbildung 3.1.1 zeigt den schematischen Aufbau der Gasmischapparatur [KRU98], [BEN98], [HAH97].

## 3.2 Gase in Isolieröl

### 3.2.1 Sensoren

#### 3.2.1.1 Wärmeleitfähigkeitssensoren

Für den Nachweis von Gasen über ihre Wärmeleitfähigkeit kamen folgende Sensoren zum Einsatz:

- W1: mikrostrukturierter Sensor TCS208F<sup>1</sup>
- W2: NTC-Perlenthermistor RS-151-114<sup>2</sup>
- W3: Heizwiderstand aus Platin<sup>3</sup>
- W4: Heizwiderstand aus Platin mit Hexamethyldisiloxan-Beschichtung
- W5: Heizwiderstand aus Platin mit Halbleiterbeschichtung<sup>3</sup>

W1:

Der mikrostrukturierte Sensor TCS208F ist ein handelsüblicher WLD für den Nachweis von Gasen. Er wird in Siliziummikrostrukturtechnik hergestellt. Dies ermöglicht geringe Energieaufnahme und kurze Zeitkonstanten. Die Temperaturkompensation ist mit einstrukturiert.

Das System (Abb. 3.2.1) [Wag99] besteht aus einem Siliziumchip mit einer dünnen, thermisch gut isolierten Membran von 1 mm<sup>2</sup> Fläche. Diese enthält die Widerstände für Heizung und Temperaturmessung. Die Widerstände und Leiterbahnen sind passiviert, um

---

<sup>1</sup> Fa. Gerhard R. Wagner: Sensors, Systems and Services

<sup>2</sup> RS-Components GmbH

<sup>3</sup> UST

Reaktionen mit dem Gas zu verhindern. Die Membran ist durch eine Siliziumschicht gegen direkte Gasanströmung geschützt. Das Gas diffundiert durch eine schmale Öffnung in die Meßkammer. Die Kammer sitzt auf einem Siliziumträger, der dem Gas Kontakt mit der Unterseite der Membran ermöglicht. In diesen Träger sind die Referenzwiderstände für die Kompensation von Umgebungstemperatureinflüssen integriert.

Das WLD-System kostet ca. DEM 130,--.

W2:

Der NTC-Perlenthermistor RS-151-114 [RS00] ist ein handelsüblicher wärmeempfindlicher Widerstand mit negativem Koeffizienten, d.h. bei steigender Temperatur fällt der Widerstand. Diese Thermistoren werden auch Heißleiter genannt. Der RS-151-114 ist glasgekapselt. Um ihn als WLD verwenden zu können, muß für das Gas ein Zugang zum halbleitenden Material geschaffen werden. Hierzu wurde die Glaskapselung geöffnet. Als Referenz und zur Temperaturkompensation wurde ein zweiter ungeöffneter RS-151-114, neben den als WLD gedachten, eingebaut.

Das WLD-System kostet ca. DEM 60,--.

W3:

Der Heizwiderstand aus Platin ist ein handelsübliches Sensorsubstrat der Fa. UST. Es ist in Hybridtechnologie gefertigt und besteht aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat ( $3 * 3 * 0,6 \text{ mm}^3$ ) [UST99]. Dieses ist mit einer  $1 \mu\text{m}$  dicken Platinschicht versehen. Aus dieser Pt-Schicht wird durch Laserstrukturierung eine Elektrodenstruktur und eine Heizbahnstruktur hergestellt. Die Elektrodenstruktur ist eine Interdigitalstruktur (IDS) mit einer Kontaktbreite von  $40 \mu\text{m}$  und einem Kontaktabstand von  $40 \mu\text{m}$ . Die Heizstruktur ist ein Mäander, dessen Länge so bemessen ist, das er bei Raumtemperatur einen Widerstand von ca.  $12 \Omega$  hat. Der Heizmäander ist hufeisenförmig um die IDS strukturiert (Abb. 3.2.2) und mit Spezialglas passiviert. Auf der Oberfläche verbleibt die freiliegende IDS, auf die nun eine sensitive Schicht aufgebracht werden kann. Für die Anwendung als WLD wurde die Temperaturabhängigkeit des Heizmäanders verwendet. Als Referenz diente ein gasdicht verschlossener Sensor gleicher Bauart.

Das Substratsystem kostet ca. DEM 40,--.

W4:

Der Heizwiderstand aus Platin mit Hexamethyldisiloxan-Beschichtung ist die Weiterentwicklung des W3. Um eine Passivierung der IDS-Pt-Bahn zu erreichen, wurde das Substrat mit Hexamethyldisiloxan (HDMS) behandelt. Hierzu wurde das Substrat bei einer Temperatur von 600 °C (5,5 V Heizspannung) 30 s lang in den Luftraum über dem HDMS in der Chemikalienflasche gebracht. Der Vorgang wurde 3 mal wiederholt. Man erhält so eine HDMS-Schicht, die den direkten Kontakt von Gas und Platin verhindert und chemische Reaktionen ausschließt. Der so hergestellte Sensor wurde analog zu W3 eingesetzt.

W5:

Der Heizwiderstand aus Platin mit Halbleiterbeschichtung ist ein handelsüblicher Zinndioxid Gassensor der Fa. UST. Im Aufbau entspricht er W3. Die Zinndioxidschicht dient, wie die HDMS-Schicht, zur Passivierung der Pt-Elektrode. Auch dieser Sensor wurde wie W3 verwendet.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde eine Wheatstone'sche Brückenschaltung verwendet, die auf die jeweiligen Sensoren angepaßt wurde. Abb. 3.2.3 zeigt die für W1 verwendete Schaltung, die nach den Vorgaben des Herstellers angefertigt wurde. Die Verstimmung der Brücke wurde über ein Keithley Digitalmultimeter ausgelesen. Die Versorgungsspannung der Brücke wurde bei späteren Messungen mit einer Spannungsreferenz (LH 0070-1H) stabilisiert.

Bei Gasen, wie z.B. Wasserstoff, die eine höhere Leitfähigkeit haben als Luft, ergibt sich ein verbesserter Wärmeabtransport von WLD weg. Daraus resultiert eine Temperaturerniedrigung. Diese Temperaturerniedrigung führt bei den WLDs W1, W3, W4 und W5 zu einer Erniedrigung des Widerstands. Bei W2, der ein NTC ist, ergibt sich eine Erhöhung des Widerstands. Dies bedeutet, daß das zu erwartende Meßsignal - die Verstimmung der Brücke - bei allen Sensoren, bis auf W2, negativ sein sollte.

### 3.2.1.2 Halbleitersensoren für Wasserstoff

Als Halbleitersensoren wurden Sensoren auf der Basis von Zinndioxid eingesetzt. Diese besitzen eine sensitive Schicht aus polykristallinem SnO<sub>2</sub>. Beide verwendeten Typen basieren auf dem GGS 1000 der Fa. UST. Ein HL-Sensor wurde unverändert (HL1) verwendet, der

andere in einer modifizierten Form (HL2). Die Modifizierung besteht in einer für den Explosionsschutz entwickelten Glaspulverfritte [KEL00] zwischen Sensor und Gaseinlaß innerhalb des Sensorgehäuses.

Die Halbleitersensoren dürfen nicht permanent auf Betriebstemperatur gehalten werden, da sie dann den Wasserstoff verbrennen und somit kein  $H_2$ -Nachweis möglich ist. Ein zyklischer Betrieb ist erforderlich. Dieser besteht aus einer Betriebsphase und einer Ruhephase. Die Länge der Ruhephase hängt von der Anwendung ab. In der Betriebsphase wurde der Sensor 10 min auf Betriebstemperatur gebracht. In Fall des HL1 ist dies  $470^\circ C$  (5,5 V) und beim HL2  $250^\circ C$  (3 V).

### 3.2.1.3 Halbleitersensoren für Kohlenwasserstoffe

Als Sensoren standen Halbleitersensoren der Fa. UST zur Verfügung. Da die zu messenden Gase Kohlenwasserstoffe sind, wurden die Sensoren GGS1000 (Methan-Breitband), GGS3000 (Methan-verbessert) und GGS7000 (Lösemittel) ausgewählt und für die Anwendung am Gasmischer charakterisiert. Der Aufbau des GGS ist in Kap. 3.2.1.1 beschrieben (vgl. Abb. 3.2.2). Die Sensoren wurden in einem Sensorgehäuse befestigt, das über einen ca. 10 cm langen Schlauch mit der Gasmischanlage verbunden wurde. Das Meßsignal war der Leitwert der Sensoren.

Zur Untersuchung der Unterscheidbarkeit von Kohlenwasserstoffen der Summenformeln  $C_2H_y$  in einem Gemisch dieser Gase wurden das Alkan Ethan ( $C_2H_6$ ), das Alken Ethen ( $C_2H_4$ ) und das Alkin Ethin ( $C_2H_2$ ) gewählt, jedes als Vertreter der KW mit Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindung. Die Gase wurden aus Reingasflaschen in 5 l Gasflaschen abgefüllt und mit synthetischer Luft, im Fall des Ethin mit Stickstoff, auf die gewünschte Konzentration - um 1 % - gebracht. Die mit einer Pumpe entleerte 5 l Gasflasche wurde mit dem Reingas auf ca. 2 bar gefüllt und dann mit synth. Luft (Stickstoff) auf 100 bar abgefüllt. Aus den gemessenen Drücken wurde die tatsächliche Gaskonzentration bestimmt. Die Gase wurden im Konzentrationsbereich von (0 ppm - 500 ppm) untersucht [SCH99], [BEN98].

### 3.2.1.3.1 Messungen zur Bestimmung der optimalen Heizspannung

Mit einem Heizspannungszyklus und einer Konzentrationsreihe wurde die Reaktion der Sensoren untersucht. Während eines Zyklus wurde die Konzentration konstant gehalten. Der Zyklus war:

60 s 0 V; 60 s 6 V; 60 s 0 V; gefolgt von einer über 80 s kontinuierlich auf 6 V steigenden Heizspannung

Die Konzentration stieg von 100 ppm auf 500 ppm in Schritten von 100 ppm [BEN98].

Ziel der Untersuchungen war, die Konzentrationen der unterschiedlichen KW in einem Gemisch daraus zu bestimmen. Besonderes Augenmerk wurde dabei darauf gelegt, daß dies mit nur einem Sensor ermöglicht wird. Hierzu wurde die Temperatur des Sensors variiert. Dadurch erhält man unterschiedliche Sensitivitäten und Querempfindlichkeiten für die nachzuweisenden Gase. Um einen geeigneten Meßzyklus zu finden, wurden die drei Gase mit Konzentrationen von 200 ppm und 400 ppm den Sensoren angeboten, wobei die Heizspannung von 2 V in 1 V-Schritten auf 7 V erhöht wurde [BEN98].

### 3.2.1.3.2 Nachweiszyklus

Der Zyklus, mit dem die Daten für die Trennung von zwei KW erfaßt wurde, beinhaltet zwei Teile. Zum Einen die Konzentrationsvariation und zum Anderen die Temperaturvariation. Die Konzentrationen der Gase wurden gemäß Tab. 3.2.1 variiert, wobei jedes Gas sowohl als Gas 1 als auch als Gas 2 angeboten wurde.

Gas 1 [ppm]	Gas 2 [ppm]
0	100-500
100-500	0
100	100-500
200	100-500
300	100-500
400	100-500
500	100-500

Tabelle 3.2.1: Konzentrationsangebote für die Trennung von KW

Während jeder Konzentrationskombination lief ein Heizzyklus ab. Zur Definition eines festen Ausgangspunktes wurde der Sensor mit 7 V geheizt. Dann folgten die untere und die obere



Heizspannung für die Gas 1 – Sensor - Kombination. Der selbe Ablauf, beginnend mit den 7 V, schließt sich für die Gas 2 – Sensor – Kombination an. Abb. 3.2.4 zeigt einen solchen Verlauf. Die Heizspannungen lagen jeweils für 48 s an [SCH99], [BEN98].

### 3.2.2 Membran

Bei der Auswahl der Membran, die zur Trennung von Flüssigkeit und Gasraum gedacht war, galt zu berücksichtigen, daß die Membran:

- um eine möglichst hohe Diffusion zu erreichen, möglichst dünn sein sollte,
- für die nachzuweisenden Gase durchlässig ist
- und von der Flüssigkeit nicht angegriffen wird

In Vorversuchen wurden Membranen aus folgenden Materialien getestet [EBE99], [SCH99], [RAP98]:

- Polytetrafluorethylen, (PTFE, Teflon)
- Polyimid, (Kapton<sup>®</sup>Type HN)
- Polyethylen, (PE, Frischhaltefolie)

Für die in dieser Arbeit behandelte Thematik wurde eine Teflonmembran von Goodfellow ausgewählt. Ihre Eigenschaften nach Angabe des Herstellers sind.

Material: Polytetrafluorethylen (Teflon, PTFE)

Porösität: nichtporös

Dicke: 5 µm, 10 µm und 25 µm

Beständigkeit: Kerosin, Erdnußöl, Benzol, Toluol, Xylol, Hexan, Isopropanol;

es sind keine Substanzen angegeben, gegen die eine Nichtbeständigkeit bekannt ist

Die Membran ist nichtselektiv und für die in dieser Arbeit untersuchten Gase H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> durchlässig.

Die effektive Membranfläche für den Gasdurchlaß beträgt unter Berücksichtigung des Gitters und der Gummidichtung 1,5 cm<sup>2</sup>.

### 3.2.3 Isolieröl

Als Flüssigkeit wurde Shell Diala D Isolieröl verwendet. Es ist ein Isolieröl für die Verwendung in elektrischen Geräten, die in der Elektrizitätswirtschaft bei der Erzeugung und Verteilung elektrischer Energie benutzt werden. Alle Anforderungen an Öle der Klasse A der VDE-Bestimmung 0370/DIN 57370 Teil 1 werden erfüllt (laut Hersteller).

Typische Kennwerte für Isolieröl sind (bei 20°C):

- Dichte: 0,875 g/ml
- kinematische Viskosität: 18mm<sup>2</sup>/s
- Flammpunkt: 136°C
- Durchschlagspannung: >60kV

In Tabelle 3.2.2 sind Löslichkeits(Ostwald)koeffizienten ( $\alpha$ ) für Isolieröle (Mittelwert üblicher Transformatoröle) und die für diese Arbeit relevanten Gase aufgetragen [DIN92], [ÖLB83].

Gas	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
$\alpha(20\text{ °C})$ [DIN92]	0,13	0,07	0,04	1,00	1,47	2,18	0,34	0,93	0,10
$\alpha(20\text{ °C})$ [ÖLB83]	0,17	0,09	0,05	1,20	1,70	2,40	0,43	1,08	0,12

Tabelle 3.2.2: Ostwaldkoeffizienten für die verwendeten Gase

### 3.2.4 Sensorkammer

Der prinzipielle Aufbau der Sensorkammer wurde aus den Anforderungen und Überlegungen zu Einbau und Schutz der Membran entwickelt.

Man braucht einen Teil, der das Isolieröl enthält (Ölgehäuse). Dieser ist in verschiedenen Ausführungen angefertigt worden:

- für Messungen am Gasmischer mit 2 Schlauchanschlüssen; an einem wurde der vom Gasmischer kommende Schlauch befestigt, der andere diente als Auspuff.
- für einen Drucktest; es wurde ein Flansch für Druckgasschläuche angelötet. Hierüber läßt sich entweder hydrostatisch oder über eine Druckgasflasche der Druck einstellen.
- mit einem ISO KF Kleinflansch (30 mm Außendurchmesser); an diesen wurde ein Rundkolben angesetzt, der als Volumen für das zu messende Isolieröl diente.

- der Aufbau für Messungen am Gasmischer wurde verwendet; die Schlauchanschlüsse wurden mit einer Pumpe und einem Dreihalskolben oder Metallzylinder verbunden. In diesem Pumpkreislauf zirkulierte das Isolieröl.

Der Teil (Sensorengehäuse), der die Sensoren aufnimmt, muß auf diese abgestimmt sein. Wichtig ist, das Gasvolumen so klein wie möglich zu halten, damit die Ansprechgeschwindigkeit möglichst hoch ist. Auch hier wurden für verschiedene getestete Sensoren die passenden Gehäuse gefertigt. Die Unterschiede beruhen nur auf der Fassung für die Sensoren und werden deshalb nicht extra aufgeführt.

Zwischen diese beiden Gehäuse mußte die Membran eingelegt werden. Damit die Spannung der Membran, die durch ihre Auslenkung aufgrund der unterschiedlichen Drücke in Gas- und Ölgehäuse hervorgerufen wird, nicht zu groß wurde und die Membran beschädigt wurde, wurde noch ein Metallgitter eingefügt. Um eine Beschädigung der Membran an den Löchern im Gitter zu vermeiden, wurde zwischen die Membran und das Gitter noch ein Membranträger eingefügt. Dieser bestand aus einer Versapor®-Membran\*. Die beiden Gehäuse wurden jeweils mit einer Gummidichtung abgedichtet. Es ergab sich folgender Aufbau:

Ölgehäuse; Gummidichtung; Membran; Membranträger; Gitter;

Gummidichtung; Sensorgehäuse

Alle Metallteile wurden aus Messing in der feinmechanischen Werkstatt des IAP gefertigt.

Abbildung 3.2.5 beinhaltet den beschriebenen Aufbau schematisch und in der Variation für einen Drucktest, Abb. 3.2.6 zeigt die Komponenten im Foto. Das Volumen des Ölgehäuses und das Volumen des Sensorengehäuses beträgt jeweils 2 ml.

Der gesamte Aufbau hat in seiner größten Ausdehnung die Maße 5,4 cm auf 3,8 cm bei einer Höhe von 2,9 cm (ohne Sensoren).

### 3.2.5 Meßapparatur

a) Charakterisierung der Sensoren am Gasmischer:

Für die Charakterisierung der Sensoren wurde der Aufbau für die Messungen am Gasmischer verwendet. Die im Gasmischer vorbereitete Gasmischung wurde über einen Schlauch in die Kammer geleitet. Der erste Schritt der Charakterisierung war die Bestimmung der Antwort der Sensoren auf das Gasgemisch, wenn noch keine Membran das Ölgehäuse vom Sensoren-

---

\* Pall GelmanSciences; Versapor®-200; 0,2 µm Porosität

gehäuse trennt. Hierbei wurde die Signalhöhe für die entsprechenden Konzentrationen ermittelt. Dann wurde die Membran eingelegt und die Messungen wiederholt.

b) Messungen im Rundkolben:

Ein Rundkolben, der mit einem ISO KF Kleinflansch (30 mm Außendurchmesser) versehen war und über diesen an die Sensorkammer angesetzt wurde, diente als Isolierölbehältnis. Die Gaskonzentration wurde dem Isolieröl direkt über den Gasmischer zugeführt. Zu diesem Zweck wurde das Gas über eine Glasfritte in das Isolieröl eingeleitet (analog zur FeuchteEinstellung am Gasmischer).

c) Messungen in der Sensorkammer:

Das Gas wurde direkt mit einer Kanüle in das Ölgehäuse der Sensorkammer geleitet.

d) Messungen mit angereichertem Isolieröl:

Die Messungen mit angereichertem Isolieröl (vgl. Kap. 3.2.6) gliederten sich in 3 Teile:

- In den Aufbau mit dem Rundkolben wurden die angereicherten Proben eingefüllt.
- Ein Pumpkreislauf wurde aufgebaut. Die Sensorkammer wurde auf der einen Seite mit einer Pumpe\* zum Umwälzen des Isolieröls verbunden. Die andere Seite von Sensorkammer und Pumpe führten über Messingrohre, welche durch Gummistopfen geführt waren, jeweils in einen Dreihalskolben, dessen Hauptöffnung, die zum Befüllen dient, mit einem Glasstopfen verschlossen wurde.
- Letztendlich wurden die Messungen Gase in Isolieröl mit folgendem Aufbau durchgeführt (Abb. 3.2.7). Ein Zylinderkolben (1,45 l) mit Zulauf, Ablauf, Abbläseventil und Belüftungsventil war mit einer Pumpe und, auf der anderen Seite, mit der Sensorkammer verbunden. Die Flüssigkeit zirkulierte im System mit einem Fluß von 0,8 l/h bei Raumtemperatur.

### 3.2.6 Probenherstellung

a) Die Proben mit angereichertem Isolieröl wurden hergestellt, indem frisches Isolieröl in einen Erlenmeyerkolben (1,13 l) gefüllt wurde. Dann wurde dieser mit einem Septum verschlossen und alle Gasblasen entfernt. Der Kolben wurde immer mit dem Septum nach unten bewegt und gelagert. In dieses Gefäß wurden dann 10ml (4\*2,5 ml) Gas eingespritzt. Das Gas

---

\* Kavan Elektro-Zahnradpumpe 12 Volt

wurde mit einer gasdichten Spritze\* einem Reingasstrom (1,2l/h) entnommen. Nach 5 ml wurde 60 s lang ein Druckausgleich vorgenommen, indem Isolieröl über eine Kanüle aus dem Kolben heraustropfte. Dann wurden die fehlenden 5 ml hinzugefügt. Es befindet sich nun im Kolben eine Gasblase. Damit zwischen Gas und Isolieröl ein Austausch stattfinden kann sollte der Kolben mindestens 3 Tage lang stehen. Das Isolieröl wurde nicht vorbehandelt, d.h. weder mit Ultraschall noch mit Eiswasser noch über Unterdruck entgast!

Man hatte nun eine definierte Ausgangsprobe. Diese enthält eine Luftblase, in der sich auch Wasserstoff befindet. Dadurch geht beim Umfüllen und Mischen Wasserstoff verloren. Eine Konzentrationsberechnung wie weiter unten beschrieben ist nicht daher möglich. Eine Referenzmessung wurde erforderlich. Hierzu wurde eine GÖA durchgeführt.

Aus dieser Ausgangsprobe wurde die zu messende Probe hergestellt, indem frisches Isolieröl zugemischt wurde. Diese Probe wurde in einem Dreihalskolben mit Pumpkreislauf 30 min lang homogenisiert und dann in die Meßapparatur umgefüllt. Es ist so möglich, eine definierte Verdünnungsreihe herzustellen, indem das Verhältnis angereichertes Öl zu frischem Öl variiert wird. Die Gaskonzentration wurde am Ende der Messung über die beschriebene Gas-in-Öl-Analyse durchgeführt (Kap. 2.2.2; Kap. 3.2.8).

b) Vorversuche hatten gezeigt, dass sich in einem Reagenzglas die für die gewünschten Konzentrationen notwendige Gasmenge vollständig löst. Dies war in einem Erlenmeyerkolben nicht mehr durchführbar. Somit konnte folgende Probenherstellung nicht verwendet werden:

In eine definierte Menge Isolieröl wird eine definierte Menge Gas eingespritzt. Dies geschieht durch ein Septum, welches das Isolieröl in einem Behältnis gasdicht abschließt. Auch muß darauf geachtet werden, dass im Isolierölbehältnis vor dem Einspritzen des Gases keine Gasblase ist. Nachdem das Gas hinzugefügt wurde, muß die entstandene Gasblase komplett in das Isolieröl überführt werden. Dies kann über Erwärmung, eine Ultraschallbehandlung und eine, vor dem Verschließen der Isolierölprobe vorgenommene, Entgasung geschehen. Für diese Entgasung kann man das Isolieröl kühlen und mit Ultraschall wieder erwärmen.

Auch die Verwendung von Unterdruck (DIN EN 60567) kann als Methode zur Entgasung herangezogen werden.

---

\* Hamilton Microliter™ Syringes; 2,5 ml

Aus Isolieröl- und Gasmenge kann nun die Konzentration bestimmt werden:

$$c_{fl} = \frac{V_g}{V_{fl}} * 1000000 \quad ppm \quad (3.2.1)$$

$c_{fl}$ : Konzentration des Gases in der Flüssigkeit

$V_g$ ;  $V_{fl}$ : Gas-, bzw Flüssigkeitsmenge

### 3.2.7 Meßzyklus

Der Meßzyklus für die Messungen mit angereichertem Isolieröl lief nach folgendem Schema ab. Bei entleerter Apparatur wurde das Signal von Luft aufgenommen. 2 h später wurde die Apparatur mit frischem, unangereichertem Isolieröl befüllt. Nach weiteren 2 h wurde das Isolieröl gegen die zu messende Isolierölprobe ersetzt. Nach 24 h wurde die Betriebsphase (siehe 3.2.1.2) des HL-Sensors eingefügt. Die Messung endete 24 h nach der Betriebsphase. Am Ende der Messung wurde ein Teil der Probe abgefüllt und zur Analyse des Gasgehaltes nach DIN EN 60567 an ein Labor geschickt. Signal und Analyseergebnis wurden zum Meßergebnis verknüpft.

### 3.2.8 Gas in Öl Analyse

Für die Gas in Öl Analyse wurde das Öl am Ende der Messung in ein vom Anaylselabor zur Verfügung gestelltes Aluminiumgefäß von 500 ml Inhalt abgefüllt. Über einen Kunststoffschlauch wurde das Öl aus dem Ablaßhahn in das Transportgefäß geleitet. Das Gefäß wurde randvoll befüllt und dann luftdicht verschraubt. Die Analyse in Labor\* fand am nächsten Tag statt.

In die evakuierte Entgasungsapparatur wird die zu extrahierende Probe über eine Schlauchleitung in langsamen Fluß über eine Fritte versprüht. Das bei diesem Vorgang extrahierte Gas wird über eine Töplerpumpe in die Gasprobenahmeschleife eingeführt. Ist ein ausreichender Druck erreicht, wird der Entgasungsvorgang beendet und der Druck in der Gasprobenchleife bestimmt. Die Gasanalyse erfolgte mit einem Perkin Elmer 8700 mit gepackten Säulen Molekularsieb Typ 5A und Kohlenstoffmolekularsieb CMS Typ G und mit Argon als Trägergas. Mit der Säule Typ 5A und einem WLD wurden die Gase  $H_2$ ,  $N_2$  und  $O_2$  bestimmt. Die

---

\* Labor / ZMP der Rheinbraun AG

Bestimmung der Gase CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> erfolgte mit der Säule Typ G und einem FID.

## 3.3 Auswerteverfahren

### 3.3.1 AIM

Für ein Gasgemisch aus 2 Gasen dienten als Eingabevariablen die Leitwertdifferenzen eines Sensors sowie die IST-Konzentration des einen Gases. Die Ausgabegröße ist die Ist-Konzentration des 2. Gases. Die Werte wurden in Spalten in einem Textfile abgelegt und dann in das Programm importiert.

Die Ist-Konzentration des 1. Gases wurde über eine lineare Regression (vgl. Kap. 2.4.2) aus den Meßwerten bestimmt.

Das Netz wurde trainiert mit Werten aus den Nachweismessungen, wobei die zu bewertende Messung nicht enthalten war.

### 3.3.2 Exponentielle Endwertbestimmung

Für den in dieser Arbeit geplanten Nachweis von Gasen in Isolieröl war die Verwendung einer Membran notwendig. Daher waren lange Ansprechzeiten des Sensors, basierend auf der langen Zeitkonstanten der Gleichgewichtseinstellung zwischen Flüssigkeits- und Sensorengehäuse, zu erwarten. Hieraus war auch die Annahme eines exponentiellen Signalverlaufs zu begründen. Nach diesen Vorgaben wurde versucht, den Endwert des Signals abzuschätzen.

Um verschiedene Messungen vergleichen zu können, wurde mit der Abschätzung 10 min nach Ende der Betriebsphase (vgl. 3.2.1.2) des HL-Sensors begonnen. Die gemessenen Daten wurden gekürzt. An die entstehenden Datensätze wurde mit Hilfe des in Origin\* implementierten Analyseprogramms ein exponentieller Abfall nach Gl. 2.4.27 angepaßt. Origin arbeitet mit der in Kap. 2.4.3 beschriebenen  $\chi^2$ -Methode.

Untersucht wurden die Fitwerte für 1 h bis 8 h (jeweils ganze Stunden) nach Beginn der Betriebsphase, d.h. die tatsächlichen Fitzeiten sind 20 min kürzer. Auch die Kurve mit den Werten bis zum Ende der Messung (22 h) wurde gefittet.

---

\* Microcal™ Origin® Version 6.0

Die anzupassenden Datensätze endeten 0,67 h, 1,67 h, 2,67 h, 3,67 h, 4,67 h, 5,67 h und 6,67 h nach dem Startpunkt. Alle Daten vor dem Startpunkt wurden entfernt. Die gesamte Dauer einer Messung betrug 21,6 h.



## 4 Ergebnisse

4. Ergebnisse	54
4.1 Detektion von Trafoschadgasen in der Gasphase	54
4.1.1 Gasdichtigkeit der Sensorkammer	54
4.1.2 Detektion von Wasserstoff in der Gasphase	55
4.1.2.1 Ansprechverhalten von Wärmeleitfähigkeitssensoren	55
4.1.2.1.1 Ansprechverhalten verschiedener WLDs auf Wasserstoff	55
4.1.2.1.2 Ansprechverhalten von W1 auf Konzentrationsprofile von Trafoschadgasen ohne Membran	56
4.1.2.1.3 Ansprechverhalten von W1 auf Konzentrationsprofile von Trafoschadgasen mit Membran	58
4.1.2.2 Verhalten der Sensoren während der Betriebsphase des HL-Sensors	59
4.1.2.2.1 Verhalten des WLD	59
4.1.2.2.2 Verhalten des HL-Sensors	59
4.1.3 Detektion von KW der Summenformel $C_2H_y$ in der Gasphase	60
4.1.3.1 Auswahl der Sensoren	60
4.1.3.2 Messungen zur Bestimmung der optimalen Heizspannung	60
4.1.3.3 Gasunterscheidung und Konzentrationsbestimmung	61
4.1.3.3.1 Ethan-Ethin-Nachweis	61
4.1.3.3.2 Ethan-Ethen-Nachweis	63
4.1.3.3.3 Ethen-Ethin-Nachweis	64
4.2 Detektion von Trafoschadgasen in Isolieröl	66
4.2.1 Öldichtigkeit der Membran	66
4.2.2 Untersuchung von Verfahren zur Einstellung von Gaskonzentrationen in Isolieröl	67
4.2.2.1 Einleitung von Gas in das Isolieröl durch eine Glasfritte	67
4.2.2.2 Einleitung von Gas in das Isolieröl durch eine Kanüle	67
4.2.2.3 Gasangebot durch gasangereichertes Isolieröl	68
4.2.3 Nullpunkteinstellung durch die Betriebsphase des HL-Sensors	68
4.2.3.1 Nullpunkteinstellung beim WLD	68
4.2.3.2 Nullpunkteinstellung beim Halbleitersensor	70
4.2.4 Ansprechverhalten des Sensorsystems WLD / HL-Sensor auf Wasserstoff in Isolieröl	71
4.2.4.1 Ansprechverhalten des Wärmeleitfähigkeitssensors	71
4.2.4.2 Ansprechverhalten des Halbleitersensors	73
4.2.4.3 Untersuchungen zur schnellen Endwertvorhersage	74
4.2.5 Gas in Öl Analyse	76

## 4 Ergebnisse

Die Ergebnisse der in Kapitel 3 beschriebenen Experimente werden in diesem Kapitel vorgestellt. Im Kapitel 4.1 (4.1 Detektion von Trafoschadgasen in der Gasphase) werden die Ergebnisse des Nachweises von Trafoschadgasen in der Gasphase beschrieben. Daran schließt sich die Beschreibung des Nachweises von Trafoschadgasen in Isolieröl an (4.2 Detektion von Trafoschadgasen in Isolieröl).

### 4.1 Detektion von Trafoschadgasen in der Gasphase

#### 4.1.1 Gasdichtigkeit der Sensorkammer

Da der Gasaustausch zwischen Ölgehäuse und Sensorengehäuse über die Membran langsam vonstatten geht, mußte das Sensorengehäuse abgedichtet werden, um Gasverluste zu verhindern. Als Dichtmaterial wurden Bürokleber, Heißkleber und Silikonmasse\* verwendet. Zuerst wurden nur die Seiten der Sensorkammer gedichtet, d.h. die Dichtmasse wurde über die Verbindungsstellen mit Gummidichtung und Gitter gestrichen. Dann wurden auch die Sensoren mit Dichtmasse bestrichen. Alle weiteren möglichen Stellen für Gasverluste wurden, in einem 3. Schritt, abgedichtet, wie z.B. die Schrauben, mit denen Sensoren- und Ölgehäuse verschraubt wurden. Tabelle 4.1.1 und die Abbildungen 4.1.1 und 4.1.2 zeigen die Messungen mit 5 % H<sub>2</sub> unter Verwendung einer 25 µm Membran mit den verschiedenen Dichtmaterialien.

Dichtmaterial	WLD W1-Signal bei 5% H <sub>2</sub> -Angebot [mV]
kein	-0,11
Bürokleber	-0,22
Heißkleber	-0,41
Silikon	-8,16

Tabelle 4.1.1: Zusammenhang zwischen Dichtmaterial und WLD-Signal bei einem Wasserstoffangebot von 5 % unter Verwendung einer 25 µm Membran

\* Rhodorsil Silicones, CAF 4, Fa. Rhone Poulenc

## 4.1.2 Detektion von Wasserstoff in der Gasphase

### 4.1.2.1 Ansprechverhalten von Wärmeleitfähigkeitssensoren

#### 4.1.2.1.1 Ansprechverhalten verschiedener WLDs auf Wasserstoff

Da in dieser Arbeit das Hauptaugenmerk auf den Nachweis von Wasserstoff in Isolieröl gelegt wurde, wurde das Ansprechverhalten von 5 ausgewählten Sensoren getestet, indem ihnen am Gasmischer eine Wasserstoffkonzentration von 5% angeboten wurde. Eingebaut in ein für die jeweiligen Sensoren passendes Gehäuse aus Messing, wurde ihnen das Gas zugeführt. Hierbei wurden jeweils Messungen ohne und mit Membran (25 µm) durchgeführt. Wasserstoff vergrößert die Wärmeleitfähigkeit der Luft. Der Wärmeabtransport vom WLD weg erhöht sich. Dies verringert dessen Temperatur. Die Ergebnisse sind im folgenden aufgeführt:

W1 (mikrostrukturierter Sensor TCS208F):

Bei direktem Wasserstoffangebot zeigte W1 eine negative Verstimmung der Spannung über der Brücke. Der Einbau einer Membran veränderte nur die Reaktionszeit des Sensors.

W2 (NTC-Perlenthermistor RS-151-114):

Auf direktes Wasserstoffangebot reagierte W2 mit einer positiven Verstimmung der Brücke. Wenn der Sensor hinter der Membran plazierte war, änderte sich nur die Ansprechzeit des Sensors. Es war eine starke Drift des Signals zu verzeichnen.

W3 (Heizwiderstand aus Platin):

W3 detektierte ein direktes Wasserstoffangebot mit einem positiven Signal. Ist eine Membran vorhanden, so zeigt sich fast keine Reaktion auf den Wasserstoff.

W4 (Heizwiderstand aus Platin mit HMDS-Beschichtung):

Der mit HMDS modifizierte W4 reagierte auf ein direktes Wasserstoffangebot mit einem positiven Signal. Wurde der Sensor hinter der Membran eingesetzt, so war eine deutlich längere Ansprechzeit bei der Sensorreaktion zu beobachten.

W5 (Heizwiderstand aus Platin mit Halbleiterbeschichtung):

Der mit Zinndioxid beschichtete Sensor reagierte auf ein direktes  $H_2$ -Angebot mit einer negativen Verstimmung der Brücke. Beim Einbau hinter der Membran war keine Reaktion auf Wasserstoff zu erkennen.

Die Tabelle 4.1.2 zeigt die Reaktion der Sensoren auf ein Angebot von 5 % Wasserstoff.

Sensor	Reaktion auf Wasserstoff	
	ohne Membran	mit Membran
W1	schnelle negative Verstimmung	langsame negative Verstimmung
W2	schnelle positive Verstimmung	langsame positive Verstimmung
W3	schnelle positive Verstimmung	geringes Signal
W4	schnelle positive Verstimmung	langsame positive Verstimmung
W5	schnelle negative Verstimmung	geringes Signal

Tabelle 4.1.2: Reaktion der Sensoren auf Angebot von Wasserstoff, sowohl ohne als auch mit Membran

#### 4.1.2.1.2 Ansprechverhalten von W1 auf Konzentrationsprofile von Trafoschadgasen ohne Membran

An der in Kap. 3.1 vorgestellten Gasmischanlage wurde der Sensortyp W1 (mikrostrukturierter Sensor TCS208F) mit den im weiteren Verlauf der Untersuchung verwendeten Gasen und Konzentrationen charakterisiert. Die Charakterisierung von W1 wurden mit den Gasen  $H_2$ ,  $CO_2$  und  $C_2H_4$  in trockener synthetischer Luft durchgeführt. Tabelle 4.1.3 zeigt die Ergebnisse dieser Charakterisierung.

Gas	Konzentration	Signal (Sensor 1) [mV]	Signal (Sensor 2) [mV]
$H_2$	100 %	-70,71	-
	4 %	-7,47	-6,94
	3 %	-5,81	-5,45
	1 %	-1,85	-1,99
	5000 ppm	-1,06	-1,15
	500 ppm	-0,13	-
$CO_2$	4 %	-	+1,19
	3 %	+0,87	-
	1 %	+0,27	+0,28
	5000 ppm	+0,14	+0,13
$C_2H_4$	1%	+0,11	+0,13

Tabelle 4.1.3: Signale von Sensoren vom Typ WLD W1 bei Gasangebot ohne Membran

Die Messungen fanden bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck statt. Es wurden mehrere Sensoren gemessen.

In Abbildung 4.1.3 sind die Signale für 4 %, 3 %, 1 % und 5000 ppm Wasserstoff aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Datensätze normiert. Der jeweils erste Wert wurde von allen Daten des gesamten Datensatzes abgezogen. Die Länge der Gasangebote wurde angeglichen.

Analog zeigt Abbildung 4.1.4 die Signale bei Angebot von 3 %, 1 % und 5000 ppm CO<sub>2</sub> und die Abbildung 4.1.5 das Signal bei einem Angebot von 1 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen der Ordinaten! Bei gleichzeitigem Angebot von Wasserstoff mit einem der beiden anderen Gase zeigt sich additives Verhalten (Abb. 4.1.6).

Die Abb. 4.1.7 und 4.1.8 zeigen die Werte aus Tab. 4.1.3 für Wasserstoff und Kohlendioxid. Man sieht, der Sensor detektiert beide Gase in diesem Konzentrationsbereich linear mit 5 % Fehler für unterschiedliche Sensoren. Die Ansprechzeiten des Sensors liegen unter 10 sec. Die Empfindlichkeit für CO<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> liegt etwa eine Größenordnung unter der von Wasserstoff. Für die Linearität des W1 ergibt sich für H<sub>2</sub>:

$$\text{Konzentration } H_2[\%] = \frac{\text{Signaländerung}[mV]}{-1,83 \frac{[mV]}{[\%]}} \quad (4.1.1)$$

und für CO<sub>2</sub>:

$$\text{Konzentration } CO_2[\%] = \frac{\text{Signaländerung}[mV]}{0,29 \frac{[mV]}{[\%]}} \quad (4.1.2)$$

Dauertestmessungen ergaben eine Signalschwankung von  $\pm 0.07$  mV. Ein Grund für diese Schwankungen sind Temperaturveränderungen in der Umgebung. Stärkere Temperaturwechsel wie das Öffnen der Fenster mit Durchzug oder Tag/Nacht-Temperaturunterschiede können Signalschwankungen bis zu  $\pm 0.28$  mV hervorrufen (Abb. 4.1.9, Abb. 4.1.10). Dabei konnten die Schwankungen mit einer Stabilisierung der Versorgungsspannung um einen Faktor 2 reduziert werden. Diese Schwankungen entsprechen ca.  $\pm 500$  ppm bzw.  $\pm 1600$  ppm Wasserstoff in Luft. Dies definiert auch die Nachweisgrenze des Systems. Die liegt bei ca. 1000 ppm H<sub>2</sub> in Luft. Weitere Optimierungen der Auswerteelektronik bezüglich Temperaturstabilität wurden nicht durchgeführt.

Die verwendete Elektronik für die Messung von Spannungen im  $\mu\text{V}$  Bereich ist zudem empfindlich gegen äußere Störungen. Dabei können spontane Signalsprünge bis zu 0,15 mV auftreten. Entsprechende Sprünge in den Messungen wurden rechnerisch kompensiert. Eine Optimierung der Auswerteelektronik bezüglich EMV-Stabilität wurde nicht durchgeführt.

#### 4.1.2.1.3 Ansprechverhalten von W1 auf Konzentrationsprofile von Trafoschadgasen mit Membran

Die Charakterisierung von W1 bei Verwendung einer 25  $\mu\text{m}$  Teflonmembran wurden mit den Gasen  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  durchgeführt. Die Ergebnisse der Charakterisierung sind in Tabelle 4.1.4 aufgeführt.

Die Meßkurven der Charakterisierung finden sich in den Abbildungen 4.1.11 für 4%, 3%, 1% und 5000 ppm Wasserstoff und Abb. 4.1.12 für 5000 ppm  $\text{CO}_2$ . Bei einem Angebot von 1%  $\text{C}_2\text{H}_4$  wurde kein Signal beobachtet. Die Datensätze wurden, wie in 4.1.2.1.2, normiert.

Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen der Ordinaten!

Gas	Konzentration	Signal (Sensor 1) [mV]	T90-Zeiten [ min ]
$\text{H}_2$	100 %	-66,40	81
	4 %	-7,17	86
	3 %	-5,02	101
	1 %	-1,71	127
	5000 ppm	-0,79	66
$\text{CO}_2$	5000 ppm	+0,09	60
$\text{C}_2\text{H}_4$	1%	-	-

Tabelle 4.1.4: Signale von Sensoren vom Typ WLD W1 bei Gasangebot ohne Membran

Das Gasangebot begann 30 (60) min nach Beginn der Messung. Die Membran behindert den freien Zugang des Gases zu den Sensoren. Das Gas muß erst die Membran passieren. Dies verzögert die Reaktion des Sensors auf das Gas. Ein Maß für diesen Einfluß der Membran ist die  $T_{90}$ -Zeit, die Zeit zu der das 1. Mal 90% des Maximalwertes erreicht werden. Während bei direktem Zugang des Gases zum Sensor eine sofortige Reaktion erkennbar ist, verzögert die Benutzung der Membran die Reaktion des Sensors um durchschnittlich 100 min ( $T_{90}$ ). Auch hier ist die Reaktion von W1 auf Wasserstoff linear mit einer Steigung von  $-1,73$  (Abb. 4.1.13):

$$\text{Konzentration } H_2[\%] = \frac{\text{Signaländerung}[mV]}{-1,73 \frac{[mV]}{[\%]}} \quad (4.1.3)$$

Die Membran führt zu einem Rückgang der Signalhöhe auf ca. 88 % bei Wasserstoff und 65 % bei CO<sub>2</sub>. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wird nicht mehr nachgewiesen.

