

Siloxanvergiftung von Metalloxid- Gassensoren im temperaturzyklischen Betrieb – Effekte, Erkennung, Optimierung

Dissertation zur Erlangung des Grades der Doktorin der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultäten der Universität des
Saarlandes

vorgelegt von

Caroline Schultealbert, M.Sc.

Saarbrücken, 2021

Tag des Kolloquiums: 11.11.2021

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. Jörn Walter

Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Schütze
Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Prof. Dr. rer. nat. Udo Weimar

Vorsitz: Prof. Dr. rer. nat. Kathrin Flaßkamp

Akad. Mitarbeiter: Dr. rer. nat. Stephan Kucera

“We should continue to use simple models where they capture enough of the core underlying structure and incentives that they usefully predict outcomes. When the world we are trying to explain and improve, however, is not well described by a simple model, we must continue to improve our frameworks and theories so as to be able to understand complexity and not simply reject it.”

Elinor Ostrom (Nobel Prize Lecture, 2009)

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden verschiedene kommerziell erhältliche Halbleitersensoren im temperaturzyklischen Betrieb (engl. *temperature cycled operation*, TCO) in Hinblick auf die Vergiftung durch das zyklische Siloxan Octamethylcyclotetrasiloxan untersucht. Betrachtet werden dabei sowohl Einzelgase als auch Mischungen von VOCs (engl. *volatile organic compounds*) zur Messung in Raumluft. Die Auswertung der Daten erfolgt modellbasiert anhand des Sauerwald-Baur-Modells unter Einsatz der DSR-Methode (engl. *differential surface reduction*). Eingegangen wird dabei sowohl auf eine optimierte und automatisierte Datenauswertung als auch auf die physikalischen und chemischen Prozesse auf der sensitiven Schicht sowie die entstehende Selektivität gegenüber Wasserstoff. Darüber hinaus werden physikalische und datenbasierte Methoden zur Stabilitätsverbesserung untersucht und untereinander kombiniert. Es wird ein Merkmal identifiziert, das aus dem Modell hergeleitet werden kann und den Sensorzustand in Hinblick auf die Siloxanvergiftung quantitativ beschreibt. Mit Hilfe dieses Merkmals wird eine modellgestützte Selbstkompensation des Sensorsignals demonstriert. Diese Kompensation kann sowohl auf Merkmalen für multivariate Datenauswertung erfolgreich übertragen werden als auch bei der Modellbildung aktiv berücksichtigt werden. Zwei der zentralen Erkenntnisse der Arbeit – die erzeugte Selektivität für Wasserstoff sowie die Quantifizierung des Vergiftungszustandes – werden anhand eines Feldtests unter realen Bedingungen demonstriert.

Abstract

This work studies poisoning by the cyclic siloxane octamethylcyclotetrasiloxane on various commercially available semiconductor gas sensors in TCO (temperature cycled operation). Characterization measurements covering both – individual gases and mixtures of VOCs (volatile organic compounds) for room air monitoring – are conducted. The data is evaluated using the Sauerwald-Baur model and the DSR method (differential surface reduction), which was optimized and automated for this work. The physical and chemical processes on the sensitive layer as well as the resulting selectivity towards hydrogen are discussed. In addition, physical and data-based methods for improving stability are examined and combined. A feature is identified that can be derived from the Sauerwald-Baur model and that quantitatively expresses the sensor condition regarding siloxane poisoning. With the help of this feature, a self-compensation of the sensor signal is demonstrated. This compensation is successfully transferred to features for multivariate data evaluation or can be considered intentionally during model training. Two of the central findings of the work – the generated selectivity for hydrogen as well as the quantification of the poisoning state – are demonstrated in a field test in real world conditions.

Inhaltsverzeichnis

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

Inhaltsverzeichnis

3.2.1	Messsysteme – elektrisch	35
3.2.2	Sensoren	35
3.2.3	Messsysteme – fluidisch.....	36
3.3	Datenauswertung	38
3.3.1	Methoden.....	38
3.3.2	Software DAV ³ E	39
3.4	Die Vergiftungsstudie.....	39
3.4.1	Sensoren und Betriebsmodi.....	40
3.4.2	Vergiftung	41
3.4.3	Gasmesstechnische Charakterisierungen	42
4	Optimierung der quantitativen Messung mittels DSR-Methode.....	47
4.1	Adaption der Merkmalsextraktion für hohe und niedrige Konzentrationen.....	47
4.1.1	Experimentelles	47
4.1.2	Zwei Methoden der Merkmalsextraktion	48
4.1.3	Ergebnisse	49
4.2	Adaption des Gas-Sensor-Interface zur Linearisierung des Sensorsignals	53
4.2.1	Experimentelles	53
4.2.2	Ergebnisse	54
4.3	Automatische Auswahl des Zeitfensters zur Merkmalsextraktion	58
4.3.1	Methoden.....	58
4.3.2	Ergebnisse	60
4.4	Quantifizierungseigenschaften unterschiedlicher Sensoren	62
4.4.1	Einzelgase.....	62
4.4.2	Innenraumluftqualität	67
4.4.3	Vergleich mit bei konstanter Temperatur betriebenen Sensoren	69
4.5	Diskussion und Zwischenfazit	72
4.5.1	Eigenschaften der DSR-Methode.....	72
4.5.2	Korrekte Berechnung der Reaktionsrate	74
4.5.3	Vergleich der Ergebnisse mit dem Sauerwald-Baur-Modell	77
4.5.4	Zwischenfazit	79
5	Auswirkungen der Vergiftung auf den TCO und insbesondere die DSR-Methode. 81	
5.1	Übersicht.....	81
5.1.1	Basislinie	81

Inhaltsverzeichnis

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

Inhaltsverzeichnis

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

Abkürzungsverzeichnis

ADC	analog digital converter, dt. Analog-Digital-Umsetzer
ASIC	application-specific integrated circuit, dt. anwendungsspezifische integrierte Schaltung
clf1.2	constant linear frame, dt. konstantes Zeitfenster des linearen Bereichs, in diesem Fall mit der Länge 1,2 s
CVD	chemical vapor deposition, dt. chemische Gasphasenabscheidung
D ₃	Hexamethylcyclotrisiloxan, zyklisches Siloxan mit der Kettenlänge 3
D ₄	Octamethylcyclotetrasiloxan, zyklisches Siloxan mit der Kettenlänge 4
D ₅	Decamethylcyclopentasiloxan, zyklisches Siloxan mit der Kettenlänge 5
DAV ^{3E}	Data Analysis and Verification / Visualization / Validation Environment, am LMT entwickeltes auf Matlab beruhendes Software-Tool zur Auswertung zyklischer Sensordaten
DMCPS	Decamethylcyclopentasiloxan
DSO	differential surface oxidation, dt. differenzielle Oberflächenoxidation
DSR	differential surface reduction, dt. differenzielle Oberflächenreduktion
dt-Auswertung	Berechnung des DSR-Signals auf Basis einer linearen Steigung
EEA	European Environmental Agency, dt. Europäische Umweltagentur
EFRE	Europäischer Fond für regionale Entwicklung
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer
GC	Gaschromatograph oder Gaschromatographie
GMA	Gasmischanlage
HMDSO	Hexamethyldisiloxan, auch L ₂
IAQ	indoor air quality, dt. Innenraumluftqualität
KORE	AiF/IGF Förderprojekt <i>„Entwicklung eines Konzepts zur robusten und kontinuierlichen Emissionsmessung bei Compoundierung und Recycling“</i>
L ₂	Hexamethyldisiloxan, lineares Siloxan mit der Kettenlänge 2
LDA	linear discriminant analysis, dt. lineare Diskriminanzanalyse
LMT	Lehrstuhl für Messtechnik an der Universität des Saarlandes
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
MFC	mass flow controller, dt. Massenflussregler
MFM	mass flow meter, dt. Massenflussmeter
MicroLeakDetect	ZTS (EFRE) Förderprojekt <i>„Erkennung kleinster Leckagen mit Halbleitersensoren“</i>
MS	Massenspektrometer oder Massenspektrometrie

Abkürzungsverzeichnis

OMCTS	Octamethylcyclotetrasiloxan
PBT	persistent, bioakkumulierend, toxisch
PCA	principal component analysis, dt. Hauptkomponentenanalyse
PEEK	Polyetheretherketon
PID	Photoionisationsdetektor
PLSR	partial least squares regression
ppb	parts per billion, dt. Teile pro Milliarde
ppm	parts per million, dt. Teile pro Million
rbf50	relaxation based frame, dt. von der Relaxation abhängiges Zeitfenster, in diesem Fall bis zu einer Relaxation von 50 %
RCP	reducing compound photometer
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals
RMSE	root mean square error
RMSE _{V/T}	RMSE der Validierung (Index V) oder auf Basis des Testdatensatzes (Index T)
S0-3	Nummerierung der sensitiven Schichten bei Mehrschichtsensoren
sf24	split frame, dt. aufgeteiltes Zeitfenster, in diesem Fall in 24 Teilstücke
τ -Auswertung	Berechnung des DSR-Signals auf Basis einer Zeitkonstante
TCO	temperature cycled operation, dt. temperaturzyklischer Betrieb
TO	transistor outline
TVOC	total volatile organic compounds, dt. Gesamtheit aller VOCs, häufig als Konzentrationsangabe verwendet
VOC	volatile organic compound, dt. flüchtige organische Verbindung, Plural: VOCs
VOC _{sum}	Summe der gemessenen VOC-Konzentrationen
VVOC	very volatile organic compound, dt. sehr flüchtige organische Verbindung
WHO	World Health Organization, dt. Weltgesundheitsorganisation
ZTS	Zentrales Technologieprogramm Saar

1 Einführung und Motivation

Die quantitative Messung von Spurengasen stellt im 21. Jahrhundert noch immer eine große Herausforderung dar. Die enorme Variabilität der auftretenden Ziel- und Störgrößen und deren Konzentrationen sind einzigartig in der Messtechnik. Selbst für analytische Labore sind bei Messungen unbekannter Proben Unsicherheiten im Bereich von 50 %¹ weiterhin keine Seltenheit (Neumann et al., 2014). Die Messung dieser Spurengase ist allerdings von hoher Wichtigkeit. Die Weltgesundheitsorganisation WHO (World Health Organization) und die europäische Umweltagentur EEA (European Environment Agency) geben Luftverschmutzung als den wichtigsten Grund für vorzeitige Todesfälle an (European Environment Agency, 2015; The global health observatory, 2012)². Zahlreiche Zivilisationskrankheiten von Tumoren bis hin zu koronaren Herzerkrankungen können mit Luftverschmutzung in Verbindung gebracht werden (World Health Organization, 2013). Die Schadstoffbelastung der Außenluft hat in der jüngeren Vergangenheit viel Aufmerksamkeit erhalten (Abgasskandal³, Klagen der Deutschen Umwelthilfe gegen mehrere Städte⁴ und im Zusammenhang mit schweren Verläufen der Krankheit Covid-19⁵). Nicht vergessen werden sollte in diesem Zusammenhang, dass Schadstoffe aus der Außenluft in Gebäude gelangen, wo sie ebenfalls eingeatmet werden und teilweise sogar in höheren Konzentrationen vorliegen (Leung, 2015). In Innenräumen treten zusätzlich andere Schadstoffe, insbesondere VOCs (engl. *volatile organic compounds*), in mitunter erheblich höherer Konzentration auf. Sie werden teils von Menschen selbst emittiert oder durch menschliche Aktivitäten (bspw. Kochen) freigesetzt, aber treten auch ohne menschlichen Einfluss kontinuierlich aus Baumaterialien, Möbeln und Alltagsgegenständen aus. Deshalb wäre insbesondere in Innenräumen, in denen wir die meiste Zeit unseres Lebens verbringen, eine kontinuierliche Überwachung der Innenraumluftqualität (IAQ, engl. *Indoor Air Quality*) und eine darauf basierende Steuerung der Lüftung notwendig. Analytische Verfahren sind hierfür nicht geeignet, da die kontrollierte Probenahme und Auswertung in einem spezialisierten Labor oft Tage dauert und unverhältnismäßig viele Ressourcen fordert.

Für die kontinuierliche Überwachung kommen in der Regel lediglich kostengünstigere Sensoren in Frage. Aufgrund ihrer Bandbreite und exzellenten Empfindlichkeit bis in den ppb-Bereich (Teile pro Milliarde, engl. *parts per billion*) sind Halbleitersensoren für diese Aufgabe prinzipiell gut geeignet. Diese Eigenschaften sind gleichzeitig der Grund für die größte Herausforderung im Umgang mit ihnen: die Sensoren werden – auch in der Fachliteratur – als instabil und unzuverlässig angesehen (Korotcenkov & Cho, 2011). Aufgrund der oben beschriebenen Anzahl und Variabilität der Störgrößen ist es oft nicht trivial, zwischen Instabilität und Reaktion des Sensors zu unterscheiden. Echte Sensorveränderungen, auch als Vergiftung bezeichnet, werden neben anderen Einflüssen insbesondere durch sogenannte Siloxane ausgelöst (Korotcenkov & Cho, 2011), chemischen Verbindungen, die auf Si-O-Si

¹ In Ringversuchen festgestellte Abweichungen bei der Messung von VOCs.

² In beiden Fällen sind neben Spurengasen auch Feinstaub in der Kategorie Luftverschmutzung enthalten.

³ Seit 2015 fortlaufend in den Medien (Wikimedia Foundation Inc., 2021).

⁴ Die deutsche Umwelthilfe selbst gibt an, dass sich in den 40 verklagten Städten die Luftqualität doppelt so stark verringert hat wie in anderen Städten (Deutsche Umwelthilfe e.V., 2020)

⁵ Vermutet wird ein Zusammenhang zwischen Vorschädigung der Lunge durch Feinstaub und Stickoxide und der Schwere des Verlaufs einer Covid-19 Erkrankung (Umweltbundesamt, 2020).

Kapitel 1

Bindungen beruhen, meist terminiert durch zahlreiche Methylgruppen (Rücker & Kümmerer, 2015). Das Ansprechverhalten der Sensoren wird unter der Exposition dieser Stoffe stark und dauerhaft verändert. Je nach Dosis verursacht lediglich Wasserstoff weiterhin ein signifikantes Sensorsignal (Williams & Pratt, 1998).

Bekannt sind Gassensoren auf Metalloxidbasis bereits seit Jahrzehnten (Taguchi, 1962). Insbesondere Zinndioxid (SnO_2) hat sich als gut geeignetes Material etabliert und bildet die Basis für die meisten auf dem Markt befindlichen VOC-Breitbandsensoren. Große Stückzahlen sind in der Automobilindustrie zu finden, wo die Sensoren zur automatischen Steuerung der Frischluftzufuhr der Fahrgastkabine eingesetzt werden (Wiegleb, 2016; Wiegleb & Heitbaum, 1994). Weitere Anwendungen finden die Sensoren meist in kleineren Nischen, wie der Branderkennung in Umgebungen, bei der aufgrund des Staubs der Einsatz optischer Rauchmelder unmöglich ist⁶. Aufgrund des wachsenden Bewusstseins der Bevölkerung in Bezug auf Luftreinheit sind große Sensorhersteller in den Markt der Halbleitersensoren eingestiegen. Diese neue Generation von Sensoren besitzt, wie es für moderne Sensoren üblich ist, eine digitale Schnittstelle und bringt sämtliche Elektronik mit, die für den Betrieb und das Auslesen der Sensoren notwendig ist. Namhaft zu erwähnen sind an dieser Stelle der BME680 (Bosch Sensortec GmbH, Deutschland), der SGP30 und SGP40 (Sensirion AG, Schweiz) und der ZMOD4410 (Renesas Electronics K.K., Japan). Der Einsatz dieser Sensoren im Smartphone wurde lange erwartet und stellt aufgrund der Stückzahl einen sehr lukrativen Markt dar. Obwohl darüber bereits seit Jahren gemutmaßt wird (Android Mag, 2015), gab es keinen nennenswerten Fortschritt in diese Richtung. Lediglich ein Smartphonehersteller (Caterpillar Inc., USA) setzt derzeit einen Luftqualitätssensor im Modell Cat® S61 ein. Derzeit zeichnet sich ein Einsatz der Sensoren vor allem in IAQ-Monitoren ab, die vermehrt auf den Markt kommen⁷. Die Vorbehalte gegenüber der fehlenden Stabilität und mangelnden Verlässlichkeit der Sensoren sind weiterhin groß, weswegen insbesondere Sensirion bei der Vermarktung des SGP30 besonderen Wert auf ein Alleinstellungsmerkmal legt: der Sensor wird als resistent gegen Siloxanvergiftung beworben.

Bemerkenswert ist, dass diese Resistenz nicht anhand des üblichen Tests⁸ von 10 ppm (Teile pro Million, engl. *parts per million*) Hexamethyldisiloxan über 40 min (Palmisano et al., 2015; Schüler et al., 2015) beschrieben wird, sondern für das zyklische Decamethylcyclopentasiloxan bei einer Konzentration von 250 ppm über 200 h angegeben wird. Eine Recherche zu in der jüngeren Vergangenheit gemessenen Siloxankonzentrationen in Luft und ihren Vorkommen in zahlreichen Produkten des täglichen Bedarfs bestätigt diese Vorgehensweise: Lineare Siloxane wie Hexamethyldisiloxan werden in der Realität selten gefunden, stattdessen dominieren die zyklischen Siloxane Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan und

⁶ Ein Anbieter für solche auf Halbleitersensoren beruhenden Systeme ist beispielsweise seit vielen Jahren die GTE Industrieelektronik GmbH.

⁷ Auf dem Warenportal amazon.de wurden am 29.12.2020 für den Suchbegriff „Luftqualitätsmonitor“ bereits 146 Ergebnisse erhalten, die Mehrzahl beinhaltet dabei auch eine VOC-Messung auf Basis eines Halbleitersensors.

⁸ beispielsweise DIN EN 50194-1: Elektrische Geräte für die Detektion von brennbaren Gasen in Wohnhäusern - Teil 1: Prüfverfahren und Anforderungen an das Betriebsverhalten.

Kapitel 1

Dodecamethylcyclohexasiloxan. Es werden Konzentrationen beobachtet, die die Dosis⁹ des beschriebenen Tests bereits nach kurzer Zeit signifikant überschreiten.

In der Literatur vorhandene Untersuchungen zu Siloxanen und deren Effekt auf Halbleitersensoren beschränken sich in der Regel auf Sensoren, die bei konstanter Temperatur betrieben werden. Sie konzentrieren sich außerdem bevorzugt auf den Effekt der entstehenden Wasserstoffselektivität anstelle der Vergiftung in Bezug auf andere Gase und nutzen das in der Realität selten vorkommende Hexamethyldisiloxan (Hyodo et al., 2000; Meng et al., 2019; Williams & Pratt, 1998).

Am Lehrstuhl für Messtechnik, der sich bereits seit 20 Jahren mit der Erforschung von Halbleitersensoren beschäftigt, werden die Sensoren im temperaturzyklischen Betrieb (TCO, engl. *temperature cycled operation*) untersucht und modellhaft beschrieben (Sauerwald-Baur-Modell). Hierbei wurden sehr gute Ergebnisse in Hinblick auf die Selektivität (Leidinger et al., 2014), Sensitivität (Baur et al., 2018b) und Stabilität (Schultheibert et al., 2017) der Sensoren erzielt. Auch nach Vergiftung mit Hexamethyldisiloxan wurden lediglich geringe, leicht zu kompensierende Abweichungen des Sensorsignals gefunden (Schüler et al., 2015). Ein Feldtest, bei dem die Sensoren bereits nach einem Tag an Raumluft starke irreversible Veränderungen aufwiesen, gab den Anstoß für weitere Untersuchungen. Die im Feld beobachteten Effekte konnten im Labor im Rahmen der Bachelorarbeit von İklim Uzun reproduziert werden, hierbei wurde allerdings Hexamethyldisiloxan in realitätsfernen hohen Konzentrationen eingesetzt (Schultheibert et al., 2020b; Uzun, 2018). Diese Bachelorarbeit kann als Voruntersuchung zu der hier vorliegenden Dissertation verstanden werden.

Eine systematische Betrachtung der Effekte im temperaturzyklischen Betrieb unter Verwendung realistischer Dosen zyklischer Siloxane fehlt derzeit. Kenntnisse hierüber sind für den sicheren und stabilen Einsatz der Sensoren (insbesondere in diesem Betriebsmodus) in verschiedenen Anwendungen unabdingbar. Diese Lücke wird durch die vorliegende Arbeit geschlossen. Zu diesem Zweck werden zunächst die quantitativen Eigenschaften im TCO unter Zuhilfenahme der differentiellen Oberflächenreduktion (DSR, engl. *differential surface reduction*) in Kap. 4 untersucht und optimiert – vor allem in Bezug auf eine objektive Merkmalsextraktion, die nicht von der händischen und damit subjektiven Wahl eines Zeitbereichs beeinflusst werden kann, sowie zum Schutz vor zu hohen Konzentrationen. Die hier betrachteten Methoden kommen in der im Folgenden beschriebenen Vergiftungsstudie zum Einsatz. In Kap. 5 werden insgesamt sechs verschiedene kommerzielle Sensortypen über eine Vergiftung mit Octamethylcyclotetrasiloxan bei für Innenräume relevanten Dosen betrachtet. Dabei wird eine Möglichkeit zur Quantifizierung des Vergiftungszustandes der Sensoren gefunden und beschrieben, die zur Sensorselbstüberwachung notwendig ist. Des Weiteren wird untersucht, wie sich die Quantifizierung nach der DSR-Methode und die im TCO erhaltenen Signalmuster zur Klassifizierung von Gasen durch die Vergiftung verändern und ob eine Rekalibrierung der Sensoren möglich ist. Die beobachteten Effekte werden unter Einschätzung von Reaktionsmechanismen und -kinetik bewertet. Kap. 6 widmet sich darauf

⁹ Dosis wird in diesem Zusammenhang als Konzentration Mal Zeit definiert – im Gegensatz zur Angabe von Stoffmenge oder Masse, wie es beispielsweise in der Pharmazie üblich ist.

Kapitel 1

aufbauend drei verschiedenen Methoden zur Kompensation und Verhinderung der Vergiftung: Selbstkompensation durch ein physikalisch motiviertes Merkmal, Verringerung der Vergiftung durch einen diffusionsbegrenzten Betrieb und Einsatz von maschinellem Lernen unter Zuhilfenahme erster Vergiftungsschritte. Die Ergebnisse werden untereinander verglichen, kombiniert und in Relation zu den kommerziell erhältlichen Sensoren im Betrieb nach Datenblatt gesetzt. Abschließend werden in Kap. 7 die gewonnenen Erkenntnisse zur Wasserstoffselektivität sowie zur Erkennung von Vergiftung an Feldtestdaten demonstriert.

2 Grundlagen und Stand der Technik

Ziel dieses Kapitels ist einerseits, die notwendigen Grundlagen und Erkenntnisse aus verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaften, hauptsächlich der physikalischen Chemie, zusammenzutragen, um sie auf die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse übertragen zu können. Andererseits wird auf das aktuelle Verständnis verschiedener Prozesse im Rahmen der Forschung an Halbleitergassensoren eingegangen, um eine Interpretation der vorliegenden Ergebnisse zu ermöglichen. Abgerundet wird das Kapitel mit einem Überblick über die Anwendungsgebiete von Halbleitergassensoren und die anzutreffenden Konzentrationen von Siloxanen, um eine spätere Bewertung der Ergebnisse in Bezug auf Lebensdauer der Sensoren zu ermöglichen.

2.1 Physikalische Chemie

Die Physikalische Chemie bezeichnet ein Teilgebiet der Chemie, ist allerdings nicht klar von der Physik zu trennen (Christmann, 1991). Beschrieben werden hier die für Gassensoren relevanten Gebiete der Reaktionschemie und Kinetik, Prozesse auf Oberflächen – allgemein sowie auf Halbleitern – sowie die Wirkweise und Vergiftung von Katalysatoren.

2.1.1 Reaktionskinetik und -mechanismen

Eine chemische Reaktion bezeichnet die Umwandlung einer oder mehrerer Ausgangsstoffe (Edukte) in ein oder mehrere Produkte. Beschrieben wird dieser Vorgang durch eine Reaktionsgleichung der Form



wobei A, B, C, D chemische Verbindungen oder Atome darstellen und $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ die stöchiometrischen Vorfaktoren, die angeben, welche Anzahl der zugehörigen Verbindung notwendig für eine vollständige Reaktion ist. Die Ratenkonstante k' gibt an, mit welcher Geschwindigkeit die Reaktion stattfindet¹⁰ und ist in der Regel nicht in der Reaktionsgleichung angegeben, da sie von zahlreichen Rahmenbedingungen abhängig ist. Da sie im Rahmen dieser Arbeit regelmäßig Verwendung finden wird, wird bei Angabe einer Reaktionsgleichung die Benennung der zugehörigen Ratenkonstante, zum Beispiel k'_{gas} , stets mit angegeben. Eine solche chemische Reaktion ist mit einem Energieumsatz verbunden, der als Reaktionswärme oder Wärmetönung bezeichnet wird. Wird Energie durch die Reaktion frei, wird sie als exotherme Reaktion bezeichnet, wird Energie aufgenommen als endotherm. Diese Energiedifferenz ist unabhängig vom Weg der Reaktion, der durch den Reaktionsmechanismus beschrieben wird (Satz von Hess). (Bergler, 2013)

Der Reaktionsmechanismus bezeichnet eine Kette von Elementarreaktionen, inklusive aller notwendigen Zwischenprodukte und Übergangszustände, auf der die Reaktion beruht (Bergler, 2013). Auch exotherme Reaktionen laufen häufig nicht spontan ab, sondern besitzen eine

¹⁰ Die Angabe erfolgt dabei in Form einer Proportionalität zur Konzentration der Ausgangsstoffe, es handelt sich dabei also im übertragenen Sinn um eine Wahrscheinlichkeitsangabe, dass die Edukte die Reaktion innerhalb eines Zeitintervalls eingehen.

Kapitel 2

Aktivierungsenergie E_A , die benötigt wird, um die Edukte in einen reaktionsfähigen Zustand zu versetzen. Aufgrund dieser Aktivierungsenergie lässt sich die Temperaturabhängigkeit von k' über die Arrhenius-Gleichung beschreiben (Atkins, 2001):

$$k' = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

R bezeichnet die universelle Gaskonstante, T die Temperatur. Der präexponentielle Faktor A , auch Frequenzfaktor genannt, ist dabei ebenfalls temperaturabhängig, weswegen eine moderne Form der Arrhenius-Gleichung durch die Substitution $A = a \cdot T^m$ erhalten wird. Typische Werte für m sind 0,5, -0,5 oder 1 (Engel & Reid, 2006). Bei komplexeren Reaktionsmechanismen kann die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur auch abnehmen. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn auf dem Reaktionsweg ein Zwischenprodukt gebildet wird (sogenannter aktivierter Komplex), dessen Verweildauer bei höherer Temperatur sinkt, sodass es mit steigender Temperatur zu weniger weiterführenden Reaktionen kommt (Atkins & de Paula, 2008).

Die Reaktionsgeschwindigkeit v wird durch sogenannte Geschwindigkeitsgesetze beschrieben, die die Reaktionsrate k mit den Konzentrationen der Edukte $[A]$, $[B]$ und in manchen Fällen der Produkte $[C]$, $[D]$ in Verbindung setzen:

$$v = k' \cdot [A]^{\alpha'} [B]^{\beta'} \quad (3)$$

Die Exponenten α' , β' bestimmen den Grad der Reaktion und sind nicht zwangsläufig gleich den stöchiometrischen Faktoren der Reaktionsgleichung. Ist die Geschwindigkeit nicht abhängig von der Konzentration eines Stoffes A, ist die Reaktion 0. Ordnung bezüglich A ($\alpha' = 0$), wie zum Beispiel bei elektrolytischen Reaktionen oder wenn der Reaktionspartner im Überschuss vorhanden ist. Ist sie direkt proportional ($\alpha' = 1$), ist die Reaktion 1. Ordnung in A, ist $\alpha' = 2$, ist die Reaktion 2. Ordnung bezüglich A. Die Gesamtordnung der Reaktion wird gegeben durch die Summe aller Exponenten, in diesem Beispiel also $\alpha' + \beta'$. Nicht-ganzzahlige Ordnungen sind ebenfalls möglich. So sind heterogene Reaktionen – das sind Reaktionen die in mehr als einer Phase stattfinden, beispielsweise bei Adsorption an einer Oberfläche – häufig des Grades $\frac{1}{2}$. (Atkins & de Paula, 2008)

Diese Geschwindigkeitsgesetze können nicht hergeleitet werden, sondern müssen experimentell bestimmt werden (Bergler, 2013). Hierfür wird ein Stoff isoliert betrachtet, während die anderen beteiligten Stoffe bei konstanter Konzentration im Überfluss bereitgestellt werden. So kann die Reaktionsordnung bezüglich dieses einen Stoffes untersucht werden. Eine weitere Vereinfachung stellt die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten dar, bei der die Geschwindigkeit lediglich zu Beginn der Reaktion gemessen wird. Dabei wird vernachlässigt, dass Produkte ebenfalls einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben können. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Ordnung einer Reaktion ist die Betrachtung der Zeitkonstante über die Integration der Geschwindigkeitsgesetze, sprich der Konzentration der Produkte. Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist der Verlauf exponentiell und die Halbwertszeit $T_{1/2}$ unabhängig von der Ausgangskonzentration; bei einer Reaktion 2. Ordnung ist $T_{1/2}$ invers

proportional zur Anfangskonzentration (Engel & Reid, 2006). Eine Tabelle mit verschiedenen Geschwindigkeitsgesetzen und deren Integrationen kann in Atkins (2001) nachgeschlagen werden. Im Umkehrschluss können Geschwindigkeitsgesetze genutzt werden, um den vermuteten Reaktionsmechanismus auf Validität zu untersuchen, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Reaktionsmechanismus mit der gefundenen Ordnung übereinstimmen muss. Ein unimolekularer Schritt (lediglich ein Molekül ist als Reaktant beteiligt) entspricht einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, ein bimolekularer Schritt 2. Ordnung. Ein scheinbar unimolekularer Zerfallsschritt, der auf dem Zusammenstoß zweier gleicher Moleküle unter Bildung eines aktivierten Zustandes beruht (Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus), kann 1. und 2. Ordnung sein (Atkins, 2001).

Die meisten chemischen Reaktionen sind umkehrbare Reaktionen, das heißt der einfache Pfeil in Formel (1) wird durch einen Doppelpfeil ersetzt, es gibt zwei Ratenkonstanten k'_{hin} und $k'_{rück}$. Das entstehende dynamische Gleichgewicht, bei dem beide Reaktionen dauerhaft und bei gleicher Rate $k'_{hin} = -k'_{rück}$ stattfinden, wird als chemisches Gleichgewicht bezeichnet und ist unter anderem abhängig von der Temperatur (Bergler, 2013). Die beiden Ratenkonstanten k'_{hin} und $k'_{rück}$ können zum Beispiel durch die Relaxationsmethode erhalten werden (Atkins, 2001): Das chemische Gleichgewicht wird dabei sprunghaft, zum Beispiel durch einen Temperatursprung, ausgelenkt und die Zeitkonstante τ zur Einstellung des neuen Gleichgewichts gemessen. Aus dem zugehörigen integrierten Geschwindigkeitsgesetz ergibt sich dann beispielsweise für Hin- und Rückreaktion 1. Ordnung

$$\frac{1}{\tau} = k_{hin} + k_{rück} \quad (4)$$

Unter Zuhilfenahme der Gleichgewichtskonstante K aus dem Massenwirkungsgesetz können die einzelnen Ratenkonstanten separiert werden (Atkins, 2001):

$$K = \frac{k_{hin}}{k_{rück}} = \frac{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta} \quad (5)$$

wobei a_B die chemische Aktivität des Stoffes B beschreibt. Der stöchiometrische Faktor steht im Exponenten.

2.1.2 Oberflächen

Als Oberflächen werden in dieser Arbeit in der Regel Schnittstellen zwischen einem Festkörper und der gasförmigen Umgebung bezeichnet. Reaktionen und Prozesse, die auf diesen Oberflächen stattfinden, sind teils bis heute nicht ausreichend genau beschrieben und verstanden, was – nicht ausschließlich – mit dem *Pressure Gap* (dt. Druckunterschied) erklärt werden kann (Christmann, 1991). Dieser beschreibt den großen Unterschied zwischen den, meist physikalischen, Methoden zur Oberflächencharakterisierung, die häufig unter Vakuum und bei sehr niedrigen und kontrollierten Partialdrücken der beteiligten Stoffe durchgeführt werden, und der Forschung der chemischen Katalyse, die meist im Labor bei Atmosphärendruck und unter Vorhandensein zahlreicher Verunreinigungen stattfindet.

Der fundamentale und meist geschwindigkeitsbestimmende Schritt vor jedweder Reaktion auf einer Oberfläche ist die Adsorption eines oder mehrerer Moleküle auf ebendieser (Christmann, 1991). Moleküle, die sich der Oberfläche nähern, können auf verschiedene Weise mit ihr wechselwirken. Noch relativ weit entfernt von der Oberfläche treten bereits Van-der-Waals-Kräfte auf und das Molekül wird physisorbiert (mittels physikalischer Wechselwirkung an der Oberfläche adsorbiert). Die Physisorption hat Bindungsenergien im Bereich von 20 kJ/mol (Atkins & de Paula, 2008) und ist in der Regel nicht ausreichend, um weitere Prozesse wie Dissoziation oder Reaktion anzustoßen. Eine festere Bindung an die Oberfläche wird durch die Chemisorption erreicht. Hierbei geht das Molekül eine Bindung mit der Oberfläche ein, welche meist kovalenter Natur ist (Atkins & de Paula, 2008). Im Zuge dieser Bindung kann das Molekül aufgrund der starken Verzerrungen während der Entstehung der Bindung dissoziieren, wobei beide Fragmente oder lediglich eines als chemisorbierte Spezies (Radikal) auf der Oberfläche bleiben (Adamson, 1967; Wolkenstein, 1991). Der Übergang vom physisorbierten in den chemisorbierten Zustand ist meist mit einer Aktivierungsenergie von bis zu 20-40 kJ/mol verbunden, die überwunden werden muss. Die Bindungsenergie der Chemisorption beträgt dann im Gegenzug etwa 200 kJ/mol, wobei die Werte hier stark von Molekül und Substrat abhängen (Atkins & de Paula, 2008). Die aktuelle Bedeckung θ gibt die Anzahl der adsorbierten Monolagen auf der Oberfläche an und ist für Chemisorption stets kleiner 1 (Adamson, 1967). Die Desorption eines Moleküls besitzt wie die Adsorption eine Aktivierungsenergie E_{Des} und kann als Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden, deren Temperaturabhängigkeit dem Arrhenius-Gesetz folgt. E_{Des} ist dabei in etwa so groß wie die Bindungsenergie. Bei Raumtemperatur liegt die Halbwertszeit eines physisorbierten Moleküls bei circa 10^{-8} s, die eines chemisorbierten Moleküls bei etwa einer Stunde (Atkins & de Paula, 2008). Die Halbwertszeiten sinken mit steigender Temperatur.

Die klare Trennung von Physisorption und Chemisorption ist mitunter schwierig, da allein das Vorhandensein einer Aktivierungsenergie sowie hohe beziehungsweise niedrige Adsorptionsgeschwindigkeiten¹¹ keine Ausschlusskriterien darstellen (Adamson, 1967; Atkins, 2001). Oura et al. (2003) definieren die Abgrenzung bei einer Bindungsenergie von 0,5 eV pro Molekül, was in etwa 96 kJ/mol entspricht.

Unter den Annahmen, dass

1. die Adsorption auf eine Monolage begrenzt ist.
2. die Adsorptionsplätze auf der Oberfläche energetisch identisch sind (die Oberfläche ist homogen)
3. und es keine Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten gibt

kann die bekannte Langmuir-Isotherme aus den Geschwindigkeitsgesetzen für Ad- und Desorption hergeleitet werden. Sie beschreibt den Bedeckungsgrad θ bei konstanter

¹¹ In der Regel wird Physisorption als schneller Prozess beschrieben, wohingegen Chemisorption häufig einen langsamen Prozess darstellt. Je nach Kombination von Aktivierungsenergie, Adsorptionswahrscheinlichkeit und kinetischer Energie können auf beiden Seiten Ausnahmen auftreten.

Kapitel 2

Temperatur in Abhängigkeit des Partialdrucks p der adsorbierenden Substanz und der Gleichgewichtskonstante für Adsorption und Desorption $K = k'_{Ad}/k'_{Des}$ (Atkins, 2001):

$$\Theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (6)$$

Wie oben beschrieben, dissoziieren Moleküle häufig im Zuge der Chemisorption. Dadurch verändert sich die Langmuir-Isotherme geringfügig, da jeweils zwei benachbarte Adsorptionsplätze vorhanden sein müssen (Atkins & de Paula, 2008):

$$\Theta = \frac{(K \cdot p)^{\frac{1}{2}}}{1 + (K \cdot p)^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

Die Langmuir-Isotherme hat sich insbesondere für Chemisorption in der Praxis als gute Näherung erwiesen (Adamson, 1967). Adsorbieren zwei unterschiedliche Stoffe auf der Oberfläche, können diese entweder unabhängig voneinander mit Langmuir-Isothermen beschrieben werden oder beeinflussen den Bedeckungsgrad gemeinsam (Atkins, 2001). Dissoziiert eines der beiden Moleküle im Zuge der Adsorption, ist dessen Bedeckungsgrad in der Regel deutlich geringer als der des anderen, da zwei benachbarte Adsorptionsplätze benötigt werden (Christmann, 1991).

Durch Verletzung der drei gemachten Annahmen können in der Realität Abweichungen auftreten (Atkins, 2001):

1. Bei der Physisorption kann es zur Adsorption in mehreren Lagen kommen. Hier kann die BET-Isotherme (Brunauer-Emmett-Teller) angewendet werden, welche für die erste Lage und ab der zweiten unterschiedliche Sorptionsenthalpien vorsieht, da die Van-der-Waals-Kräfte von der Art der Partner abhängen.
2. Die Sorptionsplätze können verschiedene Sorptionsenthalpien in Form einer Verteilung aufweisen.
3. Die Sorptionsenthalpie ist in der Realität nicht unabhängig vom Bedeckungsgrad, da die Adsorbate untereinander wechselwirken. Dieses Verhalten wird besser durch die Freundlich-Isotherme oder die Temkin-Isotherme beschrieben, welche einen logarithmischen beziehungsweise linearen Zusammenhang zwischen Bedeckung und Sorptionsenthalpie annehmen. In der Realität bleibt die Adsorptionsenthalpie meist für weite Bereiche des Bedeckungsgrades konstant und nimmt im weiteren Verlauf stark ab. Grund hierfür sind die repulsiven Kräfte (Dipol-Dipol) zwischen den adsorbierten Molekülen, die erst ab einer gewissen Entfernung zum Tragen kommen.

Neben den bekannten Adsorptionsisothermen können geometrische Effekte bei der Adsorption eine Rolle spielen. Auf regelmäßigen Kristallgittern ist es wahrscheinlich, dass die Adsorbate eine ebenso regelmäßige Struktur annehmen. Bei zwei adsorbierenden Substanzen können sich diese in ihrer Anordnung ergänzen und eine gemeinsame Struktur bilden (kooperative Adsorption) oder in Form von getrennten Inseln adsorbieren (kompetitive Adsorption). Ist für die weitere Reaktion eine Nachbarschaft auf der Oberfläche notwendig (siehe Kap. 2.1.3) ist

eine kooperative Adsorption reaktionsfördernd. Diese Form wurde zum Beispiel für Kohlenstoffmonoxid¹² und Wasserstoff auf Palladium sowie Kohlenstoffmonoxid und Benzol auf Platin gefunden. Kompetitive Adsorption tritt beispielsweise für Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff auf Palladium auf. Bei einer hohen Bedeckung kann die kompetitive Adsorption die Reaktivität auf der Oberfläche positiv beeinflussen, da die Bindungen durch den hohen Partialdruck auf der Oberfläche verzerrt werden und so niedrigere Bindungsenergien auftreten, die leichter Reaktionen eingehen. (Christmann, 1991)

2.1.3 Heterogene Katalyse und Vergiftung

Ein Katalysator ist ein Stoff, der an einer Reaktion teilnimmt und deren Geschwindigkeit erhöht, nach der Reaktion aber wieder unverändert vorliegt (Engel & Reid, 2006). Er bietet durch seine Anwesenheit einen alternativen Reaktionsmechanismus an, dessen Aktivierungsenergie niedriger ist. Die Gleichgewichtslage der Reaktion wird durch die Katalyse nicht beeinflusst (Atkins & de Paula, 2008). Oberflächen sind bereits von Natur aus katalytisch aktiv, da sie allein aufgrund der häufig höheren Konzentration der Reaktanten auf der Oberfläche im Vergleich zur Gasphase zu mehr Reaktionen führen können (Adamson, 1967). Sie sind heterogene Katalysatoren, da sie – im Gegensatz zur homogenen Katalyse – in einer anderen Phase vorliegen als die Edukte (Bergler, 2013). Mindestens eines der Edukte muss deshalb auf der Oberfläche adsorbieren. Die dabei häufig auftretende Dissoziation ist ein weiterer Grund für die katalytische Aktivität von Oberflächen, da das Aufbrechen der Verbindungen und die Entstehung eines ungepaarten Elektrons dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in vielen Mechanismen entspricht (Christmann, 1991).

Zwei Mechanismen beschreiben die Vorgänge der heterogenen Katalyse: Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus und der Eley-Rideal-Mechanismus. Bei ersterem wird davon ausgegangen, dass beide Reaktionspartner auf der Oberfläche adsorbiert vorliegen und dort auf benachbarten Plätzen reagieren können. Das Geschwindigkeitsgesetz ist somit 2. Ordnung bezüglich des Bedeckungsgrades. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Einsetzen der Langmuir-Isotherme für den Bedeckungsgrad besitzt ein Maximum aufgrund der kompetitiven Adsorption der beiden beteiligten Spezies. Bei kleinen Bedeckungen vereinfacht sich das Geschwindigkeitsgesetz zu 2. beziehungsweise 1. Ordnung (molekulare / dissoziative Adsorption) im Gesamten, und damit 1. und $\frac{1}{2}$. Ordnung bezüglich der Einzelkomponenten (molekulare / dissoziative Adsorption). Beim Eley-Rideal-Mechanismus liegt lediglich ein Edukt in adsorbierter Form vor, die Reaktion erfolgt dann aus der Gasphase mit diesem Adsorbat. Bei hoher Bedeckung ist die Geschwindigkeit 1. Ordnung bezüglich der Substanz in der Gasphase, kann allerdings bei niedriger Bedeckung auch von dieser abhängen (0. bis 1. Ordnung). Es gibt hier kein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern eine Sättigungskurve bei steigendem Partialdruck des Edukts aus der Gasphase. (Atkins & de Paula, 2008; Christmann, 1991)

¹² Im Text der Arbeit werden vornehmlich die vollständigen Bezeichnungen der Substanzen verwendet. In Abbildungen kann es insbesondere für Kohlenstoffmonoxid sinnvoll sein, auf die chemische Summenformel CO auszuweichen.

Kapitel 2

Beide Mechanismen stellen eine starke Idealisierung dar und, auch wenn Langmuir-Hinshelwood-Mechanismen dominieren, werden beide in ihrer reinen Form in der Praxis kaum beobachtet (Atkins & de Paula, 2008). Der einzige Nachweis für einen reinen Mechanismus ist die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Sauerstoff auf Palladium, Rhodium oder Platin-Katalysatoren in Form eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (Christmann, 1991). Bei niedrigen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit niedrig, da die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid gegenüber der dissoziativen Adsorption von Sauerstoff dominiert. Bei Temperaturerhöhung steigt die Sauerstoffbedeckung rasch an, da Kohlenstoffmonoxid zunehmend desorbiert und die Wahrscheinlichkeit für benachbarte freie Plätze steigt und damit auch die dissoziative Adsorption von Sauerstoff ermöglicht wird. Bei weiterer Temperaturerhöhung folgt ein rascher Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit, da Kohlenstoffmonoxid vollständig desorbiert ist. Das Maximum bei dieser Umsetzung für Palladium- und Platin-Katalysatoren liegt bei circa 200 °C.

Die katalytische Aktivität einer Oberfläche hängt von einer Vielzahl von Eigenschaften ab. Übergangsmetalle haben sich als besonders reaktiv herausgestellt, da die d-Orbitale entscheidend zur Bindung von Adsorbaten beitragen (Adamson, 1967). Einen Überblick über die Chemisorptionseigenschaften einiger Oberflächen bezüglich verschiedener Gase gibt Tabelle 1. Daneben spielen Defekte auf der Oberfläche eine große Rolle für verschiedene Reaktionen. Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter wie Stufen oder Ecken sind beispielsweise notwendig für den Bruch von C-H und H-H Bindungen; der Bruch einer C-C Bindung tritt hauptsächlich an Ecken auf (Atkins, 2001). Ebenfalls einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Oberfläche hat die sogenannte Metall-Support-Interaktion¹³ (Christmann, 1991). Die katalytischen Eigenschaften hängen nicht nur vom Katalysator selbst, sondern auch vom Basis-Material, dem sogenannten Support, ab. Eine Möglichkeit der Interaktion ist der Spill-Over-Mechanismus. Dabei wird ein Adsorbat von einem aktiven Oberflächenplatz zu einem sonst inaktiven Platz transferiert, wo es dann aufgrund veränderter Bindungszustände andere Reaktionen eingehen kann. Spill-Over tritt insbesondere für Wasserstoff häufig auf.

Tabelle 1: Chemisorption verschiedener Gase auf der Oberfläche von Metallen: + starke Chemisorption, ± Chemisorption, – keine Chemisorption. Übertragen aus Atkins & de Paula (2008)

	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
Ti, Cr, Mo, Fe	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	–
Pd, Pt	+	+	+	+	+	–	–
Mn, Cu	+	+	+	+	±	–	–
Al, Au	+	+	+	+	–	–	–
Li, Na, K	+	+	–	–	–	–	–
Mg, Ag, Zn, Pb	+	–	–	–	–	–	–

Additive können die katalytische Aktivität sowohl fördern als auch inhibieren. Alkali-Metalle fördern durch Abgabe ihrer Elektronen die katalytische Aktivität (Christmann, 1991). Adsorbate selbst nehmen ebenso selbst Einfluss; so kann adsorbierter Sauerstoff ein

¹³ Als Support wird das Material bezeichnet, auf dem der Katalysator aufgebracht ist, meist in dünnen Schichten oder Inseln. Im Gegensatz zum meist flachen Substrat kann ein Support auch zum Beispiel die Form einer Kugel aufweisen.

Adsorptionszentrum für Kohlenstoffmonoxid darstellen (Wolkenstein, 1991). Im Gegenzug können Katalysatorgifte wie Halogene und Schwefel Elektronen aufnehmen und so die Reaktivität stören (Christmann, 1991). Deshalb wurde zum Schutz von Katalysatoren in Automobilen Blei und Schwefel in Treibstoffen verboten (Europäische Kommission, 2011; Europäischer Rat, 1978). Eine weitere Form der Vergiftung ist die irreversible Adsorption auf Oberflächenplätzen, wie die Verkokung durch Kohlenwasserstoffe (Christmann, 1991), wodurch diese blockiert und deaktiviert sind. In manchen Fällen wird durch bewusste Vergiftung bestimmter Prozesse eine Selektivität gewonnen. Werden zum Beispiel durch eine bimetallische Legierung benachbarte gleichartige Plätze entfernt, wird dissoziative Adsorption auf diesen Plätzen verhindert und potentiell ungewünschte Reaktionen ausgeschlossen (Christmann, 1991).

Vergiftung durch Siloxanverbindungen ist nicht nur in der Gassensorik sondern auch in der Katalysatorchemie von Bedeutung. In einer Untersuchung von Gentry & Jones (1978) wurde mittels einer Katalysatorpille aus Platin die Reaktionswärme der Verbrennung von Methan, Propen und Wasserstoff gemessen und als Maß für die katalytische Aktivität der Oberfläche untersucht. Bei einer Temperatur von 600 °C wurde die Pille 40 ppm Hexamethyldisiloxan (L_2)¹⁴ ausgesetzt. Nach weniger als 15 min war die Oxidation von Methan dabei bereits nahezu vollständig unterbunden und die Oxidation von Propen stark inhibiert. Nach 15-30 min wurde ein quasi konstanter Wert für Propen erreicht. Die Wasserstoffumsetzung wurde lediglich geringfügig beeinflusst. Nach 1 h und 3 h L_2 -Behandlung wurden jeweils Temperaturprofile der Umsetzung für die drei Gase aufgenommen. Für Methan, das bereits vor der Vergiftung erst bei Temperaturen über 450°C reagierte, ist aufgrund der starken Vergiftung keine Temperaturkurve erkennbar. Für Wasserstoff und Propen zeigen sich Abweichungen insbesondere im niedrigen Temperaturbereich. Eine leichte Abnahme ist für die Wasserstoffumsetzung bei Temperaturen unter 300 °C zu beobachten; das Maximum wurde um etwa 100 °C von 200 zu 300 °C verschoben. Für Propen gilt ähnliches: während die Propen-Umsetzung vor der Vergiftung bereits bei 100 °C stattfand und ein sehr breites Maximum im Bereich um 200 °C besaß, verschiebt sich dieses nach 1 h zu etwa 300 °C, charakterisiert durch einen starken Abfall für Temperaturen um 200 °C. Nach 3 h Vergiftung zeigt sich eine Verschiebung um weitere 100 °C und ein sehr scharfer Abfall der Umsetzung für Temperaturen unter 350 °C. Eine Analyse der vergifteten Oberfläche zeigt, dass sich die Ablagerungen der Si-Verbindungen hauptsächlich auf den metallischen Oberflächen befinden und nicht auf den freiliegenden Stellen des darunter liegenden Silica (SiO_2). Gentry & Jones (1978) schlussfolgern, dass die sehr aktiven Plätze bereits nach kurzer Zeit irreversibel durch das L_2 besetzt werden und diese für die Umsetzung von Methan notwendig sind. Die etwas weniger aktiven Plätze, die für die Propen-Umsetzung relevant sind, bleiben länger erhalten und werden lediglich reversibel besetzt¹⁵. Die wenig beeinflusste Umsetzung von Wasserstoff könnte auf einem Eley-Rideal-Mechanismus beruhen und damit von der Deaktivierung von Oberflächenplätzen unbeeinflusst sein, sofern die für die Reaktion notwendige Sauerstoffbedeckung lediglich geringfügig beeinflusst wird. Cullis & Willatt (1984)

¹⁴ Siloxane werden gemäß ihrer Kettenlänge in Kurzformen benannt, das L steht für linear, siehe auch Kap. 2.3.

¹⁵ Für diese Reversibilität befindet sich im betrachteten Manuskript keine Quelle oder passende Untersuchung.

untersuchten hingegen den Einfluss des Supports, auf dem sich der Katalysator befindet. Sie stellten fest, dass durch Trichloromethan Palladium auf Zinndioxid zwar ebenfalls stark vergiftet (Aktivitätsverlust von 95 %), sich allerdings – im Gegensatz zu anderen Kombinationen – zu 80 % wieder erholt. Analytische Untersuchungen zeigen, dass die Inaktivierung auf eine Verkokung der Oberfläche zurückzuführen ist. Darüber hinaus werden Kugeln aus Palladium und Platin mit 3,4; 17 und 42 ppm L_2 beaufschlagt, die Zeitkonstante für die Halbierung der Methanumsetzung beträgt dabei 53, 12 und 4 min. Eine Erholung für Butan wird beobachtet. Untersuchungen der Zersetzungsprodukte von L_2 zeigen, dass ab Temperaturen von 230 °C Methan entsteht und bei 360 °C ein Maximum erreicht, über 450 °C allerdings nicht mehr detektiert wird. Bei 350 °C entsteht dagegen zusätzlich Kohlenstoffdioxid, welches ab 430 °C dominiert. Es wird deshalb vermutet, dass sich im ersten Schritt hauptsächlich Polyorganosiloxane bilden, die durch die Abspaltung von Methan entstehen und im weiteren Verlauf zu SiO_2 reagieren können.

2.1.4 Besonderheiten von Halbleiteroberflächen

Neben metallischen Oberflächen sind Halbleiter, insbesondere Metalloxide, häufig katalytisch aktiv. Auf einigen Metallen bildet sich an Luft stets eine Halbleiterschicht in Form des entsprechenden Metalloxids, welches die eigentliche katalytisch aktive Oberfläche darstellt (Wolkenstein, 1991).

Bei der Beschreibung von Halbleitern ist es sinnvoll, die Adsorption aus elektronischer Sicht zu betrachten. Ein Adsorbat auf der Oberfläche erzeugt ein Energielevel, das für gewöhnlich innerhalb der Bandlücke liegt. Es kann von einem Elektron aus dem Valenz- oder Leitungsband gefüllt oder ein Elektron in diese Bänder abgeben, analog zu Akzeptoren oder Donatoren im Halbleiter. Dieser Vorgang erlaubt die weitere Unterteilung der Chemisorption in schwache oder starke Chemisorption. Bei der schwachen Chemisorption geht das Adsorbat eine Bindung auf Basis der lokalisierten Elektronen des Kristallgitters ein (kovalente oder ionische Bindung). Bei der starken Chemisorption werden delokalisierte Elektronen oder Löcher aus den Bändern zur Bindung herangezogen oder, andersherum, ein delokalisiertes Elektron oder Loch in ein Energieband des Kristalls abgegeben. Sorptionszentren sind hier also Elektronen und Löcher im Bändermodell. Eine Ausnahme bildet die Adsorption von Wasser: bei Annäherung an die Kristalloberfläche kann sich durch die hohe Polarität der Bindung ein Elektron-Loch-Paar im Kristall bilden und so zur Chemisorption von OH^- und H^+ führen. Andere Moleküle, wie Acetaldehyd, können je nach Ausrichtung auf der Oberfläche sowohl Akzeptoren als auch Donatoren darstellen. (Wolkenstein, 1991)

Diese starke Chemisorption führt zu einer elektrischen Ladung auf der Oberfläche, die für Sauerstoff stets negativ ist und bei gegebener Neutralität des Gesamtsystems durch Ladungsverschiebung im Bulk neutralisiert wird. Entsprechend der Grenzschichttheorie¹⁶ entsteht somit eine Raumladungszone und eine Bandverbiegung in der Nähe der Oberfläche (Adamson, 1967). Durch diese Verarmung an Ladungsträgern begrenzt die Adsorption sich

¹⁶ Die Grenzschichttheorie (engl. boundary layer theory), wird von Wolkenstein (1991) als zu vereinfachend bezeichnet, da sie beispielsweise den Zustand schwacher Chemisorption nicht kennt. Sie hat sich jedoch bis heute als praktikabel erwiesen und beschreibt die auftretenden Effekte hinreichend genau.

Kapitel 2

zwangsläufig selbst. Mit Hilfe dieser Vereinfachung und typischer Werte für die gemessene Oberflächenladung und Defektdichte wird eine Oberflächenbedeckung $\Theta = 0.003$ für das System Sauerstoff auf Zinkoxid erhalten. Trotz dieser klein anmutenden Bedeckung kann der Einfluss auf das Gesamtsystem in Form messbarer makroskopischer Größen enorm sein (siehe Kap. 2.2). (Wolkenstein, 1991)

Aufgrund der Beteiligung von Elektronen und Löchern spielt das Fermi-Niveau des Halbleiterkristalls eine übergeordnete Rolle für die stattfindenden Oberflächenprozesse. Die Adsorptivität für Akzeptoren wird durch eine niedrigere Lage des Fermi-Niveaus verschlechtert und durch eine höhere Lage verbessert. Die Wahrscheinlichkeit für ein Adsorbat, gleichzeitig im Zustand starker Chemisorption und negativ geladen zu sein, verringert sich dabei ebenfalls. Kann das Adsorbat sowohl Donator als auch Akzeptor sein, kann sich in Abhängigkeit des Fermi-Niveaus ein Maximum an Oberflächenbedeckung und -ladung ergeben. Bei steigender Temperatur wird die durch Adsorbate verursachte Bandverbiegung geringer, wodurch wiederum eine höhere Oberflächenbedeckung und -ladung ermöglicht wird. Darüber hinaus kann das entstehende elektrische Feld innerhalb der Raumladungszone Kristalldefekte verschieben und zur Oberfläche ziehen, wodurch die Adsorptivität weiter erhöht wird und insbesondere die Gleichgewichtseinstellung stark verlangsamt wird. (Wolkenstein, 1991)

Die stattfindenden Reaktionen auf der Oberfläche lassen sich – ähnlich wie die Adsorbate – ebenfalls in Akzeptor- (n-Typ) oder Donatorreaktionen (p-Typ) einteilen, je nachdem ob sie für die Durchführung der katalytisch aktivierten Reaktion ein Elektron oder ein Loch mit einbeziehen. Bei manchen Edukten sind verschiedene Reaktionswege möglich, die sowohl n-Typ als auch p-Typ sein können. Aufgrund der Lage des Fermi-Niveaus verschiebt sich dann das Verhältnis der Anzahl der stattfindenden Reaktionen und es tritt ein Maximum in Abhängigkeit der Lage des Fermi-Niveaus auf, wie bei der Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Sauerstoff beobachtet. Bei Alkoholen findet wahlweise eine Abspaltung von Wasserstoff (n-Typ) oder Wasser (p-Typ) statt, bei niedrigem Fermi-Niveau wird entsprechend letztere bevorzugt und umgekehrt. Je nach gewünschtem Produkt kann somit die Lage des Fermi-Niveaus als eine Form von Vergiftung angesehen werden. Das Hinzufügen von Verunreinigungen, genannt Dotierung, und die damit verbundene Einstellung des Fermi-Niveaus stellt deshalb ein gutes Werkzeug zur Einstellung der Reaktivität eines Halbleiters dar. (Wolkenstein, 1991)

Neben diesen rein elektronischen Betrachtungen gelten weiterhin die Beschreibungen der vorangegangenen Kapitel insbesondere in Bezug auf Oberflächendefekte mit besonderen Eigenschaften wie Ecken und Kanten, die ebenfalls Adsorptionszentren darstellen. Aufgrund dieser komplexen Zusammenhänge aller Prozesse mit dem Zustand des Gesamtsystems und der gegenseitigen Beeinflussung kann das gleiche Metalloxid sehr unterschiedliche Oberflächeneigenschaften aufweisen, die auch von seiner Vorgeschichte abhängen.

2.2 Halbleitersensoren

Technologisch sind Halbleitersensoren bereits seit mehreren Jahrzehnten bekannt (Heiland, 1954; Taguchi, 1962) und Teil zahlreicher Untersuchungen. Aufgrund seiner Eigenschaften bezüglich Sensitivität und Stabilität nimmt das Material Zinndioxid (SnO_2) derzeit den größten

Anteil an kommerziellen Sensoren ein (Wiegleb, 2016). Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen beschäftigen sich fast ausschließlich mit Sensoren aus Zinndioxid, sodass alle Aussagen im folgenden Kapitel sich, sofern nicht anders beschrieben, auf SnO₂ beziehen. Lediglich ein Sensor auf Basis von Wolframtrioxid (WO₃) ist Teil der Untersuchungen dieser Arbeit. Es eignet sich insbesondere gut zur Detektion von Aceton und im Vergleich zu SnO₂ wird die Empfindlichkeit bei Anwesenheit von Feuchte erhöht; für Kohlenstoffmonoxid ist Wolframtrioxid kein geeignetes Sensormaterial (Staerz et al., 2019).

2.2.1 Funktionsweise

Die grundsätzliche Funktionsweise eines Halbleitergassensors ist auf Basis der bereits beschriebenen Effekte auf Oberflächen – insbesondere von Halbleitern – im vorangegangenen Kapitel fast vollständig erklärt. Bereits Adamson (1967) stellte aufgrund der Wechselwirkung der elektronischen Eigenschaften von Adsorbat und Halbleiter fest: „Conversely, such effects can allow the detection of quite small amounts of adsorbed materials” (dt. „Umgekehrt können solche Effekte die Detektion von recht geringen Mengen adsorbierten Materials ermöglichen“).

Von hoher Bedeutung ist in diesem Fall die Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche des Halbleiterkristalls. Die genaue Form dieses Adsorbats in Bezug auf Ladung und Molekularität (O^- , O_2^- , O^{2-}) ist bis heute in der Literatur nicht vollständig geklärt (Barsan & Weimar, 2001; Degler et al., 2015; Gurlo, 2006). Der spektroskopische Nachweis solch geringer Mengen inklusive Bindungszustand ist immer noch herausfordernd. Nachweisversuche erfolgen deshalb meist indirekt oder makroskopisch und sind aufgrund der Vielzahl an Einflüssen wenig belastbar. Völlig unbeachtet bleiben in solchen Untersuchungen dynamische Prozesse wie Temperaturwechsel, die in dieser Arbeit eine große Rolle spielen. Oberflächennaher Gittersauerstoff kann an Reaktionen teilnehmen und aus dem Gitter gelöst werden, wodurch eine Sauerstofffehlstelle entsteht, die wiederum auf mehrere Arten Adsorbate und elektronische Konfiguration des Gitters beeinflusst (Degler et al., 2015; Madou & Morrison, 1989). Gurlo (2006) kritisiert wie Wolkenstein (1991) die boundary layer theory, wie sie hier beschrieben wird (vgl. Kap. 2.1.4), als nicht vollständig und unbestätigt. Da sich die beobachteten dynamischen Effekte auf Halbleitergassensoren durch sie hinreichend gut erklären und modellieren lassen, wird sie für diese Arbeit nichtsdestotrotz als in guter Näherung funktionierendes Modell betrachtet, ohne andere potenzielle Effekte auszuschließen.

Wie bereits in Kap. 2.1.4 beschrieben, erzeugt die durch chemisorbierten Sauerstoff negativ geladene Oberfläche eine Raumladungszone und Bandverbiegung. Aufgrund der Polykristallinität der genutzten Schichten treffen innerhalb der Schicht Oberflächen mit Bandverbiegung aufeinander und bilden eine Energiebarriere. Da diese bei Stromfluss überwunden werden muss (Aktivierungsenergie), dominieren diese Energiebarrieren den Leitwert der gesamten Schicht (Madou & Morrison, 1989; Wiegleb, 2016). Bei einer Reaktion des Sauerstoffs auf der Oberfläche mit einem umgebenden Gas wird das für die katalytische Aktivierung der Reaktion notwendige Elektron wieder in das Leitungsband entlassen (n-Typ-Reaktion), die Bandverbiegung und Energiebarriere sinken.

Mit Hilfe der Schottky-Näherung (die Schicht wird als eine einzelne Schottky-Barriere genähert) kann die Leitfähigkeit einer polykristallinen Schicht als Exponentialfunktion mit

Kapitel 2

Vorfaktor G_0 und Höhe der Energiebarriere E_B in Abhängigkeit der Temperatur T beschrieben werden (Madou & Morrison, 1989):

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (8)$$

k_B bezeichnet hier die Boltzmann-Konstante. Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs (Arrhenius-Gleichung) ist der Effekt auf den Leitwert sehr groß, weswegen Halbleitersensoren sehr empfindlich auf reduzierende Gase sind, die mit dem adsorbierten Sauerstoff Reaktionen eingehen. Unter Zuhilfenahme des Massenwirkungsgesetzes für eine einstufige Reaktion eines reduzierenden Gases mit einem einfach geladenen Sauerstoffion kann diese Empfindlichkeit im Betrieb bei konstanter Temperatur berechnet werden (Madou & Morrison, 1989). Für kleine Partialdrücke des reduzierenden Gases p_R folgt der Widerstand R der sensitiven Schicht einer Wurzelfunktion (Madou & Morrison, 1989):

$$R \propto p_R^{-1/2} \quad (9)$$

Der Exponent kann für andere komplexere Reaktionen und Mechanismen abweichen. Gentry & Jones (1986) beschreiben Werte im Bereich von $-0,1$ bis $-0,55$. Bei hohen Partialdrücken beziehungsweise Konzentrationen nähert sich der Exponent dem Wert 0 : der Sensor ist gesättigt.

Trotz der katalytischen Aktivität der Halbleiteroberfläche müssen Halbleitersensoren beheizt werden, um die Reaktion zu beschleunigen und so Ansprechzeit und Sensitivität zu verbessern (Reindl & Tränkler, 2014; Wiegler, 2016). Typische Temperaturen für SnO₂-Sensoren liegen im Bereich $300-400$ °C (ams AG, 2015; UST Umweltsensortechnik GmbH, 2017a). Dieser Betrieb wird durch einen unter der sensitiven Schicht befindlichen mikrostrukturierten Heizer ermöglicht. Insbesondere die erst seit wenigen Jahren auf dem Markt verfügbaren Sensoren mit integrierter Elektronik erreichen durch die sehr kleinen Ausmaße der Schicht Leistungsaufnahmen im niedrigen Bereich von $20-80$ mW (Bosch Sensortec, 2019; Renesas Electronics Corporation, 2020; Sensirion AG, 2020a) und thermische Zeitkonstanten im Bereich von Millisekunden (Cavicchi et al., 1996; Schultealbert et al., 2017, 2020a).

2.2.2 Einsatz von Katalysatoren

Kommerziell erhältliche Sensoren bestehen selten aus reinem SnO₂, sondern sind zur Verbesserung der Sensitivität, Selektivität und Stabilität häufig dotiert sowie mit Katalysatoren dekoriert. Dekoration bezieht sich dabei auf die Tatsache, dass das Additiv im Gegensatz zur Dotierung nicht im Kristallgitter eingebaut wird, sondern auf der Oberfläche – meist in Form kleiner Inseln – verteilt ist (Degler et al., 2019). Im Gegensatz zur klassischen Katalysatorchemie ist für Halbleitersensoren nicht die Selektivität bezogen auf die Produkte von Bedeutung sondern in Bezug auf die Edukte, die detektiert werden sollen (Madou & Morrison, 1989). Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit ihrer Oberflächen und der gleichzeitig relativ geringen Bindungsenergie dieser Oxide sind Metalle wie Palladium oder Platin sehr gut geeignet, die Reaktivität von Halbleitersensoren weiter zu katalysieren. Palladium zeigt

dabei bessere Fähigkeiten in der Aktivierung von Kohlenstoffmonoxid, Olefinen, Methan und Aromaten, während Platin für Paraffine ab einer Kettenlänge von drei die größte Sensitivität erzeugt (Madou & Morrison, 1989). Hier zeigt sich ein gravierender Unterschied von der klassischen Katalysatorchemie: während dort die größte Umsetzungsrate angestrebt wird, ist es in der Halbleitersensorenchemie die höchste Empfindlichkeit (Müller et al., 2018). Wird das Gas lediglich durch den Katalysator umgesetzt, aber nimmt keinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der sensitiven Schicht, ruft eine noch so hohe Umsetzungsrate keinerlei Sensoreffekt hervor.

Es gibt grundsätzlich zwei unterschiedliche Weisen, auf die ein Katalysator auf die elektronischen Eigenschaften eines Metalloxids einwirken kann. Über den Spill-Over von aktivierten Adsorbaten oder über die Kontrolle des Fermi-Niveaus (Degler et al., 2019; Madou & Morrison, 1989). Beim Spill-Over wird beispielsweise der adsorbierte, geladene Sauerstoff O^- sowie andere aktivierte Adsorbate von der Metalloberfläche auf die Oberfläche des Metalloxids übertragen, wobei die oben beschriebenen Effekte (Bandverbiegung, Reaktion, Leitwertveränderung) auftreten. Die Oberflächenladung wird dadurch erhöht; die Reaktivität und Sensitivität steigen. Dieser Prozess wird als chemische Interaktion bezeichnet. Bei der Fermi-Niveau-Kontrolle wird das Fermi-Niveau des Metalloxids an der Schnittstelle zum Metall an dessen Fermi-Niveau gekoppelt. Dadurch entstehen wiederum Bandverbiegungen, die in das Metalloxid hineinreichen. Die elektronische Aufladung des metallischen Katalysators durch die Bedeckung mit Adsorbaten verschiebt das Fermi-Niveau, was sich dann auch auf den Leitwert der polykristallinen Metalloxidschicht auswirkt, sofern die Katalysatorinseln klein und dicht genug verteilt sind (Madou & Morrison, 1989). Dieser Prozess wird als elektronische Interaktion bezeichnet.

Laut Yamazoe et al. (1983) wirken Palladium und Platin in Form des Spill-Overs auf SnO_2 , während Silber mittels Fermi-Niveau-Kontrolle mit dem Metalloxid interagiert. Durch Dekoration mit diesen Katalysatoren wird entsprechend der Grundleitwert des Sensors teils um Größenordnungen verkleinert (Madou & Morrison, 1989). Eine strenge Trennung beider Effekte ist allerdings nicht immer möglich und neuere Erkenntnisse lassen auf eine Kombination schließen (Degler et al., 2019). Obwohl die potenziellen Synergien zwischen der Katalysatorchemie und dem Funktionsprinzip von Metalloxidsensoren mit Katalysator-Dekoration enorm sind, sind sie bis dato wenig genutzt worden (Müller et al., 2018), weswegen genaue Untersuchungen zu den Wechselwirkungen und Mechanismen fehlen.

2.2.3 Modellbasierter temperaturzyklischer Betrieb

Halbleitersensoren besitzen eine einzigartig hohe Empfindlichkeit auf eine Vielzahl von Gasen, was für viele Anwendungen fehlende Selektivität bedeutet (Schütze et al., 2017). Eine gewisse Steigerung der Selektivität kann durch Katalysatoren erfolgen. Durch den Einsatz mehrerer verschieden dotierter und dekorierte Sensoren können so mehr Informationen über das zu detektierende Stoffgemisch erhalten werden. Eine andere, aber im Prinzip sehr ähnliche Möglichkeit besteht darin, die Temperatur des Sensors zu variieren, was bereits 1974 zum ersten Mal zum Patent angemeldet wurde (Schütze et al., 2017; Le Vine, 1974). Da die Reaktionen auf der Oberfläche auf verschiedene Weise von der Temperatur abhängen können

(allen voran die Arrhenius-Gleichung, aber auch die Adsorptionseigenschaften sowie das Fermi-Niveau haben einen Einfluss, vergleiche Kap. 2.1.4), kann aus den entstehenden Leitwertmustern auf die Zusammensetzung der Gasphase geschlossen werden. Diese Herangehensweise hat ihre Ursprünge bereits vor einigen Jahrzehnten (Eicker, 1977; Le Vine, 1974) und wird regelmäßig von verschiedenen Arbeitsgruppen zur Selektivitätssteigerung herangezogen (Kunt et al., 1998; Lee & Reedy, 1999). Der Lehrstuhl für Messtechnik der Universität des Saarlandes erforscht und verwendet den temperaturzyklischen Betrieb (temperature cycled operation, TCO) kontinuierlich und erfolgreich seit etwa 20 Jahren (Ankara et al., 2004; Bastuck et al., 2015; Gramm & Schütze, 2003a; Leidinger et al., 2014; Sauerwald et al., 2018; Schüler et al., 2013; Schütze et al., 2017). Für die notwendige Datenauswertung der Signalmuster, das sogenannte maschinelle Lernen, wurde entsprechende Software (vgl. Kap. 3.3) am Lehrstuhl für Messtechnik entwickelt (Bastuck, 2019; Bastuck et al., 2018).

Außerdem wurde auf Basis der boundary layer theory eine Modellvorstellung für die dynamischen Vorgänge im temperaturzyklischen Betrieb entwickelt, das sogenannte Sauerwald-Baur-Modell (Baur et al., 2015, 2018b; Schultealbert et al., 2017, 2018a). Ausgehend von einem Gleichgewichtszustand der Oberflächenbedeckung mit Sauerstoff bei hoher Temperatur kann der zeitliche Verlauf des Leitwerts nach einem Sprung auf niedrige Temperatur unter folgenden Annahmen beschrieben werden:

- Eine Sauerstoffspezies dominiert auf der Oberfläche des Halbleiters und ist an der Reaktion beteiligt. Ob diese einfach oder zweifach geladen ist, ist bis auf einen Vorfaktor von untergeordneter Rolle.
- Der Temperatursprung wird schnell ausgeführt, sodass die Bedeckung des vorangegangenen Gleichgewichts erhalten bleibt und als Ausgangswert angenommen werden kann.
- Es findet eine einstufige Reaktion mit dem umgebenden reduzierenden Gas statt und es gibt keine weiteren stattfindenden Reaktionen, die das Sensorsignal beeinflussen.
- Die Konzentration des reduzierenden Gases ist klein.

Unter diesen Bedingungen kann die Adsorption von Sauerstoff kurz nach dem Temperatursprung $T_{high} \rightarrow T_{low}$ vernachlässigt werden, sodass lediglich von der Reaktion des reduzierenden Gases ausgegangen werden muss. Für kurze Zeiten kann der logarithmierte Leitwert $\ln(G)$ als lineare Funktion in der Zeit beschrieben werden.

$$\ln(G) \propto \frac{2E_B(t=0)}{k_B T} \cdot k_{gas}(c_{gas}) \cdot t \quad (10)$$

Die Steigung dieser Funktion ist proportional zur konzentrationsabhängigen Ratenkonstante $k_{gas}(c_{gas})$ der Reaktion des reduzierenden Gases mit der Sauerstoffspezies. Sie ist direkt proportional zur Konzentration bei einer Reaktion erster Ordnung. Der Überschuss an Reaktionspartnern durch die hohe Bedeckung der Oberfläche bedeutet keine Abhängigkeit von dessen Konzentration, das heißt die Reaktionsgeschwindigkeit ist 0. Ordnung in Bezug auf den Sauerstoff. Aufgrund der starken Forcierung auf die Reduktion der Oberfläche in diesem Betriebsmodus wird dieser differentielle Oberflächenreduktion (differential surface reduction,

DSR) genannt. Erwähnt werden sollte hier, dass im Vergleich zu den Ausführungen in Kap. 2.1.1 die Ratenkonstante k_{gas} nicht exakt k' entspricht, die unabhängig von der Konzentration ist. Stattdessen ist k_{gas} vergleichbar mit der Reaktionsgeschwindigkeit v . Aufgrund der in den vergangenen Veröffentlichungen genutzten Notation und Benennung der Ratenkonstante (engl. *reaction rate constant*) k_{gas} in Anlehnung an Ding et al. (2001) wird auf eine Anpassung hier verzichtet. Die gestrichene Größe k' bezeichnet deshalb hier die konzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstante aus der physikalischen Chemie. Die Energiebarriere zum Zeitpunkt des Temperatursprungs $E_B(0)$ kann unter der Annahme eines konstanten Vorfaktors G_0 aus Glg. (8) und den Leitwerten sowie Temperaturen kurz vor (G_{high}, T_{high}) und kurz nach (G_{low}, T_{low}) dem Temperatursprung erhalten werden (Baur et al., 2015; Schultealbert et al., 2017):

$$E_B(0) = k_B \cdot \ln \left(\frac{G_{high}}{G_{low}} \right) \cdot \left(\frac{T_{high} T_{low}}{T_{high} - T_{low}} \right) \quad (11)$$

Die Vorteile dieses Betriebsmodus reichen von der linearen Kennlinie (Baur et al., 2018b; Schultealbert et al., 2018a) bis zur linearen Superposition verschiedener Gase bei geringen Konzentrationen, was eine Auswertung stark erleichtert. Werden mehrere DSR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, kann wiederum mit Hilfe des maschinellen Lernens die Art des Gases bestimmt werden. Außerdem ist der Betriebsmodus für die Wissenschaft und die Erweiterung des Verständnisses der Sensoren von hoher Bedeutung, da Oberflächenprozesse direkt und unabhängig von langsamen Prozessen im Material gemessen werden können. Nachteilig ist insbesondere die notwendige elektrische Messtechnik, da die zu messenden Leitwerte durch die Kombination niedriger Sensortemperatur und hoher Sauerstoffbedeckung außerordentlich niedrig sind (nS-Bereich, vgl. Kap. 3.2.1).

Eine umgekehrte Betrachtung des Betriebsmodus mit dem Ziel, die Geschwindigkeit der Adsorption mit Sauerstoff zu untersuchen, erfolgte bis jetzt nicht, da in den meisten Anwendungen die Sauerstoffkonzentration als konstant betrachtet werden kann und die hohe Temperatur lediglich zum Einstellen eines reproduzierbaren Zustandes dient. Da sich Vergiftung stark auf die katalytischen Eigenschaften auswirkt und diese über den Spill-Over-Mechanismus mit der Oberflächenbedeckung verbunden sind, wird der Prozess in dieser Arbeit näher betrachtet. Bei der analog benannten differentiellen Oberflächenoxidation (differential surface oxidation, DSO) wird das dynamische Verhalten zu Beginn der hohen Temperaturphase ausgewertet. Da einige oben gemachte Annahmen in diesem Fall verletzt sind (die Konzentration von Sauerstoff ist nicht klein und aufgrund der schnelleren Prozesse bei hohen Temperaturen kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Bedeckung während des Sprungs konstant bleibt) ist die Näherung und Formulierung aus Glg. (10) hier nicht anwendbar. Entsprechend sollten einige Eigenschaften der DSR-Methode, wie die Linearität des Sensorsignals (sowohl zeitlich als auch über die Konzentration des reduzierenden Gases) hier nicht erwartet werden. Dennoch ist eine gewisse Trennung der Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff von anderen Prozessen zu erwarten.

2.2.4 Vergiftung

Unzureichende Stabilität und Vergiftung gehören zu den größten Hindernissen in der kommerziellen Anwendung von Halbleitersensoren (Korotcenkov & Cho, 2011; Romain & Nicolas, 2010). Zu den bekannten Sensorgiften zählen insbesondere Halogene, Schwefelverbindungen, große Moleküle wie langkettige Kohlenwasserstoffe und Siloxane. Sie beeinflussen die grundlegenden Sensoreigenschaften wie Grundleitwert und Sensitivität maßgeblich und langfristig. Von besonderer Bedeutung in den meisten Anwendungen sind Siloxane, da sie in der Umgebung in ausreichender Konzentration vorkommen, um den Sensor zu schädigen (vgl. Kap. 2.4). Unter dem Einfluss von Siloxan nimmt die Empfindlichkeit des Halbleitersensors auf nahezu alle Gase stark ab (Gentry & Jones, 1983; Kelleter, 1997; Williams, 1999; Williams & Pratt, 1998). Eine Ausnahme ist Wasserstoff, weswegen eine bewusste Behandlung mit Siloxan auch zur Verbesserung der Selektivität verwendet werden kann (Hyodo et al., 2000; Meng et al., 2019; Tournier & Pijolat, 2005). Für die Verwendung von Halbleitersensoren als Wasserstoffsensoren ist die Vergiftung mit Siloxanen deshalb unproblematisch (Palmisano et al., 2015). Allerdings weisen Palmisano et al. (2015) bereits darauf hin, dass die verwendete, der Norm entnommene Dosis nicht der Realität entspricht (vgl. Kap. 2.4).

Erklärt wird die entstehende Selektivität teils durch die Annahme einer Filterwirkung, da Wasserstoff-Protonen ausreichend klein sind, um die erwartete dichte SiO_2 -Schicht zu überwinden (Kelleter, 1997; Tournier & Pijolat, 2005). Diese Erklärung vernachlässigt allerdings, dass Sauerstoff die Sensoroberfläche für einen funktionierenden Betrieb erreichen und Reaktionsprodukte die Sensoroberfläche wieder verlassen müssen. Katsuki & Fukui (1998) berichten von einer mittels chemischer Abscheidung (chemical vapor deposition, CVD) aufgetragenen, 0,1 mm dicken SiO_2 Schicht auf einem SnO_2 Sensor¹⁷. In diesem Fall wird auch die Sauerstoffbedeckung des Sensors gestört, weswegen der Sensor mit Ceroxid dotiert wird, was als intrinsische Sauerstoffquelle fungiert. Bei Hyodo et al. (2000) wird ebenfalls eine SiO_2 -Schicht auf den polykristallinen Körnern erzeugt und gemessen. Durch die dünne Schicht wird die Entstehung sogenannter Necks (leichte Versinterung der Körner im Laufe des Betriebes) verhindert, was die beobachtete Energiebarriere in Luft deutlich erhöht. Dadurch wird die beobachtete höhere Sensitivität auf Wasserstoff erklärt. Meng et al. (2019) beschreiben eine Aufkonzentrierung des Wasserstoffs in der SiO_2 -Schicht auf dem Sensor, wodurch die beobachtete höhere Sensitivität auf Wasserstoff erklärt wird.

In einer anderen Arbeit wird durch die schrittweise Vergiftung mit L_2 und Charakterisierung der Empfindlichkeiten auf Methan und Wasser auf das Vorhandensein von vier unterschiedlichen Adsorptionsplätzen auf dem Sensor geschlossen, die nach unterschiedlicher Zeit vergiftet werden, wodurch initiale Anstiege in der Empfindlichkeit erklärt werden können (Williams, 1999; Williams & Pratt, 1998).

¹⁷ Die Durchführung einer Siloxanvergiftung auf einem Halbleitersensor ist in ihren Eigenschaften (heißes Substrat, auf dem sich aus der Gasphase durch eine Reaktion Feststoffe abscheiden) nicht von der hier explizit benannten CVD zu unterscheiden.

Da die Vergiftung in zahlreichen Anwendungen ein unerwünschter Effekt ist, wurden unterschiedliche Ansätze zur Erkennung und Vermeidung bereits untersucht. Eine Erkennung der Vergiftung kann beispielsweise mit Hilfe der Impedanzspektroskopie (Schüler et al., 2017) oder auf Basis des temperaturzyklischen Betriebs erfolgen (Schüler et al., 2015). Eine Vermeidung der Vergiftung ist beispielsweise durch den Einsatz von Opferschichten (Madou & Morrison, 1989) oder poröser Filter (Gentry & Walsh, 1984; Madou & Morrison, 1989) möglich, die die großen reaktiven Moleküle von den aktiven Plätzen fernhalten, die sie sonst zerstören würden. Rüffer et al. (2018) berichten über den vergiftungsstabilen SGP30 mit insgesamt vier sensitiven Schichten, ohne auf die zugrundeliegenden Effekte einzugehen.

2.3 Siloxane

Da Siloxane als Gruppe chemischer Verbindungen in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle einnehmen, soll an dieser Stelle kurz auf ihre grundlegenden Eigenschaften und die notwendige Technologie für den analytischen Nachweis eingegangen werden. Ihr Vorkommen in den Anwendungsgebieten von Halbleitersensoren und die anzutreffenden Konzentrationen werden detailliert im nachfolgenden Kap. 2.4 diskutiert.

2.3.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Siloxane sind organische Verbindungen, die Verbindungen des Typs C-Si-O aufweisen, wobei der Kohlenstoff meist einer Methylgruppe entstammt. Auch bei längeren Ketten tritt zu keiner Zeit eine direkte Bindung zwischen mehreren Si-Atomen auf; sie sind stets durch ein Sauerstoffatom (Si-O-Si) getrennt. Sie können entweder aus einer linearen Kette bestehen und werden dann entsprechend der Anzahl an Si-Atomen n mit der Bezeichnung L_n abgekürzt, oder cyclisch aufgebaut sein, wofür die Bezeichnung D_n verbreitet ist. Namentlich definiert werden sollen an dieser Stelle die Vertreter, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit häufiger auftreten: Hexamethyldisiloxan (HMDSO, L_2), Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS, D_4) und Decamethylcyclopentasiloxan (DMCPS, D_5). Eine Auswahl an gemessenen Dampfdrücken bei verschiedenen Temperaturen und für 20 °C gewonnen aus der Ambrose-Wagner-Gleichung mit Parametern aus Colonna et al. (2006) ist in Tabelle 2 dargestellt. Darüber hinaus sind Siloxane unpolar und deshalb nahezu unlöslich in Wasser. (Rücker & Kümmerer, 2015)

Tabelle 2: Dampfdrücke der für diese Arbeit relevanten Siloxane.

	L₂	D₄	D₅
(European Chemicals Agency ECHA, 2020)	4,3 kPa (20 °C)		
(European Chemicals Agency ECHA, 2020)	5,5 kPa (25 °C)		
(Lei et al., 2010)		124,5 Pa (25 °C)	20,4 Pa (25 °C)
(Colonna et al., 2006)		355 Pa (39 °C)	703 Pa (75 °C)
Ambrose-Wagner-Gleichung, Parameter: Colonna et al. (2006)	4,35 kPa (20 °C)	95 Pa (20 °C)	16,5 Pa (20 °C)

Bindungen mit Si-Atomen sind leichter zu brechen als C-Bindungen, insbesondere durch attackierenden nukleophilen Sauerstoff. Sie sind deshalb besonders reaktionsfreudig. Dadurch verbinden sich die Moleküle häufig zu längeren Ketten und tendieren insbesondere zur Bildung ihrer cyclischen Variante (Rücker & Kümmerer, 2015). Einzelne SiO₂-Moleküle treten nicht auf, sondern liegen in der Regel in Form von festen Polymeren (SiO₂)_x vor, wie zum Beispiel als Quarz. Laut Rücker & Kümmerer (2015) ist die Si-O Bindung schwächer als die Si-C Bindung, was ein Aufbrechen an dieser Stelle wahrscheinlicher macht. Xiao et al. (2015) modellieren den Mechanismus von D₃-Reaktionen mit Wasser beziehungsweise OH-Gruppen, der in erster Instanz zu einer Abspaltung eines Wasserstoffs der CH-Gruppe führt. Dadurch werden unterschiedliche weitere Reaktionen möglich wie Polymerisation und weitere Zersetzung. Wie bereits oben beschrieben, beobachten Gentry & Jones (1978) bei niedrigen Temperaturen auf Katalysatoren die Entstehung von Methan, was für einen Bruch der Si-C Bindung spricht, der durch die Katalyse bevorzugt ermöglicht werden könnte.

2.3.2 Analytik

Die analytische Messung von Siloxanen ist aus mehreren Gründen herausfordernd. Aufgrund ihrer weitreichenden Vorkommen und Verwendung – für die Beschichtung chromatographischer Säulen, als Septum und in Körperpflegeprodukten wie Handcremes – treten hohe Blindwerte auf, die nicht vom Analyten unterschieden werden können. Ist die Probe feucht, entstehen sogenannte Geisterpeaks aufgrund von Reaktionen des Wassers mit Säule und Septum. Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Bindungen führen zu raschen Reaktionen unter den Analyten insbesondere in alkoholischen Lösungsmitteln, weswegen die Proben sich bei Lagerung verändern können. (Rücker & Kümmerer, 2015).

Standard in der Analyse organischer Verbindungen in Luft ist die Thermodesorption in Verbindung mit Gaschromatograph-Massenspektrometrie (GC-MS). In der Luft sind Konzentrationen häufig zu gering, um sie bei direkter Injektion zu quantifizieren (Hübschmann, 2009). Außerdem sind Luftproben schlecht transportabel aufgrund von Oberflächenadsorption und Permeation durch die Probenbeutelwand und werden entsprechend leicht kontaminiert. Üblich ist deshalb die Hinzunahme eines Sorbens, das sich in einem Edelstahl- oder Glasrohr befindet, durch das eine definierte Menge Luft der zu untersuchenden Probe geführt wird (Markes International GmbH, 2019). Die Analyten adsorbieren dabei auf der Oberfläche des Sorbens und werden später im Labor definiert ausgeheizt und in den GC injiziert. Das Sorbens muss dabei die Analyten ausreichend stark binden, um sicherzustellen, dass alle Moleküle gesammelt werden, gleichzeitig muss die Adsorption thermisch reversibel sein, um eine zersetzungsfreie Desorption im Labor zu ermöglichen. Da das Funktionsprinzip der Probenahme im Röhrchen vergleichbar mit einer Chromatographie-Säule ist, muss außerdem sichergestellt werden, dass das Retentions- oder Durchbruchvolumen¹⁸ nicht überschritten wird: bei einem Durchbruch verbleibt die auf dem Röhrchen adsorbierte Menge konstant und eine Quantifizierung ist unmöglich.

¹⁸ Dieses Volumen gibt an, ab welchem erfolgten Durchflussvolumen während der Probenahme der Analyt die Säule oder das Probenahmeröhrchen wieder verlässt.

Das Sorbens Tenax TA ist für die Messung von VOCs in Luft weit verbreitet (Hübschmann, 2009). Für Siloxane ist nach Untersuchungen von Lamaa et al. (2013) das Durchbruchvolumen zu gering, weswegen auf Aktivkohle (engl. *graphitized carbon black*) basierende Sorbens-Materialien wie Carbotrap C, Carbotrap oder Carboxen (Markennamen von Sigma-Aldrich¹⁹) zurückgegriffen werden sollte. Companioni-Damas et al. (2014) stellen außerdem fest, dass die Kapazität beziehungsweise Durchbruchvolumina dieser Sorbentien stark durch die Anwesenheit von Feuchte reduziert werden können. Lee et al. (2012) beobachteten eine Umwandlung von D₄ zu D₅ nach 30 Tagen Lagerung verschiedener tiefgekühlter Aktivkohle-Proberöhrchen. Nach 3 Tagen Lagerung wurde ein Verlust von 13 % Trimethylsilanol sowohl auf Tenax TA als auch auf Carboxen-Röhrchen von Cabrera-Codony et al. (2014) festgestellt.

Eine Trennung der Analyten wurde mit Säulen von geringer bis mittlerer Polarität, namentlich HP-5 (5 % Phenyl, 95 % PDMS) und DB-624 (6 % Cyanopropylphenol, 94 % PDMS) erreicht (Agilent Technologies Inc., 2010; Raich-Montiu et al., 2014; Varaprath & Lehmann, 1997).

2.3.3 Gefahr für Mensch und Umwelt und Richtwerte

Siloxane sind rein menschengemachte Verbindungen (Graiver et al., 2003), da Si-C Bindungen in der Natur nicht gebildet werden. Aus diesem Grund bezeichnen Rücker & Kümmerer (2015) die großflächige Freisetzung von Siloxanen in die Natur ohne jegliche toxikologische Kenntnisse beginnend vor circa 60 Jahren als ein großes, ungeplantes Experiment. Heutzutage werden jährlich etwa 8-10 Mio. Tonnen Siloxane für verschiedenste Anwendungen produziert (Mojsiewicz-Pieńkowska & Krenczkowska, 2018; Rücker & Kümmerer, 2015). Allgemein werden Siloxane als unschädlich für den Menschen beschrieben, insbesondere ihre Biokompatibilität in Form von Silikonen hat sie zu einem festen Bestandteil in der Medizintechnik werden lassen. Erst in den letzten Jahrzehnten wuchs das Bewusstsein über die Bioakkumulation und Exposition von Mensch und Umwelt (Mojsiewicz-Pieńkowska & Krenczkowska, 2018). Die Zahl der durchgeführten Studien stieg und brachte die enorme Verbreitung der Verbindungen zu Tage. Rücker & Kümmerer (2015) geben einen ausführlichen Überblick über durchgeführte Studien und gefundene Konzentrationen in Biota, im Boden, im Wasser, in der Luft, in Biogas und in Produkten wie Lebensmitteln und anderen Feststoffen. Eine Übersicht über die Vorkommen in den Anwendungen von Halbleitersensoren wird in Kap. 2.4 gegeben.

Im Rahmen der REACH-Verordnung (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) werden Chemikalien auf europäischer Ebene registriert, bewertet und zugelassen (Europäisches Parlament, 2006). Im Rahmen dieser Zulassung wird L₂ derzeit verdächtig, ein Karzinogen zu sein sowie giftig für das aquatische Leben auch mit langfristigem Effekt. Die Entscheidung, ob es als PBT-Stoff (persistent, bioakkumulierend, toxisch) eingestuft wird, steht noch aus. D₄ gehört bereits zu den PBT-Stoffen und wird verdächtig, reproduktionstoxisch zu wirken, sprich Fruchtbarkeit und das ungeborene Kind zu schädigen. D₅ ist ebenfalls bereits als PBT-Stoff eingestuft; es bestehen keine weiteren Warnungen²⁰. Bereits 2011 wurde durch das

¹⁹ Die Materialien unterscheiden sich in ihrer Sorbens-Stärke und Porengröße, eine Übersicht kann in Sigma-Aldrich Co. (2013) gefunden werden.

²⁰ Diese Informationen wurden am 13.05.2021 abgerufen bei der ECHA (European Chemicals Agency), die eine Datenbank zu allen registrierten Chemikalien unter www.echa.europa.eu bereitstellt.

Umweltbundesamt eine Empfehlung für Richtwerte in Innenraumluft in Bezug auf Siloxan-Verbindungen herausgegeben (Umweltbundesamt, 2011). Diese betragen für die Summe der Siloxane D₃₋₆ 0,4 mg/m³ (Summenrichtwert I, Vorsorgerichtwert) beziehungsweise 4 mg/m³ (Summenrichtwert II, Gefahrenrichtwert). Nach der Europäischen Kommission (2018) sind ab dem 31.01.2020 die Siloxane D₄ und D₅ in abwaschbaren kosmetischen Produkten lediglich in Mengen unter 0,1 Gew.-% erlaubt. In der Verordnung genannte Gründe sind die hohe Gefahr für Bioakkumulation und Umwelt in Verbindung mit den damit verursachten Schäden sowie die Tatsache, dass bei nicht für das direkte Abwaschen bestimmten Kosmetikprodukten (zum Beispiel Cremes) davon ausgegangen werden kann, dass die Siloxane verdampfen, bevor sie in das Abwasser gelangen können. Eine Verringerung der Konzentration von Siloxanen in der Luft ist dementsprechend nicht zwangsläufig zu erwarten.

2.4 Anwendungsfelder

Da die Anwendungsfelder von Halbleitersensoren sehr vielfältig sind, wird hier ein kurzer Überblick gegeben. Eingegangen wird dabei insbesondere auf die relevanten Ziel- und Störgase sowie die zu erwartenden Konzentrationen von Siloxanverbindungen.

2.4.1 Luftqualität

Die Überwachung der Luftqualität ist ein sehr weites Feld. Die Merkmale qualitativ hochwertiger Luft können sich je nach Sichtweise und Anwendungsfall stark unterscheiden. So kann ein Geruch die gefühlte Luftqualität verbessern, aus Sicht der Anzahl vorhandener VOCs allerdings verschlechtern. Im Folgenden ist es sinnvoll, Innen- und Außenräume getrennt zu betrachten.

2.4.1.1 Innenräume

Die Luftqualität von Innenräumen (IAQ, indoor air quality) wird maßgeblich durch die Faktoren Temperatur, Feuchte, Luftbewegung beziehungsweise Lüftung, Gerüche und die Zusammensetzung der Luft in Bezug auf CO₂-Konzentration, Partikelkonzentration und das Vorhandensein von VOCs und anderen Schadstoffen beeinflusst (Spaul, 1994). Der Halbleitersensor kann hier zur Beurteilung der Luftzusammensetzung unter Ausnahme der Partikelkonzentration zum Einsatz kommen.

Erwähnenswert ist, dass die CO₂-Konzentration als direkter Einfluss auf das Wohlbefinden des Menschen umstritten ist, da deutlich höhere Konzentrationen notwendig sind, als in Innenräumen toleriert werden, um Effekte auf die menschliche Leistungsfähigkeit festzustellen (Batterman & Peng, 1995; Szczurek et al., 2015). Wahrscheinlicher ist, dass nicht das Kohlenstoffdioxid selbst Auswirkungen auf den Menschen zeigt, sondern andere vom Menschen emittierte VOCs. Dies stellte bereits Pettenkofer (1858) bei der Festlegung des Maximalwerts der Kohlenstoffdioxidkonzentration auf 1000 ppm fest, welcher bis heute als Pettenkofer-Zahl bezeichnet und zur Bewertung der Innenraumluftqualität wird. Kohlenstoffdioxid wird entsprechend als sehr gut korrelierender Indikator für diese Gase angesehen. Als Alternative zur Kohlenstoffdioxidkonzentration wird deshalb in jüngerer Vergangenheit Wasserstoff vorgeschlagen, welcher ebenfalls vom Menschen emittiert wird (Levitt, 1969; Marthinsen & Fleming, 1982; Tadesse et al., 1980) und somit in ähnlicher Weise

als Indikator dienen könnte (Rüffer et al., 2018; Schultealbert et al., 2018b; Sensirion AG, 2020b).

Da der Mensch nicht die einzige Quelle für VOCs in Innenräumen ist, ist eine zusätzliche Messung des TVOC-Wertes (Summe aller VOC Konzentrationen) wünschenswert (Szcurek et al., 2015). Durch seine Breitbandigkeit eignet sich der Halbleitersensord hierfür besonders. Die Definition von VOC ist dabei nicht immer eindeutig: Ethanol und Formaldehyd werden je nach Definition zu den VOCs oder zu den VVOCs (very volatile organic compounds) gezählt. Richtwerte für diesen TVOC-Wert in Form von fünf TVOC-Levels wurden unter anderem vom Umweltbundesamt (2007) vorgeschlagen. Ein Raum gilt als hygienisch unbedenklich (I) bis zu einer Konzentration von $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ab dieser Konzentration besteht erhöhter Lüftungsbedarf (II). Ab $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ gilt der Raum als hygienisch auffällig (III) und sollte nur noch befristet (1 Jahr) für längere Aufenthalte genutzt werden, es besteht Handlungsbedarf. Ab $3 \text{ mg}/\text{m}^3$ wird der Raum als hygienisch bedenklich (IV) eingestuft und sollte lediglich bei verstärkter Lüftung und befristet (1 Monat) genutzt werden. Als hygienisch inakzeptabel (V) und allenfalls vorübergehend nutzbar gilt ein Raum ab $10 \text{ mg}/\text{m}^3$. Zu den am häufigsten anzutreffenden VOCs in Innenräumen in Deutschland zählen Toluol, Formaldehyd, Limonen und Pinen sowie Aceton und Essigsäure (Hofmann et al., 2014; Hofmann & Plieninger, 2008; Schulz et al., 2010; Unfallkasse Nordrhein-Westfalen, 2014).

Gerüche beruhen häufig auf VOCs oder Schwefelverbindungen, auf die der Sensor ebenfalls sehr empfindlich ist, weswegen eine Geruchsmessung prinzipiell möglich ist. Notwendig ist hierfür das spezielle Training der Datenauswertung auf die menschliche Geruchsperzeption (Romain et al., 2000). Die mittlerweile selten genutzte Bezeichnung von Gassensorsystemen als elektronische Nasen (E-Nose) geht auf die ersten Versuche zurück, die Sensoren vergleichbar der menschlichen Nase zu nutzen (Gutiérrez & Marco, 2009).

