

Selektive Messung organischer Rauchgaskomponenten mittels halbleitender mesoporöser WO₃-Schichten

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
– Dr. rer. nat. –

des Fachbereiches 07
Mathematik, Informatik, Physik und Geographie der
Justus Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Marco Bauer
aus Lauterbach

Institut für Angewandte Physik
Justus-Liebig-Universität Gießen
Dezember 2014

Dekan:

Prof. Dr. Peter Jens Klar

I. Berichterstatter:

Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl

II. Berichterstatter:

Prof. Dr. Derck Schlettwein

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	6
1 Einleitung	8
2 Grundlagen	10
2.1 Funktionsprinzipien von Halbleitersensoren	10
2.1.1 Das Kristallvolumen („Bulk“)	11
2.1.2 Die Halbleiteroberfläche	12
2.1.3 Leitfähigkeit polykristalliner Materialien	15
2.1.4 Adsorptionsmechanismen	17
2.1.5 Desorption	21
2.1.6 Katalysatoren	21
2.2 Materialeigenschaften von WO ₃	23
2.3 Mesoporöse Materialien	26
2.4 Chemische Zusammensetzung und Aufbau des Holzes	29
2.4.1 Cellulose	30
2.4.2 Hemicellulose	31
2.4.3 Lignin	32
2.4.4 Extraktstoffe	33
2.5 Thermische Zersetzungsprodukte des Holzes	34
2.5.1 Ausgasungen des Holzes bei moderaten Temperaturen	34
2.5.2 Thermische Zersetzungsprodukte des Holzes bei höheren Temperaturen	35
2.6 Multisignalgenerierung	40
2.6.1 Temperaturzyklische Multisignalgenerierung	41
2.7 Multivariate Datenanalyse	41
2.7.1 Hauptkomponentenanalyse	42
2.7.2 Lineare Diskriminanzanalyse	42

3	Experimentelles.....	45
3.1	Sensorsubstrate	45
3.2	Sensorsynthese und Sensorpräparation	47
3.3	Markersubstanzen.....	50
3.4	Messelektronik.....	52
3.5	Gasmischsystem	54
3.6	Auswertesoftware	55
3.7	Klassifizierungsprogramm.....	57
3.8	Analysemethoden	58
3.8.1	GC/MS-System mit SPME Anreicherung.....	58
3.8.2	Mobiles Massenspektrometer.....	58
3.8.3	Raster-Elektronenmikroskopie (REM)	59
3.8.4	Pulver-Röntgen-Diffraktometrie (P-XRD)	60
3.8.5	Stickstoff-Physisorption	60
4	Ergebnisse.....	64
4.1	Rauchgasanalysen.....	64
4.1.1	GC/MS Messungen an Holzproben.....	64
4.1.2	Messung mittels mobilen Massenspektrometers.....	67
4.2	Materialcharakterisierung.....	70
4.2.1	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben.....	70
4.2.2	XRD Charakterisierung.....	72
4.2.3	Stickstoff-Physisorptions Charakterisierung.....	74
4.3	Sensorcharakterisierung.....	76
4.3.1	Temperaturmessungen	76
4.3.2	Konzentrationsmessungen.....	81
4.3.3	Ansprechverhalten.....	88
4.4	Temperaturzyklische Messungen	92
4.4.1	Temperaturzyklus und Konzentrationsangebot.....	92
4.4.2	Messungen am Gasmischer	93
4.4.3	LDA-Auswertungen der Gasmischermessungen	98

5	Diskussion	126
5.1	GC/MS Methode zur Charakterisierung organischer Rauchgaskomponenten	126
5.2	Einordnung der verwendeten Markersubstanzen	127
5.3	Temperaturabhängige Sensitivitätsbestimmung	129
5.4	Konzentrationsabhängige Sensitivität	132
5.5	Ansprechverhalten (Zeitkonstanten) der Halbleitersensoren auf die Markersubstanzen	135
5.6	Die Anwendung der linearen Diskriminanzanalyse	138
5.7	Die Qualität der LDA-Separationseigenschaften bei der Trennung der Messsignale	139
5.8	Die Klassifizierung unbekannter Messungen	141
5.9	Die hierarchische LDA-Auswertung	145
	Anhang	148
	Tabellenverzeichnis	153
	Abbildungsverzeichnis	155
	Literaturverzeichnis	160

Zusammenfassung

Flüchtige organische Volatile, die als Markersubstanzen für unterschiedliche Stadien einer Holzverschmelzung signifikant sind, wurden in dieser Arbeit mittels Halbleitersensoren nachgewiesen und mit Hilfe der linearen Diskriminanzanalyse getrennt. Als sensitive Schicht wurde dabei hauptsächlich auf geordnetes mesoporöses Phosphor-Wolframoxid, das durch das „Hart-Templateverfahren“ hergestellt wird, zurückgegriffen. Mesoporöse Materialien bieten durch ihr hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis einen optimalen Zugang für organischen Volatile und Gase im Allgemeinen. Im Rahmen der Arbeit wurden Rauchgasanalysen mittels GC/MS und einem mobilen Massenspektrometer durchgeführt. Dabei tritt ein temperaturabhängiger Anstieg der Volatile Furfural und Hexanal auf. Daneben kommt Guajacol als Rauchgaskomponente vor.

Im Folgenden wurden die auf leicht unterschiedliche Art präparierten geordneten mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensormaterialien analytisch charakterisiert (REM, XRD, Stickstoff-Physisorption) und auf ihre optimale Temperatur hinsichtlich der angebotenen Markersubstanzen untersucht.

Im nächsten Teilabschnitt wurde der Einfluss der Konzentration der zu messenden Gase untersucht. Durch Vergleiche mit zwei Referenzsensoren wurde gezeigt, dass die geordneten mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren sowohl gegenüber dem Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor als auch dem herkömmlichen Wolframoxid-Referenzsensor bezüglich der Sensitivität deutlich im Vorteil sind.

Ferner wurde das Ansprechverhalten (Zeitkonstanten) der verwendeten Halbleitersensoren untersucht. Die annähernd gleichen Zeitkonstanten der geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren auf die Markervolatile weisen auf lokale Gleichgewichte hin.

Zur Steigerung der Selektivität wurde im darauf folgenden Abschnitt auf das temperaturzyklische Multisignal-Gewinnungsverfahren zurückgegriffen. Mit Hilfe eines auf schnell ändernde Bedingungen innerhalb der Erwärmungsphase von Holz angepassten Dreiecks-Zyklus wurden Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der verwendeten Markersubstanzen durchgeführt.

Die Resultate der temperaturzyklischen Messungen wurden mit Hilfe einer auf Temperaturzyklen optimierten LDA (Lineare Diskriminanzanalyse) ausgewertet. Die

Ergebnisse zeigen eine Auftrennung der Markersubstanzen insbesondere bei vorangehender Datennormierung.

Darauffolgend wurden Messungen unbekannter Stoffe den durch die LDA separierten Markersubstanzen zugeordnet. Hier zeigt sich, dass bei den verwendeten Sensoren die unbekanntes Stoffmessungen zuverlässig identifiziert, d.h. den richtigen Markersubstanzen zugeordnet werden können. Auch definierte Konzentrationen eines bestimmten unbekanntes Stoffes lassen sich mittels einer hierarchischen LDA dem richtigen Substanzkonzentrationsbereich zuordnen.

Durch Verwendung der temperaturzyklischen Multisignalgenerierung mit anschließender LDA-Auswertung kann also eine Selektivitätssteigerung der Halbleitersensoren sowie eine Trennung der für die unterschiedlichen Brandstadien signifikanten Markervolatile (α -Pinen, Furfural, Guajacol und Hexanal) erreicht werden. Dadurch wird es möglich, eine beginnende Holzverschmelzung (als Vorstadium eines Holzbrandes), z.B. in einer Holztrochnungsanlage, bereits in einem frühen Stadium selektiv spezifischen Markervolatilen zuzuordnen und geeignete Maßnahmen zur Brandverhütung zu ergreifen.

1 Einleitung

In Deutschland sterben bei Bränden jährlich bis zu 400 Menschen, der überwiegende Teil dabei durch eine Rauchgasintoxikation. Da die olfaktorische Wahrnehmung des Menschen während des Schlafens inaktiv ist, sterben etwa zwei Drittel aller Brandopfer nachts im Schlaf an den Folgen einer Rauchvergiftung [Bra14]. Daher finden Rauchmelder in privaten Gebäuden in den letzten Jahren verstärkt Anwendung, um Personen und Sachgüter effektiver zu schützen. Dabei gilt, je früher ein Brand entdeckt wird, desto weniger Schaden wird durch ihn verursacht. Unterstützt wird dies durch die Einführung der gesetzlichen Rauchmelderpflicht in einem Großteil der Bundesländer der Bundesrepublik Deutschland.

Optische Rauchmelder, deren Funktion auf dem Streulichtprinzip beruht, sind zurzeit die gängigsten und kostengünstigsten Systeme, um Brände frühzeitig zu entdecken. Eine weitere Möglichkeit beruht auf der Detektion der entstehenden anorganischen Brandgase. Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffdioxid (NO₂) und Wasserstoff (H₂) spielen dabei eine dominierende Rolle und können u. A. mittels Halbleitergassensoren nachgewiesen werden. Teilweise werden dabei beide Prinzipien kombiniert, um eine zuverlässigere Branddetektion zu gewährleisten [HEK].

