

Untersuchung von
Oberflächenprozessen mit Einfluss
auf die Multisignalgewinnung von
SnO₂- und WO₃-Gassensoren

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

vorgelegt von
Tilman Sauerwald
aus Gießen

Institut für Angewandte Physik
der Justus Liebig Universität Gießen
August 2007

1. Zusammenfassung	5
2. Einleitung.....	7
3. Grundlagen.....	9
3.1 Funktionsweise von Halbleiter-Gassensoren.....	9
3.1.1 Leitfähigkeit im Volumen von unterstöchiometrischen Metalloxiden	9
3.1.2 Leitfähigkeit polykristalliner Schichten.....	11
3.1.3 Adsorptionsmechanismen	15
3.1.4 Beschreibung von Nichtgleichgewichtszuständen.....	16
3.1.5 Reaktionen mit reduzierenden Gasen	17
3.2 Multisignalverfahren mit Halbleitersensoren	19
3.2.1 Temperaturzyklische Multisignalgewinnung	19
3.2.2 Einfluss der Schichtdicke auf die Multisignalgewinnung mit Temperaturzyklen	21
3.2.3 Sensorpolarisation.....	22
3.3 Untersuchte Substanzen	25
3.4 Analyse von Gasen	28
3.4.1 Gaschromatographie	28
3.4.2 Massenspektrometer	29
4. Experimentelles	31
4.1 Verwendete Sensoren	31
4.1.1 Aufbau der Membransensoren.....	31
4.1.2 Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Membransensoren	32
4.1.3 Kommerzielle Sensoren für die feuchteabhängige Messung von Lösemitteln	34
4.2 Sensorsteuerung	35
4.2.1 Sensorsteuerung zur Messung der Aktivierungsenergie.....	35
4.2.2 Aufbau zur Messung der Temperaturzyklen zur Unterscheidung von Lösemitteln	36
4.2.3 Software	39
4.3 Gasmischer mit Spritzendosiersystem	41
4.4 Aufbau zur katalytischen Umsetzung von Toluol auf WO ₃ in oxidierender Umgebungen.....	42
4.5 Analytische Methode	45
4.5.1 GCMS	45
4.5.2 Anreicherung durch Festphasenmikroextraktion (SPME).....	45
4.6.3 Massenspektrometer Saturn 2000.....	46
5. Ergebnisse.....	50
5.1 Untersuchungen von SnO ₂ -Schichten auf Membransubstraten.....	50
5.1.1 Messung der zeitlichen Änderung der Aktivierungsenergie des Elektronentransport nach einer Temperaturänderung.....	50
5.1.2 Temperaturzyklen mit SnO ₂ -Sensoren auf Membransubstrat	56
5.2 Multisignalgewinnungsverfahren zur Quantifizierung einzelner Lösemittel in Gemischen	60
5.3 Einfluss von Feuchte auf die Oberflächenreaktion bei HLS	63
5.3.1 Einfluss der Wechselwirkung von Feuchte und Lösemitteldämpfen auf das temperaturzyklische Signal eines SnO ₂ -basierten Sensors (GGG 1330)	64

5.3.1 Wechselwirkung von Feuchte und Lösemitteldämpfen auf das temperaturzyklische Signal eines WO ₃ -basierten Sensors (GGS 5330).....	79
5.4 Untersuchung der Reaktion von Toluol in synthetischer Luft auf WO ₃ -Pulver - Einfluss der Feuchte.....	94
5.4.1 GCMS Messprofil.....	94
5.4.2 Parameter der gaschromatographischen Messungen	95
5.4.3 Charakterisierung der Versuchsbedingungen im Katalyseofen.....	96
5.4.4 Identifikation der Reaktionsprodukte	97
5.4.5 Untersuchung der Reaktionsprodukte von Toluol auf WO ₃ bei verschiedenen Temperaturen und Feuchten	100
6. Diskussion und Ausblick	123
6.1 Zeitkonstanten für die Gasreaktion von Lösemittel auf der Sensoroberfläche und der Einfluss auf den Einsatz von temperaturzyklisch betriebenen Sensoren.....	123
6.2 Auswirkung der Wechselwirkung von Lösemitteldämpfen und Feuchte auf die temperaturzyklisch betriebenen Sensoren des Typs GGS 1330 und GGS 5330	124
6.3 Einfluss der Umgebungsfeuchte auf die katalytische Umsetzung von Aromaten auf der Oberfläche von WO ₃ -Sensoren	127
6.4 Diskussion der Ergebnisse der TGMS-Messungen im Hinblick auf die temperaturzyklischen Messungen zur Wechselwirkung von Feuchte und Lösemittel	132
7. Anhang.....	135
7.1 Detaillierte Darstellung der temperaturzyklischen Messungen der Wechselwirkung von Feuchte und Lösemitteldämpfen.....	135
7.1.1 Zur Mittelung ausgewählte Bereiche im Messprofil für die verschiedenen Lösemittel dargestellt an den Messdaten des GGS 1330.....	135
7.1.2 Zur Mittelung ausgewählte Bereiche im Messprofil für die verschiedenen Lösemittel dargestellt an den Messdaten des GGS 5330.....	141
7.1.3 Vollständige Darstellung der gemittelten, temperaturzyklischen aufgenommen Sensorsignale des GGS 1330 in den einzelnen ausgewählten Bereichen	147
7.1.4 Vollständige Darstellung der gemittelten, temperaturzyklischen aufgenommen Sensorsignale des GGS 5330 in den einzelnen ausgewählten Bereichen	152
7.2 Abbildungsverzeichnis.....	158
7.3 Literaturverzeichnis	164

1. Zusammenfassung

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Oberflächenreaktionen, die einen bestimmenden Einfluss auf die Multisignalgewinnung von halbleitenden Metalloxidgassensoren haben. Multisignalgewinnung im Kontext dieser Arbeit heißt, dass mit einer sensitiven Schicht durch die Variation der Betriebsparametern eine Vielzahl von Signalen erzeugt wird. Die Multisignalgewinnung wird in dieser Arbeit durch eine zyklische Variation der Schichttemperatur (Temperaturzyklus) erreicht. Temperaturzyklen haben ein großes Potential zur Erweiterung des Einsatzgebietes von Halbleitergassensoren, besonders im Hinblick auf stabile und spezifische Multigas-Messgeräte.

Die Untersuchungen dieser Arbeit gliedern sich in drei Teile. Der erste Teil behandelt die Gleichgewichtseinstellung der Oberflächenladungen von SnO_2 -Schichten bei einer Änderung der Temperatur. Dazu werden SnO_2 -Schichten auf Membransubstraten, die eine schnelle thermische Gleichgewichtseinstellung aufweisen, verwendet. Die Gleichgewichtseinstellung der Oberflächenladung wird mittels der Messung der Aktivierungsenergie des Elektronentransports und einem Modell von Madou et al. Bestimmt. Die Messungen zeigen, dass die Änderung der Oberflächenladung im Bereich tiefer Temperaturen ein sehr langsamer Prozess ist. Dies bedeutet für die Verwendung von Temperaturzyklen, dass bei gegebener Dauer des Zyklus, eine erforderliche Mindesttemperatur nicht unterschritten werden darf bzw. bei gegebener Temperatur eine bestimmte Dauer nicht unterschritten werden darf. Für die Anwendung von Temperaturzyklen ist zwar kein Gleichgewichtszustand der Oberflächenreaktionen notwendig, wenn die Zykluszeiten jedoch sehr viel kürzer als die Zeitkonstanten der chemischen Gleichgewichtseinstellung sind, werden sehr viel weniger spezifische Informationen gewonnen, wie am Beispiel eines schnellen Temperaturzyklus gezeigt wird.

Der zweite Teil der Arbeit behandelt die Effekte der Wechselwirkung von Feuchte mit verschiedenen Lösemitteldämpfen auf zwei kommerziellen Sensoren. Hierbei wird die Ausprägung der Effekte und ihre Auswirkung auf die Funktionsweise von Gassensoren untersucht. Da viele Sensorsysteme unter dem Einfluss wechselnder Luftfeuchte stehen, ist die Kompensation der Änderungen des Sensorverhaltens bei wechselnder Feuchte ein wichtiges Ziel der Sensorentwicklung. Als Sensoren werden zwei Sensoren der Firma UST verwendet und zwar ein auf Pd-dotiertem SnO_2 basierender Sensor (GGS 1330) und ein auf WO_3 basierender Sensor (GGS 5330). Bei beiden Sensoren gibt es beim untersuchten Temperaturzyklus eine starke Wechselwirkung zwischen Feuchte und Lösemitteldämpfen. Beim GGS 1330 ist die Wechselwirkung für alle Lösemittel vorhanden und es gibt nur einen schwachen Temperaturgang. Der Feuchteinfluss ist

daher nicht mit dem Temperaturzyklus kompensierbar. Beim GGS 5330 gibt es nur für einige Lösemittel eine ausgeprägte Wechselwirkung mit Feuchte. Bei einigen Gasen erscheint eine Kompensation mit den im Temperaturzyklus gewonnenen Informationen möglich. Die Wechselwirkung beim GGS 5330 kann durch die feuchteabhängige Bildung von Brönstedt-Säuregruppen auf der Oberfläche erklärt werden. Aus diesem Grund wird im dritten Teil die feuchteabhängige Reaktion beispielhaft an der Wechselwirkung von Toluol und Feuchte auf WO_3 -Pulverproben untersucht. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte liefert einen Rückschluss auf die Oberflächenreaktionen und den Einfluss der Feuchte auf die auf diese Reaktionen. Im Fall von Toluol können deutliche Unterschiede in der Reaktion bei vorhandener und nicht vorhandener Feuchte gefunden werden.

2. Einleitung

Halbleitersensoren haben ein hohes Potential für den Nachweis von Gasen und flüchtigen Substanzen in Massenanwendungen, da sie sensitiv, robust und kostengünstig sind. Sie eignen sich daher z.B. für die Überwachung der Luftqualität von Arbeitsplätzen und Lagerräumen im Hinblick auf gesundheitsschädliche und brennbare organische Substanzen wie z.B. Lösemittel. Schwachpunkte dieser Bauelemente sind allerdings weiterhin geringe Stabilität und Spezifität. Die Steigerung der Spezifität ist mit einem Multisignalverfahren z.B. durch zyklische Temperaturvariation möglich. Multisignalverfahren stehen daher sehr im Interesse der technischen Weiterentwicklung von Sensoranwendungen. Für eine gezielte Entwicklung solcher Verfahren ist jedoch ein Verständnis der physikalischen und chemischen Prozesse unter den Prozessbedingungen dieser Verfahren notwendig. Bisher gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit den Oberflächenreaktionen unter den Prozessbedingungen von Multisignalgewinnungsverfahren beschäftigen. Diese Arbeit soll mit der Untersuchung von zwei Teilaspekten dieser Prozessbedingungen zum Verständnis beitragen. Die Grundlage des temperaturzyklischen Verfahrens bietet die unterschiedliche Temperaturcharakteristik verschiedener Gasreaktionen auf der Oberfläche, die von der Reaktionsenthalpie und der Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion herrührt. Diese Vorstellung beschreibt jedoch nur den Gleichgewichtsfall. Die Gleichgewichtseinstellung bei Gassensoren bei Temperaturänderung erfolgt jedoch zu langsam, um für technische Prozesse nutzbar zu sein. Die Sensoren werden daher in einem permanenten Ungleichgewicht gehalten. Da die Modelle jedoch in der Regel nur Gleichgewichtszustände beschreiben, ist ihre Vorhersagekraft für Gassensoren nur eingeschränkt zu verwenden. Für kinetische Modelle ist es notwendig die zeitabhängigen Oberflächenreaktionen zu untersuchen, um geeignete Modellparameter zu erhalten.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die komplexe Wechselwirkung von Oberflächenadsorbaten untereinander. Für die technische Anwendung ist hierbei die Wechselwirkung mit Oberflächenplätzen, die durch Feuchte hervorgerufen werden, von der größten Bedeutung. Die Luftfeuchtigkeit ist in den meisten Anwendungen eine sich über einen großen Bereich ändernde Größe, die einen starken Einfluss auf die Sensorreaktion zeigt. Die Wechselwirkung zwischen den durch die Feuchte hervorgerufenen Oberflächengruppen und reduzierenden Gasen ist daher Gegenstand der Untersuchung in dieser Arbeit.

Die entwickelten experimentellen Abläufe und Modelle werden vor einem Anwendungshintergrund betrachtet. Es geht hierbei um den Nachweis und die

Unterscheidung von Lösemitteln, der eine hohe Relevanz in den Bereichen Arbeits- und auch Explosionsschutz hat. Sowohl die experimentelle Durchführung als auch die verwendeten Auswertestrategien und -verfahren müssen mit diesen Anforderungen kompatibel sein. Dies bedeutet im Besonderen, dass die Zeitdauer, in denen ein Satz von Multisignalen erhoben wird, typischerweise unterhalb von einer Minute liegen sollte, um die geforderten Ansprechzeiten einzuhalten.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Erzeugung von aussagekräftigen und stabilen Multisignalen und nicht in der Datenverarbeitung und Merkmalsextraktion. Für die Optimierung der Auswerteverfahren der so generierten Merkmale gibt es bereits eine große Anzahl von Untersuchungen, deren Bewertung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Aus diesem Grund wird auf die Entwicklung vollständig automatisierter, optimierter Auswerteverfahren (z.B. mit Neuronalen Netzen oder Faktorzerlegung) verzichtet.

3. Grundlagen

3.1 Funktionsweise von Halbleiter-Gassensoren

Halbleitergassensoren sind verbreitete Bauelemente zum Nachweis von Gasen. Auf die technische Realisierung dieser Sensoren wird im Abschnitt 4.1 genauer eingegangen, hier sollen ausschließlich Effekte auf dem gasaktiven Teil des Sensors, der sensitiven Schicht, dargelegt werden.

In dieser Arbeit werde ich mich auf resistive Sensoren beschränken. Bei diesen wird die Veränderung der Leitfähigkeit der sensitiven Schicht unter Verwendung von Gleichspannungs- (dc) oder Wechselfspannungsverfahren (ac) gemessen. Der Leitwert, der sich unter Einfluss von Oberflächenadsorbaten ändert, wird auf diese Weise zum Nachweis der in der umgebenden Atmosphäre vorhandenen Gase genutzt.

Als sensitive Schichten kommen in dieser Arbeit die unterstöchiometrischen Metalloxide SnO_{2-x} und WO_{3-x} zum Einsatz. Außer diesen beiden Materialien sind weitere Metalloxide z.B. $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ oder $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ als Gassensoren gebräuchlich. Auch organische Halbleiter wie Phtalocyanin oder leitfähige Polymere werden häufig als Halbleitergassensoren untersucht. Ich werde mich bei der Betrachtung der Funktionsprinzipien jedoch auf n-leitende Metalloxide beschränken, da nur diese in dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Daher sollen im Weiteren unter Halbleitergassensoren nur n-leitende Metalloxidschichten verstanden werden.

3.1.1 Leitfähigkeit im Volumen von unterstöchiometrischen Metalloxiden

Der bestimmende Mechanismus zur Kompensation der Stöchiometrieabweichung in den verwendeten Metalloxiden ist die Bildung von Sauerstofffehlstellen. Die Sauerstofffehlstellen V_O sind Elektronendonatoren [Mad89] und führen zum n-leitenden Verhalten der Oxide.



Die Energie für die erste Ionisierung (3.1) der Sauerstoffvakanz liegt typischerweise bei einigen 10 meV z.B. bei SnO_2 bei 30 meV [Kap01]. Es gibt also elektronische Donatorzustände dicht unter der Leitungsbandkante. Diese flachen Donatoren sind bei typischen Sensortemperaturen um 600 K, einer durchschnittlichen thermischen Energie von 50 meV entsprechend, vollständig entleert.

Die einfach ionisierten Fehlstellen können nach (3.2) weiter ionisiert werden und bilden damit elektronische Donatorzustände, die tiefer in der Bandlücke liegen. Ob diese tiefen Donatorzustände bei den Betriebstemperaturen entleert sind, hängt vom verwendeten Halbleiter ab.

Bei SnO_2 erfordert die zweite Ionisierung der Vakanz etwa 150 meV, so dass bei SnO_2 auch diese Donatorniveaus bei den Betriebstemperaturen entleert sind [Kap01]. Bei WO_3 liegt die Energielücke für die zweite Ionisierung höher, so dass von einer einfachen Ionisierung der Vakanz ausgegangen werden muss [Poh00].

Typischerweise liegt die Donatordichte N_D im Bereich von 10^{17} - 10^{20} cm^{-3} [Kap01].

Ein signifikanter Beitrag der intrinsischen Ladungsträgergeneration zur Ladungsträgerdichte ist nicht zu erwarten, da die Bandlücke der Metalloxide mit ~ 3 eV sehr groß im Vergleich zur mittleren thermischen Energie der Ladungsträger ist.

Für die Leitfähigkeit σ_{Bulk} eines Metalloxydeinkristalls gilt unter den getroffenen Annahmen daher näherungsweise:

$$\sigma_{\text{Bulk}} = en_e\mu_e = 2eN_D\mu_e \quad \text{für SnO}_2 \quad \text{bzw.} \quad (3.3)$$

$$\sigma_{\text{Bulk}} = en_e\mu_e = eN_D\mu_e \quad \text{für WO}_3 \quad (3.4)$$

Dabei bezeichnet n_e die Dichte von Elektronen im Leitungsband und μ_e die Beweglichkeit der Elektronen.

Neben den Elektronen treten in den Metalloxiden ionische Ladungsträger auf. Die höchste Dichte haben die Sauerstoffvakanz, aber auch Zwischengittermetallatome z.B. aus Verunreinigungen können aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit eine Rolle spielen. Da die Dichte der ionischen Ladungsträger in der gleichen Größenordnung wie die der elektronischen Ladungsträger liegt und die Beweglichkeit ionischer Ladungsträger wesentlich kleiner als die der Elektronen ist (etwa 100-1000 mal kleiner [Mad89]), wird der ionische Beitrag zur Leitfähigkeit im allgemeinen vernachlässigt. Auf Grund der ionischen Leitfähigkeit kann sich bei der Verwendung einer Gleichspannung oder einer niederfrequenten Wechselspannung eine räumlich inhomogene Verteilung von Donatoren ausbilden (Polarisation), die sich wiederum auf die elektronischen Eigenschaften auswirkt. Diese Polarisation wertet Skiera unter anderem [Ski03] als Ursache für Sensordrift. Die durch eine Polarisation erzielte Veränderung der sensorischen Eigenschaften kann allerdings auch gezielt zur Steigerung der Selektivität eingesetzt werden. Die verschiedenen Sensorzustände, die in dem Zeitverlauf der Polarisation entstehen werden dabei zur Multisignalgewinnung genutzt [Ski03] [Sau05] [Sau07]. Der Effekt der gezielten Sensorpolarisation wird in Abschnitt 3.2.3 genauer behandelt.

Die Dichte der Sauerstofffehlstellen steht bei hohen Temperaturen mit dem Umgebungssauerstoff im thermischen Gleichgewicht und bestimmt im Wesentlichen die Leitfähigkeit im Volumen des Halbleitermaterials, hier als Bruttoreaktion für einfach ionisierte Vakanzen formuliert:



Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt für die Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck:

$$\sigma_{Bulk} \propto [e^-] \propto p(O_2)^{-n} \quad (3.6)$$

mit $n=1/4$ bzw. $n=1/6$ bei Annahme von einfach bzw. doppelt ionisierten Fehlstellen [Mai00] [Sch87]. Da die verwendeten Metalloxidschichten vor der Verwendung einer thermische Behandlung unter Raumluft ausgesetzt werden und im wesentlichen unter gleichbleibendem Sauerstoffpartialdruck betrieben werden, ist davon auszugehen, dass die Dichte der Sauerstoffvakanzen im Halbleitervolumen konstant ist.

3.1.2 Leitfähigkeit polykristalliner Schichten

Um die Oberfläche der Sensoren zu vergrößern wird für die Sensorik überwiegend polykristallines poröses Metalloxid verwendet. Die Leitfähigkeit dieses Materials wird entscheidend von den Grenzflächen der einzelnen Kristallite bestimmt, da an den Grenz- und Oberflächen lokale (elektronische) Zustände innerhalb der Bandlücke auftreten. Man unterscheidet intrinsische und extrinsische Oberflächenzustände. Die intrinsischen Oberflächenzustände sind elektronische Zustände, die von der Störung der Gitterperiodizität an der Oberfläche herrühren.

Die extrinsischen Oberflächenzustände entstehen durch Ionosorption von Gasen auf der Oberfläche [Sem01] [Mad89].

Für die Gasdetektion spielt adsorbierter Sauerstoff die entscheidende Rolle. Dieser adsorbiert in verschiedenen Spezies O_2 , O_2^- und O^- , auf deren Rolle im folgenden Abschnitt genauer eingegangen werden soll.

Es gibt also elektronische Zustände (intrinsische und extrinsische wie z.B. der zuvor genannte Sauerstoff) unterhalb des Fermi-niveaus des ungestörten Kristalls, die im Gleichgewicht besetzt werden. Diese geladenen Oberflächenzustände bewirken eine negative Oberflächenladung Q_s . Die Oberflächenladung Q_s wird im Inneren des Halbleiters mit folgender Neutralitätsbedingung kompensiert.

$$Q_s = -\int_0^L \rho(x) dx \quad (3.7)$$

Dabei bezeichnet $\rho(x)$ die Raumladungsdichte im Halbleiter und L die Dicke der Verarmungszone.

Die Kompensation der negativen Oberflächenladung erfolgt durch die „ortsfesten“ ionisierten Sauerstoffvakanzan. Es bildet sich eine ausgedehnte Raumladungszone, die wegen Verarmung an hochbeweglichen Ladungsträgern (Elektronen) als Verarmungszone bezeichnet wird. In der Schottky-Approximation wird eine vollständige Verarmung der Randschicht angenommen. Dabei gilt für die Raumladungsdichte:

$$\rho(x) = \begin{cases} qN_D^+ & \text{für } x < L \\ 0 & \text{für } x \geq L \end{cases} \quad (3.8)$$

Die resultierende Bandverbiegung kann durch Integration der Poisson-Gleichung 3.9 berechnet werden.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (3.9)$$

Unter den folgenden Randbedingungen

$$\phi(L_1) = 0 \quad L = \frac{Q_s}{qN_D} \quad (3.10)$$

ergibt sich für die Potentialbarriere

$$\Phi_{surface} = \frac{Q_s^2}{2qN_D\epsilon_0\epsilon_r} \quad (3.11)$$

Für die Verbiegung der Bänder ist zu beachten, dass sich die Elektronenaffinität an der Oberfläche nicht ändert und deswegen die Poissongleichung diesen Randbedingungen genügen müsste. Dies führt zu einer Absenkung der Bänder im Korninneren (siehe auch Abbildung 1).

Die Annahme der vollständigen Verarmung ist nur eine Näherung, tatsächlich können thermisch aktivierte Elektronen in die Verarmungszone eindringen.

$$n = N_D * e^{-\frac{q\Phi(x)}{kT}} \quad (3.12)$$

Da die Ladung auf der Oberfläche zu einer Absenkung des Fermi-niveaus in Bezug auf die Zustände an der Oberfläche führt, wird die Gesamtladung auf der Oberfläche und damit auch die Bedeckung mit ionosorbiertem Sauerstoff durch die Bandverbiegung begrenzt. Dieser als Fermi-level-pinning bezeichnete Prozess wird in der Abbildung 1 dargestellt. Die aus diesem Prozess resultierende maximale Bedeckung der Oberfläche wird als Weisz-Limit bezeichnet. Die maximale Bedeckung liegt in der Größenordnung von 10^{12} cm^{-2} . Eine detailliertere Beschreibung der Besetzung der Oberflächenzustände im Gleichgewichts- und im Nichtgleichgewichtsfall findet sich in Abschnitt 3.1.3 und 3.1.4.

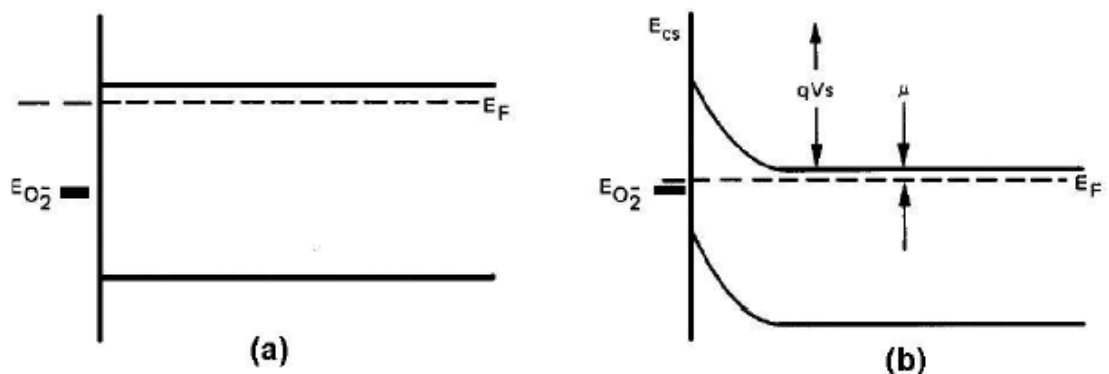


Abbildung 1: Schematische Darstellung des pinning der Fermienergie am Oberflächenakzeptorzustand [Mad891.

Die Bildung einer Bandverbiegung und einer elektronischen Verarmungsrandschicht wirken sich vor allem auf die Leitfähigkeit von polykristallinen Schichten aus schwach kontaktierten Kristalliten aus. In diesen Schichten muss bei der Ausbildung von

Strompfaden über Grenzflächen die Potentialbarriere (3.11) überwunden werden (siehe Abbildung 2). In diesen Fällen dominiert der Grenzflächenwiderstand. Auch geringe Änderungen der Oberflächenladung z.B. durch Reduktionsprozesse auf der Oberfläche bewirken aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Potentialbarriere eine große Änderung der Leitfähigkeit (vgl. Gleichung 3.13). Auf diesem Prozess basieren die meisten Halbleitersensoren. Da nur thermisch aktivierte Elektronen mit einer Energie oberhalb der Barriere mit der Energie E_B zur Leitfähigkeit beitragen, ist die Leitfähigkeit in diesen Fällen sehr stark von der Temperatur abhängig, auch wenn keine signifikante Änderung der Ladungsträgerdichte durch Ionisation von Donatoren oder intrinsische Ladungsträgergeneration zu erwarten ist. Mit der Boltzmann-Näherung für die Energie der Elektronen im Leitungsband folgt unter Voraussetzung konstanter Beweglichkeit für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = \sigma_{Bulk} * e^{\frac{E_B}{kT}} \quad \text{mit } E_B = qV_S \quad (3.13)$$

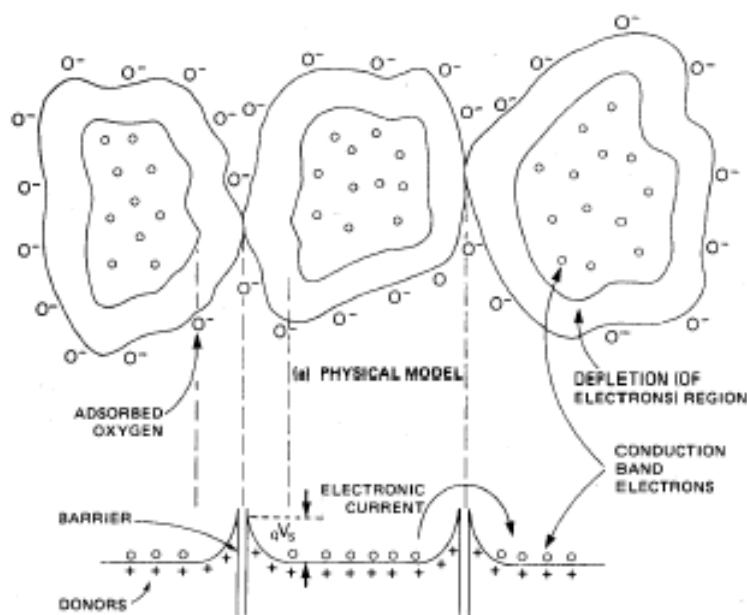


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer polykristallinen Schicht eines halbleitenden Metalloxydsensors nach Madou [Mad89]

Sind die Körner stärker kontaktiert, muss die Barriere (3.11) nicht überwunden werden, da Ladungstransport durch die Kontaktstellen möglich ist.

Polykristallines Material hat auf Grund der zuvor beschriebenen Effekte und darüber hinaus durch ein größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen eine höhere Sensitivität als Einkristalle. Die Korngrößen bei kommerziellen und den im IAP-

präparierten Gassensoren liegen im Bereich von einigen 10 nm bis einigen 100 nm [Ben04] [Wei04].

3.1.3 Adsorptionsmechanismen

Die Adsorptionsmechanismen von Gasen an der Halbleiteroberfläche werden zumeist in drei Gruppen unterteilt [Mad89]:

Physisorption: In dieser gehen die Gase mit der Oberfläche nur eine schwache Wechselwirkung über van-der-Waals-Kräfte ein. Die Bindungsenergien sind relativ gering und werden mit kleiner 0,3 eV [Mad89] bzw. mit kleiner 0,5 eV [Sto92] angegeben.

(schwache) Chemisorption: Bei dieser kommt es zu einer echten chemischen Bindung zwischen den Gasmolekülen und den Atomen der Kristalloberfläche durch Valenztausch. Die Bindungsenergien sind wesentlich höher und werden mit größer 0,75 eV [Mad89] bzw. mit größer 0,5 eV [Sto92] angegeben.

Ionosorption: Die Ionosorption ist eine Form der Chemisorption mit ionischer Bindung, die aber meist getrennt aufgeführt wird, da sie für die Ausprägung der Bandverbiegung entscheidend ist.

Für die Leitfähigkeit des Halbleiters spielt nur die Ionosorption eine Rolle.

Physisorbierter und chemisorbierter Sauerstoff kann jedoch als Reaktionspartner für die Gase relevant sein.

Der wichtigste Adsorptionsvorgang für die Gassensorik ist die Adsorption von Sauerstoff. Dieser adsorbiert zunächst neutral (schwache Chemisorption) und reduziert bzw. reduziert und dissoziiert an der Oberfläche zu den Spezies O_2^- , O^- .

Eine $O_{Surface}^{2-}$ -Spezies ist nicht stabil, eine weitere Reduktion des Sauerstoffs führt zum Einbau in das Kristallgitter.

Um das Verhältnis der beiden Sauerstoffspezies zu bestimmen, muss man die Massenwirkungsgesetze für die Einzelreaktion der Umwandlungen formulieren [Mad89]:

$$\frac{[O_2^-]}{[O_2]} = e^{-(E_{O_2} - E_F)/kT} \quad \text{Ionisierung von } O_2 \quad (3.14)$$

$$\frac{[O]^2}{[O_2]} = e^{-\Delta G/kT} \quad \text{Dissoziation} \quad (3.15)$$

$$\frac{[O^-]}{[O]} = e^{-(E_O - E_F)/kT} \quad \text{Ionisierung von O} \quad (3.16)$$

Dabei bezeichnet ΔG die Dissoziationsenergie des Sauerstoff, E_{O_2} die Ionisierungsenergie von O_2 und E_O die Ionisierungsenergie von O . Daraus resultiert für das Verhältnis von O^- zu O_2^- :

$$\frac{[O_2^-]}{[O^-]} = [O_2] e^{-(E_{O_2} - E_O - \Delta G/2)/kT} \quad (3.17)$$

Das für die Reaktion des Sensors auf reduzierende Gase wichtige Verhältnis der Sauerstoffspezies ist also von der Temperatur abhängig.

Für SnO_2 geht man von einem Übergang von O_2^- zu O^- bei einer Temperatur von ca. 450 K aus [Pul01]. In Simulationsrechnungen und vergleichenden Messungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ergibt sich daraus ein Hystereseverhalten der Leitfähigkeit für einen Temperaturwechsel auch bei sehr langsamen Temperaturwechselraten von unter 0.04 K/s. Daher ist es in vielen Fällen notwendig Oberflächenzustände auch im Nichtgleichgewicht zu beschreiben.

3.1.4 Beschreibung von Nichtgleichgewichtszuständen

Bei der Beschreibung von Nichtgleichgewichtsprozessen wird die zeitliche Änderung der Besetzung der (elektronischen) Zustände über Ratengleichungen beschrieben [Pul01] [Sem01][Ski03].

Folgende Ratengleichung beschreibt die Änderung der Besetzungsdichte N_s eines Oberflächenzustandes mit der Zustandsdichte N_t und der Energie E_t [Sem01]:

$$\frac{dN_s}{dt} = K_n n_s (N_t - N_s) - K'_n N_s \quad (3.18)$$

Die Besetzung der Oberflächenzustände durch Elektronen ist proportional zur Dichte der Leitungsbandelektronen an der Oberfläche n_s und der Anzahl unbesetzter Zustände $(N_t - N_s)$ mit den Ratenkonstanten K_n und K'_n . Mit der Gleichung 3.12 und dem Zusammenhang der Ratenkonstanten

$$K_n = \exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right) K_n'$$

lässt sich für die Besetzung eines intrinsischen Oberflächenzustands daraus folgende Gleichung ableiten:

$$\frac{1}{q} \frac{dQ_s}{dt} = \frac{dN_s}{dt} = K_n(T) \cdot N_D \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \cdot \left(N_t - N_s \cdot \left(1 + \exp\left(\frac{E_t - E_f}{kT}\right)\right)\right) \quad (3.19)$$

Eine detaillierte Herleitung ist in [Sem01] zu finden. Da die Besetzung und Entleerung der Oberflächenzustände thermisch aktiviert sind, ist $K_n(T)$ ein temperaturabhängiger Faktor. Handelt es sich nicht um intrinsische Oberflächenzustände, sondern um extrinsische Oberflächenzustände, im Falle von Gassensoren vorwiegend um adsorbierten Sauerstoff, so ergibt sich für die zeitliche Änderung der Oberflächenladung durch Ionosorption von Sauerstoff analog zu Gleichung 3.19 folgende Näherung

$$\frac{1}{q} \frac{dQ_s}{dt} = \frac{dN_s}{dt} = K_n(T) \cdot N_D \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right) \cdot \left(N_t - 2N_s \exp\left(\frac{E_t - E_f}{kT}\right)\right) \quad (3.20)$$

Für den Gleichgewichtsfall bei einer Temperatur T_1 mit einer Besetzungsdichte $N_s^{T_1}$ ist die Änderung der Besetzungsdichte gleich null. Daraus folgt:

$$N_t - 2N_s^{T_1} \exp\left(\frac{E_t - E_f}{kT_1}\right) = 0 \quad (3.21)$$

Für eine sprunghafte Erhöhung der Temperatur auf den Wert $T_2 > T_1$ folgt daher eine Zunahme der Besetzung des Oberflächenzustands:

$$\begin{aligned} N_t - 2N_s^{T_1} \exp\left(\frac{E_t - E_f}{kT_2}\right) &> 0 \\ \frac{dN_s}{dt} &> 0 \end{aligned} \quad (3.22)$$

3.1.5 Reaktionen mit reduzierenden Gasen

Die Reaktionen mit reduzierendem Gas sind vielfältig. Zum einen kann das Gas direkt mit dem ionosorbierten Sauerstoff reagieren:

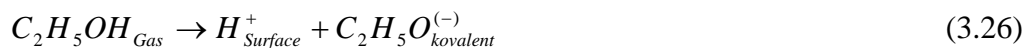




Zum anderen kann ein reduzierendes Gas Gittersauerstoff aus der Oberfläche ausbauen.



Für die Leitfähigkeitsänderung bei Gasangebot sind also zwei unterschiedliche Prozesse verantwortlich. Der erste Prozess ist die Verschiebung des Bedeckungsgleichgewichts für die den ionosorbierten Sauerstoff. Der zweite Prozess ist die Erzeugung von Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche, durch Reaktion mit Gittersauerstoff. Beide Prozesse verringern die Bandverbiegung und erhöhen die Ladungsträgerkonzentration. Sowohl die Verringerung der Bandverbiegung als auch die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration erhöhen den Leitwert, wobei bei stark polykristallinen Material die Verringerung der Bandverbiegung der dominante Effekt ist. In [Mad89] wird unter Berufung auf [Tis80] die Reaktion mit Gittersauerstoff als nicht wahrscheinlicher Prozess für die Detektion von Gasen unter Normaldruck klassifiziert, da keine offensichtlichen Aktivorenplätze auf der Oberfläche zu finden seien, besonders wenn die Feuchte die basischen und sauren Oberflächenzustände besetzt. Dahingegen wird in Arbeiten von [Poh00] und [Yu01] von der Bindung von teilweise oxidierten Kohlenwasserstoffen über Lewissäurenplätze am WO_3 gesprochen.



Dieser Prozess führt nicht direkt zu einer Verringerung der Oberflächenladung, wird also nicht direkt als Leitwertänderung gemessen. Allerdings bilden die adsorbierten und dissoziierten Moleküle Precursorzustände für weitere Reaktionen mit dem ionosorbierten Sauerstoff. Dieser Prozess spielt auch in der Katalyse z.B. bei der partiellen Oxidation von Toluol [Kiw01] eine Rolle.

Unter Anwesenheit von Feuchte können sich auf dem WO_3 auch Brönstedt-Säureplätze ausbilden, die von Felde [Fel04] auf WO_3 als reaktionsbestimmend für verschiedene partiell oxidierte Verbindungen z.B. für Aldehyde beschrieben werden. Auf die Wechselwirkung der Feuchte mit unterschiedlichen Gasen werde ich im Abschnitt 5.3 detaillierter eingehen.

3.2 Multisignalverfahren mit Halbleitersensoren

Die Änderung von externen Größen wie Temperatur, elektrischem Feld oder Gasumgebung versetzt den Sensor in einen Nichtgleichgewichtszustand. Die Einstellung eines neuen Gleichgewichts ist in vielen Fällen ein langsamer Prozess, in dem eine Vielzahl von Einzelprozessen involviert sind. Die Einzelprozesse sind vorwiegend die Änderung der Zustandsdichte elektronischer Zustände im Volumen des Halbleitermaterials, der Transport von Ionen im Halbleiter, die Umladung von Oberflächendonatoren und -akzeptoren und die Änderung der Besetzungsdichte von Oberflächenzuständen. Diese Prozesse finden gekoppelt statt, eine Trennung der einzelnen Prozesse ist i.A. nur schwer möglich. Die Zeitkonstanten dieser Prozesse liegen über viele Größenordnungen bis hin zu einigen 100 s. Die Einstellung der Gleichgewichtsprozesse liegt in einer Größenordnung, in der sie für die Stabilitätsbetrachtung von Sensoren relevant ist.

Die Änderung der Sensoreigenschaft aufgrund der beschriebenen Effekte wird allerdings technisch häufig verwendet, um eine Vielzahl von (virtuellen) Sensoren mit einer Sensorschicht zu erzeugen. Am gebräuchlichsten ist die Anwendung von temperaturmodulierten Messverfahren, aber auch die Modulierung einer äußeren Spannung [Ski03] ist bekannt. Die Realisierung eines Systems von virtuellen Sensoren erfolgt üblicherweise empirisch, da eine geschlossene Modellierung von Nichtgleichgewichtszuständen nicht möglich ist. Zur Modellierung der Ungleichgewichtszustände liegen oft nicht ausreichend Daten über das System vor und die Zahl der notwendigen Parameter ist zu hoch um valide Ergebnisse zu erhalten. Daher ist eine Modellierung nur sinnvoll, wenn einige vereinfachte Annahmen getroffen werden können, wie z.B. bei den in Abschnitt 5.1 gezeigten Messungen. In diesen Untersuchungen wird eine Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Messung der schnellen Temperaturzyklen mit einem stark vereinfachten Modell durchgeführt. Die Modellierung stützt sich auf die Annahmen, dass die Gleichgewichtseinstellung der Elektronen im Volumen des Halbleiters unmittelbar erfolgt und die Änderung der Oberflächen in dem Zeitbereich von einigen 10 ms keine Rolle spielt. Eine solche Modellierung ist möglich, wenn die Zeitkonstanten der einzelnen beteiligten Prozesse weit auseinander liegen. Auch im Falle der Sensorpolarisation ist eine solche Modellierung möglich und im Abschnitt 3.2.3 beschrieben.

3.2.1 Temperaturzyklische Multisignalgewinnung

Die temperaturzyklische Multisignalgewinnung basiert im Wesentlichen auf der unterschiedlichen Reaktivität der verschiedenen Gase auf der Sensoroberfläche. Neben

der unterschiedlichen Stabilität der Gase spielt dabei auch die Wechselwirkung der Gase mit den Oberflächenspezies des Sauerstoff sowie mit anderen Oberflächenspezies z.B. durch Feuchtigkeit gebildete Gruppen eine Rolle. Hierbei kann eine spezielle Sensitivität auf bestimmte funktionelle Gruppen erreicht werden [Fel05]. Dennoch ist bereits die Umsetzungstemperatur (Zündtemperatur) der verschiedenen Gase ein wichtiges Kriterium für die Reaktion auf der Oberfläche. Auf diese Weise kann z.B. Methan leicht von den langkettigeren Alkanen wie z.B. Propan unterschieden werden, da die Zündtemperatur wesentlich höher liegt [Sen03]. Der Einfluss der Sensortemperatur auf die Spezifität von Gassensoren ist bereits seit längerem bekannt [Hei85]. Für eine Multisignalgewinnung mit Temperaturzyklen ist zu beachten, dass sich die Oberflächenzustände der Sensoren im Verlauf eines Temperaturzyklus von einigen 10 s in der Regel nicht in Gleichgewichtszuständen befinden [Pul01] [Peg06]. Trotz dieser Einschränkung gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen zur Multisignalgewinnung mit Temperaturzyklen zur Unterscheidung von unterschiedlichen Gasen [Gra03] [Kel00]. Wegen der fehlenden Einstellung des Gleichgewichts in den Oberflächenzuständen ist nicht nur die Messung der Temperatur im Zyklusverlauf, sondern darüber hinaus eine hohe Stabilität dieses Verlaufs notwendig. Um diese zu erzielen, werden beispielsweise definierte Zyklusprofile mittels einer Temperaturregelung realisiert. Die Länge der Zyklen liegt im Bereich einiger 10 s, da sich solche Zyklen bei konventionellen keramischen Sensoren gut einstellen lassen. In Arbeiten im Forschungsverbundprojekt PEGAS wurden solche Zyklen von mir und Herrn Imhof für die Identifikation von Lösemitteln eingesetzt [PEG06]. Die Abbildung 3 zeigt einen in diesen Untersuchungen verwendeten Zyklus.

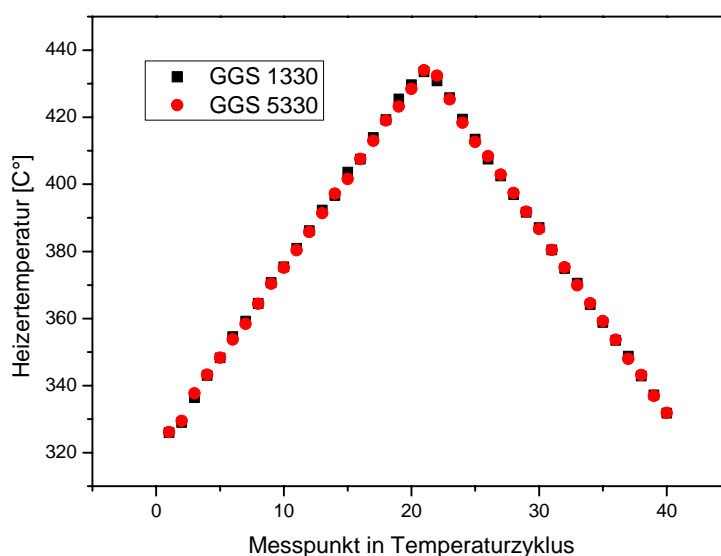


Abbildung 3: Temperaturzyklus für die Erkennung von Lösemitteln

Zwei unterschiedliche kommerzielle Sensorentypen, nämlich der GGS 1330 (dotierter SnO_2 -basierter Sensor) und der GGS 5330 (WO_3 -basierter Sensor), wurden mit diesem Zyklus betrieben. Der Verlauf des Zyklus wurde anhand von quasistatischen Messungen der temperaturabhängigen Sensitivität optimiert. Die spezifische Sensitivität einzelner Lösemittel bei einem Gasangebot von jeweils 1000 ppm ist in Abbildung 4 dargestellt. In dieser sind die Ergebnisse für beide Sensoren zusammengefasst [Imh06].

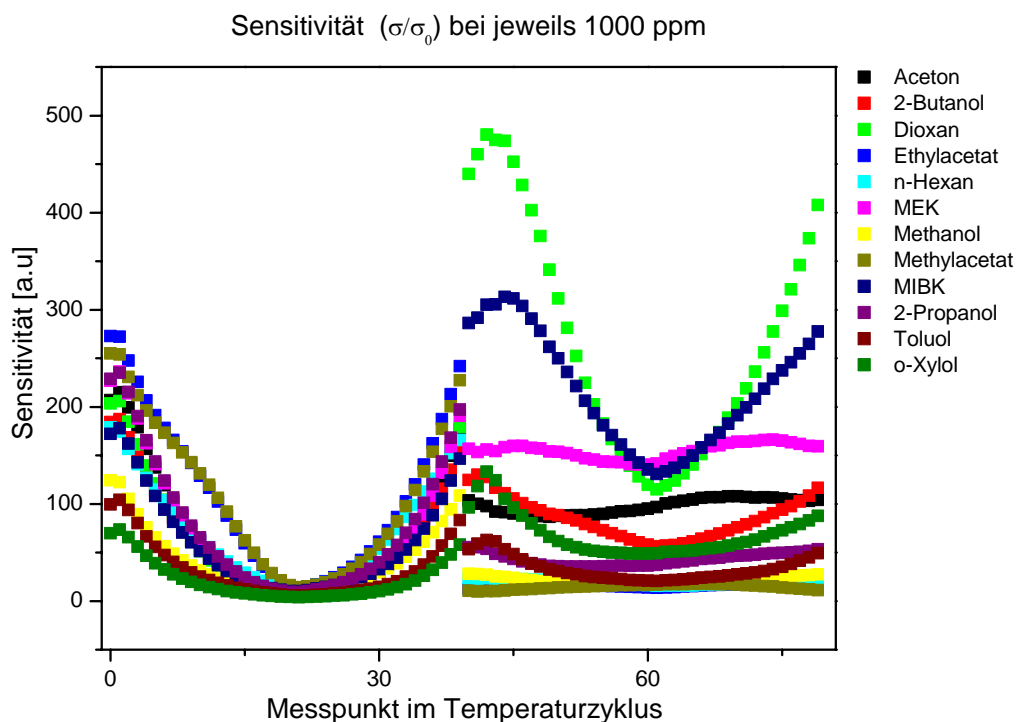


Abbildung 4: Sensitivität im Temperaturzyklus des SnO_2 Sensors GGS 1330 (P 0 – P 39) und des WO_3 Sensors GGS 5330 (P 40 – P 79) bei 12 Gasangeboten der Konzentration 1000 ppm

Man sieht vor allem beim GGS 5330 deutlich, dass es eine temperaturabhängige Sensitivität beim Angebot verschiedener Lösemittel gibt. Zur Datenreduktion wird häufig eine Hauptkomponentenanalyse der entstehenden Datenvektoren durchgeführt. Die Identifikation der Lösemittel wird mit linearen (factorload) und nicht linearen Verfahren z.B. mittels neuronaler Netze durchgeführt [Rüh01].

3.2.2 Einfluss der Schichtdicke auf die Multisignalgewinnung mit Temperaturzyklen

Zur Steigerung der Spezifität von Halbleitersensoren wird häufig die Erhöhung der Schichtdicke der Sensoren eingesetzt [Sen03]. Die engen interdigitalen Elektroden des

Sensoren kontaktieren bei diesem Aufbau vorwiegend die tiefliegenden Schichtbereiche, so dass vorwiegend Gase gemessen werden, die tief in die Schichten eindringen. Dadurch erzeugen Gase mit geringer Reaktivität ein höheres Sensorsignal, da diese Gase tiefer in die Sensorschicht eindringen. Die Eindringtiefe ist von der Schichttemperatur und den für die Diffusion bestimmenden morphologischen Parametern der Schicht wie Zahl und Größe der Poren zwischen den Körnern sowie von den Haftkoeffizienten der Gase auf der Oberfläche abhängig. Da die Porenradien für nanokristalline Schichten im Bereich der freien Weglänge der Gasmoleküle liegen, wird als Modell für die Diffusion in der Regel die Knudsendiffusion angenommen. Sakai et al. [Sak03] entwickeln ein theoretisches Modell der Abhängigkeit der Sensitivität von der Schichtdicke und der Temperatur für einen Wasserstoffsensoren.

3.2.3 Sensorpolarisation

In der Arbeit von Skiera [Ski03] wurde ein neues Verfahren zur Multisignalgewinnung vorgestellt. Die Grundidee dieses Verfahrens geht auf beobachtete Instabilitäten im Einschaltverhalten von WO_3 Sensoren (Leitwertmessung) zurück. Der Sensorleitwert ändert sich nach dem Einschalten einer Auslesespannung von einigen hundert Millivolt mit mindestens zwei Zeitkonstanten. Zunächst kommt es zu einer Abnahme der Sensorleitfähigkeit mit einer Zeitkonstante von ~ 100 ms, danach zu einer Zunahme mit einer charakteristischen Zeit von einigen 10 s.

In Untersuchungen von Vierelektrodensensoren konnte Skiera feststellen, dass die Änderung des Leitwerts räumlich inhomogen ist. In Abbildung 5 (links) ist der Aufbau einer solchen räumlich verteilten Widerstandsmessung mittels eines Vierelektrodensubstrats schematisch dargestellt. An die Elektrode E4 wird eine definierte Spannung angelegt und der Spannungsabfall an den Mittelelektroden sowie der Strom durch die Sensorschicht gemessen. Aus diesen Größen kann der Widerstand der drei Schichtbereiche bestimmt werden. Die Messung der zeitlichen Entwicklung des Widerstands ist auf der rechten Seite der Abbildung 5 schematisch dargestellt. In der Polarisation wird eine konstante Spannung angelegt und es wird der Strom durch die Schicht und der Spannungsabfall an den einzelnen Elektroden abgetastet. Die Abtastung erfolgt auf einer logarithmischen Zeitskala gleichverteilt. In der Relaxation wird der Sensor kurzgeschlossen und nur zur Abtastung werden kurze ($500 \mu\text{s}$) Spannungspulse angelegt. Auch in der Relaxation erfolgt die Abtastung auf einer logarithmischen Zeitskala gleichverteilt.

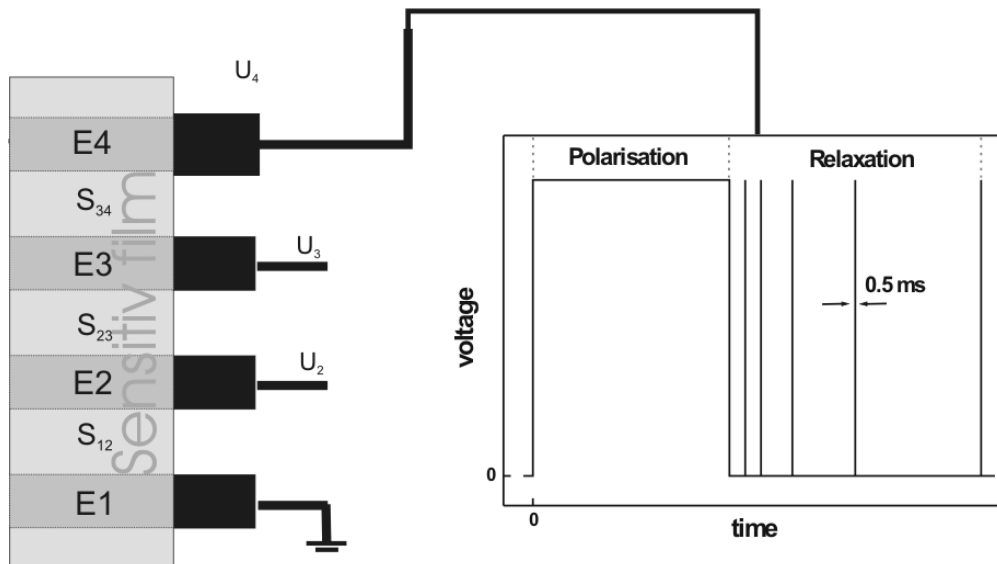


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Messung des Widerstands der drei Sensorbereiche bei einem Vierelektrodensensor (links); Schematische Darstellung der zeitaufgelösten Messung (rechts)

In Abbildung 6 ist die zeitliche Entwicklung des Widerstands in den drei durch die vier Elektroden abgeteilten Bereichen der Sensorschicht dargestellt. Hierbei bezeichnet der Widerstand R_1 den Bereich, der an die positive Elektrode angrenzt, R_2 ist der mittlere Schichtbereich und R_3 ist der Bereich, der an die negative Elektrode angrenzt. Die Abbildung zeigt die Entwicklung des Widerstands in den drei Schichtbereiche direkt nach Anlegen einer Spannung von 0,5 ms bis 720 s (Polarisation) sowie das Abklingverhalten, das mit sehr kurzen Spannungspulsen an dem sonst kurzgeschlossenen Sensor nach Abschalten der (Polarisations-)Spannung gemessen wurde. Zu beachten ist die für den Polarisations- und den Relaxationsbereich gesplittete Zeitachse und die jeweilige logarithmische Stauchung der beiden Bereiche.

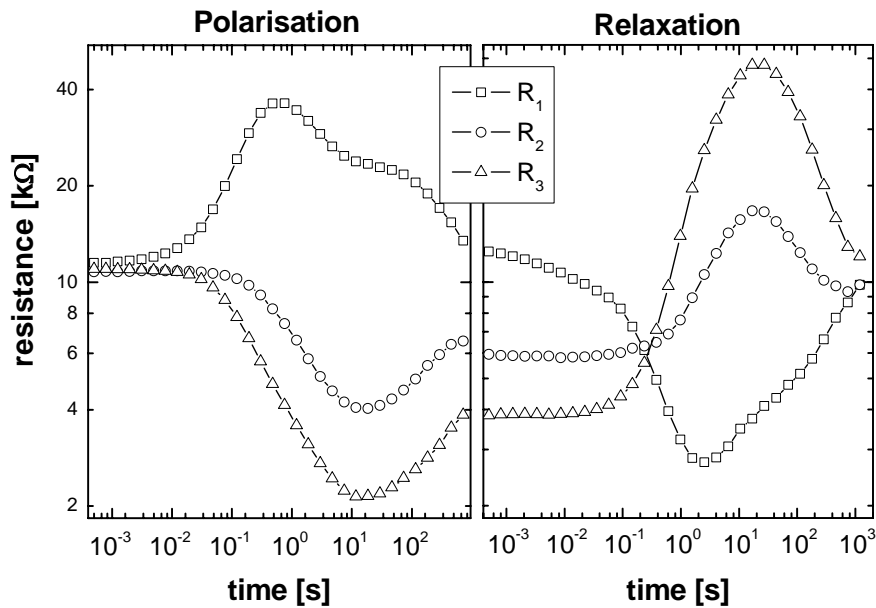


Abbildung 6: Verlauf des Widerstands eines WO_3 -Sensors bei der Polarisation mit einer Spannung von 800 mV und der nachfolgenden Relaxation in den drei Schichtbereichen

Es zeigt sich, dass die Schichtwiderstände R_1 und R_3 ein gegenläufiges Verhalten aufweisen. Skiera vermutet als Ursache der Instabilitäten einen Transport von ionischen Störstellen im WO_3 -Volumen und eine dadurch hervorgerufen Gleichgewichtseinstellung von Oberflächenzuständen. Dieses Modell ist in Abbildung 7 für eine lineare Kette von WO_3 -Körnern dargestellt.

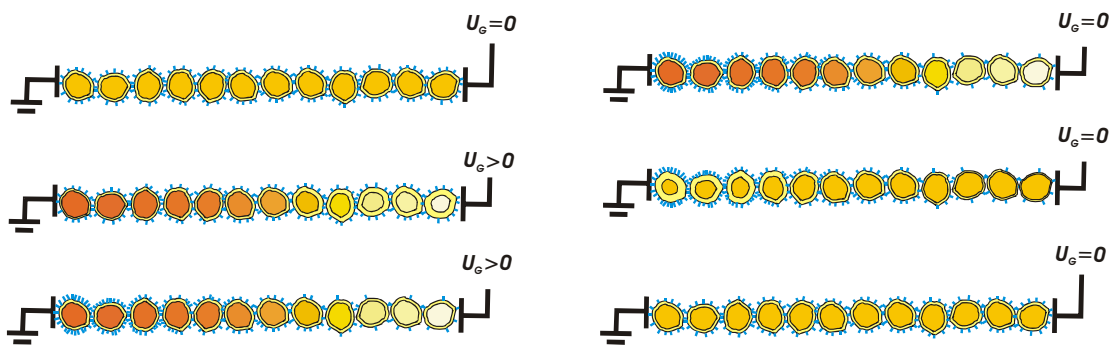


Abbildung 7: Modell der Polarisation (links) und Relaxation (rechts) einer Kette aus WO_3 -Körnern. Die Farbtiefe zeigt die Konzentration der Donatoren an. Die blauen Striche stehen für ionosorbierte Sauerstoffmoleküle.