In Innenräumen sind Siloxane allgegenwärtig. Dies ist vor allem auf den Einsatz dieser Verbindungen in Körperpflegeprodukten und Kosmetik (Dudzina et al., 2014) sowie in anderen Haushaltsprodukten (Horii & Kannan, 2008) zurückzuführen. Ein großer Eintrag kann auch durch Druckerzeugnisse erfolgen, da die verwendeten Farben häufig auf Siloxanen basieren (Robbart, 1985; Smith, 2004; Snyder, 1967). Bei einer Untersuchung durchgeführt von Tang et al. (2015) sowie in der Untersuchung der Unfallkasse Nordrhein-Westfalen (2014) wurde festgestellt, dass in einem Klassenraum die höchsten gemessenen Emissionen der Schüler*innen und Studierenden Siloxane waren. Wie bereits im letzten Kapitel beschrieben wurden deswegen vom Umweltbundesamt (2011) Empfehlungen für Grenzwerte von Siloxanen in der Höhe von $0,4$ beziehungsweise $4 \text{ mg}/\text{m}^3$ veröffentlicht. Eine Zusammenfassung verschiedener Untersuchungen und der gefundenen Siloxankonzentrationen in Innenräumen (bis hin zur internationalen Raumstation ISS) ist in Tabelle 3 zu finden. Zusammenfassend gilt, dass die cyclischen Siloxane D₄ und D₅ am häufigsten und mit den höchsten Konzentrationswerten gemessen wurden.

Kapitel 2

Tabelle 3: Siloxankonzentrationen in Innenräumen, wie sie in verschiedenen Studien gemessen wurden.

Studie	Beschreibung	Konzentrationen
(Hofmann & Plieninger, 2008)	Anlassbezogene Auftragsmessungen in privaten, öffentlichen und gewerblichen Räumen, ca. 1600 Proben, in denen D _{3,5} als Summenwert untersucht wurde	Perzentile Summe D _{3,5} : P50: 9 µg/m ³ P90: 46 µg/m ³ P95: 78 µg/m ³
(Hofmann et al., 2014)	4428 Messwerte aus anlassbezogenen Untersuchungen	Perzentile P90: D ₅ : 22µg/m ³ D ₃ : > 10 µg/m ³ D ₄ : > 10 µg/m ³
(Yucuis et al., 2013)	Ein Labor und zwei Büros in Kalifornien, insgesamt 14 Proben	Median der Summe D ₄₋₆ : 2,2 µg/m ³ Tagsüber sind Konzentrationen höher als nachts
(Shields et al., 1996)	Büros in zwei verschiedenen Unternehmen (50 und 11 Proben)	Geometrische Mittelwerte D ₅ : 7 µg/m ³ und 39,6 µg/m ³
(Zhu et al., 2013)	3857 kanadische Haushalte	Perzentile P50: D ₄ : 2,75 µg/m ³ D ₅ : 15,92 µg/m ³ Perzentile P95: D ₄ : 20,15 µg/m ³ D ₅ : 180,2 µg/m ³
(Unfallkasse Nordrhein-Westfalen, 2014)	381 Klassenräume in 111 Schulen, Messung Grundwert und gelüftet/ungelüftet unter Anwesenheit von Schüler*innen	L ₂ wurde nahezu nie nachgewiesen D ₄ und D ₆ sind nahezu unabhängig von der Belegung, P90 für beide im Bereich 10 µg/m ³ Perzentile P90 für D ₅ : Grundwert: 15 µg/m ³ Ungelüftet: 32 µg/m ³ Gelüftet: 21 µg/m ³
(Pieri et al., 2013)	Vergleich von Innenräumen in Italien und UK, sowie Aufschlüsselung nach Räumen	Generell höhere Werte für UK, lineare Siloxane meist unter Bestimmungsgrenze, Mittelwerte für die Summe in verschiedenen Räumen im Bereich 10 µg/m ³ (Büro, Italien) bis 350 µg/m ³ (Badezimmer, UK)
(Hodgson et al., 2003)	Call-Center mit ca. 220 Mitarbeitern	Geometrischer Mittelwert D ₅ : 2,5 ppb
(Neumann et al., 2012)	421 Klassenräume in 119 Schulen	D _{3,5} unter den 15 Komponenten mit den höchsten P90-Werten: D ₃ : 34 µg/m ³ D ₄ : 24 µg/m ³ D ₅ : 19 µg/m ³
(Limero et al., 2012)	ISS (Raumstation)	Spuren von D ₄ und D ₅

Die bestehende Norm zum Test von Feuermeldern für die Innenraumluft (DIN EN 50194-1) beruht auf einem Test in trockener Luft bei 10 ppm L₂ für 40 Minuten (Europäisches Komitee für Normung, 2009). Dieses Siloxan wurde in den beschriebenen Studien lediglich selten nachgewiesen. Da davon ausgegangen werden kann, dass andere Siloxane die gleiche oder eine vergleichbare Wirkung auf die Sensitivität des Sensors haben, wird die veranschlagte Dosis in

den vermessenen Innenräumen binnen weniger Wochen erreicht²¹. Eine Überarbeitung der Norm und des Vergiftungstests ist derzeit im Gange. Aufgrund des hohen Aufkommens an Siloxan-Verbindungen ist für eine Anwendung der Sensoren in Innenräumen ein effektiver Schutz oder eine Kompensation der auftretenden Effekte essenziell. Durch die hohe Variabilität der Konzentrationen ist außerdem eine Indikation eines notwendigen Sensoraustauschs in Form eines Sensorselbsttests erstrebenswert, da die Lebensdauer der Sensoren stark vom Einsatzort abhängt.

2.4.1.2 Außenluft

In der Außenluft können ebenfalls Gerüche, Partikel und Schadstoffe auftreten, die häufig auf den Verkehr zurückzuführen sind. Stickoxide (NO und NO₂), Schwefeldioxid (SO₂) und Ozon (O₃), um nur einige zu nennen, haben eine schädigende Wirkung auf den menschlichen Organismus (Schulz et al., 2018; World Health Organization, 2006). Eine Messung dieser Stoffe mit Halbleitersensoren ist möglich, allerdings herausfordernd, da die Gase reduzierende und oxidierende Eigenschaften haben, was zum Beispiel durch den Einsatz mehrerer verschiedener Schichten gelöst werden kann (Peterson et al., 2017). In der Nähe von Industrie- und Kläranlagen werden insbesondere Gerüche von Anwohnern als störend empfunden. Die verantwortlichen Gase sind häufig Schwefelverbindungen, allerdings tritt auch Ammoniak gehäuft in der Nähe von landwirtschaftlichen Betrieben auf. Beides kann mithilfe von Halbleitersensoren detektiert werden (Joppich et al., 2019; Nanto et al., 1986; Schultealbert et al., 2018c). Im Rahmen des Forschungsprojekts SEPEG (Sensor-Netzwerke zur objektiven Perzeption von Geruchsquellen) wird die Geruchsüberwachung in Außenluft mit Halbleitersensoren derzeit intensiv getestet (Conrad et al., 2018).

Auch in Außenluft sind Siloxane allgegenwärtig. Ihre Konzentration ist hier im Allgemeinen deutlich geringer (Faktor 100-1000) und steigt von ländlichen Gebieten hin zu dichter besiedelten Vorstädten und Städten (Rücker & Kümmerer, 2015). Eine Zusammenfassung verschiedener Studien und der gemessenen Konzentrationen ist in Tabelle 4 zu finden.

Tabelle 4: Siloxankonzentrationen in Außenluft, wie sie in verschiedenen Studien gemessen wurden.

Studie	Beschreibung	Konzentrationen
(Gallego et al., 2017)	Städtische Gebiete in Katalonien, Spanien	Summe aller Siloxane: 0,3-18 µg/m ³
(Kierkegaard & McLachlan, 2010)	Ländliche Region, Schweden	D ₅ : 0,7-8 ng/m ³
(Krogseth et al., 2013b)	Arktis	Mittelwert Sommer / Winter: D ₅ : 0,73 / 2,94 ng/m ³ D ₆ : 0,23 / 0,45 ng/m ³

²¹ Eine genauere Angabe ist nicht möglich, da es aufgrund der Molekülgröße der meist anzutreffenden cyclischen Siloxane wahrscheinlich ist, dass die Vergiftungsdosis angegeben in ppm nicht vergleichbar ist. Wird diese Annahme testweise vorausgesetzt, ergibt sich bei einer Konzentration von 50 µg/m³ D₅ (3 ppb) eine der Norm vergleichbare Dosis nach 90 Tagen. Erwartbar sind allerdings kürzere Zeiträume, da die größere Molekülmasse auch zu einer verstärkten Abscheidung auf den Sensoren führen kann.

Kapitel 2

(Buser et al., 2013)	Zentrum von Zürich Durch Modellierung erhalten: < 300 mg Siloxan- Emission pro Kopf pro Tag	D ₅ : 100-650 ng/m ³ D ₆ : 10-79 ng/m ³
(Yucuis et al., 2013)	Kalifornien, USA, Gebiete mit unterschiedlicher Bevölkerungsdichte, nachts höhere Konzentrationen als tagsüber beobachtet	Median Siloxan-Summe : 29 ng/m ³ 73 ng/m ³ 280 ng/m ³
(Krogseth et al., 2013a)	Vorort von Toronto, Kanada: ländlich, städtisch und in der Nähe von Abwasseraufbereitung	Summe Siloxane < LOD 169 ng/m ³ 600 ng/m ³
(Ahrens et al., 2014)	Toronto, Kanada	Summe cyclische Siloxane: 22-351 ng/m ³ Summe lineare Siloxane: 1,3-15 ng/m ³

2.4.2 Grenzwertüberwachung einzelner Schadstoffe

Für die Grenzwertüberwachung einzelner Schadstoffe spielt die Zuverlässigkeit des Sensorsystems auch bei etwaiger Siloxanbelastung eine wichtige Rolle, da die Sensoren hier die Sicherheit der anwesenden Menschen garantieren sollen. Im Mindesten ist deshalb eine Sensorselbstüberwachung oder ein regelmäßiger Test der Systeme notwendig.

2.4.2.1 Maximale Arbeitsplatzkonzentration

An Arbeitsplätzen müssen in Deutschland sogenannte MAK-Werte (maximale Arbeitsplatzkonzentrationen) eingehalten werden. Sie werden so gewählt, dass bei einer Arbeitszeit von 40 h/Woche langfristig die Gesundheit nicht beeinträchtigt wird (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 2015). Die Einhaltung dieser Werte wird häufig über Passivsammler am Arbeitsplatz überprüft, eine Echtzeitüberwachung mit Halbleitersensoren wäre je nach Schadstoff machbar, ist allerdings derzeit nicht anerkannt. Problematisch sind – wie in vielen Anwendungen – Querempfindlichkeiten, die von Arbeitsplatz zu Arbeitsplatz stark variieren können. Insbesondere im Kunststoff-Recycling hat sich hier in der jüngeren Vergangenheit das Problem ergeben, dass bei den rückzuführenden Polymeren die vorherige Verwendung und somit die genaue Zusammensetzung des Werkstoffs nicht bekannt ist (SKZ - Das Kunststoff-Zentrum, 2015). Beim Recycling können so unbekannte Mengen unbekannter Stoffe auftreten. Ein Halbleitersensor kann hier hilfreich sein, ein erstes Indiz für die Art und die Konzentration zu liefern und weitere notwendige Untersuchungen auszulösen. Diese Anwendung wird derzeit im AiF/IGF Projekt KORE (Entwicklung eines Konzepts zur robusten und kontinuierlichen Emissionsmessung bei Compoundierung und Recycling) näher untersucht.

Siloxane können in diesen Anwendungen in sehr unterschiedlichen Mengen vorkommen, mindestens jedoch in den in Kap. 2.4.1.2 beschriebenen Konzentrationen für Außenluft. Aufgrund industrieller Prozesse können diese bedeutend höher sein, was sich bereits in der hohen Variabilität der Messungen beispielsweise in unterschiedlichen katalonischen Stadtgebieten zeigt (Gallego et al., 2017). Eine Selbstüberwachung des Sensors ist in dieser rechtlich und sicherheitstechnisch relevanten Anwendung deshalb von hoher Wichtigkeit.

2.4.2.2 Toxische und gesundheitsschädliche Gase in Innenräumen

Der TVOC-Wert eines Raumes wird ungeachtet der besonderen Schädlichkeit einzelner Substanzen beurteilt. In Innenräumen können allerdings einzelne toxische und gesundheitsschädliche VOCs über ihren empfohlenen Grenzwerten auftreten, darunter insbesondere Benzol und Formaldehyd. Sie gelten als karzinogen und besitzen deshalb deutlich niedrigere empfohlene Grenzwerte durch die Weltgesundheitsorganisation WHO (WHO Regional Office for Europe, 2000, 2010). Die Messung dieser VOCs in den notwendigen Konzentrationen durch Halbleitersensoren ist möglich (Sauerwald et al., 2018), die Anforderungen an die Selektivität sind allerdings nicht immer erfüllt (Spinelle et al., 2017). Neue Ansätze mit sogenannten μ -Präkonzentratoren oder selektiven Filtern sind hier vielversprechend (Leidinger et al., 2016; Trzciński et al., 2017).

Ein besonderer Schadstoff in Innenräumen aufgrund seiner akuten Toxizität ist Kohlenstoffmonoxid. Es entsteht in Verbrennungsprozessen und ist immer wieder für Vergiftungen in Innenräumen verantwortlich, die in vielen Fällen zum Tod führen. Die Initiative für Kohlenstoffmonoxid-Vergiftungen macht deshalb seit 2018 unter dem Slogan „CO macht KO“ auf die Gefahr aufmerksam (Initiative zur Prävention von Kohlenmonoxid-Vergiftungen, 2020). Empfohlen wird auch der Einsatz von CO-Meldern zum Schutz vor dieser Gefahr, die je nach Konzentration binnen 3-90 min (50-300 ppm) ein Alarmsignal auslösen müssen. Halbleitersensoren reagieren sehr empfindlich auf die Anwesenheit von Kohlenstoffmonoxid. Diese Konzentrationen sind für sie deshalb bereits zu hoch, da sie innerhalb ihrer nicht-linearen Kennlinie bei hohen Konzentrationen Sättigungseffekte aufweisen. Geeignetes Design kombiniert mit einer passenden Datenauswertung (siehe Kap. 4) könnte hier Abhilfe verschaffen. Die Selektivität ist dann aufgrund der hohen Konzentrationen im Vergleich zu den Quergasen von untergeordneter Bedeutung. Sichergestellt werden muss hier vor allem die Stabilität der Sensoren, um ein Anschlagen des Sensors im selten auftretenden Gefahrfall zu garantieren. Im Mindesten muss der Sensor in der Lage sein, einen Schaden durch Vergiftung selbst zu erkennen und die fehlende Funktionalität sowie die Notwendigkeit eines Austauschs anzuzeigen. Die in Innenräumen auftretenden Siloxankonzentrationen wurden bereits in Kap. 2.4.1.1 ausführlich erläutert.

2.4.2.3 Explosive Gase

Explosive Gase wie Methan, Propan, Butan und Wasserstoff werden klassisch von Pellistoren gemessen, die aus der Reaktionswärme auf die Konzentration schließen (Hering & Schönfelder, 2012). Die hierbei zu messenden Konzentrationen sind für Halbleitersensoren oft zu hoch, sodass sie sich in Sättigung befinden (siehe Kap. 2.2.1), aufgrund der geringeren Reaktivität dieser Gase ist dies allerdings erst bei deutlich höheren Konzentrationen der Fall. Wie im Fall von Kohlenstoffmonoxid bereits beschrieben, kann ein angepasstes Design und die passende Datenauswertung in diesem Fall hilfreich sein (siehe Kap. 4). Ist die Stelle, an der ein Austritt des explosiven Gases zu erwarten wäre, jedoch nicht zugänglich oder soll ein großflächiger Bereich mit wenigen Sensoren abgedeckt werden, ist ihr Einsatz ebenfalls denkbar, da die dann auftretenden niedrigen Konzentrationen für ein Sensorsignal ausreichen und auf deutlich höhere und gefährlichere Konzentrationen an anderer Stelle hindeuten. Die Detektion von

Kapitel 2

Methan in Innenräumen war vor allem in Japan ein großer Markt für die ersten Zinndioxid-Sensoren (Matsuura, 1993; Watson, 1984).

Je nach Einsatzort sind die entsprechenden Störgase und Siloxane in den in Kap. 2.4.1.1 bis 2.4.2.1 beschriebenen Konzentrationen zu erwarten. Aufgrund der Sicherheitsrelevanz ist eine Sensorselbstüberwachung hier von hoher Wichtigkeit.

2.4.3 Lebensmittel

Die Beurteilung der Qualität und Haltbarkeit von Lebensmitteln erfolgt in der Herstellung und im Handel maßgeblich durch die menschlichen Sinne: Aussehen, Geruch und Geschmack (Arshak et al., 2004). Halbleitersensoren besitzen hier das Potential, sowohl in Form von elektronischen Nasen bei der reproduzierbaren Bewertung von Lebensmittelqualität (Aleixandre et al., 2008; Apetrei et al., 2010) als auch zur Beurteilung der Haltbarkeit von Lebensmitteln und damit einhergehenden Vermeidung von Abfällen eingesetzt zu werden. Letztere wird derzeit im durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekt SiVERiS (Sichere Vermeidung von Lebensmittelverlusten durch Erkennung von Reife- und Verderbprozessen mit intelligenten Sensorsystemen) untersucht. Für den Einsatz der Sensoren beim Endverbraucher muss mit den in Kap. 2.4.1.1 beschriebenen Konzentrationen von Siloxanen gerechnet werden. Die Akzeptanz dieser technischen Lösung hängt maßgeblich davon ab, dass keine Lebensmittelvergiftungen aufgrund von Fehleinschätzungen auftreten. Eine Sensorselbstüberwachung ist deshalb auch hier von Vorteil.

2.4.4 Medizinische Diagnostik

Berichte über Hunde und Menschen, die anhand des Geruchs den Gesundheitszustand eines Patienten einschätzen können, finden sich regelmäßig in den Nachrichten²². Es ist also naheliegend, auch gasmesstechnische Analysen zur Diagnostik einzusetzen. Während Blut-, Urin- und Stuhlproben längst zum medizinischen Alltag gehören, ist dies für Atemgasanalysen bis jetzt nicht der Fall. Lediglich die Diagnose von Intoleranzen wie der Fruktosemalabsorption beruhen auf einer Messung des Wasserstoffs in der Atemluft (Eisenmann et al., 2008). In der Forschung wird deshalb nach zuverlässigen Markern für verschiedene Krankheiten gesucht (Buszewski et al., 2007; Konvalina & Haick, 2014), sowie der Einsatz von Halbleitersensoren zu deren Detektion erforscht (Baur et al., 2018c; Choi et al., 2014; Righettoni et al., 2015). Wird der Test unter kontrollierten Bedingungen mit gereinigter synthetischer Luft zur Atmung durchgeführt, sind die hier zu erwartenden Komplikationen mit Siloxanen gering.

2.4.5 Industrielle Anwendungsbeispiele

In der Industrie entstehen allerhand Gase, weswegen meist eine Kontrolle im Sinne des MAK-Werts notwendig ist (siehe Kap. 2.4.2.1). Entweichende Gase können allerdings Hinweise über den Prozess und dessen Fortgang sowie Auskunft über die Qualität eines Produkts geben. Da

²² Besonders oft wird darüber berichtet, dass Hunde Krebserkrankungen erschnüffeln können (Mitteldeutscher Rundfunk, 2019), es gab allerdings auch schon Menschen mit solchen Fähigkeiten, beispielsweise eine Frau, die Parkinson anhand des Körpergeruchs diagnostiziert (Albat, 2019).

dieses Feld sehr breit ist und den hiesigen Rahmen sprengen würde, wird im Folgenden lediglich auf drei Beispiele zur Einsatzmöglichkeit von Halbleitergassensoren eingegangen.

2.4.5.1 Leckageerkennung

Die Überprüfung der Dichtheit von Produkten erfolgt in der Regel über den Einsatz eines Tracergases, mit dem der Prüfling beaufschlagt wird. Bei einer bestehenden Leckage wird dieses durch den Druck im Prüfling durch die Leckage hinausgedrückt. In der Umgebungsluft wird die Konzentration des Tracergases bestimmt und auf die Leckage geschlossen. Standard für besonders kleine Leckagen ist der Einsatz von Helium und die Detektion mittels Massenspektrometer. Ein sehr viel kostengünstigerer Halbleitergassensor im temperaturzyklischen Betrieb in Verbindung mit beispielsweise Wasserstoff (5 % in Stickstoff) als Tracergas kann für viele Anwendungen alternativ eingesetzt werden (Baur et al., 2019). Diese Anwendung wurde bereits 2003 patentiert (Gramm & Schütze, 2003b) und im Förderprojekt „*MicroLeakDetect – Erkennung kleinster Leckagen mit Halbleitergassensoren*“ des Zentralen Technologieprogramm Saar aus dem Europäischen Fond für regionale Entwicklung (EFRE) weiterentwickelt. Notwendig sind eine gewisse Selektivität gegenüber aus dem Prüfling austretenden Störgasen und eine stabile Grundlinie. Da aus der Umgebungsluft und aus dem Prüfling Siloxane austreten können, ist eine Stabilisierung des Signals gegen diesen Einfluss notwendig.

2.4.5.2 Reinheit von Deponie- und Biogas

Deponie- und Biogas kann Verunreinigungen aufweisen, die im weiteren Prozess zu unterschiedlichsten Problemen führen können (Yuan & Bandosz, 2007). Verunreinigungen durch Schwefelverbindungen führen beispielsweise zu erhöhter Korrosion und sind toxisch, weswegen die entstehenden Abgase nach der Verbrennung nicht ungefiltert in die Umgebung gelangen dürfen. Eine Messung des Schwefelwasserstoffgehalts von Biogas mit einem Halbleitergassensor ist möglich, indem das Gas entsprechend mit Luft verdünnt wird (Schultealbert et al., 2018c). In diesen Gasen können jedoch auch hohe Konzentrationen von Siloxanen ($> 10 \text{ mg/m}^3$) auftreten (Elsayed et al., 2017; Gaj & Pakuluk, 2015), sodass eine Stabilisierung des Sensors gegen diesen Einfluss notwendig ist.

2.4.5.3 Branderkennung in rauen Umgebungsbedingungen

Brandmelder im privaten Bereich arbeiten in der Regel auf Basis von optischer Rauchererkennung. In staubigen Bereichen führt ein Einsatz dieser Technik häufig zu Fehlalarmen. Auf Basis von Gassensoren wurden Brandmeldesysteme entwickelt, die auch in äußerst staubigen Umgebungen wie Kohlekraftwerken zuverlässig arbeiten (Kohl et al., 2001; Reimann & Schütze, 2012). Sie erkennen dabei direkt die bei der Verbrennung entstehenden Gase, die sich aufgrund der Diffusion schneller und gleichmäßiger verbreiten. Siloxane sind an dieser Stelle in für Außenluft üblichen Konzentrationen zu erwarten (vgl. Kap. 0).

Kapitel 2

3 Experimenteller Aufbau und Methoden

An dieser Stelle werden alle für diese Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten beschrieben und dokumentiert. Eine Übersicht aller verwendeten Flaschengase und Chemikalien für die einzelnen Studien ist in Anhang A aufgeführt.

3.1 Prüfgasbereitstellung

3.1.1 Gasmischanlagen

Die Erzeugung von Gasgemischen erfolgt mit Hilfe von Gasmischanlagen (GMA), die in unterschiedlichen Ausführungen am Lehrstuhl für Messtechnik vorhanden sind. Grundsätzlich bestehen alle Anlagen aus mehreren Massenflussreglern (engl. *mass flow controller*, MFC), Ventilen und einem Massenflussmesser²³ (engl. *mass flow meter*, MFM) vor dem Auspuff zur Überwachung des Gesamtflusses. Das zentrale Trägergas wird von einem Nullluftgenerator GT-15000 Ultra (VICI AG International, Schweiz) bereitgestellt, der neben Filterung und Entfeuchtung (Taupunkt -50 °C) mit einem Platin-Katalysator ausgestattet ist, sodass das Trägergas weitgehend frei von Kohlenwasserstoffen (< 0,1 ppm) und Wasserstoff (< 10 ppb²⁴) ist (VICI DBS USA, 2020). Um eine realistische Zusammensetzung gemäß der Atmosphärenkonzentrationen zu erhalten, werden zu dieser Nullluft in jeder Messung 150 ppb Kohlenstoffmonoxid und 500 ppb Wasserstoff hinzugemischt. Diese Zusammensetzung wird im weiteren Verlauf als Normalluft bezeichnet (Schleyer et al., 2013). Die Befeuchtung erfolgt in allen Anlagen in Waschflaschen, durch die ein Teil des Trägergases geleitet wird. Die Waschflaschen befinden sich in der Regel in einem bei konstant 20 °C betriebenen Wasserbad, erzeugt mit Hilfe eines Thermostats LAUDA ECO RE 415 S beziehungsweise LAUDA ECO RE 307 (Lauda Dr. R. Wobser GmbH & C. KG, Deutschland). Da weniger Thermostate als Anlagen zur Verfügung stehen, ist nicht zu jeder Zeit ein Betrieb mit Thermostat jeder Anlage möglich. Das Fehlen einer temperierten Befeuchtung wird deshalb in dieser Arbeit angegeben. Ohne Angabe kann stets davon ausgegangen werden, dass eine Befeuchtung bei 20 °C stattgefunden hat. Im Folgenden werden die Besonderheiten der drei in der vorliegenden Arbeit verwendeten Gasmischanlagen – Standard-GMA, Vergiftungs-GMA und Vorverdünnungs-GMA – dargestellt. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden diese Benennungen verwendet, um den Ursprung der Messungen zu verdeutlichen.

3.1.1.1 Standard-GMA

Die Standard-GMA ist die älteste noch betriebene Anlage am Lehrstuhl für Messtechnik und entsprechend einfach aufgebaut. Sie besteht aus neun analogen 1179C MFCs (MKS Instruments, USA). Drei der neun MFCs stellen mit maximal 500 ml/min das Trägergas bereit (trockene Nullluft, feuchte Nullluft und Stickstoff). Die weiteren sechs MFCs (je 10 beziehungsweise 20 ml/min) können, angeschlossen an Gaszylinder, beliebige Prüfgase zumischen. In einem Mischblock erfolgt das Hinzuschalten über Magnetventile des Typs 6624

²³ Die Unterscheidung zwischen MFC und MFM ist grundsätzlich nicht notwendig, da ein MFM lediglich einen MFC mit eingestelltem Fluss von 100 % entspricht. Entsprechend kann ein MFC in der Regel jederzeit als MFM eingesetzt werden, umgekehrt ist dies nicht immer möglich, da MFMs nicht zwangsweise mit einem Regelventil ausgestattet sein müssen.

²⁴ Gemessen mit einem Peak Performer 1 Referenzgerät (PeakLaboratories Inc., USA) geliehen von Rainer Lammertz Pure Gas Products.

(Bürkert GmbH und Co. KG, Deutschland). An der Anlage ist ein MFM zur Flussrückmessung mit einem möglichen Gesamtfluss von 2000 ml/min vorhanden.

3.1.1.2 Vergiftungs-GMA

Die Vergiftungs-GMA ist in ihrem Aufbau der Standard-GMA sehr ähnlich. Sie besteht aus den gleichen analogen 1179C MFCs. Sie besitzt zwei Trägergas-MFCs (trockene und feuchte Nullluft) mit einem Maximalfluss von je 500 ml/min und ebenfalls sechs MFCs mit einem Maximalfluss von 10 beziehungsweise 20 ml/min, die über Magnetventile des Typs 6624 (Bürkert GmbH und Co. KG, Deutschland) Prüfgase aus Gaszylindern eindosieren. Darüber hinaus besitzt sie ein siebtes zusätzliches Magnetventil gleichen Typs (Vergiftungsventil), über das ein weiterer MFC mit einem Maximalfluss von 10 ml/min Siloxan aus einer Waschflasche zum Trägergas hinzufügen kann. Der vorhandene MFM mit einem Maximalfluss von 2000 ml/min kann neben der Rückmessung bei Bedarf zur zusätzlichen Verdünnung des Siloxan-Dampfes verwendet werden, um realistischere Konzentrationen zu erreichen (Schüler, 2017).

3.1.1.3 Vorverdünnungs-GMA

Die Vorverdünnungs-GMA ist die derzeit modernste Anlage am Lehrstuhl für Messtechnik und besteht aus digitalen MFCs des Typs MF1 (MKS Instruments, USA). Die Zugabe aus Gaszylindern erfolgt hier nicht direkt zum Trägergasstrom, sondern über sogenannte Vorverdünnungslinien. Das Prüfgas wird in einem ersten Schritt mit Trägergas verdünnt (max. 500 ml/min Trägergas und 10 beziehungsweise 20 ml/min Prüfgas) und von dieser Mischung wird über einen weiteren MFC (max. 10 beziehungsweise 20 ml/min), gefolgt von einem Magnetventil, ein Teil dem Trägergasstrom hinzugefügt. Die resultierende doppelte Verdünnung hat mehrere Vorteile:

- Der Dynamikbereich der Konzentration ist mit 1:25 bis 1:250.000 immens (Helwig et al., 2014; Leidinger et al., 2018).
- Durch die hohe Verdünnung kann sichergestellt werden, dass Verunreinigungen aus dem Gaszylinder (< 1 ppm) keine Rolle spielen, da höhere Konzentrationen des Zielgases (> 100 ppm) im Prüfgaszylinder verwendet werden können.

An der Anlage sind drei Vorverdünnungslinien bestehend aus 500 ml/min und 20 ml/min MFCs sowie zwei Vorverdünnungslinien mit 500 ml/min und 10 ml/min MFCs vorhanden. Die sechste Prüfgaslinie ist einstufig mit einem MFC mit 20 ml/min Maximalfluss. In Leidinger et al. (2018) ist eine ausführliche Beschreibung der Anlage zu finden.

3.1.2 Automatische Ablaufsteuerung

Die Steuerung der GMA erfolgt über eine in Kooperation mit der 3S GmbH (Deutschland) entwickelte Software, die aus der vorhandenen Kombination von MFCs und Prüfgasen und der gewünschten Gaszusammensetzung die benötigten Stellwerte berechnet und diese einstellt. Innerhalb dieses Prozesses erfolgt insbesondere für die Einstellung von Vorverdünnungslinien wahlweise eine Optimierung auf den geringsten Prüfgaseinsatz, den größten Fluss in der Vorverdünnungslinie oder den geringsten Fehler des Gasangebots (Bastuck, 2019). Aufgrund der mit 20 Minuten relativ kurzen Gasangebote wurde für Messungen in dieser Arbeit auf eine

erhöhte Gewichtung des Gesamtflusses in der Vorverdünnungslinie gesetzt, um die Gaswechselzeiten möglichst gering zu halten. Beliebige Sequenzen (zeitliche Abläufe verschiedener Gaszusammensetzungen) können innerhalb der Software programmiert und automatisiert den Sensoren angeboten werden.

3.1.3 Randomisierte Gasgemische

Die Kalibrierung mit zufällig ausgewählten Konzentrationen wird derzeit am Lehrstuhl für Messtechnik eingehend untersucht, erwies sich aber in ersten Arbeiten bereits als vielversprechend in Bezug auf Robustheit gegen Overfitting und systematische Quereinflüsse (Bastuck, 2019; Baur et al., 2020). Zur Überprüfung der Kalibrierung und Untersuchung der Fähigkeit von Kompensationsmethoden wird deshalb in dieser Arbeit teilweise mit randomisierten Gasangeboten gearbeitet. Angeboten werden aufeinanderfolgend Gasgemische, bestehend stets aus allen Ziel- und Hintergrundgasen. Die genaue Zusammensetzung und das Verhältnis der verschiedenen Substanzen werden jedoch zufällig bestimmt. Vorgegeben werden dabei die Grenzen, aus denen gewählt werden soll, und gegebenenfalls Rahmenbedingungen bezüglich der Verteilung, beispielsweise in Form einer Latin Hypercube Distribution (Loh, 1996).

3.2 Sensoren und Messaufbau

3.2.1 Messsysteme – elektrisch

Die Kommunikation mit den digitalen Sensoren (Tabelle 6) wird über Teensy 3.2 Mikrocontroller realisiert. Die Sensoren selbst, sowie zugehörige Peripherie (stabilisierende Kondensatoren etc. laut Datenblättern), befinden sich auf Adapterplatinen, die passgenau für die Sensorkammern (siehe Kap. 3.2.3) gefertigt wurden.

Die analogen Sensoren werden mit der am Lehrstuhl für Messtechnik entwickelten Sensorhardware betrieben. Sie ist in Baur et al. (2018a) ausführlich beschrieben und beruht auf einem Teensy 3.6 Mikrocontroller. Kernstück für die Messung des Widerstands der sensitiven Schicht ist ein Logarithmierverstärker LOG114 (Texas Instruments Incorporated, Dallas, USA), um die bei den Temperatursprüngen auftretenden hohen Dynamiken im Sensorleitwert gleichbleibend genau abbilden zu können. Dieser wird zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses direkt am Sensor auf einer weiteren Platine über der Sensor-Adapterplatine platziert. Die Temperatur wird über einen Digitalregler eingestellt.

3.2.2 Sensoren

Eine Auswahl von sechs kommerziell erhältlichen Sensoren wurde für diese Arbeit verwendet, welche sich in zwei Kategorien einteilen lassen. Auf der einen Seite klassische, rein passive beziehungsweise analoge Sensoren, die eine externe Treiberelektronik benötigen, um den Heizer anzusteuern und die sensitive Schicht auszulesen. Auf der anderen Seite aktive beziehungsweise digitale Sensoren, die durch einen integrierten ASIC (engl. *application-specific integrated circuit*) betrieben werden und über eine digitale Schnittstelle (meist I²C) ausgelesen und konfiguriert werden können. Allen gemein ist, dass sie im TCO betrieben werden können.

Kapitel 3

Alle Sensoren sowie typische Kenngrößen und Eigenschaften laut Datenblatt sind in Tabelle 5 (analoge Sensoren) und Tabelle 6 (digitale Sensoren) aufgeführt.

Tabelle 5: Übersicht über die innerhalb dieser Arbeit verwendeten analogen Sensoren, ihre Bauform, das integrierte Heizelement und die Art der sensitiven Schicht sowie der empfohlene Betriebsmodus laut Datenblatt (ams AG, 2015; UST Umweltsensortechnik GmbH, 2017a, 2017b).

Sensorbezeichnung (Hersteller)	Anwendung	Bauform	Heizelement	Aktive Schicht	Betriebsmodus laut Datenblatt
AS-MLV P2 (ams AG)	VOCs, Innenraumluftqualität	Membran	Pt-Element mit ca. 150 Ω Widerstand bei 300 °C	SnO ₂	Konstant bei ca. 320 °C
UST1530 (Umweltsensortechnik GmbH)	Universeller Sensor, brennbare Gase und Alkohole	Keramiksubstrat	Pt10	SnO ₂	Konstant bei ca. 425 °C
UST5330 (Umweltsensortechnik GmbH)	Stickstoffdioxid und Ozon	Keramiksubstrat	Pt10	WO ₃	Konstant bei ca. 275 °C

Tabelle 6: Übersicht über die innerhalb dieser Arbeit verwendeten digitalen Sensoren, ihre Besonderheiten, Einstellbarkeit der Temperatur und die Art der sensitiven Schicht (soweit bekannt) sowie die Ausgabewerte im Standardbetriebsmodus (Bosch Sensortec, 2019; Renesas Electronics Corporation, 2020; Sensirion AG, 2020a).

Sensorbezeichnung (Hersteller)	Anwendung	Einstellbarkeit Temperatur	Sensorausgabe in Standardbetriebsmodus	Bemerkung
BME680 (Bosch Sensortec GmbH)	Innenraumluftqualität	Bis max. 400 °C	IAQ im Bereich 0-500 CO ₂ -Äquivalent in ppm bVOC (breath-VOC)	Integriert: Temperatur-, Druck- und Feuchtesensor
SGP30 (Sensirion AG)	Innenraumluftqualität	In 15 Stufen einstellbar, 100-425 °C in 25 °C Schritten	CO ₂ -Äquivalent auf H ₂ Basis in ppm TVOC-Wert in ppb	Laut Datenblatt vergiftungsstabil, weiße Membran verschleißt Sensorzutritt, insgesamt 4 verschiedene sensitive Schichten
ZMOD 4410 (IDT, Inc.)	VOCs, Innenraumluftqualität	100-450 °C	CO ₂ -Äquivalent in ppm TVOC in ppm IAQ (entspricht TVOC in ppm, Umrechnung zu UBA-Level in mg/m ³ mit Faktor 2)	

3.2.3 Messsysteme – fluidisch

Die Sensoren werden in Sensorkammern mit der GMA verbunden. Diese Kammern bestehen aus zwei Schichten (siehe Abbildung 1), einem Aluminiumblock mit Anschlüssen zur Verbindung mit der GMA (mittels 1/8“ PFA-Rohr und einem Omnifit UNF-Endfitting aus PEEK sowie jeweils einem Inverskonus aus ETFE zur Dichtung) und einem Teflonblock, in

dem die Geometrie des gewünschten fluidischen Kanals und Bohrlöcher für die Sensoren eingearbeitet sind. Die Adapterplatinen, auf denen sich die Sensoren befinden, dichten auf dem Teflonblock und werden mit vier Schrauben, die durch Durchführungen im gegenüberliegenden Aluminiumblock verschraubt werden, angedrückt. Auf diese Weise dichten die beiden Schichten der Sensorkammer flächig aufeinander. In jeder Kammer ist Platz für zwei Sensoren. Für die höheren Gehäuse der UST-Sensoren wird zusätzlich ein Abstandshalter aus Teflon zwischen Adapterplatine und Teflonblock eingesetzt, damit das Sensorgehäuse nicht in den fluidischen Kanal ragt und diesen verengt.

Für die Realisierung einer Diffusionsbarriere am Zutritt des Sensors wurden zwei spezielle, tiefere Teflonblöcke gefertigt, wobei die Sensorbohrungen hier nicht durchgehend sind, sondern lediglich durch unterschiedlich dimensionierte Durchgangsbohrungen mit dem fluidischen Kanal verbunden sind. Das umgebende Gas wird so in seinem Zutritt zum Sensor gehemmt (siehe Abbildung 11 und Kap. 4.2).

Bei der Vermessung mehrerer in Reihe geschalteter Sensoren besteht die Gefahr der gegenseitigen Beeinflussung zum Beispiel durch Reaktionsprodukte. Für die Vergiftungsstudie (siehe Kap. 3.4), bei der insgesamt 16 Sensoren gleichzeitig vermessen wurden, wurde deshalb ein Aufbau realisiert, der den Gesamtfluss kommend von der GMA in vier Stränge aufteilt. Um eine gleichmäßige Aufteilung zu gewährleisten, wurden Flusswiderstände in Form von 1/16“ Rohr mit einer Länge von 20 cm eingesetzt. Am Ausgang des Aufbaus werden die Stränge wieder zusammengeführt und in die Abluft geführt. In diesem Teilstück befindet sich eine weitere Sensorkammer, ausgestattet mit einem Feuchtesensor und einem SGP30-Sensor zur Überwachung und Verifikation des Messprofils.

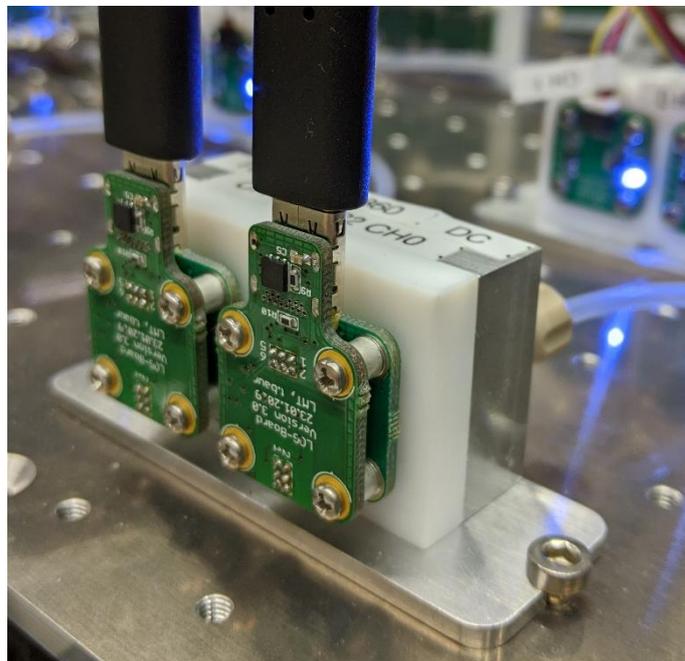


Abbildung 1: Foto der verwendeten Sensorkammern bestehend aus zwei Schichten (Aluminium, hinten, mit Anschlüssen zur fluidischen Anbindung an die GMA und Teflon, vorne, zur Aufnahme der Sensoren), geeignet zur Aufnahme von zwei Sensoren, die mit Hilfe von Adapterplatinen und vier Schrauben fixiert werden.

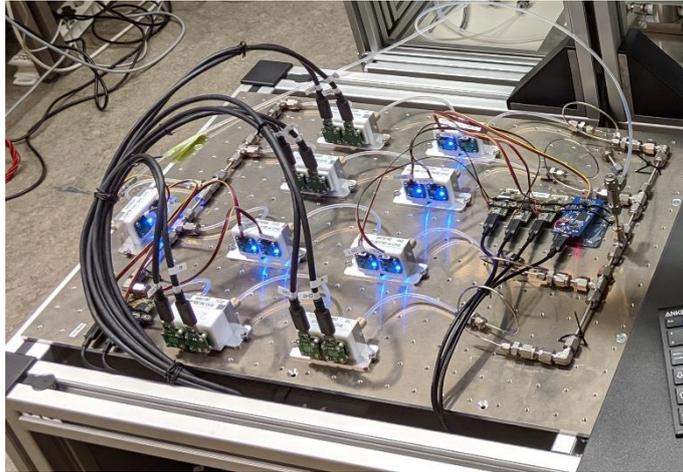


Abbildung 2: Gesamtaufbau für die Vergiftungsstudie zur Vermessung von 16 Sensoren gleichzeitig bei Aufteilung des Gesamtflusses in vier einzelne Stränge. Durch das Einfügen von Flusswiderständen (1/16'' Edelstahlrohr, Länge 20 cm) wird eine gleichmäßige Aufteilung des Flusses garantiert.

3.3 Datenauswertung

Die Verarbeitung der Daten in dieser Arbeit erfolgt nahezu ausschließlich über die kommerzielle Software MATLAB. Auf Basis von MATLAB wurde am Lehrstuhl für Messtechnik die öffentlich zugängliche²⁵ Software DAV³E (Data Analysis and Verification / Visualization / Validation Environment) entwickelt, die speziell auf die Auswertung zyklischer Sensordaten mit Hilfe multivariater Methoden zugeschnitten ist (Bastuck et al., 2018). Im Folgenden werden die hierbei verwendeten Methoden kurz beschrieben und ein Überblick über die verwendeten Funktionen in DAV³E gegeben. Bei der Darstellung von zeitlichen Verläufen über ganze Messungen, wird häufig auf die quasistatische Darstellung zurückgegriffen, wobei der Verlauf des Sensorleitwerts über die Zeit ähnlich dem Betrieb bei konstanter Temperatur erhalten wird. Hierfür wird jeweils der Leitwert zu einem konstanten Zeitpunkt im Zyklus über die Zeit dargestellt.

3.3.1 Methoden

Zur quantifizierenden Auswertung mit Halbleitersensoren hat sich die PLSR (engl. *partial least squares regression*) als insbesondere geeignet herausgestellt (Gutierrez-Osuna, 2002; Wold et al., 2001). Ihr Vorteil liegt darin, dass sie auch bei stark korrelierten Merkmalen ein gutes Modell bildet, da eine PCA (engl. *principle component analysis*) ähnliche Vorverarbeitung integriert ist, die unabhängige Merkmale für die darauffolgende lineare Regression generiert (Hastie et al., 2009). Bei der PLSR kann deshalb neben der Anzahl an Merkmalen der Hyperparameter n_{PLSR} ausgewählt werden, der die Anzahl an Hauptkomponenten, die aus dem ersten Schritt erhalten werden, beschreibt.

Hyperparameter von Modellen werden aus der Validierung gewonnen. Hierfür wird der Datensatz unterteilt in Training und Validierung und der Fehler der Validierung für verschiedene Hyperparameter betrachtet. Oft werden Kreuzvalidierungen zum Beispiel in Form der k-fachen Kreuzvalidierung durchgeführt, um statistisch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten (Hastie et al., 2009). Ist der Fehler der Validierung signifikant höher als der des

²⁵ Informationen unter www.lmt.uni-saarland.de/dave

Trainings liegt eine Überanpassung (engl. *Overfitting*) vor: das Modell beschreibt die Trainingsdaten korrekt, ist aber nicht generalisiert auf andere Daten anwendbar. Im Fall der PLSR geschieht dies meist für eine zu große Anzahl an Komponenten n_{PLSR} und eine zu geringe Anzahl Trainingsdatenpunkte. Im Rahmen dieser Arbeit wird entsprechend n_{PLSR} so gewählt, dass der niedrigste Fehler der 10-fachen Kreuzvalidierung $RMSE_V$ (Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme, engl. *root-mean-square error*) vorliegt²⁶.

Eine einfache und oft wirksame Möglichkeit zur Klassifizierung von Gassensordaten ist die LDA – die lineare Diskriminanzanalyse (Ankara et al., 2004; Backhaus et al., 2008; Jurs et al., 2000; Leidinger et al., 2014). Sie projiziert die Merkmale linear in einen neuen n_{LDA} -dimensionalen Raum und optimiert dabei die Abstände zwischen verschiedenen Klassen im Verhältnis zu den Abständen innerhalb einer Klasse. Aus mathematischer Sicht benötigt die LDA unabhängige, normalverteilte Merkmale. In der Realität ist dies selten der Fall, dennoch erzielt sie häufig sehr gute Klassifikationsergebnisse. Die Anzahl der Merkmale sollte hier auf Basis der Validierung vorsichtig gewählt werden, um Overfitting zu verhindern.

3.3.2 Software DAV³E

Eine detaillierte Beschreibung des vollen Funktionsumfangs sowie des Aufbaus der Software kann in der Dissertation von Manuel Bastuck nachgelesen werden (Bastuck, 2019). Die Prozesskette der Datenverarbeitung in DAV³E besteht aus dem Import der Daten, der Vorverarbeitung, der Annotation mittels Ranges (Bereiche der Messung unter konstanten Bedingungen) und Groupings (Beschriftung beziehungsweise Annotation der Ranges), der Merkmalsextraktion und im letzten Schritt der Modellbildung.

Während beziehungsweise nach dem Import können Datenrate und Offset (Start der Messung im Vergleich zu anderen Daten) festgelegt werden. Zur Synchronisierung der verschiedenen Messsysteme inklusive der Datenaufnahme der GMA wurde die Unixzeit (Sekunden nach dem 01. Januar 1970, 0:00 Uhr) als Offset für alle Messungen verwendet. In der Vorverarbeitung wurden Signale der sensitiven Schicht stets in ein Signal, das dem natürlichen Logarithmus des Leitwerts proportional ist, umgewandelt. Merkmalsextraktion und verwendete Datenbasis sind in den weiteren Kapiteln jeweils angegeben.

3.4 Die Vergiftungsstudie

Eine ausführliche Studie zur Untersuchung der Auswirkungen des neben D_5 in Innenräumen weit verbreiteten cyclischen Siloxans D_4 (siehe Kap. 2.4.1.1) auf verschiedene Halbleitersensoren im temperaturzyklischen Betrieb wurde durchgeführt. Da die folgenden Kap. 5 und 6 weitgehend auf dieser Untersuchung beruhen, wird der Ablauf der Charakterisierungen, die verwendeten Sensoren und ihr Betrieb sowie die Vergiftungsschritte in einem eigenen Kapitel ausführlich erläutert.

²⁶ Der Index gibt an, ob es sich um den Wert erhalten aus der Validierung (V) oder auf Basis eines Testdatensatzes (T) handelt.

3.4.1 Sensoren und Betriebsmodi

Alle Sensoren, die in Kap. 3.2.1 aufgeführt sind, wurden in der vorliegenden Vergiftungsstudie untersucht. Von jedem Sensor sind dabei mindestens zwei Exemplare im Einsatz: einer betrieben bei der im Datenblatt angegebenen Temperatur beziehungsweise unter Einsatz der Bibliotheken der Hersteller im IAQ-Modus und ein weiterer Sensor im temperaturzyklischen Betrieb. Insgesamt vier Exemplare des SGP30 sind Teil der Studie: bei einem weiteren Paar in den oben genannten Betriebsmodi wurde die auf dem Sensor aufgebrachte Membran entfernt, um deren Einfluss auf die Vergiftung zu bestimmen (siehe Kap. 6.4.2). Ebenfalls vier Exemplare des AS-MLV-P2 wurden in der Messung eingesetzt: zwei weitere Sensoren im temperaturzyklischen Betrieb mit vorgeschalteter Diffusionsbarriere (Barriere 1 und 2, vgl. Kap. 4.2) sind Teil der Messung, um die dadurch verursachte Verlangsamung der Vergiftung zu untersuchen (siehe Kap. 6.2). Die Abtastrate der analogen Sensoren (AS-MLV-P2, UST1530 und UST 5530) beträgt 4 ms, die der digitalen Sensoren (BME680, SGP30 und ZMOD4410) im temperaturzyklischen Betrieb 40 ms, die der Sensoren BME680 und SGP30 in den Betriebsmodi der Hersteller 1 s und des ZMOD4410 im Betriebsmodus des Herstellers 2 s.

Der Temperaturzyklus wird für alle Sensoren gleich gewählt und besitzt eine Gesamtlänge von 120 s: jeweils 10 s bei einer Temperatur von 400 °C werden gefolgt von 14 s niedriger Temperaturphase (100, 150, 200, 250, 300 °C). Lediglich der Wolframtrioxid-Sensor UST5330 wird in einem anderen Zyklus betrieben, da schnelle Temperaturwechsel der Schicht schaden können. Eingesetzt wird deshalb ein 120 s langer Dreieckszyklus, startend bei 100 °C mit einer Maximaltemperatur nach 60 s von 300 °C. Abbildung 3 zeigt beide verwendete Temperaturzyklen.

Die insgesamt 16 Sensoren werden in vier Strängen gemessen, das heißt, der eingestellte Gesamtfluss der Anlage von 400 ml/min wird auf viermal 100 ml/min aufgeteilt. In jedem Strang befinden sich vier Sensoren in zwei Sensorkammern. Zur Überwachung des Gesamtaufbaus wird hinter allen Sensoren, nachdem die vier Stränge wieder zusammenfließen, eine weitere Sensorkammer ausgestattet mit einem Temperatur- und Feuchtesensor (SHT35) und einem weiteren SGP30-Gassensor im oben beschriebenen Temperaturzyklus eingesetzt. Diese Kammer wird während der Vergiftung entfernt, um eine Auswirkung des Siloxans auf die beiden Sensoren auszuschließen.

Zwischen der ersten und zweiten Vergiftung wurde der UST1530-Sensor im temperaturzyklischen Betrieb durch einen Defekt in der Ansteuerungselektronik zerstört. Da das Ziel der Arbeit eine Charakterisierung der Effekte im temperaturzyklischen Betrieb ist, wurde ab diesem Zeitpunkt der zuvor bei einer konstanten Temperatur von 425 °C betriebene Sensor temperaturzyklisch betrieben, wodurch keine Daten für die weiteren Vergiftungsstufen für den UST1530 bei konstanter Temperatur vorliegen.

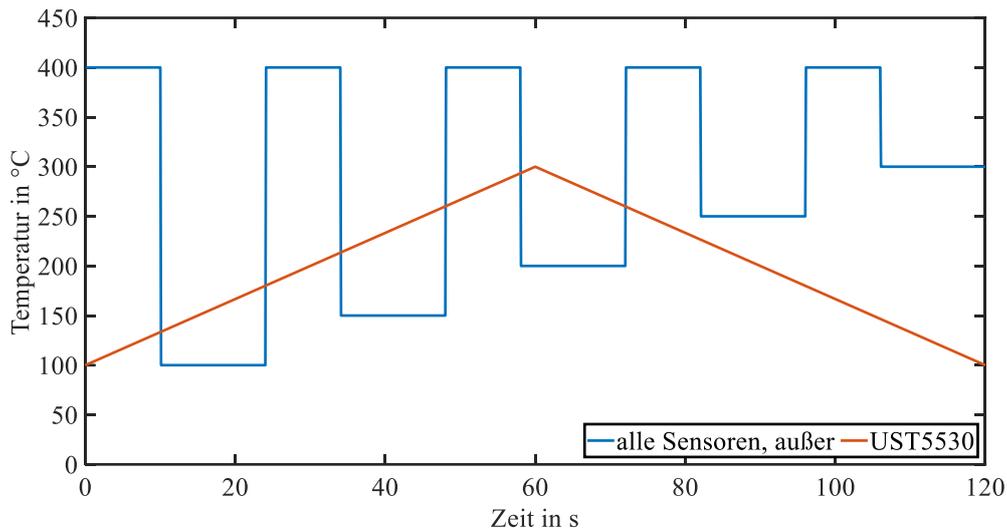


Abbildung 3: Verlauf des Temperaturzyklus der Sensoren während der gesamten Vergiftungsstudie, sowohl während der gasmesstechnischen Charakterisierungen als auch während der Vergiftung mit dem Siloxan D₄.

3.4.2 Vergiftung

Die Sensoren wurden schrittweise mit der in Kap. 3.1.1.2 beschriebenen Vergiftungs-GMA vergiftet. Die angebotene Dosis wird dabei in Konzentration multipliziert mit der angebotenen Zeit angegeben, also zum Beispiel 1 ppm D₄ über 2 h ergibt 2 ppm h. Zu Beginn und nach jeder Vergiftung wurden die Sensoren mit den in Kap. 3.4.3 beschriebenen Gasprofilen in der in Kap. 3.1.1.3 beschriebenen Vorverdünnungs-GMA charakterisiert. Eine Übersicht über alle durchgeführten Vergiftungen und die zugehörigen Dosen gibt Tabelle 7. Während der ersten zwei Schritte wurde bei der niedrigsten einstellbaren Konzentration von 1 ppm D₄ (nach Dampfdruck) gemessen. Es wurde jedoch festgestellt, dass der verhältnismäßig große notwendige Druck, der vor den vier 1/16“ Restriktionen notwendig ist, in der Kürze der Zeit (1 h) in der Waschflasche bei einem Fluss von 0,5 ml/min²⁷ nicht aufgebaut werden kann, weswegen nicht die vollständige eingestellte Dosis von 1 ppm h angeboten wurde. Ab dem dritten Schritt wurde deshalb eine höhere Konzentration von 2 ppm gewählt, wodurch eine stabilere Vergiftungsdosis erreicht wird. Die angebotene Dosis wird dennoch stets durch die Anzahl der Zyklen, die ein Gasangebot zeigen, ausgewertet, da ein leichter Zeitversatz (2-3 min) zwischen dem Öffnen des Ventils zur Waschflasche und dem Einsetzen des Gasangebots aufgrund des notwendigen Druckaufbaus zu beobachten ist. Entsprechend liegt die Dosis stets leicht unter der eingestellten. Die Vergiftung wurde stets bei einem Gesamtfluss von 400 ml/min und einer Feuchte von 50 %RH durchgeführt.

Tabelle 7 gibt außerdem an, welcher Betriebsdauer in einem Innenraumluf-Szenario die angebotene Vergiftungsdosis entspricht. Herangezogen wurden dabei die Perzentile P90 der Studien (Hofmann et al., 2014; Hofmann & Pliening, 2008) 44 µg/m³ und 42 µg/m³, die bereits in Kap. 2.4.1.1 beschrieben wurden. Bei einer Konzentration von 44 µg/m³

²⁷ Es handelt sich hierbei außerdem um den niedrigsten vom MFC einstellbaren Fluss (5 % Öffnung). Aufgrund des Alters des MFCs besteht die Möglichkeit, dass die Regelung unter diesen Bedingungen nicht vollständig korrekt funktioniert.

Kapitel 3

beziehungsweise 3,57 ppb D₄, entspricht somit die höchste angebotene Dosis von 12,6 ppm h mindestens 147 Tagen Betriebszeit in 90 % der Innenräume in Deutschland.

Tabelle 7: Überblick über die durchgeführten Behandlungen mit D₄: die Dauer der eingestellten Konzentration wird durch die Gassensordaten überprüft, da es aufgrund des großen Gegendrucks zu Verzögerungen im Ablauf kommt. Nach jedem Schritt werden die Sensoren charakterisiert, die Laufzeit entsprechend der angegebenen Gesamtdosis in einen Innenraum mit einer Konzentration von 3,57 ppb D₄ – entsprechend der Summen-Siloxan P90-Werte aus (Hofmann et al., 2014; Hofmann & Plieninger, 2008) – ist ebenfalls angegeben.

Schritt	Dosis eingestellt	Zyklen mit Siloxanangebot ²⁸	Angebotene Dosis in ppm·min	Gesamtdosis in ppm·min	Gesamtdosis in ppm·h	Laufzeit in Innenräumen bei 44 µg/m ³ in Tagen
0	1 h bei 1 ppm	8-36	56	56	0,93	11
1	1 h bei 1 ppm	23-35	24	80	1,33	16
2	1 h bei 2 ppm	13-40	108	188	3,13	37
3	1 h bei 2 ppm	13-41	112	300	5,00	58
4	1 h bei 2 ppm	13-41	112	412	6,87	80
5	1,5 h bei 2 ppm	14-57	172	584	9,73	114
6	1,5 h bei 2 ppm	13-56	172	756	12,6	147

3.4.3 Gasesstechnische Charakterisierungen

Die gasesstechnische Charakterisierung in der in Kap. 3.1.1.3 beschriebenen Vorverdünnungs-GMA zwischen den Vergiftungsschritten erfolgte in zwei verschiedenen Modi: ein sequenzielles und ein randomisiertes Gasprofil wurden aufgezeichnet. Das sequenzielle Profil ist in Abbildung 4 dargestellt. Vor dem Normalluft-Hintergrund werden nacheinander die sechs an der Anlage angeschlossenen Gase in aufsteigender Konzentration angeboten. Die Konzentrationen bewegen sich im Rahmen der Begrenzungen durch die Anlage und in einem für Innenräume typischen Bereich und decken die durch das Umweltbundesamt definierten TVOC-Level I-IV (0,3-4 mg/m³) ab. Für Wasserstoff wurde der erwartete Bereich von 0,5-2,3 ppm aus dem Feldtest in Schultealbert et al. (2018b) ausgewählt, für Kohlenstoffmonoxid ein Minimum von 40 ppb entsprechend der niedrigsten möglichen atmosphärischen Konzentration (Novelli et al., 1994) und ein Maximum von 1,75 ppm, was für Räume ohne zusätzliche Verbrennung durch zum Beispiel Öfen einen realistischen Wert darstellt (Traynor et al., 1987). Das Angebot wird insgesamt dreimal wiederholt: bei 30 %RH, 50 %RH und 70 %RH. Die genauen Konzentrationen können Tabelle 8 entnommen werden.

²⁸ Aufgrund des Gegendrucks im Aufbau und der Gaserzeugung in einer Waschflasche kommt es bei der Konzentrationseinstellung zu Verzögerungen, weswegen die wahre Dauer der Exposition anhand der Sensordaten bestimmt wird.

Kapitel 3

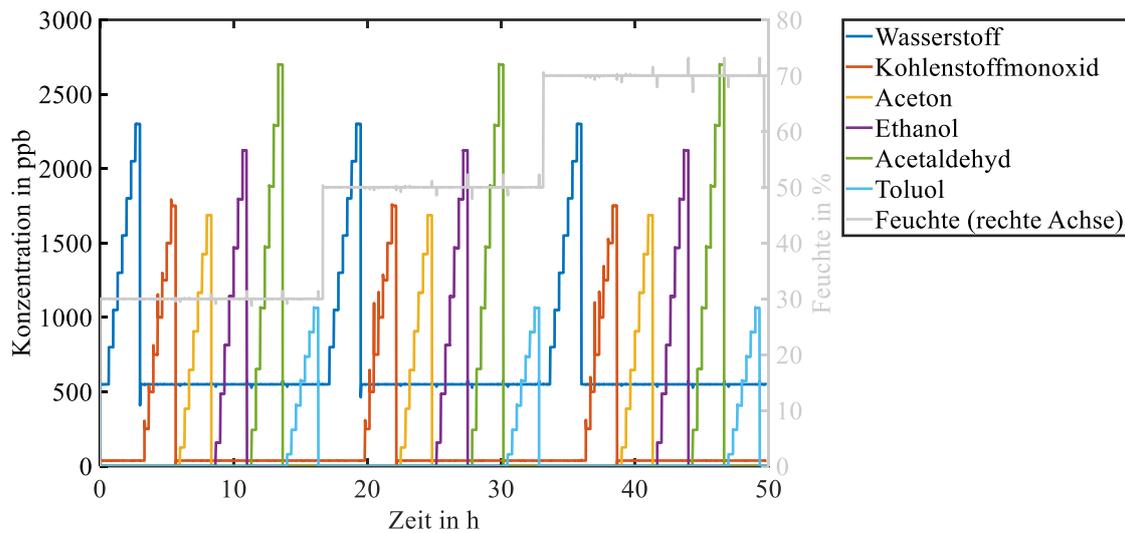


Abbildung 4: Charakterisierungsprofil (rückgelesene Ist-Werte der ersten durchgeführten Charakterisierung) der sequenziellen Messung, bei der alle sechs an der Anlage angeschlossenen Gase in je sieben Konzentrationsstufen angeboten werden. Die Messung erfolgt bei Normalluft-Hintergrund und bei drei relativen Luftfeuchten: 30, 50 und 70 %.

Tabelle 8: Vermessene Konzentrationsstufen der sequenziellen Messung und Konzentrationsbereich, aus dem die Konzentrationen der randomisierten Messung ausgewählt wurden.

	Sequenzielle Charakterisierung Konzentrationsstufen	Randomisierte Charakterisierung Konzentrationsbereich
Wasserstoff	500, 800, 1050, 1300, 1550, 1800, 2050, 2300 ppb	500-2300 ppb
Kohlenstoffmonoxid	40, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750 ppb	40-1750 ppb
Aceton	0, 126, 386, 646, 906, 1166, 1426, 1686 ppb	
Ethanol	0, 159, 486, 813, 1140, 1467, 1794, 2121 ppb	Gesamtkonzentration der vier Gase (Aceton, Ethanol, Acetaldehyd und Toluol) im Bereich 0,3-4 mg/m ³ (150-1900 ppb)
Acetaldehyd	0, 244, 653, 1062, 1471, 1880, 2289, 2699 ppb	
Toluol	0, 80, 244, 408, 572, 736, 900, 1064 ppb	
Feuchte	30, 50, 70 %RH	30-70 %RH

Während des randomisierten Gasprofils werden alle an der Anlage angeschlossenen Gase stets gleichzeitig in zufällig definierten Konzentrationen angeboten, wodurch ein realitätsnahes Gemisch entsteht. Um unterabgetastete Bereiche zu verhindern, erfolgt die Auswahl nach der Methode des Latin Hypercube Samplings (Loh, 1996), bei der der abzutastende Bereich in Abschnitte unterteilt wird. Innerhalb dieser Bereiche werden die Werte dann zufällig erzeugt, die höchste erhaltene Korrelation zwischen zwei Gasen beträgt 0,26 (Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid). Die Konzentrationen der vier VOCs wurden – ähnlich zur sequenziellen Messung – so gewählt, dass die entstehende Gesamtkonzentration in etwa die TVOC-Level I-IV (0,3-4 mg/m³) des Umweltbundesamtes abdeckt. Die Konzentrationen von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid wurde ebenfalls entsprechend der oben genannten, in Innenräumen zu

Kapitel 3

erwartenden Konzentrationsbereiche ausgewählt und auch die Feuchte wurde im relevanten Bereich (30-70 %RH) zufällig variiert. Eine Übersicht über die Konzentrationsbereiche ist ebenfalls in Tabelle 8 aufgeführt. Es wurden zwei solcher Profile mit jeweils 50 randomisierten Gasangeboten mit einer Länge von je 20 Minuten definiert; es erfolgt keine Spülphase bei Normalluft. Eines davon wurde lediglich bei der ersten Charakterisierung vor jeglicher Vergiftung vermessen (Profil 0, Abbildung 5), um eine unabhängige Kalibrierung zu Beginn zu ermöglichen. Das zweite wurde im Rahmen jeder Charakterisierung vermessen (Profil 1, Abbildung 6), um einen direkten Vergleich der Sensoreigenschaften zu ermöglichen.

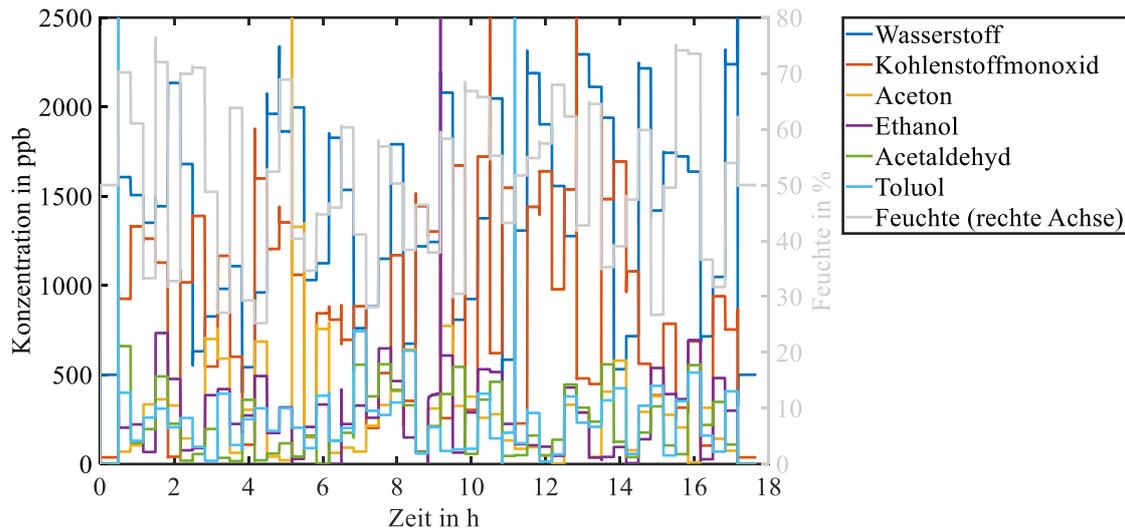


Abbildung 5: Randomisiertes Messprofil (rückgelesene Ist-Werte der ersten durchgeführten Charakterisierung) angepasst auf die Anwendung einer TVOC-Messung in Innenräumen. Dieses Profil wurde lediglich zu Beginn vor jedweder Vergiftung durchgeführt und im Folgenden als Profil 0 bezeichnet.

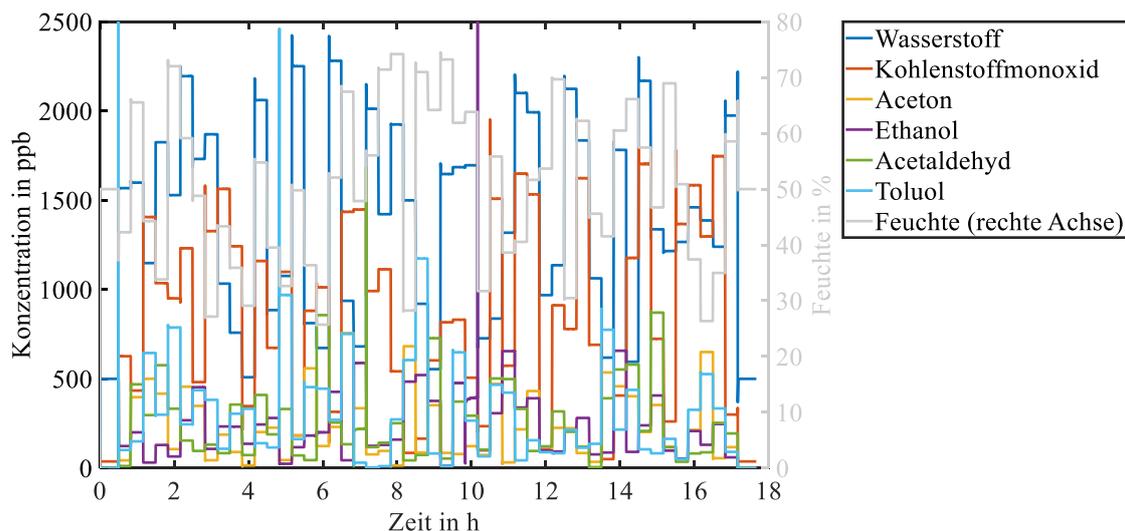


Abbildung 6: Randomisiertes Messprofil (rückgelesene Ist-Werte der ersten durchgeführten Charakterisierung) angepasst auf die Anwendung einer TVOC-Messung in Innenräumen. Dieses Profil wurde zwischen allen Vergiftungsschritten durchgeführt und wird im Folgenden als Profil 1 bezeichnet.

Kapitel 3

Die letzte gasmesstechnische Charakterisierung nach einer Dosis von 12,6 ppm h D₄ erfolgte ohne Aceton, da die verwendete Prüfgasflasche zu diesem Zeitpunkt leer war.

Zum Vergleich der Vergiftungsintensität von temperaturzyklisch und bei konstanter Temperatur betriebenen Sensoren wurden zwischen den Vergiftungsschritten außerdem kurze Datenaufnahmen (ca. 1,5 h) aller analogen (AS-MLV-P2, UST1530, UST5530) Sensoren im temperaturzyklischen Betrieb durchgeführt. Diese erfolgten ebenfalls bei einer Feuchte von 50 %RH, angeboten wurde dabei neben Normalluft Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid bei 1 ppm über 30 min, um eine signifikante Relaxation zu erzeugen.

Kapitel 3

4 Optimierung der quantitativen Messung mittels DSR-Methode

Um die Auswirkungen der Vergiftung auf die quantitative Messung mit Halbleitersensoren zu beurteilen, wird hier zunächst auf die Ausgangseigenschaften eingegangen. Die Kapitel 4.1 und 4.2 beschäftigen sich insbesondere mit den Schwierigkeiten, die bei der Quantifizierung hoher Konzentrationen mit DSR auftreten und stellen unterschiedliche Lösungsansätze vor, die im weiteren Verlauf der Vergiftungsstudie Anwendung finden werden. Im Folgenden werden insbesondere verschiedene Methoden zur Optimierung der Merkmalsberechnung für das DSR-Signal vorgestellt, die die hohe Dynamik sowohl in Bezug auf den anvisierten Konzentrationsbereich als auch in Bezug auf zu erwartende Sensorveränderungen abdecken müssen. In Kap. 4.3 werden deshalb Methoden zur automatischen Wahl des Zeitfensters für das DSR-Signal vorgestellt und miteinander verglichen, die ein möglichst unvoreingenommenes Bild in der späteren Auswertung ermöglichen sollen. Anhand der besten gefundenen Methode werden dann in Kap. 4.4 die Eigenschaften bezüglich Quantifizierung der in der Vergiftungsstudie enthaltenen Sensoren ausgewertet und verglichen, sodass dieses Kapitel die Ausgangslage für die Kap. 5 und 6 darstellt.

4.1 Adaption der Merkmalsextraktion für hohe und niedrige Konzentrationen

Ziel der hier vorgestellten und in Schultealbert et al. (2018a) veröffentlichten Untersuchung ist die Charakterisierung der Quantifizierung in der DSR-Methode für Einzelgase mit einem Halbleitersensor im TCO über einen sehr weiten Konzentrationsbereich (vier Größenordnungen, 10 ppb – 100 ppm). Diese Messungen sind mit der in Kap. 3.1.1.3 beschriebenen Vorverdünnungs-GMA möglich. Bei der Auswertung dynamischer Merkmale über einen weiten Konzentrationsbereich ist es notwendig, die verwendete Methode an den Signalverlauf anzupassen, was im Folgenden ausführlich diskutiert wird.

4.1.1 Experimentelles

Der verwendete Sensor AS-MLV-P2 wird mit einem Temperaturzyklus passend zur DSR-Methode betrieben. Hierfür wird der Sensor jeweils 3 s bei 450 °C gehalten, gefolgt von jeweils 27 s langen Niedertemperaturphasen (150, 200 und 250 °C), womit sich eine Gesamtlänge des Zyklus von 90 s ergibt. Ansteuerung und Auslesen erfolgt mit der in Kap. 3.2.1 beschriebenen Hardware. Die Abtastrate liegt bei 1 kHz, beim Einlesen der Daten wird jedoch zur Signalverbesserung eine Mittelwertbildung mit $n = 20$ durchgeführt.

Vier in ihrem Reaktionsmechanismus möglichst unterschiedliche Gase sind Teil der Untersuchung: die sehr einfachen zweiatomigen Stoffe Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff sowie Ammoniak und das aromatische Benzol. Die niedrigste vermessene Konzentration beträgt bei allen Gasen 10 ppb, die höchste Konzentration liegt in Abhängigkeit von der Konzentration im Prüfgaszylinder bei 7,9 ppm (Benzol), 25 ppm (Wasserstoff), 79,8 ppm (Kohlenstoffmonoxid) und 116 ppm (Ammoniak). Pro Dekade wurden drei Konzentrationsstufen angefahren (10, 25, 50, 100, 250, 500... ppb). Um ein vollständiges Einlaufen der Vorverdünnungslinien sicherzustellen, wurden die Gase im Wechsel angeboten und die entsprechende Linie bereits 40 Minuten bei geschlossenem Ventil vor Beginn des nächsten Angebots eingestellt. Die Reihenfolge dabei ist stets: Ammoniak, Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Benzol. Darüber hinaus wurden die Konzentrationen in randomisierter

Reihenfolge angeboten, um systematische Einflüsse wie Sensordrift auszuschließen. Die Auswahl erfolgte durch die Matlab-Funktion *randperm*. Jedes Angebot hat dabei eine Dauer von 30 Minuten gefolgt von 10 Minuten reiner Nullluft. Es wurde also nicht – wie sonst üblich – auf eine realistische Hintergrundluft geachtet, sondern rein die quantitativen Eigenschaften der Sensoren ohne jeglichen Quereinfluss betrachtet. Der komplette Messablauf wurde sowohl bei 50 %RH als auch bei 40 %RH durchgeführt. Der quasistatische Verlauf am Ende der 150 °C-Phase bei 50 %RH ist in Abbildung 7 dargestellt, farblich hinterlegt sind die angebotenen Gase dargestellt.

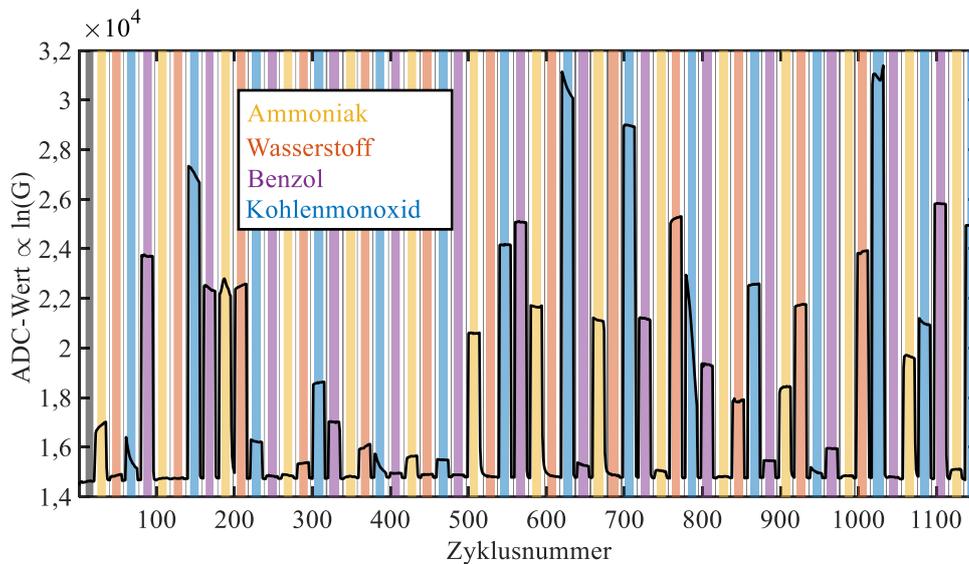


Abbildung 7: Ablauf der gesamten Messung bei 50 %RH, dargestellt ist jeweils der Leitwert am Ende der 150 °C Phase eines jeden Zyklus über den Messablauf.

4.1.2 Zwei Methoden der Merkmalsextraktion

Die in Kap. 2.2.3 vorgestellte DSR-Methode gilt uneingeschränkt lediglich bei kleinen Konzentrationen, wobei die Steigung des logarithmierten Leitwerts die Reaktionsrate mit dem umgebenden Gas $k_{gas} + k_0$ darstellt.

$$\frac{d}{dt} \ln(G) \propto k_{gas} + k_0 \quad (12)$$

Die Rate k_0 entspricht der natürlichen Relaxation ohne zusätzliche Anwesenheit reduzierender Gase. Bei höheren Konzentrationen treten unter anderem praktische Herausforderungen in der Datenauswertung auf: die zeitliche Dauer des linearen Bereichs von $\ln(G)$ nimmt ab, sodass das Zeitfenster für die Steigungsberechnung dynamisch angepasst werden muss. Bei besonders hohen Konzentrationen kann das Zeitfenster derart kurz werden, dass aufgrund der wenigen Datenpunkte diese Strategie nicht mehr zielführend ist. Aus diesem Grund sollte die Merkmalsextraktion für hohe Konzentrationen angepasst werden, was zum Beispiel durch Berechnung einer Zeitkonstante dieses Relaxationsprozesses geschehen kann. An dieser Stelle soll eine besonders einfache Variante dieser Strategie getestet werden: ausgewertet wird die Zeitkonstante τ , die zur Relaxation von $\ln(G)$ auf 63,2 % des letzten auf der Temperaturstufe gemessenen Wertes benötigt wird.

$$\tau = t(0,632 \cdot (\ln(G_{max}) - \ln(G_{min}))) - t_{start} \quad (13)$$

Im Folgenden wird die Auswertung der Steigung als dt-Auswertung und die vereinfachte Auswertung der Zeitkonstante als τ -Auswertung bezeichnet. Wird auf der 150 °C-Temperaturstufe ein Gleichgewicht erreicht und die Kurve von $\ln(G)$ flacht ab, wird die τ -Auswertung angewandt, wird kein Gleichgewicht erreicht die dt-Auswertung. Für die verschiedenen Gase ist der Umschaltzeitpunkt, an dem beide Verfahren angewandt werden, bei unterschiedlichen Konzentrationen: 100 ppb für Kohlenstoffmonoxid, 500 ppb für Wasserstoff, 1000 ppb für Ammoniak und 100 ppb für Benzol.

Durchgeführt wird diese Datenauswertung mit der in Kap. 3.3.2 vorgestellten Software DAV³E, die um eine Feature-Extraktion zur Berechnung von τ basierend auf der Matlab-Funktion *interp1* ergänzt wurde. Um die Berechnung so einfach wie möglich zu halten, wird direkt der gemessene ADC-Wert herangezogen, welcher aufgrund der logarithmischen Verstärkung proportional zu $\ln(G)$ ist. Der für die Berechnung der Steigung verwendete Zeitbereich liegt zwischen 10 und 20 s. Bei der dt-Auswertung wird außerdem k_0 kompensiert: die bei Nullluft berechnete Steigung wird stets abgezogen, sodass im weiteren Verlauf Ursprungsgeraden erwartet werden können. Von weiteren Verrechnungen wie mit dem Faktor $E_B(0)$ aus Glg. (11) wird abgesehen, einerseits um die Einfachheit und Wirksamkeit des Sensormodells besonders hervorzuheben, andererseits, da in der Gasmischanlage sehr konstante Bedingungen vorherrschen und ein Einfluss dieses Faktors lediglich bei starken Veränderungen der initialen Ladung der Oberfläche erwartet wird. Bei der τ -Auswertung ist eine Offset-Korrektur nicht möglich, da bei Nullluft das Gleichgewicht nicht innerhalb der 27 s erreicht wird und somit keine Zeitkonstante angegeben werden kann²⁹. Die Korrektur wäre im Fall der hohen Konzentrationen allerdings marginal, sodass sie ohnehin vernachlässigt werden kann. Zur Auswertung wird hier das gesamte Plateau von 3-30 s herangezogen.

Die niedrigste Temperatur von 150 °C wurde für die komplette quantitative Auswertung aufgrund ihrer höchsten Empfindlichkeit ausgewählt. Außerdem wurde stets der letzte vollständige Zyklus eines Angebots herangezogen, um eine möglichst stabile Gaskonzentration und ein eingelaufenes Sensorsignal zu gewährleisten.

4.1.3 Ergebnisse

In Abbildung 8 sind mehrere Sensorzyklen bei jeweils 1 ppm der vier vermessenen Gase und Nullluft gezeigt, jeweils bei 40 und 50 % relativer Feuchte. Unterschiedliche Feuchten zeigen sich durch eine Parallelverschiebung der Zyklen. Außerdem sind bereits Unterschiede in der Sensitivität für die unterschiedlichen Gase sichtbar. Bei 1 ppm erreicht die Sensorcurve für Ammoniak bei 150 °C kein Gleichgewicht, es kann also die dt-Auswertung angewandt werden. Auf der zweiten Temperaturstufe von 200 °C deutet sich ein Erreichen des Gleichgewichts an. Die drei anderen Gase (Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und Benzol) erreichen bei 150 °C bei 1 ppm innerhalb der gemessenen 30 s bereits einen konstanten Sensorleitwert. Für Benzol zeigt

²⁹ Die Durchführung eines Exponentialfits auf dem Anfangsbereich der Relaxation ist möglich, aber mit einem großen Fehler belastet, der entsprechend keinen Vorteil mit sich bringt.

sich allerdings nach dem Abknicken der Leitwertkurve kein konstanter Wert, sondern ein weiteres Ansteigen des Sensorleitwerts in Form eines weiteren Relaxationsprozesses.

Aus Abbildung 8 geht außerdem hervor, dass auf Basis dieses Temperaturzyklus die vier Gase voneinander unterschieden werden können, da ihre temperaturspezifischen Signalmuster charakteristisch sind. Für die Methode und die Ergebnisse wird auf die zugehörige Veröffentlichung verwiesen (Schultealbert et al., 2018a).

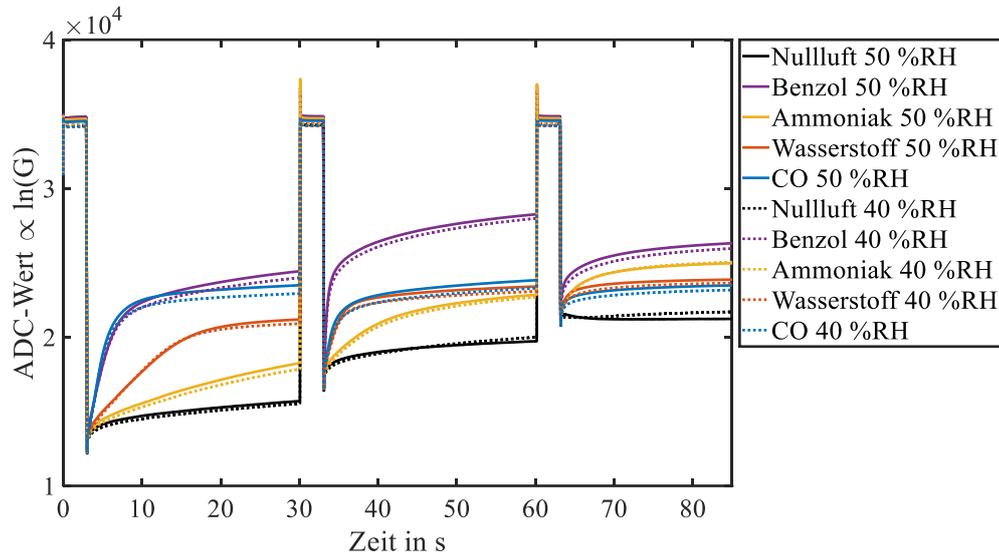
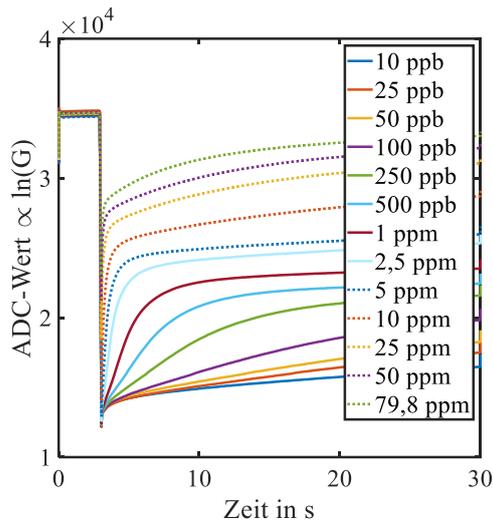
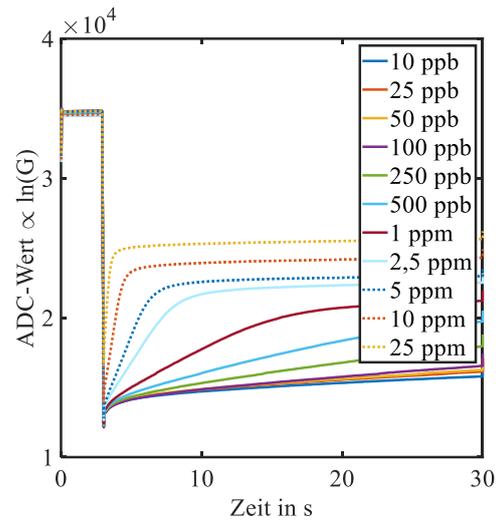


Abbildung 8: Temperaturzyklen bei Nullluft und jeweils bei 1 ppm eines Gases bei zwei verschiedenen Feuchten (40 und 50 %RH). Die vorgestellten Ergebnisse zur Quantifizierung beruhen auf Auswertung der ersten Niedertemperaturphase (150 °C); die Entscheidung der Auswertestrategie erfolgt anhand der Tatsache, ob ein Gleichgewicht am Ende dieser Phase erreicht wird, im hier gezeigten Beispiel: Ammoniak dt -Auswertung, alle anderen Zielgase τ -Auswertung.

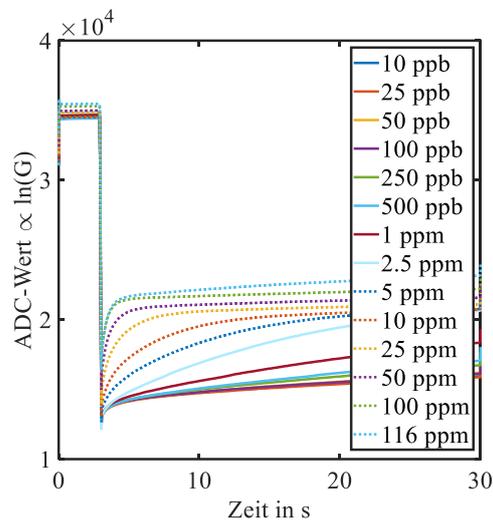
Der für die Quantifizierung relevante Bereich – der Temperatursprung von 450 °C auf 150 °C – ist in Abbildung 9 jeweils für alle angebotenen Konzentrationen der vier vermessenen Gase dargestellt. Bei niedrigen Konzentrationen ist der lineare Verlauf des logarithmierten Sensorleitwerts deutlich sichtbar. Für Ammoniak (Abbildung 9c) ergeben sich Abweichungen von der erwarteten Reihenfolge sowohl im Verlauf des Leitwerts als auch im berechneten DSR-Signal (Abbildung 10a). Ammoniak adsorbiert bekannterweise auf Edelstahl-Oberflächen, wodurch eine Verschleppung möglich ist (Vaaitinen et al., 2014). Die Konzentrationen 10 und 50 ppb wurden jeweils nach 50 und 116 ppm angeboten, wodurch die angebotene Konzentration und damit auch das Sensorsignal höher liegen können. Bei allen Gasen wird ab einer bestimmten Konzentration das Gleichgewicht während des 27 s langen Temperaturplateaus erreicht. Für Benzol konnte schon in Abbildung 8 ein zweiter Relaxationsprozess beobachtet werden, der auch hier (Abbildung 9d) bei allen Kurven ab etwa 500 ppb auftritt. Auffällig ist, dass für besonders hohe Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen (> 10 ppm, Abbildung 9a) ein ähnliches Verhalten auftritt und dies auch bei der höchsten vermessenen Ammoniakkonzentration (116 ppm, Abbildung 9c) beobachtet werden kann. Bei Wasserstoff (Abbildung 9b) tritt dieser Effekt bis zur vermessenen Konzentration von 25 ppm nicht auf.



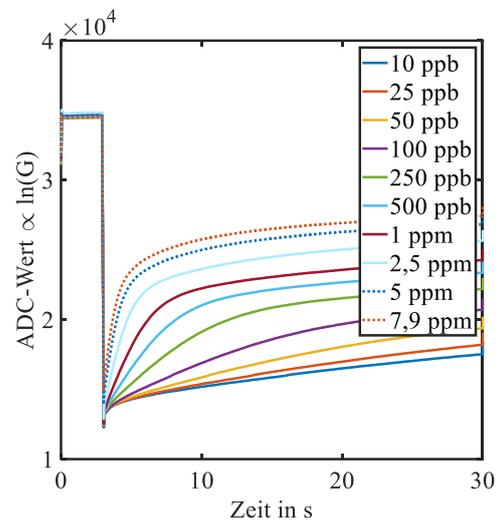
(a) Kohlenstoffmonoxid.



(b) Wasserstoff.



(c) Ammoniak.



(d) Benzol.

Abbildung 9: Leitwertverläufe (ADC-Werte) für alle Konzentrationen der vier vermessenen Gase (a) Kohlenstoffmonoxid (b) Wasserstoff (c) Ammoniak und (d) Benzol über dem ersten zur Quantifizierung herangezogenen Temperatursprung im Sinne des DSR-Modus.

Auf Basis der dt-Auswertung wurden Kennlinien für jedes Gas bei den beiden Feuchten 40 und 50 %RH erstellt, welche in Abbildung 10a dargestellt sind. Da eine Ursprungsgerade erwartet wird, wurde die Funktion $f(c) = a \cdot c$ zur Anpassung verwendet. Der abweichende Punkt bei 25 ppb Kohlenstoffmonoxid und 50 %RH ist das erste Gasangebot des gesamten Messablaufs, Sensor und Anlage waren hier noch nicht korrekt eingelaufen. Wie bereits erwartet, zeigen insbesondere die niedrigen Ammoniakkonzentrationen bis 50 ppb hohe Abweichungen. Für die Kennlinie des Sensorsignals von Benzol ist eine lineare Anpassung nicht zielführend, weswegen hier auf einen Potenzfit der Form $f(c) = a \cdot c^b$ zurückgegriffen wurde. Die Werte der Parameter a liegen in allen Fällen (außer Wasserstoff), für Benzol auch für b , für beide Feuchten im 95 % Konfidenzintervall der jeweils anderen Feuchte.

Die Ergebnisse der Kennlinien der τ -Auswertung in Abbildung 10b sind vergleichbar mit den vorigen Beobachtungen im Zusammenhang mit der dt-Auswertung. Erneut können

Kapitel 4

Ursprungsgeraden der Form $f(c) = a \cdot c$ bei allen Gasen außer Benzol eingesetzt werden. Hier wird wie zuvor auf ein Potenzgesetz der Form $f(c) = a \cdot c^b$ zurückgegriffen. Die Qualität der Fitkurven ist allgemein etwas besser, was auf die stabileren und höheren Konzentrationen zurückzuführen ist. Lediglich die höchsten Konzentrationen von Kohlenstoffmonoxid und Ammoniak weichen aufgrund des beobachteten zweiten Relaxationsprozesses signifikant von der Geraden ab. Sie wurden deshalb bei der Anpassung nicht berücksichtigt. Die Fit-Parameter liegen ebenfalls – außer für Wasserstoff – stets im 95 % Konfidenzintervall für beide Feuchten.

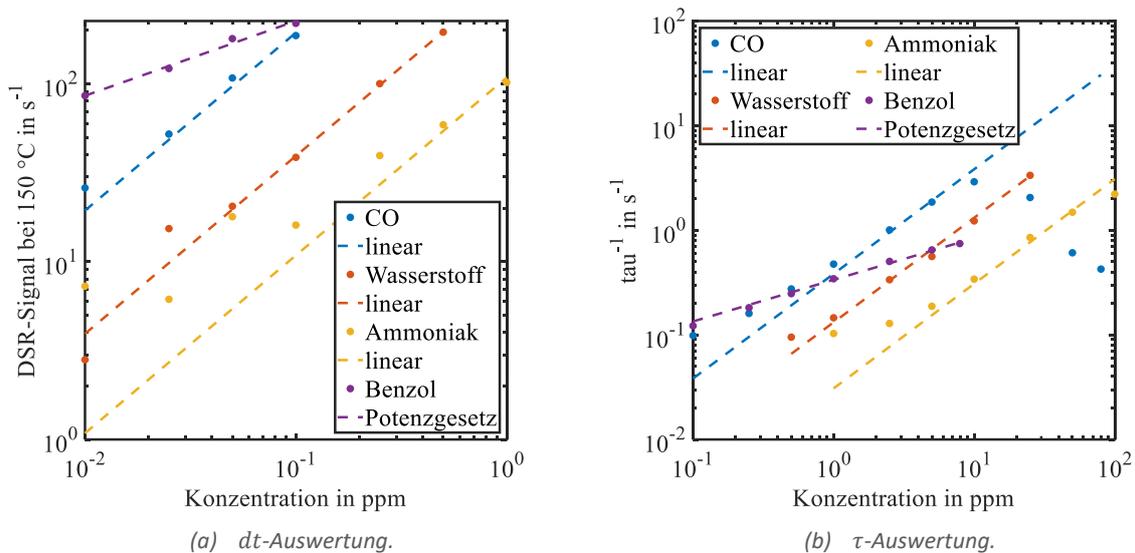


Abbildung 10: Erhaltene Kennlinien der vier vermessenen Gase unter Anwendung der (a) dt -Auswertung und (b) τ -Auswertung. Für Benzol ergibt sich stets ein Potenzgesetz, für die anderen Gase eine lineare Kennlinie. Für Ammoniak treten insbesondere bei kleinen Konzentrationen starke Abweichungen auf.

Tabelle 9: Parameter der angepassten Kennlinien für den niedrigen Konzentrationsbereich (dt -Auswertung).

Gas	Feuchte	Funktion	a	b	R^2
CO	40 %RH	$f(x) = a \cdot c$	1940		0,985
	50 %RH		2000		0,925
H ₂	40 %RH	$f(x) = a \cdot c$	393		0,999
	50 %RH		352		0,998
NH ₃	40 %RH	$f(x) = a \cdot c$	109		0,938
	50 %RH		109		0,961
C ₆ H ₆	40 %RH	$f(x) = a \cdot c^b$	570	0,407	0,984
	50 %RH		691	0,494	0,994

Tabelle 10: Parameter der angepassten Kennlinien für den hohen Konzentrationsbereich (τ -Auswertung).

Gas	Feuchte	Funktion	a	b	R^2
CO	40 %RH	$f(x) = a \cdot c$	0,383		0,987
	50 %RH		0,365		0,988
H ₂	40 %RH	$f(x) = a \cdot c$	0,132		0,997
	50 %RH		0,117		0,996
NH ₃	40 %RH	$f(x) = a \cdot c$	0,0308		0,989
	50 %RH		0,0322		0,996
C ₆ H ₆	40 %RH	$f(x) = a \cdot c^b$	0,336	0,398	0,996
	50 %RH		0,311	0,399	0,994

4.2 Adaption des Gas-Sensor-Interface zur Linearisierung des Sensorsignals

Neben der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Merkmalsextraktion kann der DSR-Betrieb auch durch eine mechanische Maßnahme für hohe Konzentrationen verbessert werden: die Begrenzung des Zutritts zur sensitiven Schicht in Form einer Diffusionsbarriere. Werden durch die hohe Konzentration eine oder mehrere Modellannahmen verletzt, bringt diese Möglichkeit den Vorteil, dass das System physikalisch wieder dem Modell angenähert wird. Im Folgenden wird dieser Ansatz auf seine Tauglichkeit untersucht und im weiteren Verlauf der Arbeit zur Minimierung von Vergiftungseffekten eingesetzt.

4.2.1 Experimentelles

Der verwendete Sensor ist ein AS-MLV-P2, der in einem sehr kurzen Zyklus nach der DSR-Methode betrieben wurde: 3 s Oxidationsphase bei 400 °C gefolgt von einem Sprung zu 200 °C für 3 s zur Reduktion der Oberfläche. Die Messung wurde in der in Kap. 3.1.1.1 beschriebenen Standard-GMA durchgeführt, da für die Messung hoher Konzentrationen keine Vorverdünnung notwendig ist. Gemessen wurde bei einer Feuchte von 0 % (Taupunkt der Nullluft: -50 °C); der Gesamtfluss lag bei 200 ml/min. Das Prüfgas Aceton wurde in den Konzentrationen 1,5, 2, 5 und 7 ppm jeweils für 30 Minuten getrennt durch 10 Minuten Nullluft angeboten. Zur Auswertung wurde aus dem insgesamt 300 Zyklen langen Gasangebot ein Bereich von 50 Zyklen zu Beginn ausgeschlossen, um konstante Verhältnisse sicherzustellen, sodass die Auswertung anhand von 250 Zyklen erfolgt.

Die Messung wurde in geometrisch unterschiedlichen Sensorkammern durchgeführt. Neben einer normalen Kammergeometrie (Abbildung 11 auf der linken Seite, siehe auch Kap. 3.2.3) wurden vier verschieden starke Diffusionsbarrieren vor dem Sensor platziert (Abbildung 11 auf der rechten Seite). Die Barrieren werden charakterisiert durch eine weite Bohrung zur Aufnahme des TO-Gehäuses des Sensors und eine schmale Bohrung, die die Barriere darstellt, mit den zugehörigen Radien $r_{1/2}$ und Längen $l_{1/2}$. Analog zu elektrischen Schaltungen können diese Diffusionsbarrieren mit einem Widerstand R_D angegeben werden, der sich aus den in Reihe geschalteten Einzelwiderständen der Bohrungen ergibt:

$$R_D = \frac{l}{A} = \frac{l_1}{\pi r_1^2} + \frac{l_2}{\pi r_2^2} \quad (14)$$

Der im Elektrischen übliche Faktor ρ , der spezifische Widerstand, wird hier vernachlässigt, da er bei gleichbleibendem Sensor und Zielgas konstant ist. Ein Überblick über die Diffusionsbarrieren, deren Dimensionen und den berechneten Diffusionswiderstand gibt Tabelle 11. Der Wert von l_2 wurde dabei um die Höhe des Sensorgehäuses des AS-MLV-P2 (2,6 mm) verringert.