Halbleitergassensoren reagieren aber nicht nur auf anorganische Brandgase, sondern können auch eine hohe Empfindlichkeit auf organische Volatile aufweisen [Ebe03]. Untersuchungen im Hinblick auf eine Branddetektion zielen dabei auf verschiedene Volatile ab, die während eines Holzbrandes entstehen. Aber auch im frisch geschnittenen Zustand bzw. während des Wachstums im Wald treten eine Vielzahl an flüchtigen organischen Volatile auf, die aus dem Holz ausgasen [Man02], [Ohl06].

Einige Insekten, wie z.B. der schwarze Kiefernprachtkäfer (*Melanophila acuminata*), bedienen sich der Volatile, um für seine Larven einen optimalen Ablageplatz im durch Feuer geschwächten, aber noch nicht vollständig verbrannten Holz zu finden [Sch14].

Diverse Untersuchungen unter Bezugnahme auf den schwarzen Kiefernprachtkäfer [Pac13] zeigen, dass in unterschiedliche Stadien der Holzverbrennung verschiedene Volatile dominierend sind und somit als Markersubstanzen für diese Bereiche dienen können. Durch eine zuverlässige Identifikation dieser Substanzen ist es möglich, Aussagen über den Zustand des Holzes zu treffen und damit auch eine frühe Branddetektion zu gewährleisten. Fernen werden Fehlalarme, die durch Abgase aus kraftstoffbetriebenen Maschinen entstehen (überwiegend CO₂, CO und NO_x),

vermieden, da die Sensoren nicht auf diese anorganische Gase optimiert / kalibriert sind, sondern auf die spezifischen organischen Volatile des Holzes reagieren.

Probleme bei der Verwendung von Halbleitersensoren in der Branddetektion bereitet aber immer noch die ungenügende Spezifität. Verschiedene Methoden, wie z. B. die Variation der Betriebsparameter (Temperatur oder Spannung) oder die Modifizierung der Sensorschicht stehen daher im Fokus der Untersuchungen, um die Gas- bzw. Volatil-Spezifität der Halbleitersensoren zu steigern.

Eine gewisse Querempfindlichkeit werden aber auch modifizierte Sensoren weiterhin aufweisen, sodass eine nachgeschaltete Trennung der Signalanteile z. B. mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) oder einer linearen Diskriminanzanalyse (LDA) notwendig ist.

2 Grundlagen

Im Folgenden wird auf einige für diese Arbeit relevanten Grundlagen eingegangen. Beginnend mit den Halbleitergassensoren im Allgemeinen werden anschließend die Materialeigenschaften des Wolframtrioxid sowie die mesoporösen Materialien näher betrachtet.

Weitere theoretische Abhandlungen beziehen sich auf die chemische Zusammensetzung sowie die thermischen Zersetzungsprodukte des Holzes. Der Abschluss des Grundlagenkapitels bildet schließlich die Betrachtung der Multisignalgenerierung, die bei Halbleitergassensoren oftmals Anwendung findet, um den Informationsgehalt einer Messung zu steigern, sowie die multivariate Datenanalyse.

2.1 Funktionsprinzipien von Halbleitergassensoren

Zur Detektion von reduzierenden und oxidierenden Gasen sowie verschiedenen Duftstoffe werden oftmals Gassensoren aus halbleitenden Materialien eingesetzt. Begründet liegt dies in den geringen Anschaffungskosten, den kleinen Abmessungen, die Robustheit und der Einfachheit in der Funktion der Sensoren [Mad89]. Zunächst soll in diesem Kapitel auf die Effekte in der sensitiven Schicht eines solchen Halbleitergassensors eingegangen werden. Der Aufbau des Sensorsubstrates, die Synthese der sensitiven Schicht sowie die Sensorpräparation (Aufbringung der sensitiven Schicht auf das Sensorsubstrat) sind im nachfolgenden Kapitel 3 ausführlicher beschrieben.

Das Funktionsprinzip von Halbleitergassensoren beruht auf der reversiblen Leitfähigkeitsänderung, die durch Adsorption und Desorption von Gasen oder Duftstoffen auf der sensitiven Schicht hervorgerufen wird. Verwendung finden überwiegend n-leitende Metalloxide wie z. B. SnO_2 , WO_3 , Ga_2O_3 , ZnO , In_2O_3 oder Fe_2O_3 [Koh01a]. Auch p-leitende Metalloxide kommen in der Gassensorik zum Einsatz [Hen13], sind jedoch aufgrund der starken Tendenz, Gittersauerstoff mit der umgebenden Atmosphäre auszutauschen, instabiler als die n-leitenden Metalloxide [Kor07].

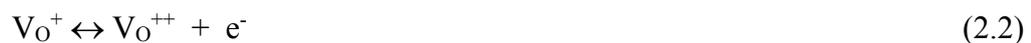
In den folgenden Abschnitten wird anhand n-leitender Metalloxide, insbesondere des SnO_2 , genauer auf die Prozesse, die für die Leitfähigkeitsänderung verantwortlich sind, eingegangen. Sowohl das Kristallvolumen („Bulk“) als auch die Oberfläche der sensitiven Schicht sind dabei von Bedeutung (Kapitel 2.1 und 2.2). Darüber hinaus werden auch die positiven Eigenschaften polykristalliner sensitiver Schichten

betrachtet, die durch Vergrößerung der Reaktionsfläche des Sensors bessere Sensorsignale generieren (Kapitel 2.3).

2.1.1 Das Kristallvolumen („Bulk“)

SnO₂, als eines der meist untersuchten n-leitende Metalloxide, ist mit einer Bandlücke von 3,6 eV [Sin00b] kein intrinsischer Halbleiter. Die elektrische Leitfähigkeit beruht auf der Abweichung der Stöchiometrie und der dadurch hervorgerufenen Sauerstofffehlstellen im Kristallvolumen („Bulk“). Die Stöchiometrie und damit auch die Dichte der Sauerstofffehlstellen sind vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre abhängig. Bei höheren Arbeitstemperaturen stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoff der Umgebungsatmosphäre und dem Kristallgitters ein [Koh01a]. Bei tieferen Temperaturen kann es aufgrund der zu geringen Ionenbeweglichkeit im Gitter zu einem „Einfrieren“ der Fehlstellen kommen. Die Grenztemperatur dafür liegt bei SnO₂ bei ca. 280 °C [Boc00].

Die Sauerstofffehlstellen V_O wirken als Elektronendonatoren und führen zu einem n-leitenden Verhalten des Metalloxides [Mad89]. Es ergeben sich zwei mögliche Donatorzustände:



Die Ionisierungsenergien für den ersten Donatorzustand (Gl. (2.1)), der auch als „flacher“ Donatorzustand bezeichnet wird, liegen bei einigen 10 meV (für SnO₂ bei 30 meV [Kap01]).

Durch höhere Energien kann eine weitere Ionisierung der Fehlstellen auftreten. Die so gebildeten Zustände (Gl. (2.2)) werden als „tiefe“ Donatorzustände bezeichnet und haben Ionisierungsenergien von 150 meV bei SnO₂ [Kap01] bzw. von 400 meV und höher bei WO₃ [Poh00].

Während die „flachen“ Donatorzustände bei den typischen Sensorbetriebstemperaturen von 300 – 500 °C vollständig entleert sind, ist der Besetzungszustand der „tiefen“ Donatorzustände abhängig von dem verwendeten Halbleitermaterial und der angelegten

Betriebstemperatur. Im Gegensatz zu WO_3 , wo man von einer einfachen Ionisierung der Vakanzen ausgeht, sind bei SnO_2 auch die „tiefen“ Zustände bei den typischen Sensorbetriebstemperaturen entleert [Poh00]. Die typische Donatordichte N_D liegt im Bereich von $10^{15} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [Kap01].

Die Leitfähigkeit des Kristallvolumens setzt sich allgemein aus einem ionischen σ_{ion} und einem elektronischen σ_e Anteil zusammen:

$$\sigma_{\text{ges}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_e \quad (2.3)$$

Bei der ionischen Leitfähigkeit handelt es sich dabei um die Bewegung von Sauerstofffehlstellen, die in gleicher Größenordnung wie die Elektronen erzeugt werden (siehe Gl. (2.1) und (2.2)). Aufgrund ihrer geringeren Beweglichkeit (100 – 1000 mal kleiner als die der Elektronen [Mad89]) kann bei der Betrachtung der allgemeinen Leitfähigkeit der ionische Anteil jedoch vernachlässigt werden.

Für die Volumenleitfähigkeit σ_{Bulk} folgt schließlich unter Vernachlässigung der Ionenleitfähigkeit und den oben getroffenen Annahmen (SnO_2 : „tiefe“ Donatorzustände entleert; bei WO_3 : „tiefe“ Donatorzustände besetzt):

$$\sigma_{\text{Bulk}} = en_e\mu_e = 2eN_D\mu_e \quad \text{für SnO}_2 \quad (2.4)$$

$$\sigma_{\text{Bulk}} = en_e\mu_e = eN_D\mu_e \quad \text{für WO}_3 \quad (2.5)$$

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

2.1.2 Die Halbleiteroberfläche

An Grenz- und Oberflächen von halbleitenden Metalloxiden kommt es aufgrund des Bruchs der Gitterperiodizität zu einer starken Störung [Mad89]. Nicht alle Bindungen können dort gesättigt werden, sodass es zu zusätzlichen Energieniveaus, den sogenannten Oberflächenzuständen [Ber05], kommt. Diese Energieniveaus werden auch

als intrinsische Oberflächenzustände bezeichnet. Daneben existieren noch die extrinsischen Oberflächenzustände, die durch Adsorptionen an der Oberfläche hervorgerufen werden. Je nach Lage in der Bandlücke können diese Energieniveaus sowohl als Akzeptoren als auch als Donatoren oder beides wirken [Mad89].