Die Zeitkonstanten für den ersten Prozess der Polarisation wurden für verschiedene Temperaturen ermittelt. Aus diesen kann eine Aktivierungsenergie des Störstellentransports abgeschätzt werden [Sau06]. Die Aktivierungsenergie von $\sim 0,6$ eV

liegt deutlich unter der Aktivierungsenergie für den Transport von Sauerstofffehlstellen in WO₃-Volumenmaterial von 1,3 eV [Sik80].

Eine mögliche Ursache ist eine erhöhte Beweglichkeit im verwendeten stark polykristallinen Material. Möglicherweise könnten auch Verunreinigungen auf Zwischengitterplätzen, die in der Kristallstruktur des WO₃ eine hohe Beweglichkeit haben, die gesuchten Ladungsträger sein. Über eine gezielte Polarisierung der sensitiven Schicht kann ebenfalls ein Multisignal erzeugt werden, das einen spezifischen Nachweis von Gase

3.3 Untersuchte Substanzen

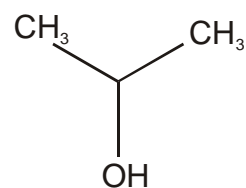
Eine praktische Anwendung von Temperaturzyklen ist die Unterscheidung von verschiedenen Lösemitteln, die zum Arbeits- und Explosionsschutz und in der Überwachung von Arbeitsräumen und Lagerhallen benötigt werden. Die Möglichkeit einer Identifikation verschiedener Lösemittel unter Berücksichtigung der Feuchte wird daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Es wurde hierbei eine Auswahl verschiedener gebräuchlicher Lösemittel untersucht. Die Auswahl der Lösemittel wurde im Rahmen eines Forschungsprojekts in einem BMWF-Verbund (PEGAS) [PEG06] getroffen, die Ergebnisse der Messungen mit Temperaturzyklen sind daher mit Daten von Multisensorarrays korrelierbar, die von anderen Partnern in diesem Projekt durchgeführt worden sind [Kie06].

Methanol



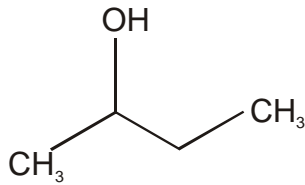
Methanol ist in der chemischen Industrie einer der wichtigsten Ausgangsstoffe für die Synthese von Formaldehyd und Essigsäure. Es wird als Lösemittel und Reinigungsmittel eingesetzt.

2-Propanol



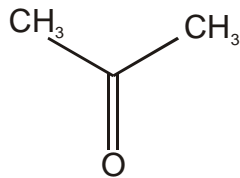
2-Propanol wird zur Synthese in der chemischen Industrie eingesetzt. Weiterhin findet es Verwendung als Frostschutzmittel, Desinfektionsmittel, Lösemittel und Reinigungsmittel

2-Butanol



2-Butanol wird in der chemischen Synthese von Weichmachern, Estern und Aromastoffen eingesetzt.

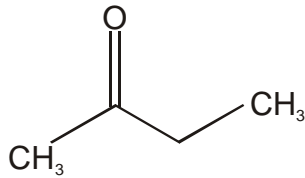
Aceton



Aceton wird als Lösemittel in der Lack- und Klebstoffindustrie eingesetzt.

MEK

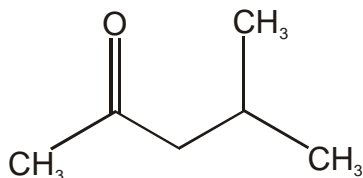
(Methyl-Ethyl-Keton)



MEK wird als Lösemittel von Vinylharzen und Nitrocelluloselacken eingesetzt und als Vergällungsmittel von Ethanol.

MIBK

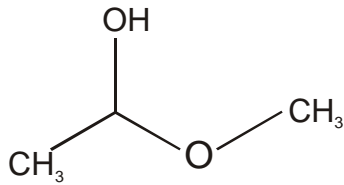
(Methylisobutylketon)



MIBK wird als Lösemittel in Klebstoffen und zur Synthese in der chemischen Industrie eingesetzt.

Methylacetat

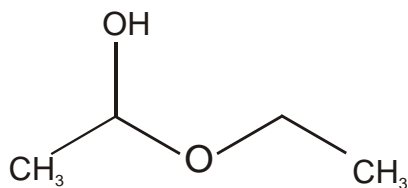
(Essigsäuremethylester)



Methylacetat ist der Ester aus Essigsäure und Methanol und wird eingesetzt als Lösemittel von Farben, Lacken und Klebstoffen.

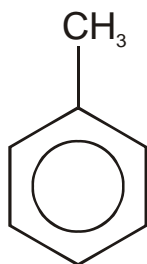
Ethylacetat

(Essigsäureethylester)



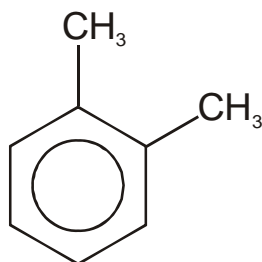
Ethylacetat ist der Ester aus Essigsäure und Ethanol und wird als vielseitiges Lösemittel eingesetzt. In der Medizin wird es zur Extraktion von Antibiotika verwendet und Lebensmitteln als Aromastoff hinzugefügt.

Toluol



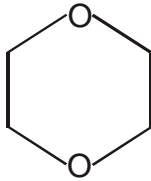
Toluol dient in der chemischen Industrie zur Synthese von Benzaldehyd und Benzoesäure. Außerdem wird es als unpolares Lösungsmittel in Lacken, Klebern und Druckfarben eingesetzt. In Otto-Kraftstoffen wird es zugesetzt, um die Oktanzahl zu erhöhen.

o-Xylol



o-Xylol dient als Lösemittel in Farben und Klebern. Es wird bei der Synthese von Phtalsäureanhydrid in der Kunststoffherstellung verwendet. In Otto-Kraftstoffen wird es zugesetzt, um die Oktanzahl zu erhöhen.

Dioxan (1,4-Dioxan)



Dioxan wird als Lösemittel sowie von polaren als auch unpolaren Substanzen verwendet.

3.4 Analyse von Gasen

3.4.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) ist eine etablierte Methode, um einen Analyten, z.B. ein Gemisch aus verschiedenen Gasen und flüchtigen Substanzen, für eine nachfolgende Analyse aufzutrennen. Bei dieser Methode wird eine mit einer stationären Phase belegte Trennsäule von einer mobilen gasförmigen Phase (z.B. Heliumgas) durchströmt. Als stationäre Phase wird in vielen Fällen, so auch bei dem in dieser Arbeit verwendeten GC, eine mit einem Organosilikat (z.B. Polydimethylsiloxan PDMS) belegte fused-silica Kapillare verwendet. Die Analyten werden durch einen Injektor in die mobile Phase eingebracht. Während des Durchlaufs durch die Trennsäule wechselwirken die Analyten mit der stationären Phase durch reversible Adsorption. Diese Wechselwirkung bewirkt ein verzögertes Austreten des Analyten im Vergleich zur mobilen Phase. Dieser Vorgang wird als Retention, die dabei auftretende charakteristische Zeit wird als Retentionszeit bezeichnet. Je nach Stärke der Wechselwirkung haben die unterschiedlichen Komponenten unterschiedliche Retentionszeiten. Auf diesem Prinzip beruht die Auftrennung der Komponenten. Da die Mobilität des Analyten neben der Stärke der Wechselwirkung (Adsorptionsenergie) auch von der Temperatur abhängt, befindet sich die Trennsäule in einem temperaturgeregelten Säulenofen. Um Komponenten über einem weiten Bereich von Wechselwirkungsenergien auftrennen zu können, kann der Säulenofen definierte Temperaturprofile durchlaufen. Neben der Wahl eines geeigneten Temperaturprofils wird die Auftrennung der Komponenten durch die Eigenschaften der stationären Phase z.B. durch ihre Polarität bestimmt. Mit einer polaren stationären Phase können auch chemisch sehr ähnlich Isomere z.B. o-Xylol, p-Xylol und m-Xylol aufgrund ihres unterschiedlichen Dipolmoments aufgetrennt werden. Um die mittels Gaschromatographie getrennten Komponenten des Analyts zu

quantifizieren sind verschiedenen Detektoren wie z.B. Flammenionisationsdetektoren (FID), Wärmeleitfähigkeitdetektoren (WLD) oder Massenspektrometer (MS) gebräuchlich. Das Massenspektrometer ermöglicht neben der Quantifizierung eine Identifikation der verschiedenen Komponenten. Da in dieser Arbeit ausschließlich ein Massenspektrometer als GC- Detektor verwendet wurde, werde ich mich in der folgenden Beschreibung auf diesen Detektor beschränken.

3.4.2 Massenspektrometer

Mit einem Massenspektrometer (MS) werden Ionen in einem elektromagnetischen Feld anhand ihrer spezifischen Ladung q/m getrennt. Zur Identifikation von Molekülen (und Atomen) müssen diese zunächst ionisiert werden. Ich werde hierbei nur auf das in dieser Arbeit verwendete Verfahren der Elektronenionisation (EI) eingehen, bei dem die Moleküle durch Stöße mit Elektronen ionisiert werden. Für die EI werden Elektronen mit einer Energie von 70 eV verwendet, da an dieser Energie die Ionenausbeute am höchsten ist. Die Elektronen werden durch Glühemission erzeugt. Die wichtigsten Ionisierungsprozesse bei diesen Elektronenenergien sind die Bildung von (radikalischen) Molekülkationen $M^{+\bullet}$ durch Abspaltung eines Elektrons und die Bildung von Fragmentionen A^+ aus angeregten Zuständen der Molekülkationen unter Abspaltung eines ungeladenen Radikals B^\bullet :



Das Molekülkation kann direkt durch den Stoss oder durch Autoionisation des angeregten Moleküls gebildet werden. Die Bildung von Fragmentionen nimmt mit zunehmender Elektronenenergie zu (siehe Abbildung 8).

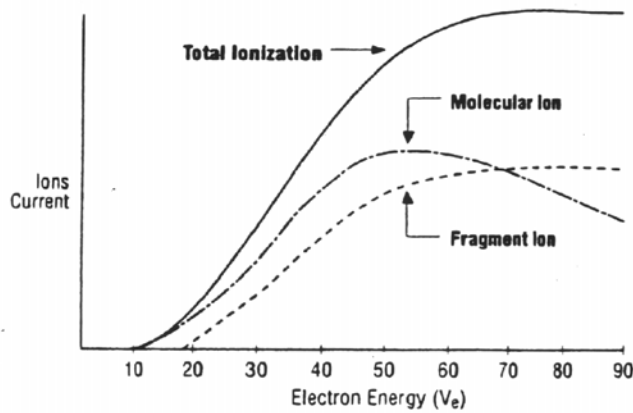


Abbildung 8: Bildung von Molekülionen und Fragmentionen in Abhängigkeit der Elektronenenergie

Die Bildung der Fragmente hängt neben der Anregungsenergie der Elektronen auch von den chemischen Eigenschaften des Moleküls (und der Fragmente) unter anderem von den Bindungsenergien der einzelnen Bindungen innerhalb des Moleküls (und der Fragmente) ab. Die Bildung von Fragmenten ist daher erwünscht, da sie zur Unterscheidung von Isomeren und damit zur Identifikation des Moleküls eingesetzt werden kann. Die Bildung von Fragmenten ist bei konstanter Ionisierungsenergie reproduzierbar. Daher können Datenbanken der Molekülfragmente z.B. die in dieser Arbeit verwendete NIST-Datenbank zur Identifikation eingesetzt werden.

4. Experimentelles

4.1 Verwendete Sensoren

4.1.1 Aufbau der Membransensoren

Für die Untersuchung der thermisch aktivierten Effekte, besonders für die Unterscheidung der elektronischen und oberflächenchemischen Effekte sind schnelle thermische Wechsel nötig. Diese thermischen Wechsel können nicht mit „herkömmlichen“ Sensoren auf Keramiks substraten realisiert werden, da bei diesen die Zeitkonstanten für einem Temperaturwechsel typischerweise bei ungefähr 10 Sekunden liegen. Zur Überwindung dieser Einschränkung sind Membransubstrate geeignet. Bei diesen befindet sich der sensitive Bereich zusammen mit der Heizerstruktur auf einer dünnen, vom Rest des Substrats thermisch entkoppelten Membran. Diese Entkopplung des heißen Bereichs ermöglicht außerdem die Einbindung der Gassensoren in eine Funktionsstruktur aus Silizium, z.B. in einen Sensor-ASIC (anwendungsspezifischer integrierter Schaltkreis). Weiterhin lassen sich die Abwärmeverluste und damit die Leistungsaufnahme der Membransensoren gegenüber herkömmlichen Sensoren deutlich senken. In Verbindung mit einer gepulsten Heizung eröffnet dies neue Möglichkeiten für einen mobilen Betrieb.

Die Abbildung 9 zeigt das Schema eines Membransubstrats der Firma HL-Planar. Die Heizerstruktur verläuft flächig unter den ID-Elektroden (Interdigitalelektroden), die die sensitive Schicht kontaktieren. Dies ermöglicht im Gegensatz zu einem Ringheizer, wie er bei den Sensoren der Firma UST verwendet wird, eine schnelle und gleichmäßige Aufheizung der sensitiven Schicht. Die ID-Struktur besteht aus je 32 kammförmig ineinander greifenden Elektroden mit einer Länge l von 0,65 mm und einer Breite von 5,2 μm . Der Abstand d der Elektroden beträgt 5,2 μm . Das Längen- zu Breitenverhältnis R_a der ID-Struktur beträgt somit

$$R_a = \frac{(2n - 1) * l}{d} = 7875$$

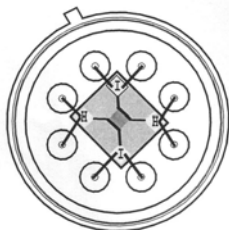


Abbildung 9: Prinzipbild eines HL-Planar Sensors

4.1.2 Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Membransensoren

Die Messungen beziehen sich auf beschichtete Membransubstrate mit Pt -Heizelement (55 Ω Grundwiderstand bei 295 K) und ID-Struktur. Die geheizte Fläche beträgt 0,4 mm². Diese Sensoren werden zunächst bezüglich ihrer thermischen und gassensitiven Eigenschaften untersucht. Die Temperatur wird linear über den Zusammenhang

$$R(T) = \alpha T \text{ mit } \alpha = 0,1864 \frac{\Omega}{K}$$

$$T = 5,364 \frac{K}{\Omega} R$$

extrapoliert.

In Abbildung 10 ist der Verlauf des Heizerwiderstandes gegen die Zeit nach einem Temperatursprung aufgetragen. Die Zeit t_{90} bezeichnet hier die Zeit, in welcher der Heizer 90% der Temperaturänderung durchlaufen hat. Diese Zeit liegt in den durchgeführten Messungen bei etwa 60 ms. Die entsprechende Zeitkonstante für die Abkühlung beträgt ebenfalls 60 ms (siehe hierzu Abbildung 11 sowie die Tabelle 1).

Heizspannung	Heizerwiderstand [Ohm]	Heizertemperatur [°C]	R(t_{90}) [Ohm]	$t_{90\text{up}}$ [ms]	$t_{90\text{down}}$ [ms]	P _{Heiz} [mW]
2 V → 3,5V	86,6	191	112,3	58	-	45
2,5 V → 3,5V	97	247	113,5	61	65	62
3 V → 3,5V	106,5	298	114,5	58	61	82
3,5 V	115,1 115,4 115,4	344 346 346	-	-	-	103

Tabelle 1: Temperatur und Leistungsaufnahme eines Membransensors bei unterschiedlichen Heizspannungen; Ansprechzeit bei Temperatursprüngen

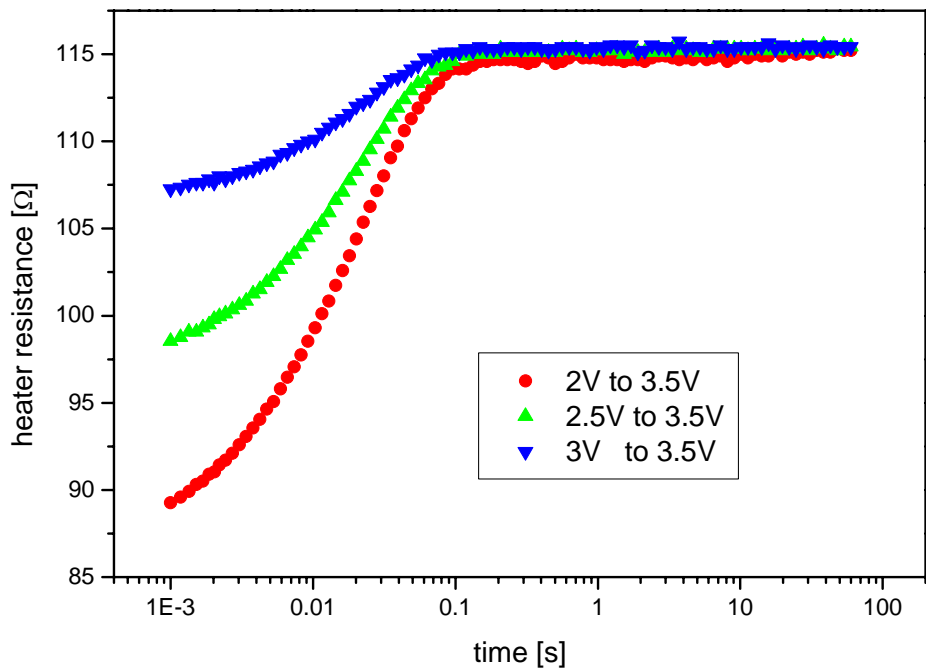


Abbildung 10: Änderung des Heizerwiderstands nach einem Spannungssprung (ansteigend)

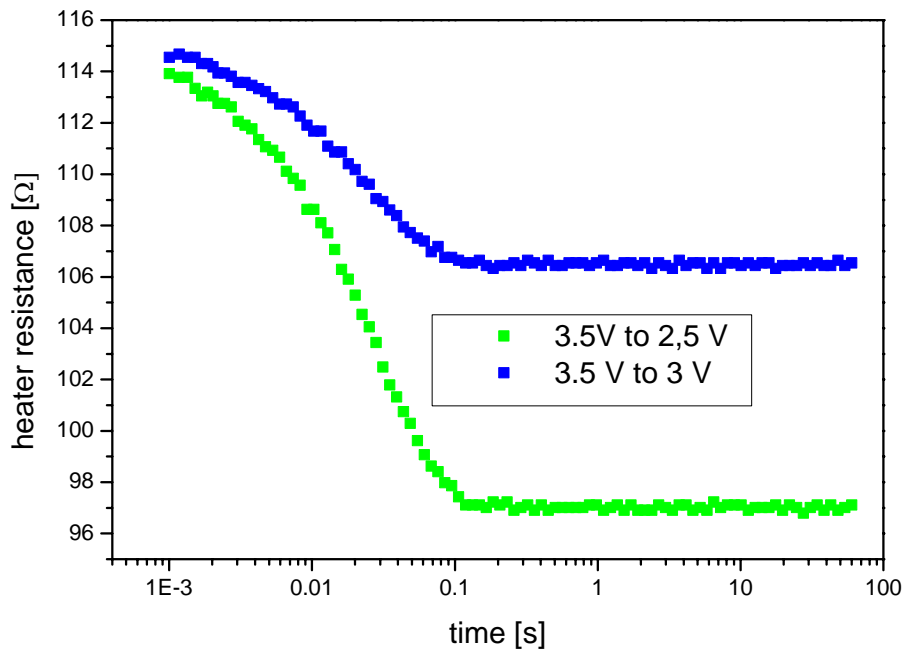


Abbildung 11: Änderung des Heizerwiderstands nach einem Spannungssprung (absteigend)

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, ist die Leistungsaufnahme der Sensoren ausgesprochen gering und liegt je nach Temperatur zwischen 40 mW und 100 mW. Die Beschichtung erfolgt mit einer Suspension aus SnO₂-Pulver von Merck in Wasser in einem drop-coating Prozess. Dabei wird ein Tropfen der Suspension manuell mittels eines Platindrahts auf das Substrat aufgesetzt.

4.1.3 Kommerzielle Sensoren für die feuchteabhängige Messung von Lösemitteln

Für die Messungen der Feuchteabhängigkeit der Lösemittelsensitivität wurden der GGS 1330 (SnO₂-basierter, Pd-dotierter Sensor) und der GGS 5330 (WO₃-basierter Sensor) der Firma UST Umweltsensortechnik verwendet [UST].

Der Sensor GGS 1330 ist laut der Firma UST als breitbandiger Sensor besonders zur Lecksuche beim Austritt brennbarer Gase spezifiziert. Der GGS 5330 ist zur Detektion der oxidierenden Gase NO₂- und O₃ spezifiziert. WO₃-basierte Sensoren u.a. auch der GGS 5330 werden in der Literatur auch als selektive Sensoren für bestimmte organische Substanzen wie z.B. Aldehyde [Fel05], Ketone und Dioxan [PEGAS] spezifiziert. Wie in Abbildung 12 zu sehen ist, ist das Sensorsubstrat (Keramik) mit Platinheizer und interdigitaler Elektrode auf einen vierpoligen Sockel geschweißt. Um den Sensorchip (Substrat) gegenüber mechanischen Einwirkungen zu schützen, befindet sich zusätzlich eine Kappe mit einem Metallgitter über dem Substrat.

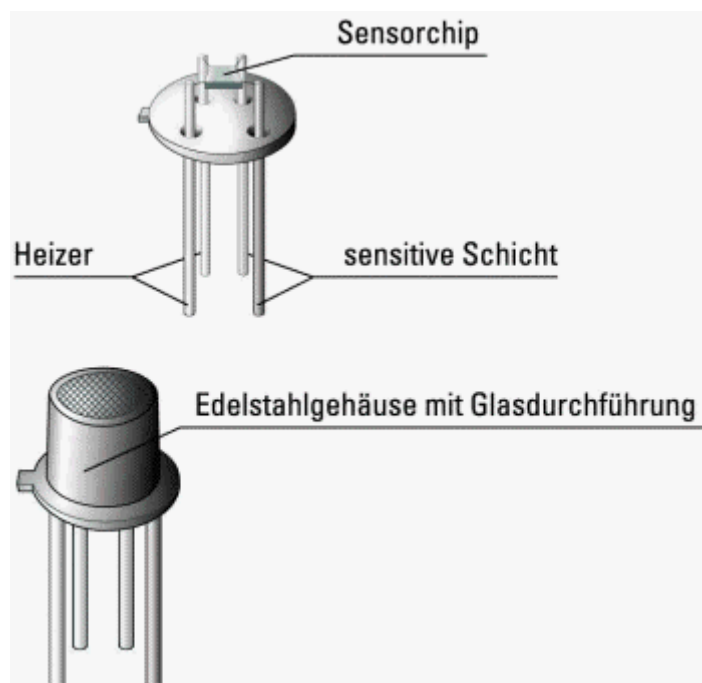


Abbildung 12: Aufbau der Gassensoren GGS 1330 und GGS 5330 der Firma UST [UST]

4.2 Sensorsteuerung

Sowohl für die Messung der Aktivierungsenergie mittels Membransensoren als auch für die temperaturzyklischen Untersuchungen der Wechselwirkung von Lösemitteln und Feuchte werden am IAP entwickelte Hard- und Softwarekomponenten eingesetzt, die zum Teil speziell für diese Messungen adaptiert wurden.

4.2.1 Sensorsteuerung zur Messung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie der Ladungsträger kann über kurze Heizungspulse gemessen werden. Es wird angenommen, dass sich die Barrierenhöhe (siehe Gleichung 3.13) in den kurzen Heizungspulsen nicht ändert. Im weiteren Verlauf nach dem Temperatursprung ändert sich die Barrierenhöhe. Diese Änderung wird über die Messung der Aktivierungsenergie im Verlauf der Zeit nach einem Temperatursprung gemessen und daraus die Zeitkonstante für die Änderung der Bandverbiegung bestimmt. Dazu wird das in der Abbildung 13 schematisch dargestellte Messprofil verwendet. In diesem Messprofil werden nach einem kleinen, aber dauerhaften Temperatursprung viele Messungen der Aktivierungsenergie durchgeführt. Die Messungen der Aktivierungsenergie können auf einer logarithmischen Zeitskala gleichverteilt durchgeführt werden, um mehrere unterschiedliche Prozesse mit abweichenden Zeitkonstanten beobachten zu können.

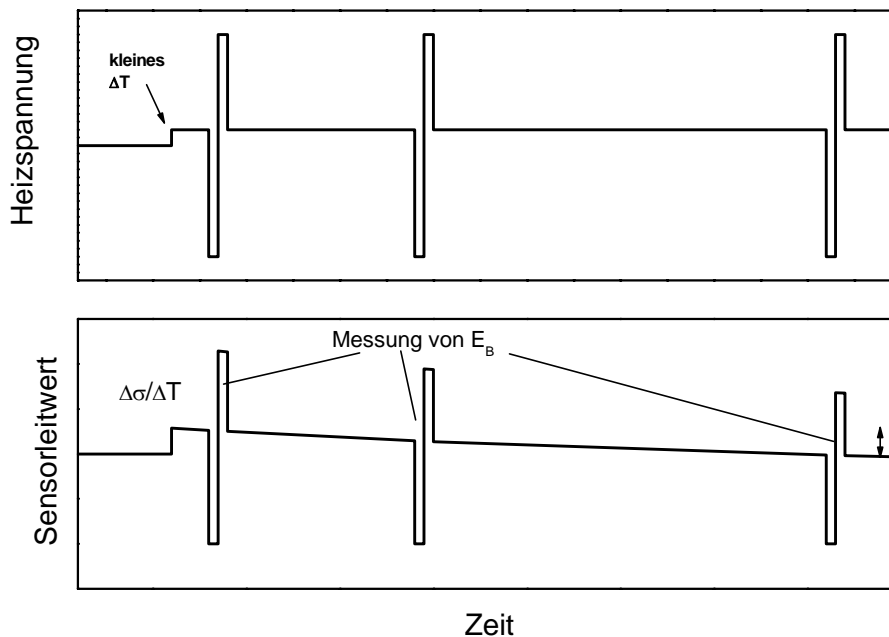


Abbildung 13: Schematischer Ablauf einer Messung der Aktivierungsenergie

Die Elektronik und Software mussten für die Messungen speziell an das Problem angepasst werden. Im Prinzip besteht der Messaufbau aus einem rechnergesteuerten Pulsgeber und Spannungsmesser und einer analogen Elektronik zur Impedanzwandlung. Der Schaltungsaufbau der externen Elektronik zur Impedanzwandlung wurde im wesentlichen von Herrn Skiera übernommen. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [Ski03]. Für die Messungen mit Vierpunktsensoren wurde die dort angegebene Elektronik in einem dreifachen Aufbau realisiert. Die Messung der Aktivierungsenergie bei Sensoren auf Membransubstraten erfordert eine spezielle Messsoftware. Aufgrund der geringen thermischen Trägheit wurde ein computergestütztes Messsystem verwendet, mit dem Heizpulse ab 500 μ S ausgeführt und ausgewertet werden konnten. Um mit einer möglichst kleinen Datenmenge Prozesse mit verschiedenen Zeitkonstanten in einer Messung zu erfassen, verfügt das System über die Möglichkeit den Sensor auf einer logarithmischen Zeitskala gleichverteilt abzutasten. Dieses Verfahren ist detailliert in [Ski03] beschrieben.

4.2.2 Aufbau zur Messung der Temperaturzyklen zur Unterscheidung von Lösemitteln

Zur temperaturzyklischen Messung der Sensorreaktion beim Angebot verschiedener Lösemittel, wird ein am IAP hergestellter Messaufbau (siehe Abbildung 14) mit eigener Software verwendet. Die Elektronik besteht aus einer Leitwertmessung mit einstellbarer aber im Verlauf der Sensormessungen konstanter Messspannung und einer Sensorheizung und Messung des Sensorwiderstands.

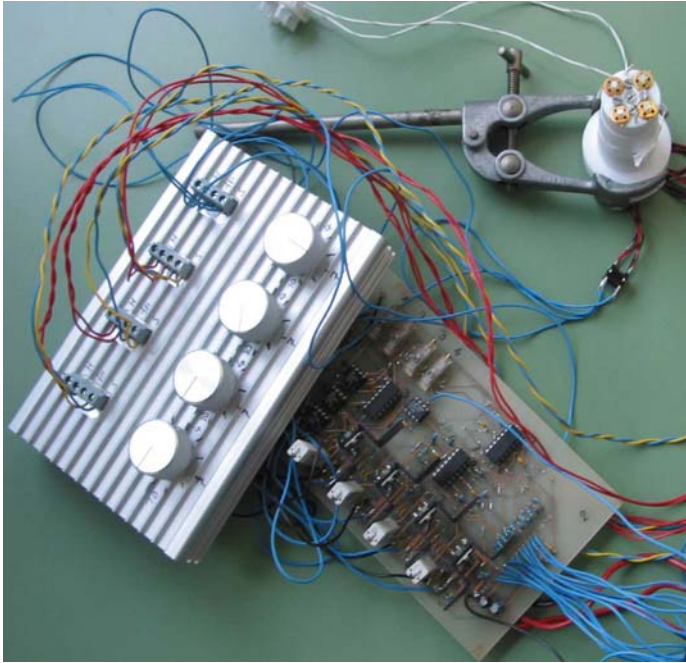


Abbildung 14: Messelektronik zur temperaturzyklischen Messung

Elektronik zur Leitwertmessung

Die beiden unabhängigen Systeme, Leitwertmessung und Heizung, sind auf einer Platine untergebracht, die bis zu vier Sensoren gleichzeitig geregelt heizen und auslesen kann.

Die Leitwertmessung wird durch einen Spannungsteiler realisiert, in dem die sensitive Schicht und der Referenzwiderstand in Reihe geschaltet sind. Um eine konstante Spannung über die sensitive Schicht zu erreichen, regelt ein nichtinvertierender Verstärker mit seiner Ausgangsspannung die Spannung über den Spannungsteiler, so dass der Spannungsabfall über die sensitive Schicht konstant ist.

Mit Hilfe eines Potentiometers kann unabhängig für jeden der vier Kanäle die Sollspannung eingestellt werden. Die Spannung, die über dem Referenzwiderstand abfällt, wird durch einen Differenzenverstärker erfasst und über einen weiteren Operationsverstärker, der als Impedanzwandler dient, an das Interface weitergegeben. Der Leitwert der sensitiven Schicht berechnet sich nach folgender Formel:

$$G_{\text{Sensor}} = \frac{U_{\text{Referenzwiderstand}}}{U_{\text{Messspannung}} * R_{\text{Referenzwiderstand}}} \quad (4.1)$$

Die eingestellte Messspannung und der Referenzwiderstand werden der Software nicht automatisch übermittelt, sie müssen in den Konfigurationen der Software manuell eingestellt werden. Für die Messungen wurde eine einheitliche Sensormessspannung von 500 mV eingestellt. In Abbildung 15 ist schematisch das Schaltbild der Leitwerterfassung dargestellt.

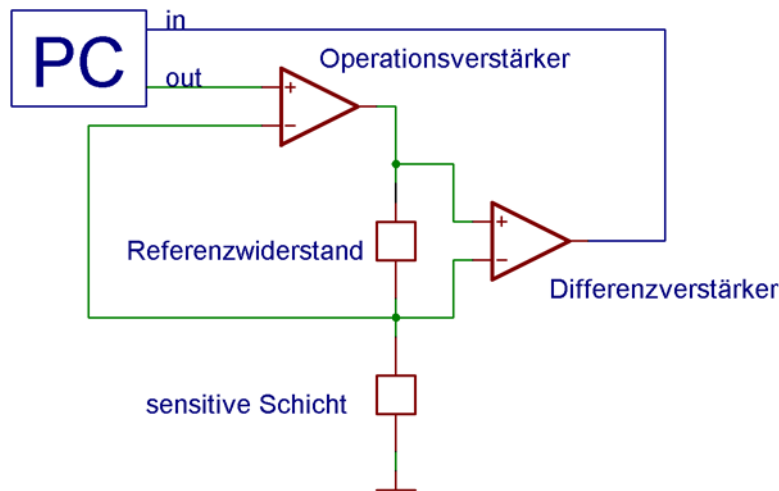


Abbildung 15: Schaltbild der Leitwerterfassung

Heizungsregelung

Die Heizungsregelung basiert auf einer PID-Regelung [Sau03] und sorgt für den temperaturzyklischen Betrieb des Halbleitersensors. Die Regelung findet durch die Software statt. Die Elektronik dient dazu, den aktuellen Heizerwiderstand des Halbleitersensors zu messen und das berechnete Heizsignal zu verstärken.

Ein Leistungsverstärker betreibt die Heizung des Halbleitersensors, gesteuert durch das Signal der Software. Das Regelsignal wird heruntergeteilt, um die volle Dynamik des DA-Wandlers auszunutzen. Die maximale Ausgangsspannung des DA-Wandlers beträgt 10 V und der Sensor benötigt maximal 7 V um die höchste Temperatur zu erreichen.

Die Messung des Heizerwiderstandes wird durch einen Spannungsteiler realisiert. Die Spannung, die über dem Leistungswiderstand (6Ω) in Reihe zum Heizer des Halbleitersensors abfällt, wird verstärkt und an das Interface übertragen. Die abfallende Spannung am Leistungswiderstand von ca. 1 V wird verstärkt, um sie an die maximale Eingangsspannung von 10 V des AD-Wandlers anzupassen. Diese Verstärkung der Eingangs- und Ausgangsspannung macht eine Kalibrierung der Heizungsregelung erforderlich. Hierzu werden verschiedene Testwiderstände anstelle des Halbleitersensors eingesetzt. Die Software kann unter Kenntnis der Testwiderstände eine Kalibrationsfunktion bestimmen. Der Heizerwiderstand berechnet sich nach folgender Formel:

$$R_{\text{Heizer}} = \left(\frac{U_{\text{soll}}}{U_{\text{ist}}} * V - 1 \right) * R_{\text{Messwiderstand}} \quad (4.2)$$

Die Spannung U_{soll} ist die im letzten Regelvorgang berechnete Ausgangsspannung, U_{ist} ist die eingelesene Spannung des Messwiderstands, R ist der Widerstand in Reihe zum Heizer, und V ist der in der Kalibration gefundene Verstärkungsfaktor. In Abbildung 16 ist schematisch das Schaltbild der Heizungsregelung dargestellt.

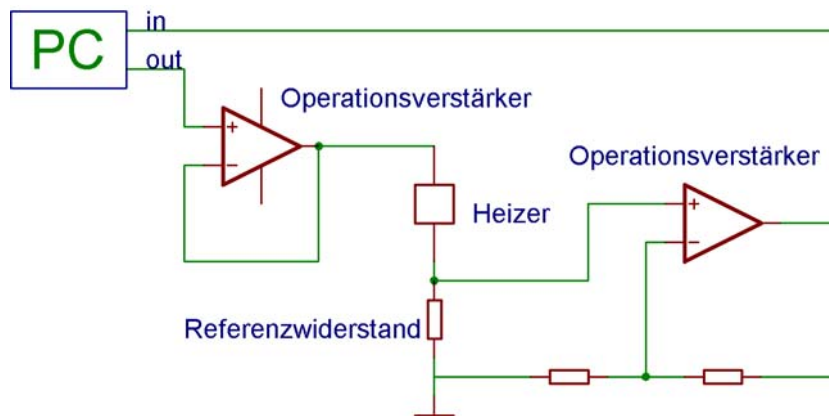


Abbildung 16: Schaltbild der Heizungsregelung

Interface (PC / Elektronik)

Eine ADDA-Karte (PCI-AD16-DAC4) der Firma Kolter Elektronik dient als Interface zwischen Software und Elektronik. Die Karte ist mit einem 16 Bit AD-Wandler bestückt, der 16 Kanäle einlesen kann, und einem 12 Bit DA-Wandler der 4 Kanäle wandeln kann.

4.2.3 Software

Die Software dient zur Leitwertfassung und Heizungsregelung des Sensors sowie zur Darstellung des Leitwerts und der Regelparameter. Die Erfassung des Leitwertes kann in einem Intervall von 20 ms erfolgen, das durch die minimale Zeit zwischen zwei Interrupts des Betriebssystems (Windows 2000/XP) vorgegeben ist. Gespeichert werden können neben den Leitwerten der 4 Halbleitersensoren der zugehörige Heizwiderstand, der Zeitpunkt der Datenerfassung, die Heizspannung, die Heizleistung und die aktuellen P-I- und D-Anteile der Heizungsregelung.

Eine direkte Darstellung der erfassten Daten durch die Software macht es möglich, während der Messung auftretende Fehler im Steuerungs- und Regelsystem sowie der

Gaszuführung zu erkennen. Darüber hinaus ist es möglich, die Parameter der Heizungsregelung anzupassen. So kann die maximale Steigung des Temperaturverlaufs ermittelt werden. Die maximale Heizspannung beschränkt die Temperaturänderung pro Zeitintervall. Im Anstieg und im Abfall beeinflusst der Wärmewiderstand der Umgebung das Abkühlen des Sensors.

Wahlweise können zusätzlich zum aktuellen Heizerwiderstand der P-I- und D-Anteil, die Heizspannung und die Heizleistung eingeblendet werden. Das ermöglicht die Anpassung der Parameter der PID-Regelung an den jeweiligen Sensortyp. Alle Mess- und Regeldaten können in eine Protokolldatei zur weiteren Auswertung gespeichert werden.

Aus den Ergebnissen von Vorversuchen zur Unterscheidung von Lösemitteln mit Hilfe von Temperaturzyklen sowie aus den Anforderungen an das System in Bezug auf die Ansprechzeit wurde der folgende, optimierte Zyklus abgeleitet.

Abbildung 17 zeigt den Temperaturverlauf des SnO₂ basierten, Pd-dotierten Sensors GGS 1330 und des WO₃ Sensors GGS 5330 im Temperaturzyklus. Die Temperatur des Sensorheizers nimmt in dem Zyklus von 20 s einen minimalen Wert von 326 °C und einen maximalen Wert von 434 °C an ($dT/dt = 10,8 \text{ K/s}$). Aufgrund der Geometrie des Substrats (U-förmiger Heizer um die sensitive Schicht) ist die Temperatur der sensitiven Schicht etwa 30 °C niedriger als die Temperatur des Heizers [Sau03].

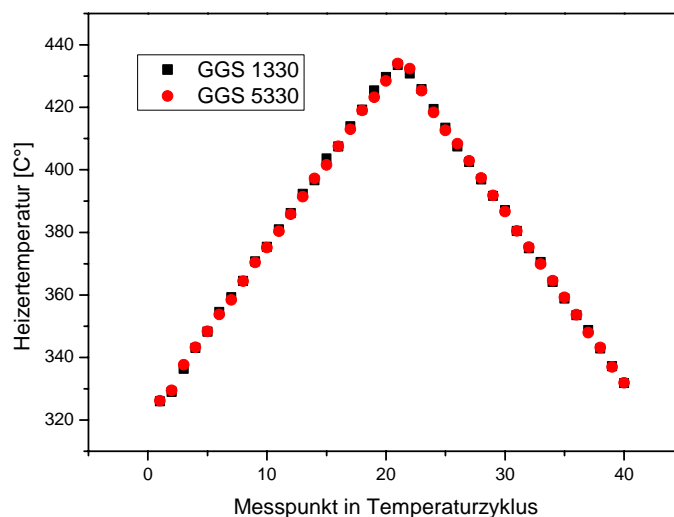


Abbildung 17: Temperaturverlauf des Heizers während des Temperaturzyklus zur Unterscheidung von Lösemitteln (Länge 20 s verteilt auf 40 äquidistante Messpunkte) für den SnO₂ Sensors GGS 1330 und den WO₃ Sensors GGS 5330

4.3 Gasmischer mit Spritzendosiersystem

Die Messdaten der Untersuchung der Wechselwirkung von Lösemittel und Feuchte mit Hilfe von Temperaturzyklen wurden bei der **EXAM BBG Prüf- und Zertifizier GmbH** gemessen. Im Rahmen der Messungen des Verbundprojektes PEGAS wurde der für die Lösemittelerkennung optimierte Temperaturzyklus vergleichend mit einem Multisensorarray der Fa. GfG betrachtet. Zu diesem Zweck wurde die in Abschnitt 4.2 beschriebene Elektronik und Software dort aufgebaut. Die Dämpfe der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Lösemittel werden mittels eines Spritzendosiersystem erzeugt. Das System funktioniert über die Mischung von massengeregelten Flüssen aus flüssigen Lösemitteln und Luft in einer Verdampfereinheit. Die Menge der Luft wird mit Massenflussreglern dosiert. Die Menge der eingebrachten Lösemittel wird ebenfalls über einen Massenregler in Form eines Dosimaten dosiert. In Abbildung 18 ist der Aufbau dieses Spritzendosiersystems zu sehen. Für die Voruntersuchungen ist am IAP ein vergleichbares System aufgebaut worden [PEG06].

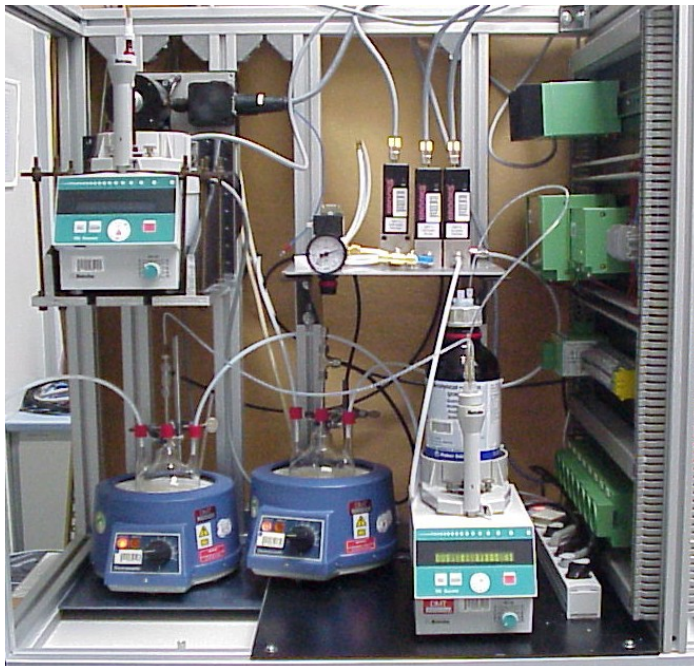


Abbildung 18: Prüfstand zur Sensorkalibration

Die verschiedenen Lösemittel werden dem Spritzendosiersystem über einen Multiplexer zugeführt. In einem Verdampfer wird das Lösemittel mit der synthetischen Luft vermischt. In einem parallelen Gasweg wird durch einen Wasserverdampfer die

gewünschte Luftfeuchtigkeit eingestellt. Nach der Zusammenführung wird das Prüfgas auf die Halbleitersensoren geleitet.

4.4 Aufbau zur katalytischen Umsetzung von Toluol auf WO_3 in oxidierender Umgebungen

Zur katalytischen Umsetzung von Toluol wurde der folgende Messaufbau (in Abbildung 19 schematisch dargestellt) realisiert.

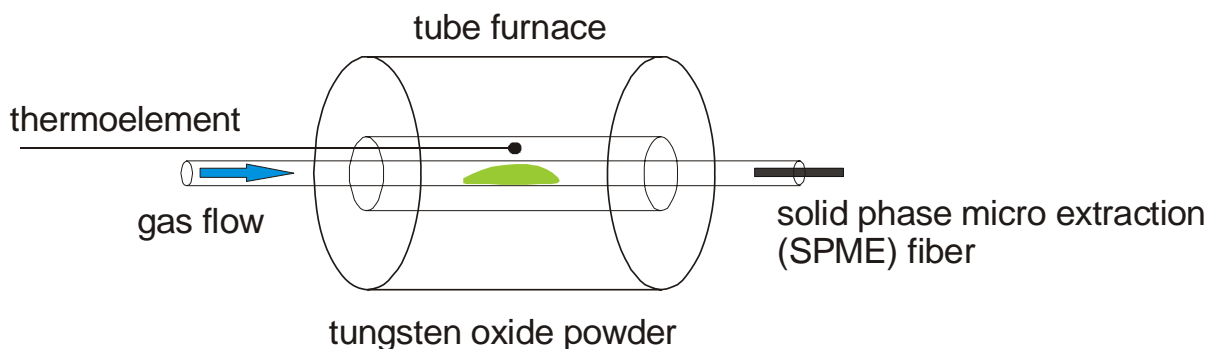


Abbildung 19: Schematischer Aufbau zur Messung der Reaktionsprodukte der katalytischen Umsetzung von Toluol auf einer WO_3 -Pulverprobe

Die Reaktion erfolgt auf einer pulverförmigen WO_3 Probe mit einer Verteilung von etwa 3 cm. Das WO_3 -Pulver von Fluka hat eine Oberfläche von $20,01 \text{ m}^2/\text{g}$, die mittels Stickstoffphysisorption bestimmt wurde. Diese Probe ist in einem Glasrohr mit einem Durchmesser von 6 mm in einem Röhrenofen mittig appliziert. Der Röhrenofen der Fa. Horst ist zwischen Raumtemperatur und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ regelbar. Die Temperatur des Glasrohrs wird im Verlauf der Messung mit einem Temperaturfühler (Ni/NiCr) überwacht. Testmessungen haben ergeben, dass die Ofensolltemperatur im Zentrum des Ofens mit einer Genauigkeit von $5 \text{ }^\circ\text{C}$ der Temperatur der Regelung entspricht. Der räumliche Temperaturverlauf entlang der Röhrenachse zeigt im Bereich der WO_3 -Probe eine Abweichung von bis zu $20 \text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb der eingestellten Solltemperatur. Das Glasrohr mit der WO_3 Probe wird mit einem konstanten Fluss von 200 ml Probengas überflossen, das aus wechselnden Anteilen synthetischer Luft, Wasserdampf und Toluol besteht. Das Gasangebot wird über ein Gasmischsystem mit drei Massenflussreglern gesteuert. Der erste Massenflussregler mit einem Stellbereich von bis zu 500 ml/min dient zur Dosierung von trockener Luft. Der zweite Massenflussregler mit einem Stellbereich von 100 ml/min liefert synthetische Luft mit 100 % relativer Feuchte. Die

Feuchte wird mit einer Waschflasche zugefügt. Die Temperatur der Waschflasche ist unreguliert und wird mit einem Raumthermometer sowie mit einem IR-Thermometer protokolliert und liegt zwischen 20-23 °C. Der dritte Massenflussregler mit einem Stellbereich von bis zu 20 ml/min liefert mit Toluol angereichertes Prüfgas. Die Anreicherung wird analog zur Herstellung der feuchten Luft durch Verdampfung in einer Waschflasche realisiert. Um die Konzentration genauer und konstanter einstellen zu können, ist nach der Anreicherung eine teilweise Kondensation in einem Kühler realisiert (siehe Abbildung 20). Der Kühler wird mit Wasser durchspült, das durch ein Kryostat der Firma Lauda (MGW RM6) auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Über die Wahl der Temperatur ist die Konzentration des Toluols in der synthetischen Luft einstellbar. Die Konzentration an Toluol kann aus den Einstellungen der Flussregler und dem Dampfdruck von Toluol bei der Kondensatortemperatur berechnet werden. Der Sättigungsdampfdruck des Toluols und des Wasserdampfs kann mit der Antoine-Gleichung

$$\log_{10}(P) = A - \frac{B}{T + C}$$

errechnet werden. Hierbei bezeichnet P den Druck in bar und T die Temperatur in K. Bei der Berechnung des Dampfdrucks von Toluol müssen für den Temperaturbereich von 273,13 – 297,89 K die folgenden Parameter verwendet werden.

$$A = 4,23679$$

$$B = 1426,448$$

$$C = -45.957$$

Die Parameter wurden aus der NIST – Datenbank [NST] mit der Referenz von Besley and Bottomley [Bes74] entnommen. Daraus ergibt sich ein Partialdruck in Abhängigkeit der Kondensatortemperatur (siehe Tabelle 2):

Temperatur	Sättigungsdampfdruck	Konzentration
5 °C	12,4 mbar	12200 ppm
10 °C	16,7 mbar	16500 ppm

Tabelle 2: Toluolkonzentration hinter dem Kondensator bei den verwendeten Kondensatortemperaturen

Bei der Berechnung des Dampfdrucks von Wasser wird von einer Temperatur von 21 °C ausgegangen. Die Parameter der Antoine-Gleichung werden wie beim Toluol aus

der NIST-Datenbank mit einer Referenz von Bridgeman und Aldrich [Bri64] entnommen.

Die Parameter der Antoine-Gleichung im Temperaturbereich von 273 K-303 K betragen:

$$A = 5,40221$$

$$B = 1838,675$$

$$C = - 39,485$$

Daraus ergibt sich für 21 °C ein Dampfdruck von 25,9 mbar, was einer Konzentration von ca. 24500 ppm entspricht.



Abbildung 20: Aufbau zur Erzeugung von Toluoldampf mit definierter Konzentration über die Einstellung des Dampfdrucks in einem gekühlten Kondensator; links: schematisch, rechts: Fotografie

Die größte Fehlerquelle in der Bestimmung der Konzentration ist durch die Bestimmung einer konstanten Temperatur gegeben, die durch die Temperaturreglung des Kryostaten vorgegeben ist. Zur Verbindung der einzelnen Massenflussregler und des Katalyseofens wurden in ersten Messungen Schlauchverbindungen aus Silikonkautschuk verwendet. Diese sind jedoch für Dämpfe aromatischer Kohlenwasserstoffe ungeeignet, da sie eine zu hohe Durchlässigkeit haben. Die Messungen mussten daher verworfen werden. In den folgenden Messungen wurden Schlauchverbindungen aus Fluorkautschuk (Viton Isoversinic) verwendet. Die Reaktionsprodukte werden auf einer SPME Faser (solid phase micro extraction) angereichert und ex situ in dem im folgenden Abschnitt beschriebenen

Gaschromatograph/Massenspektrometer (GCMS) der Firma Varian (GC 3800 und MS Saturn 2000) analysiert. Diese Analyse ermöglicht die Trennung und Identifikation einer großen Anzahl von Reaktionsprodukten und ist somit für die Identifikation von Reaktionsmechanismen sehr gut geeignet. Für eine quantitative Analyse der Reaktionsprodukte ist diese Methode jedoch nur eingeschränkt zu verwenden. Zu einer quantitativen Analyse sind Untersuchungen mit Vergleichsstandards unerlässlich [Sch99]. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da keine absolute Bestimmung der Konzentrationen notwendig waren.

Soweit die Anreicherungsbedingungen und die GCMS-Parameter konstant gehalten werden, ist jedoch die Reproduzierbarkeit der Messungen hoch, so dass die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen bei verschiedenen Feuchten und Temperaturen durch einen Vergleich der relativen Peakflächen im Chromatogramm bestimmt werden können.

4.5 Analytische Methode

4.5.1 GCMS

Die Messungen der auf der SPME-Faser angereicherten Reaktionsprodukte der katalytischen Messungen wurde an einem Gaschromatograph (GC) der Firma Varian (CP 3800) durchgeführt, an dem ein Massenspektrometer (MS) Saturn 2000 als Detektor angeschlossen ist (vergleiche Abschnitt 4.5.3). Es wurde eine CP-SIL 8 Säule mit einer Länge von 30 m und einem Innendurchmesser von 0,25 mm der Firma Varian verwendet. Die Säule ist schwach polar; sie eignet sich laut Herstellerangaben als Screeningsäule sowie zur Trennung von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Parameter der einzelnen GC-Messläufe sind in Abschnitt 5.4 aufgeführt.

4.5.2 Anreicherung durch Festphasenmikroextraktion (SPME)

Um Gase oder flüchtige Komponenten aus dem Gasraum mittels einer Gaschromatographie zu untersuchen können verschiedene Probennahmeverfahren verwendet werden. Viele dieser Probennahmeverfahren bestehen in der (reversiblen) Adsorption des Analyten auf einer kondensierten Phase. In dieser Arbeit wurde mit der Festphasenmikroextraktion gearbeitet (solid phase micro extraction). Bei der Anreicherung im SPME-Verfahren wird eine kurze, 1,1 mm dünne Faser aus fused silica verwendet, dem gleichen Grundmaterial aus dem auch die verwendeten Kapillarsäulen gefertigt werden. Die Faser ist mit einem adsorbierenden Polymer belegt. Die hier verwendete Faser ist zweikomponentig mit Polydimethylsiloxan (PDMS) und CarboxenTM beschichtet (Supelco black 75 µm PDMS Carboxen bonded).

Die eigentliche Faser ist auf einem dünnen Stift aus Edelstahl befestigt (siehe Abbildung 21). Die Faser wird durch ein dünnes Edelstahlröhrchen geschützt, das zum Durchstechen der Septen in den Anreicherungsgefäßen und im GC-Injektor dient. Die Faser ist in einem Faserhalter mit einem Kolben befestigt. Über diesen Kolben kann die Faser zu Anreicherung und bei der Injektion aus dem Metallrohr herausgeschoben werden. Die Injektion wurde in dieser Arbeit mit dem Autosampler realisiert, die Anreicherung erfolgte durch Ausbau des Faserhalters und manuelles Herausschieben der Faser. Nach dem Ausbau des Faserhalters aus dem GC erfolgt der Einbau in den Katalysereaktor. Hier wird der Faserhalter mit einem Stativ zentral im Gasstrom fixiert. Nach der Anbringung wird die Anreicherung durch manuelles Ausfahren der Faser aus dem Metallrohr gestartet.

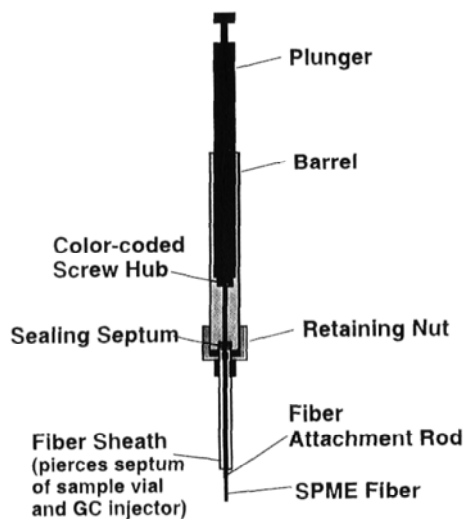


Abbildung 21: Schematischer Aufbau der SPME-Faser

4.6.3 Massenspektrometer Saturn 2000

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer Saturn 2000 der Firma Varian basiert auf dem Prinzip der Orbitron-Ionenfalle [Var00] [Fel05]. Die Orbitron-Ionenfalle ist eine Weiterentwicklung der Quadrupoltechnik, ihre Funktionsweise und ihr Aufbau ähneln stark dem Quadrupolmassenspektrometer. Der Hauptunterschied liegt

in der Fähigkeit der Ionenfalle Ionen unterschiedlichster M/Z-Verhältnisse zu speichern, während das Quadrupol-MS ein Massenfilter ist.

Die Ionenfalle besteht aus folgenden Komponenten:

- Elektronenquelle zur Elektronenionisation (EI)

- Massenanalysator
- Photomultiplier

Elektronenquelle

Wie in Abbildung 22 zu sehen, dient ein heißer Rheniumdraht, aus dem Elektronen durch Glühemission austreten, als Elektronenquelle. Die Elektronen treffen auf eine *repeller plate*, an dem eine Gleichspannung von -11,5 V anliegt. Durch dieses negative Potential werden die Elektronen in Richtung einer Linsenanordnung beschleunigt. Die Elektronenlinse ist eine Metallplatte, deren Potential auf Masse liegt und deren untere Öffnung in das *electron gate* hineinragt. In der Ionenfalle finden die Ionisierung und die Massenanalyse zeitlich getrennt statt, daher muss der Elektronenstrahl zur Ionisierung geschaltet werden können. Dies wird durch das *electron gate* realisiert. Wenn keine Elektronen zur Ionisierung eintreten sollen, liegt am „electron gate“ eine Spannung von -150 V an. Während der Ionisierung liegt eine Spannung von +150 V an. Die Zeit, für die diese positive Spannung anliegt, kann zwischen 10 μ s und 25 ms eingestellt werden.