Kapitel 4

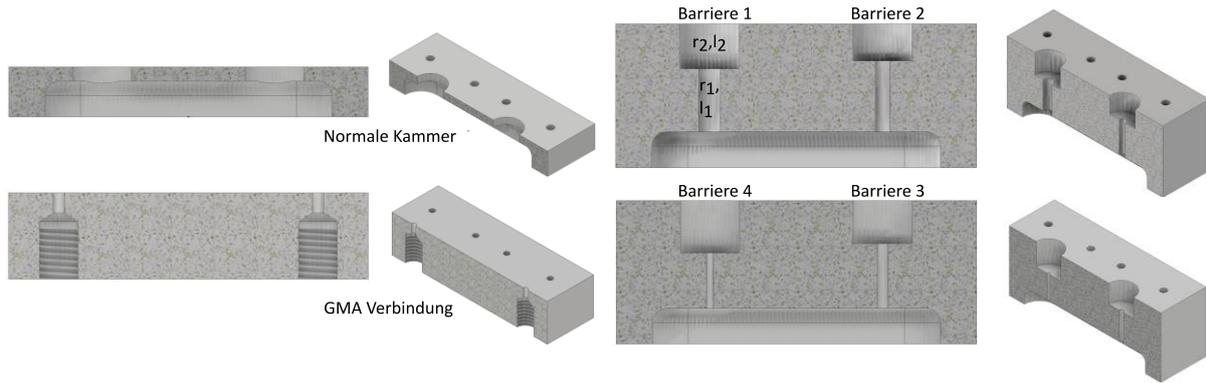


Abbildung 11: CAD-Modell der Sensorkammern mit normalem Gas-Sensor-Interface (links) und zusätzlich eingebrachten diffusiven Begrenzungen (rechts) in vier verschiedenen Stärken. Die Größen $r_{1/2}$ und $l_{1/2}$ bezeichnen Radius und Länge der zugehörigen Bohrung.

Tabelle 11: Übersicht der Diffusionsbarrieren, deren geometrischen Maße und des berechneten Diffusionswiderstandes. Von l_2 wurden 2,6 mm abgezogen, was der Höhe des Sensorgehäuses des AS-MLV-P2 entspricht.

Barriere	r_1	l_1	r_2	l_2	R_D
1	1,5 mm	7,4 mm	4,05 mm	5 mm	1,14 mm ⁻¹
2	1 mm	8 mm	4,05 mm	4,4 mm	2,63 mm ⁻¹
3	0,75 mm	9,1 mm	4,05 mm	3,3 mm	5,21 mm ⁻¹
4	0,5 mm	7,7 mm	4,05 mm	4,7 mm	9,90 mm ⁻¹

4.2.2 Ergebnisse

Das Sensorsignal des 6 s langen Zyklus bei Nullluft und 7 ppm Aceton – der höchsten vermessenen Konzentration – ist in Abbildung 12 für die verschiedenen Diffusionsbarrieren gezeigt. Aus den 250 betrachteten Zyklen wurde hierfür ein gemittelter Zyklus gebildet. In Nullluft bleibt der Zyklusverlauf unabhängig von der Diffusionsbarriere nahezu unverändert. Lediglich für die Barrieren 3 und 4 wird er etwas hin zu höheren Leitwerten verschoben. Das Gasangebot zeichnet sich durch den im Gesamten höheren Leitwert und eine höhere Steigung auf dem niedrigen Temperaturplateau aus. Dies ist für alle dargestellten Konfigurationen der Fall. Der gewünschte Effekt einer Verminderung des am Sensor umgesetzten Gases tritt wie erwartet auf. Für die stärkeren Barrieren nimmt die Steigung kontinuierlich ab, wobei der lineare Bereich länger wird. Aus diesem Grund werden unterschiedliche Zeitintervalle für die weitere Betrachtung herangezogen: Ohne Barriere wird die Steigungsberechnung im Bereich 3,10-3,24 s durchgeführt, für Barriere 1 im Bereich 3,10-3,30 s, für Barriere 2 im Bereich 3,10-3,40 s und für die Barrieren 3 und 4 im Bereich 3,10-3,70 s. Der Mittelwert von 250 berechneten Steigungen bei Nullluft wird für die weitere Auswertung stets abgezogen.

Erwartet wird bei dieser Vorgehensweise wie im vorangegangenen Kapitel eine Ursprungsgerade. Für die Anpassung wird dennoch eine Geradengleichung inklusive Offset $f(x) = p_1 \cdot c + p_2$ verwendet. Liegt der Offset p_2 im Bereich der Unsicherheit der Messpunkte, kann davon ausgegangen werden, dass die Modellannahmen erfüllt sind und der DSR-Betrieb erfolgreich für hohe Konzentrationen durch den Einsatz einer Diffusionsbarriere angepasst werden kann. Abbildung 13 zeigt die Mittelwerte und Standardabweichungen des DSR-Signals über der Acetonkonzentration für die verschiedenen Diffusionsbarrieren und

linear angepasste Kennlinien. Die Parameter der Kennlinien sind in Tabelle 12 aufgeführt. Insbesondere ohne Diffusionsbarriere ist die Abweichung von der Linearität signifikant, was sich in einem deutlichen Offset p_2 ausdrückt. Erst für Barriere 2 ist p_2 kleiner als die Standardabweichung der Messpunkte σ_k . Für die 1. Barriere ist eine Abweichung von der Linearität ebenfalls bereits in Abbildung 13 ersichtlich, der Offset entspricht der 4,7fachen Standardabweichung. Die Wurzel der Residuenquadratsumme $SQR^{1/2}$ als Maß für die Güte der Anpassung erreicht für Barriere 3 ein Minimum und nimmt für Barriere 4 wieder zu. Die Standardabweichung der in der dt -Auswertung bestimmten Steigung σ_k verhält sich gleich. Dadurch bleibt die Quantifizierungsgenauigkeit $\sigma_c = \sigma_k/p_1$ näherungsweise konstant unabhängig von der Barriere. Davon ausgenommen ist Barriere 4, für die sie beträchtlich auf den 1,25 bis 1,8-fachen Wert im Vergleich zu den anderen Barrieren ansteigt.

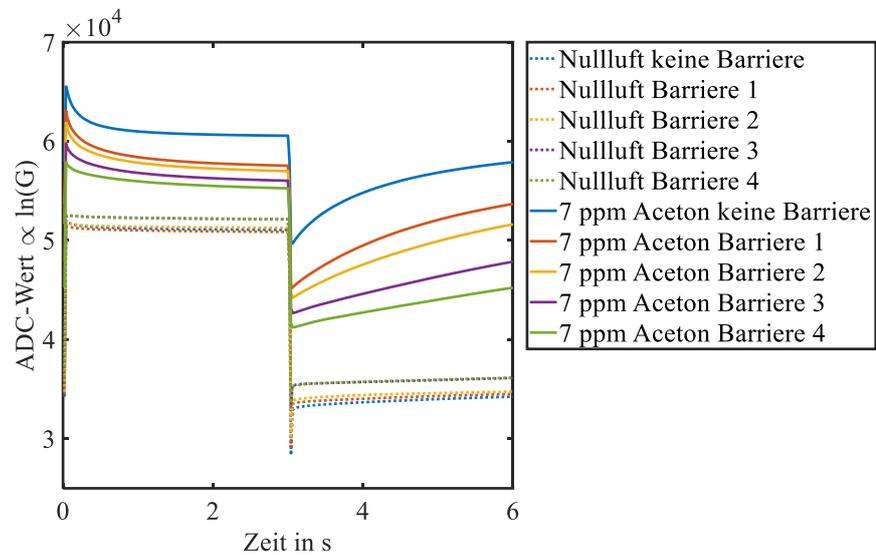


Abbildung 12: Sensorrohsignal eines Zyklus bei Nullluft und 7 ppm Aceton hinter den unterschiedlichen Diffusionsbarrieren. Das Nullluft-Signal wird lediglich leicht zu höheren Leitwerten verschoben, für reduzierende Gase nehmen sowohl Leitwert als auch Steigung stark ab, ein über den kompletten Zeitbereich lineares und gut auszuwertendes Signal wird erreicht.

Je nach Konzentrationsbereich der Anwendung muss aufgrund der beschriebenen Parameter die richtige Barriere ausgewählt werden. Um nicht auf einen vollständig experimentellen Ansatz setzen zu müssen, werden die Ergebnisse genutzt, um ein möglichst allgemeingültiges physikalisches Modell zu erhalten.

Tabelle 12: Angepasste Parameter $p_{1/2}$ sowie die Residuenquadratsumme $SQR^{1/2}$ und die mittlere Standardabweichung der Messpunkte σ_k und der daraus mit Hilfe der Kennlinie erhaltenen Acetonkonzentration σ_c .

	p_1 in 1/s·ppm	p_2 in 1/s	$SQR^{1/2}$ in 1/s	σ_k in 1/s	σ_c in ppm	p_2 in ppm
Keine	826	1690	170000	129	0,156	2,04
Barriere 1	599	634	2560	135	0,225	1,06
Barriere 2	488	-9,95	28660	94,0	0,193	-0,0204
Barriere 3	271	-7,21	1360	46,3	0,171	-0,0266
Barriere 4	199	-119	4510	55,5	0,279	-0,599

Basis der Diffusionsbarrieren bildet das Fick'sche Diffusionsgesetz für die Flussdichte J des Teilchenstroms I pro Fläche A , der beschrieben wird durch die Diffusionskonstante D und den Konzentrationsgradienten entlang der Strecke x .

Kapitel 4

$$J = \frac{I}{A} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (15)$$

Mit dem in Glg. (14) definierten Diffusionswiderstand R_D lässt sich der Teilchenstrom I wie folgt ausdrücken:

$$I = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \cdot A = \frac{-D \cdot \Delta c}{R_D} \quad (16)$$

Da I , also der am Sensor ankommende Molekül-Strom, direkt für das Sensorsignal k verantwortlich ist, sollte k für eine konstante Konzentration c invers proportional zu R_D sein.

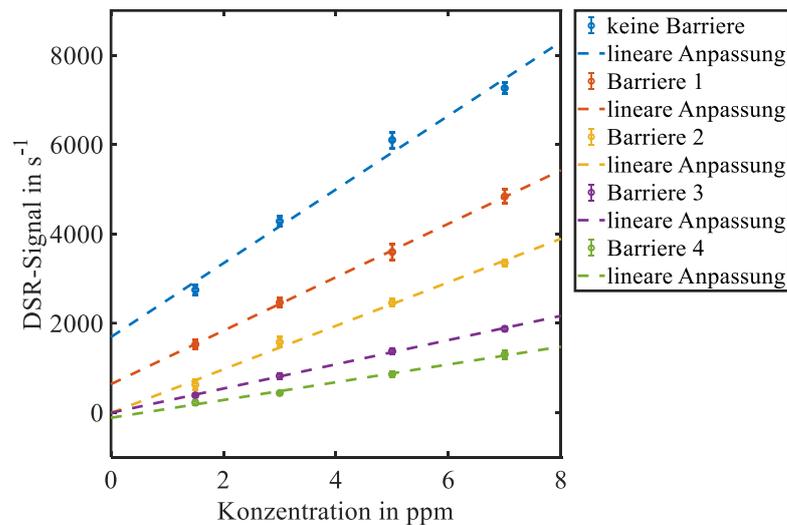


Abbildung 13: Lineare Kennlinien für Aceton auf Basis der dt -Auswertung im Bereich bis 7 ppm für die Messung ohne Diffusionsbarriere und hinter den vier verschiedenen Diffusionsbarrieren. Eine Abweichung von der Linearität wird insbesondere für die Messung ohne Barriere (blau) beobachtet, kleinere Abweichungen treten aber auch bei Barriere 1 und 2 auf.

Abbildung 14a zeigt für alle Acetonkonzentrationen die ausgewerteten DSR-Signale (Fehlerbalken $\pm 3\sigma$) über den Widerstand der Diffusionsbarrieren. Diese können mit einer Funktion der Form $f(x) = \frac{a}{x+b}$ angepasst werden. Der Parameter b ist notwendig, da der Sensor selbst eine Barriere darstellt, die hier als weitere seriell geschaltete Diffusionsbarriere angenommen wird. Da der lineare Zusammenhang $I \propto k$ für hohe Konzentrationen und kleinere Diffusionsbarrieren verletzt ist, werden bei 7 ppm die ersten beiden Datenpunkte (ohne Barriere und Barriere 1) für die Anpassung ignoriert. Der Mittelwert aller erhaltenen Parameter b ist $\bar{b} = 1,34 \pm 0,24$, was als $R_{D, \text{Sensor}}$ definiert wird. Werden die berechneten Diffusionsbarrieren aus Tabelle 11 um diesen Wert korrigiert, kann für alle Funktionen eine Anpassung der Form $f(x) = \frac{a}{x}$ durchgeführt werden (Abbildung 14b). Hier wird deutlich, dass für 5 ppm die Messung ohne Barriere nicht ideal auf den angepassten Kurven liegt und entsprechend bereits Abweichungen von der Linearität vorliegen.

Die Werte der angepassten Kurven an der Stelle $x = 0$ (Abbildung 14a) beziehungsweise $x = 1,07$ (Abbildung 14b) entsprechen dem idealen Sensorverhalten ohne Barriere und ohne

Kapitel 4

Modelleinschränkungen. Ein Vergleich der vermessenen Daten mit diesen Werten ist in Abbildung 15 dargestellt. Die theoretisch erhaltene Kennlinie ist ebenfalls linear, was für die Validität der angestellten Überlegungen spricht. Sie weicht bereits ab der 2. Konzentration (3 ppm Aceton) leicht von den experimentellen Daten ab, ohne Diffusionsbarriere verhält sich der Sensor also ab etwa 3 ppm nicht mehr entsprechend dem aufgestellten Sensormodell in Kap. 2.2.3. Die Übertragung dieses Ergebnisses auf andere Gase kann durch eine einfache 1-Punkt-Kalibrierung erfolgen: die Sensitivität auf das neue Zielgas S_{neu} sowie die Diffusionskonstante D_{neu} wirken sich linear auf die Maximalkonzentration $c_{max,neu}$ aus.

$$c_{max,neu} = \frac{S_{Aceton}}{S_{neu}} \cdot \frac{D_{Aceton}}{D_{neu}} \cdot c_{max,Aceton} \quad (17)$$

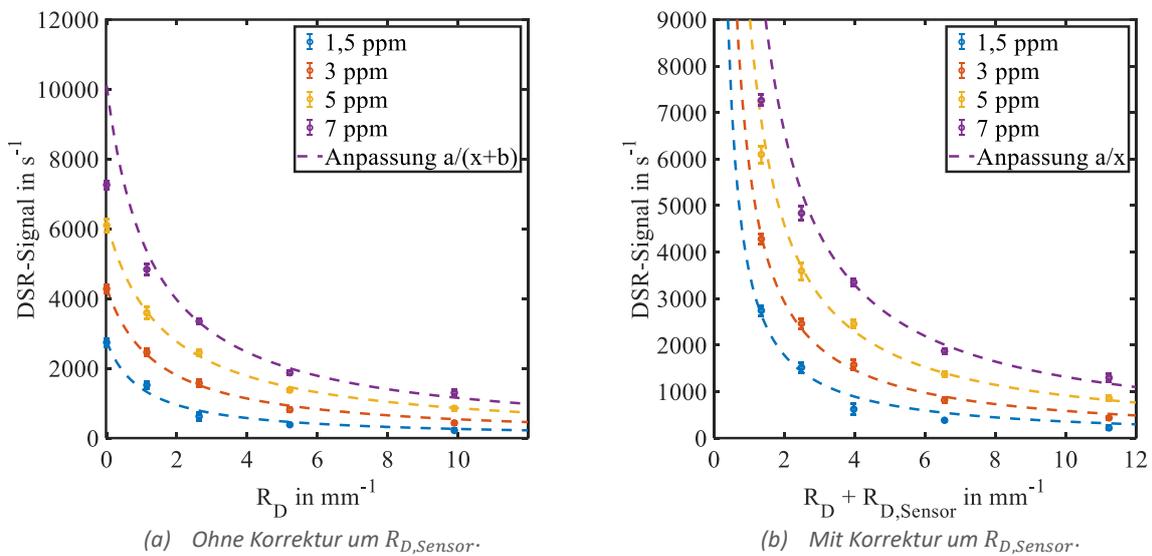


Abbildung 14: (a) Datenpunkte der verschiedenen Diffusionsbarrieren je für eine Konzentration über dem Diffusionswiderstand, angepasst auf Basis des Diffusionsgesetzes. (b) Korrektur der x-Achse um den links erhaltenen Parameter b , der den Diffusionswiderstand des Sensors $R_{D,Sensor}$ beschreibt.

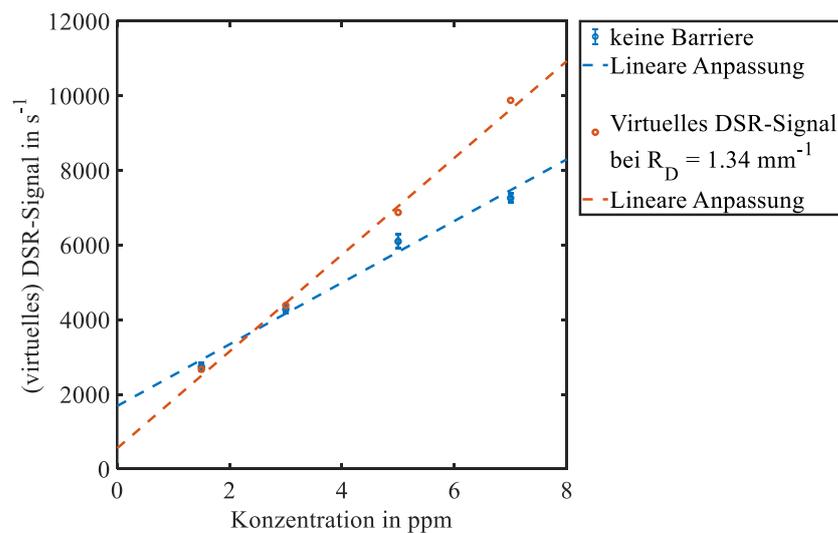


Abbildung 15: Vergleich der experimentellen Kennlinie ohne Barriere mit der theoretischen erhalten aus dem Parameter a der Anpassung $f(x) = a/x$. Ohne Barriere treten bereits bei 3 ppm Abweichungen von der theoretischen Kennlinie auf und das verwendete Sensormodell verliert seine Gültigkeit.

4.3 Automatische Auswahl des Zeitfensters zur Merkmalsextraktion

In den vorangegangenen Ausführungen ist deutlich geworden, dass die praktische Anwendung des DSR-Signals eine große Herausforderung darstellt. Insbesondere gilt dies für die Auswahl des linearen Bereichs – auch in eingeschränkten Konzentrationsbereichen, weswegen diese häufig vorsichtig und klein gewählt werden, was zu einer größeren Unsicherheit in der Steigungsberechnung führt. Um Einflussnahmen durch eine händisch optimierte Herangehensweise in der folgenden Vergiftungsstudie auszuschließen, soll auf eine vollautomatisierte Extraktion gesetzt werden. In diesem Kapitel werden mehrere Methoden hierfür vorgestellt und untereinander verglichen.

4.3.1 Methoden

Im Rahmen des ZTS-Projekts MicroLeakDetect wurde festgestellt, dass eine Integration des Relaxationsprozesses anstelle der bisher verwendeten Differentiation deutlich stabilere und rauschärmere Signale erzeugen kann. Innerhalb des linearen Bereichs werden dabei nach Abzug des Startwerts ebenfalls lediglich dynamische Prozesse abgebildet. Unter idealisierten Bedingungen führen beide Vorgehensweisen bis auf einen Vorfaktor zu identischen Ergebnissen (zur Veranschaulichung siehe Abbildung 16). Unter realistischen Bedingungen ist für die Integration die Auswahl des Zeitbereichs ebenfalls von Bedeutung. Ein zu groß gewählter Bereich führt zu abflachenden, nichtlinearen Kennlinien, ein zu klein gewählter Bereich verschlechtert das Signal-Rausch-Verhältnis. Daher werden im Folgenden verschiedene Methoden zur Festlegung des linearen Bereichs sowohl für Differentiation als auch für die Integration untersucht. Zur besseren Vergleichbarkeit der Differentiation und Integration werden die aus der Integration erhaltenen Werte mit dem aus Abbildung 16 abgeleiteten Faktor $(2\Delta t)^{-2}$ multipliziert. Die Merkmalsberechnung mittels *polyfit* mit $n = 1$ ist in DAV³E bereits vorgesehen. Die Integration wird durch die vorhandene Merkmalsberechnung in Form einer Summenbildung (*sum*) ergänzt um den Abzug des Startwertes $\ln G_0$ (*sum minus lowest point*) realisiert. Bei der im Nachgang händisch erfolgenden Korrektur um den Faktor $(2\Delta t)^{-2}$ wird darüber hinaus die Abtastrate korrigiert. Auf diese Art und Weise wird ein Ergebnis analog zur numerischen Integration erhalten.

Die einfachste und derzeit gängige Methode für die Extraktion des DSR-Signals ist die einmalige Festlegung eines definierten Bereiches. Aufgrund der hohen Dynamik in den Signalen ist der Bereich in vielen Situationen somit nicht optimal gewählt. Abgekürzt wird diese Auswahl im Folgenden als *clf1.2* (engl. *constant linear frame*; die Zahl gibt die Breite des Zeitbereichs in s an, hier 1,2 s).

Eine für diese Arbeit entwickelte Methode beruht auf der Aufteilung der Niedrigtemperaturphase in mehrere Bereiche, die im Folgenden als Splits bezeichnet werden. Je dynamischer das Sensorverhalten, desto kleiner müssen diese Splits gewählt werden, bis der erste Split auch für die höchste Konzentration einen vollständig linearen Bereich abdeckt. Da nach dem beschriebenen Sauerwald-Baur-Modell lediglich eine Abnahme der Steigung beziehungsweise der Reaktionsgeschwindigkeit in Folge der Relaxation auftreten kann, wird der höchste erhaltene Wert nach Auswertung aller Splits als DSR-Signal herangezogen. Dies ist notwendig, da bei niedrigen Konzentrationen und damit einhergehenden niedrigen

Kapitel 4

Leitwerten andere Zeitkonstanten, zum Beispiel der Elektronik, das Signal beeinflussen können und dadurch die ersten Splits für niedrige Konzentrationen oft fehlerbehaftet sind. Abgekürzt wird diese Auswahl im Folgenden als *sf24* (engl. *split frame*; die Zahl entspricht der Anzahl der Splits, hier 24).

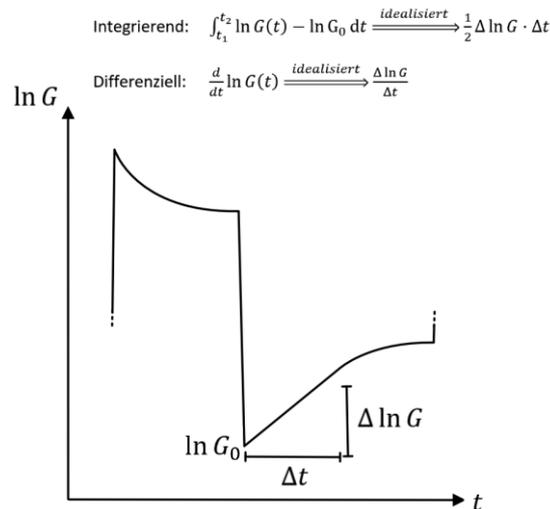


Abbildung 16: Stark idealisierte Veranschaulichung der Berechnung des DSR-Signals durch ein Integral oder eine Differenzbildung.

Die in Kap. 4.1 beschriebene Verwendung der Zeitkonstante ab einem gewissen Konzentrationsbereich beinhaltet den Nachteil eines Umschaltens zwischen verschiedenen Auswertemethoden, was vor allem für die Betrachtung eines Prozesses wie der Vergiftung ungeeignet ist. Stattdessen soll die beschriebene einfache Form der Zeitkonstante zur Bestimmung des linearen Bereichs verwendet werden. Wie bereits in Kap. 4.1 wird der Zeitpunkt bestimmt, zu dem das Sensorsignal eine festzulegende Schwelle, beispielsweise 50 %, der gesamten stattfindenden Relaxation überschreitet. Die Schwelle hierfür muss je nach Sensortyp festgelegt werden und sollte in etwa dem Ende des linearen Bereiches entsprechen. Im Randbereich ergibt sich damit folgendes Worst-Case Szenario: Befindet sich der Sensor in einer sehr reinen Atmosphäre und ist über den kompletten Niedrigtemperaturbereich linear, wird in diesem Beispiel die Hälfte der Phase (50 % der gesamten Relaxation) für die Bestimmung des DSR-Signals herangezogen, sodass im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Methoden ein deutlich größeres Zeitfenster zur Verfügung steht, was eine geringere Unsicherheit in der Bestimmung des DSR-Signals zur Folge hat. Abgekürzt wird diese Auswahl im Folgenden als *rbf50* (engl. *relaxation based frame*; die Zahl bezeichnet das Ende des linearen Bereichs in Abhängigkeit des Fortschritts der Relaxation, hier bei 50 %).

Die Auswahl des Bereiches nach *clf* und *sf* ist durch die Festlegung von aufteilbaren Zeitbereichen für die Merkmalsextraktion in DAV³E bereits vorgesehen. Lediglich die Wahl des höchsten Wertes unter den Splits erfolgt im Nachgang. Die beiden Merkmale *polyfit* ($n = 1$) und *sum* wurden um die automatische Auswahl des linearen Bereichs nach *rbf* mit wählbarer Schwelle unter dem Namen *relaxslope* und *relaxsum* im Rahmen dieser Arbeit DAV³E hinzugefügt.

4.3.2 Ergebnisse

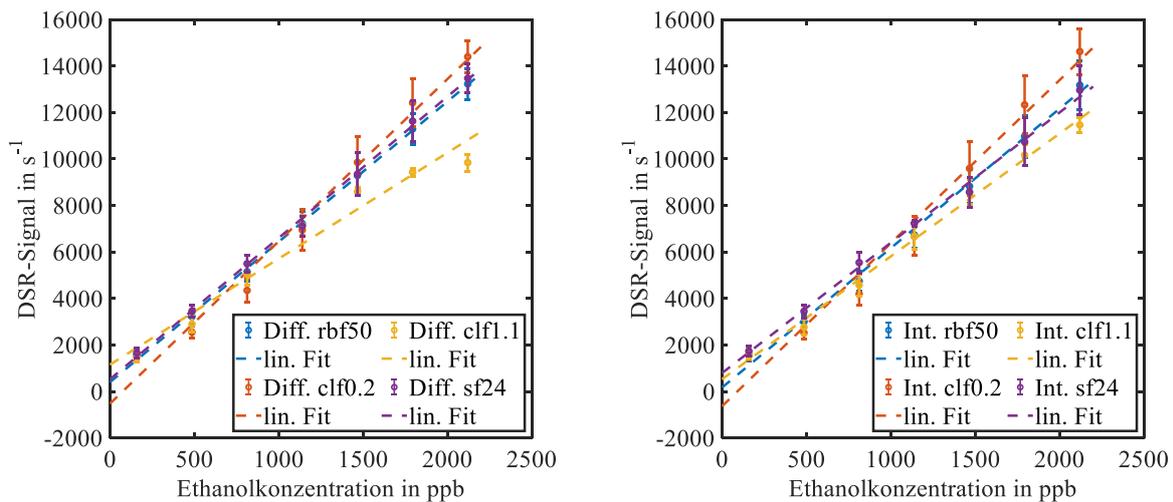
Die vorgestellten Algorithmen zur Berechnung des DSR-Signals werden anhand der in Kap. 3.4 vorgestellten Vergiftungsstudie verglichen, da sie sowohl die notwendigen Einzelgasmessungen für den Vergleich von Kennlinien (DSR-Signal eines Gases über Konzentration) als auch das Auftreten von Sensorveränderungen wie der Vergiftung beinhaltet. Für eine konsistente Auswertung wird deshalb anhand dieser Messreihe eine Methode ausgewählt, die in allen Vergiftungsstadien eine möglichst gute Quantifizierung ermöglicht. Die Auswertung erfolgt beispielhaft für die Sensorreaktion des AS-MLV-P2 bei 150 °C niedriger Sensortemperatur und für das Testgas Ethanol. Für die *clf*-basierte Auswertung werden ein langes (34,1-35,2 s, *clf1.1*) und ein kurzes (34,3-34,5 s, *clf0.2*) Zeitfenster verglichen. Die Auswertungen mit *rbf* und *sf* beruhen auf der kompletten Temperaturstufe (34-47,9 s), wobei für die *sf*-Methode der Bereich in 24 Splits unterteilt wurde.

Für die vier Zeitbereichsmethoden (*rbf50*, *clf1.1*, *clf0.2*, *sf24*) werden DSR-Signale einerseits durch Differentiation – wie vom Modell ursprünglich vorgesehen – und andererseits durch die oben beschriebene normierte Integration über den Zeitbereich berechnet. Die erhaltenen Ethanol-Kennlinien während der Ausgangscharakterisierung (Mittelwerte und Standardabweichungen über jeweils 24 Zyklen einer Konzentration bei drei Feuchten) sind in Abbildung 17 dargestellt.

Die differenzielle DSR-Auswertung (Abbildung 17a) flacht für den konstant gewählten Zeitbereich (*clf1.1*) bei Ethanolkonzentrationen über 1000 ppb ab. Das liegt an einem zu langen Zeitbereich, der nicht nur den linearen Teil der Oberflächenreaktion miteinschließt (vgl. Abbildung 9). Die Kennlinie nach *clf0.2* zeigt einen leicht negativen Offset. Die adaptiven Methoden *rbf50* und die Methode *sf24* sind in dieser Auftragung kaum voneinander zu unterscheiden und zeigen beide eine gute Linearität bei geringem Offset. Die erhaltenen Standardabweichungen innerhalb der *rbf50*-Methode sind stets etwas niedriger als für *sf24*. Die integrierende Auswertung (dargestellt in Abbildung 17b) zeigt grundsätzlich ein sehr ähnliches Verhalten – auch die Werte sind vergleichbar mit der differenziellen Herangehensweise. Hier fallen ebenfalls *rbf50* und *sf24* nahezu aufeinander. Die Abweichungen für *clf1.1* fallen hier deutlich weniger ins Gewicht, eine kürzere Wahl (*clf0.2*) bedeutet hierbei größere Abweichungen.

Wird auf Basis der Daten für jede Auswerteweise eine lineare Kalibrierkurve $f(x) = p_1 \cdot x + p_2$ angepasst, ergeben sich die Parameter in Tabelle 13. Nach dem Sauerwald-Baur-Modell sollte sich eine Ursprungsgerade ergeben. Sowohl integrierend als auch differenziell ergeben sich die niedrigsten Offsets für die automatische Wahl des Zeitfensters nach *rbf50*. Das kurz gewählte konstante Zeitfenster (*clf0.2*) ergibt mit beiden Methoden einen negativen Offset. Der höchste Offset wird für die differenzielle Auswertung bei geringster Sensitivität für das lang gewählte konstante Zeitfenster (*clf1.1*) erhalten, bei integrierender Auswertung für *sf24*. Die Genauigkeit der Quantifizierung wird über das Konfidenzintervall, in dem sich mindestens 50 % aller Punkte befinden, verglichen. Dieses ist mit 12,9 ppb für die differenzielle Auswertung und die automatische Wahl des Zeitfensters *rbf50* am geringsten.

Abbildung 18 zeigt das Konfidenzintervall der verschiedenen Methoden für Ethanol und anhand des AS-MLV-P2 nicht nur für den zuvor beschriebenen Ausgangszustand, sondern auch für die vergifteten Zustände. Jeder Vergiftungszustand wurde unabhängig voneinander berechnet, sodass keine Aussage zur Stabilität der Kennlinien gegenüber weiterer Vergiftung in dieser Auftragsung enthalten ist. Ergebnisse dazu werden in den folgenden Kapiteln 5 und 6 ausführlich diskutiert. An dieser Stelle soll sichergestellt werden, dass die Berechnung des DSR-Signals selbst keinen Einfluss auf die Güte des Messsignals hat und in allen Sensorstadien fortlaufend gute Ergebnisse liefert und somit keinen Einfluss auf die Aussagen in den Kapiteln 5 und 6 nimmt. Im Ausgangszustand liegen alle Verfahren in einem Auflösungsbereich von 10-20 ppb, lediglich die differenzielle Auswertung bei einem lang gewählten konstanten Bereich (*clf1.1*) liegt um etwa einen Faktor 2 über den anderen Methoden. Der Anstieg des Konfidenzintervalls mit der Vergiftung fällt für diese Methode im Gegenzug kleiner aus. Besonders gut schneidet die adaptive *rbf50*-Methode sowohl bei integrierender als auch bei differenzieller Auswertung ab, die differenzielle Auswertung liegt jedoch nahezu durchgehend etwas besser, wie bereits zuvor. Aus diesem Grund wird in der Auswertung der Vergiftungsstudie auf die differentielle Berechnung des DSR-Signals in einem nach *rbf50* gewählten Zeitbereich gesetzt.



(a) Differentiation.

(b) Integration.

Abbildung 17: Vergleich der erhaltenen Kennlinien durch unterschiedliche Algorithmen zur Berechnung des DSR-Signals am Beispiel des AS-MLV-P2 (a) durch Differentiation und (b) durch Integration.

Tabelle 13: Eigenschaften der erhaltenen Kennlinien aus den verschiedenen Kombinationen von Merkmalsberechnung und Auswahl des Zeitfensters.

Art der Merkmalsberechnung	Art der Auswahl des Zeitfensters	Sensitivität p_1 in $\text{ppb}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Offset p_2 in s^{-1}	Konfidenzintervall in s^{-1}	Konfidenzintervall in ppb
Differenzielle Auswertung	<i>rbf50</i>	6,03	399	78,0	12,9
	<i>clf0.2</i>	6,98	-525	130	18,6
	<i>clf1.1</i>	4,56	1150	160	35,1
	<i>sf24</i>	6,08	525	92,3	15,2
Integrierende Auswertung	<i>rbf50</i>	5,99	168	110	18,4
	<i>clf0.2</i>	7,01	-637	146	20,8
	<i>clf1.1</i>	5,28	524	88,9	16,8
	<i>sf24</i>	5,60	790	113	20,2

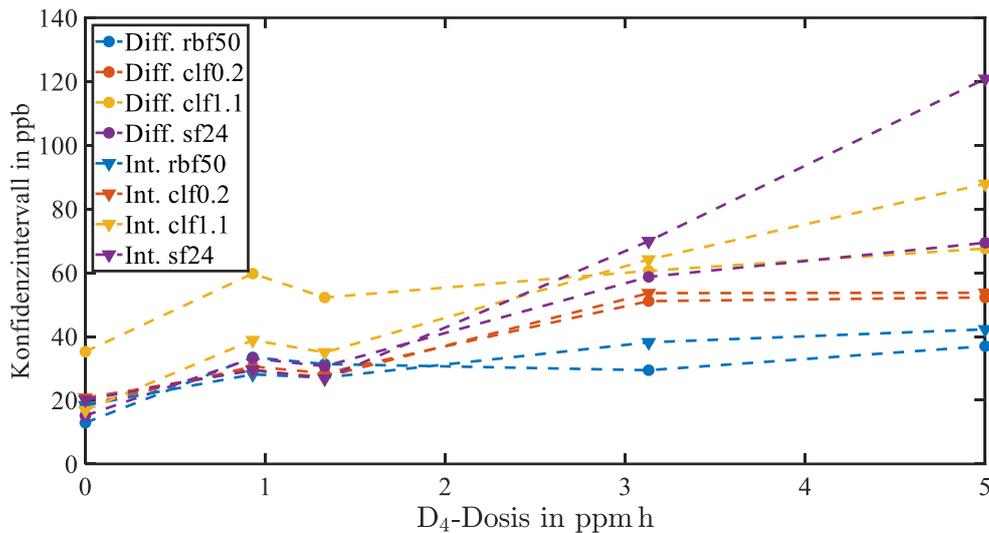


Abbildung 18: Vergleich des Konfidenzintervalls für Ethanol der verschiedenen DSR-Auswertungen über den Verlauf der Vergiftungsstudie am Beispiel des AS-MLV-P2 bei 150 °C.

4.4 Quantifizierungseigenschaften unterschiedlicher Sensoren

Auf Basis der in Kap. 3.4 vorgestellten Messreihe zur Vergiftung wird in diesem Kapitel auf die quantifizierenden Eigenschaften der unterschiedlichen Sensoren im TCO zu Beginn vor jeglicher Vergiftung eingegangen. Hierbei wird unterschieden zwischen Kennlinien für einzelne Gase aus der sequenziellen Messung (Kap. 4.4.1) und der Quantifizierung innerhalb eines komplexen Gemisches anhand des Beispiels der Innenraumluftqualität (Kap. 4.4.2). In Kap. 4.4.3 werden zum Vergleich die quantifizierenden Eigenschaften der gleichen Sensoren betrieben bei konstanter Temperatur gezeigt.

4.4.1 Einzelgase

Anhand der sequenziellen Charakterisierung können Eigenschaften wie die Sensitivität und Linearität unter Verwendung der DSR-Methode untersucht werden. Für einen ersten Überblick über die Charakteristika sind in Abbildung 19, Abbildung 20 und Abbildung 21 Sensorzyklen der Sensoren in Normalluft und unter 813 ppb Ethanol bei einer relativen Feuchte von 30 %RH gezeigt. Der Sensor ZMOD4410 (Abbildung 20) und die Schicht S3 des SGP30 (Abbildung 21) weisen lediglich eine geringe Relaxation auf den niedrigen Temperaturphasen auf, die kaum abhängig von der Konzentration reduzierender Gase ist. Da es sich bei diesen Sensoren unter Umständen um sensitive Schichten aus Wolframtrioxid handelt, werden für sie keine DSR-Signale ausgewertet. Da das Sauerwald-Baur-Modell explizit für Zinndioxidensoren entwickelt wurde, besteht ansonsten die Gefahr falscher Rückschlüsse. Der im Dreieckszyklus betriebene Wolframtrioxidensensor UST5530 kann ebenfalls nicht nach der DSR-Methode ausgewertet werden. Die anderen betrachteten Sensoren zeigen das aus dem Sauerwald-Baur-Modell vorhergesagte Verhalten in Form einer Relaxation auf niedriger Temperaturphase, die zu Beginn linear angenähert werden kann. Dieser lineare Bereich ist besonders ausgeprägt für den AS-MLV-P2 und die drei Schichten S0, S1 und S2 des SGP30. Die beiden Sensoren UST1530 und BME680 zeigen eine Relaxation, aber kaum Linearität.

Kapitel 4

Für alle Sensoren und die sechs vermessenen Gase werden anhand der DSR-Methode Kennlinien gebildet. Hierzu werden zunächst die DSR-Signale ausgewertet, was anhand der in Kap. 4.3 gefundenen besten Extraktion auf Basis des *rbf50* und Differentiation geschieht. Aufgrund des weniger stark ausgeprägten linearen Bereichs des BME680 wird hier ein kürzerer Zeitbereich (*rbf40*) gewählt. Aus diesen Merkmalen werden Mittelwerte über einzelne Gasangebote gebildet (jeweils 8 Zyklen), von denen die Werte der Normalluft bei der entsprechenden Feuchte bei jedem Sensor abgezogen werden, um die Gasreaktion abzubilden. Ausgewählt wird jeweils die Temperatur mit der geringsten mittleren Abweichung der Datenpunkte von der linearen Anpassung. Eine Übersicht über die hierbei erhaltenen Temperaturen ist in Tabelle 14 zu finden.

Die aus dieser Betrachtung gewonnen Einzelgaskennlinien für die verschiedenen Gase sowie die zugehörigen Datenpunkte (pro Konzentration drei Punkte entsprechend den drei vermessenen Feuchten) sind für alle Sensoren in Abbildung 22 dargestellt. Nahezu ideale lineare und feuchteunabhängige Ergebnisse zeigen insbesondere der AS-MLV-P2 (a) und der SGP30 (d-f). Minimale Abweichungen ergeben sich lediglich bei Toluol, das vermutlich, wie bereits in Kap. 4.1 für Benzol beobachtet, aufgrund seiner ähnlichen Struktur eher einem Potenzgesetz folgt. Im hier betrachteten kleinen Konzentrationsbereich ist dieser Effekt vernachlässigbar. Die Empfindlichkeit auf Acetaldehyd ist für den AS-MLV-P2 nahezu null. Außerdem zeigen einzelne Gase auf der Schicht S0 des SGP30 (d) eine verstärkte Feuchteabhängigkeit (Kohlenstoffmonoxid, Aceton und Ethanol). Die Schicht S1 des SGP30 (e) zeigt eine Selektivität für Ethanol und Wasserstoff, Toluol kann lediglich mit Schicht S0 gut quantifiziert werden und Kohlenstoffmonoxid zeigt für S2 (f) ebenfalls kaum Signal.

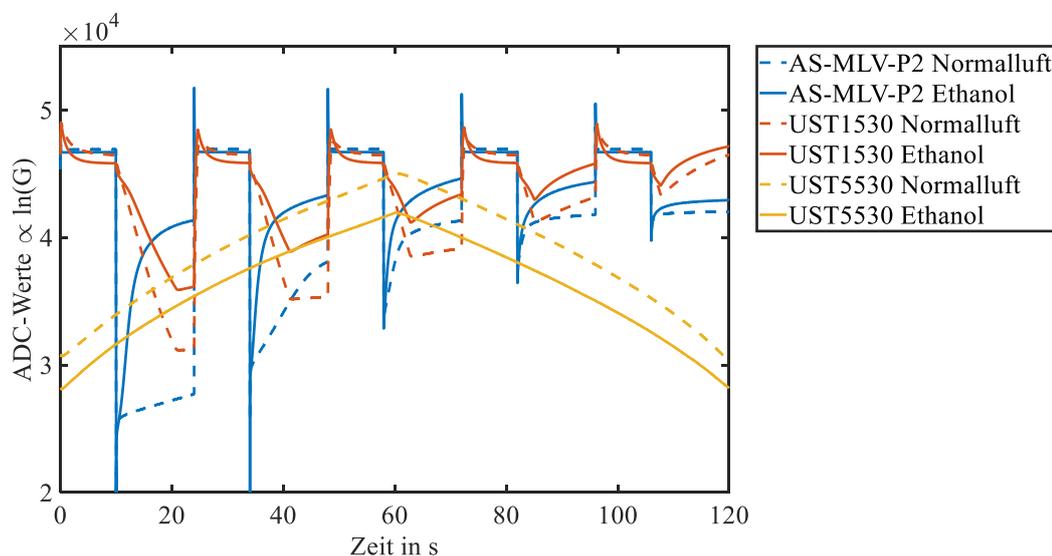


Abbildung 19: Ganze Sensorzyklen der analogen Sensoren AS-MLV-P2, UST1530 und UST5530 bei Normalluft und bei 813 ppb Ethanol. Die beiden imDSR-Modus betriebenen Sensoren zeigen deutliche Relaxationen auf den niedrigen Temperaturen. Der Abkühlvorgang auf dem keramischen UST1530 Sensor ist langsam, sodass im Rahmen der 14 s die niedrigste Sensortemperatur von 100 °C kaum erreicht wird.

Kapitel 4

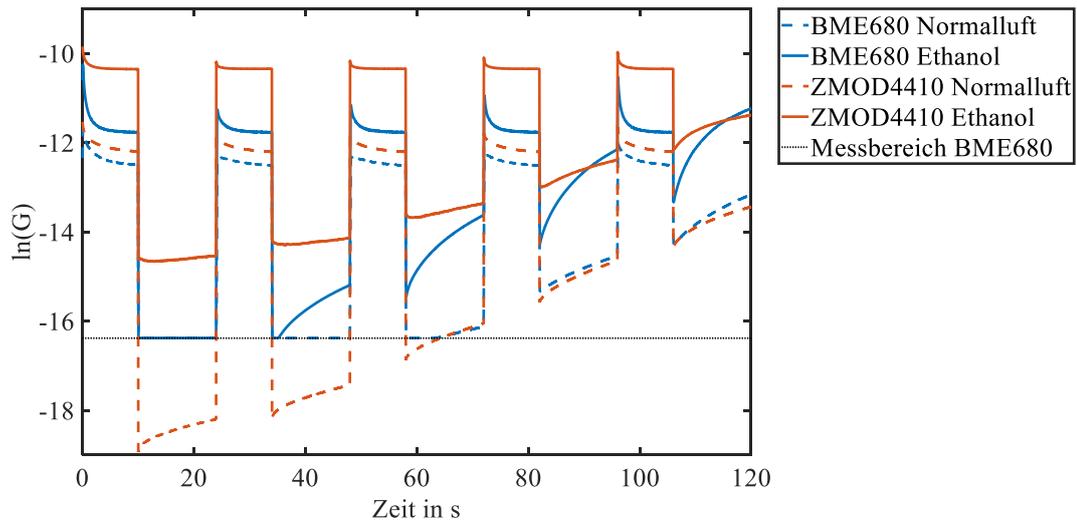


Abbildung 20: Ganze Sensorzyklen der digitalen Sensoren BME680 und ZMOD4410 bei Normalluft und bei 813 ppb Ethanol. Bei niedrigen Sensortemperaturen liegen die Sensorleitwerte des BME680 teilweise außerhalb des Messbereichs: unter Normalluft gilt dies für 100, 150 und die erste Hälfte der 200 °C-Stufe, unter Ethanol relaxiert der Sensor bereits nach kurzer Zeit bei 150 °C ausreichend, um einen messbaren Leitwert zu erreichen. Der ZMOD4410 reagiert mit einem immensen Anstieg des Grundleitwerts auf das Ethanol-Angebot, zeigt im Gegensatz zu den anderen Sensoren allerdings kaum Relaxation (DSR-Signal).

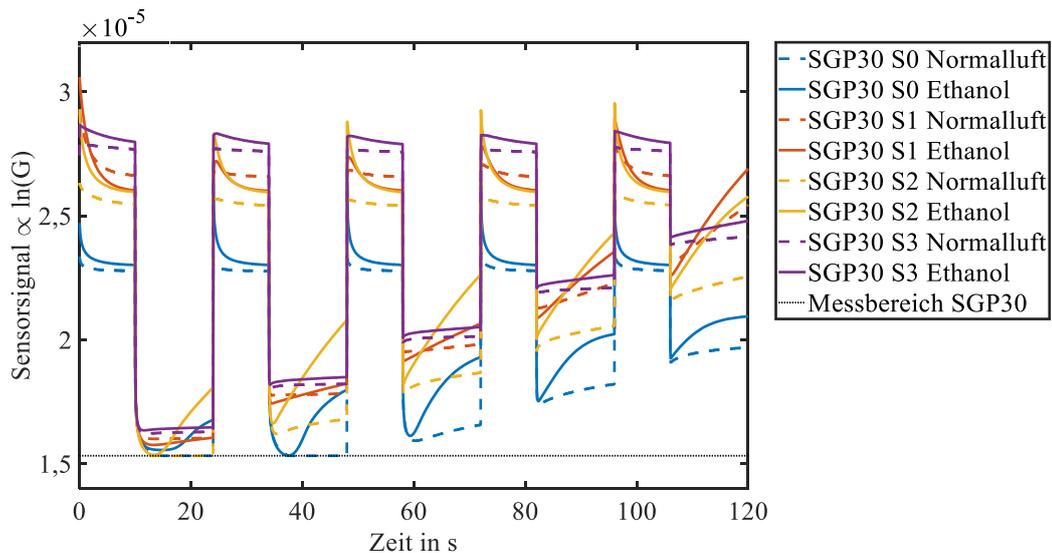


Abbildung 21: Ganze Sensorzyklen der vier Schichten des SGP30 bei Normalluft und bei 813 ppb Ethanol. Bis auf die Schicht S3 zeigen alle Schichten deutliche Relaxationen (DSR-Signal) durch das Ethanol-Angebot. Bei niedriger Sensortemperatur (100 beziehungsweise 150 °C) liegen insbesondere für die Schichten S0 und S1 die Messwerte teils am Rande des Messbereichs. Der runde Verlauf im Gegensatz zu den sonst beobachteten scharfen Knicken nach dem Temperaturwechsel insbesondere von Schicht S0 bei den Temperaturen 100, 150 und 200 °C ist wahrscheinlich durch die Zeitkonstante der integrierten Elektronik bedingt.

Kapitel 4

Tabelle 14: Übersicht über die ausgewählten besten Sensortemperaturen für die Einzelgaskennlinien. Ausgewählt wurde primär anhand der Sensitivität, bei ähnlicher Sensitivität wurde die Sensortemperatur mit geringerem Feuchtequereinfluss ausgewählt.

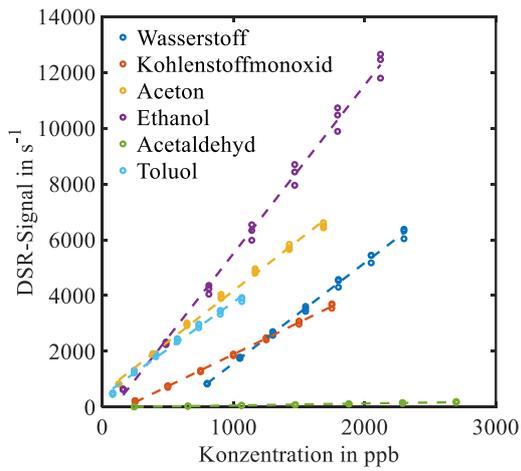
	AS-MLV-P2	UST1530	BME 680
Wasserstoff	300 °C	250 °C	300 °C
Kohlenstoffmonoxid	100 °C	200 °C	300 °C
Aceton	150 °C	200 °C	200 °C
Ethanol	150 °C	150 °C	250 °C
Acetaldehyd	150 °C	150 °C	250 °C
Toluol	150 °C	250 °C	250 °C
	SGP30 S0	SGP30 S1	SGP30 S2
Wasserstoff	200 °C	300 °C	300 °C
Kohlenstoffmonoxid	200 °C	200 °C	300 °C
Aceton	300 °C	150 °C	300 °C
Ethanol	300 °C	300 °C	250 °C
Acetaldehyd	200 °C	200 °C	300 °C
Toluol	200 °C	250 °C	300 °C

Die Sensoren UST1530 (b), BME680 (c) zeigen ebenfalls für einige Gase die erwarteten linearen DSR-Kennlinien. Hervorzuheben sind hier insbesondere Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Toluol zeigt bei allen Sensoren die erwartete Kennlinie – wenn auch nicht linear. Ethanol weicht sowohl für den UST1530 als auch für den BME680 stark von der Linearität ab. Aufgrund der sehr hohen Sensitivität gegenüber diesem Gas ist ein Sättigungseffekt nicht auszuschließen. Dasselbe gilt für Aceton auf dem UST1530, während dieses Gas vom BME680 kaum detektiert wird. Bemerkenswert ist die negative Empfindlichkeit für Acetaldehyd auf beiden Sensoren.

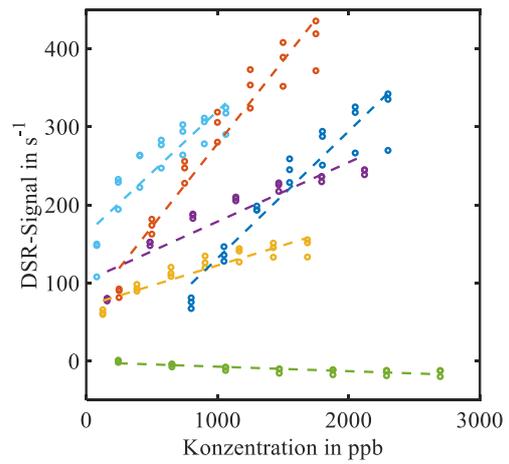
Die aus der Kennlinienanpassung erhaltene Standardabweichung, die bei normalverteilten Daten die halbe Breite des 68 % Konfidenzintervalls angibt³⁰, kann außerdem zur Angabe eines Auflösungsvermögens der Sensoren in der Einzelgasmessung herangezogen werden (Tabelle 15). Die Werte liegen durchgehend im zweistelligen (AS-MLV-P2 und SGP30) und niedrigen dreistelligen Bereich. Der BME680 zeigt insbesondere Schwächen bei der Quantifizierung von Aceton. Die Sensoren AS-MLV-P2 und SGP30 erreichen durchgehend für alle Gase die besten Ergebnisse, die niedrigsten zwei Werte pro Gas sind entsprechend in der Tabelle grün markiert. Der Vergleich der Werte für verschiedene Gase sollte immer in Hinblick auf den zu messenden Konzentrationsbereich erfolgen. Zu diesem Zwecke kann beispielsweise das Verhältnis aus der erhaltenen Auflösung und dem Dynamikbereich der Konzentration angegeben werden (Baur et al., 2020). Bei ähnlicher Auflösung (beispielsweise Wasserstoff und Toluol auf dem AS-MLV-P2 mit 29 und 36 ppb), können so sehr unterschiedliche Werte für die Performanz des Sensors in der Aufgabenstellung erhalten werden (im erwähnten Beispiel ergibt sich anhand des gemessenen Konzentrationsbereichs ein Verhältnis von 62 für Wasserstoff und 30 für Toluol).

³⁰ Laut Matlab (Hilfeartikel zur Funktion *polyval*) kann bei vorheriger Verwendung der Funktion *polyfit* von einem mindestens 50 % Konfidenzintervall ausgegangen werden.

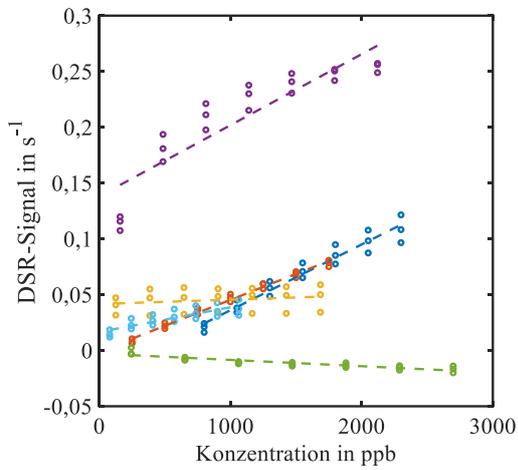
Kapitel 4



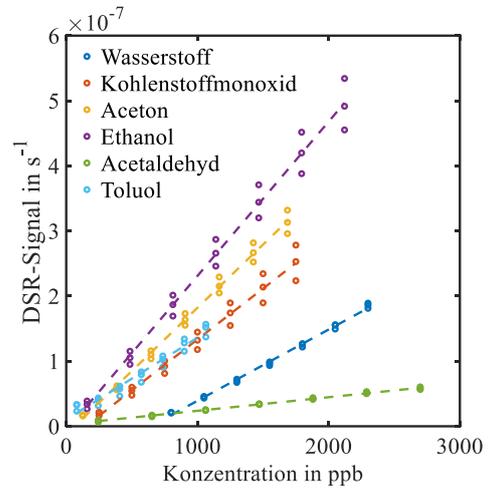
(a) AS-MLV-P2.



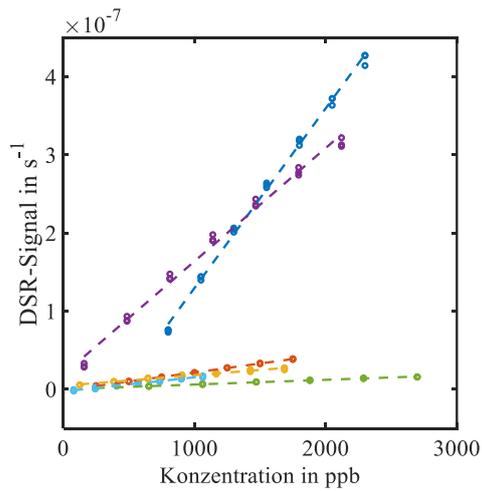
(b) UST1530.



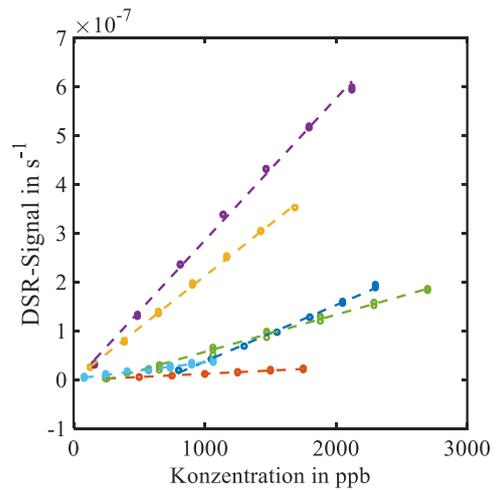
(c) BME680.



(d) SGP30 S0.



(e) SGP30 S1.



(f) SGP30 S2.

Abbildung 22: Kennlinien der DSR-Auswertung für die betrachteten Sensoren und die sechs vermessenen Gase jeweils bei der besten gefunden Temperatur.

Kapitel 4

Tabelle 15: Konfidenzintervall der Konzentrationsbestimmung in ppb (berechnet anhand des linearen Modells) der DSR-Kennlinien für verschiedene Gase. Grün markiert sind die jeweils niedrigsten beiden Werte pro Gas.

	AS-MLV-P2	UST1530	BME680
Wasserstoff	29	176	134
Kohlenstoffmonoxid	22	140	66
Aceton	37	235	2645
Ethanol	49	291	347
Acetaldehyd	153	583	471
Toluol	36	189	242
	SGP30 S0	SGP30 S1	SGP30 S2
Wasserstoff	34	29	34
Kohlenstoffmonoxid	95	19	105
Aceton	29	83	19
Ethanol	92	65	37
Acetaldehyd	66	85	74
Toluol	75	44	78

4.4.2 Innenraumluftqualität

Auf Basis der randomisierten Charakterisierung (Profil 1 und Profil 0) kann außerdem analysiert werden, inwieweit einzelne Merkmale insbesondere mit einem Bestandteil der Mischung korrelieren (Selektivität) und ob es Merkmale gibt, die insgesamt eine gute Quantifizierung der Gesamt- oder VOC-Konzentration³¹ erlauben. Die Extraktion der Merkmale erfolgt dabei analog zu den im vorherigen Kapitel gezeigten Ergebnissen der sequenziellen Charakterisierung. Da diese Berechnungen – trotz des an das DSR-Verfahren angepassten Zyklus – auch für Wolframtrioxidensoren korrekt sind, werden hierbei auch die zuvor ausgeschlossenen Sensoren betrachtet. Der Dreieckzyklus des UST5530 wird in 6 Abschnitte gleichmäßig unterteilt und die Steigung berechnet. Für den ZMOD4410 und die Schicht S3 des SGP30 werden analog zu den anderen Sensoren Steigungen auf den niedrigen Temperaturstufen als Merkmale verwendet.

Auf Basis dieser Merkmale wird eine Korrelationsanalyse (nach Pearson) durchgeführt, die neben den Merkmalen die Konzentrationen der einzelnen Gase sowie die Gesamt- oder VOC-Konzentration und den Feuchtegehalt beinhaltet. Korrelationskoeffizienten ρ von mindestens 0,9 werden dabei lediglich für die Gesamtkonzentration (AS-MLV-P2, 200 °C, $\rho = 0,90$), die Wasserstoffkonzentration (SGP30, S1, 300 °C, $\rho = 0,93$) und die Ethanolkonzentration erhalten (SGP30, S2, 150 °C, $\rho = 0,94$ und 200 °C, $\rho = 0,93$). Für diese Zielgase und Merkmale ist eine direkte Quantifizierung über ein einzelnes Merkmal grundsätzlich möglich (Abbildungen in Anhang B), eine Generalisierung auf beliebige Gaszusammensetzungen sollte allerdings kritisch geprüft werden.

Für weitergehende Auswertungen – unabhängig ob selektiv für ein Zielgas oder eine definierte Mischung – ist die Verwendung mehrerer Merkmale und die Auswertung mittels Algorithmen des maschinellen Lernens notwendig. Für quantitative Modelle eignen sich Regressionen wie die PLSR (siehe Kap. 3.3). Hierfür werden die extrahierten Merkmale wie bereits bei der sequenziellen Charakterisierung über je ein Gasangebot gemittelt, sodass sich insgesamt 100

³¹ Gesamtkonzentration: Summe aller sechs vermessenen Gasen, VOC-Konzentration: Summe von Aceton, Ethanol, Acetaldehyd und Toluol

unabhängige Datenpunkte (jeweils 50 aus dem Profil 0 und dem regelmäßig durchgeführten randomisierten Profil) ergeben. Auf eine gruppenbasierte Validierung³² kann in diesem Fall verzichtet werden, da nur ein Repräsentant pro Gruppe vorhanden ist. Trainiert werden alle im Folgenden beschriebenen Modelle auf Basis des Profil 0. Eine Kreuzvalidierung mit $k = 10$ wird durchgeführt, um die Anzahl der PLSR-Komponenten festzulegen. Außerdem werden die Daten des anderen randomisierten Profils für den Test herangezogen. Abbildung 23 zeigt beispielhaft eines der erstellten Modelle: die Vorhersage der VOC-Konzentration auf Basis der Merkmale des SGP30-Sensors (alle vier Schichten).

Die erhaltenen RMSE-Werte aller Modelle sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Die Werte bewegen sich in der Regel im niedrigen dreistelligen Bereich, lediglich der SGP30 erzielt für einige Gase auch zweistellige Werte und wird nur für Toluol vom UST5530 in der Quantifizierungsgenauigkeit übertroffen. Diese Modelle enthalten aufgrund der vier Schichten des SGP30 allerdings auch die vierfache Anzahl an Merkmalen. Aus diesem Grund ist in Tabelle 16 außerdem markiert, welcher Sensor die beste Quantifizierung nach dem SGP30 ermöglicht. Für Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Aceton, die VOC- und Gesamtkonzentration ist dies der AS-MLV-P2. Für Ethanol erzielt in Training und Validierung der ZMOD4410 die besten Werte, im Test der BME680. Für Acetaldehyd bietet der ZMOD4410 das beste Modell, für Toluol der UST5530.

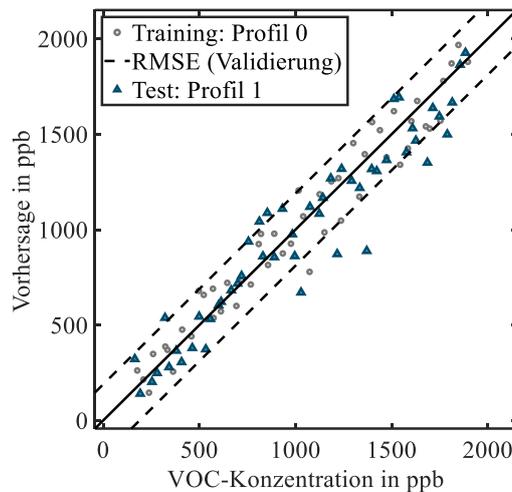


Abbildung 23: Beispiel eines PLSR-Modells zur Vorhersage der VOC-Konzentration anhand der Merkmale des SGP30.

³² Die gruppenbasierte Validierung berücksichtigt die Zusammengehörigkeit von Gasangeboten: wird rein zufällig ausgewählt, welche Sensorzyklen zum Trainings- und Validierungsdatensatz gehören, ist es wahrscheinlich, dass Zyklen aus demselben Gasangebot in beiden Datensätzen vorhanden sind, wodurch die Aussagekraft der Validierung negativ beeinflusst wird. Deswegen erfolgt bei der gruppenbasierten Validierung die zufällige Auswahl anhand der Gasangebote (Gruppen) und nicht anhand der einzelnen Sensorzyklen (Beobachtungen) (Bastuck, 2019).

Kapitel 4

Tabelle 16: RMSE-Werte in ppb der PLSR-Modelle bei Training anhand des Profil 0 unter Verwendung der DSR-Merkmale beziehungsweise Steigungen und Test des Profil 1. Die besten zwei Modelle (niedrigste Mittelwerte des RMSE aus Training, Validierung und Test) sind jeweils grün markiert.

	AS-MLV-P2			SGP30		
	Training (ppb)	Validierung (ppb)	Test (ppb)	Training (ppb)	Validierung (ppb)	Test (ppb)
Wasserstoff	108	127	179	51	60	86
Kohlenstoffmonoxid	225	278	296	111	135	178
Aceton	120	145	189	56	72	74
Ethanol	136	151	153	46	52	70
Acetaldehyd	157	186	176	46	82	98
Toluol	133	142	250	91	130	209
VOC-Konzentration	172	200	228	138	174	257
Gesamtkonzentration	194	234	281	196	226	257
	UST1530			UST5530		
	Training (ppb)	Validierung (ppb)	Test (ppb)	Training (ppb)	Validierung (ppb)	Test (ppb)
Wasserstoff	257	285	381	484	531	551
Kohlenstoffmonoxid	240	276	343	473	514	528
Aceton	198	212	257	231	246	205
Ethanol	125	133	170	182	198	175
Acetaldehyd	158	178	201	162	173	206
Toluol	142	143	242	57	64	176
VOC-Konzentration	304	339	562	357	391	342
Gesamtkonzentration	368	418	629	707	752	786
	BME680			ZMOD4410		
	Training (ppb)	Validierung (ppb)	Test (ppb)	Training (ppb)	Validierung (ppb)	Test (ppb)
Wasserstoff	282	300	310	222	258	384
Kohlenstoffmonoxid	324	344	397	481	503	502
Aceton	254	275	196	206	214	177
Ethanol	123	148	127	101	111	147
Acetaldehyd	159	179	210	106	116	165
Toluol	155	162	273	150	158	264
VOC-Konzentration	476	508	516	282	313	361
Gesamtkonzentration	567	635	614	593	645	581

4.4.3 Vergleich mit bei konstanter Temperatur betriebenen Sensoren

Klassisch werden Halbleitersensoren bei einer konstanten Temperatur betrieben. Die hier gezeigte, groß angelegte Untersuchung soll deshalb verwendet werden, um einen Vergleich der DSR-Methode und des TCO mit dieser Art des Sensorbetriebs durchzuführen. Herangezogen werden für den Vergleich die beiden Sensoren AS-MLV-P2 und SGP30, die Ergebnisse werden allerdings in ähnlicher Form für alle vermessenen Sensoren beobachtet. Über den BME680 kann keine Aussage erfolgen, da im verwendeten IAQ-Betriebsmodus der Sensorwiderstand nicht mit aufgezeichnet wurde.

Begonnen wird wie zuvor mit der sequenziellen Messung und den erhaltenen Einzelgaskennlinien, die in Abbildung 24 für den AS-MLV-P2 und in Abbildung 25 für die vier Schichten des SGP30 gezeigt sind. Die Linearität ist für einige Gase augenscheinlich schlechter, grundsätzlich ist eine lineare Anpassung allerdings zu rechtfertigen. Dies ist aufgrund des zuvor bei beiden Sensoren innerhalb der Elektronik stattfindenden Logarithmiers des Sensorleitwerts möglich. Abweichungen vom linearen Verhalten ergeben

sich dennoch, insbesondere für die Gase mit hoher Sensitivität auf der betreffenden Schicht. Der Einfluss der relativen Feuchte tritt deutlicher hervor als bei der DSR-Auswertung.

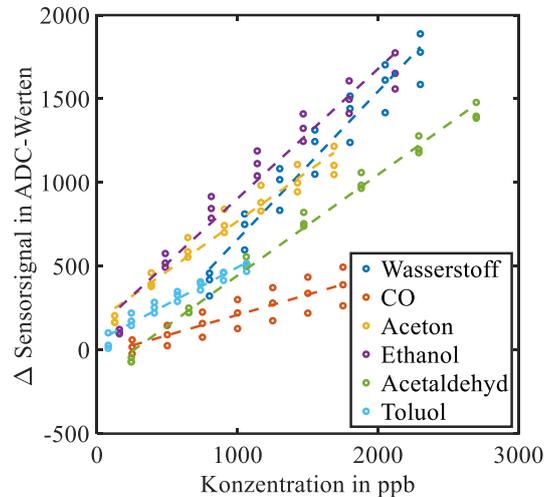


Abbildung 24: Kennlinien des AS-MLV-P2 im Betrieb bei konstanter Temperatur.

Um diesen Eindruck der qualitativ besseren DSR-Kennlinien mit Zahlen zu untermauern, sind die erhaltenen Konfidenzintervalle für beide Betriebsmodi der Sensoren AS-MLV-P2 und SGP30 in Tabelle 17 gegenübergestellt. Mit Ausnahme von Acetaldehyd (AS-MLV-P2, SGP30 S3) und Kohlenstoffmonoxid (SGP30 S0 und S3), Toluol (SGP30 S3) ist die Messgenauigkeit im konstanten Betrieb bis zu 15-mal schlechter als für die DSR-Auswertung.

Vorteile des TCO in Verbindung mit der DSR-Auswertung kommen allerdings insbesondere bei der realistischeren Charakterisierung der randomisierten Mischungen zum Tragen. Da im Betrieb bei konstanter Temperatur lediglich ein Merkmal extrahiert werden kann (mit Ausnahme des SGP30, dessen vier Schichten insgesamt 4 Merkmale ergeben), können Algorithmen des maschinellen Lernens nicht zum Einsatz kommen, sodass die Bewertung lediglich anhand der Korrelationsanalyse erfolgt. Die höchsten mit den statisch betriebenen Sensoren erhaltenen Korrelationen pro Ziel (Einzelgase, Feuchte, VOC- und Gesamtkonzentration) sind deshalb in Tabelle 18 aufgeführt. Sie liegen in keinem Fall über 0,9. Wie bereits an den Kennlinien beobachtet, korreliert der AS-MLV-P2 mit einem Wert von 0,87 gut mit der relativen Feuchte. Kohlenstoffmonoxid und Acetaldehyd können mit den hier betrachteten Sensoren im konstanten Betrieb nicht selektiv gemessen werden, die Korrelationen liegen unter 0,5.

Für den SGP30 können außerdem analog zum DSR-Betrieb PLSR-Modelle zur Vorhersage der Einzelgase, der VOC- und der Gesamtkonzentration anhand der vier Sensorsignale als Merkmale trainiert werden. Die erhaltenen RMSE-Werte sind in Tabelle 19 gegenübergestellt. Die VOC-Konzentration kann ohne den TCO nur unter Berücksichtigung der vier Sensorleitwerte bei konstanter Temperatur mit ähnlicher Genauigkeit vorhergesagt werden. Das gleiche gilt für die Acetaldehydkonzentration. Für alle anderen Ziele bringt der DSR-Betrieb eine signifikante Verbesserung des RMSE mit sich.

Kapitel 4

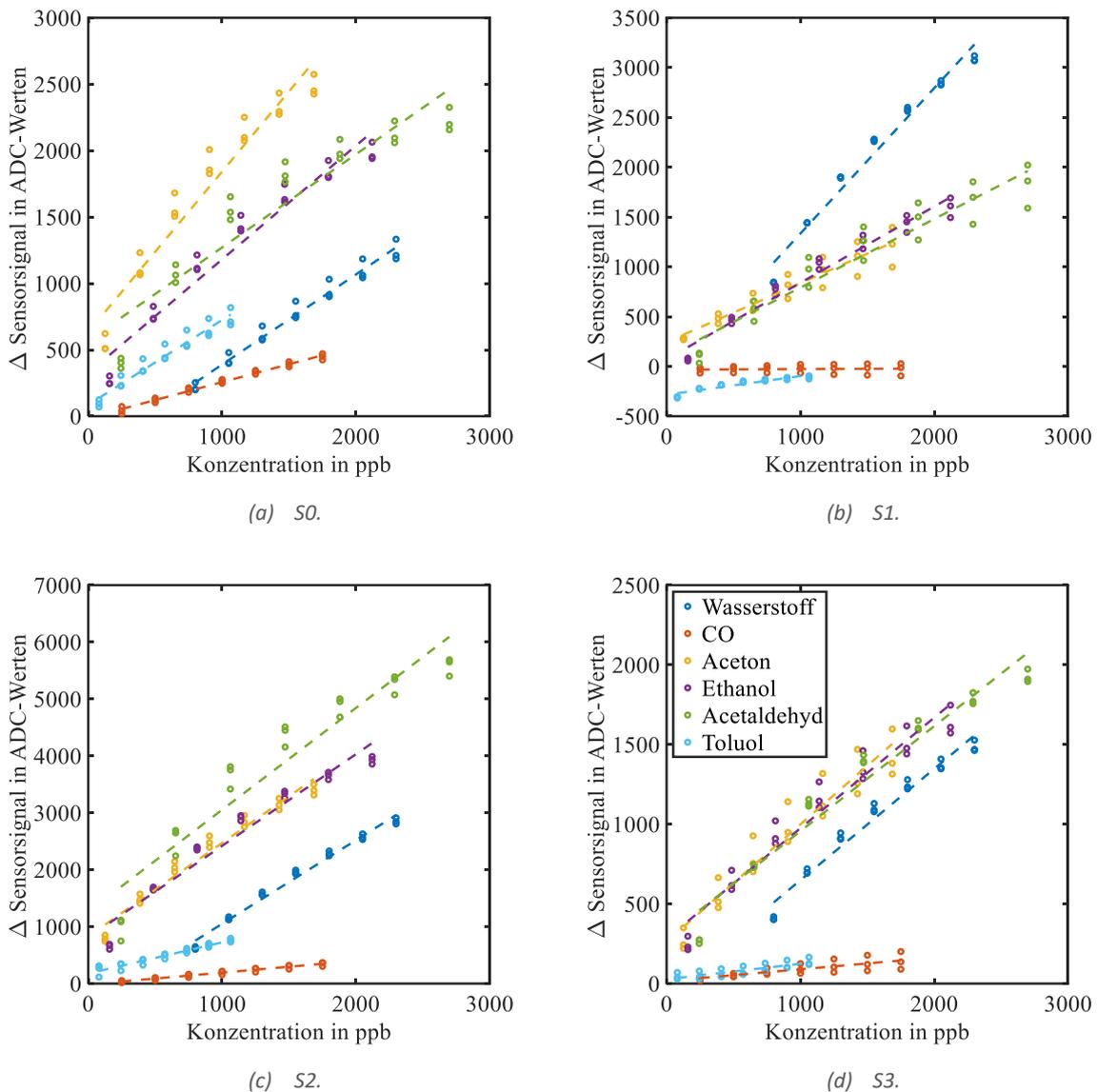


Abbildung 25: Kennlinien der vier SGP30 Schichten im Betrieb bei konstanter Temperatur.

Tabelle 17: Vergleich der Konfidenzintervalle der Konzentrationsbestimmung für das DSR-Signal und das Sensorsignal bei konstanter Temperatur in ppb für verschiedene Gase. Der jeweils niedrigere Wert pro Sensor ist grün markiert.

	AS-MLV-P2		SGP30 S0		SGP30 S1	
	DSR	$T_{konstant}$	DSR	$T_{konstant}$	DSR	$T_{konstant}$
Wasserstoff	29	146	34	91	29	92
CO	22	324	95	73	19	7440
Aceton	37	130	29	151	83	204
Ethanol	49	154	92	170	65	134
Acetaldehyd	153	89	66	338	85	280
Toluol	36	87	75	92	44	141
	SGP30 S2		SGP30 S3			
	DSR	$T_{konstant}$	DSR	$T_{konstant}$		
Wasserstoff	34	68	n.a.	101		
CO	105	139	n.a.	437		
Aceton	19	114	n.a.	173		
Ethanol	37	172	n.a.	175		
Acetaldehyd	74	285	n.a.	206		
Toluol	78	99	n.a.	255		

Kapitel 4

Tabelle 18: Die jeweils höchsten Korrelationen der einzelnen Ziele mit den statisch betriebenen Sensoren.

Ziel	Sensor	Korrelation ρ
Wasserstoff	SGP30 S1	0,89
Kohlenstoffmonoxid	UST5530	0,17
Aceton	UST5530	0,50
Ethanol	SGP30 S0	0,53
Acetaldehyd	UST5530	0,29
Toluol	UST5530	0,76
Relative Feuchte	AS-MLV-P2	0,87
VOC-Konzentration	SGP30 S0	0,79
Gesamtkonzentration	SGP30 S0	0,76

Tabelle 19: Vergleich der RMSE-Werte in ppb aus der PLSR für Training und Validierung anhand des Profil 0 und Test des Profil 1 mit den vier erhaltenen Merkmalen aus den vier Schichten des SGP30 im Betrieb bei konstanter Temperatur und 20 erhaltenen Merkmalen im DSR-Betrieb. Die besten Modelle (Mittelwerte der RMSE von Training, Validierung und Test) sind jeweils in grün markiert.

	SGP30 $T_{konstant}$			SGP30 TCO		
	Training	Validierung	Test	Training	Validierung	Test
Wasserstoff	153	169	153	51	60	86
Kohlenstoffmonoxid	492	505	500	111	135	178
Aceton	87	104	115	56	72	74
Ethanol	144	157	154	46	52	70
Acetaldehyd	60	64	102	46	82	98
Toluol	134	147	264	91	130	209
VOC-Konzentration	142	151	255	138	174	257
Gesamtkonzentration	498	548	499	196	226	257

4.5 Diskussion und Zwischenfazit

An dieser Stelle ist es hilfreich, die gezeigten Ergebnisse, ihre Gemeinsamkeiten und inhaltlichen Aussagen zusammenzufassen und zu bewerten, um den Sensorgrundzustand ausreichend zu kennen und zu verstehen, bevor im nächsten Kapitel auf die Veränderungen dieser Eigenschaften durch Siloxan-Vergiftung eingegangen wird.

4.5.1 Eigenschaften der DSR-Methode

Zunächst bleibt festzuhalten, dass – wie es in der Vergangenheit bereits festgestellt und veröffentlicht wurde – die DSR-Methode eine Vielzahl von Vorteilen mit sich bringt, die hier erneut demonstriert wurden. Die ohnehin überragende Empfindlichkeit von Halbleitersensoren wird durch diesen Betrieb nochmals deutlich gesteigert (Baur et al., 2015, 2018b; Sauerwald et al., 2018; Schultealbert et al., 2017). So liegen die Quantifizierungsgrenzen für eindimensionale Modelle mit diesem Merkmal ausnahmslos unter den bei konstanter Temperatur betriebenen Sensoren, dies gilt auch bei der mehrdimensionalen Modellbildung (PLSR). Die gute Linearität der Kennlinien – mit Ausnahme von Aromaten über einen weiten Konzentrationsbereich – ist in der Messtechnik an vielen Stellen von Vorteil, da die meisten mathematischen Instrumente zur Bestimmung von Messunsicherheit, Detektionslimit etc. diese voraussetzen (Burgués et al., 2018; JCGM, 2008).

Im Gegensatz zum Widerstand oder Leitwert der Sensoren wird unter Verwendung des DSR-Merkmals direkt die Konzentration reduzierender Gase gemessen, da die Oberflächenreaktion durch den Temperaturzyklus von anderen Prozessen entkoppelt gemessen wird. Dies wird

insbesondere deutlich, wenn die Korrelationskoeffizienten zur Gesamtkonzentration betrachtet werden: unter allen Merkmalen (ausgegebene IAQ-Werte der Hersteller, Sensorwiderstände, DSR-Merkmale) werden die 20 höchsten Korrelationskoeffizienten mit DSR-Merkmalen erhalten. Insbesondere die Unabhängigkeit dieses Merkmals von der umgebenden Feuchte ist hier herauszuheben, da die Feuchtequersensitivität ein in der Halbleitersensordomäne häufig anzutreffendes Problem darstellt (Collier-Oxandale et al., 2019; Hossein-Babaei & Ghafarinia, 2010; Korotcenkov & Cho, 2011; Ma et al., 2015). Das wird in den hier gezeigten Daten vor allem an der starken Korrelation ($\rho = 0,87$) des Sensorleitwerts des AS-MLV-P2 bei konstanter Temperatur mit der relativen Feuchte deutlich. In manchen Veröffentlichungen wird Feuchte als Sensorgift bezeichnet, da die Sensitivität bei konstanter Temperatur negativ beeinflusst wird. Eine Ausnahme stellt Kohlenstoffmonoxid dar, welches ohne Feuchte ein signifikant geringeres Sensorsignal erzeugt (Weimar & Barsan, 2003). Insbesondere für dieses Gas bringt der Temperaturzyklus außerdem den Vorteil, dass die optimale Temperatur der Reaktion (100-200 °C) mit einer optimalen Temperatur für die Sensorstabilität (i.d.R. deutlich höher) kombiniert wird, wodurch optimale Sensoreigenschaften erhalten werden, was die erste Patentierung des Temperaturzyklus zur Folge hatte (Le Vine, 1974).

Die hohe Empfindlichkeit der DSR-Methode kann durch eine auf den Umsatz an Molekülen auf der Sensoroberfläche gerichtete Interpretation der Ergebnisse aus Kap. 4.2 demonstriert werden. Bei 3 ppm weicht das Sensorverhalten bereits von der Linearität ab, sodass dieser Punkt den maximal umsetzbaren Stoffmengenfluss darstellt. Unter der Annahme, dass am Ort des Sensors alle ankommenden Moleküle umgesetzt werden, kann über Glg. (16) und den gefundenen Sensor-Diffusionswiderstand $R_{D,Sensor} = 1,34 \text{ mm}^{-1}$ die maximal umgesetzte Stoffmenge abgeschätzt werden: 26 pg/s beziehungsweise $578 \cdot 10^9$ Moleküle/s. Diese Abschätzung ergibt einen Maximalwert, weil auch ein kleinerer Konzentrationsgradient denkbar wäre, bei dem am Ort des Sensors gilt $c > 0$. Da mit dem verwendeten Sensor bereits Konzentrationen im ppb-Bereich gemessen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass bereits 8,7 fg/s beziehungsweise $193 \cdot 10^6$ Moleküle/s ausreichend sind, um ein mit der DSR-Methode messbares Sensorsignal zu erzeugen. Das ist bereits besser als einige Detektoren der Gaschromatographie (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Flammenionisationsdetektor) und vergleichbar zu sensitiveren Detektoren wie Massenspektrometer oder Elektroneneinfangdetektor (Hübschmann, 2009). In Baur et al. (2018b) wurden anhand einer ähnlichen Betrachtung Detektionsschwellen für einen Halbleitersensor im temperaturzyklischen Betrieb mit DSR-Auswertung von maximal 47 fg erhalten, was gut mit diesen Ergebnissen übereinstimmt. Voraussetzung für solch niedrige Detektionsschwellen ist die optimale Anbindung der Sensoroberfläche an die zu messenden Analyten – ein optimales Gas-Sensor-Interface im Gegensatz zur hier gezeigten Begrenzung des Gas-Sensor-Interface. Für die Entwicklung der dafür notwendigen optimierten Sensorkammern wie in Baur et al. (2018a) ist die Möglichkeit, den Sensor selbst als Diffusionsbarriere der Größe $1,34 \text{ mm}^{-1}$ zu charakterisieren, von großer Bedeutung.

Neben der Optimierung des Gas-Sensor-Interface ist die Qualität der Datenaufnahme und die Vorgehensweise bei der Datenauswertung von herausragender Bedeutung. Die beiden Sensoren AS-MLV-P2 und SGP30 stechen in allen Ergebnissen deutlich hervor. Im Gegensatz zu den

anderen Sensoren vereinen beide zwei maßgebliche Eigenschaften: die Ausführung des Heizers als mikrostrukturierten Membranheizer, der schnelle Temperatursprünge erlaubt, und die Verwendung eines Logarithmierverstärkers zur Datenaufnahme, der insbesondere die sehr niedrigen Leitwerte direkt nach dem Temperatursprung korrekt abbilden kann. Ein direkter Vergleich der Reaktivität der einzelnen Schichten erfolgt in Kap. 4.5.2.

Die Vorgehensweise bei der Datenauswertung konnte im Rahmen der vorliegenden Ergebnisse signifikant optimiert werden. Die Verwendung eines adaptiven Fensters wurde bereits in einigen Untersuchungen händisch angewandt, die hier gezeigte automatisierte Vorgehensweise in Form des *relaxation based frame (rbf)* vereinfacht die Datenauswertung und verhindert unbewusste Einflussnahme durch den Wissenschaftler. Die Verwendung des *splitted frame (sf)* könnte durch eine Mittelwertbildung über mehrere Frames bei ähnlichen erhaltenen Steigungen noch optimiert werden, da hier durch die schmalen Zeitbereiche das Signal-Rausch-Verhältnis negativ beeinflusst wird. Die Verwendung einer Integration mit anschließender Normung auf das Quadrat der Breite des Zeitfensters liefert quantitativ vergleichbare Ergebnisse, die sich als robuster gegen fälschlicherweise zu lang gelegte Zeitfenster erweisen. Dies kann für einige Anwendungen vorteilhaft sei, zum Beispiel bei begrenzter zur Verfügung stehender Rechenleistung, die eine adaptive Wahl des Fensters nicht erlaubt. Sofern möglich sollte auf ein automatisch gewähltes Zeitfenster und eine lineare Anpassung gesetzt werden.

4.5.2 Korrekte Berechnung der Reaktionsrate

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Bezeichnung des DSR-Merkmals bezieht sich auf die Berechnung einer Steigung im linearen Bereich bei niedriger Temperatur. Nach dem Sauerwald-Baur-Modell beschrieben in Kap. 2.2.3 wird das eigentliche Merkmal, die Ratenkonstante k_{gas} , unter Einbeziehung der Energiebarriere im Ausgangszustand $E_B(0)$ und der Temperaturen gewonnen. Häufig wird jedoch darauf verzichtet, da davon ausgegangen wird, dass die hohe Temperatur den Sensor in einen konstant bleibenden Zustand versetzt, der nicht durch die umgebenden Gase beeinflusst wird. Solche Einflüsse sind streng genommen nicht auszuschließen, allerdings ist eine exakte Berechnung nur bedingt genauer oder korrekter. Einerseits kann der Leitwert zu Beginn der niedrigen Temperatur aufgrund der hohen Dynamik häufig nicht korrekt abgetastet werden, andererseits sind die genauen Temperaturen der Gassensorschichten im Allgemeinen nicht bekannt, da die exakte Kalibrierung eines solchen Mikroheizers äußerst schwierig ist (Schultealbert et al., 2020a). Darüber hinaus wurde nicht jedes Logarithmierverstärker-Board individuell kalibriert, sodass Abweichungen durch Bauteilschwankungen möglich sind. Dennoch wird an dieser Stelle auf Basis der in Kap. 4.4.1 vorgestellten Daten eine korrekte Berechnung von $E_B(0)$ und k_{gas} durchgeführt.

Die nach Glg. (11) berechnete Energiebarriere in Normalluft bei 400 °C ist für alle Sensoren nahezu unabhängig von der Feuchte und liegt für den AS-MLV-P2 bei 912 meV, für den UST1530 bei 404 meV, für den BME680 bei 607 meV und für die drei Schichten des SGP30 bei 1116 meV (S0), 766 meV (S1) und 954 meV (S2). Es handelt sich hierbei um Mittelwerte der beiden letzten Temperatursprünge des Zyklus (400 °C auf 250 °C und 400 °C auf 300 °C), da bei allen Sensoren Schwierigkeiten in der Abtastung von niedrigen Leitwerten zu beobachten sind. Die geringe Energiebarriere des UST1530 ist durch das deutlich langsamere

Abkühlverhalten des Keramikheizers zur begründen, da davon auszugehen ist, dass bereits während des Abkühlvorgangs eine signifikante Abnahme der Oberflächenladung auftritt. Entsprechend ist es nicht überraschend, dass bei der Berechnung des Einflusses der vermessenen Gase auf $E_B(0)$ die höchsten Werte für den UST1530 erhalten werden. Dieser Einfluss – angegeben in Form einer Sensitivität ($-\Delta E_B(0)$ pro ppb des entsprechenden Gases, erhalten aus einer linearen Anpassung analog zur Berechnung von Einzelgaskennlinien) – ist für alle Sensoren und Gase in Abbildung 26 dargestellt. Die geringsten Werte werden für den AS-MLV-P2 beobachtet. Ob der Grund hierfür in der geringsten Zeitkonstante des Sensors liegt oder ob auf dem AS-MLV-P2 bei der hohen Temperatur entsprechend des Sauerwald-Baur-Modells nur wenige Reaktionen mit den reduzierenden Gasen auftreten, ist unbekannt, da die langsameren Abtastraten der anderen Sensoren keine ähnlich genaue Bestimmung erlauben. Für alle Sensoren wird die Energiebarriere hin zu niedrigeren Werten in Anwesenheit eines reduzierenden Gases verschoben. Den geringsten Einfluss hat das Gas Kohlenstoffmonoxid, welches wie bereits erwähnt bei hoher Temperatur keinen Sensoreffekt mehr hervorruft (vergleichbar zu den Ausführungen bzgl. Reaktionsmechanismen der heterogenen Katalyse und der Reaktion von Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff auf Pd- und Pt-Katalysatoren in Kap. 2.1.3). Einen hohen Einfluss hat hingegen das Gas Wasserstoff, welches bekanntermaßen bevorzugt bei hohen Temperaturen Sensoreffekte hervorruft (Korotcenkov & Cho, 2009; Schultealbert et al., 2018c), gefolgt von Ethanol, auf das die Sensoren allgemein sehr sensitiv sind (siehe Ergebnisse in Kap. 4.4).

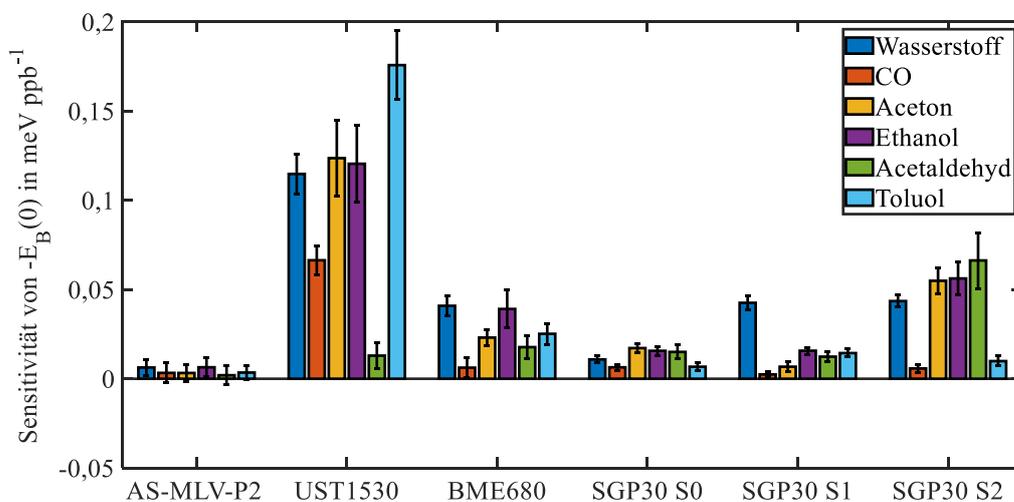


Abbildung 26: Der Einfluss der gemessenen Gase in Form einer Sensitivität der Energiebarriere $E_B(0)$ für die Zinndioxid-Sensoren. Der geringste Einfluss wird für den AS-MLV-P2 beobachtet, der höchste für den UST1530 aufgrund des langsamen Keramikheizers.

Ein absoluter Vergleich der Reaktivitäten der Sensoren ist möglich, wenn anstatt der DSR-Merkmale nach Glg. (10) Ratenkonstanten k_{gas} für alle Sensoren berechnet werden. Wie zuvor ist die Sensitivität ($\frac{k_{gas}}{c}$, bei der bereits in Kap. 4.4.1 gefundenen optimalen Temperatur je Sensor) aller Gase und Sensoren in Abbildung 27 dargestellt. Es fällt sofort auf, dass die Reaktivität des AS-MLV-P2 etwa 6-10-mal höher ist als die der anderen Sensoren, was die sehr guten Ergebnisse erklärt. Dies zeigt, dass nicht nur die Ausgangslage in Form einer hohen

Oberflächenbedeckung (angezeigt durch ein hohes $E_B(0)$) der reaktiven Spezies entscheidend ist, sondern auch andere Faktoren wie die katalytische Aktivierung des reduzierenden Gases eine Rolle spielen. Hingegen besitzt der BME680 die niedrigste Reaktivität und eine im Vergleich zu den anderen Sensoren niedrige Energiebarriere und damit geringe Oberflächenladung. Diese absoluten Vergleiche sollten aufgrund der beschriebenen Unsicherheiten allerdings mit Vorsicht behandelt werden.

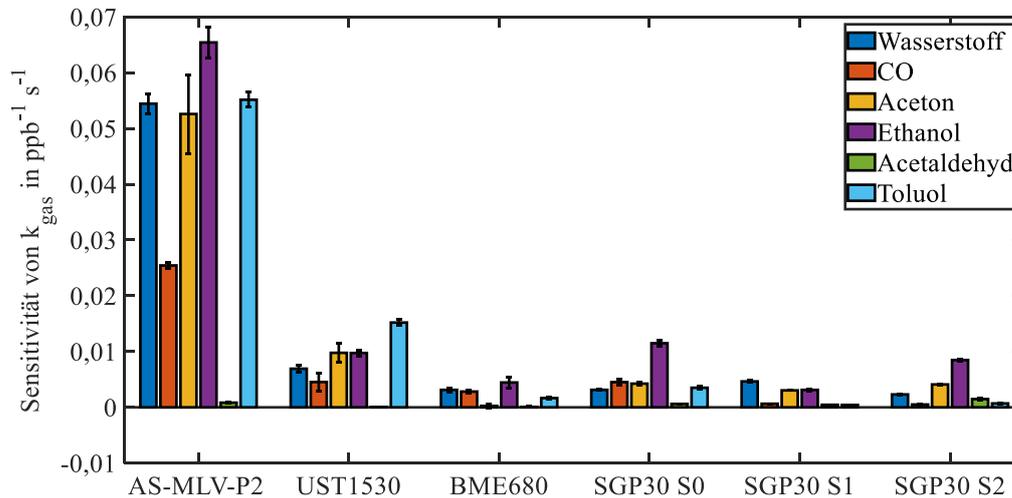


Abbildung 27: Die maximale Sensitivität von k_{gas} pro gemessenem Zielgas für die Zinndioxid-Sensoren. Der AS-MLV-P2 fällt hier durch eine außerordentlich hohe Reaktivität auf.

Analog zur Datenauswertung in Kap. 4.4.1 wird für die Ratenkonstante k_{gas} aus den linear angepassten Kennlinien das Konfidenzintervall (Auflösung) bestimmt und mit den vorherigen Werten verglichen, um zu beurteilen, ob eine Berechnung und Kompensation des Ausgangszustandes $E_B(0)$ notwendig sind. Tabelle 20 zeigt die erhaltenen Werte und in Klammern den Unterschied zu Tabelle 15. Für den Sensor SGP30 sind die Veränderungen vernachlässigbar. Für den AS-MLV-P2 ergeben sich ebenfalls lediglich geringe Abweichungen, merklich sind hier die Verbesserungen in der Quantifizierung von Aceton und Toluol. Für den UST1530 und den BME680 ergeben sich die größten Verbesserungen, eine Ausnahme stellt hier lediglich Kohlenstoffmonoxid dar, was aufgrund des geringen Einflusses dieses Gases bei hoher Temperatur und auf den Ausgangszustand erwartbar ist. Hier vergrößert sich das Konfidenzintervall sogar – vermutlich, weil durch die komplexere Rechenvorschrift mehr Fehler entstehen als kompensiert werden.

Die vereinfachte Berechnung des DSR-Merkmals anstelle der korrekten Reaktionsrate k_{gas} ist bei entsprechend konstanten Bedingungen wie innerhalb dieser sequenziellen Messung durchaus vertretbar, kann allerdings je nach Sensor und Zielgas zu Einschränkungen in der Genauigkeit führen. Insbesondere bei schwankenden Hintergrundbedingungen sollte die Kompensation stets in Betracht gezogen werden.

Kapitel 4

Tabelle 20: Konfidenzintervall der Konzentrationsbestimmung in ppb der Kennlinien basierend auf der Reaktionsrate k_{gas} für verschiedene Gase. In Klammern ist die Veränderung der Werte im Vergleich zur reinen Auswertung des DSR-Signals in Tabelle 15 gegeben.

	AS-MLV-P2	UST1530	BME680
Wasserstoff	26 (-3)	157 (-19)	109 (-25)
Kohlenstoffmonoxid	27 (+5)	201 (+61)	85 (+19)
Aceton	14 (-23)	46 (-189)	-
Ethanol	53 (+4)	177 (-114)	281 (-66)
Acetaldehyd	205 (+52)	-	-
Toluol	13 (-23)	83 (-106)	175 (-6)
	SGP30 S0	SGP30 S1	SGP30 S2
Wasserstoff	63 (+29)	38 (+9)	32 (-2)
Kohlenstoffmonoxid	102 (+7)	21 (+2)	113 (+8)
Aceton	34 (+5)	82 (-1)	20 (+1)
Ethanol	96 (+4)	67 (+2)	38 (+1)
Acetaldehyd	35 (-31)	112 (+27)	76 (+2)
Toluol	82 (+7)	53 (+9)	75 (-3)

4.5.3 Vergleich der Ergebnisse mit dem Sauerwald-Baur-Modell

Das Sauerwald-Baur-Modell beruht auf wenigen vereinfachenden Annahmen, die an dieser Stelle anhand der gezeigten Ergebnisse kritisch hinterfragt werden sollen:

1. Es ist eine dominierende Oberflächen-Spezies am Reaktionsprozess beteiligt.
2. Der Reaktionsprozess ist einstufig.
3. Die Konzentration umgebender reduzierender Gase ist klein.
4. Es werden kleine Zeiten nach dem Temperatursprung betrachtet.
5. Die Änderung der Energiebarriere während des Temperatursprungs von hoher zu niedriger Temperatur ist vernachlässigbar.
6. Andere den Sensorleitwert beeinflussenden Parameter, wie die Anzahl an Sauerstofffehlstellen im Gitter beziehungsweise die Dichte an Donatoren, bleiben während des betrachteten Zyklus konstant.

Der Nachweis einer bestimmten Sauerstoffspezies auf der Sensoroberfläche ist nicht trivial, mehrere Veröffentlichungen gehen von einer Dominanz von O^- im für die Sensoren relevanten Temperaturbereich aus (Barsan et al., 1999; Gurlo, 2006; Pulkkinen et al., 2001; Suematsu et al., 2014; Yamazoe et al., 2012). Für das Sensormodell ist allerdings nicht die absolute Dominanz auf der Oberfläche relevant, sondern die Dominanz einer Spezies im Rahmen der zu untersuchenden Reaktion. Laut Weimar & Barsan (2003) ist in Anwesenheit von Feuchte die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit adsorbierten Hydroxylgruppen bevorzugt anzutreffen. Bei dieser Reaktion wiederum entstehen freie Wasserstoff-Atome, die durch ihre Reaktion mit adsorbiertem Sauerstoff ein Sensorsignal hervorrufen. Dieser Reaktionsweg kann sich unter anderem durch eine Abhängigkeit von der umgebenden relativen Feuchte bemerkbar machen, die ansonsten im temperaturzyklischen Verfahren selten angetroffen wird. Eine solche im Vergleich zu anderen Gasen verstärkte Abhängigkeit wurde in den hier gezeigten Ergebnissen allerdings nicht beobachtet. Diese wäre auch nur zu erwarten, wenn die Bedeckung mit OH^- derart gering ist, dass ein Mangel an Reaktionspartnern zu erwarten ist. Ein Indiz ist allerdings, dass Kohlenstoffmonoxid auf allen Sensoren einen sehr geringen Einfluss auf die

Energiebarriere im Ausgangszustand hat. Dies kann aufgrund der Notwendigkeit einer Adsorption vor der Reaktion, die bei hohen Temperaturen gehemmt ist, möglich sein, aber darüber hinaus auch die Annahme einer Reaktion mit Hydroxylgruppen stützen, da diese bei hohen Temperaturen ebenfalls eine geringere Bedeckung aufweisen.