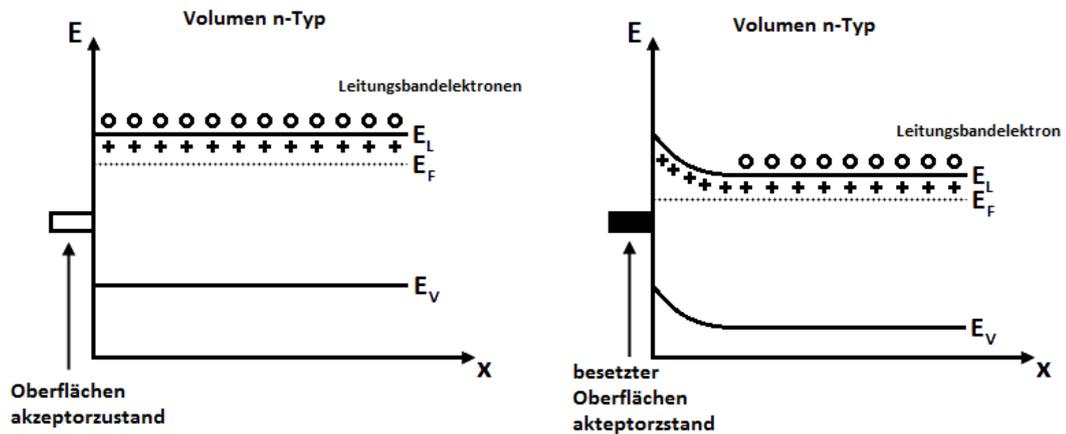


Abbildung 1: Energieniveaus im Bereich der Korngrenzen (links ohne Oberflächenbeladung; rechts mit Oberflächenbeladung) [adaptiert von Ski03]

Separat voneinander betrachtet besitzen Oberfläche und Kristallvolumen unterschiedliche Fermi-niveaus. Bringt man nun beide in Kontakt, so kommt es zu einem Ladungstransfer und damit zu geladenen Oberflächenzuständen und entgegengesetzt geladenen Raumladungsschichten. Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich ein über das gesamte Kristall konstantes Fermi-niveau ein.

Betrachtet man nun den konkreten Fall eines n-leitenden Metalloxid, so werden die unterhalb des Fermi-niveaus liegende Oberflächenzustände mit Elektronen besetzt. Dadurch entsteht eine negative Oberflächenladung Q_s , die durch eine positive Raumladung aus ortsfesten ionisierten Donatoren im Halbleiterinneren kompensiert wird. Hierbei gilt die Neutralitätsbedingung

$$Q_s = -\int_0^L \rho(x) dx , \tag{2.6}$$

wobei $\rho(x)$ die Raumladungsdichte bezeichnet und L die Dicke der Verarmungsrandschicht ist, die sich unterhalb der Halbleiteroberfläche ausbildet und durch die Debye-Länge (charakteristische Länge, auf der Ladungsträger unterschiedlichen Potentials durch elektrische Felder abgeschirmt werden) festgelegt wird.

In der Schottky-Näherung geht man von einer vollständig verarmten Randschicht aus und erhält für die Raumladungsdichte

$$\rho(x) = \begin{cases} qN_D^+ & \text{für } x < L \\ 0 & \text{für } x \geq L \end{cases} . \quad (2.7)$$

Die Bandverbiegung ergibt sich schließlich durch zweifache Integration der Poissongleichung

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon_r\varepsilon_0} . \quad (2.8)$$

Mit den folgenden Randbedingungen

$$\phi(L) = 0 \quad \text{und} \quad L = \frac{Q_s}{qN_D} \quad (2.9)$$

bekommt man das Oberflächenpotential

$$\phi_{\text{Surface}} = \frac{Q_s^2}{2qN_D\varepsilon_r\varepsilon_0} . \quad (2.10)$$

Die Annahme einer vollständig verarmten Randschicht ist nur eine Näherung. Tatsächlich können thermisch aktivierte Elektronen in die Randschicht eindringen, sodass dort die Ladungsträgerdichte n_d im Vergleich zur Dichte im Partikelinneren n_b nur abgesenkt ist

$$n_d = n_b \cdot e^{-\frac{q\phi}{kT}} . \quad (2.11)$$

Für die Gassensorik bedeutsam ist die Ionosorption von Sauerstoff an der Halbleiteroberfläche. Durch die Adsorption von Sauerstoff, bedingt durch ein oxidierendes Gas, wird ein zusätzliches Akzeptorniveau geschaffen (n-Leiter), welches

ein Elektron aus dem Leitungsband entfernt und damit die Randschicht vergrößert. Dies hat eine Erhöhung des Widerstandes und eine Verringerung des Leitwertes zur Folge. Der Verlust eines Sauerstoffatoms hingegen (z. B. durch ein reduzierendes Gas) führt zu einer verringerten Verarmungsrandschicht und folglich zu einer Leitwerterhöhung. Sauerstoff kann aber nicht unbegrenzt an der Oberfläche ionosorbiert werden. Die Konzentration ist durch das Absenken des Fermi-niveaus und der damit verbundenen Bandverbiegung begrenzt. Erreicht das Fermi-niveau durch Ionosorption von Sauerstoff das Niveau der Oberflächenakzeptoren, so entsteht ein Gleichgewichtszustand, das sogenannte „Fermi-level pinning“ [Mad89]. Die daraus resultierende Maximalbedeckung der Oberfläche wird als „Weisz-Limit“ bezeichnet und beträgt etwa 10^{12} bis 10^{15} cm^{-2} [Hei88].

2.1.3 Leitfähigkeit polykristalliner Materialien

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Effekte an der Halbleiteroberfläche tragen bei einem Einkristall nur im geringen Maße zur Gesamtleitfähigkeit bei. Dies liegt hauptsächlich an der Verarmungsrandschicht, die nur wenige nm in das Kristallvolumen hineinreicht.

Will man einen stärkeren Einfluss der Oberflächeneffekte erhalten, so muss das Verhältnis Oberfläche zu Volumen verbessert werden. Dies kann durch sehr dünne Schichten, sehr kleine Körner oder durch Verwendung polykristalliner Sinterstrukturen realisiert werden, die ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis aufweisen. Die speziell in dieser Arbeit verwendeten mesoporösen Schichten, die ebenfalls in polykristalliner Form vorliegen, verbessern das Oberflächen/Volumen-Verhältnis zusätzlich.

Die Morphologie des betrachteten Materials ist bei der Leitfähigkeit der polykristallinen Strukturen von Bedeutung. Es kann zwischen Hopping-Leitfähigkeit, welche bei Materialien wie zum Beispiel Ga_2O_3 auftritt [Kru98] und den Korngrenzeffekten, die im Folgenden eine Rolle spielen, unterschieden werden.

Um die Leitfähigkeit einer sensitiven Schicht eines Halbleiter-Gassensors zu bestimmen, ist die Kenntnis von Korngröße sowie Grad der Versinterung zwischen den einzelnen Korn-Korn-Übergängen erforderlich. Besteht keine direkte Verbindung (kein

„Neck“) zwischen den einzelnen Körnern, wie es bei einem gepressten Pulver der Fall ist, so bilden sich aufgrund der Bandverbiegung Doppel-Schottky-Barrieren zwischen den Körnern aus [Mad89]. Beim Übergang einzelner Ladungsträger von einem Korn zum anderen muss die Potentialbarriere qV_s überwunden werden. Für die Leitfähigkeit ergibt sich bei einer halbquantitativen Betrachtung [Mad89]

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{qV_s}{kT}\right), \quad (2.12)$$

wobei G_0 eine Proportionalitätskonstante für alle anderen zur Leitfähigkeit beitragenden Anteile darstellt.

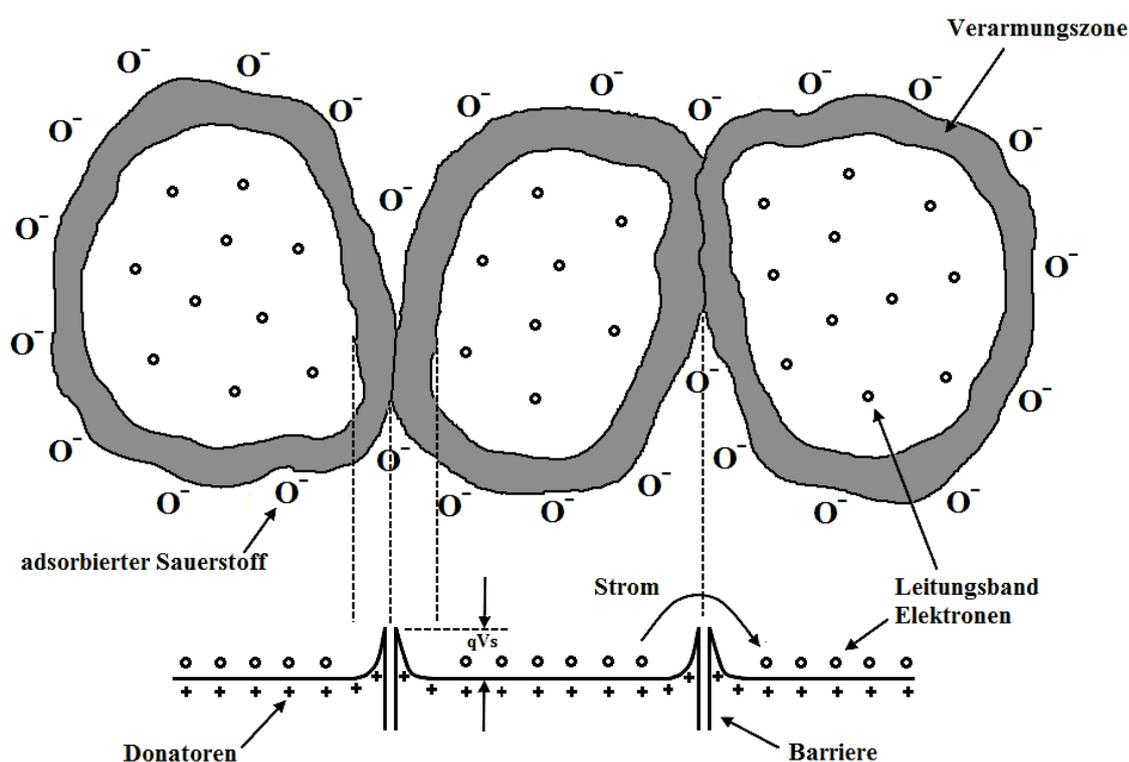


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer polykristallinen Schicht mit Sauerstoffbedeckung [adaptiert von Mad89]