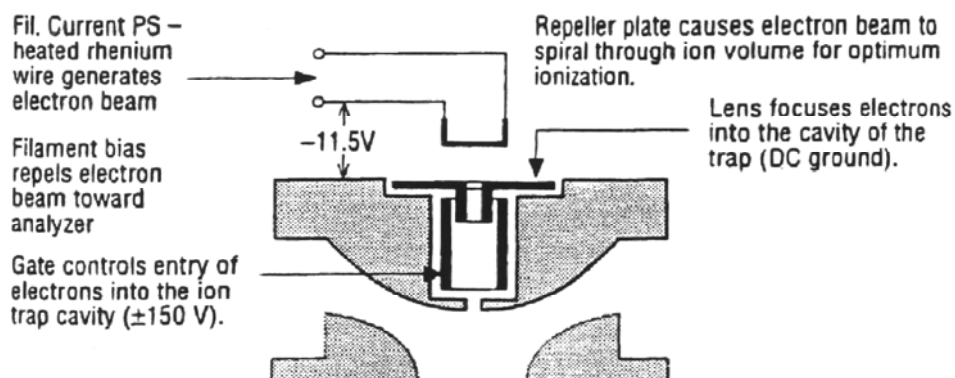


Abbildung 22: Elektronenquelle und Elektronenstrahlengang

Die eigentliche Ionenfalle (Abbildung 23) besteht aus drei hyperbolisch geformten Stahlelektroden:

- der oberen Endcap-Elektrode
- der Ringelektrode
- der unteren Endcap-Elektrode

Quadrupole Field

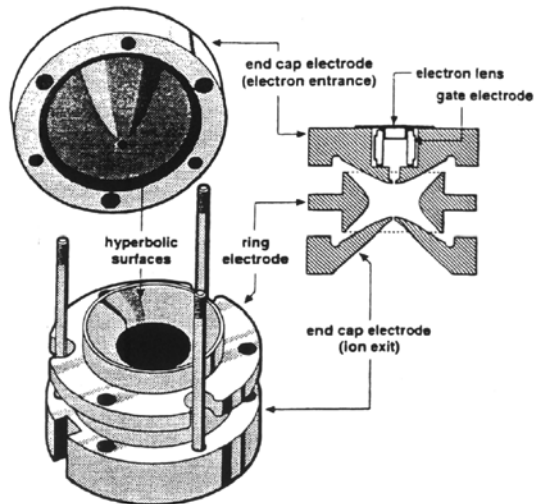


Abbildung 23: Elektrodenanordnung in der Ionenfalle

In der Ionenfalle wird durch das Anlegen einer Wechselspannung im Radiofrequenzbereich an die Ringelektrode ein Quadrupol-Feld erzeugt. Beim Saturn 2000 wird eine Frequenz von 1,05 MHz und eine variable Amplitude von 0 V - 6750 V verwendet. In dem entstehenden 3-dimensionalen Quadrupolfeld werden die Ionen auf stabilen, aperiodischen Bahnen gespeichert. Die Trajektorien der Ionen ergeben sich aus den Mattheuegleichungen. Bei Erhöhung der Spannungsamplitude vergrößert sich die Ionenbahn in positive und negative Z-Richtung in Abhängigkeit vom M/Z-Verhältnis der geladenen Teilchen, bis die Bahn schließlich instabil wird. Je kleiner M/Z, desto eher verlassen die Ionen die Speicherfalle. Das Saturn 2000 kann in seinem Massenbereich ($M/Z = 0-650$ amu) mit $\Delta m = 1$ amu auflösen.

Als Detektor wird beim Saturn 2000 ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) (Abbildung 24) verwendet. Die geladenen Teilchen werden zu der auf negativem Potential (-800 V bis -3000 V) liegenden Kathode hin beschleunigt und schlagen dort Elektronen heraus. Diese werden an den Dynoden des Photomultipliers vervielfacht und liefern ein Stromsignal, das proportional zur Anzahl der Ionen ist. Normalerweise arbeitet man mit einer Multipliierverstärkung von 10^5 . Aus dem Multiplier Signal erstellt die Software letztlich ein RIC-Chromatogramm (RIC Reconstructed Ion Current), in dem die Anzahl der detektierten Ionen über der Zeit dargestellt ist.

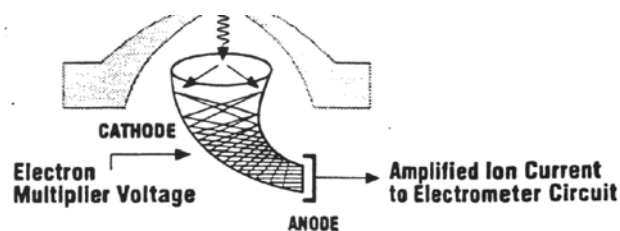


Abbildung 24: Schema des Fotomultipliers am MS Saturn 2000

5. Ergebnisse

5.1 Untersuchungen von SnO₂-Schichten auf Membransubstraten

5.1.1 Messung der zeitlichen Änderung der Aktivierungsenergie des Elektronentransport nach einer Temperaturänderung

Zunächst wird die Aktivierungsenergie der SnO₂-Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Aktivierungsenergie bezeichnet hier die Energie, die zur Überwindung der Barriere an den Korngrenzen nötig ist. Diese ist temperatur- und gasabhängig. Zunächst soll die Aktivierungsenergie im „Gleichgewichtsfall“ bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Die für die Messung der Aktivierungsenergie nötige Temperaturänderung wird in schnelle Zyklen aufmoduliert. Es wird davon ausgegangen, dass sich das Gleichgewicht bei den Leitungsbandelektronen bei der schnellen Temperaturänderung unmittelbar einstellt, während die Gleichgewichtseinstellung der Oberflächenladung zu träge ist und somit nicht zur Änderung des Leitwerts beiträgt. In diesen Untersuchungen werden schnelle Heizspannungszyklen mit einer Heizspannungsvariation von 1 V um die mittlere Heizspannung angelegt. Um einen stationären Zustand der Oberflächenbedeckung zu erreichen, werden die Zyklen über 600 s durchlaufen, bevor die Messdaten betrachtet werden. Die Länge der Heizspannungszyklen beträgt 200 ms. Innerhalb jedes Zyklus werden 100 Messwerte aufgenommen. In Abbildung 25 ist der Leitwert (farbige Punkte) für die verschiedenen mittleren Heizspannungen, also die verschiedenen mittleren Temperaturen, in der Arrheniusauftragung abgebildet. In der Legende ist die jeweilige mittlere Temperatur abgebildet, die aus dem Widerstand der Heizbahn errechnet wurden. Die Messreihen wurden mit steigender mittlerer Temperatur bis zu einer mittleren Temperatur von 330 °C aufgenommen. Anschließend wurden absteigend Messreihen mit 280 °C und 330 °C mittlerer Temperatur aufgenommen, die in der Darstellung mit (abt.) gekennzeichnet sind.

Die mittleren Leitwerte in jedem Temperaturbereich sind durch die grauen Punkte dargestellt. Die Abbildung enthält für jeden Temperaturbereich fünfzig hintereinander aufgenommene Zyklen. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Leitwertes von der Temperatur bezeichnen die mittleren Leitwerte das geometrische Mittel der einzelnen Leitwerte. Die Temperatur ist arithmetisch gemittelt. Das geometrische Mittel entspricht nach der Formel 3.13 einer gleichen Gewichtung aller Messpunkte unterschiedlicher Temperatur.

Aus der Abbildung 25 wird ersichtlich, dass für einen schnellen Temperaturzyklus die Änderung des Leitwerts dem exponentiellen Zusammenhang nach der Gleichung 3.13 folgt. Die Änderung der Bandverbiegung tritt nach einer längeren Einlaufzeit auf. Es zeigt sich, dass die Bandverbiegung für steigende Temperaturen, besonders im Bereich von 120°-280°C, stark zunimmt. Dies korrespondiert mit einem sinkenden mittleren Leitwert, der ein Minimum für die Messreihen mit 230 °C mittlerer Temperatur aufweist. Für niedrigere Temperaturen bis ca. 230 °C ist eine Einlaufzeit von 600 s noch nicht ausreichend, um einen stationären Zustand zu erreichen. Daher erscheinen die verschiedenen Messreihen bis 230 °C leicht aufgespreizt. Dies zeigt sich auch bei der Aufnahme der Messreihen, die nach der hohen Temperatur aufgenommen wurden (in der Abbildung mit (abst.) bezeichnet). Während für 280 °C die Messreihen für aufsteigende und für absteigende Temperatur noch gleichbleibend sind, zeigt sich bei den beiden Messreihen mit 230 °C mittlere Temperatur bereits eine deutliche Differenz. Die im Bereich der höheren Temperaturen ausgebildete höhere Bandverbiegung hat sich auch nach 600 s noch nicht vollständig zurückgebildet. Aufgrund der langsamen Gleichgewichtseinstellung erscheint der Bereich niedriger Temperaturen daher für eine temperaturzyklische Auslesung der Sensoren nur bedingt geeignet.

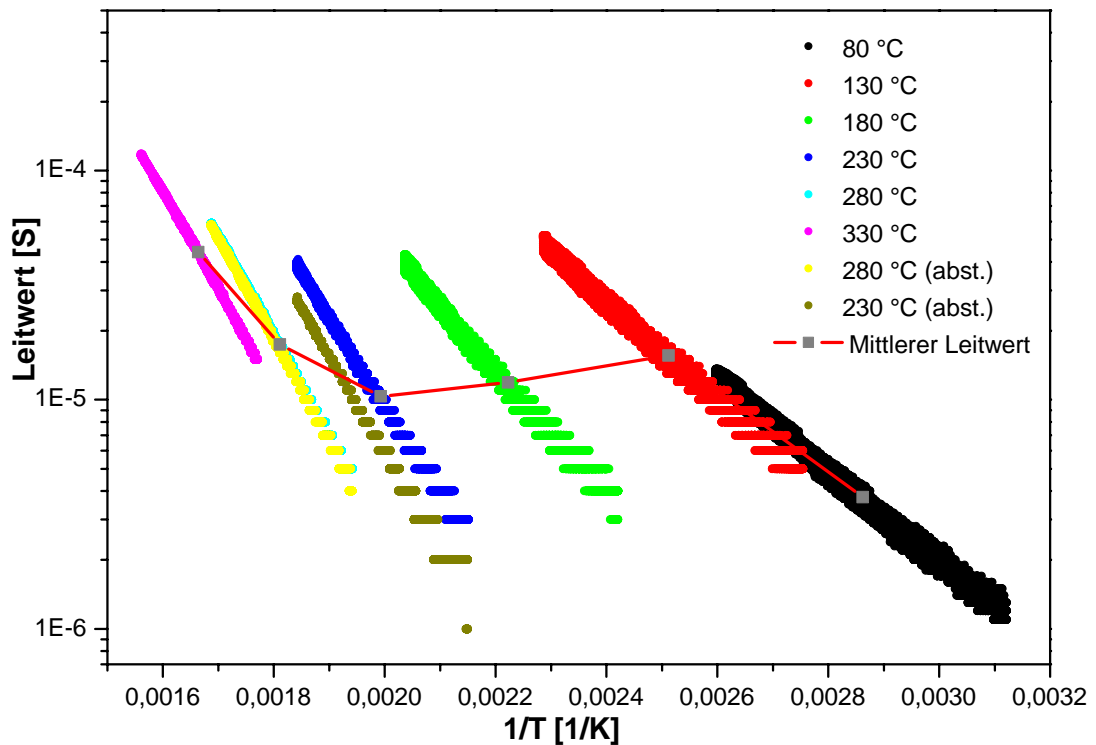


Abbildung 25: Auftragung der Leitwerte gegenüber der Temperatur; schnelle Temperaturzyklen (200 ms) mit unterschiedlicher mittlerer Temperatur in der Arrheniusauftragung (farbige Kreise). Es sind jeweils für mittlere Temperaturen von (80 °C, 130 °C, 180 °C, 230 °C, 280 °C, 330 °C) aufsteigend die nach 600 s Einlaufzeit folgenden Messungen dargestellt. Für 280 °C und 230 °C sind außerdem die nachfolgenden Messungen bei absteigender Temperatur abgebildet. Die grauen Quadrate zeigen den Verlauf des mittleren Leitwerts (geometrisches Mittel) in den jeweiligen Temperaturbereichen.

Um die Änderung der Bandverbiegung bei einer Temperaturänderung genauer zu bestimmen, wird die Aktivierungsenergie bei einem sprunghaften Anstieg der Temperatur sowie im weiteren Zeitverlauf nach diesem Anstieg gemessen. Dazu werden ähnlich wie bei den vorherigen Messungen auf einer Grundheizspannung, die sprunghweise ansteigt, kurze zusätzliche Spannungspulse von $\pm 0,25$ V und einer Länge von 80 ms aufmoduliert. Um die Menge der Daten zu reduzieren, werden die modulierten Spannungspulse auf einer logarithmischen Zeitskala gleichverteilt. In der Abbildung 27 ist der Verlauf der Temperatur für einen solchen Spannungspuls aufgetragen. Die Messpunkte für die Temperatur sind als rote Punkte aufgetragen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Heizertemperatur zu Beginn bzw. zu Ende der Heizspannungspulse als durchgehende schwarze bzw. grüne Linie aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Abstand der Heizspannungspulse die Heizertemperatur nur unwesentlich beeinflusst. Obwohl die Änderung der Temperatur mit der Heizspannungsänderung sehr

schell erfolgt, ist die Temperatur nicht über den gesamten Messverlauf konstant, sondern steigt im Verlauf einer konstanten Messspannung leicht an. Die Ursache ist wahrscheinlich eine schwache Ankoppelung des übrigen Sensorsubstrats an die geheizte Membran. Diese Temperaturdrift hat jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie. Zum einen ist die Temperaturdrift im Verlauf der gesamten Messungen kleiner als 5 °C und damit viel kleiner als der durch die schnellen Pulse erreichte Temperaturhub. Zum anderen ist die Zeitkonstante der Änderung einige Größenordnungen über der durch die schnellen Pulse.

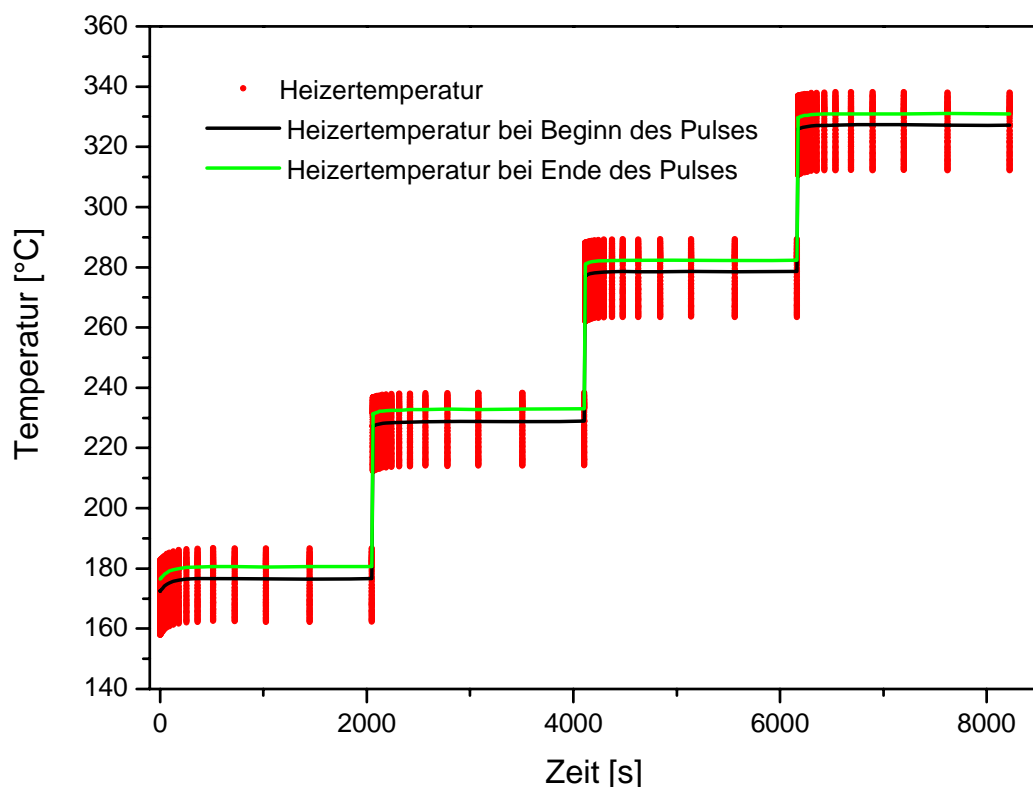


Abbildung 26: Verlauf der Heizertemperaturen im Verlauf der Aktivierungsenergiemessung

In Abbildung 27 und Abbildung 28 ist der Verlauf des Leitwerts und der Heizspannung für zwei Messungen mit dem oben skizzierten Temperaturverlauf aufgetragen. Jede Heizspannungsstufe hat eine Dauer von 2050 s, in der jeweils 25 Messungen der Aktivierungsenergie stattfinden, die in den Abbildungen jeweils als vertikal verteilte Punkte erscheinen. Es ist ersichtlich, dass die Einstellung des Gleichgewichts für höhere Temperaturen zunimmt.

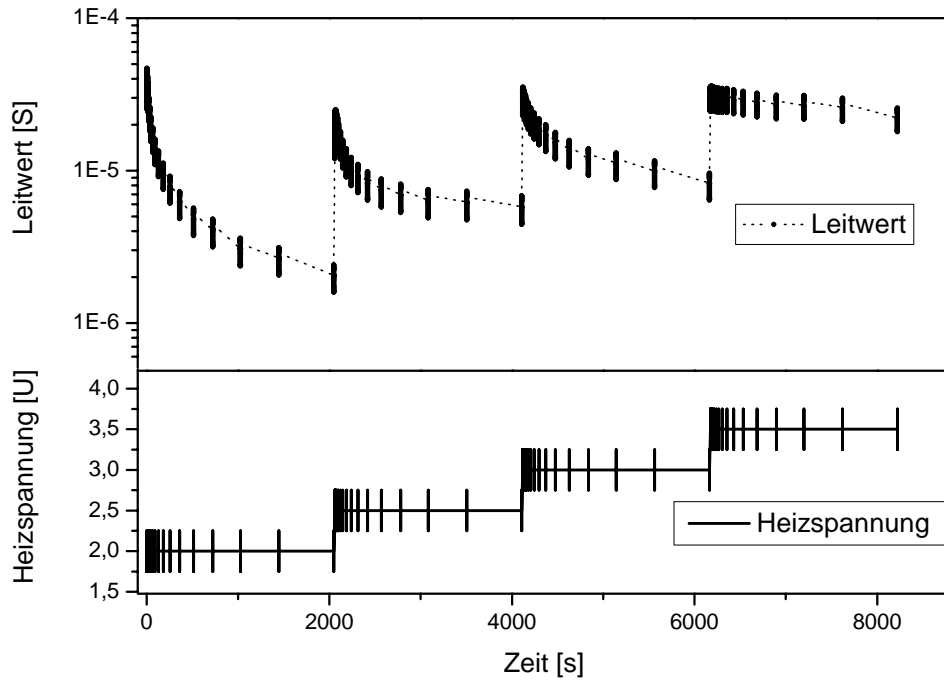


Abbildung 27: Auftragung des Leitwerts im Verlauf einer Aktivierungsenergiemessung

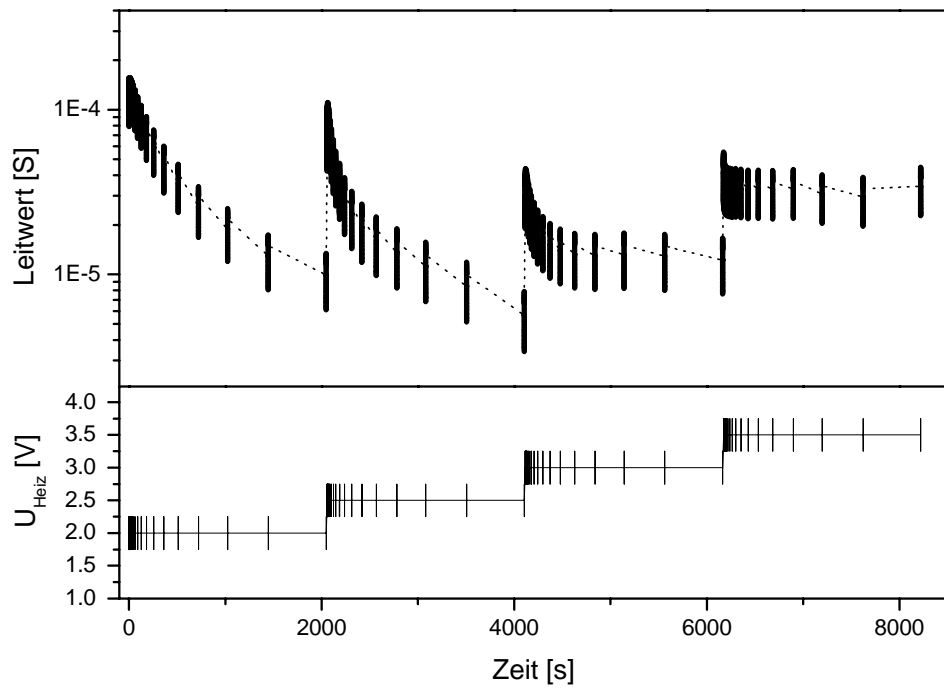


Abbildung 28: Auftragung des Leitwerts im Verlauf einer Aktivierungsenergiemessung (Vergleichsmessung)

Aus den Leitwertmessungen im Verlauf der kurzen Spannungspulse wird für die verschiedenen Zeitpunkte im Aufheizverhalten eine Aktivierungsenergie gemessen. Die Aktivierungsenergien im Verlauf der Zeit sind für die vier Heizspannungsstufen in Abbildung 29 dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Änderung der Heizspannung für den Temperatursprung von Raumtemperatur zu 170 °C erst ab Zeiten von 200 s bemerkbar macht und die Änderung nach 2050 s noch nicht abgeschlossen ist. Die Aktivierungsenergie steigt von anfänglich etwa 380 meV auf ca. 550 meV. Für den Temperatursprung von 170 °C auf 230 °C ist die Änderung bereits ab 30 s deutlich erkennbar, nach 720 s ist keine weitere Änderung mehr festzustellen. Die Aktivierungsenergie steigt von anfänglich ca. 640 meV auf dann 730 meV. Für die höheren Temperaturen ist keine charakteristische Zeit für die Änderung der Aktivierungsenergie mehr zu bestimmen, obwohl diese während der Zeit, die der Sensor auf 280 °C geheizt wurde, von 730 meV auf 790 meV und für die Sensortemperatur von 330 °C von 790 meV auf 800 meV steigt.

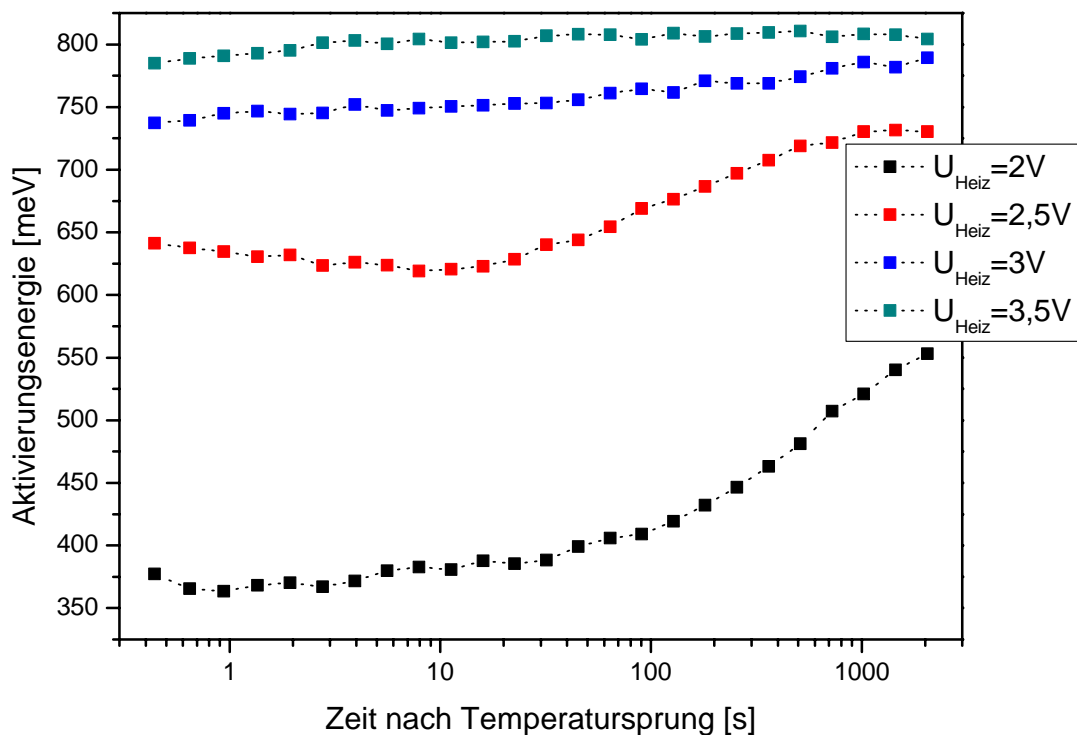


Abbildung 29: Verlauf der Aktivierungsenergie in den vier Heizspannungsstufen

5.1.2 Temperaturzyklen mit SnO₂-Sensoren auf Membransubstrat

Die Sensoren sind gut geeignet, um Messungen bei schneller Temperaturvariation durchzuführen.

Temperaturvariationen dienen u.A. zur Identifizierung des genauen Gasangebots, also zur Unterscheidung der Signale mehrerer unterschiedlicher Gase. In den folgenden Messungen wird der Sensor einem Alkohol (Isopropyl-Alkohol), einem Ester (Isobutyl-Acetat) sowie einem Alkan (Cyclohexan) ausgesetzt.

Die Heizspannung des Sensors wird zyklisch über 1s variiert. Wie in **Abbildung 30** ersichtlich, wird die Heizspannung beginnend mit einer Spannung von 3,5 V auf einem linearen Profil innerhalb von 500 ms auf etwa 2,5 V reduziert und dann ebenfalls in einem linearen Profil innerhalb von 500 ms auf 3,5 zurückgeführt. Ebenfalls in **Abbildung 30** dargestellt ist der Verlauf der Temperatur.

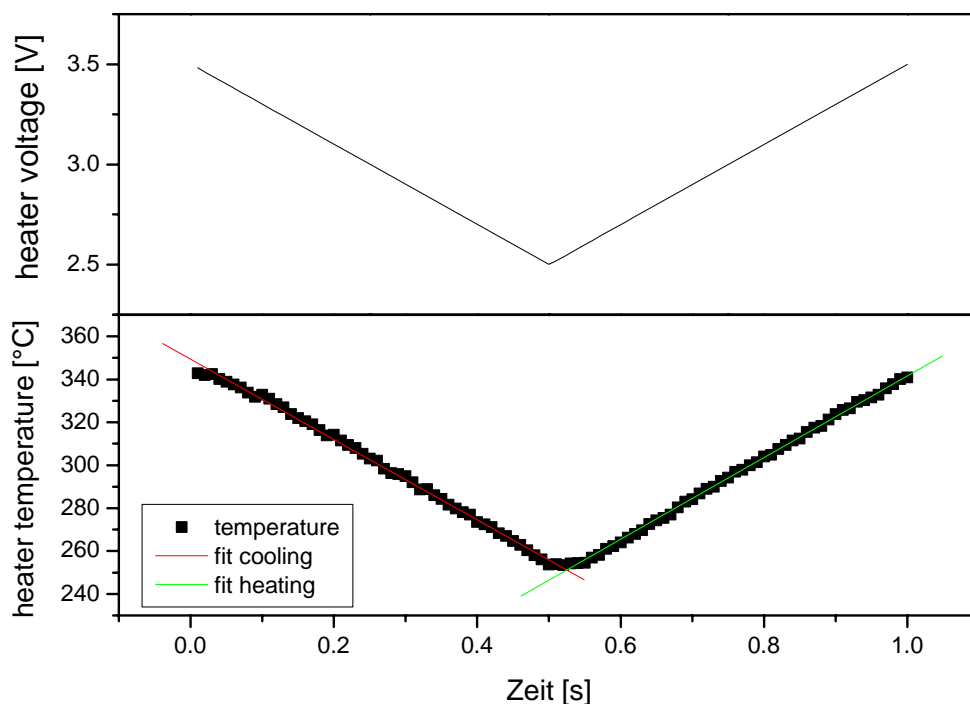


Abbildung 30: Verlauf von Heizspannung und Heizertemperatur (aus dem Heizerwiderstand berechnet)

Die Sensorsignale beim Angebot der unterschiedlichen Substanzen unterscheiden sich. In **Abbildung 31** (links) sieht man das Leitwertsignal eines Sensors an Luft beispielhaft für einen Temperaturzyklus. Man sieht das zu erwartende thermisch aktivierte Verhalten der Leitfähigkeit.

In Abbildung 31 (rechts) sieht man den Verlauf des Leitwerts beim Angebot von Isopropanol ebenfalls beispielhaft für einen Temperaturzyklus. Die Zyklusform weist im Vergleich zur Messung der Laborluft nur geringe Änderungen auf. Die Sensitivität ändert sich im Verlauf des Temperaturzyklus also nur sehr wenig.

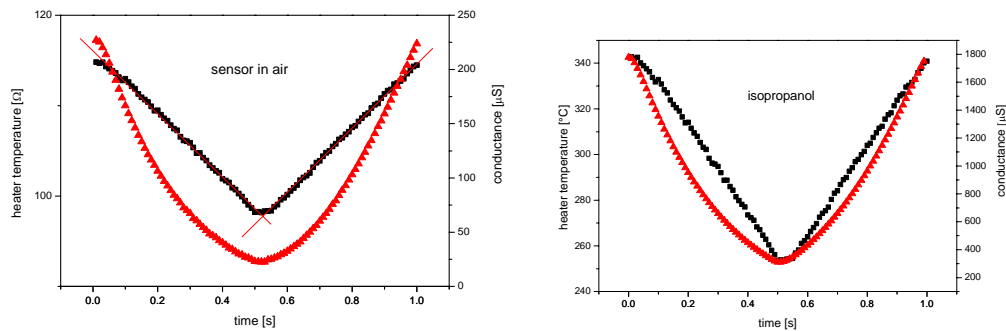


Abbildung 31: Verlauf des Leitwert innerhalb eines Temperaturzyklus in Laborluft (links) und 290 ppm Isopropylalkohol (rechts)

In der Abbildung 32 ist der Verlauf des Leitwerts für zwei weitere Lösemittel und zwar Isobutylacetat (links) und Cyclohexan (rechts) ebenfalls beispielhaft für einen Temperaturzyklus aufgetragen. Auch bei diesen beiden Gase ist der Zyklusverlauf im Vergleich zu reiner Luft nicht deutlich verändert, d.h. die Sensitivitäten sind im Temperaturzyklus nur gering verändert.

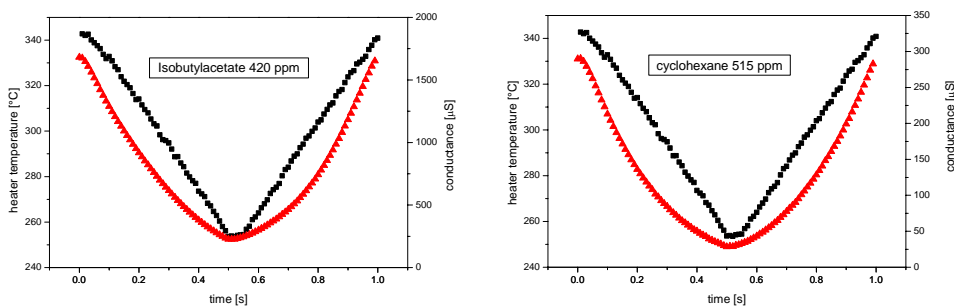


Abbildung 32: Verlauf des Leitwert innerhalb eines Temperaturzyklus in 420 ppm Isobutylacetat (links) und 515 ppm Cyclohexan (rechts)

Trotz der geringen temperaturzyklischen Spezifität der Sensitivität wird untersucht, ob es möglich ist mit einer solchen Messung die verschiedenen Lösemittel zu unterscheiden. Zur Extraktion geeigneter Merkmale für eine Unterscheidung wurde eine spezielle Visualisierungssoftware des IAP zur explorativen Datenanalyse eingesetzt (Interaktive Algorithmenanalyse), die bei Skiera [Ski03] beschrieben ist. Mit

Hilfe dieser Software können verschiedene Sätze nicht optimierter Merkmale erzeugt und variiert werden. Über eine der Variation simultane Darstellung des Messdatensatzes im Zeitverlauf und im Merkmalsraum wird eine Unterscheidung der verschiedenen Messgrößen ermöglicht. Als Merkmale können unter anderem die Leitwerte einzelner Punkte in den Temperaturzyklen sowie die Steigung zwischen zwei Leitwerten in den Temperaturzyklen gewählt werden.

In Abbildung 33 sieht man die Projektion zweier Leitwerte aus dem Zyklus im Verlauf einer Messung. Die verschiedenen Leitwerte innerhalb eines Temperaturzyklus haben unterschiedliche Sensitivitäten auf die verschiedenen Gase.

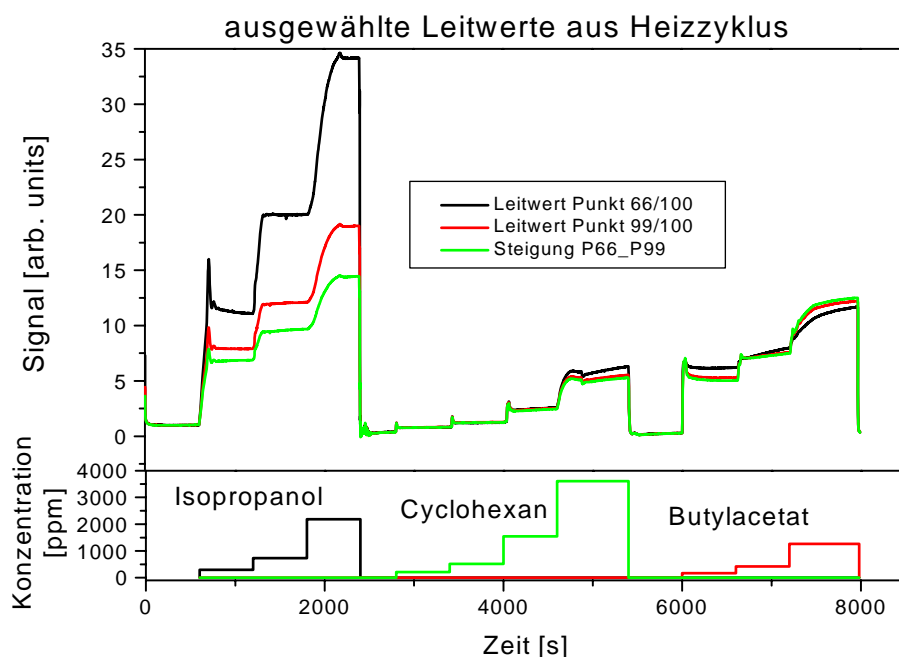


Abbildung 33: Ausgewählte Merkmale in Leitwertverlauf der Temperaturzyklen; Auswahl zur Unterscheidung der verschiedenen Gase.

Charakteristische Punkte des Leitwerts im Zyklusverlauf ermöglichen somit eine Unterscheidung der angebotenen Gase. Für eine nicht optimierte Auswahl ist dies beispielhaft in Abbildung 34 dargestellt. Man sieht, dass über zwei ausgewählte Punkte des Leitwerts sich durch diese Wahl der Merkmale der Isobutylessigsäureester von den andere Substanzen abtrennen lässt. Die Abtrennung beschränkt sich dabei auf einen gewissen Konzentrationsbereich.

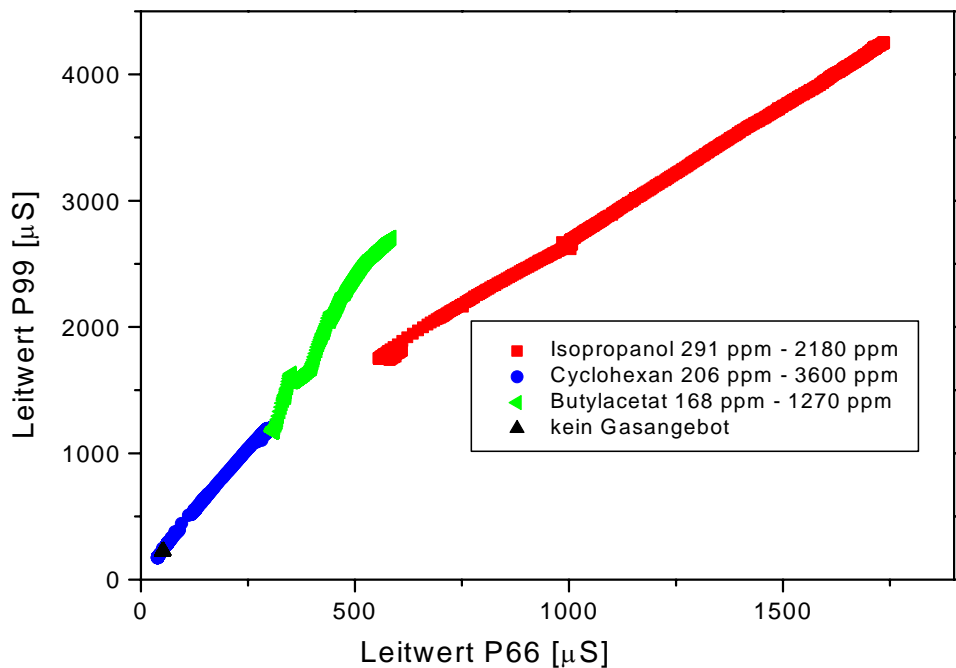


Abbildung 34: Auftragung der Messung der unterschiedlichen Gase im zweidimensionalen Merkmalsraum bestehen aus den Leitwerten an den Punkten 66 und 99 jedes einzelnen Temperaturzyklus

Die Gesamtsensitivität (Änderung der Leitfähigkeit in Bezug zur Leitfähigkeit ohne Gas) des Sensors variiert wie in Abbildung 33 ersichtlich, sehr stark mit der Art des angebotenen Gases. Der Zweck des Temperaturzyklus ist jedoch, eine zusätzliche Information zu gewinnen, die einerseits eine Konzentrationsbestimmung und andererseits eine Identifikation des Gases ermöglicht. Daher wurde die Unterscheidung von Gasangeboten bei unterschiedlichen Konzentrationen untersucht, die eine ähnliche Sensitivität zu Folge haben. In Abbildung 35 sieht man, dass bei einer gegebenen (mittleren) Sensitivität die Identifikation der vorliegenden Gase möglich ist.

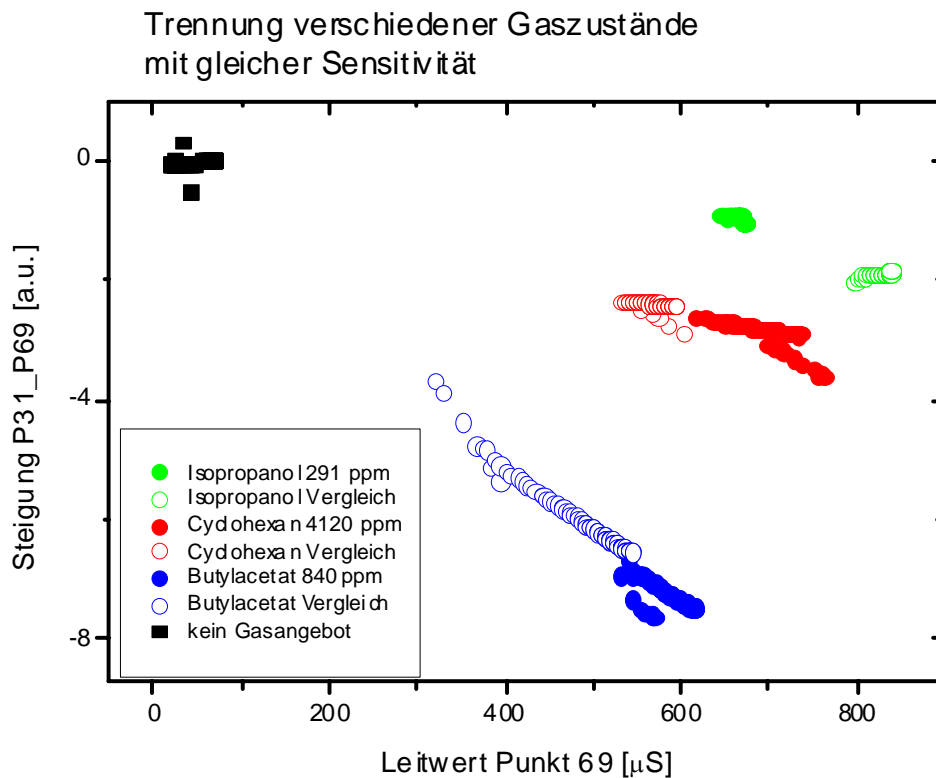


Abbildung 35: Auftragung der Messung der unterschiedlichen Gase im zweidimensionalen Merkmalsraum bestehen aus den Leitwerten an dem Punkt 69 und der Steigung des Leitwerts zwischen den Punkten 31 und 69 jedes einzelnen Temperaturzyklus

5.2 Multisignalgewinnungsverfahren zur Quantifizierung einzelner Lösemittel in Gemischen

Eine weitere Möglichkeit der Driftkompensation und der Multigasenerkennung wurde in Zusammenarbeit mit der EXAM und der BASF getestet. Dazu wurde eine Chemometriesoftware für IR Spektren (OPUS) verwendet, deren Algorithmus aus einer Hauptkomponentenanalyse und einer Minimierung des partiellen Fehlerquadrats besteht. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden auch Gasmischungen untersucht. Die Messungen wurden in den Laboren der EXAM durchgeführt. Dazu wurde die Elektronik aus Abschnitt 4.2.2 verwendet. Die Sensoren werden mit einer konstanten Messspannung von 0,5 V betrieben.

Butanol

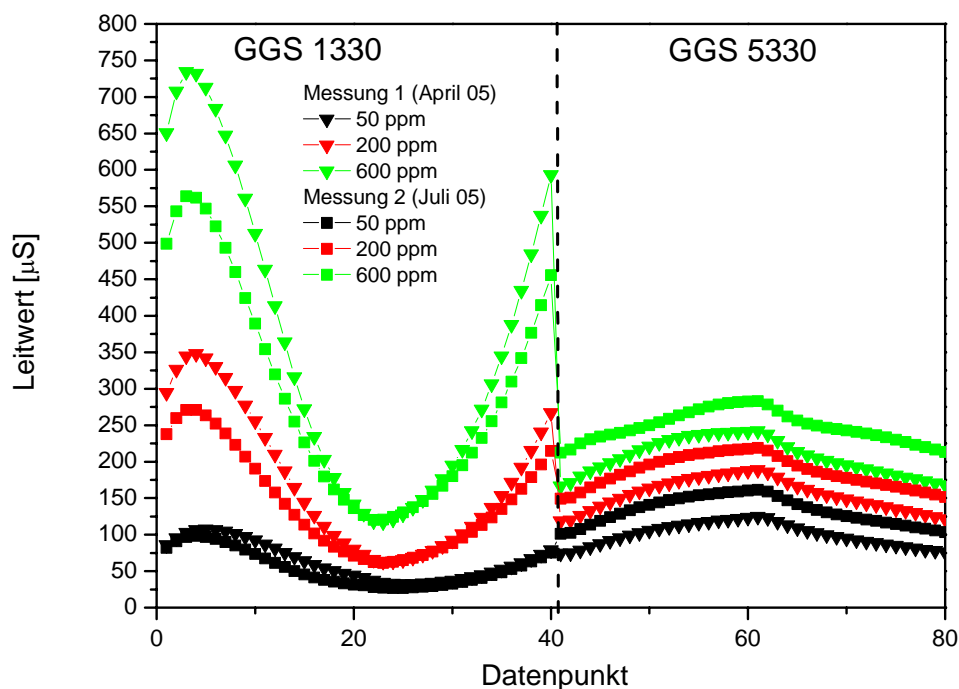


Abbildung 36: Vergleich der Sensorsignale der Gassensoren für Butanol bei zwei auseinanderliegenden Messungen (gegenläufige Sensordrift)

Die Daten der Messungen, die mehrere Monate auseinanderliegen, driften erheblich, wie zum Beispiel in der Abbildung 36 ersichtlich wird. Besonders nachteilig ist, wenn die Drifteffekte für mehrere Sensoren eine gegenläufige Tendenz haben, wie das in diesem Beispiel der Fall ist. Für Multisensorarrays (alle Sensoren im konstanten Betrieb) wäre eine solche Drift nur sehr schwer zu kompensieren. In der verwendeten Kombination zwischen Zweisensorarray und Temperaturzyklus (virtuellem Array) ist dies leichter möglich.

Weiterhin ist für die Gemische zu beobachten, dass die Überlagerung der Signale auf die verschiedenen Gase keine lineare Superposition ist, wie man in der Abbildung 37 sieht.

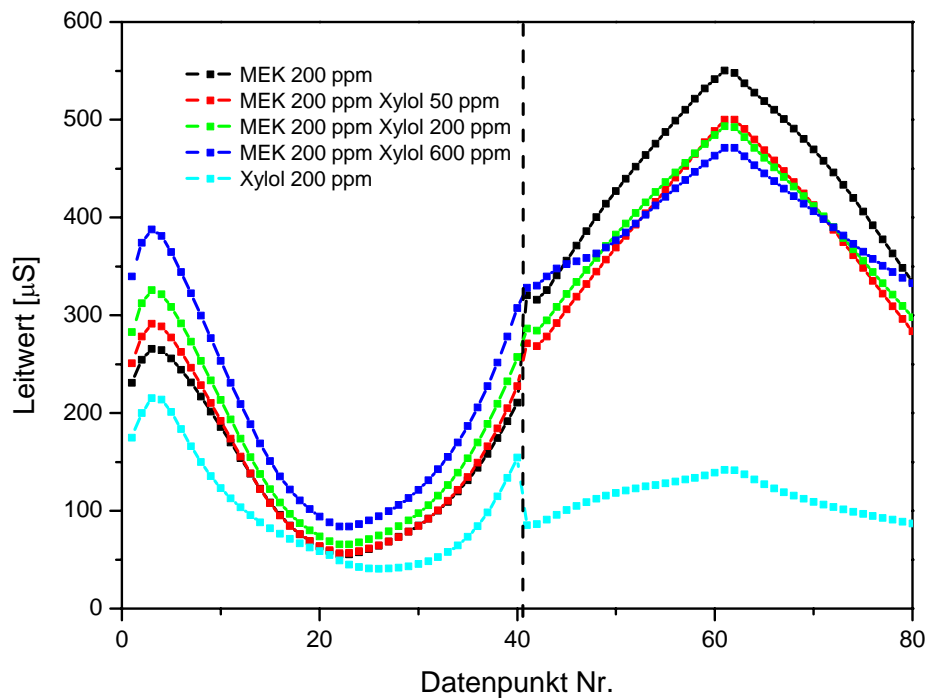


Abbildung 37: Vergleich der Sensorreaktion auf zwei Einzelsubstanzen (MEK und Xylol) und das Gemisch beider Stoffe (Abweichung von einer linearen Überlagerung)

Trotz der vielen Unzulänglichkeiten der Sensoren lässt sich für die gemessenen Daten ein Algorithmus finden, der eine Identifizierung auch in den Gemischen ermöglicht. Mit diesem lässt sich die Konzentration besonders im mittleren Konzentrationsbereich um 200 ppm sehr gut bestimmen, wie in der Abbildung 38 ersichtlich ist.

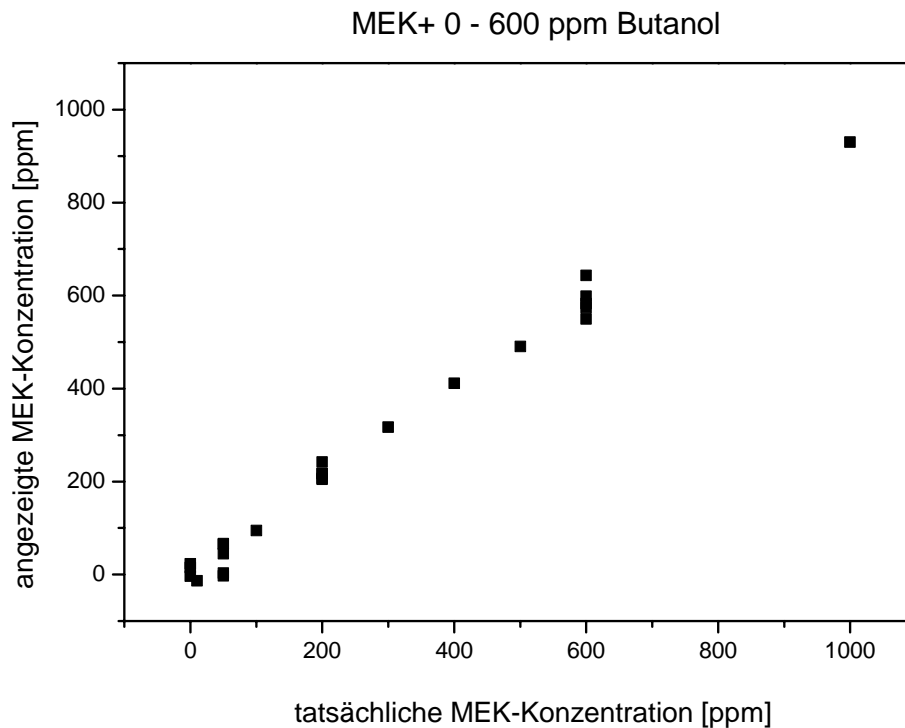


Abbildung 38: Anzeigegenauigkeit des Sensorarrays mit Chemometrieauswertung bei Angebot von reinem MEK und Gemischen mit Butanol

5.3 Einfluss von Feuchte auf die Oberflächenreaktion bei HLS

Es wurde der Einfluss der Feuchte auf das Sensorsignal eines SnO₂ basierten Sensors (GGS 1330) und eines WO₃ basierten Sensors (GGS 5330) beim Angebot der im Abschnitt 3.3 beschriebenen Lösemittel untersucht. Die Unterscheidung dieser Lösemittel mit Temperaturzyklen wurde im Verbundprojekt PEGAS untersucht und ist für konstante Feuchten in [PEG06] beschrieben. Bei unterschiedlichen Feuchten gelingt die Unterscheidung nicht mehr für alle Substanzen zuverlässig. Luftfeuchtigkeit ist jedoch eine omnipräsente Störgröße und muss vom Sensorssystem kompensierbar sein. Daher sind detaillierte Messung der Feuchtenabhängigkeit des Sensorsignals unerlässlich. Wie auch die Messungen zur Wechselwirkung verschiedener Lösemittel untereinander, sind diese Messungen in Zusammenarbeit mit der Fa. Exam erstellt worden. Als Temperaturzyklus wurde der in Abbildung 17 dargestellte Temperaturzyklus verwendet, bei dem die Temperatur des Sensorheizers mit einer linearen Heizrate innerhalb von 10s von 326 °C auf 434 °C erhöht wird ($dT/dt = 10,8$ K/s) und danach innerhalb von weiteren 10 s linear auf 326 °C abkühlt. Der Leitwert wird alle 0,5 s gemessen. Die vierzig Messpunkte innerhalb jedes Zyklus werden im folgenden mit P1 bis P40 bezeichnet.

Die Untersuchungen wurden für Gaskonzentrationen von 100 ppm und 500 ppm und für relative Feuchten von 10 %, 19 %, 30 %, 50 %, 70 % und 90 % bei einer Gastemperatur von 20 °C durchgeführt. In der Abbildung 39 sieht man das Messprofil der Feuchtemessung bei 20 °C.

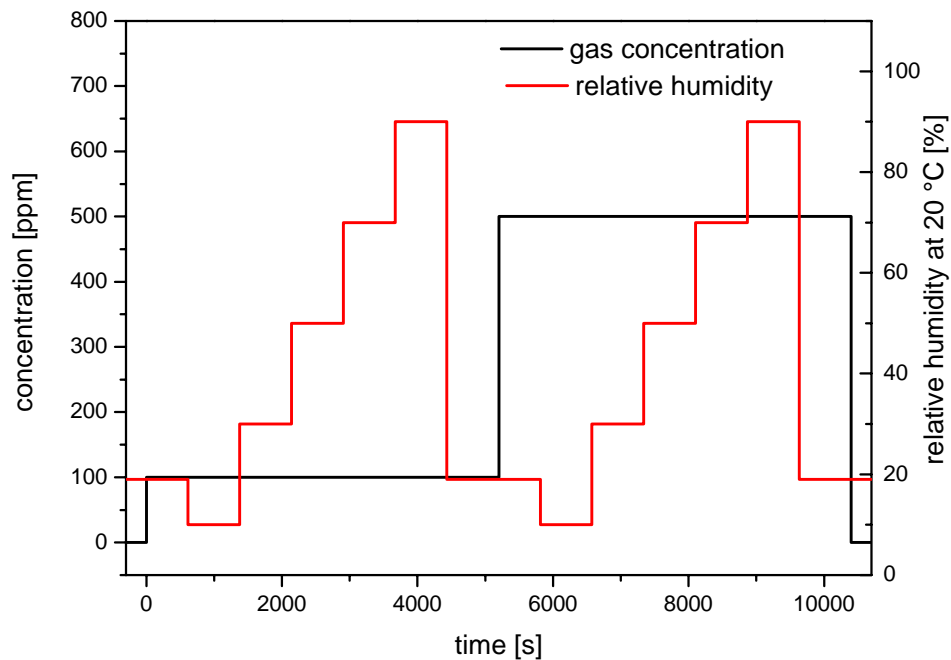


Abbildung 39: Messprofil der Sensormessung zur Bestimmung der Feuchteabhängigkeit des Sensorsignals

5.3.1 Einfluss der Wechselwirkung von Feuchte und Lösemitteldämpfen auf das temperaturzyklische Signal eines SnO₂-basierten Sensors (GGS 1330)

Die Wechselwirkung von Lösemitteldämpfen und Feuchte wurde mit Hilfe von Messungen, wie sie in der Abbildung 39 dargestellt sind, untersucht. Die Darstellungen beziehen sich auf die gemittelten Leitwerte des GGS 1330. Die Mittelung erfolgt jeweils über einzelne Punkte in mehreren Temperaturzyklen innerhalb eines Angebots von Lösemitteln und Feuchte. Die Auswahl der Bereiche ist beispielhaft für die Messung von Dioxan in der Abbildung 40 dargestellt.

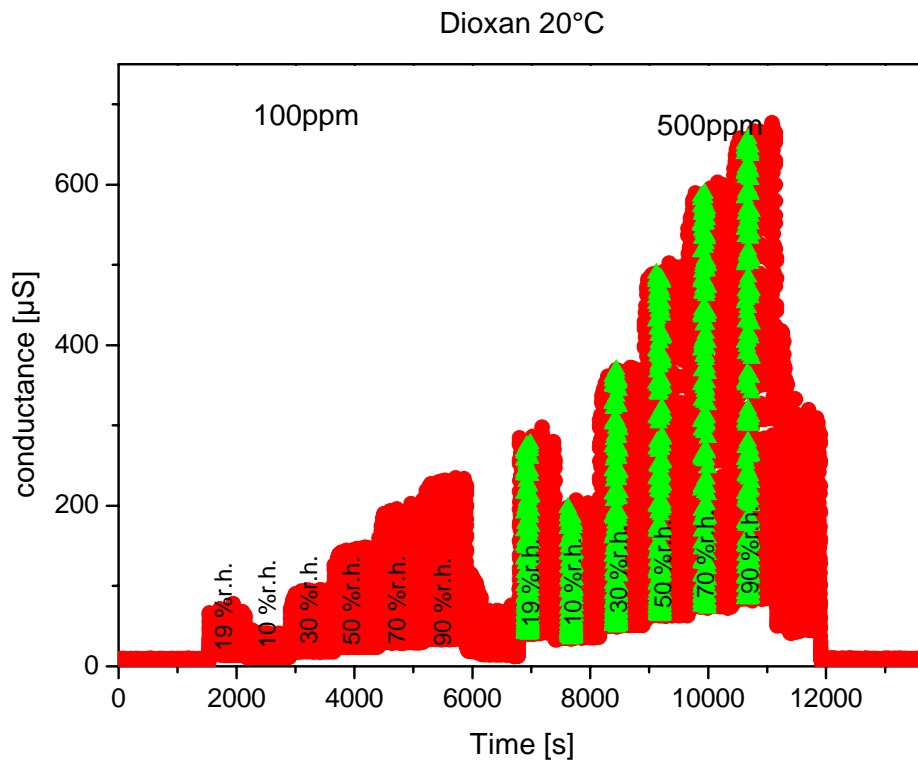


Abbildung 40: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 (gesamter Temperaturzyklus) beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Dioxan und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

Die Darstellung für die übrigen untersuchten Lösemittel ist im Anhang in den (Abbildung 85 bis Abbildung 94) dargestellt. Der SnO₂ basierte, Pd-dotierte GGS 1330 Sensor verfügt über eine ausgeprägte Feuchteempfindlichkeit. Darüberhinaus gibt es für alle untersuchten Lösemittel eine starke positive Wechselwirkung mit der Feuchte, d.h. es gibt eine Signaländerung, die deutlich über die Erhöhung des Grundleitwerts hinaus geht. Um einen Überblick über das Feuchteverhalten zu ermöglichen, werden im folgenden jeweils vier ausgewählte äquidistante Punkte (P1, P11, P21, P31) von jedem Temperaturzyklus dargestellt. Der gesamte Verlauf der Zyklen bei verschiedenen Feuchten und Lösemittelkonzentrationen ist ebenfalls im Anhang in Abbildung 105-Abbildung 115 dargestellt.