Besonders auffällig in den vorhandenen Untersuchungen ist das unerwartete Verhalten von Acetaldehyd: es erzeugt lediglich ein geringes, teilweise sogar negatives, DSR-Signal, was für ein oxidierendes Verhalten spricht. Wird der Sensor bei konstanter Temperatur betrieben, wird ein normales reduzierendes Verhalten beobachtet. Acetaldehyd ist eines der auftretenden Reaktionsprodukte, wenn Ethanol auf einen Zinndioxid-Sensor trifft (Rumyantseva et al., 2006). Ein oxidierendes Verhalten könnte der Rückreaktion dieses Prozesses entsprechen, eine weitere Oxidation zur Essigsäure entsprechend dem reduzierenden Verhalten. Laut Wolkenstein (1991) hängt der wahrscheinlichere Reaktionsweg dieses Gases vom Fermi-Niveau des Materials und damit einhergehend der Ausrichtung des Moleküls auf der Oberfläche ab. Im DSR-Modus ist es entsprechend denkbar, dass die hohe Bedeckung mit Sauerstoff diese Ausrichtung hin zu einem oxidierenden Verhalten begünstigt.

Die zweite Bedingung eines einstufigen Reaktionsprozesses geht direkt einher mit der Erwartung einer Reaktion erster Ordnung im betrachteten Gas. Durch die hohe Bedeckung mit Reaktionspartnern in der Ausgangslage beeinflusst diese zu Beginn des Prozesses nicht die Reaktionsgeschwindigkeit. Das Vorhandensein einer linearen Kennlinie deutet so direkt auf einen solchen Prozess erster Ordnung hin, der beispielsweise bei einem Eley-Rideal-Mechanismus oder einer nicht dissoziativen Adsorption zu erwarten ist. Für aromatische Moleküle wurden Abweichungen von der Linearität und Kennlinien eher in Form von Potenzgesetzen beobachtet. Für Aromaten ist entsprechend eine dissoziative Adsorption denkbar, die bei der Annahme eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus in ein Geschwindigkeitsgesetz $\frac{1}{2}$. Ordnung mündet (vgl. Kap. 2.1.3). Der in Kap. 4.1 gefundene Exponent für die Kennlinie von Benzol bewegt sich mit 0,4 in etwa in diesem Bereich³³. Bei einer dissoziativen Adsorption ist es außerdem möglich, dass die Bruchstücke einen niedrigen Dampfdruck aufweisen und sich lange auf der Oberfläche bewegen und so mehrmals mit der Oberflächenspezies reagieren können. Das erklärt die sehr hohe Empfindlichkeit für Aromaten im niedrigen Konzentrationsbereich, die bereits von Baur et al. (2015) beobachtet wurde. Eine Kennlinie in Form eines Potenzgesetzes für Toluol und eine nachweislich längere Verweildauer auf dem Sensor bei der Messung kurzer Gaspulse wurde bereits an anderer Stelle beobachtet (Baur et al., 2018b; Schultealbert et al., 2017).

Bei der beobachteten zweiten Zeitkonstante für hohe Konzentrationen in Kap. 4.1 kann es sich ebenfalls einerseits um die Verletzung der Annahme des einstufigen Reaktionsprozesses handeln, wenn zum Beispiel weitere Reaktionen zwischen Produkten auftreten. Eine weitere Möglichkeit liegt jedoch in der Verletzung der nächsten Annahme, dass eine kleine Konzentration vorliegt. Hinter dieser Annahme steht die Voraussetzung, dass keine Wechselwirkung beispielsweise in Form einer kompetitiven Adsorption zwischen den

³³ In Kap. 2.1.2 wurde bereits erwähnt, dass reine Mechanismen (Exponent 0,5 oder 1) selten anzutreffen sind, sondern in der Regel gemischte Verhalten beobachtet werden.

Molekülen auftritt und so die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen mit einem möglichen Reaktionspartner auf der Sensoroberfläche beeinflusst. Bei Notwendigkeit einer Adsorption vor der Reaktion muss also eine nicht-dissoziative Henry-Isotherme vorliegen, was bei Überschreiten einer für jedes Gas individuellen Konzentration nicht mehr gegeben ist.

Darüber hinaus muss die Konzentration des reduzierenden Gases so klein sein, dass Reaktionspartner (zum Beispiel O^-) im Überschuss vorhanden sind, da die Reaktionsrate ansonsten von ihrer Ordnung in diesem Partner abhängt. Dies kann ebenfalls zu einer Abweichung vom linearen zeitlichen Verlauf führen. Dieser Effekt ist auch bei kleinen Konzentrationen zu erwarten, allerdings erst nach längerer Zeit, wenn ein signifikanter Teil der Sauerstoffbedeckung abgebaut ist. Damit steht dieser Effekt in direktem Zusammenhang mit der nächsten Bedingung für die Anwendung des Sauerwald-Baur-Modells: der betrachtete Zeitbereich ist klein. Dies bedeutet insbesondere, dass die Sensoroberfläche sich in punkto Oberflächenbedeckung dauerhaft weit über dem thermodynamischen Gleichgewicht befindet und die erneute Adsorption von Oberflächenladung vernachlässigt werden kann. Auch wenn alle anderen Annahmen erfüllt sind, wird diese Voraussetzung nach Ablauf eines bestimmten Zeitintervalls stets verletzt werden, weswegen die Wahl des Zeitbereichs zur Merkmalsextraktion einen solch kritischen Schritt darstellt, der in Kap. 4.3 ausgiebig untersucht und in Form der *rbf*-Methode optimiert wurde.

Eine weitere entscheidende Annahme, die in der Realität nie komplett erfüllt sein kann, ist das Einfrieren der Oberflächenbedeckung während der Temperatursprungs und eines unveränderten Ausgangszustandes in $E_B(0)$ zu Beginn der niedrigen Temperaturphase. Je schneller die Temperaturänderung erfolgt, desto eher kann von einer konstanten Energiebarriere ausgegangen werden. Dies gilt entsprechend insbesondere für den AS-MLV-P2, bei dem der Einfluss der reduzierenden Gase auf die Energiebarriere entsprechend gering ausfällt. Der in Dickschicht-Technologie gefertigte UST1530 zeigt einen besonders großen Verlust an E_B während des Temperatursprungs, was sich in einem geringen Wert für $E_B(0)$ auszeichnet und in einem hohen Einfluss der angebotenen Gase auf diese Ausgangslage zeigt. Über alle Sensoren betrachtet ist dieser Einfluss insbesondere für die Gase Wasserstoff und Ethanol groß – aber auch andere Gase wie Toluol auf dem UST1530 oder Aceton auf dem SGP30 S1 beeinflussen die Energiebarriere im Ausgangszustand stark. Dies geschieht entweder bereits bei hoher Temperatur oder weil während des Temperatursprungs ein besonders reaktionsstarker Bereich durchlaufen wird. Der Hauptgrund für etwaige Abweichungen von der linearen Kennlinie ist hierin allerdings nicht zu finden. Auf dem BME680 zeigen die Gase Wasserstoff und Ethanol nahezu identisch großen Einfluss auf $E_B(0)$ und lediglich für Ethanol wurde eine starke Nichtlinearität der Kennlinie bereits für kleine Konzentrationen beobachtet.

Für die Veränderung anderer Parameter innerhalb der betrachteten Messung (Donatordichte, etc.) konnten in den hiesigen Untersuchungen keine Ansatzpunkte identifiziert werden.

4.5.4 Zwischenfazit

In diesem Kapitel konnten mehrere für den weiteren Verlauf relevante Erkenntnisse gewonnen werden:

Kapitel 4

- Die Verwendung einer vereinfachten Zeitkonstante t_x eignet sich gut, um schnelle Relaxationen im Temperaturzyklus zu beschreiben und ermöglicht eine Quantifizierung analog zum steigungsbasierten DSR-Signal. Im Folgenden (Kap. 5.2.1) wird diese Vorgehensweise für die Quantifizierung der Relaxation auf hoher Temperatur verwendet.
- Das Einfügen einer Diffusionsbarriere begrenzt physikalisch konsistent den Zugang zur sensitiven Schicht. Dies ist hilfreich, wenn zu hohe Konzentrationen für den Einsatz der DSR-Methode erwartet werden. Im Folgenden (Kap. 6.2) soll untersucht werden, ob dadurch auch die Vergiftung der Sensoren verlangsamt wird.
- Mit Hilfe der automatisierten Wahl des besten Zeitfensters nach dem Fortschritt der Relaxation auf niedriger Temperatur kann das DSR-Signal unabhängig von persönlicher Einflussnahme und bei unterschiedlichen Relaxationsgeschwindigkeiten optimal bestimmt werden. Da auf Basis der Voruntersuchung eine Änderung der Relaxationsgeschwindigkeit erwartet wird, ist diese automatisierte Wahl von hoher Relevanz für die Konsistenz der folgenden Auswertungen.
- Für die Sensoren, die in der folgenden Vergiftungsstudie eingesetzt werden, können überwiegend lineare Kennlinien auf Basis des DSR-Signals erhalten werden. Der TCO in Verbindung mit DSR ist in vielen Belangen dem Betrieb bei konstanter Temperatur überlegen, was vor allem bei Betrachtung der randomisierten Mischungen zum Tragen kommt. Der Ausgangszustand vor der Vergiftungsstudie wurde hiermit ausführlich beschrieben und kann im Folgenden als Referenz dienen.

5 Auswirkungen der Vergiftung auf den TCO und insbesondere die DSR-Methode

In diesem Kapitel erfolgt eine detaillierte Auswertung der temperaturzyklisch betriebenen Sensoren (AS-MLV-P2, UST1530, UST5530, BME680, ZMOD4410 und SGP30) unter dem Einfluss von Vergiftung durch das Siloxan D₄ im Rahmen der in Kap. 3.4 beschriebenen Vergiftungsstudie. Der Fokus liegt dabei auf der Beschreibung und der Interpretation der Effekte. Vorschläge zur Verhinderung, Optimierung der Auswertung und Nutzung der Effekte folgen in Kap. 6 und Kap. 7.

Die Auswertungen dieses Kapitels erfolgen analog zu den Ausführungen in Kap. 4.4, die den Ausgangszustand dieser Untersuchung beschreiben. Es wird deshalb auf eine erneute Beschreibung der Bereiche und Methoden zur Merkmalsextraktion verzichtet. In vielen Fällen wird außerdem vorrangig auf die Ergebnisse des AS-MLV-P2 zurückgegriffen, da für diesen Sensor die meisten Erfahrungen und vergleichbare Ergebnisse innerhalb des DSR-Verfahrens vorliegen.

5.1 Übersicht

5.1.1 Basislinie

In der technischen Anwendung der Sensoren äußert sich eine Vergiftung unter anderem in einer Drift der Basislinie, wobei auf Basis der Literatur keine eindeutig zu erwartende Richtung dieser Drift bestimmt werden kann. Abbildung 28 zeigt den auf den Ausgangszustand normierten logarithmierten Leitwert bei der höchsten Sensortemperatur (UST5530 300 °C am Zeitpunkt im Zyklus $t_z = 60$ s, alle anderen: 400 °C bei $t_z = 9,9$ s) jeweils bei 30 %RH und unter Normalluft-Atmosphäre über die Vergiftungsdosis. Der Leitwert des AS-MLV-P2 steigt zunächst bis zu einer Vergiftung von 6,87 ppm h und ist dann nahezu konstant beziehungsweise sinkt leicht. Der UST5530 (Wolframtrioxid) und der zweite UST1530³⁴ zeigen ein umgekehrtes Verhalten: der Leitwert sinkt, der Sensor wird hochohmiger. Für die anderen betrachteten Sensoren ist ein deutlich kleinerer Effekt zu beobachten. Der Leitwert des ZMOD4410 zeigt ein ähnliches Verhalten wie der AS-MLV-P2, der Leitwert steigt über den Verlauf der Vergiftung. Die Schichten S2 und S4 des SGP30 bleiben nahezu konstant, die Schicht S1 besitzt nach 1,33 ppm h einen leicht erhöhten Leitwert, die Schicht S0 einen leicht niedrigeren, im weiteren Verlauf sind diese dann nahezu konstant. Der BME680 tendiert zu Beginn zu einem niedrigeren Leitwert, im weiteren Verlauf der Vergiftung steigt dieser wieder an.

Für andere Sensortemperaturen als die gezeigten kann keine Aussage gemacht werden, weil diese insbesondere unter Normalluft-Atmosphäre innerhalb der gemessenen Zeitintervalle von 14 s kein thermodynamisches Gleichgewicht erreichen.

³⁴ Wie bereits in Kapitel 3.4.1 beschrieben, wurde der erste Sensor aufgrund eines Defekts in der Ansteuerungselektronik zwischen der ersten und zweiten Vergiftung zerstört. Der zweite UST1530 beschreibt entsprechend den zuvor bei konstanter Temperatur betriebenen UST1530, der ab diesem Zeitpunkt im TCO betrieben wurde.

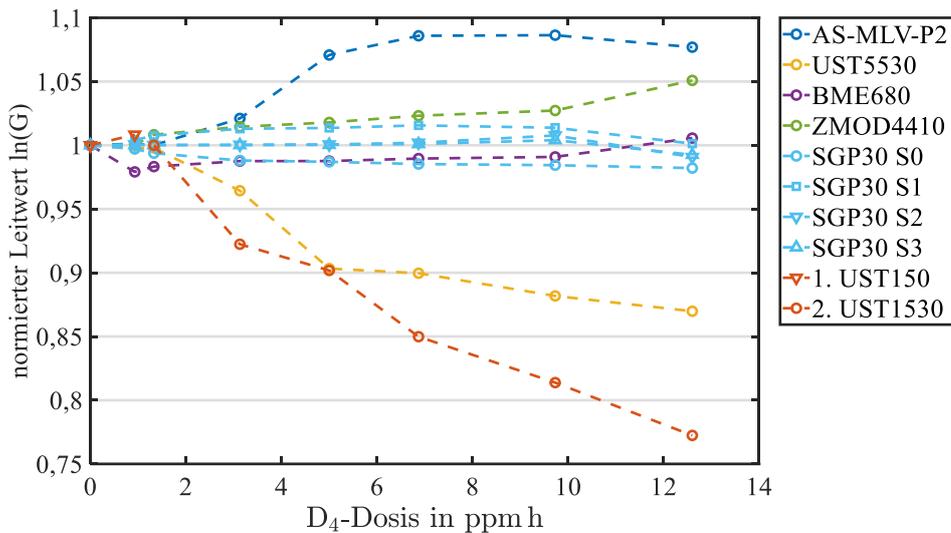


Abbildung 28: Verlauf des auf den Ausgangszustand normierten logarithmierten Sensorleitwerts unter Normalluft bei 30 %RH (Grundlinie) gemessen bei der höchsten Temperatur des Sensorzyklus (bei 60 s und 300 °C für den UST5530, alle anderen Sensoren bei 9,9 s und 400 °C) über die D_4 Vergiftungsdosis.

5.1.2 Dynamik der Zyklen

Einen ersten Überblick zu Veränderungen der Dynamik auf der Sensoroberfläche gibt die Betrachtung des Leitwertverlaufs ganzer Zyklen – wie in Abbildung 29 für vier Sensoren jeweils unter einer Atmosphäre von 813 ppb Ethanol bei den vermessenen Stufen der Vergiftung gezeigt.

Das in Abbildung 29a gezeigte Verhalten des AS-MLV-P2 ist ähnlich für den UST1530 und den BME680 (Abbildung 29c) zu beobachten. Eine Verschiebung der Zyklen gemäß der zuvor beschriebenen Veränderung des Leitwerts kann wie erwartet beobachtet werden. Überlagert wird diese Verschiebung von einer Verringerung der Dynamik insbesondere auf den niedrigen Temperaturphasen. Durchläuft der Leitwert vor Vergiftung bei 100 °C (erste niedrige Temperaturphase) einen Bereich von 1,5-2 Größenordnungen, ist er nach einer Vergiftung von 6,87 ppm h nahezu konstant über die gleichen 14 s. Die Dynamik auf der hohen Temperaturstufe nimmt ebenfalls stark ab, gleichzeitig wird die benötigte Zeit zum Erreichen eines konstanten Sensorleitwerts größer. In Kap. 5.2 wird gezeigt, dass dieser Effekt für eine Quantifizierung des Vergiftungszustandes verwendet werden kann, in Kap. 6.3 wird eine Kompensation des Signals anhand dieses Merkmals demonstriert. Abbildung 29b zeigt Zyklen der Schicht S1 des SGP30. Der Effekt ist hier ähnlich dem zuvor beschriebenen, allerdings deutlich geringer ausgeprägt. Dies ist vergleichbar zu den anderen Schichten dieses Sensors, insbesondere die Schicht S3 zeigt keinerlei beobachtbare Veränderung. Das in Abbildung 29d gezeigte Verhalten des ZMOD4410 bildet rein die zuvor beobachtete Grundleitwert-Verschiebung ab und ist vergleichbar für den UST5530 im Dreieckszyklus zu beobachten (nicht gezeigt).

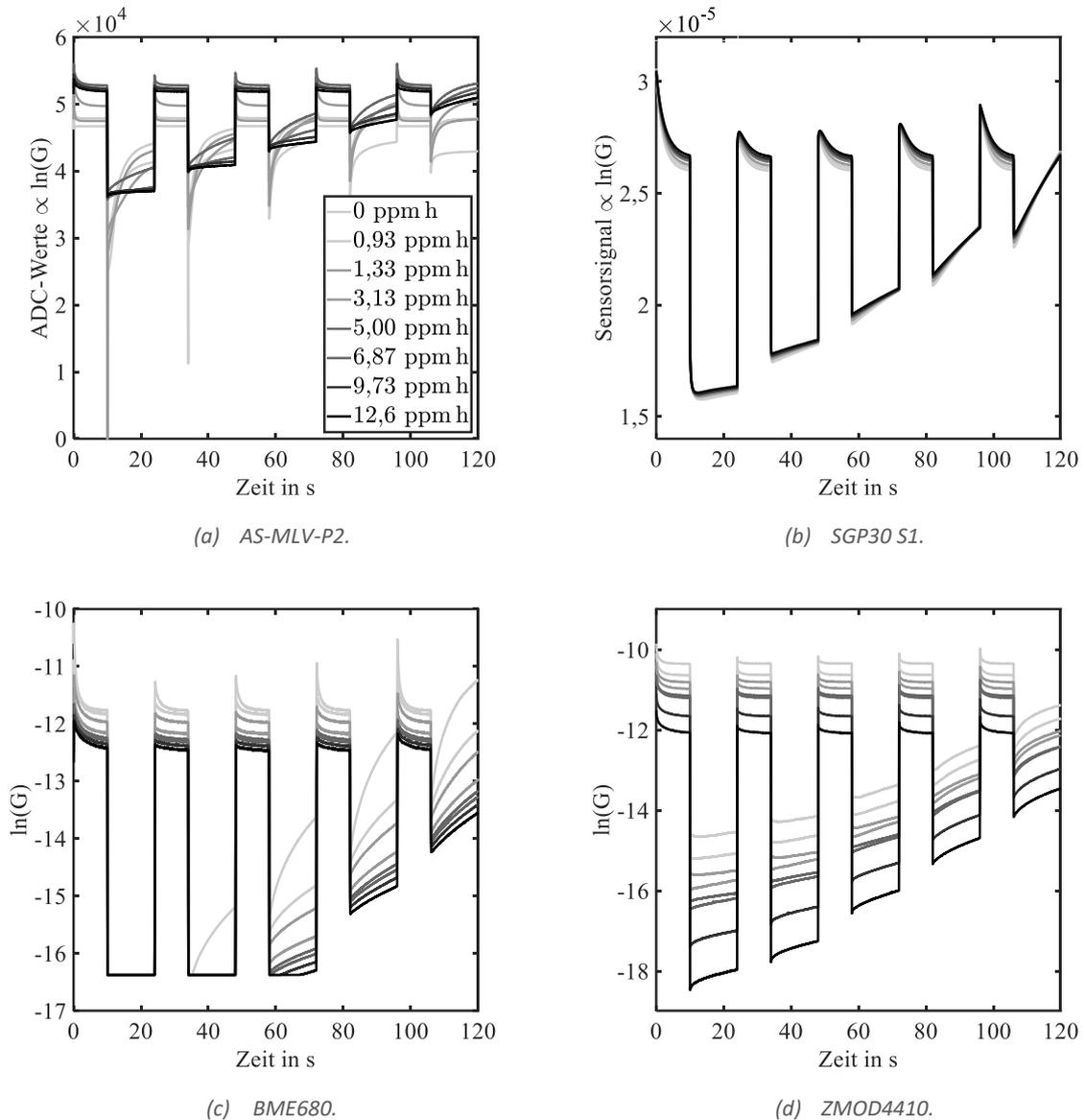


Abbildung 29: Veränderung des Zyklus über die Vergiftung mit dem Siloxan D_4 , hier beispielhaft bei 813 ppb Ethanol: (a) AS-MLV-P2, ähnlich dem UST1530 und BME680, zeigt abnehmende Dynamik innerhalb der einzelnen Temperaturstufen (b) SGP30, beispielhaft an Schicht S1, zeigt ebenfalls Ansätze dieses Verhaltens, jedoch deutlich geringer ausgeprägt (c) BME680, ähnlich dem AS-MLV-P2 und UST1530, zeigt abnehmende Dynamik innerhalb der einzelnen Temperaturstufen (die ersten beiden Stufen sind durch die Grenze des Messbereichs abgeschnitten). (d) ZMOD4410 weist nahezu reine Offset-Verschiebung des Zyklus auf, dies ist vergleichbar mit dem Verhalten des UST5530.

Einen quantitativen Überblick über die abnehmende Dynamik zeigt Abbildung 30. Dargestellt ist das auf den Ausgangszustand normierte DSR-Signal (die Steigung von $\ln(G)$ bei 250 °C Sensortemperatur entsprechend der Reaktionsrate k_{gas} bei dieser Temperatur) in Normalluft – die Basislinie der quantitativen Auswertung – über die Vergiftungsdosis. Die Schicht S0 des SGP30 zeigt einen Anstieg von 25 %, alle anderen Sensoren zeigen ausnahmslos einen starken Abfall dieses DSR-Merkmals gemäß der mit der Vergiftung abnehmenden Dynamik. Am stärksten ist dieser Abfall mit etwa 96 % für den AS-MLV-P2. Ein ähnlich hoher Wert (80 %) wird für den UST1530 beobachtet, gefolgt vom BME680 mit etwa 60 %. Die Schicht S1 des SGP30 verzeichnet einen Abfall von 25-30 %, die Schicht S2 des SGP30 von etwa 11 %.

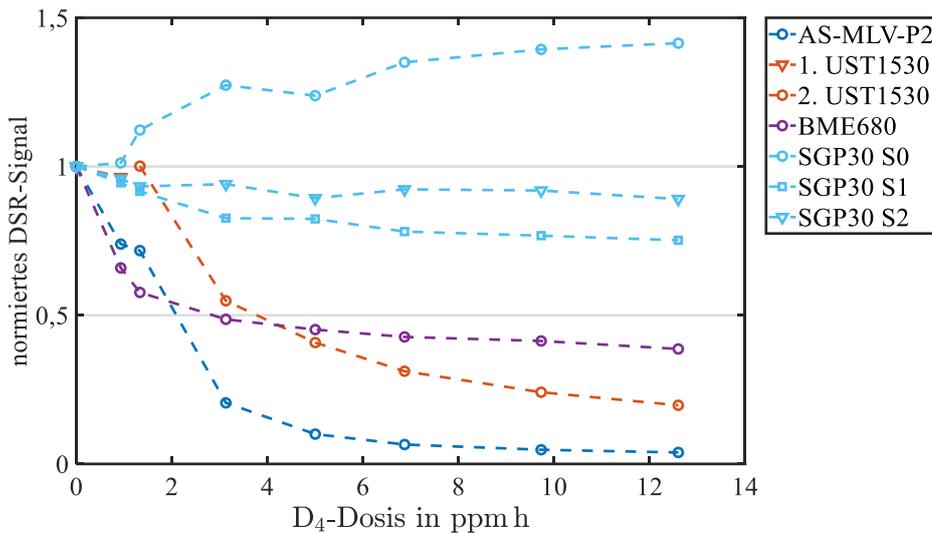


Abbildung 30: Auf den Ausgangszustand normiertes DSR-Signal unter Normalluft (Grundlinie der DSR-Quantifizierung) gemessen bei 250 °C Sensortemperatur über die D₄-Vergiftungsdosis.

5.1.3 Sensorantwort auf OMCTS

Die Sensoren zeigen während der Vergiftung ein Sensorsignal auf das Siloxan D₄. Da die Stärke des Sensorsignals und insbesondere des DSR-Signals verbunden ist mit der Umsetzung beziehungsweise Reaktion der Moleküle, können daraus Rückschlüsse zum Beispiel auf das Vergiftungsverhalten verschiedener Temperaturen gezogen werden. Gleichzeitig werden die Messdaten während der Vergiftung genutzt, um die angebotene Dosis zu kontrollieren, da es aufgrund des großen Gegendrucks zu Verzögerungen bei der Einstellung des fluidischen Gleichgewichts kommt. Auf die Konzentration kann jedoch nicht rückgeschlossen werden, weil das Sensorsignal bereits während der Aufnahme einer Kalibrierkurve durch die Vergiftung verändert werden würde.

Für den AS-MLV-P2 ist der Verlauf des DSR-Signals bei 250 °C während der beiden D₄-Angebote nach 1,33 ppm h und 3,13 ppm h in Abbildung 31 dargestellt. Das D₄-Angebot von 60 Minuten bei eingestellten 2 ppm ist deutlich in beiden Signalen erkennbar. Schon während dieser Zeit ist eine Abnahme des DSR-Signals im Laufe der Vergiftung erkennbar. Die Konzentration über das Angebot ist nicht stabil, es bildet sich eine Stufe von etwa 10 Minuten Länge zu Beginn aus, die in jeder Behandlung mit D₄ beobachtet werden kann. Nichtsdestotrotz wird bei der Berechnung der angebotenen Dosis davon ausgegangen, dass während aller Zyklen, die eindeutig innerhalb des Gasangebots liegen, die volle eingestellte Konzentration von 1 ppm beziehungsweise 2 ppm (vgl. Tabelle 7) vorherrscht, weswegen die in dieser Arbeit angegebenen Dosen der Vergiftung als Maximalwerte anzusehen sind.

Über die verschiedenen Temperaturstufen betrachtet, kann das DSR-Signal Auskunft darüber geben, ob eine bestimmte Betriebstemperatur den Sensor vor Vergiftung mehr schützt als andere. Um die bereinigten Signale für D₄ zu erhalten, werden von den berechneten Steigungen während des D₄-Angebots (Mittelwert über 5 Zyklen nach dem erwähnten Anstieg nach etwa 10 Minuten) die Steigungen der Hintergrundluft (ebenfalls Mittelwert aus 5 Zyklen kurz vor Beginn des D₄-Angebots) subtrahiert. Die erhaltenen DSR-Muster (DSR-Signal über

Sensortemperatur) für mehrere Vergiftungsstadien sind in Abbildung 32a für den AS-MLV-P2 und in Abbildung 32b für den UST1530 dargestellt. Da während der ersten Vergiftungen eine geringere Konzentration angeboten wurde, wurden die Daten auf die Konzentration normiert. Für 0,93 ppm h sind keine Daten gezeigt, da das D₄-Angebot sehr gering und spät einsetzend und die Konzentration somit undefiniert ist. Da der UST1530 zu Beginn der Studie ausgetauscht werden musste, sind für diesen Sensor erst Daten ab 1,33 ppm h gezeigt. Außerdem kann hier die erste Temperatur (100 °C) nicht ausgewertet werden, da der Sensor die niedrige Temperatur zu spät erreicht, um ein stabiles Signal zu erzeugen. Für den AS-MLV-P2 kann auf allen Temperaturen im Ausgangszustand ein Sensorsignal verbunden mit einer Umsetzung des Siloxans beobachtet werden. Lediglich für 100 °C ist diese Umsetzung deutlich geringer – etwa halb so hoch. Auf dem UST1530 ist erst ab einer Sensortemperatur von 200 °C ein Sensorsignal beobachtbar, welches für höhere Temperaturen stark zunimmt. Mit steigender Vergiftung nimmt die Umsetzungsrate bei beiden Sensoren ab, der Prozess begrenzt sich selbst. Ab 5 ppm h liegen für den AS-MLV-P2 die Werte im Bereich der Messunsicherheit und sind kaum mehr als Gasangebot zu erkennen. Eine weitere Vergiftung ab diesem Zeitpunkt ist unwahrscheinlich, was sich in dem nahezu konstanten Grundleitwert in Abbildung 28 bereits erahnen ließ. Für geringe Temperaturen ist die Abnahme der Umsetzungsrate stärker beziehungsweise schneller: bei 100 °C ist das DSR-Signal des AS-MLV-P2 bereits nach 1,33 ppm h nicht mehr vorhanden. Für 200 °C liegt nach dieser Dosis die Umsetzungsrate noch bei 36 %, für 250 °C bei 47 % und für 300 °C und 350 °C jeweils bei 55 %. Das Maximum der Umsetzung liegt stets im Bereich 200-250 °C. Für den UST1530 ist die Abnahme auf allen drei messbaren Temperaturen kontinuierlich und nahezu gleichmäßig. Nach 9,73 ppm h liegen die gemessenen Werte bei 13, 15 und 20 % (200, 250, 300 °C) des Ausgangszustandes.

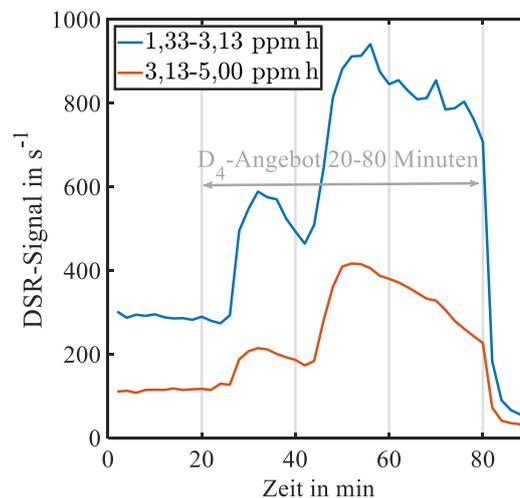


Abbildung 31: DSR-Signal bei 250 °C des AS-MLV-P2 während Behandlung mit D₄ bei 2 ppm über 60 Minuten.

Für den BME680 ist keine Auswertung möglich, da der Sensor bei allen niedrigen Temperaturen außerhalb des Messbereichs liegt³⁵. Der UST5530, der SGP30, und der

³⁵ Die Vergiftung erfolgt in Nullluft statt Normalluft, weswegen hier höhere Sensorwiderstände zu erwarten sind.

ZMOD4410 zeigen jeweils kein deutliches Ansprechen auf die D₄-Angebote, weswegen ebenfalls auf eine Auswertung verzichtet wird.

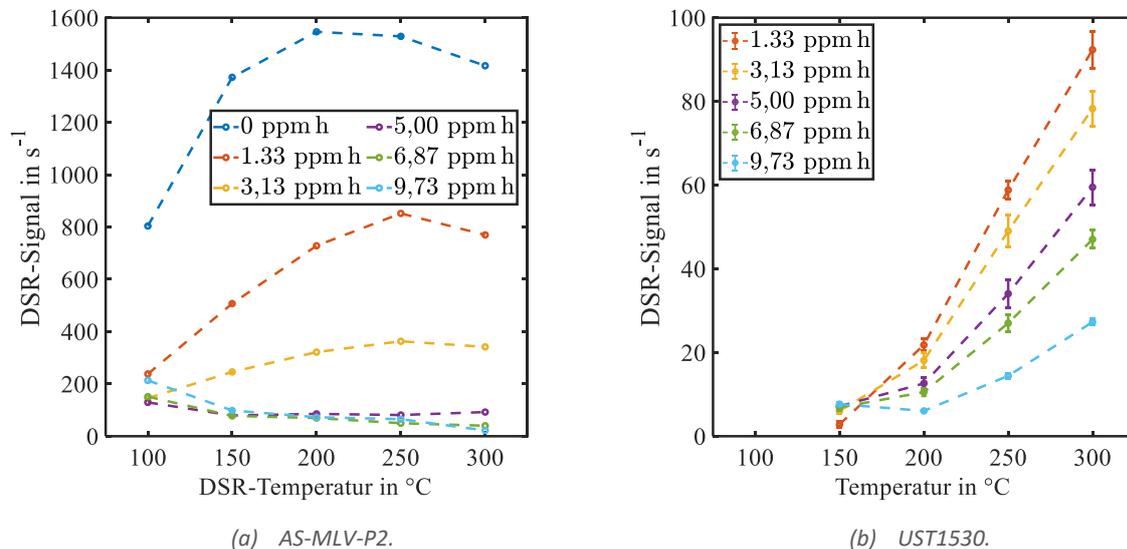


Abbildung 32: Konzentrationsnormiertes DSR-Signal des (a) AS-MLV-P2 und (b) UST1530 für D₄ über die verschiedenen Sensortemperaturen und bei mehreren Vergiftungsstufen. Das Signal des Hintergrundes wurde zuvor abgezogen.

5.2 Beschreibung des Vergiftungszustandes durch die Sensordaten

In diesem Kapitel wird untersucht, ob aus den Sensordaten der Zustand des Sensors, charakterisiert durch die Vergiftungsdosis, bestimmt werden kann. Diese Information kann direkt verwendet werden, um einen Sensortausch zu indizieren, oder durch weitere Datenverarbeitung zur Korrektur des Sensorsignals herangezogen werden (siehe Kap. 6.3). Zwei unterschiedliche Ansätze werden betrachtet: auf Basis des zugrundeliegenden Sensormodells für den DSR-Betrieb wird im ersten Abschnitt beschrieben, wie die Geschwindigkeitskonstante der Sauerstoffrückreaktion auf der hohen Sensortemperatur genutzt werden kann. Im zweiten Abschnitt werden zum Vergleich automatische Methoden des maschinellen Lernens eingesetzt.

5.2.1 Analytische Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten

5.2.1.1 Theoretischer Hintergrund

Das in Kap. 2.2.3 beschriebene Sensormodell konzentriert sich insbesondere auf den Beginn der Tieftemperaturphase, da zu diesem Zeitpunkt die Reaktion des reduzierenden Zielgases auf der Sensoroberfläche dominiert, was das Sensorsignal günstig beeinflusst. Bereits die Betrachtung der Sensorzyklen in Kap. 5.1.2 ergab die Vermutung, dass diese dynamischen Prozesse auf dem Sensor durch die Vergiftung verlangsamt oder abgeschwächt werden, was auch auf der Hochtemperaturphase in Form einer verlangsamteten Relaxation des Leitwerts beobachtet werden kann. Diese Relaxation wird durch die erneute Oxidation der Oberfläche hervorgerufen, nachdem sie auf niedriger Temperatur reduziert wurde. Eine umgedrehte Verwendung des Sensormodells ist allerdings nicht vollständig möglich, da einige Annahmen, die für die Tieftemperaturphase gelten, hier nicht getroffen werden können. So befindet sich der Sensor am Ende der Tieftemperaturphase nicht zwingend in einem konstanten

Gleichgewicht, da dieses deutlich stärker durch reduzierende Gase beeinflusst werden kann und je nach Temperatur erst nach erheblicher Zeit erreicht wird. Am wahrscheinlichsten ist diese Annahme für die erste Hochtemperaturphase des Zyklus erfüllt, da diese auf die höchste Tieftemperaturphase (300 °C) folgt. Eine Betrachtung der Sensorsignale zeigt außerdem, dass die Relaxation dort in der Regel am stärksten ausgeprägt ist und somit am einfachsten ausgewertet werden kann. Ein Vergleich der fünf Hochtemperaturphasen ergab keine signifikanten Auswirkungen auf das Ergebnis, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Geschwindigkeit des Prozesses auf der Hochtemperaturphase maßgeblich von dieser selbst und nicht von der vorangegangenen Temperaturphase beeinflusst wird.

Des Weiteren kann für kleine Zeiten bei einem Sprung von 300 °C auf 400 °C nicht davon ausgegangen werden, dass die Prozesse auf der Sensoroberfläche langsam genug sind, um von einer konstanten Oberflächenladung auszugehen. Der Startwert ist entsprechend unbestimmt und von der umgebenden Atmosphäre abhängig. Aus diesem Grund und aufgrund der mitunter sehr schnellen Relaxation ist die aus der DSR bekannte vereinfachte Betrachtung einer Steigung hier nicht zielführend, stattdessen kann in etwa der Verlauf eine Exponentialfunktion nach Glg. (18) erwartet werden. Die Bestimmung einer Zeitkonstante kann hierbei unabhängig vom Startwert durchgeführt werden. Eine Unabhängigkeit von der Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre kann lediglich erwartet werden, wenn keine Reaktionen mit der Oberflächenspezies während dieser Zeit erwartet werden können. Dies kann aus zwei Gründen der Fall sein: analog zum DSR-Verfahren ist das Ungleichgewicht derart groß, dass eine Reaktion unwahrscheinlich ist oder die Temperatur der Sensoroberfläche ist zu groß, um eine Adsorption und damit Reaktion des reduzierenden Gases zu ermöglichen. In der realen Welt sind solche idealisierten Zustände nicht zu erwarten. Durch die Einbeziehung des Sensorsignals für die Konzentration der umgebenden reduzierenden Gase kann ein günstiger Zeitpunkt für die Auswertung der Relaxation bestimmt werden.

Für die Berechnung der Zeitkonstante wird eine Exponentialfunktion der Form

$$f(t) = a \cdot \exp(b \cdot t) + c \quad (18)$$

verwendet. Um den kompletten Verlauf des logarithmierten Leitwerts auf der hohen Temperaturphase korrekt abzubilden, ist diese Funktion jedoch nicht in allen Fällen gut geeignet. So wird bei einer schnellen Relaxation (beispielsweise beim AS-MLV-P2) die Anpassung hauptsächlich durch den Fehler auf dem langen konstanten Endwert dominiert und die Zeitkonstante spielt für die Qualität der Anpassung lediglich eine geringe Rolle. Für den UST1530 hingegen ist eine zweifache Exponentialfunktion besser geeignet, da der Verlauf durch eine höhere zweite thermische Zeitkonstante überlagert wird:

$$f(t) = a \cdot \exp(b \cdot t) + d \cdot \exp(e \cdot t) + c \quad (19)$$

Die Anzahl freier Parameter wird in diesem Fall derart hoch, dass die Ergebnisse instabil sind, auch wenn der zulässige Parameterbereich stark eingeschränkt wird (z.B. die thermische Zeitkonstante kann als näherungsweise unabhängig von der umgebenden Atmosphäre angesehen werden). Darüber hinaus ist auch diese Funktion nicht vollständig ausreichend, um den kompletten zeitlichen Verlauf des Leitwerts über die Hochtemperaturphase korrekt zu

beschreiben. Aus diesem Grund ist es besser, jeweils nur einen kleinen Zeitbereich zu Beginn der Hochtemperaturphase heranzuziehen, wodurch eine qualitativ gute Anpassung möglich wird. Für die Wahl des optimalen Zeitabschnitts werden mehrere Anpassungen über länger werdende Bereiche ab dem Maximum des Leitwerts zu Beginn der Temperaturphase bis zu einem manuell festgelegten Zeitpunkt durchgeführt. Ausgewählt wird am Ende diejenige mit dem geringsten Fehler R^2 . Der Kehrwert von b ist proportional zur Zeitkonstante der Oxidation τ_{ox} . Darüber hinaus könnte b selbst als Pendant zum DSR-Signal angesehen werden, aufgrund der wahrscheinlich verletzten Modellannahmen wird auf diese Auftragung und Bezeichnung allerdings verzichtet. Abbildung 33 zeigt einige solcher Anpassungen für die Sensoren AS-MLV-P2 und UST1530. Bei genauer Betrachtung zeigt sich, dass die Verläufe zwar getroffen werden, aber dennoch einige Abweichungen auftreten, insbesondere für den UST1530.

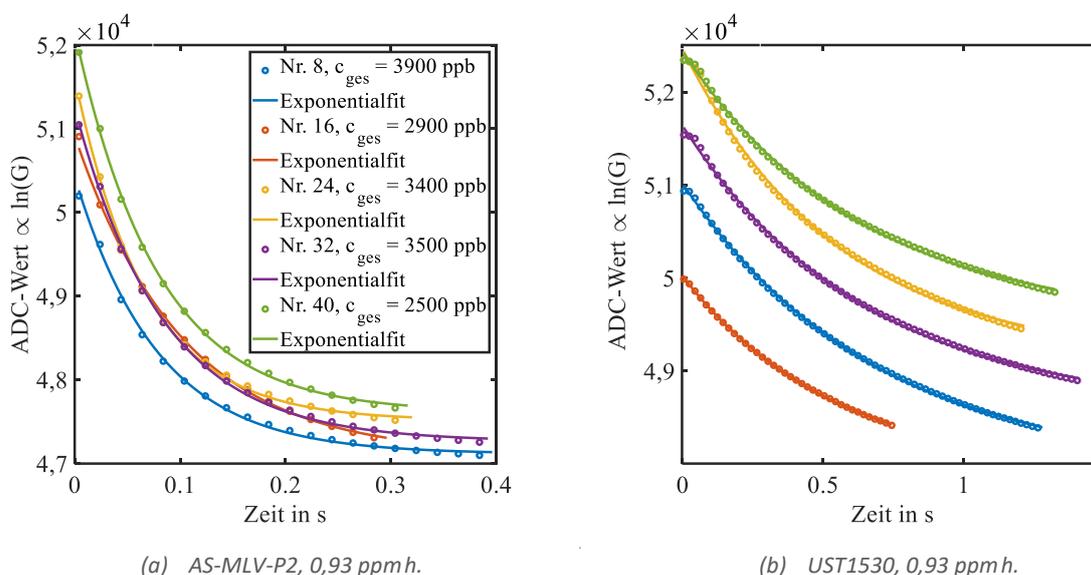


Abbildung 33: Angepasste Kurven (durchgezogene Linien) zur Bestimmung der Zeitkonstante bei einer Dosis von 0,93 ppm h der Gasangebote 8, 16, 24, 32 und 40 der randomisierten Messung (a) AS-MLV-P2 und (b) UST1530. Dargestellt ist jeweils jeder 5. Datenpunkt (20 ms). Die Konzentrationsangabe in der Legende bezieht sich auf die angebotene Gesamtkonzentration.

Diese Anpassungen erweisen sich für die praktische Anwendung in Form von überwachter automatischer Auswertung als zu instabil – insbesondere für fortgeschrittene Vergiftung der Sensoren. Hier treten vermehrt Anpassungen auf, die innerhalb der maximalen Anzahl von Iterationen ihr Optimierungsziel nicht erreichen. Eine manuelle Vorgabe stets optimaler Startwerte kann hier helfen, ist allerdings sehr mühsam. Analog zur Vorgehensweise in Kap. 4.1 wird in den folgenden Ausführungen deshalb auf die stark vereinfachte Form der Auswertung in Form eines t_{90} oder t_{50} -Wertes gesetzt. Hierbei wird diejenige Zeitspanne ausgewertet, nach der die Relaxation zu 90 % beziehungsweise 50 % fortgeschritten ist. Ein Wert von 90 % eignet sich insbesondere für im Vergleich zur Abtastrate schnelle Relaxationen wie beim Sensor AS-MLV-P2 oder der Schicht S0 des SGP30. Für alle anderen Sensoren wird die Halbwertszeit t_{50} herangezogen. Die hierbei erhaltenen Werte sind deutlich stabiler – sie zeigen weniger Ausreißer und eine geringere Unsicherheit in der Bestimmung und sind somit auch in der Praxis einsetzbar. Ein Vergleich der beiden Berechnungsvorschriften anhand der randomisierten Messung (Profil 1) und dem UST1530 ist in Abbildung 34 zu sehen. Es zeigt sich außerdem, dass die berechneten Werte nicht unabhängig von der umgebenden Atmosphäre

sind. Der herausstechende besonders hohe Wert circa in der Mitte des Profils kann auf eine hohe Konzentration des Gases mit dem höchsten Einfluss (Acetaldehyd) zurückgeführt werden. Eine genauere Betrachtung erfolgt im nächsten Abschnitt.

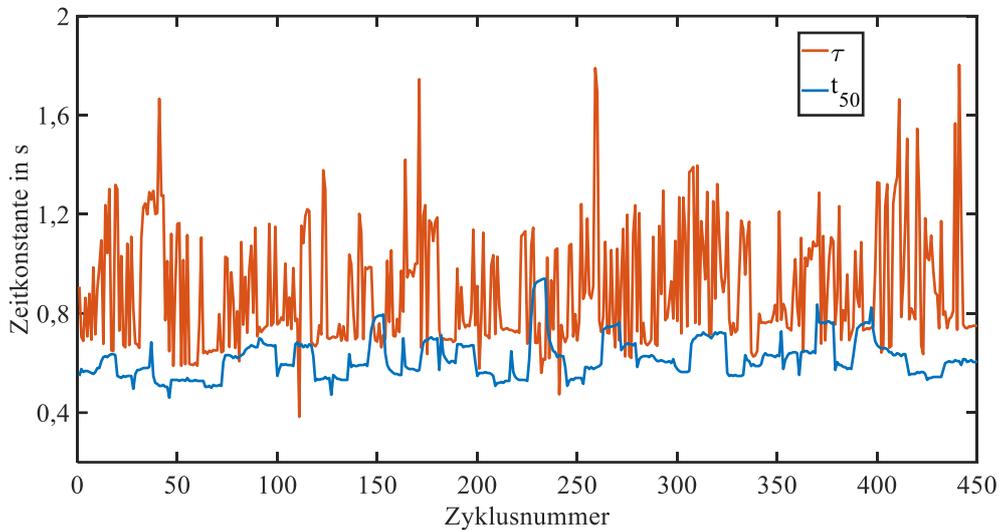


Abbildung 34: Vergleich der erhaltenen Zeitkonstanten der Relaxation auf dem UST1530 über die vereinfachte Berechnungsvorschrift (t_{50}) und den Exponentialfit (τ) über den Verlauf der randomisierten Messung (Profil 1) vor jeglicher Vergiftung.

Trotz der nicht vollständigen Anwendbarkeit des Sauerwald-Baur-Modells wird zur einfachen Unterscheidung und Benennung in Anlehnung an die DSR-Methode diese Form der Auswertung im Folgenden als DSO-Methode (engl. *differential surface oxidation*) und das erhaltene Merkmal als DSO-Signal bezeichnet.

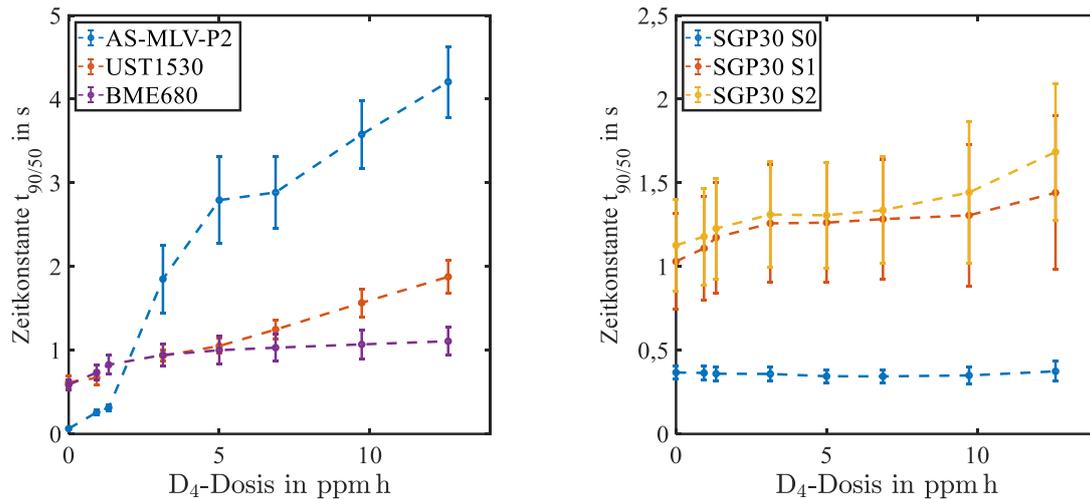
5.2.1.2 Experimentelle Verifikation

Sowohl für die randomisierte als auch für die sequenzielle Charakterisierung wurden nach dem oben beschriebenen Vorgehen Zeitkonstanten für jeden Zyklus jedes Sensors auf Basis der ersten Hochtemperaturphase berechnet.

Die Möglichkeit der Quantifizierung des Sensorzustandes unabhängig von der umgebenden Gasatmosphäre kann anhand der randomisierten Messung für den Anwendungsfall Innenraumluftqualität überprüft werden: die zufälligen Zusammensetzungen der Atmosphäre erlauben eine statistische Auswertung von Mittelwert und Standardabweichung über die gesamte Messung, woraus sich eine Messgenauigkeit für die Bestimmung des Sensorzustandes ableiten lässt. Hierfür wird für jedes der 50 Gasangebote ein Mittelwert gebildet. Der Mittelwert über eine gesamte Messung ergibt die mittlere Zeitkonstante in diesem Sensorzustand, die zugehörige Standardabweichung die zu erwartende Schwankung durch den Gaseinfluss. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist in Abbildung 35 für alle Sensoren und Schichten dargestellt. Mit Ausnahme der Schicht S0 des SGP30 erfahren alle Sensoren einen Anstieg von $t_{50/90}$ für eine höhere Dosis von D4. Die mit Abstand größte Veränderung der Zeitkonstante t_{90} (0,06 s bis 4,2 s, Faktor 70) erfährt der AS-MLV-P2, gefolgt vom UST1530 (0,62 s bis 1,9 s, Faktor 3). Für den UST1530 ist der Anstieg außerdem in guter Näherung linear, was für die

Kapitel 5

anderen Sensoren nicht der Fall ist. Eine Abschätzung der Quantifizierungsgenauigkeit in Prozent erfolgt in Form der Standardabweichung bezogen auf die Änderung ab Beginn und ist in Tabelle 21 für alle Sensoren und Bereiche angegeben. Es ist ersichtlich, dass eine erfolgreiche Bestimmung des Sensorzustandes für den SGP30 nicht möglich ist. Die Sensoren AS-MLV-P2, UST1530 und BME680 zeigen tolerable Quantifizierungsgenauigkeiten über den gesamten Verlauf. Ob diese jedoch ausreichend sind für eine Indikation des Sensoraustauschs oder für die Korrektur der Messdaten, kann erst nach Analyse des Vergiftungseinflusses auf die entsprechende Anwendung bewertet werden.



(a) 3 Sensoren.

(b) 3 Schichten des SGP30.

Abbildung 35: Zeitkonstante der Relaxation auf der ersten hohen Temperaturstufe über die Vergiftung, dargestellt sind jeweils Mittelwert und Standardabweichung der 50 Messungen der randomisierten Charakterisierung (a) AS-MLV-P2, UST1530, BME680, und (b) die drei Schichten des SGP30.

Tabelle 21: Standardabweichung der Bestimmung des DSO-Signals (randomisierte Messung) relativ bezogen auf die Veränderung des Mittelwerts seit Beginn. Werte über 100 % sind in grau dargestellt, da hier keine Quantifizierung möglich ist. Angaben in %.

Dosis in ppm h	0,93	1,33	3,13	5,00	6,87	9,73	12,6
AS-MLV-P2	16 %	14 %	23 %	19 %	15 %	12 %	10 %
UST1530	160 %	-	21 %	21 %	19 %	18 %	15 %
BME680	62 %	47 %	38 %	40 %	37 %	35 %	32 %
SGP30 S0	-1500 %	-550 %	-470 %	-180 %	-170 %	-280 %	-890 %
SGP30 S1	390 %	230 %	160 %	150 %	140 %	150 %	110 %
SGP30 S2	560 %	300 %	170 %	180 %	150 %	130 %	74 %

Anhand der sequenziellen Messung können die systematischen Einflüsse einzelner Gase auf das DSO-Merkmal quantitativ ausgewertet werden. Hierfür werden anhand der sieben Konzentrationen je Gas analog zur Kennlinien-Berechnung Sensitivitäten bestimmt und diese relativ zum Ausgangssignal betrachtet. Auf diese Weise wird in jedem Vergiftungszustand für jeden Sensor eine relative Auswirkung pro Gas auf das DSO-Signal erhalten. Die Ergebnisse in %/ppm – also die prozentuale Änderung, die durch Anwesenheit von 1 ppm des jeweiligen Gases zu erwarten ist – liegen größtenteils im negativen Bereich bis -30 %/ppm. Ausnahme bildet auch hier für viele Sensoren Acetaldehyd: Für den AS-MLV-P2 im Ausgangszustand, den UST1530 in allen Sensorstadien und für die anderen Sensoren ab einem gewissen

Kapitel 5

Vergiftungsgrad liegt der Einfluss im positiven Bereich. Besonders hoch ist er für den AS-MLV-P2 mit +140 %/ppm⁻¹. Alle Verläufe und Werte können Abbildung 36 entnommen werden.

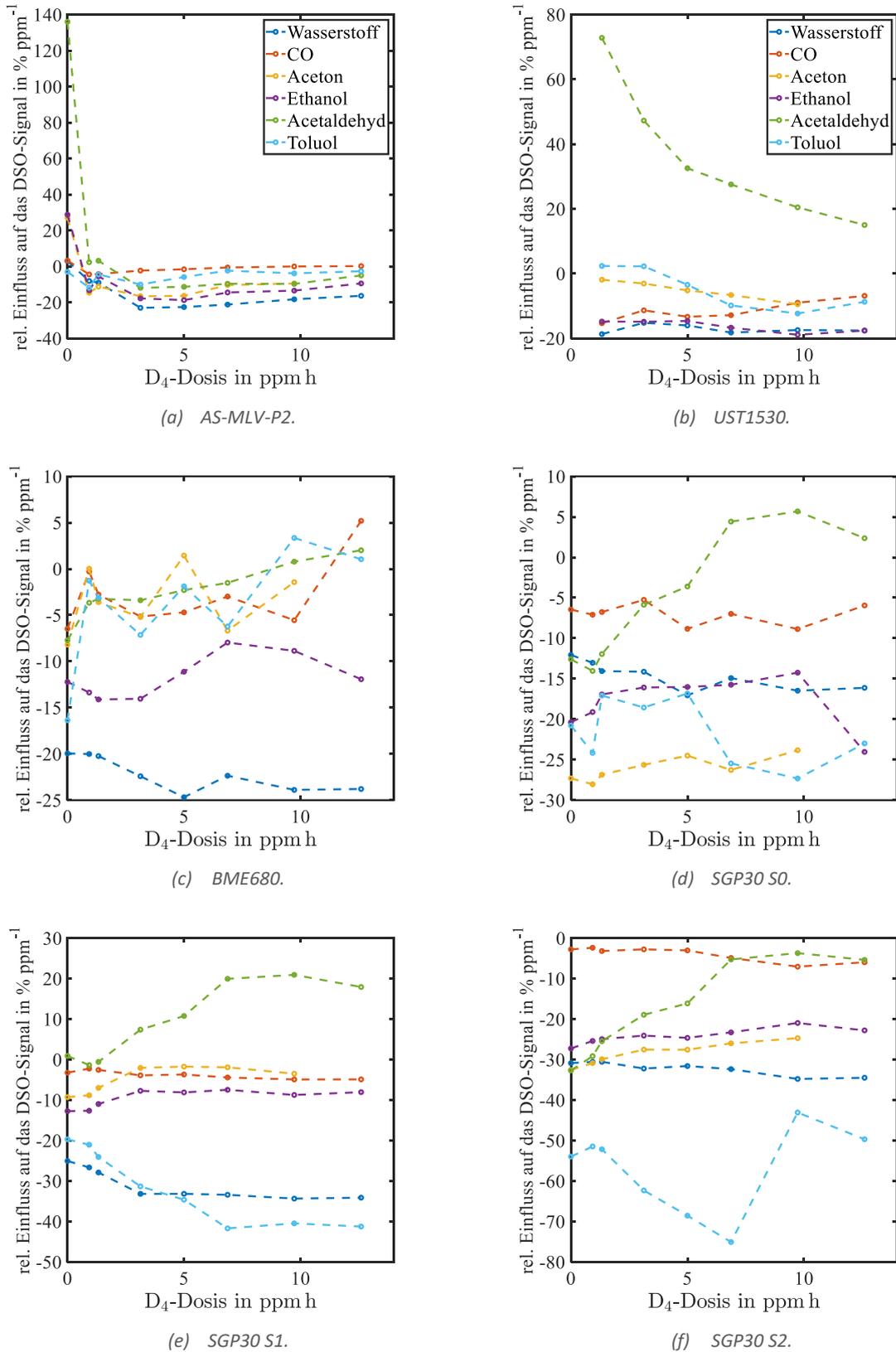


Abbildung 36: Einfluss der sechs gemessenen Gase auf die Zeitkonstante der Relaxation auf hoher Temperatur in %/ppm für die Sensoren (a) AS-MLV-P2, (b) UST1530, (c) BME680, (d) SGP30 S0, (e) SGP30 S1 und (f) SGP30 S2.

Eine Unabhängigkeit der Zeitkonstante von der umgebenden Atmosphäre ist entsprechend nicht gegeben – trotzdem ist eine Erkennung der Vergiftung anhand dieses Merkmals in der Anwendung denkbar, sofern der durch die Vergiftung hervorgerufene Effekt dominiert.

5.2.2 Quantifizierung des Vergiftungszustandes durch trainierte Datenauswertung

Eine weitere Möglichkeit, eine solche Quantifizierung zu ermöglichen, ist der Einsatz der in Kap. 3.3.1 beschriebenen PLSR. Die extrahierten Merkmale beinhalten wahlweise nur die DSR-Signale oder zusätzlich das DSO-Signal. Herangezogen für die Modellbildung wird erneut die randomisierte Charakterisierung, um eine möglichst realistische Datenbasis zur Verfügung zu stellen. Jedes der 50 Gasangebote wird zu einem Mittelwert zusammengefasst, da mehrere Zyklen eines Gasangebots kaum zusätzliche Information beinhalten. Zur Bewertung der Modellgüte wird eine 10-fache Kreuzvalidierung durchgeführt, deren Mittelwert der Abweichung ($RMSE_V$) als Quantifizierungsgenauigkeit angegeben wird.

Pro Sensor werden vier Modelle erstellt: Je zwei für den gesamten Dosisbereich von 0-12,6 ppm h und für einen eingeschränkten Dosisbereich von 0-5,00 ppm h, da sich bereits zuvor gezeigt hat, dass die Vergiftung in eine Sättigung läuft und eine weitere Quantifizierung entsprechend schwierig und nicht notwendig ist. In beiden Bereichen werden sowohl Modelle basierend auf den DSR-Signalen als auch auf den DSR- und DSO-Signalen erstellt. Tabelle 22 zeigt die erhaltenen $RMSE_V$ pro Sensor und für alle vier Modelle. Es zeigt sich, dass in allen Fällen der $RMSE_V$ für den kleineren Dosis-Bereich geringer ausfällt und somit kleine Vergiftungen besser quantifiziert werden können. Darüber hinaus verbessert die Hinzunahme des DSO-Signals in allen Fällen die Quantifizierungsgenauigkeit. Der geringste $RMSE_V$ wird auf dem kleinen Dosis-Bereich und unter Hinzunahme des DSO-Signals für den AS-MLV-P2 mit 0,46 ppm h erhalten. Zum Vergleich sind die $RMSE$ -Werte bei Verwendung lediglich des DSO-Signals (entsprechend einer linearen Projektion, da nur ein Merkmal vorhanden ist) aufgeführt. Es wird deutlich, dass in diesem Merkmal der größte Informationsanteil steckt, da die Werte nur geringfügig schlechter werden und teils das Modell basierend auf den DSR-Signalen übertreffen. Für den SGP30 bietet diese Form der Datenauswertung im Gegensatz zur direkten Verwendung des DSO-Signals die Möglichkeit der Quantifizierung des Sensorzustandes, für die anderen Sensoren ist eine rein modellbasierte Datenauswertung ausreichend.

Tabelle 22: $RMSE_V$ in ppm h für die Bestimmung des Vergiftungszustandes der unterschiedlichen Sensoren.

	0-12,6 ppm h			0-5,00 ppm h		
	DSR	DSR+DSO	DSO	DSR	DSR+DSO	DSO
AS-MLV-P2	2,2	1,3	1,4	0,73	0,46	0,55
UST1530	2,0	0,99	1,6	0,89	0,62	1,5
BME680	3,1	2,8	3,0	1,2	1,0	1,1
SGP30	2,3	2,2	3,0	1,0	0,90	1,4

5.3 Auswirkungen der Vergiftung auf die Sensitivität der DSR-Methode

Wie bereits in Kap. 4 ausführlich beschrieben, bietet die DSR-Methode eine Möglichkeit, geeignete Merkmale zur Quantifizierung aus einem Halbleitersensoren zu erhalten. In Kap. 4.4 wurde der Ausgangszustand dieser Untersuchung bezüglich Sensitivität und Quantifizierung

mit Hilfe der DSR-Methode bereits ausführlich beschrieben. In diesem Kapitel soll untersucht werden, inwieweit diese Eigenschaften durch die Vergiftung mit Siloxanen beeinflusst werden. Die Datenauswertung erfolgt identisch zu Kap. 4.4.

5.3.1 Kennlinien für Einzelgase

Anhand der sequenziellen Messung soll zunächst gezeigt werden, wie die Siloxan-Exposition die Kennlinien einzelner Gase beeinflusst. Näher betrachtet werden hier die bereits in Tabelle 14 ausgewählten optimalen Sensortemperaturen für die bestmögliche Quantifizierung eines jeden Gases. In Abbildung 37 sind beispielhaft für den AS-MLV-P2 und den SGP30 S2 die erhaltenen Messpunkte und Kennlinien der sechs Gase nach der ersten Vergiftungsdosis von 0,93 ppm h sowie zum Vergleich die ursprüngliche Kennlinie (gestrichelt) dargestellt. Für den AS-MLV-P2 kann eine deutliche Abnahme der Steigung aller Kennlinien beobachtet werden. Außerdem nimmt der Feuchteinfluss zu. Für die Schicht S2 des SGP30 sind die Kennlinien nahezu identisch nach dieser Dosis.

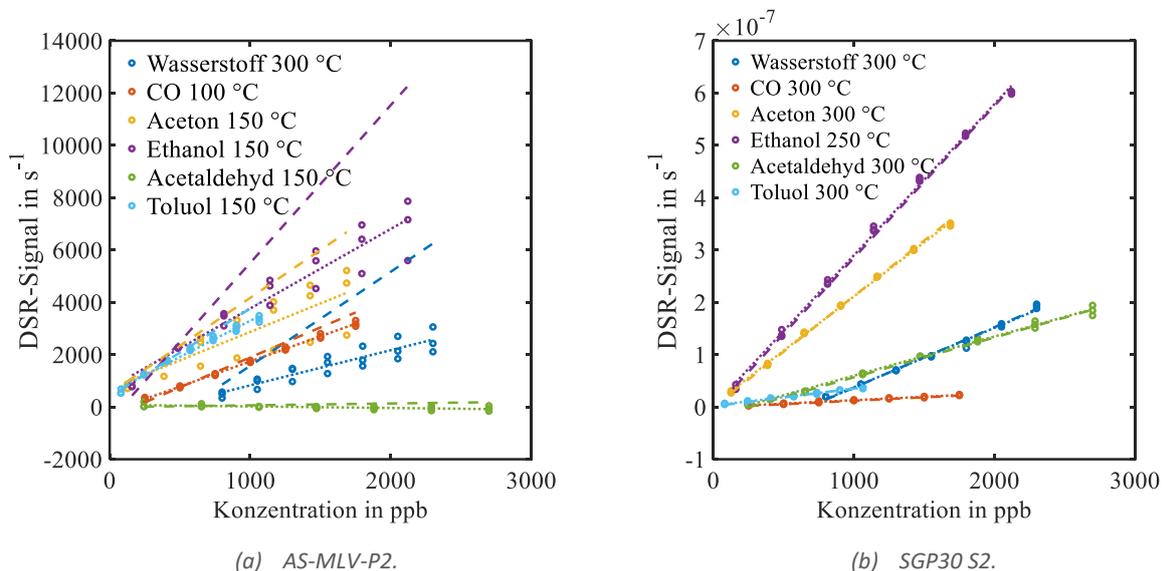


Abbildung 37: Veränderungen der Kennlinien für den (a) AS-MLV-P2 und den (b) SGP30 S2 nach einer D_4 -Dosis von 0,93 ppm h. Die ursprüngliche Kennlinie ist gestrichelt dargestellt. Die neuen Messpunkte und die neue angepasste lineare Kennlinie (gepunktet) liegen für den AS-MLV-P2 bereits deutlich niedriger, für den SGP30 ist keine Veränderung zu beobachten.

Für jeden Vergiftungsschritt, sowie jeden Sensor und jedes Gas wird erneut eine Kennlinie angepasst. Die Steigungen der Anpassungen geben dabei die Sensitivität an. Die Sensitivität über die Vergiftung für alle Gase und alle Sensoren ist in Abbildung 38 dargestellt, wobei alle Kurven auf den Ausgangswert vor jeglicher Vergiftung normiert sind. Der klare Trend in allen Fällen ist eine deutliche Verringerung der Sensitivität. Ausnahmen treten lediglich in geringem Ausmaß bei kleiner Dosis auf und sind entsprechend statistisch nicht eindeutig zu bewerten. Dies gilt auch für den deutlicheren Anstieg der Acetonsensitivität auf dem BME680 sowie der Acetaldehydsensitivität auf dem UST1530: der Sensor ist auf das entsprechende Gas bereits im Ausgangszustand nicht sensitiv, sodass kleine Schwankungen in der Messung zu einem vermeintlichen Anstieg in der Sensitivität führen. Der einzig als valide zu bewertende Anstieg eines DSR-Signals über die Messungen wird auf der Schicht S0 des SGP30 für nahezu alle Gase, besonders deutlich für Wasserstoff, beobachtet. Die Kennlinien des SGP30 sind

ansonsten im Vergleich zu den anderen Sensoren als stabil zu bezeichnen, ein Abfall wird lediglich für bestimmte Gase auf einzelnen Schichten beobachtet: Kohlenstoffmonoxid für die Schichten S1 (20 %) und S2 (40 %), Ethanol für die Schichten S1 (10 %) und S2 (20 %) und Toluol für die Schichten S0 (50 %) und S2 (50 %). Der AS-MLV-P2 fällt ausnahmslos für alle Gase auf einen Wert nahe Null bis zu einer Dosis von 5 ppmh. Der BME680 erreicht meist bereits eine Stufe vorher, bei 3,13 ppmh einen konstanten Wert, dieser liegt jedoch häufig nicht nahe Null, sondern bei 60-70 % für Wasserstoff, 13 % für Kohlenstoffmonoxid, 10-25 % für Ethanol, 10 % für Acetaldehyd und 0 % für Toluol, auf Aceton war dieser Sensor bereits zu Beginn unempfindlich. Der UST1530 ist aufgrund des Sensorwechsels zwischen 0,93 und 1,33 ppmh nicht zu bewerten; nach dem Wechsel liegen die Sensitivitäten teils im negativen Bereich.

Die gleichen Daten in alternativer Auftragung sind in Abbildung 39 zu finden: Da die Daten innerhalb der einzelnen Sensoren verglichen werden, kann auf eine Normierung verzichtet werden, sodass eine bessere Bewertung nicht nur des Abfalls der Sensitivität, sondern auch des Absolutwerts möglich ist. Für den UST1530 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Auftragung der Werte vor dem Sensortausch verzichtet. Ein Vergleich der Absolutwerte zwischen den Sensoren erfolgt im Rahmen der Diskussion in Kap. 5.6.1 unter Auswertung der Ratenkonstante k_{gas} . In dieser Auftragung fällt auf, dass für den AS-MLV-P2 das DSR-Signal für Wasserstoff etwas über den anderen Sensitivitäten nach 5 ppmh einen konstanten Wert erreicht und nicht ganz die Null erreicht. Die Form des Abfalls kann für die meisten Gase qualitativ als $1/x$ -Kurve beschrieben werden, lediglich für Kohlenstoffmonoxid und Toluol ist ein eher linearer Abfall bis zur Null zu beobachten. Der Abfall ist für alle Gase etwa gleich schnell. Die Daten des UST1530 sind auch in dieser Auftragung nicht eindeutig: nach den teils negativen Messwerten in den Messungen nach dem Sensortausch pendeln sich drei Gase (Wasserstoff, Ethanol und Toluol) bei einer gleichen nahezu konstanten Sensitivität ein. Die Sensitivität ist im Ausgangszustand deutlich höher als für die anderen Gase und sinkt ab 3 ppmh näherungsweise linear mit der Dosis. Für die Gase Aceton und Acetaldehyd wird nahezu keine Sensitivität vorgefunden. Der BME680 erreicht wie bereits zuvor beobachtet nach einem starken Abfall für alle Gase einen nahezu konstanten Wert. Für Ethanol und Wasserstoff wird auf diesem konstanten Wert ein weiterer leichter Abfall über den Verlauf der Vergiftung beobachtet. Für die Schicht S0 SGP30 wird im Vergleich zu den anderen Schichten ein instabileres Verhalten beobachtet – es treten steigende (Wasserstoff) und sinkende (Toluol) Sensitivitäten auf. Die Schichten S1 und S2 des SGP30 verzeichnen nahezu konstante Verläufe, überlagert durch eine leichte konstante Abnahme, die durch die Vergiftung oder eine anderweitige Drift verursacht sein kann.

Kapitel 5

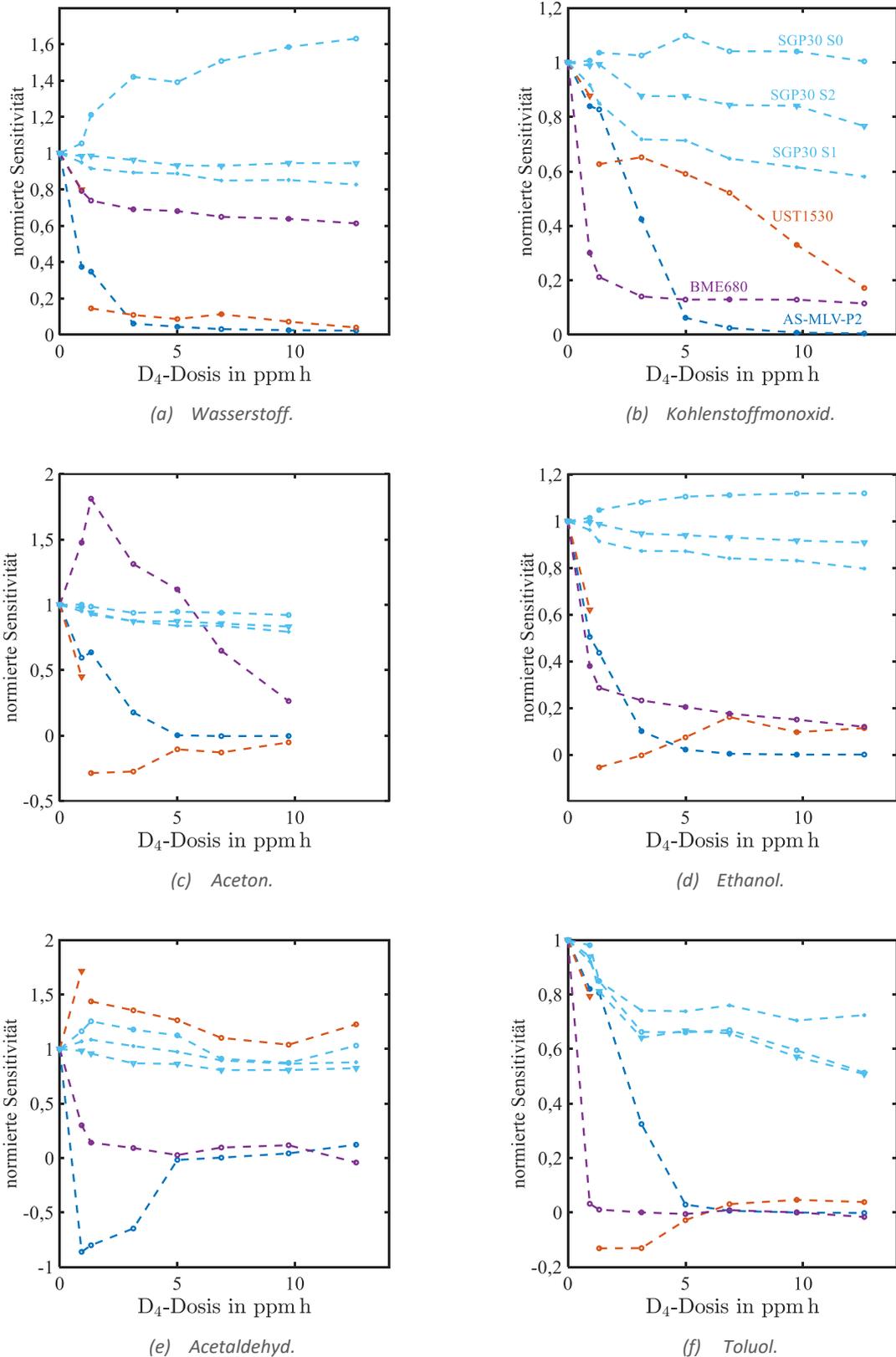
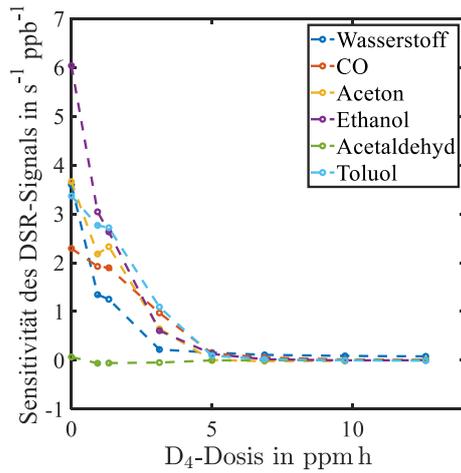
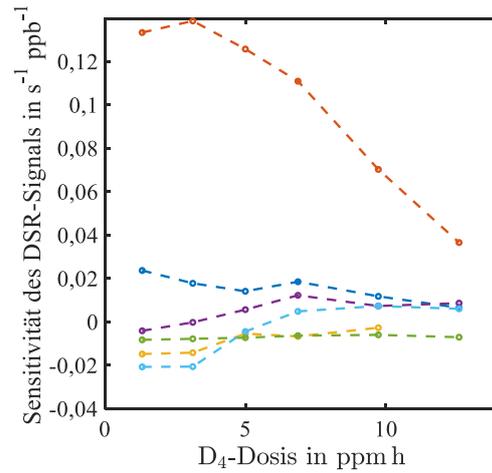


Abbildung 38: Sensitivität (Parameter p_1 aus der linearen Kennlinie jedes Sensors) normiert auf den Ausgangszustand über die Vergiftung mit D_4 für die sechs vermessenen Gase (a) Wasserstoff, (b) Kohlenstoffmonoxid, (c) Aceton, (d) Ethanol, (e) Acetaldehyd, und (f) Toluol.

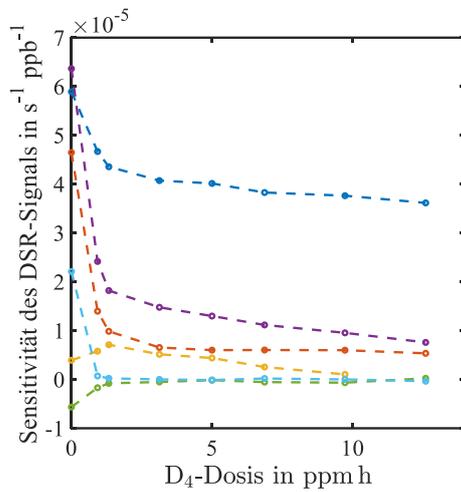
Kapitel 5



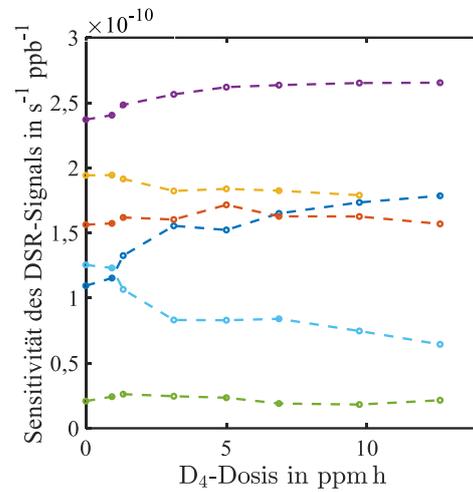
(a) AS-MLV-P2.



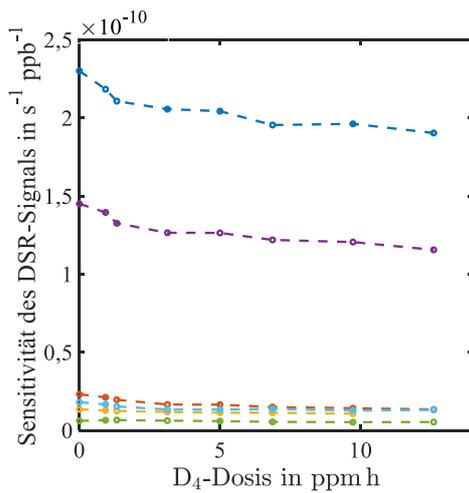
(b) UST1530.



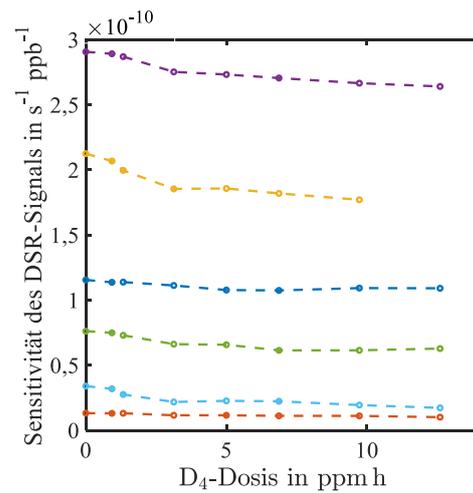
(c) BME680.



(d) SGP30 S0.



(e) SGP30 S1.



(f) SGP30 S2.

Abbildung 39: Veränderung der Sensitivität pro Sensor beziehungsweise Schicht für die sechs vermessenen Gase ohne Normierung auf den Ausgangszustand für den (a) AS-MLV-P2, (b) UST1530, (c) BME680, (d) SGP30 S0, (e) SGP30 S1 und (f) SGP30 S2.

5.3.2 Quantifizierung von TVOC

Beispielhaft für den Anwendungsfall von Innenraumluftqualität wird hier gezeigt, wie sich die Vergiftung auf eine bestehende Kalibrierung auswirken kann. Quantifiziert werden soll die TVOC-Konzentration, was für die gegebenen Gase die Summe aller Konzentrationen mit Ausnahme von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid bedeutet und im Folgenden als VOC_{sum} bezeichnet wird. In diesem Fall ist eine alleinige Verwendung eines DSR-Merkmals nicht möglich, da Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid auf allen Temperaturen das DSR-Merkmal beeinflussen. Stattdessen wird eine PLSR durchgeführt. Durch Kombination mehrerer Merkmale mit unterschiedlicher Gewichtung kann so im Optimalfall eine von diesen Störgasen unabhängige Kennlinie zur Quantifizierung von VOC_{sum} trainiert werden. Wie bereits in Kap. 4.4.2 werden als Merkmale die DSR-Signale der verschiedenen Temperaturen für jeden Sensor herangezogen. Eine zusätzliche Verwendung des DSO-Signals zur Kompensation wird in Kap. 6.3 untersucht. Neben der Quantifizierung von VOC_{sum} werden PLSR-Modelle für die Quantifizierung der Gesamtkonzentration aller reduzierenden Gase erstellt – eine etwas einfachere Aufgabe für Sensor und Datenverarbeitung.

Trainiert werden die Modelle mit der lediglich zu Beginn gemessenen randomisierten Messung (Profil 0). Validiert wird wie bereits in Kap. 4.4.2 mit einer 10-fachen Kreuzvalidierung. Getestet werden die Modelle mit dem randomisierten Profil, das bei jeder Charakterisierung vermessen wurde ($RMSE_T$). So kann gezeigt werden, wie sich verschiedene Schädigungsstadien auf die quantitativen Eigenschaften des Sensors auswirken, wenn keine Rekalibrierung erfolgt. Ist der $RMSE_{V/T}$ über einem Viertel der trainierten Konzentrationsspanne, kann nicht mehr von einer erfolgreichen Quantifizierung ausgegangen werden, da das Modell schlechter ist als die stete Vorhersage des Mittelwertes. In den folgenden Graphen ist dieser Wert durch eine waagrechte schwarze unterbrochene Linie markiert. Abbildung 40 zeigt die erhaltenen $RMSE_T$ für ein initial trainiertes Modell zur Vorhersage von (a) VOC_{sum} und (b) der Gesamtkonzentration über die D_4 -Dosis. Initial ergeben lediglich vier Sensoren (AS-MLV-P2, UST5530, ZMOD4410 und SGP30) ein valides Modell zur Vorhersage von VOC_{sum} , während für die Gesamtkonzentration alle Sensoren eine Quantifizierung ermöglichen. Bereits im ersten Schritt nach einer Dosis von 0,93 ppm h bietet der AS-MLV-P2 mit dem bestehenden Modell keine validen Ergebnisse mehr. Für die anderen Sensoren ist dies nach 1,33 ppm h bis 3,13 ppm h der Fall. Lediglich für den SGP30 besitzt das Modell zur Vorhersage von VOC_{sum} nach 3,13 ppm h noch Gültigkeit und für die Vorhersage der Gesamtkonzentration ergibt sich zwar ein monotoner Anstieg des $RMSE_T$, dieser ist allerdings erst nach 6,78 ppm h schlechter als 25 % des Konzentrationsbereichs. Trotz der lediglich als gering einzustufenden Vergiftung zeigen diese Auswertungen, dass eine Rekalibrierung oder eine Kompensation dieser Effekte unumgänglich ist.

Eine Kalibrierung oder Kompensation hilft lediglich, wenn eine quantitative Messung grundsätzlich noch möglich ist. Aus diesem Grund zeigt Abbildung 41 die $RMSE_V$ der 10-fachen Kreuzvalidierung bei Training der randomisierten Messung nach der jeweiligen Vergiftungsdosis. Es zeigt sich, dass insbesondere die Quantifizierungseigenschaften des AS-MLV-P2 in dieser Auftragsung von der Vergiftung beeinflusst werden und bis maximal 5,00 ppm h ein valides Modell trainiert werden kann. Eine Verwendung der Sensoren im

vergifteten Zustand und die Erzeugung valider Messergebnisse bei Vorliegen eines zum Zustand passenden Modells ist für die betrachteten Sensoren deutlich länger möglich. Für die Quantifizierung von VOC_{sum} werden erst nach 5,00 ppm h deutlich erhöhte $RMSE_V$ erhalten, eine Quantifizierung der Gesamtkonzentration ist in allen Zuständen möglich.

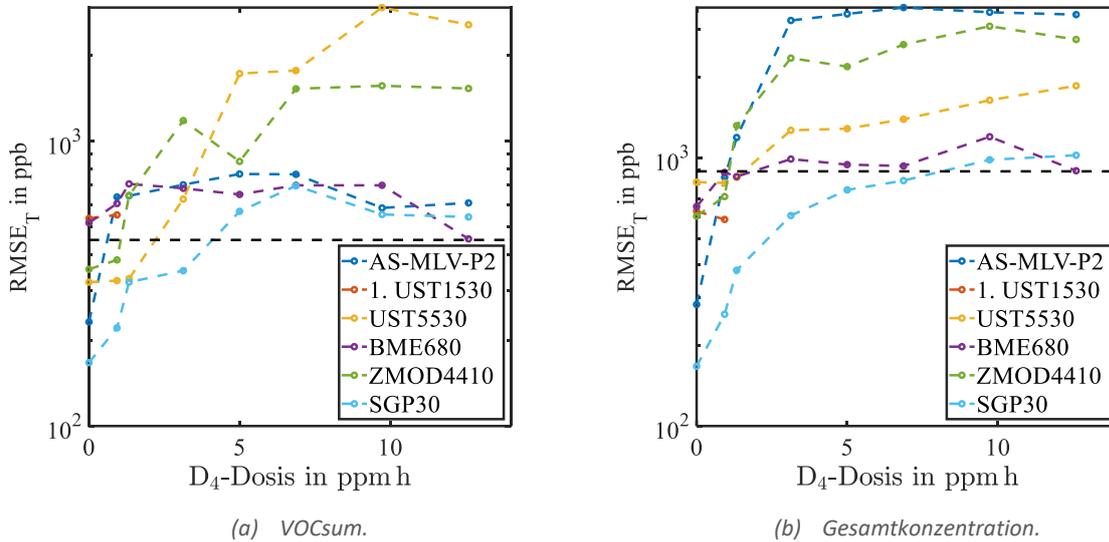


Abbildung 40: Entwicklung des $RMSE_T$ bei Training vor Vergiftung (Profil 0) und Test des randomisierten Gasprofils bei verschiedenen Stadien der Vergiftung. Die schwarze Linie zeigt die Konzentration an, bei der der $RMSE$ der steten Vorhersage der mittleren Konzentration erreicht wird.

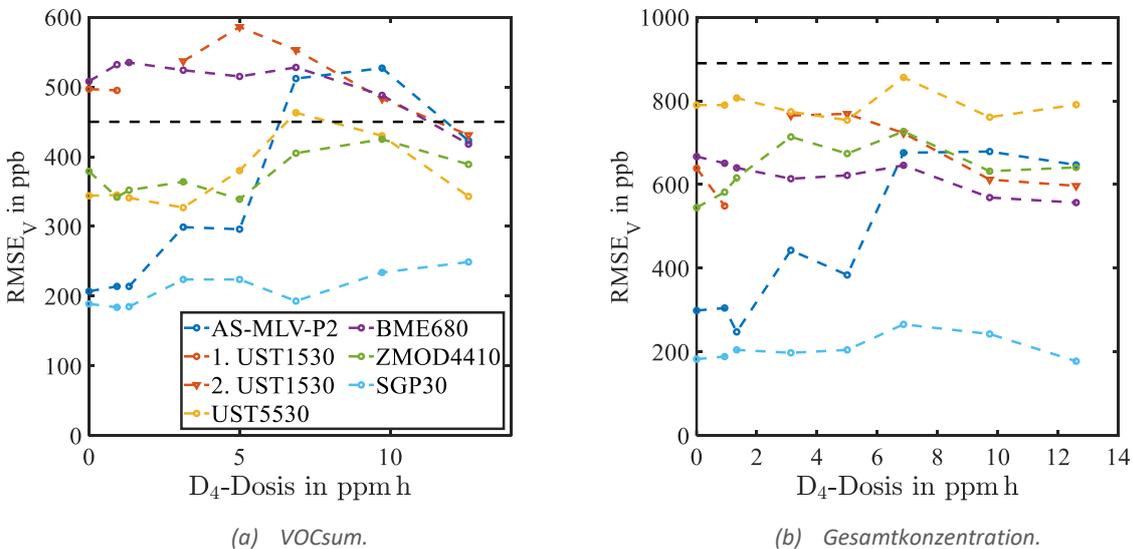


Abbildung 41: Entwicklung des $RMSE_V$ bei Training des randomisierten Gasprofils bei verschiedenen Stadien der Vergiftung. Die schwarze Linie zeigt die Konzentration an, bei der der $RMSE$ der steten Vorhersage der mittleren Konzentration erreicht wird.

Das DSR-Signal des AS-MLV-P2 bei 200 °C besitzt im Ausgangszustand mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,90 zur Gesamtkonzentration gute Eigenschaften zur Quantifizierung ohne die Verwendung einer PLSR. Im Verlauf der Vergiftung mit dem Siloxan D_4 nimmt diese Korrelation ab: bei 1,33 ppm h liegt sie bei 0,86, nach 3,13 ppm h bei 0,58. Sie erreicht ein Minimum nach einer Dosis von 9,76 ppm h mit 0,28 und steigt nach 12,6 ppm h

erneut auf 0,56. Auch die Quantifizierung von Gemischen ohne Verwendung einer multivariaten Auswertung wird durch die Vergiftung also negativ beeinflusst.

5.4 Auswirkungen der Vergiftung auf die Selektivität im Temperaturzyklus

Durch die Veränderung der katalytischen Aktivität der Sensoroberfläche ist es wahrscheinlich, dass auch Temperaturmuster einzelner Gase durch die Vergiftung beeinträchtigt werden. Wie der Name nahelegt, dienen sie insbesondere Mustererkennungsalgorithmen zur Identifikation und selektiven Quantifizierung von Gasen, weswegen nach der theoretischen Betrachtung der Veränderungen im ersten Teil dieses Kapitels der Einfluss auf solche Trainings im zweiten Teil betrachtet wird. Zuletzt soll allerdings nicht vergessen werden, dass die Vergiftung und damit einhergehende Minderung der Sensitivität auf bestimmte Gase die Selektivität auf andere Gase fördern kann, was im letzten Abschnitt näher betrachtet wird.

5.4.1 Einfluss auf die Signalmuster der DSR-Methode

Durch temperaturzyklische Betriebsweise können für die Sensoren und Gase charakteristische Temperaturmuster erhalten werden. Auf Basis von DSR-Signalen ergeben sie ein Maß für die Reaktivität über die Temperatur und weisen häufig ein Maximum auf. Es handelt sich dabei um das Optimum aus stattfindender Adsorption mit entsprechender Verweildauer, welche mit zunehmender Temperatur aufgrund der thermischen Energie abnimmt, und der Reaktionsfreudigkeit, die aufgrund der Aktivierungsenergie des Prozesses mit zunehmender Temperatur in Form einer Arrhenius-Kurve zunimmt. Nicht nur die Lage dieses Optimums, sondern auch die relativen Verhältnisse der einzelnen DSR-Signale können zur Identifikation der verschiedenen Gase beitragen, da sie auf den individuellen Eigenschaften der einzelnen Sorptions-Vorgänge und Reaktionen beruhen.

Abbildung 42 zeigt diese charakteristischen Temperaturprofile für den AS-MLV-P2 für vier der sechs vermessenen Gase ausgewertet auf Basis der linearen Kennlinien der sequenziellen Messung. Dargestellt sind neben der Ausgangslage auch drei Vergiftungsstufen: 1,33 ppm h, 5,00 ppm h und 12,6 ppm h. Die vier dargestellten Gase Wasserstoff, Aceton, Ethanol und Toluol zeigen insgesamt ein ähnliches Verhalten wie zuvor bereits für das Siloxan D₄ in Kap. 5.1.3 beobachtet. Vor der Vergiftung liegt für alle Gase ein Maximum des Signals vor, für Wasserstoff ist dies bei 250 °C, für Aceton bei 200 °C, für Ethanol bei 150 °C und für Toluol ebenfalls bei 200 °C. Für niedrige Sensortemperaturen nimmt das DSR-Signal besonders stark und schnell ab. Dies führt insgesamt bei allen Gasen zu einem Zustand, bei dem lediglich mit der Temperatur ansteigende DSR-Signale vorgefunden werden. Für Ethanol ist dies bereits nach 1,33 ppm h der Fall, für Wasserstoff und Aceton nach 5,00 ppm h und für Toluol nach 12,6 ppm h. Dieses Verhalten wird in ähnlicher Form auch für den BME680 und den UST1530 vorgefunden.

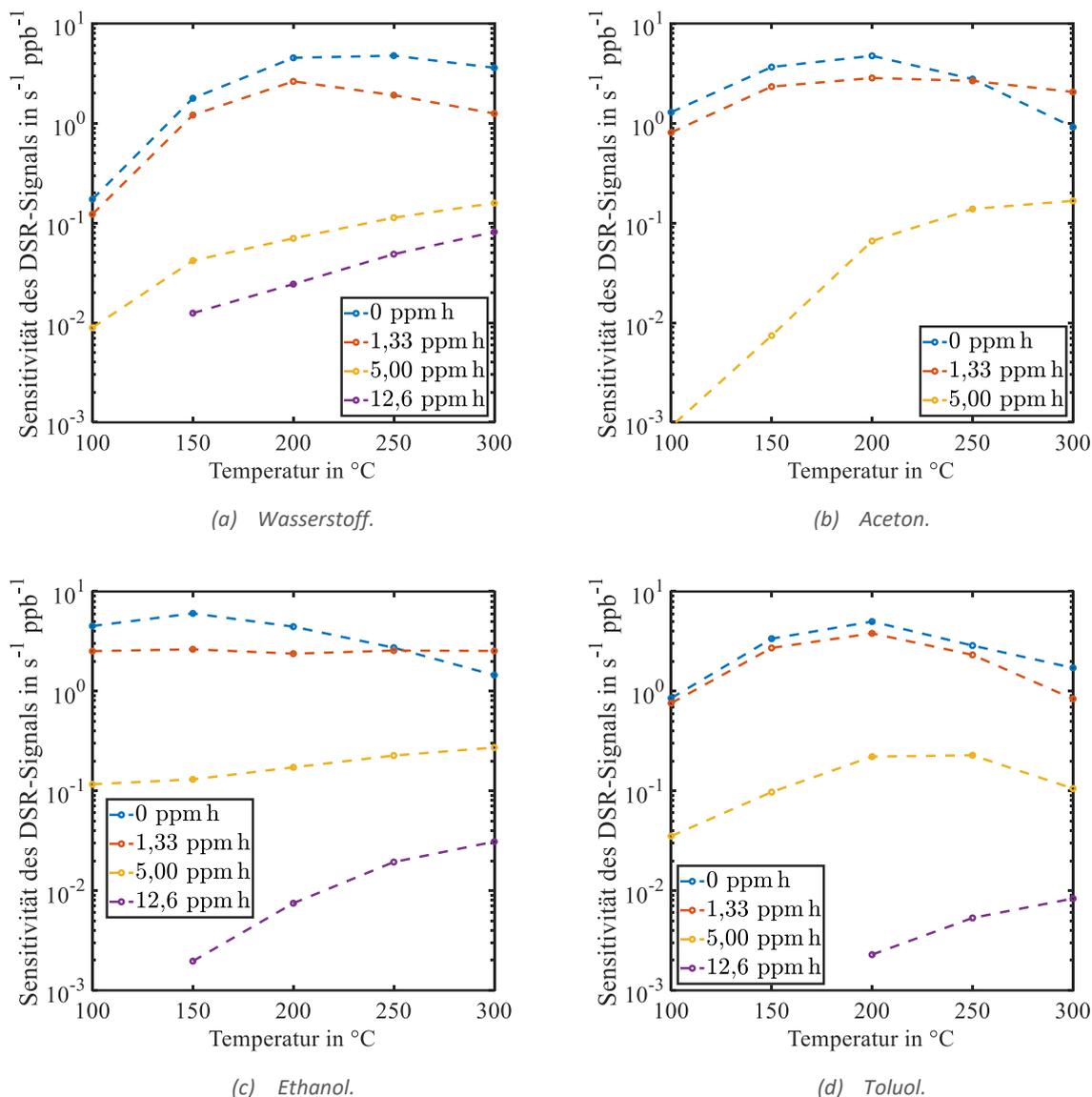


Abbildung 42: Charakteristische Temperaturprofile des DSR-Signals des AS-MLV-P2 für vier Gase über die Vergiftung. Ausgewertet wurde auf Basis der sequenziellen Messung, dargestellt sind die Kennlinienkoeffizienten p_1 für (a) Wasserstoff, (b) Aceton, (c) Ethanol und (d) Toluol. Nicht dargestellte Punkte liegen innerhalb ihrer Standardabweichung bei Null oder darunter.

Abbildung 43 zeigt für Kohlenstoffmonoxid die in gleicher Weise erhaltenen DSR-Muster über der Sensortemperatur für den AS-MLV-P2 in verschiedenen Stadien der Vergiftung. Hier ist das zuvor beschriebene Verhalten nicht zu beobachten, es handelt sich eher um eine Parallelverschiebung, sprich alle Temperaturen zeigen eine ähnlich geartete Abnahme der Reaktionsrate. Dieses Verhalten wird in ähnlicher Form für alle Gase auf den Sensoren SGP30 beobachtet.

Für Acetaldehyd sind die Prozesse deutlich komplexer, das Gas verursacht auf vielen Sensoren nicht einen Anstieg, sondern einen Abfall des DSR-Signals. Diese Prozesse sind durch das Sensormodell nicht hinreichend beschrieben, weswegen auf eine detaillierte Auswertung hier verzichtet wird.

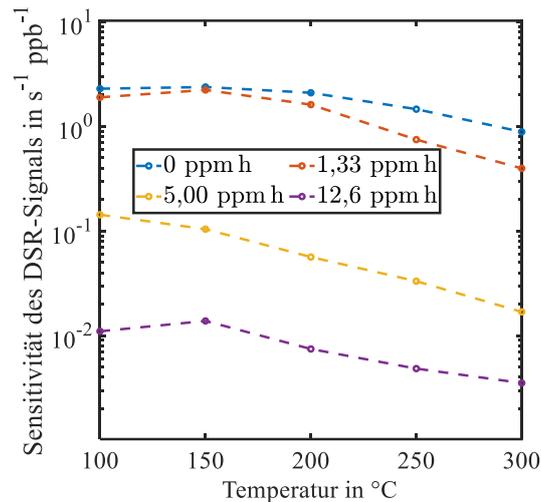
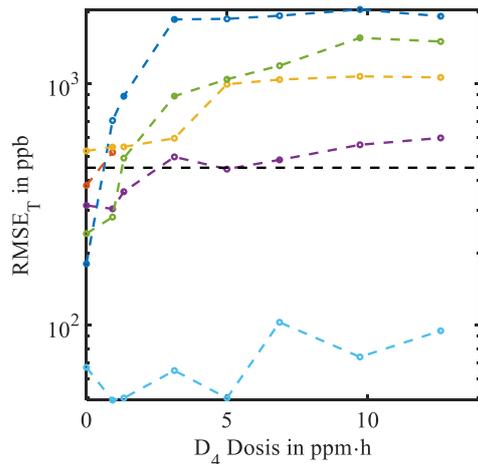


Abbildung 43: Charakteristische Temperaturprofile des DSR-Signals des AS-MLV-P2 für Kohlenstoffmonoxid über die Vergiftung. Ausgewertet wurde auf Basis der sequenziellen Messung, dargestellt sind die Kennlinienkoeffizienten p_1 .