#### 4.1.2.2 Verhalten der Sensoren während der Betriebsphase des HL-Sensors

##### 4.1.2.2.1 Verhalten des WLD

Ist nur Luft in der Sensorkammer anwesend, so führt die Betriebsphase des HL-Sensors bei dem WLD zu einem Signal von ca. -0,65 mV (Abb. 4.1.14).

Bei Anwesenheit von Wasserstoff - ab min 30 (Abb. 4.1.15) - ist folgender Verlauf zu erkennen: der WLD reagiert auf die Anwesenheit von H<sub>2</sub> (4%), wie bei der Charakterisierung beschrieben (vgl. Abb. 4.1.11), durch eine negative Signaländerung. Zu Beginn der Betriebsphase des HL-Sensors zeigt das Signal des WLD eine schnelle positive Veränderung. Daran schließt sich, wie in der Messung ohne H<sub>2</sub>, eine der Länge der Betriebsphase des HL-Sensors entsprechende negative Reaktion an. Nach Beendigung der HL-Betriebsphase zeigt der WLD die gewohnte Reaktion auf H<sub>2</sub>, eine negative Signaländerung.

##### 4.1.2.2.2 Verhalten des HL-Sensors

Ist nur Luft in der Sensorkammer, so zeigt der HL-Sensor während seiner Betriebsphase einen deutlichen Widerstandsrückgang von einem Widerstand im MΩ Bereich zu einem Widerstand im kΩ Bereich (Abb. 4.1.16). Nach dem Ende seiner Betriebsphase folgt ein MΩ Peak und die Rückkehr auf Werte vor seiner Betriebsphase.

Abb. 4.1.17 und Abb. 4.1.18 zeigen die Reaktion des HL-Sensors auf 4% H<sub>2</sub> mit einer durchgeführten Betriebsphase des HL-Sensors. Aus einem undefinierten Zustand im MΩ Bereich zu Beginn der Messung erreicht der Sensor Widerstände im Ω Bereich während des Wasserstoffangebots. Auf die Betriebsphase des HL-Sensors reagiert der Sensor mit einem Wider-

standsanstieg und einem Peak nach dem Ende der HL-Betriebsphase, gefolgt von einem Widerstandsrückgang auf Werte vor der Betriebsphase des HL-Sensors.

### 4.1.3 Detektion von KW der Summenformel $C_2H_y$ in der Gasphase

#### 4.1.3.1 Auswahl der Sensoren

Den Charakterisierungsmessungen mit den UST Sensoren GGS1000 (Methan-Breitband / Abb. 4.1.19), GGS3000 (Methan-verbessert / Abb. 4.1.20) und GGS7000 (Lösemittel / Abb. 4.1.21) entnimmt man, dass die Sensoren GGS1000 und GGS3000 für den Nachweis der drei Gase geeignet sind. Sie zeigen eine lineare Leitwerterhöhung bei der Erhöhung der Konzentration. Für jedes Gas gibt es eine optimale Heizspannung für den Nachweis.

Der GGS7000 zeigt bei Ethan kein lineares Verhalten und die Reaktion auf die unteren Konzentrationen der andern beiden Gase ist sehr gering. Daher wurde er nicht weiter verwendet [BEN98].

#### 4.1.3.2 Messungen zur Bestimmung der optimalen Heizspannung

Zur Bestimmung der Heizspannung, die für die entsprechende Sensor/Gas-Kombination optimal ist, wurde ein Heizspannungsprofil (2 V - 7 V in 1 V-Schritten) gefahren. Die Konzentrationen der Gase betragen 200 ppm und 400 ppm. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Abbildungen 4.1.22 und 4.1.23 zu sehen. Die Variation der Heizspannung führte zu starken Signaländerungen bei einem Spannungswechsel. Wie man erkennt, bietet es sich an, nicht mit dem Leitwert einer festen Heizspannung für die Detektion eines Gases zu arbeiten, sondern mit einer Leitwertdifferenz, die aus dem Wechsel der Heizspannung resultiert. Hierzu wurde jeweils der letzte Leitwert vor einer Spannungsänderung verwendet.

Aus Abb. 4.1.22 erkennt man, dass die Leitwertdifferenz bei Ethen und dem Wechsel von 3 V auf 4 V Heizspannung ein deutliches Signal ergibt, wohingegen es für Ethan und Ethin keine Entsprechung gibt. Der Sensor GGS1000 wurde für den Nachweis von Ethen ausgesucht. Aufgrund weiterer Messungen wurde der Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4 V ausgewählt.



Der Sensor GGS3000 wurde für den Nachweis von Ethan und Ethin ausgewählt. Für Ethan entnimmt man der Abb. 4.1.23 den Heizspannungswechsel von 3 auf 4 V. Für den Nachweis von Ethin wurde der Wechsel der Heizspannung von 1 V auf 2 V gewählt [BEN98].

Gas	Ethan	Ethen	Ethin
Sensor	GG3000	GG3000	GG3000
Heizspannungswechsel	3 V auf 4 V (3,5 V auf 4 V)	3,5 V auf 4 V	1 V auf 2 V (1,5 V auf 2,5 V)

Tabelle 4.1.5: Auswahl von Sensor und Heizspannungswechsel für den Nachweis von Ethan, Ethen und Ethin in einem Gemisch dieser Gase

#### 4.1.3.3 Gasunterscheidung und Konzentrationsbestimmung

Nach dem in Kap. 3.2.1.3.2 beschriebenen und in Abb. 3.2.4 dargestellten Meßzyklus zum Nachweis der Gase wurden entsprechende Messungen durchgeführt.

Für die Berechnung der Konzentrationen wurde ein zweistufiges Verfahren angewendet. Zuerst wurde die Konzentration des einen Gases mit der linearen Methode bestimmt, dann wurde die Konzentration des anderen Gases über ein AIM-Polynomnetz berechnet [BEN98].

##### 4.1.3.3.1 Ethan-Ethin-Nachweis

Für den Ethan-Ethin Nachweis wurde der GGS3000 mit dem Zyklus 7V-1V-2V-7V-3V-4V gefahren. Die Abb. 4.1.24 und die Abb. 4.1.25 zeigen die Messungen. Aufgetragen ist die Leitwertdifferenz gegen die jeweilige Gaskonzentration. Der Parameter in der Abbildung ist die Konzentration des anderen Gases.

Abb. 4.1.24 entnimmt man, daß der GGS3000 in der beschriebenen Methodik Ethan linear nachweist und nur eine geringe Querempfindlichkeit auf Ethin hat. Ethin wird vom GGS3000 ebenfalls linear nachgewiesen, die Querempfindlichkeit auf Ethan ist deutlich zu erkennen.

Daher wurde die Ethankonzentration über eine lineare Regression bestimmt und die Ethinkonzentration mit AIM, wobei die Ethankonzentration eine Eingangsgröße für das Netz ist. Das Polynomnetz ist schematisch in Abb. 4.1.26 gezeigt [BEN98].

Ethankonzentration			Ethinkonzentration				
tatsächlich [ppm]	berechnet [ppm]	Abweichung [%]	tatsächlich [ppm]	berechnet [ppm] CPM=0,5	Abweichung [%]	berechnet [ppm] CPM=0,1	Abweichung [%]
100	93	-7	100	126	+26	122	+22
100	92	-8	200	252	+26	237	+18,5
100	92	-8	300	363	+21	355	+18,3
100	91	-9	400	472	+18	468	+17
100	91	-9	500	600	+20	550	+10
200	195	-2,5	100	120	+20	133	+33
200	197	-1,5	200	233	+16,5	232	+16
200	199	-0,5	300	347	+15,7	343	+14,3
200	199	-0,5	400	459	+17,8	459	14,8
200	199	-0,5	500	590	+18	551	10,2
300	298	-0,7	100	115	+15	132	+32
300	303	+1	200	228	+14	232	+16
300	304	+1,3	300	337	+12,3	337	+12,3
300	304	+1,3	400	450	+12,5	452	+13
300	304	+1,3	500	570	+14	544	+8,8
400	397	-0,8	100	117	+17	124	+24
400	401	+0,3	200	222	+11	221	+10,5
400	404	+1	300	326	+8,7	323	+7,7
400	406	+1,5	400	438	+9,5	438	+9,5
400	407	+1,8	500	558	+11,6	532	+6,4
500	494	-1,2	100	131	+31	122	+22
500	501	+0,2	200	230	+15	226	+13
500	502	+0,4	300	336	+12	340	13,3
500	502	+0,4	400	440	+10	451	12,8
500	503	+0,6	500	553	+10,6	538	7,6

Tabelle 4.1.6: Vergleich der berechneten Konzentration mit der tatsächlichen; die Ethankonzentration wurde über lineare Regression bestimmt, die Ethinkonzentration über AIM.

Während die Abweichung bei der Ethankonzentrationsberechnung mit der lin. Regression mit maximal 9 % Fehler (Tab. 4.1.6) einen guten Wert darstellt, ist die Berechnung der Ethinkonzentration mit Hilfe eines AIM-Polynomnetzes mit bis zu 31 % Fehler nicht ausreichend. Auffällig ist, dass zu höheren Ethinkonzentrationen hin die Berechnung immer besser wird. Beide Werte von CPM liefern vergleichbare Ergebnisse.

## 4.1.3.3.2 Ethan-Ethen-Nachweis

Der Ethan-Ethen Nachweis konnte verkürzt werden, da mit den Sensoren GGS1000 und GGS3000 gemessen wurde und ähnliche Heizspannungen verwendet wurden. Da die Sensoren über ein Netzteil gemeinsam versorgt wurden, wurde die untere Heizspannung für das Ethan angepasst. Der Zyklus war: 7V-3,5V-4V. Die Abb. 4.3.9 und die Abb. 4.3.10 zeigen die Messungen.

Ethenkonzentration			Ethankonzentration				
tatsächlich [ppm]	berechnet [ppm]	Abweichung [%]	tatsächlich [ppm]	berechnet [ppm] CPM=0,5	Abweichung [%]	berechnet [ppm] CPM=0,1	Abweichung [%]
100	93	-7	100	100	0	100	0
100	92	-8	200	205	+2,5	198	-1
100	90	-10	300	315	+5	302	+0,7
100	89	-11	400	422	+5,5	411	+3,7
100	89	-11	500	500	0	500	0
200	195	-2,5	100	100	0	100	0
200	195	-2,5	200	205	+2,5	191	-4,5
200	189	-5,5	300	316	+5,3	299	-0,3
200	183	-8,5	400	423	+5,8	410	+2,5
200	182	-9	500	500	0	500	0
300	315	+5	100	100	0	100	0
300	305	+1,6	200	197	-1,5	186	-7
300	299	-0,3	300	306	+2	295	-1,7
300	296	-1,3	400	413	+3,3	407	+1,8
300	296	-1,3	500	500	0	500	0
400	413	+3,3	100	100	0	100	0
400	404	+1	200	192	-4	188	-6
400	404	+1	300	301	+0,3	298	-0,7
400	399	-0,3	400	405	+1,3	410	+2,5
400	397	-0,8	500	499	-0,2	500	0
500	495	-1	100	100	0	100	0
500	497	-0,6	200	190	-5	198	-1
500	492	-1,6	300	299	-0,3	301	+0,3
500	488	-2,4	400	398	-0,5	410	+2,5
500	489	-2,2	500	478	-4,4	500	0

Tabelle 4.1.7: Vergleich der berechneten Konzentration mit der tatsächlichen; die Ethenkonzentration wurde über lineare Regression bestimmt, die Ethankonzentration über AIM.

Abb. 4.1.27 entnimmt man, dass der GGS1000 in der beschriebenen Methodik Ethen linear nachweist und nur eine geringe Querempfindlichkeit auf Ethan hat. Ethan wird vom GGS3000 linear nachgewiesen, die Querempfindlichkeit auf Ethen ist deutlich. Daher wurde die Ethenkonzentration über eine lineare Regression bestimmt und die Ethankonzentration mit AIM, wobei die Ethenkonzentration eine Eingangsgröße für das Netz ist [BEN98].

Die Konzentrationberechnung (Tab. 4.1.7) ergibt eine Abweichung von der tatsächlichen Konzentration von maximal 11 % Fehler. Bei der Berechnung mit AIM sind CPM 0,5 und CPM 0,1 etwa gleich, mal der eine mal der andere besser.

#### 4.1.3.3.3 Ethen-Ethin-Nachweis

Für den Ethen-Ethin Nachweis wurde ein neuer Sensor GGS3000 verwendet. Sensor GGS1000 und Sensor GGS3000 wurden mit dem Zyklus 7V-1,5V-2,5V-7V-3,5V-4V gefahren. Die Abb. 4.1.29, Abb. 4.1.30, Abb. 4.1.31 und die Abb. 4.1.32 zeigen die Messungen.

Abb. 4.1.29 und Abb. 4.1.30 entnimmt man, daß der GGS1000 in der beschriebenen Methodik Ethen linear nachweist und nur eine geringe Querempfindlichkeit auf Ethin hat.

Abb. 4.1.31 zeigt, daß der neue GGS3000 bei einem Heizspannungswechsel von 1 V auf 2 V keine auswertbaren Ergebnisse bringt. Daher wurde der Spannungswechsel 1,5 V auf 2,5 V verwendet. Ethin wird mit diesem Heizspannungswechsel vom GGS3000 linear nachgewiesen, die Querempfindlichkeit auf Ethen ist klar zu erkennen (Abb. 4.1.32).

Daher wurde die Ethenkonzentration über eine lineare Regression bestimmt und die Ethinkonzentration mit AIM, wobei die Ethenkonzentration eine Eingangsgröße für das Netz ist [BEN98].

Während die Abweichung bei der Ethenkonzentrationsberechnung mit der lin. Regression mit maximal 14 % Fehler (Tab. 4.1.8) einen guten Wert darstellt, ist die Berechnung der Ethinkonzentration mit Hilfe eines AIM-Polynomnetzes mit bis zu 90 % Fehler nicht ausreichend. Es ist egal welche Konzentrationen anliegen, große Abweichungen treten immer auf. Beide Werte von CPM liefern vergleichbare Ergebnisse. Zum Teil gehen die starken Abweichungen auf die verringerte Empfindlichkeit des neuen GGS3000 gegenüber Ethin zurück.

Ethenkonzentration			Ethinkonzentration				
tatsächlich [ppm]	berechnet [ppm]	Abweichung [%]	tatsächlich [ppm]	berechnet [ppm] CPM=0,5	Abweichung [%]	berechnet [ppm] CPM=0,1	Abweichung [%]
100	90	-10	100	10	-90	83	-17
100	101	+1	200	114	-43	127	-37
100	105	+5	300	252	-16	216	-28
100	111	+11	400	330	-18	295	-26
100	114	+14	500	449	-10	423	-15
200	185	-7,5	100	82	-18	103	+3
200	190	-5	200	150	-25	158	-21
200	192	-4	300	225	-25	227	-24
200	193	-3,5	400	342	-15	347	-13
200	212	+6	500	408	-18	421	-16
300	296	-1,3	100	80	-20	62	-38
300	300	0	200	140	-30	138	-31
300	297	-1	300	201	-33	208	-31
300	308	+2,7	400	240	-40	248	-38
300	304	+1,3	500	347	-31	355	-29
400	384	-4	100	80	-20	13	-87
400	379	-5,3	200	144	-28	119	-41
400	378	-5,5	300	221	-26	212	-29
400	373	-6,8	400	339	-15	316	-21
400	376	-6	500	435	-13	403	-19
500	459	-8,2	100	57	-43	34	-66
500	453	-9,4	200	155	-23	181	-9,5
500	458	-8,4	300	292	-2,7	300	0
500	454	-9,2	400	365	-8,8	363	-9,3
500	453	-9,4	500	443	-11	443	-11

Tabelle 4.1.8: Vergleich der berechneten Konzentration mit der tatsächlichen; die Ethenkonzentration wurde über lineare Regression bestimmt, die Ethinkonzentration über AIM.

## 4.2 Detektion von Trafoschadgasen in Isolieröl

### 4.2.1 Öldichtigkeit der Membran

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Verwendbarkeit des Systems war die Dichtheit der Membran. Jegliche Undichtigkeit führt zu einer Flutung des Sensorengehäuses der Apparatur und zur Zerstörung der Sensoren. Dies kann dazu führen, dass die Sensoren bei einem festen Signalwert bleiben und ein Gasangebot nicht mehr detektiert wird, ohne dass eine Fehlererkennung erfolgt.

Mit dem Aufbau für den Drucktest (Abb. 3.2.5) wurden zwei Messungen durchgeführt. Da ein Sensorengehäuse bei dieser Messung nicht gebraucht wurde, war der Aufbau auf folgende Komponenten begrenzt. Ganz unten befand sich das Stützgitter. Auf diesem lagen Membranträger und Membran. Über eine Gummidichtung wurde das Ölgehäuse abgedichtet und an das Gitter geschraubt. Das Ölgehäuse hatte einen Flansch für Druckgasschläuche. An diesen wurde ein Druckgasschlauch angeschlossen.

Dann wurde das Ölgehäuse über den Schlauch gefüllt und über die Füllhöhe im Schlauch ein hydrostatischer Druck von 0,6 bar eingestellt. Diese Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Dieser Aufbau diente dazu, die Langzeitbeständigkeit der Membran zu beweisen. Es wurden beide Membrandicken (10 µm und 25 µm) verwendet.

Um eine Alterung der Membran zu simulieren, wurde eine 24 h Messung bei 120°C durchgeführt. Zur Erwärmung wurde der ganze Block in einem Becherglas auf eine Heizplatte gestellt, um den Wärmeabtransport zu verringern. Ein auf dem Block befestigter Temperaturfühler (Pt 100) diente dazu, die Temperatur einzustellen und ihre Konstanz zu kontrollieren.

Beim Langzeittest mit hydrostatischem Druck waren beide Membrandicken über einen Zeitraum von 7 Wochen dicht. Auch beim Alterungstest mit erhöhter Temperatur erfüllten beide Membranen die Anforderungen. Die Ergebnisse im Überblick zeigt Tab. 4.2.1

Membrantyp	Dicke	Druck	Temperatur	Dauer	Zustand der Membran
Teflon	10 µm	0,6 bar	Raumtemp.	70 Tage	Membran dicht
Teflon	10 µm	0,6 bar	120°C	30 Stunden	Membran dicht
Teflon	25 µm	0,6 bar	Raumtemp.	47 Tage	Membran dicht
Teflon	25 µm	0,6 bar	120°C	24 Stunden	Membran dicht

Tabelle 4.2.1 Ergebnisse des Drucktests zur Verifizierung der Dichtheit der Membrane.

Trotz dieser Ergebnisse zur Dichtheit der Membrane ist während der Messungen mit Isolieröl eine Undichtigkeit der 10  $\mu\text{m}$  Membran aufgetreten. Dieses Problem geht auf die Schwierigkeit zurück, die Membran korrekt, d.h. ohne Faltenbildung einzubauen. Bei einer Membrandicke von 5  $\mu\text{m}$  ist es nicht gelungen, die Membran überhaupt ohne Falten einzulegen [EBE99], so dass immer Beschädigungen der Membran auftraten. Die Verwendung der 25  $\mu\text{m}$  Membran ist daher anzuraten.

## 4.2.2 Untersuchung von Verfahren zur Einstellung von Gaskonzentrationen in Isolieröl

### 4.2.2.1 Einleitung von Gas in das Isolieröl durch eine Glasfritte

Die Gaskonzentration im Isolieröl wurde dadurch eingestellt, dass man das Gas durch das Isolieröl strömen läßt (analog r.F. in Waschflasche!). Hierzu wurde eine Glasfritte verwendet. Der Aufbau der Meßapparatur für diesen Versuch war: auf dem Labortisch steht die Sensorkammer mit dem Flansch nach oben. An diesem Flansch ist ein Rundkolben befestigt. Durch die obere Öffnung des Kolbens wird die Glasfritte eingesetzt. Nun wurde durch die Fritte das Gas, dessen Konzentration am Gasmischer eingestellt wurde, eingeleitet.

Diese Versuchsreihe brachte als Ergebnis:

- das Isolieröl schäumt auf und läuft über
- es wurde kein Signal gemessen

### 4.2.2.2 Einleitung von Gas in das Isolieröl durch eine Kanüle

Mit einer Kanüle wurde das Gas, in korrekter Konzentration, direkt in die Sensorkammer eingeleitet. Die Kanüle wurde über den Flansch in das mit Isolieröl gefüllte Ölgehäuse der Sensorkammer eingeführt. Die Abb. 4.2.1 zeigt den Signalverlauf. Man sieht eine sofortige Reaktion des WLD auf das Gasangebot, sowohl beim Beginn als auch beim Ende des Angebots. Die Abb. 4.2.2 zeigt die Messung aus Abb. 4.2.1 zusammen mit der Charakterisierungsmessung von 4%  $\text{H}_2$  (Abb. 4.1.11) mit Membran und einer Meßreihe, bei der eine mit  $\text{H}_2$  angereicherte Probe gemessen wurde. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Messung am Meßpunkt vor dem Gasangebot auf 0 normiert und am Ende des

Gasangebots auf den Wert der Messung mit Kanüle. Auch die Zeitachsen wurden an diesen zwei Punkten angeglichen. Man sieht, daß der Nachweis von Wasserstoff in Öl langsamer erfolgt als bei der Charakterisierungsmessung, aber schneller als bei angereichertem Öl. Am Ende des Gasangebots klingt das Signal der Messung in Luft schneller ab als das in der Kanüle, während das Signal der Messung mit angereichertem Öl konstant bleibt.

#### 4.2.2.3 Gasangebot durch gasangereichertes Isolieröl

a) In den Meßaufbau mit Rundkolben und Flansch wurde gasangereichertes Isolieröl gefüllt. Trotz langer Meßdauer wurde kein Signal beobachtet.

b) Ein Meßaufbau unter Verwendung eines Dreihalskolbens und einer Pumpe wurde verwendet. Abb. 4.2.3 zeigt die Notwendigkeit der Ölumwälzung. Wenn die Pumpe läuft, kann Wasserstoff vom Öl über die Membran in das Sensorenhäuser eindringen, was in einer negativen Signaländerung resultiert. Schaltet man die Pumpe aus, so führt die Verarmung des Öls in Kombination mit dem Verlust von  $H_2$  aus dem Sensorenhäuser zu einem Rückgang des Signals. Wird das Öl gegen unangereichertes getauscht, so verstärkt sich der Signalarückgang, besonders wenn zusätzlich die Pumpe eingeschaltet wird.

Eine Messung mit angereichertem Öl ergab eine Ansprechzeit ( $T_{90}$ ) im Bereich von 200 min (Abb. 4.2.4), wobei die Meßkurve ein Maximum durchlief. Daher wurde vermutet, dass der Aufbau mit dem Dreihalskolben nicht gasdicht genug ist, um Messungen in der erforderlichen Länge zu ermöglichen. Als Ergebnis wurde der in Abb. 3.2.7 gezeigte Aufbau entwickelt und für alle weiteren Messungen verwendet.

### 4.2.3 Nullpunkteinstellung durch die Betriebsphase des HL-Sensors

#### 4.2.3.1 Nullpunkteinstellung beim WLD

Die Reaktion des WLD auf eine Betriebsphase beim Halbleitersensor bei der Verwendung von nichtangereichertem Öl (Luft im Sensorenhäuser) zeigt Abbildung 4.2.5. Der WLD reagiert, ähnlich wie in Kap. 4.1.2.2.1 beschrieben, mit einer negativen Signalveränderung in der Größe von -0,35 mV (-0,65 mV; Abb. 4.1.14).



Ist im System angereichertes Öl, so bewirkt die Betriebsphase des HL-Sensors einen deutlichen Rückgang des WLD-Signals, gefolgt von einer Änderung um ca. -0,2 mV (Abb. 4.2.6). Diese 0,2 mV sind nur noch 60 % des Wertes bei Verwendung von nichtangereichertem Öl (-0,35 mV).

Der Nullpunkt des WLD-Signals wird definiert als:

$$\text{Nullpunkt} = (\text{B-Wert}) - (-0,35 \text{ mV}) \quad (4.2.1)$$

Der B-Wert (Abb. 4.2.7) ist das Minimum im Signal am Ende der Betriebsphase des HL-Sensors.

Die -0,35 mV sind der Betriebsphaseneinfluß.

Neben der Nullpunkteinstellung bewirkt die Betriebsphase des Halbleitersensors den Verlust von Wasserstoff. Die neue Signalthöhe, die sich nach einer Betriebsphase des HL-Sensors einstellt, beträgt ca. 90 % des vorhergehenden Wertes (Tab. 4.2.2). Nach jeder Betriebsphase stellt sich ein dann jeweils konstanter Wert für den im System befindlichen Wasserstoff ein. Das optimierte System mit dem Metallgefäß ist in diesem Zeitraum gasdicht. Der durch die Betriebsphase, mit dem dadurch verbundenen Wasserstoffverlust im Sensorengehäuse, eingestellte Nullpunkt ist über Zeiträume von Tagen konstant. Die Signalform gleicht der der Messung ohne Öl bei Anwesenheit von 4% H<sub>2</sub> (Abb. 4.1.15). Das Öl verblieb über einen längeren Zeitraum in der Meßapparatur und alle 24 h wurde eine Betriebsphase des Halbleitersensors eingefügt (Abb. 4.2.6).

Phase Nr.	Nullwert [mV]	Signalausschlag [mV]	Signalthöhe [mV]	% der vorangegang. Signalthöhe
0	0,39	-7,65	-8,04	
1	-0,29	-6,93	-6,64	83
2	-0,31	-6,30	-5,99	90
3	-0,29	-5,85	-5,56	93
4	-0,29	-5,41	-5,12	92
5	-0,24	-4,98	-4,74	93
6	-0,21	-4,66	-4,45	94
7	-0,20	-4,23	-4,03	91

Tabelle 4.2.2: Darstellung des Verlustes an Wasserstoff durch eine Betriebsphase des HL-Sensors

#### 4.2.3.2 Nullpunkteinstellung beim Halbleitersensor

Der Halbleitersensor verhält sich (Abb. 4.2.8) ähnlich wie in den Versuchen ohne Öl.

Ist im Sensorenhäuse nur Luft (es wird nichtangereichertes Öl verwendet), so sinkt der Widerstand bei Beginn der Betriebsphase stark, ist dann in etwa konstant, um nach dem Ende der Betriebsphase mit einem  $M\Omega$ -Peak auf  $k\Omega$ -Werte zurückzukehren (vgl. Abb. 4.1.16, die den Verlauf bei der Messung ohne Öl zeigt).

Bei Verwendung von mit Wasserstoff angereichertem Öl (vgl. Abb. 4.1.18, die den Verlauf bei der Messung ohne Öl zeigt) sieht man auch hier den Anstieg des Widerstands mit einem Maximum, gefolgt von einem kontinuierlichen Rückgang bis zum Ende der Betriebsphase. Nach dem Ende der Betriebsphase folgt der schon bekannt starke Widerstandsanstieg mit einem nachfolgenden Rückgang.

Für die Konzentrationsbestimmung kann man sowohl das Signalmaximum als auch das Signalminimum während der Betriebsphase verwenden. Sowohl die Signalmaxima als auch die Signalminima nehmen mit abnehmender Wasserstoffkonzentration zu. Die Werte vor und nach der Betriebsphase, speziell der Widerstandspeak, sind nicht zur Konzentrationsbestimmung geeignet. Abb. 4.2.9 zeigt das Verhalten des HL-Sensors während der Meßreihe mit angereichertem Öl und Betriebsphasen. Die Werte der Maxima und Minima des oben beschriebenen Kurvenverlaufs sind in Tab. 4.2.3 eingetragen.

Phase Nr.	Signalwert [ $\Omega$ ] vor Betriebsphase	Signalmaximum [ $k\Omega$ ]	Signalminimum [ $k\Omega$ ]
1	209	8,9	5,9
2	188	10,5	6,4
3	186	11,4	6,6
4	188	12,5	6,7
5	197	14,3	7,6
6	210	15,6	8,3
7	220	15,9	8,7

Tabelle 4.2.3: Werte des Kurvenverlaufs des HL-Sensors während der Betriebsphase bei einer Messung mit angereichertem Öl

## 4.2.4 Ansprechverhalten des Sensorsystems WLD / HL-Sensor auf Wasserstoff in Isolieröl

### 4.2.4.1 Ansprechverhalten des Wärmeleitfähigkeitssensors

Abb. 4.2.6 und Abb. 4.2.10 zeigen einen Signalarückgang vor der 1. Betriebsphase. Daher wurde der in Kap. 3.2.7 beschriebene Meßzyklus für die Messung in Öl gewählt, um eine definierte vergleichbare Ausgangssituation zu erhalten:

Bei entleerter Apparatur wurde das Signal von Luft aufgenommen. 2h später wurde die Apparatur mit frischer, unangereicherter Flüssigkeit befüllt. Nach weiteren 2h wurde die Flüssigkeit gegen die zu messende Flüssigkeitsprobe ersetzt. Nach 24h wurde die Betriebsphase des HL-Sensors eingefügt. Die Messung endete 24h nach der Betriebsphase. Am Ende der Messung wurde ein Teil der Probe abgefüllt und zur Analyse des Gasgehaltes nach DIN EN 60567 an ein Labor geschickt. Signal und Analyseergebnis wurden zum Meßergebnis verknüpft.

Über die in Kap. 3.2.6 beschriebene Methode wurden Proben zur Messung hergestellt. Das im Erlenmeyerkolben vorbereitete wasserstoff-angereicherte Öl wurde mit der entsprechenden Menge frischem Öl gemischt und im Dreihalskolben vermischt. Insgesamt wurden Messungen mit verschiedenen Verdünnungen durchgeführt. Bei einem Volumen des Dreihalskolbens von 2380ml ergaben sich folgende Verdünnungsstufen:

Messung Nr.	Menge angereich. Öl [ml]	Verdünnung [%]	Messung Nr.	Menge angereich. Öl [ml]	Verdünnung [%]
1 (0)	250	11	4	950	40
2	800 (650)	34 (27)	5	1130	47
3	700	29	6	1730	73

Tabelle 4.2.4: Verdünnungsstufen für die Konzentrationsbestimmung  $H_2$  in Isolieröl; Messung Nr. 2 wurde erst nach der 3. Betriebsphase abgefüllt.

Mit dem Verlust an Wasserstoff von  $2 * 10\%$  (Tab.4.2.2), hervorgerufen durch zwei Betriebsphasen, ergibt sich für die Verdünnung von Probe Nr.2 eine rechnerische Menge von 650ml. Abb. 4.2.11 zeigt, dass die Herstellung einer Verdünnungsreihe linear mit einem 10 % Fehler möglich ist.

Für die Auswertung wurden der B-Wert und der Endwert zum Ende der Messung verwendet. Hier wurde auch das Öl abgefüllt, das dann zur Analyse geschickt wurde (Abb. 4.2.7).

Messung Nr.	B-wert [mV]	Meßsignal- endwert [mV]	Signal- änderung [mV]	Konz. in Luft [%]
0	-0,70	-2,26	-1,91	1,10
1	-2,10	-3,73	-1,98	1,14
2	-1,08	-4,68	-3,95	2,28
3	-2,20	-6,63	-4,78	2,76
4	-0,67	-6,46	-6,14	3,55
5	-1,04	-7,43	-6,74	3,90
6	-0,65	-9,12	-8,82	5,10

Tabelle 4.2.5: Meßpunkte zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in der Luft im Sensorenhäuse

$$\begin{aligned} \text{Signaländerung} &= \text{Meßsignalendwert} - \text{Nullpunkt} = \\ &= \text{Meßsignalendwert} - (\text{B-Wert} - (-0,35\text{mV})) \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

Aus der Signaländerung wird über die Kalibrationskurve (Gl. 4.1.3) die Konzentration in der Luft im Sensorenhäuse berechnet:

$$\text{Konzentration } H_2[\%] = \frac{\text{Signaländerung}[mV]}{-1,73 \frac{[mV]}{[\%]}} \quad (4.1.3)$$

Über den Löslichkeitskoeffizienten  $\alpha$  von 0.04 [DIN92] für Wasserstoff in Isolieröl ergibt sich für die Konzentration in Öl zum Vergleich mit den Werten des Analyselabors:

Messung Nr.	Konz. in Luft [%] (Messung)	Konz. in Öl [ppm] (Messung)	Konz. in Öl [ppm] (Analyse)	Abweichung
0	1,10	440	-	-
1	1,14	460	490	0,9
2	2,28	910	590	1,5
3	2,76	1100	780	1,4
4	3,55	1420	1130	1,3
5	3,90	1560	1340	1,2
6	5,10	2040	1630	1,3

Tabelle 4.2.6: Vergleich der ermittelten Werte der  $H_2$ -Konzentration im Öl zum Vergleich mit den tatsächlichen Werten (Analyse)

Die unterschiedlichen Angaben über den Löslichkeitskoeffizienten von Wasserstoff in Isolieröl erschweren die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration im Isolieröl. Die durchschnittliche Abweichung der Werte des entwickelten Systems von den analysierten Werten beträgt 1,34. Hierbei ist der 1. Wert (0,9) nicht berücksichtigt. Warum bei kleineren Konzentrationen die Abweichung nicht so groß ausfällt, muß in weiteren Arbeiten untersucht werden. Abb. 4.2.12 zeigt die aus den Meßwerten des Systems berechneten H<sub>2</sub>-Konzentrationen, aufgetragen gegen die tatsächliche (analysierte) Gaskonzentration im Isolieröl. Zum Vergleich sind die Gerade für eine 1:1 Übereinstimmung und die Gerade mit dem Abweichungsfaktor 1,34 eingetragen. Im Rahmen eines 15% Fehlers ist die Bestimmung der H<sub>2</sub>-Konzentration im Isolieröl möglich.

#### 4.2.4.2 Ansprechverhalten des Halbleitersensors

Die in Kap. 4.2.3.2 beschriebenen Signalmaxima und -minima für die Messungen zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in Isolieröl sind in Tab. 4.2.7 eingetragen. Man erkennt, dass keine Korrelation zwischen Gaskonzentration und Sensorsignal herstellbar ist. Während einer Langzeitmessung nahm der Widerstand mit abnehmender H<sub>2</sub>-Konzentration stetig zu. Wie aus Tab. 4.2.7 zu entnehmen ist, gilt dies nicht mehr für unterschiedliche Messungen.

Messung Nr.	Signalwert [kΩ] vor Betriebsphase	Signalmaximum [kΩ]	Signalminimum [kΩ]
0	4,6	15,0	11,0
1	18,6	14,0	13,3
2	1,3	12,2	7,5
3	19,1	13,3	10,3
4	0,9	9,3	7,5
5	1,0	13,4	4,7
6	0,6	14,9	5,1

Tabelle 4.2.7: Widerstandswerte des HL-Sensors für die Messungen zur Bestimmung der H<sub>2</sub>-Konzentration in Isolieröl

Mit steigender H<sub>2</sub>-Konzentration ist kein Widerstandsrückgang verbunden.

#### 4.2.4.3 Untersuchungen zur schnellen Endwertvorhersage

Für die exponentielle Endwertbestimmung (Kap. 2.4.3) wurde die Messung aus Abb. 4.2.6 verwendet, mit der das Verhalten des WLD auf die Betriebsphase der HL-Sensors untersucht wurde. Zur Vergleichbarkeit wurden alle Betriebsphasen normiert, indem der Wert 10 min nach dem Ende der Betriebsphase als Startwert genommen wurde, d.h. alle vorherigen Werte wurden gelöscht und die Zeitachse auf Null gesetzt. Untersucht wurden die Fitwerte für 1 h bis 8 h (jeweils ganze Stunden) nach Beginn der Betriebsphase, d.h. die tatsächlichen Fitzeiten sind 20 min kürzer. Auch die Kurve mit den Werten bis zum Ende der Messung (22 h) wurde gefittet. Die Kurve, an die gefittet wurde, ist:

$$y = y_0 + a e^{\left(\frac{-x_t}{b}\right)} \quad (2.4.27)$$

$y_0$ : y-Offset ( $\approx$ Endwert) [mV]

a: Amplitude [mV]

b: Zeitkonstante [s]

Für die ersten 3 Betriebsphasen sind die Werte in den Tab. 4.2.8 bis Tab. 4.2.10 aufgetragen, für Betriebsphase 7 in Tab. 4.2.11. Die Fehlerangaben sind die von Origin® ausgegebenen Fehlerabschätzungen. Je länger die Fitzeit ist, desto besser nähern sich die Werte an die Endwerte an. Wie man sieht (Abb. 4.2.13), hat sich nach einer Fitzeit von 4 h der Fitwert bis auf 96 % an den Endwert angenähert. Ein Fit nach 1 h liegt zwar näher am Endwert, ist aber aufgrund der uneinheitlichen Tendenz nicht zu empfehlen. Das Optimum zwischen Fitdauer und Genauigkeit liegt zwischen 3 h und 4 h. Es gibt unter und Überschätzungen des Endwertes.

Fitlänge [h]	Endwert [mV]	Amplitude [mV]	Zeitkonstante [s]
1	-6,63 $\pm$ 0,08	5,68 $\pm$ 0,08	5590 $\pm$ 100
2	-6,47 $\pm$ 0,01	5,52 $\pm$ 0,01	5425 $\pm$ 16
3	-6,570 $\pm$ 0,005	5,610 $\pm$ 0,004	5575 $\pm$ 10
4	-6,680 $\pm$ 0,005	5,710 $\pm$ 0,004	5765 $\pm$ 11
5	-6,740 $\pm$ 0,004	5,760 $\pm$ 0,004	5890 $\pm$ 11
6	-6,780 $\pm$ 0,003	5,800 $\pm$ 0,004	6010 $\pm$ 12
7	-6,820 $\pm$ 0,003	5,830 $\pm$ 0,004	6100 $\pm$ 12
8	-6,850 $\pm$ 0,003	5,850 $\pm$ 0,004	6180 $\pm$ 12
komplett	-6,930 $\pm$ 0,002	5,910 $\pm$ 0,005	6470 $\pm$ 10

Tabelle 4.2.8: Werte des exponentiellen Fits für die 1. Betriebsphase

Fitlänge [h]	Endwert [mV]	Amplitude [mV]	Zeitkonstante [s]
1	$-6,2 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,2$	$6350 \pm 260$
2	$-5,97 \pm 0,02$	$5,11 \pm 0,02$	$6015 \pm 35$
3	$-6,030 \pm 0,008$	$5,170 \pm 0,007$	$6135 \pm 18$
4	$-6,120 \pm 0,006$	$5,250 \pm 0,005$	$6310 \pm 15$
5	$-6,180 \pm 0,004$	$5,300 \pm 0,004$	$6460 \pm 14$
6	$-6,200 \pm 0,003$	$5,320 \pm 0,003$	$6515 \pm 11$
7	$-6,220 \pm 0,002$	$5,340 \pm 0,003$	$6575 \pm 10$
8	$-6,240 \pm 0,002$	$5,350 \pm 0,003$	$6635 \pm 10$
komplett	$-6,260 \pm 0,001$	$5,370 \pm 0,004$	$6700 \pm 10$

Tabelle 4.2.9: Werte des exponentiellen Fits für die 2. Betriebsphase

Fitlänge [h]	Endwert [mV]	Amplitude [mV]	Zeitkonstante [s]
1	$-6,0 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,2$	$7000 \pm 260$
2	$-5,60 \pm 0,02$	$4,82 \pm 0,02$	$6380 \pm 30$
3	$-5,610 \pm 0,005$	$4,830 \pm 0,005$	$6400 \pm 12$
4	$-5,650 \pm 0,003$	$4,870 \pm 0,003$	$6490 \pm 8$
5	$-5,680 \pm 0,002$	$4,900 \pm 0,002$	$6570 \pm 7$
6	$-5,710 \pm 0,002$	$4,930 \pm 0,002$	$6685 \pm 10$
7	$-5,750 \pm 0,002$	$4,950 \pm 0,003$	$6790 \pm 11$
8	$-5,770 \pm 0,002$	$4,970 \pm 0,003$	$6870 \pm 11$
komplett	$-5,830 \pm 0,001$	$5,010 \pm 0,004$	$7100 \pm 12$

Tabelle 4.2.10: Werte des exponentiellen Fits für die 3. Betriebsphase

Fitlänge [h]	Endwert [mV]	Amplitude [mV]	Zeitkonstante [s]
1	$-4,4 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$	$5735 \pm 210$
2	$-4,04 \pm 0,01$	$3,38 \pm 0,01$	$5180 \pm 27$
3	$-4,120 \pm 0,005$	$3,450 \pm 0,004$	$5365 \pm 15$
4	$-4,160 \pm 0,003$	$3,490 \pm 0,003$	$5490 \pm 12$
5	$-4,250 \pm 0,004$	$3,570 \pm 0,004$	$5780 \pm 20$
6	$-4,280 \pm 0,003$	$3,590 \pm 0,004$	$6010 \pm 12$
7	$-4,280 \pm 0,002$	$3,600 \pm 0,003$	$5920 \pm 14$
8	$-4,280 \pm 0,002$	$3,600 \pm 0,003$	$5910 \pm 12$
komplett	$-4,250 \pm 0,001$	$3,580 \pm 0,003$	$5740 \pm 10$

Tabelle 4.2.11: Werte des exponentiellen Fits für die 7. Betriebsphase

### 4.2.5 Gas in Öl Analyse

Die Gas-in-Öl-Analyse der Proben im Anayselabor ergab für die Konzentrationen der Gase im Isolieröl:

Gas	Messung Nr. 1 [ppm] in Öl	Messung Nr. 2 [ppm] in Öl	Messung Nr. 3 [ppm] in Öl	Messung Nr. 4 [ppm] in Öl	Messung Nr. 5 [ppm] in Öl	Messung Nr. 6 [ppm] in Öl
N <sub>2</sub>	-	51482	-	-	61231	58262
O <sub>2</sub>	-	18734	-	-	23650	21026
H <sub>2</sub>	490	582	780	1130	1340	1627
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	1	-	-	11	5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	4	-	-	10	3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	0	-	-	0	0
CH <sub>4</sub>	-	2	-	-	6	4
CO <sub>2</sub>	-	440	-	-	453	484
CO	-	21	-	-	36	32

Tabelle 4.2.12: Konzentrationen der Gase bestimmt durch die Gas-in-Öl-Analyse.  
Bei den Messungen Nr. 1, Nr. 3 und Nr. 4 wurden nur die Wasserstoffkonzentrationen telefonisch mitgeteilt.