In der Abbildung 41 sieht man den Leitwert im zeitlichen Verlauf bei der Variation der relativen Feuchte von 10 % - 90 % bei 20 °C und die für die Mittelung ausgewählten Bereiche. Man sieht einen deutlichen Einfluss der Feuchte auf den Sensorleitwert. Zur genaueren Betrachtung werden in den rot markierten Bereichen die Leitwerte der Zyklen punktweise gemittelt.

GGG 1330 20°C

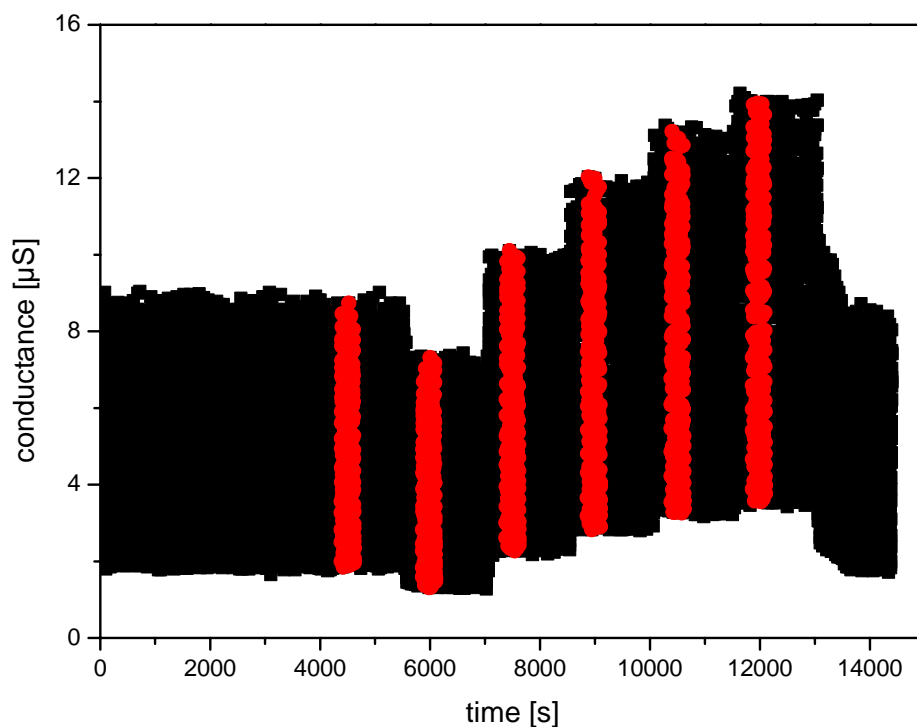


Abbildung 41: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 (gesamter Temperaturzyklus) für verschiedene relative Feuchten bei 20 °C (rot markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

In der Abbildung 42 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus bei reiner Luft und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Man sieht, dass der Grundleitwert für alle dargestellten Punkten des Temperaturzyklus bei steigender Feuchten zunimmt.

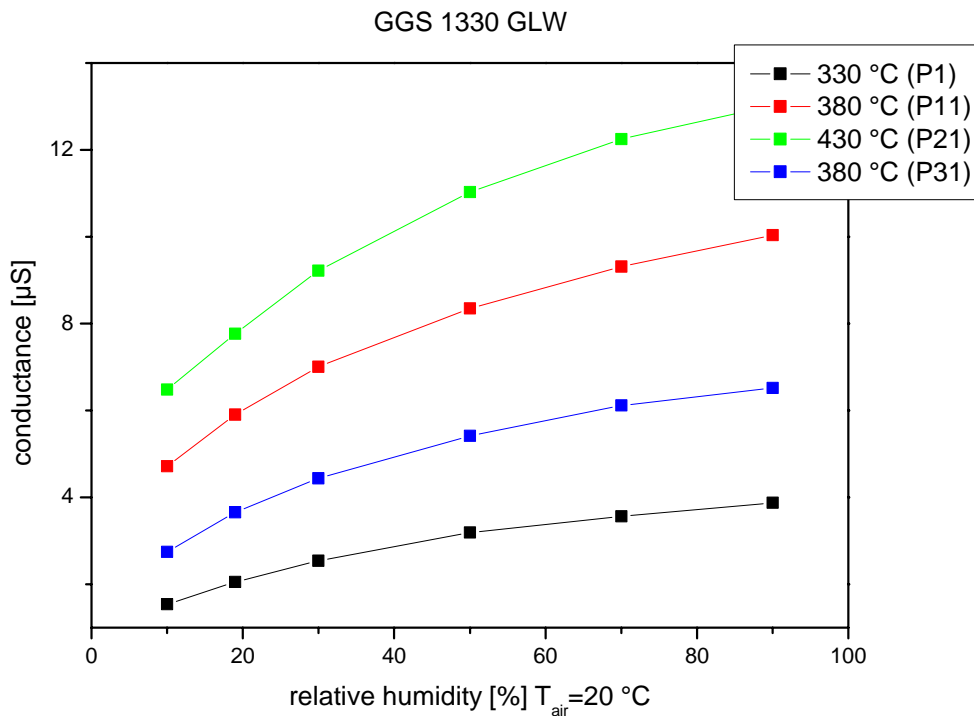


Abbildung 42: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus in reiner Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

Die Sensitivität des GGS 1330, das ist die relative Änderung des Sensorsignals, ist für alle untersuchten Lösemittel im betrachteten Temperaturbereich sehr stark temperaturabhängig. Die Sensitivität ist bei tiefen Temperaturen sehr viel größer als für hohe Temperaturen. Außerdem ist die Sensitivität in der steigenden Temperaturflanke etwas höher als in der fallenden. Eine Darstellung der Sensitivität des GGS 1330 auf die verschiedenen Lösemittel ist beispielhaft für eine Konzentration von 1000 ppm bei einer relativen Feuchte von 19 % bei 20 °C in der Abbildung 4 dargestellt. Eine detaillierte Darstellung der Sensitivität unter konstanter Feuchte soll hier nicht aufgeführt werden, sie findet sich im Abschlussbericht des IAP zum Forschungsprojekt [PEG06].

In der Abbildung 43 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Aceton und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es sind jeweils die Punkte P1, P11, P21, und P31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Aceton für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutlich positive Wechselwirkung mit der Feuchte im gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 212 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 591 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert

sich von 138 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 404 μS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °) ändert sich von 53 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 98 μS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 83 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 220 μS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Signals bei steigender Feuchte ist an P21, also bei der höchsten Temperatur, am geringsten.

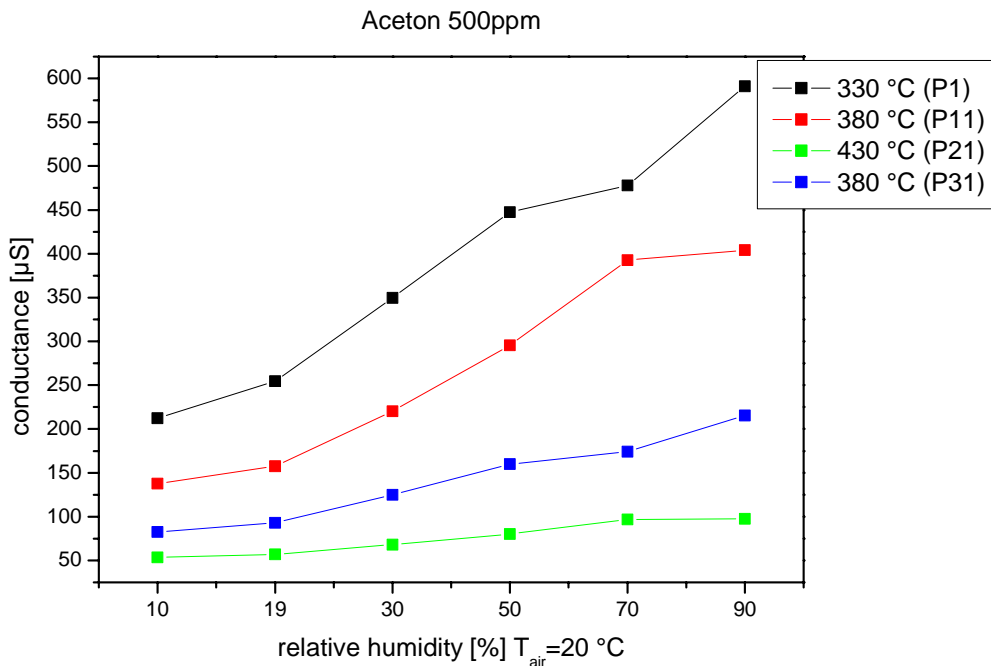


Abbildung 43: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Aceton in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 44 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Butanol und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es sind jeweils die Punkte P1, P11, P21, und P31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Butanol für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutlich positive Wechselwirkung mit der Feuchte im gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 221 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 573 μS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 136 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 341 μS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °) ändert sich von 53 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 100 μS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 85 μS

bei 10 % relativer Feuchte auf 197 μS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Signals bei steigender Feuchte ist an P21, also bei der höchsten Temperatur, am geringsten.

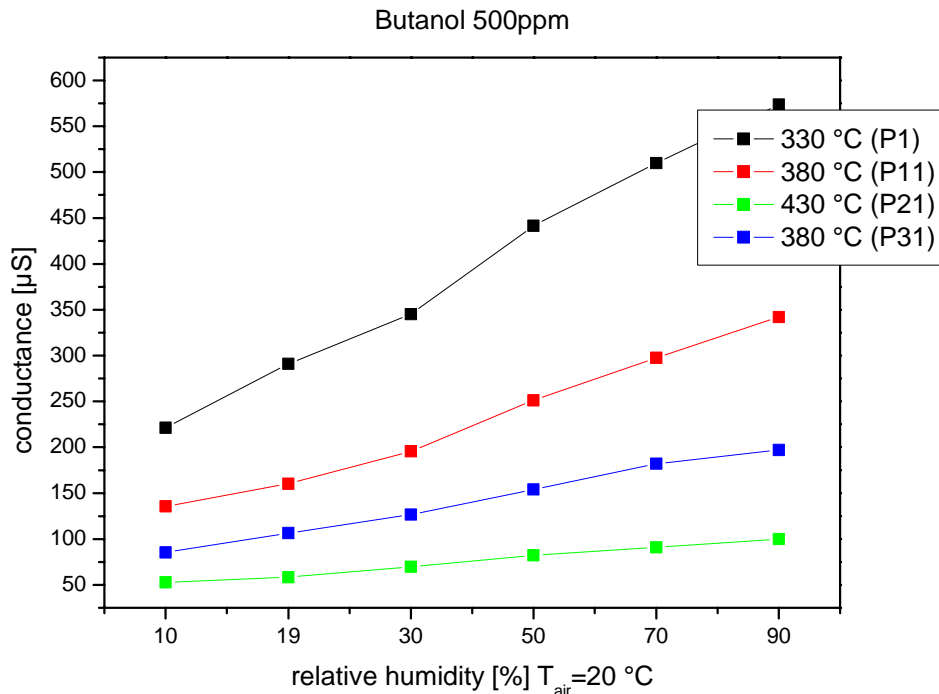


Abbildung 44: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Butanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 45 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Dioxan und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es sind jeweils die Punkte P1, P11, P21, und P31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Dioxan für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutlich positive Wechselwirkung mit der Feuchte im gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 167 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 611 μS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 84 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 359 μS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °C) ändert sich von 36 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 85 μS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 54 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 236 μS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Signals bei steigender Feuchte ist an P21, also bei der höchsten Temperatur, am geringsten.

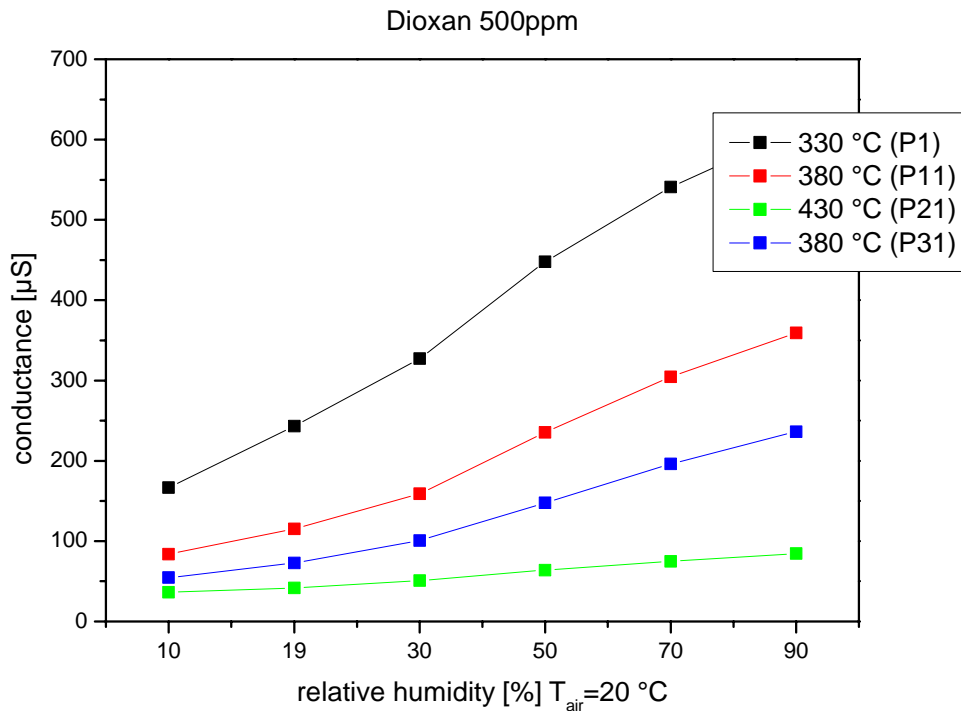


Abbildung 45: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Dioxan in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 46 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Ethylacetat und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es sind jeweils die Punkte P1, P11, P21, und P31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Ethylacetat für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutlich positive Wechselwirkung mit der Feuchte im gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 276 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 644 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 274 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 669 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °C) ändert sich von 63 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 134 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 111 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 307 µS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Signals bei steigender Feuchte ist an P21, also bei der höchsten Temperatur, am geringsten.

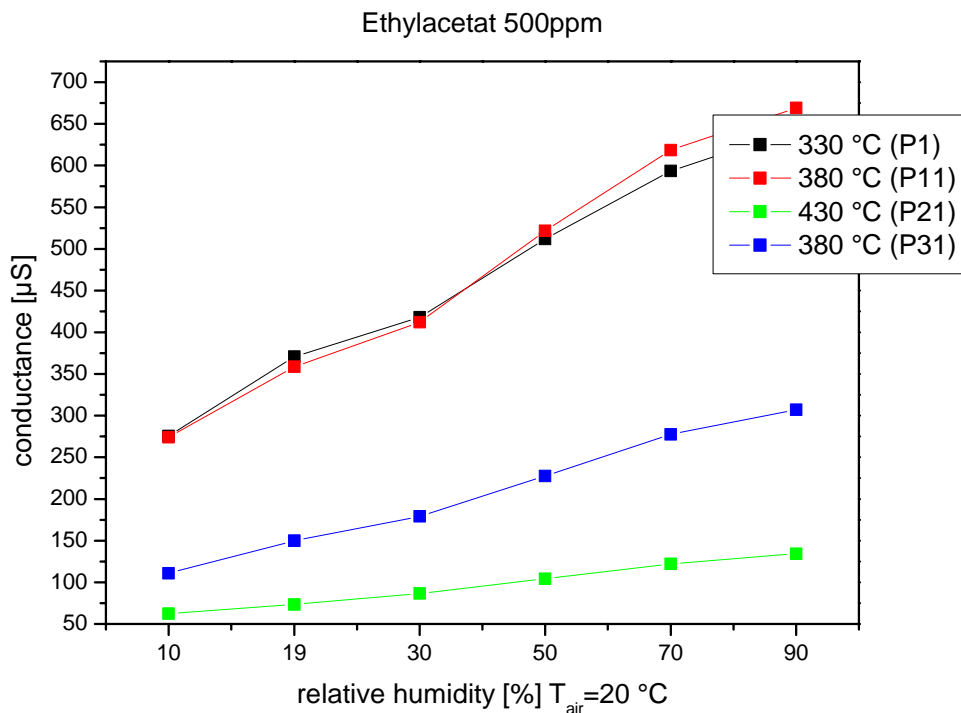


Abbildung 46: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Ethylacetat in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 47 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Methyl-Ethyl-Keton und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es sind jeweils die Punkte P1, P11, P21, und P31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das MEK für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutlich positive Wechselwirkung mit der Feuchte im gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 228 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 568 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 140 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 369 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °C) ändert sich von 53 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 103 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 87 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 215 µS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Signals bei steigender Feuchte ist an P21, also bei der höchsten Temperatur, am geringsten.

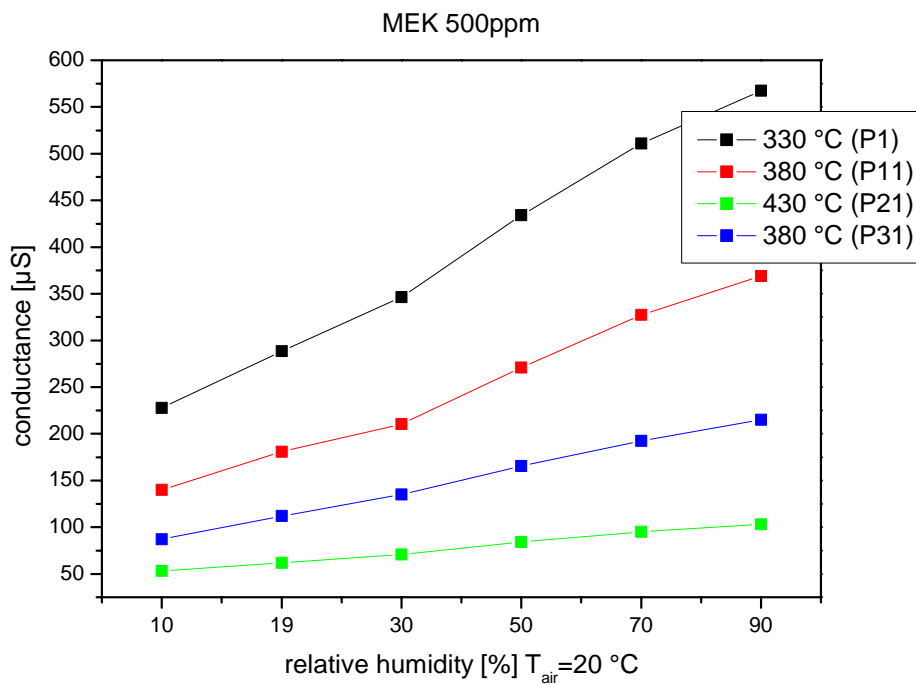


Abbildung 47: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methyl-Ethyl-Keton (MEK) in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 48 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Methanol und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es sind jeweils die Punkte P1, P11, P21, und P31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Methanol für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutlich positive Wechselwirkung mit der Feuchte im gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 65 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 261 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 60 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 160 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °C) ändert sich von 47 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 99 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 50 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 129 µS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Signals bei steigender Feuchte ist an P21, also bei der höchsten Temperatur, am geringsten.

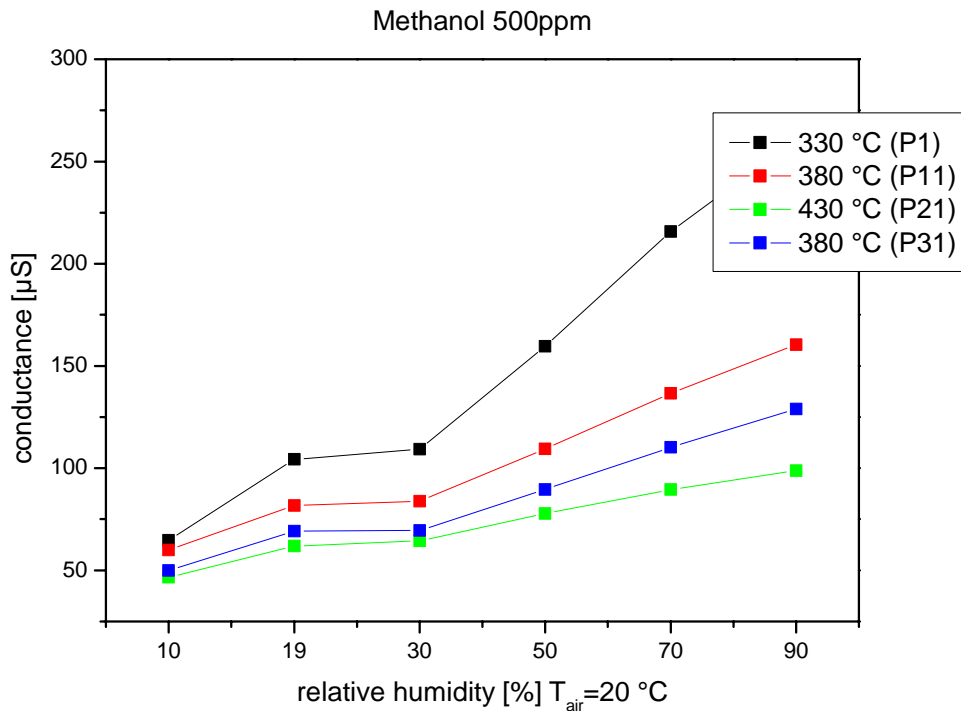


Abbildung 48: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 49 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Methylacetat und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es sind jeweils die Punkte P1, P11, P21, und P31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Methylacetat für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutlich positive Wechselwirkung mit der Feuchte im gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 143 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 449 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 178 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 492 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °) ändert sich von 48 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 101 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 65 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 205 µS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Signals bei steigender Feuchte ist an P21, also bei der höchsten Temperatur, am geringsten.

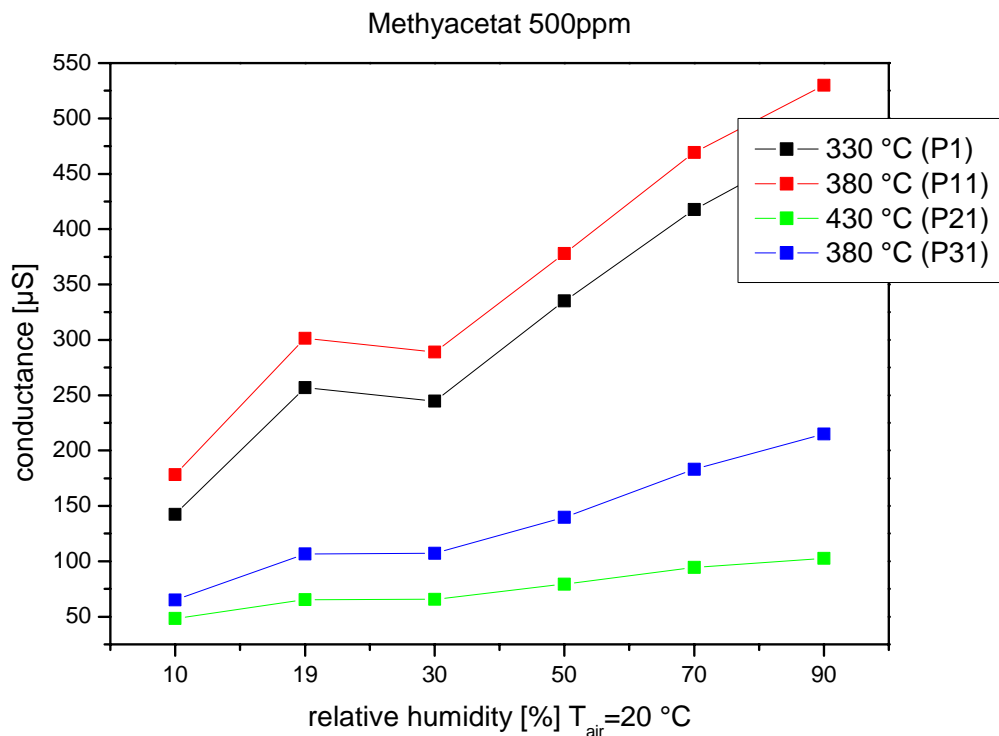


Abbildung 49: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methyacetat in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 50 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Methyl-Isobutyl-Keton (MIBK) und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es sind jeweils die Punkte P1, P11, P21, und P31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das MIBK für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutlich positive Wechselwirkung mit der Feuchte im gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 207 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 521 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 136 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 321 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °) ändert sich von 63 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 111 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 86 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 190 µS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Signals bei steigender Feuchte ist an P21, also bei der höchsten Temperatur, am geringsten.

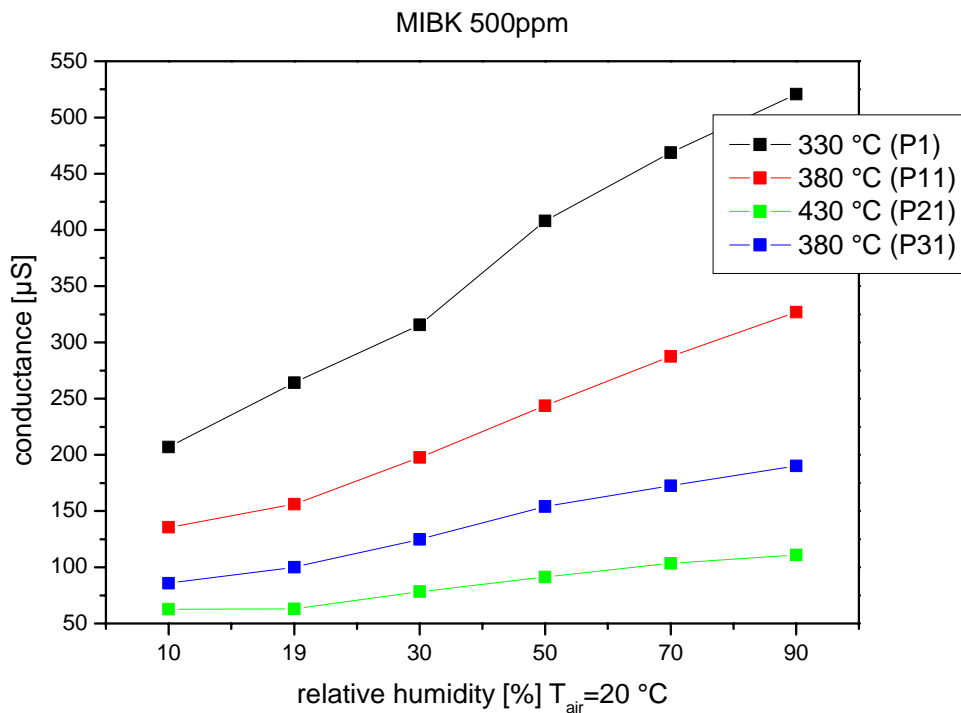


Abbildung 50: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methy-Isobutyl-Ketone (MIBK) in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 51 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Propanol und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es sind jeweils die Punkte P1, P11, P21, und P31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Propanol für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutlich positive Wechselwirkung mit der Feuchte im gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 240 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 661 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 142 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 403 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °C) ändert sich von 57 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 109 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 92 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 237 µS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Signals bei steigender Feuchte ist an P21, also bei der höchsten Temperatur, am geringsten.

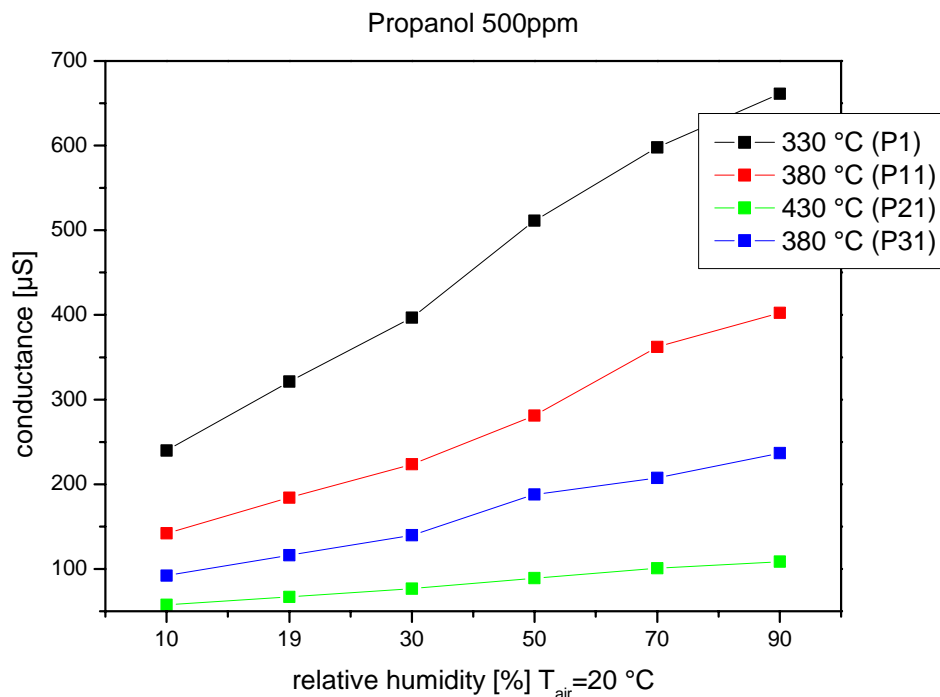


Abbildung 51: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Propanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 52 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Toluol und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es sind jeweils die Punkte P1, P11, P21, und P31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Toluol für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutlich positive Wechselwirkung mit der Feuchte im gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 88 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 301 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 59 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 162 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °C) ändert sich von 32 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 63 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 31 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 91 µS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Signals bei steigender Feuchte ist an P21, also bei der höchsten Temperatur, am geringsten.

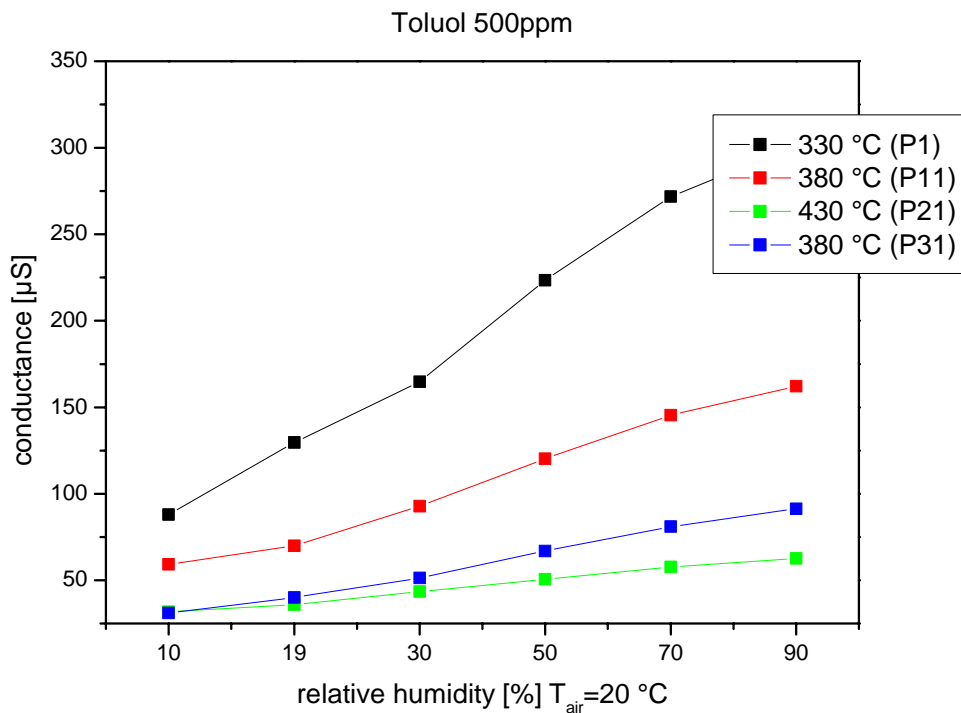


Abbildung 52: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Toluol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 53 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Butanol und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es sind jeweils die Punkte P1, P11, P21, und P31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Aceton für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutlich positive Wechselwirkung mit der Feuchte im gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 44 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 162 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 31 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 89 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °C) ändert sich von 22 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 44 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 19 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 54 µS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Signals bei steigender Feuchte ist an P21, also bei der höchsten Temperatur, am geringsten.

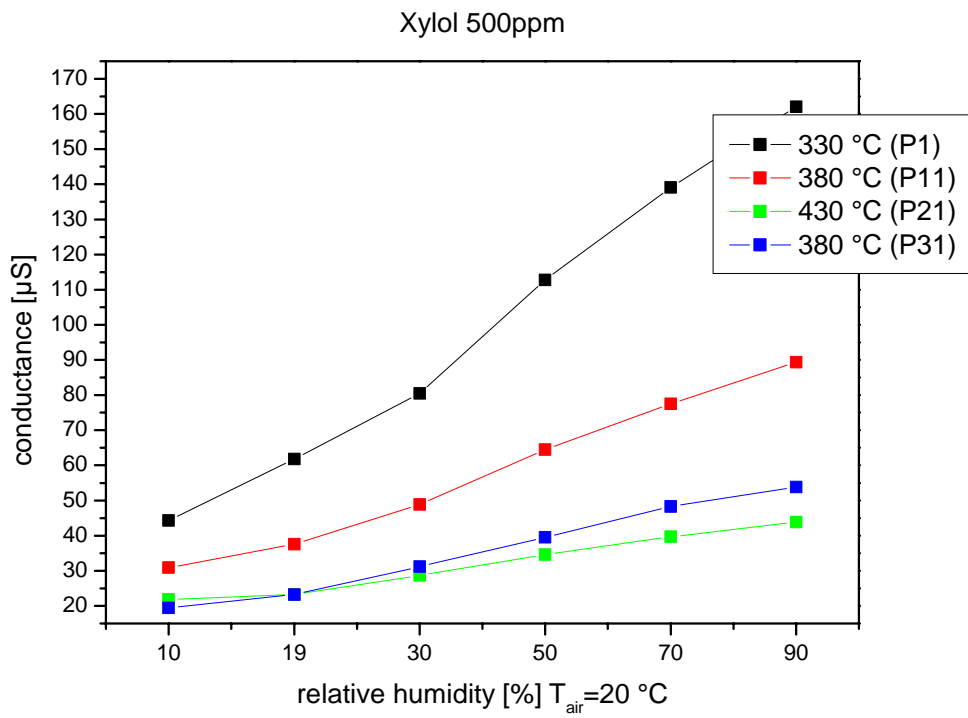


Abbildung 53: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Xylol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

5.3.1 Wechselwirkung von Feuchte und Lösemitteldämpfen auf das temperaturzyklische Signal eines WO₃-basierten Sensors (GGS 5330)

In der gleichen Messreihe wie für den GGS 1330 wurde auch beim GGS 5330 die Wechselwirkung von Feuchte und Lösemittel untersucht. Die folgenden Darstellungen zeigen gemittelte Leitwerte des GGS 5330 bei verschiedenen Lösemittelangeboten bei Variation der Feuchte. Die Mittelung erfolgt auch hierbei jeweils über einzelne Punkte in mehreren Temperaturzyklen innerhalb eines Angebots von Lösemitteln und Feuchte. Die ausgewählten Bereiche sind identisch mit denen für den GGS 1330. Die Auswahl der Bereiche ist beispielhaft für die Messung von Dioxan in der Abbildung 54 dargestellt. Die Darstellung für die übrigen untersuchten Lösemittel ist im Anhang (Abbildung 95 bis Abbildung 104) dargestellt.

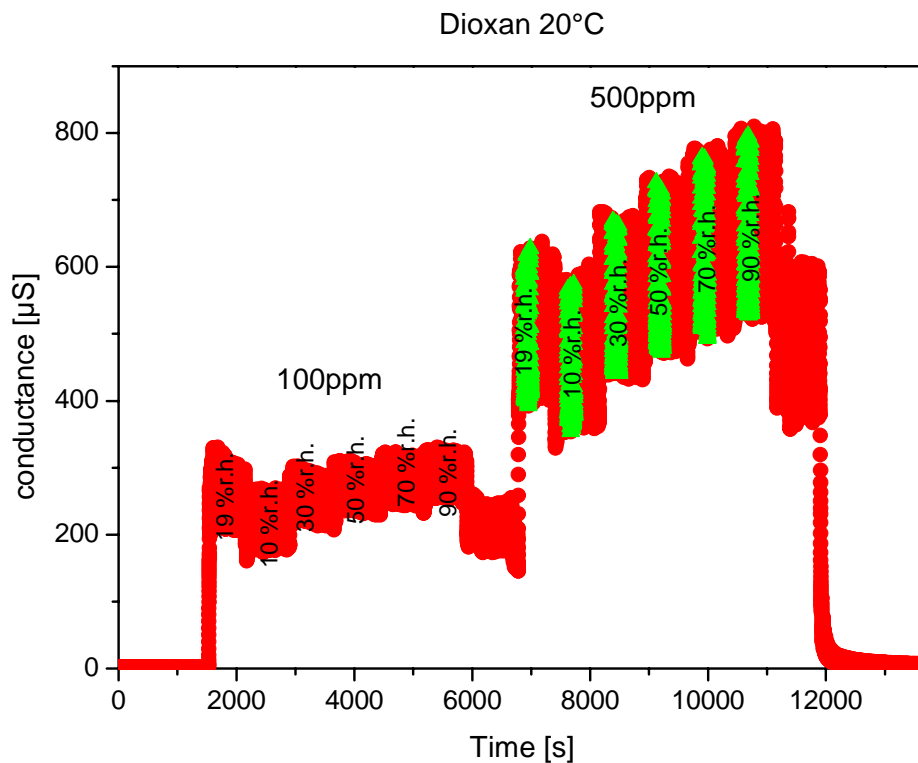


Abbildung 54: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 (gesamter Temperaturzyklus) bei Angebot von 100 ppm und 500 ppm Dioxan und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

In der Abbildung 55 sieht man den Leitwert im zeitlichen Verlauf bei der Variation der relativen Feuchte von 10 %-90 % bei 20 °C und die für die Mittelung ausgewählten Bereiche. Man sieht einen deutlichen Einfluss der Feuchte auf den Sensorleitwert. Im Vergleich zum GGS 1330 ist dieser Feuchteinfluss wesentlich komplexer, es gibt nach

einer Erhöhung einen sichtbaren Anstieg des Leitwerts einem ausgeprägten Einlaufverhalten. Das Einlaufverhalten ist offenbar eine Überlagerung von mindestens zwei Prozessen. Der erste (schnellere) Prozess führt zu dem Anstieg, allerdings dauert auch dieser Anstieg länger als für den GGS 1330. Der zweite Prozess, der im Verlauf der Messung noch nicht abgeschlossen ist, führt zu einem Abfall des Sensorsignals. Die Prozesse werden insgesamt von einem weiteren Einlaufeffekt, der im gesamten Bild auftritt überlagert. Daher ist eine Quantifizierung der beschriebenen Effekte nicht möglich. Analog zur Betrachtung des GGS 1330 Sensors werden in den rot markierten Bereichen die Leitwerte der Zyklen punktweise gemittelt.

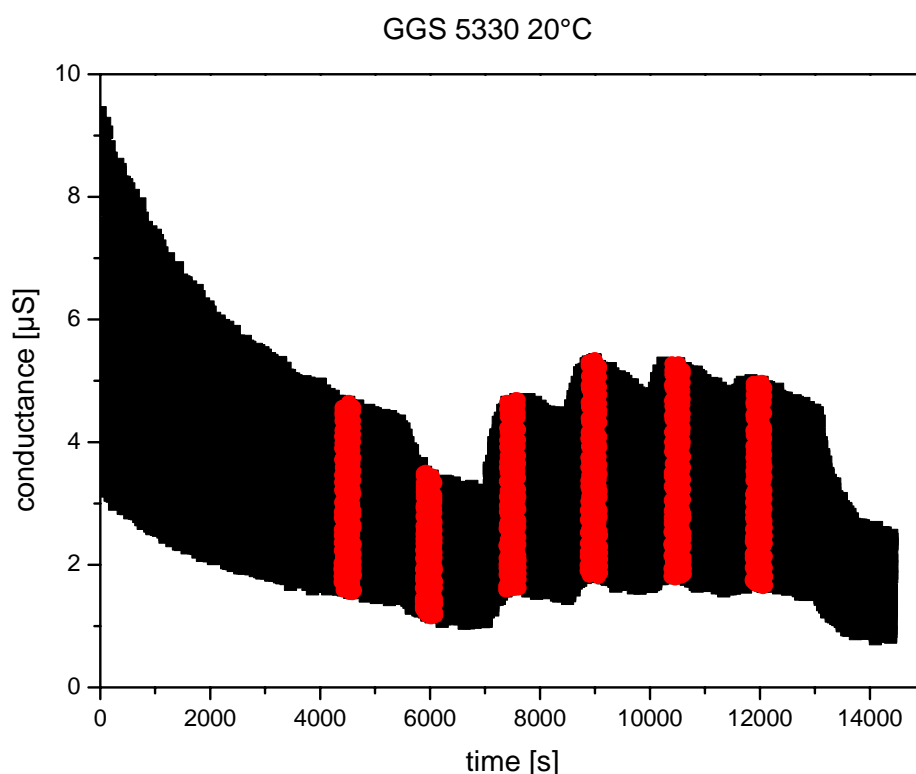


Abbildung 55: : Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 (gesamter Temperaturzyklus) für verschiedene relative Feuchten bei 20 °C (rot markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

In der Abbildung 42 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts des GGS 1330 an vier Punkten des Temperaturzyklus bei reiner Luft und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Man sieht, dass der Grundleitwert für alle dargestellten Punkten des Temperaturzyklus beim steigenden Feuchten bis 50 % zunimmt und danach wieder leicht abfällt. Aufgrund der oben beschriebenen Einlaufeffekte ist dieser Abfall aber nicht

so aussagekräftig. Die maximalen Änderungen des Grundleitwerts im Verlauf der Feuchtemessung liegen bei den dargestellten Punkte zwischen 0,65 μS und 1,9 μS .

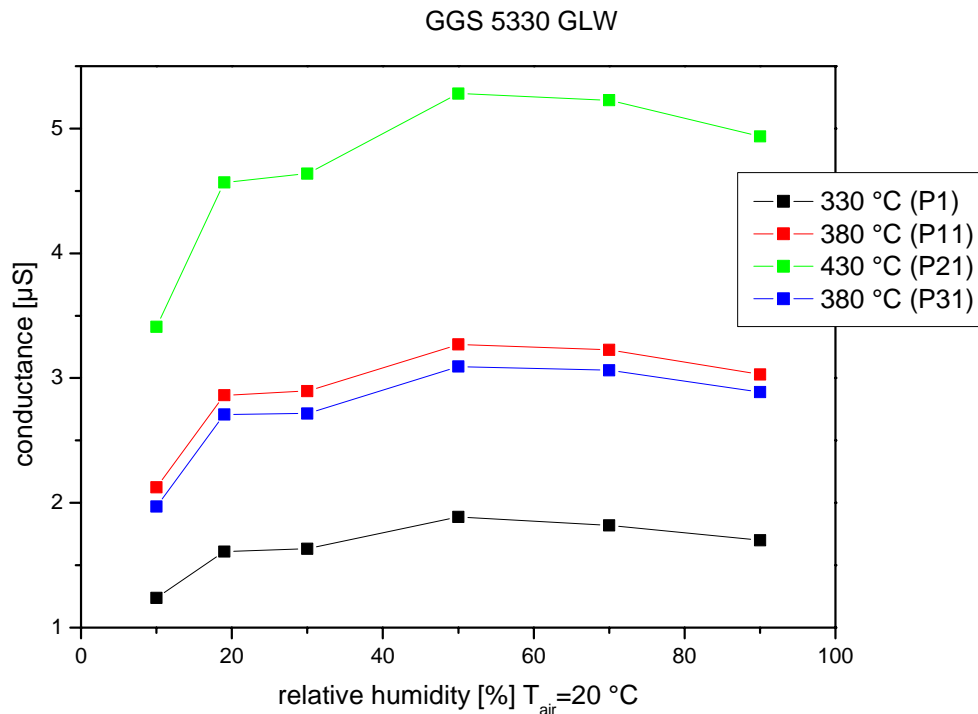


Abbildung 56: Leitwert eines GGS 5330 Sensor für vier Punkte eines Temperaturzyklus in reiner Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

Eine Darstellung der Sensitivität des GGS 5330 auf die verschiedenen Lösemittel ist beispielhaft für eine Konzentration von 1000 ppm bei einer relativen Feuchte von 19 % bei 20 °C in der Abbildung 4 dargestellt. Eine detaillierte Darstellung der Sensitivität unter konstanter Feuchte soll hier nicht aufgeführt werden, sie findet sich im Abschlussbericht des IAP zum Forschungsprojekt [PEG06]. Die Sensitivität des GGS 5330, also die relative Änderung des Sensorsignals, ist für die untersuchten Lösemittel sehr unterschiedlich. Auch der Verlauf der Sensitivität im untersuchten Temperaturbereich unterscheidet sich sehr stark von GGS 1330. In den Untersuchungen zur Unterscheidung der Lösemittel zeigte sich, dass der GGS 5330 im Vergleich zum GGS 1330 bei der gewählten Temperaturvariation ein wesentlich spezifischeres Verhalten auf die untersuchten Lösemittel zeigt. Dies heißt, dass der Sensor ein wesentlich höheres Potential zur Unterscheidung verschiedener Lösemittel hat. Allerdings ist die Stabilität des Sensorsignals und das Einlaufverhalten nicht annähernd so stabil wie beim GGS 1330. Auch die Wechselwirkung mit Feuchte ist beim GGS 5330 wesentlich komplexer als beim GGS 1330. Der WO_3 -basierte GGS 5330

Sensor zeigt bei Feuchte ein sehr uneinheitliches Verhalten und eine zeitlich stark veränderliche Wechselwirkung. So kommt es bei einer Erhöhung der Feuchte zunächst zu einem Leitwertanstieg gefolgt von einem langsamen Rückgang des Leitwerts. Die Wechselwirkung der Lösemittel mit Feuchte, ist sehr uneinheitlich. Bei einigen Gasen gibt es eine deutlich positive Wechselwirkung, d.h. es gibt eine Signaländerung die deutlich über die Erhöhung des Grundleitwerts hinaus geht. Bei anderen Substanzen gibt es augenscheinlich eine negative Wechselwirkung auf das Signal. In vielen Fällen ist die Stärke der Wechselwirkung aufgrund starker Einlaufeffekte nicht genau zu quantifizieren. Besonders für mit unterschiedlicher Dynamik wechselnde Feuchten ist daher eine Kompensierung der Signaländerung durch die Feuchte mit den verwendeten Untersuchungsparametern wahrscheinlich nicht zu leisten. Wie auch bei den Darstellung des GGS 1330 werden in den folgenden Darstellungen für einen Überblick über das Feuchteverhalten des GGS 5330 für jeweils vier ausgewählte äquidistante Punkte (P1, P11, P21, P31) von jedem Temperaturzyklus bei Variation der Feuchte dargestellt. Der gesamte Verlauf der Zyklen bei verschiedenen Feuchten und Lösemittelkonzentrationen ist ebenfalls im Anhang (Abbildung 116 bis Abbildung 126) dargestellt.

In der Abbildung 57 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Aceton und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Es werden jeweils die Punkte 1,11,21,und 31 aus dem in Abschnitt 4.3 dargestellten Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. An Punkt 1 beginnt die steigende Flanke des Zyklus mit einer Temperatur der Sensorheizbahn von 330 °C; Punkt 11 liegt in der Mitte der steigenden Flanke mit einer Temperatur von 380 °C; Punkt 21 liegt am Beginn der fallenden Flanke mit einer Temperatur von 430 °C; Punkt 31 liegt in der Mitte der fallenden Flanke und die Sensorheizbahn hat genau wie bei Punkt 11 eine Temperatur von 380 °C. Es gibt offensichtlich nur eine geringe Wechselwirkung des Acetons mit der Luftfeuchtigkeit in diesem Variationsbereich. Ein möglicher Trend ist aufgrund der Streuung der einzelnen Messwerte nicht abzulesen.

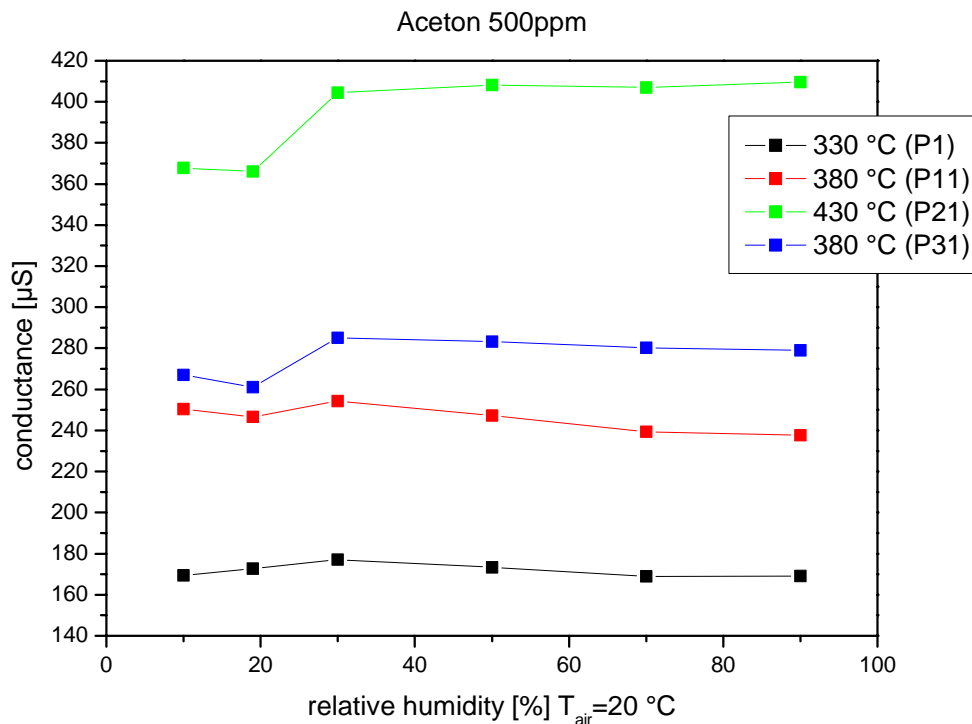


Abbildung 57: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Aceton in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 58 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Butanol und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Wie in der vorangegangenen Abbildung werden jeweils die Punkte 1,11,21,und 31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass der Sensor am Angebot von Butanol im Verlauf der steigenden Flanke (P11 und P21) einen klaren positiven Trend bei der Wechselwirkung mit der Feuchte zeigt, dieser Trend ist bis ca. 50 % relativer Feuchte deutlich erkennbar. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 242 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 254 µS bei 50 % relativer Feuchte und fällt danach wieder leicht auf 253 µS ab. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °C) ändert sich von 250 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 268 µS bei 50 % relativer Feuchte und bleibt danach relativ konstant bei 267-268 µS. Für alle Messungen ist die durch die Feuchte verursachte relative Änderung des Signal kleiner als 5 %. Die absoluten Änderungen sind aber deutlich höher als die Änderung des Grundleitwerts. Die Feuchtwchselwirkung ist also in der steigenden und fallenden Flanke des Temperaturzyklus unterschiedlich. Die sehr stark ausgeprägt Änderung der

charakteristischen Zyklusform stellt sicherlich eine erschwerte Bedingung für die Identifikation der Lösemittel dar (vgl. auch Abbildung 117).

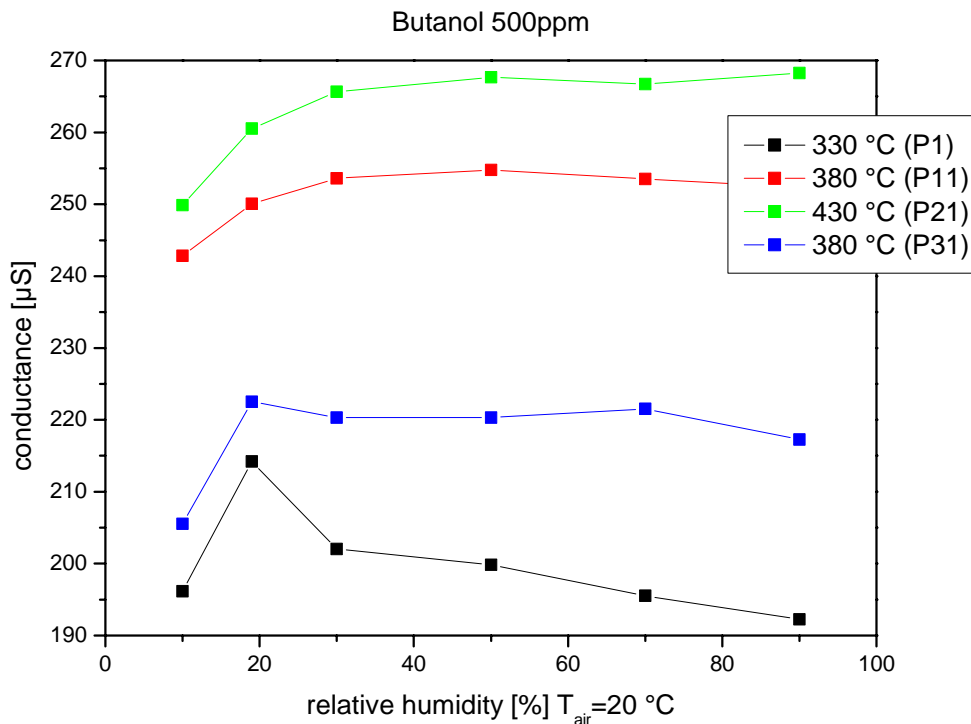


Abbildung 58: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Butanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 59 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Dioxan und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Wie in der vorangegangenen Abbildung werden jeweils die Punkte 1,11,21,und 31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Dioxan für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutliche positive Wechselwirkung mit der Feuchte für den gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Der Leitwert von Punkt 1 (330 °C) ändert sich von 427 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 641 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 11 (380 °C) ändert sich von 517 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 713 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 21 (430 °) ändert sich von 383 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 552 µS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert für den Punkt 31 ändert sich von 379 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 543 µS bei 90 % relativer Feuchte. Die relative Änderung des Leitwerts zeigt keinen ausgeprägten

Temperaturgang und ist für den Punkt 1 mit 50 % am stärksten und für den Punkt 11 mit 38 % am schwächsten.

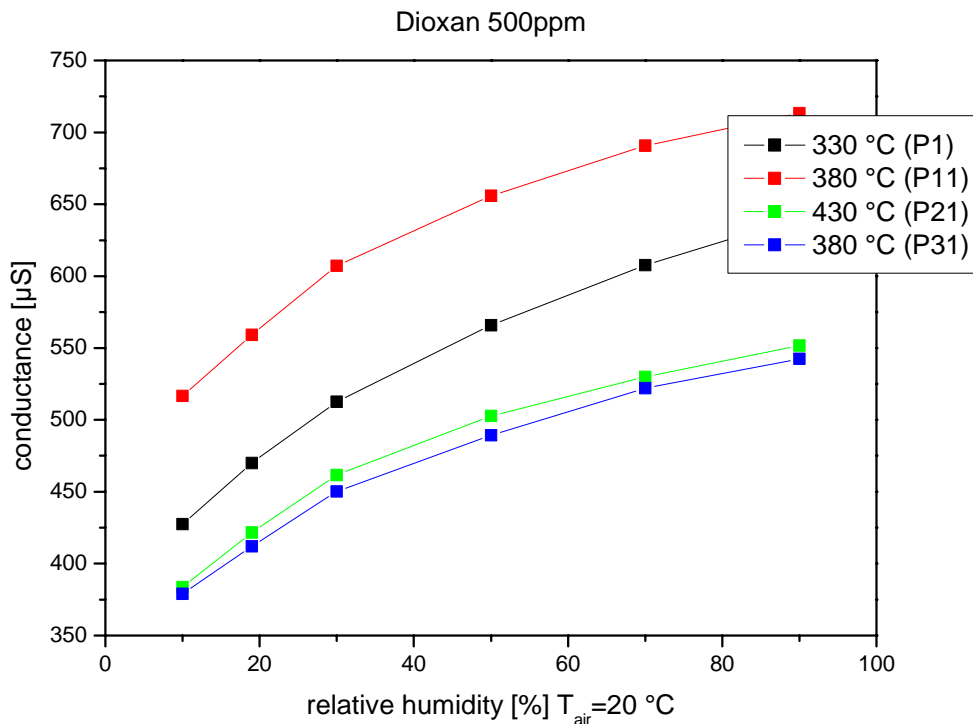


Abbildung 59: Leitwert eines GGS 5330 Sensor für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Dioxan in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 60 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Ethylacetat und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Wie in der vorangegangenen Abbildung werden jeweils die Punkte 1,11,21,und 31 aus dem Zyklus aufgetragen um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Der GGS 5330 zeigt nur eine sehr geringe Empfindlichkeit auf Ethylacetat. Dies ist möglicherweise dadurch begründet, dass die saure Oberfläche die Acetatgruppe nicht angreifen kann. Die Änderung in dem Sensorleitwert im Verlauf der Feuchte kann daher nicht mit Sicherheit einer Wechselwirkung von Feuchte mit Ethylacetat zugeordnet werden. Der Sensor zeigt für alle Punkte des Zyklus ein Signalabnahme bei zunehmender Feuchte. Lediglich im Vergleich der Messwerten bei 19 % Feuchte und 30 % Feuchte zeigt sich eine kurze Unterbrechung des Trends. Dies kann daher bedingt sein, dass die Messung bei 19 % Feuchte zeitlich nach der gesamten übrigen Messreihe aufgenommen worden sind. Diese Messwerte liegen deutlich oberhalb der Werte für die höchste Feuchte, daher ist davon auszugehen, dass neben einem Driftverhalten eine das

Sensorsignal verringernde Wechselwirkung mit Feuchte auftritt. Der Leitwert an Punkt 1 verringert sich von 20 μS für 10 % relative Feuchte auf 15 μS bei 90 % relative Feuchte. Der Leitwert an Punkt 11 verringert sich von 53 μS für 10 % relative Feuchte auf 39 μS bei 90 % relative Feuchte. Der Leitwert an Punkt 21 verringert sich von 72 μS für 10 % relative Feuchte auf 60 μS bei 90 % relative Feuchte. Der Leitwert an Punkt 31 verringert sich von 46 μS für 10 % relative Feuchte auf 37 μS bei 90 % relative Feuchte.