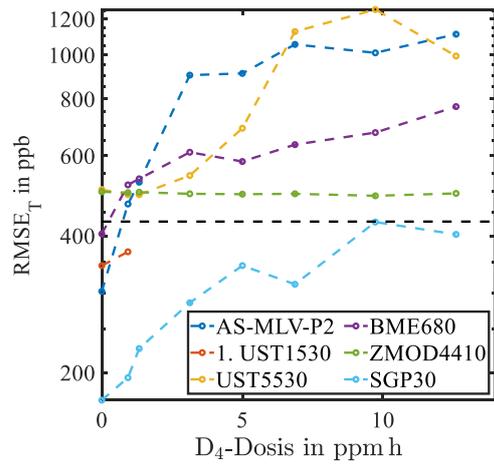
5.4.2 Einfluss auf die trainierte selektive Quantifizierung

Wie bereits in Kap. 4.4.2 gezeigt, ist die Quantifizierung eines Gases selektiv vor beliebigem Hintergrund mittels einer PLSR auf Basis der DSR-Merkmale möglich. Beliebig muss in diesem Fall auf die Komplexität des Trainings eingeschränkt werden, sofern nicht andere Maßnahmen ergriffen werden, die die Selektivität fördern. Die Verwendung von randomisierten Messprofilen, bei denen stets Gemische angeboten werden, ist für eine solche Art des Modells besonders vorteilhaft, weswegen diese Messung für die folgenden PLSR-Modelle herangezogen wird. Die Merkmale sind weiterhin die bereits aus den vorherigen Kapiteln bekannten. Für jedes Gas und für alle Sensoren wurden auf Basis des Profil 0 (jedes der 50 Gasangebote zusammengefasst zu einem Mittelwert) PLSR-Modelle erstellt und 10-fach kreuzvalidiert. Die randomisierten Messungen in den verschiedenen Vergiftungsstadien wurden dann mit diesem Modell vorhergesagt; die erhaltenen RMSE-Werte der Vorhersage des Testdatensatzes sind in Abbildung 44 für die einzelnen Gase aufgeführt. Wie bereits bei der Vorhersage der VOC- sowie Gesamtkonzentration sind in den Graphen die Werte für 25 % des Konzentrationsbereiches durch eine waagrechte schwarze unterbrochene Linie markiert. Dieser Wert markiert in etwa, ab welchem RMSE ein Modell keine sinnvolle Aussage mehr liefert.

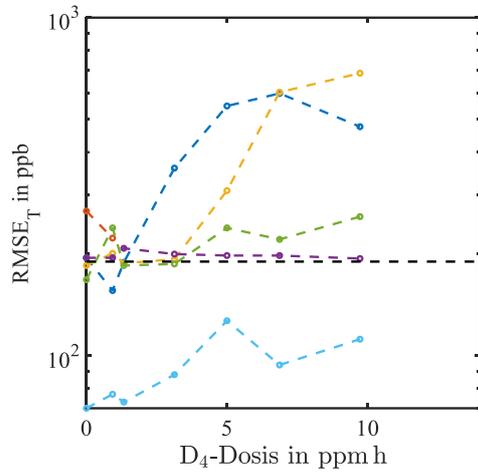
Der SGP30 zeigt als einziger Sensor über einen weiten Dosis-Bereich für die meisten Gase akzeptable Ergebnisse. Auffällig ist, dass für Toluol (Abbildung 44f) kein einziger Sensor – auch nicht der SGP30 – eine Quantifizierung über eine Dosis von 1,33 ppm h hinaus ermöglicht. Für Aceton ist auch der ZMOD4410 in der Lage, trotz Vergiftung korrekte Vorhersagen zu treffen. Für die meisten Gase und Sensoren ist bereits bei 0,93 ppm h keine korrekte selektive Quantifizierung mehr möglich, bei 1,33 ppm h bietet abgesehen von den bereits erwähnten Fällen lediglich der BME680 für Wasserstoff, der AS-MLV-P2 für Aceton und der UST5530 für Toluol noch ein valides Ergebnis.



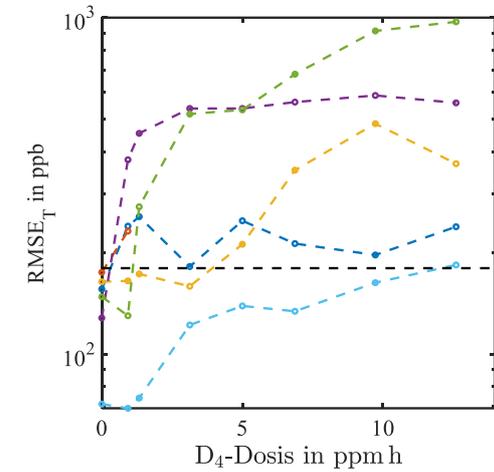
(a) Wasserstoff.



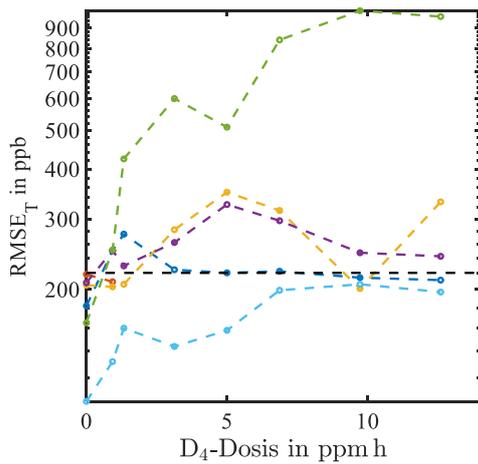
(b) Kohlenstoffmonoxid.



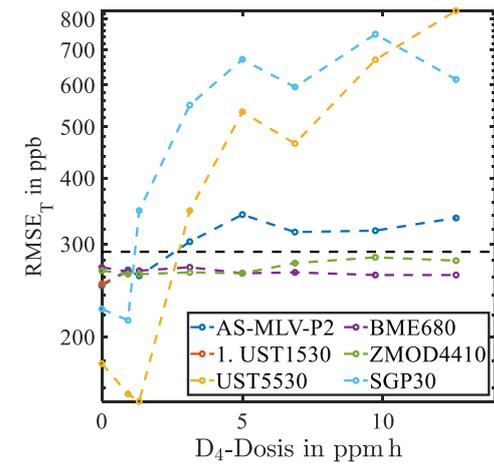
(c) Aceton.



(d) Ethanol.



(e) Acetaldehyd.



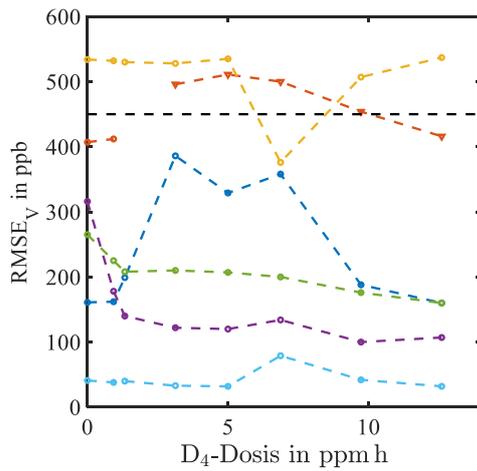
(f) Toluol.

Abbildung 44: Entwicklung des $RMSE_T$ bei Training vor Vergiftung (Profil 0) und Test des randomisierten Gasprofils bei verschiedenen Stadien der Vergiftung für die sechs vermessenen Gase. Die schwarze Linie zeigt die Konzentration an, bei der der RMSE der steten Vorhersage der mittleren Konzentration erreicht wird.

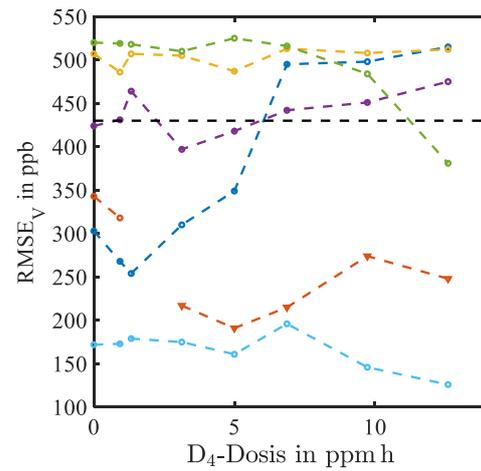
Erneut ist denkbar, dass eine Re-Kalibrierung durchgeführt wird, weswegen in Abbildung 45 die $RMSE_V$ der Trainings im vergifteten Zustand dargestellt sind – für jedes Gas und jeden Sensor. Es ergeben sich folgende Beobachtungen:

- Für Wasserstoff (Abbildung 45a) ergeben sich für den BME680, ZMOD4410 und den SGP30 sinkende $RMSE_V$ -Werte, die Vorhersage wird besser. Der AS-MLV-P2 durchläuft ein Maximum für 3,13-6,78 ppm h. Bei hoher Vergiftung ist die Vorhersagequalität erneut ähnlich gut wie zu Beginn. Der UST1530 und UST5530 ermöglichen keine ausreichend gute selektive Quantifizierung von Wasserstoff.
- Für Kohlenstoffmonoxid (Abbildung 45b) ermöglichen der SGP30 und der UST1530 eine korrekte Quantifizierung in jedem Stadium, der AS-MLV-P2 lediglich bis einschließlich 5,00 ppm h, die anderen Sensoren in keinem Stadium.
- Aceton (Abbildung 45c) erfährt auf allen Sensoren kaum eine Veränderung des $RMSE_V$ durch die Vergiftung, lediglich der SGP30 liefert allerdings eine zufriedenstellende selektive Quantifizierung.
- Für Ethanol (Abbildung 45d) nimmt die Quantifizierungsgenauigkeit für den SGP30 mit der Vergiftung ab, der AS-MLV-P2 durchläuft ein Minimum bei 5,00 ppm h, für den BME680 steigt der RMSE bis 3,13 ppm h stark an und bleibt dann konstant. Die anderen Sensoren zeigen lediglich kleine Veränderungen über die Vergiftung.
- Für Acetaldehyd (Abbildung 45e) werden ansteigende Werte des $RMSE_V$ mit der Dosis für alle Sensoren in unterschiedlicher Stärke beobachtet mit Ausnahme des UST5530, der einen starken Abfall, also eine bessere Quantifizierung bei steigender Vergiftung verzeichnet. Auf diesen Effekt wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.
- Für Toluol (Abbildung 45f) werden ebenfalls ansteigende Werte des $RMSE_V$ für alle Sensoren beobachtet. Der AS-MLV-P2 durchläuft zuvor ein Minimum bei 1,33-5,00 ppm h. Der UST5530 ist bis 3,13 ppm h am besten für die Quantifizierung geeignet, bei höheren Vergiftungsdosen ist dann wiederum der SGP30 besser geeignet – auch wenn hier ebenfalls ein leichter Anstieg des $RMSE_V$ auftritt.

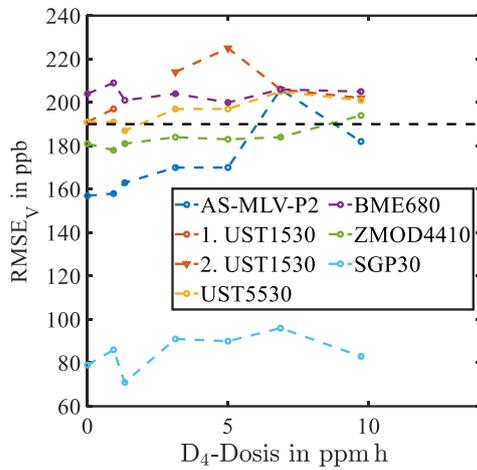
Kapitel 5



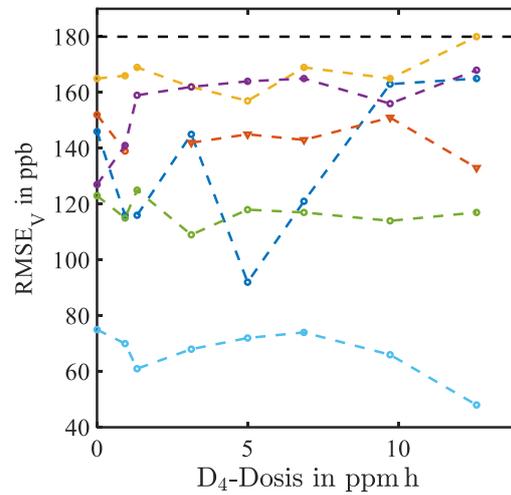
(a) Wasserstoff.



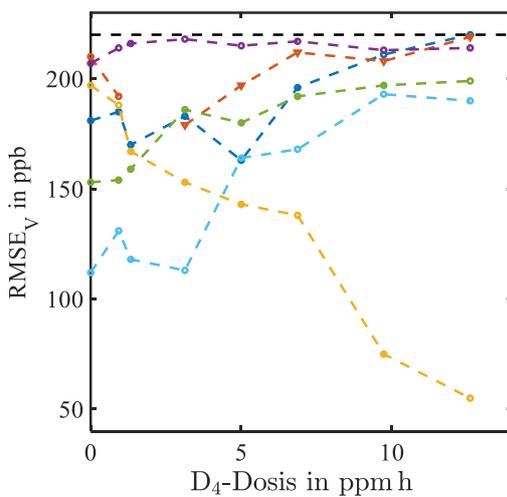
(b) Kohlenstoffmonoxid.



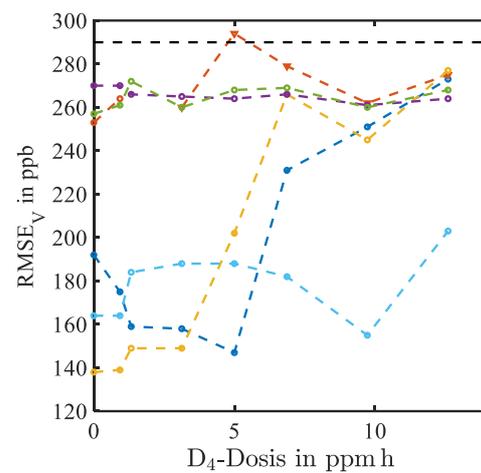
(c) Aceton.



(d) Ethanol.



(e) Acetaldehyd.



(f) Toluol.

Abbildung 45: Entwicklung des $RMSE_V$ bei Training des randomisierten Gasprofils bei verschiedenen Stadien der Vergiftung zur Vorhersage der Einzelgase. Die schwarze Linie zeigt die Konzentration an, bei der der RMSE der steten Vorhersage der mittleren Konzentration erreicht wird.

5.4.3 Veränderung der Selektivität

Für konstant betriebene Sensoren wird in vielen Studien von einer Erhöhung der Sensitivität und Selektivität der Sensoren in Bezug auf Wasserstoff berichtet (vgl. Kap. 2.2.4). Die Betrachtung der Sensitivität im DSR-Modus in Kap. 5.3 zeigt, dass in diesem Betriebsmodus unter der Exposition zu D₄ generell abnehmende Sensitivitäten beobachtet werden können. Bei ungleichmäßigen Abnahmen können dennoch neue Selektivitäten entstehen, was in diesem Kapitel näher untersucht werden soll. Ausgangspunkt für die Bewertung einer entstehenden Selektivität ist eine Korrelationsanalyse der Merkmale mit den Gaskonzentrationen auf Basis der randomisierten Messung. Korrelationen über 0,9 werden als gut betrachtet und lediglich für die Gase Wasserstoff und Ethanol erhalten – sie sind in Abbildung 46 über die Vergiftungsdosis aufgetragen. Für Ethanol (Abbildung 46a) erreichen über den gesamten Prozess der Vergiftung die DSR-Signale bei 150 °C und 200 °C der Schicht S2 des SGP30 einen solch hohen Wert. Die Korrelation nimmt leicht ab mit steigender Dosis. Der starke Anstieg für 12,6 ppm h ist auf das Fehlen von Aceton in dieser Messung zurückzuführen. Für Wasserstoff nehmen die Merkmale mit einer derart hohen Korrelation über den Verlauf der Vergiftung zu, ihr Verlauf ist in Abbildung 46b dargestellt. Zu Beginn ist dies lediglich die Schicht S1 des SGP30 bei einer Temperatur von 300 °C, bei einer Dosis von 12,6 ppm h sind es bereits sieben Merkmale, verteilt auf die Sensoren AS-MLV-P2, BME680, ZMOD4410 und SGP30. Es kann entsprechend allgemein von einer erzeugten Selektivität für Wasserstoff durch die Vergiftung mit D₄ ausgegangen werden. Am schnellsten wird diese hohe Korrelation auf dem BME680 erreicht. Der AS-MLV-P2 durchläuft außerdem ein Minimum im Bereich 0,93-5,00 ppm h, da die initiale Abnahme der Wasserstoff-Sensitivität schnell und stark ist, aber im weiteren Verlauf auf einem Wert über Null bleibt, was bereits in Kap. 5.3.1 beobachtet wurde.

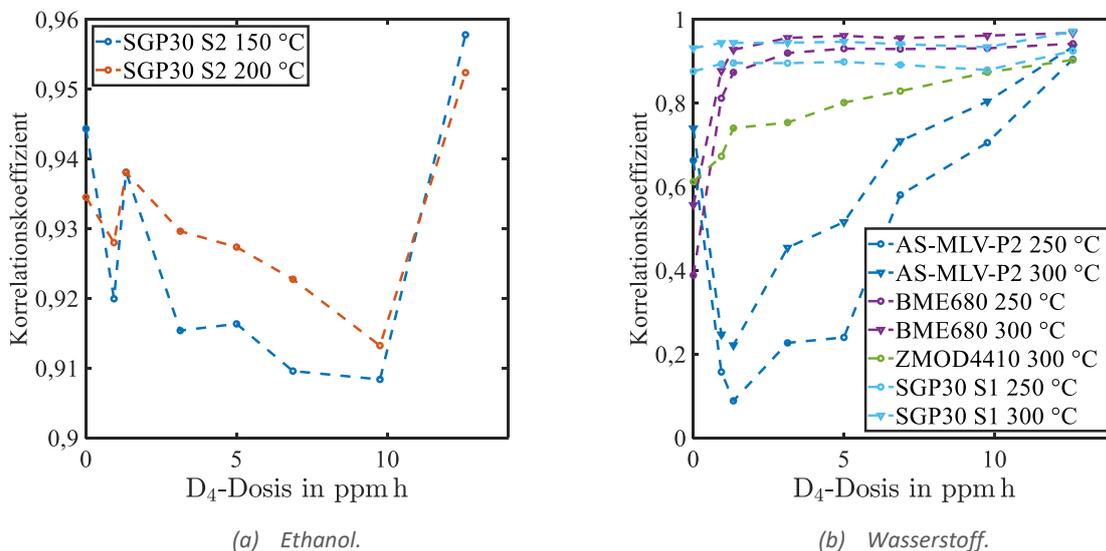


Abbildung 46: Korrelationskoeffizienten für alle Merkmale, die im Laufe der Messungen eine Korrelation von über 0,9 mit einem Einzelgas erreichen: (a) Ethanol, (b) Wasserstoff. Der letzte Wert bei 12,6 ppm h wird durch das Fehlen von Aceton in dieser Messung beeinflusst.

Diese Ergebnisse bezüglich entstehender Selektivitäten lassen sich auch durch in Relation Setzen der Sensitivitäten der Einzelgase bestätigen. Für viele Kombinationen ergibt sich aufgrund der sinkenden Sensitivität für beide betrachteten Gase ein uneindeutiges Bild mit stark

schwankenden Ergebnissen, da häufig durch Werte nahe der Null geteilt wird. Um diesem Dynamikbereich gerecht zu werden, sind die folgenden Abbildungen in logarithmischer Darstellung. Abbildung 47 zeigt die Sensitivitätsverhältnisse auf dem SGP30 Schicht S2 bei 200 °C von Ethanol gegenüber den anderen vermessenen Gasen. Eine sinkende Selektivität, wie sie in der Korrelation beobachtet wurde, kann durch ein Abnehmen der Selektivität gegenüber Toluol und zeitweise auch Acetaldehyd erklärt werden. Ein Anstieg wird für Aceton beobachtet. Dieses Gas stellt außerdem den größten Quereinfluss dar, die Selektivität liegt stets unter 1:10, wodurch sich auch der starke Anstieg der Korrelation bei 12,6 ppm h eindeutig auf das Fehlen von Aceton in dieser Charakterisierung zurückführen lässt.

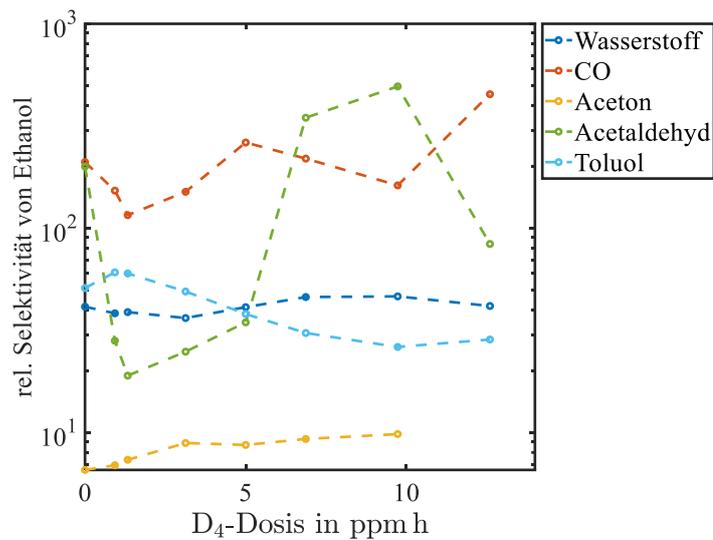
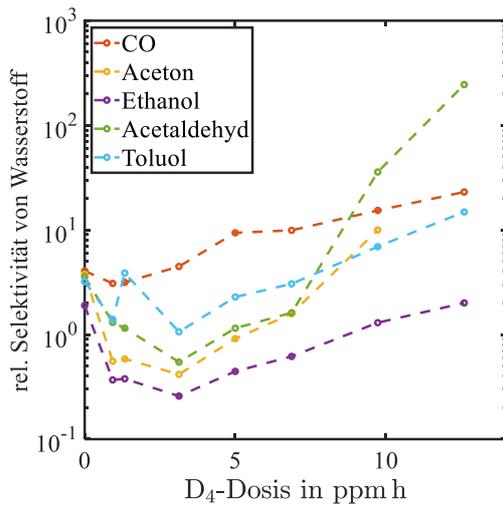
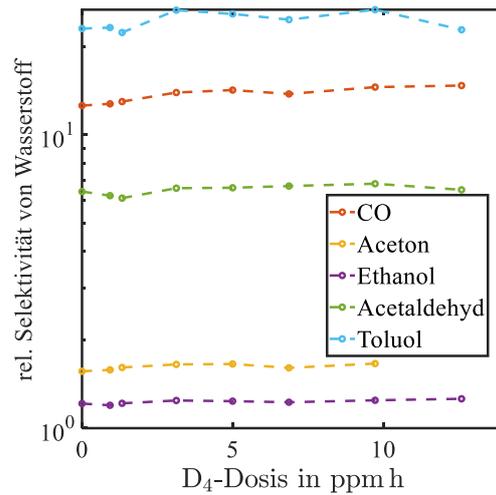


Abbildung 47: Selektivitätsentwicklung für Ethanol gegenüber den anderen Gasen auf dem SGP30 Schicht S2 bei 200 °C, es wurden jeweils die Sensitivitäten der Kennlinien (Parameter p_1) von Ethanol durch die der anderen Gase dividiert.

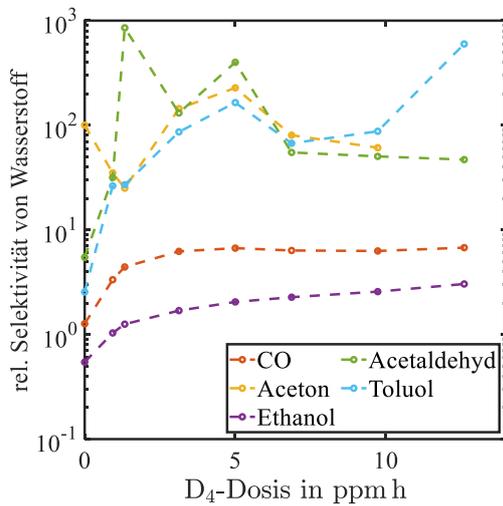
Die Selektivitätsentwicklung für Wasserstoff ist in Abbildung 48 für jeweils 300 °C der vier Sensoren AS-MLV-P2, BME680, ZMOD4410 und SGP30 Schicht S1 dargestellt. Für den AS-MLV-P2 wird auch hier ein Minimum gegenüber allen Gasen bei etwa 3,13 ppm h durchlaufen – die Werte liegen hier zu einem Großteil unter 1, lediglich für Kohlenstoffmonoxid liegt das Minimum bereits bei 0,93-1,33 ppm h und deutlich über 1. Im Folgenden steigt die Selektivität für Wasserstoff an, der geringste Wert wird stets für Ethanol erhalten. Der BME680 zeigt ebenfalls einen Anstieg der Selektivität, der sich jedoch hauptsächlich im Bereich niedriger D₄-Dosen abspielt, nach 3,13 ppm h sind die Werte in etwa konstant. Die geringste Selektivität wird gegenüber Ethanol erzielt. Der ZMOD4410 verzeichnet ebenfalls einen deutlichen Anstieg der Wasserstoffselektivität gegenüber allen anderen Gasen – für Acetaldehyd und Toluol im Verlauf einer Treppenstufe mit konstanten Werten zwischen 1,33 ppm h und 9,78 ppm h und gleichmäßig ansteigenden Werten für die übrigen vier Gase. Die geringste Selektivität besteht gegenüber dem Gas Acetaldehyd. Der SGP30 zeigt wie bereits in den vorherigen Abbildungen das konstanteste Verhalten; die Vergiftung hat keinen Einfluss. Die geringste Selektivität wird auch hier gegenüber Ethanol, dicht gefolgt von Aceton, erhalten.



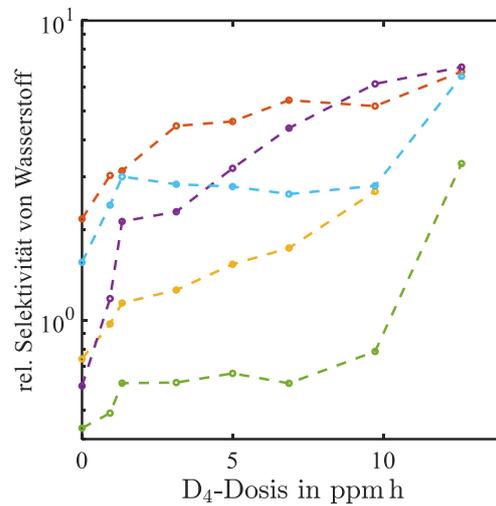
(a) AS-MLV-P2 300 °C.



(b) SGP30 S1 300 °C.



(c) BME680 300 °C.



(d) ZMOD4410 300 °C.

Abbildung 48: Selektivitätsentwicklung für Wasserstoff gegenüber den anderen Gasen für vier verschiedenen Sensoren und Temperaturen: (a) AS-MLV-P2 bei 300 °C, (b) SGP30 Schicht S1 bei 300 °C, (c) BME680 bei 300 °C, (d) ZMOD4410 bei 300 °C. Es wurden jeweils die Sensitivitäten der Kennlinien (Parameter p_1) von Wasserstoff durch die der anderen Gase dividiert.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde beobachtet, dass der $RMSE_V$ bei Training im vergifteten Zustand des UST5530 für die selektive Quantifizierung von Acetaldehyd mit steigender Dosis deutlich abnimmt. Der betragsmäßig größte Korrelationskoeffizient für ein einzelnes Merkmal ist 0,67. Abbildung 49 zeigt den Verlauf der Korrelationskoeffizienten über die Dosis der Vergiftung. Beginnend bei Beträgen von maximal 0,3 ist eine Zunahme zu sehen. Häufig wird sie begleitet von einem Vorzeichenwechsel, sodass für einige Merkmale mitunter Werte nahe null erhalten werden. Dennoch nimmt die Qualität der selektiven Quantifizierung in Abbildung 45 stetig zu für diesen Sensor. Diese Qualität beruht nicht einzig und allein auf einer einzelnen Sensoreigenschaft oder einem einzelnen Merkmal, wie es bei Wasserstoff beobachtet wurde, sondern auf einer Kombination, die nur mit Hilfe einer komplexeren Auswertung wie der PLSR unter Zuhilfenahme mehrerer Merkmale erhalten werden kann.

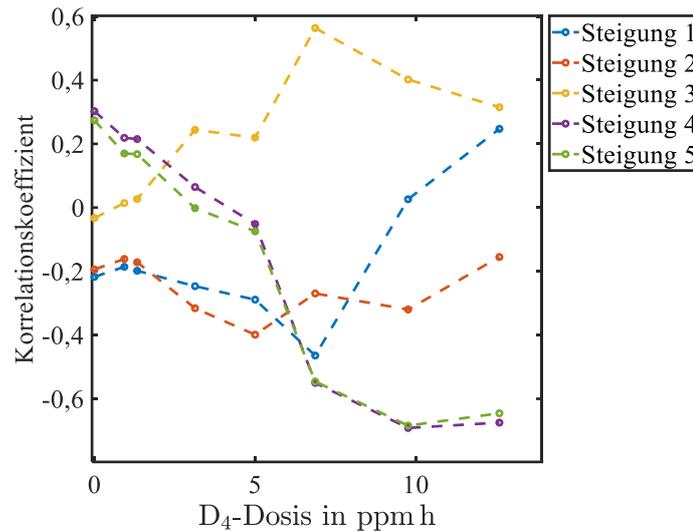


Abbildung 49: Korrelationskoeffizienten für alle Merkmale des UST5530 gegenüber der Konzentration von Acetaldehyd auf Basis der randomisierten Charakterisierung über die Dosis der Vergiftung

5.5 Vergleich der Vergiftung bei konstanter und zyklisch variiertes Temperatur

Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurden während der hier vorgestellten Vergiftungsstudie auch bei konstanter Temperatur betriebene Sensoren vermessen. Dazu gehören der AS-MLV-P2, der UST1530, der UST5530, der ZMOD4410 und der SGP30. Da der temperaturzyklisch betriebene UST1530 bei 1,33 ppm h einen Defekt aufwies und im Folgenden durch den zweiten zuvor konstant betriebenen Sensor ersetzt wurde, sind im konstanten Betrieb lediglich bis einschließlich 0,93 ppm h Daten vorhanden.

5.5.1 Stärke der Vergiftung quantifiziert mit Hilfe des DSO-Signals

Aufgrund der Möglichkeit, die Stärke der Vergiftung mit Hilfe der Zeitkonstante der Relaxation auf der Oxidationsphase (hohe Temperatur) zu quantifizieren, wurden der AS-MLV-P2 und der UST1530 für kurze Sequenzen zwischen den Vergiftungen in Normalluft temperaturzyklisch betrieben, sodass ein direkter Vergleich des Sensorzustandes der konstant und zyklisch betriebenen Sensoren möglich ist. In Kap. 5.2 wurde bereits festgestellt, dass eine Anwendung dieser Methode lediglich für Dosen kleiner 5,00 ppm h einschränkungsfrei möglich ist. Die Zeitkonstanten der beiden AS-MLV-P2 sind in Abbildung 50a dargestellt. Obwohl der Startwert des bei konstanter Temperatur betriebenen Sensors leicht über dem des zyklisch betriebenen liegt, bleibt dieser über die Dauer der Vergiftung deutlich unter dem zyklisch betriebenen Sensor. Die Zunahme ist hier geringer und das Plateau ab 5,00 ppm h wird für den Sensor bei konstanter Temperatur erst nach einer Dosis von 6,78 ppm h beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die zyklisch betriebenen Sensoren stärker durch die Vergiftung beeinträchtigt werden. Abbildung 50b zeigt in gleicher Auftragsung die Daten des UST1530. Für den einen Vergiftungsschritt, an dem beide Sensoren beteiligt waren, zeigt sich auch hier eine geringere Zunahme der Zeitkonstante für den Sensor bei konstanter Temperatur. Die kleineren Fehlerbalken in dieser Auftragsung im Vergleich zu den vorherigen Abbildungen haben ihren Ursprung in der konstanten Gasatmosphäre, bei der diese Charakterisierung durchgeführt wurde.

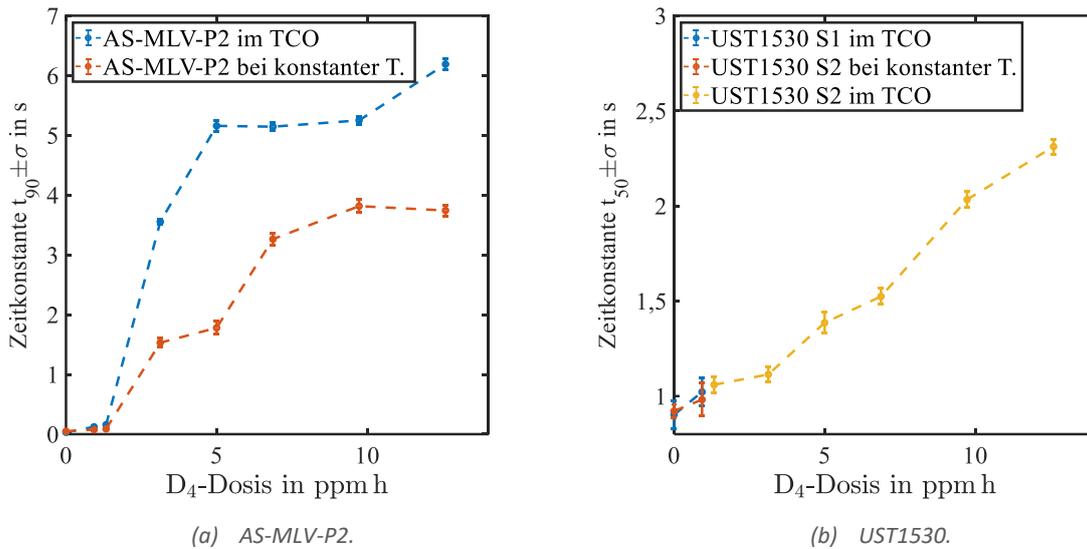


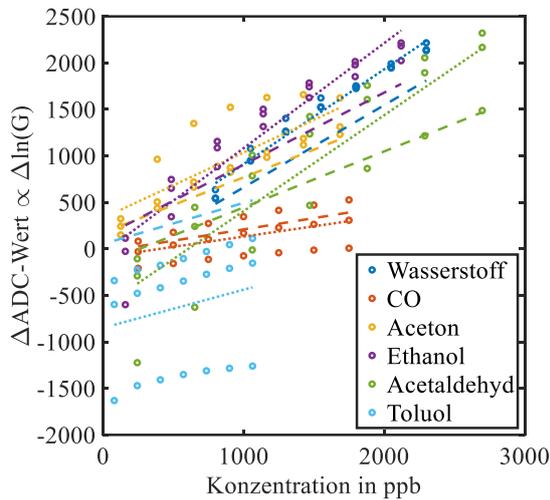
Abbildung 50: Zeitkonstante der Relaxation auf der Hochtemperaturphase sowohl des temperaturzyklisch betriebenen Sensors als auch des bei konstanter Temperatur betriebenen Sensors über die D_4 -Dosis ausgewertet auf Basis einer kurzen Messung, bei der beide Sensoren zyklisch betrieben wurden. (a) AS-MLV-P2, (b) UST1530.

5.5.2 Vergleich der Quantifizierungseigenschaften der Betriebsmodi

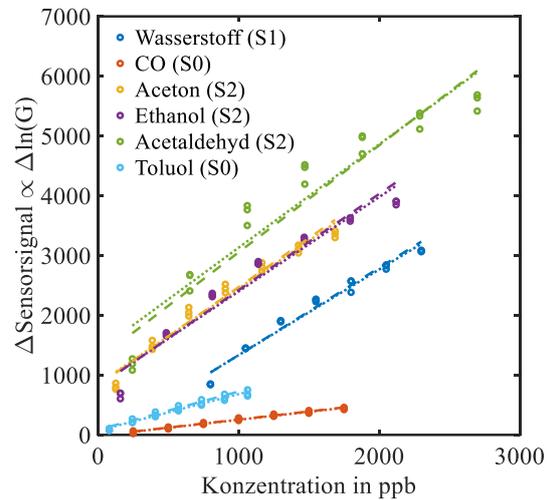
Die Auswertung bezüglich der Quantifizierung von Einzelgasen wird analog zu den Sensoren im Temperaturzyklus durchgeführt. Anstatt der DSR-Signale kann allerdings lediglich der Mittelwert des logarithmierten Leitwerts – aus Analogiegründen ebenfalls über ein Zeitintervall von 2 Minuten – herangezogen werden. Aus diesen Daten können dann Kennlinien und Sensitivitäten erhalten werden. Wie zuvor zeigt Abbildung 51 für den AS-MLV-P2 und den SGP30 die Kennlinien der sechs Gase im Ursprungszustand (gestrichelt) und die Datenpunkte sowie neue Kennlinie nach einer D_4 -Dosis von 0,93 ppm h. Für den AS-MLV-P2 ergeben sich dramatische Abweichungen. Es werden sowohl steigende als auch sinkende Sensitivitäten beobachtet, die Feuchteabhängigkeit nimmt zu (vergleiche hierzu auch den Ausgangszustand in Kap. 4.4.3). Der SGP30 zeigt auch in diesem Betrieb ein deutlich stabileres Verhalten.

Der Verlauf der Sensitivität normiert auf den Ausgangszustand über der Vergiftungsdosis für alle Sensoren im Betrieb bei konstanter Temperatur für die sechs Gase ist in Abbildung 52 zusammenfasst. Für alle Gase außer Kohlenstoffmonoxid ergibt sich für den AS-MLV-P2 ein homogenes Bild: die Empfindlichkeit durchläuft ein Maximum für kleine Vergiftungen im Bereich bis 3,13 ppm h, gefolgt von einem Abfall der Empfindlichkeit bis unter den ursprünglichen Wert, teils bis etwa 50 % des ursprünglichen Werts. Für Kohlenstoffmonoxid durchläuft die Empfindlichkeit eher ein Minimum nahe der Null bei 5,00 ppm h und erholt sich dann wieder auf etwa 50 % des ursprünglichen Wertes. Der ZMOD4410 zeigt ebenfalls Tendenzen zur Ausbildung eines Maximums bei etwas höherer Dosis als der AS-MLV-P2, allerdings schwanken die Werte stark, sodass eine abschließende Aussage nicht getroffen werden kann. Lediglich für Acetaldehyd ergibt sich ein gleichmäßiger Abfall der Empfindlichkeit über die Dosis. Der UST5530 zeigt ein einheitliches Bild der sinkenden Sensitivität bis auf null für Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Ethanol; für Aceton sinkt die Sensitivität auf etwa 50 %. Für Acetaldehyd und Toluol werden steigende Werte beobachtet, wobei die Sensitivität auf Acetaldehyd den 5-fachen Wert des Ursprungs erreicht. Das Signal

wird allerdings durch die oxidierende Wirkung des Gases erzielt, der Widerstand steigt bei Gasangebot. Für Toluol wird ein Maximum bei etwa 5,00 ppm h und 170 % des ursprünglichen Werts erhalten. Der SGP30 zeigt erwartungsgemäß kleinere Änderungen der Sensitivität, lediglich für Toluol wird eine signifikante Abnahme der Sensitivität um etwa 50 % beobachtet³⁶.



(a) AS-MLV-P2.

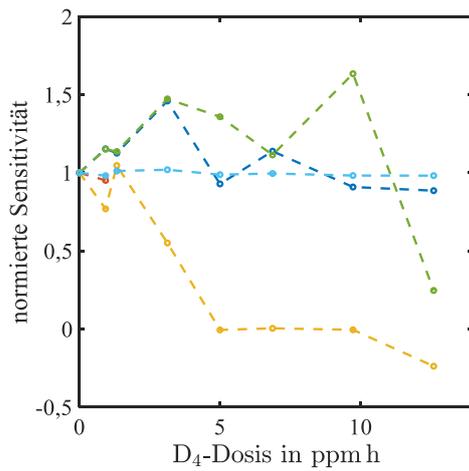


(b) SGP30.

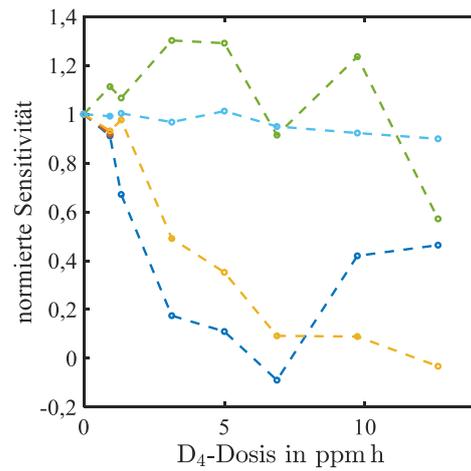
Abbildung 51: Veränderungen der Kennlinien für (a) den AS-MLV-P2 und (b) den SGP30 im Betrieb bei konstanter Temperatur nach einer D_4 -Dosis von 0,93 ppm h. Insbesondere der AS-MLV-P2 zeigt in diesem Betriebsmodus eine sehr starke Feuchtequempfindlichkeit.

³⁶ Diese Veränderungen werden auch im parallel betriebenen, aber unvergifteten SGP30 am Ausgang des Messaufbaus beobachtet, siehe Kap. 5.6.1.

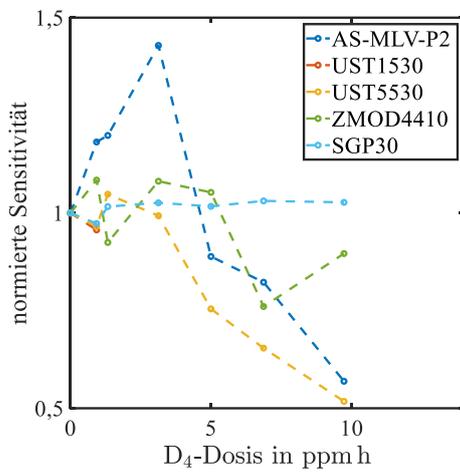
Kapitel 5



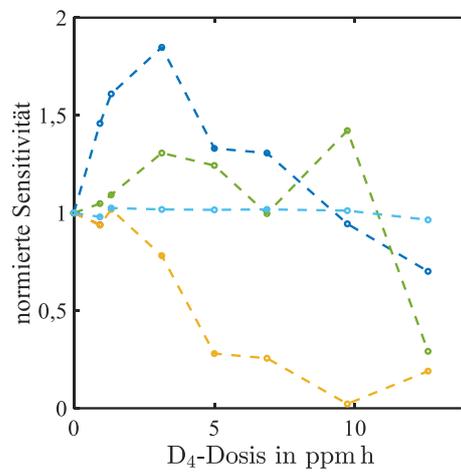
(a) Wasserstoff.



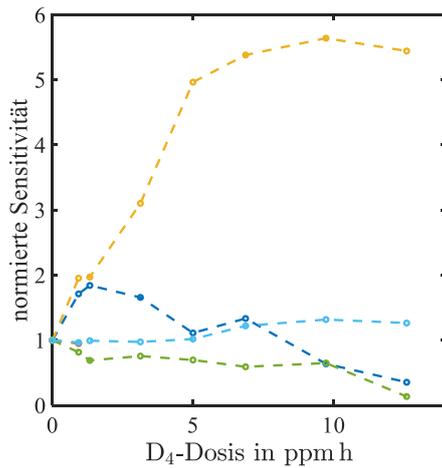
(b) Kohlenstoffmonoxid.



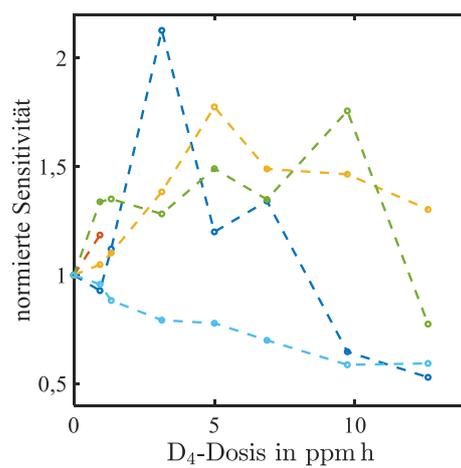
(c) Aceton.



(d) Ethanol.



(e) Acetaldehyd.



(f) Toluol.

Abbildung 52: Verlauf der Sensitivität (Parameter p_1 aus der linearen Kennlinie jedes Sensors) normiert auf den Ausgangszustand im Betrieb bei konstanter Temperatur über die Vergiftung mit D_4 für die sechs vermessenen Gase (a) Wasserstoff, (b) Kohlenstoffmonoxid, (c) Aceton, (d) Ethanol, (e) Acetaldehyd, (f) Toluol.

5.5.3 Vergleich der Selektivitäten der Betriebsmodi

Entstehende Selektivitäten im Betrieb bei konstanter Temperatur werden im ersten Schritt anhand der Korrelationsanalyse auf Basis der randomisierten Messung betrachtet. Werte für Korrelationen über 0,9 werden hier im Vergleich zum Temperaturzyklus seltener angetroffen. Nach 12,6 ppm h zeigen der Widerstand des ZMOD4410 und der logarithmierte Leitwert des AS-MLV-P2 eine Korrelation von 0,905 beziehungsweise 0,930 in Bezug auf die Wasserstoffkonzentration. Der logarithmierte Widerstand des SGP30 Schicht S1 zeigt dauerhaft eine Korrelation nahe 0,9 für Wasserstoff. Die Verläufe über die Vergiftung für diese drei Sensoren sind in Abbildung 53a gezeigt.

Der UST5530 zeigt im vorherigen Abschnitt einen starken Anstieg der Sensitivität bezüglich Acetaldehyd und einen leichten gegenüber Toluol bei gleichzeitiger Abnahme der Sensitivität gegenüber allen anderen Gasen, weswegen in Abbildung 53b die Korrelationskoeffizienten für diese Gase über die Vergiftung dargestellt sind. Acetaldehyd weist wie bereits im temperaturzyklischen Betrieb einen Vorzeichenwechsel auf. In den letzten beiden Schritten wird der Betrag der Korrelation mit 0,34 und 0,43 höher als der Ausgangszustand bei 0,29. Die Korrelation mit Toluol erreicht ein Maximum nach 0,93 ppm h mit 0,81 und nimmt im weiteren Verlauf stetig ab.

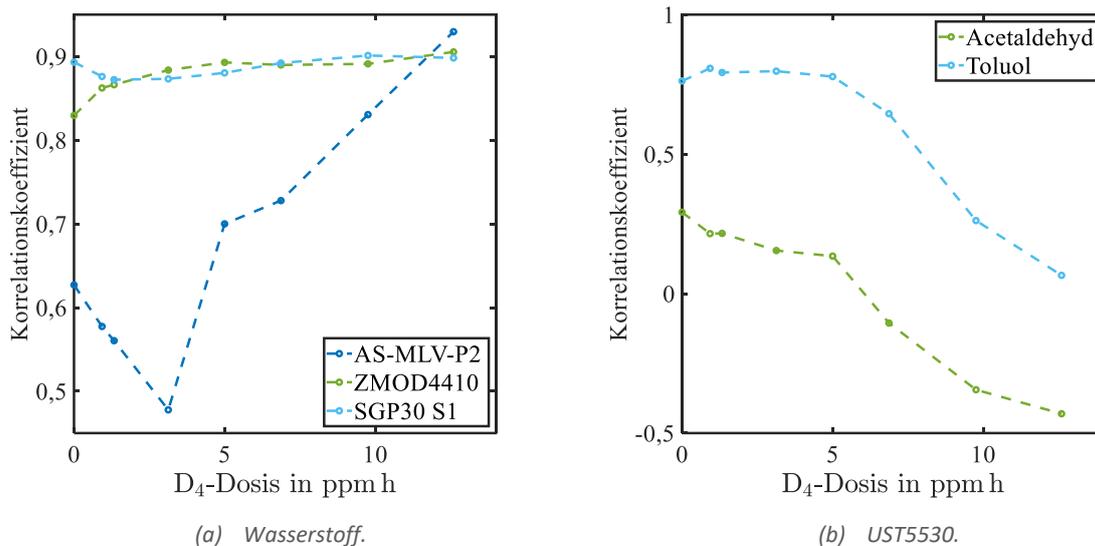


Abbildung 53: Korrelationskoeffizienten auf Basis der randomisierten Messung über die Vergiftung für bei konstanter Temperatur betriebene Sensoren (a) AS-MLV-P2, ZMOD4410 und SGP30 Schicht S1 mit der Wasserstoffkonzentration und (b) UST5530 mit der Acetaldehyd- und Toluolkonzentration

Abbildung 54 zeigt die Verläufe dieser Selektivitätsfaktoren für Wasserstoff und die Sensoren AS-MLV-P2 und ZMOD4410. Auf die Darstellung des SGP30 wird verzichtet, da dessen Korrelationsfaktor über die Vergiftung näherungsweise konstant bleibt. Im Betrieb bei konstanter Temperatur weist der AS-MLV-P2 (Abbildung 54a) ebenso wie im TCO für die meisten Gase ein Minimum für die Selektivität gegenüber Wasserstoff bei 1,33-3,13 ppm h auf. Die geringste Selektivität wird erneut in Bezug auf Ethanol erhalten. In Bezug auf Kohlenstoffmonoxid ist die Selektivität generell am höchsten. Dem Verlauf mit einem Maximum bei 6,87 ppm h sollte aufgrund der hohen Unsicherheit in der Bestimmung durch das Teilen nahe null keine hohe Bedeutung beigemessen werden. Der ZMOD4410 (Abbildung 54b)

weist ebenfalls ansteigende Selektivitäten von Wasserstoff auf, Ethanol liegt hier mit einem Selektivitätsfaktor nur geringfügig über 1 am niedrigsten. Die letzte Vergiftungsstufe von 12,6 ppm h erzeugt einen starken Abfall der Selektivität, bedingt durch den starken Abfall der Sensitivität gegenüber Wasserstoff, der bereits in Abbildung 52 beobachtet wurde.

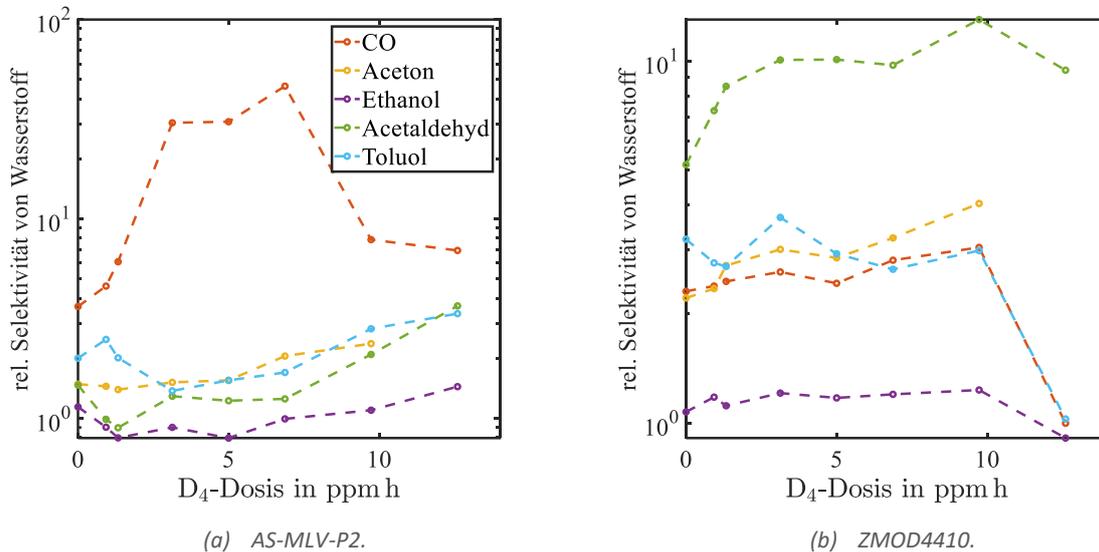


Abbildung 54: Selektivitätsentwicklung für Wasserstoff gegenüber den anderen Gasen für zwei verschiedenen Sensoren im Betrieb bei konstanter Temperatur: (a) AS-MLV-P2, (b) ZMOD4410. Es wurden jeweils die Sensitivitäten der Kennlinien (Parameter p_1) von Wasserstoff durch die der anderen Gase dividiert.

5.6 Diskussion und Zwischenfazit

Bevor im nächsten Kapitel das Augenmerk auf der Verbesserung der Vergiftungsstabilität liegt, wird an dieser Stelle rekapituliert, was die bis hier gezeigten Ergebnisse für die Sensoren und ihren Einsatz in der Praxis bedeuten, wie sie sich untereinander unterscheiden und was die Ergebnisse in Bezug auf die physikalischen und chemischen Prozesse auf der Sensorschicht bedeuten. Auch ein Vergleich mit anderen Studien aus der Literatur wird durchgeführt.

5.6.1 Vergleich der Sensoren

Ein direkter Vergleich unter den Sensoren wird insbesondere durch die Berechnung der Ratenkonstante und Energiebarriere möglich. Die Auswertung erfolgt analog zu den Ergebnissen der Ausgangslage in Kap. 4.5.2.

Abbildung 55 zeigt den Verlauf der berechneten Energiebarriere im Ausgangszustand $E_B(0)$ anhand des letzten Temperatursprungs von 400 °C auf 300 °C über die Vergiftungsdosis für alle SnO₂-Sensoren. Die Daten sind erneut normiert auf den Wert, der vor der Vergiftung erhalten wurde. Aufgrund der großen Abhängigkeit des Leitwerts von der Energiebarriere gemäß Glg. (8) werden Verläufe analog zu der relativen Änderung von $\ln(G)$ in Abbildung 28 erwartet, was allerdings nicht für alle Sensoren der Fall ist. Die größten Effekte werden analog zu Kap. 5.1.1 für den AS-MLV-P2 und den UST1530 beobachtet – die Energiebarriere verändert sich für beide Sensoren in dieselbe Richtung hin zu niedrigeren Werten, in $\ln(G)$ verhielten sich die Sensoren gegenläufig. Niedrigere Wert von $E_B(0)$ können gemäß des Zusammenhangs $E_B(0) \propto N_s^2/N_d$ durch eine Verringerung der Bedeckung N_s oder durch eine Verringerung der Donatordichte N_d ausgelöst werden. Gemäß Glg. (8) bewirkt eine

Verringerung von E_B eine lineare Zunahme von $\ln(G)$ – der UST1530 zeigt hier aber ein gegensätzliches Verhalten. Eine nähere Betrachtung dieses Zusammenhangs für alle Sensoren erfolgt im nächsten Abschnitt (Kap. 5.6.2).

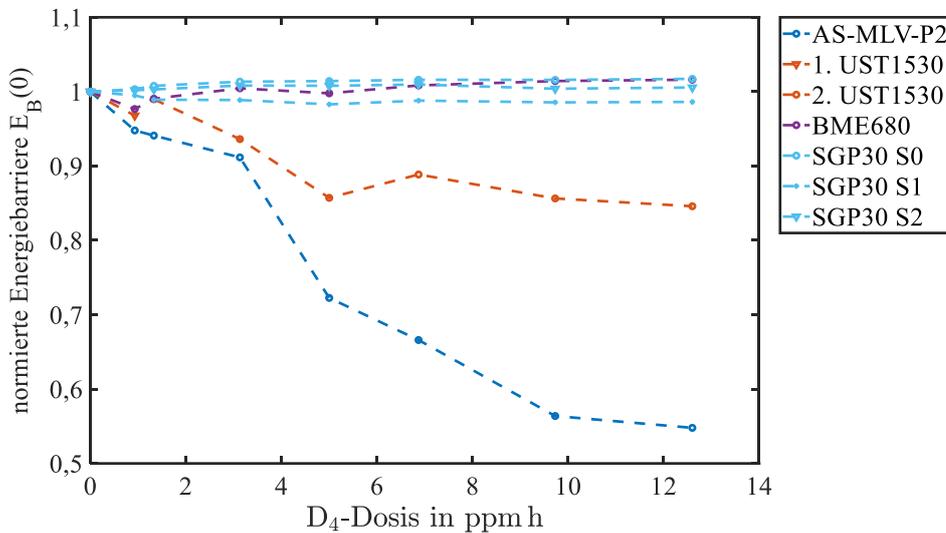


Abbildung 55: Energiebarriere $E_B(0)$ unter Normalluft (Mittelwert der drei vermessenen Feuchten) berechnet anhand des letzten Temperatursprungs (400 °C nach 300 °C) über die D_4 Vergiftungsdosis normiert auf den Ausgangszustand vor jeglicher Vergiftung.

Die Veränderung dieses Einflusses der sechs vermessenen Gase ist in Abbildung 56 für alle Sensoren zu finden. Da die Sensitivität für $E_B(0)$ in allen Fällen negativ ist, wurde das Vorzeichen für die logarithmische Auftragung umgekehrt. Auffällig ist hier vor allem, dass der Verlauf für den AS-MLV-P2 stets ein Maximum aufweist, bei dem der Einfluss des jeweiligen Gases auf $E_B(0)$ besonders groß ist. Bei allen anderen Sensoren nimmt der Einfluss, wie erwartet, tendenziell ab. Die Daten des SGP30 liegen wie in den bisherigen Ausführungen auf einem konstanten Level, lediglich der Einfluss von Toluol auf die Schichten S0 und S2 nimmt über die Messungen ab. Auf dem BME680 wird für Kohlenstoffmonoxid ebenfalls ein Maximum beobachtet, die Daten des UST1530 für Acetaldehyd sind uneindeutig. Im vergifteten Zustand unterschreitet der Einfluss von Aceton und Ethanol auf $E_B(0)$ des UST1530 die Werte für die Schicht S2 des SGP30. Die Abnahme der Reaktivität ist derart hoch, dass auch während des langsamen Abkühlprozesses im Sekundenbereich weniger Reaktionen stattfinden als auf dem mikrostrukturierten SGP30 innerhalb von Millisekunden.

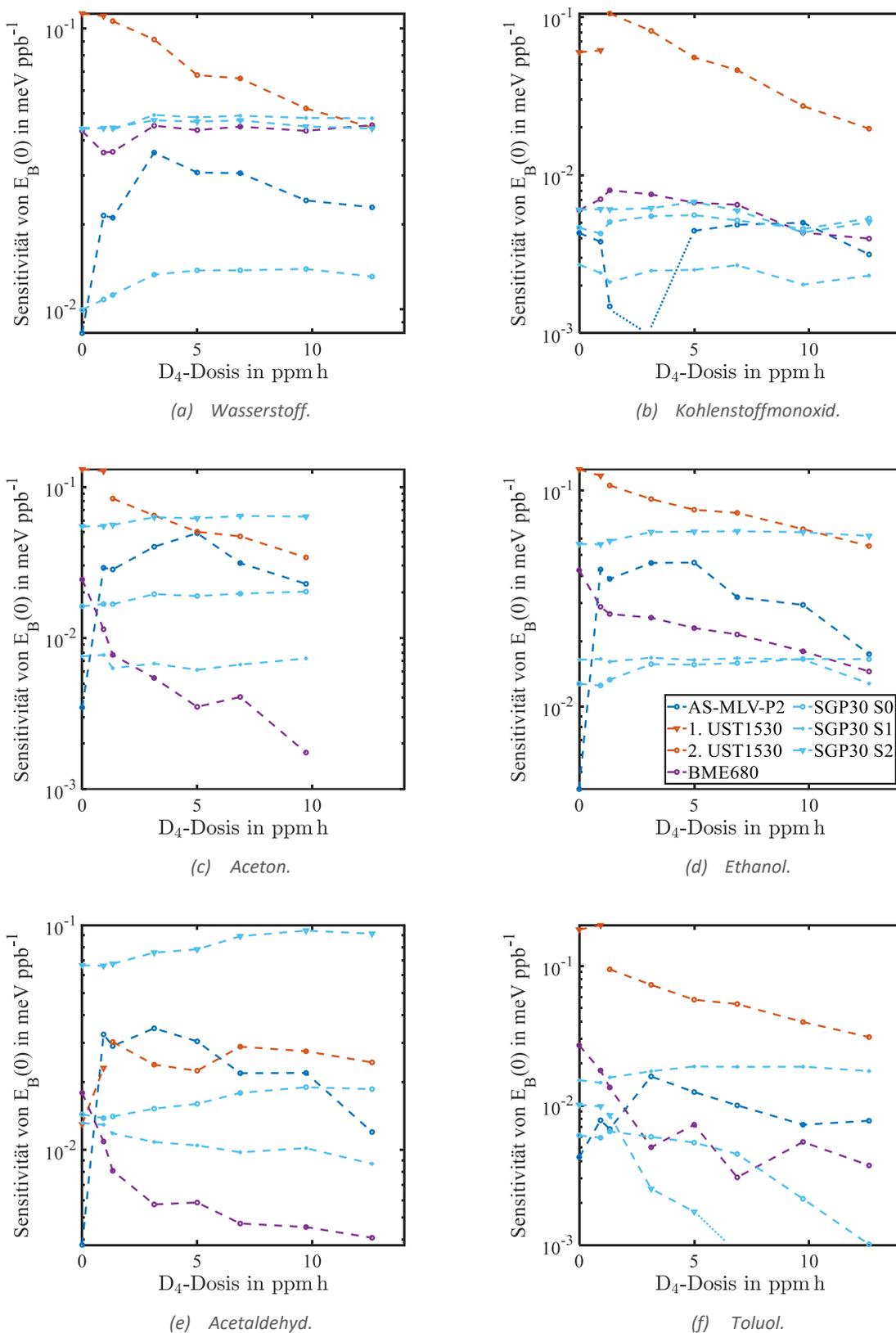


Abbildung 56: Sensitivität von $E_B(0)$ (Parameter $-p1$ aus der linearen Kennlinie, aufgrund der logarithmischen Darstellung wurde das Vorzeichen umgekehrt, die Sensitivität ist in allen Fällen negativ) aufgrund der Vergiftung mit D_4 für die sechs vermessenen Gase (a) Wasserstoff, (b) Kohlenstoffmonoxid, (c) Aceton, (d) Ethanol, (e) Acetaldehyd, und (f) Toluol. Einige Datenpunkte haben negative Werte und können entsprechend nicht in logarithmischer Skalierung dargestellt werden, was durch gepunktete Linien, die am unteren Rand des Graphen auslaufen, dargestellt ist.

Auf Basis der Reaktionsrate k_{gas} ist eine direkte Gegenüberstellung der Reaktivität der Sensoren ohne Normierung möglich, welche in Abbildung 57 für jedes vermessene Gas und über die Vergiftungsdosis dargestellt ist. Bereits im Ausgangszustand in Abbildung 27 wurden hohe Unterschiede der Reaktionsrate der verschiedenen Sensoren angetroffen, sodass erneut auf eine logarithmische Darstellung gesetzt wird, um den Verlauf aller Sensoren gut erfassen zu können. Der AS-MLV-P2, dessen Reaktionsrate k_{gas} im unvergifteten Zustand etwa eine Größenordnung über der der anderen Sensoren liegt (Ausnahme: Acetaldehyd), erreicht durch die Vergiftung mit dem Siloxan D₄ in etwa im Bereich 3,13-5,00 ppm h die Sensitivität der anderen Sensoren. Für Wasserstoff liegen die Sensitivitäten für den AS-MLV-P2, den BME680 und den SGP30 S2 ab diesem Punkt nahezu auf gleichem konstantem Level. Für die anderen Gase Kohlenstoffmonoxid, Aceton, Ethanol und Toluol nimmt die Sensitivität auf dem AS-MLV-P2 weiterhin ab, sodass sie schlussendlich niedriger als für alle anderen Sensoren liegt.

Der BME680, der nach einem kurzen Abfall bis 3,13 ppm h ein nahezu konstantes Level erreicht, liegt in Bezug auf Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid mit diesem konstanten Level nahezu gleichauf zur Schicht S2 des SGP30. Der Wert für Ethanol liegt deutlich unter allen Schichten des SGP30. Für Aceton, Acetaldehyd und Toluol liegt die Sensitivität teils bereits zu Beginn, spätestens jedoch nach Vergiftung nicht mehr im messbaren Bereich.

Der UST1530 bleibt im vergifteten Zustand sensitiv auf Kohlenstoffmonoxid und wird ab 5,00 ppm h lediglich von der Schicht S0 des SGP30 übertroffen. Die Abnahme kann in allen Fällen als linearer Abfall charakterisiert werden. Für den niedrigen Dosisbereich kann aufgrund des Sensortauschs keine abschließende Aussage gemacht werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in allen gezeigten Ergebnissen der SGP30 durch seine Stabilität gegenüber dem Einfluss des Siloxans D₄ auffällt. Für einige Schichten können dennoch Veränderungen und Abnahmen der Sensitivität insbesondere gegenüber Toluol beobachtet werden. Zur Überwachung und Überprüfung der Vollständigkeit aller Gasangebote in den Messungen wurde am Ende des Aufbaus ein weiterer SGP30 im DSR-Betrieb gemessen, der während der Vergiftungen mit D₄ aus dem Aufbau entfernt wurde, um einen Erhalt der Sensitivität zu gewährleisten. Ein Vergleich der Sensitivitäten der beiden Sensoren anhand S2 ist in Abbildung 58 gezeigt. Es wird deutlich, dass der Vergleichssensor die gleichen Sensorveränderungen zeigt, obwohl dieser keine Vergiftung erfahren hat. Entsprechend ist es wahrscheinlich, dass es sich hierbei um eine Sensordrift beziehungsweise ein Einlaufen der Sensoren handelt. In anderen Untersuchungen, die zum Teil in Kap. 7 beschrieben sind, wurde ebenfalls beobachtet, dass die Sensoren im Betrieb ein Einlaufen in den ersten zwei bis vier Wochen aufweisen und insbesondere die Schicht S0 eine kontinuierliche Drift zeigt (Amann, 2021). Da diese Schicht als einzige eine hohe Sensitivität auf Toluol aufweist, schlägt sich dieser Effekt insbesondere in den Ergebnissen zu diesem Gas nieder.

Kapitel 5

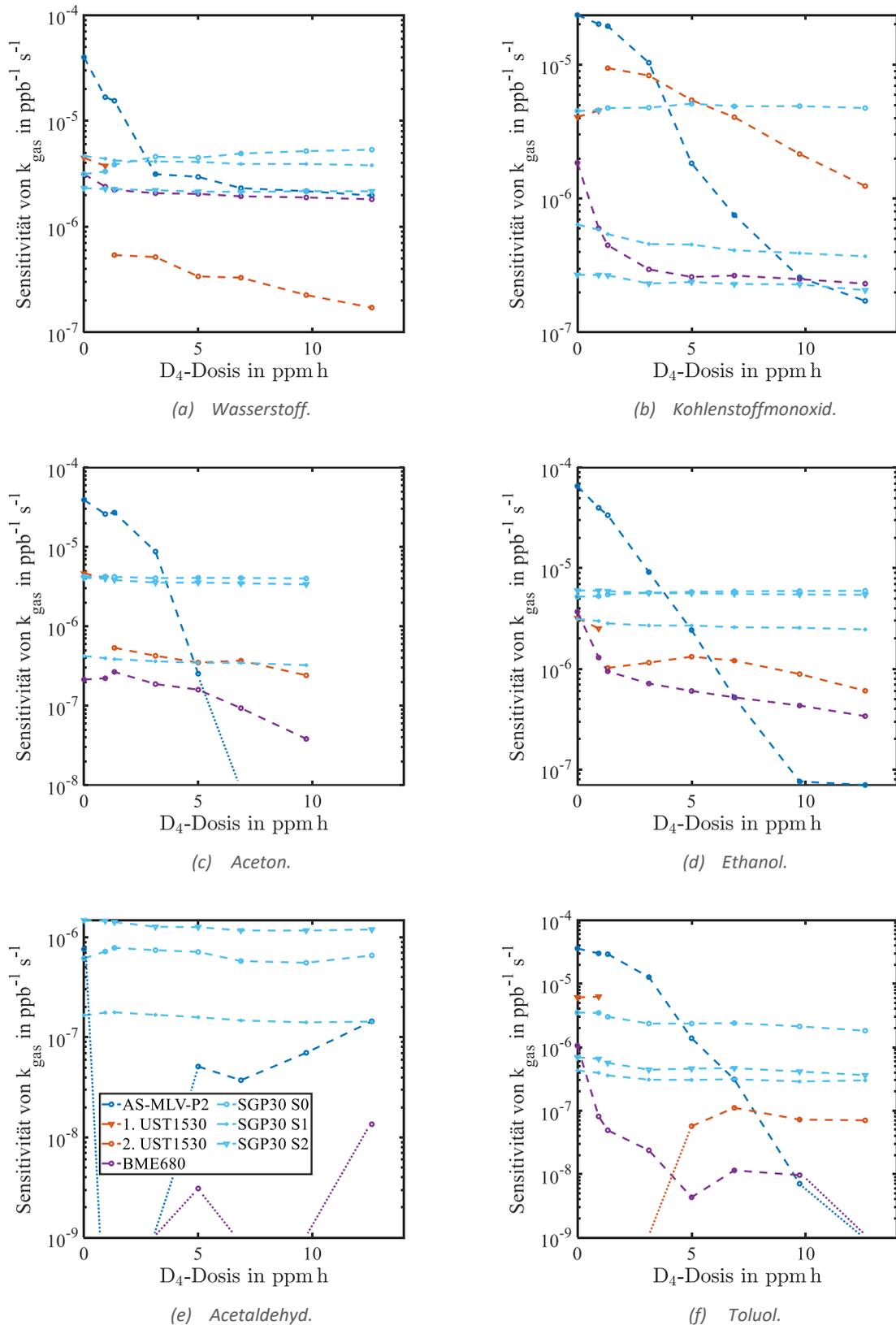


Abbildung 57: Sensitivität von k_{gas} (Parameter p_1 aus der linearen Kennlinie jedes Sensors) aufgrund der Vergiftung mit D_4 für die sechs vermessenen Gase (a) Wasserstoff, (b) Kohlenstoffmonoxid, (c) Aceton, (d) Ethanol, (e) Acetaldehyd und (f) Toluol. Einige Datenpunkte haben negative Werte und können entsprechend nicht in logarithmischer Skalierung dargestellt werden, was durch gepunktete Linien, die am unteren Rand des Graphen auslaufen, dargestellt ist.

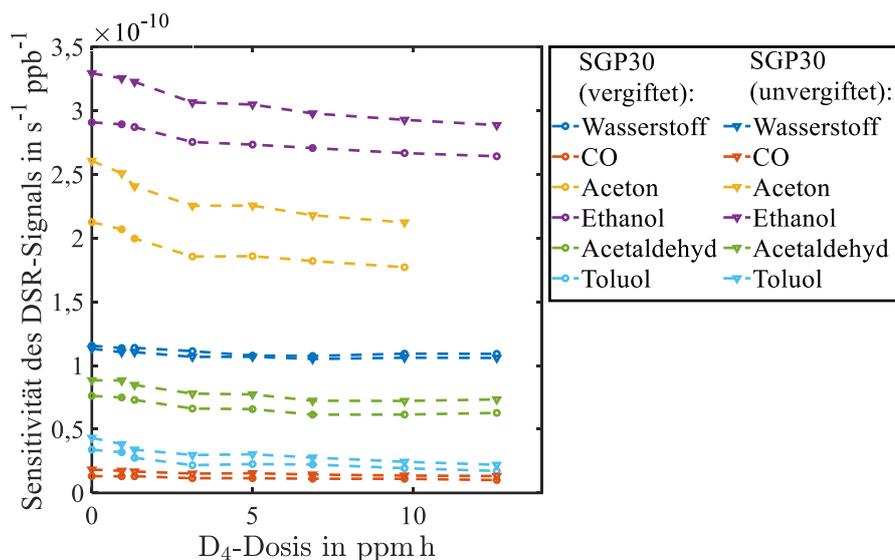


Abbildung 58: Vergleich der Sensitivität des DSR-Signals für den SGP30 S2 für die sechs vermessenen Gase über die Vergiftungsdosis mit der Sensitivität eines SGP30 im gleichen Betriebsmodus, der während der Vergiftungsschritte aus dem Aufbau entfernt wurde und somit keine Siloxan-Vergiftung erfahren hat.

Die Veränderungen des AS-MLV-P2 fallen in allen Betrachtungen am drastischsten aus, dieser Sensor besitzt allerdings auch den sensitivsten Ausgangszustand. Er hat entsprechend mehr Sensitivität, die aufgrund von Vergiftung zerstört werden kann, beziehungsweise die durch die hohe Reaktionsrate mit Siloxanen die Vergiftung beschleunigt. Dennoch liegt dieser Sensor im absoluten Vergleich am Ende der Studie unter den Werten der anderen Sensoren. Der UST1530 kann aufgrund des stattgefundenen Sensortauschs nicht schlussendlich bewertet werden, da dieser Tausch selbst eine große Veränderung mit sich bringt. Eine Vergiftung kann für diesen Sensor fast in ähnlichem Ausmaß wie für den AS-MLV-P2 beobachtet werden. Der Startpunkt liegt bereits etwas niedriger, die ersten Vergiftungen zeigen einen etwas geringeren Effekt.

Die Hersteller der digitalen Sensoren BME680, SGP30 und ZMOD4410 werben mit einer Stabilität gegenüber Vergiftung, die sich durch eine maximale Veränderung von $\pm 15\%$ (BME680), $\pm 1,3\%$ (SGP30) beziehungsweise ± 1 TVOC-Level des Umweltbundesamtes (ZMOD4410) ausdrückt³⁷. Diese Werte beziehen sich auf den Betrieb und die Datenausgabe laut Datenblatt und sind entsprechend auf die hier gezeigten Ergebnisse nicht direkt anwendbar. Ein Vergleich dieser Datenausgabe mit diesen Angaben erfolgt in Kap. 6.5.1.

5.6.2 Vergiftungsmechanismus

Eine naheliegende Vermutung ist, dass die Vergiftung mit Siloxanen in erster Linie den auf dem Sensor aufgetragenen Katalysator beeinflusst. Hier wird die höchste Reaktivität erwartet und eine Deaktivierung von Katalysatoren durch diese Verbindungen wurde bereits an anderer Stelle beobachtet (Cullis & Willatt, 1984; Ehrhardt et al., 1997; Hay et al., 2010; Rasmussen et al., 2006). Darüber hinaus stellt das Metalloxid selbst eine katalytisch aktive Oberfläche dar, sodass auch hier eine Einflussnahme grundsätzlich möglich ist. Hierbei kann die aktive Fläche

³⁷ Die angegebenen Test-Schemata und Siloxan-Dosen sind in allen drei Fällen deutlich über der in dieser Studie angewandten Dosis von maximal 12,6 ppm h D₄.

des Sensors durch irreversible Anlagerung von beispielsweise Siliziumdioxid verringert werden, wodurch weniger Reaktionen gleichzeitig stattfinden können.

Wird der Prozess von Seite des Sensormechanismus betrachtet, können grundsätzlich zwei Prozesse durch die Vergiftung behindert, verlangsamt oder verändert werden: die Erzeugung von Oberflächenladung durch die Anlagerung von Sauerstoff aus der Atmosphäre und die Reaktion des zu messenden Gases auf der Sensoroberfläche.

Katalysatoren senken die Aktivierungsenergie der stattfindenden Reaktionen. Sie verändern dadurch das Temperaturmuster, aber nicht den zu erreichenden Gleichgewichtszustand bei konstanten Umgebungsbedingungen. Eine Verringerung der zur Verfügung stehenden Reaktionszentren würde zu insgesamt weniger Oberflächenladung und damit einhergehend zu einer geringeren Sensitivität führen, das Temperaturprofil als solches allerdings nicht beeinflussen.

Am stärksten von der Vergiftung betroffen sind die Sensoren AS-MLV-P2, UST1530 und BME680. Der UST1530 musste jedoch während der Studie ausgetauscht werden, weswegen er im Folgenden häufig nicht näher abschließend bewertet werden kann. Bei allen dreien ist ein kontinuierlicher Abfall der Sensitivität zu beobachten, wobei der BME680 allerdings in der Regel auf einen konstanten Wert über Null einläuft, während der AS-MLV-P2 mit Ausnahme von Wasserstoff für alle Gase die vollständige Passivierung erreicht. Außerdem nimmt für den AS-MLV-P2 die Energiebarriere im Ausgangszustand $E_B(0)$ über die Studie kontinuierlich ab, für den BME680 bleibt der Wert nahezu konstant. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen besteht darin, dass auf beiden Sensoren der Katalysator-Zusatz deaktiviert wird, wodurch Reaktionen verlangsamt und hin zu höheren Temperaturen verschoben werden. Der Gleichgewichtszustand in Form von $E_B(0)$ ändert sich dabei für den BME680 nicht, für den AS-MLV-P2 allerdings schon. Das weist darauf hin, dass hier zusätzlich die Sensoroberfläche inaktiviert wird. Dies ist auf diesem Sensor eher möglich, da er insbesondere durch seine herausragend hohe Reaktivität im Ausgangszustand aufgefallen ist, was die Anlagerung und vollständige Inertisierung mit SiO_2 erst ermöglicht. Das Auftreten dieses letzten Reaktionsproduktes anstelle sonstiger Polymerisierung von Siloxanen wird von Rücker & Kümmerer (2015) als unwahrscheinlich und selten beschrieben, sodass möglicherweise nicht jede Sensoroberfläche diesen Prozess zulässt. Dennoch wurde eine solche Schicht bereits in Elektronenmikroskop-Aufnahmen beobachtet (Hay et al., 2010; Hyodo et al., 2000; Meng et al., 2019). Die weiterhin bestehende Sensitivität auf Wasserstoff wird in der Regel durch die geringe Größe (insbesondere von H^+) erklärt, unklar bleibt an dieser Stelle der Verbleib des Reaktionsproduktes und die Regeneration der Oberflächenladung. Katsuki und Fukui (1998) beobachten bei Aufbringen einer sehr dicken SiO_2 -Schicht eine Drift des Sensors und irreversibles Verhalten bei Wasserstoff-Angebot, da Gittersauerstoff ausgebaut wird, um die Oberflächenladung wiederherzustellen. Bei dünneren oder amorphen Schichten ist eine nicht vollständige Abschirmung von der Außenwelt denkbar.

Dass im Betrieb bei konstanter Temperatur die Sensitivitäten Minima und Maxima durchlaufen, steht grundsätzlich nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen der DSR-Methode. Bei konstanter Temperatur wird stets das Verhältnis von Erzeugung und Vernichtung von Oberflächenladung

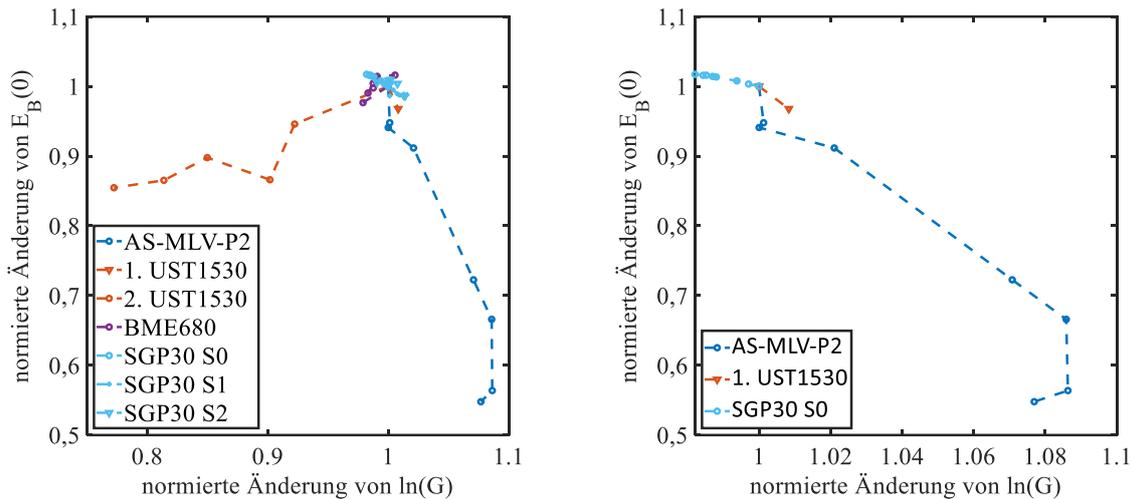
gemessen – die beiden Prozesse können nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Wirkt die Vergiftung unterschiedlich stark auf diese ein, können sowohl steigende als auch sinkende Sensitivitäten beobachtet werden. Bemerkenswert ist, dass im statischen Betrieb verglichen mit dem quasistatischen Signal bei näherungsweise gleicher Temperatur (AS-MLV-P2, statisch bei 320 °C vs. quasistatisch im Punkt 120 s bei 300 °C) signifikant geringere Signalhübe $\Delta \ln(G) = \ln(G_{Gas}) - \ln(G_{Luft})$ beobachtet werden. Der Unterschied liegt im Bereich Faktor 1,7 (Wasserstoff) bis Faktor 4 (Acetaldehyd). Der Grund hierfür liegt darin, dass der Leitwert im Temperaturzyklus stark von der Hochtemperaturphase bei 400 °C dominiert wird. Das wird daran ersichtlich, dass der genaue Zeitpunkt³⁸ des Gaswechsels im Zyklus (erstes Wasserstoffangebot der sequenziellen Messung) bis zu einer Dosis von 5,00 ppm h stets während einer Niedertemperaturphase zu finden ist und in den darauffolgenden Schritten stets ab Beginn einer Hochtemperaturphase. Da unwahrscheinlich ist, dass der Gasangebotswechsel immer wieder genau diesen Zeitpunkt trifft, wird ein signifikantes Sensorsignal wahrscheinlich erst bei dieser Temperatur ermöglicht, da erst hier die notwendige Aktivierungsenergie erreicht werden kann. Der statisch betriebene Sensor bei 320 °C liegt mit seiner Temperatur zwischen der höchsten Niedertemperaturphase im Zyklus (300 °C) und der Hochtemperaturphase (400 °C). Bei dieser Temperatur können Prozesse innerhalb der Körner eine Rolle spielen, da die Mobilität beispielsweise der Sauerstofffehlstellen groß genug ist (Kamp et al., 2001, 2005). Die Sensitivität des Sensors bei konstanter Temperatur beziehungsweise bei Betrachtung des Leitwerts im Zyklus anstelle des DSR-Merkmals bleibt für alle Gase außer Kohlenstoffmonoxid und Acetaldehyd bis zu einem gewissen Grad erhalten – ganz im Gegensatz zur Sensitivität des DSR-Merkmals. Dies deutet auf einen anderen dominierenden Mechanismus hin, der beispielsweise Gittersauerstoff mit einbezieht, was die Notwendigkeit der hohen Temperatur und der damit einhergehenden erhöhten Mobilität im Gitter erklärt.

Der UST1530 als Dickschicht-Sensor ist resistenter gegen Vergiftung, da diese zuerst den oberen Bereich der sensitiven Schicht angreift und der Einfluss auf die Leitfähigkeit zwischen den Elektroden, die sich am unteren Rand der Schicht befinden, gering ist. Der für diesen Effekt relevante Bereich liegt zwischen 0,93-3,13 ppm h D₄-Dosis und ist aufgrund des Sensortauschs in den gezeigten Ergebnissen nicht mit Sicherheit zu identifizieren.

Ein Vergleich des Verlaufs des Grundleitwerts bei 400 °C (Abbildung 28) mit der Energiebarriere bei 400 °C $E_B(0)$ (Abbildung 55) zeigt deutlich, dass die anzutreffenden Effekte nicht allein auf eine Beeinflussung der Oberflächenladung zurückgehen. Eine reine Absenkung von $E_B(0)$ würde sich linear in einer Erhöhung von $\ln(G)$ bemerkbar machen. Abbildung 59 zeigt diesen Zusammenhang für alle Sensoren (a) und für die Sensoren, die dem erwarteten Verhalten entsprechen (Abbildung 55b, AS-MLV-P2, 1. UST1530, SGP30 S0). Bei den anderen Sensoren wird nur in wenigen Schritten oder gar kein Verhalten dieser Art beobachtet. Eine Veränderung des exponentiellen Vorfaktors $G_0 = A_{geom} q \mu_s N_d$ (Madou & Morrison, 1989) überlagert den Effekt, wobei A_{geom} eine geometrische Konstante ist, die durch die Vergiftung unbeeinflusst bleibt, μ_s die Elektronenbeweglichkeit, die ebenfalls unverändert

³⁸ Die Anlagensteuerung und Datenaufnahme der Sensoren sind nicht synchronisiert und werden händisch gestartet, wodurch zeitliche Unterschiede im Sekundenbereich zwischen den Messungen auftreten.

bleibt und N_d die Donatordichte, welche sich ebenfalls auf $E_B(0) \propto N_s^2/N_d$ auswirkt (N_s : Oberflächenbedeckung). Eine Beeinflussung der Donatordichte ist durchaus denkbar. Wenn die Erzeugung der Oberflächenladung durch Sauerstoff aus der Gasphase durch eine Erhöhung der Aktivierungsenergie erschwert wird, kann der Ausbau von Gittersauerstoff favorisiert werden. Hierbei werden Sauerstofffehlstellen im Gitter erzeugt, die als Donatoren fungieren. In Bezug auf den Verlauf des UST1530 bleibt anzumerken, dass die Werte dieses Sensors aufgrund seines langsamen Temperaturwechsels durch andere Prozesse – wie weniger stattfindende Gasreaktionen während des Wechsels – überlagert werden können³⁹.



(a) Gesamtbild. (b) Sensoren mit erwartetem Verhalten.
Abbildung 59: Zusammenhang zwischen der Veränderung von $E_B(0)$ und dem Leitwert $\ln(G)$.

Die in Abbildung 56 gezeigte Empfindlichkeit von $E_B(0)$ gegenüber dem Angebot der sechs vermessenen Gase sinkt kontinuierlich für den UST1530 (Ausnahme: Acetaldehyd). Der Anstieg der Empfindlichkeit für den AS-MLV-P2 lässt sich nicht mit dem Zusammenhang $E_B(0) \propto N_s^2/N_d$ und der Annahme sinkender Oberflächenbedeckung und steigender Donatordichte in Einklang bringen. Aufgrund der Katalysatorvergiftung und der damit einhergehenden Erhöhung der Aktivierungsenergie ist zwar eine Verschiebung des Maximums der Reaktionen hin zu höheren Temperaturen möglich, eine höhere absolute Anzahl stattfindender Reaktionen kann dabei allerdings nicht erwartet werden, sofern sich das Adsorptionsverhalten nicht ebenfalls hin zu einer höheren Bedeckung verschiebt. Eine Möglichkeit wäre, dass die hohe katalytische Aktivität und Temperatur im Ausgangszustand zu einer bevorzugten Reaktion direkt auf dem Katalysatormaterial führt und erst nach erfolgter Vergiftung dieses Katalysatormaterials vermehrt Reaktionen auf der Oberfläche des Zinndioxids einhergehend mit Einfluss auf $E_B(0)$ stattfinden.

Ein weiterer beobachteter Effekt unter der Vergiftung ist die Zunahme des Feuchte-Einflusses auf die DSR-Kennlinien. Relativ gesehen kann diese auf die Abnahme des DSR-Signals oder auf eine tatsächliche Zunahme des Feuchteinflusses zurückzuführen sein. Abbildung 60 zeigt die Standardabweichung bei Mittelung der DSR-Signale über die drei vermessenen Feuchten

³⁹ Die Auswertung an dieser Stelle erfolgte an Sensorzyklen in Normalluft, die weiterhin 500 ppb Wasserstoff und 150 ppb Kohlenstoffmonoxid enthalten.

der sequenziellen Messung in absoluten Zahlen (a) und relativ zum erhaltenen Mittelwert (b) für den AS-MLV-P2. Der absolute Einfluss der Feuchte nimmt für kleine Vergiftungen im Bereich 0,93-1,33 ppm h zu und erreicht ein Maximum, bei 3,13 ppm h liegen die Werte ähnlich hoch wie im Ausgangszustand und ab 5,00 ppm h sind sie darunter und bleiben nahe der Null. Da Feuchte in einigen Publikationen als Sensorgift betrachtet wird, das die Sensoroberfläche inaktiviert, kann von einer kompetitiven Adsorption von OH^- Gruppen und Oberflächenladung durch Sauerstoff ausgegangen werden. Im Gegensatz zur Chemisorption von Sauerstoff wird hier allerdings kein Elektron aus dem Material gebunden, sondern bei Aufspaltung von H_2O zu OH^- und H^+ erhalten, weswegen im Vergleich geringere Sensorsignale für Feuchte erhalten werden (vgl. starke und schwache Chemisorption in Kap. 2.1.4). Bei geringer Vergiftung kann das Gleichgewicht dieser kompetitiven Adsorption hin zu OH^- verschoben werden, wodurch eine Zunahme des Einflusses denkbar ist. Im weiteren Verlauf wird durch die Inaktivierung der Oberfläche auch dieser Effekt durch die Vergiftung behindert und eingeschränkt. Der relative Einfluss der Feuchte nimmt initial bis auf 20 % zu, bleibt bis 5,00 ppm h nahezu konstant oder nimmt wieder leicht ab und nimmt im weiteren Verlauf außer für Wasserstoff sehr stark zu, da ab 5,00 ppm h der Sensor nahezu vollständig inaktiviert ist und der Mittelwert der DSR-Signale für alle Gase außer Wasserstoff sehr nahe der Null liegt. Die anderen vermessenen Sensoren bilden dieses Maximum der Absolutwerte nicht aus. Es wird durchgehend eine Abnahme des absoluten Feuchteinflusses beobachtet, welche dennoch in wenigen Fällen in eine Zunahme des relativen Einflusses mündet. Dies ist ebenfalls ein Hinweis darauf, dass auf dem AS-MLV-P2 die Oberfläche des Halbleitermaterials selbst und ihre Fähigkeit der Chemisorption von Sauerstoff durch die Vergiftung beeinflusst wird, auf den anderen Sensoren jedoch hauptsächlich die Katalysatoren betroffen sind.

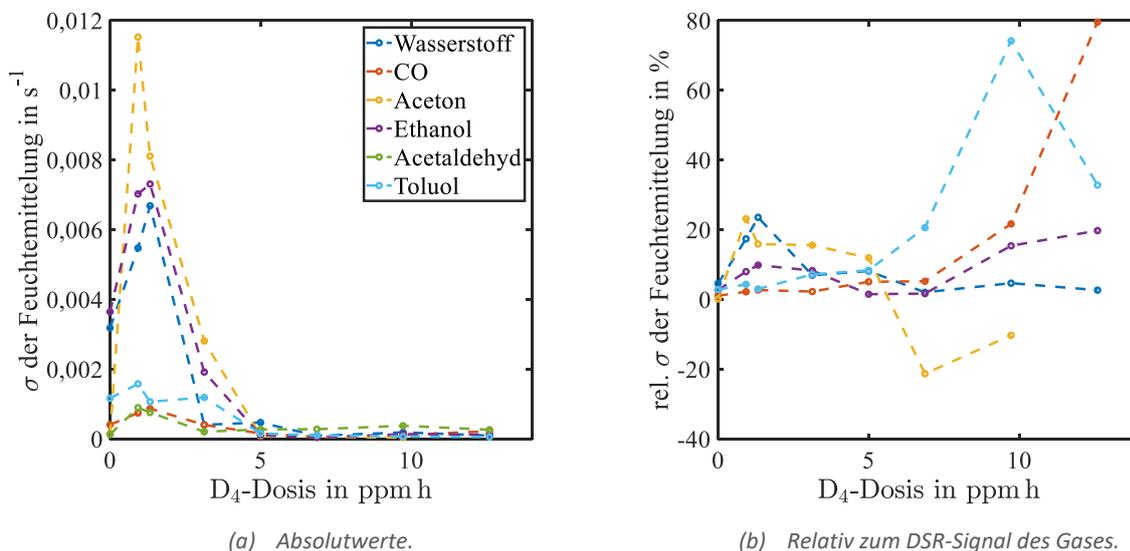


Abbildung 60: Einfluss der Feuchte auf das DSR-Signal des AS-MLV-P2, quantifiziert anhand der Standardabweichung der Mittelung über die drei vermessenen Feuchten (a) in absoluten Zahlen und (b) relativ auf den erhaltenen Mittelwert des DSR-Signals bezogen.

5.6.3 Vergleich mit der Literatur

Wie bereits in Kap. 2.2.4 beschrieben, gibt es zahlreiche Veröffentlichungen, die wahlweise allgemein auf eine Vergiftung der Sensoren hinweisen oder die Behandlung mit Siloxanen nutzen, um eine Wasserstoff-Selektivität zu erhalten und die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff zu erhöhen. Die Ergebnisse der hier gezeigten Studie zeigen analog zu (Schultealbert et al., 2020b)⁴⁰, dass eine Erhöhung der Sensitivität nicht aufgrund einer Erhöhung der Reaktionsrate auf der Oberfläche erhalten wird, sondern durch eine Behinderung des Oberflächensauerstoffs. Neben Wasserstoff kann auch Ethanol als sensitives Gas erhalten bleiben.

Ein quantitativer Vergleich mit anderen Studien kann insbesondere zur bereits veröffentlichten Voruntersuchung zu dieser Arbeit (Schultealbert et al., 2020b) und der Studie von Schüler et al. (2015), die ebenfalls am Lehrstuhl für Messtechnik durchgeführt wurde, erfolgen. In beiden Fällen wurde ein UST1530 mit dem Siloxan L₂ bei einer Konzentration von 10 ppm behandelt. Der Sensor wurde im TCO nach dem DSR-Schema vermessen. Bei Schüler et al. (2015) erfolgte die Vergiftung ebenfalls in diesem Betriebsmodus, bei Schultealbert et al. (2020b) bei konstanter Temperatur.

Die Auswertung erfolgte in Schüler et al. (2015) anhand einer LDA. Bis zur höchsten vermessenen Dosis von 900 ppm·min (15 ppm·h) wurde lediglich eine Verschiebung des Zyklus hin zu höheren Leitwerten beobachtet. Im ersten Schritt der Vergiftung wurde auch in dieser Arbeit für den UST1530 (vor Sensortausch) eine Leitwert-Erhöhung beobachtet, nach dem Tausch kehrte sich dieses Verhalten um. In Schultealbert et al. (2020b) wurde ebenfalls initial eine Erhöhung des Sensorleitwerts beobachtet, die sich für höhere Dosen wieder umkehrte. An dieser Stelle stehen alle drei Untersuchungen in Einklang, der Umkehrpunkt liegt für die hiesige Untersuchung bei 0,93-1,13 ppm·h D₄, in Schüler et al. (2015) jenseits von 15 ppm·h L₂, und in Schultealbert et al. (2020b) um 132 ppm·h L₂.

In Schultealbert et al. (2020b) wurden außerdem Reaktionsraten nach dem DSR-Verfahren und Zeitkonstanten auf der hohen Temperatur untersucht, wodurch ein Abgleich der beobachteten Effekte und daraus resultierend eine Abschätzung der äquivalenten Dosis von D₄ und L₂ erfolgen kann. Nach 33 ppm·h L₂ wurde in Schultealbert et al. (2020b) eine Abnahme der Reaktivität um 50 % für Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid beobachtet. Diese Abnahme wird in der hiesigen Studie nach etwa 9,78 ppm·h D₄ beobachtet (Faktor 3,4)⁴¹. Nach 99 ppm·h L₂ wird eine Abnahme auf 25 % bei Wasserstoff und 3 % bei Kohlenstoffmonoxid beobachtet. Beide Werte werden in den hier gezeigten 12,6 ppm·h D₄ nicht erreicht (mindestens Faktor 7,9). Die Zeitkonstante auf hoher Temperatur zeigt nach 99 ppm·h L₂ eine Verdopplung, welche in der hier gezeigten Studie nach 9,78 ppm·h D₄ beobachtet wird (Faktor 10,1). Die gefundenen Äquivalente zeigen, dass eine 3,4-10,1-fach höhere Dosis von L₂ notwendig ist, um die gleiche Vergiftung wie mit D₄ zu erreichen. Der Effekt ist größer als das Massenverhältnis der beiden Substanzen mit 296,62 g/mol für D₄ und 162,38 g/mol für L₂ (Faktor 1,8) oder das Verhältnis

⁴⁰ Diese Veröffentlichung beruht auf der Bachelorarbeit von İklim Uzun, die Anlass für die dieser Dissertation zugrunde liegende Studie war, aber nicht explizit repliziert wurde.

⁴¹ Aufgrund des Sensortauschs wird als Ausgangszustand hier der Wert des 2. UST1530 nach 1,33 ppm·h herangezogen.

der Anzahl Si-Gruppen (Faktor 2). Da der Sensor in dieser Vergleichsstudie bei konstanter Temperatur betrieben wurde und in Kap. 5.5.1 Hinweise für eine schwächere Vergiftung bei konstanter Temperatur gefunden wurden, ist es außerdem möglich, dass die hier gefundenen Faktoren unterschätzt werden. Aufgrund der hohen Unsicherheit durch die wenigen Abtast- und Vergleichspunkte ist eine genaue Angabe nicht möglich, zusammenfassend wird er auf 5-10 geschätzt. Mit diesem Faktor kann der in (Schüler et al., 2015) untersuchte Dosis-Bereich von 15 ppm h L₂ auf 1,5-3 ppm h D₄ übertragen werden. In diesem Bereich werden signifikante Änderungen des Verhaltens aufgrund der Schichtdicke des UST1530 noch nicht erwartet, sodass die Ergebnisse der früheren Studie nicht in Widerspruch zu den hier gefundenen stehen.

Die Untersuchung der DSR-Muster in Schultealbert et al. (2020b) zeigt vergleichbare Ergebnisse zu den in Kap. 5.4.1 gezeigten. Eine alternative Auswertung unter Vergiftung, die die Reaktivität durch zeitgleiche Messung der Reaktionswärme beschreibt, kann in Lensch et al. (2020) gefunden werden. Die mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse zeigen ebenfalls eine kontinuierliche Abnahme der Reaktivität trotz potenziellem Anstieg der Sensitivität im Betrieb bei konstanter Temperatur und stehen in Einklang mit den hier gezeigten Ergebnissen.

5.6.4 Bedeutung für die Verwendung der Sensoren in der Praxis

Die hier angebotene höchste Dosis von 12,6 ppm h entspricht einer Lebensdauer von mindestens 2 Jahren in 50 % aller Haushalte gemäß des Medians in der Datensammlung von Hofmann & Plieninger (2008) – pro 0,5 ppm h D₄ kann also etwa ein Monat Mindestlebensdauer veranschlagt werden. Wird der gefundene Faktor von 5-10 für die äquivalente Dosis von D₄ zu L₂ auf die bestehende Norm (DIN EN 50194-1) für den Test von Geräten zur Detektion von brennbaren Gasen in Wohnhäusern mit 400 ppm min, also 6,66 ppm h, L₂ angewandt, ergibt sich eine äquivalente Dosis von 0,66-1,33 ppm h D₄, also mindestens 1-3 Monate Betrieb in 50 % der Räume.

Für VOC-Detektoren gibt es derzeit keinen vergleichbaren Test-Standard. Die gezeigten Daten legen nahe, dass eine trainierte VOC-Detektion in Form einer PLSR für den AS-MLV-P2 bereits nach 0,93 ppm h keine validen Ergebnisse mehr liefert (Lebensdauer unter 2 Monate), für den ZMOD4410 nach 1,33 ppm h (Lebensdauer unter 3 Monate), für den UST5530 nach 3,13 ppm h (Lebensdauer unter 6 Monate)⁴². Der SGP30 wird hier ausgeklammert, da die beobachteten Abweichungen nach 5,00 ppm h eher aufgrund von Drift als durch die Vergiftung auftreten. Ohne Nachkalibrierung ist anhand dieser Ergebnisse für keinen der verwendeten Sensoren ein stabiles Modell über einen längeren Zeitraum zu erwarten.