Mit der beschriebenen Methode können mit Wasserstoff angereicherte Proben hergestellt werden. Aus diesen Proben lässt sich eine Verdünnungsreihe mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen erstellen.



## 5 Diskussion

5 Diskussion .....	78
5.1 Nachweis von Trafoschadgasen in der Gasphase .....	78
5.1.1 Eignung von Sensoren zum Nachweis von Trafoschadgasen unter Verwendung einer Membran .....	78
5.1.2 Charakterisierung von Wärmeleitfähigkeitssensoren mit Wasserstoff .....	80
5.1.2.1 Sensoren ohne Wärmeleitfähigkeitseffekt .....	80
5.1.2.2 Sensoren mit Wärmeleitfähigkeitseffekt .....	82
5.1.2.3 Verhalten des Wärmeleitfähigkeitssensors während einer Betriebsphase des Halbleitersensors .....	84
5.1.3 Charakterisierung von Halbleitersensoren .....	84
5.1.3.1 Charakterisierung von Halbleitersensoren mit Wasserstoff .....	84
5.1.3.2 Charakterisierung von Halbleitersensoren mit Kohlenwasserstoffen .....	85
5.2 Nachweis von Gasen in Flüssigkeiten .....	86
5.2.1 Standardverfahren zum Nachweis von Trafoschadgasen .....	86
5.2.2 Nachweis von Trafoschadgasen mit einer Wärmeleitfähigkeits- sensor/Halbleiterkombination .....	87
5.2.3 Überwachung eines Transformators .....	89
5.2.4 Messung von Gas in Flüssigkeit .....	90
5.3 Auswertemethoden .....	91
5.3.1 Regelbasierte Auswertung .....	92
5.3.2 Auswertung mit einem Polynomnetz .....	93
5.3.3 Auswertung durch Parameteranpassung .....	94
5.3.4 Auswertung mit einem künstlichen neuronalen Netz .....	95
5.3.5 Sensorarrays und Datenreduktion .....	96

## 5 Diskussion

### 5.1 Nachweis von Trafoschadgasen in der Gasphase

#### 5.1.1 Eignung von Sensoren zum Nachweis von Trafoschadgasen unter Verwendung einer Membran

Die Untersuchungen zum Nachweis von Trafoschadgasen wurden unter besonderer Berücksichtigung der Messung in Isolieröl durchgeführt. Der Sensor muß vom Öl getrennt werden. Dies bedeutet, dass die Durchlässigkeit der Membran und die Geschwindigkeit der Gasdiffusion eine entscheidende Rolle spielt, da die Membran die Gaszufuhr zu den Sensoren behindert. Man sieht, dass z.B. das Maximum der Wasserstoffkonzentration erst nach - konzentrationsabhängig - ca. 200 min erreicht wird (vgl. Abb. 4.1.11).

Verluste, die z.B. mit nicht ausreichender Dichtung des Sensorsystems einher gehen (vgl. Abb. 4.1.1 und Abb. 4.1.2), verfälschen das Meßsignal.

Beim Wärmeleitfähigkeitssensor beruht der Gasnachweis auf einer Änderung des Wärmeabtransports vom, auf Temperaturen über Raumtemperatur erwärmten, Sensor weg. Diese wird durch die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des den Sensor umgebenden Gases verursacht. Ein Luft/Gasgemisch hat eine andere Wärmeleitfähigkeit als Luft alleine. Ob die durch die veränderte Temperatur hervorgerufene Widerstandsänderung des Sensors oder die für einen festen Widerstandswert notwendige Heizleistung als Signal verwendet wird, muß von Anwendung zu Anwendung entschieden werden. Aufgrund dieses Nachweisprinzips verbraucht der Sensor kein Gas [UWI99].

Bei anderen Sensortypen, wie z.B. dem Halbleitersensor, dem Wärmetönungssensor oder elektrochemischen Zellen, beruht der Gasnachweis auf einer Reaktion des Gases mit der Sensoroberfläche, also einer chemischen Reaktion und dem Verbrauch von Gas.

Beim HL-Sensor reagiert z.B. Wasserstoff mit Oberflächensauerstoff ( $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ ) [IHO86], [FRE98], [MAD89], [KOH89]. Dabei gibt der Sauerstoff Elektronen in das Leitungsband des Sensors ab und die dadurch bewirkte Widerstandsänderung ergibt das Meßsignal.

Die Verbrennung des Gases an der Oberfläche des Wärmetönungssensors bewirkt eine Temperaturveränderung, die als Signal verwendet wird [SOM93].

Bei elektrochemischen Zellen kommt es an einer porösen Elektrode zu einer Reaktion, die Ionen erzeugt, z.B. wird Wasserstoff an der gassensitiven Elektrode dissoziiert. Die Ionen wandern unter dem Einfluß eines äußeren Feldes durch den Elektrolyten zur Gegenelektrode. An dieser entsteht, z.B. beim Wasserstoff- oder CO-Nachweis, unter Reaktion mit Sauerstoff Wasser [MAF99], [KRO96], [KEL97].

Bei mikrogravimetrischen Sensoren kommt es durch das Gas zu einer Massenzunahme, die sich in einer Änderung der Schwingungsfrequenz bemerkbar macht. Für den Nachweis von Wasserstoff ist der mikrogravimetrische Sensor, da der Wasserstoff als kleines Molekül nur eine geringe Massenzunahme bewirken kann und somit leicht im Hintergrund verschwindet, weniger geeignet [FRE98].

Während Kohlenwasserstoffe, wie Ethen, mit der mit IR-Spektroskopie gut nachgewiesen werden können, ist ein Wasserstoffnachweis nicht bzw. nur indirekt mit Zwischenschritten möglich. Z.B. wird bei einem Reduktions-Gas-Detektor der Wasserstoff an einem Quecksilberoxidbett oxidiert. Das dabei frei werdende Quecksilber wird, in diesen Fall, UV-photometrisch bestimmt [WOL00].

Für die Auswahl der Sensoren mußte berücksichtigt werden:

- Die Verwendung eines Sensors, der für die Messung von Trafoschadgas eine chemische Reaktion benötigt, ist aufgrund des damit einher gehenden Gasverlustes nicht möglich.
- Der Sensor darf nicht zu aufwändig sein. Analytische Methoden wie eine GC-MS, o.ä. Methoden sind daher nicht einsetzbar.
- Der Sensor muß eine gute Stabilität aufweisen. Für die Gas-in-Öl-Analyse wird in [DIN92] die Verwendung eines WLD und eines FID vorgeschlagen.

## 5.1.2 Charakterisierung von Wärmeleitfähigkeitssensoren mit Wasserstoff

Für den Nachweis von Wasserstoff wurden verschiedene Wärmeleitfähigkeitssensoren untersucht. Diese waren (vgl. Kap. 3.2.1.1):

- W1: mikrostrukturierter Sensor TCS208F<sup>1</sup>
- W2: NTC-Perlenthermistor RS-151-114<sup>2</sup>
- W3: Heizwiderstand aus Platin<sup>3</sup>
- W4: Heizwiderstand aus Platin mit Hexamethyldisiloxan-Beschichtung
- W5: Heizwiderstand aus Platin mit Halbleiterbeschichtung<sup>3</sup>

Charakterisiert wurden die Sensoren an der Gasmischanlage (Kap. 3.1). 5 % Wasserstoff wurde den Sensoren entweder ohne oder mit Membran angeboten. Die Reaktion der Sensoren auf das Wasserstoffangebot zeigt Tab. 5.1.1:

Sensor	Reaktion auf Wasserstoff	
	ohne Membran	mit Membran
W1	schnelle negative Verstimmung	langsame negative Verstimmung
W2	schnelle positive Verstimmung	langsame positive Verstimmung
W3	schnelle positive Verstimmung	geringes Signal
W4	schnelle positive Verstimmung	langsame positive Verstimmung
W5	schnelle negative Verstimmung	geringes Signal

Tabelle 5.1.1: Reaktion der Sensoren auf Angebot von Wasserstoff, sowohl ohne als auch mit Membran

### 5.1.2.1 Sensoren ohne Wärmeleitfähigkeitseffekt

W3 (Heizwiderstand aus Platin):

Wie aus Abb. 3.2.2 zu ersehen ist, eignet sich der Pt-Heizmäander als WLD, während die Elektrodeninterdigitalstruktur unberücksichtigt bleibt. Beim Substrat, welches als WLD fungieren sollte, war der Pt-Heizmäander für die Umgebungsluft und das zu messende Gas direkt zugänglich. Beim Substrat, das als Referenz für Temperaturschwankungen und andere äußere Einflüsse diente, war die Heizbahn luftdicht verschlossen. Die

<sup>1</sup> Fa. Gerhard R. Wagner: Sensors, Systems and Devices

<sup>2</sup> RS-Components GmbH

<sup>3</sup> UST

Temperaturabhängigkeit des Widerstands des Platinheizmäanders wird zum Gasnachweis verwendet. Durch den verbesserten Wärmeabtransport bei Anwesenheit von Wasserstoff sollte der Widerstand des Heizmäanders abnehmen und eine negative Verstimmung der Brücke bewirken. Gemessen wurde jedoch eine positive Verstimmung, was eine Widerstandserhöhung und somit eine Temperaturerhöhung bedeutet. Dies ist kein Wärmeleitfähigkeitssignal. Ein chemischer Umsatz wie z.B. eine Verbrennung des Wasserstoffs würde dies erklären. Das System wäre somit kein WLD, sondern ein Pellistor. Daß Wasserstoff verbraucht wird, bestätigt sich in Messungen mit Membran, bei denen sich kein Signal ergibt. Gefördert wird dieser Effekt noch durch die vergleichsweise großflächige Widerstandsbahn.

Ein weiterer Nachteil ist der makroskopische Aufbau des Gesamtsystems aus 'WLD' und Referenz mit einem Abstand von ca. 1,5 cm, wodurch lokale Temperaturänderungen schlecht kompensiert werden.

Eine Passivierung der Pt-Heizmäanderstruktur zur Verhinderung des Wasserstoffumsatzes läßt sich durch Abdecken eben dieser Struktur erreichen. Als Abdeckschichten wurden HMDS (Hexamethyldisiloxan) und SnO<sub>2</sub> (Zinndioxid) verwendet.

W4 (Heizwiderstand aus Platin mit HMDS-Beschichtung):

Die Bedeckung des Sensors mit HMDS sollte das Platin passivieren und dadurch einen chemischen Umsatz verhindern. Gemessen wurde weiterhin eine positive Verstimmung. Hinter der Membran wurde ein deutlich langsames Signal gemessen. Dieses zeigte keine signifikante Änderung zum Signal ohne Membran. Die Passivierung mit HMDS verhindert den chemischen Umsatz des H<sub>2</sub>. Ein Wärmeleitfähigkeitseffekt stellte sich nicht ein. Der Sensor arbeitet nicht mehr als Pellistor. Welcher Effekt zu dem Signal führt, muß in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

W5 (Heizwiderstand aus Platin mit Halbleiterbeschichtung):

Auch beim Heizwiderstand aus Platin mit Halbleiterbeschichtung wird der Widerstand des Heizmäanders als Signalgeber verwendet. Die Halbleiterschicht dient dem selben Zweck wie die HMDS-Beschichtung beim W4, der Passivierung. W5 zeigt ein negatives Signal bei Wasserstoffangebot. Dies deutet auf ein Wärmeleitfähigkeitssignal hin. Hinter der Membran wird kein Signal gemessen. Der Grund kann hier ein chemischer Umsatz an der SnO<sub>2</sub>-Schicht sein. Dieser Umsatz könnte auf die Reaktion des Wasserstoffs mit dem

Oberflächensauerstoff des HL-Materials zurückgehen. In dieser Anwendung ist die Halbleiterschicht nicht auf Raumtemperatur!

In beiden Fällen bleibt der Nachteil des makroskopischen Aufbau des Gesamtsystems, wie beim W3 selbst, bestehen mit allen dazugehörigen Nachteilen.

### 5.1.2.2 Sensoren mit Wärmeleitfähigkeitseffekt

W2 (NTC-Perlenthermistor RS-151-114):

Die Anwesenheit von Wasserstoff in der Luft erhöht den Wärmeabtransport vom Sensor weg. Beim NTC führt eine niedrigere Temperatur zu einer Erhöhung des Widerstands. Bei der Wheatstone'schen Brücke ergibt sich eine positive Verstimmung. Das Signal entspricht einem Wärmeleitfähigkeitssignal. Die lange Ansprechzeit bei Verwendung der Membran ist auf die Verzögerung des Konzentrationsgleichgewichts zurückzuführen.

Diese wärmeempfindlichen Widerstände wurden eingesetzt wie die beiden Substratsensoren, einer als WLD und einer als Referenz. Beim WLD mußte die Glasversiegelung geöffnet werden, um dem Gas den Zugang zum Widerstand zu ermöglichen. Dieses System zeigte, sowohl ohne als auch mit Membran, ein positives Signal. Während dies bei den anderen Sensoren bedeutete, daß kein Wärmeleitfähigkeitseffekt vorliegt, ist beim NTC das positive Signal ein Zeichen für eine Widerstandserniedrigung (Negativer Temperatur Koeffizient). Da Wasserstoff nicht chemisch umgesetzt wird, ist dieser Sensor als Wärmeleitfähigkeitsdetektor einsetzbar. Aufgrund des makroskopischen Aufbaus, bestehend aus WLD und Referenz, die einen Abstand von ca. 0,5 cm haben, ist die Kompensationsfähigkeit des System für äußere Einflüsse beschränkt. Dies zeigte sich in große Kurzzeitschwankungen und einer starken Drift.

Das System aus zwei NTC-Perlenthermistoren ist für den gewünschten Einsatz als WLD-System für den Wasserstoffnachweis verwendbar.

W1 (mikrostrukturierter Sensor TCS208F):

Die Anwesenheit von Wasserstoff in der Luft erhöht den Wärmeabtransport vom Sensor weg. Die geringere Temperatur bewirkt eine Abnahme des Widerstands des WLD. Dies ergibt die negative Verstimmung der Brücke. Der negative Ausschlag entspricht einem Wärmeleitfähigkeitssignal. Die Membran verzögert die Einstellung des Konzentrationsgleichgewichts. Dies bedeutet eine langsamere Ansprechzeit des Sensors.

Dieser Sensor ist mikrostrukturiert. Alle Komponenten sind in einem System von 25 mm<sup>2</sup> Fläche zusammengefaßt. Meß- und Kompensationswiderstände liegen dicht beieinander. Die Pt-Widerstände sind für das Gas nicht zugänglich. Der Aufbau ist darauf optimiert, keine Flächen für katalytischen chemischen Verbrauch zu bieten. Das System zeigt ohne und mit Membran ein Wärmeleitfähigkeitssignal und hat keinen chemischen Umsatz des Wasserstoffs. Aufgrund der kompakten Ausführung sind die Kurzzeitschwankungen und die Drift geringer als beim NTC-System.

Der kommerzielle WLD ist für den gewünschten Einsatz als Wasserstoffnachweissystem verwendbar.

Der aus Einsatzort und Reaktion der Sensoren ermittelte mögliche Detektionsmechanismus ist in Tabelle 5.1.2 dargestellt.

WLD-Typ	Einsatzort	Reaktion	möglicher Detektionsmechanismus
W1	ohne Membran	negativer Ausschlag	Wärmeleitfähigkeitssignal
	mit Membran (25 µm)	negativer Ausschlag	Wärmeleitfähigkeitssignal
W2	ohne Membran	positiver Ausschlag	Wärmeleitfähigkeitssignal
	mit Membran (25 µm)	positiver Ausschlag	Wärmeleitfähigkeitssignal
W3	ohne Membran	positiver Ausschlag	kein Wärmeleitfähigkeitssignal
	mit Membran (25 µm)	kein Signal	Verluste
W4	ohne Membran	positiver Ausschlag	kein Wärmeleitfähigkeitssignal
	mit Membran (25 µm)	positiver Ausschlag	kein Wärmeleitfähigkeitssignal
W5	ohne Membran	negativer Ausschlag	Wärmeleitfähigkeitssignal
	mit Membran (25 µm)	kein Signal	Verluste

Tabelle 5.1.2 Ergebnisse der Untersuchungen mit Wasserstoff zur Charakterisierung verschiedener Sensortypen

Die Sensoren W3, W4 und W5 zeigen entweder kein Wärmeleitfähigkeitssignal oder mit Membran kein Signal, das auf Verluste zurück zu führen ist. Die Sensoren W1 und W2 eignen sich als WLDs.

### 5.1.2.3 Verhalten des Wärmeleitfähigkeitssensors während einer Betriebsphase des Halbleitersensors

Während einer Betriebsphase des Halbleitersensors zeigt der WLD ein negatives Signal. Abb. 4.1.14 zeigt dieses, wenn nur Luft anwesend ist. Ist auch Wasserstoff zugegen, so zeigt sich auch dieses negative Signal (Abb. 4.1.15). Es wird überlagert durch den Signlrückgang, der sich aus der Verbrennung des Wasserstoff während der Betriebsphase des Halbleitersensors ergibt. Nach der Verbrennung des  $H_2$  schließt sich die negative Veränderung an, die der WLD bei Betrieb des HL in Luft zeigt. Nach Ende der Betriebsphase kann sich Wasserstoff wieder in der Sensorkammer anreichern und somit eine negative Signaländerung des WLD verursachen (Abb. 4.1.15). Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit einer Nullpunkteinstellung des WLD.

Ein großflächiges Platin-Substrat in den beschriebenen Modifikationen kann nicht als WLD eingesetzt werden. Ist die Platinbahn nicht passiviert, so arbeitet der Sensor als Pellistor. Eine Passivierung mit HMDS verhindert zwar den chemischen Umsatz, der Nachweismechanismus ist nicht der eines WLD und muß in weiteren Arbeiten untersucht werden. Die Passivierung mit  $SnO_2$  führt zu einem Verlust von Wasserstoff an der geheizten  $SnO_2$ -Schicht.

Für die Anwendung als Sensor für den Wasserstoffnachweis hinter einer Membran mit der dadurch hervorgerufenen Begrenzung des Wasserstoffzustroms ist ein mikrostrukturiertes, auf die WLD-Anwendung optimiertes System den anderen Systemen überlegen. Eine Nullpunkteinstellung ist durch die Verwendung einer Betriebsphase eines Halbleitersensors möglich.

## 5.1.3 Charakterisierung von Halbleitersensoren

### 5.1.3.1 Charakterisierung von Halbleitersensoren mit Wasserstoff

Der Standardbetrieb eines  $SnO_2$ -Halbleitersensors findet bei erhöhten Temperaturen um  $300\text{ }^\circ\text{C}$  statt. Der Nachweismechanismus des Halbleitersensors für Wasserstoff beruht dabei auf der Reaktion mit an der Oberfläche gebundenem Sauerstoff mit Bildung von Wasser



[SOM93]. Dieser Verbrauch von  $H_2$  ist für diese Anwendung nicht geeignet (Kap. 4.1.1), da es dann bei der Verwendung mit Membran zu keinem Signal kommt. Der HL-Sensor wurde bei Raumtemperatur betrieben mit kurzzeitigen Aufheizphasen, den Betriebsphasen (Kap. 3.2.7). Er sollte durch die Verbrennung der in der Meßkammer befindlichen Gase eine Nullpunkteinstellung ermöglichen und während der Betriebsphase auch eine Aussage über die Gaskonzentration.

Die Oberfläche eines Halbleitersensors ist mit verschiedensten Molekülen (z.B. Sauerstoff, Feuchte) und Partikeln (z.B. Staub, Ruß) belegt [MAD89], [OST96]. Abhängig davon stellt sich der Widerstand der sensitiven Schicht ein. Während der Betriebsphase steigt die Temperatur des HL und verändert die Oberflächenbelegung [SCH99]. Daraus resultiert eine Widerstandsveränderung. Sauerstoff desorbiert verstärkt und der Widerstand des HL nimmt ab [KRU98]. Nach dem Ende der Betriebsphase stellt sich eine neue Belegung der Oberfläche und ein anderer Widerstandswert ein.

Ist zusätzlich Wasserstoff anwesend, so verändert sich vor der Betriebsphase, wegen der langsamen Diffusion des Wasserstoff in die Sensorenhäuser, mit geringer Zeitkonstante, die Oberflächenbelegung, was in diesem Fall zu einer Widerstandserniedrigung führt. Diese könnte durch eine Reaktion mit Sauerstoff erklärt werden. Zu Beginn der Betriebsphase (Abb. 4.1.18) wird aller Wasserstoff im Sensorenhäuser verbrannt. Der Widerstand nimmt erst zu und dann wieder ab. Dieses Verhalten ließe sich durch die Zunahme der Belegung der Oberfläche mit Sauerstoff und einer nachfolgenden Gleichgewichtseinstellung in der Adsorption und Desorption von Sauerstoff für diese Betriebstemperatur erklären. Nach dem Ende der Betriebsphase nimmt die Belegung der Oberfläche mit Sauerstoff wieder zu, bis genügend  $H_2$  durch die Membran nachdiffundiert ist, um den Sauerstoff wieder von der Oberfläche zu entfernen.

Es fand sich keine Methode, den Sensor vor Beginn einer Messung in einen definierten Zustand bei Raumtemperatur zu versetzen.

### 5.1.3.2 Charakterisierung von Halbleitersensoren mit Kohlenwasserstoffen

Die Betriebstemperatur eines Halbleitersensors beeinflusst dessen Selektivität [MAD89]. Bei den Kohlenwasserstoffen Ethan (Einfachbindung), Ethen (Doppelbindung) und Ethin (Dreifachbindung) resultiert aus den unterschiedlichen Bindungen eine unterschiedliche

Energie, die zur Oxidation notwendig ist [SCH99]. Damit müßten sie durch einen einzelnen Gassensor bei verschiedenen Temperaturen nachweisbar sein.

Bei Ethin ist auf grund der Dreifachbindung die Energie zur Oxidation geringer als bei Ethan mit der Dreifachbindung [SCH99]. Eine geringe Sensortemperatur sollte zum Ethin-Nachweis ausreichen.

Die geringe Temperatur und der Temperaturwechsel, die mit dem Heizspannungssprung von 1 V auf 2 V verbunden sind, ermöglichen es, mit dem GGS3000 Ethin in Konzentrationen von 100 ppm bis zu 500 ppm linear nachzuweisen.

Ethan, in denselben Konzentrationen, wird vom GGS3000 beim Heizspannungssprung von 3 V auf 4 V linear nachgewiesen.

Bei Ethen fand sich kein Temperaturwechsel, der einen Nachweis mit GGS3000 ermöglichte. Daher wurde Ethen mit einem GGS1000 bei einem Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4,5 V linear nachgewiesen.

Die Trennung von Kohlenwasserstoffen mit unterschiedlichen Bindungen ist mit einem Einsensorsystem möglich (Kap. 4.1.3), wenn ein Sensor gefunden wird, der für die nachzuweisenden Gase unterschiedliche Empfindlichkeiten bei unterschiedlichen Heizspannungswechseln hat. Je weiter die Empfindlichkeiten auseinander liegen, desto besser wird das Ergebnis. Querempfindlichkeiten erschweren die Auswertung und machen die Verwendung von Auswertemethoden notwendig.

## 5.2 Nachweis von Gasen in Flüssigkeiten

### 5.2.1 Standardverfahren zum Nachweis von Trafoschadgasen

Die Überwachung von isolierölgekühlten Transformatoren auf Schäden beruhte lange Zeit vor allem auf dem Buchholzrelais. Wie schon beschrieben wurde, reagiert das BHR auf die Gase, die bei Schäden im Transformator entstehen. Hierbei wird nur eine Gasmenge, unabhängig von ihrer Art, detektiert [SCH84]. Das Buchholzrelais warnt bei Überschreiten einer ersten Menge Gas oder schaltet den Transformator ab, wenn eine zweite Gasmenge erreicht wird. Diese Warnung wird zum Anlaß genommen, um den Zustand des Transformators im Rahmen

einer Gas-in-Öl-Analyse (GÖA) zu bewerten. Hierbei wird dem Transformator eine definierten Menge Öl entnommen und in Labor analysiert. Dies geschieht durch eine vollständige Unterdruckentgasung des Öl mit der nachfolgenden Analyse des frei gewordenen Gases [DIN92]. Aus dieser GÖA wird das weitere Vorgehen bestimmt. Dies reicht von der sporadischen Wiederholung der GÖA bis zur Reparatur des Transformators. Dies ist ein zeit- und kostenaufwändiges Vorgehen. Eine Erweiterung des BHR ist das elektronische BHR (eBHR). Bei diesem wird ein kapazitives Gasmengenmeßsystem in das BHR integriert. Das eBHR ist, wie das BHR, anfänglich mit Öl gefüllt. Entwickeln sich durch Schäden im Transformator Gase, so sammeln sich diese im eBHR. Dadurch ändert sich die Kapazität des Meßgeräts und die Entstehung des Gases kann nachvollzogen werden. Man kann einen einzelnen heftigen Schaden mit einer starken Gasentwicklung von einem geringfügigen Schaden mit einer langdauernden geringen Gasentwicklung unterscheiden. Testmessungen wurden an einem Verteilungstransformator und einem Leistungstransformator durchgeführt. Bei der Verwendung im Leistungstransformator konnte die Ursache für einen kontinuierlich auftretenden Fehler ermittelt werden [BOR98]. Die Entscheidung des weiteren Vorgehens nach einer GÖA wird erleichtert und die Wiederholung der aufwendigen Analyse kann seltener durchgeführt werden.

Kann man die durch Schäden entstanden Gase direkt im Transformator analysieren, so ist der ganze Komplex aus Beobachtung, Analyse und Schadenbehebung leichter, zuverlässiger und kostengünstiger.

### 5.2.2 Nachweis von Trafoschadgasen mit einer Wärmeleitfähigkeits-sensor/Halbleiterkombination

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Sensorsystem zur Analyse der in Transformatoröl gelösten Gase wird an der selben Stelle wie das elektronische BHR angebracht. Im Gegensatz zum eBHR mißt es keine Gasmenge, sondern direkt die Konzentration des im Öl enthaltenen Wasserstoffs. Aufgrund der maximalen Empfindlichkeit des WLD auf Wasserstoff, der ebenfalls maximalen Diffusionsgeschwindigkeit des  $H_2$  durch die Trennmembran und der Problematik der Probenherstellung und -analyse wurden die Untersuchungen hinsichtlich des Nachweises von in Öl gelösten Gase auf Wasserstoff beschränkt. Wasserstoff ist das Leitgas für Schäden in Transformatoren.

Durch die regelmäßige Betriebsphase des Halbleitersensors wird im Sensorenhäuse ein Nullpunkt eingestellt. Die Wasserstoffkonzentration kann von 500 ppm bis 5 % linear nachgewiesen werden.

Eine gleichzeitig zur Messung erfolgende Gas-in-Öl-Analyse ergibt Konzentrationen, die um einen Faktor 1,34 unter den von System bestimmten liegen. Die Ursache, warum das entwickelte System mehr  $H_2$  im Öl feststellt, als dann in der Analyse nachgewiesen wurde, könnte in Gasverlusten durch Abfüllen und Transport, mit dem dadurch verbundenen Zeitunterschied, liegen. Allerdings wird diese Erklärung vom Analyselabor verneint. Die Abweichung bedarf weiterer Untersuchungen in späteren Arbeiten.

Der Halbleitersensor kann nicht zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden. Während in einer Langzeitmessung der Widerstandswert mit der Wasserstoffkonzentration korrelierte, war dies bei den Einzelmessungen zur Konzentrationsbestimmung nicht der Fall. Bei der Langzeitmessung war der Halbleitersensor in einem definierten Zustand. Der Zustand des Halbleitersensors zu Beginn der Einzelmessungen variierte, da kein definierter Zustand eingestellt werden konnte. Kann ein definierter Zustand eingestellt werden, so sollte der Halbleitersensor in der Lage sein, den Wasserstoffkonzentrationsabhängig nachzuweisen und als Kontrolle des WLD dienen zu können. Er dient der Nullpunkteinstellung.

Aufgrund der langsamen Gasdiffusion durch die Membran muß sichergestellt werden, dass es zu keinem Gasverlust kommt. Hierunter fallen die Dichtheit des Sensorgehäuses und die Verwendung von Sensoren, die keinen Gasumsatz haben. Auf der Seite des Isolieröls ist sicherzustellen, daß es zu einem steten Austausch des Öls kommt, um eine Verarmung zu vermeiden.

Das aufgebaute System zur Online-Bestimmung von Gasen in Isolieröl, welches einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einen Halbleitersensor verwendet, die durch eine unselektive Teflonmembran (25  $\mu\text{m}$  dick) von Öl getrennt werden, ermöglicht die Bestimmung von Wasserstoff im Isolieröl.

Zur Konzentrationsbestimmung wird der WLD verwendet. Der HL-Sensor dient der Nullpunkteinstellung durch die Verwendung als Wasserstoffverbrenner (Betriebsphase).

Die  $H_2$ -Konzentration [%] in Luft ergibt sich als  $(\text{Meßsignal [mV]}/c_L)$  mit  $(c_L = -1,73 \text{ mV}/\% H_2)$ . Die vom System gemessene Konzentration weicht von der tatsächlichen, über eine Gas-in-Öl-Analyse bestimmten Konzentration um einen Faktor von 1,34 ab. Die Zeit von der Nullpunkteinstellung durch eine Betriebsphase bis zum Erreichen

eines konstanten, als Meßsignalendwertes verwendbaren Wertes beträgt ca. 10 h. Dann ist eine Aussage über die  $H_2$ -Konzentration möglich. Diese Totzeit läßt sich durch die exponentielle Endwertbestimmung auf 3-4 h verkürzen, je nach gewünschter Genauigkeit auch schon früher.

### 5.2.3 Überwachung eines Transformators

Für die Analyse von Gasen im Transformator gibt es das HT2000 von Deltatronic [DEL]. Ein im Ölkreislauf montierter katalytischer  $H_2$ -Geber mißt den Wasserstoffgehalt im Öl im Meßbereich von 0-2000 ppm. Die Wasserstoffkonzentration wird auf zwei programmierbare Grenzwerte oder eine Anstiegsgeschwindigkeit hin überwacht. Der katalytische  $H_2$ -Geber besteht aus zwei identisch aufgebauten MOS-Kapazitäten. Die Elektrode eines Kondensators ist mit einem katalytisch aktiven Metall bedeckt, wodurch sich bei Anwesenheit von Wasserstoff eine Kapazitätsänderung ergibt, aus der sich im Verbund mit dem anderen Kondensator die Wasserstoffkonzentration berechnet.

In [Lei98] wird ein Überwachungssystem beschrieben, das durch die Messung von mehreren relevanten Größen des Transformators ein Lebensdauer-Management, eine Fehlerfrüherkennung und die Vereinfachung von Wartungs- und Instandhaltungsmaßnahmen ermöglicht. Gemessen werden u.a. die am Transformator anliegenden Spannungen, die Ströme, die Temperatur des Isolieröls und im Transformator entstehende Gase.

Venedictov [VEN97] beschreibt ein Gasdiagnosegerät, welches das durch eine gasdurchlässige Trennwand von Öl getrennte Gas mit Hilfe eines IR-Halbleiterlasers detektiert.

An der ETH-Zürich wurde ein System entwickelt, das den Zustand des Öl-Papier-Isoliersystems bestimmt. Über die Messung von Relaxationsströmen werden der Zustand des Isoliersystems bestimmt und quantitative Aussagen über Feuchtigkeitsgehalt oder Alterungszustand der Isolierung ermöglicht. Testmessungen an Leistungstransformatoren haben gezeigt, daß dieses Verfahren eine Vor-Ort-Diagnose ermöglicht [HOU98].

### 5.2.4 Messung von Gas in Flüssigkeit

Die Anwendung von Membranen zur Trennung von Gassensoren von Flüssigkeiten zur Ausnutzung der gassensitiven Eigenschaften dieser Sensoren ist aus [KOH99] bekannt. Mit einem TGS 823 Sensor wurden die Gase Aceton, Ethanol, Ethylacetat, Benzen und Toluol nachgewiesen. Diese Gase wurden in luftgesättigtes Wasser eingespritzt. Getrennt wurden das Wasser und der Luftraum, in dem der Sensor plaziert war, durch eine gasdurchlässige Membran. Gemessen wurde mit einem 240 s langen Temperaturzyklus, bei dem die Temperatur von 70 °C auf 450 °C und wieder zurück variiert wurde. Hieraus resultierten Leitfähigkeitsprofile. Für die Gase wurden unterschiedliche Konzentrationen gemessen. Für jedes Gas wurde ein gemittelttes Profil erstellt. Diese 5 Profile, eins für jedes Gas, spannen einen Analysebereich auf. Mit diesem wird eine Messung online verglichen und Gassorte und Gaskonzentration bestimmt. Die Analyse ergab eine gute Übereinstimmung mit den angebotenen Konzentrationen bei Konzentrationen von - gasabhängig- 1 ppm bis 5000 ppm.

Für den Nachweis von verschiedenen flüchtigen organischen Stoffen, wie z.B. Ethanol, Butanol, Tetrachlormethan, Trichlorethylene, in Wasser hat Stratkova [STA98] ein System verwendet, bei dem ein Zinndioxidgassensor (TGS812) mit einer 0,2 mm dicken, röhrenförmigen Silikonmembran vom Wasser getrennt wurde. Das Wasser wurde mit 750 ml/h umgewälzt und das Gas innerhalb der Membran mit einem Trägergasstrom von 20 ml/h zum Sensor befördert. Unter Variation der Temperatur (20 °C-35 °C) und der Konzentration (5 ppm-500 ppm) der einzelnen Bestandteile wurde gezeigt, daß mit dieser Methode der Nachweis von flüchtigen organischen Bestandteilen möglich ist. Mit steigender Temperatur und steigender Konzentration nimmt die Durchtrittsgeschwindigkeit zu. Nach ca. 5 min ist die Sättigung erreicht.

Die Firma Capsum [CAPS01] bietet einen Methansensor für die Messung von Methan in Flüssigkeit an. Die trennende Membran besteht aus Silikon und hat eine Dicke von 10 µm. Gemessen wird das durch die Membran zum Sensor diffundierte Methan mit einem Halbleitersensor.

Die elektronische Zunge wird in verschiedenen Arbeiten eingesetzt. Borngräber [BOR00] beschreibt eine Zunge, die auf der Basis von Schwingquarzen (BAW) Kohlenwasserstoffe in Flüssigkeiten detektiert. Eine aufwendige Konstruktion der Sensoreinheit, bestehend aus 8 Quarzresonatoren mit unterschiedlichen Beschichtungen, und eine vorgegebene Probenaufbe-

reitung verkomplizieren den Einsatz. Die Klassifizierung der Chemikalien erfolgt durch eine multivariate Datenanalyse. Charakterisierungsmessungen für 8 verschiedene Kohlenwasserstoffe, einzeln oder als Zwei-Komponenten Gemische, mit Konzentrationen von 20 ppm, 40 ppm und 80 ppm, wurden durchgeführt. Die Trennung der unterschiedlichen Stoffe von nicht belastetem Wasser und untereinander mit Hilfe der Diskriminanzanalyse ist gelungen.

### 5.3 Auswertemethoden

Bei preiswerten Gassensoren, z.B. Halbleiter-, Wärmeleitfähigkeits-, Wärmetönungssensor, mikrogravimetrischer Sensor und Flammenionisationsdetektor, beruht der Gasnachweis auf einer Wechselwirkung des Gases mit dem Sensor. So führen z.B. alle reduzierenden Gase zu einer Leitwerterhöhung bei HL-Sensoren. Gase mit höherer Wärmeleitfähigkeit, wie Wasserstoff und Helium, bewirken beim WLD ein Signal in gleicher Richtung. Eine Unterscheidung, ob das Signal von x ppm Gas 1 oder y ppm Gas 2 herrührt, ist nicht einfach möglich.

Im Labor werden Sensoren charakterisiert. Ihr Verhalten auf verschiedene Gase wird untersucht und Kalibrierkurven aufgestellt. Dies geschieht mittels Gasmischanlagen, in denen ein Gas gezielt angeboten werden kann. Je nach Sensorart versucht man dabei die Betriebsbedingungen zu ermitteln, bei denen der Sensor auf das Gas mit möglichst deutlichem und linearem Signal reagiert und gleichzeitig auf alle anderen, in der geplanten Einsatzumgebung anwesenden Gase, möglichst wenig. Bei Halbleitersensoren kann man z.B. die Temperatur der Sensorschicht variieren oder Katalysatoren wie Platin oder Palladium in oder auf die sensitive Schicht bringen.

Hat man definiert, wie die Sensoren eingesetzt werden sollen, so muß die Kalibrationskurve aufgestellt werden. Dabei wird das Gas in verschiedenen Konzentrationen angeboten und das Sensorsignal aufgenommen. Wünschenswerterweise ist diese Kurve linear. Als untere Nachweisgrenze wird sich eine Konzentration finden, die sich gerade noch von Schwankungen (Systemrauschen) der gesamten Meßapparatur unterscheiden läßt. Diese Schwankungen können z.B. von Regelungenauigkeiten der Gasmischapparatur, von Temperatureinflüssen und vom Rauschen der gesamten Meßelektronik herrühren. Dieses Systemrauschen läßt sich durch Filter reduzieren. Mindestens zum Einsatz kommen muß ein Tiefpaß (Abtasttheorem) in der Meßelektronik. Der Einsatz von komplexeren Filtertechniken hängt von der Aufgabenstellung ab und dahingehende Untersuchungen lohnen nur, wenn die geforderte Nachweis-

grenze sonst nicht erreicht wird. Komplexere Filtertechniken sind mit einem erhöhten Rechenaufwand verbunden und erhöhen die mit dem Sensorsystem verbundenen Kosten.

Wichtig für die weitere Vorgehensweise ist die Problemstellung. Kann immer nur ein Gas vorliegen, sind Gasgemische von zwei oder mehr Gasen möglich, ist eine Unterscheidung der Gase erwünscht, oder reicht ein Summensignal? Um diese Fragestellung lösen zu können, werden mehrere Sensoren, sogen. Sensor-Arrays, verwendet. Hierbei werden Sensoren mit unterschiedlicher (Quer-)Empfindlichkeit eingesetzt.

Als Beispiel läßt sich bei der Verwendung der Signale von zwei Sensoren aus den absoluten Signalhöhen eine Regel (regelbasierter Entscheider) ableiten:

hohes Signal Sensor 1; niedriges Signal Sensor 2 -> Gas 1

niedrigen Signal Sensor 1; hohes Signal Sensor 2 -> Gas 2

gleich hohe Signale -> beide Gase oder ein drittes Gas liegt vor

Auch künstliche neuronale Netze (KNN) können für diese Entscheidungsaufgabe herangezogen werden.

### 5.3.1 Regelbasierte Auswertung

Kelleter [KEL96] hat für den Nachweis von Schwelbränden ein Gerät entwickelt, das die relevanten Gase  $H_2$  und  $CO$  mit zwei HL-Sensoren nachweist. Ein dritter Sensor ist für die Fehlalarmunterdrückung notwendig. Dieser 3. Sensor detektiert Stickoxide und wird zur Detektion offener Brände verwendet. Auch äußere Störungen, hervorgerufen durch Kraftfahrzeugabgase und Lösemittel, die bei der Reparatur von Förderbändern entstehen, werden von diesem Sensor erfaßt. Der  $H_2$ -Sensor wird auf  $550\text{ }^\circ\text{C}$  betrieben und die relative Leitwertänderung als Signal verwendet. Der  $CO$ -Sensor folgt einem zyklischen Betriebsverlauf, da die Einsatztemperatur von  $150\text{ }^\circ\text{C}$  nicht ausreicht, um Vergiftungen zu verhindern. Die 2. Zyklustemperatur ist  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Der Zyklus folgt dem Schema: 10 s hohe Temperatur gefolgt von 20 s auf der niedrigen Temperatur. Es werden 3 Werte aufgenommen:  $L_0$  am Ende des Intervalls (Sekunde 10) mit der hohen Temperatur,  $L_1$  während des letzten Viertels des Intervalls mit der niedrigen Temperatur (Sekunde 25) und  $L_2$  am Ende des Intervalls (Sekunde 30). Das Sensorsignal wird auf dem Quotienten der Signale  $L_2$  und  $L_0$  oder der Differenz der Signale  $L_2$  und  $L_1$  gewonnen. Der  $NO_x$  Sensor wird auf  $350\text{ }^\circ\text{C}$  betrieben. Ausschlaggebend für die Detektion eines Schwelbrandes ist das Verhältnis von  $H_2$  und  $CO$ . Steigt das Verhältnis in einem typischen Verlauf, so ist ein Schwelbrand vorhanden.



### 5.3.2 Auswertung mit einem Polynomnetz

Die Verwendung eines Temperaturzyklus kann als Verwendung von zwei Sensoren betrachtet werden. Daher wurde untersucht, ob es möglich ist, durch die Verwendung eines einzelnen Sensors, der bei zwei unterschiedlichen Temperaturen betrieben wird, zwei Gase, in diesem Fall zwei Kohlenwasserstoffe der Summenformeln  $C_2H_y$ , in einem Gemisch dieser Gase nachzuweisen. Als Gase wurden das Alkan Ethan ( $C_2H_6$ ), das Alken Ethen ( $C_2H_4$ ) und das Alkin Ethin ( $C_2H_2$ ) gewählt, jedes als Vertreter der KW mit Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindung. Untersucht wurde der Konzentrationsbereich von 0 ppm bis 500 ppm. Bei der Bestimmung der Betriebsparameter, in diesem Fall der Heiztemperatur, ergab sich, dass der Sensor GGS 1000 für den Nachweis von Ethen bei einem Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4 V verwendet werden kann. Der Sensor GGS 3000 wurde für den Nachweis von Ethan und Ethin eingesetzt. Für Ethan wird der Wechsel von 3 V auf 4 V und für den Nachweis von Ethin der Wechsel von 1 V auf 2 V gewählt. Zu Beginn der Messung wurde der Sensor auf 7 V geheizt, um einen definierten Startpunkt zu erlangen. Relevant für die Messung ist die Leitwertdifferenz, die sich durch die Heizspannungsänderung ergibt, wobei die Leitwerte jeweils direkt vor der folgenden Spannungsänderung gemessen werden.