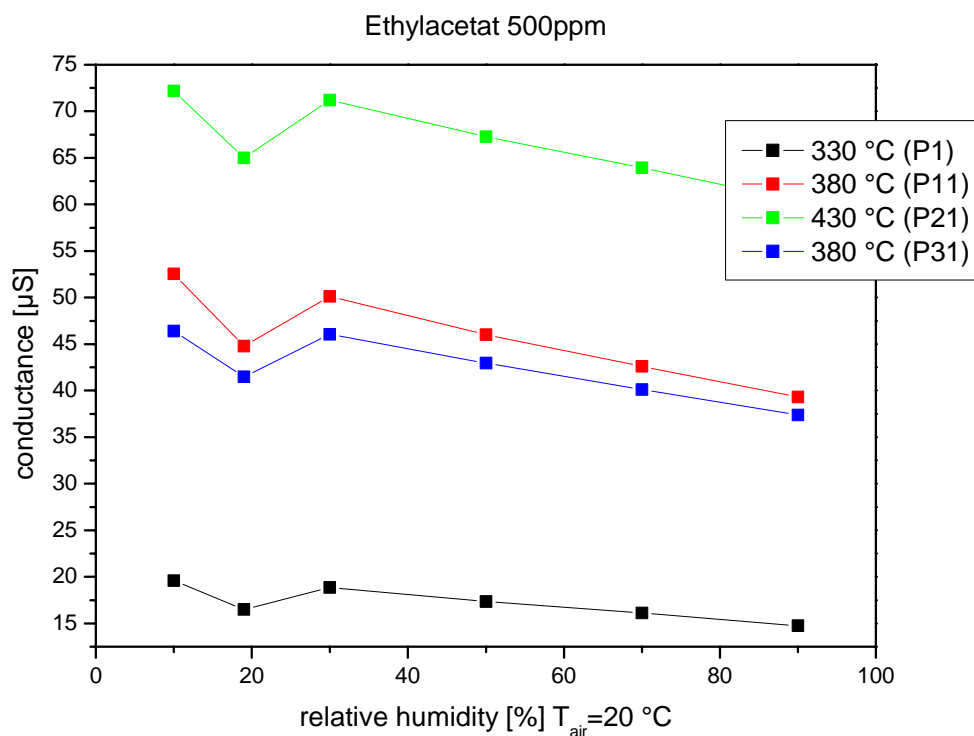


Abbildung 60: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Ethylacetat in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 61 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Methyl-Ethyl-Keton (MEK) und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Wie in der vorangegangenen Abbildung werden jeweils die Punkte 1,11,21,und 31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Es ist eine deutlich positive Wechselwirkung von MEK und Feuchte auf das Sensorsignal zu beobachten. Für alle Punkte des Temperaturzyklus liegen die niedrigsten Sensorsignalen bei der kleinsten angebotenen Feuchte. Bei dem Punkt 1 (330 °C) und bei dem Punkt 11 (380 °C steigende Flanke) fallen die Werte für hohe

Feuchten wieder leicht ab. Der Leitwert an Punkt P1 steigt von 325 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 350 μS bei 30% relativer Feuchte und fällt dann leicht bis auf 340 μS bei 90 % relativer Feuchte. Der Leitwert an Punkt P11 steigt von 497 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 542 μS bei 50 % relativer Feuchte und fällt dann wieder leicht auf 532 μS bei 90 % relativer Feuchte. Für die Punkte P21 (430 °C) und P31 (380 °C) fallende Flanke steigen die Sensorsignale für die gesamte Feuchtevariation an. Der Leitwert an Punkt 31 steigt über den gesamten gemessenen Feuchtebereich 642 μS von bei 10 % relativer Feuchte auf 750 μS bei 90% relativer Feuchte. Der Leitwert an Punkt P31 steigt von 496 μS bei 10 % relativer Feuchte auf bei 564 μS 90 % relativer Feuchte.

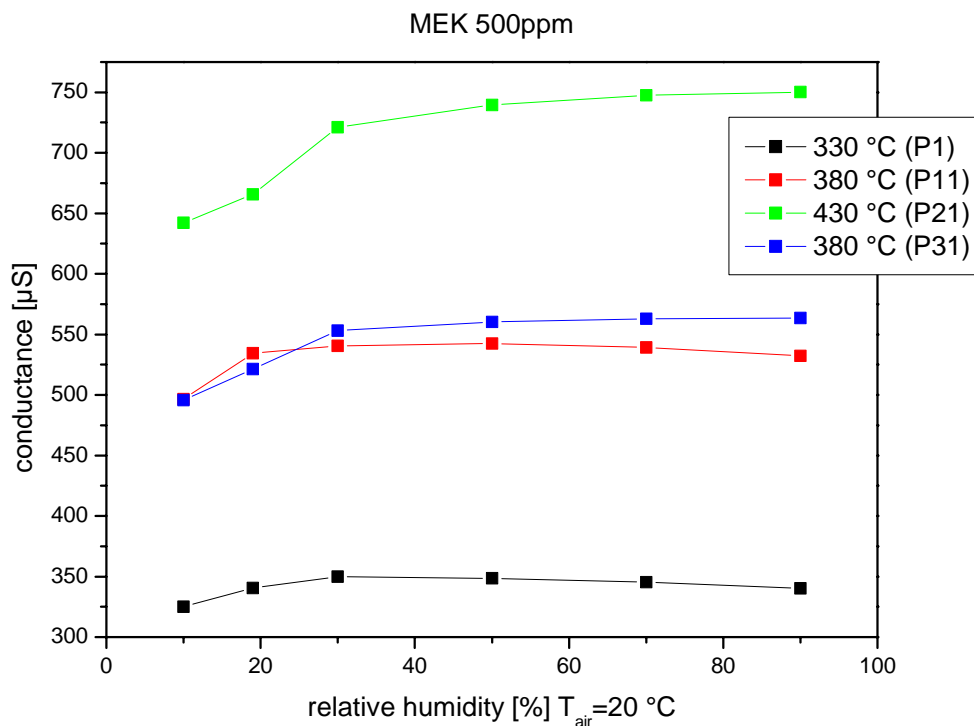


Abbildung 61: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methyl-Ethyl-Keton in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 62 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Methanol und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Wie in der vorangegangenen Abbildung werden jeweils die Punkte 1,11,21,und 31 aus dem Zyklus aufgetragen um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Der GGS 5330 zeigt nur eine sehr geringe Empfindlichkeit auf Methanol. Die Änderung in dem

Sensorleitwert im Verlauf der Feuchte kann daher nicht mit Sicherheit einer Wechselwirkung von Feuchte mit Methanol zugeordnet werden. Der Sensor zeigt für alle Punkte des Zyklus eine Signalabnahme bei zunehmender Feuchte. Lediglich im Vergleich der Messwerte bei 19 % Feuchte und 30 % Feuchte zeigt sich eine kurze Unterbrechung des Trends. Dies kann daher bedingt sein, dass die Messung bei 19 % Feuchte zeitlich nach der gesamten übrigen Messreihe aufgenommen worden sind. Wie auch bei der Messung von Ethylacetat ist dies wahrscheinlich dadurch bedingt, dass diese Punkte zeitlich nach der gesamten übrigen Messreihe aufgenommen worden sind. Diese Messwerte liegen deutlich oberhalb der Werte für die höchste Feuchte, daher ist davon auszugehen, dass neben einem Driftverhalten eine das Sensorsignal verringernde Wechselwirkung mit der Feuchte auftritt. Der Leitwert an Punkt 1 verringert sich von 30 μS für 10 % relative Feuchte auf 24 μS bei 90 % relative Feuchte. Der Leitwert an Punkt 11 verringert sich von 39 μS für 10 % relative Feuchte auf 33 μS bei 90 % relative Feuchte. Der Leitwert an Punkt 21 verringert sich von 41 μS für 10 % relative Feuchte auf 34 μS bei 90 % relative Feuchte. Der Leitwert an Punkt 31 verringert sich von 55 μS für 10 % relative Feuchte auf 45 μS bei 90 % relative Feuchte.

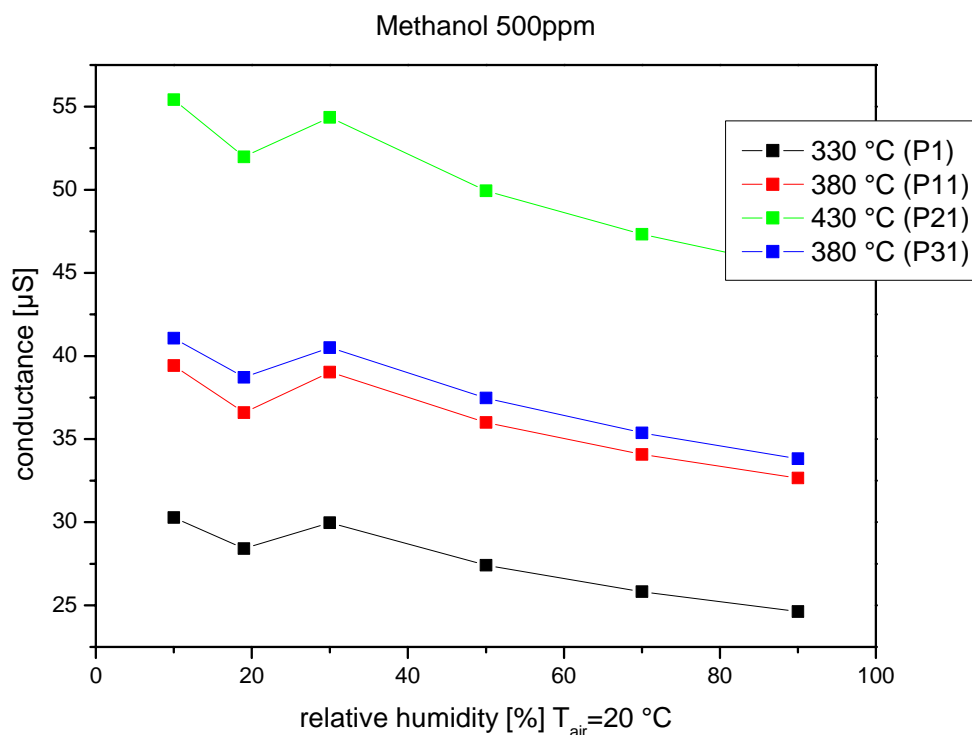


Abbildung 62: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 63 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Methylacetat und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Wie in der vorangegangenen Abbildung werden jeweils die Punkte 1,11,21,und 31 aus dem Zyklus aufgetragen um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Der GGS 5330 zeigt nur eine sehr geringe Empfindlichkeit auf Methylacetat Ebenso wie beim Ethylacetat ist dies möglicherweise dadurch begründet, dass die saure Oberfläche die Acetatgruppe nicht angreifen kann. Die Änderung in dem Sensorleitwert im Verlauf der Feuchte kann daher nicht mit Sicherheit einer Wechselwirkung von Feuchte mit Ethylacetat zugeordnet werden. Der Sensor zeigt für alle Punkte des Zyklus ein Signalabnahme bei zunehmender Feuchte. Lediglich im Vergleich der Messwerte bei 19 % Feuchte und 30 % Feuchte zeigt sich eine kurze Unterbrechung des Trends. Ebenso wie bei den Messungen von Ethylacetat und Methanol kann dies daher bedingt sein, dass die Messung bei 19 % Feuchte zeitlich nach der gesamten übrigen Messreihe aufgenommen worden ist. Da diese Messwerte deutlich oberhalb der Werte für die höchste Feuchte liegen, daher ist davon auszugehen, dass neben einem Driftverhalten eine das Sensorsignal verringernde Wechselwirkung auftritt. Der Leitwert an Punkt 1 verringert sich von 72 μS für 10 % relative Feuchte auf 60 μS bei 90 % relative Feuchte mit dem Ausreißer bei 19 % Feuchte von 65 μS . Der Leitwert an Punkt 11 verringert sich von 53 μS für 10 % relative Feuchte auf 39 μS bei 90 % relative Feuchte mit dem Ausreißer bei 19 % Feuchte von 45 μS . Der Leitwert an Punkt 21 verringert sich von 46 μS für 10 % relative Feuchte auf 37 μS bei 90 % relative Feuchte mit dem Ausreißer bei 19 % Feuchte von 41 μS . Der Leitwert an Punkt 31 verringert sich von 20 μS für 10 % relative Feuchte auf 15 μS bei 90 % relative Feuchte mit dem Ausreißer bei 19 % Feuchte von 16 μS .

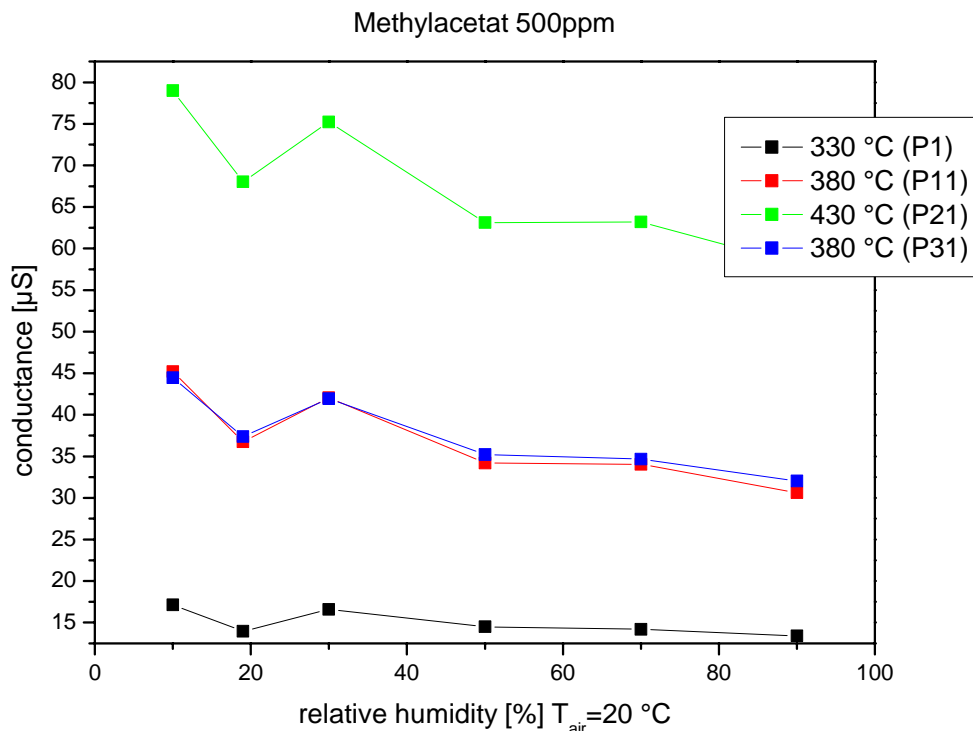


Abbildung 63: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methylacetat in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 64 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Methyl-Isobutyl-Keton (MIBK) und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Wie in den vorangegangenen Abbildungen werden jeweils die Punkte 1,11,21,und 31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Es ist eine deutlich positive Wechselwirkung von MIBK und Feuchte auf das Sensorsignal zu beobachten. Im Vergleich zum stofflich verwandten MEK ist diese stärker ausgeprägt und zudem sehr konstant über die gesamte Messung im Temperaturzyklus. Während bei der Messung von MEK die maximale Variation des Sensorsignals je nach Messpunkt zwischen 5 %-17 % liegt, beträgt diese bei der Messung von MIBK zwischen 17 % - 18 %. Die Sensorsignale an den Punkten 11 und 21 steigen über den gesamten Messbereich mit zunehmender Feuchte an, wobei sich der Anstieg ab einer Feuchte von 30 % deutlich abflacht. Die Sensorsignale an Punkten 1 und 21 zeigen ab einer Feuchte von 50 % keinen eindeutigen Anstieg mehr. Das Sensorsignal an Punkt 1 steigt von 345 µS bei 10 % relativer Feuchte auf einen Maximalwert von 405 µS bei 70 % relativer Feuchte. Das Sensorsignal an Punkt 11 steigt von 500 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 589 µS bei 90 % relativer Feuchte. Das Sensorsignal an Punkt 21 steigt von 484 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 564 µS bei

90 % relativer Feuchte. Das Sensorsignal an Punkt 31 steigt von 484 μS bei 10 % relativer Feuchte auf 564 μS bei 90 % relativer Feuchte.

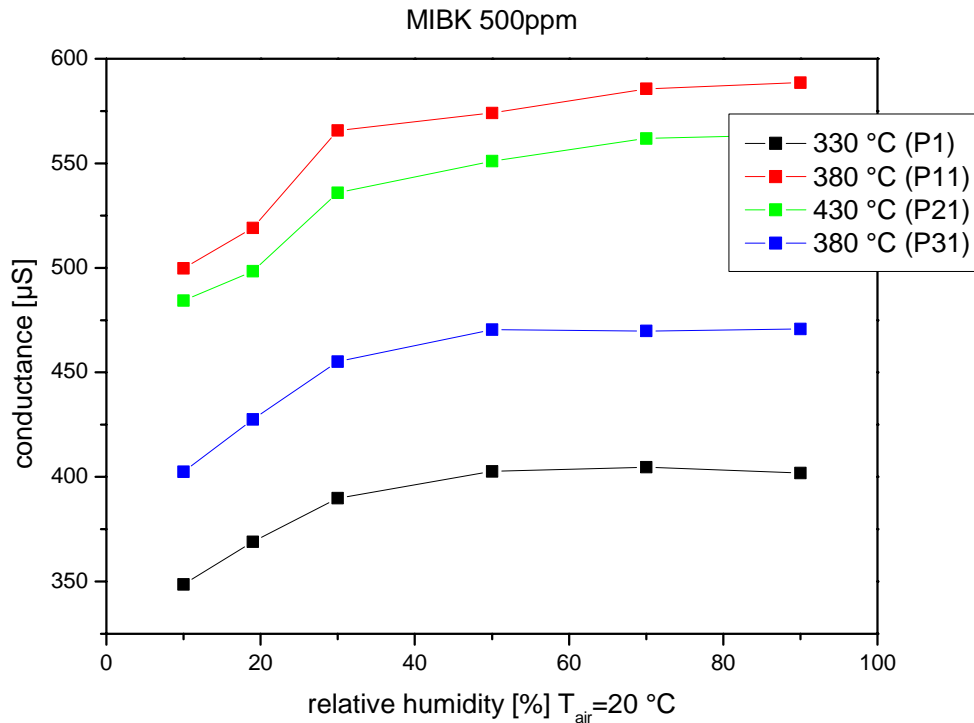


Abbildung 64: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methyl-Isobutyl-Keton (MIBK) in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 65 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Propanol und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Wie in der vorangegangenen Abbildung werden jeweils die Punkte 1,11,21,und 31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen.

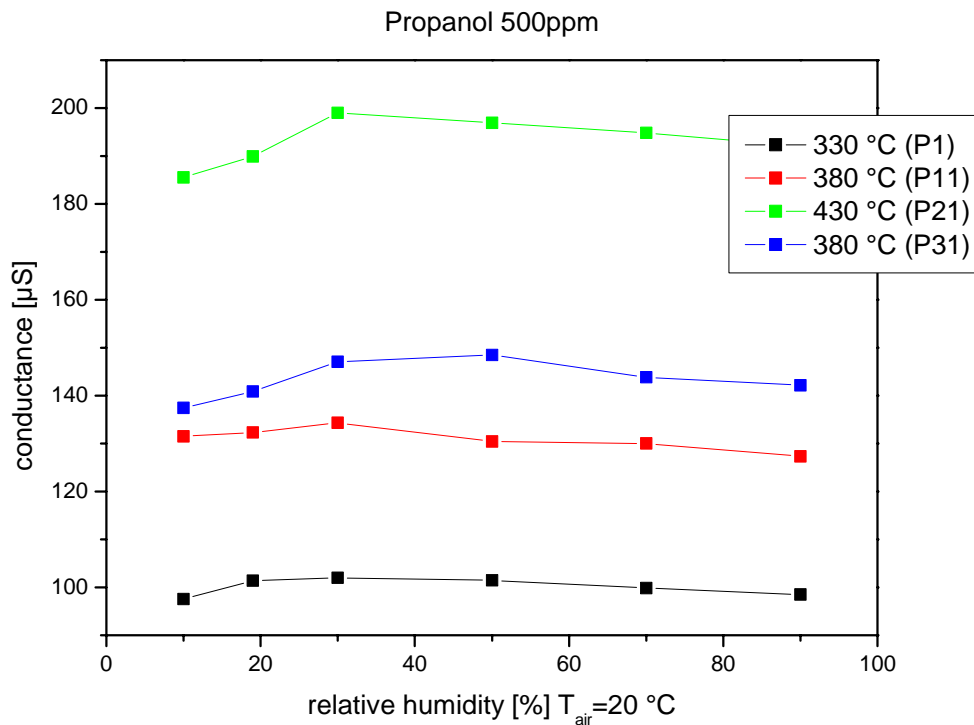


Abbildung 65: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Propanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 66 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Toluol und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Wie in der vorangegangenen Abbildung werden jeweils die Punkte 1,11,21,und 31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Toluol wie auch das Dioxan für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutliche positive Wechselwirkung mit der Feuchte für den gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Das Sensorsignal von Toluol ist fast um eine Größenordnung geringer als bei Dioxan, MIBK und MEK, bei denen ebenfalls eine deutlich positive Wechselwirkung mit Feuchte auftritt. Das Sensorsignal an Punkt 1 steigt von 68 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 88 µS bei 90 % relativer Feuchte. Das Sensorsignal an Punkt 11 steigt von 85 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 107 µS bei 90 % relativer Feuchte. Das Sensorsignal an Punkt 21 steigt von 87 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 111 µS bei 90 % relativer Feuchte. Das Sensorsignal an Punkt 31 steigt von 71 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 91 µS bei 90 % relativer Feuchte.

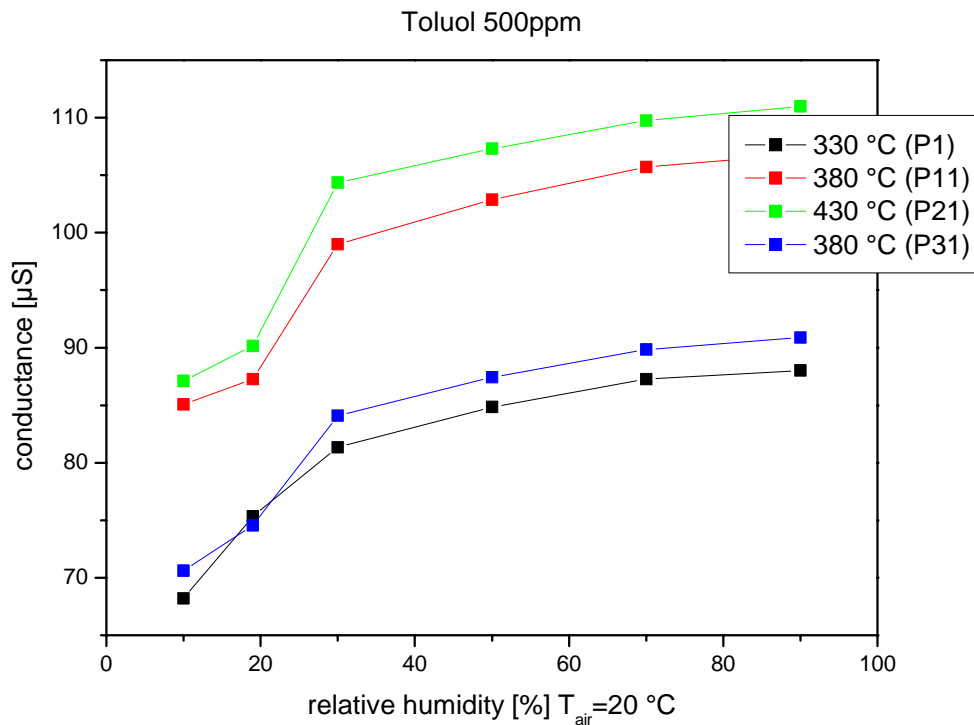


Abbildung 66: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Toluols in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

In der Abbildung 67 sieht man die Änderung des Sensorleitwerts an vier Punkten des Temperaturzyklus beim Angebot von 500 ppm Xylol und relativen Feuchten von 10-90 % bei 20 °C Gastemperatur. Wie in der vorangegangenen Abbildung werden jeweils die Punkte 1,11,21,und 31 aus dem Zyklus aufgetragen, um einen möglichst guten Überblick über den Verlauf des Leitwerts im Zyklus zu ermöglichen. Man sieht, dass das Xylol wie auch das Dioxan und Toluol für alle dargestellten Punkte des Temperaturzyklus eine auf das Sensorsignal deutliche positive Wechselwirkung mit der Feuchte für den gesamten erfassten Feuchtebereich zeigt. Das Sensorsignal von Xylol ist größer als das von Toluol, aber es ist deutlich geringer als bei Dioxan, MIBK und MEK, bei denen ebenfalls eine deutlich positive Wechselwirkung mit Feuchte auftritt. Das Sensorsignal an Punkt 1 steigt von 117 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 133 µS bei 90 % relativer Feuchte. Das Sensorsignal an Punkt 11 steigt von 141 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 164 µS bei 90 % relativer Feuchte. Das Sensorsignal an Punkt 21 steigt von 163 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 190 µS bei 90 % relativer Feuchte. Das Sensorsignal an Punkt 31 steigt von 124 µS bei 10 % relativer Feuchte auf 146 µS bei 90 % relativer Feuchte.

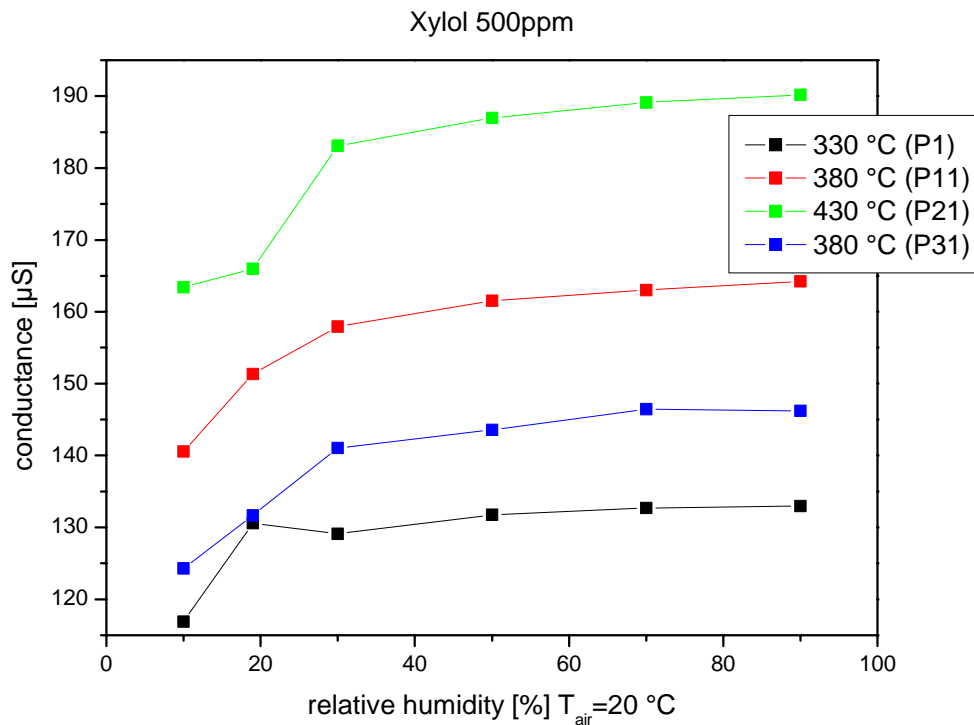


Abbildung 67: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Xylol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten

5.4 Untersuchung der Reaktion von Toluol in synthetischer Luft auf WO₃-Pulver - Einfluss der Feuchte

5.4.1 GCMS Messprofil

Anreicherung und Sampling

Die Anreicherung der Reaktionsprodukte erfolgte auf einer SPME-Faser der Firma Supelco (black) mit einer Beschichtung von 75 µm Carboxen/PDMS bonded. Zur Anreicherung wurde die Faser für 15 min (orientierende Messungen) bzw. 3 min in den Gasstrom hinter dem Reaktionsrohr gebracht. Danach wurde die Faser in den Autosampler (**Combi Pal** der Fa. CTC Analysis) eingebaut und die Injektion gestartet. Systembedingt führt der Autosampler die Faser (eigentlich zur Anreicherung) in ein Probengefäß. Dies wird auch für die Messungen mit den manuell angereicherten Fasern durchgeführt. Daher wurde getestet, ob dadurch die Messungen durch eine Anreicherung von flüchtigen Komponenten aus der Raumluft verfälscht werden. Die Autosamplingzeit wurde auf 10 s gesetzt und es wurde ein unverschlossenes

Probengefäß verwendet. Leermessungen haben gezeigt, dass dadurch keine nennenswerten Störungen auftreten.

Nach Einführen der Faser in den Injektor (Typ 1079) wurde das in Tabelle 3 aufgeführte Injektorprofil durchlaufen. In dem Injektor kann die Ausheiztemperatur, Temperaturamplitude und ein Split ratio (Verhältnis des Flusses, der nicht auf die Säule appliziert wird, zum Fluss, der auf die Säule appliziert wird) eingestellt werden. Die eigentliche Injektion erfolgt bei einer Temperatur von 270 °C und einem Split ratio von 2:1. Danach wird das Split ratio erhöht, um eine weitere Aufgabe von Substanzen auf die Säule und damit ein tailing der GC-Peaks zu minimieren. Nach 10 min wird die Temperatur des Injektors auf 300 °C erhöht und über den gesamten GC-Lauf ein Spülvorgang der SPME-Faser durchgeführt. Kontrollmessung der SPME durch wiederholtes Injizieren zeigen, dass keine organischen Komponenten aus der Faser austreten und eine Störung der nachfolgenden Messung daher nicht zu erwarten ist.

Startzeit [min]	Injektortemperatur [°C]	Temperaturrampe [°C/min]	Split ratio
0	270 °C	0	2
2	270 °C	0	80
8	270 °C	0	10
10	270 °C-300 °C	40	10000
10,75	300 °C		10000
54	Ende der Injektion		

Tabelle 3: Temperatur am Injektor und Verhältnis der auf die Säule applizierten Gase

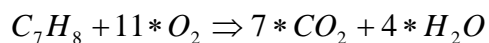
5.4.2 Parameter der gaschromatographischen Messungen

Der Fluss durch die Säule beträgt konstant 5 ml/min. Der Fluss der Säule wird mit einem Splitverhältnis von 1:4 zwischen MS und einer SOMMSA-Einheit [Ebe03] [Fel05] aufgeteilt, daher werden nur 1ml/min auf das MS gegeben. Die SOMMSA-Einheit wurde nicht zur Analyse genutzt. Der Säulenofen hat zu Beginn der Messung 30 °C und hält diese Temperatur für 5 min konstant. Danach wird mit einer konstanten Temperaturrampe von 5 °C/min die Temperatur auf 250 °C erhöht. Diese Temperatur wird für weitere 5 min gehalten. Die Gesamtdauer eines GC-Laufs beträgt demnach 54 min. Es zeigt sich, dass mit diesem einfachen Programm alle Reaktionsprodukte, die mit einer hohen Konzentration auftreten, aufgelöst werden können. Daher war keine Optimierung des Programms notwendig.

5.4.3 Charakterisierung der Versuchsbedingungen im Katalyseofen

Es sollen die Reaktionsprodukte von Toluol über einem WO_3 -Pulver bei unterschiedlichen Temperaturen und Feuchten untersucht werden. Dazu wird der im Abschnitt 4.4 beschriebene Aufbau verwendet.

Mittels GCMS können auf diese Weise die verschiedenen Reaktionsprodukte identifiziert und das Verhältnis ihre Menge bestimmt werden. Zunächst wird das verwendete Toluol auf Verunreinigungen untersucht, um diese Störgrößen zu quantifizieren. Zu diesem Zweck werden $0,5 \mu\text{l}$ flüssiges Toluol direkt in den Injektor des GC gespritzt. Zu Erzeugung der Toluoldämpfe wurde Toluol reinst der Firma Fluka mit Molekularsieb verwendet. Der Wassergehalt des verwendeten Toluols wird mit kleiner $0,005\%$ angegeben. Der direkte Feuchtigkeitseintrag des Toluols kann daher vernachlässigt werden. Allerdings ergibt sich aus der oxidativen Umsetzung des Toluols eine weitere Quelle von Feuchtigkeit. Die Summenformel für die vollständige Oxidation des Toluols.



liefert die obere Grenze der entstehenden Feuchtigkeit. Für eine Konzentration von 122 ppm Toluol, wie sie bei den vergleichenden Messungen vorliegt, ist die maximal aus der Umsetzungsreaktion entstehende Feuchte demnach mit 488 ppm fast um zwei Größenordnungen geringer als die 100% relative Feuchte bei Raumtemperatur (24500 ppm).

Die Abbildung 68 zeigt das Chromatogramm mit dem charakteristischen Toluolpeak mit

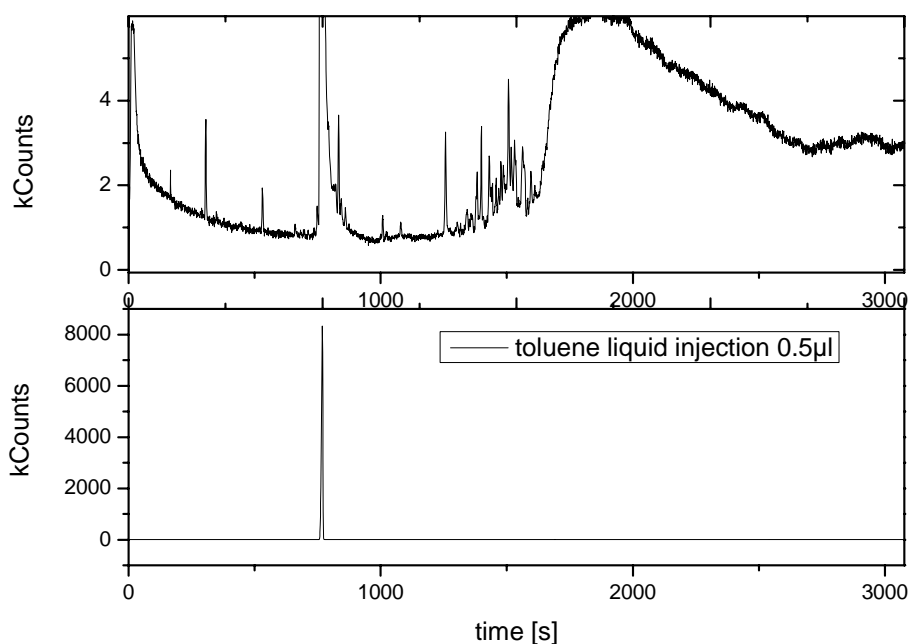


Abbildung 68: Chromatogramm der Direktinjektion von 0,5 µl Toluol

5.4.4 Identifikation der Reaktionsprodukte

Die Identifikation der Substanzen erfolgte ausschließlich aus dem Pattern der MS-Signale mit Hilfe der in der Analysesoftware implementierten NIST-Datenbank. Es wurde angenommen, dass die Reaktionsprodukte ausschließlich die Elemente C,H und O enthalten. Neben dem in allen Messungen auftretenden Toluolpeak wurden die vier Hauptreaktionsprodukte Benzol, Maleinsäureanhydrid, Benzaldehyd und Phtalsäureanhydrid bestimmt, die in den folgenden Tabellen fett markiert sind. Die Identifikation von Benzol, Toluol und Benzaldehyd ist eindeutig aus dem MS-Pattern abzuleiten, da diese Substanzen in allen Messungen mit Toluolangebot eindeutig von der Datenbank identifiziert werden. Bei den Kontrollmessungen wird sichtbar, dass im Falle von Benzol ein weiteres Gas mit sehr ähnlicher Retentionszeit und sehr geringer Peakhöhe (Zählrate < 1000) auftritt. Die Quantifizierung des Benzolpeaks ist für kleine Konzentration also nicht möglich.

Die Identifikation von Maleinsäureanhydrid ist aus dem MS-Pattern nicht eindeutig. In vielen Messungen wird das Maleinsäureanhydrid nicht als wahrscheinlichste Möglichkeit angegeben. Alternative Strukturvorschläge der NIST-Datenbank, die lediglich die Elemente C,H und O enthalten, sind Spiro(3.3)heptandion, Oxabicyclo(3.2.0)heptan2,4dion und 1,2 Nonadien. Aufgrund der fehlender Plausibilität der Bildungsreaktionen für diese Stoffe und aufgrund der in der Literatur nachgewiesenen Bildungsreaktionen für Maleinsäureanhydrid wurden diese Strukturvorschläge nicht in

Betracht gezogen. Maleinsäureanhydrid ist als ein Produkt der partiellen Oxidation des Benzolrings bekannt (dieser Syntheseweg war der einzig kommerziell genutzte bis in die 1980er Jahre). Weiterhin wird Maleinsäureanhydrid auch im Reaktionsnetzwerk von Untersuchungen zur partiellen Oxidation von Toluol aufgeführt [Ge04]. Daher handelt es sich bei dem identifizierten Peak mit großer Sicherheit um Maleinsäureanhydrid. Es ist allerdings möglich, dass eine weitere Substanz mit der gleichen Retentionszeit (überlagerte Peaks analog zum Benzol) die Erkennung erschwert. Um dies zu untersuchen, wurde sowohl eine Auftragung nach verschiedenen Massen des Patterns als auch eine Analyse des Differenzspektrums durchgeführt. Diese Untersuchung konnte allerdings keine überlagerten Peak identifizieren.

Bei den orientierenden Messungen wurden folgende Einstellungen gewählt: Fluss 200 ml/min, Feuchte 0-50 % relativ, Verdampfer Temperatur 10 °C, Toluoldampfgemisch 10 ml/min, dies entspricht einer Toluolkonzentration von 825 ppm. Die Reaktionsprodukte wurden auf der SPME-Faser 15 min angereichert. Die Tabelle 4 zeigt einen Bericht des Chromatogramms bei einer Ofentemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 50 %. In diesem Chromatogrammbericht ist, wie auch in den folgenden für jeden im Chromatogramm auftauchenden Peak eine Zeile aufgeführt. Neben der Retentionszeit, wird soweit möglich, der Name der Substanz aufgeführt, ob eine Identifikation nach dem MS-Pattern sicher oder wahrscheinlich ist (Substanzidentifikation), ob die Quantifizierung über eine Bestimmung der Peakfläche möglich war (Peak Identifikation) und soweit möglich die integrierte Zählrate unterhalb des Peaks (Peakfläche).

Peaks: 27	Retentionszeit (min)	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	7,911	unbekannt	Id.	43	10436
2	9,256	Benzol	Id.	78	6693
3	13,233	Toluol	Id.	91	15804057
4	14,298	unbekannt	Id.	43	3772
5	16,74	Maleinsäure-anhydrid	Id.	54	2432844
6	17,691	Substanz 1	Id.	42	15626
7	17,804	Substanz 2	Id.	42	9913
8	19,832	Substanz 3	Id.	39	7888
9	20,604	Benzaldehyd	Id.	105	1127206
10	20,859	Substanz 4	Id.	39	7854
11	21,226	Phenol	Id.	94	31193
12	22,422	Substanz 5	Id.	56	5806
13	23,383	Substanz 6	Id.	121	807
14	24,139	?Benzaldehyd, 3-methyl-	Id.	91	5833
15	24,601	?Benzaldehyd, 4-methyl-	Id.	91	3081
16	27,637	Benzoic Acid	Id.	105	269513
17	29,071	?Isophthalaldehyd	Id.	77	4165
18	31,399	Phthalsäure-anhydrid	Id.	104	1184251
19	32,315	?1(3H)-Isobenzofuranon	Id.	105	4154
20	33,649	?1,3-Isobenzofurandion, 4"	Id.	90	3157
21	33,777	?2H-1-Benzopyran-2-on"	Miss.	118	0
22	34,323	Diphenylmethane	Id.	167	331
23	34,558	? Benzofuran	Id.	118	3293
24	34,702	?2H-1-Benzopyran-2-on	Id.	118	3972
25	36,683	? Benzene, 1-methyl-4-(phenyl	Id.	167	17587
26	36,683	? Benzene, 1-methyl-4-(phenyl	Id.	167	13980
27	36,925	? Benzene, 1-methyl-4-(phenyl	Id.	167	4820

Tabelle 4: Chromatogrambericht; Ofentemperatur 400°C, Feuchte 50 %, 825 ppm Toluol in synthetischer Luft

5.4.5 Untersuchung der Reaktionsprodukte von Toluol auf WO₃ bei verschiedenen Temperaturen und Feuchten

Da es bei den Voruntersuchungen mit 825 ppm Toluol zu einer sichtbaren Verkokung des eingebrachten WO₃ kommt, wurde bei den folgenden Messungen eine niedrigere Toluolkonzentration verwendet, um die Verkokung zu verringern. Gleichzeitig wurde der Fluss auf 100 ml/min reduziert, um den gesamten Bereich der Feuchtevariation nutzen zu können. Der Fluss des Toluoldampfs wurde auf 1ml/min, die Temperatur des Kondensators wurde auf 5 °C reduziert. Dies entspricht einer Toluolkonzentration von 122 ppm. Trotzdem tritt weiterhin eine Verkokung auf, deren Zusammensetzung mittels TGMS untersucht wurde (Abschnitt 5.5).

Da auch bei einer geringen Toluolkonzentration eine Verkokung stattfindet, wurden die Messungen der Reaktionsprodukte für ausgewählte Prozessbedingungen zu verschiedenen Zeitpunkten im Verlauf der Messreihe gegengeprüft, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch eine zunehmende Verkokung zu prüfen. An dem Aufbau werden einigen Leermessungen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, damit eventuell aus der Apparatur entweichende Störgase identifiziert werden können. Da der Aufbau bereits zu Vormessungen mit Toluol belegt worden war, zeigen sich leichte Verunreinigungen an Toluol und Benzol.

Um zu testen, ob bereits durch das Glasrohr eine Umsetzung des Toluols stattfindet, wird eine Messung der Zusammensetzung der Dämpfe (825 ppm) bei Durchleitung durch die Messapparatur bei 300 °C sowohl mit 0 % relativer Feuchte als auch mit 50 % relativer Feuchte untersucht (Abbildung 69). Wie in den gesamten folgenden Darstellungen, bei denen nur sehr geringe Mengen an Reaktionsprodukten gemessen wurden, werden die Chromatogramme im Bild zweifach dargestellt. Der untere Graph zeigt den gesamten Messbereich, oben ist ein Zoom in die Zählratenachse zu sehen, der auf den größten Peak, der Reaktionsprodukte skaliert ist. Es wurde bei der Messung eine Anreicherungszeit für die SPME-Faser von 15 min gewählt.

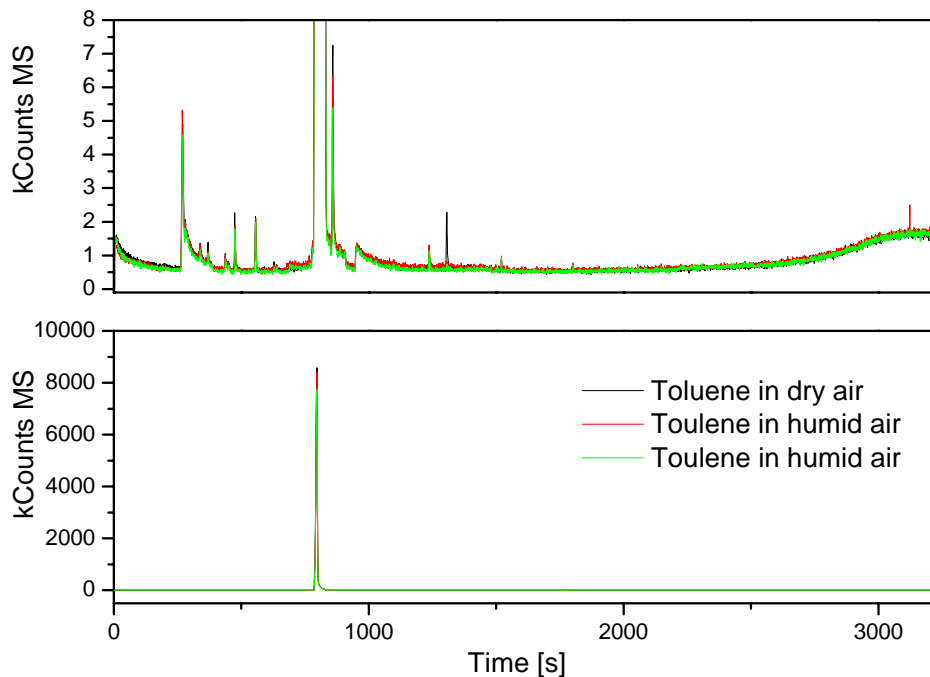


Abbildung 69: GCMS-Messung der auf der SPME Faser angereicherten Dämpfe beim Durchtritt durch den unbelegten Ofen bei 300 °C bei verschiedenen Feuchten.

Für die vergleichenden Messungen bei unterschiedlicher Temperatur und Feuchte wurde der Ofen mit einer neuen ca. 3 cm langen WO₃-Pulverprobe belegt. Es wurde WO₃ Pulver purissimum (Reinheit >99,9%) der Firma Fluka verwendet. Da die reproduzierbare Darstellung einer solchen Probe nur bedingt möglich ist, werden die Reaktionsprodukte nur für die selbe Probe verglichen. Mögliche organische Kontaminationen der WO₃-Probe werden über eine Kontrollmessung bestimmt. Es wurden keine Kontaminationen festgestellt.

Vor jeder Messung der Umsetzungsprodukte wird eine (oder mehrere) Messungen ohne Toluoldampf durchgeführt, um eine mögliche Kontamination der Apparatur durch Reaktionsprodukte aus den vorherigen Messungen zu überprüfen. Danach wird die Apparatur für mindestens 45 min mit Toluoldampf in der späteren Messkonzentration (122 ppm) gespült, um eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen. Für Reaktionstemperaturen von 200 °C, 250 °C und 300 °C in trockener Luft werden zunächst Messungen mit Anreicherungszeiten (auf SPME-Faser) von 15 min durchgeführt. Da aber die Zählrate im Toluolpeak sehr hoch ($\sim 5 \cdot 10^6$) ist und damit die Zählrate nicht mehr proportional zur Toluolmenge ist, wird die Anreicherungszeit auf 3 Minuten verkürzt. Es zeigt sich, dass die Reaktionsprodukte mit dieser Methode bei Reaktionstemperaturen von 300 °C und 400 °C gut aufzulösen sind. Bei einer

Temperatur von 250 °C ist die Auflösung nicht so hoch, da nur eine geringe Menge an Reaktionsprodukten gebildet wird. Die im folgenden dargestellten Messungen wurden nicht alle in der Reihenfolge der Darstellung durchgeführt. Daher wird die jeweilig vorangegangene Messung aufgeführt. Die Zählraten und integrierten Zählraten der Peaks sind im Folgenden in Einheiten von Tausend (k) angegeben.

Die Abbildung 70 zeigt die Messungen bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C und 100 % relativer Feuchte (bezogen auf Raumtemperatur). Die Messung wurde nach der Messung bei 400 °C bei trockner Luft durchgeführt. Die Kontrollmessung von reiner synthetischer Luft zeigt, dass keine bleibende Verunreinigung mit Reaktionsprodukten von Toluol im Ofen vorhanden war. Man sieht, dass unter diesen Bedingungen nur eine sehr geringe Umsetzung des Toluols stattfindet; vorwiegend findet eine Umsetzung des Toluols in Benzaldehyd statt.

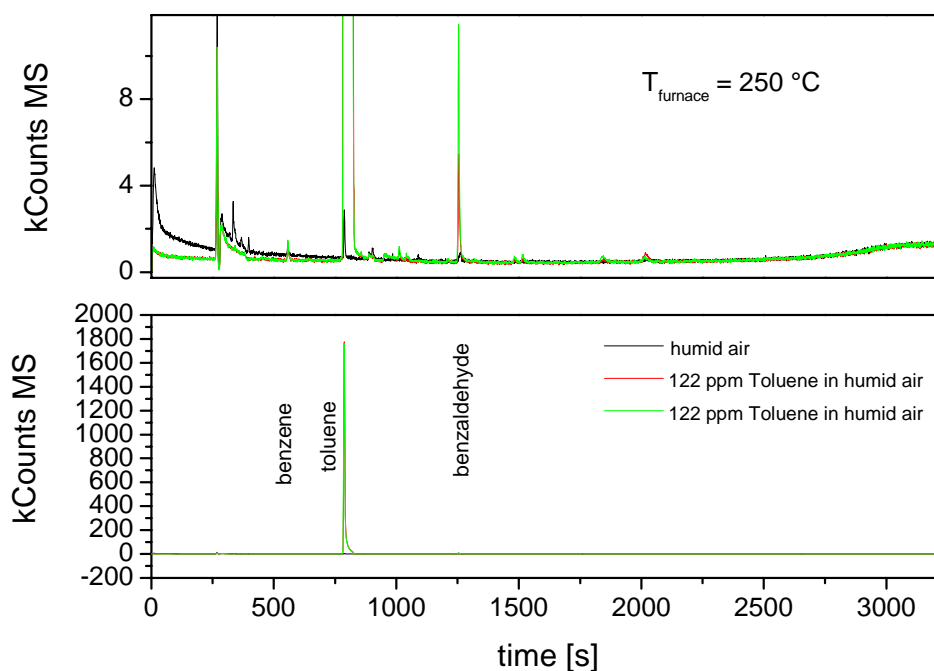


Abbildung 70: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in feuchter Luft durch den mit WO₃ belegten Ofen bei 250 °C

In den folgenden Tabellen sind die Chromatogrammberichte für die oben gezeigten Messungen dargestellt. In Tabelle 5 ist der Bericht für die Messung mit reiner synthetischer Luft (Referenzmessung) mit 100 % relativer Feuchte bei einer Ofentemperatur von 250 °C dargestellt. Die Toluolkonzentration ist mit einer integrierten Zählrate (Peakfläche) von 3,5 k zu vernachlässigen. Die einzige

Verunreinigung, die für die Messung der fünf Hauptreaktionsprodukte als Störgröße vorliegt, ist eine Substanz, die bei der Retentionszeit des Benzols auftritt. Die Substanz ist nicht als Benzol zu identifizieren. Die Peakfläche ist mit 0,3 k sehr klein, so dass nur eine geringe Störung der Benzolidentifikation und –quantifizierung vorliegt.

Peaks: 4	Retentionszeit (min)	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	5,552	unbekannt	nicht möglich	nicht identifiziert	0
2	6,611	unbekannt	nicht möglich	nicht identifiziert	0
3	9,256	unbekannt	nicht möglich	identifiziert	341
4	13,107	Toluol	wahrscheinlich	identifiziert	3522

Tabelle 5: Chromatogrambericht ; Temperatur 250 °C, 100 % Feuchte, reine synthetische Luft

In Tabelle 6 und Tabelle 7 sind die Chromatogramberichte von zwei nacheinander durchgeführten Messungen der Reaktionsprodukte beim Angebot von 122 ppm Toluol in synthetischer Luft mit 100 % relativer Feuchte bei einer Ofentemperatur von 250 °C aufgeführt. In beiden Messungen sind zwei der vier Hauptreaktionsprodukte (Benzol und Benzaldehyd) sowie Toluol identifiziert und quantifiziert. Eine sichere Identifikation von Maleinsäureanhydrid ist nicht möglich. Bei Phtalsäureanhydrid ist weder eine Identifikation noch eine Quantifizierung möglich, da der vorhandene Peak zu klein ist (vgl. auch Abbildung 70). Die Zählrate von Toluol ist bei beiden Messungen fast gleich hoch (3238 k bzw. 3172 k), es ist daher von einer konstanten Eingangskonzentration auszugehen, da insgesamt nur geringe Konzentrationen von Umsetzungsprodukten nachzuweisen sind. Die größte Peakfläche für ein Reaktionsprodukt weist bei beiden Messungen Benzaldehyd mit einer Peakfläche von 13 k (Messung 1) bzw. 5,5 k (Messung 2) auf. Der große Unterschied in der Peakfläche bei den beiden Messungen kann ein Hinweis auf eine veränderte Reaktivität der Oberfläche z.B. durch eine Verkokung sein.

Peaks: 8	Retentionszeit (min)	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,271	Benzol	eindeutig	identifiziert	1705
2	13,102	Toluol	eindeutig	identifiziert	3238701
3	16,843	Maleinsäure-Anhydrid	nicht identifiziert	identifiziert	3038
4	20,886	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	12988
5	24,704	unbekannt	nein	nicht identifiziert	0
6	25,237	?Benzaldehyd, 4-methyl-	wahrscheinlich	nicht identifiziert	0
7	30,703	unbekannt	nicht identifiziert	nicht identifiziert	0

8	33,572	Phthalsäure-Anhydrid	nicht identifiziert	nicht identifiziert	0
---	--------	-----------------------------	---------------------	---------------------	---

Tabelle 6: Chromatogrambericht; Temperatur 250 °C, Toluol 122 ppm in synthetischer Luft, 100 % Feuchte, Messung 1

Peaks: 5	Retentionszeit (min)	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,294	Benzol	eindeutig	identifiziert	1604
2	13,107	Toluol	eindeutig	identifiziert	3172055
3	16,855	Maleinsäure-Anhydrid	nicht identifiziert	identifiziert	1357
4	20,898	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	5544
5	33,605	Phthalsäure-Anhydrid	nicht identifiziert	nicht identifiziert	0

Tabelle 7: Chromatogrambericht ; Temperatur 250 °C, Toluol 122 ppm in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 2

Die Abbildung 71 zeigt die Messungen bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und 100 % relativer Feuchte (bezogen auf Raumtemperatur). Die Messungen wurden nach der Erhöhung der Temperatur von 250 °C aufgenommen. Da bei der ersten Kontrollmessung mit reiner Luft Verunreinigungen identifiziert wurden, wird eine zweite Kontrollmessung durchgeführt. Die erste Messung in reiner Luft zeigt, dass, obwohl wenig Toluol (62 k) und wenig Benzaldehyd (3,7 k) nachgewiesen werden, eine Reihe weiterer Reaktionsprodukten des Toluol gebildet werden, die bei den Messungen bei 250 °C nicht aufgetreten sind. Im Vergleich zu der Reaktion bei 250 °C werden nachweisbare Mengen an Benzol, Maleinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid gebildet. Die zweite Referenzmessung zeigt einen deutlichen Rückgang der Menge aller Reaktionsprodukte. Nach Applikation des Toluols wird wieder überwiegend Benzaldehyd gebildet. Die Konzentration von Maleinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid nimmt im Verlauf der Messungen zu.