Ist eine Möglichkeit zur Nachkalibrierung gegeben, werden für den AS-MLV-P2 valide Ergebnisse bis einschließlich 5,00 ppm h erreicht (Lebensdauer 10 Monate), für den ZMOD4410 bei deutlich höherem RMSE bis mindestens 12,6 ppm h (Lebensdauer 2 Jahre), für den UST5530 ebenfalls bis einschließlich 5,00 ppm h (Lebensdauer 10 Monate) und für den SGP30 bei im Vergleich sehr niedrigem RMSE bis mindestens 12,6 ppm h (Lebensdauer 2 Jahre). Ob eine einfache Kalibrierung ausreichend ist oder – wie hier durchgeführt – eine

⁴² Für die anderen Sensoren wurde bereits im Ausgangszustand keine valide Quantifizierung der VOC-Gesamtkonzentration erhalten.

vollständige Messung randomisierter Gemische notwendig ist, muss noch untersucht werden. Da sich allerdings in den Untersuchungen gezeigt hat, dass auch die Signalmuster von der Vergiftung stark beeinflusst werden, ist die Notwendigkeit einer komplexen Kalibrierung wahrscheinlich.

Werden die erhaltenen RMSE-Werte aus den PLSR-Modellen mit den TVOC-Leveln des Umweltbundesamtes (I-V) verglichen, ist zunächst eine Umrechnung von mg/m^3 in ppb notwendig, welche beispielhaft anhand des Mittelwerts der vier innerhalb dieser Studie vermessenen Substanzen erfolgt ($1 \text{ mg}/\text{m}^3 \approx 436 \text{ ppb}$). Zur Quantifizierung des ersten Levels ($0\text{-}0,3 \text{ mg}/\text{m}^3$) ist dann ein RMSE unter 131 ppb notwendig. Dieser wird von keinem Sensor erreicht. Das zweite Level ($0,3\text{-}1 \text{ mg}/\text{m}^3$) endet bei einer Konzentration von 436 ppb, der RMSE der Sensoren ZMOD4410 und UST5530 liegt nur knapp unter diesem Wert. Eine erfolgreiche Unterscheidung von Level II (erhöhter Lüftungsbedarf) und III (hygienisch auffällig) kann entsprechend nur mit den Sensoren AS-MLV-P2 und SGP30 für die oben genannten Lebensdauern erfolgen.

Da die Konzentration von Siloxanen und damit einhergehend der Zeitpunkt, zu dem ein Sensor erneut kalibriert oder ausgetauscht werden muss, von Raum zu Raum stark unterschiedlich sein kann, ist die Möglichkeit der Quantifizierung des Vergiftungszustandes aus Kap. 5.2.1 für die Anwendung sehr wertvoll – insbesondere für die Messung von sicherheitsrelevanten Größen. Dass bei konstanter Temperatur betriebene Sensoren keine passende Alternative darstellen, auch wenn der Verlust der Empfindlichkeit auf den ersten Blick geringer erscheint, wurde in Kap. 4.4.3 bereits diskutiert und wird bei der Betrachtung der IAQ-Auswertung der Hersteller in Kap. 6.4.1 erneut gezeigt werden.

5.6.5 Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurde eine Vielzahl von für die Sensoren und den weiteren Verlauf der Arbeit relevanten Erkenntnissen gewonnen:

- Die Ergebnisse aus der Voruntersuchung wurden bestätigt und stehen nicht im Widerspruch zu anderen Untersuchungen im TCO oder der Literatur für bei konstanter Temperatur betriebene Sensoren.
- Es wurde durch Vergleich mit der Voruntersuchung festgestellt, dass das zyklische D_4 deutlich größere Auswirkungen auf die Sensoren zeigt als das lineare L_2 . Die Verwendung eines zyklischen Siloxans, wie es auch in der Realität erwartet wird, ist für die Durchführung solcher Studien entsprechend notwendig.
- Die verschiedenen Sensoren zeigen unterschiedliches Verhalten während der Vergiftung, manche erreichen eine Sensitivität von null, andere einen konstanten niedrigen Wert und wieder andere vergiften nur geringfügig. Je nach Anwendung sollte ein passender Sensor gewählt werden.
- Schon sehr kleine Dosen, die in der Anwendung bereits binnen wenigen Tagen und Wochen zu erwarten sind, verändern die Sensoren substanziell. Gegenmaßnahmen sind entsprechend notwendig und werden im folgenden Kapitel untersucht.
- Die Temperaturcharakteristika aus dem TCO zeigen sich besonders empfindlich, wodurch die selektive Quantifizierung bereits unmöglich wird, bevor die Sensitivität

Kapitel 5

stark abgenommen hat. Eine Re-Kalibrierung scheint in ausgewählten Fällen möglich. Der Einfluss der Kompensationsmethoden auf die selektive Auswertung wird ebenfalls im folgenden Kapitel untersucht.

- Es wurde eine Möglichkeit zur Quantifizierung des Vergiftungszustandes gefunden. Diese wird in Kap. 7 anhand der Daten einer Feldstudie demonstriert.
- Es wurde eine streng monoton abnehmende Sensitivität gefunden, was in Verbindung mit der Quantifizierung des Vergiftungszustandes eine Selbst-Kompensation auf Basis der Daten erlauben könnte. Dies wird im folgenden Kapitel untersucht.
- Es wurde wie erwartet eine Erhöhung von Wasserstoffselektivität beobachtet. Der Einsatz dieser Selektivität im Feld und der Einsatz eines hochsensitiven Sensors für kleine Wasserstoffkonzentrationen wird in Kap. 7 demonstriert.

6 Stabilitätsverbesserung gegen Vergiftung

Wie im vergangenen Kapitel ausführlich beschrieben wurde, sind die Auswirkungen der Vergiftung für den Einsatz der Sensoren mitunter folgenschwer. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle verschiedene Strategien vorgestellt werden, die die Vergiftung teilweise oder vollständig verhindern oder eine Kompensation der Einflüsse ermöglichen. Außerdem wird untersucht, ob und wie in kommerziell erhältlichen Sensoren mit interner Datenauswertung die Auswirkung dieser Vergiftung herausgerechnet wird.

6.1 Wahl der Betriebsparameter

Lediglich einen geringen Eingriff in das Sensorsystem stellt die Wahl geeigneter Betriebsparameter dar. Diese können den Fortschritt der Vergiftung selbst beeinflussen oder den Einfluss dieser möglichst geringhalten. Auf beide Strategien wird im Folgenden eingegangen.

6.1.1 Verminderung der Vergiftung

In Kap. 5.1.3 wurde gezeigt, dass außerordentlich niedrige Sensortemperaturen im Bereich 100-150 °C notwendig sind, um die Reaktion mit D₄ signifikant zu unterbinden. Darüber hinaus wurde in Kap. 5.5.1 gezeigt, dass von einer stärkeren Vergiftung im TCO ausgegangen werden muss. Eine vollständige Verhinderung von Veränderungen auf der Sensoroberfläche aufgrund von Siloxanen und deren Reaktionen ausschließlich durch geeignete Betriebsparameter ist entsprechend unwahrscheinlich. Dennoch ist davon auszugehen, dass durch einen gezielten Verzicht auf besonders hohe DSR-Temperaturen oder vermehrte Phasen bei niedriger Sensortemperatur eine längere Standzeit erreicht werden kann.

6.1.2 Erhaltung der Sensitivität

Vielversprechender ist hingegen die Wahl einer Temperatur zur Quantifizierung von Gasen nach der DSR-Methode, die weniger durch die Vergiftung beeinflusst wird. Wie in Kap. 5.4.1 beschrieben, verlieren sich die charakteristischen Signalmuster der Einzelgase im Verlauf der Vergiftung hin zu einem steten Anstieg des Signals über die Temperatur, da niedrige Sensortemperaturen im vergifteten Zustand besonders schnell kein bis kaum ein Signal mehr liefern. Die in Kap. 5.3.1 beschriebenen Sensitivitätsverluste beziehen sich stets auf die im Ausgangszustand optimale Sensortemperatur. Wird die Vergiftung mit in Betracht gezogen, können bessere Ergebnisse bei höheren Temperaturen erreicht werden. Abbildung 61 zeigt für den AS-MLV-P2 und die drei im Ausgangszustand bei 150 °C quantifizierten Gase Aceton, Ethanol und Toluol vergleichsweise die Abnahme der relativen Sensitivität bei 250 °C sowie die zugehörige absolute Sensitivität von k_{gas} über die Vergiftung. Während bei 150 °C die Sensitivität bereits nach 0,93 ppm·h für alle Gase signifikant abnimmt, ist sie für 250 °C Sensortemperatur nahezu konstant. Auch im weiteren Verlauf ergeben sich insbesondere für Aceton und Ethanol deutlich geringere Abnahmen der Empfindlichkeit bei 250 °C. Der Vorteil einer höheren absoluten Sensitivität durch die Wahl der optimalen Temperatur der Gase von 150 °C kommt lediglich im Ausgangszustand zum Tragen; in Abbildung 61b liegen bereits nach 0,93 ppm·h die absoluten Empfindlichkeiten bei 250 °C über denen bei 150 °C.

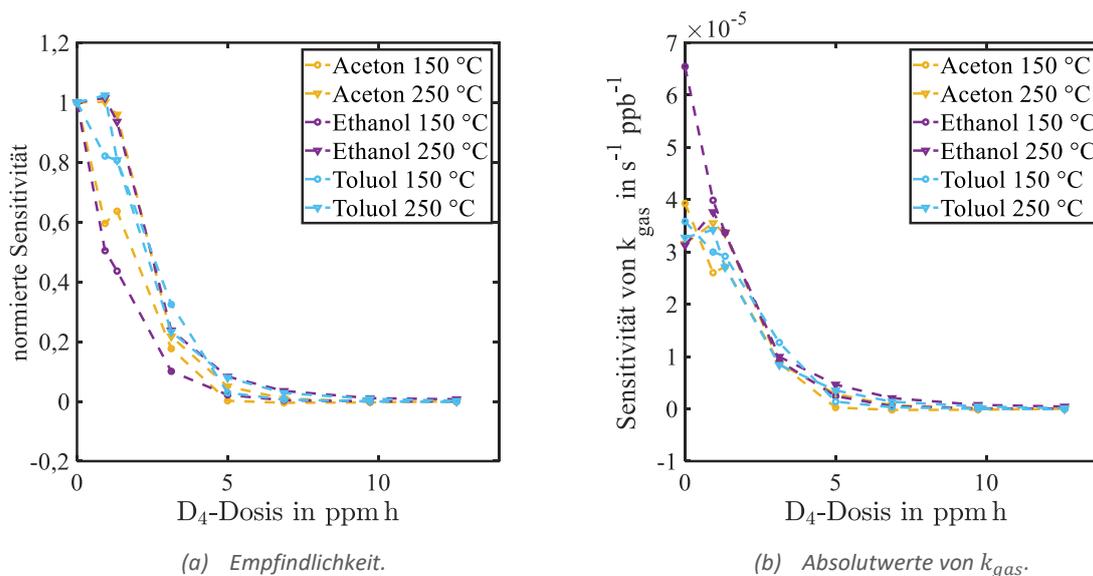


Abbildung 61: Vergleich (a) der Änderung der Empfindlichkeit (normiert auf den Ausgangszustand) und (b) der absoluten Empfindlichkeit von k_{gas} des AS-MLV-P2 bei verschiedenen Sensortemperaturen für Aceton, Ethanol und Toluol.

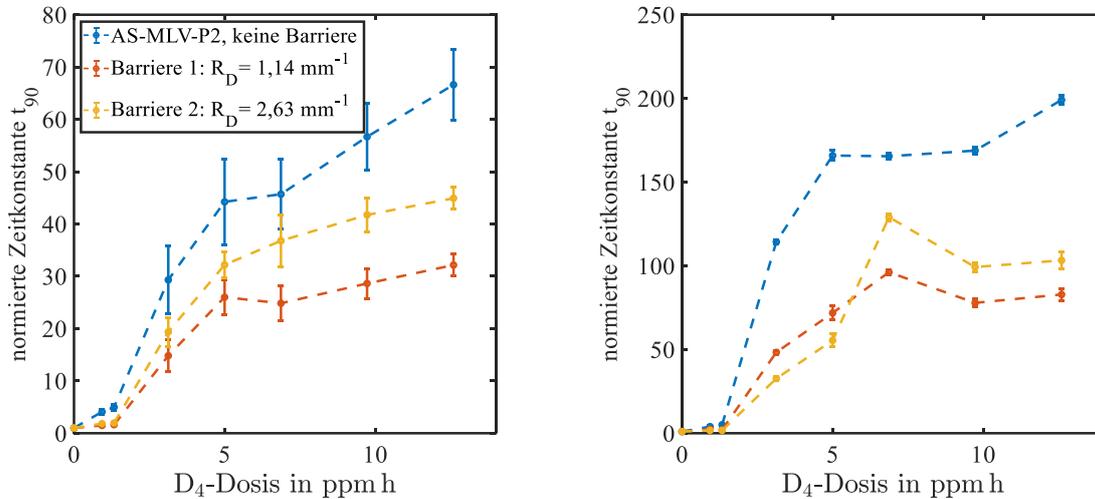
6.2 Diffusionsbegrenzung durch adaptiertes Gas-Sensor-Interface

In Kap. 4.2 wurde das Einfügen einer Diffusionsbarriere zur Anpassung des Konzentrationsbereichs untersucht. Hintergrund ist die Verminderung des am Sensor auftreffenden Stoffmengenflusses. Diese Verminderung trifft im gleichen Maße auch auf die Vergiftung verursachenden Substanzen wie das hier untersuchte D₄ zu, sodass eine Verlangsamung der Vergiftung zu erwarten ist. Da gleichzeitig eine Verminderung der Sensitivität eintritt – sofern die zu messenden Konzentrationen nicht weit über dem eigentlichen Messbereich des Sensors liegen – wurden im Rahmen der bereits ausführlich erläuterten Vergiftungsstudie zwei AS-MLV-P2 Sensoren hinter den Barrieren 1 und 2 ($R_{D,1} = 1,14 \text{ mm}^{-1}$ und $R_{D,2} = 2,63 \text{ mm}^{-1}$) aus Kap. 4.2 charakterisiert. In den folgenden Abschnitten wird untersucht, ob eine Verbesserung in Hinblick auf die Stabilität im Vergleich zum AS-MLV-P2 ohne Barriere erzielt werden kann.

6.2.1 Vergleich der Vergiftungszustände auf Basis des DSO-Signals

Einen ersten Eindruck kann die Auswertung der Zeitkonstante der Relaxation der Oberflächenladung bei hoher Temperatur vermitteln, wie sie in Kap. 5.2.1 beschrieben ist. Abbildung 62 zeigt den Verlauf dieser Zeitkonstante normiert auf den Ausgangszustand über die Vergiftung auf Basis der randomisierten Messung (Abbildung 62a) sowie der kurzen Messungen in konstanter Normalluft-Umgebung (Abbildung 62b), bei der alle Sensoren im TCO betrachtet wurden. In beiden Abbildungen fällt die Zunahme der Zeitkonstante dieses Prozesses für den AS-MLV-P2 ohne eine Barriere höher aus als für die beiden Sensoren mit Barriere. Bei Auswertung der randomisierten Messung fällt der Anstieg der Zeitkonstante für die restriktivere der beiden Barrieren (Barriere 2) höher aus als für Barriere 1. Bei Auswertung lediglich unter Normalluft-Atmosphäre gilt dies ab einer Vergiftungsdosis von 6,78 ppm h. Bei kleinerer Dosis ergibt die höhere Restriktion den erwarteten geringeren Einfluss der Vergiftung. Gründe hierfür können auch im Einfluss der Gasatmosphäre auf den betrachteten Prozess

liegen, da die Barrieren auch den Stoffmengenfluss anderer, beispielsweise der reduzierenden Gase, begrenzen.



(a) Randomisierte Messung.

(b) Normalluft.

Abbildung 62: Mittelwerte der Zeitkonstante von drei Sensoren des Typs AS-MLV-P2 auf hoher Temperatur und die zugehörige Standardabweichung hinter den Barrieren 1 und 2 sowie ohne Barriere, auf Basis der (a) randomisierter Messung und (b) bei Normalluft. Die Werte sind jeweils normiert auf den im Ausgangszustand erhaltenen Wert.

6.2.2 DSR-Kennlinien und Empfindlichkeiten

Neben der Zeitkonstante auf hoher Temperatur kann die Abnahme der Sensitivität auf Basis der Einzelgaskennlinien (sequenzielle Messung) Auskunft über die Stärke der Veränderung ausgelöst durch das Siloxan D₄ geben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit zeigt Abbildung 63 diesen Verlauf für die ersten drei Gase Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Aceton und Abbildung 64 für die restlichen drei Gase Ethanol, Acetaldehyd und Toluol. Dargestellt ist dabei jeweils die auf den Ausgangszustand normierte Sensitivität (Parameter p₁ der Kennlinien) in den drei Konfigurationen (ohne Barriere, Barriere 1 und Barriere 2). In allen Fällen bringt der Einsatz einer Diffusionsbarriere einen flacheren und später einsetzenden Abfall der Sensitivität mit sich. So kann beispielsweise für Kohlenstoffmonoxid bis zu einer Dosis von 3,13 ppm h und bei Verwendung von Barriere 2 von einer nahezu konstanten Sensitivität gesprochen werden und auch für die anderen vermessenen Gase ergeben sich signifikante Verbesserungen. Die Werte für Acetaldehyd sind aufgrund der geringen Sensitivität im Ausgangszustand nur begrenzt belastbar.

Kapitel 6

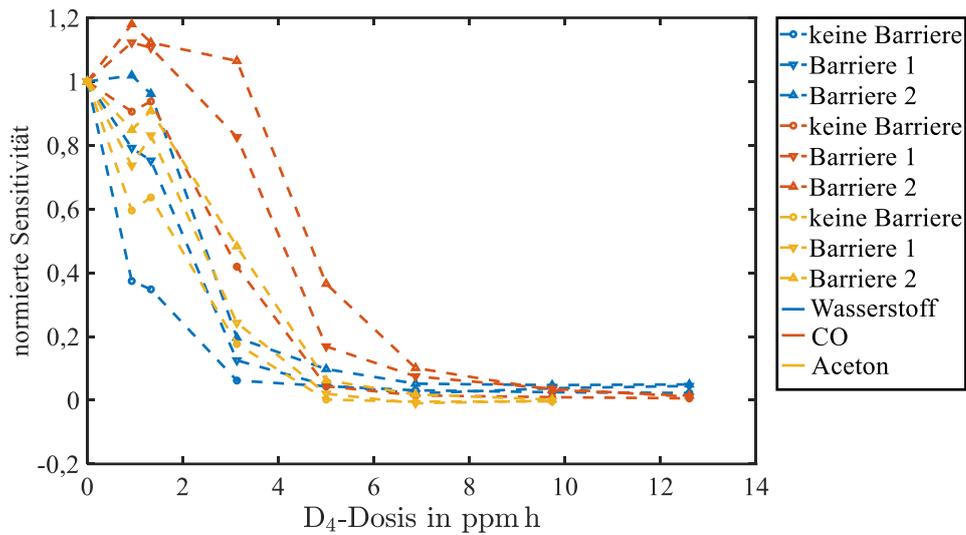


Abbildung 63: Normierte Sensitivität (Parameter p_1 der Einzelgaskennlinien) der drei Sensoren des Typs AS-MLV-P2 in drei Konfigurationen (ohne Barriere, Barriere 1 und Barriere 2) und für die drei Gase Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Aceton über die Vergiftungsdosis.

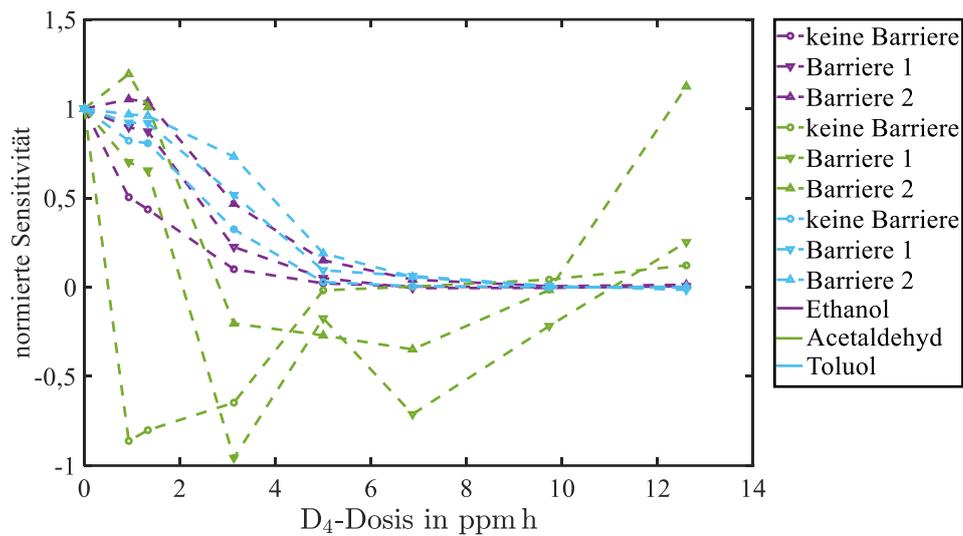


Abbildung 64: Normierte Sensitivität (Parameter p_1 der Einzelgaskennlinien) der drei Sensoren des Typs AS-MLV-P2 in drei Konfigurationen (ohne Barriere, Barriere 1 und Barriere 2) und für die drei Gase Ethanol, Acetaldehyd und Toluol über die Vergiftungsdosis.

6.2.3 Quantifizierung von VOCs in Innenräumen

Da in vielen Anwendungen auf eine multivariate Form der Datenauswertung wie die in dieser Arbeit bereits zahlreich eingesetzte PLSR zurückgegriffen wird, soll an dieser Stelle kurz darauf eingegangen werden, ob die schützenden Effekte einer Diffusionsbarriere die Stabilität dieser Modelle positiv beeinflusst. Hierfür wurden PLSR-Modelle für die Einzelgase sowie für die VOC- und Gesamtkonzentration erstellt. Unterschieden wird an dieser Stelle zwischen dem Training ausschließlich im Ausgangszustand und der Vorhersage der Daten im vergifteten Zustand und dem Training in jedem Sensorzustand – wie es durch eine erneute Kalibrierung

erreicht werden könnte. Dabei konnte keinerlei Verbesserung der Vorhersagequalität im letzteren Fall beobachtet werden, weswegen dieser hier nicht betrachtet wird.

Im Rahmen der Einzelgase werden zwar in vielen Fällen geringere $RMSE_T$ bei der Vorhersage der Messungen im vergifteten Zustand erhalten – diese liegen allerdings nicht über einen größeren Dosis-Bereich unterhalb der gewählten Schwelle von 25 % des Konzentrationsbereichs.

Abbildung 65 zeigt die Vorhersagequalität der Modelle für die VOC- und die Gesamtkonzentration. Mit und ohne Barriere ist eine korrekte Vorhersage der VOC-Konzentration bereits nach der geringsten Dosis von 0,93 ppm h nicht mehr möglich. Für die Gesamtkonzentration ohne Barriere gilt nahezu dasselbe (der RMSE bei 0,93 ppm h liegt nahezu auf gleicher Höhe wie der RMSE einer steten Vorhersage des Mittelwertes). Unter Hinzunahme einer Barriere ist die Quantifizierung bis einschließlich 1,33 ppm h signifikant unter dieser Schwelle, wobei Barriere 1 leicht niedrigere RMSE-Werte zeigt.

Zusammenfassen lässt sich also festhalten: die Barrieren mildern den Sensitivitätsabfall, verhindern jedoch nicht oder nicht hinreichend das Verschwinden beziehungsweise das Verändern der charakteristischen Temperaturprofile. Die Stabilität für multivariate Modelle, die eine Selektivität erreichen sollen (im Gegensatz zur Vorhersage der Gesamtkonzentration, die nur wenig Selektivität verlangt), ist entsprechend nur geringfügig verbessert.

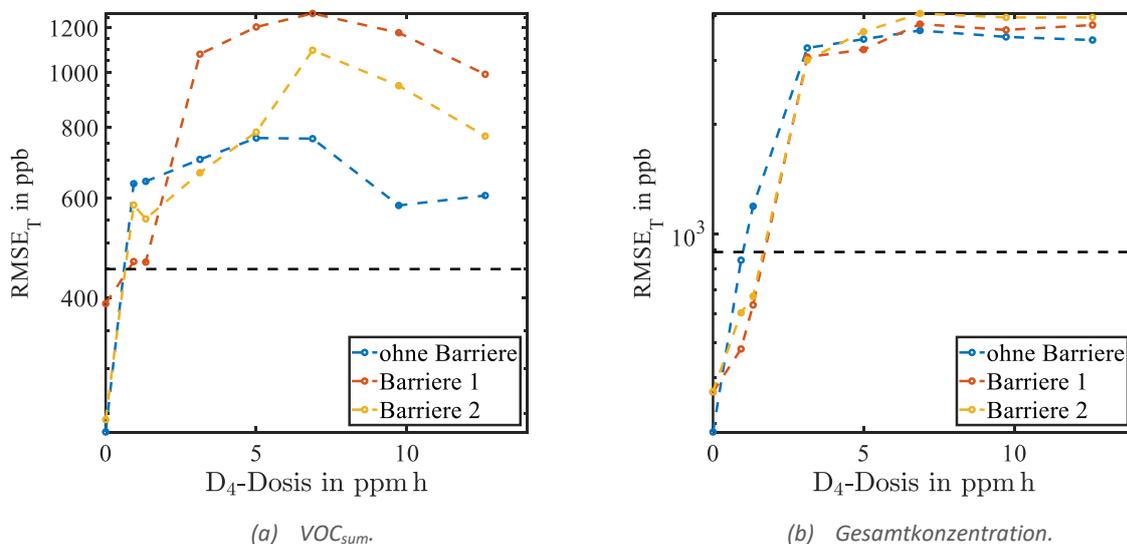


Abbildung 65: Entwicklung des $RMSE_T$ bei Training zur Vorhersage von (a) VOC_{sum} und (b) der Gesamtkonzentration vor Vergiftung (Profil 0) und Test des randomisierten Gasprofils bei verschiedenen Stadien der Vergiftung. Die schwarze Linie zeigt die Konzentration an, bei der der RMSE der steten Vorhersage der mittleren Konzentration erreicht wird.

6.3 Datenbasierte Kompensation der Vergiftung

Elegant er als ein zusätzliches mechanisches Bauteil ist die Selbst-Kompensation auf Basis der vorhandenen Sensordaten. In Kap. 5.2.1 wurde bereits beschrieben, dass die Zeitkonstante der Relaxation auf hoher Temperatur geeignet ist, den Zustand des Sensors zu beschreiben. Im Folgenden wird untersucht, ob dieses Merkmal zur Kompensation der Vergiftung verwendet

werden kann. Darüber hinaus wird durch Training unter Einbeziehung eines leicht vergifteten Zustandes versucht, ein stabileres Modell zu erhalten.

6.3.1 Korrektur der Einzelgaskennlinien durch Zeitkonstante der Oxidation

Auf Basis von Einzelgaskennlinien werden zunächst grundlegende Zusammenhänge zwischen DSO- und DSR-Signal untersucht. Durchgeführt werden diese Untersuchungen anhand des AS-MLV-P2 und des BME680, da diese beiden Sensoren neben dem UST1530 die größten Ausfallerscheinungen und zunehmende Werte von t_{50} beziehungsweise t_{90} aufweisen. Da der UST1530 ausgetauscht werden musste, sind dessen Messwerte nicht für diese Auswertung geeignet.

Abbildung 66 zeigt angepasste Funktionen der Form $f(x) = a/(x + b) + c$ für alle vermessenen Einzelgase mit Ausnahme von Acetaldehyd für den Zusammenhang zwischen der Änderung des DSR- und der Änderung des DSO-Signals. Für Acetaldehyd ist insbesondere aufgrund der wechselnden Vorzeichen des Signals keine Anpassung möglich. Für die gezeigten Gase ergeben sich Unterschiede in der Qualität der Anpassung: Für Wasserstoff und Ethanol folgt die Anpassung sehr gut den Datenpunkten, für die anderen drei Gase Kohlenstoffmonoxid, Aceton und Toluol ergeben sich Abweichungen insbesondere für den Datenpunkt nach 3,13 ppm h D₄. Im Gegensatz zu den beiden Erstgenannten ergibt sich keine Funktion mit einem asymptotischen Verhalten an einen Wert nahe der Null, sondern der Zielwert liegt für diese Gase im negativen Bereich, was physikalisch unplausibel ist.

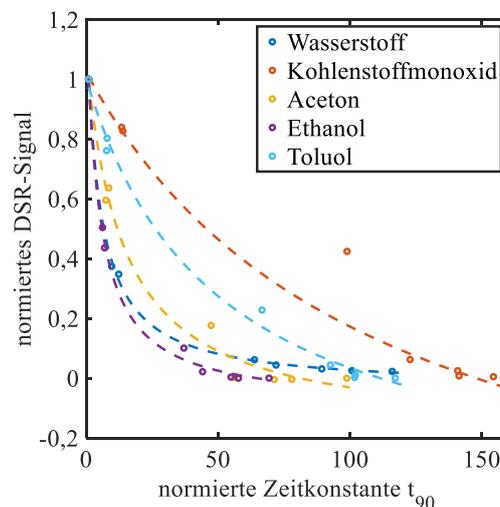


Abbildung 66: Angepasste Funktionen der Form $f(x) = \frac{a}{x+b} + c$ für die Verläufe des DSR- und DSO-Signals des AS-MLV-P2 auf Basis der Einzelgaskennlinien über die Vergiftung.

Abbildung 67 zeigt sowohl für den AS-MLV-P2 als auch für den BME680 die Anpassungen mit hoher Güte. Die Anpassung für Ethanol für den BME680 ist allerdings nicht zwingend korrekt: bereits nach der ersten Vergiftung liegen alle Werte auf einem konstanten Level, sodass die Korrektheit der Anpassung maßgeblich durch den Parameter c bestimmt wird und nicht hinreichend überprüft werden kann.

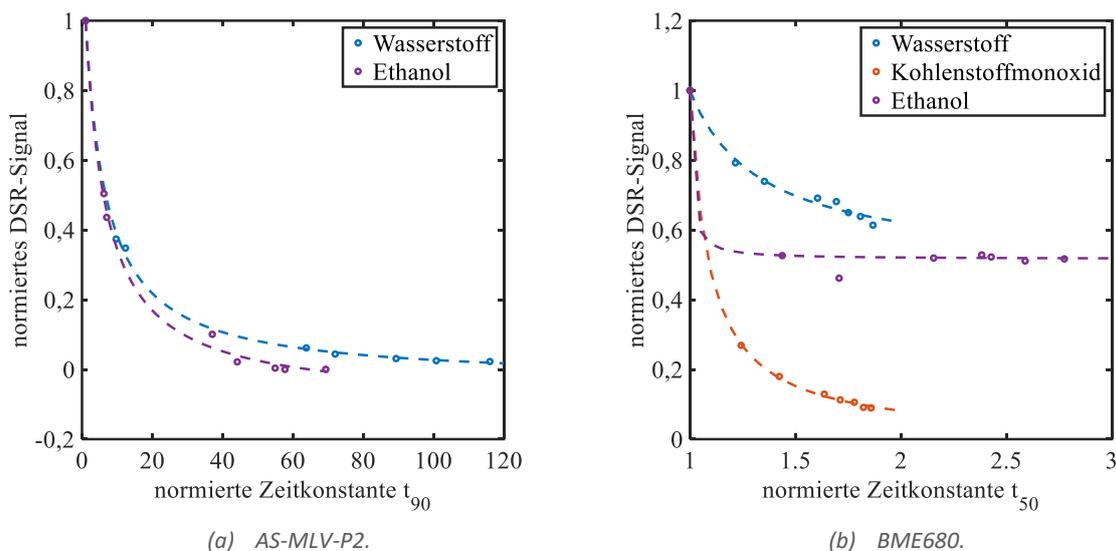
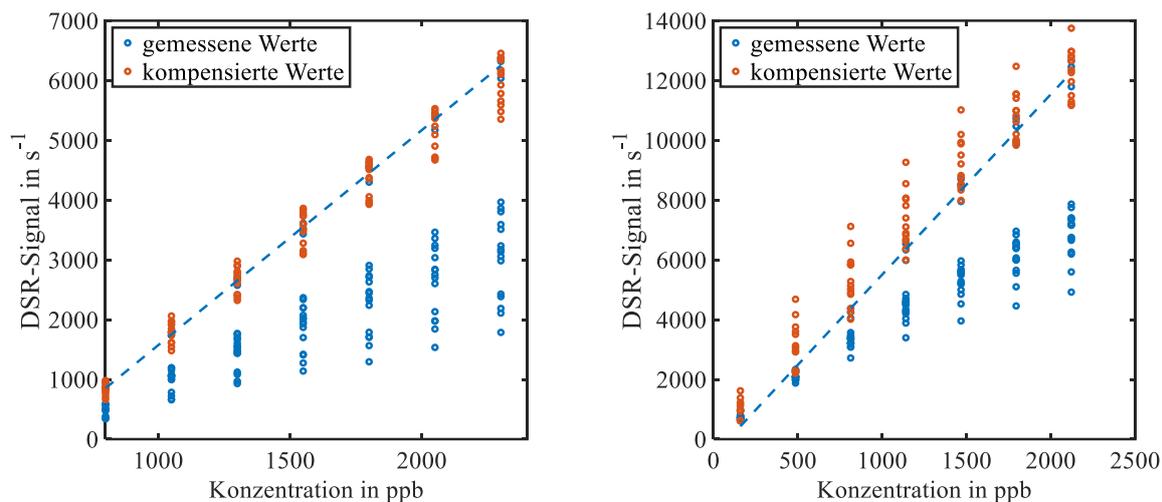


Abbildung 67: Angepasste Funktionen der Form $f(x) = \frac{a}{x+b} + c$ für die Verläufe des DSR- und DSO-Signals bei Vergiftung des (a) AS-MLV-P2 und (b) BME680 auf Basis der Einzelgaskennlinien, die besonders hohe Güte bei der Anpassung aufweisen.

Die erhaltenen Funktionen können nun durch Umkehrung zur Kompensation genutzt werden. Das ursprüngliche DSO-Signal wird dabei als Mittelwert verrechnet und als Ausgangswert hinterlegt. Abbildung 68 zeigt die ursprüngliche Kennlinie als gestrichelte Linie und die gemessenen Werte sowie die aus der Kompensation erhaltenen Werte für den AS-MLV-P2 und die Gase Wasserstoff sowie Ethanol jeweils für den unvergifteten Zustand sowie nach 0,93 ppm/h und 1,33 ppm/h. Es ist deutlich zu erkennen, dass nach der Kompensation die Quantifizierung in erheblichem Maße verbessert wird, insbesondere für Wasserstoff liegen die Werte sehr nahe der idealen ursprünglichen Kennlinie. Für Ethanol werden leichte Abweichungen hin zu höheren Konzentrationen beobachtet, was insbesondere für Datenpunkte zu Beginn der Messung gilt, wobei noch ein gewisses Einlaufen der Sensoren nach der Vergiftung beobachtet wurde.

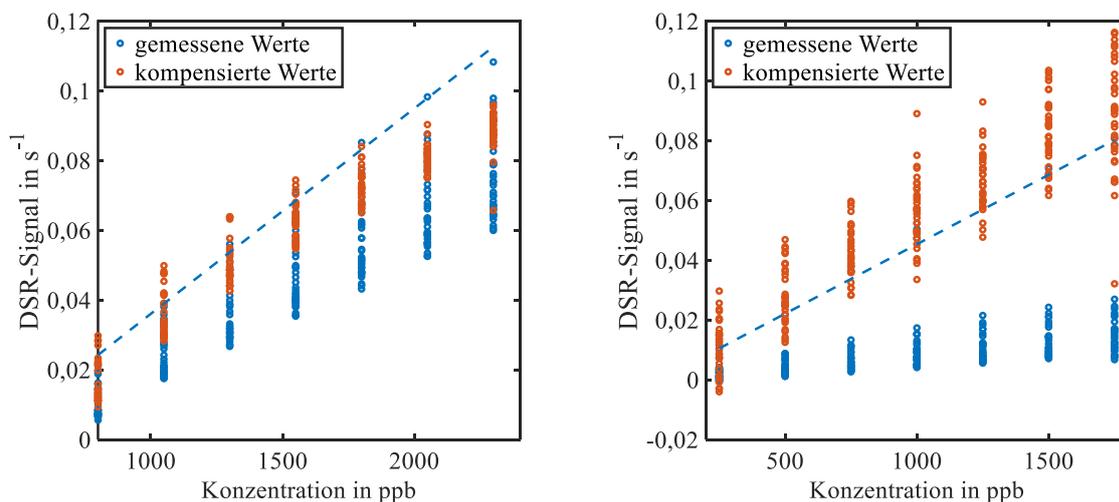
Abbildung 69 zeigt die ursprüngliche Kennlinie als gestrichelte Linie und die gemessenen Werte sowie die aus der Kompensation erhaltenen Werte für den BME680 und die Gase Wasserstoff sowie Kohlenstoffmonoxid jeweils für den unvergifteten Zustand sowie in allen gemessenen Vergiftungsstufen bis 12,6 ppm/h D₄. Die Kompensation verschiebt auch hier die Datenpunkte signifikant in Richtung der ursprünglichen Kennlinie. Für Wasserstoff wird allerdings insbesondere bei hohen Konzentrationen eine vergrößerte Abweichung hin zu kleineren Konzentrationen beobachtet. Für Kohlenstoffmonoxid hingegen nimmt die Streuung und damit die Messunsicherheit der Datenpunkte stark zu, sodass die Quantifizierung zwar im richtigen Konzentrationsbereich, aber mit Abweichungen von über 50 % erfolgt. Für Ethanol kann hier keine erfolgreiche Kompensation erfolgen. Bereits im Ausgangszustand folgt die Kennlinie nicht dem Sensormodell (Abweichung von der Linearität, siehe Abbildung 22) und der gefundene funktionale Zusammenhang zwischen dem DSR- und DSO-Signal ist nicht durch ausreichend viele Stützstellen definiert.



(a) Wasserstoff.

(b) Ethanol.

Abbildung 68: Kompensation von Einzelgaskennlinien für (a) Wasserstoff und (b) Ethanol durch den zuvor erhaltenen Zusammenhang zwischen DSO- und DSR-Signal des AS-MLV-P2 für eine Dosis von 0-1,33 ppm h D_4 .



(a) Wasserstoff.

(b) Kohlenstoffmonoxid.

Abbildung 69: Kompensation von Einzelgaskennlinien für (a) Wasserstoff und (b) Kohlenstoffmonoxid durch den zuvor erhaltenen Zusammenhang zwischen DSO- und DSR-Signal des BME680 für eine Dosis von 0-12,6 ppm h D_4 .

Das DSR-Signal des AS-MLV-P2 korreliert im Ausgangszustand mit einem Wert von 0,903 sehr gut mit der Gesamtkonzentration. Aus diesem Grund kann hier eine direkte Kompensation über eine einzelne Kennlinie erfolgen. Wie zuvor wird eine Anpassung zwischen dem DSR- und dem DSO-Signals durchgeführt. Da bekannt ist, dass der Sensor bereits bei 3,13 ppm h vollständig vergiftet ist, werden in diesem Fall lediglich die ersten drei randomisierten Messungen bei 0 ppm h, 0,93 ppm h und 1,33 ppm h betrachtet, wodurch eine lineare Anpassung adäquat ist. Die Umkehrung dieser Anpassung wird auf die gemessenen Datenpunkte angewendet. Das Ergebnis ist in Abbildung 70 dargestellt. Die zuvor deutlich zu niedrigeren Werten tendierenden Datenpunkte werden zurück in Richtung der Kennlinie projiziert, sodass eine längere korrekte Vorhersage der Konzentration ermöglicht wird. Die Anwendung der Korrektur auf unvergiftete Datenpunkte schadet der Qualität der Vorhersage ebenfalls nicht, die Punkte bleiben nahezu unverändert.

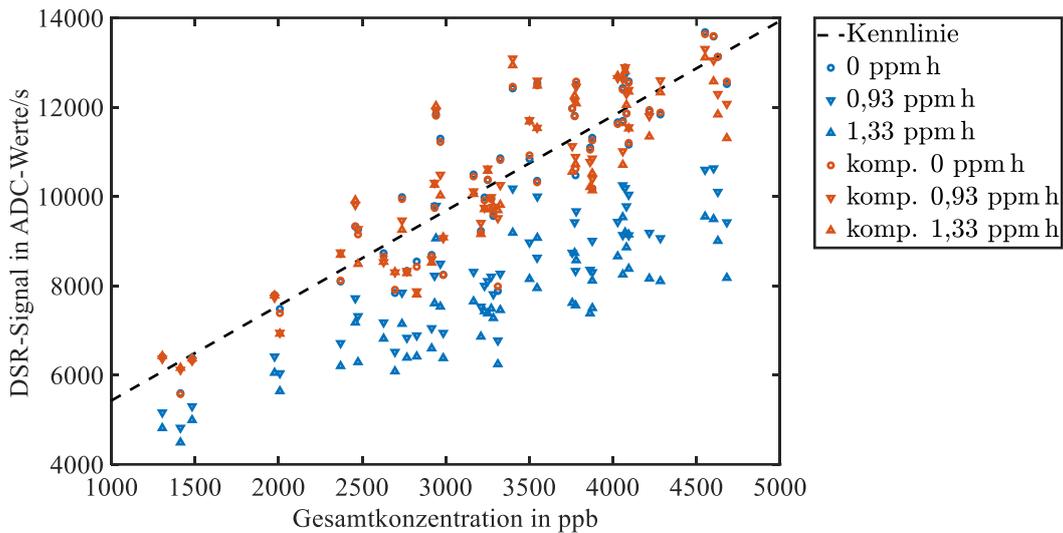
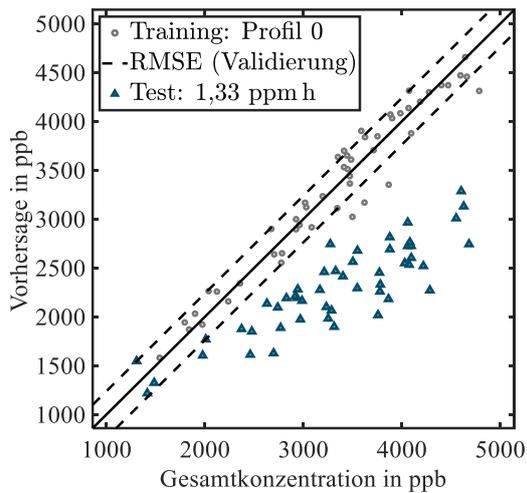


Abbildung 70: Kompensation der Kennlinie der Gesamtkonzentration auf Basis der randomisierten Messung durch den Zusammenhang zwischen DSO- und DSR-Signal (200 °C) des AS-MLV-P2 bei für eine Dosis von 0-1,33 ppm h D_4 .

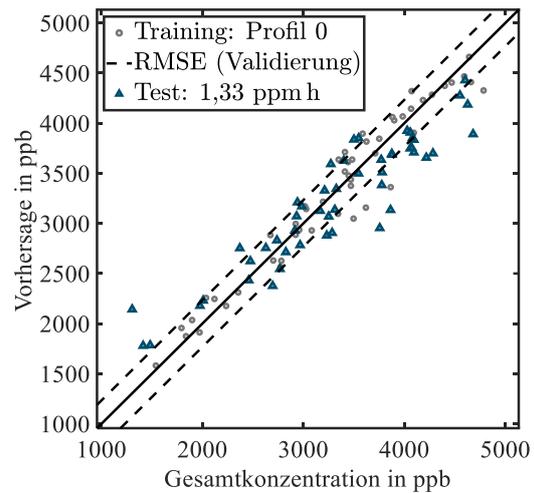
6.3.2 Korrektur der Merkmale für eine trainierte selektive Quantifizierung

Aus den Daten des TCO werden in der Regel komplexe Modelle gebildet, welche nun ebenfalls durch die zuvor gezeigte Kompensation stabiler gegen die Einflüsse der Vergiftung werden sollen. Hierfür wird für jede DSR-Temperatur eine Anpassung auf Basis der randomisierten Messung durchgeführt und alle Merkmale auf Basis dieser Korrektur neu berechnet. Abbildung 71 zeigt das PLSR-Modell zur Vorhersage der Gesamtkonzentration mittels der DSR-Merkmale des AS-MLV-P2 ohne Durchführung einer Kompensation (Abbildung 71a) und nach Durchführung der Kompensation (Abbildung 71b). Der Testdatensatz beschränkt sich in diesem Fall aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Daten bei 1,33 ppm h D_4 . Die Vorhersagequalität des Trainings ist signifikant besser als die alleinige Verwendung des Merkmals bei 200 °C (siehe Abbildung 70, $RMSE_V$ von 293 ± 34 ppb bei Verwendung von 5 Merkmalen vs. 381 ± 39 ppb bei Verwendung des DSR-Merkmals bei 200 °C). Ohne eine Kompensation weichen die vergifteten Daten stark ab; insgesamt ergibt sich ein $RMSE_T$ von 1150 ppb. Nach Kompensation der Merkmale bleibt die Qualität des Trainings nahezu unverändert, die Vorhersagequalität der vergifteten Daten steigt beträchtlich und es ergibt sich ein $RMSE_T$ von 345 ppb.

Auf die gleiche Weise wurde eine Kompensation für den SGP30 durchgeführt. Dieser Sensor zeigt lediglich sehr geringe Veränderungen während der gesamten Studie, die wahrscheinlich nicht auf die Vergiftung mit Siloxan zurückzuführen sind, dennoch weichen die Vorhersagen der Modelle mit der Zeit stärker ab. Abbildung 72 zeigt analog zum AS-MLV-P2 PLSR-Modelle zur Vorhersage der Gesamtkonzentration auf Basis der DSR-Signale der vier Schichten. Auf alle DSR-Signale wird eine lineare Kompensation anhand von t_{50} (Schicht S1-3) beziehungsweise t_{90} (Schicht S0) angewendet. Bei der Vorhersage aller Daten bis 9,76 ppm h ergibt sich auch hierbei eine signifikante Verbesserung der Vorhersagequalität. Liegt der $RMSE_T$ im unkompensierten Zustand (Abbildung 72a) bei 599 ppb beträgt er nach Anwendung der Kompensation (Abbildung 72b) 397 ppb.

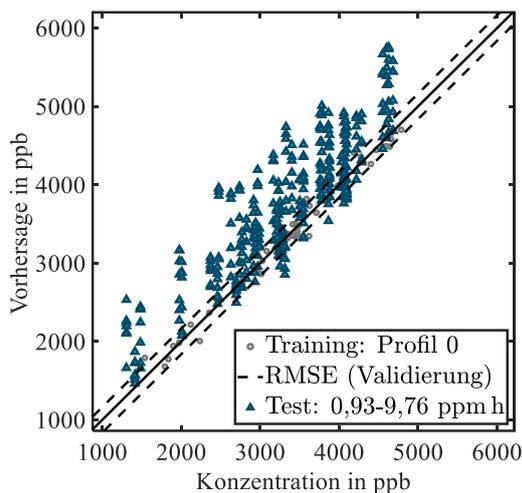


(a) Unkompensierte DSR-Werte.

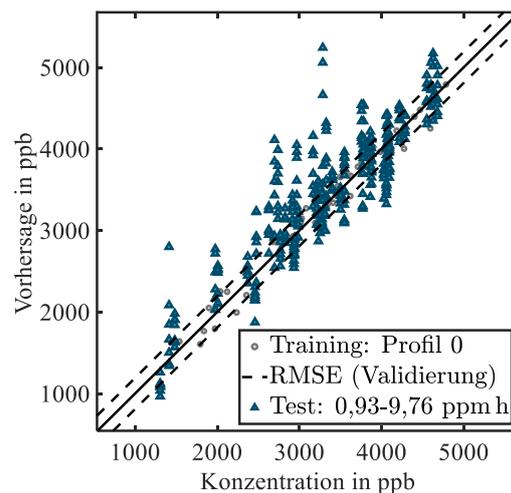


(b) Mit t_{90} kompensierte DSR-Werte.

Abbildung 71: PLSR zur Vorhersage der Gesamtkonzentration auf Basis der DSR-Signale des AS-MLV-P2 (a) ohne Kompensation und (b) nach Anwendung einer linearen Kompensation auf Basis von t_{90} . Der RMSE der Vorhersage der Daten bei einer Dosis von 1,33 ppm h verringert sich dabei von 1150 ppb auf 345 ppb.



(a) Unkompensierte DSR-Werte.



(b) Mit $t_{50/90}$ kompensierte DSR-Werte.

Abbildung 72: PLSR zur Vorhersage der Gesamtkonzentration auf Basis der DSR-Signale des SGP30 (a) ohne Kompensation und (b) nach Anwendung einer linearen Kompensation auf Basis von $t_{50/90}$. Der RMSE der Vorhersage der Daten bis zu einer Dosis von 9,76 ppm h verringert sich dabei von 599 ppb auf 397 ppb.

6.3.3 Variation der Trainingsdaten und Merkmale für ein stabileres Modell

Neben analytischer Kompensation kann auch die multivariate Datenverarbeitung der PLSR durch gezielte Verwendung bestimmter Merkmale oder die Hinzunahme von Trainingsdaten, die die zu kompensierende Veränderung bereits beinhalten, zu einer Verbesserung der Vorhersagequalität führen. Beide Methoden und die Kombination werden im Folgenden anhand des im vorherigen Abschnitt betrachteten Modells – der Vorhersage der Gesamtkonzentration anhand des AS-MLV-P2 und des SGP30 – getestet. Um einen korrekten Vergleich zu ermöglichen, wird als Referenzwert der $RMSE_T$ des Modells aus dem vorherigen Abschnitt unter Vorhersage der vergifteten Daten lediglich bei 1,33 ppm h (AS-MLV-P2) beziehungsweise ab 1,33 ppm h (SGP30) herangezogen, da das Messprofil nach 0,93 ppm h in

einigen der folgenden Modelle Teil des Trainings ist. Der Vergleichswert für den AS-MLV-P2 beträgt 1013 ppb, für den SGP30 576 ppb.

Abbildung 73 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für beide Sensoren bei Training lediglich auf Basis von Profil 0 jedoch unter bewusster Verwendung des DSO-Signals zusätzlich zu den DSR-Merkmalen. Im Gegensatz zum Ausgangszustand (AS-MLV-P2: Abbildung 71, SGP30: Abbildung 72) ist keine Verbesserung ersichtlich. Mit dem Modell des AS-MLV-P2 beträgt der $RMSE_T$ 1081 ppb und für den SGP30 544 ppb.

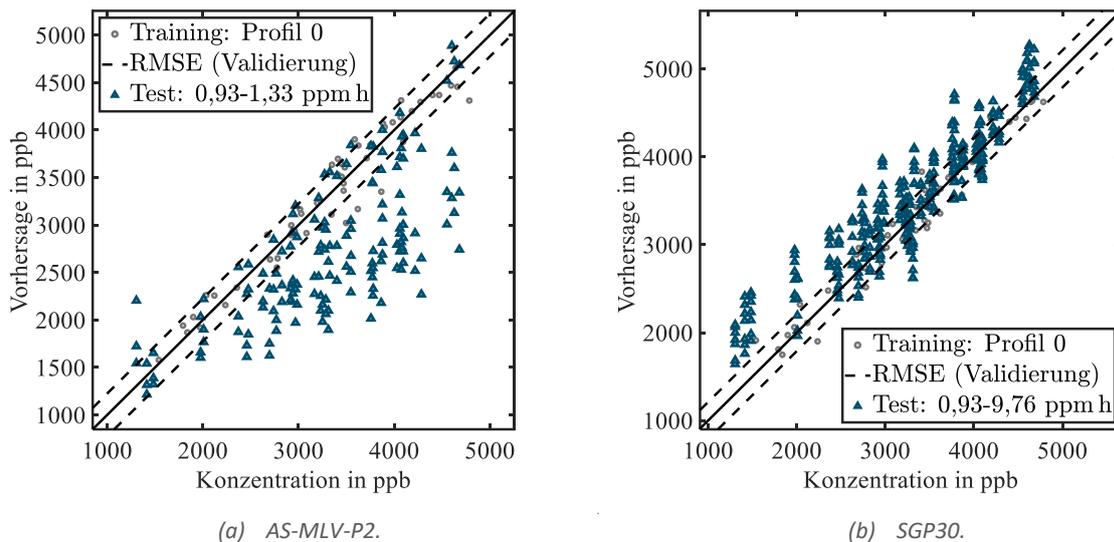
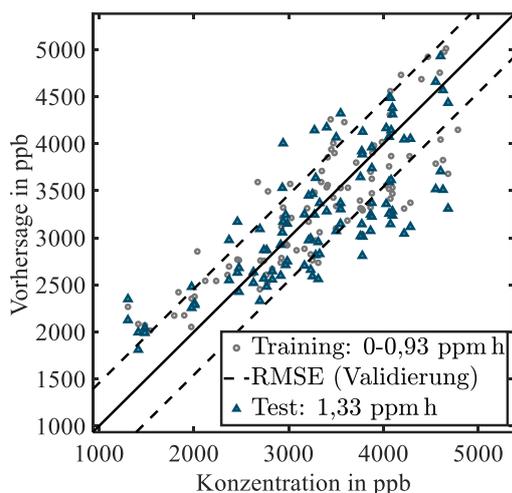


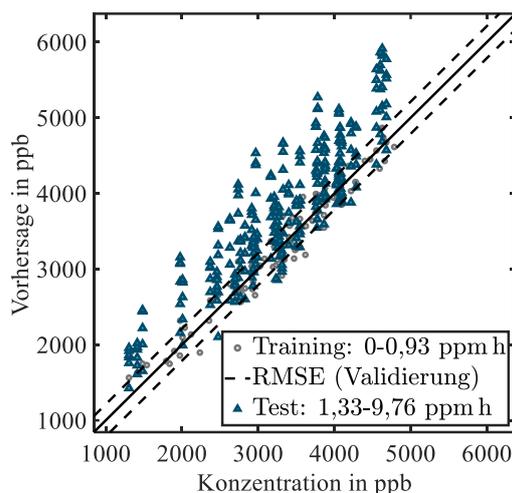
Abbildung 73: PLSR-Modelle zur Vorhersage der Gesamtkonzentration auf Basis der DSR und DSO-Signale des (a) AS-MLV-P2 bei Vorhersage der Daten bis 1,33 ppm h und (b) SGP30 bei Vorhersage der Daten bis 9,76 ppm h. Durch die Hinzunahme des DSO-Signals ist kaum eine Verbesserung im Vergleich zu den unkompensierten Modellen des vorherigen Kapitels zu erreichen, die Streuung des SGP30 ist leicht verringert.

Abbildung 74 zeigt PLSR-Modelle, die neben Profil 0 auch auf Basis der Daten im ersten vergifteten Zustand bei 0,93 ppm h trainiert wurden, allerdings ohne Hinzunahme des DSO-Signals. Hier zeigt sich, dass das Modell des AS-MLV-P2 zwar im Gesamten eine deutlich weiter gestreute Vorhersage besitzt, die Daten bei 1,33 ppm h allerdings dennoch korrekt vorhergesagt werden ($RMSE_T$ 628 ppb). Dies gilt jedoch nicht für höhere Dosen von D₄. Für den SGP30 kann auch in diesem Fall keine signifikante Veränderung in Training und Vorhersage beobachtet werden, die Streuung entspricht nach der leichten Verringerung in Abbildung 73 wieder eher dem Ausgangszustand ($RMSE_T$ 434 ppb im Vergleich zu 599 ppb).

Für eine erfolgreiche Verbesserung des Modells ist es notwendig, dass sowohl die Mittel zur Verbesserung (DSO-Signal) als auch das Wissen darum, in welcher Weise Veränderung stattfindet (Training im leicht vergifteten Zustand), im Training vorhanden sind. Abbildung 75 zeigt das Ergebnis der Kombination der beiden zuvor erläuterten Strategien. Insbesondere für den AS-MLV-P2 zeigt sich hier eine deutliche Verbesserung im Vergleich zum Ausgangszustand: die Streuung im Training wird reduziert und die Vorhersage entspricht der ursprünglichen Kennlinie ($RMSE_T$ 363 ppb). Dennoch reicht die Qualität nicht ganz an die analytische Kompensation der Merkmale heran. Für den SGP30 ergibt sich in diesem Fall ein $RMSE_T$ von 443 ppb.

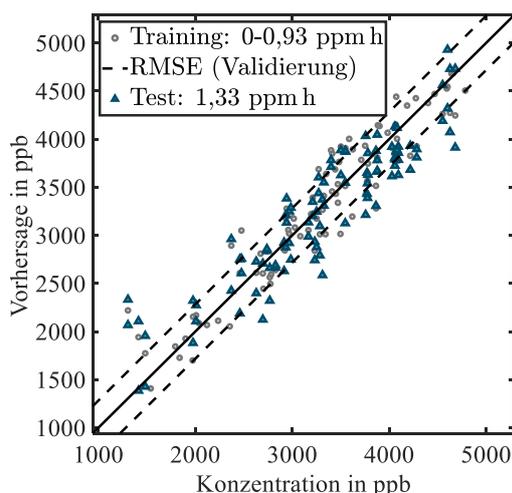


(c) AS-MLV-P2.

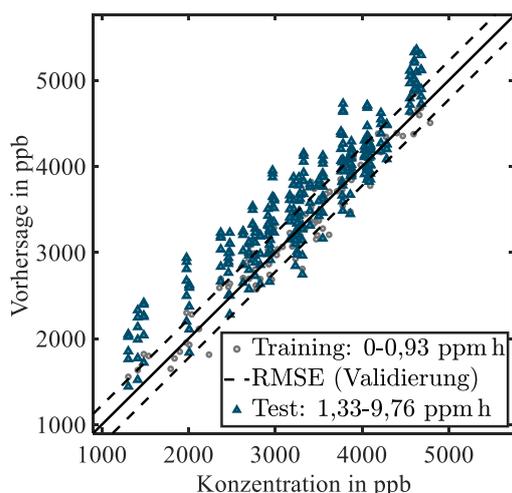


(d) SGP30.

Abbildung 74: PLSR-Modelle zur Vorhersage der Gesamtkonzentration trainiert im unvergifteten und leicht vergifteten Zustand bei 0,93 ppm h D_4 auf Basis der DSR-Signale des (a) AS-MLV-P2 bei Vorhersage der Daten bei 1,33 ppm h und (b) SGP30 bei Vorhersage der Daten bis 9,76 ppm h. Für den AS-MLV-P2 ergibt sich eine deutlich vergrößerte Messunsicherheit (niedrigere Präzision) bei korrekterer Vorhersage der Testdaten (höhere Genauigkeit), für den SGP30 ist kaum eine Verbesserung zu erkennen.



(a) AS-MLV-P2.



(b) SGP30.

Abbildung 75: PLSR-Modelle zur Vorhersage der Gesamtkonzentration trainiert im unvergifteten und leicht vergifteten Zustand bei 0,93 ppm h D_4 auf Basis der DSR und DSO-Signale des (a) AS-MLV-P2 bei Vorhersage der Daten bei 1,33 ppm h und (b) SGP30 bei Vorhersage der Daten bis 9,76 ppm h. Für den AS-MLV-P2 ergibt sich eine Verbesserung des Modells im Vergleich zu den zuvor betrachteten und ist vergleichbar mit der Kompensation der Merkmale, für den SGP30 ist kaum eine Verbesserung zu erkennen.

6.4 Stabilität in kommerziellen Sensoren mit integrierter Datenauswertung

Auf dem Markt finden sich vermehrt Sensoren mit integrierter Datenauswertung, die direkt wahlweise einen einheitenlosen Wert zur Bestimmung der Luftqualität (*IAQ-Wert*), ein CO_2 -Äquivalent oder andere Parameter ausgeben. Es ist wahrscheinlich, dass die Hersteller solcher Sensoren die Alterung und Vergiftung ihrer Sensoren in den Algorithmen hinter diesen Werten berücksichtigt haben, sodass an dieser Stelle die regulären Ausgaben der Sensoren BME680, ZMOD4410 und SGP30 unter der Vergiftung näher betrachtet werden.

Alle Hersteller beschreiben die Vergiftungsstabilität in ihren Datenblättern. Insbesondere der SGP30 wird aktiv mit seiner hervorragenden Vergiftungsstabilität beworben, welche im TCO in dieser Arbeit bereits beobachtet wurde. Im zweiten Teil dieses Abschnitts wird deshalb auf zwei SGP30-Sensoren eingegangen, deren Membran⁴³ entfernt wurde und Teil der Vergiftungsstudie waren.

6.4.1 IAQ-Auswertungen der Hersteller

Die verschiedenen Sensoren besitzen unterschiedliche Ausgaben. Der BME680 berechnet einen IAQ-Wert, einen bVOC-Wert (breath VOC) und ein CO₂-Äquivalent. Der ZMOD4410 besitzt als Ausgabe einen Ethanol-Wert, einen IAQ- und TVOC-Wert sowie ebenfalls ein CO₂-Äquivalent. Der SGP30 gibt einen Wert für Wasserstoff und einen für Ethanol aus, die auf Basis einer Baseline-Korrektur in CO₂-Äquivalent und TVOC-Wert umgerechnet werden. In vielen Messungen wurde diese Baseline-Korrektur durch ein Einschalten der Sensoren bei Nullluft-Atmosphäre stark beeinträchtigt, weswegen hier lediglich die Rohwerte für Wasserstoff und Ethanol betrachtet werden.

Zur Beurteilung der Daten werden Korrelationsanalysen auf Basis der randomisierten Messung herangezogen, da diese Form der Messung der Realität am nächsten kommt. Korrelationen von über 0,9 werden lediglich für den ZMOD4410 (IAQ-, TVOC- und Ethanol-Wert) und die Wasserstoffkonzentration bei Vergiftungen über 5,00 ppm h erhalten.

Abbildung 76 zeigt den Verlauf der Korrelationen für verschiedene Zielgase. Da die Sensoren ZMOD4410 und SGP30 explizit einen als Ethanol bezeichneten Wert ausgeben, zeigt Abbildung 76a die Korrelation dieses Wertes mit der angebotenen Ethanolkonzentration. Die Korrelation liegt unter 0,6 für den ZMOD4410 und unter 0,4 für den SGP30. Diese sinken außerdem leicht ab, für den SGP30 lediglich im ersten Vergiftungsschritt für den ZMOD4410 kontinuierlich mit steigender Dosis.

Für die Korrelation mit Wasserstoff werden alle Ausgabewerte in Abbildung 76b betrachtet, da vermutet wird, dass eine Steigerung der Selektivität auf Wasserstoff mit der Vergiftung einhergeht. Die CO₂-Äquivalente sollten außerdem aufgrund der vermuteten Korrelation zwischen menschlicher Anwesenheit und Kohlenstoffdioxid- sowie Wasserstoff-Emission mit dieser Konzentration verstärkt korrelieren. Anstiege werden insbesondere für den IAQ-Wert des BME680 und die Ausgabewerte des ZMOD4410 beobachtet. Der Wasserstoff-Wert des SGP30 bleibt nahezu konstant, der Ethanol-Wert durchläuft ein Minimum gefolgt von einem schwachen Anstieg mit steigender Vergiftung. Der IAQ- und TVOC-Wert des ZMOD4410 sowie der Wasserstoff-Wert des SGP30 zeigen die höchste Korrelation, dicht gefolgt vom IAQ-Wert des BME680 in vergiftetem Zustand.

Die in Abbildung 76c gezeigte Korrelation der TVOC- und IAQ-Werte sowie des Ethanol-Werts ist mit 0,26-0,34 bereits im Ausgangszustand für alle Ausgaben und Sensoren sehr gering. Sie sinkt mit steigender Vergiftung signifikant ab, sodass sie bei 12,6 ppm h in allen Fällen unter 0,1 liegt. Die Korrelation mit der Gesamtkonzentration der gleichen Ausgaben in

⁴³ Die Sensirion AG hat 2016 ein Patent angemeldet, das nahelegt, dass die Membran als Größenfilter fungiert und somit die Vergiftung verhindert (Andersson et al., 2016).

Abbildung 76d ist deutlich höher und stabiler gegen die Veränderungen der Vergiftung. Da Wasserstoff im Gemisch den höchsten Konzentrationsbereich aufweist und das Gemisch entsprechend dominiert (Korrelation 0,56 zwischen Wasserstoffkonzentration und Gesamtkonzentration), wird hier zu einem großen Teil die Korrelation mit Wasserstoff in Abbildung 76b abgebildet.

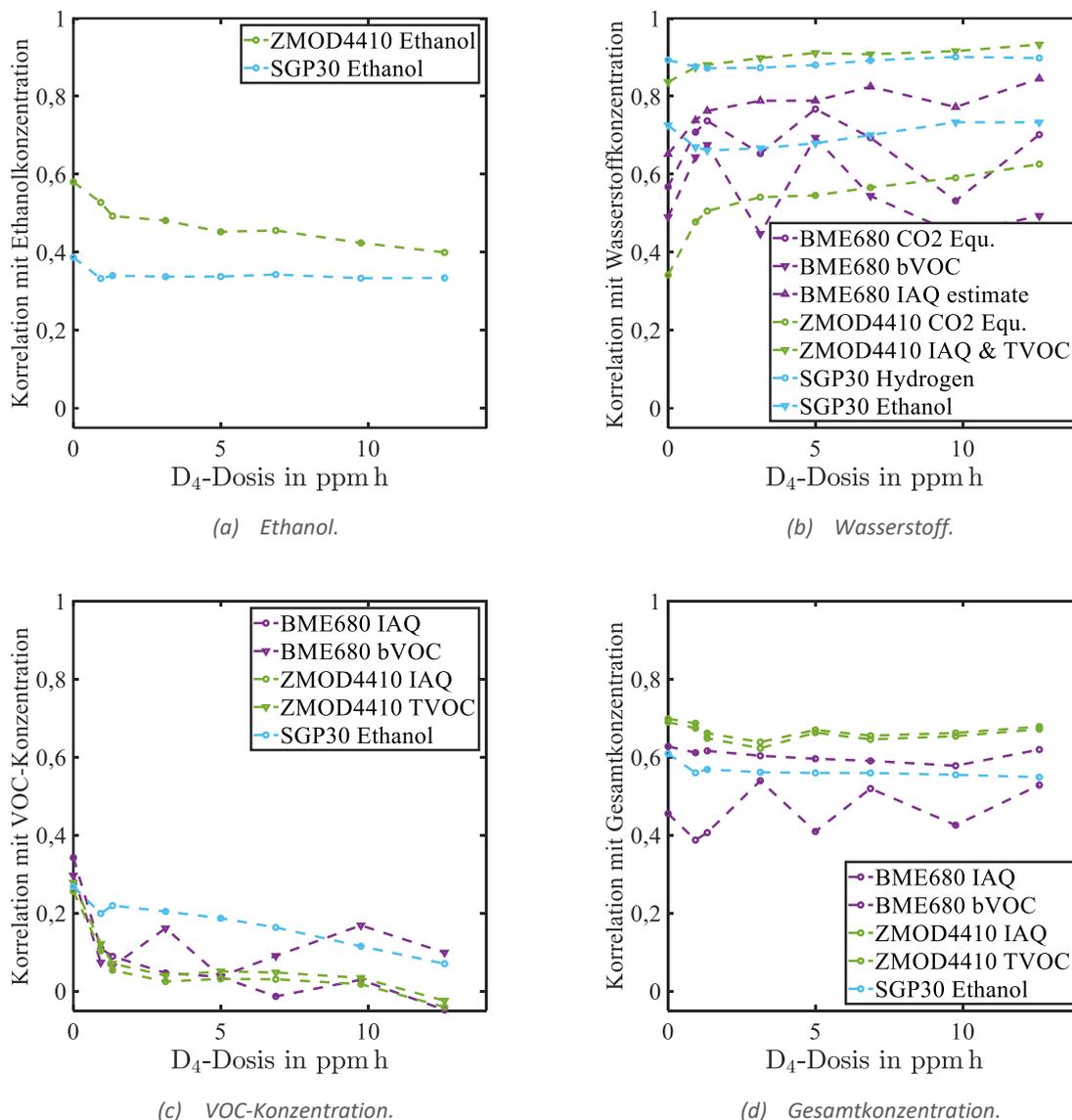


Abbildung 76: Werte der Korrelationen für die unterschiedlichen Ausgabewerte der Sensoren mit integrierter Ausgabe BME680, ZMOD4410 und SGP30 über die Vergiftung mit den Gasen (a) Ethanol, (b) Wasserstoff, (c) der VOC-Konzentration und (d) der Gesamtkonzentration.

6.4.2 Membran

Der SGP30 zeigt sich in den vorgestellten Ergebnissen im Vergleich sehr resistent gegen die Vergiftung durch D₄. Anhand zweier Sensoren ohne Membran – im TCO und im vom Hersteller vorgesehen Betriebsmodus – wird in diesem Abschnitt der Effekt der schützenden Membran quantitativ untersucht.

Abbildung 77 zeigt die Korrelationen der Ausgabe-Werte für Ethanol und Wasserstoff für den SGP30 mit und ohne Membran mit verschiedenen Parametern der randomisierten Messung.

Kapitel 6

Der Ethanol-Wert korreliert ohne Membran deutlich besser mit der Ethanolkonzentration, der Korrelationskoeffizient liegt nahezu konstant bei etwa 0,88 im Vergleich zu Werten im Bereich 0,33-0,38 für den Ethanol-Wert des SGP30 mit intakter Membran wie vom Hersteller ausgeliefert. Die Korrelation des Wasserstoff-Wertes mit der Wasserstoffkonzentration ist im Ausgangszustand für beide Sensoren mit 0,88-0,89 in etwa gleich hoch und nimmt für den Sensor ohne Membran über die Vergiftung weiter zu (0,96 bei 12,6 ppm h). Die Korrelation des Ethanol-Wertes, auf dessen Basis der Ausgabewert für TVOC berechnet wird, mit der VOC-Konzentration im Gemisch ist ebenfalls für den Sensor ohne Membran deutlich höher (0,67 im Ausgangszustand) als für den Sensor mit Membran (0,27 im Ausgangszustand). Beide Korrelationen nehmen über die Vergiftung ab. Die Korrelation des Ethanol-Wertes mit der Gesamtkonzentration ist für den Sensor mit Membran etwas höher als für den Sensor ohne Membran, beide bleiben näherungsweise konstant. Wird die Korrelation des Ethanol-Wertes mit der Wasserstoffkonzentration betrachtet, nimmt dieser zwar für den Sensor ohne Membran mit der Vergiftung zu, ist jedoch über den gesamten Verlauf maximal halb so hoch wie für den Sensor mit Membran. Die Membran erreicht hier eine leichte Verbesserung der Stabilität der Signale, allerdings wird die Fähigkeit des Sensors, die relevanten Zielgase korrekt zu quantifizieren, negativ beeinflusst.

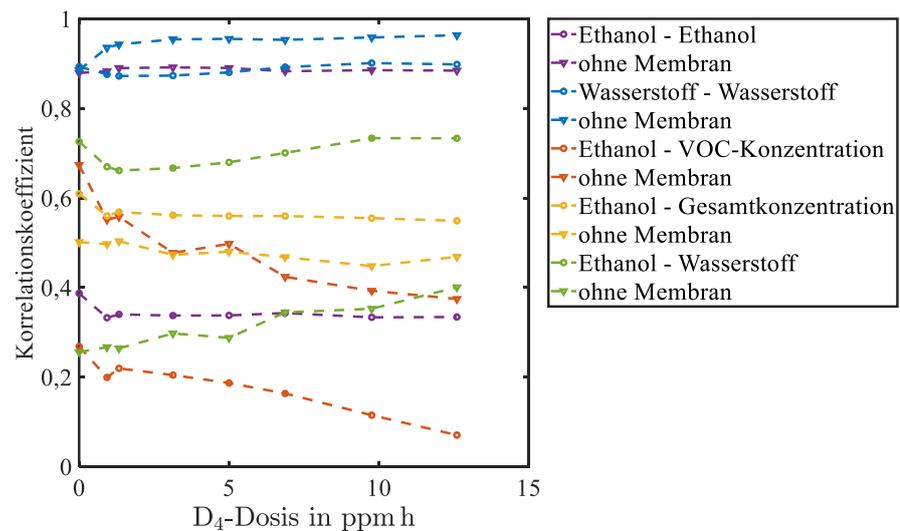
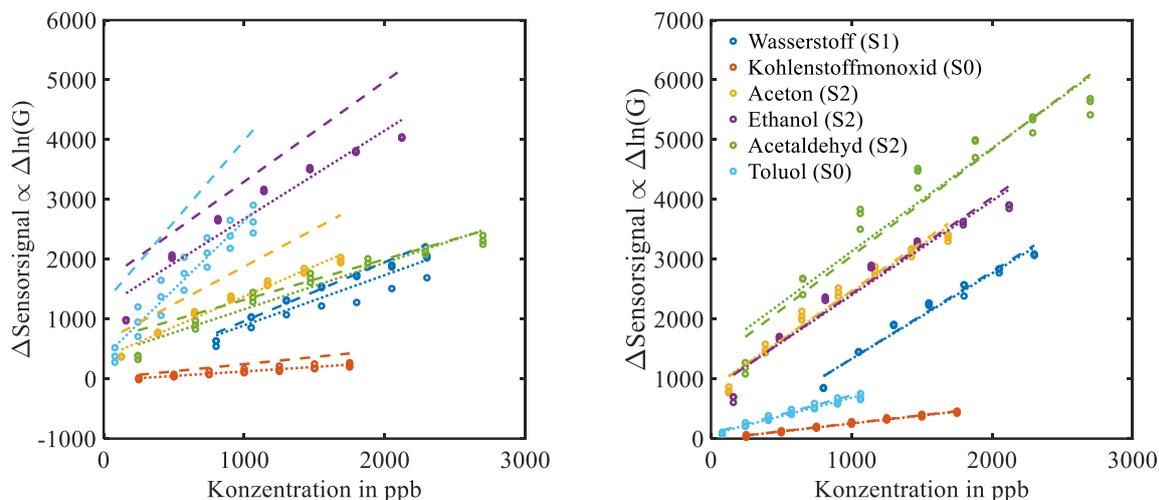


Abbildung 77: Korrelation der Ausgabe-Werte des SGP30 für Wasserstoff und Ethanol mit und ohne Membran mit Konzentrationen von Ethanol, Wasserstoff, der VOC-Konzentration und der Gesamtkonzentration über die D₄-Dosis.

Außerdem können auf Basis der Widerstandswerte dieses bei konstanter Temperatur betriebenen Sensors Kennlinien im Verlauf der Vergiftung erstellt werden und mit dem Sensor mit intakter Membran verglichen werden, was in Abbildung 78 gezeigt ist. Durch das Entfernen der Membran wird die Empfindlichkeit des Sensors gegenüber den Gasen Ethanol und Toluol gesteigert. Die Empfindlichkeit gegenüber den anderen Gasen bleibt in etwa identisch. Bei Vergiftung werden die Kennlinien des Sensors ohne Membran allerdings deutlich verschoben, was sich auch in der Änderung der Empfindlichkeit dieser Kennlinien bemerkbar macht, die in Abbildung 79 dargestellt ist. Mit Membran wird insbesondere die Empfindlichkeit in Bezug auf Toluol negativ beeinflusst, während ohne Membran mit Ausnahme von Wasserstoff alle

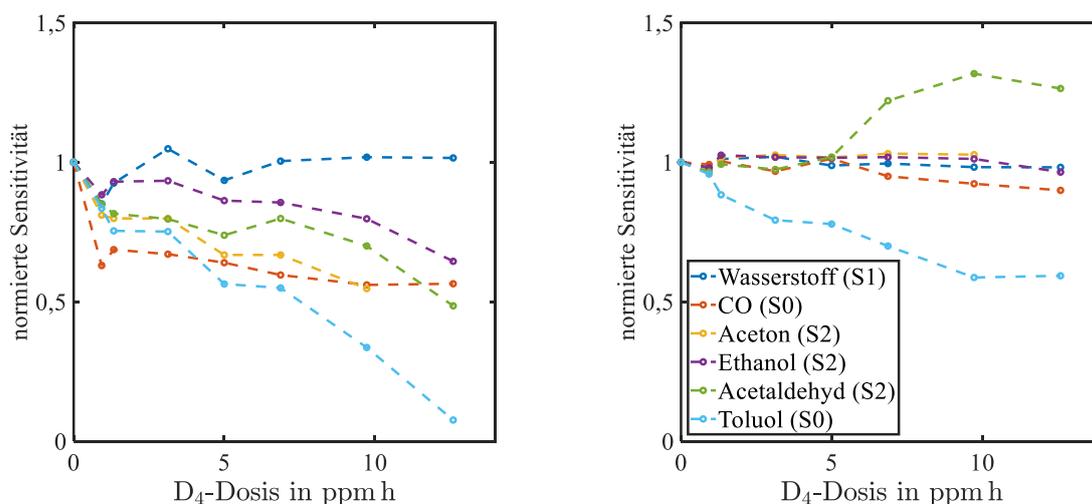
Gase eine abnehmende Empfindlichkeit zu verzeichnen haben. Für Toluol fällt diese besonders stark aus und erreicht bei einer Dosis von 12,6 ppm h nahezu null.



(a) SGP30 ohne Membran.

(b) SGP30 mit Membran.

Abbildung 78: Ursprüngliche Kennlinie (gestrichelt) im Betrieb bei konstanter Temperatur und Datenpunkte sowie neue Kennlinie (gepunktet) nach einer Vergiftung mit 0,93 ppm h D_4 für die beiden SGP30 Sensoren (a) ohne Membran und (b) mit Membran.



(a) SGP30 ohne Membran.

(b) SGP30 mit Membran.

Abbildung 79: Änderung der Empfindlichkeit im Betrieb bei konstanter Temperatur über die Vergiftungsdosis für die beiden SGP30 Sensoren (a) ohne Membran und (b) mit Membran.

Im TCO kann die Vergiftung auf anderen Sensoren anhand der Zeitkonstante der Relaxation bei hoher Temperatur beschrieben werden. Abbildung 80 zeigt die Werte für die vier Schichten des SGP30 im Vergleich des Sensors mit und ohne Membran auf Basis der randomisierten Messung. Zu erkennen ist ein Anstieg innerhalb der ersten 3,13 ppm h für die Schicht S0 ohne Membran und eine abfallende Zeitkonstante für die Schicht S3 ohne Membran. Die Schichten S1 und S2 laufen bei beiden Sensoren überwiegend parallel. Für die Schicht S2 erfolgt für den Sensor mit Membran ein Anstieg im Verlauf der letzten Vergiftung, der für den Sensor ohne Membran nicht beobachtet werden kann. Der Grund hierfür kann das Fehlen von Aceton in

dieser Messung sein und die Tatsache, dass der Sensor ohne Membran keine Sensitivität mehr auf dieses Gas besitzt.

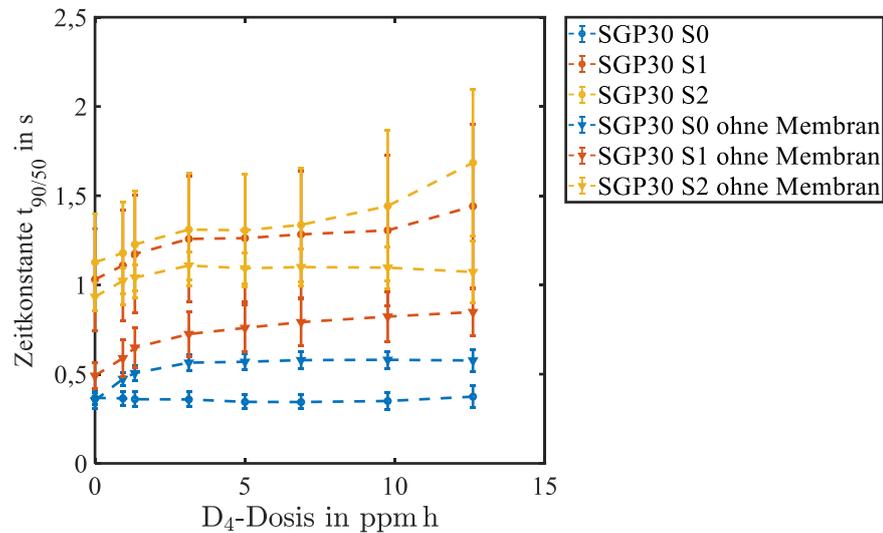


Abbildung 80: Zeitkonstante der Relaxation auf hoher Temperatur $t_{90/50}$ der vier Schichten des SGP30 mit und ohne Membran über die Vergiftungsdosis.

Um den Sensor im TCO zu vergleichen, werden zunächst neue optimale Sensortemperaturen gewählt, da ohne Membran die Merkmalsberechnung für niedrige Temperaturen keine stabilen Ergebnisse liefert, weswegen ausschließlich bei 300 °C DSR-Temperatur die höchsten Empfindlichkeiten gefunden werden. Es ist nicht auszuschließen, dass der Sensor bereits in leicht vergiftetem Zustand das erste Mal charakterisiert wurde, da der Messaufbau zuvor in Raumluft auf Funktionalität (bezüglich Kommunikation und Elektronik) getestet wurde. Die Schicht S0 wird für die Gase Aceton, Acetaldehyd und Toluol betrachtet, die Schicht S1 für Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Ethanol. Die einzelnen Kennlinien bei diesen Temperaturen und Schichten für den Sensor ohne Membran sowie die Veränderung im Zuge der ersten Vergiftung nach 0,93 ppm h D₄ sind in Abbildung 81a dargestellt. Die Empfindlichkeit ist für alle Gase auf dem Sensor ohne Membran geringer – mit Ausnahme von Toluol, allerdings gilt dies explizit und ausschließlich nur für 300 °C DSR-Temperatur auf der Schicht S0. Darüber hinaus wird eine große Verschiebung hin zu kleineren Sensitivitäten für alle Kennlinien bei Vergiftung beobachtet – analog zu den vorherigen Beobachtungen der Sensoren im TCO.

Die Verläufe der Sensitivität für die gemessenen Gase ist in Abbildung 81b aufgetragen. Für alle Gase wird auf dem Sensor ohne Membran eine starke Abnahme der Sensitivität beobachtet. Sie ist am stärksten für Toluol, gefolgt von Aceton, Acetaldehyd, Ethanol und Kohlenstoffmonoxid. Am geringsten fällt sie für Wasserstoff aus. Auf dem Sensor mit Membran ist die Abnahme ebenfalls für Toluol am deutlichsten ausgeprägt, fällt allerdings mit 40 % bei 12,6 ppm h im Gegensatz zu 100 % geringer aus. Im Gesamten sind die für den Sensor ohne Membran erhaltenen Ergebnisse vergleichbar mit den anderen getesteten Sensoren unter Vergiftung.

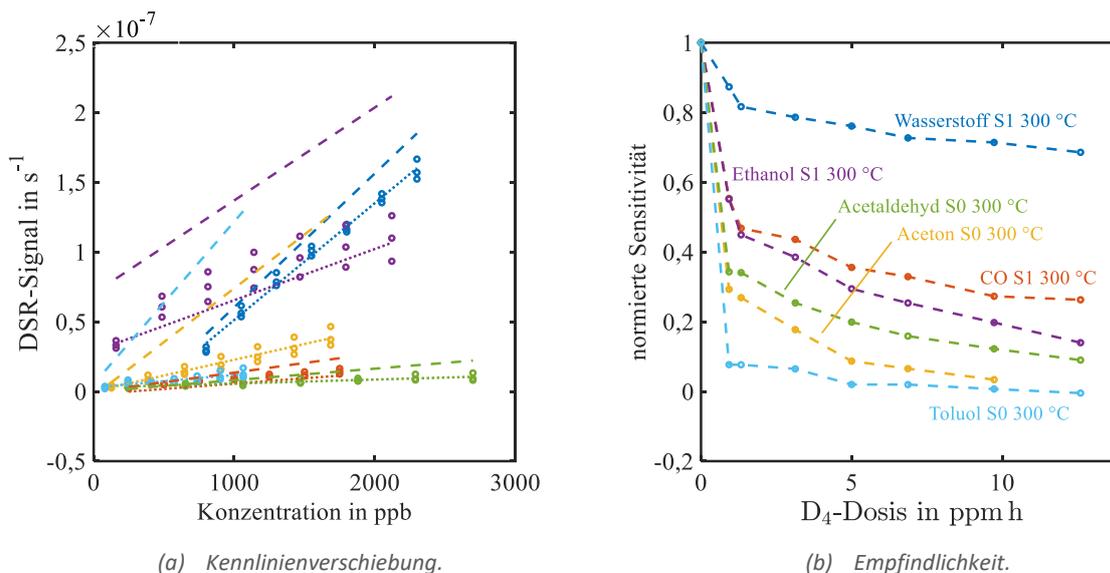


Abbildung 81: (a) Ursprüngliche Kennlinie (gestrichelt) im TCO und Datenpunkte sowie neue Kennlinie (gepunktet) nach einer Vergiftung mit $0,93 \text{ ppm h } D_4$ für den SGP30 Sensor ohne Membran und (b) Änderung der Empfindlichkeit über die Vergiftungsdosis.

6.5 Diskussion und Zwischenfazit

Bevor im nächsten Kapitel der Einsatz der Sensoren und Methoden im Feld (sowohl zur selektiven Messung von Wasserstoff als auch zur Erkennung von Vergiftung) demonstriert wird, werden an dieser Stelle die gezeigten Methoden zur Stabilitätsverbesserung verglichen, kombiniert und bewertet. Ebenfalls erfolgt eine Bewertung der neuen Erkenntnisse für den Einsatz der Sensoren in der Praxis.

6.5.1 Bewertung und Vergleich der vorgestellten Methoden

In den vergangenen Abschnitten wurden sehr unterschiedliche Versuche vorgestellt, die Stabilität der Sensoren zu verbessern. Die optimale Wahl der Betriebsparameter zur Minimierung des Siloxan-Umsatzes bleibt an dieser Stelle ein ungetesteter Vorschlag und steht außerdem im Widerspruch zur Verwendung einer höheren DSR-Sensortemperatur, die eine höhere Stabilität des DSR-Merkmals aufweist. Diese optimale Wahl ermöglicht auf dem AS-MLV-P2 einen korrekten Erhalt von Einzelgaskennlinien bis $1,33 \text{ ppm h}$ anstelle eines direkten Verlusts von 20-40 % der Sensitivität. Diese konträren Einflüsse in einem Betriebsmodus zu vereinen – zum Beispiel in Form von kürzeren oder selteneren Phasen bei hoher Temperatur – und die damit einhergehenden Einflüsse aus Sensitivität und Stabilität sollten Teil zukünftiger Forschung sein.

Der Einsatz einer Diffusionsbarriere zur Verringerung des Siloxan-Eintrags erweist sich ebenfalls als zielführend, die Verlängerung der Lebensdauer führt jedoch zu einer geringeren Messgenauigkeit und damit häufig nicht zu einer Verbesserung im Gesamten. Ein Vergleich der absoluten Reaktionsraten k_{gas} zeigt, dass diese zu Beginn mit Barriere erwartungsgemäß unter dem Sensor ohne Barriere liegen. Im weiteren Verlauf ab einer Dosis von $3,13\text{-}5,00 \text{ ppm h}$ schneiden die Kurven sich und liegen in der Regel danach etwa auf demselben Level. Entsprechend wird die Zeitspanne der Veränderung durch die Barrieren verlängert, die absolute Höhe des Sensorsignals liegt aber nie über dem Sensor ohne Barriere. Aus diesem Grund ist

die Wahl der für die Anwendung und den Sensor passenden Barriere ein kritischer Schritt. Dennoch kann durch diese Methode – ähnlich wie durch die Wahl einer stabileren DSR-Temperatur, die Stabilität der Kennlinie⁴⁴ des AS-MLV-P2 bis einschließlich 1,33 ppmh erreicht werden. Keine Verbesserung der Stabilität konnte auf diese Weise für die Quantifizierung der VOC-Konzentration erreicht werden.

Die auf dem SGP30 aufgebrachte Membran erweist sich in der gezeigten Untersuchung eindrucksvoll als Quelle für die überragende Stabilität des SGP30. Da vor allem die weit verbreiteten zyklischen Siloxane sehr große Moleküle sind, ist eine Vermeidung von Vergiftung durch Abhalten von großen Molekülen durchaus vielversprechend. Sollten ähnlich große Moleküle allerdings Teil der Messaufgabe sein (beispielsweise Limonen⁴⁵), kann eine solche Membran keine geeignete Lösung des Vergiftungsproblems darstellen.

Im Gegensatz zu dieser physikalischen Verhinderung der Vergiftung versucht die datenbasierte Kompensation lediglich die Folgen der Vergiftung zu verringern. Unter Einbeziehung des Sensorzustandes sollen auf Basis der Daten weiterhin korrekte Aussagen über die Konzentration gemacht werden. Dies kann auf zwei Arten geschehen: der modellbasierte Ansatz, bei dem die Relaxation der Rückreaktion zur Kompensation des DSR-Merkmals eingesetzt wird und ein rein datenbasierter Ansatz, bei dem im Rahmen des Trainings der PLSR die Sensorveränderung im Training – durch eine erste geringe Vergiftung – mit eingeschlossen wird. Das resultierende Modell wird sich dann auf stabilere Merkmale und Merkmalskombinationen stützen. Der resultierende RMSE der Vorhersage konnte dabei für den AS-MLV-P2 von 1031 ppb (DSR-Merkmale) beziehungsweise 1081 ppb (DSR- und DSO-Merkmale) im Ausgangszustand auf 628 ppb (DSR-Merkmale) beziehungsweise 363 ppb (DSR- und DSO-Merkmale) bei Training zusätzlich im leicht vergifteten Zustand gesenkt werden. Hieran wird deutlich, dass die entscheidende Information im rein datengetriebenen Training im DSO-Merkmal anzutreffen ist. Eine Korrektur der DSR-Merkmale ohne zusätzliches Training im vergifteten Zustand ergibt Werte von 369 ppb (DSR-Merkmale) beziehungsweise 318 ppb (DSR- und DSO-Merkmale). In der Kompensation sind große Teile der vom Modell genutzten Information aus dem DSO-Merkmal bereits enthalten. Eine weitere Verbesserung auf 295 ppb (DSR-Merkmale) beziehungsweise 297 ppb (DSR- und DSO-Merkmale) wird durch die Kombination beider Methoden erzielt. Bis zu einer Dosis von 1,33 ppmh kann so die Vorhersagegenauigkeit um den Faktor 3,5 verbessert werden.

Eine Quantifizierung der Lebensdauer-Zunahme für den AS-MLV-P2 ist schwierig, da ohne Maßnahmen bereits nach der geringsten Dosis von 0,93 ppmh keine stabile Quantifizierung mehr gegeben war. Mit den vorgestellten Maßnahmen wurden bis einschließlich 1,33 ppmh stabile Ergebnisse erzielt. Lag zuvor die kritische Schwelle also bei 0-0,93 ppmh, liegt sie mit Maßnahmen bei 1,33-3,13 ppmh, eine Verbesserung um 0,4-3,13 ppmh, also 1-6 Monate Lebensdauer.

⁴⁴ Für Einzelgase, eine selektive Quantifizierung von Aceton und die Quantifizierung der Gesamtkonzentration mit Hilfe einer PLSR.

⁴⁵ Eine fehlende Empfindlichkeit des SGP30 für Limonen wurde im Rahmen der in Kap. 7 vorgestellten Feldtests beobachtet.

Im nächsten Abschnitt wird eine weitere Kombination von Barriere und Datenverarbeitung vorgestellt und untersucht. Zuvor soll aber kurz auf die kommerziell erhältlichen Sensoren eingegangen werden. Im Datenblatt wird für alle drei Sensoren auf eine Vergiftungsstabilität hingewiesen: Der BME680 wurde für 220 h bei 700 mg/m³ D₄ getestet (12.500 ppm h) und gibt für diese Dosis eine Abweichung von ±15 % an. Der Hersteller des ZMOD4410 spricht von einer hohen Konzentration D₄/D₅ über mehrere 100 h mit einer Abweichung von ±1 TVOC-Level des Umweltbundesamtes. Der SGP30 wird mit einer Abweichung von 1,3 % nach 250 ppm D₅ über 200 h (50.000 ppm h) angegeben. In allen Fällen ist also davon auszugehen, dass die Maximaldosis von 12,6 ppm h in dieser Arbeit deutlich unter den Testdosen der Hersteller liegt. Werden rein die Ausgabewerte der Sensoren betrachtet und über die durchgeführten randomisierten Messprofile miteinander verglichen (Berechnung der Spanne zwischen maximalem und minimalem Ausgabewert) ergibt sich für die Ausgabe des IAQ-Werts des BME680 eine maximale⁴⁶ Abweichung von 80 (Absolutwert, keine Einheit) beziehungsweise 120 %. Im Mittel liegt sie bei 41 beziehungsweise 32 %, also bereits nach den untersuchten 12,6 ppm h leicht über der Angabe des Datenblatts. Für den Ausgabewert der TVOC-Konzentration des ZMOD4410 ergibt sich unter Verwendung der gleichen Methode eine maximale Abweichung von 725 ppb beziehungsweise 237 %, der Mittelwert liegt hier bei 437 ppb beziehungsweise 60 %. Wird davon ausgegangen, dass im Rahmen der UBA-TVOC-Level eine Abweichung von 300 % notwendig ist, um mehr als ein Level Abweichung zu erreichen, liegen diese Werte im Rahmen der Angaben des Datenblatts. Der Ethanol- und Wasserstoff-Wert des SGP30 zeigen im Rahmen dieser Auswertung eine maximale Abweichung von 0,73 % beziehungsweise 2,2 %, im Mittel liegt die Abweichung bei 0,66 % beziehungsweise 1,8 %. Für den Wasserstoff-Wert liegt die Abweichung leicht über dem im Datenblatt angegebenen Wert. Grundsätzlich halten die Hersteller ihre Versprechungen aus dem Datenblatt ein, allerdings sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die Ausgabewerte, wie in Kap. 6.4.1 gezeigt, nicht mit den erwarteten Gasen und Konzentrationen korrelieren, sondern in aller Regel lediglich die Dynamik der Wasserstoffkonzentration mit hoher Genauigkeit abbilden. Diese Dynamik bilden sie allerdings mit einer dem Datenblatt konformen Genauigkeit ab.

6.5.2 Kombination von Methoden

Die vier vorgestellten und experimentell getesteten Methoden (Verwendung hoher DSR-Temperaturen, Einfügen einer Barriere, Korrektur der Merkmale durch DSO, Training im leicht vergifteten Zustand), können selbstverständlich kombiniert werden. Insgesamt können sechs verschiedene Kombinationen von zwei Methoden, vier Kombinationen von drei Methoden und alle Methoden gleichzeitig zum Einsatz kommen. Sie alle sollen hier am Beispiel der Quantifizierung der Gesamtkonzentration beziehungsweise von VOC_{sum} und dem AS-MLV-P2 miteinander verglichen werden. Für die Modellbildung werden stets DSR- und DSO-Merkmale verwendet. Bei der Beschränkung auf Signalen, die auf höheren Sensortemperaturen extrahiert werden, werden nur die DSR-Temperaturen 250 °C und 300 °C sowie das DSO-Merkmal mit einbezogen, da diese weniger von der Vergiftung beeinflusst werden. Es werden verschiedene

⁴⁶ Ausreißer beispielsweise zu Beginn von Gasangeboten wurden hier nicht berücksichtigt. Das letzte randomisierte Messprofil ohne Aceton wurde ebenfalls nicht berücksichtigt, um damit verbundene Abweichungen auszuschließen.

Modelle trainiert und die Werte von $RMSE_T$ bei der Vorhersage der randomisierten Profile nach 1,33 ppm h als Maß für die Stabilität herangezogen. Die Vorhersage des Datensatzes nach 3,13 ppm h gelingt in keiner Kombination mit einem annehmbaren $RMSE_T$ und wird deshalb nicht näher betrachtet. Eine Übersicht über alle erhaltenen $RMSE_T$ ist in Tabelle 23 zu finden.

Das beste Ergebnis in der Vorhersage der Gesamtkonzentration nach 1,33 ppm h erzielt die Kombination von Barriere 2 mit korrigierten Merkmalen unter Einbeziehung der vergifteten Daten bei 0,93 ppm h in das Training mit einem $RMSE_T$ von 294 ppb – ein nahezu identisches Ergebnis zur Kombination von Merkmalskorrektur und Training unter Einbeziehung der vergifteten Daten bei 0,93 ppm h aber ohne Barriere mit 311 ppb. Die Barriere bringt hier also kaum zusätzlichen Nutzen. Lediglich die Anwendung der Merkmalskorrektur liegt ebenfalls nur geringfügig schlechter mit einem RMSE von 334 ppb. Ein Training unter Einbeziehung der vergifteten Daten bei 0,93 ppm h verschlechtert das Ergebnis leicht auf 352 ppb, das heißt die automatische Modellbildung bezieht grundsätzlich den Zusammenhang des DSO-Merkmals korrekt mit ein, allerdings weniger effektiv als eine zielgerichtete Kompensation. Wird neben diesem ausführlicheren Training auch auf Barriere 2 gesetzt, liegt der $RMSE_T$ bei 300 ppb und damit fast gleichauf mit dem besten Ergebnis. Die Verwendung von nur hohen DSR-Temperaturen erweist sich in diesem Vergleich als weniger zielführend, aufgrund der geringen Anzahl zur Verfügung stehender Merkmale werden die Modelle bereits im Ausgangszustand deutlich ungenauer.

Unter den besten Ergebnissen befinden sich ausschließlich Kombinationen, die mindestens eine der beiden datenbasierten Kombinationen enthalten. Die zielgerichtete Kompensation erweist sich für den Sensor ohne Barriere als effektiver, das Training der Kompensation im Modell für Barriere 2. Im Vergleich zum Ausgangszustand mit 1154 ppb RME bei der Vorhersage der Messung nach 1,33 ppm h D_4 liegen lediglich zwei Modelle, die unter anderem auf hohe Temperaturen setzen, über diesem Wert. Es ergibt sich also unter nahezu allen Umständen eine Verbesserung durch die Anwendung der vorgestellten Methoden zur Stabilitätsverbesserung. Im Vergleich zur Verwendung einzelner Methoden ergibt sich durch die Kombination eine weitere Verbesserung von 10-17 %.

Für die Vorhersage von VOC_{sum} werden die besten Ergebnisse stets unter dem Training im leicht vergifteten Zustand erhalten. Im Vergleich zum $RMSE_T$ bei lediglich dieser Maßnahme von 303 ppb wird eine geringfügige Verbesserung (9,6 %) durch die Hinzunahme der Barriere 2 (274 ppb) beziehungsweise der Merkmalskorrektur (284 ppb) oder beiden Ansätzen (274 ppb) erreicht.

Kapitel 6

Tabelle 23: $RMSE_T$ der Vorhersage im vergifteten Zustand nach Training im Ausgangszustand und unter Hinzunahme verschiedener Kombinationen von stabilitätsverbessernden Maßnahmen.