Bei gut versinterten Körnern liegt eine Verbindung, ein sogenannter „Neck“, zwischen den einzelnen Körnern vor. Ist die Versinterung so stark, dass die Regionen mit höheren Ladungsträgerdichte n_b (im Korninneren) einen durchgehenden Kanal bilden, so spricht man von einem offenen „Neck“ (siehe Abbildung 3 a)). Bei einem geschlossenen

„Neck“ ist die Versinterung hingegen weniger stark, die Regionen mit hoher Ladungsträgerdichte sind durch eine gemeinsame Verarmungsrandschicht mit der Ladungsträgerdichte $n_d \ll n_b$ getrennt (siehe Abbildung 3b)) [Ulr03].

Eine genauere Betrachtung der lokalen Leitfähigkeit wurde von Wan et al. durchgeführt [Wan95].

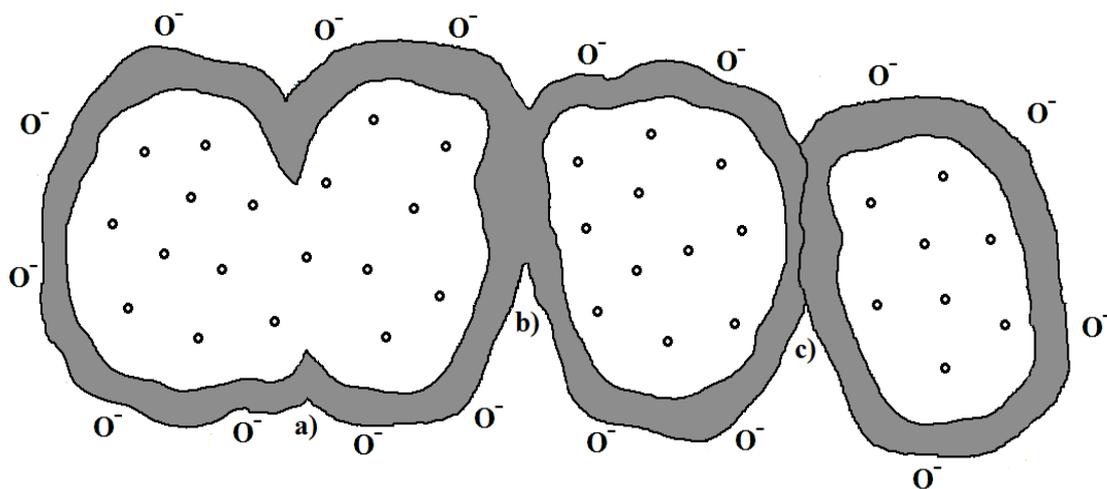


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Partikelverbindungen: a) offener Neck, b) geschlossener Neck, c) Doppel-Schottky-Kontakt [adaptiert nach Ulr03]

2.1.4 Adsorptionsmechanismen

Gasmoleküle können Einfluss auf die Leitfähigkeit eines Metalloxides nehmen, indem sie an der Oberfläche adsorbieren. Die dabei auftretenden Adsorptionsmechanismen werden unterteilt in:

- Physisorption
- Chemisorption

Bei der Physisorption handelt es sich um eine schwache Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen und der Oberfläche, hervorgerufen durch Van-der-Waals Kräfte, elektrostatische Kräfte oder Dipolkräfte. Die chemische Struktur der Gasmoleküle bleibt weitestgehend bestehen, eine Polarisation der Moleküle ist jedoch möglich.

Bedingt durch die schwache Bindungsstärke tritt Physisorption bei hohen Oberflächenbedeckungen vorwiegend im Bereich niedriger Temperaturen in

Erscheinung. Die Bindungsenergien liegen bei ca. 0,26 eV [Mad89] bzw. unter 0,5 eV [Hen91].

Bei der Chemisorption hingegen findet eine Überlagerung der Wellenfunktionen statt und die Gasmoleküle gehen eine chemische Bindung mit den Atomen der Oberfläche ein. Meist erfolgt dabei auch eine Dissoziation des Gasmoleküls. Die Bindungsenergie liegt hier bei etwa 0,65 eV [Mad89] bzw. über 0,5 eV [Hen91].

Während es sich bei der Chemisorption von Adsorbaten auf Metalloberflächen vorwiegend um kovalente Bindungen handelt, bildet sich zwischen Adsorbat und Halbleiter Ionenbindungen aus [Hen91], in der Literatur oftmals auch als Ionosorption bezeichnet [Mad89]. Letzteres ist von besonderer Bedeutung für die Gassensorik. Dabei wird entweder ein Elektron des Leitungsbandes oder ein Loch des Valenzbandes durch das Adsorbat eingefangen oder injiziert. Der so erfolgte Ladungsträgeraustausch bindet das Adsorbat durch elektrostatische Anziehung an die Oberfläche [Mor77].

In Abbildung 4 ist ein Potentialdiagramm (Lennard-Jones-Potential) für die Chemisorption eines zweiatomigen Moleküls (X_2) aufgezeigt. Nähert sich das zweiatomige Molekül (X_2) der Oberfläche, so wird es zunächst im Abstand z^{phys} zur Oberfläche physisorbiert. Hier liegt ein Energieminimum von Anziehung und Abstoßung vor. Durch Aufbringen der Dissoziationsenergie E^{diss} kann das Molekül in zwei Einzelatome ($2 X$) gespalten werden. Nähert man diese Atome der Oberfläche weiter an, so werden sie im geringeren Abstand z^{chem} chemisorbiert. Wie man anhand der Grafik erkennen kann, schneiden sich die Kurven für Physisorption und Chemisorption in einem Punkt, dessen Energie um ΔE höher liegt als die eines ruhenden Teilchens. Beim Übergang einer physisorbierten Bindung zu einer chemisorbierten Bindung muss die Aktivierungsenergie $E_{\text{Achem}} = E^{\text{phys}} + \Delta E$ aufgebracht werden, die bereits durch thermische Aktivierung erreicht werden kann. Dies erklärt die bei tiefen Temperaturen überwiegend auftretende Physisorption und die dort weitestgehend fehlende Chemisorption.

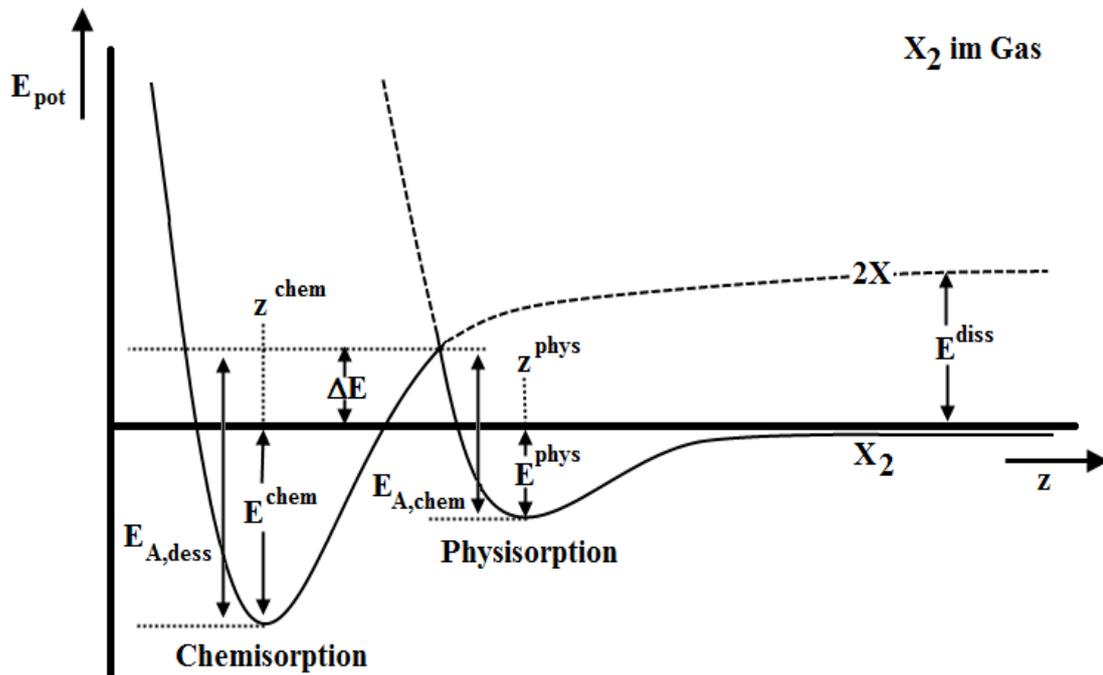


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Potentialdiagramms für Physisorption und Chemisorption [adaptiert von Hen91]

Darüber hinaus existieren noch weitere Modelle wie das Charge-Transfer- oder das Wolkenstein-Modell, die die Adsorption von Gasmolekülen auf der Oberfläche beschreiben. Da im Folgenden aber kein Bezug auf diese Modelle genommen wird, wird daher für weitere Ausführung auf die Arbeiten von Gottschald [Got09] und Skiera [Ski03] verwiesen.