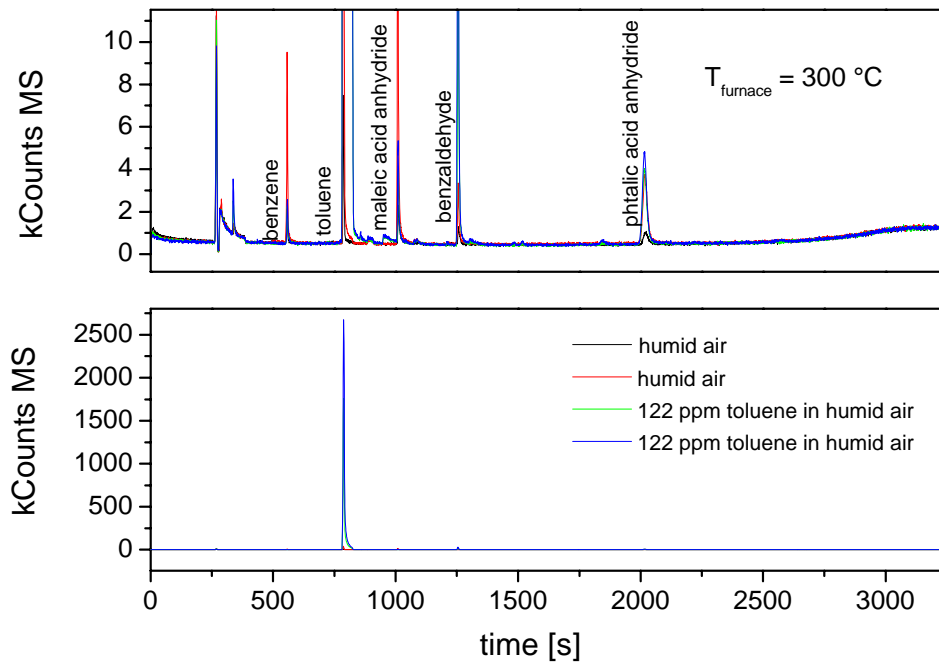


Abbildung 71: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in feuchter Luft durch den mit WO_3 belegten Ofen bei 300 °C

In den folgenden Tabellen sind die Chromatogrammberichte für die oben gezeigten Messungen dargestellt. In Tabelle 8 und Tabelle 9 sind die Berichte für zwei aufeinander folgende Referenzmessungen mit synthetischer Luft bei 100 % relativer Feuchte nach Erhöhung der Temperatur von 250 °C auf 300 °C dargestellt. Bei der ersten Messung treten alle Hauptreaktionsprodukte und Toluol in hohen Konzentrationen auf. Die Identifikation von Maleinsäureanhydrid (Peak 4) durch die NIST-Datenbank ist wahrscheinlich, d.h. dass sich dieser Strukturvorschlag unter den ersten fünf befindet. Aufgrund der Erörterung zu Beginn dieses Abschnitts wird davon ausgegangen, dass es sich bei Peak 4 um Maleinsäureanhydrid handelt. Die nachgewiesene hohe Konzentration von Reaktionsprodukten würde die eigentliche Messung der Reaktionsprodukte verfälschen. Daher wurde im Anschluss an die erste Messung eine weitere Messung mit synthetischer Luft durchgeführt. Dabei treten weiterhin alle Reaktionsprodukte und Toluol in nachweisbaren Mengen auf. Die Peakfläche von Toluol beträgt 11 k und führt daher wahrscheinlich nicht zu einer starken Verfälschung des Ergebnis. Das am stärksten auftretenden Reaktionsprodukt ist das Maleinsäureanhydrid mit einer Peakfläche von knapp 8 k. Bei den Reaktionsprodukten ist daher mit einer leichten Verfälschung der Messungen aufgrund der noch im Reaktionsraum vorhandenen Konzentrationen zu rechnen, allerdings liegen

die gemessenen Werte für reine Luft deutlich unter den mit Toluol in Luft gemessenen Werten, wie auch in der Abbildung 71 deutlich zu sehen ist.

Peaks: 6	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	5,634	? Acetone	wahrscheinlich	identifiziert	1021
2	9,27	Benzol	eindeutig	identifiziert	15127
3	13,096	Toluol	eindeutig	identifiziert	61887
4	16,785	Maleinsäure-Anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	64340
5	20,9	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	3682
6	33,575	Phthalsäure-Anhydrid	eindeutig	identifiziert	16618

Tabelle 8: Chromatogrambericht; Temperatur 300 °C, reine synthetische Luft, Feuchte 100 %, Messung 1

Peaks: 5	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,261	Benzol	eindeutig	identifiziert	2704
2	13,1	Toluol	wahrscheinlich	identifiziert	11339
3	16,833	Maleinsäure-Anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	7940
4	20,929	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	1156
5	33,624	Phthalsäure-Anhydrid	eindeutig	identifiziert	2607

Tabelle 9: Chromatogrambericht; Temperatur 300 °C, reine synthetische Luft, Feuchte 100 %, Messung 2

In Tabelle 10 und Tabelle 11 sind die Chromatogramberichte von zwei nacheinander durchgeführten Messungen der Reaktionsprodukte beim Angebot von 122 ppm Toluol in synthetischer Luft mit 100 % relativer Feuchte bei einer Ofentemperatur von 300 °C aufgeführt. In beiden Messungen sind alle vier Hauptreaktionsprodukte sowie Toluol identifiziert und quantifiziert. Eine sichere Identifikation von Maleinsäureanhydrid mit der NIST-Datenbank ist bei dieser Messung nicht möglich. Die Peakfläche von Toluol liegt bei der zweiten Messung mit 3200 k deutlich niedriger als bei der ersten Messung mit 5480 k. Auch die Zählraten für die Reaktionsprodukte liegen bei der zweiten Messung deutlich unterhalb der ersten Messung, allerdings nicht in allen Fällen um den gleichen Faktor. Benzaldehyd ist in beiden Messungen das Reaktionsprodukt mit der höchsten Peakfläche und zwar mit 37 k bzw. 22 k. Im Gegensatz zur Messung bei 250 °C treten aber sowohl Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid mit Peakflächen deutlich über 10 k auf. Die Bildung von Benzol unter diesen Reaktionsbedingungen kann nicht sicher festgestellt werden, da die Peakflächen der beiden Messungen mit 3,8 k und 3 k nicht deutlich über der Peakfläche der zweiten Referenzmessungen von 2,7 k liegen.

Peaks: 6	Retentionszeit (min)	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	5,594	? Aceton	wahrscheinlich	identifiziert	6870
2	9,279	Benzol	Eindeutig	identifiziert	3758
3	13,12	Toluol	Eindeutig	identifiziert	5480525
4	16,808	Maleinsäure-anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	18765
5	20,883	Benzaldehyd	Eindeutig	identifiziert	36928
6	33,536	Phthalsäure-anhydrid	Eindeutig	identifiziert	21941

Tabelle 10: Chromatogrambericht; Temperatur 300 °C, Toluol 122 ppm in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 1

Peaks: 6	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	5,604	? Acetone	wahrscheinlich	identifiziert	3285
2	9,276	Benzol	eindeutig	identifiziert	2950
3	13,106	Toluol	eindeutig	identifiziert	3202673
4	16,81	Maleinsäure-anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	13968
5	20,893	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	21701
6	33,544	Phthalsäure-anhydrid	eindeutig	identifiziert	18209

Tabelle 11: Chromatogrambericht Temperatur 300 °C, Toluol 122 ppm in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 2

In der Tabelle 12 ist der Chromatogrambericht für die Messung der Reaktionsprodukte bei einem Temperaturwechsel von 300 °C auf 400 °C bei einem gleichzeitigen Wechsel der Gaszusammensetzung von 122 ppm Toluol in synthetischer Luft zu reiner synthetischer Luft jeweils bei 100 % relativer Feuchte aufgeführt. Es zeigt sich, dass als Reaktionsprodukte hauptsächlich die stärker oxidierten Reaktionsprodukte Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid mit Peakflächen von 193 k bzw. 67 k und nur geringere Menge an Benzaldehyd auftreten. Auch die Peakfläche von Benzol ist im Vergleich zur Messung bei 300 °C deutlich erhöht (16 k im Vergleich zu 3,8 k bzw. 3 k). Neben den Hauptreaktionsprodukten sind weitere Substanzen nachweisbar. So treten zwei nicht identifizierbare Peaks mit ähnlicher Retentionszeit (Peak 5 und Peak 6) auf. Die NIST-Datenbank liefert für beide Peaks den Strukturvorschlag 2-Cyclopentene-1,4-dion. Auch die Identifikation mittels eines Differenzspektrum lieferte keine eindeutige Identifikation. Weiterhin findet sich ein Peak, der mit großer Wahrscheinlichkeit als Phenol identifiziert wurde (Peak 9).

Peaks: 9	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	5,609	? Acetone	wahrscheinlich	identifiziert	3794
2	9,272	Benzol	eindeutig	identifiziert	15918
3	13,087	Toluol	wahrscheinlich	identifiziert	229990
4	16,775	Maleinsäure-anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	192766
5	17,873	Substanz 1	Nicht möglich	identifiziert	2003
6	18,034	Substanz 2	Nicht möglich	schwierig	812
7	20,895	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	2869
8	21,711	? Phenol	wahrscheinlich	gruppiertes Peak	855
9	33,529	Phthalsäure-anhydrid	eindeutig	identifiziert	66597

Tabelle 12: Chromatogrambericht Temperaturwechsel von 300 °C auf 400 °C, bei gleichzeitigem Wechsel von Toluol 122 ppm in synthetischer Luft zu reiner synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Einzelmessung

Die Abbildung 72 zeigt die Messungen bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C und 100 % relativer Feuchte (bezogen auf Raumtemperatur). Die Messung in reiner Luft zeigt, dass nur geringe Menge an den Reaktionsprodukten Benzol und Benzaldehyd aus dem Reaktionsofen treten. Die Reaktionsprodukte Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid sind nicht mehr nachweisbar. Bei Applikation von Toluoldampf werden neben Benzaldehyd auch große Menge an Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Benzol gebildet.

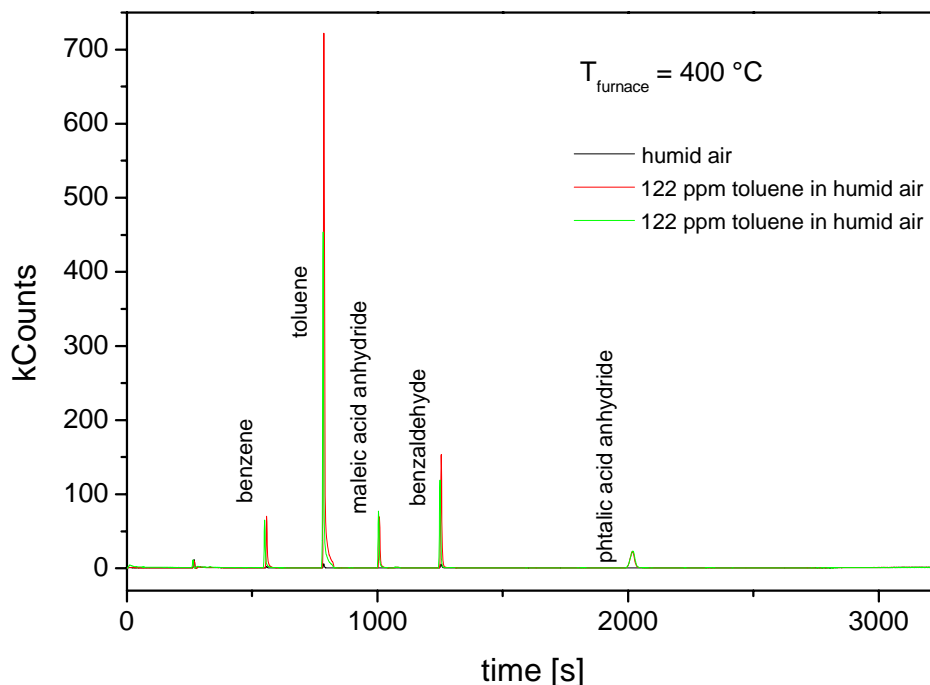


Abbildung 72: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in feuchter Luft durch den mit WO_3 belegten Ofen bei 400 °C

In den folgenden Tabellen sind die Chromatogrammeberichte für die oben gezeigten Messungen bei einer Ofentemperatur von 400 °C dargestellt. In Tabelle 13 ist der Bericht für die Messung mit reiner synthetischer Luft (Referenzmessung) bei 100 % relativer Feuchte dargestellt. Neben Toluol sind noch die Reaktionsprodukte Benzol und Benzaldehyd identifiziert und quantifiziert. Im Vergleich zu den Peakflächen bei Angebot von Toluol sind die Peakflächen von allen drei Substanzen zu vernachlässigen.

Peaks: 3	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,277	Benzol	eindeutig	identifiziert	3815
2	13,084	Toluol	eindeutig	identifiziert	9145
3	20,884	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	6276

Tabelle 13: Chromatogrammebericht; Temperatur 400 °C, reine synthetische Luft, Feuchte 100 %, Messung 1

In Tabelle 14 und Tabelle 15 sind die Chromatogrammeberichte von zwei nacheinander durchgeführten Messungen der Reaktionsprodukte beim Angebot von 122 ppm Toluol in synthetischer Luft mit 100 % relativer Feuchte bei einer Ofentemperatur von 400 °C aufgeführt. In beiden Messungen treten die vier Hauptreaktionsprodukte (Peakflächen jeweils über 100 k) sowie Toluol in großen Mengen auf. Mit Ausnahme des Maleinsäureanhydrids können diese fünf Substanzen eindeutig identifiziert werden. Aufgrund der oben genannten Argumentation kann bei Peak 3 mit einer großen Wahrscheinlichkeit von Maleinsäureanhydrid ausgegangen werden. Die Quantifizierung ist für alle Peaks möglich. Die Peakfläche von Toluol variiert stark zwischen den beiden Messungen (1266 k in der Messung 1 bzw. 2916 k in der Messung 2). Die größte Peakfläche der Reaktionsprodukte weist bei beiden Messungen Maleinsäureanhydrid mit Zählraten von 236 k (Messung 1) bzw. 375 k (Messung 2) auf. Abweichend von den oben dargestellten Messungen bei 250 °C und 300 °C Ofentemperatur, tritt auch Benzol mit einer hohen Zählrate auf (Peakflächen: 126 k in der Messung 1 bzw. 135 k in der Messung 2).

Peaks: 7	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,269	Benzol	eindeutig	identifiziert	125634
2	13,092	Toluol	eindeutig	identifiziert	1265784
3	16,775	Maleinsäure-Anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	236450
4	17,881	Substanz 1	Nicht möglich	identifiziert	692
5	18,021	Substanz 2	Nicht möglich	identifiziert	474
6	20,876	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	186538
7	33,558	Phthalsäure-Anhydrid	eindeutig	identifiziert	111916

Tabelle 14: Chromatogrambericht; Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 1

Peaks: 7	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,267	Benzol	eindeutig	identifiziert	134714
2	13,104	Toluol	eindeutig	identifiziert	2915928
3	16,788	Maleinsäure-Anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	375224
4	17,885	Unbekannt 1	Nicht möglich	identifiziert	1326
5	18,014	Unbekannt 2	Nicht möglich	identifiziert	1044
6	20,889	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	241354
7	21,691	?Phenol	wahrscheinlich	nicht identifiziert	0
8	33,648	Phthalsäure-Anhydrid	eindeutig	identifiziert	146028

Tabelle 15: Chromatogrambericht; Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 2

Aufgrund der starken Änderung einiger Peakflächen in vorangegangenen Messungen mit jeweils gleichen Versuchsbedingungen wurden zwei direkte Kontrollmessung bei 400 °C Ofentemperatur, eine bei 100 % relativer Feuchte und eine mit 0 % relativer Feuchte, durchgeführt, um den Einfluss der Feuchte direkt vergleichen zu können. In der folgenden Tabelle 16 ist der Chromatogrambericht dieser Messung bei 100 % relativer Feuchte aufgeführt. Auch in dieser Messungen treten hohe Mengen von allen vier Hauptreaktionsprodukten auf. Die Peakflächen der Reaktionsprodukte liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den beiden, oben dargestellten Messungen unter den gleichen Reaktionsbedingungen. Allerdings ist die Peakfläche des Toluols mit 772 k noch weitaus kleiner als in den beiden vorangegangenen Messungen mit gleichen Versuchsbedingungen. Möglicherweise wird bei diesen Reaktionsbedingungen bereits ein großer Teil des Toluols durch Totaloxidation abgebaut.

Peaks: 7	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,143	Benzol	eindeutig	identifiziert	115948
2	13,042	Toluol	eindeutig	identifiziert	772059
3	16,723	Maleinsäure-anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	261606
4	17,813	Substanz 1	nicht identifiziert	identifiziert	863
5	17,975	Substanz 2	nicht identifiziert	nicht identifiziert	0
6	20,807	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	142456
7	33,596	Phthalsäure-anhydrid	eindeutig	identifiziert	122214

Tabelle 16: Chromatogrambericht Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 3 (Kontrollmessung)

Die Abbildung 73 zeigt die Messungen bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C und trockener Luft. Man sieht, dass die Reaktionsprodukte nur in kleinen Mengen auftreten. Der Phthalsäureanhydridpeak tritt auch bei den vor den Messungen durchgeführten Leermessungen auf und ist offensichtlich zumindest zum Teil auf die Verschmutzung des Reaktionsgefäßes durch vorherige Messungen bei 500 °C bei einer relativen Feuchte von 100 % (nicht dargestellt) zurückzuführen, allerdings tritt bei der zweiten Messung eine sehr viel höhere Menge von Phthalsäureanhydrid auf. Es ist zu beachten, dass die Leermessung fälschlicherweise mit 100 % relativer Feuchte durchgeführt wurde und damit nur bedingt vergleichbar ist. Eine Leermessung ohne Feuchte ist bei dieser Temperatur leider nicht durchgeführt worden.

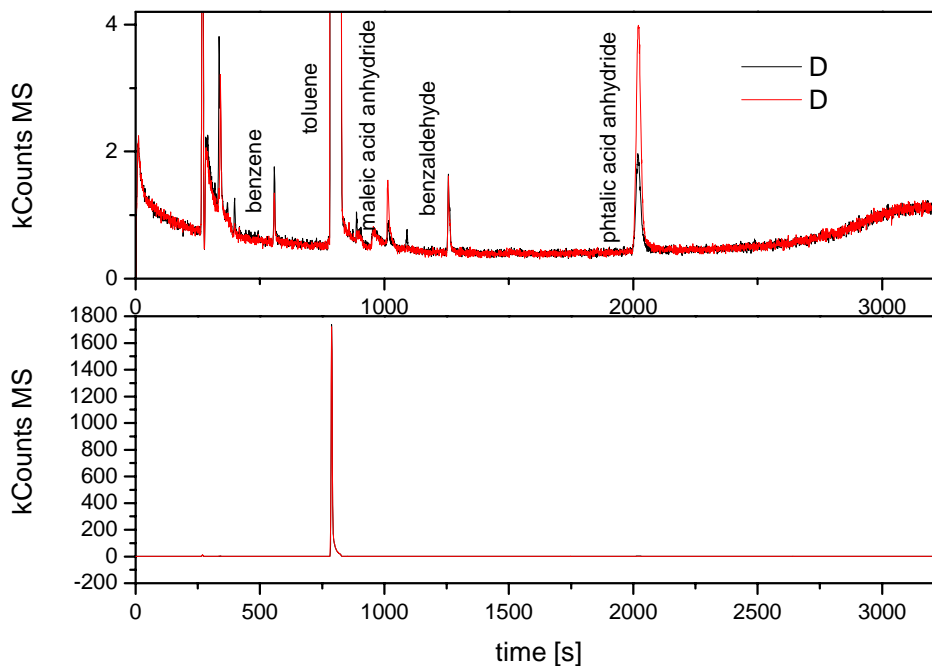


Abbildung 73: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in trockener Luft durch den mit WO_3 belegten Ofen bei 250°C

In der Tabelle 17 und der Tabelle 18 sind die Chromatogrammbereiche für die oben gezeigten Messungen der Reaktionsprodukte von Toluol bei den Reaktionsbedingungen 250°C ohne Feuchte dargestellt. Es zeigt sich, dass die Messungen erheblich voneinander abweichen. Insgesamt treten nur geringe Mengen an Reaktionsprodukten auf. Das in der größten Menge auftretende Phthalsäureanhydrid ist auch in den Leermessungen nachgewiesen worden, tritt aber mit Toluol in erhöhter Konzentration auf. Die Konzentrationen variieren zwischen beiden Messungen erheblich. Die Peakfläche des Phthalsäureanhydrids in der ersten Messung beträgt 8 k, die Peakfläche in der zweiten Messungen beträgt 19 k. Weiterhin tritt bei der zweiten Messung auch Maleinsäureanhydrid in nachweisbarer Menge (Peakfläche 4,3 k) auf. Insgesamt erscheinen die Messungen bei dieser Temperatur ohne Feuchte als nicht reproduzierbar.

Peaks: 5	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	5,583	unbekannt	nicht möglich	identifiziert	7512
2	9,268	Benzol	wahrscheinlich	identifiziert	1400
3	13,117	Toluol	eindeutig	identifiziert	3216238
4	20,923	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	1331
5	33,606	Phthalsäure-Anhydrid	eindeutig	identifiziert	7973

Tabelle 17: Chromatogrambericht Temperatur 250 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 1

Peaks: 6	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	5,662	unbekannt	nicht möglich	identifiziert	5235
2	9,259	Benzol	eindeutig	identifiziert	637
3	13,115	Toluol	eindeutig	identifiziert	3161772
4	16,869	Maleinsäure-anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	4320
5	20,933	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	1469
6	33,624	Phthalsäure-anhydrid	eindeutig	identifiziert	19094

Tabelle 18: Chromatogrambericht Temperatur 250 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 1

Die Abbildung 74 zeigt die Messungen bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und trockener synthetischer Luft. Man sieht, dass drei der vier Hauptreaktionsprodukte, und zwar Maleinsäureanhydrid, Benzaldehyd und Phthalsäureanhydrid, in nachweisbaren Mengen auftreten. Benzol tritt nur in sehr geringen Menge auf und ist auch in der Leermessung schon in Spuren vorhanden, allerdings in diesen nicht quantifizierbar.

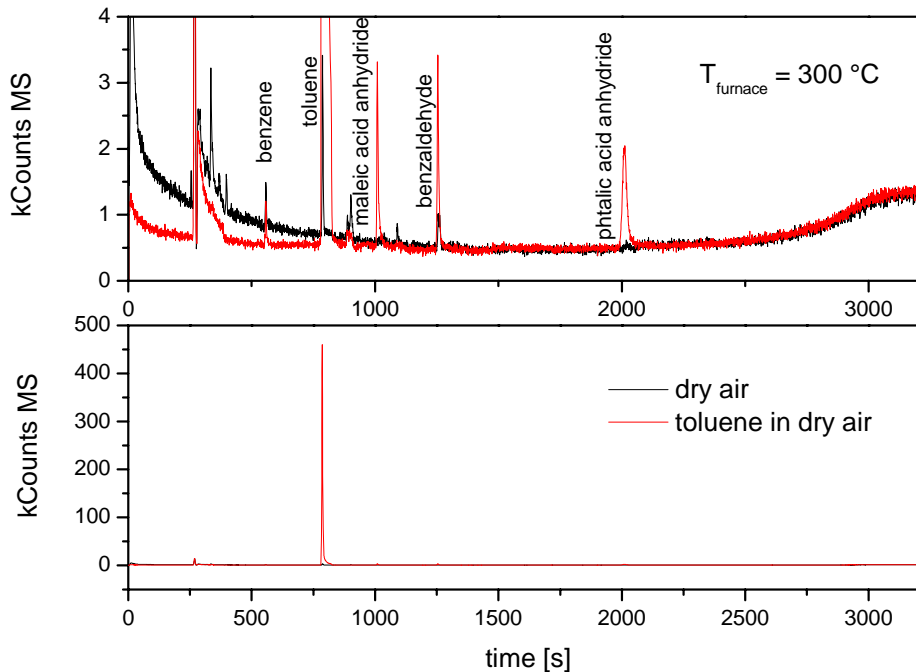


Abbildung 74: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in trockener Luft durch den mit WO_3 belegten Ofen bei $300\text{ }^\circ\text{C}$

In den folgenden Tabellen sind die Chromatogramberichte für die oben gezeigten Messungen der Reaktionsprodukte von Toluol bei den Reaktionsbedingungen $300\text{ }^\circ\text{C}$ ohne Feuchte dargestellt. In der Tabelle 19 ist die Leermessung vor dem Angebot von Toluol dargestellt. Die Reaktionsbedingungen sind nicht nach den oben dargestellten Messungen bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ bei 0 % Feuchte, sondern zu Beginn der Messreihe entstanden. Der Grund dafür ist, dass die ersten Messung bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $300\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer längeren Anreicherungszeit von 15 min durchgeführt wurden, die aber wegen der hohen Substanzmenge dann auf 3 min verkürzt wurde. Es zeigt sich, dass bei der Leermessung kein Reaktionsprodukt des Toluols und nur ein sehr kleiner Toluolpeak auftritt.

Peaks: 3	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	5,548	Pentan	Nicht identifiziert	Nicht identifiziert	0
2	9,27	Benzol	Nicht identifiziert	Nicht identifiziert	0
3	13,106	Toluol	wahrscheinlich	identifiziert	4330

Tabelle 19: Chromatogrambericht; Temperatur $300\text{ }^\circ\text{C}$ reine synthetische Luft, Feuchte 0 %, Messung 1

In der Tabelle 20 und Tabelle 21 sind die Chromatogramme von zwei nacheinander durchgeführte Messungen der Reaktionsprodukte beim Angebot von 122 ppm Toluol in synthetischer Luft mit 0 % relativer Feuchte bei einer Ofentemperatur von 300 °C aufgeführt. In beiden Messungen sind alle vier Hauptreaktionsprodukte sowie Toluol identifiziert und quantifiziert. Die Peakfläche von Toluol liegt bei der ersten Messung mit 770 k deutlich niedriger als bei der zweiten Messung mit 3203 k. Auch die Zählraten für die Reaktionsprodukte liegt bei der ersten Messung deutlich unterhalb der zweiten Messung., wenn auch nicht um den gleichen Faktor. Es ist daher davon auszugehen, dass die Abweichung nicht aus einer erhöhten Umsetzung, sondern aus einer noch nicht abgeschlossenen Spülung des Reaktionsgefäßes mit toluolhaltigem Gas liegt. In der ersten Messung entstehen nur geringe Mengen an Benzaldehyd; die stärker oxidierten Gase Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid überwiegen bei den Reaktionsprodukten deutlich. In der zweiten Messung ist Benzaldehyd das Reaktionsprodukt mit der höchsten Peakfläche und zwar mit 22 k. Im Gegensatz zur Messung bei 250 °C treten aber sowohl Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid mit Peakflächen deutlich über 10 k auf. Die Bildung von Benzol unter diesen Reaktionsbedingungen kann nicht eindeutig festgestellt werden. Die Peakflächen der beiden Messungen mit 1,1 k und 3 k sind sehr gering, dennoch liegen sie deutlich über dem Wert der Referenzmessung, bei der nur Spuren identifiziert wurden.

Peaks: 5	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,269	Benzol	eindeutig	identifiziert	1073
2	13,085	Toluol	eindeutig	identifiziert	769922
3	16,804	Maleinsäure-Anhydrid	eindeutig	identifiziert	11711
4	20,884	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	3547
5	33,47	Phthalsäure-Anhydrid	eindeutig	identifiziert	7770

Tabelle 20: Chromatogrammebericht Temperatur 300 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 1

Peaks: 5	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	5,604	unbekannt		identifiziert	3285
2	9,276	Benzol	eindeutig	identifiziert	2950
3	13,106	Toluol	eindeutig	identifiziert	3202673
4	16,81	Maleinsäure-Anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	13968
5	20,893	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	21701
6	33,544	Phthalsäure-Anhydrid	eindeutig	identifiziert	18209

Tabelle 21: Chromatogrammebericht Temperatur 300 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 2

Die Abbildung 75 zeigt die Messungen bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C und trockener Luft. Die Messung in reiner Luft zeigt, dass von den Hauptreaktionsprodukten nur Benzaldehyd und dies nur in einer geringen Menge aus dem Reaktionsofen tritt. Die Reaktionsprodukte Maleinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid sind nicht mehr nachweisbar. Benzol tritt nur in Spuren auf. Bei Applikation von Toluoldampf werden neben Benzaldehyd auch große Menge an Maleinsäureanhydrid, Phtalsäureanhydrid und Benzol gebildet.

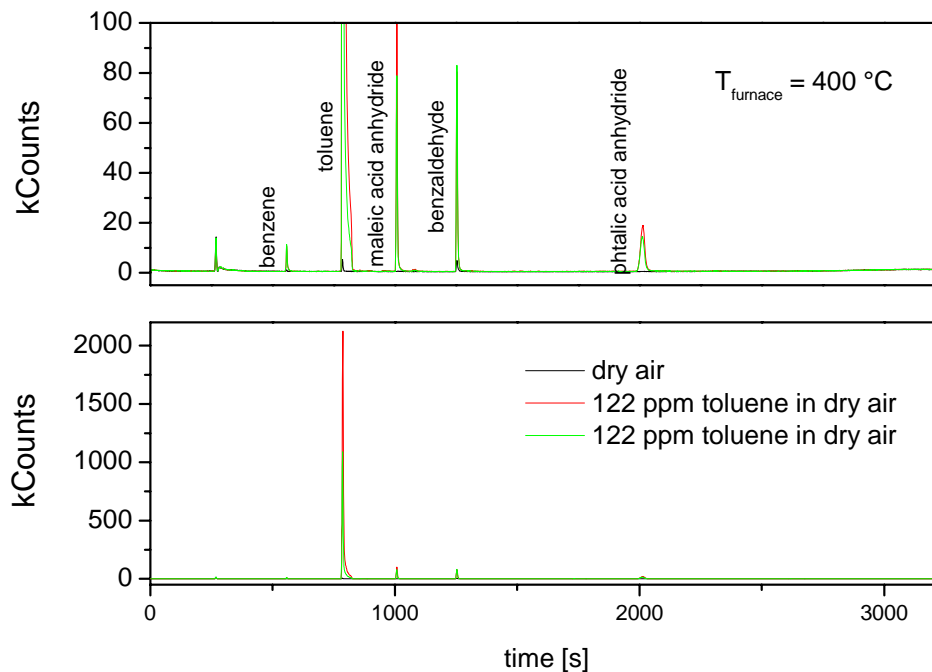


Abbildung 75: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in trockener Luft durch den mit WO_3 belegten Ofen bei 400 °C

In den folgenden Tabellen sind die Chromatogrammbereiche für die oben gezeigten Messungen der Reaktionsprodukte von Toluol bei den Reaktionsbedingungen 400 °C ohne Feuchte dargestellt. In der Tabelle 22 ist die Leermessung vor dem Angebot von Toluol dargestellt. Die Messungen sind nach der Erhöhung der Ofentemperatur von 300 °C auf 400 °C bei trockener Luft entstanden. Es zeigt sich, dass bei der Leermessung noch deutlicher Rest von Benzaldehyd nachzuweisen ist. In der Referenzmessung tritt ein Peak mit einer Peakfläche von 5,4 k auf, der aber aufgrund

der hohen Konzentrationen in den Messungen mit toluolhaltigem Gas die Messungen nicht stark verfälscht. Weiterhin treten ein kleiner Toluolpeak (7,3 k) und ein kleiner Benzolpeak (0,8 k) auf, die die weiteren Messungen kaum verfälschen werden.

Peaks: 3	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,269	Benzol	wahrscheinlich	identifiziert	757
2	13,086	Toluol	eindeutig	identifiziert	7296
3	20,881	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	5418

Tabelle 22: Chromatogrambericht Temperatur 400 °C, reine synthetische Luft, Feuchte 0 %, Messung 1

In der Tabelle 23, der Tabelle 24 und der Tabelle 25 sind die Chromatogramberichte für drei Messungen mit 122 ppm Toluol in synthetischer Luft mit 0 % relativer Feuchte bei einer Ofentemperatur von 400 °C dargestellt. Die ersten beiden Messungen wurde nacheinander nach der in Tabelle 22 aufgeführten Leermessung durchgeführt. Die dritte Messung wurde zu einem späteren Zeitpunkt als Vergleichsmessung zwischen Messungen mit feuchter Luft durchgeführt. In allen drei Messungen sind die vier Hauptreaktionsprodukte deutlich nachweisbar. Die Konzentration von Toluol ist in der ersten Messung mit 4040 k deutlich höher als in den beiden anderen Messungen (1849 k und 1713 k). Die Mengen der auftretenden Reaktionsprodukte variiert ebenfalls deutlich, ist allerdings nicht in der gleichen Weise wie die Toluolkonzentration. Das Reaktionsprodukt mit der höchsten Peakfläche ist bei allen Messungen das Maleinsäureanhydrid mit Zählraten von 338 k, 266 k und 412 k. Auch Benzaldehyd und Phthalsäureanhydrid haben in den drei Messungen Peakflächen von ~ 100 k. Im Vergleich zu den Messungen mit feuchter Luft treten wesentlich geringere Mengen an Benzol auf. In den ersten beiden Messungen liegt die Peakfläche bei knapp 20 k. In der Vergleichsmessung, die ja nach dem Wechsel von feuchter Luft durchgeführt worden ist tritt deutlich mehr Benzol auf (42 k), allerdings liegt die Peakfläche noch deutlich unter der in feuchter Luft gemessenen Peakfläche (~100 k).

Peaks: 8	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,275	Benzol	eindeutig	identifiziert	19515
2	13,102	Toluol	eindeutig	identifiziert	4040444
3	14,251	Unbekannt (Alkan)	nicht identifiziert	nicht identifiziert	0
4	16,775	Maleinsäure-anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	338102
5	17,882	Substanz 1	nicht identifiziert	nicht identifiziert	0
6	18,029	Substanz 2	nicht identifiziert	nicht identifiziert	0
7	20,866	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	96520
8	33,494	Phthalsäure-anhydrid	eindeutig	Id.	90836

Tabelle 23: Chromatogrambericht; Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 1

Peaks: 5	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,276	Benzol	eindeutig	identifiziert	19485
2	13,084	Toluol	eindeutig	identifiziert	1849105
3	16,762	Maleinsäure-Anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	266294
4	20,863	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	97607
5	33,465	Phthalsäure-Anhydrid	eindeutig	identifiziert	67580

Tabelle 24: Chromatogrambericht; Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 2

Peaks: 7	Retentionszeit	Name	Substanz Identifikation	Peak Identifikation	Peakfläche
1	9,151	Benzol	eindeutig	identifiziert	42421
2	13,021	Toluol	eindeutig	identifiziert	1713917
3	16,701	Maleinsäure-Anhydrid	wahrscheinlich	identifiziert	412476
4	17,812	Substanz 1	nicht identifiziert	nicht identifiziert	0
5	17,927	Substanz 2	nicht identifiziert	nicht identifiziert	0
6	20,777	Benzaldehyd	eindeutig	identifiziert	143068
7	33,477	Phthalsäure-Anhydrid	eindeutig	identifiziert	136839

Tabelle 25: Chromatogrambericht; Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 3 (Kontrollmessung)

5.5 TGMS-Analyse der Verkokung der WO₃-Oberfläche

Zur Analyse der Verkokung wird eine Thermogravimetrie-Massenspektrometrie (TGMS)-Messung der verkokten WO₃-Probe durchgeführt, die zeitweilig 122 ppm Toluol in synthetischer Luft im Reaktionsofen ausgesetzt war. Die letzte Ofentemperatur, bei der die Reaktionsprodukte gemessen wurden, war 250 °C in trockener synthetischer Luft. Die Messungen werden mit einem TGMS der Firma NETZSCH Typ STA 409 PC/PG mit zwei verschiedenen Trägergasen (Argon und synthetische Luft) durchgeführt. Für die Messungen werden jeweils ca. 125 mg-150 mg Pulver auf einem Al₂O₃-Probenträger aufgebracht. Es wurde ein Temperaturbereich von 30 °C - 600 °C mit einer Heizrate von 5 K/min durchfahren und dabei wurde die Gewichtsabnahme (TG), die Heizleistung im Vergleich zu einer Referenz (DTA) und die Massen der Reaktionsprodukte (MS) aufgenommen. In der ersten Messreihe wurden jeweils mit einem Scan alle Massen von 10-299 amu aufgezeichnet. In einer zweiten Messreihe wurden nur die Massen 18, 44, 54, 77, 78, 91, 104 als charakteristische Massen der Zerfallsprodukte in den GCMS -Messungen aufgenommen. Während die Pulver vor der TGMS deutlich sichtbare Zeichen einer Verkokung (gräuliche Einfärbung des gelben WO₃-Pulvers) aufweisen, zeigt das Pulver nach den TGMS-Messungen an synthetischer Luft wieder seine ursprüngliche gelbe Farbe. Es ist daher davon auszugehen, dass der überwiegende Teil der Verkokung oxidativ entfernt wurde. Die Pulver nach der TGMS-Messung unter Argon zeigen einen dunkelgrünen Farbton, was auf die Reduktion von W(VI)-Kationen zu W(V)-Kationen zurückzuführen ist. Augenscheinlich ist auch bei der TGMS in Argon ein großer Teil der Verkokung durch Oxidation entfernt worden, da eine gräuliche Einfärbung optisch nicht mehr auszumachen ist.



Abbildung 76: Fotografie der WO_3 -Proben

Wegen einer fehlenden reduzierten Vergleichsprobe ist nicht eindeutig auszumachen, ob ein überwiegender Teil der Verkokung entfernt wurde. In der Abbildung 77 sind die TG-Messungen für drei verkokte WO_3 -Proben, davon zwei in synthetischer Luft und eine in Argon, dargestellt. Die beiden Proben in synthetischer Luft zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Bei beiden Proben findet die stärkste Massenabnahme in einem Temperaturbereich von 330 °C bis 430 °C statt.

Die Probe unter Argon zeigt im gesamten Temperaturbereich eine gleichförmige Massenabnahme. Die gesamte Massenabnahme der Probe unter Argon ist deutlich stärker als unter synthetischer Luft. Es ist anzunehmen, dass bei der oxidativen Umsetzung der Verkokung Gittersauerstoff verbraucht wird. Dies korreliert auch mit der grünen Verfärbung der Probe, die durch $W(V)$ Kationen hervorgerufen wird.

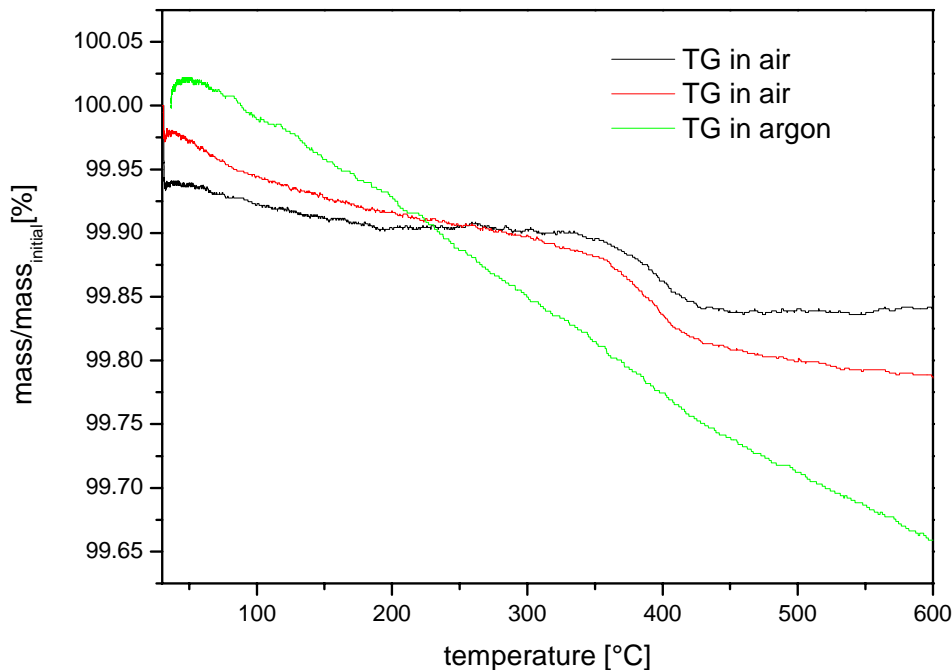


Abbildung 77: Ergebnisse der TG-Messungen an drei verkokten WO₃ Proben; zweimal jeweils unter synthetischer Luft und einmal in Argon

Die Massenabnahme bei den WO₃-Proben in Luft ist direkt korreliert mit einem Peak im MS-Signal bei der Masse 44 (amu) statt (Abbildung 78). Bei der Masse 44 handelt es sich mit Sicherheit um die Bildung von Kohlendioxid. Es findet also bei diesen Temperaturen (330 °C-430 °C) eine Totaloxidation der oberflächlichen Verkokung statt. Kohlenmonoxid kann leider aufgrund der verwendeten synthetischen Luft (mit Stickstoff ebenfalls mit Masse 28) nicht nachgewiesen werden, so dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob die Umsetzung vorwiegend zu CO₂ oder CO erfolgt. Die Massenabnahme der Probe in Argon ist nicht eindeutig mit einem Ergebnis der Massenspektrometrie korreliert. Ebenfalls in der Abbildung 78 ist der Verlauf der Masse 44 für die Messung unter Argon aufgetragen. Es zeigt sich, dass diese Emission deutlich schwächer ausfällt als bei den Proben in Luft. Die Desorption von Kohlendioxid (Masse 44) nimmt im gesamten Verlauf der Messung zu und steigt gegen Ende der Messung, also bei Temperaturen ab 550 °C, sogar noch etwa steiler an. Auch bei der Messung mit Argon ist Stickstoff als Rest vorhanden, daher ist auch hier die quantitative Betrachtung der CO-Desorption nicht möglich. Aufgrund der geringen CO₂ Desorption und da organische Desorptionsprodukte nicht nachgewiesen wurden (s.u.), ist die Bildung von CO wahrscheinlich.

In keiner Messung (weder mit synthetischer Luft noch mit Argon) desorbieren Substanzen mit einer Masse über 44 amu in einer nachweisbaren Konzentration. Es gibt also keine Desorption organischer Reste, die einen weiteren Hinweis auf die Reaktionsprozesse des Toluol auf der Oberfläche liefern könnten. Aufgrund der Untersuchungen ist es wahrscheinlich, dass es sich bei den Rückständen auf der Oberfläche nicht um schwerflüchtige organische Verbindungen (z.B. Phthalsäureanhydrid) sondern um Kohlenstoff handelt.

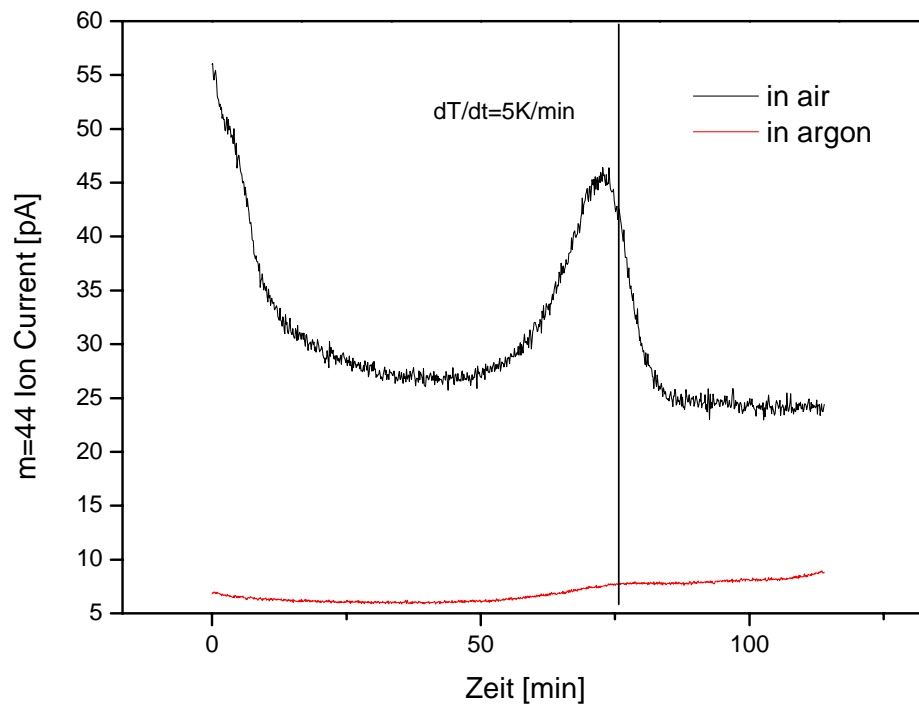


Abbildung 78: Auszug aus den Ergebnissen der MS-Messung (Masse 44) von zwei verkokten Proben; einmal in synthetischer Luft und einmal in Argon

6. Diskussion und Ausblick

Multisignalgewinnungsverfahren wie Temperaturzyklen, Impedanzmessungen und gezielte Sensorpolarisation werden vielfach untersucht und eingesetzt, um den Informationsgehalt von Gassensormessungen zu erhöhen. Die Motivation für dieses Vorgehen liegt in der hohen Zahl möglicher Ziel- und Störgrößen, die für die Anwendung von Gassensoren relevant sind. Es gibt eine Vielzahl von Arbeiten zur Anwendung von Temperaturzyklen zur Unterscheidung von Gasen. Der überwiegende Anteil dieser Arbeiten beschränkt sich auf die phänomenologische Untersuchung des selektiven Nachweises verschiedener Gase oder Stoffgruppen. In dieser Arbeit wurden dem spezifischen Nachweis zugrunde liegenden Oberflächenprozesse explizit untersucht. Für viele andere Prozesse können aufgrund dieser Untersuchungen mit dem entwickelten Reaktionsmodell aus den Daten der temperaturzyklischen Messungen Rückschlüsse auf die Oberflächenreaktionen gezogen werden.

6.1 Zeitkonstanten für die Gasreaktion von Lösemittel auf der Sensoroberfläche und der Einfluss auf den Einsatz von temperaturzyklisch betriebenen Sensoren

Temperaturzyklen sind das am häufigsten untersuchte Verfahren zur Multisignalgewinnung. Dabei gibt es nur wenige Arbeiten, die eine Modellierung der physikalisch-chemischen Prozesse auf der Oberfläche behandeln und somit eine nicht rein empirische Optimierung der Prozessparameter für Temperaturzyklen durchzuführen. In dieser Arbeit wurde die Änderung der Aktivierungsenergie des elektronischen Transports bei einer Änderung der Temperatur über einen langen Zeitraum (2050 s) zeitlich aufgelöst gemessen. Die Aktivierungsenergie ist nach dem Modell von Madou und Morrison [Mad89] auf die Bandverbiegung und somit auf die negative Oberflächenladung zurückzuführen, die vor allem durch Sauerstoffadsorbate gebildet wird. Laut diesem Modell treten verschiedene Oberflächenspezies von Sauerstoff auf (Formeln 3.14-3.16), die bei unterschiedlichen Temperaturen dominant sind (vgl. Abschnitt 3.1.3). Sofern nicht weiter präzisiert, wird der Begriff Aktivierungsenergie im folgenden Abschnitt immer die Aktivierungsenergie des elektronischen Transports nach dem Modell von Madou und Morrison bezeichnen. Es zeigt sich, dass in diesen Untersuchungen die stärksten Änderungen der Aktivierungsenergie bei Temperaturen zwischen 180 °C und 280 °C auftreten (Abbildung 28). Dies ist konsistent mit der Arbeit von Pulkinnen et al., die für eine kinetische Modellierung und die transiente Messungen der Gleichgewichtseinstellungen

einen Wert von 450 K finden. Als Basis für eine konsistente Modellierung von Temperaturzyklen, werden die Zeitkonstanten dieser Gleichgewichtseinstellung über eine Folge von Messungen der elektronischen Aktivierungsenergie nach einem Temperatursprung ermittelt. Die Änderung der Aktivierungsenergie zeigt unter den Messbedingungen jedoch nur für niedrige Temperaturen ein charakteristisches Verhalten für das sich Zeitkonstanten der Änderung der Oberflächenladung ableiten lassen. Die Messung des Zeitverlaufs der Änderung der Aktivierungsenergie ergibt nur für den Temperatursprung von Raumtemperatur auf 170 °C und von 170 °C auf 230 °C deutliche Sprungantworten, die auf Zeitkonstanten bei Änderung der Bandverbiegung schließen lassen. Dieser Temperaturbereich ist aber für die praktische Anwendung von Temperaturzyklen zu niedrig. Die Zeitkonstanten der Oberflächenreaktionen sind bei diesen Temperaturen i.A. zu hoch, um einen für eine technische Anwendung geeigneten Zyklus mit einem hohen Informationsgewinn zu ermöglichen. Für die Temperatursprünge bei höheren Temperaturen (280 °C und 330 °C) ist keine deutliche Sprungantwort mehr auszumachen, obwohl die Aktivierungsenergie weiter ansteigt (von 730 meV auf 790 meV bei 280 °C und von 790 meV auf 800 meV bei 330 °C (siehe Abbildung 29). Auch wenn eine geschlossene Modellierung beliebiger Temperaturzyklen mit diesen Ergebnissen nicht möglich ist, können vereinfachte Modelle der Oberflächenwechselwirkungen zur Verbesserung der Merkmalsgewinnung beitragen. So stellen Baumbach und Schütze eine Merkmalsgenerierung für eine gepulste Messung von Membransensoren vor, die auf der Annahme beruht, dass sich die elektronische Aktivierung und die zeitliche Änderung der Aktivierungsenergie bei einem schnell gepulsten Sensor jeweils mittels Exponentialfunktionen mit einer charakteristischen Zeit fitten lassen [Bau05]. Diese Methode reduziert also die chemischen Wechselwirkungen auf einen Prozess mit einer charakteristischen Zeit und liefert somit kein vollständiges Modell. Dennoch kann diese Methode im Vergleich zur herkömmlichen rein empirischen Merkmalsgewinnung einen Vorteil darstellen.

6.2 Auswirkung der Wechselwirkung von Lösemitteldämpfen und Feuchte auf die temperaturzyklisch betriebenen Sensoren des Typs GGS 1330 und GGS 5330

Die Wechselwirkung von Feuchte mit dem zu detektierenden Zielgas ist ein bedeutender Störeinfluss, der die Verwendung von Gassensoren in vielen Bereichen einschränkt. Trotz der großen Zahl der publizierten Untersuchungen zur Identifikation verschiedener Gase mit Multisignalverfahren gibt es nur eine geringe Zahl an Untersuchungen, die eine Identifikation der Feuchte und der Kompensation des

Feuchteinflusses auf die Messung des Zielgases behandeln. Eine der wenigen neueren Untersuchungen zeigt die Möglichkeit der simultanen Messung von Feuchte, CO und H₂ mit einem temperaturzyklischen Verfahren [Ank04]. Damit ein solches Verfahren stabil funktionieren kann, ist eine charakteristische Wechselwirkung von Feuchte und reduzierendem Gas im Hinblick auf die verwendete Multisignalmethode, z.B. in Form eines ausgeprägter Temperaturgangs, notwendig.

Die Wechselwirkung mit Feuchte ist für die beiden untersuchten Sensortypen GGS 1330 und GGS 5330 bei den untersuchten Substanzen eine starke Einflussgröße. Die Reaktionen der beiden Sensortypen sind dabei sehr unterschiedlich. Der SnO₂-basierte, Pd dotierte GGS 1330 (Pd-dotiert) zeigt auf alle untersuchten Substanzen einheitlich eine starke positive Wechselwirkung. Die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung ist sehr gering. Nur bei Toluol und Xylol lässt sich deutlich eine Temperaturcharakteristik ausmachen, die Wechselwirkung bei dem Temperaturmaximum des untersuchten Zyklus ist geringer als bei den übrigen Temperaturen. Allerdings ist auch dieser Unterschied nur schwach ausgeprägt. Insgesamt ist daher eine Kompensation der Feuchte durch die im Temperaturzyklus gewonnenen Multisignale sicher nicht zuverlässig. Eine Alternative zur Kompensation der Feuchte aus dem Satz der Multisignale ist die Kompensation durch einen zusätzlichen Feuchtigkeitssensor. Da sich das Gleichgewicht zwischen Feuchte und Lösemittel schnell einstellt, ist eine solche externe Kompensation möglich, erfordert aber einen hohen Kalibrationsaufwand. Eine solche Kompensation der Feuchteabhängigkeit wurde im Verbundprojekt PEGAS an Multisensorarrays durchgeführt [PEG06][Kie06] und ist auf die temperaturzyklischen Daten übertragbar. Der WO₃ basierte GGS 5330 zeigt nur bei einigen Gasen eine deutliche Feuchteabhängigkeit des Sensorsignals. In der Tabelle 26 ist eine Übersicht über den Effekt der Wechselwirkung zwischen Lösemitteldampf und Feuchte auf den Sensorleitwert aufgeführt. Die Tabelle ist nach funktionellen Gruppen gegliedert. Innerhalb der funktionellen Gruppen ist nach aufsteigender Anzahl der Kohlenstoffatome sortiert. Es zeigt sich, dass die Wechselwirkung der Feuchte mit Lösemitteldämpfen der gleichen funktionellen Gruppe bei steigender Anzahl von C-Atomen, einen zunehmend positiven Einfluss auf das Sensorsignal hat. In der Tabelle ist auch das maximale Sensorsignal bei einer relativen Feuchte aufgeführt.

Stoffklasse	Stoff	Maximales Sensorsignal bei 50 % rel. Feuchte [μ S]	Einfluss der Feuchte auf das Sensorsignal
Alkohole	Methanol	50	-
	Propanol	200	o
	Butanol	280	+
Ester	Methylacetat	70	-
	Ethylacetat	70	-
Ketone	Aceton	420	o
	MEK	750	+
	MIBK	630	+
Aromate	Toluol	110	+
	Xylol	190	+
Zyklischer Äther	Dioxan	740	+

Tabelle 26: Übersicht über den Einfluss der Wechselwirkung von Feuchte und Lösemitteldampf auf das Sensorsignal nach funktionellen Gruppen der untersuchten Lösemittel („ - “ deutlich negativer Effekt auf das Sensorsignal; „ o “ nur geringe Änderungen; „ + “ deutlich positive Effekt auf das Sensorsignal)

Es zeigt sich, dass auch das Sensorsignal innerhalb einer funktionellen Gruppe mit der Anzahl der C-Atome zunimmt (Ausnahme MEK und MIBK). Die Feuchteabhängigkeit ist allerdings nicht direkt mit dem Sensorsignal korreliert, da bei einigen Substanzen (Toluol, Xylol) mit einem geringen Sensorsignal eine starke Feuchteempfindlichkeit dieses Signals zu beobachten ist. Der Effekt ist also auf spezifische Reaktionen der Lösemittel mit von der Feuchte gebildeten Plätzen auf der Oberfläche zurückzuführen. Die Abhängigkeit der Feuchtereaktion von der Anzahl der Kohlenstoffatome in Alkanketten kann durch ein Modell einer säurekatalysierten Aufspaltung dieser Ketten durch Brönsted-Säureplätze (H^+) erklärt werden. In einer Arbeit von Barton et al. ist die Isomerisierung und Aufspaltung von n-Heptan auf WO_3 -Katalysatoren mit Brönsted-Säureplätzen beschrieben [Bar99]. Die Messungen in der Arbeit von Barton werden in reduzierender Atmosphäre durchgeführt. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wird eine abgespaltenen Alkylgruppe mit dem Sauerstoff an der Oberfläche reagieren, die Sensoroberfläche teilweise reduzieren und somit zu einer Erhöhung des Leitwerts führen. Die Annahme dieses Reaktionsmodells ist mit den Ergebnissen der Messungen der Reaktionsprodukte von Toluol auf WO_3 Pulver (siehe den folgenden Abschnitt) konsistent. Bei diesen Messungen kommt es zu einer feuchteabhängigen Bildung von Benzol (durch Abspaltung der Methylgruppe).

6.3 Einfluss der Umgebungsfeuchte auf die katalytische Umsetzung von Aromaten auf der Oberfläche von WO₃-Sensoren

Bei den aromatischen Verbindungen Toluol und Xylol ist beim Nachweis durch einen WO₃-basierten GGS 5330 Sensor ein deutlicher Einfluss der Feuchte auf die Sensorreaktion nachgewiesen worden. Dieser Einfluss erschwert den Einsatz solcher Sensoren in einem Sensorsystem zum selektiven Nachweis von Lösemitteln. Mittels des untersuchten Temperaturzyklus lassen sich nicht für alle Gase eindeutige, spezifisch feuchteabhängige Information gewinnen, um den Einfluss der Feuchte zu kompensieren. Das Verständnis der zugrunde liegenden Oberflächenprozesse ist in diesem Falle notwendig, um ein Multisignalgewinnungszyklus mit Feuchtekompensation zu entwickeln.

In der Katalysechemie gibt es eine große Zahl an Veröffentlichungen zur partiellen Oxidation von Toluol und anderen Aromaten auf WO₃ und anderen sauren Metalloxiden. Die in dieser Arbeit beobachteten Oberflächenreaktionen werden besonders im Hinblick auf die Wirkung von Lewis- und Brönsted-Säureplätzen auf der Oberfläche diskutiert. Da diese Brönsted-sauren Plätze auf WO₃ durch Feuchte gebildet werden können, kann dieser Effekt als Erklärung der feuchtesensitiven Reaktionen genutzt werden.