In allen Gaskombinationen ergab sich, daß ein Gas nachgewiesen wurde, ohne das der Sensor zu starke Querempfindlichkeiten auf das zweite Gas zeigte. Die Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der linearen Regression gelingt für die jeweiligen Gase mit einer maximalen Abweichung von 9 %, 11 % und 14 %.

Ausgehend von der bekannten Konzentration des einen Gases wurde die Konzentration des anderen Gases über ein AIM-Polynomnetz berechnet. Für die Gaskombination Ethan-Ethin wird die über das Polynomnetz berechnete Ethinkonzentration mit einer Abweichung von bis zu 31 % bestimmt.

Abweichend von dem Ziel, die Konzentrationen mit nur einem Sensor nachzuweisen, muß bei den Gaskombinationen, bei denen Ethen beteiligt ist, mit zwei Sensoren gemessen werden, da das Ethen mit dem GGS 1000 gemessen wird. Während bei der Ethan-Ethin-Konzentrationsbestimmung die über AIM bestimmte Ethankonzentration mit unter 10 % Abweichung ermittelt wird, ergibt sich für die Ethen-Ethin-Gaskombination eine Abweichung bei der Ethinkonzentration von bis zu 90 %. Bei dieser letzten Messung wurde ein neuer GGS 3000 verwendet, der auf Ethin deutlich weniger empfindlich war als der ursprünglich verwendete. Dies zeigte sich in einer um den Faktor 10 geringeren Empfindlichkeit trotz einer um 0,5 (1,5 V auf 2,5 V) erhöhten Heizspannung. Die Leitwertdifferenz ist empfindlich gegenüber

der Änderung des Signals, wie es sich aus einem Sensorwechsel und der damit verbundenen Exemplarstreuung ergibt.

Die Verwendung von zwei Sensoren (11 % und 10 %) ist der Messung, bei der nur ein Sensor (9 % und 31 %) verwendet wird, überlegen. Die dritte Messung darf damit nicht verglichen werden. Sie zeigt die Problematik der Exemplarstreuung bei Halbleitersensoren. Ein einfacher Sensortausch, verbunden mit einer Kalibrierungsmessung und Betriebsparameteranpassung, reicht nicht aus. Die Verwendung eines neuen Sensors ist mit der Durchführung kompletter Konzentrationsprofile und einer Neuberechnung des Polynomnetzes verbunden.

Ist es nicht möglich, ein Sensorarray aufzubauen, bei dem entweder die Zielsetzung durch regelbasierte Entscheider erreicht werden kann, wie im Falle des Schmelbrandmelders, oder ein, besser mehrere, Gase linear und ohne Querempfindlichkeiten nachgewiesen werden können, wie im Falle des KW-Nachweises, so bieten sich Methoden wie künstliche neuronale Netze zur Auswertung an.

### 5.3.3 Auswertung durch Parameteranpassung

Die Verwendung eines Temperaturzyklus wird von Kato [KAT97] benutzt, um mit einem einzelnen Sensor Methan, n-Butan, CO und H<sub>2</sub> zu unterscheiden. Ein spezieller Sensor mit den Abmessungen von ca. 1,5\*1,0\*0,75 mm<sup>3</sup> wurde entwickelt. Dieser Sensor zeigt aufgrund seiner geringen Größe ein schnelles Ansprechen auf Temperaturveränderungen. Ein Meßzyklus von 1 s mit einem Heizpuls von 16 ms Länge wurde verwendet. Der Widerstand (R) folgt der temperaturabhängigen Funktion:

$$R(T) = m_1 e^{\left[ m_2 (T - m_3)^2 (1 - m_4 T) \right]} \quad (5.2.1)$$

Hierbei werden die Parameter  $m_2$ ,  $m_3$  und  $m_4$  zur Bestimmung der Gasart verwendet und dann aus dem Parameter  $m_1$  die Gaskonzentration bestimmt. Für die Bestimmung der Gase in Mixturen sind Untersuchungen im Gange, bei denen mehrere unterschiedlich präparierte Sensoren zum Einsatz kommen.

### 5.3.4 Auswertung mit einem künstlichen neuronalen Netz

Die Unterscheidung von CO (10 ppm-200 ppm) und Methan (400 ppm-2000 ppm) mit einem SnO<sub>2</sub> Sensor, der zyklisch geheizt wurde (10 s auf 80 °C und 5 s auf 450 °C), wird in [SWE00] beschrieben. Mit einem 4\*10\*3 feed forward Netz wurden die Methankonzentrationen mit einem Fehler von unter 1% und die CO-Konzentrationen mit einem Fehler von unter 25 % bestimmt. Die Eingangsgrößen waren die Widerstände gemessen jeweils unmittelbar vor und nach einer Temperaturänderung.

Mit einem einzelnen HL-Gassensor hat Yea [YEA97] Wasserstoff, Stadtgas, Butan, Flüssiggas und Methan untersucht. Wobei Wasserstoff und Stadtgas (mit einem H<sub>2</sub>-Anteil von über 40%) und Butan und Flüssiggas (ebenfalls über 40% Butan-Anteil) jeweils sehr ähnlich waren. Während ohne Gas die Heizspannung des Sensors konstant 5 V betrug, wurde während eines Gasangebots die Heizspannung nach 8 s auf 5 V (420 °C) für 8 s auf 3 V (230 °C) reduziert. Der ganze Meßzyklus setzte sich aus 3 Wiederholungen zusammen, insgesamt war er also 48 s lang. Die 1. Periode dient der Initialisierung. Sie sorgt für einen definierten Startpunkt. Ab der 2. Periode können die Daten für die Auswertung herangezogen werden. Gemessen wurden die Gaskonzentrationen 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, 800 ppm und 1000 ppm. Über eine Fast Fourier Transformation (FFT) wurden der Wechselstrom- (AC) und der Gleichstromanteil (DC) getrennt. Der AC-Anteil dient der Bestimmung der Gassorte und der DC-Anteil der Konzentrationsbestimmung. Die Gassortenbestimmung übernahm ein dreilagiges Backpropagation-Netz mit 8 Eingangsneuronen, 15 verdeckten und 5 Ausgangsneuronen. Nach der Bestimmung der Gassorte wurde mit einem fuzzifizierten Entscheider die Konzentration bestimmt. Während bei der Bestimmung der Gassorte alle 5 Gase verwendet und erkannt wurden, wurde die Konzentrationsbestimmung nur für Wasserstoff, Butan und Methan durchgeführt. Die Ergebnisse, mit 99% durchschnittlicher Erkennungsrate und einem mittleren Konzentrationsfehler von 25 ppm, zeigen, dass mit der verwendeten Methodik die Gasunterscheidung und Konzentrationsberechnung mit nur einem Sensor gelungen ist.

### 5.3.5 Sensorarrays und Datenreduktion

Die Verwendung eines Sensorarrays scheint auf den ersten Blick die Problematik der Quersensitivitäten zu lösen. Aber mit der steigenden Anzahl der durch ein Sensorarray zur Verfügung stehenden Daten wächst auch die Anzahl der unnötigen Daten. Die Idee 'Viel hilft Viel' ist nicht anwendbar. Durch geschickte Auswahl der Sensoren im Array kann man die anfallende Datenmenge reduzieren. Welche Daten relevant sind, muß untersucht werden.

Z.B. kann ein künstliches neuronales Netz, nach einem aufwendigen Training, aus den anfallenden gemessenen Leitwerten die Aufgabenstellung lösen und online eine Gas- und Konzentrationsbestimmung durchführen.

Wichtiger als die einfache Vermehrung der Sensoren und damit verbunden die Erhöhung der Meßwerte ist die korrekte Auswahl der relevanten Daten. So wurden bei der Bestimmung der Konzentrationen in dem Kohlenwasserstoffgemisch nicht die Leitwerte, sondern eine Leitwertdifferenz verwendet. Bei einem Sensorarray stehen, außer den Leitwerten, weitere relevante Größen zur Verfügung. Kelleter [KEL96] hat für den Nachweis von Schwelbränden das Verhältnis von zwei Sensoren, und somit von zwei Gasen ( $H_2$  zu  $CO$ ), verwendet. Auch die Verwendung von Steigungen in einem Sensorsignal stellt eine möglicherweise relevante Größe dar.

Die Verwendung von Sensorarrays erhöht die Anzahl der zu Verfügung stehenden Daten nicht nur über die Anzahl der Sensoren, sondern auch über die Kombinationsmöglichkeiten der Sensordaten. Die Bestimmung der Gasarten und ihrer Konzentrationen bleibt ein rechenaufwändiges Problem. Die Auswahl der relevanten Daten ist die wichtigste Aufgabe bei der Verwendung von Sensorarrays.

Die Problematik der Datenreduktion hat Wilson [WIL00] beschrieben. Aufgrund der Eigenschaften von Zinndioxidhalbleitersensoren wurde ein Array auf 30 Sensoren aufgebaut. Gruppen von jeweils 10 gleichen Sensoren (TGS 2600, TGS 2610 und TGS 2620) kamen zum Einsatz. Die Sensoren in einer Gruppe wurden mit unterschiedlichen Temperaturen, von 250 °C bis 475 °C, betrieben. Gemessen wurden unterschiedliche Gerüche: Ethanol aus Bier, Wein und Wodka, Aceton, Formaldehyd und Isopropanol. Zum weiteren Vergleich wurde Ammoniak verwendet. Die Rohdaten, gemessen wurde die Spannungsänderung der Sensoren, wurden wie nachfolgend beschrieben verarbeitet. Die unterschiedlichen Verarbeitungspermutationen wurden miteinander verglichen.

- 1. Neben der Spannung wurden der Sensorwiderstand und die prozentuale Veränderung des Widerstands hinsichtlich des Grundwiderstands des Sensors vor der Messung berechnet.
- 2. Eine zeitliche Filterung über einen FIR-TP mit großer Steilheit und einen FIR-TP mit geringer Steilheit wurde verglichen mit den ungefilterten Rohdaten.
- 3. Die Reaktionszeit der Sensoren wurde untersucht, indem die Auswertung zu 6 unterschiedlichen Zeiten durchgeführt wurde, beginnend mit dem 500. und endend beim 11.000. Datenpunkt.
- 4. Den Sensoren wurde eine Rangfolge zugeordnet, wobei die Klassen 1-5, 1-10, 1-20 und 1-30 verwendet wurden.

Diese vorverarbeiteten Daten wurden mit unterschiedlichen Algorithmen bewertet.

- PCA: Die Principal component analysis (Hauptbestandteilsanalyse), ein linear und überwacht lernendes Mustererkennungsverfahren, wurde bis zum 7. Hauptbestandteil durchgeführt und daraus wurden 2-dimensionale graphische Darstellungen für die Meßwerte erzeugt, auf jeweils einer Achse ist ein Bestandteil aufgetragen. Die PCA ist nicht in der Lage, selbsttätig die relevanten Merkmale zu generieren, daher wurden weitere Methoden getestet.
- CPM: Die Schwerpunkt Nachbarschafts Metrik (centroid proximity metric) führt zu einer Clusterbildung, bei der ähnliche Muster in direkter Nachbarschaft abgebildet werden. Ausgehend von den 30 Eingangsdaten, die wie weiter vorn beschrieben vorverarbeitet wurden, wurde die CPM durchgeführt.
- KNN: Als weitere Auswertemethoden wurden 2 künstlich neuronale Netze mit den Daten trainiert.

Während die Verwendung der prozentualen Veränderung des Widerstands deutlich bessere Resultate liefert als die beiden anderen Datensätze, zeigt die Verwendung einer zeitlichen Filterung keinen signifikanten Einfluß. Die Analyse der Reaktionszeit zeigt, dass es nicht notwendig ist darauf zu warten, dass der Sensor in Sättigung gegangen ist. Die Rangklasse 1-20 zeigte optimale Ergebnisse. Die Ergebnisse aus PCA, CPM und KNN zeigten eine gute Übereinstimmung. Durch die Auswahl der relevanten Merkmale lassen sich der Datensatz für die Merkmalsanalyse reduzieren und die Erkennungseigenschaften verbessern.

Die Verwendung eines Sensorarrays aus 8 SnO<sub>2</sub>-Sensoren (TGS8xy), die mit einer Dreieckheizspannung von 4,5 V bis 7,375 V (250 °C bis 500 °C) über 240 s geheizt wurden, zur Erkennung von 3 Teesorten wird in [COR98] beschrieben. Die Teeblätter wurden in deioni-

siertem Wasser für 5 min auf 40 °C erwärmt und dann 200 µl des Headspace in die Meßapparatur injiziert. Die Messung begann mit einem 1. Heizzyklus zur Bestimmung der Baseline, gefolgt von einem 2. Zyklus, an dessen Anfang die Probe injiziert wurde, und einem 3. Zyklus, dem Meßzyklus. Aus diesen Messungen wurden die Datenpunkte  $g_d$  gewonnen über:

$$g_d = \frac{(s_f - s_i)}{s_i} \quad (5.2.2)$$

Der Wert  $s_f$  ist der Wert im Heizzyklus der Baseline und  $s_i$  der entsprechende Wert im Meßzyklus. Da nur die Unterscheidung der Teesorten untersucht wurde, wurden die Werte zur Elimination von Konzentrationseinflüssen normalisiert.

Untersucht wurden 3 Methoden der Meßdatenaufarbeitung:

- Bei der STM (single temperature method) wurde nur ein einzelner Punkt zu einer gegebenen Zeit und somit Temperatur untersucht. Dies ergibt 8 Werte aus dem Sensorarray.
- Bei der DPM (dynamic parameter method) wurden 8 Parameter gewählt, die die Dynamik der Sensoren beschreiben, wie z.B. die größte positive Steigung und die Zeit zum Erreichen des Maximums.
- Die TSD (total signature difference) extrahiert 26 Punkte aus dem Signalverlauf des kompletten Heizzyklus.

Die Bestimmung der Teesorte wurde von einem 3-lagigen back-propagation KNN durchgeführt, wobei die Zahl der Eingangsneuronen 8 (STM), 64 (DPM) und 208 (TSD) betrug. Die verdeckte Schicht bestand aus 5 (STM), 20 (DPM) und 80 (TSD) Neuronen. Die Ausgangsschicht beinhaltete 3 Neuronen für die 3 Teesorten. Nach einem Test mit 48 Datensätzen erkannten die Netze 12 Testdatensätze mit 69 % (STM), 81 % (DPM) und 90 % (TSD).

Man erkennt, dass die Verwendung eines Temperaturzyklus die Erkennung verbessert und die Möglichkeit, dynamische Daten einzubeziehen, nochmals zu einer Verbesserung führt.

Die Unterscheidung von Gasen mit nur einem HL-Sensor ist möglich. Auch eine Detektion in Gasgemischen wurde erfolgreich untersucht. Alle Methoden basieren auf einer Anpassung der Meßmethodik. Ein einzelner HL-Sensor, der auf konstanter Temperatur betrieben wird, ist nicht in der Lage, mehrere Gase zu unterscheiden, geschweige denn in Gasgemischen zu detektieren. Auch eine einfache Signalauswertung, z.B. Schwellwerte oder regelbasierte Entscheider, ist nicht, bzw. im letzteren Fall nur bei speziellen Anwendungen, möglich.

Für die Unterscheidung von Gasen, die sowohl einzeln als auch in Gasgemischen vorliegen, sind Sensorarrays, bestehend aus Sensoren mit unterschiedlicher Selektivität und Sensitivität, zur Zeit die einzige Möglichkeit. Dies erfordert auch eine intensive Beschäftigung mit Auswertemethoden zur Bestimmung von Signalmustern für die einzelnen Gase mit unterschiedlichen Konzentrationen. Verwendet werden hierzu unter anderem regelbasierte Entscheider, evtl. mit unscharfer Logik (Fuzzy-Systeme), und künstliche neuronale Netze.

## Literaturverzeichnis:

- [AIM93] AIM user's manual; PC-Version 1.1, AbTech Corporation, 508 Dale Avenue, Charlottesville, VA 22903
- [AZI90] Entwurf und Realisierung digitaler Filter; S. Azizi; Oldenbourg Verlag 5. Auflage (1990)
- [BAS85] On-Line Detection of Jumps in Mean; M. Basseville in: Detection of Abrupt Changes in Signals and Dynamical Systems; Lecture Notes in Control and Information Sciences 77; Springer Verlag (1985)
- [BAY01] <http://bayernwerk-bng.de>
- [BEL96] Untersuchungen zur Dynamik und Kalibrierung von Halbleiter-Gassensoren; S. Beling; Diplomarbeit; Justus-Liebig-Universität Gießen (1996)
- [BEN98] Quantitative Erfassung der Einzelkomponenten in einem C<sub>2</sub>H<sub>y</sub>-Gemisch mit Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung mit einem Sensor; T. Benning; Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1998)
- [BEV00] Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications; X. Bevenot et al.; Sensors and Actuators B 67, 57-67 (2000)
- [BLÄ95] Studien zur schnellen und selektiven Erkennung toxischer Gasgemische in Luft mit Multisensoren; G. Bläser; Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1995)
- [BLÄ00] Zeitabhängige Signale und Kalibration bei Halbleitersensorsystemen; G. Bläser; Dissertation; Justus-Liebig-Universität Gießen (2000)
- [BOR98] Das neue elektronische Buchholzrelais; H. Borsi, M. Urich, T. Leibfried; Elektrizitätswirtschaft, Jg. 97 (1998), Heft 13
- [BOR00] Einsatz einer Elektronische Zunge als chemische Sensorsystem für die Ortung chlorierter Kohlenwasserstoffe im Meerwasser; R. Borngräber, F. Gereit, J. Hartmann, P. Hauptmann in VDI Berichte Nr. 1530, (2000)
- [CAPT01] <http://www.captur.co.uk>
- [CAPS01] Capsum Produktbeschreibung
- [CIT01] <http://www.citytech.com/index.html>
- [COR98] Optimal configuration of a thermally cycled gas sensor array with neural network pattern recognition; P. Corcoran et al.; Sensors and Actuators B 48, 448-455 (1998)
- [DEL] Technische Beschreibung HT2000; Deltatronic



- [DIE94] Optimierung von Halbleiter-Gassensoren zur Messung von CO und NO in Verbrennungsabgasen; C. Diehl; Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1994)
- [DIN92] Anleitung für die Probennahme von Gasen und von Öl aus ölfüllten elektrischen Betriebsmitteln und für die Analyse freier und gelöster Gase; DIN-Norm EN60567 (1992)
- [EBE99] Persönliche Mitteilung; A. Eberheim; IAP
- [FHO01] <http://www.polyanilin.de/Polyanilin.htm>
- [FIG01] <http://www.figarosensor.com/gaslist.html>
- [FIS01] [http://www.fisinc.co.jp/04\\_prod.htm](http://www.fisinc.co.jp/04_prod.htm)
- [FLE91] Präparation und Charakterisierung von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnschichten. Untersuchung der gassensitiven elektrischen Eigenschaften; M. Fleischer; Dissertation, TU München (1991)
- [FRE93] Charakterisierung von SnO<sub>2</sub> - Gassensoren (Sol-Präparation) für NO, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>; A. Freiling; Diplomarbeit; Justus-Liebig-Universität Gießen (1993)
- [FRE98] Nachweis geruchsaktiver Gases mit Mehrsensoren Systemen; A. Freiling; Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1998)
- [GER86] Physik; Gerthsen, Kneser, Vogel; Springer Verlag 15. Auflage (1986)
- [HAH97] Entwicklung eines Halbleitersensors zur Messung der Ozonkonzentration; M. Hahnenstein; Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1997)
- [HOU98] Measurement and Analysis of Dielectric Response in Oil-Paper Insulation Systems; V. Houhanssian; Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (1998)
- [IHO86] Ein Gassensor aus Zinndioxid für oxidierbare Gase; K. Ihokura; der elektroniker, 1 (1986)
- [IUU96] <http://iva.uni-ulm.de/PHYSIK/index.html>; <http://iva.uni-ulm.de/PHYSIK/VORLESUNG/Index.htm>
- [KAL60] A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems; R. E. Kalman; Journal of Basic Engineering, (1969), 35-45
- [KAT97] Temperature-dependent dynamic response enables the qualification and quantification of gases by a single sensor; Y. Kato et al.; Sensors and Actuators B 40, 33-37 (1997)
- [KEL96] Künstliche Nase für gasförmige Emissionen aus unvollständiger Verbrennung; J. Kelleter; Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (1996)
- [KEL00] Persönliche Mitteilung; J. Kelleter; GTE

- [KOH89] Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub> -based devices; D. Kohl; Sensors and Actuators, 18, 71-1116 (1989)
- [KOH90] The role of noble metals in the chemistry of solide-state gas-sensors; D. Kohl; Sensors and Actuators B 1, 158-165 (1990)
- [KOH97] Semiconductor and Calorimetric Devices and Arrays; D. Kohl; Chapter 23 in Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food, and the Environment, CRC Press, 533-561 (1997)
- [KOH99] New applications of tin oxide gas sensors. I. Molecular identification by cyclic variation of the working temperature and numerical analysis of the signals; H. Kohler et al.; Sensors and Actuators B 61, 1163-169 (1999)
- [KRO96] Electrochemical solid-state micro-sensor for hydrogen determination; A. Kroll et al.; Sensors and Actuators B 34, 462-465 (1996)
- [KRU93] Aufbau einer Apparatur zur Relaxationsspektroskopie; C.Krummel; Diplomarbeit; Justus-Liebig-Universität Gießen (1993)
- [KRU98] Charakterisierung der Oberflächenreaktionen von CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> auf Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C.Krummel; Dissertation; Justus-Liebig-Universität Gießen (1998)
- [LEE00] Novel electrochromic devices (ECD) of tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) thin film integrated with amorphous silicon germanium photodetector for hydrogen sensor; K. Lee et al.; Sensors and Actuators B 69, 96-99 (2000)
- [LEI98] Online-Monitoring von Leistungstransformatoren – Intelligente Zustandsüberwachung; T. Leibfried; Elektrizitätswirtschaft, Jg. 97 (1998), Heft 15
- [LU00] Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>; F. Lu et al.; Sensors and Actuators B 66, 225-227 (2000)
- [LUT99] High temperature Pt Schottky diode gas sensors on n-type GaH; B. Luther et al.; Sensors and Actuators B 56, 164-168 (1999)
- [MAD89] Chemical Sensing with Solid State Devices; M. J. Madou, S. R. Morrison Academic Press, Inc. (1989)
- [MAF99] A hydrogen sensor based on a hydrogen ion conducting solid elektrolyte; N. Maffei et al.; Sensors and Actuators B 56, 243-246 (1999)
- [MAR98] Simultaneous Ethane and Ethylene Detection using a CO-Overtone Laser Photoacoustic Spectrometer: A new Tool for Stress/Damage Studies in Plant Physiology; A. Martis, S. Büscher; F. Kühnemann, W. Urban; Instrumentation Science & Technology, 26(2&3), 177-187 (1998)
- [MESA01] <http://www.mesa-gmbh.com/main.html>
- [MESY01] [http://www.mesystec.com/pr\\_1.htm](http://www.mesystec.com/pr_1.htm)
- [MIC01] <http://www.microsens.ch/>

- [MIR98] A hydrogen selective gas sensor from highly oriented films of carbon, obtained by fracturing charcoal; B. Miremedi et al.; Sensors and Actuators B 46, 30-34 (1998)
- [ÖLB83] Ölbuch Teil 2: Isolierflüssigkeiten; Verlags- und Wirtschaftsgesellschaft der Elektrizitätswerke m.b.H.; VWEW Frankfurt, 6. Ausgabe (1983)
- [OST96] Präparation von polykristallinen Bariumstannat Dünnschichten und Charakterisierung der gassensitiven Eigenschaften; B. Ostrick; Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1996)
- [PON97] Hydrogen sensor based on antimon pentoxide-phosphoric acid solid electrolyte; V. Ponomareva et al.; Sensors and Actuators B 40, 95-98 (1997)
- [PUD01] Persönliche Mitteilung; H. Pudelko; Mora Transformatoren GmbH
- [RAP98] Untersuchungen zu Parameterstreuungen an Halbleitergassensoren; S. Rapp; Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (1998)
- [RS00] Produktbeschreibung; RS
- [SCH84] Überwachung von Transformatoren durch Untersuchung der im Öl gelösten Gase; H. Schliesing; Elektrizitätswirtschaft, Jg 83 (1984), Heft 8
- [SCH88] Taschenbuch der Chemie; W. Schröter; Verlag Harri Deutsch (1988)
- [SCH95] Präparation und Charakterisierung von Phthalocyanin-Schichten zum Nachweis oxidierender und reduzierender Gase; A. Schütze; Dissertation; Justus-Liebig-Universität Gießen (1995)
- [SCH96] Chemische Sensoren: Grundlagen und Anwendungen in Arrays; K.-D. Schierbaum, W. Göpel; In Horst Ahlers (Hrsg.) Multisensorikpraxis Kap. 3, Springer Verlag, 61-100 (1996)
- [SCH99] Präparation und Einsatz in Sensorsystemen von Gassensoren mit erhöhter Selektivität; A. Schwarz; Dissertation; Justus-Liebig-Universität Gießen (1999)
- [SCH00] K.-D. Schierbaum; Vorlesung im WS 2000/2001
- [SEN01] <http://www.sensoric.de/>
- [SFI01] <http://www.sensorex.fi/>
- [SES97] Selective Hydrogen Sensors based on Conducting Polymers; S. Sestak, et al.; SPIE Vol. 3241; 118-129 (1997)
- [SIE00] Vorläufige Produktinformation; Siemens Electromechanical Components GmbH & Co. KG
- [SOM93] Einsatz von kataklytisch aktiven Metallen zur Beeinflussung der Nachweismempfindlichkeit und Selektivität von Gassensoren; V. Sommer; Dissertation; Justus-Liebig-Universität Gießen (1993)

- [STA92] Membranen und Membranprozesse, Grundlagen und Anwendungen; E. Staude; VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim (1992)
- [STR98] Silicone membrane measuring system with SnO<sub>2</sub> gas sensor for on-line monitoring of volatile organic compounds in water; M. Straková, E. Matisová, P. Simon, L. Annus, et. al.; Sensors and Actuators B52, 274-282 (1998)
- [SUE98] <http://www.suessmuth.de/VEMemTrv.html>
- [SWE00] Pulsed mode of operation and artificial neural network evaluation for improving the CO selectivity of SnO<sub>2</sub> gas sensors; M. Schweizer-Berberich et al.; Sensors and Actuators B65, 91-93 (2000)
- [TAY88] Fehleranalyse, Eine Einführung in die Untersuchung von Unsicherheiten in physikalischen Messungen; J.R. Taylor; VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim (1988)
- [UST99] Produktbeschreibung; UST
- [UST01] <http://www.th-online.de/firmen/ust/webpages/gas.html>
- [UWI99] Entwicklung eines Meßsystems für Umweltgase mit verbesserter Empfindlichkeit und Selektivität; V. Uwira; Dissertation; Justus-Liebig-Universität Gießen (1999)
- [VEN97] Optical control of gas - contained liquid dielectrics; S.V. Venedictov et al.; Spie Vol. 3239, 488-490 (1997)
- [VRN00] The response of tin acetylacetonate and tin dioxide-based gas sensors to hydrogen and alcohol vapours; M. Vrnata et al.; Sensors and Actuators B 71, 24-30 (2000)
- [WAG99] Produktbeschreibung; G. R. Wagner; Fa. Gerhard R. Wagner Sensors, Systems and Devices
- [WEH00] Optimization of physical filtering for selective high temperature H<sub>2</sub> sensors; T. Weh et al.; Sensors and Actuators B 68, 146-150 (2000)
- [WEL95] An Introduction to the Kalman Filter; G. Welch, G. Bishop; [http://www.cs.unc.edu/~welch/kalman/kalman\\_filter/kalman.html](http://www.cs.unc.edu/~welch/kalman/kalman_filter/kalman.html)
- [WIL00] Pank extraction in tin-oxide sensor arrays; D.M. Wilson et al.; Sensors and Actuators B 62, 199-210 (2000)
- [WIN00] The Emerging Technology of Electronic Tongues or Taste Sensors; F. Winquist in: Eurosensors XIV Konferenzband; Kopenhagen (2000)
- [WOL00] Wolters Mesana; Produktbeschreibung
- [YEA97] The concentration-estimation of inflammable gases with a semiconductor gas sensor utilizing neural networks and fuzzy interference; B. Yea et al.; Sensors and Actuators B 41, 121-129 (1997)
- [ZHU00] Microstructure and hydrogen gas sensitivity of amorphous (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin film sensors; W. Zhu et al.; Sensors and Actuators B 65, 366-370 (2000)

# Anhang

## Bezugsquellen:

### Versapor-Membran:

Pall GmbH  
Philipp-Reis Strasse 6  
D-63303 Dreieich  
Germany  
(Pall-Gelman-Sciences)

### Teflon-Membran:

Goodfellow GmbH  
Postfach 1343  
D-61213 Bad Nauheim  
Germany

### Dichtmasse rhodorsil Silicones CAF 4:

Usine Silicones (Rhone Poulenc)  
B.P 22  
69191 Saint-Fons Cedex  
France

### Pumpe:

Franz Kavan  
Lindenaststr. 56  
D-90409 Nürnberg  
Germany

### Spritze:

Hamilton Bonaduz AG  
P.O. Box 26  
CH-7402 Bonaduz  
Switzerland

### Isolieröl:

Shell Direct GmbH  
Silostraße 29  
D-65929 Frankfurt/M.  
Germany

### Analyselabor:

Labor / ZMP der Rheinbraun AG  
ABT H-OC  
Rheinbraun AG  
Goldenbergstr. 2  
D-50354 Hürth

## Firmenadressen:

### ATMI GmbH SensoriC Division

Justus-von-Liebig-Strasse 22  
D-53121 Bonn  
Germany

### CAPSUM Technologie GmbH

c/o GKSS Technologiezentrum  
Max-Planck-Straße  
D-21502 Geesthacht  
Germany

## Capteur

11 Moorbrook Park  
Didcot  
OX11 7HP  
UK

## City Technology Ltd

City Technology Centre  
Walton Rd  
Portsmouth PO6 1SZ  
UK

## Figaro USA, INC.

3703 West Lake Ave. Suite 203  
Glenview, Illinois 60025  
USA

## Fa. Gerhard R. Wagner Sensors, Systems and Services

Kaiserstrasse 70  
D-61169 Friedberg  
Germany

## FIS Inc.

3-36-3 Kitazono,  
Itami, Hyogo  
66-0891 Japan

## Mesa Electronic GmbH

Leitenstraße 26  
D-82538 Geretsried-Gelting  
Germany

## Mesystec GmbH &amp; Co. Kg

Solferinostrasse 43  
D-41379 Brüggen  
Germany

## Microsens SA

Rue Jaquet-Droz 1,  
CH-2007 Neuchatel  
Switzerland

## RS-Components GmbH

Hessenring 13b  
D-64546 Mörfelden-Walldorf  
Germany

## Sensorex

Z.I de la Chatelaine B.P. 45  
74240 Gaillard  
France

## Siemens Electromechanical Components GmbH &amp; Co. KG

Gustav-Heinemann-Ring 212  
D-81739 München  
Germany

## UST Umweltsensortechnik GmbH

Gewerbegebiet Geschwenda Süd Nr. 3  
D-98716 Geschwenda  
Germany

## Wolters, Mesana Mess- &amp; Analysentechnik

Königsberger Str. 141  
D-40231 Düsseldorf  
Germany

# Abbildungen

## Abbildung 2.3.1:

Strukturformeln der ersten 3 Alkane; man erkennt den Vorteil der unteren Summenformel:  
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{(n-2)} - \text{CH}_3$

## Abbildung 2.3.2:

Strukturformeln der ersten 2 Alkene; man erkennt den Vorteil der unteren Summenformel:  
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_{(n-3)} - \text{CH}_3$

## Abbildung 2.3.3:

Strukturformeln der Alkine Ethin und Propin; man erkennt den Vorteil der unteren Summenformel:  $\text{CH} - \text{C} - (\text{CH}_2)_{(n-3)} - \text{CH}_3$

## Abbildung 2.3.4:

Schematische Darstellung eines isolierölgefüllten Transformators

## Abbildung 3.1.1:

Grundaufbau der Gasmischapparatur

## Abbildung 3.2.1:

schematischer Aufbau des WLD W1: TCS208F der Fa. Wagner  
oberes Bild: Sensor  
unteres Bild: Sensor mit Halterung

## Abbildung 3.2.2:

oberes Bild: schematischer Aufbau des WLD W3: Substrat der Fa. UST  
unteres Bild: Foto eines Sensors der Fa. UST mit und ohne Schutzkappe

## Abbildung 3.2.3:

Schaltplan der Brückenschaltung zur Meßwertaufnahme des WLD W1 TCS208F

## Abbildung 3.2.4:

Meßverlauf für die Unterscheidung und Konzentrationsbestimmung von Ethan, Ethen und Ethin

## Abbildung 3.2.5:

oberes Bild: schematischer, nicht maßstabgetreuer Aufbau der Sensorkammer mit Sensorenteil (oberhalb der Membran) und Flüssigkeitsteil (unterhalb der Membran)  
unteres Bild: Variation der Sensorkammer für einen Drucktest; nur der Flüssigkeitsteil wird benötigt

## Abbildung 3.2.6:

oberes Bild: Sensorkammer  
unteres Bild: einzelne Komponenten der Sensorkammer

## Abbildung 3.21.7:

Aufbau der Meßapparatur  
oberes Bild: schematischer Aufbau  
unteres Bild: Foto

## Abbildung 4.1.1:

Einfluß von unterschiedlichen Dichtungsmaterialien; Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei einer  $\text{H}_2$ -Konzentration von 5 %; gemessen mit 25  $\mu\text{m}$  Membran in trockener Luft

## Abbildung 4.1.2:

Einfluß von unterschiedlichen Dichtungsmaterialien; Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei einer  $\text{H}_2$ -Konzentration von 5 %; gemessen mit 25  $\mu\text{m}$  Membran in trockener Luft

- Abbildung 4.1.3:  
Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei Wasserstoffkonzentrationen von 4 %, 3 %, 1 % und 5000 ppm; gemessen ohne Membran in trockener Luft
- Abbildung 4.1.4:  
Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei CO<sub>2</sub> Konzentrationen von 3 %, 1 % und 5000 ppm; gemessen ohne Membran in trockener Luft
- Abbildung 4.1.5:  
Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei einer C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Konzentration von 1 %; gemessen ohne Membran in trockener Luft
- Abbildung 4.1.6:  
Additives Verhalten des Sensors W1 bei gleichzeitigem Angebot von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> (Reihenfolge der Konzentrationen: 1 % CO<sub>2</sub>, 0,5 % CO<sub>2</sub>, 0,5 % H<sub>2</sub> und 0,5 % CO<sub>2</sub>)
- Abbildung 4.1.7:  
Kalibrationskurve des W1 für Wasserstoff bei Messung ohne Membran; die Linearität des Sensors im fraglichen Konzentrationsbereich ist gegeben; die Steigung beträgt:  
– 1,83 [mV]/[%]
- Abbildung 4.1.8:  
Kalibrationskurve des W1 für Kohlendioxid bei Messung ohne Membran; die Linearität des Sensors im fraglichen Konzentrationsbereich ist gegeben; die Steigung beträgt:  
+ 0,29 [mV]/[%]
- Abbildung 4.1.9:  
Schwankungen des W1 während einer Langzeitmessung: ± 0,07 mV;  
max: 0,19 mV; min: -0,05 mV
- Abbildung 4.1.10:  
Schwankungen des W1 während einer Langzeitmessung bei stärkeren Temperaturwechseln: ± 0,28 mV; max: 0,17 mV; min: -0,38 mV
- Abbildung 4.1.11:  
Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei Wasserstoffkonzentrationen von 4 %, 3 %, 1 % und 5000 ppm; gemessen mit Membran in trockener Luft
- Abbildung 4.1.12:  
Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei einer CO<sub>2</sub>-Konzentration von 5000 ppm; gemessen mit Membran in trockener Luft
- Abbildung 4.1.13:  
Kalibrationskurve des W1 für Wasserstoff bei Messung mit Membran; die Linearität des Sensors im fraglichen Konzentrationsbereich ist gegeben; die Steigung beträgt:  
– 1,73 [mV]/[%]
- Abbildung 4.1.14:  
Reaktion des W1 auf eine Betriebsphase des HL-Sensors; im Sensorenteil befindet sich nur Luft
- Abbildung 4.1.15:  
Reaktion des W1 auf eine Betriebsphase des HL-Sensors bei Anwesenheit von 4% H<sub>2</sub> im Sensorenteil
- Abbildung 4.1.16:  
Signalverlauf des HL-Sensors während einer Betriebsphase; im Sensorenteil befindet sich nur Luft
- Abbildung 4.1.17:  
Reaktion des HL-Sensors auf eine Betriebsphase bei Anwesenheit von 4% H<sub>2</sub> im Sensorenteil



- Abbildung 4.1.18:  
Ausschnittvergrößerung des Kurvenverlaufs des HL-Sensors während der Betriebsphase bei Anwesenheit von 4% H<sub>2</sub>
- Abbildung 4.1.19:  
Verhalten des Sensors GGS1000 bei verschiedenen Heizspannungen für die Gase Ethan, Ethen und Ethin
- Abbildung 4.1.20:  
Verhalten des Sensors GGS3000 bei verschiedenen Heizspannungen für die Gase Ethan, Ethen und Ethin
- Abbildung 4.1.21:  
Verhalten des Sensors GGS7000 bei verschiedenen Heizspannungen für die Gase Ethan, Ethen und Ethin
- Abbildung 4.1.22:  
Veränderung des Leitwerts des GGS1000 bei der Variation der Heizspannung von 2 V auf 7 V in 1 V-Schritten bei den Konzentrationen 200 ppm und 400 ppm der 3 Gase
- Abbildung 4.1.23:  
Veränderung des Leitwerts des GGS3000 bei der Variation der Heizspannung von 2 V auf 7 V in 1 V-Schritten bei den Konzentrationen 200 ppm und 400 ppm der 3 Gase
- Abbildung 4.1.24:  
Konzentrationsprofile des Sensors GGS3000 für ein Ethan-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 3 V auf 4 V
- Abbildung 4.1.25:  
Konzentrationsprofile des Sensors GGS3000 für ein Ethan-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 1 V auf 2 V
- Abbildung 4.1.26:  
Schematische Darstellung des von AIM erstellten Polynomnetzes zur Bestimmung der Ethinkonzentration in einem Ethan-Ethin Gemisch
- Abbildung 4.1.27:  
Konzentrationsprofile des Sensors GGS1000 für ein Ethan-Ethen-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4 V
- Abbildung 4.1.28:  
Konzentrationsprofile des Sensors GGS3000 für ein Ethan-Ethen-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4 V
- Abbildung 4.1.29:  
Konzentrationsprofile des Sensors GGS1000 für ein Ethen-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4 V
- Abbildung 4.1.30:  
Konzentrationsprofile des Sensors GGS1000 für ein Ethen-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4 V
- Abbildung 4.1.31:  
Konzentrationsprofile des neuen Sensors GGS3000 für ein Ethen-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 1 V auf 2 V
- Abbildung 4.1.32:  
Konzentrationsprofile des neuen Sensors GGS3000 für ein Ethen-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 1,5 V auf 2,5 V

- Abbildung 4.2.1:  
Reaktion des W1 auf ein Angebot von 4% H<sub>2</sub>; gemessen in Öl, zugeführt über eine Kanüle
- Abbildung 4.2.1:  
Meßkurven für verschiedene Meßbedingungen:  
Charakterisierungsmessung am Gasmischer mit Membran  
Messung in Öl mit Gasangebot über eine Kanüle  
Messung in Öl mit einer angereicherten Probe
- Abbildung 4.2.3:  
Messung mit angereichertem Öl im Dreihalskolben und mit Pumpe;  
Darstellung des Einflusses der Verarmung anhand des Betriebszustands der Pumpe
- Abbildung 4.2.4:  
Messung mit angereichertem Öl im Dreihalskolben und mit Pumpe;  
Darstellung Signalverlaufs und des Gasverlusts durch Undichtigkeiten im System
- Abbildung 4.2.5:  
WLD-Meßkurve mit Betriebsphasen des HL-Sensors bei einer Messung in (nicht angereichertem) Öl; die Schwankungen in der Anfangsphase gehen auf die Befüllung mit dem Öl zurück
- Abbildung 4.2.6:  
WLD-Meßkurve mit Betriebsphasen des HL-Sensors bei einer Messung in angereichertem Öl; man erkennt den Verlust von Gas in dem Gesamtsystem durch die Betriebsphasen und die Konstanz des Nullpunktes, der durch die Betriebsphasen eingestellt wird
- Abbildung 4.2.7:  
Ausschnitt einer Betriebsphase zur Darstellung der für die Bestimmung der Signaländerung relevanten Meßpunkte
- Abbildung 4.2.8:  
HL-Meßkurven einer Betriebsphase bei Messung in Öl:  
links ist die Kurve bei nicht angereichertem Öl, also Luft zu sehen,  
rechts die Kurve bei Verwendung von angereichertem Öl, also mit H<sub>2</sub> im Sensorenteil
- Abbildung 4.2.9:  
HL-Meßkurve mit Betriebsphasen bei einer Messung in angereichertem Öl;  
man erkennt den undefinierten Startpunkt; die auffälligen Peaks entstehen nach Ende der Betriebsphase, ihre unterschiedlichen Höhen sind irrelevant; die Auswertung des Kurvenverlaufs während der Betriebsphase bedarf einer Tabelle
- Abbildung 4.2.10:  
Ablauf einer Messung zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in Isolieröl
- Abbildung 4.2.11:  
Darstellung der Linearität der Verdünnungsreihe; die gewünschte Signaländerung läßt sich, mit einem 10 % Fehler, einstellen
- Abbildung 4.2.12:  
Vergleich der vom entwickelten System gemessenen H<sub>2</sub>-Konzentrationen mit den in der Analyse festgestellten; das System zeigt H<sub>2</sub>-Konzentrationen, die 1,34 über den tatsächlichen liegen (15%-Fehler)
- Abbildung 4.2.13:  
Abweichung des Schätzwertes von Endwert in Abhängigkeit von der Fitzeit