Für die Gassensorik ist vor allem die Adsorption von Sauerstoff auf der sensitiven Schicht von Interesse. Durch Ladungsaustausch ionisiert dieser an der Oberfläche:



Die Aufnahme eines weiteren Elektrons führt zu einer Dissoziation des O_2^- und zur Bildung von O^- :



Die beiden Sauerstoffspezies O_2^- und O^- stellen auf der Halbleiteroberfläche den dominierenden Teil der Adsorbate dar, wobei O^- oberhalb von 450 K vorherrschend ist [Koh89]. Zusätzlich ist auch die Bildung einer O^{2-} Spezies auf der Halbleiteroberfläche möglich. Aufgrund dessen Instabilität kann es dabei zu einem Einbau in das Kristallgitter kommen [Koh89].

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und der Fermi-Statistik wird nun das Verhältnis der beiden Sauerstoffspezies bestimmt:

$$\frac{[O_2^-]}{[O_2]} = e^{-(E_{O_2} - E_R)/kT} \quad (2.15)$$

$$\frac{[O]^2}{[O_2]} = e^{-\Delta G/kT} \quad (2.16)$$

$$\frac{[O^-]}{[O]} = e^{-(E_O - E_R)/kT} \quad (2.17)$$

Hierbei bezeichnet ΔG die Dissoziationsenergie, E_{O_2} die Ionisationsenergie des Sauerstoffmoleküls und E_O die Ionisationsenergie des Sauerstoffatoms.

Für das Verhältnis $[O^-]$ zu $[O_2^-]$ ergibt sich schließlich:

$$\frac{[O_2^-]}{[O^-]} = [O_2]^{1/2} \exp\left\{\frac{-(E_{O_2} - E_O - \Delta G/2)}{kT}\right\}. \quad (2.18)$$

Wie man anhand Gleichung (2.18) sehen kann, ist das Verhältnis, welches wichtig für die Reaktion des Sensors auf reduzierende Gase ist, abhängig von der Temperatur.

2.1.5 Desorption

Das Entfernen adsorbierter Teilchen von der Halbleiteroberfläche wird allgemein als Desorption bezeichnet und stellt die Umkehrung der Adsorption dar. Dabei werden durch Energiezufuhr, hervorgerufen durch thermische Anregung oder durch gezielte Anregung bestimmter vibronischer oder elektronischer Zustände, die chemischen Bindungen aufgebrochen [Hen91].

2.1.6 Katalysatoren

In der Gassensorik werden häufig Katalysatoren eingesetzt, um die Eigenschaften der sensitiven Schichten zu beeinflussen. Dabei zielen sie in erster Linie auf die Verbesserung der Selektivität auf bestimmte Gase, die Verkürzung von Ansprech- und Erholungszeiten, die Verbesserung der Sensitivität, die Reduzierung der Sensordrifts oder die Verbesserung der Reproduzierbarkeit ab [Gur06]. Typische Materialien für Katalysatoren sind die Edelmetalle Pd, Pt, Ag und Au. Aber auch andere Materialien wie z. B. Ru, Rh, Os und Ir sowie verschiedene Metalloxide (z. B. V_2O_5 , Co_2O_3 , Cu_2O , NiO) finden Anwendung [Mad89].

Bei der Wechselwirkung zwischen den Katalysatoren und der Halbleiteroberfläche spielen zwei unterschiedliche Effekte („Spillover“ und „Fermi Energy Control“) eine Rolle. Beiden Effekten wird die Annahme zugeordnet, dass die Katalysatoren in Form kleiner Cluster homogen über die Oberfläche von größeren Körnern, die die sensitive Schicht bilden, verteilt sind [Gur06].

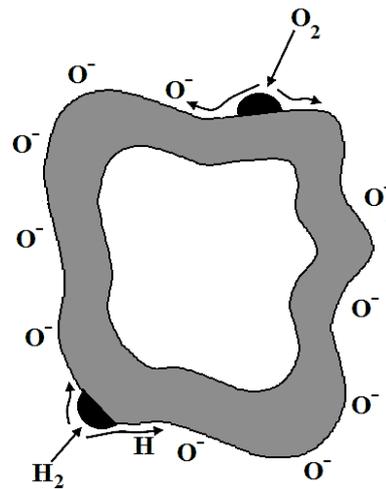


Abbildung 5: Spillover von Wasserstoff und Sauerstoff auf die Halbleiteroberfläche [adaptiert von Mad89]

Beim sogenannten Spillover-Effekt werden die Moleküle zunächst an den Katalysatorclustern aktiviert (z. B. Sauerstoff bzw. Wasserstoff werden am Katalysator dissoziiert), bevor sie dann auf die Halbleiteroberfläche abgleiten („spillover“) und dort adsorbiert werden können. Dies führt zu einer Widerstands- bzw. Leitwertänderung im Sensor [Mad89]. Durch diesen Effekt wird nicht die sensitive Schicht direkt beeinflusst, sondern die Anzahl der chemischen Prozesse, die für die Reduktion bzw. Oxidation der sensitiven Schicht verantwortlich sind. Daher wird dieser Effekt auch als chemische Sensibilisierung bezeichnet [Yam91].

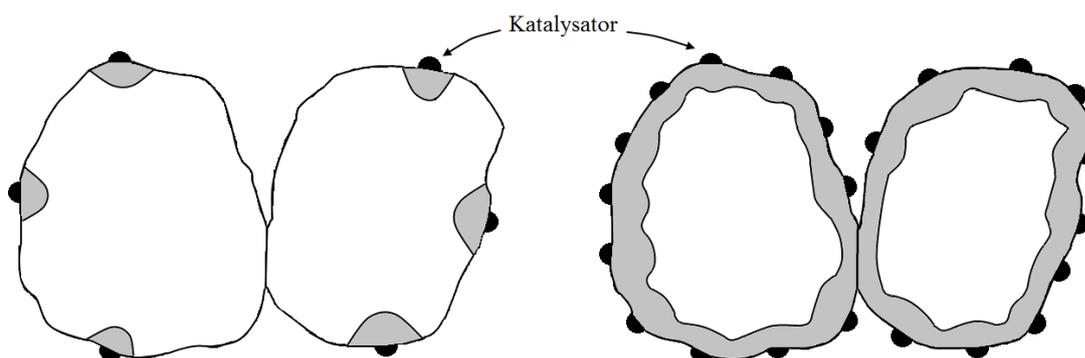


Abbildung 6: Ausbreitung der induzierten Verarmungsrandschichten durch Katalysatoren auf der Oberfläche ohne und mit Überlappung der Randschichten [adaptiert von Mad89]

Der zweite auch als elektrische Sensibilisierung bezeichnete Effekt ist die Fermi-Energie-Kontrolle („Fermi Energy Control“). Dabei werden die Katalysatorcluster als Oberflächenzustände betrachtet, die als Elektronendonatoren oder Elektronenakzeptoren

agieren [Mad89]. Die Umgebungsatmosphäre (bzw. die zu detektierenden Gase) beeinflusst den Oxidationszustand der Katalysatorcluster, die wiederum durch Elektronenaustausch Einfluss auf das Metalloxid und somit die Verarmungsrandschicht unterhalb der Katalysatorcluster nehmen [Yam91]. Bei der elektrischen Sensibilisierung kommt es also zu keiner direkten Wechselwirkung der Gase/Umgebungsatmosphäre mit dem Metalloxid [Koe10]. Durch die Änderung des Oxidationszustandes ändert sich auch die Fermi-Energie der Katalysatorcluster, die Fermi-Energie des Metalloxides muss der der Katalysatorcluster folgen („Fermi-Energy Control“) [Mad89].

Voraussetzung für den Effekt der Fermi-Energie-Kontrolle ist eine Anordnung der Cluster bei der sich die einzelnen induzierten Verarmungsrandschichten überlappen. Darüber hinaus dürfen die Katalysatorcluster nicht zu groß sein, damit die Fermi-Energie durch die Katalysatoroberflächen beeinflusst werden kann [Mad89].

2.2 Materialeigenschaften von WO₃

Wolframtrioxid WO₃ (Wolfram(VI)-oxid) ist unter Normalbedingungen ein stabiles Oxid und entsteht als Zwischenprodukt bei der Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerzen [Ber13]. Die wichtigsten in der Natur vorkommenden Wolframerze sind Wolframit (Mn, Fe^{II}) WO₄ und Scheelit CaWO₄. Daneben findet sich noch Stolzit (Scheelbleierz) PbWO₄ und Wolframocker WO₃·H₂O [Hol07].