Die Aktivierung des Toluols an einer Lewissäuregruppe mit einem nachträglichen nukleophilen Angriff (der Methylgruppe) durch Gittersauerstoff wird von Kiwi-Minsker et al. als Basisreaktion für die Umsetzung von Toluol zum Benzaldehyd über Vanadiumoxidkatalysatoren angegeben (Abbildung 79) [Kiw01]. Für WO₃ ist eine analoge Umsetzungsreaktion anzunehmen, da WO₃ ein saures Metalloxid mit Lewis-sauren Plätzen ist und ebenfalls als Katalysator für die Erzeugung von Benzaldehyd aus Toluol wirken kann.

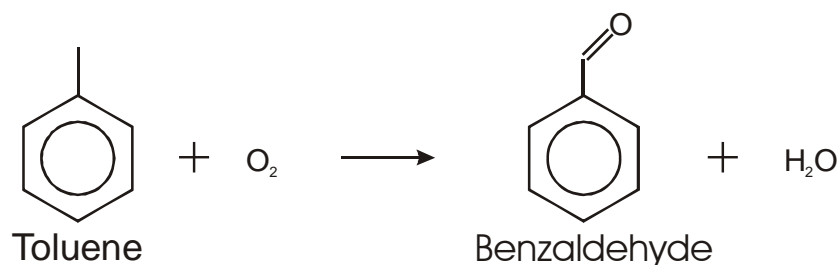


Abbildung 79: Reaktion von Toluol zu Benzaldehyd

In der Katalysechemie ist bekannt, dass Brönsted-saure Plätze zum Aufbrechen des aromatischen Systems (ring fission) und damit zu einem oxidativen Abbau des Rings

führen [Tan89] nach [Kiw01]. Der dabei verbrauchte Sauerstoff wäre beim Sensor als Leitfähigkeitserhöhung nachweisbar. In der Katalyse wird bei der Partialoxidation ein möglichst niedriges Verhältnis von Sauerstoff zu reduzierendem Gas angestrebt, um Verluste durch Totaloxidation zu minimieren und so die Ausbeute und Umsetzungsrate zu erhöhen. Im Vergleich dazu liegt bei sensorischen typischerweise ein wesentlich höheres Verhältnis von Sauerstoff zu reduzierendem Gas vor. Zur Überprüfung, ob sich die oben beschriebenen Reaktionspfade für die Reaktion von Toluol auf WO_3 auf die Sensormessungen übertragen lassen, wurden die Messungen unter für Sensoren realistischen Bedingungen, d.h. für ein hohes Verhältnis von Sauerstoff zu reduzierendem Gas, hier Toluoldampf, und einer Variation der Feuchte im Bereich von 0 %-100 % relativer Feuchte bei Raumtemperatur durchgeführt. Es zeigt sich, dass sich für die verschiedenen Reaktionsbedingungen charakteristische Partialoxidationsprozesse nachweisen lassen. Zumindest für die Sensormessung von Toluol bei den verwendeten Temperaturen, ist also nicht von einer vollständigen Totaloxidation auszugehen.

Als vorwiegende Reaktionsprodukte werden Benzol, Maleinsäureanhydrid, Benzaldehyd und Phthalsäureanhydrid detektiert. Von diesen Reaktionsprodukten wird mit Sicherheit das Maleinsäureanhydrid über einen Reaktionsmechanismus mit Ringspaltung gebildet. Bei dem Phthalsäureanhydrid ist eine solche Reaktion wahrscheinlich, aber mit den durchgeführten Messungen nicht eindeutig belegbar (siehe unten).

Die Art der gebildeten Reaktionsprodukte ist temperaturabhängig. Die höher oxidierten Substanzen Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid sowie Benzol nehmen im Vergleich zum Benzaldehyd bei höheren Temperaturen zu. Bei einer Temperatur von 250 °C zeigt sich vor allem eine Partialoxidation zu Benzaldehyd. Bei 300 °C treten auch Maleinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid in sicher nachweisbaren Mengen auf. Benzol ist nur bei der Messung bei 400 °C sicher nachweisbar. Bei niedrigeren Temperaturen treten nur Spuren auf, die auch aus der Verunreinigung der Toluolprobe oder aus Verunreinigungen des Reaktionsgefäßes stammen können.

Eine feuchteabhängige Änderung der Reaktion zeigt sich am deutlichsten bei den Untersuchungen mit 400 °C, da die Umsetzungsraten bei Temperaturen von 250 °C und 300 °C gering sind und somit Störeffekte die Messungen stärker verfälschen können. Der Vergleich der Messungen der Umsetzungsprodukte von Toluol bei 400 °C zeigt, dass die Menge der nachgewiesenen Umsetzungsprodukte im Vergleich mehrerer Messungen mit gleichen Bedingungen stark schwankt. Im Rahmen dieser Schwankung konnte keine erhöhte Menge an oxidativen Abbauprodukten mit Ringspaltung nachgewiesen werden. Allerdings liegt die Menge an nachgewiesenen Toluol in den Messungen mit 100 % relativer Feuchte deutlich unter der bei 0 % nachgewiesenen

Menge. Das Verhältnis der oxidativen Abbauprodukte zum Toluol bei feuchter Luft ist also wesentlich höher als bei trockener Luft. Der oben beschriebene Mechanismus, nämlich die durch Brönstedtsaure Plätze induzierte Ringspaltung, kann also die Erhöhung der Sensitivität bei Zunahme der Luftfeuchtigkeit erklären.

Der deutlichste Unterschied zwischen den Messungen mit 100 % relativer Feuchte und 0 % relativer Feuchte bei 400 °C liegt in der Menge des gemessenen Benzols. Obwohl es für die Bildung von Benzol keine Literaturnachweise bezüglich der Partialoxidation von Toluol gibt, kann auch dieser Prozess als Reaktion des Toluols mit einer Brönsted-Säuregruppe verstanden werden. Die Isomerisierung und Aufspaltung von Alkanen mittels H^+ ist schon im vorherigen Abschnitt diskutiert worden und kann die Abhängigkeit der Feuchtereaktion von der Anzahl der C-Atome für verschiedene Lösemittel mit gleicher funktioneller Gruppe erklären. Eine Isomerisierung von Dimethylbenzolen (Xylolen) über eine Umlagerung der Methylgruppe auf WO_3 mit Brönsted-Säureplätzen ist von Barton et al. [Bar99] beschrieben worden. In dieser Arbeit wird auch die Bildung von Trimethylbenzol und Toluol nachgewiesen. Es kommt bei diesem Prozess also zu einer Abspaltung der Methylgruppen des Xylols. In dieser Arbeit wurde mit H_2 als Trägergas gemessen, es findet daher keine oxidative Umsetzung der abgespaltenen Methylgruppe statt.

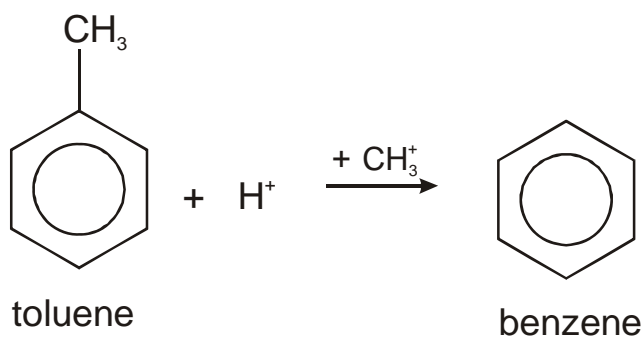
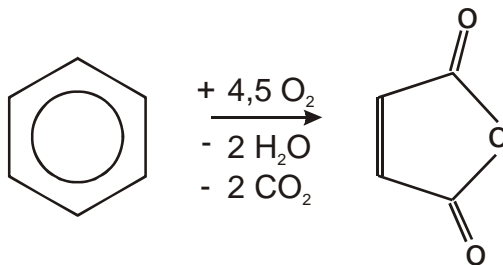


Abbildung 80: Säurekatalysierte Umlagerung einer Methylgruppe

In Analogie zu diesen Ergebnissen gilt für Toluol auf einer WO_3 Oberfläche mit Brönsted-Säureplätzen das in der Abbildung 80 dargestellte Reaktionsschema. Dieses Reaktionsschema erklärt starke Feuchteabhängigkeit der Benzolbildung, die vor allem bei einer Temperatur von 400 °C auftritt. Die Methylgruppe oxidiert wahrscheinlich auf der Oberfläche, da keine Dimethylbenzole nachweisbar sind. Ein Nachweis der Oxidationsprozesse der Methylgruppe (mit Ausnahme der Formonsäure) ist mit dem MS nicht möglich, da die Masse von Methanol und Formaldehyd kleiner als 32 amu sind. Es werden keine Abbauprodukte oder intermediäre Stoffe nachgewiesen.

Benzol ist ebenfalls eine Quelle für die Bildung von Maleinsäureanhydrid auf der WO_3 -Oberfläche, auch hierbei ist der Einfluss der Brödsted-sauren Oberflächenplätze entscheidend. Die Reaktion von Benzol zu Maleinsäureanhydrid und von Naphtalin zu Phtalsäureanhydrid auf einem Katalysator war bis vor wenigen Jahren der wirtschaftlich bedeutendste Syntheseweg zu Erzeugung dieser Spezies.



Benzene

Maleic anhydride

Abbildung 81: Reaktion von Benzol zu Maleinsäureanhydrid

Ein alternativer Reaktionspfad zur Entstehung von Maleinsäureanhydrid aus der Oxidation von Toluol wird von Ge et al. angegeben [Ge05]. Dieser Reaktionspfad läuft über die Oxidation der Methylgruppe zur Carbonsäuregruppe, also über die Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure. Benzoesäure wurde aber nur in den Voruntersuchungen mit hoher Toluolkonzentration in nennenswerten Konzentrationen nachgewiesen. Zur Bildung von Phtalsäureanhydrid kommen prinzipiell zwei Wege in Frage. Zum einen stellt die partielle Oxidation von Naphtalin (Abbildung 82), das sich bei der Verkokung auf dem WO_3 bilden könnte eine Quelle dar. Zum anderen kann Phtalsäureanhydrid auch aus o-Xylol gebildet werden (Abbildung 83). Hierbei wäre die Übertragung der Methylgruppe einer Toluolspezies auf eine andere notwendig. Es kann hierbei eine schwache Korrelation mit der Bildung von Benzol und Phthalsäureanhydrid gefunden werden. Da keine Abbauprodukte anderer Xylole in vergleichbarer Konzentration nachgewiesen wurden, legt diese Annahme allerdings nahe, dass eine Substitution der Methylgruppe an eine Toluol oder Benzaldehydspezies vorwiegend in der ortho-Stellung erfolgen würde, wofür es jedoch aufgrund der Durchgeführten Messungen keine Anhaltspunkte gibt. Der Reaktionsweg, der zur Bildung von Phthalsäureanhydrid führt, kann somit nicht eindeutig bestimmt werden.

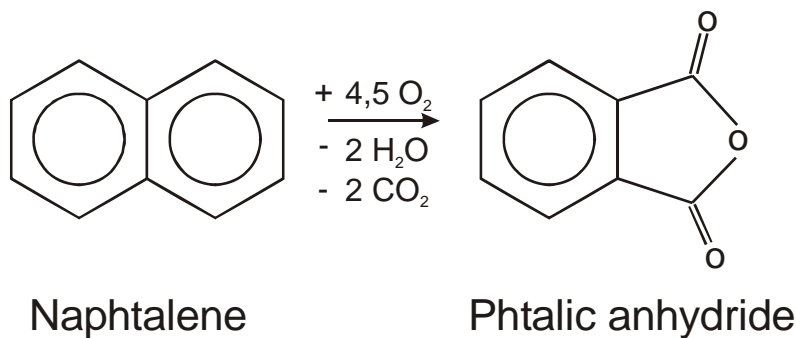


Abbildung 82: Reaktion von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid

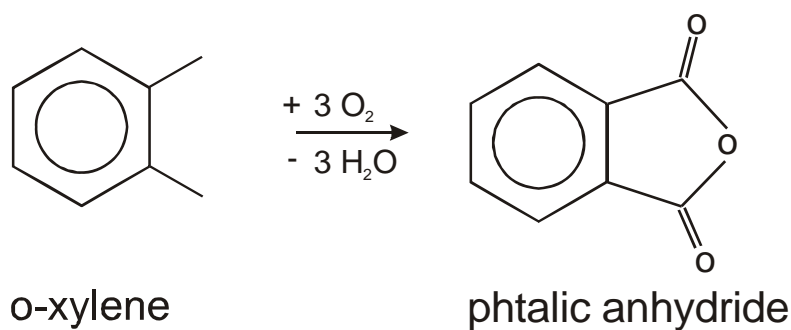


Abbildung 83: Reaktion von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid

Die Dotierung mit Alkalimetallen führt zu einer Reduzierung der Bröstedtsauren Plätze [Kiw01]. Dies könnte somit eine Methode zur Unterdrückung der Feuchteempfindlichkeit darstellen. Die Auswirkung auf die Sensoreigenschaften wurden im Rahmen der Arbeit nicht untersucht. Besonders im Hinblick auf die Verwendung von Spannungszyklen könnte in Kombination mit der hohen Beweglichkeit von Alkalimetalationen im WO₃-Gitter (wie sie z.B. bei der Herstellung von Schichten mit elektrochemisch schaltbarer Transparenz Anwendung findet [Pet01]) auf diesem Weg eine kontrollierte Steuerung des Feuchteinflusses erreicht werden.

Die Untersuchungen zeigen eine starke Zunahme der Umsetzung von Toluol bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 300 °C auf 400 °C. Diese erhöhte Umsetzung spiegelt sich nicht in der Empfindlichkeit der Sensoren wieder, die im gleichen Temperaturbereich gemessen wurden. Ein Grund für diese Diskrepanz sind vermutlich die großen Zeitkonstanten, die bei der Toluoloxidation eine Rolle spielen. Die Reaktion der Abbauprodukte auf dem WO₃-Pulver erfolgt bei 300 °C über einen langen Zeitraum, auch nach einigen Stunden werden noch Abbauprodukte von Toluol identifiziert (siehe dazu Tabelle 8 und Tabelle 9). Besonders bei einer Erhöhung der Temperatur (siehe dazu Tabelle 12 für eine Erhöhung der Temperatur von 300 °C auf 400 °C) werden große Mengen an oxidativen Abbauprodukten gebildet. Dieser Effekt verhindert auch, dass

der Einfluss der Feuchte über den untersuchten Temperaturzyklus zu kompensieren ist. Für eine Entwicklung eines für diese Kompensation geeigneten Temperaturzyklus, wäre eine in-situ Reaktionsuntersuchung sinnvoll, die genauen Aufschluss über die Zeitkonstanten der Änderung der chemischen Reaktion aufgrund der geänderten Feuchte liefern kann.

6.4 Diskussion der Ergebnisse der TGMS-Messungen im Hinblick auf die temperaturzyklischen Messungen zur Wechselwirkung von Feuchte und Lösemittel

Der WO_3 -basierte GGS 5330 Sensor zeigt in vielen Fällen nach einem Angebot von Lösemitteln eine langanhaltende Erhöhung des Grundleitwerts im Vergleich zum Wert vor der Messung. Ein Beispiel ist für die temperaturzyklische Messung von Xylol in der Abbildung 84 dargestellt (jeweils für P1 des in Abschnitt 5.4 beschriebenen Zyklus). Nach dem Angebot von Xylol ist der Grundleitwert deutlich erhöht. Auch 20 min nach dem Gasangebot beträgt der Grundleitwert mit $10,4 \mu\text{S}$ noch mehr als den dreifachen Wert wie vor dem Xylolangebot ($3,3 \mu\text{S}$).

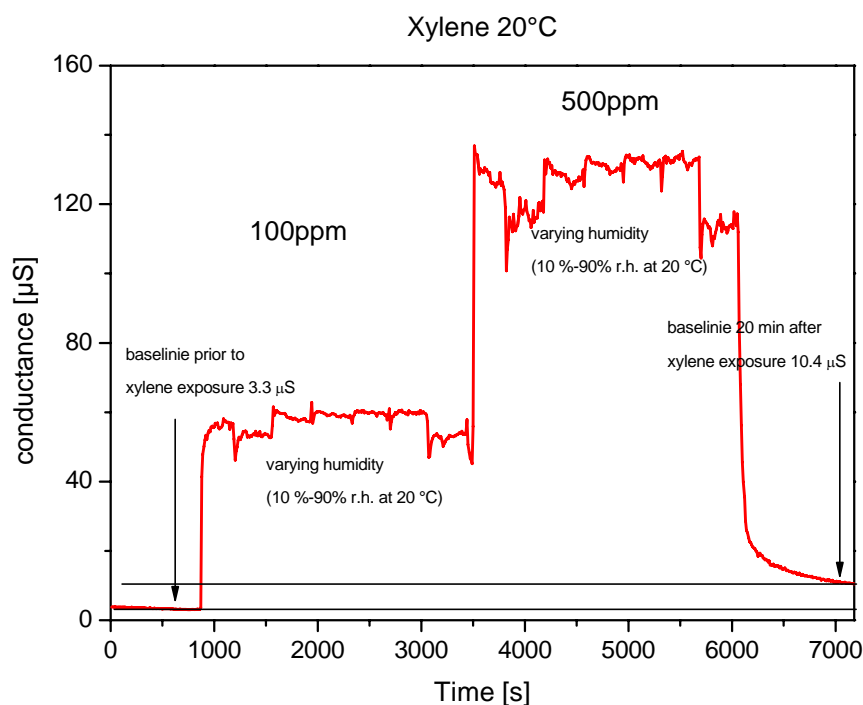


Abbildung 84: Erhöhung des Grundleitwerts des GGS 5330 Sensor nach einem Angebot von Xylol für einen ausgewählter Punkt (P1) aus dem Temperaturzyklus

Mit den durchgeführten Messungen kann nicht festgestellt werden, ob es sich um eine sehr langsam abklingende zeitweilige Erhöhung des Sensorleitwerts oder auch um irreversible Änderung des Sensorleitwerts, also um eine Sensordrift handelt, da zwischen zwei verschiedene Gasangeboten typischerweise nur zwei Stunden Einlaufzeit gelassen wurden. Auch wenn die Änderungen im Grundleitwert wegen der hohen Sensitivität des GGS 5330 auf die in dieser Arbeit untersuchten Lösemittel nicht zu einer starken Verfälschung der Ergebnisse führt, ist für andere Einsatzbereiche von Sensoren eine solch starke Änderung der Sensoreigenschaft eine Einschränkung, besonders wenn es auch um den Nachweis von sehr niedrigen Konzentrationen geht, für die der GGS 5330 wegen seiner hohen Sensitivität prinzipiell geeignet wäre. Die Ursachen der Änderungen der Sensoreigenschaften können im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Die Untersuchungen der Reaktionsprodukte von Toluol auf WO_3 -Pulver und die TGMS Untersuchungen der verwendeten Pulver legen aber nahe, dass es sich bei den beobachteten Veränderungen um eine Verkokung der Sensorschicht handelt. Die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten haben gezeigt, dass es zumindest bei niedrigen Temperaturen ($250\text{ °C} - 300\text{ °C}$) zu einer Verkokung von WO_3 -Pulvern kommt. Die TGMS Untersuchungen zeigen, dass diese Schicht ab einer Temperatur von 330 °C langsam abgebaut wird. Die verstärkte Massenabnahme und das erhöhte Auftreten von CO_2 als Oxidationsprodukt dauern bei einer Heizrate von 5 K pro min etwa bis zu einer Temperatur von 430 °C an. Da bei den TGMS Messungen in Luft und auch in Argon keine Emissionen von Verbindungen mit Masse oberhalb von 44 amu detektiert wurden, ist davon auszugehen, dass es sich bei der Verkokung um Kohlenstoff oder um sehr schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe handelt. Die verwendeten Temperaturzyklen variieren die Temperatur des Sensorheizers gerade in dem Temperaturbereich, in dem bei der TGMS die Verkokung oxidiert wurde. Wegen der Anordnung des Sensorheizers und eines Temperaturgradienten auf der Schicht ist die tatsächliche Temperatur der Sensorschicht sogar noch etwa 30 °C geringer, also nur $300\text{ °C} - 400\text{ °C}$ (vergleiche Abschnitt 4.1.3). Eine eventuell durch das Gasangebot entstandene Verkokung würde also äußerst langsam abgebaut und ist daher wahrscheinlich die Ursache für die Änderungen im Grundleitwert. Zur Vermeidung einer solchen Änderung sollten WO_3 basierte Sensoren mindestens für einige Zeit auf eine Temperatur von deutlich über 430 °C geheizt werden. Die TGMS-Untersuchungen zeigen, dass die Verkokung auch in der Argonatmosphäre abgebaut wird (zumindest teilweise). Die Verfärbung der Probe in Argon während der TGMS-Messung lässt auf die Reduktion der W(VI) zu W(V) Ionen schließen. Der Sauerstoff für die Oxidation der organischen Verkokung wird also aus dem Gitter des Wolframoxids abgebaut. Die TG-Messung zeigt über den gesamten Temperaturverlauf

eine fast gleichbleibende Massenabnahme, die ab 550 °C noch mal etwas ansteigt. Dies weist darauf hin, dass noch nicht der gesamte organische Rest von der Oberfläche entfernt wurde. Es wird kaum CO₂ nachgewiesen, so dass davon auszugehen ist, dass ein relevanter Teil der Massenabnahme durch die Oxidation des organischen Rests zu CO bedingt ist. Da die Massenabnahme der Probe in Argon etwa doppelt so hoch ist wie die Massenabnahme der Proben in Sauerstoff, wird offensichtlich ein großer Teil des organischen Rests oxidiert. Dies zeigt, dass die Annahme von Madou (siehe Abschnitt 3.1.5), nämlich dass die Sensorreaktion überwiegend durch die Oxidation des reduzierenden Gases mit Oberflächensauerstoff zustande kommt, für das WO₃ nicht zutrifft. Bei reduzierenden Bedingungen geschieht die Oxidation von Oberflächenadsorbaten durch Gittersauerstoff; unter Argonatmosphäre ist nur eine Reaktion mit Gittersauerstoff (nach Gleichung 3.25) möglich. Diese tritt bereits bei und unterhalb von Temperaturen auf, bei denen die Umsetzung mit Oberflächensauerstoff geschieht. Es ist davon auszugehen, dass die Oxidation mit Gittersauerstoff auch in synthetischer Luft geschieht und der Sauerstoff von der Oberfläche nachgeliefert wird und daher eine dauerhafte Reduktion des Gitters verhindert. Offensichtlich sind für die Umsetzung von reduzierendem Gas, an der WO₃- Oberfläche mindestens zwei verschiedene Reaktionen, die im Abschnitt 3.1.5 diskutiert worden sind, beteiligt, da die Reaktion an synthetischer Luft eine ganz charakteristische Temperaturabhängigkeit hat, die sich bei den Messungen in Argon nicht findet. Diese Oberflächenreaktion in synthetischer Luft bildet offensichtlich überwiegend CO₂ mit den Oberflächensauerstoffspezies (nach Gleichung 3.23 und 3.24).

7. Anhang

7.1 Detaillierte Darstellung der temperaturzyklischen Messungen der Wechselwirkung von Feuchte und Lösemitteldämpfen.

7.1.1 Zur Mittelung ausgewählte Bereiche im Messprofil für die verschiedenen Lösemittel dargestellt an den Messdaten des GGS 1330

Für die Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Feuchte und Lösemitteldämpfen in Abschnitt 5 wurden gemittelte Sensorleitwerte an verschiedenen Punkten der Temperaturzyklen dargestellt. Die gemittelten Werte wurden aus der Messung des Sensorleitwerts bei 100 ppm und 500 ppm des jeweiligen Lösemittels bei Variation der Feuchte von 10 % relativer Feuchte bis 90 % relativer Feuchte bei 20 °C gewonnen. In den folgenden Abbildungen ist der Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 Sensors dargestellt (rote Messpunkte). Die Für die Bestimmung der gemittelten Sensorsignals verwendeten Werte sind als grüne Punkte dargestellt.

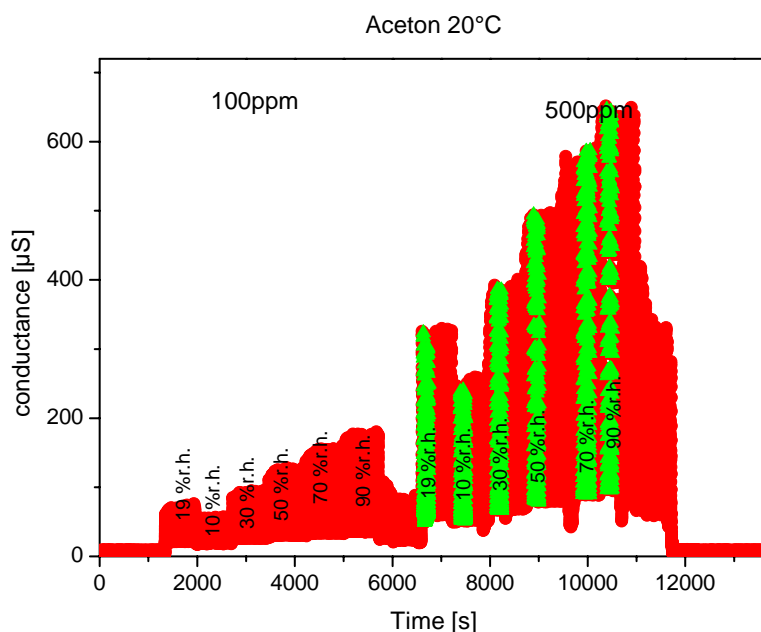


Abbildung 85: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Aceton und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

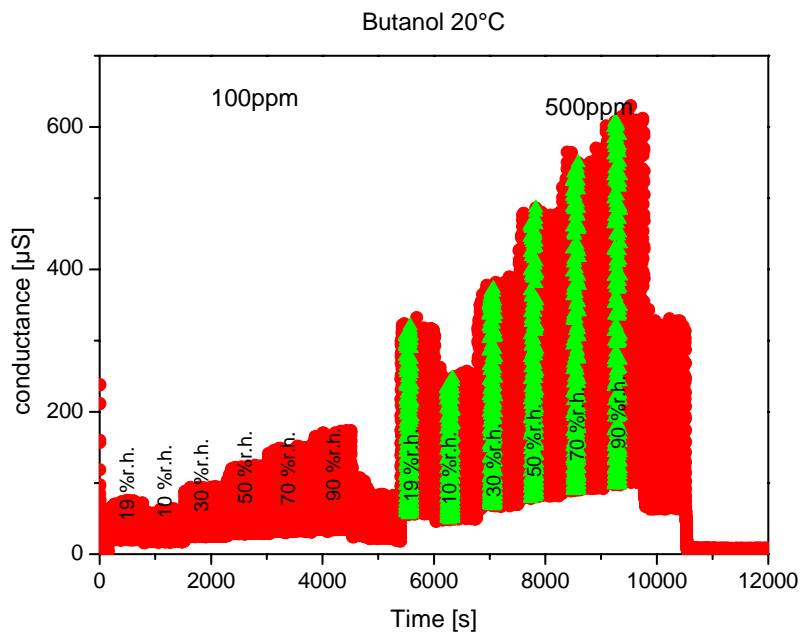


Abbildung 86: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Butanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

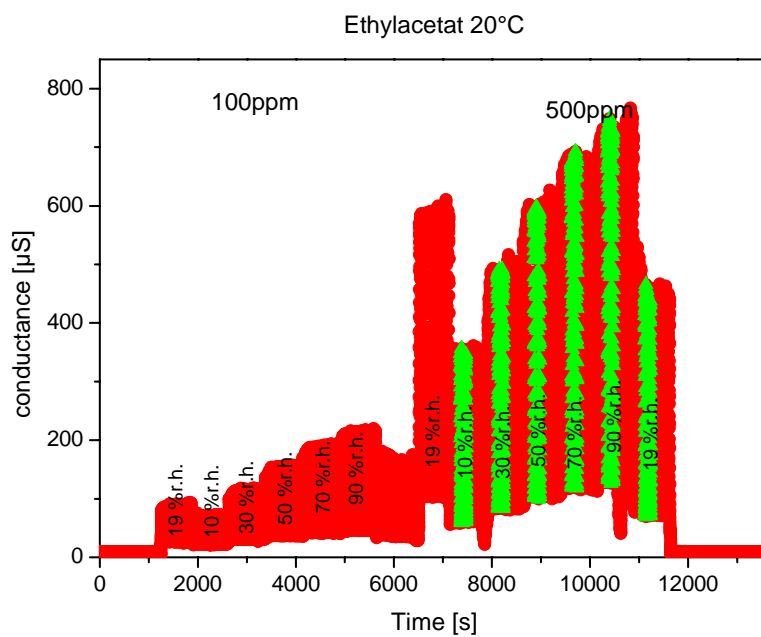


Abbildung 87: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Ethylacetat und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

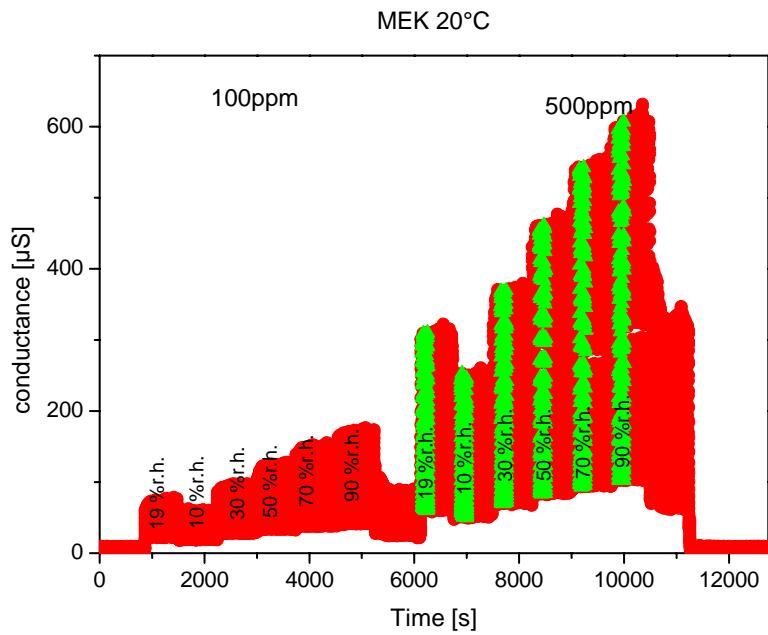


Abbildung 88: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methyl-Ethyl-Keton (MEK) und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

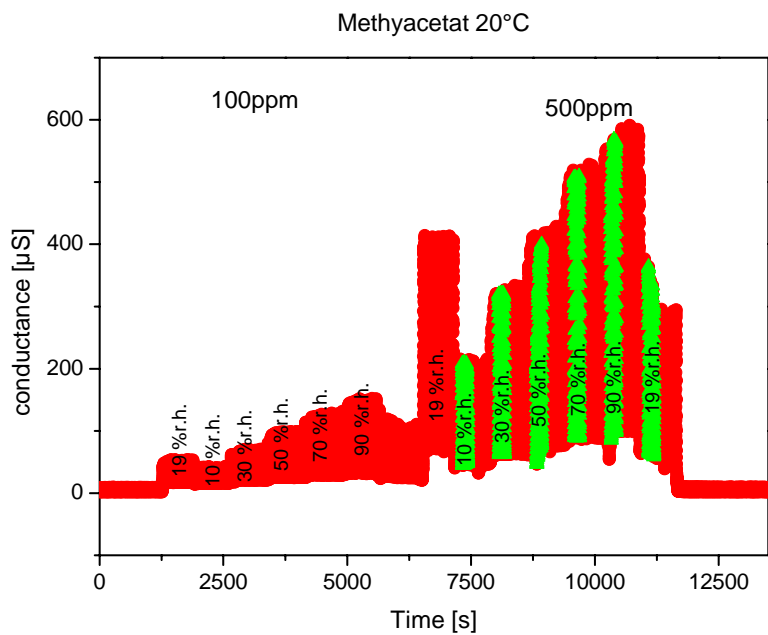


Abbildung 89: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methylacetat und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

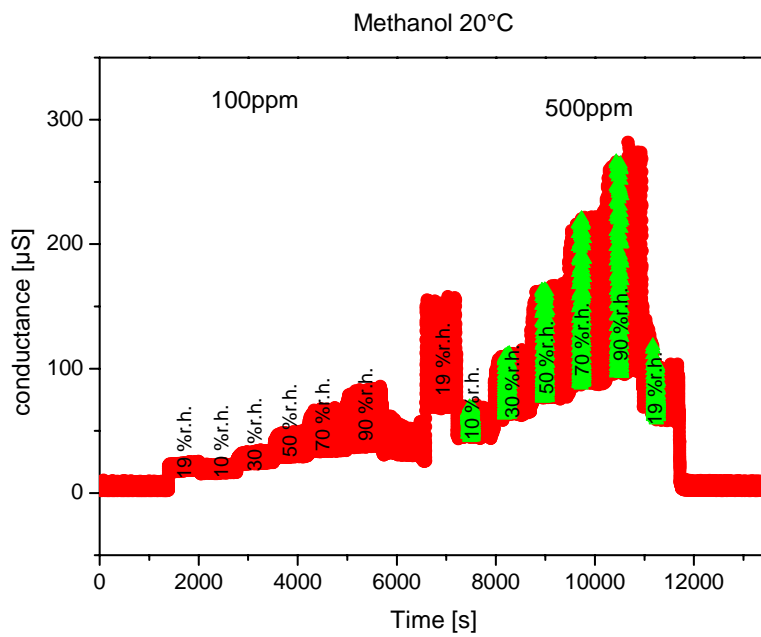


Abbildung 90: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

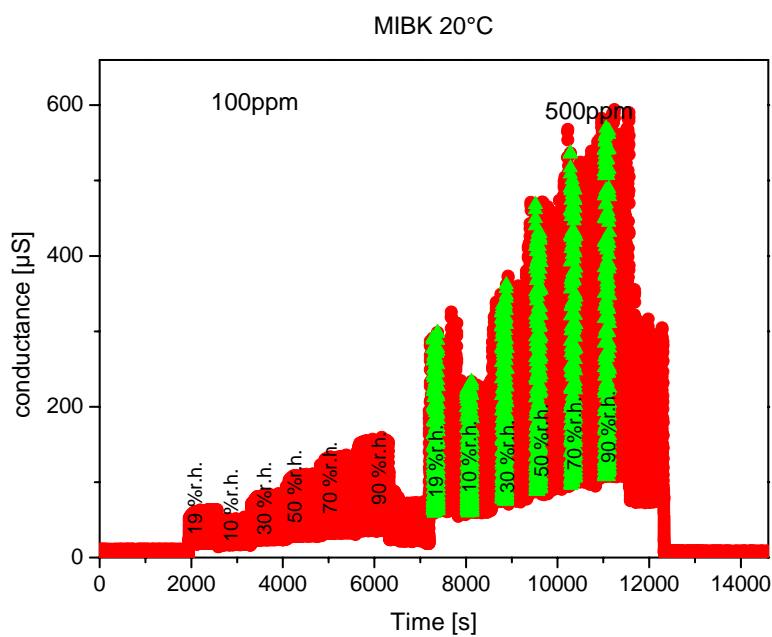


Abbildung 91: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm MIBK und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

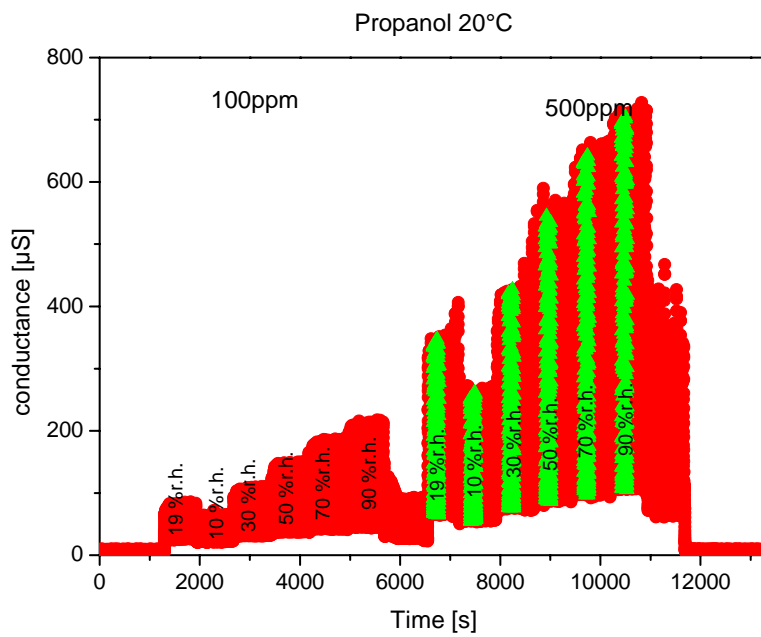


Abbildung 92: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Propanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

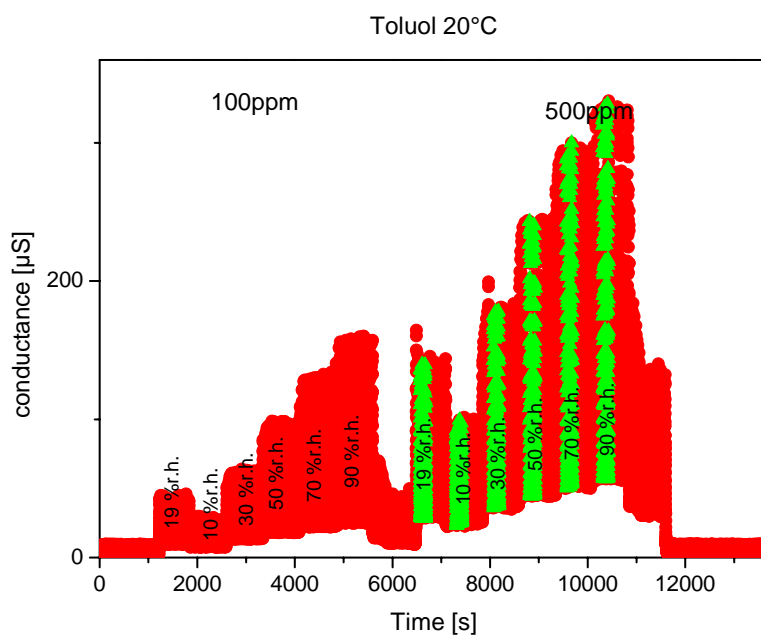


Abbildung 93: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Toluol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

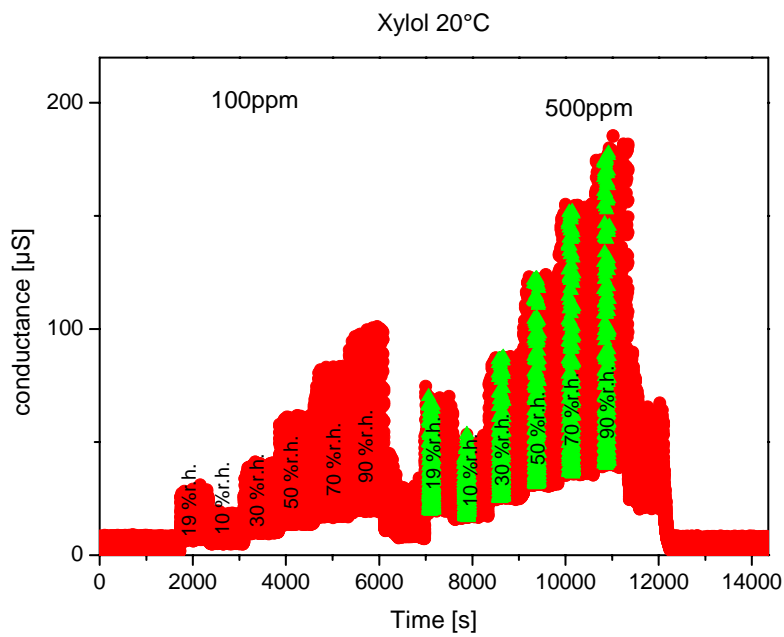


Abbildung 94: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Xylol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

7.1.2 Zur Mittelung ausgewählte Bereiche im Messprofil für die verschiedenen Lösemittel dargestellt an den Messdaten des GGS 5330

Für die Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Feuchte und Lösemitteldämpfen in Abschnitt 5 wurden gemittelte Sensorleitwerte an verschiedenen Punkten der Temperaturzyklen dargestellt. Die gemittelten Werte wurden aus der Messung des Sensorleitwerts bei 100 ppm und 500 ppm des jeweiligen Lösemittels bei Variation der Feuchte von 10 % relativer Feuchte bis 90 % relativer Feuchte bei 20 °C gewonnen. In den folgenden Abbildungen () ist der Verlauf des Leitwerts des WO₃ basierten GGS 5330 Sensors dargestellt (rote Messpunkte). Die Für die Bestimmung der gemittelten Sensorsignals verwendeten Werte sind als grüne Punkte dargestellt.

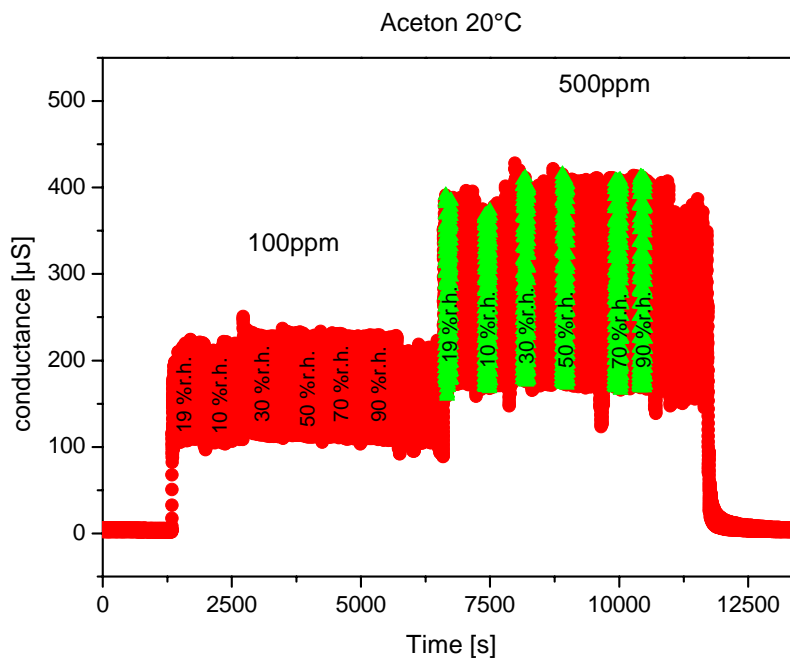


Abbildung 95: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Aceton und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

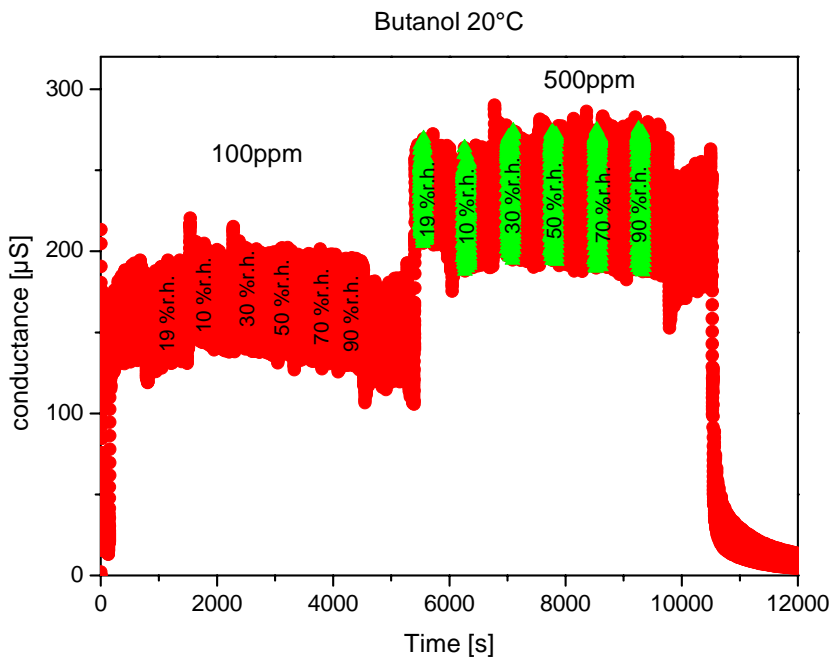


Abbildung 96: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Butanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

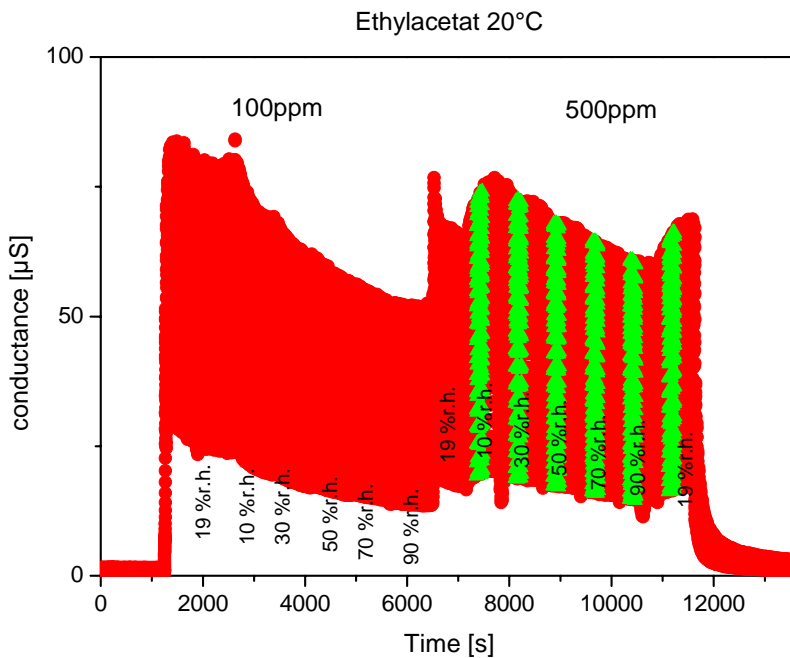


Abbildung 97: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Ethylacetat und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

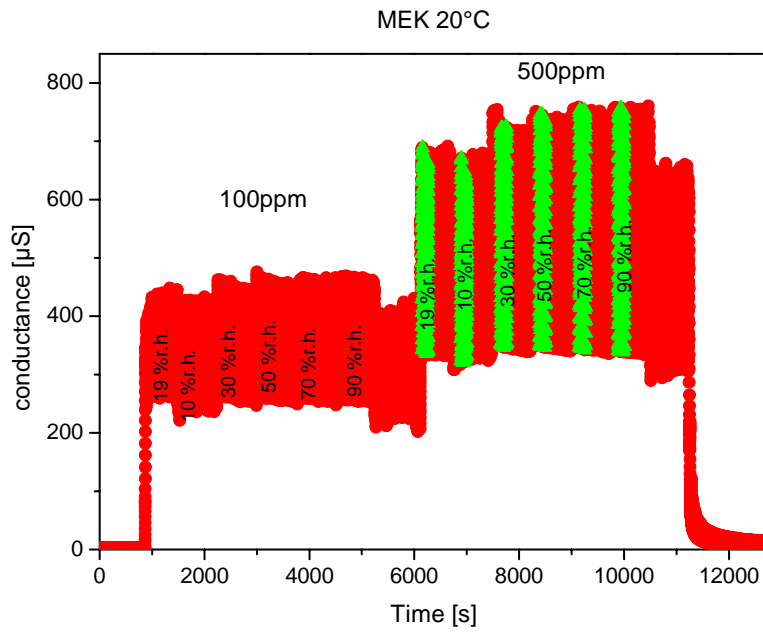


Abbildung 98: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methyl-Ethyl_keton (MEK) und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

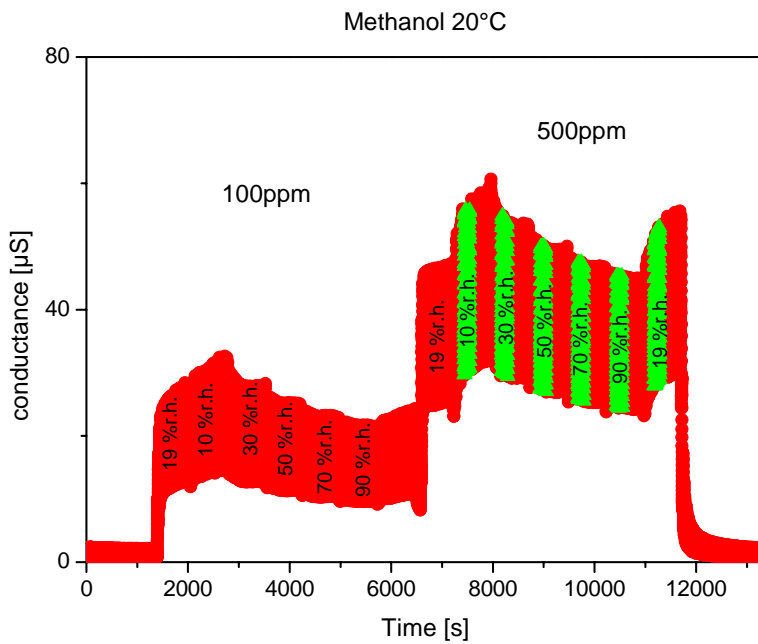


Abbildung 99: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

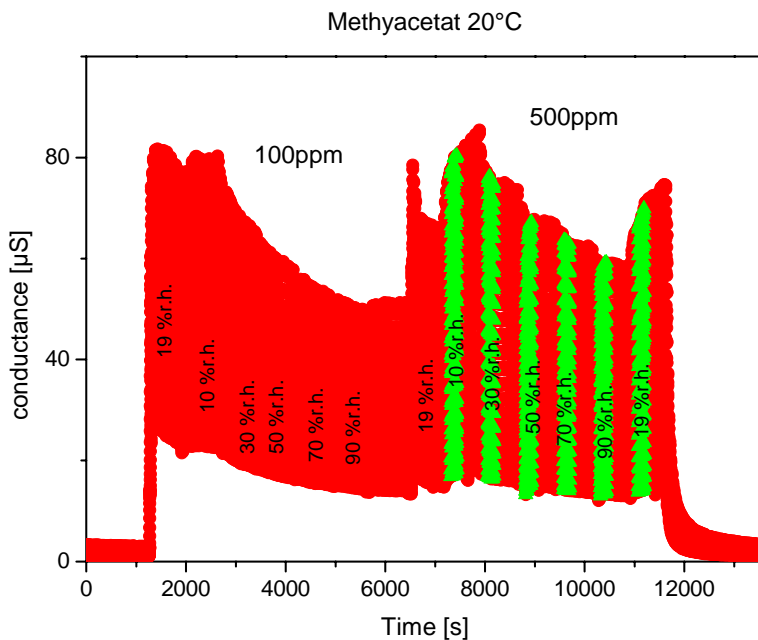


Abbildung 100: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methyacetat und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

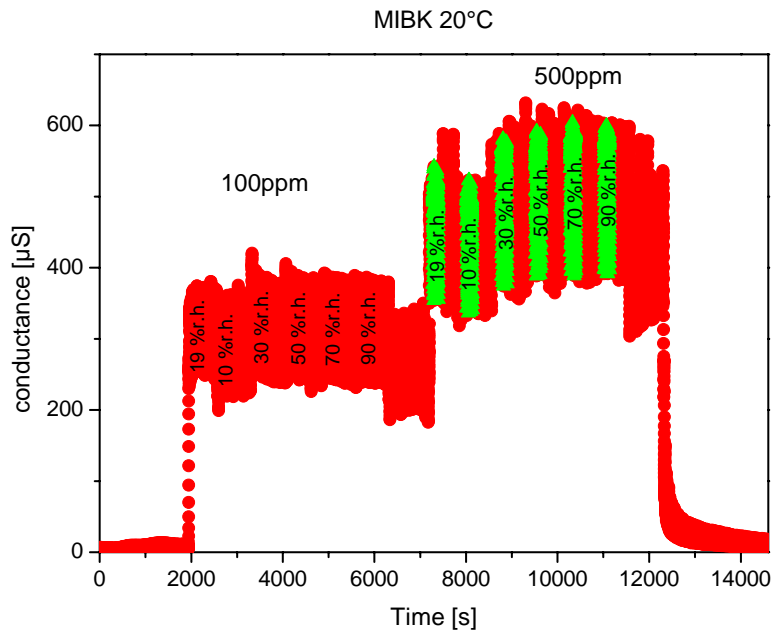


Abbildung 101: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methyl-Isobutyl-Keton und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

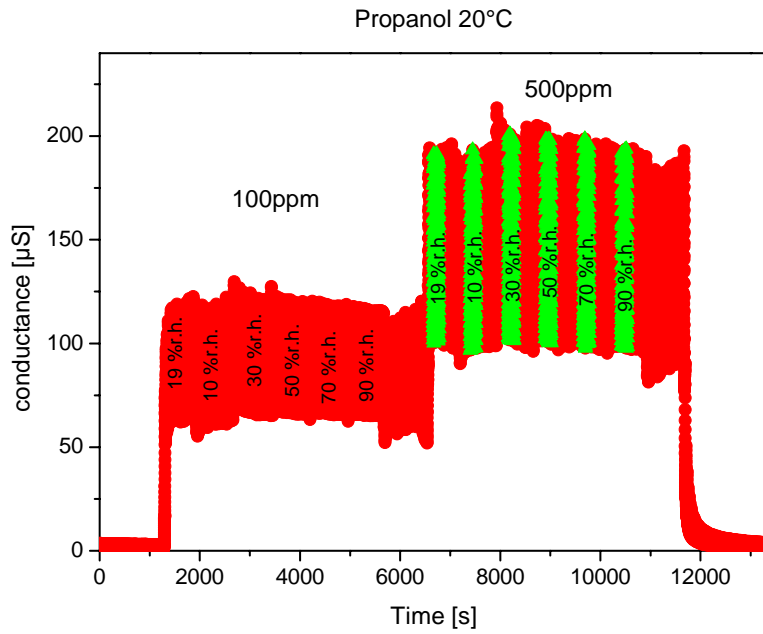


Abbildung 102: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Propanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

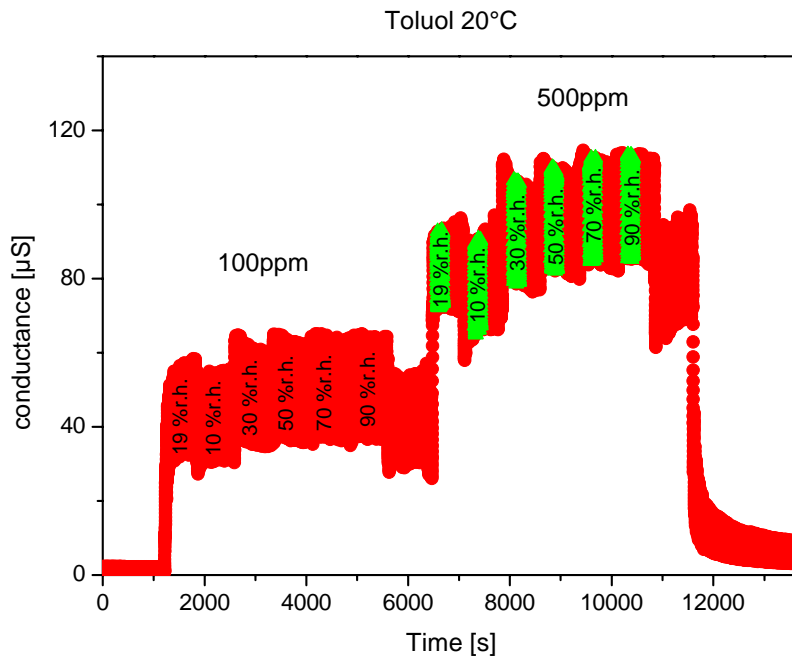


Abbildung 103: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Toluol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

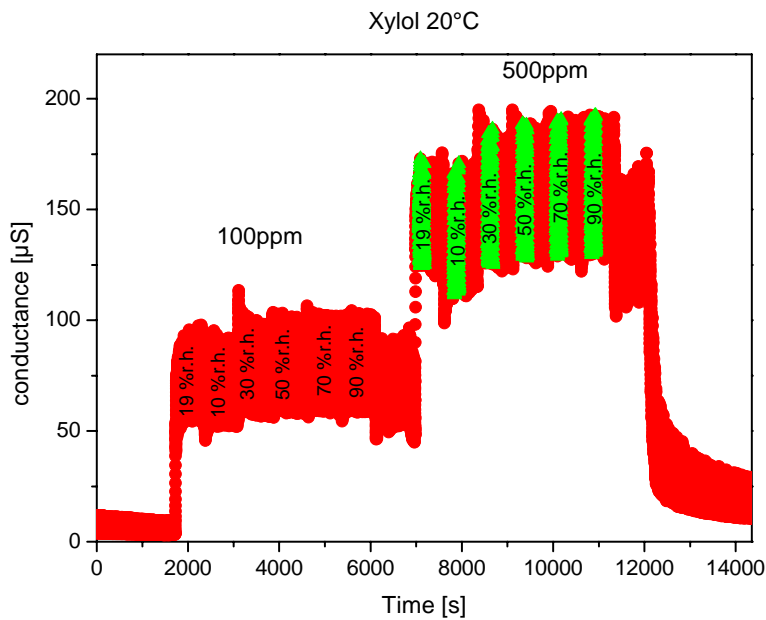


Abbildung 104: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)