Strategie	$RMSE_T$ in ppb bei 1,33 ppm h (Gesamtkonzentration)	$RMSE_T$ in ppb bei 1,33 ppm h (VOC_{sum})
Keine Maßnahme		
keine	1154	7161
Eine Maßnahme		
Barriere1 (B1)	553	457
Barriere2 (B2)	578	1712
Merkmalskorrektur (M)	334	6899
Hohe Temperaturen (T)	14750	13980
Training im verg. Zustand (V)	352	303
Zwei Maßnahmen		
B1 – M	583	443
B2 – M	484	637
B1 – V	525	398
B2 – V	300	274
M – V	312	284
T – B1	854	485
T – B2	875	3366
T – M	14610	14370
T – V	642	328
Drei Maßnahmen		
B1 – M – V	504	396
B2 – M – V	294	274
T – M – V	656	319
T – B1 – M	842	467
T – B2 – M	860	3500
T – B1 – V	568	387
T – B2 – V	545	362
Vier Maßnahmen		
B1 – M – V – T	594	390
B2 – M – V – T	532	356

6.5.3 Bedeutung für die Verwendung der Sensoren in der Praxis

Die dargestellten Methoden zeigen, dass die wenig erfolgversprechenden Ergebnisse aus Kap. 5 nicht zwangsläufig den Einsatz von Halbleitergassensoren in Wohnräumen verbieten. Es gibt Möglichkeiten, die Effekte einzudämmen (Barriere), zu verhindern (Membran) und zu kompensieren (DSO). Insbesondere letztere erweist sich als mächtiges Mittel, um die Standzeit der Sensoren zu vervielfachen und gleichzeitig einen Wechselzeitpunkt zu detektieren. Für den Einsatz dieser Technologie sind keine kostenintensiven Veränderungen am Aufbau notwendig. Die Zusammenhänge zwischen DSO- und DSR-Signal sowie die Übertragbarkeit unter individuellen Sensoren müssen für jedes Sensormodell neu gefunden und geprüft werden, was einen kostspieligen Entwicklungsschritt darstellt, aber in Form einer einmaligen Investition in vielen Anwendungen zu rechtfertigen ist.

Die Kompensation und Verlängerung der Standzeit konnte allerdings erfolgreich lediglich für die Messung der Gesamtkonzentration eingesetzt werden. Die sich verändernde Temperaturcharakteristik führt auch bei vergleichsweise stabilen Sensoren wie dem SGP30 zur schnellen Degradation der Vorhersagequalität in den Modellen. Hier ist weiterführende Arbeit notwendig, die die hier gezeigten Ansätze weiter verbessert und auf einen Erhalt der

Selektivitätseigenschaften abzielt. Eine höhere Abtastrate in der Vermessung der Vergiftung kann hier helfen, die funktionellen Zusammenhänge für jede Sensortemperatur individuell besser nachzuvollziehen und so eine bessere Kompensation zu erhalten. Da dieser Zusammenhang ebenso abhängig vom zu detektierenden Zielgas ist, bleibt die Messung eines Gemisches eine Herausforderung.

6.5.4 Zwischenfazit

In diesem Kapitel konnten bereits einige Verbesserungen herbeigeführt und neue Erkenntnisse gewonnen werden:

- Für eine Bewertung der Wahl optimierter Temperaturen für Betrieb und Messung sind weitere Untersuchungen notwendig.
- Der Einsatz der Diffusionsbarriere verlangsamt die Vergiftung. Durch die gleichzeitige Verringerung der Sensitivität eignet sich dieser Ansatz nur bedingt für die Messung kleinster Konzentrationen. In Anwendungen mit hohen Zielgaskonzentrationen sollte die Verwendung einer solchen Barriere in Erwägung gezogen werden, denn in diesem Fall wären beide Effekte – die Verlangsamung der Vergiftung und die Beschränkung des Gaszutritts – vorteilhaft.
- Eine Selbst-Kompensation der Vergiftung auf Basis der Relaxation auf hoher Temperatur ist möglich und bringt gute Verbesserungen bei kleinen Dosen bevor die Sensitivität einen konstant niedrigen Wert nahe null erreicht. Sie wurde deshalb zum Patent angemeldet.
- Die Kompensation wird auch in der Modellbildung gefunden, hierbei ist allerdings eine Hinzunahme von leicht vergifteten Daten im Training notwendig.
- Eine Kompensation der Merkmale für die PLSR bringt ebenfalls eine Verbesserung der Stabilität und Quantifizierungsgenauigkeit mit sich.
- Eine Kombination der Methoden verbessert die Stabilität und Quantifizierung weiter, die Verbesserungen addieren sich allerdings nicht linear.
- Die selektive Quantifizierung von Einzelgasen wurde kaum bis gar nicht verbessert.

7 Anwendung von Selektivität und Vergiftungserkennung im Feld

Auf Basis des in dieser Arbeit verwendeten Messaufbaus zur parallelen Messung einer Vielzahl von Sensoren wurden im Nachgang an die Vergiftungsstudie im Rahmen einer Masterarbeit Feldtests durchgeführt (Amann, 2021), die auch einen wasserstoffselektiven Sensor aus der Vergiftung beinhalteten. Dafür wird in Kap. 7.2 der für die wasserstoffselektive Messung beste Sensor ausgewählt und in Kap. 7.3 die im Feld mit diesem Sensor erhaltenen Ergebnisse sowohl mit unvergifteten selektiv trainierten Sensordaten als auch mit einem Wasserstoff-Referenzgerät gegenübergestellt. Darüber hinaus wird in Kap. 7.4 die in der Vergiftungsstudie entwickelte Methode zur Detektion der Vergiftung anhand der im Feld aufgezeichneten Sensordaten demonstriert. Für eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Ergebnisse wird auf Amann (2021) verwiesen, da an dieser Stelle lediglich auf die für diese Arbeit relevanten Teilbereiche eingegangen wird.

7.1 Experimenteller Aufbau und Methoden

Vor den Feldtests wurde der fluidische Aufbau der Vergiftungsstudie gereinigt und mit neuen Sensoren ausgestattet, es sind allerdings lediglich digitale ASIC-Sensoren Teil dieser Untersuchung: die Sensoren SGP30 und SGP40 (Sensirion AG, Schweiz), BME688 (Bosch Sensortec, Deutschland, nahezu identisch zum BME680, lediglich der Messbereich ist um eine Größenordnung hin zu niedrigeren Widerständen verschoben), ZMOD4410 (Renesas Electronics K.K., Japan), ZMOD4510 (Renesas Electronics K.K., Japan, ein Sensor für Außenluftüberwachung) und ZMOD4450 (Renesas Electronics K.K., Japan, ein Sensor für die Anwendung im Kühlschrank). Im Feld wird mittels einer Pumpe am Ausgang Raumluft durch den Aufbau gezogen. Alle Sensoren wurden temperaturzyklisch nach der DSR-Methode betrieben, wobei jeweils 5 s hohe Temperatur (400 °C) gefolgt von 7 s niedriger Temperatur (100, 125, 150, 175, 200, 275, 300, 325, 350, 375 °C) gewählt wurde. Der Zyklus hat damit eine Gesamtlänge von 120 s. Neben diesen Sensoren ohne Historie wurde der vergiftete SGP30 Sensoren ohne Membran im TCO zur selektiven Wasserstoffmessung eingesetzt. Der Zyklus dieses Sensors wurde gemäß der höchsten Korrelation der Merkmale für Wasserstoff gewählt: jeweils 10 s bei 400 °C gefolgt von 20 s bei 250, 275, 300, und 325 °C, womit sich ebenfalls eine Gesamtlänge von 120 s ergibt. Dieser Sensor wird im Folgenden als siloxanbehandelt bezeichnet, da der Effekt der Vergiftung in diesem Fall bewusst genutzt wird, um einen selektiven Sensor zu erhalten.

Die Kalibrierung der Sensoren erfolgte zu Beginn der Untersuchung in der Vorverdünnungs-GMA anhand 500 randomisierter Gemische mit den Gasen Wasserstoff (400-4000 ppb), Kohlenstoffmonoxid (150-2000 ppb), Ethanol (4-1000 ppb), Aceton (17-1000 ppb), Formaldehyd (1-400 ppb) und Toluol (4-1000 ppb) im Zeitraum 04.09-18.09.2020. Daraufhin wurden die Sensoren vier Wochen im Feld betrieben (18.09-19.10.2020), gefolgt von einer erneuten Kalibrierung in der Gasmischanlage (19.10-28.10.2020), gefolgt von weiteren drei Wochen im Feld (28.10-19.11.2020). Abschließend wurden die Sensoren erneut im Labor charakterisiert (19.11-23.11.2020). Im Feld wurden neben der kontinuierlichen Messung des Raumes mehrere Freisetzung durchgeföhrt, um die Selektivität und die quantitativen Ergebnisse der Signale beurteilen zu können. Darunter sind Verdampfungen von Toluol, Xylol, Aceton, Ethanol, Isopropanol und Limonen, das Abbrennen eines Teelichts

(Kohlenstoffmonoxid-Freisetzung) und die Einleitung von Gas aus einer Prüfgasflasche mit Wasserstoff (4000 ppm) über einen MFC. Parallel zu diesen Freisetzungen wurden, wenn möglich, Referenzmessungen durchgeführt, per GC-MS-Analytik (Gaschromatograph-Massenspektrometer mit Thermodesorption) oder durch Mini-GC-PID-Geräte (X-pid, Draegerwerk AG & Co. KGaA, Deutschland). Zur Messung von Wasserstoff stand für einige Tage ein Peak Performer 1 RCP (Peak Laboratories LLC, USA, ausgeliehen von Rainer Lammertz Pure Gas Products, Deutschland) zur Verfügung, ein Chromatograph mit einem Reducing Compound Photometer als Detektor zur analytischen Messung von Wasserstoff bis in den ppb-Bereich.

Das Training der PLSR-Modelle erfolgt mit einem zusätzlichen Schritt im Vergleich zur ansonsten im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methode, nämlich einer Merkmalsselektion (Amann, 2021). Bei der Auswertung werden die Zyklen der unbehandelten Sensoren in 120 Bereiche eingeteilt (jeweils 1 s) und die Steigung auf Basis des logarithmierten Leitwerts berechnet. Für den siloxanbehandelten Sensor wird jede einzelne Temperaturstufe in 5 Bereiche eingeteilt und dort jeweils die Steigung berechnet. Aus allen Merkmalen eines Sensors (120 beziehungsweise 480 für den SGP30 und SGP40 sowie 160 für den siloxanbehandelten SGP30) werden mit Hilfe einer Recursive Feature Elimination diejenigen ausgewählt, die für das jeweilige Modell (Vorhersage einer Konzentration) relevant sind. Es erfolgt eine 10-fache Kreuzvalidierung zur Wahl der Komponentenanzahl und Anzahl der Merkmale und ein Test der Modelle mit 20 % aus dem Training ausgeschlossenen Daten. Die Merkmalsselektion wird lediglich auf Basis der ersten Kalibrierung durchgeführt. Das Training selbst beinhaltet auch die Daten der zweiten Kalibrierung, weil dadurch die auftretende Sensordrift in den Vorhersagen reduziert werden konnte.

7.2 Wasserstoffselektive Messung mit Halbleitergassensoren

Im Temperaturzyklus bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten, eine Selektivität für Wasserstoff zu erzeugen: datenbasiert aufgrund der Multidimensionalität des TCO und der recht charakteristischen Eigenschaften von Wasserstoff hierbei oder die Behandlung mit Siloxanen. Denkbar ist letztlich auch eine Kombination beider Methoden. In diesem Kapitel wird zunächst auf Basis der Vergiftungsstudie der beste wasserstoffselektive Sensor ausgewählt und im letzten Abschnitt die Ergebnisse der Kalibrierung aus der Feldteststudie für diesen dargestellt.

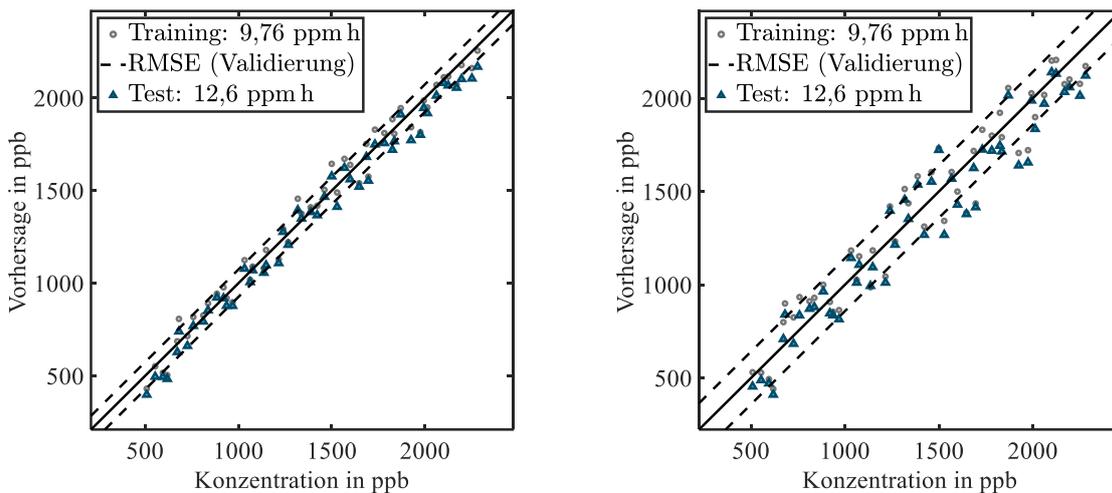
7.2.1 Konditionierung mit Siloxan

Anhand der aus der randomisierten Messung erhaltenen Korrelationskoeffizienten bei 12,6 ppm h werden die besten zwei Sensoren und deren Merkmale für die Quantifizierung von Wasserstoff ausgewählt. Die höchsten Werte erzielt dabei der SGP30, dessen Membran entfernt wurde, mit der Schicht S1 bei einer DSR-Temperatur von 300 °C mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,992. Der zweitbeste Sensor ist der BME680 ebenfalls bei einer DSR-Temperatur von 300 °C mit einem Wert von 0,967. Für beide Sensoren ist dies der höchste Wert im Verlauf der Vergiftungsstudie.

Abbildung 82 zeigt eine lineare Projektion dieser zwei Sensoren und deren Merkmale für die vorherige Vergiftungsstufe und die Vorhersage der Messung nach 12,6 ppm h, um die Stabilität

gegen weitere Vergiftung eines solchen Sensors in der Anwendung zu beschreiben. Die lineare Projektion wurde in diesem Fall auf Basis einer PLSR mit einem Merkmal und einer Komponente realisiert, um einen Vergleich in Ansicht und RMSE-Werten für die Modelle der TCO-basierten Selektivität zu ermöglichen.

Die Quantifizierungsgenauigkeit liegt bei 73 ppb für den SGP30 mit entfernter Membran und 140 ppb für den BME680 (jeweils $RMSE_V$). Die $RMSE_T$ -Werte des Testdatensatzes liegen innerhalb der Schwankung des Validierungsfehlers, die Vorhersage wird durch eine weitere Vergiftung also nicht schlechter.



(a) SGP30 ohne Membran S1 300 °C.

(b) BME 300 °C.

Abbildung 82: Lineare Projektion zur Vorhersage der Wasserstoffkonzentration auf Basis eines einzelnen DSR-Merkmals bei 300 °C in Form einer PLSR mit 1 Komponente auf Basis der randomisierten Messung nach 9,73 ppm h D_4 und Vorhersage der Daten nach 12,6 ppm h D_4 des (a) SGP30 Schicht S1 mit einem $RMSE_V$ von 73 ppb und (b) des BME680 mit einem $RMSE_V$ von 140 ppb.

7.2.2 Mustererkennung

Ebenfalls auf Basis der randomisierten Messung können PLSR-Modelle zur selektiven Vorhersage durch die Multidimensionalität des TCO effektiv trainiert werden. Die besten Sensoren für diese Art der Selektivität sind der SGP30 und der AS-MLV-P2, weswegen die entsprechenden Modelle in Abbildung 83 gezeigt sind. Darüber hinaus ist die Vorhersageleistung nach einer Vergiftungsdosis von 0,93 ppm h gezeigt, die die Stabilität der Modelle im Feld abbilden soll, wo davon auszugehen ist, dass Siloxane angetroffen werden. Der $RMSE_V$ des Trainings für den SGP30 liegt bei 41 ppb, für den AS-MLV-P2 bei 161 ppb. Die Vorhersage nach einer Vergiftung mit Siloxan – wie sie in einer Anwendung zu erwarten ist – führt für den AS-MLV-P2 zu einer starken Zunahme des RMSE auf 706 ppb und zu einer systematischen Unterschätzung der Wasserstoffkonzentration. Das Modell des SGP30 ist sehr stabil gegen diese Form der Sensorschädigung. Die RMSE-Werte liegen für die meisten Charakterisierungen innerhalb der Schwankung des Validierungsfehlers und liegen fast durchgehend unter 100 ppb.

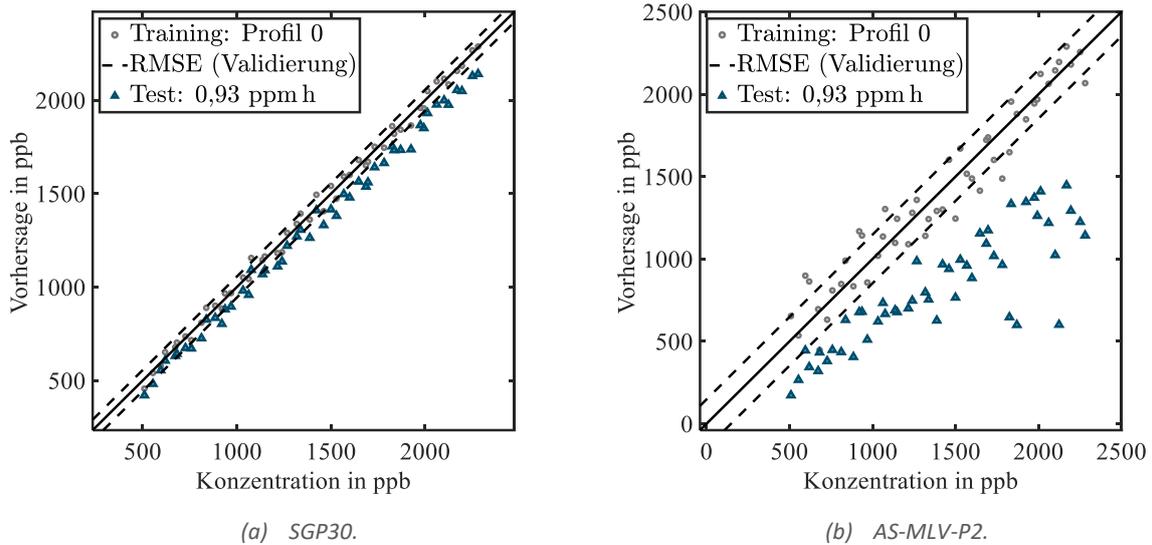


Abbildung 83: PLSR-Modelle trainiert für die Vorhersage von Wasserstoff auf Basis der randomisierten Messung vor jeglicher Vergiftung und Vorhersage der Daten nach 0,93 ppm h unter Verwendung der DSR-Merkmale des (a) SGP30 mit einem $RMSE_v$ von 41 ppb und (b) des AS-MLV-P2 mit einem $RMSE_v$ von 161 ppb.

7.2.3 Vergleich und Kombination der Methoden

Beide zuvor beschriebenen Methoden besitzen Vor- und Nachteile. Für die Verwendung eines vergifteten Sensors betrifft dies insbesondere die abnehmende Sensitivität. Während im Betrieb bei konstanter Temperatur in zahlreichen Studien von zunehmender Sensitivität berichtet wird (Fleischer et al., 2000; Hyodo et al., 2000; Meng et al., 2019; Tournier & Pijolat, 2005), ist dies im DSR-Modus nicht der Fall. Für alle Sensoren konnten abnehmende Sensitivitäten beobachtet werden – auch für Wasserstoff. Die Abnahme fällt allerdings für dieses Gas häufig geringer aus, was die gesteigerte Selektivität erklärt. Bei Betrachtung der randomisierten Messung kann so trotzdem eine bessere Quantifizierung bei höherer Dosis und geringerer Sensitivität auf Wasserstoff beobachtet werden – sofern die Quergasreaktionen hauptverantwortlich für die verbleibende Ungenauigkeit sind. Im vergifteten Zustand ist für die meisten Sensoren wie den BME680 die Empfindlichkeit bei steigender Dosis nahezu konstant, was ein Vorteil gegenüber der Verwendung des multidimensionalen TCO ist. Hier kann eine Vergiftung innerhalb der Anwendung zu großen Fehlern in der Vorhersage führen.

Die abnehmende Empfindlichkeit für Quer- und Zielgas in unterschiedlicher Stärke führt außerdem dazu, dass ein Optimum der Selektivität zu erwarten ist, welches für jedes Quergas an einer anderen Stelle liegen kann. In der im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Studie zur Vergiftung konnte dies beispielsweise für Wasserstoff gegenüber den Gasen Aceton und Acetaldehyd auf dem BME680 bei einer DSR-Temperatur von 300 °C beobachtet werden (vgl. Abbildung 48). Diese beiden Gase besitzen bereits im Ausgangszustand lediglich eine sehr geringe Sensitivität, sodass das Maximum früh erreicht wird, hier bei etwa 5,00 ppm h. In Schultealbert et al. (2020b) wurden ebenfalls solche Maxima im Rahmen der DSR-Methode auf dem UST1530 für die Selektivität von Wasserstoff gegenüber Kohlenstoffmonoxid und Aceton beobachtet. Dort wurde mit L_2 vergiftet, die Maxima liegen bei einer Dosis von 132 ppm h für Aceton und 504-564 ppm h für Kohlenstoffmonoxid, also deutlich über der hier verwendeten Dosis von 12,6 ppm h, auch bei der Verwendung von Konzentrationsangaben auf

Basis der Masse: L_2 ist etwa halb so schwer wie D_4 . In Kap. 5.6.3 wurde der Umrechnungsfaktor zwischen L_2 und D_4 auf etwa 5-10 geschätzt, womit das Maximum der Selektivität für Aceton in etwa erreicht sein könnte.

Darüber hinaus bleibt bei beiden Methoden nicht ausgeschlossen, dass die Quantifizierung von anderen hier nicht betrachteten Gasen in einer realen Anwendung beeinflusst werden könnte. Besonders stark ist dieses Argument gegenüber der Modellbildung einer PLSR, die die Störeinflüsse kompensiert und auf einen allumfassenden Trainingsdatensatz angewiesen ist. Hier kann grundsätzlich eine Querempfindlichkeit nicht ausgeschlossen werden, auch wenn Wasserstoff durch seine spezielle Reaktionskinetik der Erfahrung nach gut unterschieden werden kann. Im Gegensatz zu anderen Gasen beeinflusst Wasserstoff vor allem sehr hohe Temperaturen, was erneut für einen Eley-Rideal-Mechanismus spricht, der nicht auf Adsorption des Reaktionspartners angewiesen ist und entsprechend bei hohen Oberflächentemperaturen weniger stark behindert wird. Dass auch andere, vor allem brennbare Gase in Form eines Eley-Rideal-Mechanismus auf dem Sensor reagieren und entsprechend ähnliche Muster hervorrufen, kann allerdings ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Grundsätzlich gilt dieser Vorbehalt auch gegenüber der verstärkten Selektivität durch Siloxan, allerdings ist aus der Literatur kein anderes Gas bekannt, auf das ein mit Siloxan behandelter MOS-Sensor eine relevante Sensitivität aufweist. Diese Studien beruhen jedoch auf bei konstanter Temperatur betriebenen Sensoren, dennoch ist grundsätzlich davon auszugehen, dass auch im Rahmen der DSR-Methode unter den allgemein betrachteten Bedingungen und Anwendungsfällen ausschließlich Wasserstoff im vergifteten Zustand hohe Sensorsignale hervorruft und eine echte Selektivität gegeben ist.

Eine Kombination beider Methoden kann neben den Vorteilen auch die Nachteile verbinden, sodass sie nicht immer zu einem besseren Ergebnis führen muss. Abbildung 84 zeigt für die vier zuvor gezeigten Sensoren AS-MLV-P2, BME680 und SGP30 mit und ohne Membran je ein PLSR-Modell trainiert zur Vorhersage von Wasserstoff auf Basis der DSR-Merkmale bei einer Dosis von 9,73 ppmh. Die Testdaten bestehen aus der randomisierten Messung der nächsten Vergiftungsstufe von 12,6 ppmh. Den besten RMSE-Wert der Validierung besitzt das Modell des SGP30 mit Membran mit 42 ppb, gefolgt vom BME680 mit 51 ppb, dicht gefolgt vom SGP30 ohne Membran mit 54 ppb. Den höchsten RMSE der Validierung besitzt das Modell des AS-MLV-P2 mit 159 ppb. Der AS-MLV-P2 besitzt außerdem kein stabiles Modell unter dem Einfluss weiterer Vergiftung. Die Vorhersagen des SGP30 ohne Membran und des BME680 zeigen lediglich leichte Abweichungen mit leicht erhöhtem RMSE des Testdatensatzes von 90 ppb (SGP30 ohne Membran) und 63 ppb (BME680). Der RMSE des Testdatensatzes des SGP30 liegt mit 44 ppb im Intervall der Unsicherheit des RMSE der Validierung.

Für den BME680 ergibt die Kombination der Methoden eine deutliche Verbesserung in der Quantifizierungsgenauigkeit, der SGP30 ohne Membran profitiert nur geringfügig. Das Modell ist zwar im Training genauer, es zeigen sich dafür leichte Instabilitäten in Bezug auf weitere Vergiftung. Der AS-MLV-P2 ist ungeeignet zur Messung von Wasserstoff in einer Anwendung mit Siloxanvorkommen. Der SGP30 hat sich in der Vergiftungsstudie als nahezu unbeeinflusst

zeigt, sodass eine Vor-Vergiftung zur Erhöhung der Selektivität und Stabilität keinen Vorteil bringt.

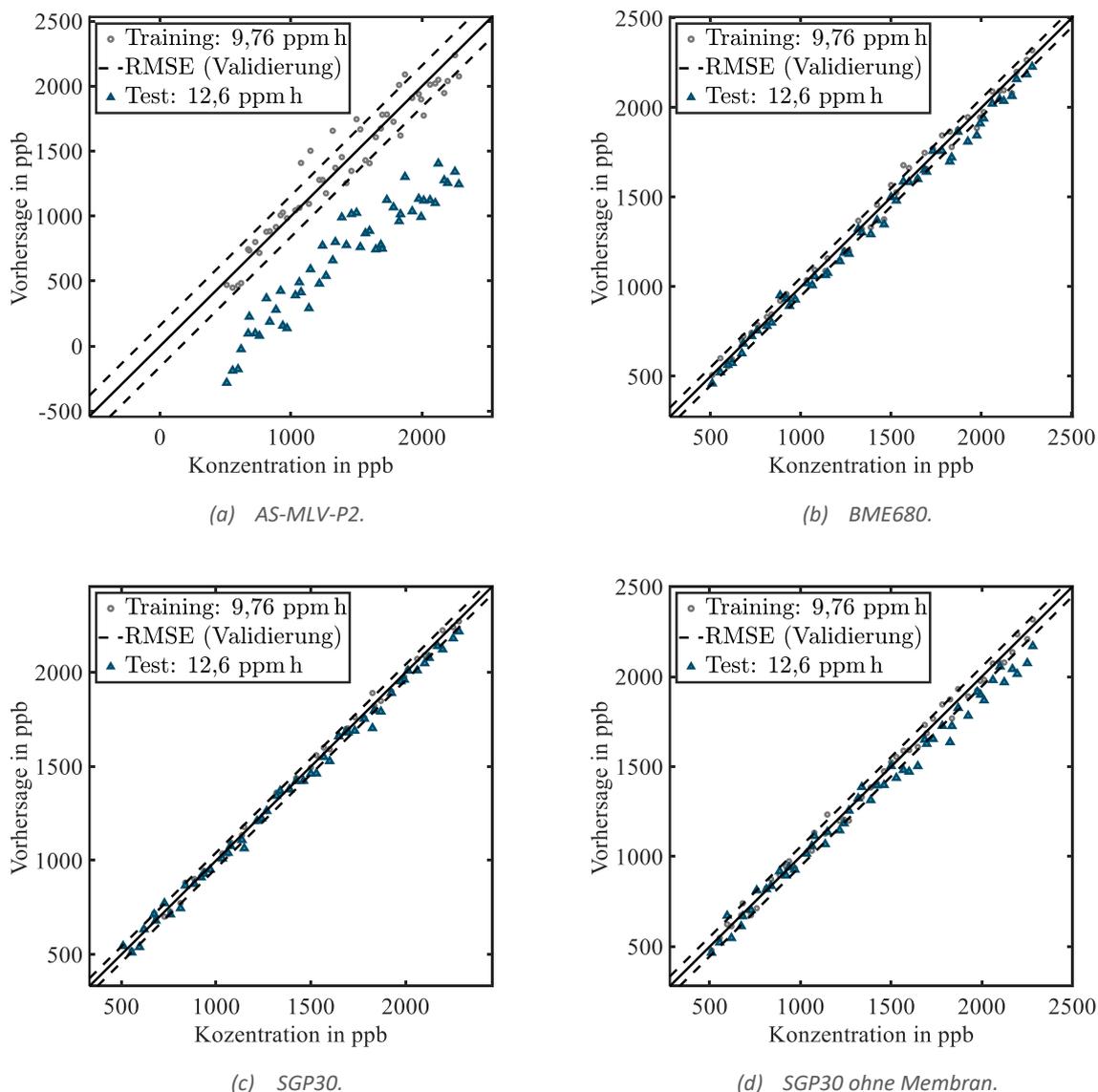
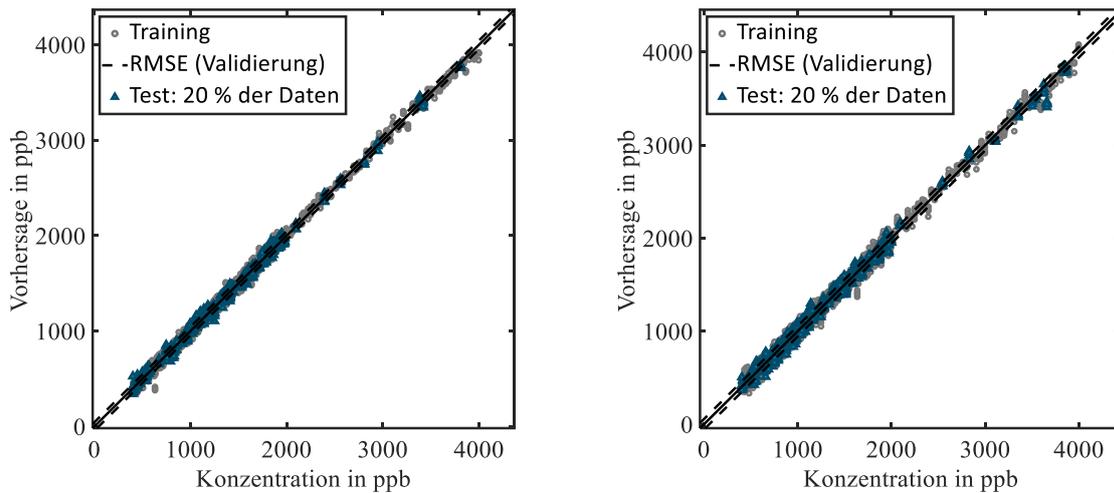


Abbildung 84: PLSR-Modelle trainiert für die Vorhersage von Wasserstoff auf Basis der randomisierten Messung bei 9,73 ppm h und Vorhersage der Daten nach 12,6 ppm h unter Verwendung der DSR-Merkmale des (a) AS-MLV-P2 (b) BME680 (c) SGP30 und (d) SGP30 ohne Membran.

7.2.4 Kalibrierung der ausgewählten Sensoren für das Feld

Die Wasserstoffselektivität des unbehandelten und siloxanbehandelten SGP30 im Feld und die dort vorgefundenen Wasserstoffkonzentrationen sowie ihr zeitlicher Verlauf soll näher betrachtet werden. Wie bereits in Kap. 7.1 beschrieben, wurde hierfür eine ausführliche Kalibrierung durchgeführt und PLSR-Modelle gebildet. Diese Modelle sind in Abbildung 85 dargestellt. Für den unbehandelten Sensor ergibt sich ein $RMSE_V$ von 44,8 ppb und ein $RMSE_T$ von 40,5 ppb. Für den siloxanbehandelten Sensor ein $RMSE_V$ von 56 ppb und ein $RMSE_T$ von 60,0 ppb. Wie bereits in der Vergiftungsstudie beobachtet, besitzt der siloxanbehandelte Sensor eine erhöhte Messunsicherheit im Vergleich zu einem unbehandelten Sensor – trotz der komplexen Mischung unter dem Einfluss von Störgasen.



(a) Unbehandelter SGP30.

(b) Siloxanbehandelter SGP30.

Abbildung 85: PLSR-Modelle trainiert für die Vorhersage von Wasserstoff auf Basis der ausführlichen Kalibrierung vor den Feldtests des (a) unbehandelten SGP30 und des (b) siloxanbehandelten SGP30.

Neben diesen PLSR-Modellen soll auch der Vergleich mit einer direkten Quantifizierung mit nur einem Merkmal erfolgen, welche aufgrund der hohen Selektivität des siloxanbehandelten Sensors möglich ist. In der Initialkalibrierung für die Feldtests ergibt sich eine höchste Korrelation von 0,97 des DSR-Signals der Schicht S2 des SGP30 bei 275 °C⁴⁷. Wird auf Basis der Initialkalibrierung analog zu oben eine PLSR mit diesem einem Merkmal und einer PLSR-Komponente gebildet (entsprechend einer linearen Projektion), ergibt sich ein $RMSE_V$ von 129 ppb und ein $RMSE_T$ von 138 ppb. Werden ebenfalls Werte aus der Zwischenkalibrierung mit einbezogen, erhöhen sich beide RMSE auf 228 ppb. Das Modell ist in Abbildung 86 gezeigt, die Gasangebote aus der Zwischenkalibrierung sind deutlich zu erkennen, der Sensor hat über den Zeitraum im Feld eine Veränderung erfahren. Da es sich lediglich um einen Offset von etwa 400 ppb handelt, könnte die Drift durch eine einfache Ein-Punkt-Kalibrierung behoben werden. Darüber hinaus zeigt sich eine beginnende Unlinearität bei hohen Konzentrationen: diese werden leicht unterschätzt.

⁴⁷ Dies entspricht nicht dem Merkmal mit der höchsten Korrelation aus der randomisierten Messung der Vergiftungsstudie. Gründe hierfür können die leicht unterschiedliche Gaszusammensetzung der Messung sein oder der zeitliche Abstand, bei dem der Sensor weitere Veränderungen erfahren haben kann.

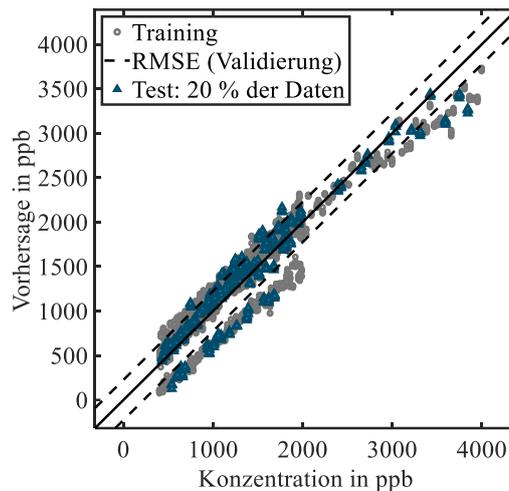


Abbildung 86: Quantifizierung der Wasserstoffkonzentration in der Kalibrierung mit nur einem einzelnen Merkmal, dem DSR-Signal bei 275 °C der Schicht S2 des siloxanbehandelten SGP30.

7.3 Ergebnisse der wasserstoffselektiven Messung im Feld

Der komplette Verlauf der drei Wasserstoffsignale – des unbehandelten und des siloxanbehandelten SGP30 (160 Merkmale, 1 Merkmal) – über den ersten und den zweiten Teil des Feldtests ist in Abbildung 87 und Abbildung 88 dargestellt⁴⁸. Die Signale laufen über den Großteil der Zeit parallel, es besteht jedoch ein Offset von 100-200 ppb. Zu Beginn des Feldtests in Abbildung 87 ist der Offset zunächst höher: Insbesondere der siloxanbehandelte Sensor besitzt ein Einlaufverhalten, erst nach ca. 7 Tagen ist der Offset nahezu konstant zwischen den beiden Modellen mit vielen Merkmalen. Die Quantifizierung über ein Merkmal liegt zu Beginn zwischen den beiden anderen Modellvorhersagen, ab dem Ende des ersten Zeitintervalls im Feld liegt sie unter dem Niveau der anderen beiden Signale, was bereits im Vergleich der Daten aus der Initial- und Zwischenkalibrierung beobachtet wurde. Das gemessene Level im Raum ist mit 1000-1500 ppb sehr hoch im Vergleich zum atmosphärischen Wasserstoffgehalt von 500 ppb. Bei Lüften (10 Minuten geöffnete Fenster im Raum und auf dem Flur, sowie geöffnete Tür⁴⁹) nimmt die angezeigte Konzentration signifikant ab, erreicht in der Regel nicht ganz 500 ppb. Im Raum befanden sich über den gesamten Zeitraum nur in Ausnahmefällen und für kurze Zeit Menschen, zum Beispiel um Freisetzung und Probenahmen durchzuführen. Neben dem hohen Grundlevel werden außerdem große Schwankungen beobachtet. Teils sind diese auf Wasserstoff-Freisetzung zurückzuführen (11, 12 und 49), an anderer Stelle treten sie spontan auf. Besonders an Tagen mit VOC-Freisetzung (Aceton, Isopropanol, Toluol und Xylol) ist im Nachgang häufig ein deutlicher Anstieg der Wasserstoffkonzentration beobachtbar⁵⁰. An Wochenenden kann außerdem ein unterschiedlich stark ausgeprägter Tagesgang beobachtet werden⁵¹. Das Maximum dieses Tagesgangs ist in der

⁴⁸ In beiden Abbildungen sind verschiedene Events mit Nummern markiert, die zugehörige Beschreibung kann in Anhang C nachgelesen werden. Auf die hier relevanten Ereignisse wird im Text eingegangen.

⁴⁹ Lüften: 4, 6, 8, 10, 13, 15, 17, 19, 21, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 37, 39, 41, 43, 45, 48, 50 und 52

⁵⁰ Tage, an denen die Wasserstoffkonzentration einen höheren Wert erreicht als am Tag zuvor: 16, 20, 22, 27, 29, 31, 40, 42 und 46

⁵¹ Wochenenden: 7, 14, 23, 25, 36 und 47, bei 14 ist der Tagesgang besonders ausgeprägt.

Regel morgens zwischen 6 und 8 Uhr anzutreffen, das Minimum am Abend zwischen 18 und 20 Uhr.

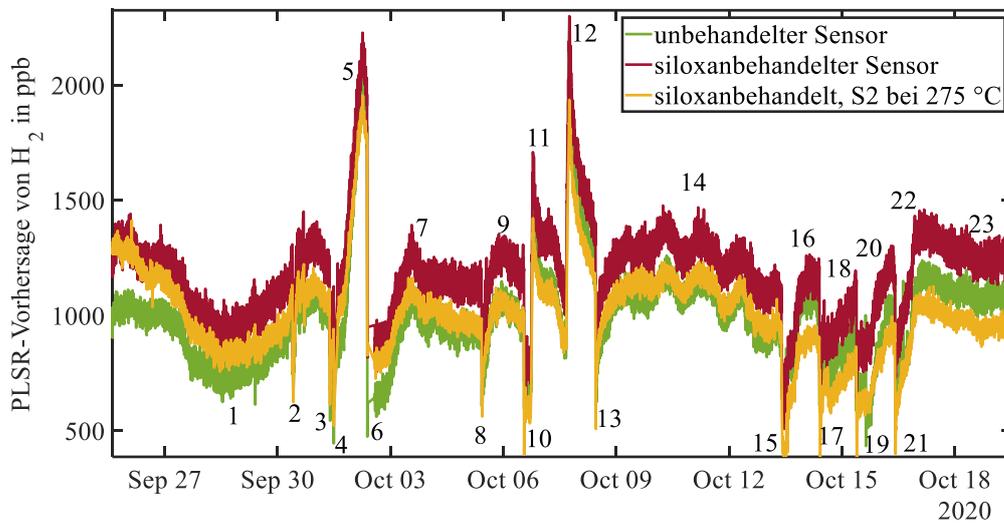


Abbildung 87: Angezeigtes Signal für die Wasserstoffkonzentration über den gesamten Verlauf des ersten Teils des Feldtests des unbehandelten SGP30 Sensors und des siloxanbehandelten SGP30 Sensors. Eine Beschreibung der nummerierten Ereignisse ist in Anhang C zu finden.

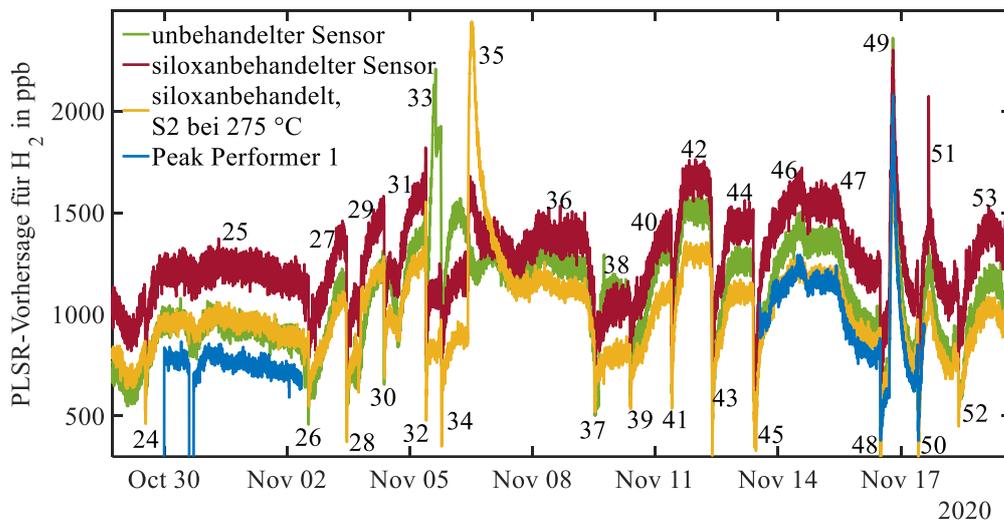


Abbildung 88: Angezeigtes Signal für die Wasserstoffkonzentration über den gesamten Verlauf des zweiten Teils des Feldtests des unbehandelten SGP30 Sensors und des siloxanbehandelten SGP30 Sensors. Darüber hinaus sind die zeitlich begrenzten Aufnahmen des Referenzgeräts Peak Performer 1 dargestellt. Eine Beschreibung der nummerierten Ereignisse ist in Anhang C zu finden.

In Abbildung 88 am 05. und 06.11.2020 (33, 35) treten die einzigen deutlichen Abweichungen zwischen den Signalen auf: Bei 33 zeigt der unbehandelte SGP30 ein stark ansteigendes Signal, der siloxanbehandelte SGP30 lediglich die zwei durchgeführten Lüftungen mit niedrigen Konzentrationen an. Bei 35 ist es umgekehrt, die beiden Modelle auf Basis des siloxanbehandelten Sensors zeigen einen Anstieg der Wasserstoffkonzentration. Während 33 nicht auf eine geplante Freisetzung zurückzuführen ist, sondern im Zusammenhang mit im

Gebäude durchgeführten Sanierungsmaßnahmen steht, wurde bei 35 Limonen freigesetzt. Dieses Gas ist nicht Teil der Kalibrierung – dennoch funktioniert die Selektivität auf Basis des trainierten Modells. Der siloxanbehandelte Sensor zeigt ein eindeutiges Sensorsignal auf diese Freisetzung. Bei der Betrachtung der Sensor Rohsignale des unbehandelten Sensors fällt jedoch auf, dass der Sensor keinerlei Reaktion auf die Freisetzung zeigt. Da davon ausgegangen wird, dass die Membran als gröÙenselektiver Filter fungiert und Limonen ein großes Molekül darstellt (deutlich größer als beispielsweise Toluol), erreicht dieses wahrscheinlich die sensitive Schicht des unbehandelten Sensors nicht. Die fehlende Selektivität zwischen Wasserstoff und Limonen auf dem siloxanbehandelten Sensor lieÙe sich entsprechend durch eine erneute Aufbringung der Membran beheben.

Die quantitativen Eigenschaften der Modelle können über Freisetzungstests miteinander verglichen werden. Abbildung 89 zeigt zwei solcher Freisetzungen, die mit Hilfe eines MFCs und einer Prüfgasflasche mit 4000 ppm Wasserstoff durchgeführt wurden. Rechnerisch, bei gleichmäßiger Verteilung des freigesetzten Volumens im ganzen Raum, würde sich eine Konzentrationserhöhung von 1 ppm (1. Freisetzung, Dauer: 1 h) beziehungsweise 2 ppm (2. Freisetzung, Dauer: 2 h) ergeben. Vor der ersten Freisetzung wurde der Raum ausgiebig gelüftet, während dieser Zeit zeigt der unbehandelte Sensor eine Konzentration von 720 ppb und der siloxanbehandelte Sensor eine Konzentration von etwa 820 ppb (160 Merkmale) beziehungsweise 590 ppb (1 Merkmal) an. Die maximal erreichte Konzentration während der ersten Freisetzung beträgt 1620 ppb (unbehandelt), 1710 ppb (siloxanbehandelt, 160 Merkmale) beziehungsweise 1420 ppb (siloxanbehandelt, 1 Merkmal), was einem Hub von 900 ppb (unbehandelt), 890 ppb (siloxanbehandelt, 160 Merkmale) beziehungsweise 830 ppb (siloxanbehandelt, 1 Merkmal) entspricht. Die beiden komplexen Modelle zeigen in diesem Bereich ein nahezu identisches Verhalten, der Signalhub ist mit 90 % der freigesetzten Stoffmenge äußerst realistisch. Die Auswertung auf Basis von einem direkten Merkmal zeigt einen etwas geringeren Hub von 83 % der freigesetzten Menge an. Bei Beginn der zweiten Freisetzung liegen die Konzentrationen der Modelle bei 870 ppb (unbehandelt), 1060 ppb (siloxanbehandelt, 160 Merkmale) und 850 ppb (siloxanbehandelt, 1 Merkmal), die höchste erreichte Konzentration entspricht in beiden komplexen Modelle 2300 ppb für die Auswertung auf Basis von nur einem Merkmal 1940 ppb. Der Signalhub des unbehandelten Sensors beträgt entsprechend 1430 ppb (71,5 % der freigesetzten Menge), der des siloxanbehandelten Sensors mit 160 Merkmalen 1240 ppb (62 % der freigesetzten Menge) und bei nur einem herangezogenen Merkmal 1090 ppb (55 % der freigesetzten Menge). Bei Überlagerter von der Konzentration abhängiger Abnahme der Wasserstoffkonzentration durch Diffusion aus dem Raum hinaus und aufgrund der konstanten Freisetzungsrates (doppelte Dauer für 2 ppm) ist ein niedrigerer prozentualer Anteil erwartbar. Dass sich die Modelle an dieser Stelle um bis zu 400 ppb unterscheiden, deutet neben dem Offset auf eine unterschiedliche Sensitivität (Steigungsfehler) der Modelle bei hohen Konzentrationen hin.

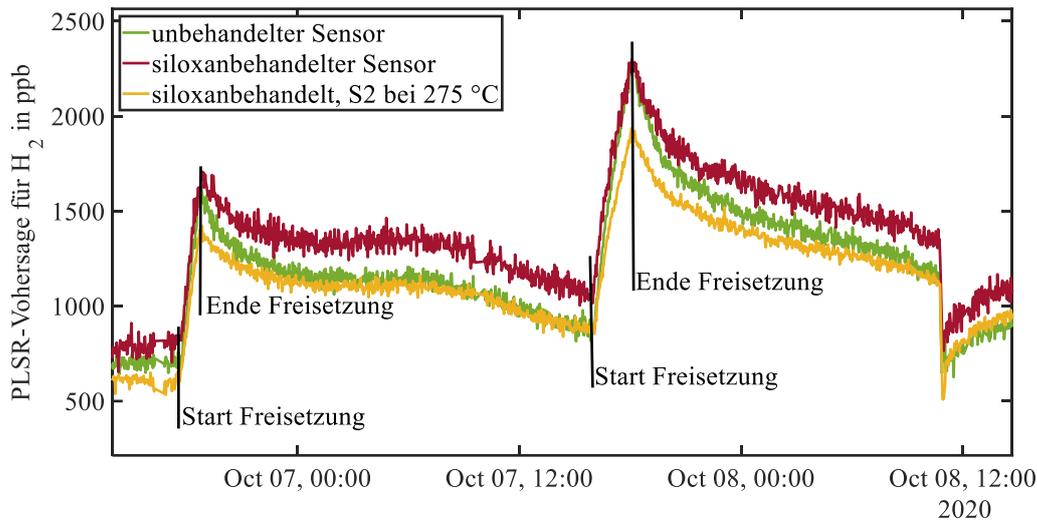


Abbildung 89: Sensorsignale für Wasserstoff des unbehandelten und siloxanbehandelten SGP30 während der Freisetzung von 1 ppm und 2 ppm Wasserstoff im Raum über einen MFC aus einer Prüfgasflasche.

Ohne Referenz kann keine Aussage darüber getroffen werden, welches der drei Modelle näher an der Realität liegt. Für zwei kurze Zeitabschnitte von jeweils 3-4 Tagen wurde deshalb im Raum parallel mit einem Referenzgerät für Wasserstoff gemessen. Die Abtastrate des Peak Performer 1 beträgt 3,6 Minuten, die Messgenauigkeit des Geräts liegt bei 10 ppb, die gemessene Konzentration parallel zu den Signalen der Sensoren ist in Abbildung 90 dargestellt. Erneut zeigt sich ein Offset, der relative Verlauf aller Signale ist hingegen gut vergleichbar. Das Signal des unbehandelten SGP30 und die direkte Quantifizierung über ein Merkmal des siloxanbehandelten SGP30 liegen etwa 200 ppb über dem des Peak Performer 1, das des siloxanbehandelten SGP30 (160 Merkmale) liegt 500 ppb darüber. Der an dieser Stelle größere Offset deutet erneut auf ein Einlaufen des Sensors hin, da diese Tage kurz nach Beginn der zweiten Feldtestphase liegen. Eine Analyse des Signalrauschen ist an dieser Stelle nicht fehlerfrei möglich, da echte Wasserstoff-Schwankungen nicht vom Signalrauschen getrennt werden können. Dennoch ist ersichtlich, dass das Signal des Peak Performer 1 rauschärmer (Standardabweichung 15,9 ppb) als das des unbehandelten SGP30 (Standardabweichung 29,8 ppb) und des siloxanbehandelten Sensors (160 Merkmale, Standardabweichung 36,1 ppb) ist⁵². Die Quantifizierung über nur ein Merkmal hat im Vergleich mit den komplexeren Modellen die geringste Standardabweichung von 21,1 ppb. Diese Messunsicherheiten liegen für die Sensoren unter den erhaltenen RMSE-Werten aus dem Training (Abbildung 85), was darauf hindeutet, dass die Abweichungen in den Modellen durch die große Dynamik der Störeinflüsse dominiert ist.

⁵² Die Werte der Standardabweichung wurden über einen 2 h langen Zeitabschnitt am 01.11.2020 mit annähernd konstanter Konzentration berechnet. Ein Lilliefors-Test über den betrachteten Zeitbereich findet keine statistisch signifikante Abweichung von einer Normalverteilung (Signifikanzniveau 5 %).

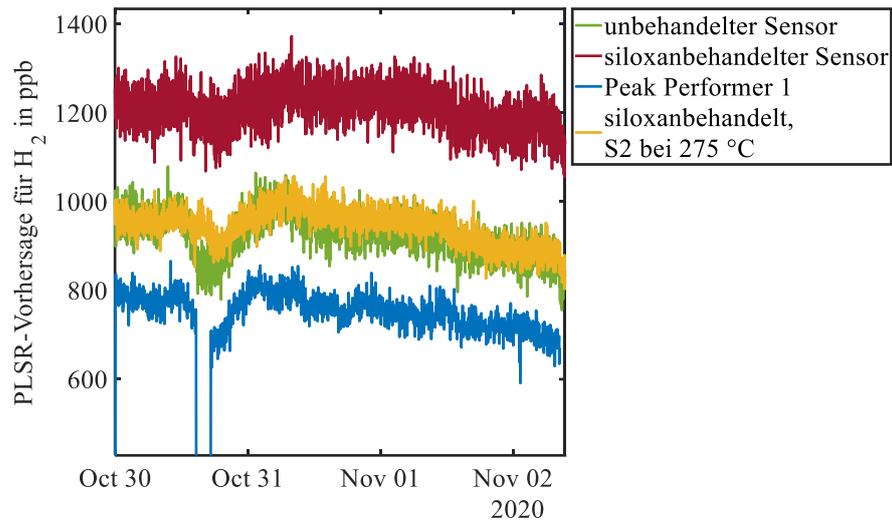


Abbildung 90: Referenzdaten für Wasserstoff gemessen mit einem Peak Performer 1 im Vergleich mit den Sensorsignalen für Wasserstoff des unbehandelten und siloxanbehandelten SGP30 Sensors. Für einen kurzen Zeitabschnitt stehen keine validen Daten des Peak Performer 1 zur Verfügung, da die Pumpe für Probenahmen benötigt wurde und somit nur Trägergas (Stickstoff 5.0) gemessen wurde.

Abbildung 91 zeigt den zweiten Zeitabschnitt mit vorhandenen Referenzdaten des Peak Performer 1. Neben dem Verlauf über das Wochenende ist am 16.11.2020 eine ausgiebige Lüftung des Raumes gefolgt von einer Freisetzung von insgesamt 2 ppm Wasserstoff analog zu Abbildung 89 (2. Freisetzung) zu sehen. Der niedrigste Punkt bei geöffneten Fenstern des Peak Performer 1 liegt bei 380 ppb und damit 120 ppb unter der atmosphärischen Konzentration. Der unbehandelte Sensor erreicht im niedrigsten Punkt eine Konzentration von 465 ppb, ebenfalls leicht unter der atmosphärischen Konzentration, der siloxanbehandelte Sensor eine Konzentration von 560 ppb (160 Merkmale) beziehungsweise 278 ppb (1 Merkmal). Der Offset zum Referenzgerät ist hier für beide Sensoren deutlich geringer als während des ersten Tests (85 ppb, 180 ppb und -102 ppb). Kurz vor der Freisetzung liegen die angezeigten Konzentrationen bei 610 ppb (Peak Performer 1), 710 ppb (unbehandelt), 935 ppb (siloxanbehandelt, 160 Merkmale) und 645 ppb (siloxanbehandelt, 1 Merkmal), im höchsten Punkt bei 2075 ppb (Peak Performer 1), 2360 ppb (unbehandelt), 2300 ppb (siloxanbehandelt, 160 Merkmale) und 1780 (siloxanbehandelt, 1 Merkmal). Der gemessene Hub liegt damit bei 1465 ppb (Peak Performer 1), 1650 ppb (unbehandelt), 1365 ppb (siloxanbehandelt, 160 Merkmale) und 1135 ppb (siloxanbehandelt, 1 Merkmal). Trotz des größeren Offsets zum Referenzgerät liegt hier der siloxanbehandelte Sensor (160 Merkmale) im Hub etwas näher an der Referenz (7 % Abweichung im Vergleich zu 13 % Abweichung des unbehandelten Sensors und 23 % Abweichung der Quantifizierung über nur ein Merkmal).

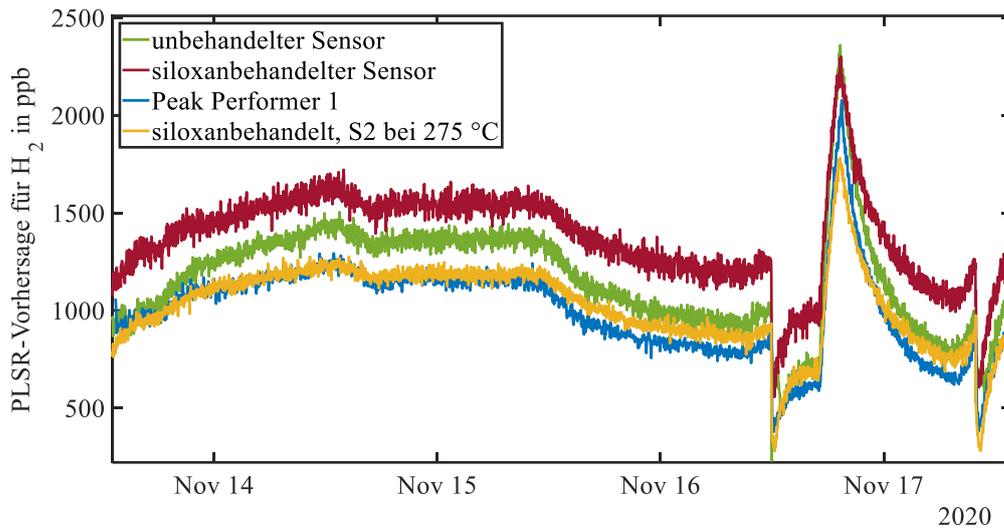


Abbildung 91: Referenzdaten für Wasserstoff gemessen mit einem Peak Performer 1 im Vergleich mit den Sensorsignalen für Wasserstoff des unbehandelten und siloxanbehandelten SGP30 Sensors. Am 16.11.2020 ist eine ausgiebige Lüftung des Raumes gefolgt von einer Freisetzung (2 ppm Wasserstoff) zu sehen.

7.4 Detektion der Vergiftung im Feld

Für alle im vorgestellten Feldtest eingesetzten Sensoren kann die vereinfachte Zeitkonstante $t_{50/90}$ der Relaxation auf hoher Temperatur berechnet werden, wie zuvor wird hierzu die erste Hochtemperaturphase herangezogen. Die Werte für den SGP30 und auch den SGP40 zeigen die gewohnte Konstanz und sind deshalb aus Gründen der Übersichtlichkeit in den folgenden Graphen nicht enthalten. Die Zeitkonstanten während der insgesamt drei durchgeführten Kalibrierungen in Form von Mittelwert und Standardabweichung über alle Gasangebote sind in Abbildung 92 dargestellt. Für alle Sensoren tritt die größte Veränderung zwischen der initialen und der zweiten Kalibrierung auf, die Zeitkonstante steigt in allen Fällen. Von der zweiten zur dritten Kalibrierung tritt lediglich eine geringfügige weitere Veränderung auf, die lediglich für die beiden BME688 Sensoren und den ZMOD4450 beobachtet wird.

Aufgrund der Konzentration der Veränderung auf den ersten Abschnitt zeigt Abbildung 93 den Verlauf der Zeitkonstante über die ersten 10 Tage im Feld. Zum Vergleich sind die Werte der Kalibrierungen links und rechts davon nochmal aufgetragen. Für die Darstellung wurde ein gleitender Mittelwert über einen Zeitbereich von 12 h (360 Datenpunkte) eingesetzt, um das niedrige Signal-Rausch-Verhältnis auszugleichen. Die BME688-Sensoren zeigen analog zu den Ergebnissen in der Vergiftungsstudie einen zu Beginn steileren Anstieg gefolgt von einer langsameren, aber steten weiteren Verlangsamung des Relaxationsprozesses; beide Sensorexemplare fallen gut zusammen. Das Verhalten der beiden ZMOD4410 ist besonders charakteristisch: nach etwa 1000 Zyklen (33 h im Feld) steigt die Zeitkonstante auf das 1,5-fache des Ausgangszustandes an und ist nach weiteren etwa 1000 Zyklen erneut nahezu konstant. In den Modellen dieses Sensors wurden ab diesem Zeitpunkt große Abweichungen und unbrauchbare Ergebnisse beobachtet, die durch Rekalibrierung nicht behoben werden konnten (Amann, 2021).

Kapitel 7

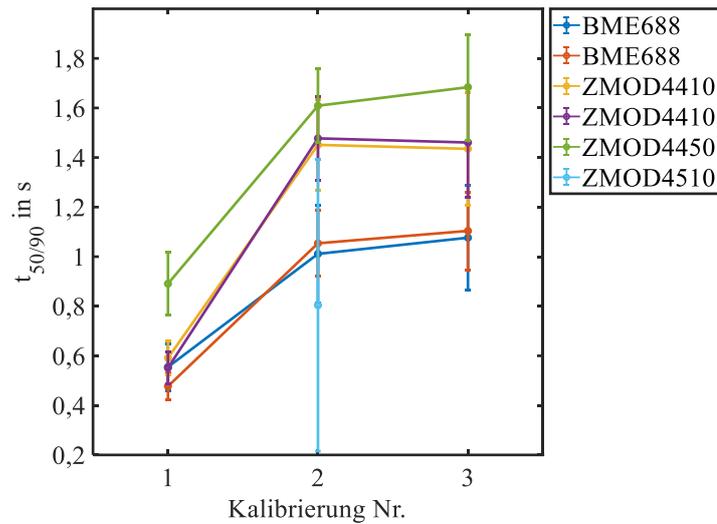


Abbildung 92: Die Zeitkonstante der Relaxation auf hoher Temperatur in Form von Mittelwert und Standardabweichung während der drei durchgeführten Kalibrierungen für die im Feldtest verwendeten Sensoren mit Ausnahme der konstanten Sensoren SGP30 und SGP40.

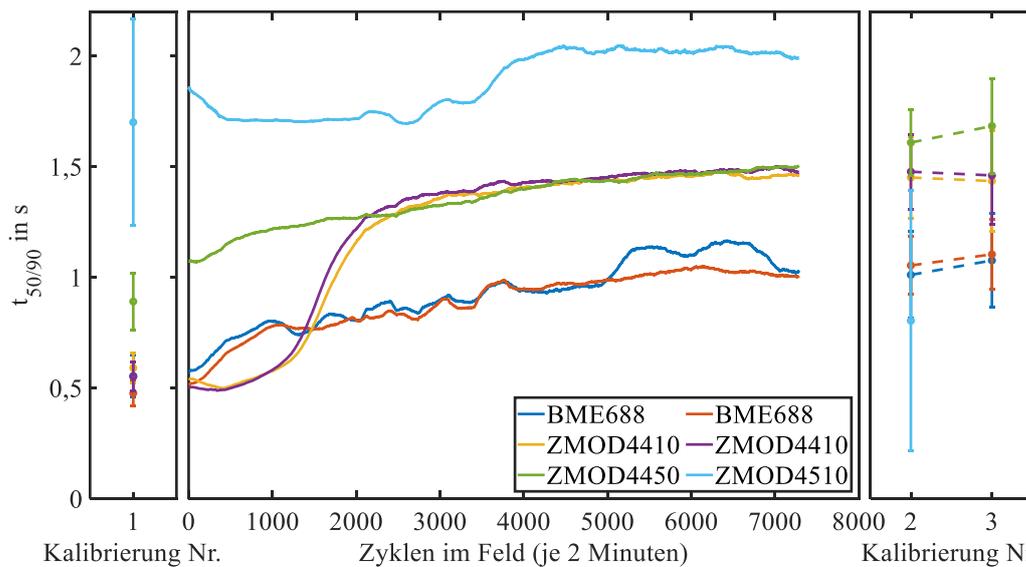


Abbildung 93: Gleitender Mittelwert der Zeitkonstante der Relaxation auf hoher Temperatur über 12 h (360 Datenpunkte) für die im Feldtest verwendeten Sensoren mit Ausnahme der konstanten Sensoren SGP30 und SGP40 über die ersten 10 Tage im Feld. Links und rechts davon sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Kalibrierungsmessungen, die auch in Abbildung 92 dargestellt sind, zu sehen. Mit Ausnahme des ZMOD4510 liegen diese Werte konsistent zu den Beobachtungen im Feld.

Die nicht im Rahmen der Vergiftungsstudie untersuchten Sensoren ZMOD4450 und ZMOD4510 zeigen ebenfalls einen Anstieg der Zeitkonstante: der ZMOD4510 in Form einer ähnlich charakteristischen Stufe wie die ZMOD4410-Sensoren nach etwa 3500 Zyklen (etwa 5 Tage im Feld). Der ZMOD4450 weist einen konstanten Anstieg auf, der bereits während der ersten Kalibrierung in der Gasmischanlage beobachtet werden kann.

7.5 Diskussion und Zwischenfazit

Die gezeigten Ergebnisse sowohl zur Messung von Wasserstoff als auch zur Erkennung der Vergiftung sollen zuletzt in einen breiteren Kontext eingeordnet und diskutiert werden. Eine komplette Behandlung der aufgenommenen Daten könnte selbst eine eigenständige Dissertation darstellen, für weitere Analysen und Auswertungen wird deshalb an dieser Stelle auf Amann (2021) und kommende Veröffentlichungen zu diesem Datensatz verwiesen.

7.5.1 Okkupationserkennung, Wasserstoffquellen und Tagesverlauf

Die großen beobachteten Schwankungen und das hohe Grundlevel von Wasserstoff im Feldtestraum weisen eindeutig auf eine oder mehrere Wasserstoffquellen und -senken im Raum hin. Es wurden mehreren Vergleichsmessungen mit siloxanbehandelten und unbehandelten Sensoren in Außenluft vor dem Fenster des Raumes und im Nachbarraum durchgeführt, stets mit demselben Ergebnis: die Wasserstoffkonzentration im Raum ist höher als in der Umgebung. Aufgrund der Covid19-Pandemie sowie der vielen Freisetzungen konnten entgegen der ursprünglichen Planung kaum Tests unter der Anwesenheit von Personen durchgeführt werden. In einer im Jahr 2017 durchgeführten und auf der Indoor Air 2018 vorgestellten Untersuchung wurde der Mensch und sein im Darm enthaltenes Mikrobiom als Quelle für Wasserstoff klar nachgewiesen (Marthinsen & Fleming, 1982; Schultealbert et al., 2018b; Tomlin et al., 1991). Der Signalhub während einer Gruppensitzung mit 20 anwesenden Personen betrug dabei etwa 2 ppm. Die jetzigen Untersuchungen deuten auf weitere Quellen in Innenräumen hin, die einen ähnlichen Konzentrationsbereich abdecken können. Besonders häufig wurden starke Anstiege als Folge von Freisetzungen (beispielsweise Toluol oder Limonen) beobachtet, der Anstieg tritt in diesem Fall mehrere Stunden nach der Freisetzung auf. Dies deutet auf einen Abbau der VOCs hin, bei dem als Nebenprodukt Wasserstoff entstehen kann. Solche Prozesse werden in der Literatur beschrieben (Ehhalt & Rohrer, 2009; Grant et al., 2010). Darüber hinaus kann auch eine Wasserstoffproduktion durch Mikroorganismen – ähnlich wie im menschlichen Darm – nicht ausgeschlossen werden (Appel & Schulz, 1998; Nandi & Sengupta, 1998).

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Annahme, dass Wasserstoff als charakteristisches Signal für menschliche Anwesenheit eingesetzt werden kann, auf Basis der gezeigten Ergebnisse angezweifelt werden muss. Aufgrund der in Frage kommenden Quellen ist eine erhöhte Lüftung bei erhöhter Wasserstoffkonzentration dennoch zu empfehlen, sodass die Messung der Wasserstoffkonzentration nicht als nutzlos angesehen werden kann. Durch die geringe Verfügbarkeit von Wasserstoff-Referenzgeräten ist die Datenlage in diesem Themenbereich unzureichend. Die kostengünstige Messung mit siloxanbehandelten Halbleitersensoren, wie sie hier demonstriert wurde, kann hier einen großen Beitrag zu einer Vielzahl von neuen Erkenntnissen leisten. Untersucht werden sollte beispielsweise, ob Mikroorganismen oder Schimmel Wasserstoffquellen darstellen können, womit die Detektion dieser gesundheitsschädlichen Besiedelung der Wände stark erleichtert würde. Die derzeitigen Untersuchungen stützen sich hauptsächlich auf GC-MS-Analysen, die eine zu geringe Konzentration von MVOCs (mikrobielle VOCs) für die Detektion in der Raumluft nahelegen (Schleibinger et al., 2005).

7.5.2 Trainierte und chemische Selektivität

Ein Vergleich der beiden Methoden zur Erzeugung von Selektivität, reines Training und Konditionierung, kann vor allem durch den Vergleich mit dem Referenzgerät erfolgen. Der Offset der absoluten Konzentration fällt für den siloxanbehandelten Sensor höher aus, ebenso das Rauschen des Signals, was bereits im Vergleich anhand von Labor-Charakterisierungen in Kap. 7.1 beobachtet wurde. Die Vermessung der Freisetzung und der Signalhub stimmen hingegen besser mit dem siloxanbehandelten Sensor überein. Werden alle Freisetzungen (auch von VOCs) betrachtet, zeigen beide Signale eine gute Selektivität – auch gegenüber den nicht im Training enthaltenen Substanzen. Die Korrelation zwischen dem unbehandelten SGP30 und der Ausgabe des Peak Performer 1 beträgt 0,97 über die beiden gezeigten Testperioden, die des siloxanbehandelten SGP30 0,95 (160 Merkmale). Beide Modelle folgen dem Referenzgerät (siehe Abbildung 94) also nahezu ideal – der Unterschied zwischen beiden Methoden ist in diesen Zeitabschnitten marginal. Für die direkte Quantifizierung mit nur einem Merkmal liegt die Korrelation mit 0,91 etwas geringer.

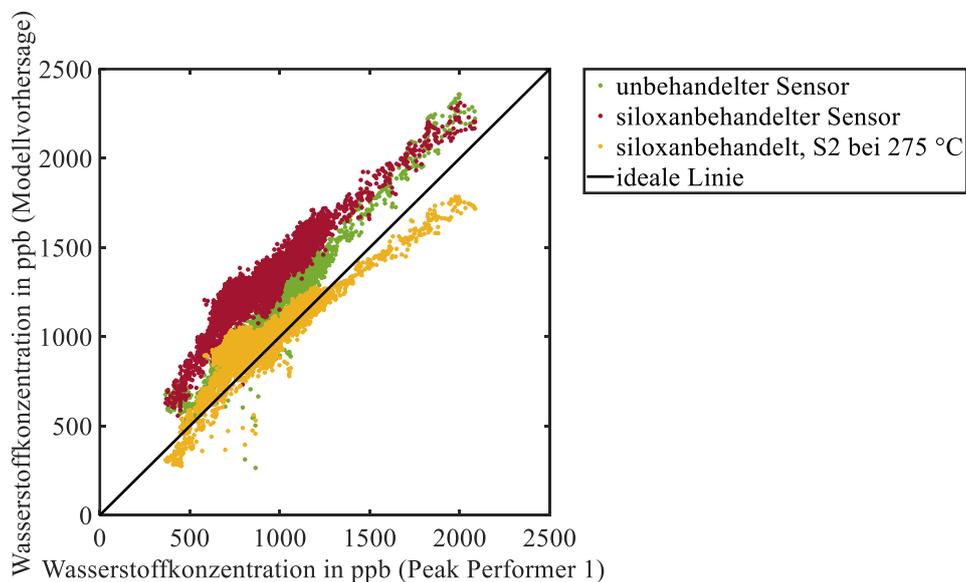


Abbildung 94: Korrelationsplot der drei Modellvorhersagen für Wasserstoff über die Werte des Referenzgeräts für Wasserstoff, der Peak Performer 1.

Bereits in Abbildung 88 wurden zwei Abweichungen zwischen den beiden Sensorsignalen am 05. und 06.11.2020 beobachtet, Abbildung 95 zeigt deshalb eine Vergrößerung dieses Zeitbereichs. Beide Sensoren laufen parallel bis um etwa 09:00 Uhr des 05.11.2020. Nach der durchgeführten Lüftung des Raumes steigt das Signal des unbehandelten SGP30 stark an, der Sprung bei etwa 15:00 Uhr entspricht dem Beginn einer parallel durchgeführten Aceton- und Toluol-Freisetzung⁵³. Am 06.11.2020 ab 10 Uhr zeigen hingegen die beiden Modelle des siloxanbehandelten Sensors einen Anstieg, der mit der Freisetzung von Limonen zusammenfällt. Dieser Anstieg fällt für die Quantifizierung über nur ein Merkmal deutlicher

⁵³ Auch die Signale der anderen trainierten Gase (nicht gezeigt, auf Basis des unbehandelten SGP30) zeigen an diesem Tag Reaktionen: die Konzentrationssignale von Ethanol und Kohlenstoffmonoxid laufen kontinuierlich ins Negative, Aceton steigt schon vor der Freisetzung an.

aus, ist allerdings in allen DSR-Signalen des siloxanbehandelten Sensors zu beobachten. Erst am Abend des 06.11.2020 laufen die Signale wieder parallel.

Ursprung des ersten beobachteten Effekts sind wahrscheinlich am gleichen Tag auf dem Stockwerk durchgeführte Sanierungsmaßnahmen, bei denen Bindemittel für die Sanierung von Asbest eingesetzt wurde. Die unrealistischen Verläufe der Signale werden durch eine oder mehrere nicht in der Kalibrierung enthaltene Substanzen verursacht. Das Signal des siloxanbehandelten und damit chemisch selektiven SGP30 ist hingegen weitgehend unbeeinflusst.

Die deutliche Detektion der Limonenfreisetzung kann entweder durch die direkte Detektion von Limonen auch durch siloxanbehandelte Sensoren erklärt werden, oder durch die Umsetzung von Limonen an der heißen Sensoroberfläche zu Wasserstoff (Martin-Luengo et al., 2010), das dann im Folgenden detektiert wird. Auf dem unbehandelten Sensor ist dies nicht möglich, da die auf dem Sensor aufgebrachte Membran den Eintritt von Limonen bis zur sensitiven Schicht verhindert⁵⁴. Ein Wiederaufbringen dieser Membran könnte entsprechend die Selektivität des siloxanbehandelten Sensors verbessern.

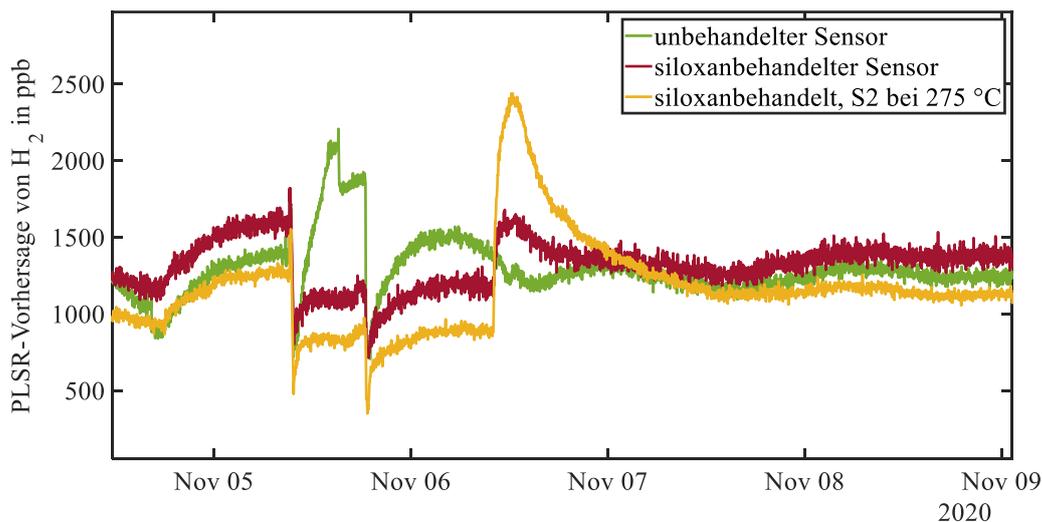


Abbildung 95: Sensorsignale für Wasserstoff des unbehandelten und siloxanbehandelten SGP30 während eines unidentifizierten Events (wahrscheinlich im Rahmen von Bauarbeiten, 05.11.2020) und der Limonenfreisetzung (06.11.2020) im Raum.

Eine abschließende Bewertung, welche Form der selektiven Wasserstoffmessung (unbehandelt oder siloxanbehandelt) besser ist, ist an dieser Stelle nicht möglich. Die direkte Quantifizierung über nur ein Merkmal erweist sich in dieser Untersuchung als weniger driftstabil. In der Literatur ist kein Fall bekannt, bei dem ein anderes Gas als Wasserstoff auf einem siloxanbehandelten Sensor ein Sensorsignal erzeugt, entsprechend sollten Laboruntersuchungen mit Limonen und anderen Gasen folgen, um diesen Effekt eingehend zu untersuchen und die physikalische Selektivität der Siloxanbehandlung weiter zu konkretisieren.

⁵⁴ Die Limonenfreisetzung kann in keinem Modell und keinem DSR-Signal des Sensors beobachtet werden.

7.5.3 Erkennung der Vergiftung

Die Erkennung der Vergiftung konnte eindrucksvoll auf Basis des BME688, der dem BME680 in allen Belangen außer dem elektrischen Messbereich gleicht, in den Daten des Feldtests beobachtet und gezeigt werden. Nach etwa 500-800 Zyklen (etwa 1 Tag im Feld) ist ein vergleichbarer Anstieg wie nach 1,33 ppm h in der Vergiftungsstudie erreicht. Diese Werte entsprechen einer D₄-Konzentration im Raum von 55 ppb, was 678 µg/m³ entspricht. Diese Konzentration ist sehr hoch und liegt außerdem über dem vom Umweltbundesamt empfohlenen Richtwert I von 0,4 mg/m³ (Umweltbundesamt, 2011). Eine solche direkte Umrechnung von Dosis in Konzentration ist allerdings aus verschiedenen Gründen mit einer großen Unsicherheit behaftet. Es existieren derzeit keine Daten, die einen direkten Vergleich des Vergiftungszustandes bei gleicher Dosis aber unterschiedlicher Konzentration und Dauer ermöglichen. Mit Hilfe des DSO-Merkmals sind solche Studien in Zukunft deutlich einfacher durchzuführen und zu bewerten, weswegen sich die Datenlage hier zeitnah verbessern sollte. Darüber hinaus sind die Sensorzyklen in der Vergiftungsstudie und den Feldtests nicht identisch, was ebenfalls zu Unterschieden führen kann.

Die Schicht S0 des SGP30 zeigt in den Feldtest-Daten eine Drift, die im Gegensatz zu den anderen Sensoren lediglich einen steigenden Offset in den Daten zur Folge hat, der durch das Training weniger Datenpunkte korrigiert werden kann. Aufgrund der konstant bleibenden Zeitkonstante der Relaxation wird als Ursache dieser Drift nicht von einer Vergiftung durch Siloxane ausgegangen.

Für den ZMOD4410 wird ebenfalls ein abweichendes Verhalten beobachtet: die Modelle sind im Feld bereits nach kurzer Zeit völlig aussageelos. Gleichzeitig wird ein signifikanter Anstieg der Zeitkonstante der Relaxation beobachtet. Beides deutet auf eine Vergiftung des Sensors hin. In der gezeigten Vergiftungsstudie wurde solch ein Verhalten nicht in diesem Maße beobachtet, sodass hier eine andere Form der Vergiftung möglich ist. Diese Vergiftung kann allerdings ebenfalls durch das DSO-Merkmal detektiert werden und beruht wahrscheinlich ebenfalls auf einer Inaktivierung der sensitiven Schicht.

7.5.4 Zwischenfazit

Im Feld konnten die zuvor gewonnen Erkenntnisse angewandt, reproduziert oder erweitert werden:

- Die wasserstoffselektive Messung mit siloxanbehandelten Sensoren besteht im Feld den Vergleich mit einem über 30.000 € teuren Referenzgerät. Der Einsatz solcher Sensoren für eine Vielzahl von Untersuchungen in Bezug auf Wasserstoff sollte durch weitere Vergleichsmessungen mit dem Referenzgerät validiert und forciert werden.
- Die wasserstoffselektive Messung mit unbehandelten Sensoren auf Basis des TCO besitzt eine geringere Standardabweichung, ist in ihrer Gültigkeit jedoch strenggenommen limitiert auf die Variabilität des Trainingsdatensatzes. Im Feld wurden lediglich in einem Zeitbereich große Abweichungen festgestellt und im Vergleich mit dem Referenzgerät ebenso hohe Korrelationen wie mit dem siloxanbehandelten Sensor erhalten.

Kapitel 7

- Der siloxanbehandelte Sensor zeigt im Feld ein Signal auf Limonen, ein Verhalten, das in der Literatur bis jetzt unbekannt ist. Weitere Untersuchungen im Labor und die Verhinderung dieses Effekts durch das Wiederaufbringen der Membran sollten untersucht werden.
- Die erhaltenen Messdaten der wasserstoffselektiven Sensoren zeigen bereits die Relevanz weiterführender Studien in Bezug auf Wasserstoff in Innenräumen, aber auch in anderen Anwendungen. Wasserstoff ist ein für Halbleitersensoren hochrelevantes Stör- oder Zielgas, dem in der Literatur bisher wenig Beachtung geschenkt wird.
- Die sichere Erkennung von menschlicher Anwesenheit auf Basis von Wasserstoff ist auf Basis der Feldtestergebnisse anzuzweifeln.
- Die Erkennung und Quantifizierung der Vergiftung konnten an den im Feld eingesetzten Sensoren erfolgreich demonstriert werden. Dabei wurden weitere nicht aus der Vergiftungsstudie bekannte Verläufe gefunden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit stellt die erste detaillierte Untersuchung zur Vergiftung von Halbleitersensoren im temperaturzyklischen Betrieb mit einem in der Realität häufig vorkommenden zyklischen Siloxan dar.

Es konnte gezeigt werden, dass streng monotone Abnahmen der Reaktivität auf allen Sensoren zu beobachten sind. Es bestehen allerdings Unterschiede in der Stärke und dem Endwert dieser Abnahme. Eine abschließende Klärung dieser Unterschiede kann nicht unter der Verwendung kommerzieller Sensoren mit in der Regel nicht öffentlich verfügbarer Schichtzusammensetzung erfolgen. Auch weitere Untersuchungen auf Basis der DSR-Methode (zum Beispiel eine Variation der Hochtemperaturphase, die in ersten Ergebnissen auf Unterschiede in der Sauerstoffspezies für unterschiedliche Temperaturen hindeutet) können hier zu mehr Verständnis führen. Diese Arbeit liefert außerdem erste Hinweise, dass Sensoren im TCO nach der DSR-Methode stärkere Vergiftungserscheinungen aufweisen als bei konstanter Temperatur betriebene Sensoren. Hier sollte weiter untersucht werden, ob durch Anpassungen am Betrieb (beispielsweise langsamere Temperaturwechsel, um adsorbiertes Siloxan ohne stattfindende Reaktion zu desorbieren oder eine Einschränkung des Temperaturbereichs) Besserungen erzielt werden können.

Die Relaxation der Sauerstoffbedeckung auf hoher Temperatur konnte als quantitatives Merkmal für den Sensorzustand in Bezug auf Siloxanvergiftung identifiziert werden. Darüber hinaus konnte demonstriert werden, dass aufgrund der guten analytischen Beschreibbarkeit der Reaktivitätsabnahme anhand dieses Merkmals eine Selbst-Kompensation des Sensorsignals möglich ist. Aufgrund der großen Bedeutung dieses Merkmals in einer Vielzahl von Anwendungen wurde die Vorgehensweise zum Patent angemeldet. Auch die Kompensation der einzelnen Merkmale für eine PLSR konnte erfolgreich demonstriert werden. Weitere Untersuchungen zur Übertragbarkeit zwischen verschiedenen Sensoren gleichen Typs und der Anwendbarkeit auf andere Formen der Vergiftung oder von Sensordrift sollten hier durchgeführt werden. Dass auch die Quantifizierungsgenauigkeit des nicht bis kaum von Vergiftung betroffenen SGP30 durch die Anwendung dieser Kompensation besser wird, deutet daraufhin, dass der Sensorzustand allgemein auf Basis dieses Merkmals beschrieben und in die Berechnung eines Messwerts mit einbezogen werden kann.

Die Merkmalsextraktion des DSR-Signals konnte im Rahmen dieser Arbeit optimiert und objektiv gestaltet werden. Für objektive und vergleichbare Ergebnisse ist eine solche Methode unabdingbar, sodass diese Vorgehensweise auch in anderen Untersuchungen zum Einsatz kommen wird. Für die Anwendung der DSR-Methode in der Applikation ist es außerdem unabdingbar, dass die Berechnung automatisiert den optimalen Zeitbereich auswählt. Bei einer festen Zuweisung des Intervalls besteht in einer nicht vollständig kontrollierten Umgebung stets die Gefahr, dass das DSR-Signal bei vorliegenden hohen Konzentrationen und zu großem Zeitbereich unterschätzt wird oder bei niedrigen Konzentrationen und zu kleinem Zeitbereich Messgenauigkeit verschenkt wird.

Die untersuchten mechanischen Hemmungen der Vergiftung – Diffusionsbarriere oder Membran (SGP30) – bringen stets andere Nachteile mit sich: die Diffusionsbarriere schränkt den Zutritt der zu messenden Gase in gleichem Maße ein, was den Messbereich und die Messgenauigkeit beeinflusst, bei sehr hohen zu messenden Konzentrationen allerdings auch einen Vorteil darstellen kann. Die Membran hingegen, die im wahrscheinlichsten Fall als Größenfilter fungiert, inhibiert somit auch die Messung anderer großer Moleküle, was für Limonen in den beschriebenen Feldtests bereits beobachtet wurde (Amann, 2021). Zu klären ist an dieser Stelle, ob die Sensoren durch die selteneren linearen Siloxane, welche bedeutend kleiner sind (kleiner beispielsweise als das gemessene Toluol), vergiftet werden können.

Die entstehende Wasserstoff-Selektivität, die in der Literatur für Sensoren bei konstanter Temperatur ausführlich beschrieben ist, wurde auch im DSR-Betrieb beobachtet und detailliert beschrieben. Aufgrund der generell abnehmenden Reaktionsraten und der linearen Abhängigkeit des Sensorsignals hiervon ist eine genaue Dosierung der Vergiftung für diesen Messbetrieb notwendig. Im Gegenzug bleibt die Ansprechgeschwindigkeit des Sensors und die Linearität der Kennlinie erhalten, was einen großen Vorteil im Vergleich zu den erwähnten, bei konstanter Temperatur betriebenen, siloxanbehandelten Sensoren darstellt.

Im Feld konnten sowohl die Möglichkeit der Anwendung des DSO-Signals zur Quantifizierung des Vergiftungszustandes als auch der Einsatz eines siloxanbehandelten Sensors erfolgreich demonstriert werden. Die Messung von Wasserstoff im sub-ppm-Bereich mit einer Messgenauigkeit von unter 100 ppb ist derzeit nur mit einem am Markt erhältlichen Gerät möglich, dem Peak Performer 1 RCP. Der durchgeführte Vergleich mit diesem Gerät zeigt, dass Halbleitersensoren hier eine ähnlich gute Messgenauigkeit bei einem deutlich geringeren Preis erreichen können. Regelmäßige Nachkalibrierungen sind in der Analytik Standard und würden entsprechend hierbei kein Problem darstellen. Weitere Untersuchungen zur Zuverlässigkeit, Reproduzierbarkeit und Selektivität sollten hier folgen.

Ein in dieser Arbeit nicht gelöstes Problem bleibt die Methode zur selektiven Quantifizierung unter Vergiftung. Die erfolgreich kompensierten Modelle dieser Arbeit beziehen sich nahezu ausschließlich auf Summensignale. Die Temperaturcharakteristika einzelner Gase reagieren besonders empfindlich auf einen die katalytische Aktivität verändernden Einfluss. Eine Kompensation auf Basis des DSO-Merkmals ist auch hier nicht auszuschließen. Für die Anwendung und die Modellbildung einer solchen Kompensation ist allerdings eine deutlich feingliedrigere Abtastung der Sensorveränderung notwendig. Erste Veränderungen treten bereits bei sehr geringen Dosen auf, was vor Beginn der hier vorgestellten Vergiftungsstudie nicht bekannt war, da lediglich Daten auf Basis des linearen Siloxans L_2 vorlagen. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigte einen deutlich höheren Einfluss von D_4 im Vergleich zu L_2 , auch wenn die Massen der Moleküle herangezogen werden. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig.

Darüber hinaus kommen in der jüngeren Vergangenheit vermehrt deutlich komplexere Methoden des Maschinellen Lernens oder der künstlichen Intelligenz wie neuronale Netze bei der Auswertung von Halbleitersensoren zum Einsatz (Chu et al., 2021; Peng et al., 2018). Speziell mit Hilfe des Trainings auf Basis der beschriebenen randomisierten Mischungen

konnten damit jüngst außerordentliche Quantifizierungsgenauigkeiten erzielt werden (Formaldehyd mit einem $RMSE_V$ von 11,3 ppb). Die Stabilität dieser Modelle gegen Vergiftung (und die Einbeziehung leichter Sensorveränderungen in das Training) muss hier noch untersucht werden (Baur et al., 2021).

Die Wichtigkeit der Vergiftung durch Siloxane für die Halbleitersensorik wurde auf den letzten 172 Seiten ausführlich geschildert und demonstriert. In jüngerer Vergangenheit betreten vermehrt Produkte mit integrierten Halbleitersensoren den Markt. In vielen Bereichen ist mit einer besonders hohen Stückzahl zu rechnen. Aufgrund der hohen Unterschiede in der Siloxanbelastung in einzelnen Räumen spart eine vom Sensor selbst indizierte Notwendigkeit der Kalibrierung dann kostenintensive, nicht notwendige Wartung. Teils tangieren diese neuen Produkte bereits sicherheitsrelevante Bereiche wie die Kohlenstoffmonoxidmessung oder sorgen durch ihre Überwachung für eine Zertifizierung von Gebäuden (zum Beispiel der Gebäudestandard WELL des International Well Building InstituteTM, USA). In beiden Fällen ist eine Selbstüberwachung der Sensoren und die Korrektheit der Ausgabe nicht mehr nur *nice-to-have* sondern hat finanzielle und gesundheitliche Folgen, was die Relevanz der vorliegenden Ergebnisse und weiterführender Arbeiten betont.

Literaturverzeichnis

- Adamson, A. W.: *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, New York., 1967.
- Agilent Technologies Inc.: Auswahlhilfe für Agilent J & W GC-Säulen, <https://www.agilent.com/cs/library/selectionguide/Public/5990-5488DEE.pdf>, 2010.
- Ahrens, L., Harner, T. and Shoeib, M.: Temporal variations of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in the atmosphere using passive samplers and high-volume air samplers, *Environ. Sci. Technol.*, 48(16), 9374–9381, <https://doi.org/10.1021/es502081j>, 2014.
- Albat, D.: Kann man Parkinson riechen?, <https://www.scinexx.de/news/medizin/kann-man-parkinson-riechen/>, last access: 8 May 2021, 2019.
- Aleixandre, M., Lozano, J., Gutiérrez, J., Sayago, I., Fernández, M. J. and Horrillo, M. C.: Portable e-nose to classify different kinds of wine, *Sensors Actuators B Chem.*, 131(1), 71–76, <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2007.12.027>, 2008.
- Amann, J.: Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes von Halbleitersensoren im temperaturzyklischen Betrieb für die Messung der Innenraumluftqualität – Kalibrierung, Feldtest, Validierung, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, 2021.
- ams AG: Datenblatt AS-MLV-P2., 2015.
- Andersson, P., Pavelko, R. and Rotzetter, A.: Gassensor (WO2018/053656), 2016.
- Android Mag: Bald kann dein Smartphone dich warnen, wenn die Luft zu schlecht wird, <https://androidmag.de/news/technik-news/bald-kann-dein-smartphone-dich-warnen-wenn-die-luft-zu-schlecht-wird/>, last access: 29 December 2020, 2015.
- Ankara, Z., Kammerer, T., Gramm, A. and Schütze, A.: Low power virtual sensor array based on a micromachined gas sensor for fast discrimination between H₂, CO and relative humidity, *Sensors Actuators, B Chem.*, 100, 240–245, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.072>, 2004.
- Apetrei, C., Apetrei, I. M., Villanueva, S., de Saja, J. A., Gutierrez-Rosales, F. and Rodriguez-Mendez, M. L.: Combination of an e-nose, an e-tongue and an e-eye for the characterisation of olive oils with different degree of bitterness, *Anal. Chim. Acta*, 663(1), 91–97, <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2010.01.034>, 2010.
- Appel, J. and Schulz, R.: Hydrogen metabolism in organisms with oxygenic photosynthesis: hydrogenases as important regulatory devices for a proper redox poising?, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, 47(1), 1–11, [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(98\)00179-1](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(98)00179-1), 1998.
- Arshak, K., Moore, E., Lyons, G. M., Harris, J. and Clifford, S.: A review of gas sensors employed in electronic nose applications, *Sens. Rev.*, 24(2), 181–198, <https://doi.org/10.1108/02602280410525977>, 2004.
- Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim., 2001.
- Atkins, P. W. and de Paula, J.: *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim., 2008.
- Backhaus, K., Erichson, B., Wulff, P. and Weiber, R.: *Multivariate Analysemethoden*, Springer, Berlin/Heidelberg., 2008.

- Barsan, N. and Weimar, U.: Conduction model of metal oxide gas sensors, *J. Electroceramics*, 7(3), 143–167, <https://doi.org/10.1023/A:1014405811371>, 2001.
- Barsan, N., Schweizer-Berberich, M. and Göpel, W.: Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 365(4), 287–304, <https://doi.org/10.1007/s002160051490>, 1999.
- Bastuck, M.: Improving the Performance of Gas Sensor Systems with Advanced Data Evaluation, Operation, and Calibration Methods, Doktorarbeit, Universität des Saarlandes, Shaker, Düren., 2019.
- Bastuck, M., Leidinger, M., Sauerwald, T. and Schütze, A.: Improved quantification of naphthalene using non-linear Partial Least Squares Regression, 16th Int. Symp. Olfaction Electron. Nose, Dijon, Fr. <http://arxiv.org/abs/1507.05834>, 2015.
- Bastuck, M., Baur, T. and Schütze, A.: DAV³E – a MATLAB toolbox for multivariate sensor data evaluation, *J. Sensors Sens. Syst.*, 7(2), 489–506, <https://doi.org/10.5194/jsss-7-489-2018>, 2018.
- Batterman, S. and Peng, C. U.: TVOC and CO₂ concentrations as indicators in indoor air quality studies, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 56(1), 55–65, <https://doi.org/10.1080/15428119591017321>, 1995.
- Baur, T., Schütze, A. and Sauerwald, T.: Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitersensoren, *tm - Tech. Mess.*, 82(4), 187–195, <https://doi.org/10.1515/teme-2014-0007>, 2015.
- Baur, T., Schultealbert, C., Schütze, A. and Sauerwald, T.: Device for the detection of short trace gas pulses, *tm - Tech. Mess.*, 85(7–8), 496–503, <https://doi.org/10.1515/teme-2017-0137>, 2018a.
- Baur, T., Schultealbert, C., Schütze, A. and Sauerwald, T.: Novel method for the detection of short trace gas pulses with metal oxide semiconductor gas sensors, *J. Sensors Sens. Syst.*, 7(1), 411–419, <https://doi.org/10.5194/jsss-7-411-2018>, 2018b.
- Baur, T., Schultealbert, C., Schütze, A. and Sauerwald, T.: Quantifizierung von Aceton mit MOS Sensoren für die Atemgasanalyse, in Konferenz: Sensoren und Messsysteme - 19. ITG/GMA-Fachtagung, Nürnberg, , 2018c.
- Baur, T., Beck, S., Conrad, T., Peter, J., Sauerwald, T., Schultealbert, C. and Schütze, A.: Verfahren und Vorrichtung zum Bestimmen einer Leckageangabe eines mit Prüffluid gefüllten Testobjekts (EP 3 527 966 A1), 2019.
- Baur, T., Bastuck, M., Schultealbert, C., Sauerwald, T. and Schütze, A.: Random gas mixtures for efficient gas sensor calibration, *J. Sensors Sens. Syst.*, 9(2), 411–424, <https://doi.org/10.5194/jsss-9-411-2020>, 2020.
- Baur, T., Schultealbert, C., Robin, Y., Goodarzi, P., Schneider, T. and Schütze, A.: Accurate Quantification of Formaldehyde at ppb Level for Indoor Air Quality Monitoring, in 18th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS), Chicago, <https://ecs.confex.com/ecs/239/meetingapp.cgi/Paper/146079>, 2021.
- Bergler, F.: Physikalische Chemie für Nebenfächler und Fachschüler, Wiley-VCH, Weinheim.,

2013.

Bosch Sensortec: Datenblatt BME680, 2019.

Burgués, J., Jiménez-Soto, J. M. and Marco, S.: Estimation of the limit of detection in semiconductor gas sensors through linearized calibration models, *Anal. Chim. Acta*, 1013, 13–25, <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2018.01.062>, 2018.

Buser, A. M., Kierkegaard, A., Bogdal, C., Macleod, M., Scheringer, M. and Hungerbühler, K.: Concentrations in ambient air and emissions of cyclic volatile methylsiloxanes in Zurich, Switzerland, *Environ. Sci. Technol.*, 47(13), 7045–7051, <https://doi.org/10.1021/es3046586>, 2013.

Buszewski, B., Kesy, M., Ligor, T. and Amann, A.: Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases, *Biomed. Chromatogr.*, 21, 553–566, <https://doi.org/10.1002/bmc>, 2007.

Cabrera-Codony, A., Montes-Morán, M. A., Sánchez-Polo, M., Martín, M. J. and Gonzalez-Olmos, R.: Biogas upgrading: Optimal activated carbon properties for siloxane removal, *Environ. Sci. Technol.*, 48(12), 7187–7195, <https://doi.org/10.1021/es501274a>, 2014.

Cavicchi, R. E., Suehle, J. S., Kreider, K. G., Gaitan, M. and Chaparala, P.: Optimized temperature-pulse sequences for the enhancement of chemically specific response patterns from micro-hotplate gas sensors, *Sensors Actuators, B Chem.*, 33(1–3), 142–146, [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(96\)01821-7](https://doi.org/10.1016/0925-4005(96)01821-7), 1996.

Choi, S. J., Jang, B. H., Lee, S. J., Min, B. K., Rothschild, A. and Kim, I. D.: Selective detection of acetone and hydrogen sulfide for the diagnosis of diabetes and halitosis using SnO₂ nanofibers functionalized with reduced graphene oxide nanosheets, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(4), 2588–2597, <https://doi.org/10.1021/am405088q>, 2014.

Christmann, K.: *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Steinkopff, Darmstadt., 1991.

Chu, J., Li, W., Yang, X., Wu, Y., Wang, D., Yang, A., Yuan, H., Wang, X., Li, Y. and Rong, M.: Identification of gas mixtures via sensor array combining with neural networks, *Sensors Actuators B Chem.*, 329, 129090, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129090>, 2021.

Collier-Oxandale, A. M., Thorson, J., Halliday, H., Milford, J. and Hannigan, M.: Understanding the ability of low-cost MO_x sensors to quantify ambient VOCs, *Atmos. Meas. Tech.*, 12(3), 1441–1460, <https://doi.org/10.5194/amt-12-1441-2019>, 2019.