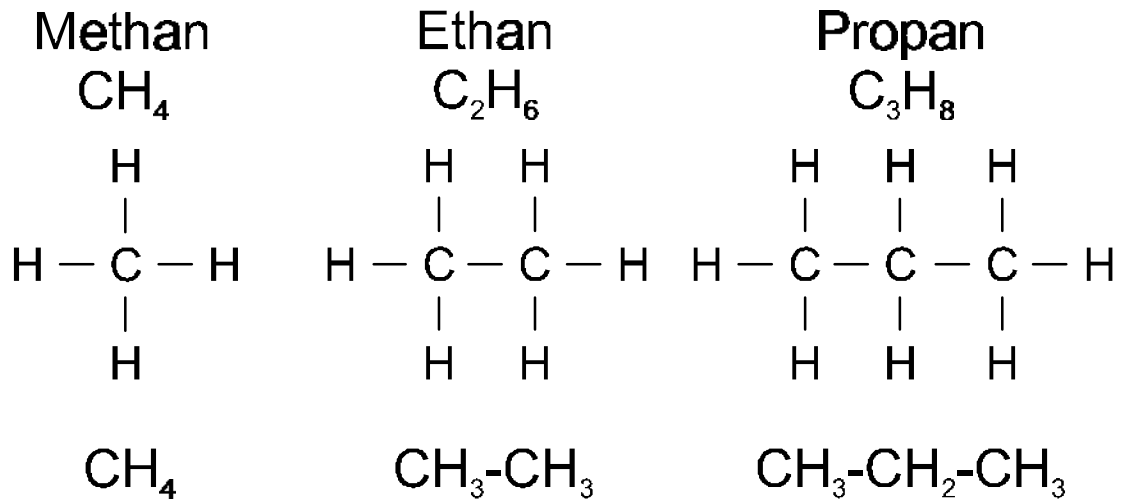


Abbildung 2.3.1:

Strukturformeln der ersten 3 Alkane; man erkennt den Vorteil der unteren Summenformel:  
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{(n-2)} - \text{CH}_3$

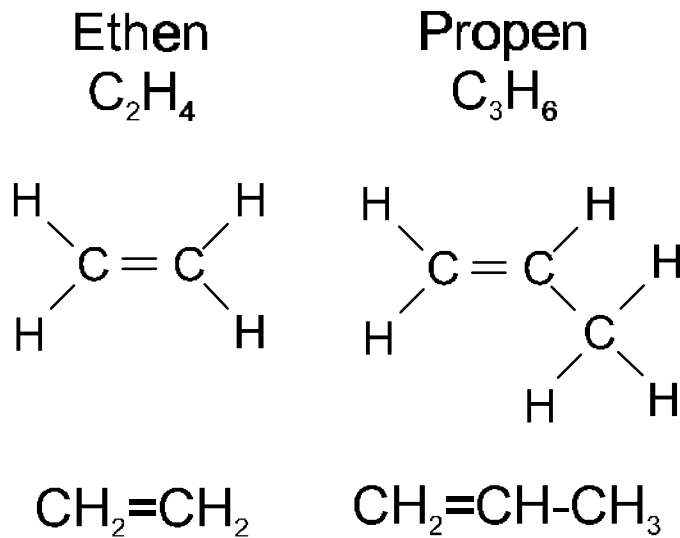


Abbildung 2.3.2:

Strukturformeln der ersten 2 Alkene; man erkennt den Vorteil der unteren Summenformel:  
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_{(n-3)} - \text{CH}_3$

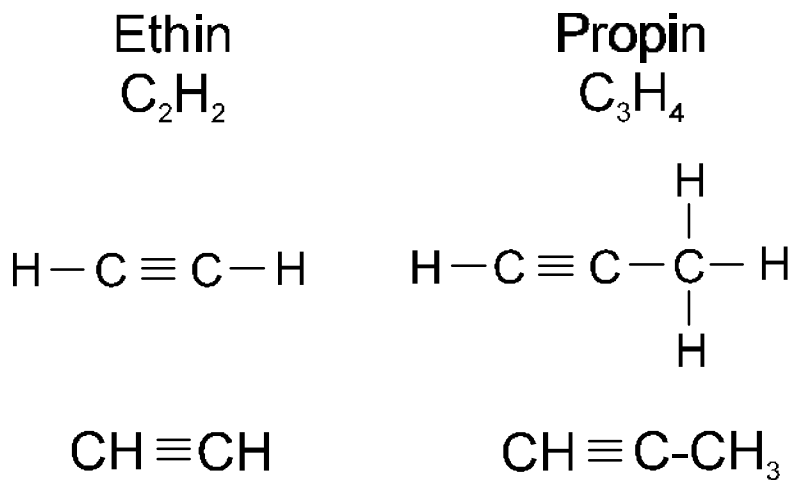


Abbildung 2.3.3:

Strukturformeln der Alkine Ethin und Propin; man erkennt den Vorteil der unteren Summenformel:  
 $\text{CH} - \text{C} - (\text{CH}_2)_{(n-3)} - \text{CH}_3$

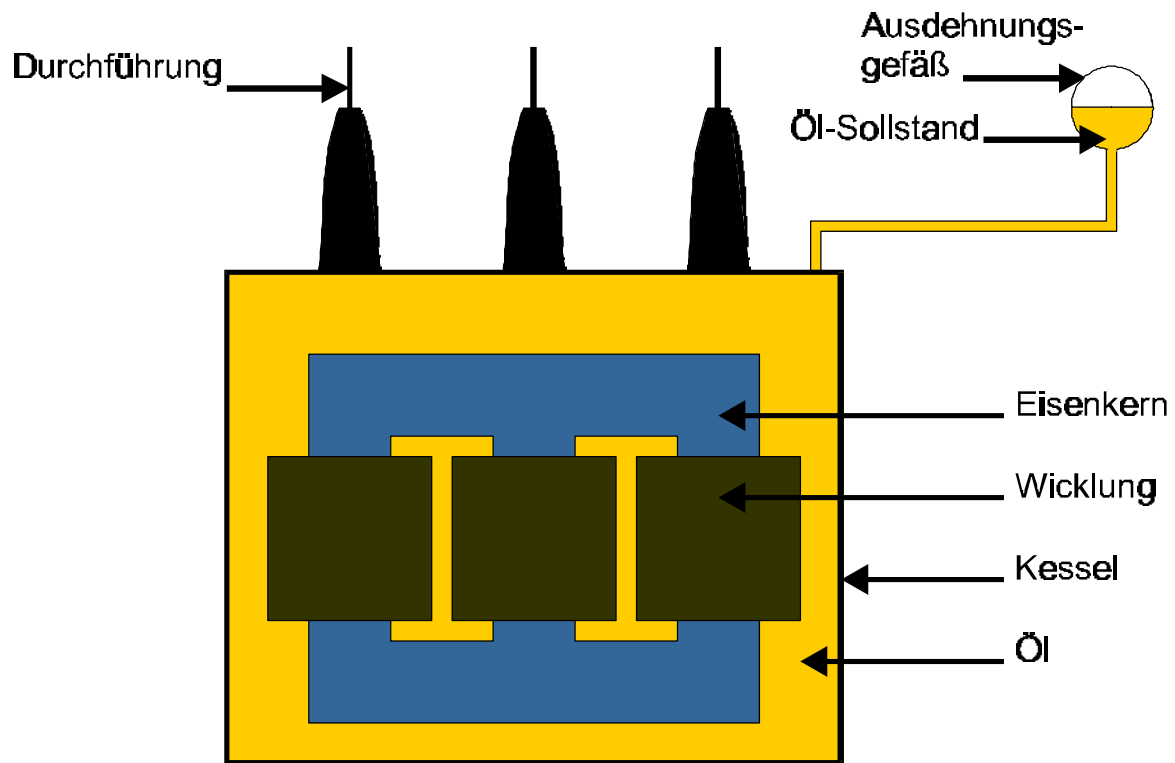


Abbildung 2.3.4:  
Schematische Darstellung eines isolierölgefüllten Transformators

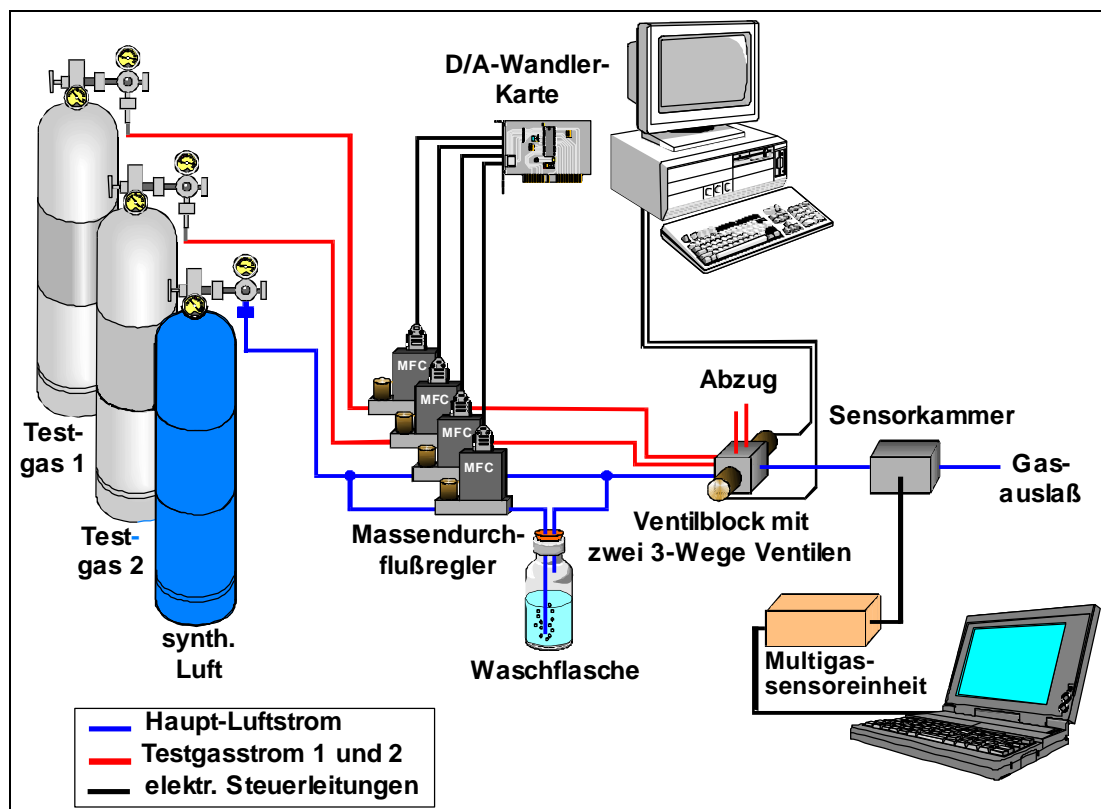


Abbildung 3.1.1:  
Grundaufbau der Gasmischapparatur

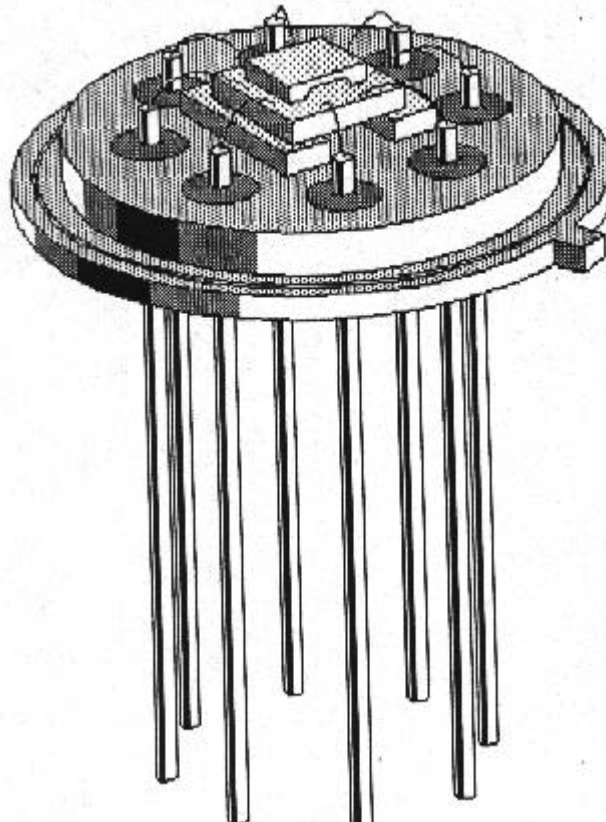
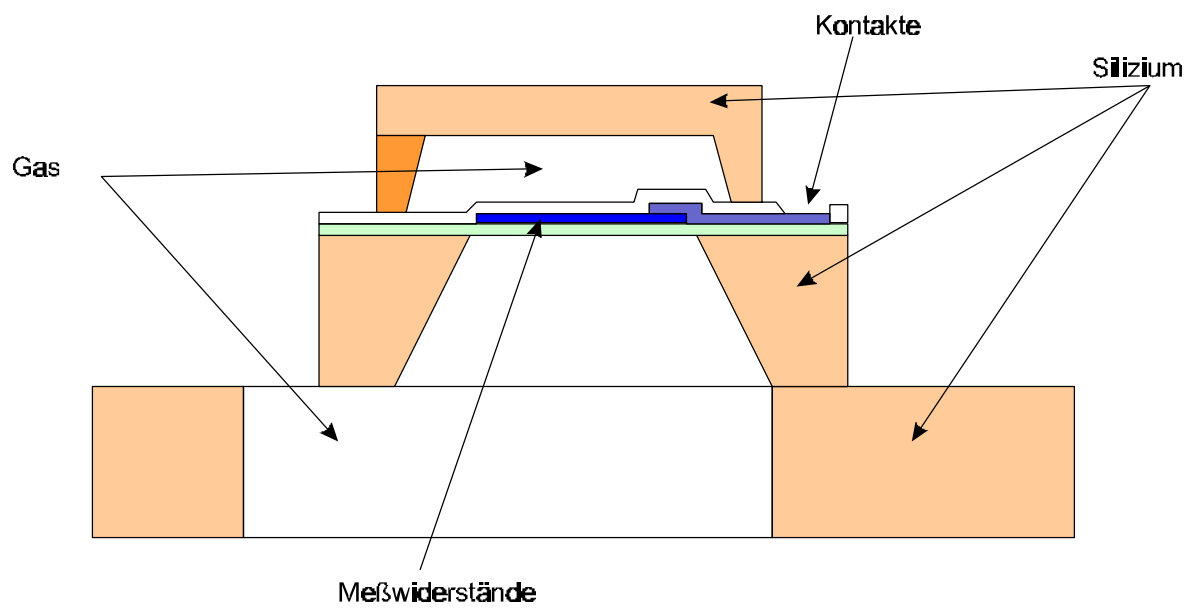


Abbildung 3.2.1:  
schematischer Aufbau des WLD W1: TCS208F der Fa. Wagner  
oberes Bild: Sensor  
unteres Bild: Sensor mit Halterung

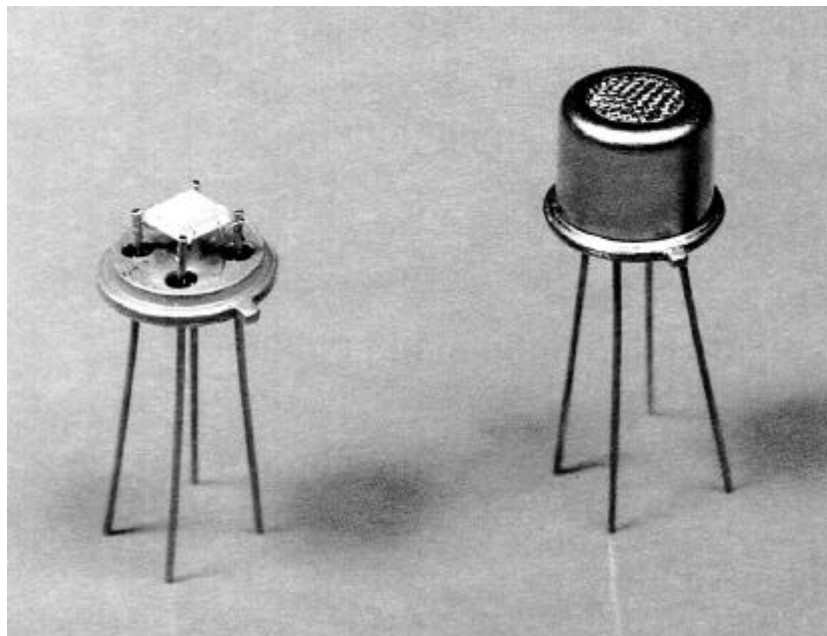
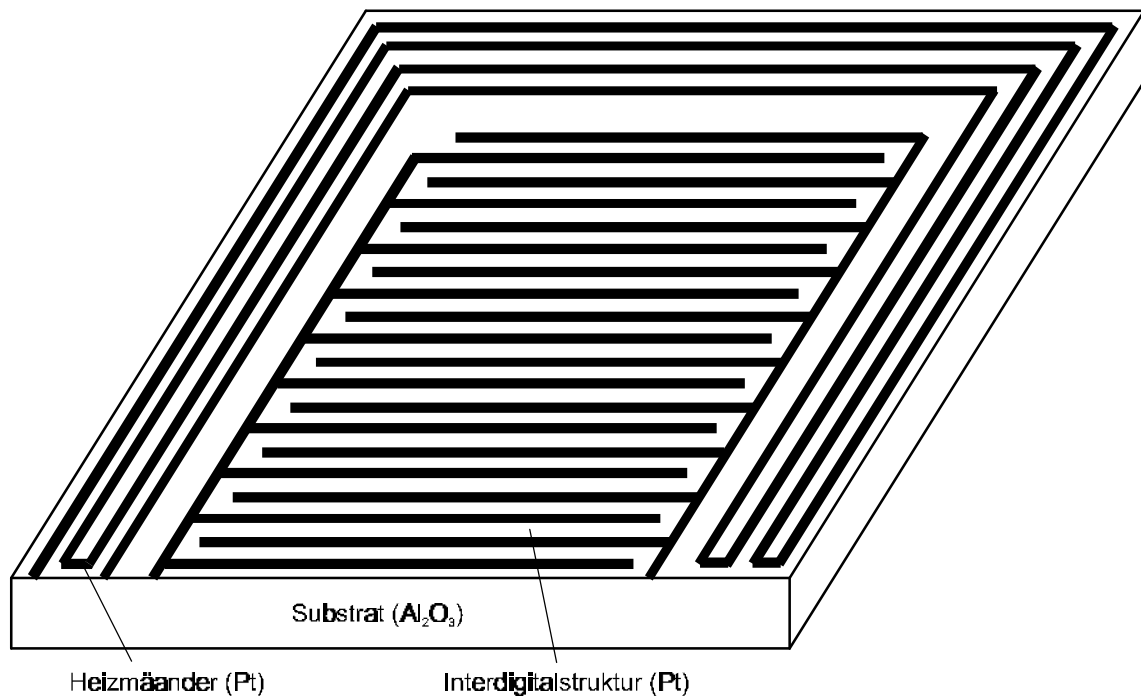


Abbildung 3.2.2:

oberes Bild: schematischer Aufbau des WLD W3: Substrat der Fa. UST  
unteres Bild: Foto eines Sensors der Fa. UST mit und ohne Schutzkappe

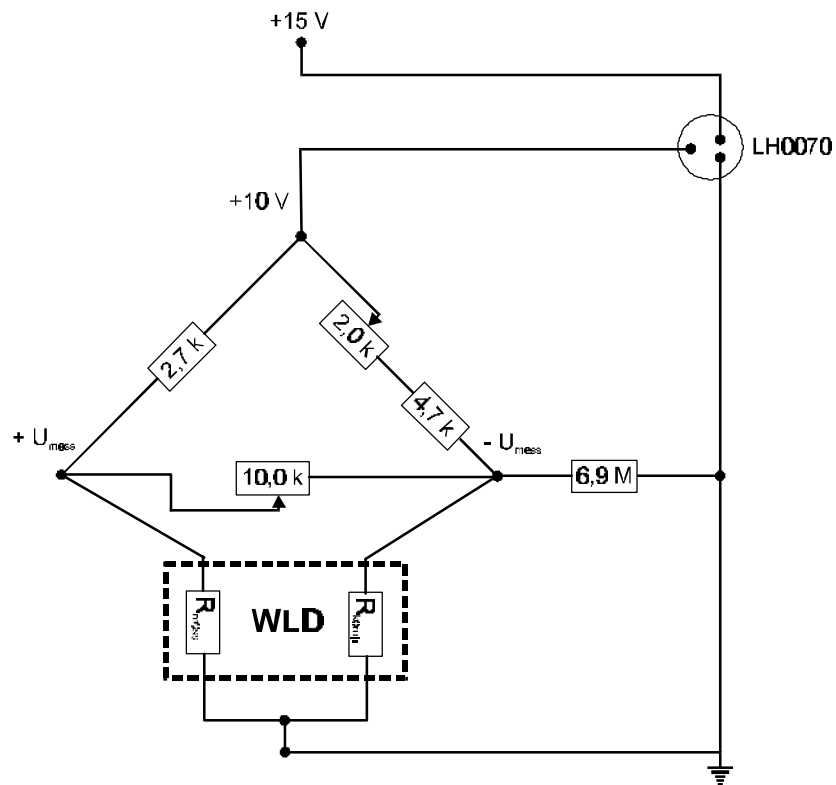


Abbildung 3.2.3:  
Schaltplan der Brückenschaltung zur Meßwertaufnahme des WLD W1 TCS208F

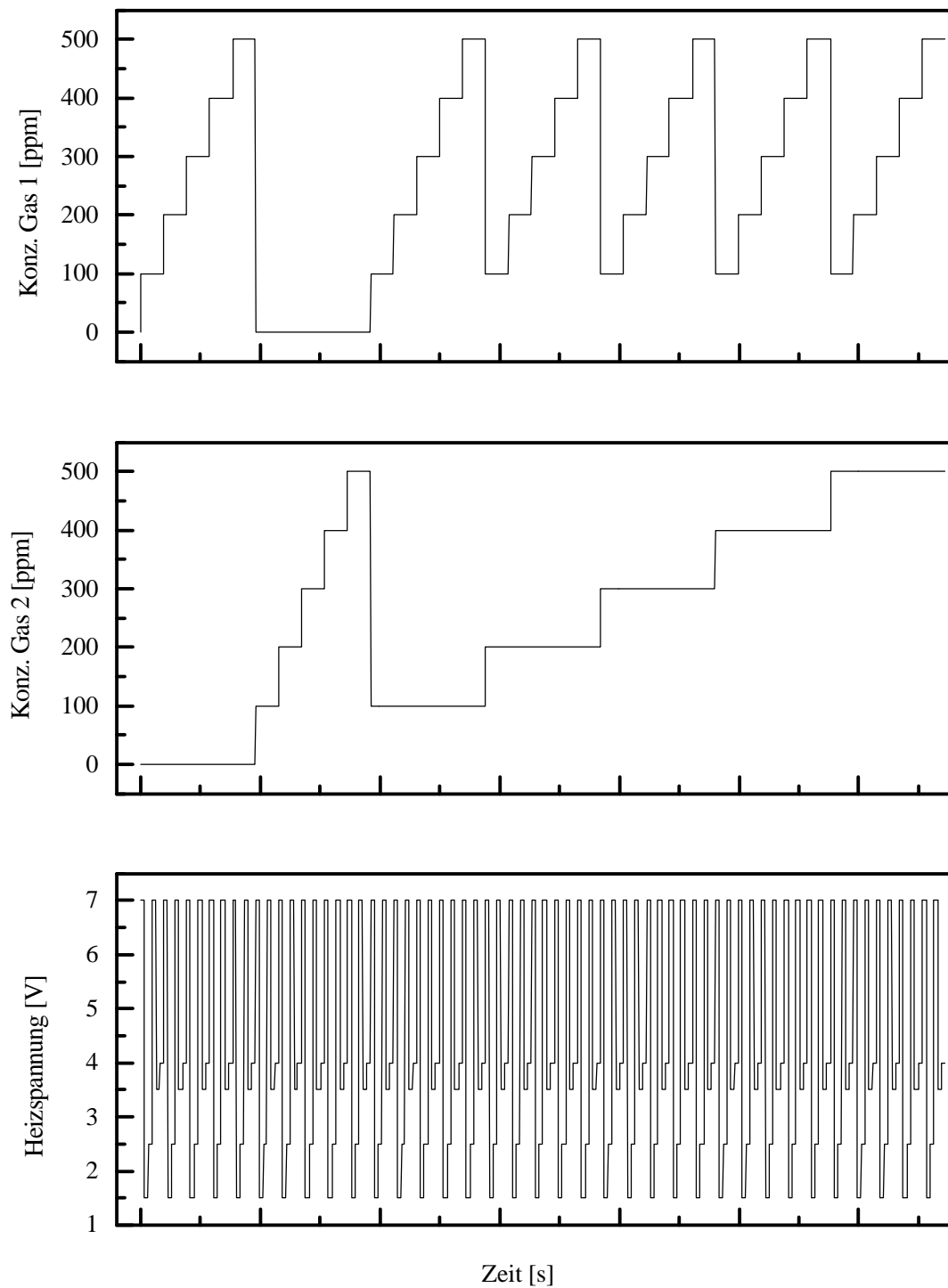


Abbildung 3.2.4:  
Meßverlauf für die Unterscheidung und Konzentrationsbestimmung von Ethan, Ethen und Ethin



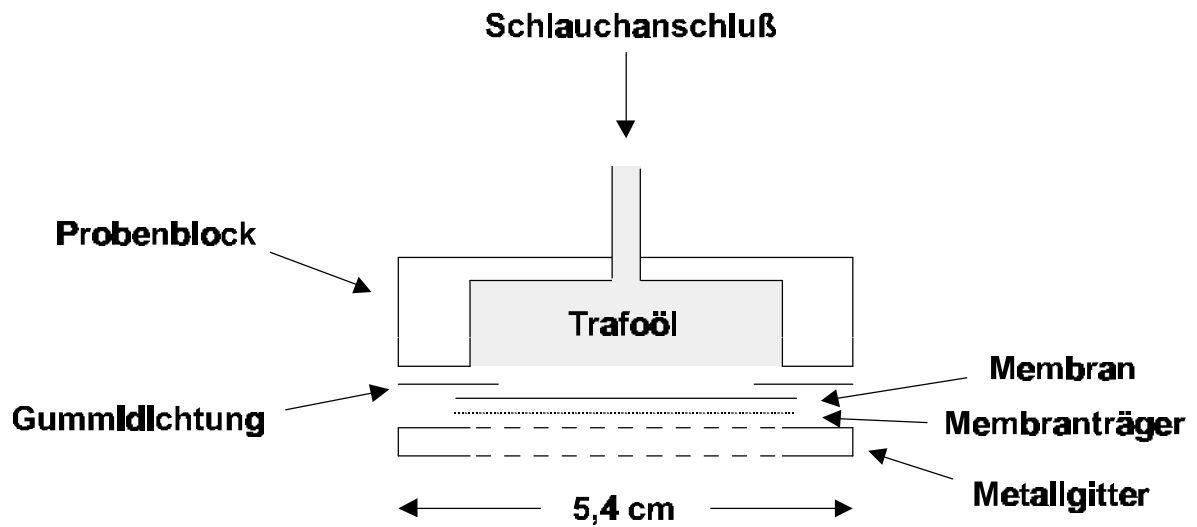
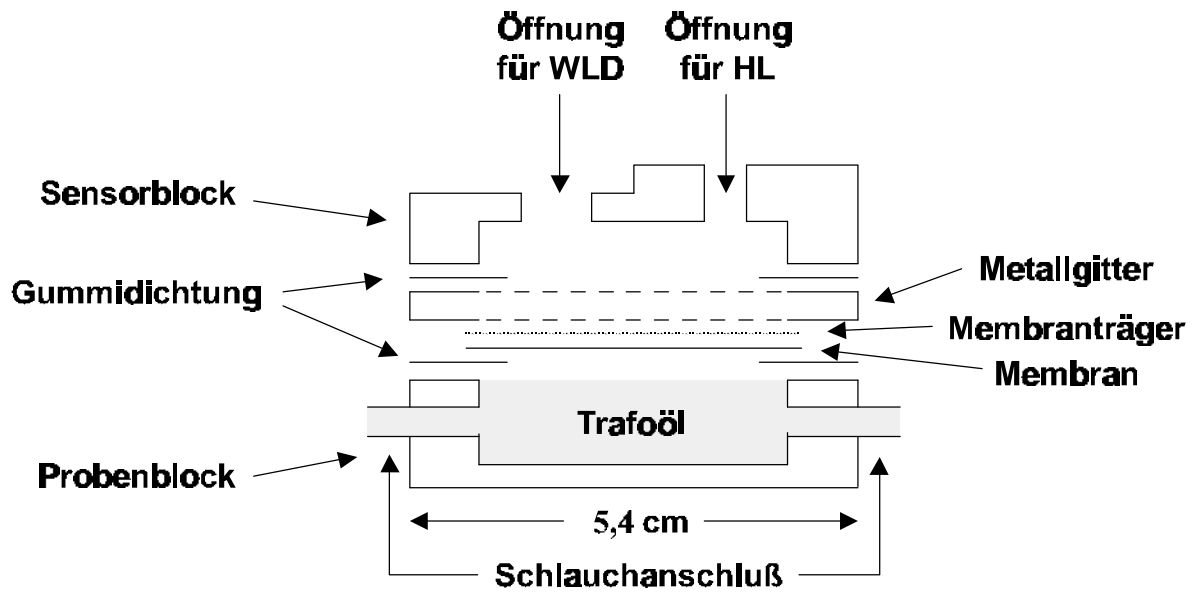


Abbildung 3.2.5:

oberes Bild: schematischer, nicht in allen Teilen maßstabgetreuer Aufbau der Sensorkammer mit Sensorenteil (oberhalb der Membran) und Flüssigkeitsteil (unterhalb der Membran)  
 unteres Bild: Variation der Sensorkammer für einen Drucktest; nur der Flüssigkeitsteil wird benötigt

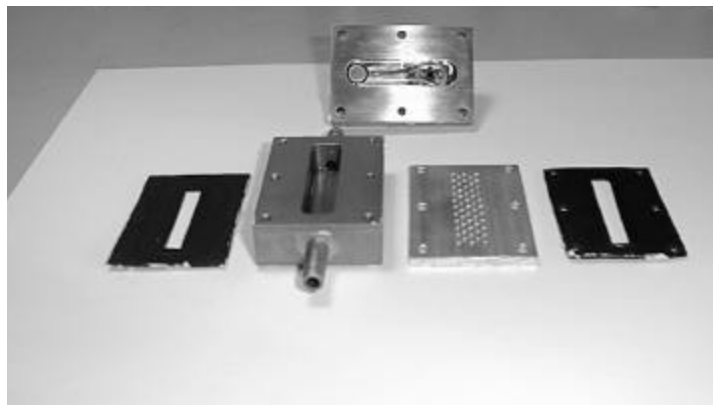
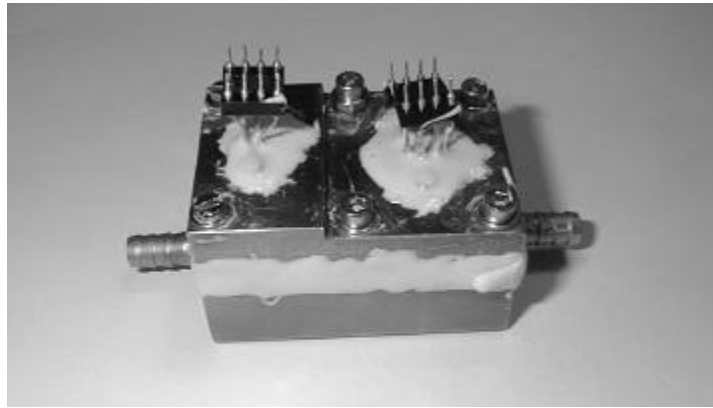


Abbildung 3.2.6:

oberes Bild: Sensorkammer

unteres Bild: einzelne Komponenten der Sensorkammer

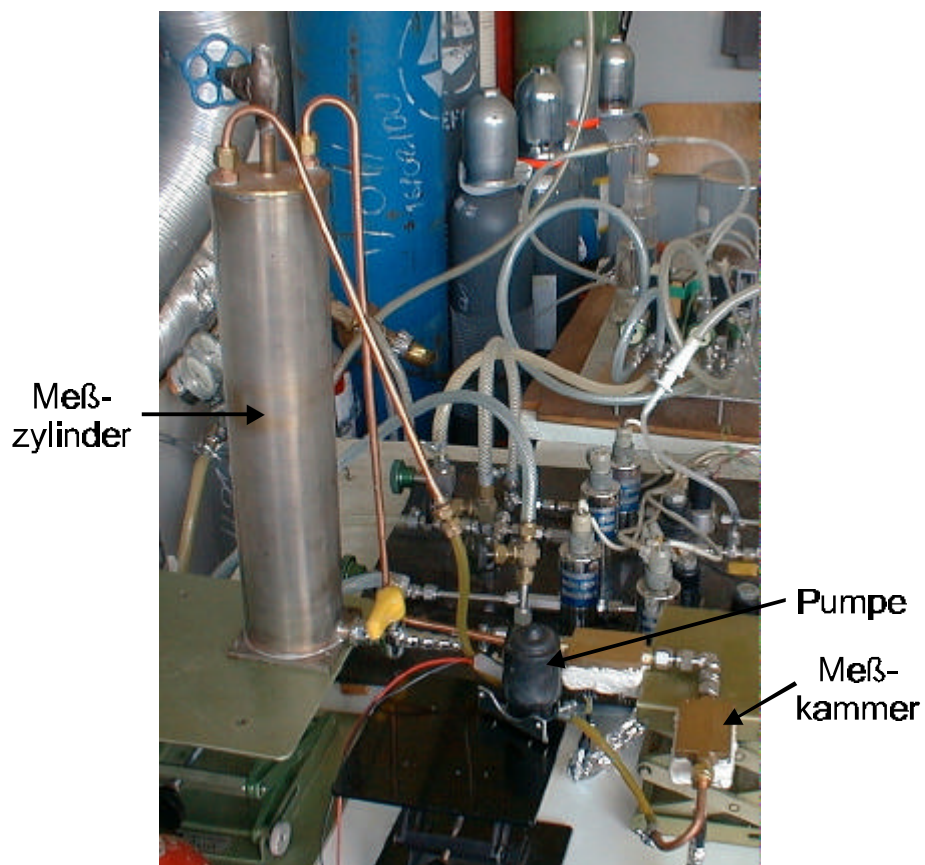
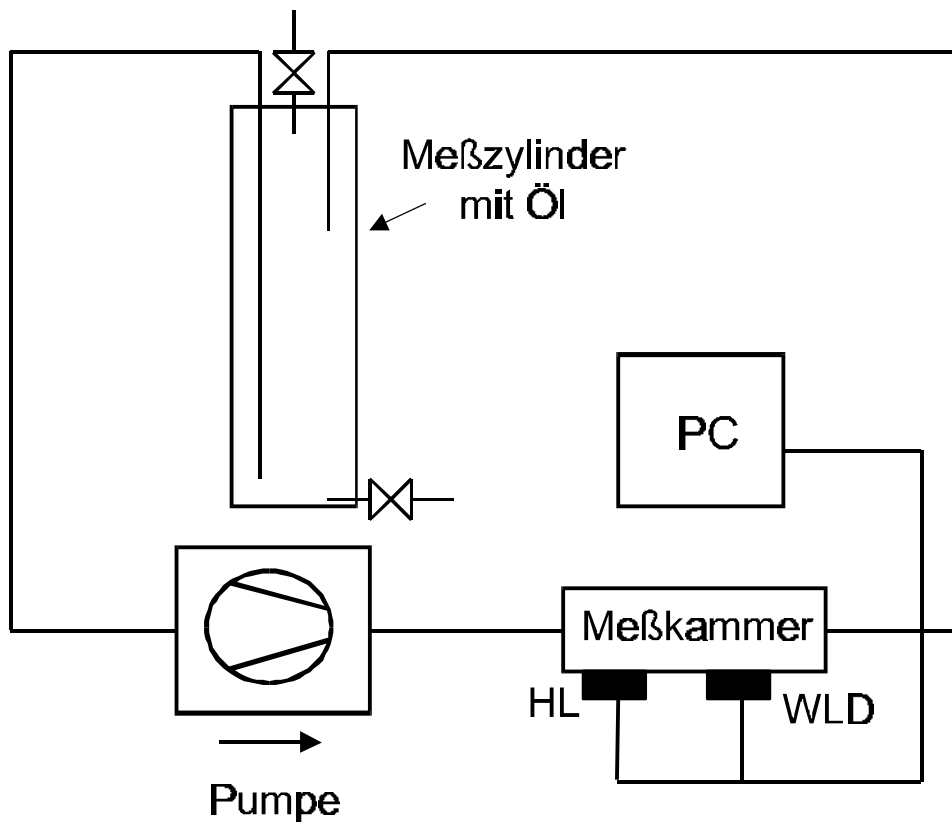


Abbildung 3.2.7:  
Aufbau der Meßapparatur  
oberes Bild: schematischer Aufbau  
unteres Bild: Foto

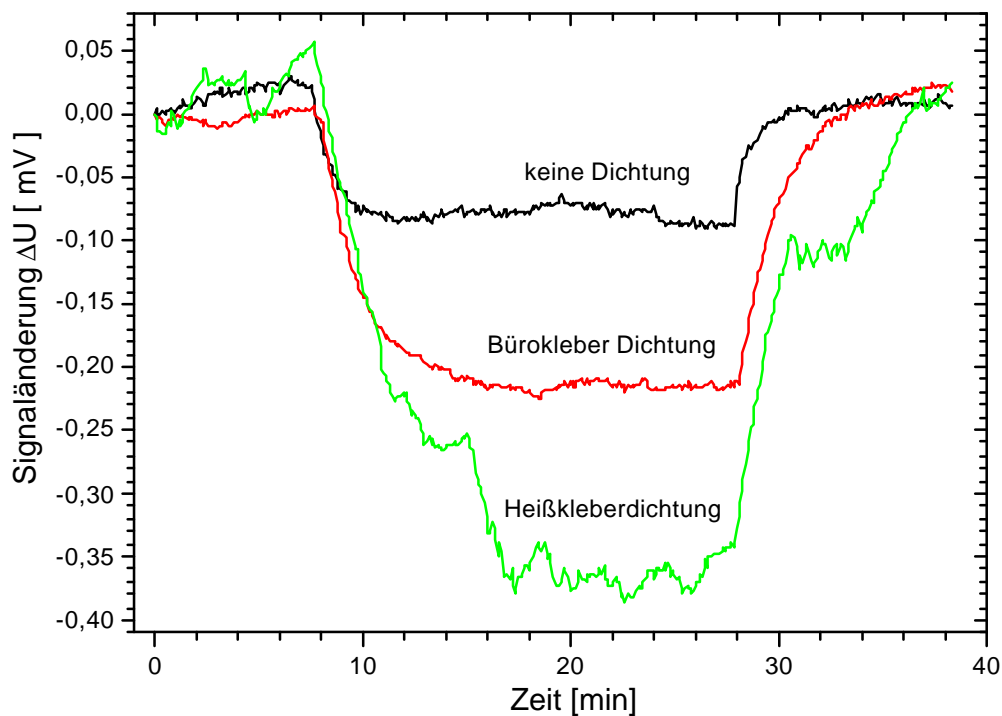


Abbildung 4.1.1:

Einfluß von unterschiedlichen Dichtungsmaterialien; Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei einer  $H_2$ -Konzentration von 5 %; gemessen mit 25  $\mu m$  Membran in trockener Luft

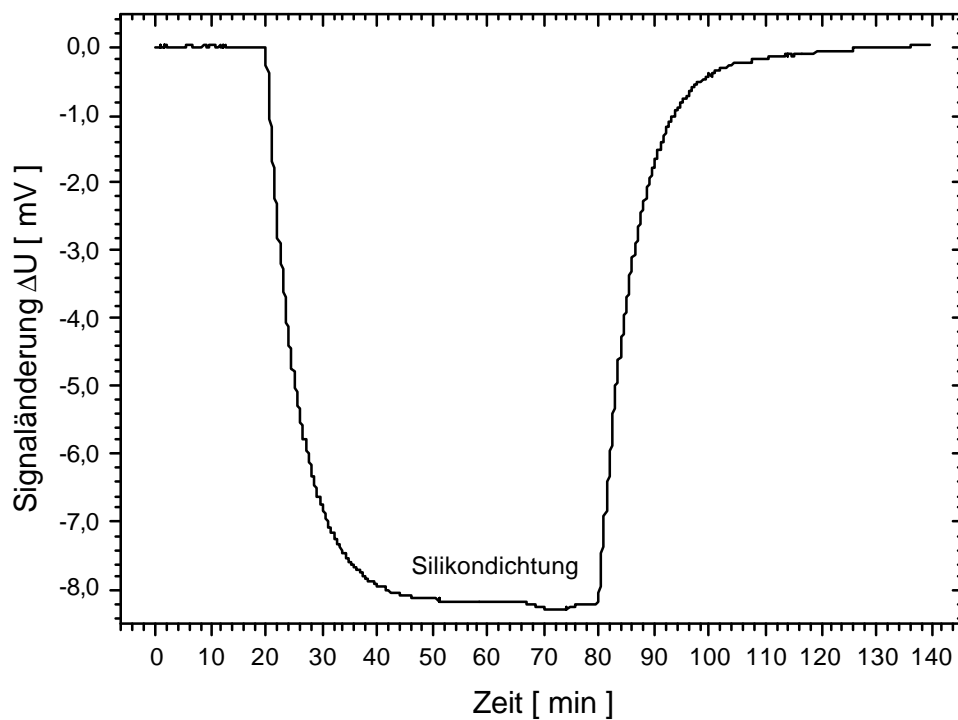


Abbildung 4.1.2:

Einfluß von unterschiedlichen Dichtungsmaterialien; Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei einer  $H_2$ -Konzentration von 5 %; gemessen mit 25  $\mu m$  Membran in trockener Luft