7.1.3 Vollständige Darstellung der gemittelten, temperaturzyklischen aufgenommen Sensorsignale des GGS 1330 in den einzelnen ausgewählten Bereichen

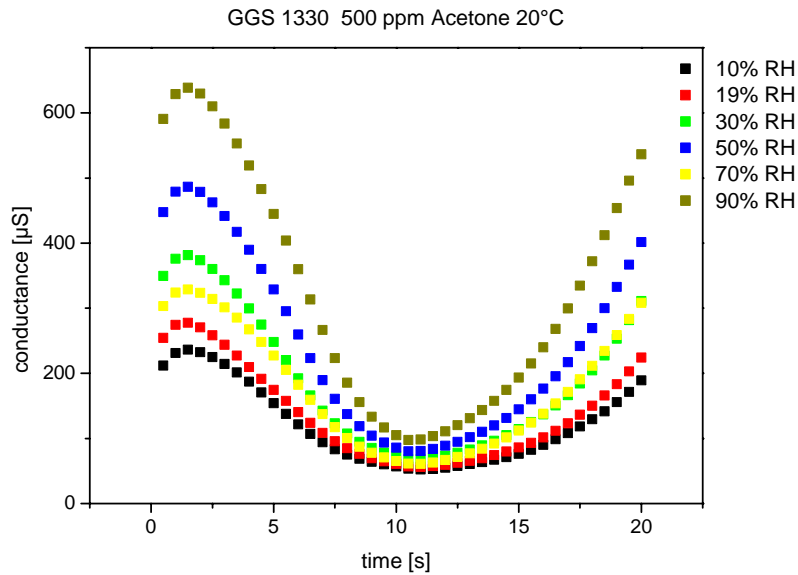


Abbildung 105: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Aceton und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

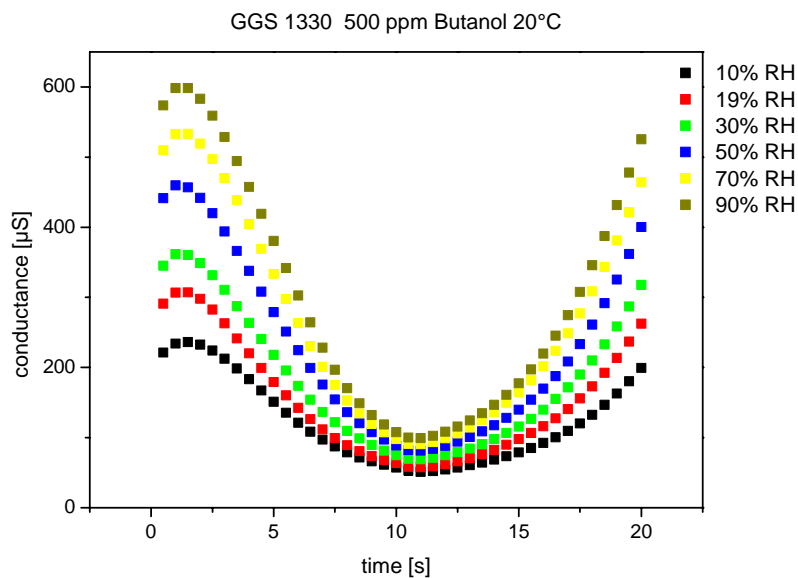


Abbildung 106: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Butanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

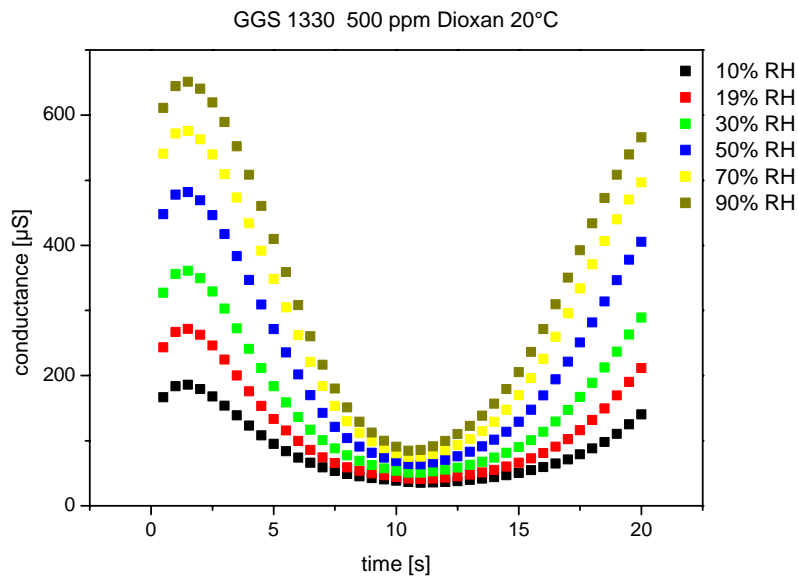


Abbildung 107: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Dioxan und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

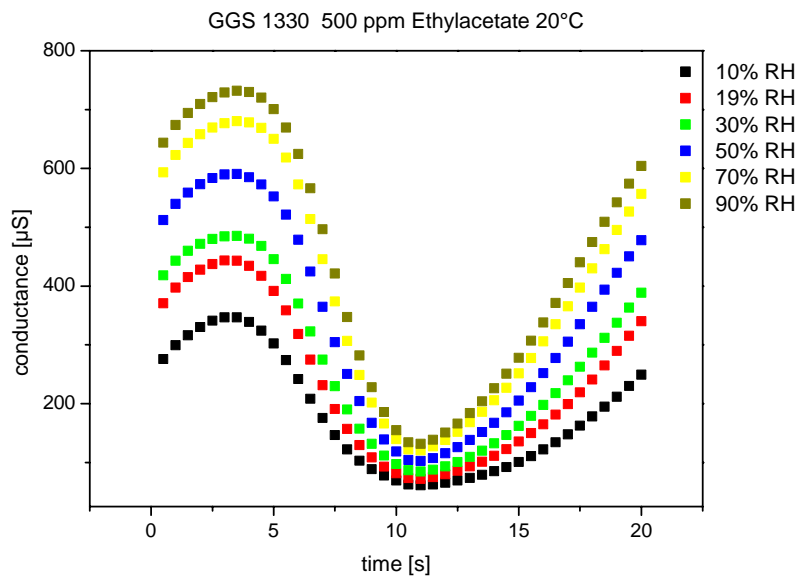


Abbildung 108: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Ethylacetat und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

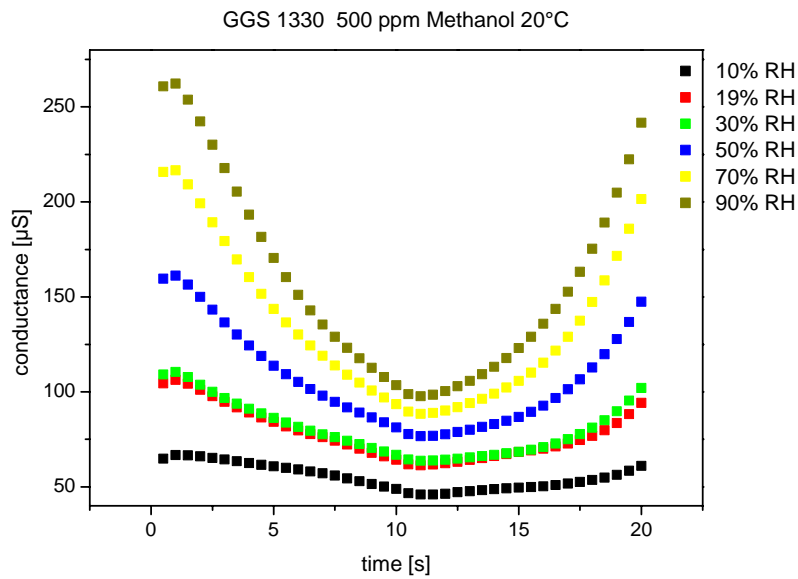


Abbildung 109: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

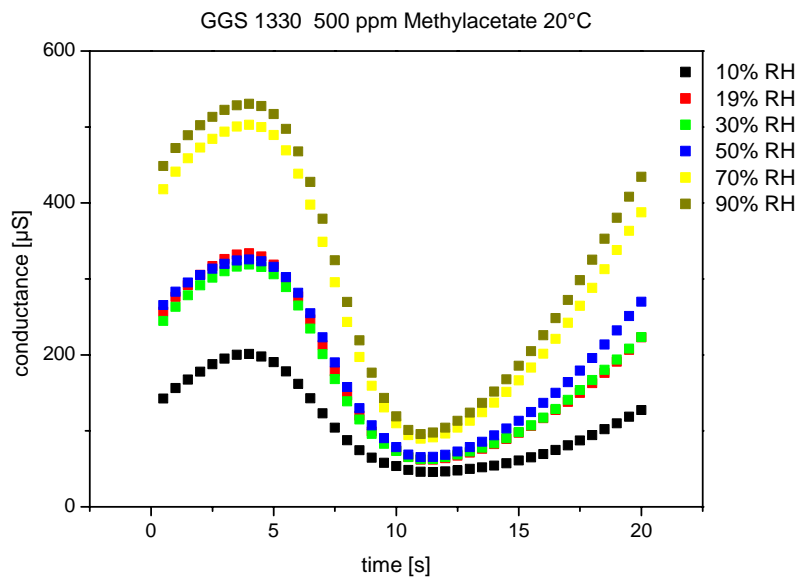


Abbildung 110: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methylacetat und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

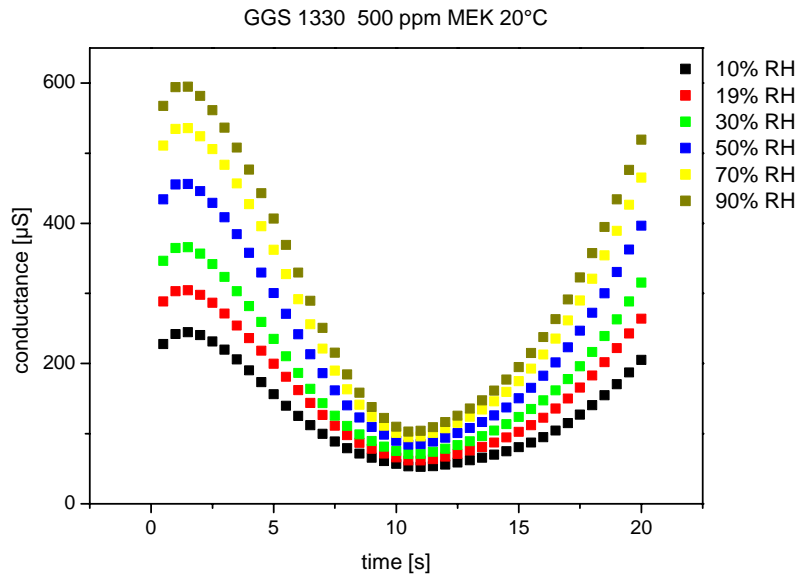


Abbildung 111: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methyl-Ethyl-Keton (MEK) und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

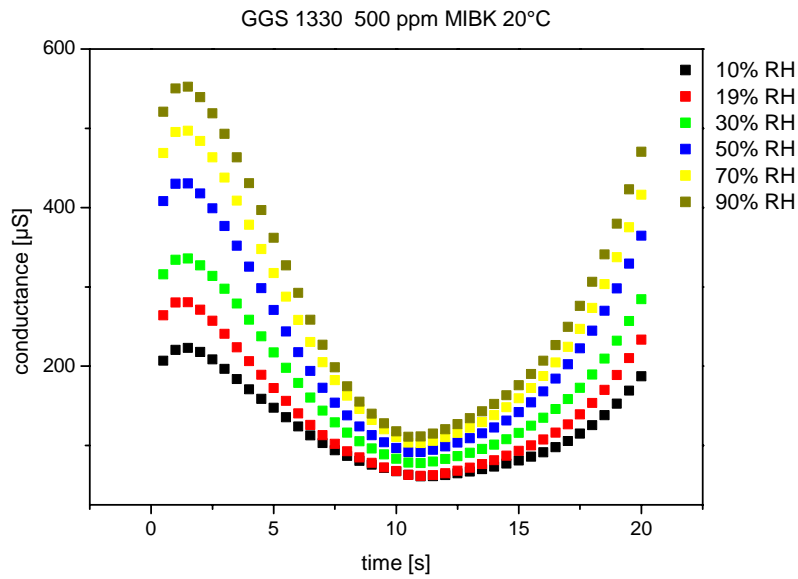


Abbildung 112: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methyl-Isobutyl-Keton (MIBK) und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

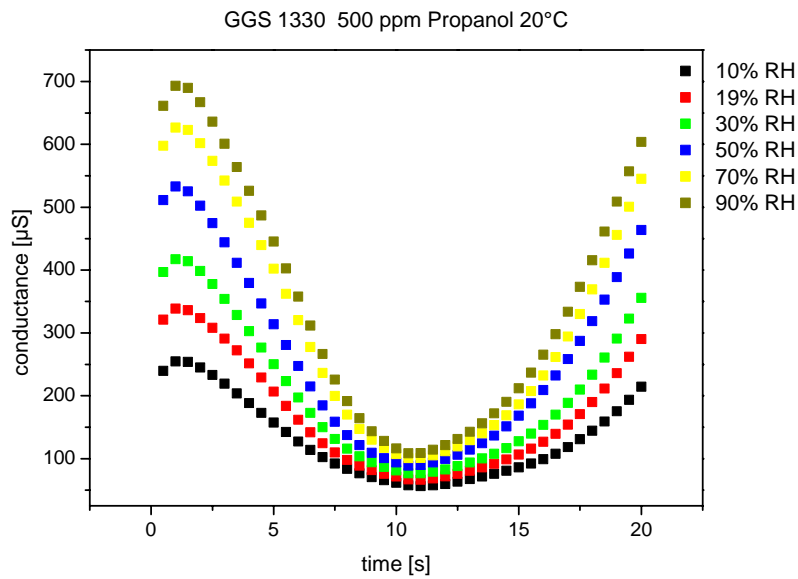


Abbildung 113: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Propanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

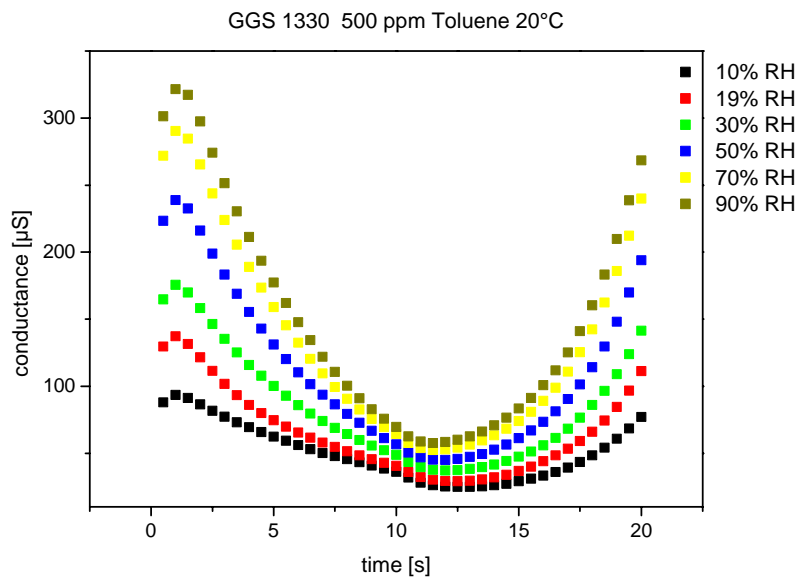


Abbildung 114: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Toluol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

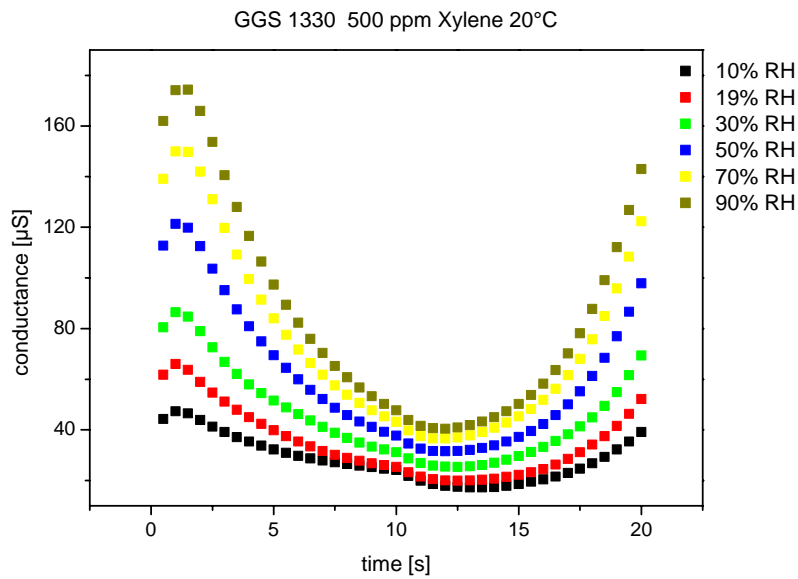


Abbildung 115: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Xylol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

7.1.4 Vollständige Darstellung der gemittelten, temperaturzyklischen aufgenommen Sensorsignale des GGS 5330 in den einzelnen ausgewählten Bereichen

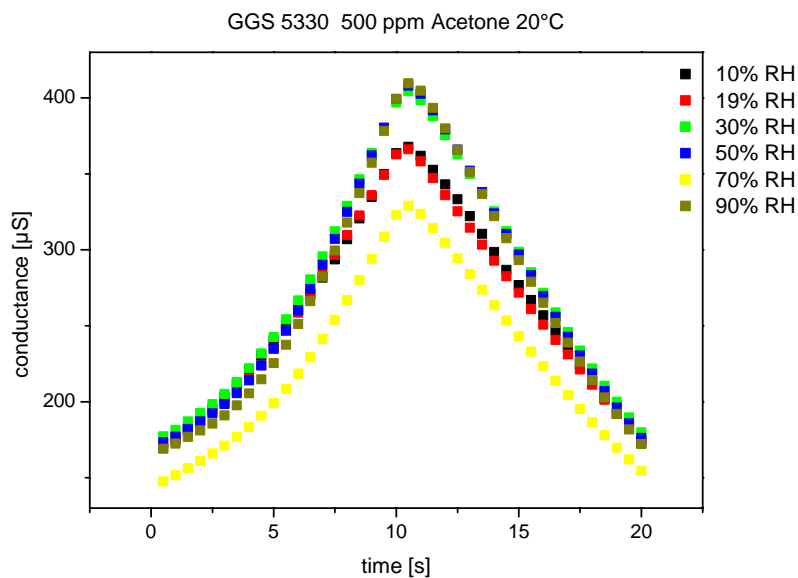


Abbildung 116: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Aceton und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

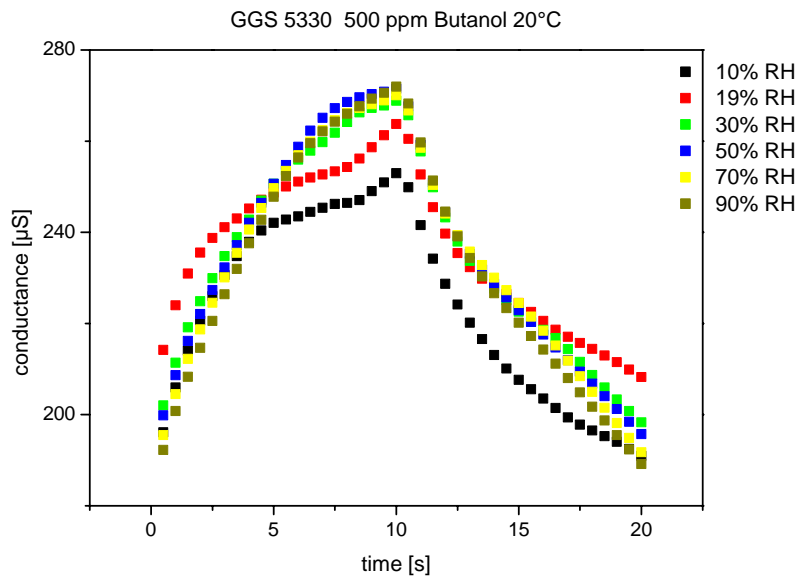


Abbildung 117: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Butanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

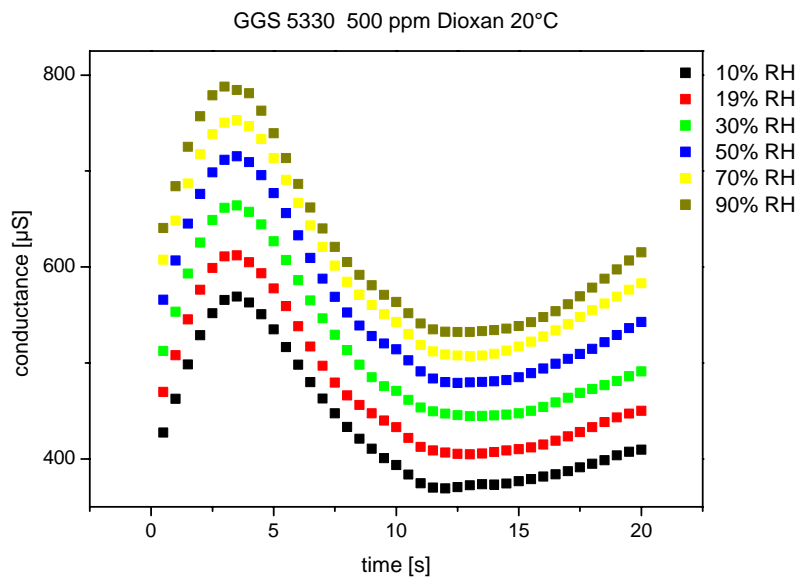


Abbildung 118: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Dioxan und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

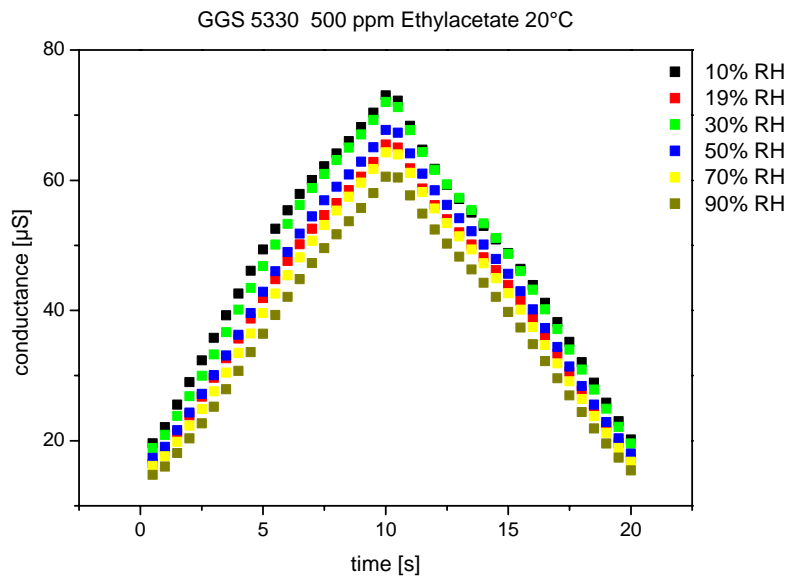


Abbildung 119: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Ethylacetat und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

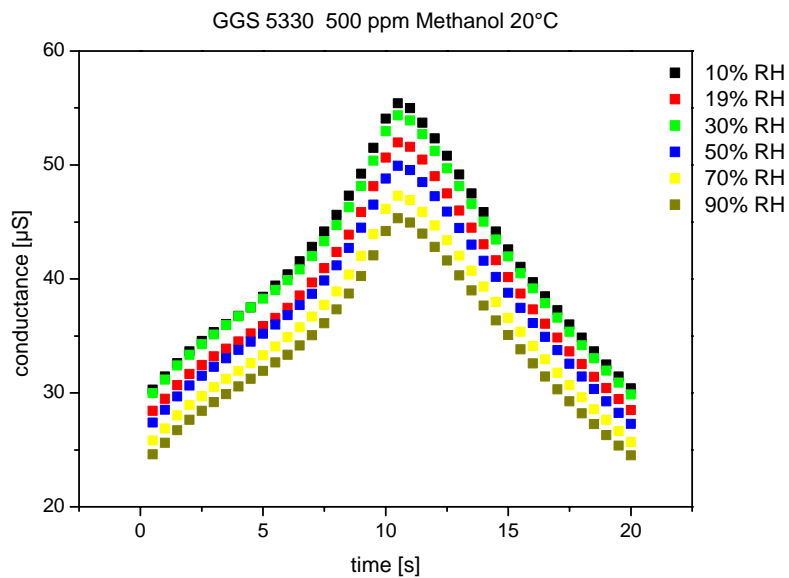


Abbildung 120: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

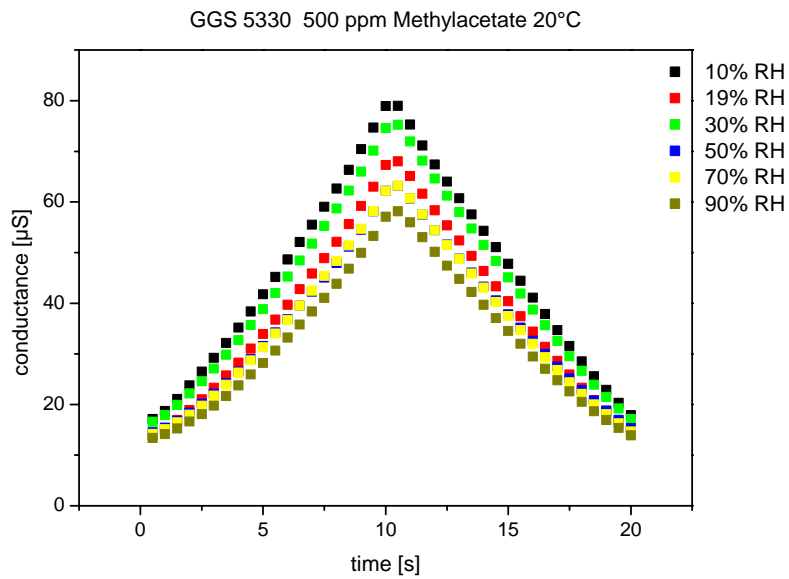


Abbildung 121: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methylacetat und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

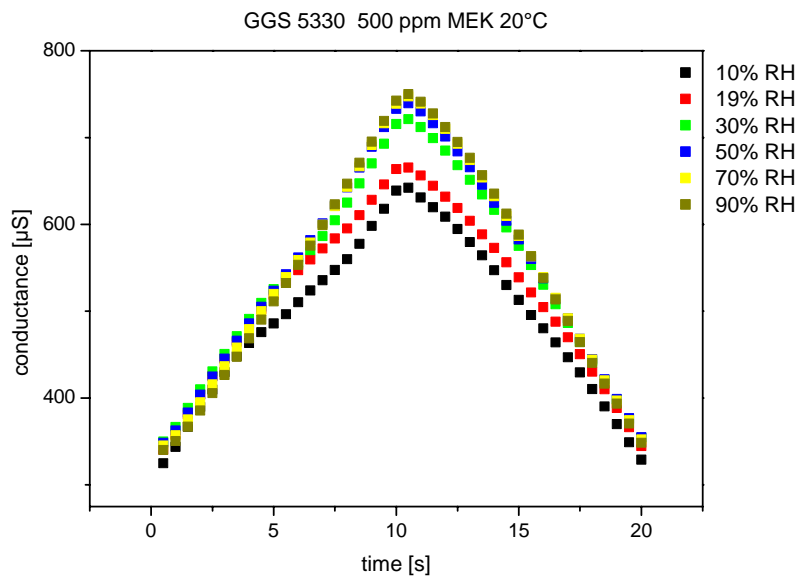


Abbildung 122: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methyl-Ethyl-Keton (MEK) und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

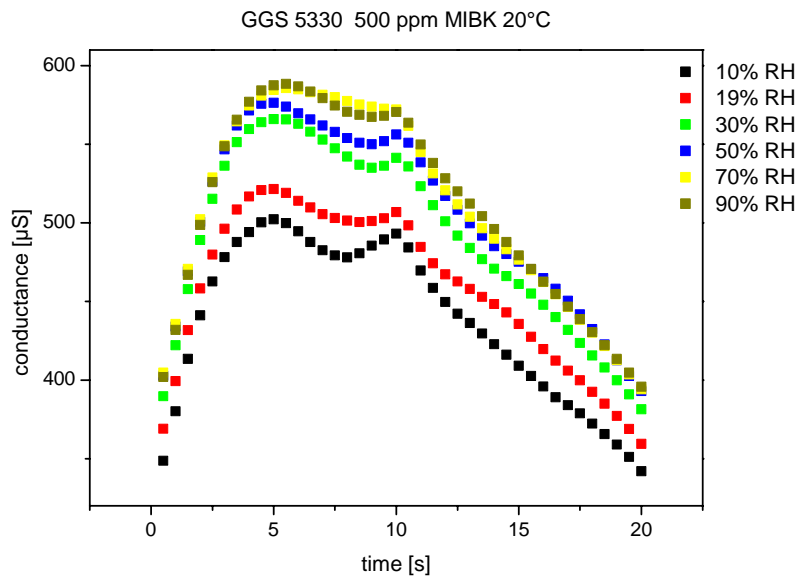


Abbildung 123: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methyl-Isobutyl-Keton (MIBK) und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

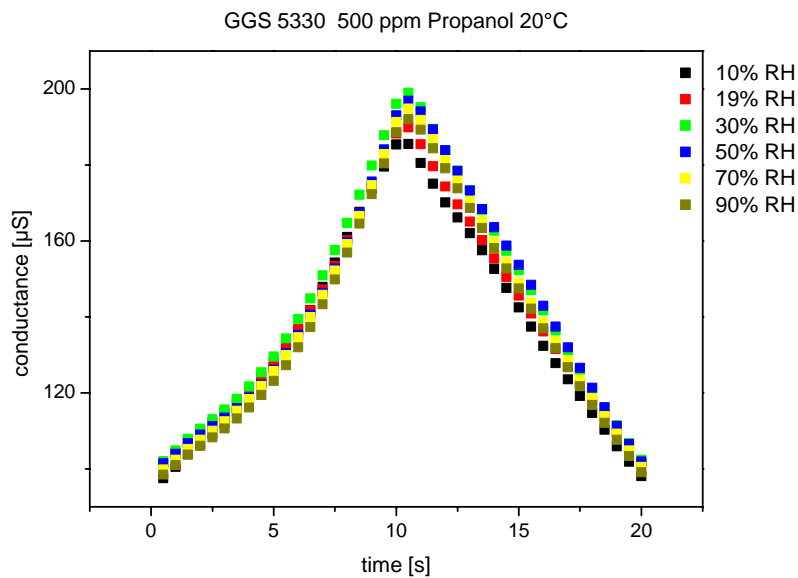


Abbildung 124: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Propanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

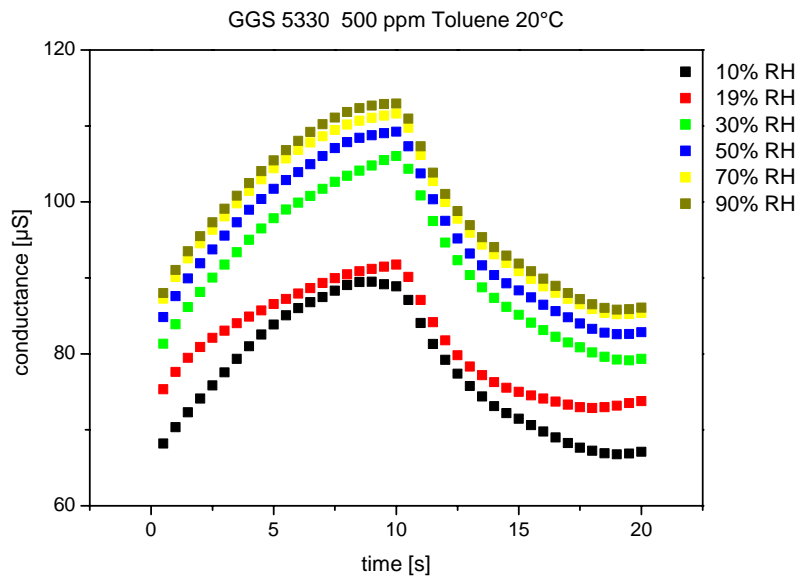


Abbildung 125: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Toluol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

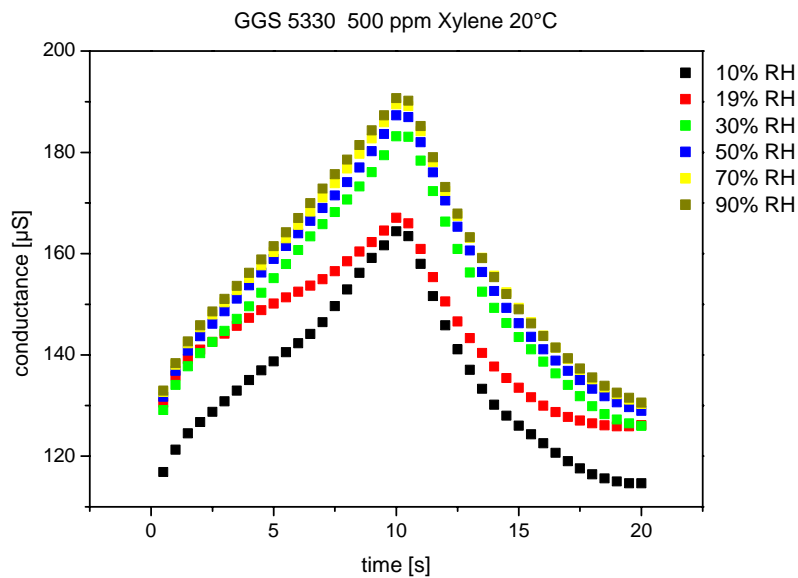


Abbildung 126: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Xylol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des pinning der Fermienergie am Oberflächenakzeptorzustand [Mad891].....	13
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer polykristallinen Schicht eines halbleitenden Metalloxidsensors nach Madou [Mad89].....	14
Abbildung 3: Temperaturzyklus für die Erkennung von Lösemitteln	21
Abbildung 4: Sensitivität im Temperaturzyklus des SnO ₂ Sensors GGS 1330 (P 0 – P 39) und des WO ₃ Sensors GGS 5330 (P 40 –P 79) bei 12 Gasangeboten der Konzentration 1000 ppm	21
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Messung des Widerstands der drei Sensorbereich bei einem Vierelektrodensensor (links); Schematische Darstellung der zeitaufgelösten Messung (rechts)	23
Abbildung 6: Verlauf des Widerstands eines WO ₃ -Sensors bei der Polarisierung mit einer Spannung von 800 mV und der nachfolgenden Relaxation in den drei Schichtbereichen	24
Abbildung 7: Modell der Polarisierung (links) und Relaxation (rechts) einer Kette aus WO ₃ - Körnern. Die Farbtiefe zeigt die Konzentration der Donatoren an. Die blauen Striche stehen für ionosorbierte Sauerstoffmoleküle.....	24
Abbildung 8: Bildung von Molekülionen und Fragmentationen in Abhängigkeit der Elektronenenergie ...	30
Abbildung 9: Prinzipbild eines HL-Planar Sensors	31
Tabelle 1: Temperatur und Leistungsaufnahme eines Membransensors bei unterschiedlichen Heizspannungen; Ansprechzeit bei Temperatursprüngen	32
Abbildung 10: Änderung des Heizerwiderstands nach einem Spannungssprung (ansteigend)	33
Abbildung 11: Änderung des Heizerwiderstands nach einem Spannungssprung (absteigend)	33
Abbildung 12: Aufbau der Gassensoren GGS 1330 und GGS 5330 der Firma UST [UST]	34
Abbildung 13: Schematischer Ablauf einer Messung der Aktivierungsenergie	35
Abbildung 14: Messelektronik zur temperaturzyklischen Messung	37
Abbildung 15: Schaltbild der Leitwertfassung	38
Abbildung 16: Schaltbild der Heizungsregelung	39
Abbildung 17: Temperaturverlauf des Heizers während des Temperaturzyklus zur Unterscheidung von Lösemitteln (Länge 20 s verteilt auf 40 äquidistante Messpunkte) für den SnO ₂ Sensors GGS 1330 und den WO ₃ Sensors GGS 5330.....	40
Abbildung 18: Prüfstand zur Sensorkalibration	41
Abbildung 19: Schematischer Aufbau zur Messung der Reaktionsprodukte der katalytischen Umsetzung von Toluol auf einer WO ₃ -Pulverprobe	42
Tabelle 2: Toluolkonzentration hinter dem Kondensator bei den verwendeten Kondensatortemperaturen.....	43
Abbildung 20: Aufbau zur Erzeugung von Toluoldampf mit definierter Konzentration über die Einstellung des Dampfdrucks in einem gekühlten Kondensator; links: schematisch, rechts: Fotografie	44
Abbildung 21: Schematischer Aufbau der SPME-Faser.....	46
Abbildung 22: Elektronenquelle und Elektronenstrahlengang	47
Abbildung 23: Elektrodenanordnung in der Ionenfalle.....	48
Abbildung 24: Schema des Fotomultipliers am MS Saturn 2000.....	49
Abbildung 25: Auftragung der Leitwerte gegenüber der Temperatur; schnelle Temperaturzyklen (200 ms) mit unterschiedlicher mittlerer Temperatur in der Arrheniusauftragung (farbige Kreise). Es sind jeweils für mittlere Temperaturen von (80 °C, 130 °C, 180 °C, 230 °C, 280 °C, 330 °C) aufsteigend die nach 600 s Einlaufzeit folgenden Messungen dargestellt. Für 280 °C und 230 °C sind außerdem die nachfolgenden Messungen bei absteigender Temperatur abgebildet. Die grauen Quadrate zeigen den Verlauf des mittleren Leitwerts (geometrisches Mittel) in den jeweiligen Temperaturbereichen.....	52
Abbildung 27: Auftragung des Leitwerts im Verlauf einer Aktivierungsenergiemessung	54
Abbildung 28: Auftragung des Leitwerts im Verlauf einer Aktivierungsenergiemessung (Vergleichsmessung).....	54
Abbildung 29: Verlauf der Aktivierungsenergie in den vier Heizspannungsstufen.....	55
Abbildung 31: Verlauf des Leitwert innerhalb eines Temperaturzyklus in Laborluft (links) und 290 ppm Isopropylalkohol (rechts)	57
Abbildung 32: Verlauf des Leitwerts innerhalb eines Temperaturzyklus in 420 ppm Isobutylacetat (links) und 515 ppm Cyclohexan (rechts).....	57

Abbildung 33: Ausgewählte Merkmale in Leitwertverlauf der Temperaturzyklen; Auswahl zur Unterscheidung der verschiedenen Gase.....	58
Abbildung 34: Auftragung der Messung der unterschiedlichen Gase im zweidimensionalen Merkmalsraum bestehen aus den Leitwerten an den Punkten 66 und 99 jedes einzelnen Temperaturzyklus.....	59
Abbildung 35: Auftragung der Messung der unterschiedlichen Gase im zweidimensionalen Merkmalsraum bestehen aus den Leitwerten an dem Punkt 69 und der Steigung des Leitwerts zwischen den Punkten 31 und 69 jedes einzelnen Temperaturzyklus	60
Abbildung 36: Vergleich der Sensorsignale der Gassensoren für Butanol bei zwei auseinanderliegenden Messungen (gegenläufige Sensordrift).....	61
Abbildung 37: Vergleich der Sensorreaktion auf zwei Einzelsubstanzen (MEK und Xylol) und das Gemisch beider Stoffe (Abweichung von einer linearen Überlagerung).....	62
Abbildung 38: Anzeigegenauigkeit des Sensorarrays mit Chemometrieauswertung bei Angebot von reinem MEK und Gemischen mit Butanol	63
Abbildung 39: Messprofil der Sensormessung zur Bestimmung der Feuchteabhängigkeit des Sensorsignals.....	64
Abbildung 40: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 (gesamter Temperaturzyklus) beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Dioxan und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	65
Abbildung 41: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 (gesamter Temperaturzyklus) für verschiedene relative Feuchten bei 20 °C (rot markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	66
Abbildung 42: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus in reiner Luft bei verschiedenen relativen Feuchten.....	67
Abbildung 43: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Aceton in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	68
Abbildung 44: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Butanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	69
Abbildung 45: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Dioxan in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	70
Abbildung 46: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Ethylacetat in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	71
Abbildung 47: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methyl-Ethyl-Keton (MEK) in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	72
Abbildung 48: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten.....	73
Abbildung 49: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methylacetat in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	74
Abbildung 50: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methy-Isobutyl-Ketone (MIBK) in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	75
Abbildung 51: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Propanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten.....	76
Abbildung 52: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Toluol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	77
Abbildung 53: Leitwert eines GGS 1330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Xylol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten.....	78
Abbildung 54: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 (gesamter Temperaturzyklus) bei Angebot von 100 ppm und 500 ppm Dioxan und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	79
Abbildung 55: : Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 (gesamter Temperaturzyklus) für verschiedene relative Feuchten bei 20 °C (rot markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	80
Abbildung 56: Leitwert eines GGS 5330 Sensor für vier Punkte eines Temperaturzyklus in reiner Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	81
Abbildung 57: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Aceton in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	83
Abbildung 58: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Butanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	84
Abbildung 59: Leitwert eines GGS 5330 Sensor für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Dioxan in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	85

Abbildung 60: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Ethylacetat in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	86
Abbildung 61: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methyl-Ethyl-Keton in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	87
Abbildung 62: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten.....	88
Abbildung 63: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methylacetat in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	90
Abbildung 64: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Methyl-Isobutyl-Keton (MIBK) in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten	91
Abbildung 65: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Propanol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten.....	92
Abbildung 66: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Toluols in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten.....	93
Abbildung 67: Leitwert eines GGS 5330 Sensors für vier Punkte eines Temperaturzyklus bei Angebot von 500 ppm Xylol in Luft bei verschiedenen relativen Feuchten.....	94
Tabelle 3: Temperatur am Injektor und Verhältnis der auf die Säule applizierten Gase	95
Abbildung 68: Chromatogramm der Direktinjektion von 0,5 µl Toluol.....	97
Tabelle 4: Chromatogrammbericht; Ofentemperatur 400°C, Feuchte 50 %, 825 ppm Toluol in synthetischer Luft.....	99
Abbildung 69: GCMS-Messung der auf der SPME Faser angereicherten Dämpfe beim Durchtritt durch den unbelegten Ofen bei 300 °C bei verschiedenen Feuchten.....	101
Abbildung 70: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in feuchter Luft durch den mit WO ₃ belegten Ofen bei 250 °C	102
Tabelle 5: Chromatogrammbericht ; Temperatur 250 °C, 100 % Feuchte, reine synthetische Luft	103
Tabelle 6: Chromatogrammbericht; Temperatur 250 °C, Toluol 122 ppm in synthetischer Luft, 100 % Feuchte, Messung 1.....	104
Tabelle 7: Chromatogrammbericht ; Temperatur 250 °C, Toluol 122 ppm in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 2	104
Abbildung 71: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in feuchter Luft durch den mit WO ₃ belegten Ofen bei 300 °C	105
Tabelle 8: Chromatogrammbericht; Temperatur 300 °C, reine synthetische Luft, Feuchte 100 %, Messung 1	106
Tabelle 9: Chromatogrammbericht; Temperatur 300 °C, reine synthetische Luft, Feuchte 100 %, Messung 2	106
Tabelle 10: Chromatogrammbericht; Temperatur 300 °C, Toluol 122 ppm in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 1	107
Tabelle 11: Chromatogrammbericht Temperatur 300 °C, Toluol 122 ppm in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 2.....	107
Tabelle 12: Chromatogrammbericht Temperaturwechsel von 300 °C auf 400 °C, bei gleichzeitigem Wechsel von Toluol 122 ppm in synthetischer Luft zu reiner synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Einzelmessung.....	108
Abbildung 72: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in feuchter Luft durch den mit WO ₃ belegten Ofen bei 400 °C	108
Tabelle 13: Chromatogrammbericht; Temperatur 400 °C, reine synthetische Luft, Feuchte 100 %, Messung 1	109
Tabelle 14: Chromatogrammbericht; Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 1	110
Tabelle 15: Chromatogrammbericht; Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 2	110
Tabelle 16: Chromatogrammbericht Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 100 %, Messung 3 (Kontrollmessung).....	111
Abbildung 73: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in trockener Luft durch den mit WO ₃ belegten Ofen bei 250 °C	112

Tabelle 17: Chromatogrambericht Temperatur 250 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 1	113
Tabelle 18: Chromatogrambericht Temperatur 250 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 1	113
Abbildung 74: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in trockener Luft durch den mit WO ₃ belegten Ofen bei 300 °C	114
Tabelle 19: Chromatogrambericht; Temperatur 300 °C reine synthetische Luft, Feuchte 0 %, Messung 1	114
Tabelle 20: Chromatogrambericht Temperatur 300 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 1	115
Tabelle 21: Chromatogrambericht Temperatur 300 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 2	115
Abbildung 75: GCMS- Messung der auf der SPME Faser (3 min Anreicherungszeit) angereicherten Dämpfe - Durchtritt von 122 ppm Toluol in trockener Luft durch den mit WO ₃ belegten Ofen bei 400 °C	116
Tabelle 22: Chromatogrambericht Temperatur 400 °C, reine synthetische Luft, Feuchte 0 %, Messung 1	117
Tabelle 23: Chromatogrambericht; Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 1	118
Tabelle 24: Chromatogrambericht; Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 2	118
Tabelle 25: Chromatogrambericht; Temperatur 400 °C, 122 ppm Toluol in synthetischer Luft, Feuchte 0 %, Messung 3 (Kontrollmessung)	118
Abbildung 76: Fotografie der WO ₃ -Proben	120
Abbildung 77: Ergebnisse der TG-Messungen an drei verkokten WO ₃ Proben; zweimal jeweils unter synthetischer Luft und einmal in Argon	121
Abbildung 78: Auszug aus den Ergebnissen der MS-Messung (Masse 44) von zwei verkokten Proben; einmal in synthetischer Luft und einmal in Argon	122
Tabelle 26: Übersicht über den Einfluss der Wechselwirkung von Feuchte und Lösemitteldampf auf das Sensorsignal nach funktionellen Gruppen der untersuchten Lösemittel („ - “ deutlich negativer Effekt auf das Sensorsignal; „ o “ nur geringe Änderungen; „ + “ deutlich positive Effekt auf das Sensorsignal)	126
Abbildung 79: Reaktion von Toluol zu Benzaldehyd	127
Abbildung 80: Säurekatalysierte Umlagerung einer Methylgruppe	129
Abbildung 81: Reaktion von Benzol zu Maleinsäureanhydrid	130
Abbildung 82: Reaktion von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid	131
Abbildung 83: Reaktion von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid	131
Abbildung 84: Erhöhung des Grundleitwerts des GGS 5330 Sensor nach einem Angebot von Xylol für einen ausgewählter Punkt (P1) aus dem Temperaturzyklus	132
Abbildung 85: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Aceton und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	135
Abbildung 86: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Butanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	136
Abbildung 87: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Ethylacetat und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	136
Abbildung 88: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methyl-Ethyl-Keton (MEK) und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	137
Abbildung 89: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methylacetat und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	137
Abbildung 90: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	138

Abbildung 91: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm MIBK und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	138
Abbildung 92: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Propanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche).....	139
Abbildung 93: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Toluol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	139
Abbildung 94: Verlauf des Leitwerts des GGS 1330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Xylol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche)	140
Abbildung 95: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Aceton und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche).....	141
Abbildung 96: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Butanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche).....	142
Abbildung 97: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Ethylacetat und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche).....	142
Abbildung 98: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methyl-Ethyl_keton (MEK) und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche).....	143
Abbildung 99: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche).....	144
Abbildung 100: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methylacetat und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche).....	144
Abbildung 101: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methyl-Isobutyl-Keton und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche).....	145
Abbildung 102: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Propanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche).....	145
Abbildung 103: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Toluol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche).....	146
Abbildung 104: Verlauf des Leitwerts des GGS 5330 beim Angebot von 100 ppm und 500 ppm Methanol und verschiedenen relativen Feuchten bei 20 °C (grün markiert sind die für die Mittelung ausgewählten Bereiche).....	146
Abbildung 105: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Aceton und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C	147
Abbildung 106: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Butanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C	147
Abbildung 107: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Dioxan und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	148
Abbildung 108: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Ethylacetat und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	148
Abbildung 109: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C	149
Abbildung 110: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methylacetat und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	149
Abbildung 111: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methyl-Ethyl-Keton (MEK) und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	150
Abbildung 112: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methyl-Isobutyl-Keton (MIBK) und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	150

Abbildung 113: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Propanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C	151
Abbildung 114: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Toluol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C	151
Abbildung 115: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 1330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Xylol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	152
Abbildung 116: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Aceton und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C	152
Abbildung 117: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Butanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C	153
Abbildung 118: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Dioxan und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	153
Abbildung 119: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Ethylacetat und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	154
Abbildung 120: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C	154
Abbildung 121: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methylacetat und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	155
Abbildung 122: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methyl-Ethyl-Keton (MEK) und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	155
Abbildung 123: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Methyl-Isobutyl-Keton (MIBK) und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	156
Abbildung 124: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Propanol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C	156
Abbildung 125: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Toluol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C	157
Abbildung 126: Darstellung der gemittelten Sensitivitäten des GGS 5330 im Temperaturzyklus beim Angebot von Xylol und verschiedenen relativer Feuchte bei 20 °C.....	157

7.3 Literaturverzeichnis

- [Ank04] Zafer Ankara, Thomas Kammerer, Andreas Gramm, Andreas Schütze „Low power virtual sensor array based on a micromachined gas sensor for fast discrimination between H₂, CO and relative humidity” *Sensors and Actuators B* 100 240–245 2004
- [Bar99] D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, E Iglesia “Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide” *Journal of Catalysis* (1999) 181 57–72
- [Bau05] M. Baumbach und A. Schütze “Mikrostrukturierte Gassensoren mit nanostrukturierten gassensitiven Schichten“ *magazin forschung* 2/2005
- [Bes74] L.M. Besley, G.A. Bottomley “Vapour Pressure of Toluene from 273.15 to 298.15 K” *J. Chem. Thermodyn.*, 1974, 6, 577-580.
- [Bri64] O.C. Brigdemann, E. W. Aldrich, Vapor Pressure Tables for Water, *J. Heat Transfer*, 1964, 86, 279-286
- [Bus96] G. Busca “Infrared studies of the reactive adsorption of organic molecules over metal oxides and of the mechanisms of their heterogeneously-catalyzed oxidation” *Catalysis Today* 27 (1996) 457-496
- [Bus98] G. Busca “Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts” *Catalysis Today* 41 (1998) 191-206
- [Ebe03] Andreas Eberheim „Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten“ *Dissertation Giessen* 2003
- [Fel05] Natalia Felde Gassensor – „Detektionsmechanismen für Schwelgase von PA-Granulat und PET-Fasern“ *Dissertation Giessen* 2005

- [Ge05] Hao Ge, Guangwen Chen, Quan Yuan, Hengqiang Li "Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor" *Catalysis Today* 110 (2005) 171–178
- [Gra03] Andreas Gramm, Andreas Schütze "High performance solvent identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification" *Sensors & Actuators B* 95 (2003) 58-65
- [Hei85] G. Heiland, D.Kohl „Problems and possibilities of oxidic and organic semiconductor gas sensors“ *Sensors Actuators* 8 227-239 1985
- [Imh06] nicht publizierte Daten Ralf Imhof Diplomarbeit Giessen 2006
- [Kap01] J. Kappler Charakterisation of high-performance SnO₂ gas sensors for CO-detection by in situ techniques. Dissertation Universität Tübingen / Shaker-Verlag 2001
- [Kel96] Jörg Kelleter „Künstliche Nase für gasförmige Emissionen aus unvollständigen Verbrennungen“ Dissertation Giessen 1996
- [Kie06] Jörg Kiesewetter Abschlussbericht des Teilprojekts „Sensorsysteme zur selektiven Messung von Lösemitteln- Grundlagenuntersuchungen und Sicherheitsbetrachtungen" im Verbund PEGAS Essen 2006
- [Kiw02] L. Kiwi-Minsker, D.A. Bulushev, F. Rainone, A. Renken „Implication of the acid-base properties of V/ti-oxide catalyst in toluene partial oxidation“ *Journal of Molecular Catalysis A* 2001
- [Kol99] Bruno Kolb "Gaschromatographie in Bildern" Wiley-VCH Weinheim 1999
- [Laf95] Fred W. McLafferty, Frantisek Turecek "Interpretation von Massenspektren" Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin Oxford 1995
- [Mad89] M. J. Madou, S. R. Morrison, "Chemical Sensing with Solid State Devices" Academic Press Inc.,1989

- [Mai00] J. Maier, Festkörper – Fehler und Funktionen, B.G. Teubner Stuttgart 2000
- [Mai01] J. Maier et al. “Chemical diffusion of oxygen in tin oxide” Sensors and Actuators B77 2001 534-542
- [NST07] Online-Datenbank des National Institutes of Standards and Technology
- [PEG06] N. Felde, R. Imhof, S. Baumann, T. Sauerwald, C.-D. Kohl
Abschlussbericht des Teilprojekts „Aufstellung von Arrays und Algorithmen zur Optimierung der Detektion von Lösemitteln“ im Verbund „PEGAS“ Giessen 2006
- [Poh00] R. Pohle „In-Situ-Untersuchungen gassensitiver Prozesse an Metalloxidoberfläche mit infrarotspektroskopischen Methoden“
Dissertation an der TU München Juni 2000
- [Rüh01] T. Rühl „Studien zur verbesserten Ausnutzung des Informationsgehalt von Multi-Sensor-Systemen“ Dissertation Inst. f. Angewandte Physik JLU
Gießen Oktober 2001
- [Pet01] Christian Peter „Physikalische Charakterisierung optisch schaltender Fenster auf der Basis photoelektrochemischer elektrochromer Systeme“
Dissertation Freiburg 2001
- [Pul01] U. Pulkkinen, Ta. T. Rantala, Tu. S. Rantala, V. Lantto, Kinetic Monte Carlo simulation of oxygen exchange of SnO₂ surface, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 166 p. 15-21 (2001)
- [Sak01] G. Sakai “Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor”, Sensors and Actuators B, 2001, volume 80, pages 125-131
- [Sau03] nicht publizierte Daten Tilman Sauerwald Diplomarbeit Giessen 2003
- [Sau05] T. Sauerwald, D. Skiera, C.-D. Kohl “Field induced polarisation and relaxation of tungsten oxide thick films“ Thin Solid Films 490 86-93 2005

- [Sau07] T. Sauerwald, D. Skiera, C.-D. Kohl “Selectivity enhancement of gas sensors using non-equilibrium polarisation effects in metal oxide films“, Applied Physics A (2007) DOI: 10.1007/s00339-007-3980-2
- [Sch87] K.-D. Schierbaum „Elektrische und spektroskopische Untersuchungen an Dünnschicht SnO₂-Gassensoren“ Dissertation Tübingen 1987
- [Sch99] Sue Ann Scheppers Wercinski „Solid Phase Microextraction“ Marcel Dekker AG Basel 1999
- [Ski03] Daniel Skiera „Instabilität im Einschaltverhalten von WO₃ – Gassensoren“ Dissertation Giessen 2003
- [Sem01] Junhua Ding, Thomas J. McAvoy, Richard E. Cavicchi, Steve Semancik, Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors, Sensors and Actuators B 77, 2001 p. 597 – 613
- [Sen03] T. Sauerwald, J Gottschald, M. Lämmer, C.-D. Kohl Abschlussbericht des Teilprojekts „ Algorithmenentwicklung zum selektiven Nachweis von Methangemischen mittels Halbleitergassensoren“ im Verbund SENSYS Giessen 2005
- [Sik80] V.K. Sikka and C.J. Rosa, The Oxidation Kinetics of Tungsten and the Determination of Oxygen Diffusion Coefficient in Tungsten Trioxide, Corrosion Science Vol 20 p. 1210 – 1219 (1980)
- [Tis80] P. Tischer, H. Pink, L. Treitinger Jap. J. Apply. Phys. 19 (1980)
- [Var00] Produktinformation der Firma Varian
- [UST] Produktinformation der UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda URL: <http://www.umweltsensortechnik.de/index2.htm>
- [Yu01] Wang Yu-De, Chen Zhan-Xian, Li Yan-Feng, Zhou Zhen-Lai, “Electrical and gas-sensing properties of WO₃ semiconductor material” Solid-State Electronics 45 (2001) 639-644