Durch Reduktion des Wolframtrioxid mit Wasser erhält man schließlich reines Wolfram [Rie07]. Der genaue Herstellungsprozess des Wolframtrioxid bzw. des reinen Wolframs wird von Holleman et al. beschrieben [Hol07].

Wolframtrioxid WO₃ findet heute in vielen Bereichen Anwendung. So wird es unter anderem in der Elektrochromatik [Gra00], [Gun06], der Sensorik [Wan03], [Kan09], [Weh13] und der Katalytik [Ber13], [Ram92] eingesetzt.

Es ist wasser- und säureunlöslich und hat einen Schmelzpunkt von 1473 °C [Rie07]. Anhand der Farbe kann man es leicht von stöchiometrisch unterschiedlichen Wolframoxiden unterscheiden:

Verbindungen	WO ₃	WO _{2,9}	WO _{2,72}	WO ₂
Farbe	hellgelb (mit Grüntich)	bläulich violett	rötlich violett	braun

Tabelle 1: WO₃-Farben in Abhängigkeit der Stöchiometrie [Lex], [Rie07]

In kristalliner Form bildet das Wolframtrioxid WO_3 in allen Phasen eine verzerrte Perowskit-Struktur AMO_3 , wobei das Zentralatom A unbesetzt ist [Sal05]. Zudem liegt das Wolfram-Ion nicht zentral, sondern leicht verschoben im Oktaeder [Cor97]. Auf den unbesetzten Plätzen (A) der verzerrten AMO_3 -Struktur können leicht Fremdatome eingebaut werden, die so zur Bildung von Wolframbronzen führen [Cor97].

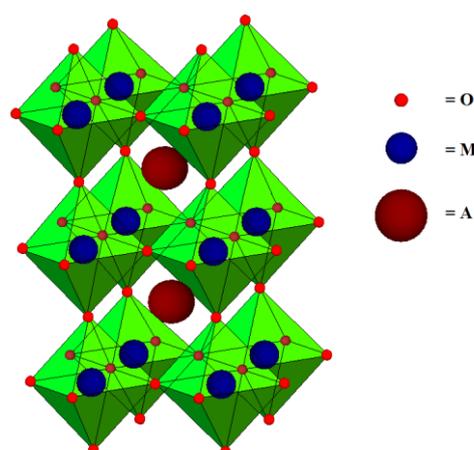


Abbildung 7: Perowskit-Struktur einer AMO_3 Verbindung, wobei das Metall (M) mit den Sauerstoffatomen (O) einen Oktaeder bilden. Beim WO_3 fehlt das Zentralatom (A) gegenüber der reinen Perowskit-Struktur [adaptiert von Sal05].

Bei amorphen WO_3 tritt oberhalb von ca. 315 °C ein irreversibler Phasenübergang zu kristallinen Phase ein [Deb73]. Kristallines WO_3 selbst durchläuft bei Erwärmung eine Serie von verschiedenen Phasenübergängen [Vog99], [Cor97], die in der folgenden Tabelle dargestellt sind:

Kristallphase	Symmetrie	Temperaturbereich
ϵ - WO_3	Monoklin	$< -43\text{ °C}$
δ - WO_3	Triklin	-43 °C bis 17 °C
γ - WO_3	Monoklin	17 °C bis 327 °C
β - WO_3	Orthorhombisch	327 °C bis 720 °C
α - WO_3	Tetragonal	$> 720\text{ °C}$

Tabelle 2: Kristallographische Phasen des WO_3 in Abhängigkeit der Temperatur [Woo96], [Vog99]

Betrachtet man die Temperaturbereiche der verschiedenen Kristallphasen, so kommen für die Anwendung des WO_3 als gassensitives Material nur die orthorhombische bzw. die γ -monokline Phase in Betracht. Der Übergang liegt, wie in Tabelle 2 zu sehen ist, bei ca. 320 °C .

Die kristalline monokline WO_3 -Volumen-Dichte wird mit $7,16 \text{ g/cm}^3$ bei einer Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben [Ges]. Für amorphes WO_3 sind Dichten von $3,6 - 5,5 \text{ g/cm}^3$, für polykristallines WO_3 Dichten von $5,02 - 6,1 \text{ g/cm}^3$ bekannt [Gog99].

Das Valenzband des WO_3 ($\text{W}^{6+}(\text{O}^{2-})_3$) besteht im rein ionischen Modell aus gefüllten Sauerstoff-2p-Zuständen, die aus neun Niveaus (jeweils drei von jedem Sauerstoffatom) zusammengesetzt sind. Das unbesetzte Leitungsband wird aus 5d-Zuständen gebildet, die sich aus fünf Niveaus zusammensetzen [Cor97], [Hje96]. Eine starke Überlappung dieser d-Zustände ist nach S. K. Deb jedoch unwahrscheinlich. Kombinationen aus W(d)- und O(p)-Orbitalen sind eher für das Zustandekommen eines Leitungsbandes mit starkem d-Charakter verantwortlich [Deb73].

In Abbildung 8 ist eine berechnete Bandstruktur des kubischen WO_3 dargestellt.

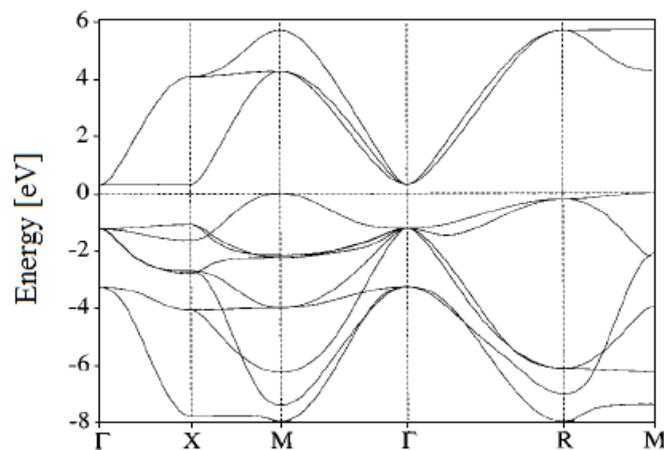


Abbildung 8: Berechnete Bandstruktur des WO_3 . Der Energienullpunkt wurde so gewählt, dass er mit der Fermi-Energie des Materials übereinstimmt [adaptiert von Cor97].

Die optische Bandlücke von WO_3 -Dünnschichten liegt je nach Präparationsbedingungen zwischen $2,95 - 3,36 \text{ eV}$, die indirekte Bandlücke bei $2,8 - 3,3 \text{ eV}$ [Man98]. Eine Änderung der Bandlückengröße aufgrund von Kristallphasenübergängen konnte von Hjelm et. al. beobachtet werden [Hje96].

Das für Sensoren verwendete WO_3 ist in den meisten Fällen ein polykristallines unterstöchiometrisches WO_{3-x} [Ski03]. Die exakte Stöchiometrie ist dabei von entscheidender Bedeutung, da davon die Sauerstofffehlstellenkonzentration und die damit verbundene Einbringung von Donatorzuständen in die Bandlücke abhängen [Mou01].

In unterstöchiometrischem WO_{3-x} wird für die Diffusionskonstante von Sauerstofffehlstellen folgender Wert bestimmt [Sik80]:

$$D = 6,83 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{1,3 \text{ eV}}{kT}\right). \quad (2.19)$$

Polykristalline WO_3 -Schichten zeigen eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die Aktivierungsenergien und die Temperaturbereiche, in denen die Aktivierungsenergie bestimmt wurde [Ski03].

Aktivierungsenergie (E_a)	Temperaturbereich	Phase
0,79 eV	300 °C – 400 °C	orthorhombisch
0,29 eV	20 °C – 300 °C	monoklin
0,56 eV	250 °C – 460 °C	monoklin
1,22 eV	460 °C – 800 °C	orthorhombisch
0,32 eV	200 °C – 500 °C	monoklin
0,4 eV	< 300 °C	monoklin
1 eV	> 300 °C	orthorhombisch

Tabelle 3: Aktivierungsenergien von WO_3 [Ski03]

2.3 Mesoporöse Materialien

Poröse Materialien werden, auf Empfehlung der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), nach ihrer Porengröße (d) klassifiziert. Man unterscheidet dabei drei Kategorien [Sin85]:

- Makroporöse Materialien ($d > 50 \text{ nm}$)
- Mesoporöse Materialien ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$)
- Mikroporöse Materialien ($d < 2 \text{ nm}$)

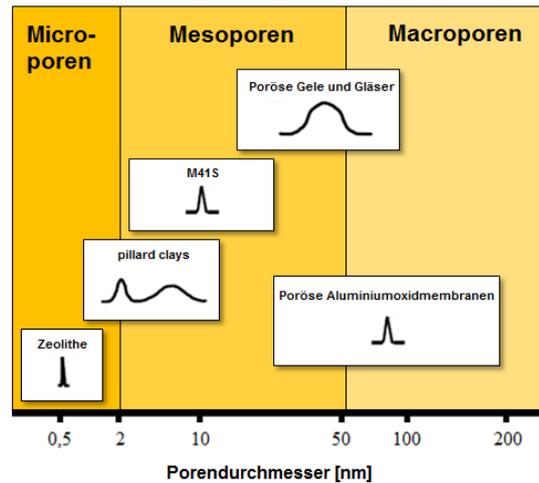


Abbildung 9: Klassifizierung poröser Materialien [adaptiert von Sol02]

Bedeutende Vertreter der mikroporösen Materialien sind die Zeolithe. Sie finden unter anderem Anwendung als Katalysator in der Erdölverarbeitung und der Petrochemie und sind daher von großer wirtschaftlicher Relevanz [Wei00].