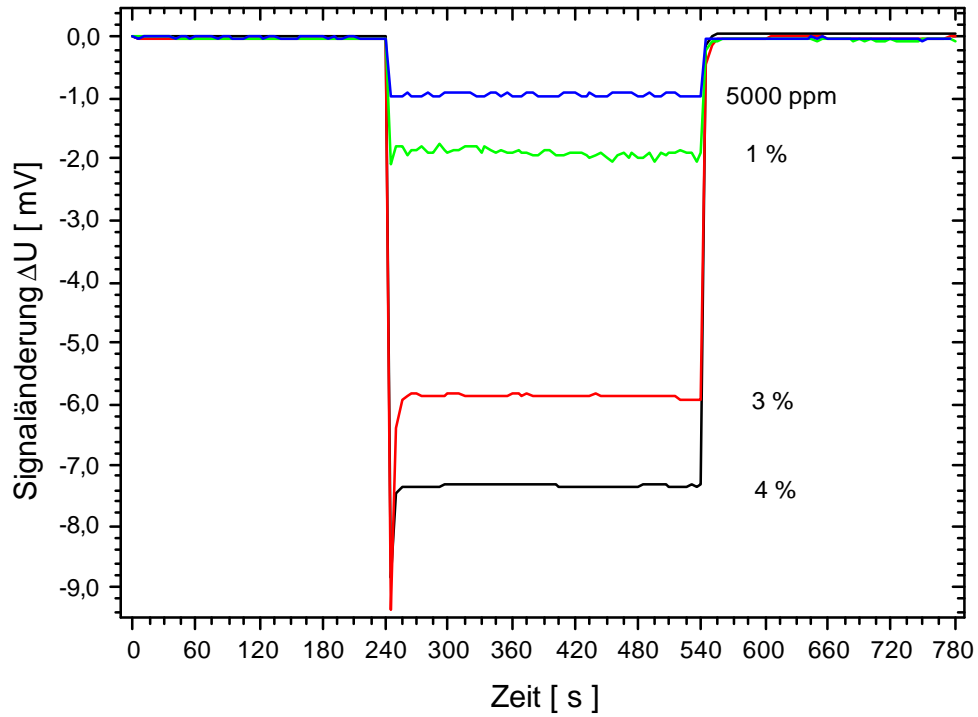


Abbildung 4.1.3:

Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei Wasserstoffkonzentrationen von 4 %, 3 %, 1 % und 5000 ppm; gemessen ohne Membran in trockener Luft

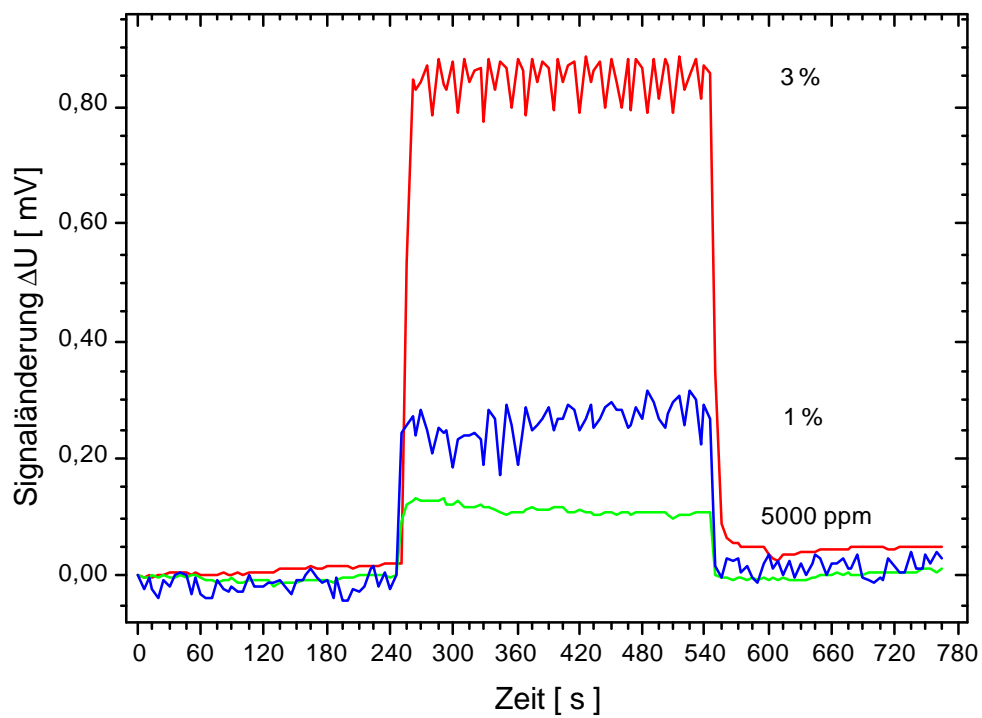


Abbildung 4.1.4:

Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen von 3 %, 1 % und 5000 ppm; gemessen ohne Membran in trockener Luft

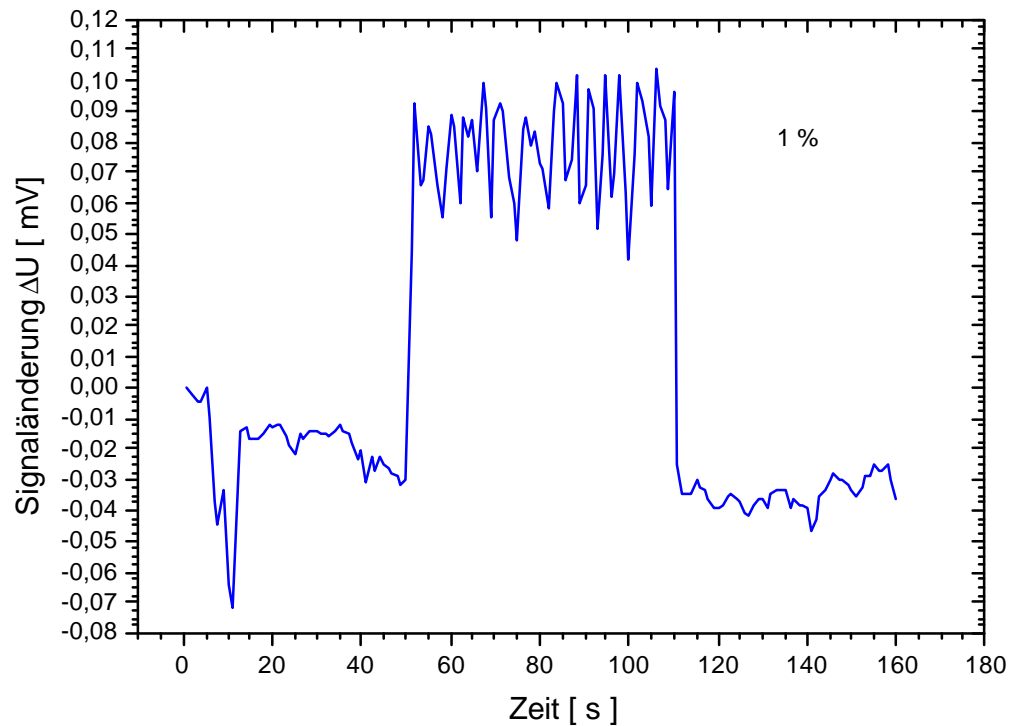


Abbildung 4.1.5:

Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei einer  $C_2H_4$ -Konzentration von 1 %; gemessen ohne Membran in trockener Luft

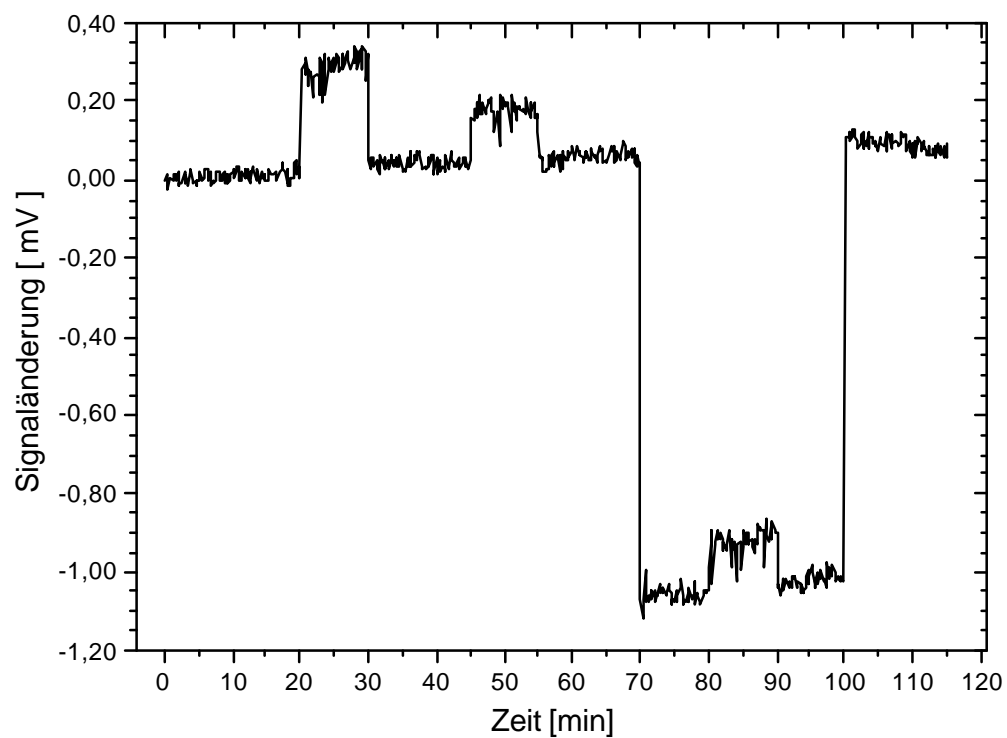


Abbildung 4.1.6:

Additives Verhalten des Sensors W1 bei gleichzeitigem Angebot von  $H_2$  und  $CO_2$  (Reihenfolge der Konzentrationen: 1 %  $CO_2$ , 0,5 %  $CO_2$ , 0,5 %  $H_2$  und 0,5 %  $CO_2$ )

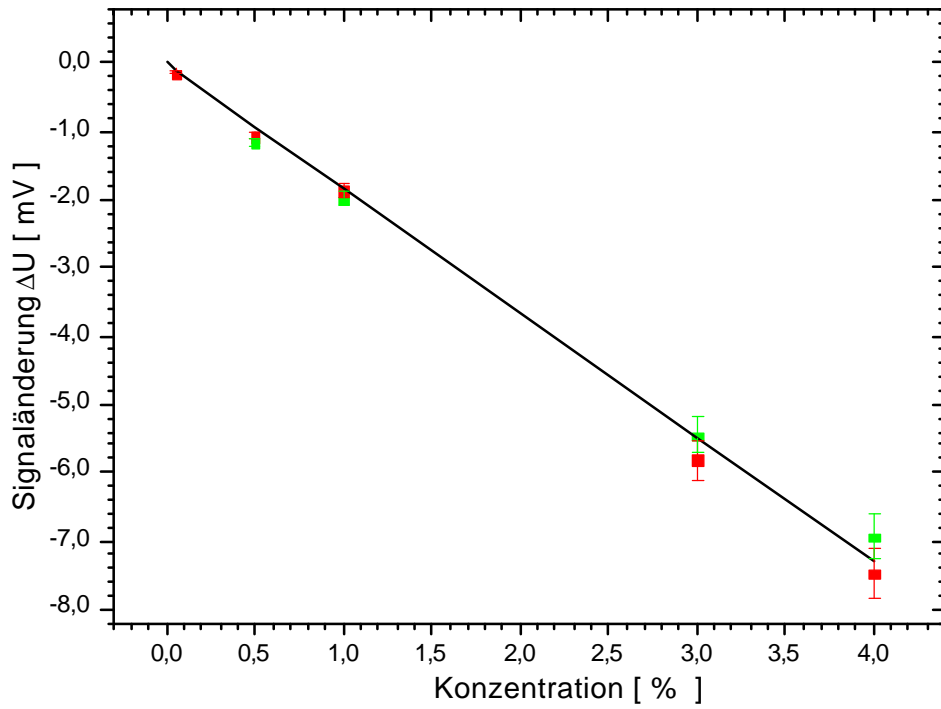


Abbildung 4.1.7:

Kalibrationskurve des W1 für Wasserstoff bei Messung ohne Membran; die Linearität des Sensors im fraglichen Konzentrationsbereich ist gegeben; die Steigung beträgt:  $- 1,83 \text{ [mV]/[%]}$

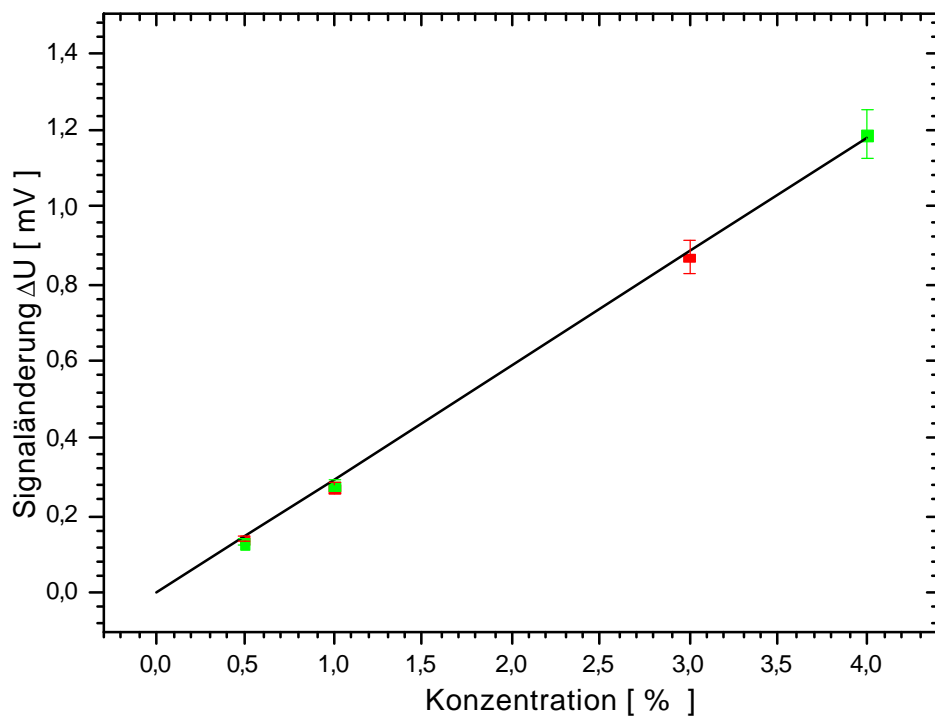


Abbildung 4.1.8:

Kalibrationskurve des W1 für Kohlendioxid bei Messung ohne Membran; die Linearität des Sensors im fraglichen Konzentrationsbereich ist gegeben; die Steigung beträgt:  $+ 0,29 \text{ [mV]/[%]}$

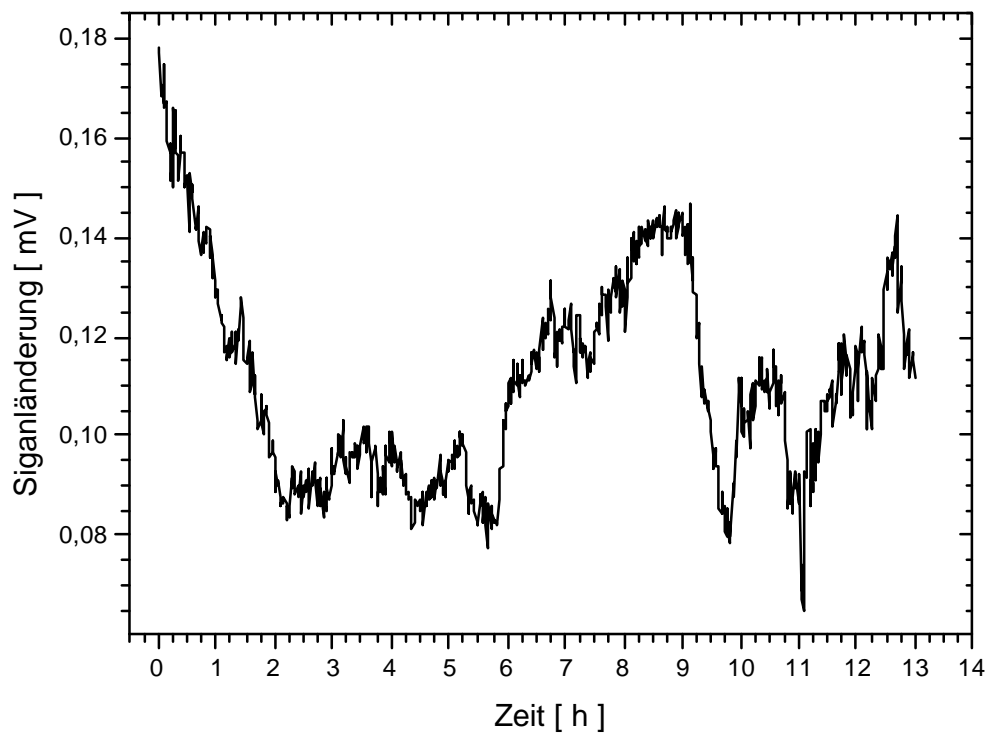


Abbildung 4.1.9:

Schwankungen des W1 während einer Langzeitmessung:  $\pm 0,07$  mV;  
max: 0,19 mV; min: 0,05 mV

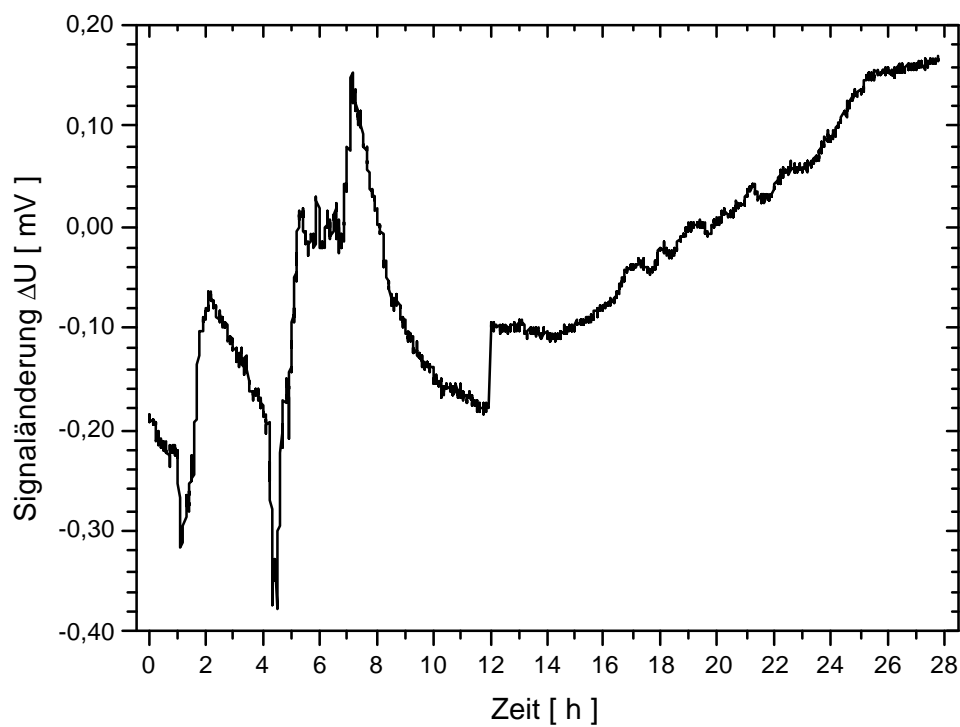


Abbildung 4.1.10:

Schwankungen des W1 während einer Langzeitmessung bei stärkeren Temperatur-  
wechseln:  $\pm 0,28$  mV; max: 0,17 mV; min: -0,38 mV



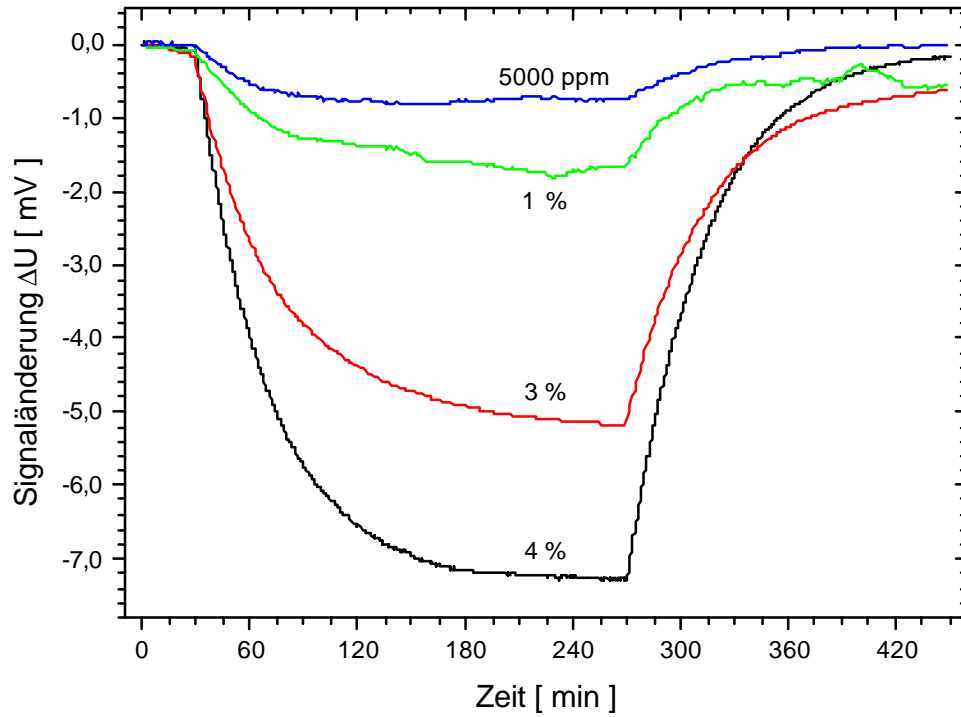


Abbildung 4.1.11:

Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei Wasserstoffkonzentrationen von 4 %, 3 %, 1 % und 5000 ppm; gemessen mit Membran in trockener Luft

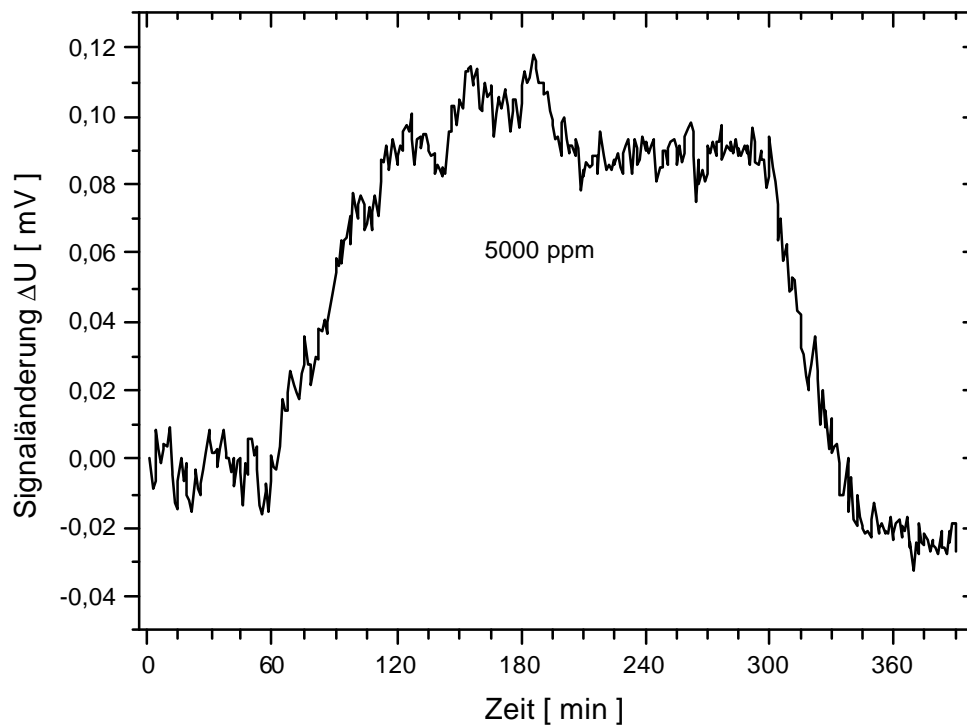


Abbildung 4.1.12:

Signal des Wärmeleitfähigkeitssensors W1 bei einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 5000 ppm; gemessen mit Membran in trockener Luft

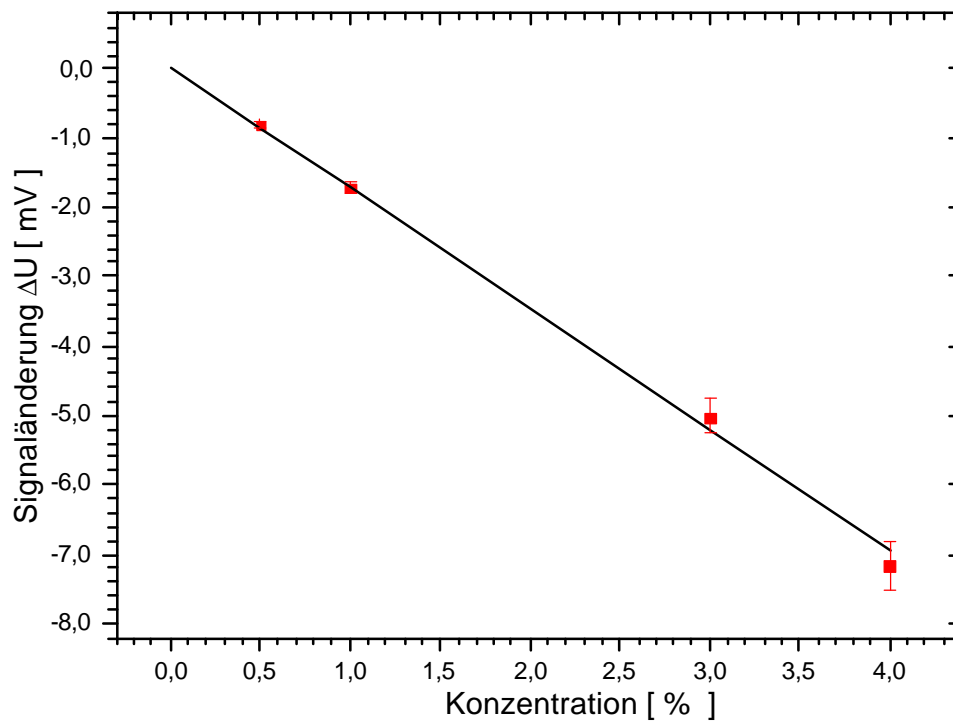


Abbildung 4.1.13:

Kalibrationskurve des W1 für Wasserstoff bei Messung mit Membran; die Linearität des Sensors im fraglichen Konzentrationsbereich ist gegeben; die Steigung beträgt:  $-1,73 \text{ [mV]/[%]}$

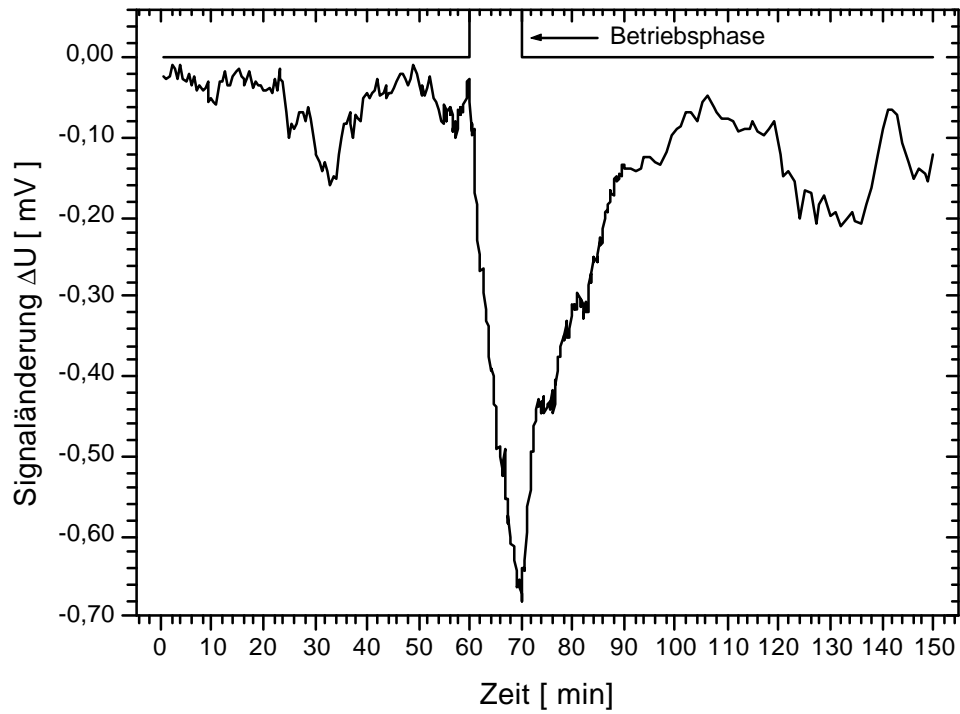


Abbildung 4.1.14:

Reaktion des W1 auf eine Betriebsphase des HL-Sensors; im Sensorenteil befindet sich nur Luft

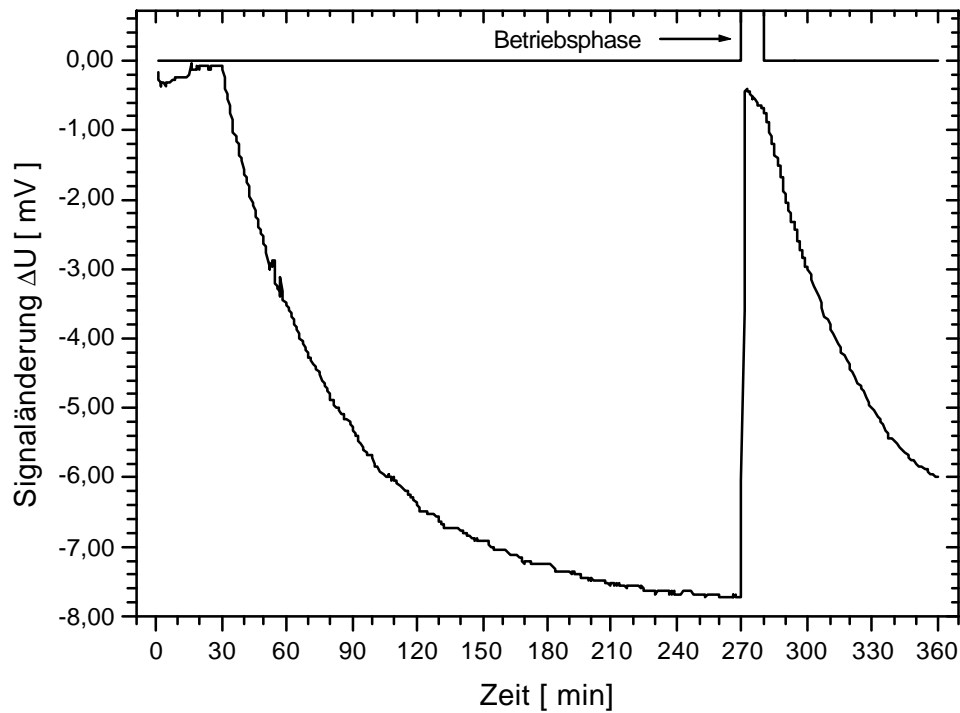


Abbildung 4.1.15:

Reaktion des W1 auf eine Betriebsphase des HL-Sensors bei Anwesenheit von 4%  $H_2$  im Sensorenteil

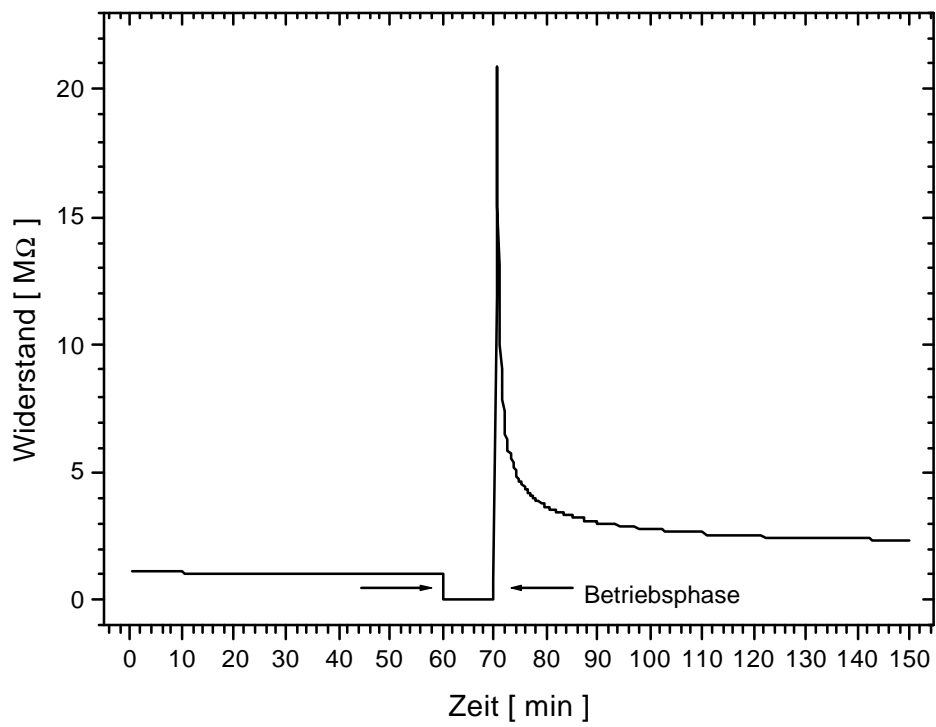


Abbildung 4.1.16:  
Signalverlauf des HL-Sensors während einer Betriebsphase; im Sensorenteil befindet sich nur Luft

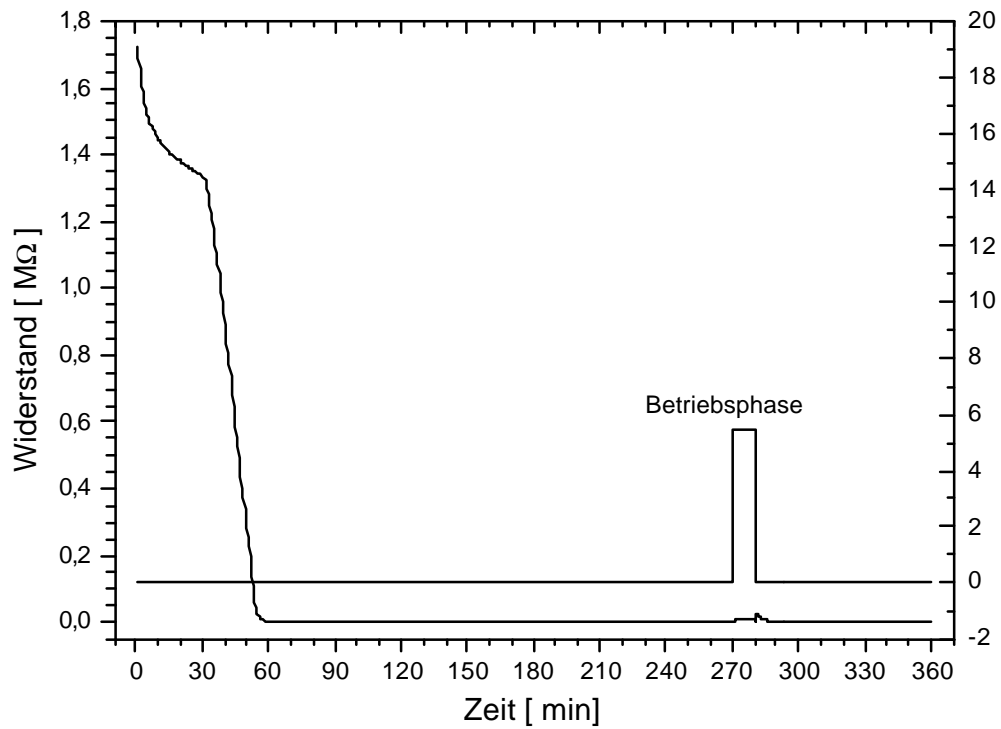


Abbildung 4.1.17:

Reaktion des HL-Sensors auf eine Betriebsphase bei Anwesenheit von 4% H<sub>2</sub> im Sensorenteil

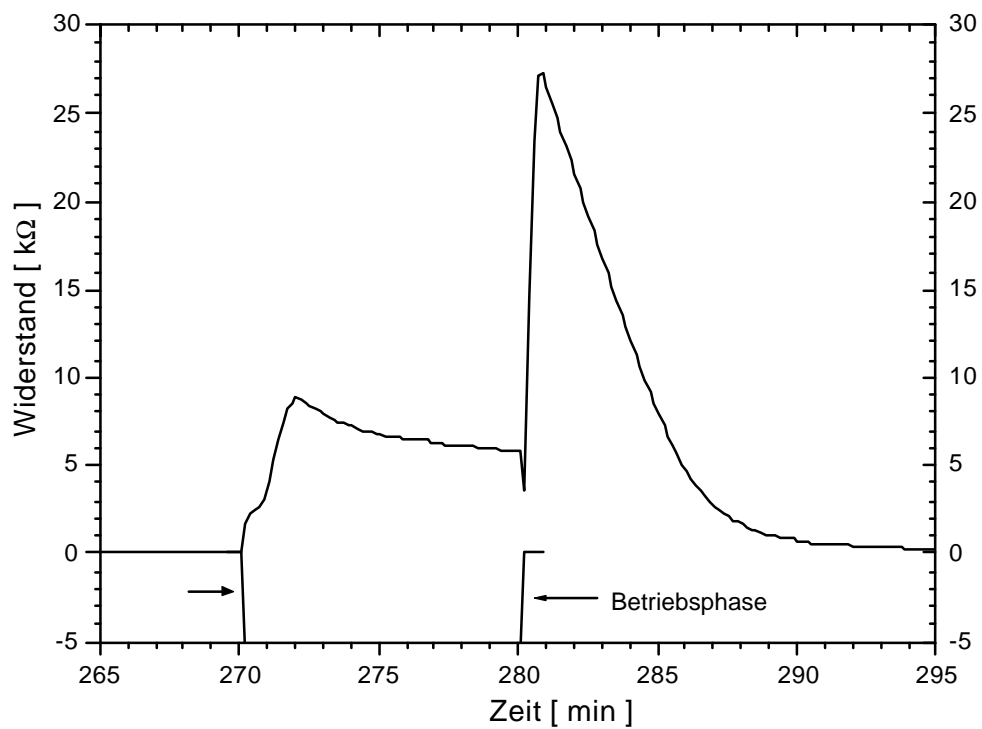


Abbildung 4.1.18:

Ausschnittvergrößerung des Kurvenverlaufs des HL-Sensors während der Betriebsphase bei Anwesenheit von 4% H<sub>2</sub>

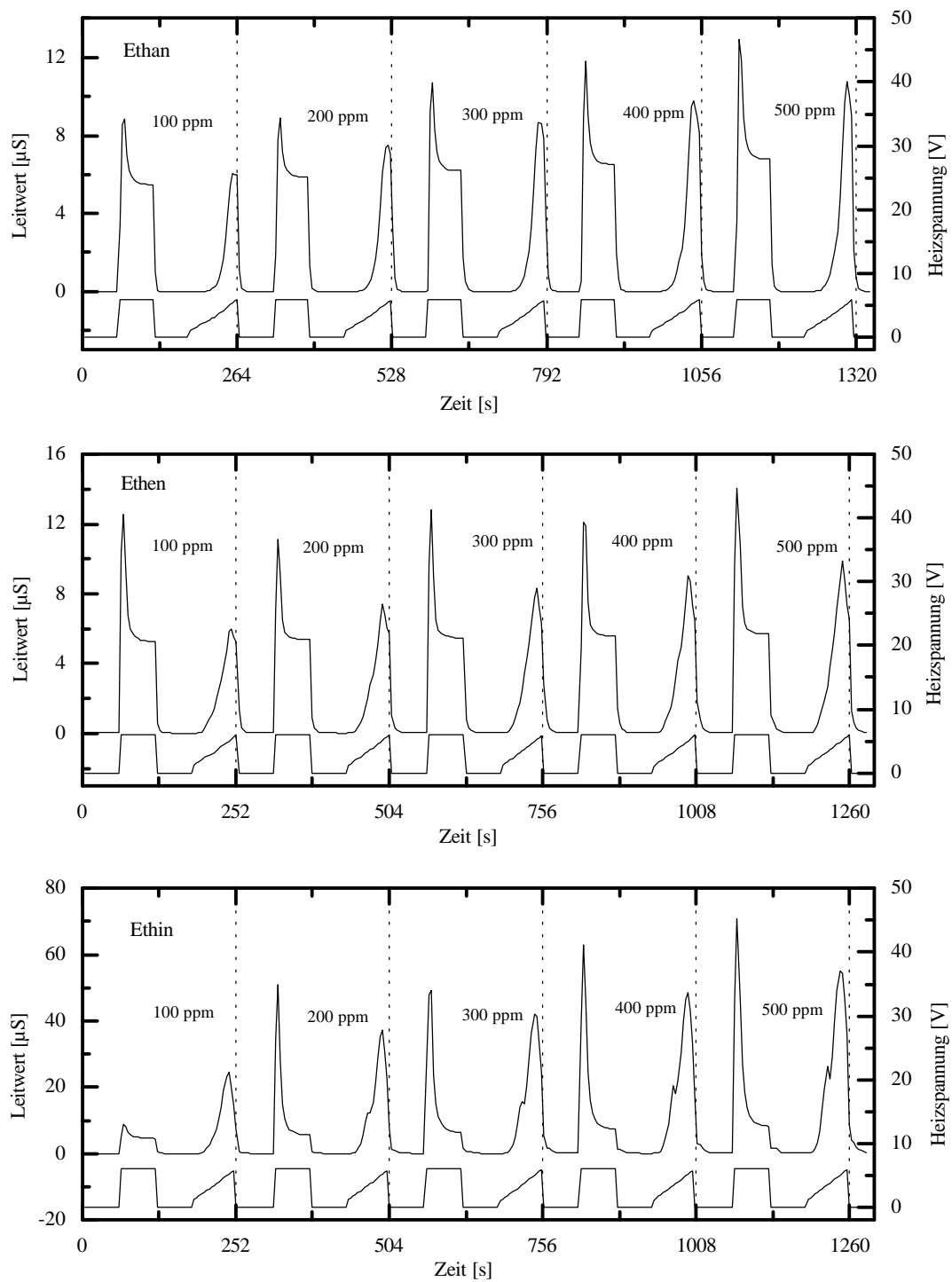


Abbildung 4.1.19:  
Verhalten des Sensors GGS1000 bei verschiedenen Heizspannungen für die Gase Ethan, Ethen und Ethin