Colonna, P., Nannan, N. R. R., Guardone, A. and Lemmon, E. W. W.: Multiparameter equations of state for selected siloxanes, *Fluid Phase Equilib.*, 244(2), 193–211, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.04.015>, 2006.

Companioni-Damas, E. Y., Santos, F. J. and Galceran, M. T.: Linear and cyclic methylsiloxanes in air by concurrent solvent recondensation-large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*, 118, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.020>, 2014.

Conrad, T., Leidinger, M., Petry, J., Reimringer, W., Mannebeck, B., Mannebeck, C., Rützel-Grünberg, S., Joppich, J., Lensch, H., Schultealbert, C. and Sauerwald, T.: Sensor-Netzwerke zur objektiven Perzeption von Geruchsquellen, in *Mittelstandskonferenz 2018 - KMU gestalten die Digitalisierung*, 6. Fachtagung zum Förderschwerpunkt ‘KMU-innovativ’ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF), Berlin, , 2018.

- Cullis, C. F. and Willatt, B. M.: The inhibition of hydrocarbon oxidation over supported precious metal catalysts, *J. Catal.*, 86(1), 187–200, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90359-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90359-2), 1984.
- Degler, D., Wicker, S., Weimar, U. and Barsan, N.: Identifying the Active Oxygen Species in SnO₂ Based Gas Sensing Materials : An Operando IR Spectroscopy Study, *J. Phys. Chem. C*, 119(21), 11792–11799, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04082>, 2015.
- Degler, D., Weimar, U. and Barsan, N.: Current Understanding of the Fundamental Mechanisms of Doped and Loaded Semiconducting Metal-Oxide-Based Gas Sensing Materials, *ACS Sensors*, 4(9), 2228–2249, <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00975>, 2019.
- Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK- und BAT-Werte-Liste 2015, Wiley-VCH, Weinheim., 2015.
- Deutsche Umwelthilfe e.V.: So haben unsere Klagen die Luft in Deutschland sauberer gemacht, <https://www.duh.de/aktuell/nachrichten/aktuelle-meldung/so-haben-unsere-klagen-die-luft-in-deutschland-sauberer-gemacht/>, last access: 8 May 2021, 2020.
- Ding, J., McAvoy, T. J., Cavicchi, R. E. and Semancik, S.: Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors, *Sensors Actuators B Chem.*, 77, 597–613, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00765-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00765-1), 2001.
- Dudzina, T., von Goetz, N., Bogdal, C., Biesterbos, J. W. H. and Hungerbühler, K.: Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products: Prerequisite for human and environmental exposure assessment, *Environ. Int.*, 62, 86–94, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.10.002>, 2014.
- Ehhalt, D. H. and Rohrer, F.: The tropospheric cycle of H₂: a critical review, *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.*, 61(3), 500–535, <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2009.00416.x>, 2009.
- Ehrhardt, J. J., Colin, L. and Jamois, D.: Poisoning of platinum surfaces by hexamethyldisiloxane (HMDS): Application to catalytic methane sensors, *Sensors Actuators, B Chem.*, 40(2–3), 117–124, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80250-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80250-X), 1997.
- Eicker, H.: Method and apparatus for determining the concentration of one gaseous component in a mixture of gases (US4012692), 1977.
- Eisenmann, A., Amann, A., Said, M., Datta, B. and Ledochowski, M.: Implementation and interpretation of hydrogen breath tests, *J. Breath Res.*, 2(4), <https://doi.org/10.1088/1752-7155/2/4/046002>, 2008.
- Elsayed, N. H., Elwell, A., Joseph, B. and Kuhn, J. N.: Effect of silicon poisoning on catalytic dry reforming of simulated biogas, *Appl. Catal. A Gen.*, 538, 157–164, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.024>, 2017.
- Engel, T. and Reid, P.: *Physikalische Chemie*, Pearson Education Deutschland, München., 2006.
- Europäische Kommission: Qualität von Otto- und Dieselmotoren im Straßenverkehr der Europäischen Union: Siebter Jahresbericht (Berichtsjahr 2008), 2011.
- Europäische Kommission: Verordnung (EU) 2018/35 der Kommission., 2018.

Europäischer Rat: Richtlinie des Rates vom 29. Juni 1978 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über den Bleigehalt des Benzins, Amtsblatt der Eur. Union, L197/19, 1978.

Europäisches Komitee für Normung: DIN EN 50194-1 Elektrische Geräte für die Detektion von brennbaren Gasen in Wohnhäusern Elektrische Geräte für die Detektion von brennbaren Gasen in Wohnhäusern, 2009.

Europäisches Parlament: Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates, , 1-, 2006.

European Chemicals Agency ECHA: Hexamethyldisiloxane Dossier, <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/15156/1>, last access: 26 February 2020, 2020.

European Environment Agency: Air quality in Europe — 2015 report, Publications Office of the European Union, Luxemburg., 2015.

Fleischer, M., Kornely, S., Weh, T., Frank, J. and Meixner, H.: Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters, *Sensors Actuators, B Chem.*, 69(1), 205–210, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00513-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00513-X), 2000.

Gaj, K. and Pakuluk, A.: Volatile Methyl Siloxanes as Potential Hazardous Air Pollutants, *Polish J. Environ. Stud.*, 24(3), 937–943, <https://doi.org/10.15244/pjoes/34668>, 2015.

Gallego, E., Perales, J. F., Roca, F. J., Guardino, X. and Gadea, E.: Volatile methyl siloxanes (VMS) concentrations in outdoor air of several Catalan urban areas, *Atmos. Environ.*, 155, 108–118, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.013>, 2017.

Gentry, S. J. and Jones, A.: Poisoning and Inhibition of Catalytic Oxidations - 1. the Effect of Silicone Vapour on the Gas-Phase Oxidations of Methane, Propene, Carbon Monoxide and Hydrogen Over Platinum and Palladium Catalysts., *J Appl Chem Biotechnol*, 28(11), 727–732, <https://doi.org/10.1002/jctb.5700281106>, 1978.

Gentry, S. J. and Jones, T. A.: A comparison of metal oxide semiconductor and catalytic gas sensors, *Sensors and Actuators*, [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(83\)85070-7](https://doi.org/10.1016/0250-6874(83)85070-7), 1983.

Gentry, S. J. and Jones, T. A.: The role of catalysis in solid-state gas sensors, *Sensors and Actuators*, 10(1–2), 141–163, [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(86\)80039-7](https://doi.org/10.1016/0250-6874(86)80039-7), 1986.

Gentry, S. J. and Walsh, P. T.: Poison-resistant catalytic flammable-gas sensing elements, *Sensors and Actuators*, [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)80014-1](https://doi.org/10.1016/0250-6874(84)80014-1), 1984.

Graiver, D., Farminer, K. W. and Narayan, R.: A Review of the Fate and Effects of Silicones in the Environment, *J. Polym. Environ.*, 11(4), 129–136, <https://doi.org/10.1023/A:1026056129717>, 2003.

Gramm, A. and Schütze, A.: High performance solvent vapor identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification, *Sensors Actuators, B Chem.*, 95(1–3), 58–65, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00404-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00404-0), 2003a.

Gramm, A. and Schütze, A.: Verfahren und Vorrichtung zur Dichtheitsprüfung (DE000010316332B4), 2003b.

Grant, A., Archibald, A. T., Cooke, M. C., Nickless, G. and Shallcross, D. E.: Modelling the oxidation of 15 VOCs to track yields of hydrogen, *Atmos. Sci. Lett.*, 11(4), 265–269, <https://doi.org/10.1002/asl.286>, 2010.

Gurlo, A.: Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen, *ChemPhysChem*, 7(10), 2041–2052, <https://doi.org/DOI:10.1002/cphc.200600292>, 2006.

Gutierrez-Osuna, R.: Pattern analysis for machine olfaction: A review, *IEEE Sens. J.*, 2(3), 189–202, <https://doi.org/10.1109/JSEN.2002.800688>, 2002.

Gutiérrez, A. and Marco, S.: *Biologically Inspired Signal Processing for Chemical Sensing*, edited by A. Gutiérrez and S. Marco, Springer, Berlin/Heidelberg., 2009.

Hastie, T., Tibshirani, R. and Friedman, J.: *The Elements of Statistical Learning*, Springer US, New York., 2009.

Hay, S. O., Obee, T. N. and Thibaud-Erkey, C.: The deactivation of photocatalytic based air purifiers by ambient siloxanes, *Appl. Catal. B Environ.*, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.018>, 2010.

Heiland, G.: Zum Einfluß von adsorbiertem Sauerstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxydkristallen, *Zeitschrift für Phys.*, 138(3–4), 459–464, <https://doi.org/10.1007/BF01340692>, 1954.

Helwig, N., Schüler, M., Bur, C., Schütze, A. and Sauerwald, T.: Gas mixing apparatus for automated gas sensor characterization, *Meas. Sci. Technol.*, 25(5), 055903, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/25/5/055903>, 2014.

Hering, E. and Schönfelder, G.: *Sensoren in Wissenschaft und Technik*, Vieweg+Teubner | Springer Fachmedien, Wiesbaden., 2012.

Hodgson, A. T., Faulkner, D., Sullivan, D. P., DiBartolomeo, D. L., Russell, M. L. and Fisk, W. J.: Effect of outside air ventilation rate on volatile organic compound concentrations in a call center, *Atmos. Environ.*, 37(39–40), 5517–5527, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2003.09.028>, 2003.

Hofmann, H. and Plieninger, P.: Bereitstellung einer Datenbank zum Vorkommen von flüchtigen organischen Verbindungen in der Raumluft, *WaBoLu-Hefte*, 05, 2008.

Hofmann, H., Erdmann, G. and Müller, A.: Zielkonflikt energieeffiziente Bauweise und gute Raumluftqualität – Datenerhebung für flüchtige organische Verbindungen in der Innenraumluft von Wohn- und Bürogebäuden (Lösungswege), *Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF) e.V., Springe-Eldagsen.*, 2014.

Horii, Y. and Kannan, K.: Survey of Organosilicone Compounds, Including Cyclic and Linear Siloxanes, in Personal-Care and Household Products, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 55(4), 701–710, <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9172-z>, 2008.

Hossein-Babaei, F. and Ghafarinia, V.: Compensation for the drift-like terms caused by environmental fluctuations in the responses of chemoresistive gas sensors, *Sensors Actuators, B Chem.*, 143, 641–648, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.006>, 2010.

Hübschmann, H.-J.: *Handbook of GC/MS*, Wiley-VCH, Weinheim., 2009.

Hyodo, T., Baba, Y., Wada, K., Shimizu, Y. and Egashira, M.: Hydrogen sensing properties of SnO₂ varistors loaded with SiO₂ by surface chemical modification with diethoxydimethylsilane, *Sensors Actuators B Chem.*, 64(1–3), 175–181, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00503-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00503-1), 2000.

Initiative zur Prävention von Kohlenmonoxid-Vergiftungen: CO macht KO, <https://www.co-macht-ko.de/>, last access: 28 February 2020, 2020.

JCGM: International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM), , [https://doi.org/10.1016/0263-2241\(85\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0263-2241(85)90006-5), 2008.

Joppich, J., Schütze, A. and Sauerwad, T.: Unterscheidung und Quantifizierung von Geruchsstoffen im ppb-Bereich mit temperaturzyklisch betriebenen MOS-Sensoren, in 20. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2019, <https://doi.org/10.5162/sensoren2019/6.2.1>, , 2019.

Jurs, P. C., Bakken, G. A. and McClelland, H. E.: Computational methods for the analysis of chemical sensor array data from volatile analytes, *Chem. Rev.*, 100(7), 2649–2678, <https://doi.org/10.1021/cr9800964>, 2000.

Kamp, B., Merkle, R. and Maier, J.: Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide, *Sensors Actuators B Chem.*, 77(1–2), 534–542, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00694-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00694-3), 2001.

Kamp, B., Merkle, R., Lauck, R. and Maier, J.: Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide: Effects of dopants and oxygen partial pressure, *J. Solid State Chem.*, 178(10), 3027–3039, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.07.019>, 2005.

Katsuki, A. and Fukui, K.: H₂ selective gas sensor based on SnO₂, *Sensors Actuators B Chem.*, 52(1–2), 30–37, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00252-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00252-4), 1998.

Kelleter, J.: Künstliche Nase für gasförmige Emissionen aus unvollständiger Verbrennung: Aufbau und Erprobung eines Multi-Gassensor-Systems, Doktorarbeit, JLU Gießen, Shaker-Verlag, Aachen, 1997.

Kierkegaard, A. and McLachlan, M. S.: Determination of decamethylcyclopentasiloxane in air using commercial solid phase extraction cartridges, *J. Chromatogr. A*, 1217(21), 3557–3560, <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2010.03.045>, 2010.

Kohl, D., Kelleter, J. and Petig, H.: Detection of Fires by Gas Sensors, *Sensors Updat.*, 9(1), 161–223, [https://doi.org/10.1002/1616-8984\(200105\)9:1<161::AID-SEUP161>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1616-8984(200105)9:1<161::AID-SEUP161>3.0.CO;2-A), 2001.

Konvalina, G. and Haick, H.: Sensors for Breath Testing: From Nanomaterials to Comprehensive Disease Sensors for Breath Testing, *Acc. Chem. Res.*, 47, No. 1, 66–76, <https://doi.org/10.1021/ar400070m>, 2014.

Korotcenkov, G. and Cho, B. K.: Thin film SnO₂-based gas sensors: Film thickness influence, *Sensors Actuators B Chem.*, 142(1), 321–330, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.08.006>, 2009.

Korotcenkov, G. and Cho, B. K.: Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey), *Sensors Actuators B Chem.*, 156(2), 527–538, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.02.024>, 2011.

Krogseth, I. S., Zhang, X., Lei, Y. D., Wania, F. and Breivik, K.: Calibration and application

of a passive air sampler (XAD-PAS) for volatile methyl siloxanes, *Environ. Sci. Technol.*, 47(9), 4463–4470, <https://doi.org/10.1021/es400427h>, 2013a.

Krogseth, I. S., Kierkegaard, A., McLachlan, M. S., Breivik, K., Hansen, K. M. and Schlabach, M.: Occurrence and seasonality of cyclic volatile methyl siloxanes in arctic air, *Environ. Sci. Technol.*, 47(1), 502–509, <https://doi.org/10.1021/es3040208>, 2013b.

Kunt, T. A., McAvoy, T. J., Cavicchi, R. E. and Semancik, S.: Optimization of temperature programmed sensing for gas identification using micro-hotplate sensors, *Sensors Actuators, B Chem.*, 53(1–2), 24–43, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00244-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00244-5), 1998.

Lamaa, L., Ferronato, C., Fine, L., Jaber, F. and Chovelon, J. M.: Evaluation of adsorbents for volatile methyl siloxanes sampling based on the determination of their breakthrough volume, *Talanta*, 115, 881–886, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.06.045>, 2013.

Lee, A. P. and Reedy, B. J.: Temperature modulation in semiconductor gas sensing, *Sensors Actuators, B Chem.*, 60, 35–42, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00241-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00241-5), 1999.

Lee, J. H., Jia, C., Kim, Y. D., Kim, H. H., Pham, T. T., Choi, Y. S., Seo, Y. U. and Lee, I. W.: An Optimized Adsorbent Sampling Combined to Thermal Desorption GC-MS Method for Trimethylsilanol in Industrial Environments, *Int. J. Anal. Chem.*, 2012, 1–10, <https://doi.org/10.1155/2012/690356>, 2012.

Lei, Y. D., Wania, F. and Mathers, D.: Temperature-dependent vapor pressure of selected cyclic and linear polydimethylsiloxane oligomers, *J. Chem. Eng. Data*, 55(12), 5868–5873, <https://doi.org/10.1021/je100835n>, 2010.

Leidinger, M., Sauerwald, T., Reimringer, W., Ventura, G. and Schütze, A.: Selective detection of hazardous VOCs for indoor air quality applications using a virtual gas sensor array, *J. Sensors Sens. Syst.*, 3(2), 253–263, <https://doi.org/10.5194/jsss-3-253-2014>, 2014.

Leidinger, M., Rieger, M., Sauerwald, T., Alépée, C. and Schütze, A.: Integrated pre-concentrator gas sensor microsystem for ppb level benzene detection, *Sensors Actuators B Chem.*, 236, 988–996, <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2016.04.064>, 2016.

Leidinger, M., Schultealbert, C., Neu, J., Schütze, A. and Sauerwald, T.: Characterization and calibration of gas sensor systems at ppb level—a versatile test gas generation system, *Meas. Sci. Technol.*, 29(1), 015901, <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa91da>, 2018.

Lensch, H., Schultealbert, C., Uzun, I., Amann, J., Baur, T., Sauerwald, T. and Schütze, A.: Investigating the Reactivity of an SnO₂ Metal Oxide Semiconductor Gas Sensor Under Siloxane Exposure, in IMCS, Montreal, <https://ecs.confex.com/ecs/237/meetingapp.cgi/Paper/133445>, 2020.

Leung, D. Y. C.: Outdoor-indoor air pollution in urban environment: challenges and opportunity, *Front. Environ. Sci.*, 2, <https://doi.org/10.3389/fenvs.2014.00069>, 2015.

Levitt, M. D.: Production and excretion of hydrogen gas in man, *N. Engl. J. Med.*, 281(3), 122–127, <https://doi.org/10.1056/NEJM196907172810303>, 1969.

Limero, T., Reese, E., Wallace, W. T., Cheng, P. and Trowbridge, J.: Results from the air quality monitor (gas chromatograph-differential mobility spectrometer) experiment on board the international space station, *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.*, 15(3), 189–198,

<https://doi.org/10.1007/s12127-012-0107-z>, 2012.

Loh, W.-L.: On Latin Hypercube Sampling, *Ann. Stat.*, 24(5), 2058–2080, <https://doi.org/10.1214/aos/1069362310>, 1996.

Ma, N., Suematsu, K., Yuasa, M., Kida, T. and Shimano, K.: Effect of Water Vapor on Pd-Loaded SnO₂ Nanoparticles Gas Sensor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(10), 5863–5869, <https://doi.org/10.1021/am509082w>, 2015.

Madou, M. J. and Morrison, S. R.: *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, San Diego., 1989.

Markes International GmbH: *Workshop zur Thermodesorption (2 Tage)*, 2019.

Marthinsen, D. and Fleming, S. E.: Excretion of Breath and Flatus Gases by Humans Consuming High-Fiber Diets, *J. Nutr.*, 112(6), 1133–1143, <https://doi.org/10.1093/jn/112.6.1133>, 1982.

Martin-Luengo, M. A., Yates, M., Rojo, E. S., Huerta Arribas, D., Aguilar, D. and Ruiz Hitzky, E.: Sustainable p-cymene and hydrogen from limonene, *Appl. Catal. A Gen.*, 387(1–2), 141–146, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.016>, 2010.

Matsuura, S.: New developments and applications of gas sensors in Japan, *Sensors Actuators B Chem.*, 13(1–3), 7–11, [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)85311-W](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85311-W), 1993.

Meng, X., Zhang, Q., Zhang, S. and He, Z.: The Enhanced H₂ Selectivity of SnO₂ Gas Sensors with the Deposited SiO₂ Filters on Surface of the Sensors, *Sensors*, 19(11), 2478, <https://doi.org/10.3390/s19112478>, 2019.

Mitteldeutscher Rundfunk: Tierische Schnüffler: Hunde können Krebs riechen, <https://www.mdr.de/wissen/antworten/hunde-koennen-krebs-riechen-100.html>, last access: 8 May 2021, 2019.

Mojsiewicz-Pieńkowska, K. and Krenczkowska, D.: Evolution of consciousness of exposure to siloxanes—review of publications, *Chemosphere*, 191, 204–217, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.045>, 2018.

Müller, S. A., Degler, D., Feldmann, C., Türk, M., Moos, R., Fink, K., Studt, F., Gerthsen, D., Bârsan, N. and Grunwaldt, J. D.: Exploiting Synergies in Catalysis and Gas Sensing using Noble Metal-Loaded Oxide Composites, *ChemCatChem*, 10(5), 864–880, <https://doi.org/10.1002/cctc.201701545>, 2018.

Nandi, R. and Sengupta, S.: Microbial Production of Hydrogen: An Overview, *Crit. Rev. Microbiol.*, 24(1), 61–84, <https://doi.org/10.1080/10408419891294181>, 1998.

Nanto, H., Minami, T. and Takata, S.: Zinc-oxide thin-film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity, *J. Appl. Phys.*, 60(2), 482–484, <https://doi.org/10.1063/1.337435>, 1986.

Neumann, H. D., Buxtrup, M., Weber, M., Von Hahn, N., Koppisch, D., Breuer, D. and Hahn, J. U.: Vorschlag zur Ableitung von Innenraumarbeitsplatz-referenzwerten in Schulen, *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 72(7–8), 291–297, 2012.

Neumann, H. D., Buxtrup, M., Benitez, S. and Breuer, D.: VOC-Konzentrationen in Schulen:

Parallelmessungen auf flüchtige organische Stoffe in zwei Laboratorien, *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 74(3), 79–84, 2014.

Novelli, P. C., Masarie, K. A., Tans, P. P. and Lang, P. M.: Recent Changes in Atmospheric Carbon Monoxide, *Science* (80-.), 263(5153), 1587–1590, <https://doi.org/10.1126/science.263.5153.1587>, 1994.

Oura, K., Lifshits, V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V. and Katayama, M.: *Surface Science - An Introduction*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York., 2003.

Palmisano, V., Weidner, E., Boon-Brett, L., Bonato, C., Harskamp, F., Moretto, P., Post, M. B., Burgess, R., Rivkin, C. and Buttner, W. J.: Selectivity and resistance to poisons of commercial hydrogen sensors, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40(35), 11740–11747, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.120>, 2015.

Peng, P., Zhao, X., Pan, X. and Ye, W.: Gas Classification Using Deep Convolutional Neural Networks, *Sensors*, 18(2), 157, <https://doi.org/10.3390/s18010157>, 2018.

Peterson, P. J. D., Aujla, A., Grant, K. H., Brundle, A. G., Thompson, M. R., Vande Hey, J., Leigh, R. J., Hey, J. Vande and Leigh, R. J.: Practical Use of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for Measuring Nitrogen Dioxide and Ozone in Urban Environments, *Sensors*, 17(7), 1653, <https://doi.org/10.3390/s17071653>, 2017.

Pettenkofer, M.: *Besprechung Allgemeiner auf die Ventilation bezüglicher Fragen*, J.G. Cotta'sche Buchhandlung, München., 1858.

Pieri, F., Katsoyiannis, A., Martellini, T., Hughes, D., Jones, K. C. and Cincinelli, A.: Occurrence of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in indoor air samples (UK and Italy) and their isotopic characterization, *Environ. Int.*, 59, 363–371, <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2013.06.006>, 2013.

Pulkkinen, U., Rantala, T. T., Rantala, T. S. and Lantto, V.: Kinetic Monte Carlo simulation of oxygen exchange of SnO₂ surface, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 166(1), 15–21, [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00466-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00466-0), 2001.

Raich-Montiu, J., Ribas-Font, C., de Arespacochaga, N., Roig-Torres, E., Broto-Puig, F., Crest, M., Bouchy, L. and Cortina, J. L.: Analytical methodology for sampling and analysing eight siloxanes and trimethylsilanol in biogas from different wastewater treatment plants in Europe, *Anal. Chim. Acta*, 812, 83–91, <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2013.12.027>, 2014.

Rasmussen, S. B., Kustov, A., Due-Hansen, J., Siret, B., Tabaries, F. and Fehrmann, R.: Characterization and regeneration of Pt-catalysts deactivated in municipal waste flue gas, *Appl. Catal. B Environ.*, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.05.009>, 2006.

Reimann, P. and Schütze, A.: Fire detection in coal mines based on semiconductor gas sensors, *Sens. Rev.*, 32(1), 47–58, <https://doi.org/10.1108/02602281211197143>, 2012.

Reindl, L. M. and Tränkler, H.-R.: *Sensortechnik*, Springer, Berlin/Heidelberg., 2014.

Renesas Electronics Corporation: *Datenblatt ZMOD4410.*, 2020.

Righettoni, M., Amann, A. and Pratsinis, S. E.: Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors, *Mater. Today*, 18(3), 163–171, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.08.017>, 2015.

- Robbart, E.: Method for Printing Cellulosic Substrates Using Modified Reactive Siloxanes to Form an Oleophilic Layer thereon and Impregnating thereafter with an Ink (US4551385), 1985.
- Romain, A.-C., Nicolas, J., Wiertz, V., Maternova, J. and André, P.: Use of a simple tin oxide sensor array to identify five malodours collected in the field, *Sensors Actuators B Chem.*, 62(1), 73–79, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00375-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00375-5), 2000.
- Romain, A. C. and Nicolas, J.: Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview, *Sensors Actuators, B Chem.*, 146, 502–506, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.12.027>, 2010.
- Rücker, C. and Kümmerer, K.: Environmental Chemistry of Organosiloxanes, *Chem. Rev.*, 115(1), 466–524, <https://doi.org/10.1021/cr500319v>, 2015.
- Rüffer, D., Hoehne, F. and Bühler, J.: New digital metal-oxide (MOx) sensor platform, *Sensors (Switzerland)*, 18(4), <https://doi.org/10.3390/s18041052>, 2018.
- Rumyantseva, M., Kovalenko, V., Gaskov, A., Makshina, E., Yuschenko, V., Ivanova, I., Ponzoni, A., Faglia, G. and Comini, E.: Nanocomposites SnO₂ / Fe₂O₃ : Sensor and catalytic properties, *Sensors Actuators B. Chem.*, 118, 208–214, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.04.024>, 2006.
- Sauerwald, T., Baur, T., Leidinger, M., Reimringer, W., Spinelle, L., Gerboles, M., Kok, G. and Schütze, A.: Highly sensitive benzene detection with metal oxide semiconductor gas sensors - An inter-laboratory comparison, *J. Sensors Sens. Syst.*, 7(1), <https://doi.org/10.5194/jsss-7-235-2018>, 2018.
- Schleibinger, H., Laussmann, D., Brattig, C., Mangler, M., Eis, D. and Ruden, H.: Emission patterns and emission rates of MVOC and the possibility for predicting hidden mold damage?, *Indoor Air*, 15(s9), 98–104, <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2005.00349.x>, 2005.
- Schleyer, R., Bieber, E. and Wallasch, M.: Das Luftmessnetz des Umweltbundesamtes, Umweltbundesamt, 2013.
- Schüler, M.: Methoden zur Funktionsüberwachung von Gassensoren mit Hilfe multimodaler Signale, Doktorarbeit, Universität des Saarlandes, Shaker, Aachen., 2017.
- Schüler, M., Helwig, N., Schütze, A., Sauerwald, T. and Ventura, G.: Detecting Trace-Level Concentrations of Volatile Organic Compounds with Metal Oxide Gas Sensors, in *IEEE Sensors*, pp. 1–4, Baltimore, , 2013.
- Schüler, M., Sauerwald, T. and Schütze, A.: A novel approach for detecting HMDSO poisoning of metal oxide gas sensors and improving their stability by temperature cycled operation, *J. Sensors Sens. Syst.*, 4(2), 305–311, <https://doi.org/10.5194/jsss-4-305-2015>, 2015.
- Schüler, M., Schneider, T., Sauerwald, T. and Schütze, A.: Impedance based detection of HMDSO poisoning in metal oxide gas sensors, *Tech. Mess.*, 84(11), <https://doi.org/10.1515/teme-2017-0002>, 2017.
- Schultheibert, C., Baur, T., Schütze, A., Böttcher, S. and Sauerwald, T.: A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors, *Sensors Actuators B. Chem.*, 239, 390–396, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.002>, 2017.
- Schultheibert, C., Baur, T., Schütze, A. and Sauerwald, T.: Facile Quantification and

Identification Techniques for Reducing Gases over a Wide Concentration Range Using a MOS Sensor in Temperature-Cycled Operation, *Sensors*, 18(3), <https://doi.org/10.3390/s18030744>, 2018a.

Schultheibert, C., Baur, T., Schütze, A. and Sauerwald, T.: Investigating the role of hydrogen in the calibration of MOS gas sensors for indoor air quality monitoring, *Conf. Proc. Indoor Air*, 2018b.

Schultheibert, C., Schütze, A. and Sauerwald, T.: Selektive Quantifizierung von Schwefelverbindungen mit MOS-Sensoren, in *Sensoren und Messsysteme - 19. ITG/GMA-Fachtagung*, , 2018c.

Schultheibert, C., Diener, R., Amann, J., Baur, T., Schütze, A. and Sauerwald, T.: Differential scanning calorimetry on micro hotplates for temperature calibration and mass quantification Dynamische Differenzkalorimetrie auf Mikroheizern zur Temperaturkalibrierung und Massenquantifizierung, *Tech. Mess.*, 87(3), 153–163, <https://doi.org/10.1515/teme-2019-0142>, 2020a.

Schultheibert, C., Uzun, I., Baur, T., Sauerwald, T. and Schütze, A.: Siloxane treatment of metal oxide semiconductor gas sensors in temperature-cycled operation – sensitivity and selectivity, *J. Sensors Sens. Syst.*, 9(2), 283–292, <https://doi.org/10.5194/jsss-9-283-2020>, 2020b.

Schulz, C., Ullrich, D., Pick-Fuß, H., Seiwert, M., Conrad, A., Brenske, K.-R., Hünken, A., Lehmann, A. and Kolossa-Gehring, M.: Kinder-Umwelt-Survey (KUS) 2003/06: Innenraumluft - Flüchtige organische Verbindungen in der Innenraumluft in Haushalten mit Kindern in Deutschland, *Schriftenr. Umwelt Gesundh.*, 2010.

Schulz, H., Karrasch, S., Bölke, G., Cyrus, J., Hornberg, C., Pickford, R., Schneider, A., Witt, C. and Hoffmann, B.: Atmen: Luftschadstoffe und Gesundheit, Positionspapier, Deutsche Gesellschaft für Pneumologie und Beatmungsmedizin e.V. https://pneumologie.de/fileadmin/user_upload/DGP_Luftschadstoffe_Positionspapier_20181127.pdf, 2018.

Schütze, A., Baur, T., Leidinger, M., Reimringer, W., Jung, R., Conrad, T. and Sauerwald, T.: Highly Sensitive and Selective VOC Sensor Systems Based on Semiconductor Gas Sensors: How to?, *Environments*, 4(1), 20, <https://doi.org/10.3390/environments4010020>, 2017.

Sensirion AG: Datenblatt SGP30., 2020a.

Sensirion AG: Multi-Pixel Gassensoren SGP, <https://www.sensirion.com/de/umweltsensoren/gassensoren/multipixel-gassensoren/>, last access: 28 February 2020b, 2020.

Shields, H. C., Fleischer, D. M. and Weschler, C. J.: Comparisons among VOCs measured in three types of U.S. commercial buildings with different occupant densities, *Indoor Air*, 6(1), 2–17, <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.1996.t01-3-00002.x>, 1996.

Sigma-Aldrich Co.: Choosing the Right Adsorbent for your Thermal Desorption Gas Chromatography Applications, 2013.

SKZ - Das Kunststoff-Zentrum, F. e. V.: Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Prozessbedingungen bei der Laserbearbeitung von Kunststoffen auf die Freisetzung von partikel- und gasförmigen Emissionen sowie Bewertung des Gefährdungspotenzials, *Shaker*,

Düren., 2015.

Smith, T. W.: Ink Jet Printing with Inks Containing Cyclic Siloxanes (US6750269 B2), 2004.

Snyder, D. L. B.: Siloxane Wetting Agents (US3229112), 1967.

Spaul, W. A.: Building-related factors to consider in indoor air quality evaluations, *J. Allergy Clin. Immunol.*, 94(2), 385–389, <https://doi.org/10.1053/AI.1994.V94.A56020>, 1994.

Spinelle, L., Gerboles, M., Kok, G., Persijn, S. and Sauerwald, T.: Review of portable and low-cost sensors for the ambient air monitoring of benzene and other volatile organic compounds, *Sensors (Switzerland)*, 17(7), <https://doi.org/10.3390/s17071520>, 2017.

Staerz, A., Somacescu, S., Epifani, M., Russ, T., Weimar, U. and Barsan, N.: WO3 Based Gas Sensors, *Proceedings*, 2(13), 826, <https://doi.org/10.3390/proceedings2130826>, 2019.

Suematsu, K., Yuasa, M., Kida, T., Yamazoe, N. and Shimanoe, K.: Determination of Oxygen Adsorption Species on SnO₂: Exact Analysis of Gas Sensing Properties Using a Sample Gas Pretreatment System, *J. Electrochem. Soc.*, 161(6), B123–B128, <https://doi.org/10.1149/2.004406jes>, 2014.

Szczurek, A., Maciejewska, M. and Pietrucha, T.: CO₂ and Volatile Organic Compounds as indicators of IAQ, 36th AIVC Conf. 'Effective Vent. high Perform. Build., 118–127, 2015.

Tadesse, Smith, D. and Eastwood, M. A.: Breath Hydrogen and Methane Excretion Patterns in Normal man and in Clinical Practices, *J. Experimental Physiol.*, 65, 85–97, 1980.

Taguchi, N.: Japanese Patent Application (JPN45-38200), 1962.

Tang, X., Misztal, P. K., Nazaroff, W. W. and Goldstein, A. H.: Siloxanes Are the Most Abundant Volatile Organic Compound Emitted from Engineering Students in a Classroom, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2(11), 303–307, <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00256>, 2015.

The global health observatory: Public health and environment, <https://www.who.int/data/gho/data/themes/public-health-and-environment>, last access: 29 December 2020, 2012.

Tomlin, J., Lewis, C. and Read, N. W.: Investigation of normal flatus production in healthy volunteers., *Gut*, 32(6), 665–669, <https://doi.org/10.1136/gut.32.6.665>, 1991.

Tournier, G. and Pijolat, C.: Selective filter for SnO-based gas sensor: application to hydrogen trace detection, *Sensors Actuators B Chem.*, 106(2), 553–562, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.06.037>, 2005.

Traynor, G. W., Apte, M. G., Carruthers, A. R., Dillworth, J. F., Grimsrud, D. T. and Gundel, L. A.: Indoor air pollution due to emissions from wood-burning stoves, *Environ. Sci. Technol.*, 21(7), 691–697, <https://doi.org/10.1021/es00161a010>, 1987.

Trzcíński, J. W., Pinalli, R., Riboni, N., Pedrini, A., Bianchi, F., Zampolli, S., Elmi, I., Massera, C., Ugozzoli, F. and Dalcanale, E.: In Search of the Ultimate Benzene Sensor: The EtQxBox Solution, *ACS Sensors*, 2(4), 590–598, <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00110>, 2017.

Umweltbundesamt: Beurteilung von Innenraumluftkontaminationen mittels Referenz- und Richtwerten, *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforsch. - Gesundheitsschutz*, 50, 990–1005,

Literaturverzeichnis

<https://doi.org/10.1007/s00103-007-0290-y>, 2007.

Umweltbundesamt: Richtwerte für zyklische Dimethylsiloxane in der Innenraumluft, Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforsch. - Gesundheitsschutz, 54, 388–400, <https://doi.org/10.1007/s00103-010-1218-5>, 2011.

Umweltbundesamt: Coronavirus: Bedeutung der Luftverschmutzung, <https://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/umwelteinfluesse-auf-den-menschen/besondere-belastungssituationen/coronavirus-bedeutung-der-luftverschmutzung>, 2020.

Unfallkasse Nordrhein-Westfalen: Gesunde Luft in Schulen – Teil 1, 2014.

UST Umweltsensortechnik GmbH: Datenblatt GGS 1530 T. <http://www.umweltsensortechnik.de/downloads/gassensoren.html>, 2017a.

UST Umweltsensortechnik GmbH: Datenblatt GGS 5430 T. <http://www.umweltsensortechnik.de/downloads/gassensoren.html>, 2017b.

Uzun, I.: Konditionierung von Gassensoren zur Verbesserung der Wasserstoff-Selektivität, Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, Universität des Saarlandes, 2018.

Vaittinen, O., Metsälä, M., Persijn, S., Vainio, M. and Halonen, L.: Adsorption of ammonia on treated stainless steel and polymer surfaces, Appl. Phys. B, 115(2), 185–196, <https://doi.org/10.1007/s00340-013-5590-3>, 2014.

Varaprath, S. and Lehmann, R. G.: Speciation and quantitation of degradation products of silicones (silane/siloxane diols) by gas chromatography-mass spectrometry and stability of dimethylsilanediol, J. Environ. Polym. Degrad., 5(1), 17–31, <https://doi.org/10.1007/BF02763565>, 1997.

VICI DBS USA: GT Plus 15000 Ultra-Zero Air Generator, <https://www.vici-dbs.com/products/gt-plus-15000-ultra-zero-air-generator>, last access: 19 October 2020, 2020.

Le Vine, H. D.: Method and apparatus for operating a gas sensor (US3906473A), 1974.

Watson, J.: The tin oxide gas sensor and its applications, Sensors and Actuators, 5(1), 29–42, [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)87004-3](https://doi.org/10.1016/0250-6874(84)87004-3), 1984.

Weimar, U. and Barsan, N.: Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity, J. PhysicsCondensed Matter, 15, 813–839, <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/20/201>, 2003.

WHO Regional Office for Europe: Air Quality Guidelines - Second Edition, Copenhagen., 2000.

WHO Regional Office for Europe: WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, Copenhagen., 2010.

Wiegleb, G.: Gasesstechnik in Theorie und Praxis, Springer Fachmedien, Wiesbaden., 2016.

Wiegleb, G. and Heitbaum, J.: Semiconductor gas sensor for detecting NO and CO traces in ambient air of road traffic, Sensors Actuators B Chem., 17(2), 93–99,

[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87035-7](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87035-7), 1994.

Wikimedia Foundation Inc.: Abgassskandal, <https://de.wikipedia.org/wiki/Abgassskandal>, last access: 8 May 2021, 2021.

Williams, D. E.: Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors, *Sensors Actuators B Chem.*, 57, 1–16, 1999.

Williams, D. E. and Pratt, K. F. E.: Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94(23), 3493–3500, <https://doi.org/10.1039/a807644h>, 1998.

Wold, S., Sjöström, M. and Eriksson, L.: PLS-regression: a basic tool of chemometrics, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 58(2), 109–130, [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00155-1](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00155-1), 2001.

Wolkenstein, T.: *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption*, Consultants Bureau, New York., 1991.

World Health Organization: WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005: summary of risk assessment, Geneva World Heal. Organ., 2006.

World Health Organization: Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project, WHO Regional Office for Europe., 2013.

Xiao, R., Zammit, I., Wei, Z., Hu, W. P., MacLeod, M. and Spinney, R.: Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Cyclic Methylsiloxanes by Hydroxyl Radical in the Gas Phase: An Experimental and Theoretical Study, *Environ. Sci. Technol.*, 49(22), 13322–13330, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03744>, 2015.

Yamazoe, N., Kurokawa, Y. and Seiyama, T.: Effects of additives on semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(83\)85034-3](https://doi.org/10.1016/0250-6874(83)85034-3), 1983.

Yamazoe, N., Suematsu, K. and Shimano, K.: Extension of receptor function theory to include two types of adsorbed oxygen for oxide semiconductor gas sensors, *Sensors Actuators B Chem.*, 163(1), 128–135, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.020>, 2012.

Yuan, W. and Bandosz, T. J.: Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents, *Fuel*, 86(17–18), 2736–2746, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.012>, 2007.

Yucuis, R. A., Stanier, C. O. and Hornbuckle, K. C.: Cyclic siloxanes in air, including identification of high levels in Chicago and distinct diurnal variation, *Chemosphere*, 92(8), 905–910, <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2013.02.051>, 2013.

Zhu, J., Wong, S. L. and Cakmak, S.: Nationally representative levels of selected volatile organic compounds in Canadian residential indoor air: Population-based survey, *Environ. Sci. Technol.*, 47(23), 13276–13283, <https://doi.org/10.1021/es403055e>, 2013.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Foto der verwendeten Sensorkammern bestehend aus zwei Schichten (Aluminium, hinten, mit Anschlüssen zur fluidischen Anbindung an die GMA und Teflon, vorne, zur Aufnahme der Sensoren), geeignet zur Aufnahme von zwei Sensoren, die mit Hilfe von Adapterplatinen und vier Schrauben fixiert werden.	37
Abbildung 2: Gesamtaufbau für die Vergiftungsstudie zur Vermessung von 16 Sensoren gleichzeitig bei Aufteilung des Gesamtflusses in vier einzelne Stränge. Durch das Einfügen von Flusswiderständen (1/16“ Edelstahlrohr, Länge 20 cm) wird eine gleichmäßige Aufteilung des Flusses garantiert.	38
Abbildung 3: Verlauf des Temperaturzyklus der Sensoren während der gesamten Vergiftungsstudie, sowohl während der gasmesstechnischen Charakterisierungen als auch während der Vergiftung mit dem Siloxan D ₄	41
Abbildung 4: Charakterisierungsprofil (rückgelesene Ist-Werte der ersten durchgeführten Charakterisierung) der sequenziellen Messung, bei der alle sechs an der Anlage angeschlossenen Gase in je sieben Konzentrationsstufen angeboten werden. Die Messung erfolgt bei Normalluft-Hintergrund und bei drei relativen Luftfeuchten: 30, 50 und 70 %.....	43
Abbildung 5: Randomisiertes Messprofil (rückgelesene Ist-Werte der ersten durchgeführten Charakterisierung) angepasst auf die Anwendung einer TVOC-Messung in Innenräumen. Dieses Profil wurde lediglich zu Beginn vor jedweder Vergiftung durchgeführt und im Folgenden als Profil 0 bezeichnet.	44
Abbildung 6: Randomisiertes Messprofil (rückgelesene Ist-Werte der ersten durchgeführten Charakterisierung) angepasst auf die Anwendung einer TVOC-Messung in Innenräumen. Dieses Profil wurde zwischen allen Vergiftungsschritten durchgeführt und wird im Folgenden als Profil 1 bezeichnet.	44
Abbildung 7: Ablauf der gesamten Messung bei 50 %RH, dargestellt ist jeweils der Leitwert am Ende der 150 °C Phase eines jeden Zyklus über den Messablauf.	48
Abbildung 8: Temperaturzyklen bei Nullluft und jeweils bei 1 ppm eines Gases bei zwei verschiedenen Feuchten (40 und 50 %RH). Die vorgestellten Ergebnisse zur Quantifizierung beruhen auf Auswertung der ersten Niedertemperaturphase (150 °C); die Entscheidung der Auswertestrategie erfolgt anhand der Tatsache, ob ein Gleichgewicht am Ende dieser Phase erreicht wird, im hier gezeigten Beispiel: Ammoniak <i>dt</i> -Auswertung, alle anderen Zielgase τ -Auswertung.	50
Abbildung 9: Leitwertverläufe (ADC-Werte) für alle Konzentrationen der vier vermessenen Gase (a) Kohlenstoffmonoxid (b) Wasserstoff (c) Ammoniak und (d) Benzol über dem ersten zur Quantifizierung herangezogenen Temperatursprung im Sinne des DSR-Modus.	51
Abbildung 10: Erhaltene Kennlinien der vier vermessenen Gase unter Anwendung der (a) <i>dt</i> -Auswertung und (b) τ -Auswertung. Für Benzol ergibt sich stets ein Potenzgesetz, für die anderen Gase eine lineare Kennlinie. Für Ammoniak treten insbesondere bei kleinen Konzentrationen starke Abweichungen auf.	52
Abbildung 11: CAD-Modell der Sensorkammern mit normalem Gas-Sensor-Interface (links) und zusätzlich eingebrachten diffusiven Begrenzungen (rechts) in vier verschiedenen Stärken. Die Größen $r_{1/2}$ und $l_{1/2}$ bezeichnen Radius und Länge der zugehörigen Bohrung.	54

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 12: Sensorrohsignal eines Zyklus bei Nullluft und 7 ppm Aceton hinter den unterschiedlichen Diffusionsbarrieren. Das Nullluft-Signal wird lediglich leicht zu höheren Leitwerten verschoben, für reduzierende Gase nehmen sowohl Leitwert als auch Steigung stark ab, ein über den kompletten Zeitbereich lineares und gut auszuwertendes Signal wird erreicht.	55
Abbildung 13: Lineare Kennlinien für Aceton auf Basis der dt -Auswertung im Bereich bis 7 ppm für die Messung ohne Diffusionsbarriere und hinter den vier verschiedenen Diffusionsbarrieren. Eine Abweichung von der Linearität wird insbesondere für die Messung ohne Barriere (blau) beobachtet, kleinere Abweichungen treten aber auch bei Barriere 1 und 2 auf.	56
Abbildung 14: (a) Datenpunkte der verschiedenen Diffusionsbarrieren je für eine Konzentration über dem Diffusionswiderstand, angepasst auf Basis des Diffusionsgesetzes. (b) Korrektur der x-Achse um den links erhaltenen Parameter b , der den Diffusionswiderstand des Sensors $RD, Sensor$ beschreibt.	57
Abbildung 15: Vergleich der experimentellen Kennlinie ohne Barriere mit der theoretischen erhalten aus dem Parameter a der Anpassung $fx = a/x$. Ohne Barriere treten bereits bei 3 ppm Abweichungen von der theoretischen Kennlinie auf und das verwendete Sensormodell verliert seine Gültigkeit.	57
Abbildung 16: Stark idealisierte Veranschaulichung der Berechnung des DSR-Signals durch ein Integral oder eine Differenzbildung.	59
Abbildung 17: Vergleich der erhaltenen Kennlinien durch unterschiedliche Algorithmen zur Berechnung des DSR-Signals am Beispiel des AS-MLV-P2 (a) durch Differentiation und (b) durch Integration.	61
Abbildung 18: Vergleich des Konfidenzintervalls für Ethanol der verschiedenen DSR-Auswertungen über den Verlauf der Vergiftungsstudie am Beispiel des AS-MLV-P2 bei 150 °C.	62
Abbildung 19: Ganze Sensorzyklen der analogen Sensoren AS-MLV-P2, UST1530 und UST5530 bei Normalluft und bei 813 ppb Ethanol. Die beiden imDSR-Modus betriebenen Sensoren zeigen deutliche Relaxationen auf den niedrigen Temperaturen. Der Abkühlvorgang auf dem keramischen UST1530 Sensor ist langsam, sodass im Rahmen der 14 s die niedrigste Sensortemperatur von 100 °C kaum erreicht wird.	63
Abbildung 20: Ganze Sensorzyklen der digitalen Sensoren BME680 und ZMOD4410 bei Normalluft und bei 813 ppb Ethanol. Bei niedrigen Sensortemperaturen liegen die Sensorleitwerte des BME680 teilweise außerhalb des Messbereichs: unter Normalluft gilt dies für 100, 150 und die erste Hälfte der 200 °C-Stufe, unter Ethanol relaxiert der Sensor bereits nach kurzer Zeit bei 150 °C ausreichend, um einen messbaren Leitwert zu erreichen. Der ZMOD4410 reagiert mit einem immensen Anstieg des Grundleitwerts auf das Ethanol-Angebot, zeigt im Gegensatz zu den anderen Sensoren allerdings kaum Relaxation (DSR-Signal).	64
Abbildung 21: Ganze Sensorzyklen der vier Schichten des SGP30 bei Normalluft und bei 813 ppb Ethanol. Bis auf die Schicht S3 zeigen alle Schichten deutliche Relaxationen (DSR-Signal) durch das Ethanol-Angebot. Bei niedriger Sensortemperatur (100 beziehungsweise 150 °C) liegen insbesondere für die Schichten S0 und S1 die Messwerte teils am Rande des	

Abbildungsverzeichnis

Messbereichs. Der runde Verlauf im Gegensatz zu den sonst beobachteten scharfen Knicken nach dem Temperaturwechsel insbesondere von Schicht S0 bei den Temperaturen 100, 150 und 200 °C ist wahrscheinlich durch die Zeitkonstante der integrierten Elektronik bedingt.	64
Abbildung 22: Kennlinien der DSR-Auswertung für die betrachteten Sensoren und die sechs vermessenen Gase jeweils bei der besten gefunden Temperatur.	66
Abbildung 23: Beispiel eines PLSR-Modells zur Vorhersage der VOC-Konzentration anhand der Merkmale des SGP30.	68
Abbildung 24: Kennlinien des AS-MLV-P2 im Betrieb bei konstanter Temperatur.	70
Abbildung 25: Kennlinien der vier SGP30 Schichten im Betrieb bei konstanter Temperatur.	71
Abbildung 26: Der Einfluss der gemessenen Gase in Form einer Sensitivität der Energiebarriere <i>EB0</i> für die Zinndioxid-Sensoren. Der geringste Einfluss wird für den AS-MLV-P2 beobachtet, der höchste für den UST1530 aufgrund des langsamen Keramikheizers.	75
Abbildung 27: Die maximale Sensitivität von <i>k_{gas}</i> pro gemessenem Zielgas für die Zinndioxid-Sensoren. Der AS-MLV-P2 fällt hier durch eine außerordentlich hohe Reaktivität auf.	76
Abbildung 28: Verlauf des auf den Ausgangszustand normierten logarithmierten Sensorleitwerts unter Normalluft bei 30 %RH (Grundlinie) gemessen bei der höchsten Temperatur des Sensorzyklus (bei 60 s und 300 °C für den UST5530, alle anderen Sensoren bei 9,9 s und 400 °C) über die D ₄ Vergiftungsdosis.	82
Abbildung 29: Veränderung des Zyklus über die Vergiftung mit dem Siloxan D ₄ , hier beispielhaft bei 813 ppb Ethanol: (a) AS-MLV-P2, ähnlich dem UST1530 und BME680, zeigt abnehmende Dynamik innerhalb der einzelnen Temperaturstufen (b) SGP30, beispielhaft an Schicht S1, zeigt ebenfalls Ansätze dieses Verhaltens, jedoch deutlich geringer ausgeprägt (c) BME680, ähnlich dem AS-MLV-P2 und UST1530, zeigt abnehmende Dynamik innerhalb der einzelnen Temperaturstufen (die ersten beiden Stufen sind durch die Grenze des Messbereichs abgeschnitten). (d) ZMOD4410 weist nahezu reine Offset-Verschiebung des Zyklus auf, dies ist vergleichbar mit dem Verhalten des UST5530.	83
Abbildung 30: Auf den Ausgangszustand normiertes DSR-Signal unter Normalluft (Grundlinie der DSR-Quantifizierung) gemessen bei 250 °C Sensortemperatur über die D ₄ -Vergiftungsdosis.	84
Abbildung 31: DSR-Signal bei 250 °C des AS-MLV-P2 während Behandlung mit D ₄ bei 2 ppm über 60 Minuten.	85
Abbildung 32: Konzentrationsnormiertes DSR-Signal des (a) AS-MLV-P2 und (b) UST1530 für D ₄ über die verschiedenen Sensortemperaturen und bei mehreren Vergiftungsstufen. Das Signal des Hintergrundes wurde zuvor abgezogen.	86
Abbildung 33: Angepasste Kurven (durchgezogene Linien) zur Bestimmung der Zeitkonstante bei einer Dosis von 0,93 ppmh der Gasangebote 8, 16, 24, 32 und 40 der randomisierten Messung (a) AS-MLV-P2 und (b) UST1530. Dargestellt ist jeweils jeder 5. Datenpunkt (20 ms). Die Konzentrationsangabe in der Legende bezieht sich auf die angebotene Gesamtkonzentration.	88
Abbildung 34: Vergleich der erhaltenen Zeitkonstanten der Relaxation auf dem UST1530 über die vereinfachte Berechnungsvorschrift (<i>t</i> ₅₀) und den Exponentialfit (<i>τ</i>) über den Verlauf der randomisierten Messung (Profil 1) vor jeglicher Vergiftung.	89

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 35: Zeitkonstante der Relaxation auf der ersten hohen Temperaturstufe über die Vergiftung, dargestellt sind jeweils Mittelwert und Standardabweichung der 50 Messungen der randomisierten Charakterisierung (a) AS-MLV-P2, UST1530, BME680, und (b) die drei Schichten des SGP30.	90
Abbildung 36: Einfluss der sechs gemessenen Gase auf die Zeitkonstante der Relaxation auf hoher Temperatur in %/ppm für die Sensoren (a) AS-MLV-P2, (b) UST1530, (c) BME680, (d) SGP30 S0, (e) SGP30 S1 und (f) SGP30 S2.	91
Abbildung 37: Veränderungen der Kennlinien für den (a) AS-MLV-P2 und den (b) SGP30 S2 nach einer D ₄ -Dosis von 0,93 ppm h. Die ursprüngliche Kennlinie ist gestrichelt dargestellt. Die neuen Messpunkte und die neue angepasste lineare Kennlinie (gepunktet) liegen für den AS-MLV-P2 bereits deutlich niedriger, für den SGP30 ist keine Veränderung zu beobachten. ...	93
Abbildung 38: Sensitivität (Parameter p ₁ aus der linearen Kennlinie jedes Sensors) normiert auf den Ausgangszustand über die Vergiftung mit D ₄ für die sechs vermessenen Gase (a) Wasserstoff, (b) Kohlenstoffmonoxid, (c) Aceton, (d) Ethanol, (e) Acetaldehyd, und (f) Toluol.	95
Abbildung 39: Veränderung der Sensitivität pro Sensor beziehungsweise Schicht für die sechs vermessenen Gase ohne Normierung auf den Ausgangszustand für den (a) AS-MLV-P2, (b) UST1530, (c) BME680, (d) SGP30 S0, (e) SGP30 S1 und (f) SGP30 S2.	96
Abbildung 40: Entwicklung des RMSE _T bei Training vor Vergiftung (Profil 0) und Test des randomisierten Gasprofils bei verschiedenen Stadien der Vergiftung. Die schwarze Linie zeigt die Konzentration an, bei der der RMSE der steten Vorhersage der mittleren Konzentration erreicht wird.	98
Abbildung 41: Entwicklung des RMSE _V bei Training des randomisierten Gasprofils bei verschiedenen Stadien der Vergiftung. Die schwarze Linie zeigt die Konzentration an, bei der der RMSE der steten Vorhersage der mittleren Konzentration erreicht wird.	98
Abbildung 42: Charakteristische Temperaturprofile des DSR-Signals des AS-MLV-P2 für vier Gase über die Vergiftung. Ausgewertet wurde auf Basis der sequenziellen Messung, dargestellt sind die Kennlinienkoeffizienten p ₁ für (a) Wasserstoff, (b) Aceton, (c) Ethanol und (d) Toluol. Nicht dargestellte Punkte liegen innerhalb ihrer Standardabweichung bei Null oder darunter.	100
Abbildung 43: Charakteristische Temperaturprofile des DSR-Signals des AS-MLV-P2 für Kohlenstoffmonoxid über die Vergiftung. Ausgewertet wurde auf Basis der sequenziellen Messung, dargestellt sind die Kennlinienkoeffizienten p ₁	101
Abbildung 44: Entwicklung des RMSE _T bei Training vor Vergiftung (Profil 0) und Test des randomisierten Gasprofils bei verschiedenen Stadien der Vergiftung für die sechs vermessenen Gase. Die schwarze Linie zeigt die Konzentration an, bei der der RMSE der steten Vorhersage der mittleren Konzentration erreicht wird.	102
Abbildung 45: Entwicklung des RMSE _V bei Training des randomisierten Gasprofils bei verschiedenen Stadien der Vergiftung zur Vorhersage der Einzelgase. Die schwarze Linie zeigt die Konzentration an, bei der der RMSE der steten Vorhersage der mittleren Konzentration erreicht wird.	104

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 46: Korrelationskoeffizienten für alle Merkmale, die im Laufe der Messungen eine Korrelation von über 0,9 mit einem Einzelgas erreichen: (a) Ethanol, (b) Wasserstoff. Der letzte Wert bei 12,6 ppmh wird durch das Fehlen von Aceton in dieser Messung beeinflusst.	105
Abbildung 47: Selektivitätsentwicklung für Ethanol gegenüber den anderen Gasen auf dem SGP30 Schicht S2 bei 200 °C, es wurden jeweils die Sensitivitäten der Kennlinien (Parameter p1) von Ethanol durch die der anderen Gase dividiert.	106
Abbildung 48: Selektivitätsentwicklung für Wasserstoff gegenüber den anderen Gasen für vier verschiedenen Sensoren und Temperaturen: (a) AS-MLV-P2 bei 300 °C, (b) SGP30 Schicht S1 bei 300 °C, (c) BME680 bei 300 °C, (d) ZMOD4410 bei 300 °C. Es wurden jeweils die Sensitivitäten der Kennlinien (Parameter p1) von Wasserstoff durch die der anderen Gase dividiert.	107
Abbildung 49: Korrelationskoeffizienten für alle Merkmale des UST5530 gegenüber der Konzentration von Acetaldehyd auf Basis der randomisierten Charakterisierung über die Dosis der Vergiftung	108
Abbildung 50: Zeitkonstante der Relaxation auf der Hochtemperaturphase sowohl des temperaturzyklisch betriebenen Sensors als auch des bei konstanter Temperatur betriebenen Sensors über die D ₄ -Dosis ausgewertet auf Basis einer kurzen Messung, bei der beide Sensoren zyklisch betrieben wurden. (a) AS-MLV-P2, (b) UST1530.	109
Abbildung 51: Veränderungen der Kennlinien für (a) den AS-MLV-P2 und (b) den SGP30 im Betrieb bei konstanter Temperatur nach einer D ₄ -Dosis von 0,93 ppmh. Insbesondere der AS-MLV-P2 zeigt in diesem Betriebsmodus eine sehr starke Feuchtequerempfindlichkeit.	110
Abbildung 52: Verlauf der Sensitivität (Parameter p1 aus der linearen Kennlinie jedes Sensors) normiert auf den Ausgangszustand im Betrieb bei konstanter Temperatur über die Vergiftung mit D ₄ für die sechs vermessenen Gase (a) Wasserstoff, (b) Kohlenstoffmonoxid, (c) Aceton, (d) Ethanol, (e) Acetaldehyd, (f) Toluol.	111
Abbildung 53: Korrelationskoeffizienten auf Basis der randomisierten Messung über die Vergiftung für bei konstanter Temperatur betriebene Sensoren (a) AS-MLV-P2, ZMOD4410 und SGP30 Schicht S1 mit der Wasserstoffkonzentration und (b) UST5530 mit der Acetaldehyd- und Toluolkonzentration	112
Abbildung 54: Selektivitätsentwicklung für Wasserstoff gegenüber den anderen Gasen für zwei verschiedenen Sensoren im Betrieb bei konstanter Temperatur: (a) AS-MLV-P2, (b) ZMOD4410. Es wurden jeweils die Sensitivitäten der Kennlinien (Parameter p1) von Wasserstoff durch die der anderen Gase dividiert.	113
Abbildung 55: Energiebarriere <i>EB0</i> unter Normalluft (Mittelwert der drei vermessenen Feuchten) berechnet anhand des letzten Temperatursprungs (400 °C nach 300 °C) über die D ₄ Vergiftungsdosis normiert auf den Ausgangszustand vor jeglicher Vergiftung.	114
Abbildung 56: Sensitivität von <i>EB0</i> (Parameter -p1 aus der linearen Kennlinie, aufgrund der logarithmischen Darstellung wurde das Vorzeichen umgekehrt, die Sensitivität ist in allen Fällen negativ) aufgrund der Vergiftung mit D ₄ für die sechs vermessenen Gase (a) Wasserstoff, (b) Kohlenstoffmonoxid, (c) Aceton, (d) Ethanol, (e) Acetaldehyd, und (f) Toluol. Einige Datenpunkte haben negative Werte und können entsprechend nicht in logarithmischer Skalierung dargestellt werden, was durch gepunktete Linien, die am unteren Rand des Graphen auslaufen, dargestellt ist.	115

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 57: Sensitivität von <i>kgas</i> (Parameter p_1 aus der linearen Kennlinie jedes Sensors) aufgrund der Vergiftung mit D_4 für die sechs vermessenen Gase (a) Wasserstoff, (b) Kohlenstoffmonoxid, (c) Aceton, (d) Ethanol, (e) Acetaldehyd und (f) Toluol. Einige Datenpunkte haben negative Werte und können entsprechend nicht in logarithmischer Skalierung dargestellt werden, was durch gepunktete Linien, die am unteren Rand des Graphen auslaufen, dargestellt ist.	117
Abbildung 58: Vergleich der Sensitivität des DSR-Signals für den SGP30 S2 für die sechs vermessenen Gase über die Vergiftungsdosis mit der Sensitivität eines SGP30 im gleichen Betriebsmodus, der während der Vergiftungsschritte aus dem Aufbau entfernt wurde und somit keine Siloxan-Vergiftung erfahren hat.	118
Abbildung 59: Zusammenhang zwischen der Veränderung von $EB0$ und dem Leitwert lnG	121
Abbildung 60: Einfluss der Feuchte auf das DSR-Signal des AS-MLV-P2, quantifiziert anhand der Standardabweichung der Mittelung über die drei vermessenen Feuchten (a) in absoluten Zahlen und (b) relativ auf den erhaltenen Mittelwert des DSR-Signals bezogen.	122
Abbildung 61: Vergleich (a) der Änderung der Empfindlichkeit (normiert auf den Ausgangszustand) und (b) der absoluten Empfindlichkeit von <i>kgas</i> des AS-MLV-P2 bei verschiedenen Sensortemperaturen für Aceton, Ethanol und Toluol.	128
Abbildung 62: Mittelwerte der Zeitkonstante von drei Sensoren des Typs AS-MLV-P2 auf hoher Temperatur und die zugehörige Standardabweichung hinter den Barrieren 1 und 2 sowie ohne Barriere, auf Basis der (a) randomisierter Messung und (b) bei Normalluft. Die Werte sind jeweils normiert auf den im Ausgangszustand erhaltenen Wert.	129
Abbildung 63: Normierte Sensitivität (Parameter p_1 der Einzelgaskennlinien) der drei Sensoren des Typs AS-MLV-P2 in drei Konfigurationen (ohne Barriere, Barriere 1 und Barriere 2) und für die drei Gase Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Aceton über die Vergiftungsdosis.	130
Abbildung 64: Normierte Sensitivität (Parameter p_1 der Einzelgaskennlinien) der drei Sensoren des Typs AS-MLV-P2 in drei Konfigurationen (ohne Barriere, Barriere 1 und Barriere 2) und für die drei Gase Ethanol, Acetaldehyd und Toluol über die Vergiftungsdosis.	130
Abbildung 65: Entwicklung des $RMSE_T$ bei Training zur Vorhersage von (a) VOCsum und (b) der Gesamtkonzentration vor Vergiftung (Profil 0) und Test des randomisierten Gasprofils bei verschiedenen Stadien der Vergiftung. Die schwarze Linie zeigt die Konzentration an, bei der der RMSE der steten Vorhersage der mittleren Konzentration erreicht wird.	131
Abbildung 66: Angepasste Funktionen der Form $fx = ax + b + c$ für die Verläufe des DSR- und DSO-Signals des AS-MLV-P2 auf Basis der Einzelgaskennlinien über die Vergiftung.	132
Abbildung 67: Angepasste Funktionen der Form $fx = ax + b + c$ für die Verläufe des DSR- und DSO-Signals bei Vergiftung des (a) AS-MLV-P2 und (b) BME680 auf Basis der Einzelgaskennlinien, die besonders hohe Güte bei der Anpassung aufweisen.	133
Abbildung 68: Kompensation von Einzelgaskennlinien für (a) Wasserstoff und (b) Ethanol durch den zuvor erhaltenen Zusammenhang zwischen DSO- und DSR-Signal des AS-MLV-P2 für eine Dosis von 0-1,33 ppm h D_4	134
Abbildung 69: Kompensation von Einzelgaskennlinien für (a) Wasserstoff und (b) Kohlenstoffmonoxid durch den zuvor erhaltenen Zusammenhang zwischen DSO- und DSR-Signal des BME680 für eine Dosis von 0-12,6 ppm h D_4	134

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 70: Kompensation der Kennlinie der Gesamtkonzentration auf Basis der randomisierten Messung durch den Zusammenhang zwischen DSO- und DSR-Signal (200 °C) des AS-MLV-P2 bei für eine Dosis von 0-1,33 ppm h D ₄	135
Abbildung 71: PLSR zur Vorhersage der Gesamtkonzentration auf Basis der DSR-Signale des AS-MLV-P2 (a) ohne Kompensation und (b) nach Anwendung einer linearen Kompensation auf Basis von t ₉₀ . Der RMSE der Vorhersage der Daten bei einer Dosis von 1,33 ppm h verringert sich dabei von 1150 ppb auf 345 ppb.	136
Abbildung 72: PLSR zur Vorhersage der Gesamtkonzentration auf Basis der DSR-Signale des SGP30 (a) ohne Kompensation und (b) nach Anwendung einer linearen Kompensation auf Basis von t _{90/50} . Der RMSE der Vorhersage der Daten bis zu einer Dosis von 9,76 ppm h verringert sich dabei von 599 ppb auf 397 ppb.	136
Abbildung 73: PLSR-Modelle zur Vorhersage der Gesamtkonzentration auf Basis der DSR und DSO-Signale des (a) AS-MLV-P2 bei Vorhersage der Daten bis 1,33 ppm h und (b) SGP30 bei Vorhersage der Daten bis 9,76 ppm h. Durch die Hinzunahme des DSO-Signals ist kaum eine Verbesserung im Vergleich zu den unkompensierten Modellen des vorherigen Kapitels zu erreichen, die Streuung des SGP30 ist leicht verringert.	137
Abbildung 74: PLSR-Modelle zur Vorhersage der Gesamtkonzentration trainiert im unvergifteten und leicht vergifteten Zustand bei 0,93 ppm h D ₄ auf Basis der DSR-Signale des (a) AS-MLV-P2 bei Vorhersage der Daten bei 1,33 ppm h und (b) SGP30 bei Vorhersage der Daten bis 9,76 ppm h. Für den AS-MLV-P2 ergibt sich eine deutlich vergrößerte Messunsicherheit (niedrigere Präzision) bei korrekterer Vorhersage der Testdaten (höhere Genauigkeit), für den SGP30 ist kaum eine Verbesserung zu erkennen.	138
Abbildung 75: PLSR-Modelle zur Vorhersage der Gesamtkonzentration trainiert im unvergifteten und leicht vergifteten Zustand bei 0,93 ppm h D ₄ auf Basis der DSR und DSO-Signale des (a) AS-MLV-P2 bei Vorhersage der Daten bei 1,33 ppm h und (b) SGP30 bei Vorhersage der Daten bis 9,76 ppm h. Für den AS-MLV-P2 ergibt sich eine Verbesserung des Modells im Vergleich zu den zuvor betrachteten und ist vergleichbar mit der Kompensation der Merkmale, für den SGP30 ist kaum eine Verbesserung zu erkennen.	138
Abbildung 76: Werte der Korrelationen für die unterschiedlichen Ausgabewerte der Sensoren mit integrierter Ausgabe BME680, ZMOD4410 und SGP30 über die Vergiftung mit den Gasen (a) Ethanol, (b) Wasserstoff, (c) der VOC-Konzentration und (d) der Gesamtkonzentration.	140
Abbildung 77: Korrelation der Ausgabe-Werte des SGP30 für Wasserstoff und Ethanol mit und ohne Membran mit Konzentrationen von Ethanol, Wasserstoff, der VOC-Konzentration und der Gesamtkonzentration über die D ₄ -Dosis.	141
Abbildung 78: Ursprüngliche Kennlinie (gestrichelt) im Betrieb bei konstanter Temperatur und Datenpunkte sowie neue Kennlinie (gepunktet) nach einer Vergiftung mit 0,93 ppm h D ₄ für die beiden SGP30 Sensoren (a) ohne Membran und (b) mit Membran.	142
Abbildung 79: Änderung der Empfindlichkeit im Betrieb bei konstanter Temperatur über die Vergiftungsdosis für die beiden SGP30 Sensoren (a) ohne Membran und (b) mit Membran.	142
Abbildung 80: Zeitkonstante der Relaxation auf hoher Temperatur t _{50/90} der vier Schichten des SGP30 mit und ohne Membran über die Vergiftungsdosis.	143

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 81: (a) Ursprüngliche Kennlinie (gestrichelt) im TCO und Datenpunkte sowie neue Kennlinie (gepunktet) nach einer Vergiftung mit 0,93 ppmh D ₄ für den SGP30 Sensor ohne Membran und (b) Änderung der Empfindlichkeit über die Vergiftungsdosis.	144
Abbildung 82: Lineare Projektion zur Vorhersage der Wasserstoffkonzentration auf Basis eines einzelnen DSR-Merkmals bei 300 °C in Form einer PLSR mit 1 Komponente auf Basis der randomisierten Messung nach 9,73 ppmh D ₄ und Vorhersage der Daten nach 12,6 ppmh D ₄ des (a) SGP30 Schicht S1 mit einem RMSE _V von 73 ppb und (b) des BME680 mit einem RMSE _V von 140 ppb.	153
Abbildung 83: PLSR-Modelle trainiert für die Vorhersage von Wasserstoff auf Basis der randomisierten Messung vor jeglicher Vergiftung und Vorhersage der Daten nach 0,93 ppmh unter Verwendung der DSR-Merkmale des (a) SGP30 mit einem RMSE _V von 41 ppb und (b) des AS-MLV-P2 mit einem RMSE _V von 161 ppb.	154
Abbildung 84: PLSR-Modelle trainiert für die Vorhersage von Wasserstoff auf Basis der randomisierten Messung bei 9,73 ppmh und Vorhersage der Daten nach 12,6 ppmh unter Verwendung der DSR-Merkmale des (a) AS-MLV-P2 (b) BME680 (c) SGP30 und (d) SGP30 ohne Membran.	156
Abbildung 85: PLSR-Modelle trainiert für die Vorhersage von Wasserstoff auf Basis der ausführlichen Kalibrierung vor den Feldtests des (a) unbehandelten SGP30 und des (b) siloxanbehandelten SGP30.	157
Abbildung 86: Quantifizierung der Wasserstoffkonzentration in der Kalibrierung mit nur einem einzelnen Merkmal, dem DSR-Signal bei 275 °C der Schicht S2 des siloxanbehandelten SGP30.	158
Abbildung 87: Angezeigtes Signal für die Wasserstoffkonzentration über den gesamten Verlauf des ersten Teils des Feldtests des unbehandelten SGP30 Sensors und des siloxanbehandelten SGP30 Sensors. Eine Beschreibung der nummerierten Ereignisse ist in Anhang C zu finden.	159
Abbildung 88: Angezeigtes Signal für die Wasserstoffkonzentration über den gesamten Verlauf des zweiten Teils des Feldtests des unbehandelten SGP30 Sensors und des siloxanbehandelten SGP30 Sensors. Darüber hinaus sind die zeitlich begrenzten Aufnahmen des Referenzgeräts Peak Performer 1 dargestellt. Eine Beschreibung der nummerierten Ereignisse ist in Anhang C zu finden.	159
Abbildung 89: Sensorsignale für Wasserstoff des unbehandelten und siloxanbehandelten SGP30 während der Freisetzung von 1 ppm und 2 ppm Wasserstoff im Raum über einen MFC aus einer Prüfgasflasche.	161
Abbildung 90: Referenzdaten für Wasserstoff gemessen mit einem Peak Performer 1 im Vergleich mit den Sensorsignalen für Wasserstoff des unbehandelten und siloxanbehandelten SGP30 Sensors. Für einen kurzen Zeitabschnitt stehen keine validen Daten des Peak Performer 1 zur Verfügung, da die Pumpe für Probenahmen benötigt wurde und somit nur Trägergas (Stickstoff 5.0) gemessen wurde.	162
Abbildung 91: Referenzdaten für Wasserstoff gemessen mit einem Peak Performer 1 im Vergleich mit den Sensorsignalen für Wasserstoff des unbehandelten und siloxanbehandelten SGP30 Sensors. Am 16.11.2020 ist eine ausgiebige Lüftung des Raumes gefolgt von einer Freisetzung (2 ppm Wasserstoff) zu sehen.	163

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 92: Die Zeitkonstante der Relaxation auf hoher Temperatur in Form von Mittelwert und Standardabweichung während der drei durchgeführten Kalibrierungen für die im Feldtest verwendeten Sensoren mit Ausnahme der konstanten Sensoren SGP30 und SGP40.....	164
Abbildung 93: Gleitender Mittelwert der Zeitkonstante der Relaxation auf hoher Temperatur über 12 h (360 Datenpunkte) für die im Feldtest verwendeten Sensoren mit Ausnahme der konstanten Sensoren SGP30 und SGP40 über die ersten 10 Tage im Feld. Links und rechts davon sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Kalibrierungsmessungen, die auch in Abbildung 92 dargestellt sind, zu sehen. Mit Ausnahme des ZMOD4510 liegen diese Werte konsistent zu den Beobachtungen im Feld.	164
Abbildung 94: Korrelationsplot der drei Modellvorhersagen für Wasserstoff über die Werte des Referenzgeräts für Wasserstoff, der Peak Performer 1.	166
Abbildung 95: Sensorsignale für Wasserstoff des unbehandelten und siloxanbehandelten SGP30 während eines unidentifizierten Events (wahrscheinlich im Rahmen von Bauarbeiten, 05.11.2020) und der Limonenfreisetzung (06.11.2020) im Raum.	167

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Chemisorption verschiedener Gase auf der Oberfläche von Metallen: + starke Chemisorption, ± Chemisorption, - keine Chemisorption. Übertragen aus Atkins & de Paula (2008)	11
Tabelle 2: Dampfdrücke der für diese Arbeit relevanten Siloxane	21
Tabelle 3: Siloxankonzentrationen in Innenräumen, wie sie in verschiedenen Studien gemessen wurden	26
Tabelle 4: Siloxankonzentrationen in Außenluft, wie sie in verschiedenen Studien gemessen wurden	27
Tabelle 5: Übersicht über die innerhalb dieser Arbeit verwendeten analogen Sensoren, ihre Bauform, das integrierte Heizelement und die Art der sensitiven Schicht sowie der empfohlene Betriebsmodus laut Datenblatt (ams AG, 2015; UST Umweltsensortechnik GmbH, 2017a, 2017b).....	36
Tabelle 6: Übersicht über die innerhalb dieser Arbeit verwendeten digitalen Sensoren, ihre Besonderheiten, Einstellbarkeit der Temperatur und die Art der sensitiven Schicht (soweit bekannt) sowie die Ausgabewerte im Standardbetriebsmodus (Bosch Sensortec, 2019; Renesas Electronics Corporation, 2020; Sensirion AG, 2020b).	36
Tabelle 7: Überblick über die durchgeführten Behandlungen mit D ₄ : die Dauer der eingestellten Konzentration wird durch die Gassensordaten überprüft, da es aufgrund des großen Gegendrucks zu Verzögerungen im Ablauf kommt. Nach jedem Schritt werden die Sensoren charakterisiert, die Laufzeit entsprechend der angegebenen Gesamtdosis in einen Innenraum mit einer Konzentration von 3,57 ppb D ₄ – entsprechend der Summen-Siloxan P90-Werte aus (Hofmann et al., 2014; Hofmann & Plieninger, 2008) – ist ebenfalls angegeben.	42
Tabelle 8: Vermessene Konzentrationsstufen der sequenziellen Messung und Konzentrationsbereich, aus dem die Konzentrationen der randomisierten Messung ausgewählt wurden	43
Tabelle 9: Parameter der angepassten Kennlinien für den niedrigen Konzentrationsbereich (<i>dt</i> -Auswertung).....	52
Tabelle 10: Parameter der angepassten Kennlinien für den hohen Konzentrationsbereich (<i>τ</i> -Auswertung).....	52
Tabelle 11: Übersicht der Diffusionsbarrieren, deren geometrischen Maße und des berechneten Diffusionswiderstandes. Von <i>l</i> ₂ wurden 2,6 mm abgezogen, was der Höhe des Sensorgehäuses des AS-MLV-P2 entspricht.....	54
Tabelle 12: Angepasste Parameter <i>p</i> _{1/2} sowie die Residuenquadratsumme <i>SQR</i> _{1/2} und die mittlere Standardabweichung der Messpunkte <i>σ_k</i> und der daraus mit Hilfe der Kennlinie erhaltenen Acetonkonzentration <i>σ_c</i>	55
Tabelle 13: Eigenschaften der erhaltenen Kennlinien aus den verschiedenen Kombinationen von Merkmalsberechnung und Auswahl des Zeitfensters.....	61
Tabelle 14: Übersicht über die ausgewählten besten Sensortemperaturen für die Einzelgaskennlinien. Ausgewählt wurde primär anhand der Sensitivität, bei ähnlicher Sensitivität wurde die Sensortemperatur mit geringerem Feuchtequereinfluss ausgewählt. ...	65

Tabellenverzeichnis

Tabelle 15: Konfidenzintervall der Konzentrationsbestimmung in ppb (berechnet anhand des linearen Modells) der DSR-Kennlinien für verschiedene Gase. Grün markiert sind die jeweils niedrigsten beiden Werte pro Gas.	67
Tabelle 16: RMSE-Werte in ppb der PLSR-Modelle bei Training anhand des Profil 0 unter Verwendung der DSR-Merkmale beziehungsweise Steigungen und Test des Profil 1. Die besten zwei Modelle (niedrigste Mittelwerte des RMSE aus Training, Validierung und Test) sind jeweils grün markiert.	69
Tabelle 17: Vergleich der Konfidenzintervalle der Konzentrationsbestimmung für das DSR-Signal und das Sensorsignal bei konstanter Temperatur in ppb für verschiedene Gase. Der jeweils niedrigere Wert pro Sensor ist grün markiert.	71
Tabelle 18: Die jeweils höchsten Korrelationen der einzelnen Ziele mit den statisch betriebenen Sensoren.	72
Tabelle 19: Vergleich der RMSE-Werte in ppb aus der PLSR für Training und Validierung anhand des Profil 0 und Test des Profil 1 mit den vier erhaltenen Merkmalen aus den vier Schichten des SGP30 im Betrieb bei konstanter Temperatur und 20 erhaltenen Merkmalen im DSR-Betrieb. Die besten Modelle (Mittelwerte der RMSE von Training, Validierung und Test) sind jeweils in grün markiert.	72
Tabelle 20: Konfidenzintervall der Konzentrationsbestimmung in ppb der Kennlinien basierend auf der Reaktionsrate k_{gas} für verschiedene Gase. In Klammern ist die Veränderung der Werte im Vergleich zur reinen Auswertung des DSR-Signals in Tabelle 15 gegeben.	77
Tabelle 21: Standardabweichung der Bestimmung des DSO-Signals (randomisierte Messung) relativ bezogen auf die Veränderung des Mittelwerts seit Beginn. Werte über 100 % sind in grau dargestellt, da hier keine Quantifizierung möglich ist. Angaben in %.	90
Tabelle 22: $RMSE_V$ in ppm h für die Bestimmung des Vergiftungszustandes der unterschiedlichen Sensoren.	92
Tabelle 23: $RMSE_T$ der Vorhersage im vergifteten Zustand nach Training im Ausgangszustand und unter Hinzunahme verschiedener Kombinationen von stabilitätsverbessernden Maßnahmen.	148

Danksagung

Danksagung

Eine Promotion wird in ihrem Endergebnis interessanterweise als Einzeldisziplin verstanden, obwohl jedem klar sein sollte, dass an einer Arbeit wie der vorliegenden mitnichten nur eine Person beteiligt ist. Ich bin all diesen für den Leser unsichtbaren Menschen zutiefst dankbar, dass sie mich auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben.

Ich habe meine Zeit am Lehrstuhl für Messtechnik von Prof. Andreas Schütze sehr genossen und möchte ihm nicht nur für die Gelegenheit zur Promotion, sondern auch für die unglaublich angenehme und kollegiale Atmosphäre an diesem Ort danken.

Darüber hinaus gilt mein Dank auch Prof. Ralf Moos, der sich bereit erklärt hat, als Zweitgutachter bereitzustehen. Prof. Udo Weimar, der sich erst nach der Abgabe und somit mit wenig Vorlaufzeit bereiterklärt hat als Drittgutachter mitzuwirken, sei an dieser Stelle explizit nochmal gedankt.

Insgesamt habe ich mich vor allem darüber gefreut, dass wir die Verteidigung trotz anhaltender pandemischer Lage in Präsenz durchführen konnten! Allen Gutachtern deshalb an dieser Stelle vielen Dank für die Anreise und die angenehme Diskussion. Danke auch Frau Prof. Kathrin Flaßkamp, dass Sie als Vorsitz im Kolloquium bereitgestanden haben und die hybride Veranstaltung so gut geleitet haben. Dr. Stephan Kucera gilt ebenfalls mein herzlicher Dank für die Übernahme der Rolle des Beisitzers. Nicht zu vergessen seien in dieser Reihe allerdings auch die organisatorischen Helfer: Danke Christiana, du warst nicht nur für diesen Tag eine tolle Unterstützung und auch danke Henrik für das rückkopplungsfreie Managen von drei Teams-Teilnehmern in einem Raum.

Dank gilt auch den aufmerksamen Korrekturlesern dieser Arbeit, Manuel, Tobias, Lothar, Oliver und meinen Eltern, die allesamt Inhalt, Rechtschreibung und Grammatik gewissenhaft im Blick hatten – trotz der vielen Arbeit, die eure Kommentare bedeuteten! Ihr habt substantziell zum Ergebnis beigetragen.

Ein besonderer Dank geht an die Studierenden, die als Hilfskraft oder Abschlussarbeiter*innen den Inhalt dieser Arbeit mitgestaltet haben. Dazu gehören die Bachelorarbeit zur Vergiftung von Iklim, die Bachelorarbeit zur Verwendung von Diffusionsbarrieren von Xin und die Masterarbeit zu Feldtests mit Halbleitergassensoren von Johannes. Die Masterarbeit zur Temperaturkalibrierung von Hotplates von Robin ist zwar kein inhaltlicher Bestandteil dieser Dissertation geworden, sollten aber trotzdem nicht unerwähnt bleiben und können als Journalpaper jederzeit nachgelesen werden.

Allen Kolleg*innen am LMT möchte ich für die wirklich großartige Zeit, die wir zusammen verbringen durften, ganz herzlich danken. Ich danke euch für euren unermüdlichen Einsatz in Projekten und vor Deadlines und für die Lösung (nahezu) all meiner Probleme (zum Beispiel DAV³E-Support von Manuel, GMA-Support von Henrik und der fachliche und technische und in jeder Hinsicht Support von Tobias). Neben der fachlich hochwertigen Zusammenarbeit mit unzähligen Diskussionen sowie guten (etwa 1 von 10, Quelle: Tilman) und schlechten Ideen denke ich besonders gern auch an das fröhliche Beisammensein zu verschiedensten

Danksagung

Gelegenheiten (Kaffeemaschinengespräche, Mensa, Fleischkäse am Freitag, Geburtstagskuchen, Eis auf der AC-Wiese...) zurück.

Ich möchte diesen Lebensabschnitt nicht missen und in ein paar Zeilen auf einem Blatt Papier lässt sich nicht alles sagen, was zu sagen wäre. Deshalb bedanke ich mich an dieser Stelle auch für die Akzeptanz der Unvollkommenheit dieser Danksagung.

Danke.

Anhang

Anhang

A Liste mit verwendeten Flaschengasen und Unsicherheiten

Der Hersteller AirLiquide gibt pauschal für seine Prüfgase eine Haltbarkeit von einem Jahr an. Aus der Erfahrung mit anderen Herstellern hat sich gezeigt, dass von einer deutlich längeren Haltbarkeit ausgegangen werden kann. Die Flaschen Ethanol, Aceton und Acetaldehyd waren zum Zeitpunkt ihrer Verwendung in der Vergiftungsstudie älter als das von AirLiquide angegebene eine Jahr.

Die Lieferpapiere der Flaschen Kohlenstoffmonoxid I (Kap. 4.1) und Benzol (Kap. 4.1) sind nicht auffindbar, weswegen hier Unsicherheiten der Analyse und Abfülldatum fehlen.

Tabelle A1: Verwendete Prüfgasflaschen und deren Konzentrationen laut Prüfzertifikat sowie Unsicherheit der Rückmessung.

Flasche (Lieferant, Messungen)	Abfülldatum (Haltbarkeit laut Hersteller)	Inhalt	Konzentration (Soll)	Konzentration laut Analyse
Ethanol (AirLiquide, Vergiftungsstudie)	16.06.2017 (1 Jahr)	Ethanol Synth. Luft 5.0	200 ppm Rest	202,6±6,1 ppm Rest
Benzol (Praxair, Kap. 4.1)	n.v.	Benzol Synth. Luft 5.0	100 ppm Rest	99,2±x ppm Rest
Ammoniak (AirLiquide, Kap. 4.1)	14.06.2017 (1 Jahr)	Ammoniak Synth. Luft 5.0	3000 ppm Rest	2903±58 ppm Rest
Aceton (AirLiquide, Vergiftungsstudie, Kap. 4.2)	14.06.2017 (1 Jahr)	Aceton Synth. Luft 5.0	500 ppm Rest	506±26 ppm Rest
Acetaldehyd (AirLiquide, Vergiftungsstudie)	19.03.2018 (1 Jahr)	Acetaldehyd Synth. Luft 5.0	100 ppm Rest	107,1±5,4 ppm Rest
Wasserstoff I (AirLiquide, Kap. 4.1)	12.06.2017 (1 Jahr)	Wasserstoff Synth. Luft 5.0	100 ppm Rest	104,0±2,1 ppm Rest
Wasserstoff II (AirLiquide, Vergiftungsstudie)	08.08.2019 (1 Jahr)	Wasserstoff Synth. Luft 5.0	100 ppm Rest	99,7±2,0 ppm Rest
Toluol (AirLiquide, Vergiftungsstudie)	12.08.2019 (1 Jahr)	Toluol Synth. Luft 5.0	100 ppm Rest	99,6±2,0 ppm Rest
Kohlenstoffmonoxid I (Praxair, Kap. 4.1)	n.v.	Kohlenstoffmonoxid Synth. Luft 5.0	2000 ppm Rest	1995±x ppm Rest
Kohlenstoffmonoxid II (AirLiquide, Vergiftungsstudie)	02.09.2019 (1 Jahr)	Kohlenstoffmonoxid Synth. Luft 5.0	4000 ppm Rest	3952±79 ppm Rest

Anhang

B Quantifizierung von Einzelgasen mit nur einem Merkmal

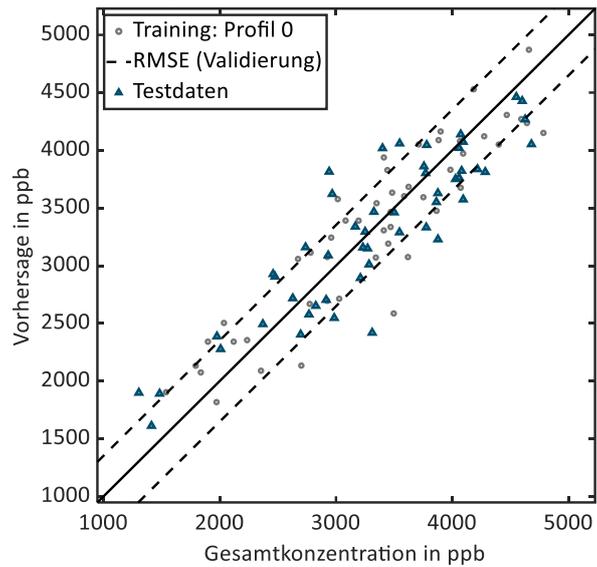


Abbildung B1: Vorhersage der Gesamtkonzentration mit einem $RMSE_T$ von 346 ppb anhand nur eines Merkmals (DSR-Signal des AS-MLV-P2 bei 200 °C). Die Darstellung ist analog zu den anderen gezeigten PLSR-Modellen. Bei Verwendung von nur einem Merkmal und einer Komponente entspricht die PLSR einer linearen Projektion.

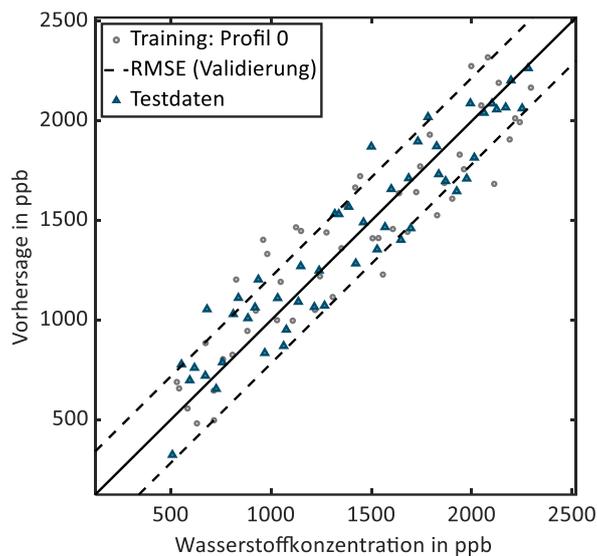


Abbildung B2: Vorhersage der Wasserstoffkonzentration mit einem $RMSE_T$ von 217 ppb anhand nur eines Merkmals (DSR-Signal des SGP30 S1 bei 300 °C). Die Darstellung ist analog zu den anderen gezeigten PLSR-Modellen. Bei Verwendung von nur einem Merkmal und einer Komponente entspricht die PLSR einer linearen Projektion.

Anhang

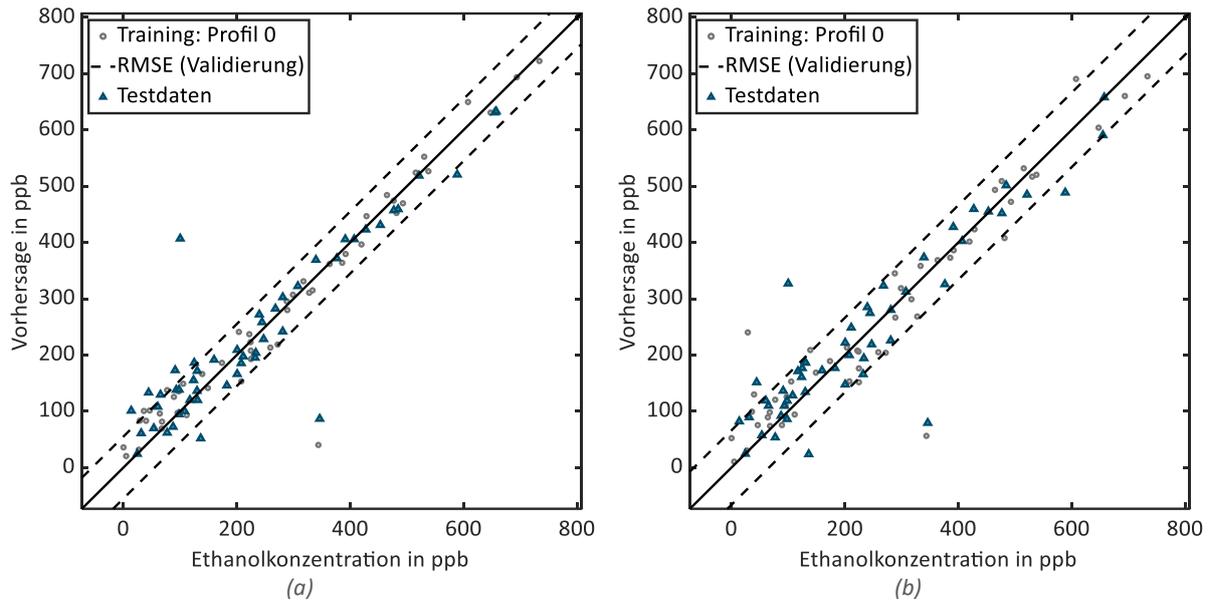


Abbildung B3: Vorhersage der Ethanolkonzentration mit einem $RMSE_7$ von (a) 55 ppb anhand nur eines Merkmals (DSR-Signal des SGP30 S2 bei 150 °C) und (b) 66 ppb anhand nur eines Merkmals (DSR-Signal des SGP30 S2 bei 200 °C). Die Darstellung ist analog zu den anderen gezeigten PLSR-Modellen. Bei Verwendung von nur einem Merkmal und einer Komponente entspricht die PLSR einer linearen Projektion.

C Logbuch der Feldtests

Nummer	Zeit	Event	Beobachtung
1	29. September, 09:35-09:48	Geöffnete Tür	Niedrige H_2 -Konzentration durch Lüftung
2	30. September, 09:24-09:58	Geöffnetes Fenster	Niedrige H_2 -Konzentration durch Lüftung
3	1. Oktober, 09:10-09:30	Geöffnetes Fenster	Niedrige H_2 -Konzentration durch Lüftung
4	1. Oktober, 11:47-12:05	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H_2 -Konzentration durch Lüftung
5	1. Oktober, 18:30 – Oct 2 nd , 06:30	Kein spezifisches Event	Starker Anstieg der H_2 -Konzentration über Nacht
6	2. Oktober, 09:00-09:30	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H_2 -Konzentration durch Lüftung
7	2. Oktober, 14:00 – 5. Oktober, 10:00	Tage ohne Events und menschliche Anwesenheit	Maximum der H_2 -Konzentration am 3. Oktober, 13:00
8	5. Oktober, 10:10-10:30	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H_2 -Konzentration durch Lüftung
9	5. Oktober und 6. Oktober	Mehrere kurze Perioden menschlicher Präsenz	Kein Anstieg der H_2 -Konzentration bei kurzer Anwesenheit einer Person
10	6. Oktober, 13:08-16:51	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H_2 -Konzentration durch Lüftung
11	6. Oktober, 17:42-18:44	Freisetzungstest: 1 ppm H_2	Siehe Abbildung 89
12	7. Oktober, 16:01-18:05	Freisetzungstest: 2 ppm H_2	Siehe Abbildung 89

Anhang

13	8. Oktober, 10:46-11:00	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
14	8. Oktober bis 13. Oktober	Tage ohne Events und menschliche Anwesenheit	Oszillierende H ₂ -Konzentration mit Maxima im Bereich 06:00-08:00 Uhr und Minima im Bereich 18:00-20:00 Uhr
15	13. Oktober, 09:25-14:00	Tür und Fenster geöffnet, menschliche Anwesenheit	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
16	13. Oktober, 15:00	Freisetzungstest: Toluol	Anstieg der H ₂ -Konzentration 3 h nach der Freisetzung (18:00)
17	14. Oktober, 09:30-10:05	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
18	14. Oktober bis 15. Oktober	Sporadisch menschliche Anwesenheit, keine spezifischen Events	Langsamer Anstieg der H ₂ -Konzentration über Tag und Nacht
19	15. Oktober, 09:00-09:30	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
20	15. Oktober, 15:00	Freisetzungstest: Aceton	Unbehandelter Sensor zeigt kurzen Peak und niedrigere Konzentrationen im Verlauf. 3 h nach der Freisetzung zeigen beide Sensoren steigende H ₂ -Konzentration
21	16. Oktober, 09:40-10:10	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
22	16. Oktober, 14:50 and 18:00	Freisetzungstest: Aceton und Toluol	Unbehandelter Sensor zeigt kurzen Peak und niedrigere Konzentrationen im Verlauf. 5 h nach der Freisetzung zeigen beide Sensoren steigende H ₂ -Konzentration
23	17. Oktober bis 19. Oktober	Tage ohne Events und menschliche Anwesenheit	Nahezu konstante H ₂ -Konzentration
24	29. Oktober, 12:55-13:10	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
25	29. Oktober bis 2. November	Tage ohne Events und menschliche Anwesenheit	Nahezu konstante H ₂ -Konzentration
26	2. November, 12:40-12:55	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
27	2. November, 16:50	Freisetzungstest: Toluol	Kurze Reaktion des unbehandelten Sensors auf die Freisetzung, langsamer Anstieg der H ₂ -Konzentration über Tag und Nacht
28	3. November, 10:55-11:10	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
29	3. November, 15:30	Freisetzungstest: Aceton gefolgt von Defekt an der Pumpe, menschliche Anwesenheit für die Behebung des Fehlers	3 h nach der Freisetzung Anstieg der H ₂ -Konzentration (fällt zusammen mit menschlicher Anwesenheit wegen defekter Pumpe)
30	4. November, 09:00-09:15	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung

Anhang

31	4. November, 16:22	Freisetzungstest: Aceton	Unbehandelter Sensor zeigt niedrigere Konzentrationen bei Freisetzung, 2 h nach Freisetzung Anstieg H ₂ -Konzentration in beiden Signalen
32	5. November, 09:26-09:41	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
33	5. November, 15:10	Freisetzungstest: Aceton und Toluol, Immission aus Sanierungsarbeiten im Gebäude	Sehr starker Anstieg des unbehandelten Sensorsignals für H ₂ -Konzentration lange vor der Freisetzung, die Freisetzung selbst erzeugt einen leichten Abfalls des Signals. 2,5 h nach der Freisetzung steigt auch das Signal des siloxanbehandelten Sensors an.
34	5. November, 18:30-18:50	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
35	6. November, 10:03	Freisetzungstest: Limonen	Siloxanbehandelter Sensor reagiert direkt auf Freisetzung, unbehandelter Sensor zeigt Anstieg 5-6 h nach Freisetzung. 10 h nach Freisetzung liegen die Signale wieder parallel.
36	6. November bis 9. November	Tage ohne Events und menschliche Anwesenheit	Nahezu konstante H ₂ -Konzentration, schwache Oszillation mit Maximum bei 06:30 and Minima bei 15:00 und 16:30
37	9. November, 12:21-13:01	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
38	9. November, 18:00	Freisetzungstest: Ethanol	Nahezu konstante H ₂ -Konzentration
39	10. November, 09:10-09:25	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
40	10. November, 14:30	Freisetzungstest: Isopropanol	4 h nach der Freisetzung zeigen beide Sensoren ansteigende H ₂ -Konzentration
41	11. November, 09:28-09:48	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
42	11. November, 15:49	Freisetzungstest: Xylol	Anstieg der H ₂ -Konzentration bis zur Freisetzung, konstante Werte im Nachgang
43	12. November, 09:15-09:30	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
44	12. November, 15:08	Freisetzungstest: Toluol und Xylol	Anstieg der H ₂ -Konzentration unabhängig von der Freisetzung über den Tag, konstanter Wert nach 19:00
45	13. November, 09:28-11:06	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
46	13. November, 14:30	Freisetzungstest: Aceton und Ethanol	Ansteigende H ₂ -Konzentration über Tag und Nacht
47	13. November bis 16. November	Tage ohne Events und menschliche Anwesenheit	Fallende H ₂ -Konzentration zwischen 13:30 und 17:00 am ersten Tag und nach 11:30 über Nacht am zweiten Tag
48	16. November, 11:55-12:20	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung

Anhang

49	16. November, 17:06-19:20	Freisetzungstest: 2 ppm H ₂	Siehe Abbildung 91
50	17. November, 09:54-10:24	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
51	17. November, 18:24	Freisetzungstest: Ethanol	Maximum der H ₂ -Konzentration um 16:30, keine Signaländerung bei Freisetzung, steigende H ₂ -Konzentration nach 06:30
52	18. November, 09:36-09:56	Tür und Fenster geöffnet	Niedrige H ₂ -Konzentration durch Lüftung
53	19. November, 12:02-16:02	Freisetzungstest: Kohlenstoffmonoxid (Teelicht)	Siloxanbehandelter Sensor zeigt leichten Anstieg der H ₂ -Konzentration