Die nächst größere und für diese Arbeit relevante Klasse sind die mesoporösen Materialien. Die ersten periodisch geordneten Vertreter waren die mesoporösen Silikamaterialien der M41S-Familie [Bec92]. Sie zeichnen sich durch hohe Porenordnung, scharfe Porenradialverteilung und eine hohe thermische Stabilität aus [Cho97]. In Abbildung 10 sind drei Strukturen der M41S-Familie zu sehen, das hexagonale MCM-41, das kubische MCM-48 und das nicht poröse lamellare MCM-50. Weitere Vertreter der geordnet mesoporösen Silika sind das SBA-15 und das KIT-6, die aus größeren Mesoporen mit zusätzlichen meso- oder mikroporösen Verknüpfungen bestehen, was die Füllung mit Präkursor begünstigt [Wag10]. Das SBA-15 weist die gleiche hexagonale Porensymmetrie wie das MCM-41 auf [Zha98], während das KIT-6 eine kubische Porenordnung ähnlich dem MCM-48 zeigt [Kle03].

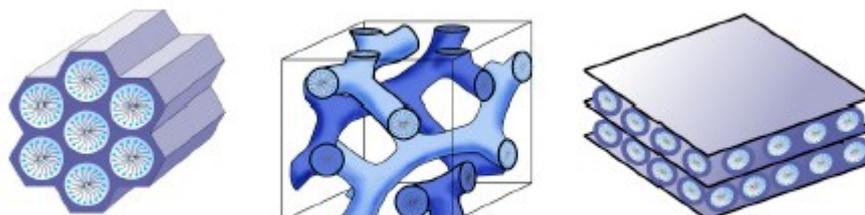


Abbildung 10: Schematische Darstellung der M41S-Silika a) MCM 41 (hexagonal) b) MCM-48 (kubisch) c) MCM-50 (lamellar) [Cor07], [Hof06]

Hergestellt werden diese mesoporösen Silika, indem ein sogenannter Silikapräkursor in eine Lösung mit amphiphilen Molekülen (Moleküle mit hydrophilen als auch lipophilen Bereichen), die als Template dienen, gegeben wird. Durch anschließender Hydrolyse und Kondensation des Präkursors wird ein starres Kompositmaterial gebildet, das aus eingebetteten Templatmaterial umgeben mit Silika besteht. Durch Entfernen des Templats mittels Extraktion oder Kalzinierung entsteht als Endprodukt das mesoporöse Silika [Wei09]. Dieses Verfahren wird in der Literatur als „Endotemplat“ oder „soft-templating“ bezeichnet. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in den Arbeiten von Waitz [Wei09] und Wagner [Wag10] oder der entsprechenden Fachliteratur, wie z. B. von Schüth [Sch01].

Das Endotemplatverfahren eignet sich jedoch nur bedingt für die Herstellung von mesoporösen Metalloxiden [Wag10]. Diese werden daher mit Hilfe des sogenannten „nanocasting“, das auch unter „Exotemplatverfahren“ oder „Hart-Templatverfahren“ bekannte ist, hergestellt. Dazu wird mesoporöses Silika selbst als Templatmaterial verwendet. Die Poren werden dann mit einem geeigneten Präkursor, dem späteren Zielmaterial, imprägniert. Durch Umwandlung der Präkursors und späteren Entfernung des Templatmaterials durch Natronlauge (NaOH) oder Flusssäure (HF) entsteht so das mesoporöse Metalloxid [Ros05]. Einzelheiten zu den Syntheseschritten und ein Überblick über hergestellte Metalloxide mittels „nanocasting“ finden sich in der Arbeit von Wagner [Wag10]. Im der folgenden Abbildung 11 ist das „nanocasting“ nochmals schematisch dargestellt.



Abbildung 11: Schematische Darstellung des nanocasting Verfahrens [adaptiert von SMS13]

Makroporöse Materialien, als letzte der porösen Materialien, haben, wie oben bereits erwähnt, einen Durchmesser größer 50 nm. Als Beispiele dieser Klasse dienen poröse Gläser oder auch poröse Metalloxide. Zur genaueren Beschreibung wird auf die Literatur verwiesen [Enk03], [Hol99].

2.4 Chemische Zusammensetzung und Aufbau des Holzes

Holz besteht überwiegend aus den folgenden chemischen Elementen [Rot02], [Fen03], [Pet84]:

- 50 % Kohlenstoff
- 43-44 % Sauerstoff
- 6 % Wasserstoff
- 1 % Stickstoff

Aus diesen Elementen setzen sich wiederum die in allen Holzarten vorkommenden makromolekularen Zellwandkomponenten „Cellulose“, „Hemicellulose“ und „Lignin“ zusammen. Die quantitative Zusammensetzung des Holzes ist in der folgenden Tabelle 5 dargestellt. Allgemein finden sich in Nadelhölzern mehr Lignin und weniger Hemicellulose als im Laubholz. Der Anteil der Cellulose ist in beiden Holzarten vergleichbar.

	Laubhölzer	Nadelhölzer
Cellulose	40 - 50 %	40 - 50 %
Hemicellulose	25 - 40 %	20 - 30 %
Lignin	18 - 25 %	28 - 41 %

Tabelle 4: Prozentualer Anteil der Hauptbaustoffe des Holzes [Rot02], [Alé95], [Sha82], [Fen03]

Neben den makromolekularen Zellwandkomponenten finden sich im Holz zudem noch niedermolekulare Substanzen, die zwar nur wenige Prozent des Holzes ausmachen, aber einen großen Einfluss auf die Eigenschaften und Qualitäten des Holzes haben. Hauptbestandteile der niedermolekularen Substanzen sind unter anderem organische Stoffe wie aromatische (phenolische) Komponenten, Terpene, aliphatische Säuren oder Alkohole und anorganische Substanzen [Fen03].

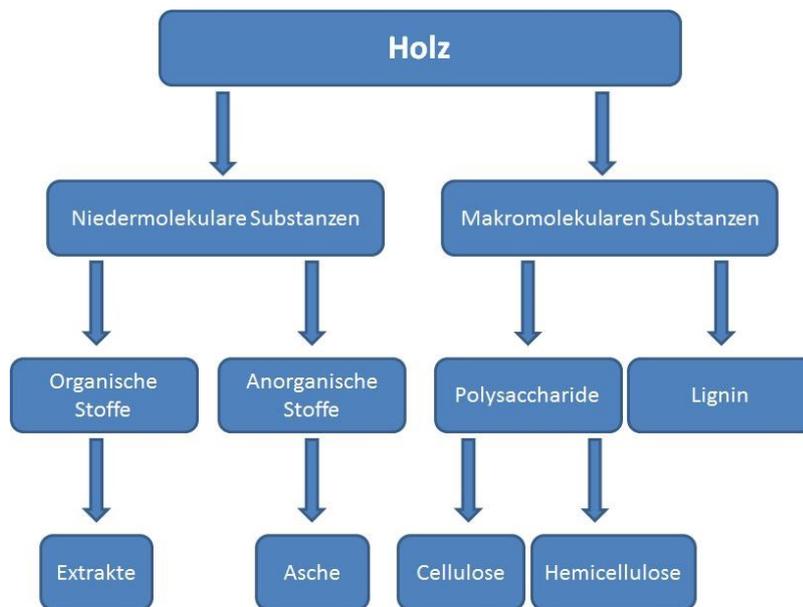


Abbildung 12: Schema der chemischen Holzkomponenten [adaptiert von Fen03]

Der Zusammensetzung des Holzes ist zudem abhängig von verschiedenen Faktoren. So beeinflusst die geographische Lage und das Klima den Aufbau des Holzes genauso wie die vorgefundenen Bodenverhältnisse. Unterschiede sind auch im jeweils betrachteten Baumteil (Wurzel, Stamm, Zweige) und dem Holztyp (Normal, Spannung, Pressung) zu erkennen [Pet84].

2.4.1 Cellulose

Cellulose ist die strukturelle Basis von Pflanzenzellen und Hauptbestandteil von Nadel- und Laubholz. Es besteht aus linear gekoppelten β -D-Glucose-Molekülen, die über eine β -1 \rightarrow 4-glycosidischen Bindung miteinander verbunden sind [Sha82], [Alé96]. Zwei angrenzende Glucose-Einheiten bilden dabei zusammen die sich in der Cellulose wiederholende Cellobiose-Einheit mit einer Länge von 1,03 nm [Fen03].

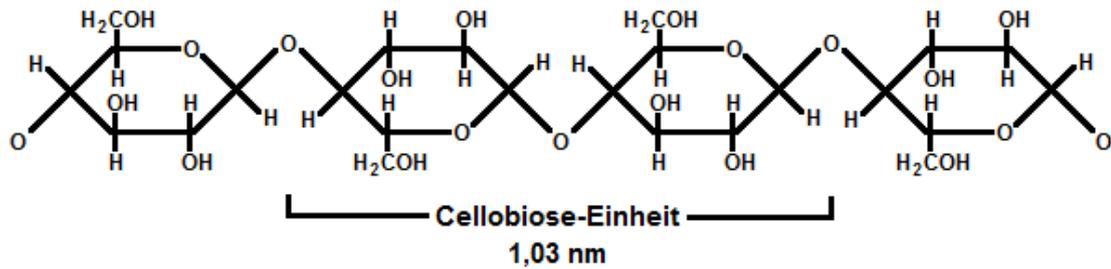


Abbildung 13: Cellulose-Kette mit Cellobiose-Einheiten [adaptiert von Fen03]

Die OH-Gruppen der Cellulosekette stellen die funktionellen Gruppen dar, die sowohl für die Supramolekularstruktur als auch für die chemischen und physikalischen Eigenschaften verantwortlich sind [Fen03].