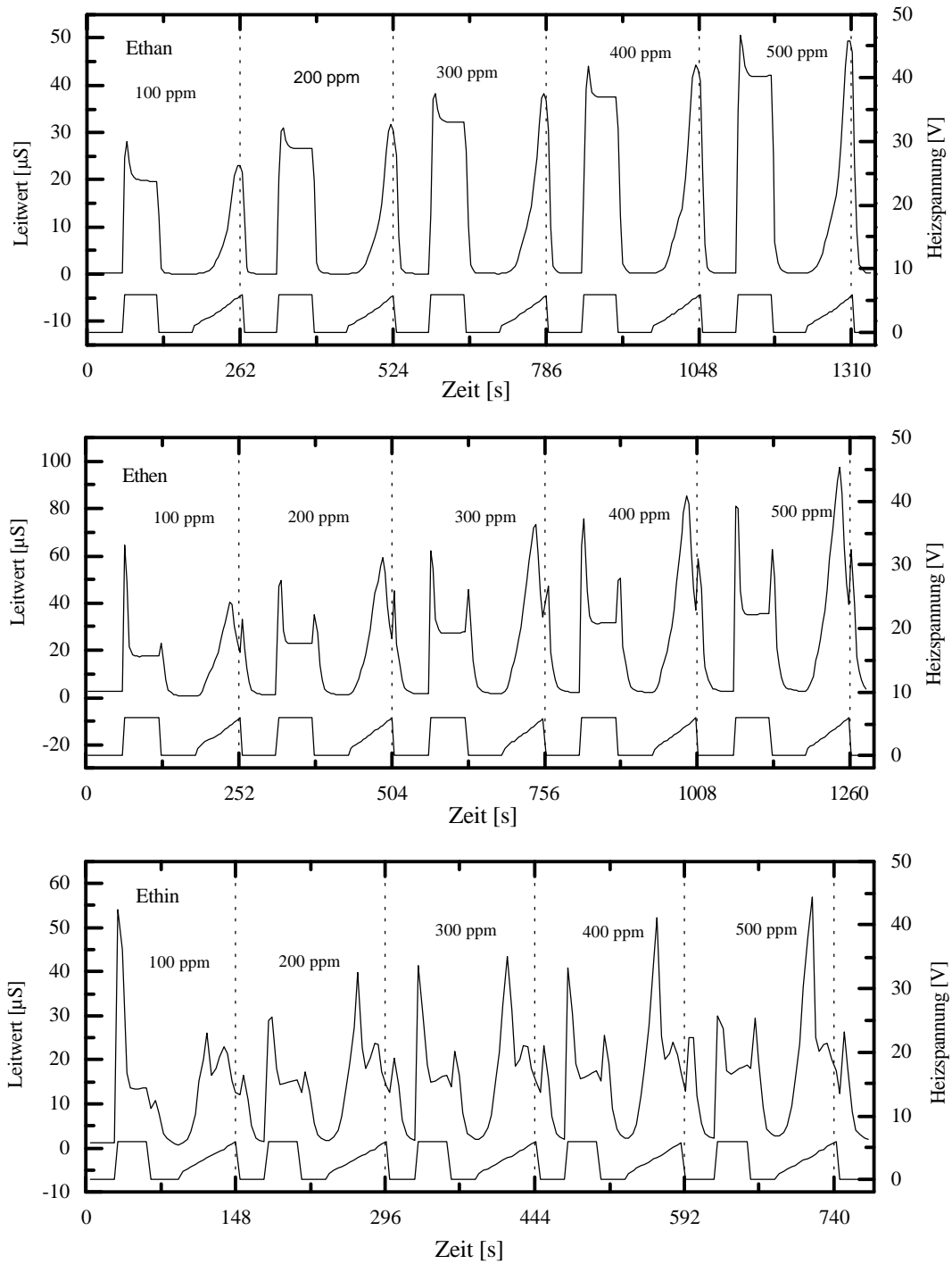


Abbildung 4.1.20:  
Verhalten des Sensors GGS3000 bei verschiedenen Heizspannungen für die Gase Ethan, Ethen und Ethin

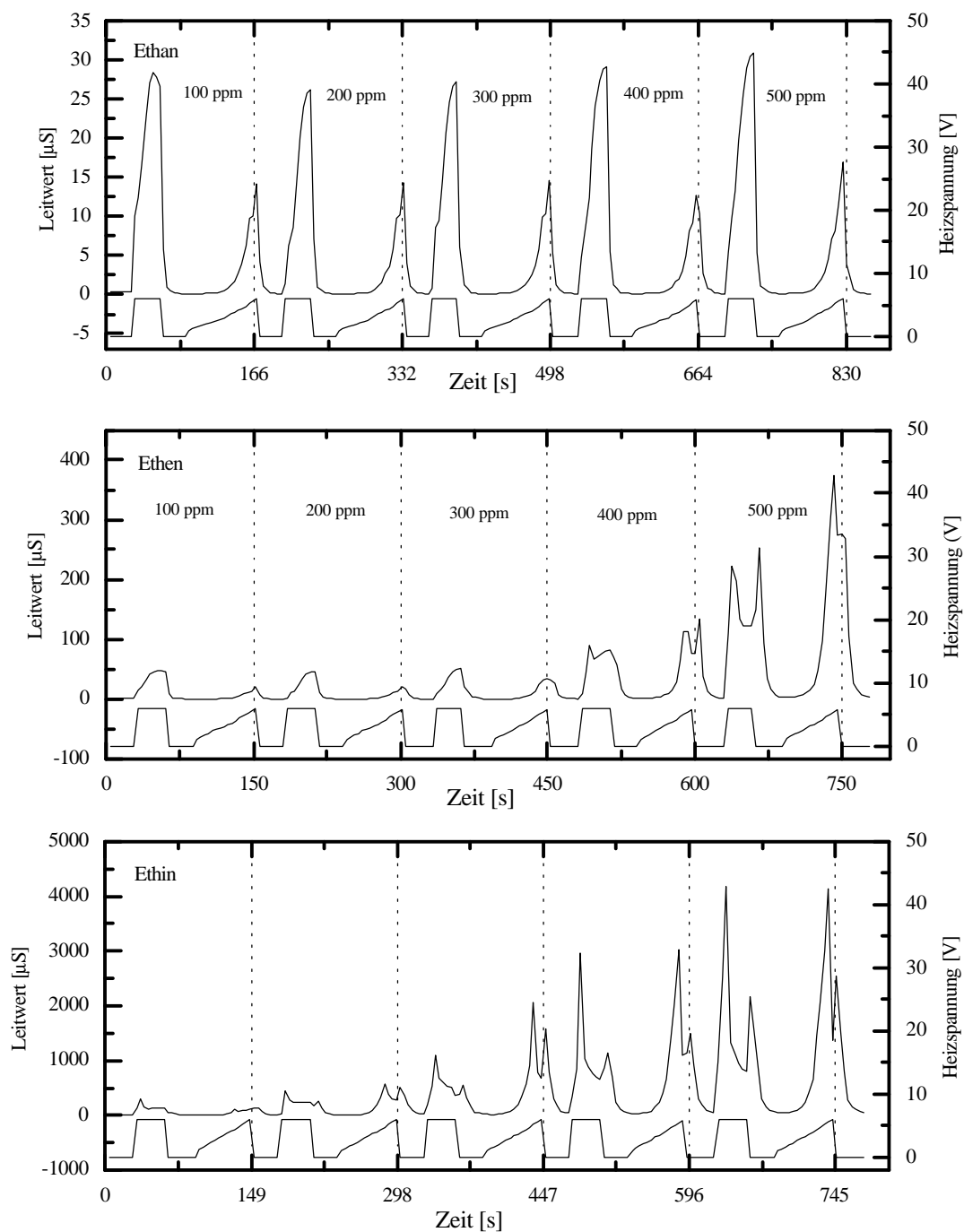


Abbildung 4.1.21:  
Verhalten des Sensors GGS7000 bei verschiedenen Heizspannungen für die Gase Ethan, Ethen und Ethin



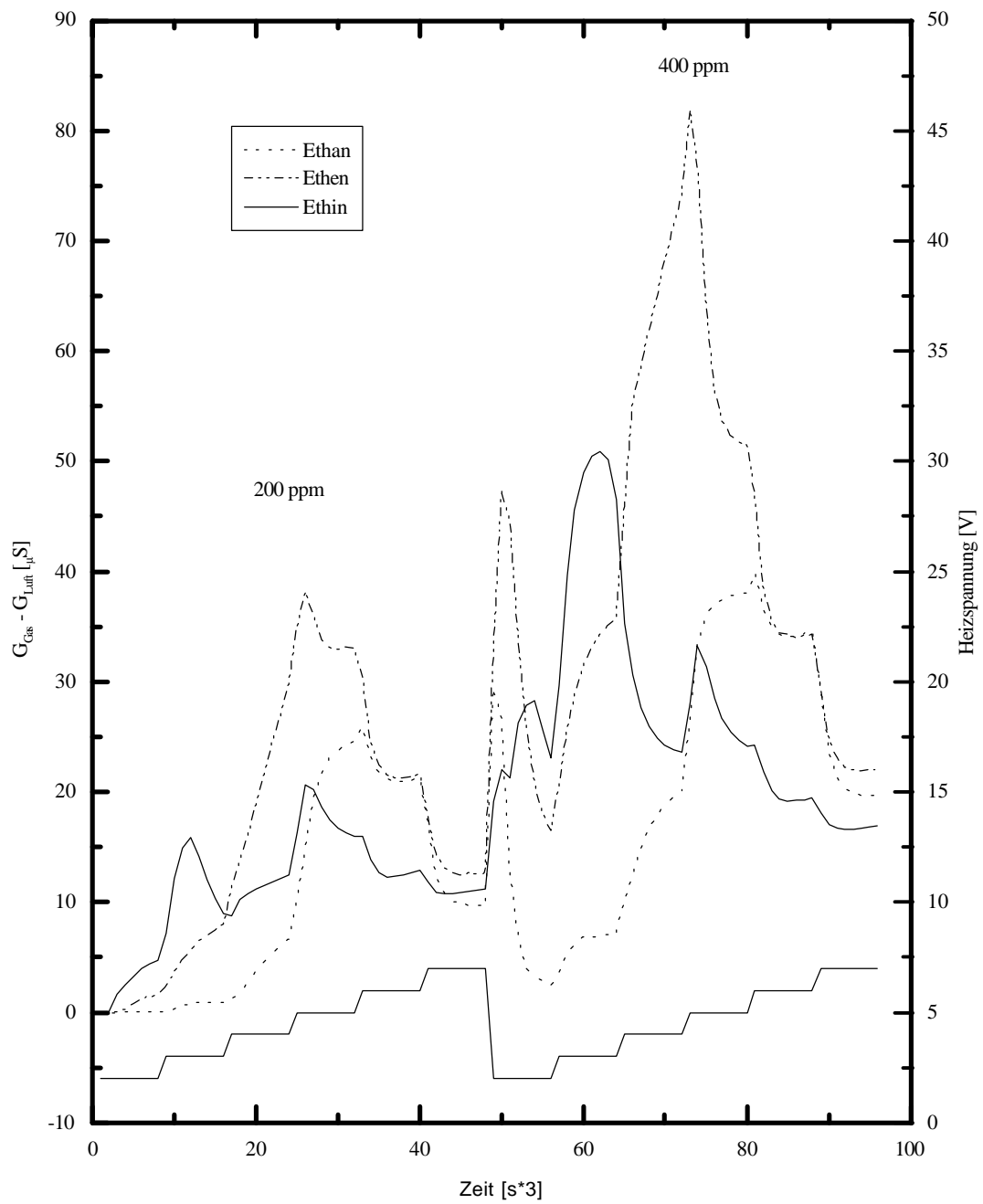


Abbildung 4.1.22:

Veränderung des Leitwerts des GGS1000 bei der Variation der Heizspannung von 2 V auf 7 V in 1 V-Schritten bei den Konzentrationen 200 ppm und 400 ppm der 3 Gase

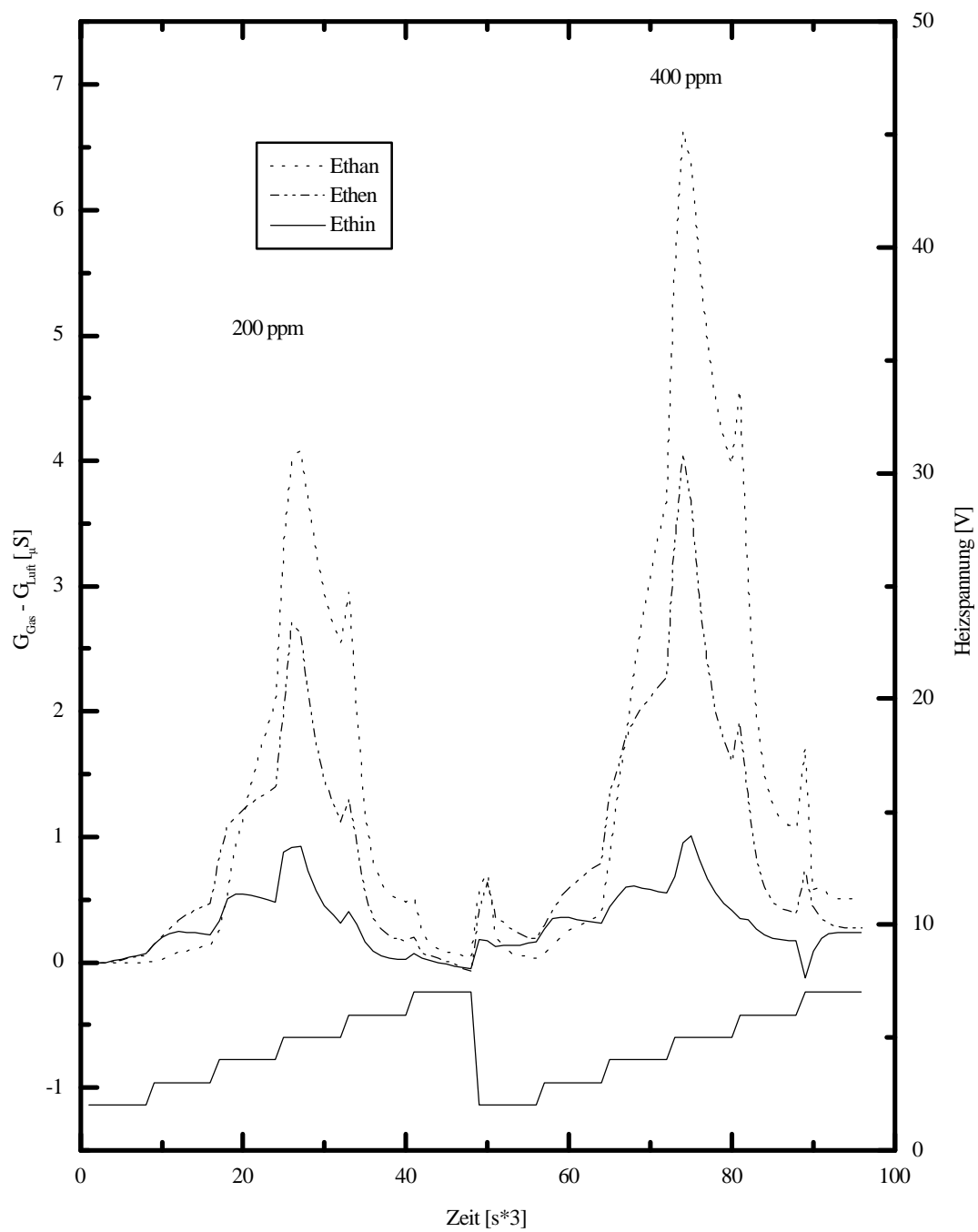


Abbildung 4.1.23:

Veränderung des Leitwerts des GGS3000 bei der Variation der Heizspannung von 2 V auf 7 V in 1 V-Schritten bei den Konzentrationen 200 ppm und 400 ppm der 3 Gase

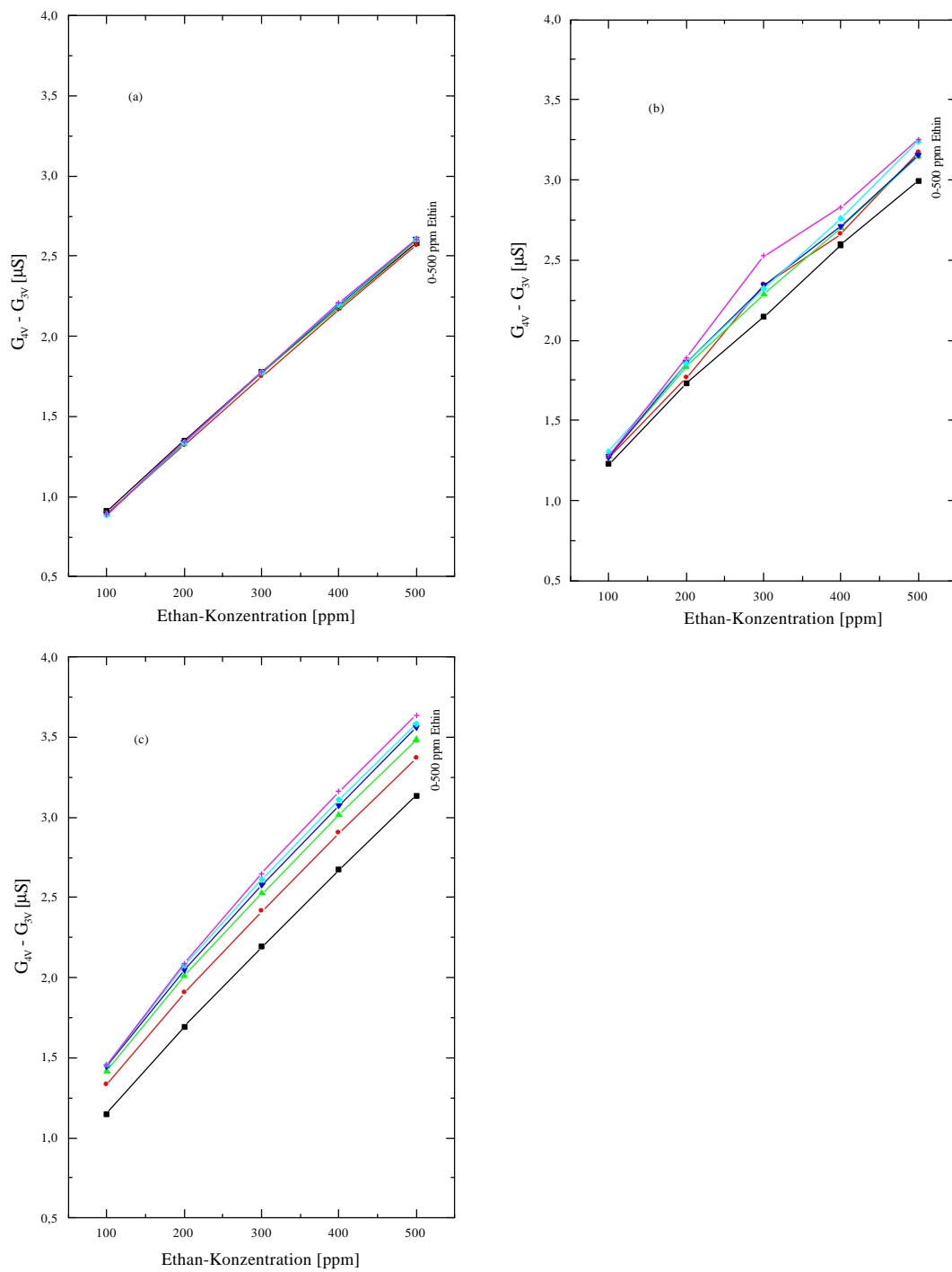


Abbildung 4.1.24:  
Konzentrationsprofile des Sensors GGS3000 für ein Ethan-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 3 V auf 4 V

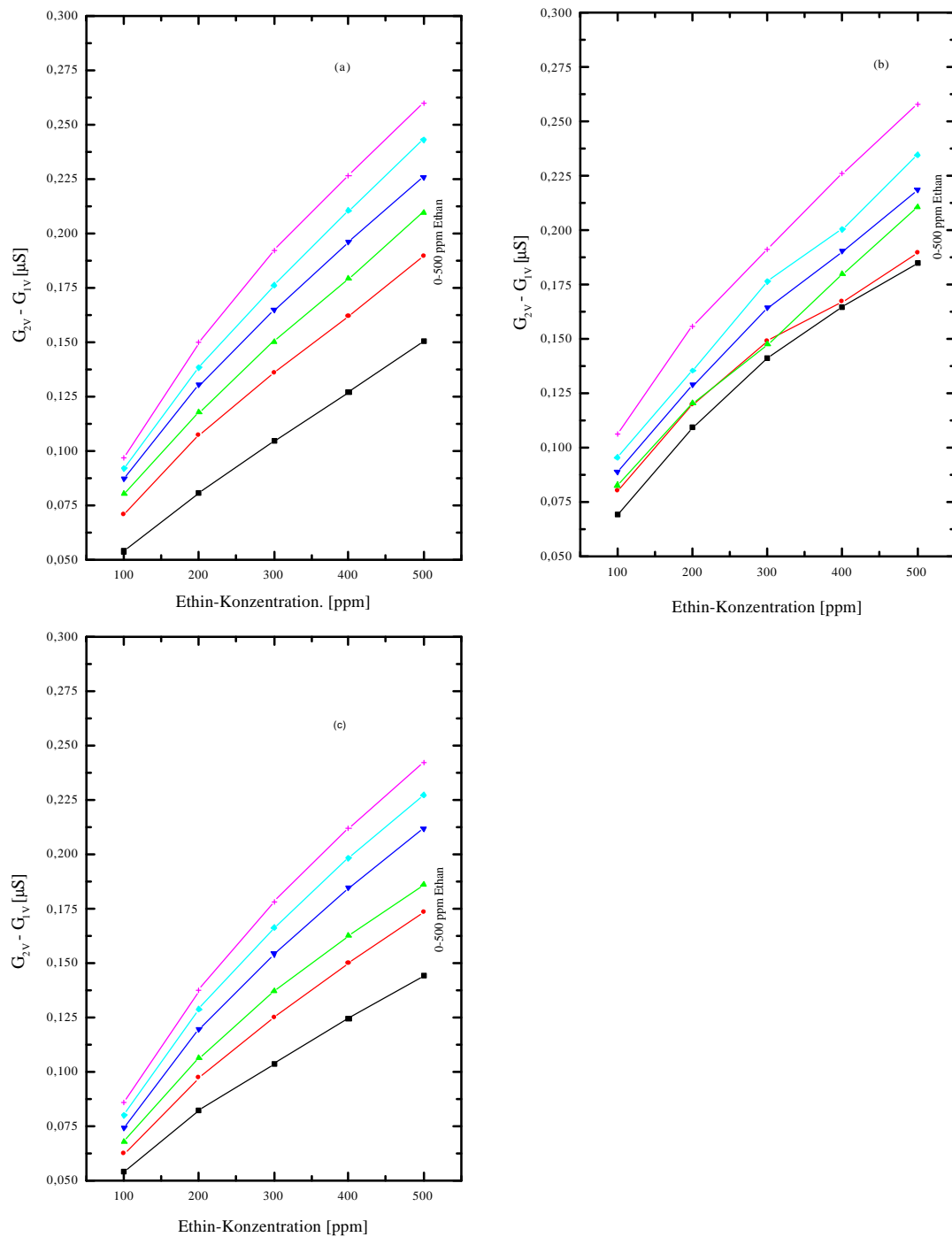


Abbildung 4.1.25:  
Konzentrationsprofile des Sensors GGS3000 für ein Ethan-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 1 V auf 2 V

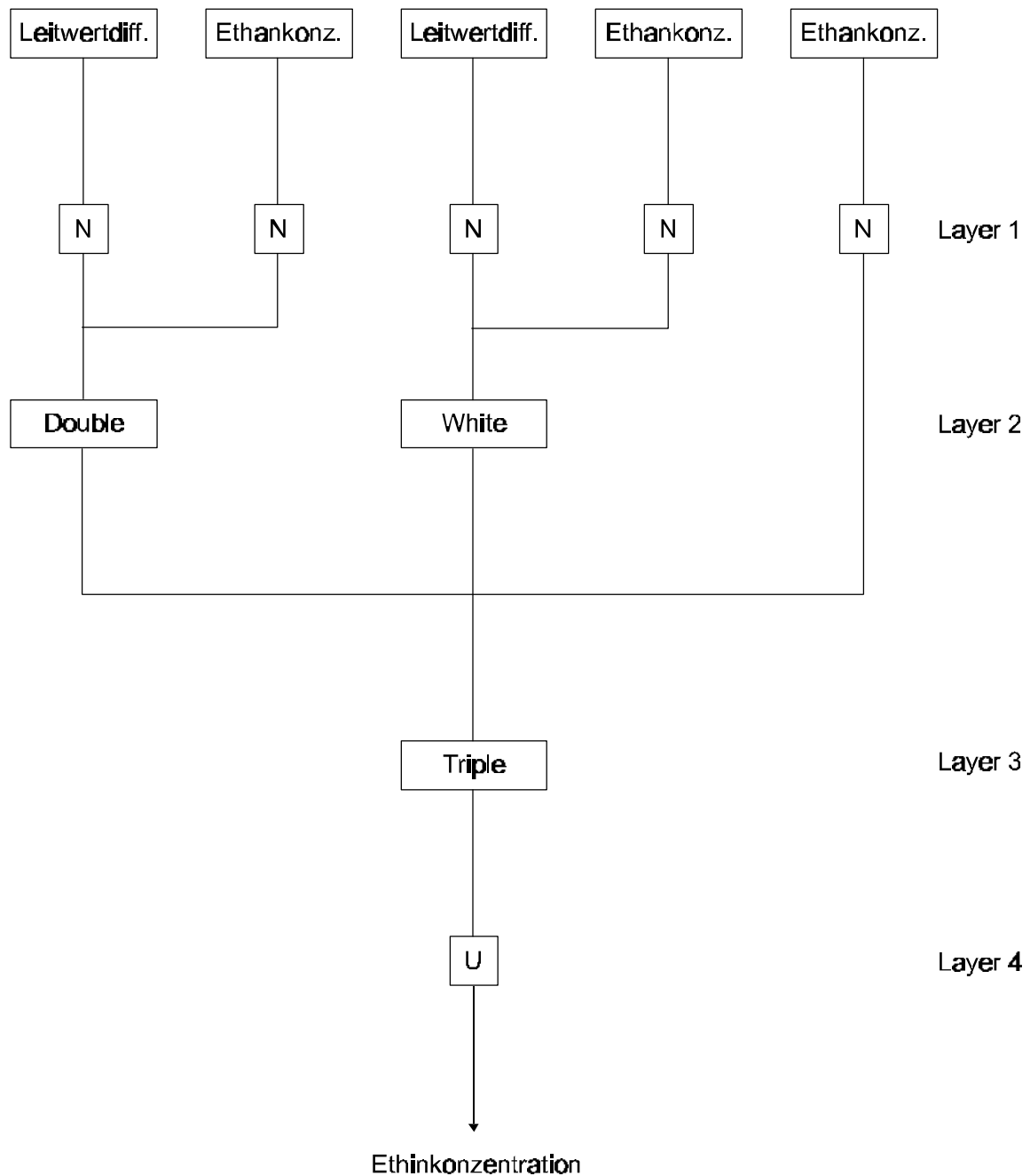


Abbildung 4.1.26:

Schematische Darstellung des von AIM erstellten Polynomnetzes zur Bestimmung der Ethinkonzentration in einem Ethan-Ethin Gemisch; CPM = 0,1

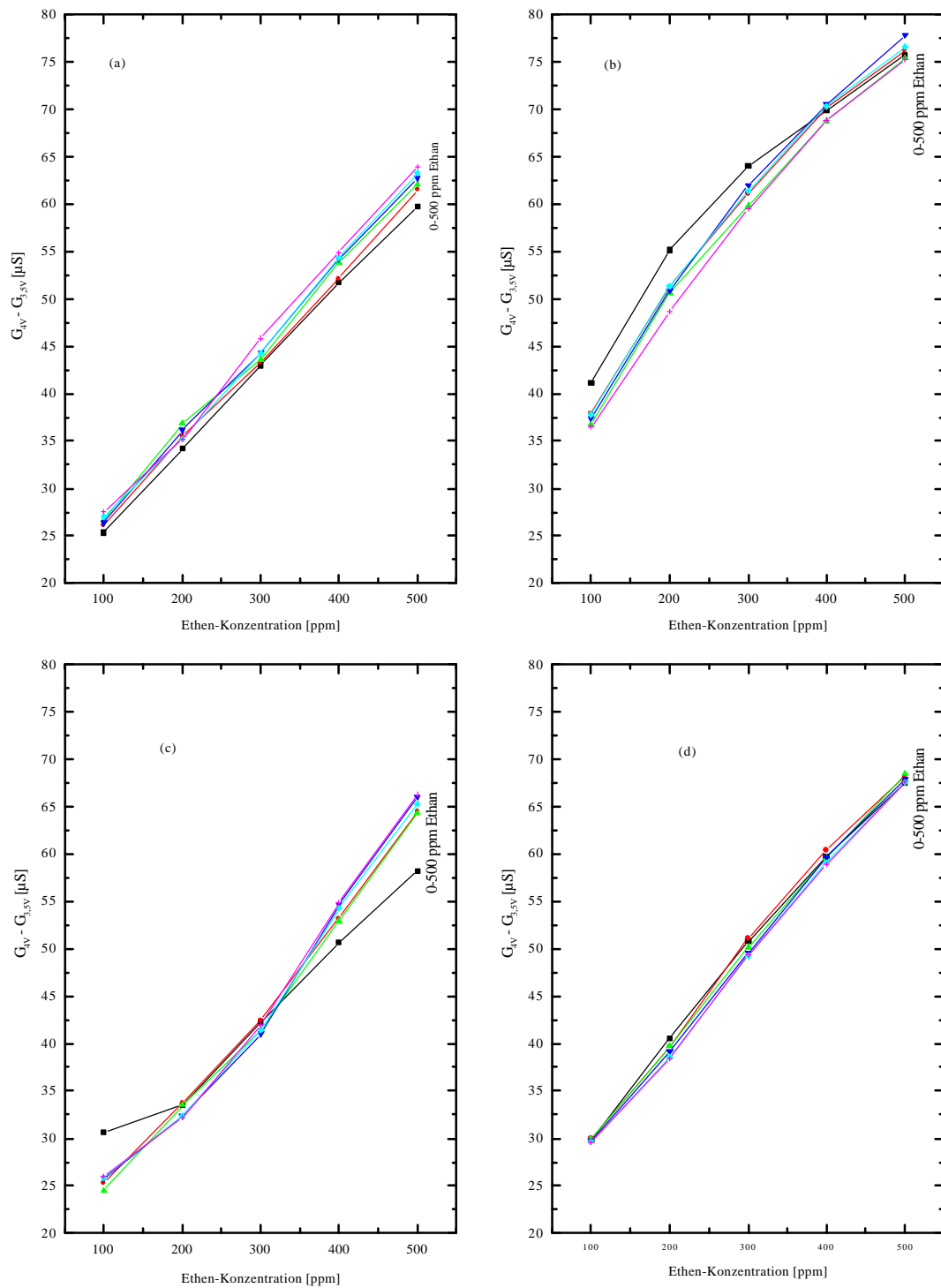


Abbildung 4.1.27:

Konzentrationsprofile des Sensors GGS1000 für ein Ethan-Ethen-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4 V

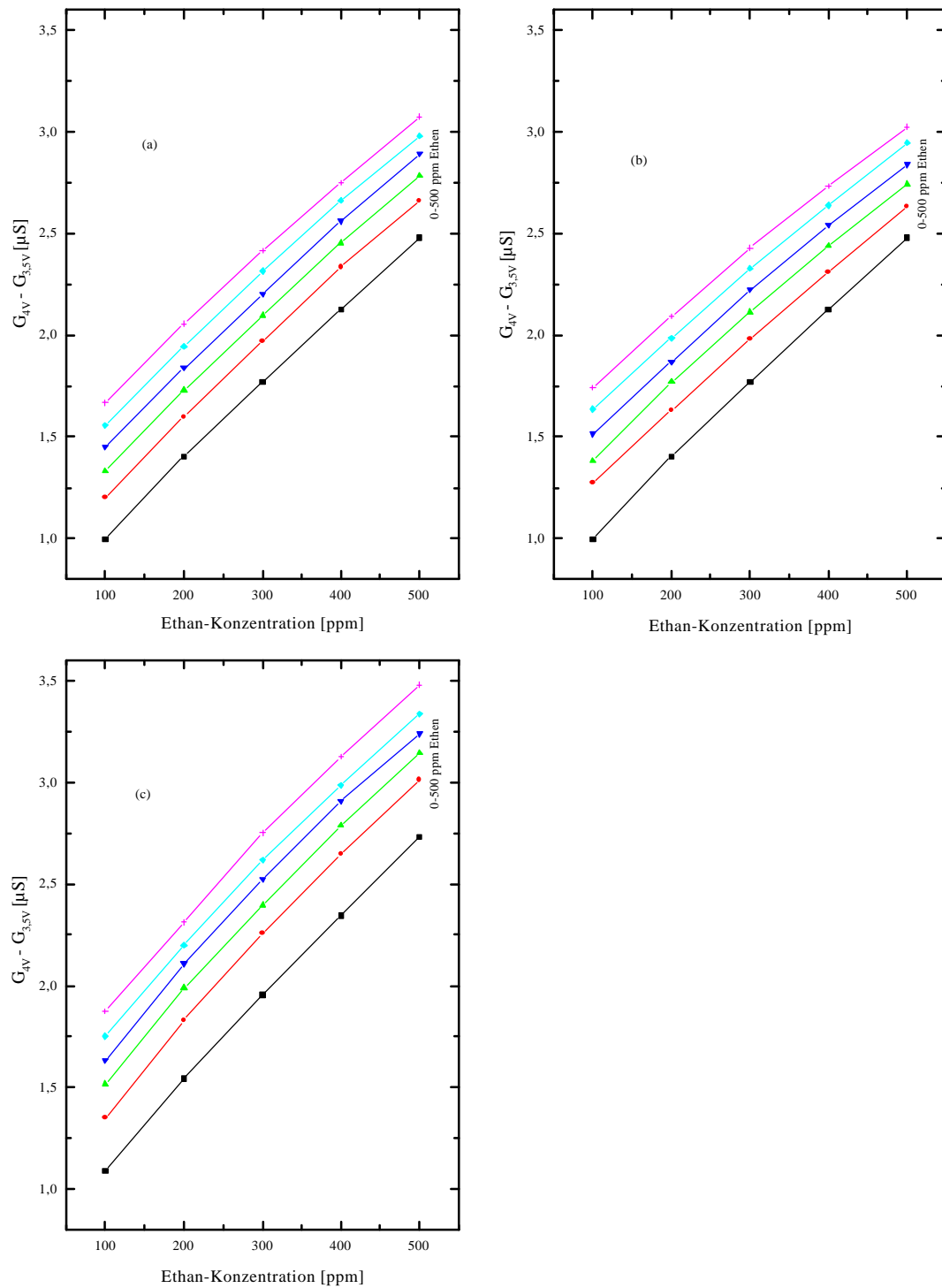


Abbildung 4.1.28:

Konzentrationsprofile des Sensors GGS3000 für ein Ethan-Ethen-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4 V

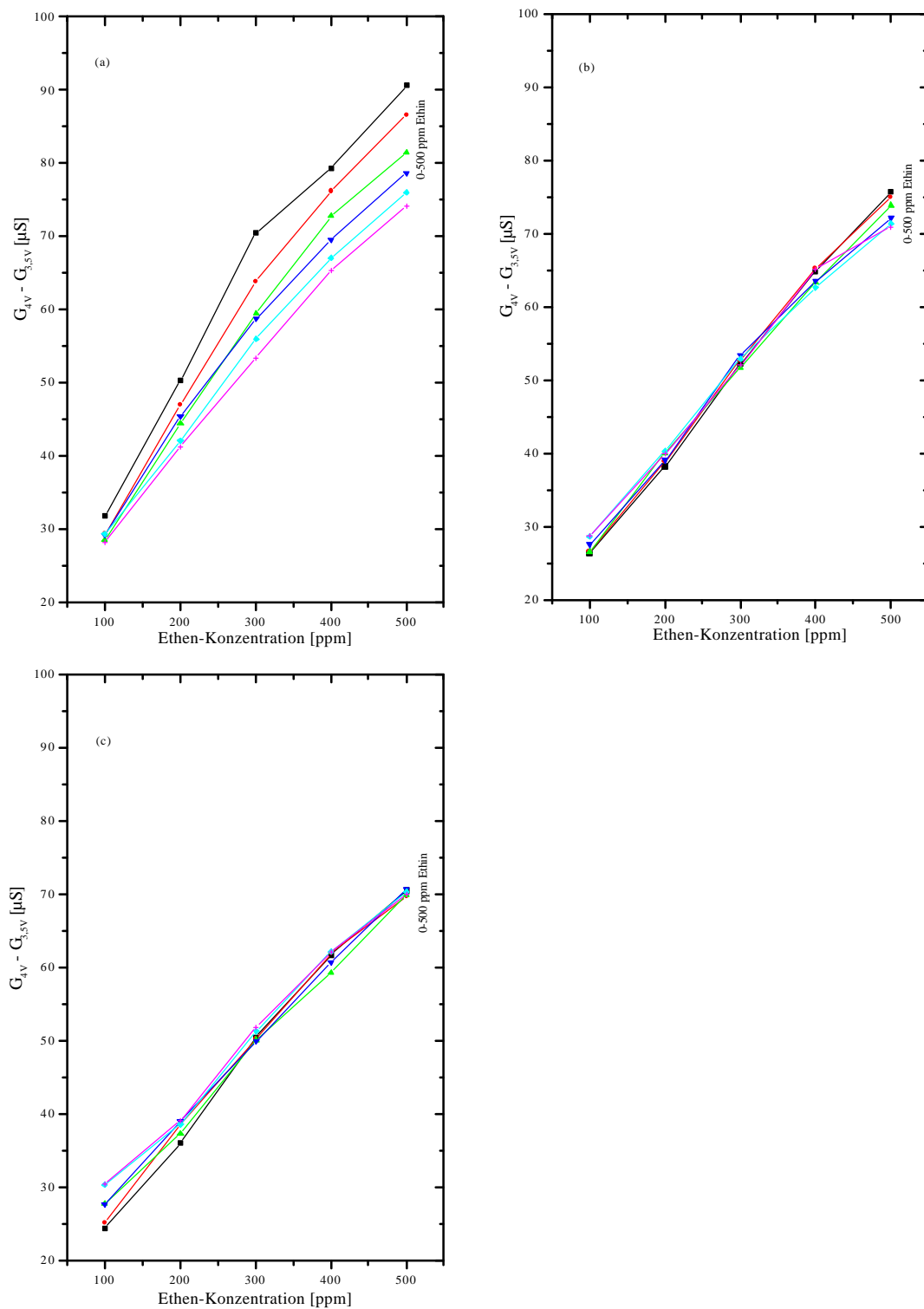


Abbildung 4.1.29:

Konzentrationsprofile des Sensors GGS1000 für ein Ethen-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4 V



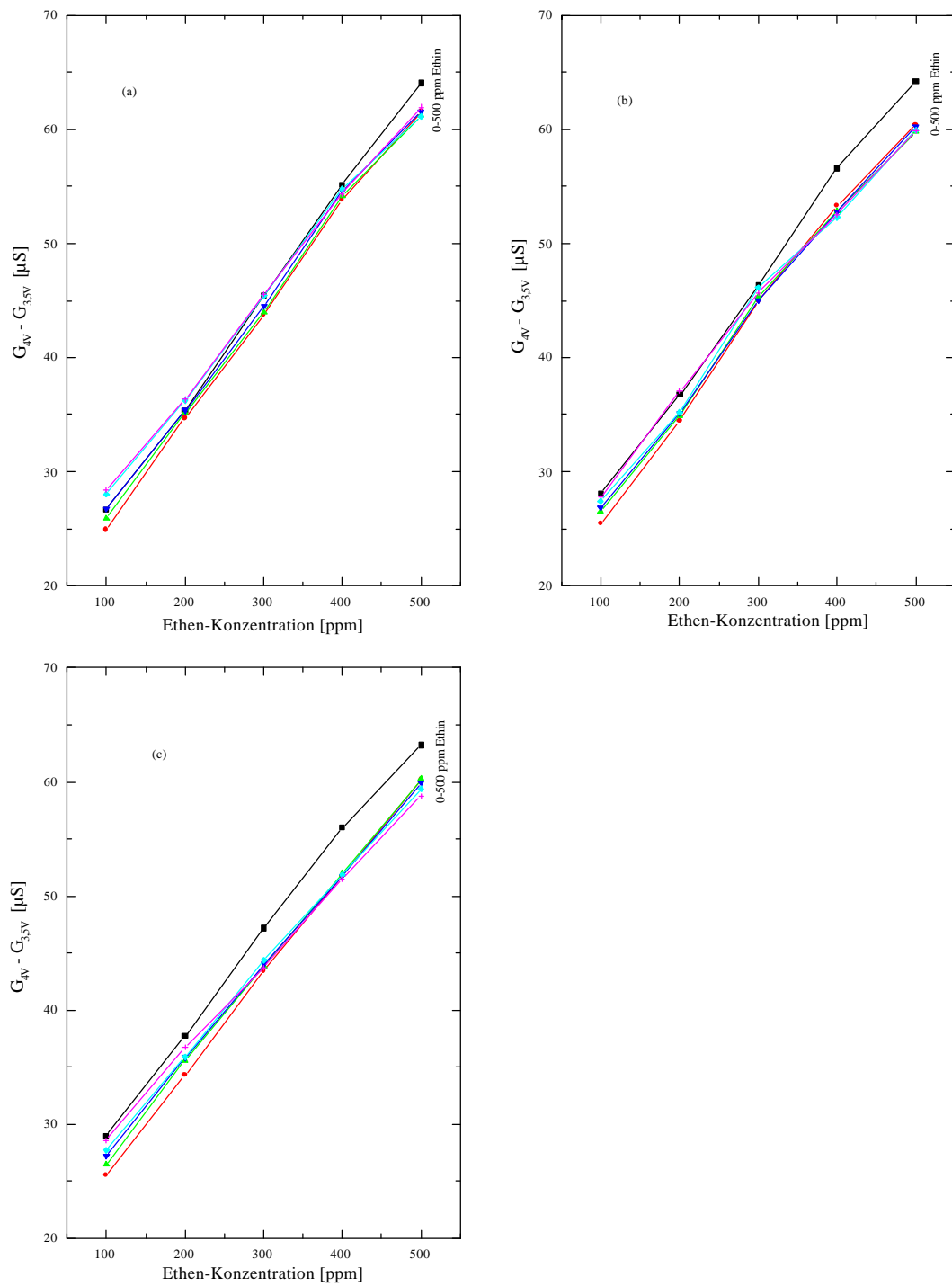


Abbildung 4.1.30:

Konzentrationsprofile des Sensors GGS1000 für ein Ethen-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 3,5 V auf 4 V

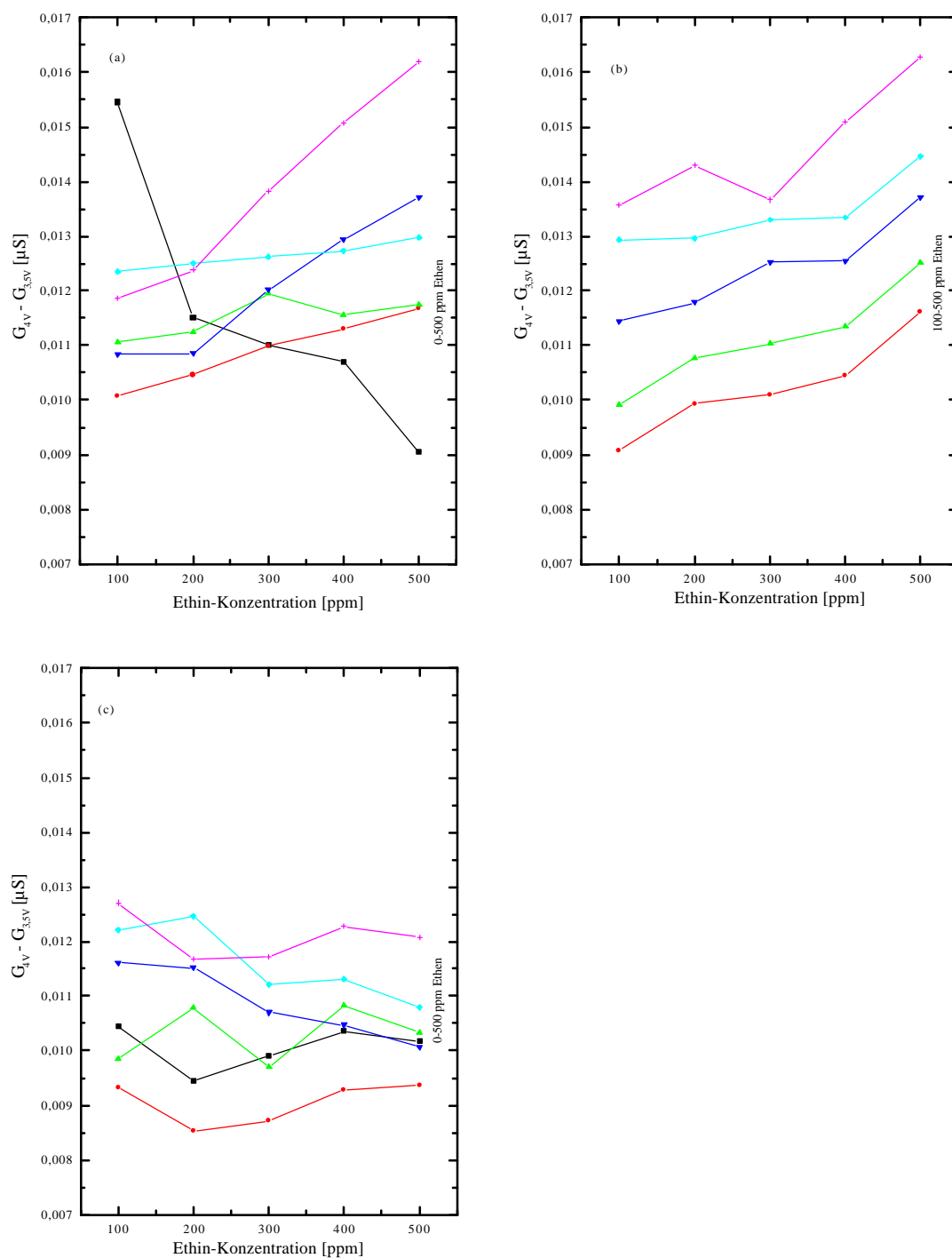


Abbildung 4.1.31:

Konzentrationsprofile des neuen Sensors GGS300 für ein Ethin-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 1 V auf 2 V

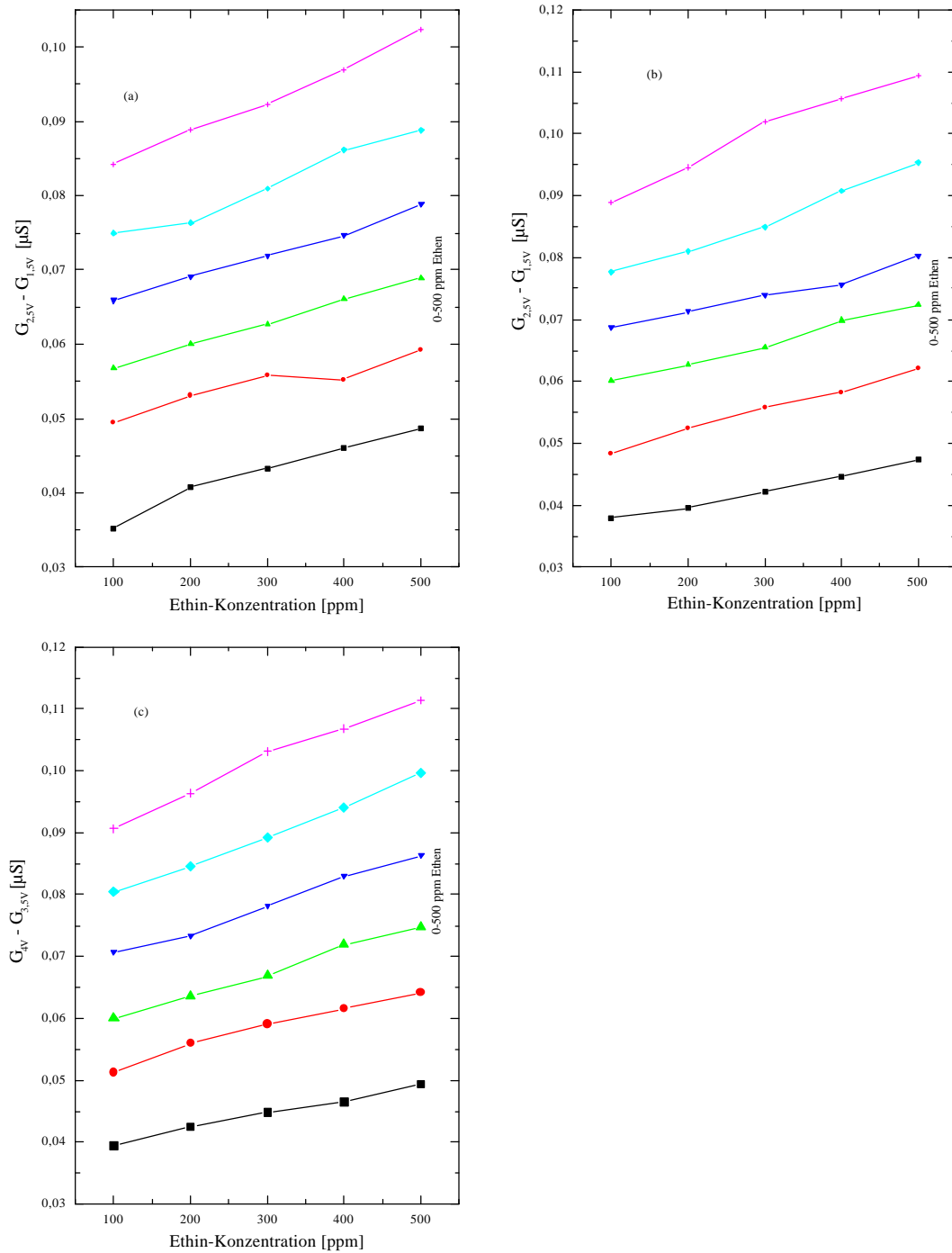


Abbildung 4.1.32:

Konzentrationsprofile des neuen Sensors GGS3000 für ein Ethen-Ethin-Gemisch bei einem Heizspannungswechsel von 1,5 V auf 2,5 V

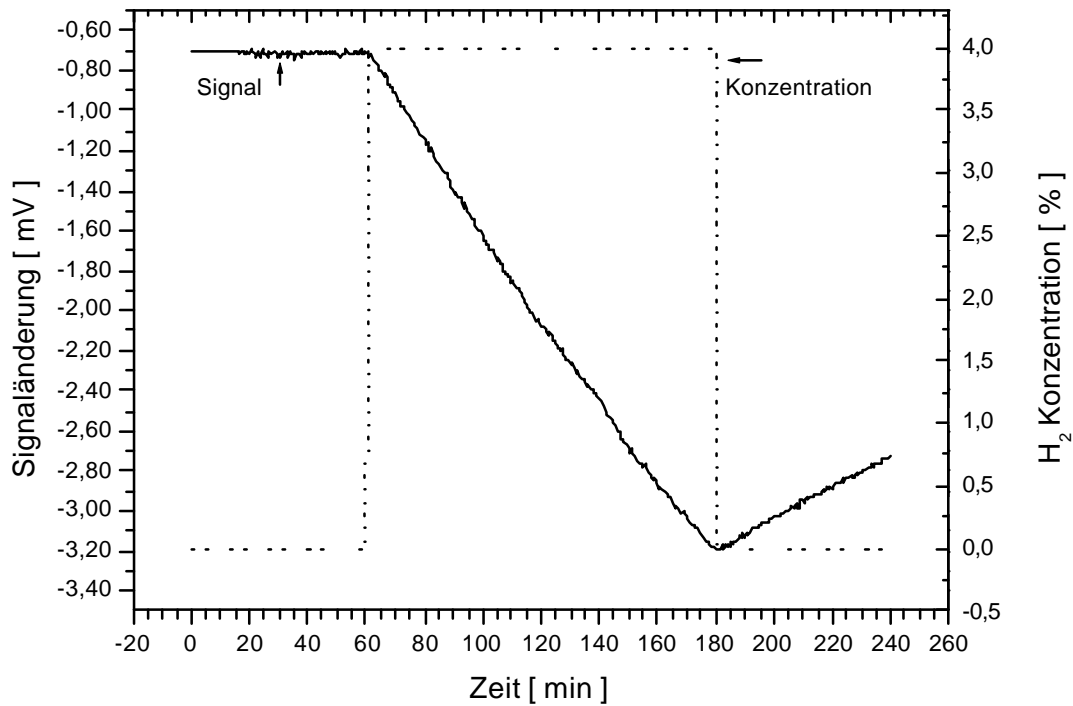


Abbildung 4.2.1:  
 Reaktion des W1 auf ein Angebot von 4% H<sub>2</sub>; gemessen in Öl, zugeführt über eine Kanüle

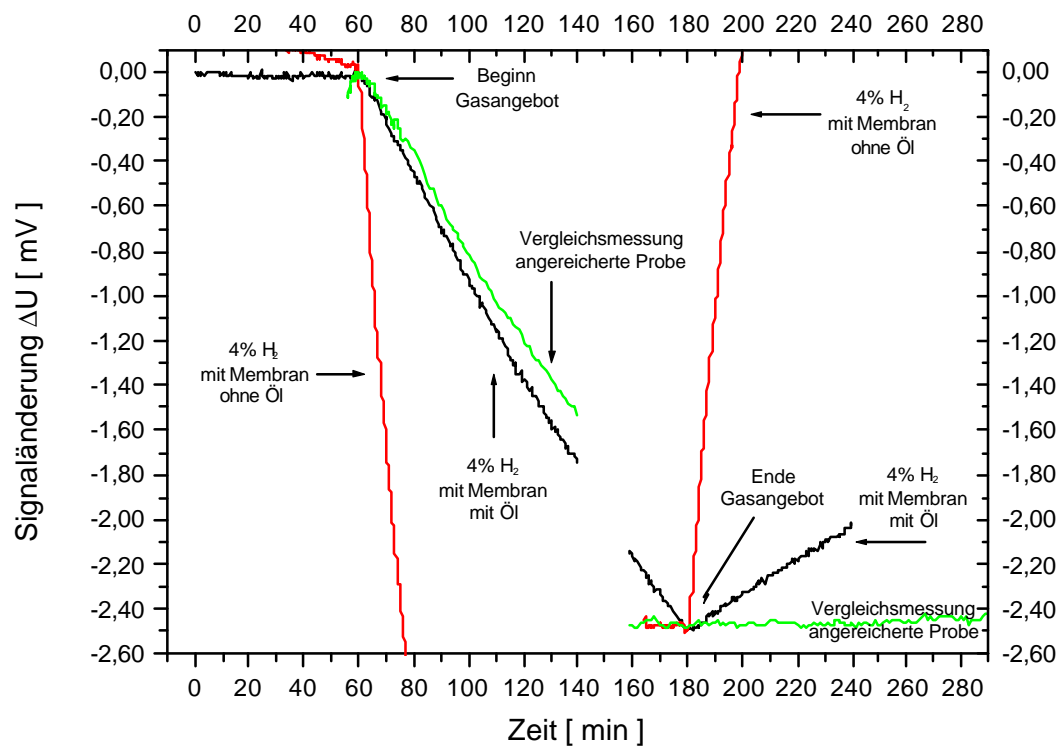


Abbildung 4.2.2:  
 Meßkurven für verschiedene Meßbedingungen:  
 Charakterisierungsmessung am Gasmischer mit Membran  
 Messung in Öl mit Gasangebot über eine Kanüle  
 Messung in Öl mit einer angereicherten Probe

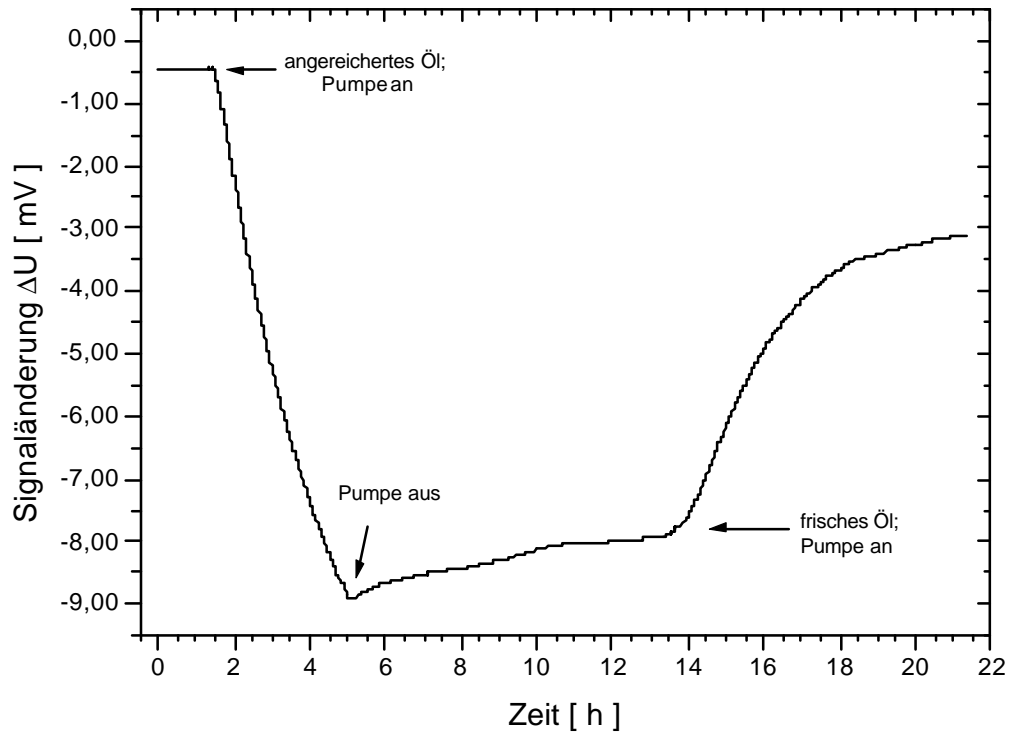


Abbildung 4.2.3:  
Messung mit angereichertem Öl im Dreihalskolben und mit Pumpe;  
Darstellung des Einflusses der Verarmung anhand des Betriebszustands der Pumpe

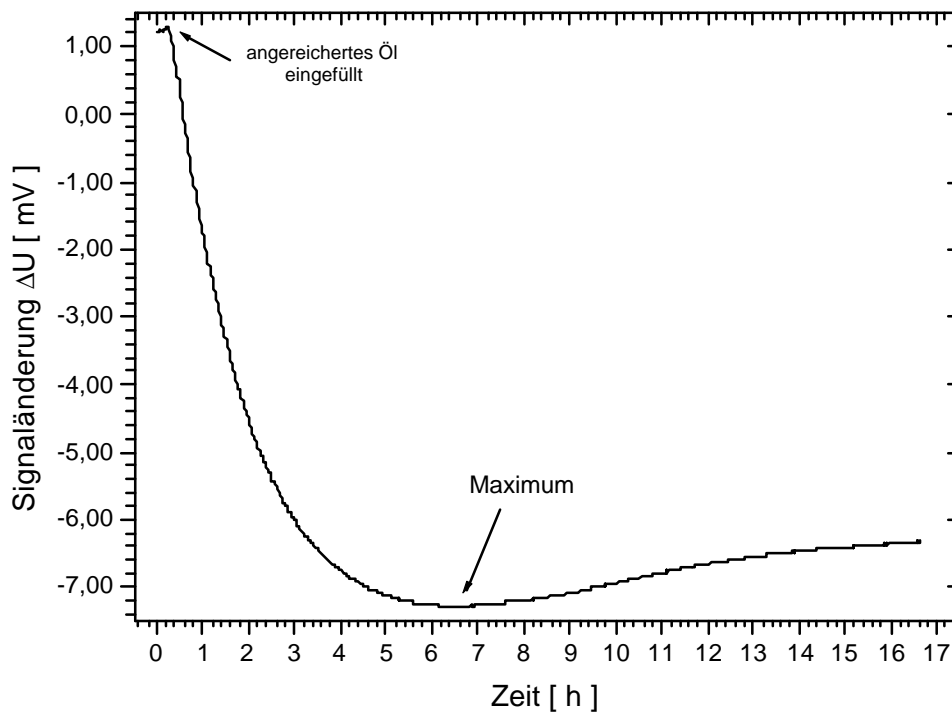


Abbildung 4.2.4:  
Messung mit angereichertem Öl im Dreihalskolben und mit Pumpe;  
Darstellung Signalverlaufs und des Gasverlusts durch Undichtigkeiten im System

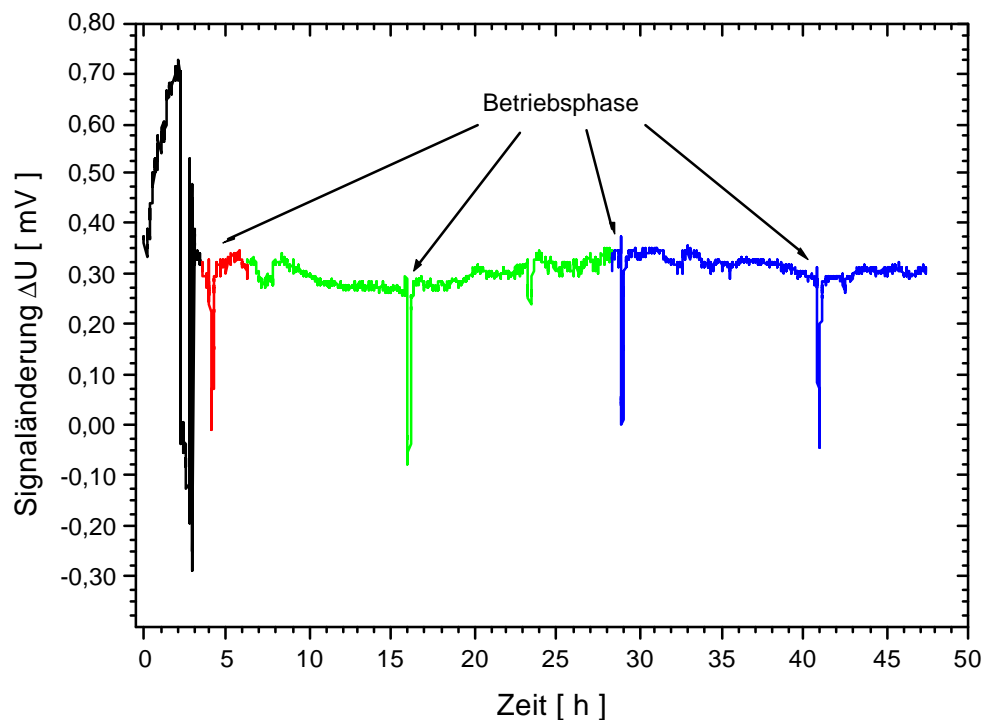


Abbildung 4.2.5:

WLD-Meßkurve mit Betriebsphasen des HL-Sensors bei einer Messung in (nicht angereichertem) Öl; die Schwankungen in der Anfangsphase gehen auf die Befüllung mit dem Öl zurück

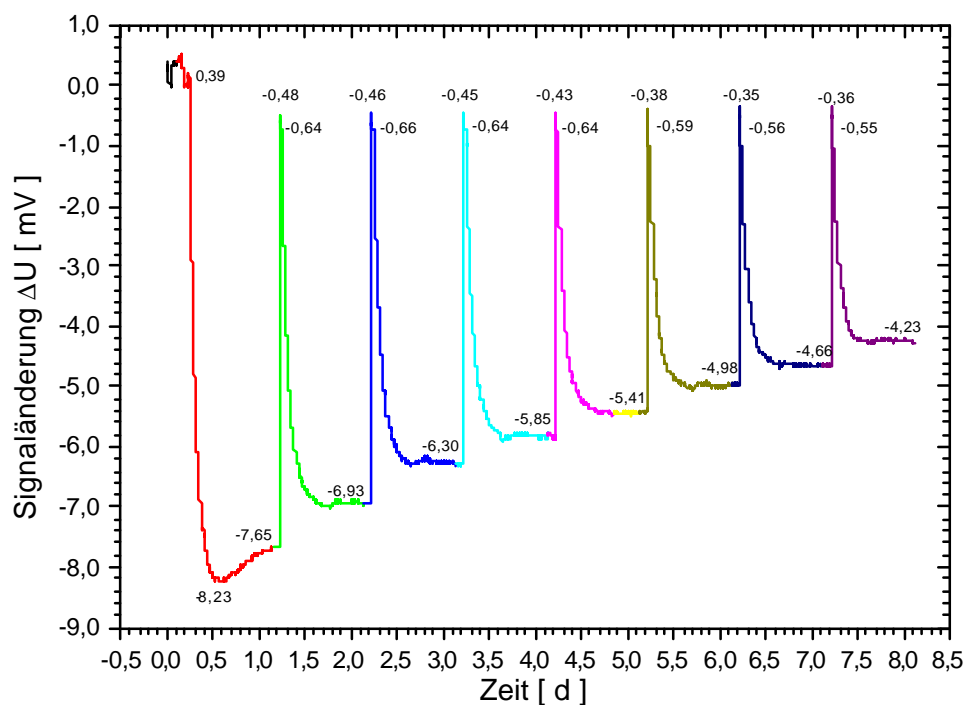


Abbildung 4.2.6:

WLD-Meßkurve mit Betriebsphasen des HL-Sensors bei einer Messung in angereichertem Öl; man erkennt den Verlust von Gas in dem Gesamtsystem durch die Betriebsphasen und die Konstanz des Nullpunktes, der durch die Betriebsphasen eingestellt wird

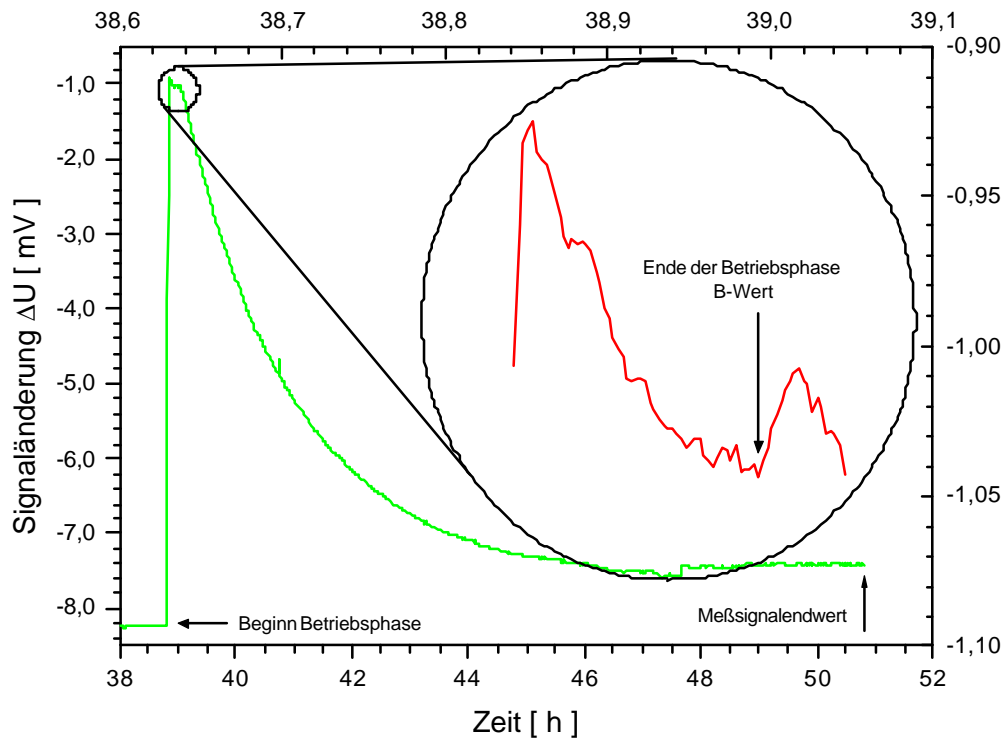


Abbildung 4.2.7:

Ausschnitt einer Betriebsphase zur Darstellung der für die Bestimmung der Signaländerung relevanten Meßpunkte

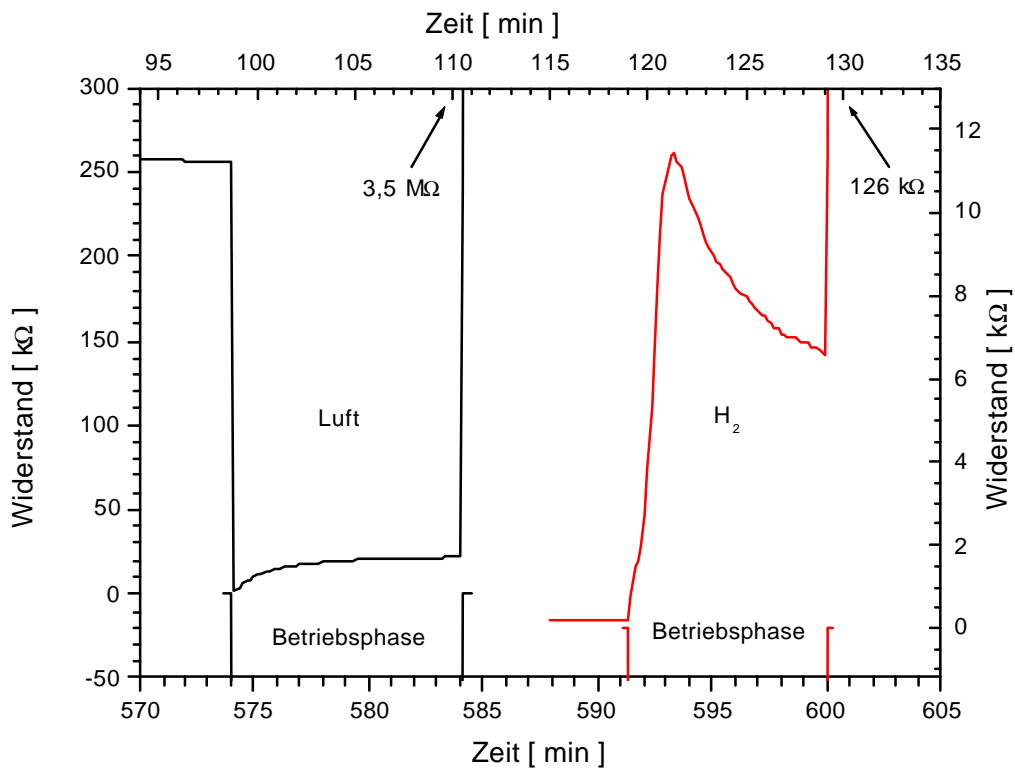


Abbildung 4.2.8:

HL-Meßkurven einer Betriebsphase bei Messung in Öl:  
links ist die Kurve bei nicht angereichertem Öl, also Luft zu sehen,  
rechts die Kurve bei Verwendung von angereichertem Öl, also mit H<sub>2</sub> im Sensoren

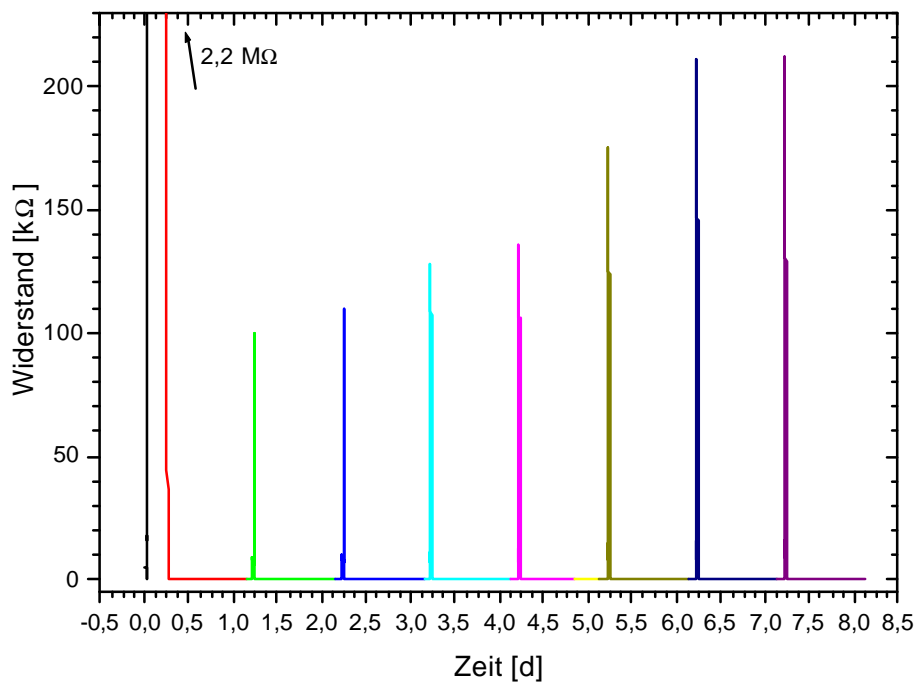


Abbildung 4.2.9:

HL-Meßkurve mit Betriebsphasen bei einer Messung in angereichertem Öl; man erkennt den undefinierten Startpunkt; die auffälligen Peaks entstehen nach Ende der Betriebsphase, ihre unterschiedlichen Höhen sind irrelevant; die Auswertung des Kurvenverlaufs während der Betriebsphase bedarf einer Tabelle

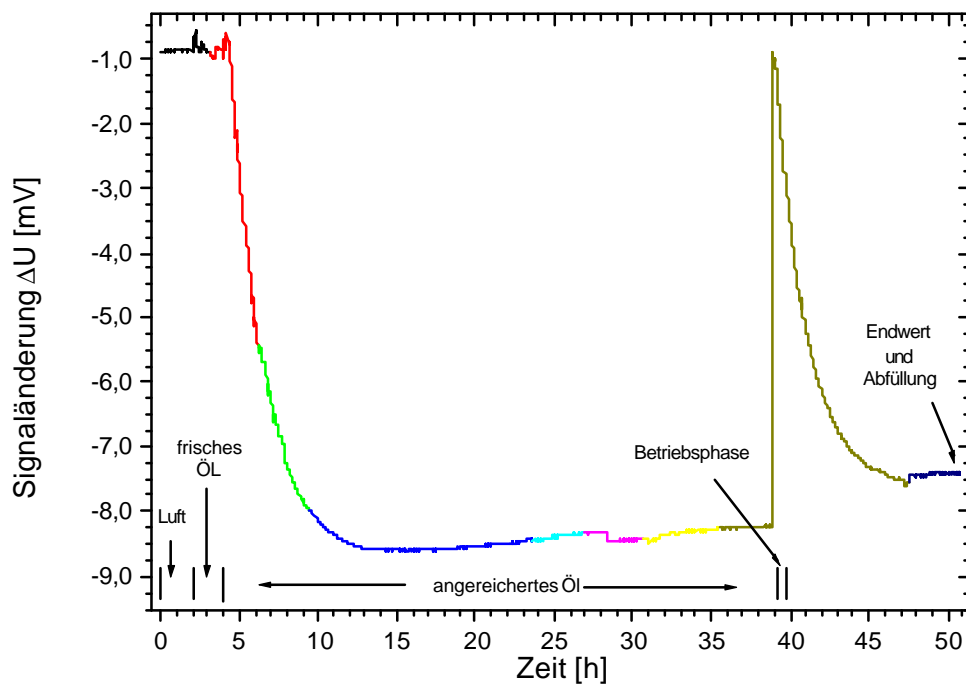


Abbildung 4.2.10:

Ablauf einer Messung zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in Isolieröl



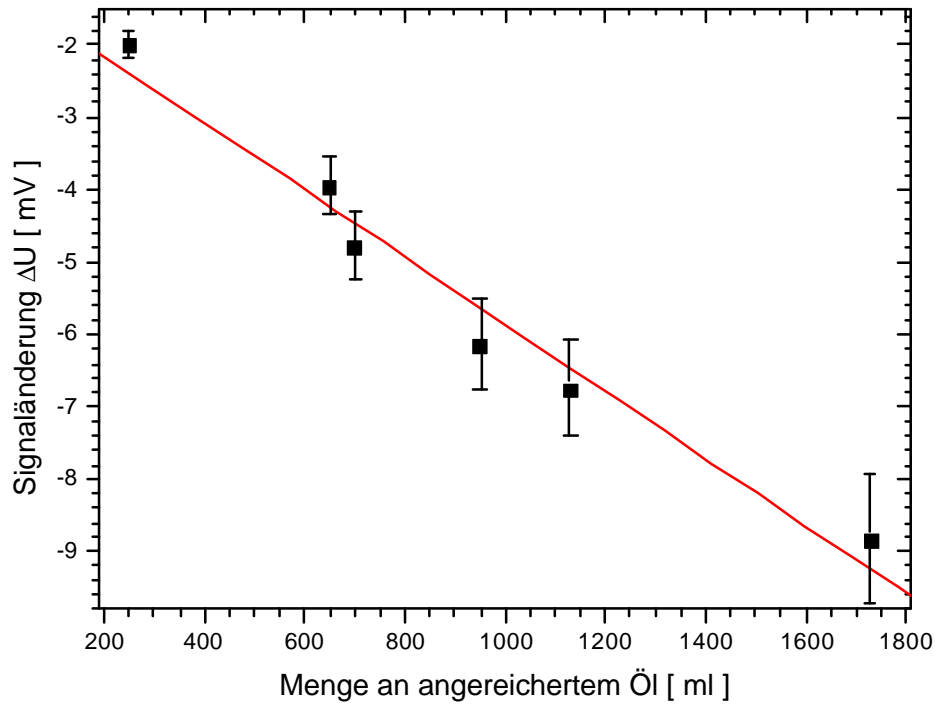


Abbildung 4.2.11:

Darstellung der Linearität der Verdünnungsreihe; die gewünschte Signaländerung lässt sich, mit einem 10 % Fehler, einstellen

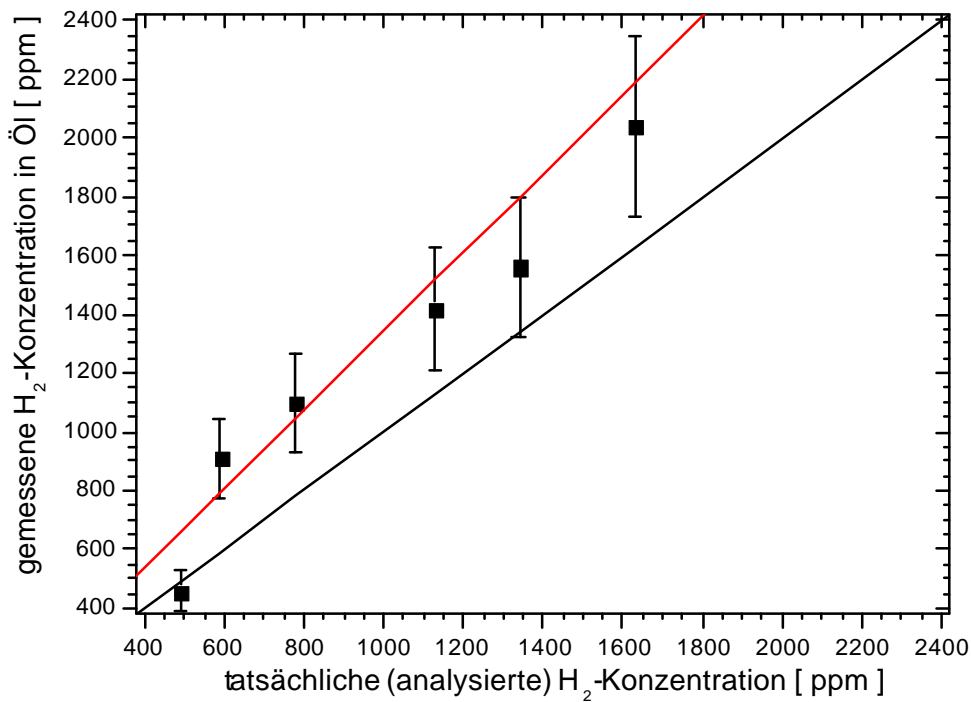


Abbildung 4.2.12:

Vergleich der vom entwickelten System gemessenen  $H_2$ -Konzentrationen mit den in der Analyse festgestellten; das System zeigt  $H_2$ -Konzentrationen, die 1,34 über den tatsächlichen liegen (15%-Fehler)

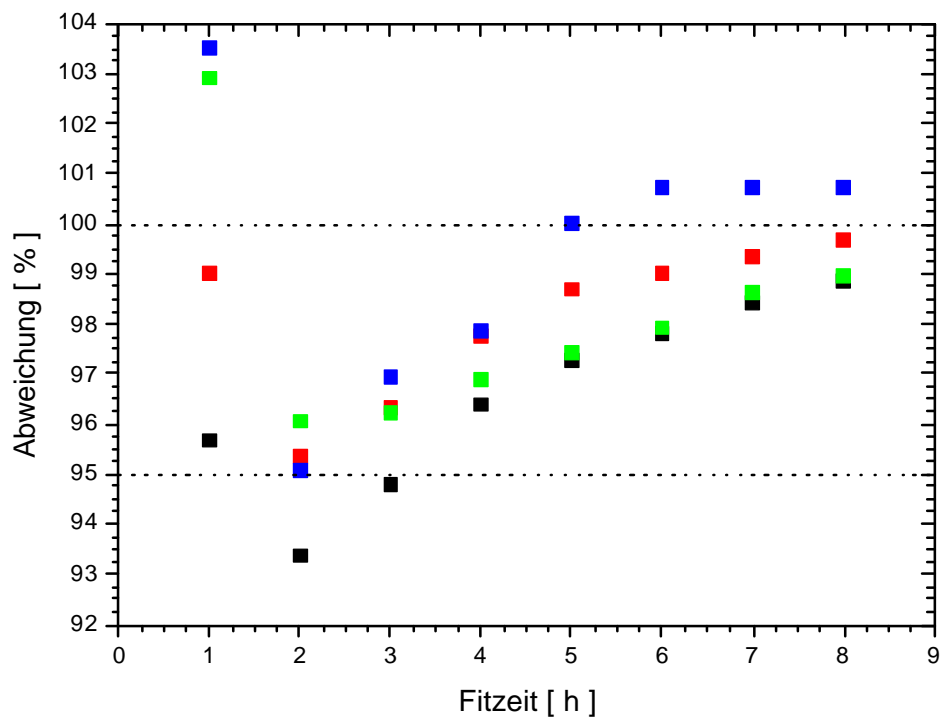


Abbildung 4.2.13:  
Abweichung des Schätzwertes von Endwert in Abhängigkeit von der Fitzeit

# Danksagung:

Herrn Prof. Dr. D. Kohl sei an dieser Stelle herzlich gedankt, denn er gab die Anregung zu dieser Arbeit und trug mit vielen Hinweisen und zahlreichen Diskussionen als Betreuer wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Herrn Prof. Dr. D. Schwabe danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Weiter gilt mein Dank den Herren Dipl.-Phys. A. Eberheim, Dipl.-Phys. M. Lämmer, stellvertretend für alle Mitarbeiter des Institutes für Angewandte Physik, für die angenehme Zusammenarbeit, die tatkräftige Unterstützung, die anregenden Diskussionen und die angenehme und konstruktive Atmosphäre.

Herrn M. Wagner und allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des IAP sage ich Dank für die gewissenhafte und schnelle Ausführung der in Auftrag gegebenen Arbeiten.

Frau A. Gabriel und allen Damen in der Verwaltung sein gedankt für die reibungslose Unterstützung in alle verwaltungstechnischen Fragen.