So bilden sich zum einen Wasserstoffbrückenbindungen (H-Bindungen) zwischen den OH-Gruppen benachbarter Glucose-Einheiten (intramolekulare Bindung) aus, zum anderen werden H-Bindungen zwischen unterschiedlichen Cellulose-Molekülen (intermolekulare Bindung) aufgebaut. Erstere verleihen den einzelnen Ketten eine gewisse Steifheit, wohingegen die intermolekulare Bindung für den Aufbau der Supramolekularstrukturen und damit für die Bildung von Fibrillen und schließlich der Zellwandschicht verantwortlich ist [Fen03], [Pet84].

2.4.2 Hemicellulose

Bei der Hemicellulose (Polyose) handelt es sich um verzweigte Polysaccharide, die sich aus einem oder mehreren verschiedenen Monosacchariden zusammensetzen. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um die Pentosen „Xylose“ und „Arabinose“ und die Hexosen „Glucose“, „Mannose“ und „Galactose“ [Rot02], [Alé96]. Darüber hinaus können noch Hexuronsäuren und Desoxyhexosen vorkommen [Fen03].

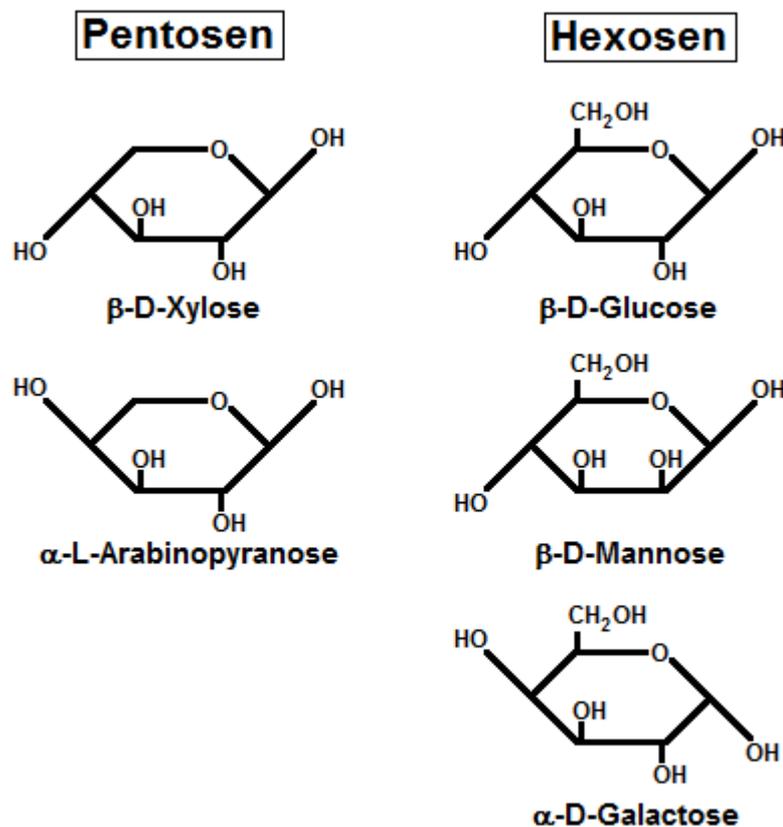


Abbildung 14: Hauptbestandteile der Hemicellulose [adaptiert von Fen03]

Die Hemicellulose-Hauptkette kann aus lediglich einer Zuckereinheit „homopolymer“ (z. B. Xylan) oder mehreren „heteropolymer“ (z. B. Glucomannan) gebildet werden [Rot02]. Die Hemicelluloseketten sind kürzer als die der Cellulose, besitzen Nebengruppen und sind teilweise verzweigt [Fen03], [Pet84].

Laub- und Nadelhölzer unterscheiden sich sowohl im Gehalt (Tabelle 4) als auch in der Art der Hemicellulose. Während Laubhölzer einen hohen Anteil an Xylose (in Form von Xylan) und Acetylgruppen aufweisen, besitzen die Nadelhölzer einen erheblichen Mannose- und Galactoseanteil [Rot02], [Fen03]. Neben diesen artspezifischen Unterschieden kann der Hemicelluloseanteil aber auch innerhalb des Holzes aufgrund von äußeren Einflüssen (z. B. Spannung, Kompression) variieren [Pet84].

2.4.3 Lignin

Lignin ist ein verzweigtes phenolisches Polymer das aus verschiedenen substituierten Phenylpropan-Einheiten aufgebaut ist und verschiedene amorphe Makromoleküle ausbildet [Rot02], [Fen03], [Pet84]. Die für das Lignin verantwortlichen Vorläufer

bzw. Grundbausteine (Phenylpropaneinheiten) sind dabei p-Coumarylalkohol (A), Coniferylalkohol (B) und Sinapylalkohol (C), die über Ether- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen miteinander verbunden sind [Fen03], [Pet84].

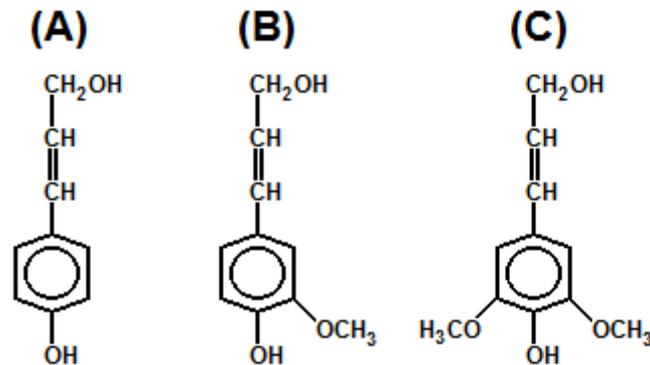


Abbildung 15: Lignin-Grundbausteine [adaptiert von Fen03]

Laub- und Nadelholzlignin unterscheidet sich aufgrund des Anteils der verschiedenen Alkohole (Grundbausteine) bzw. den davon abgeleiteten Phenylresten [Rot02]. So enthält Nadelholzlignin überwiegend Coniferyl-Einheiten, die einen Guajacylrest aufweisen und daher auch als G-Lignin bezeichnet wird. Laubholzlignin (GS-Lignin) hingegen besteht sowohl aus Coniferyl- (mit dem Guajacylrest) als auch aus Sinapyl-Einheiten mit einem Syringylrest [Pet84], [Fen03], [Sha82], [Sim02].

2.4.4 Extraktstoffe

Bei den Extraktstoffen handelt es sich um eine Vielzahl organischer Verbindungen, die sich durch Extraktion aus dem Holz herauslösen lassen [Pet84]. Zu den Extraktstoffen im Holz gehören u. A. Lipide (z. B. Fette, Wachse, Fettsäuren), Terpene, Phenole, Lignane, Flavonoide, Kohlenwasserstoffe, Alkohole und weitere Verbindungen [Alé96], [Fen03].

Die Extraktstoffe finden sich vorwiegend in den Harzkanälen und den strahlenförmigen Holzparenchymzellen [Fen03] und dienen u. A. als Zwischenprodukte des Baummetabolismus, als Nährstoffreserve oder als Teil des Abwehrmechanismus gegen mikrobiellen Befall [Pet84].

Gehalt und Zusammensetzung der Extraktstoffe variiert zwischen den einzelnen Holzspezies. Zudem haben geographische und saisonale Komponenten Einfluss auf die Extraktstoffe.

2.5 Thermische Zersetzungsprodukte des Holzes

Verschiedene Faktoren beeinflussen die Zersetzung des Holzes. So ist nicht allein die Temperatur von Entscheidung, auch Dauer des Temperatureinflusses, Heizrate, Umgebungsatmosphäre, Druck, Wassergehalt, Materialeigenschaften, Verweilzeit der Zwischenprodukte und Verteilungszustand beeinflussen den Zersetzungsprozess [Fen03], [Sin00a]. Doch bereits vor der eigentlichen thermischen Umwandlung des Holzes treten Ausgasungen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) in Erscheinung, die im folgenden Kapitel 2.5.1 kurz beschrieben werden. Der eigentliche Zersetzungsprozess des Holzes und dessen Hauptbestandteile (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) werden im Kapitel 2.5.2 behandelt.

2.5.1 Ausgasungen des Holzes bei moderaten Temperaturen

Bereits bei Zimmertemperatur (25 °C) treten aus Holz und Holzprodukten verschiedene flüchtige organische Verbindungen (VOCs) aus. Dominierend bei den Nadelhölzern sind dabei die Terpene α -Pinen, Δ^3 -Caren und β -Pinen [Man02], [Ohl06], [Bre98]. In geringen Mengen treten auch die Aldehyde Hexanal und Pentanal in Erscheinung, die durch Autooxidation ungesättigter Fettsäuren im thermisch unbehandelten Holz gebildet werden [Pet08]. Die Terpenemissionen wird überwiegend mit dem Kernholz (physiologisch inaktive, dunklere, innere Zone des Holzstammes) in Verbindung gebracht, während die Aldehyde hauptsächlich aus dem Splintholz (physiologisch aktive, hellere, äußere Zone des Holzstammes) austreten [Wil12], [Ste11].

Bei den Laubhölzern spielen die Terpene bei Zimmertemperatur hingegen eine untergeordnete Rolle. Hier treten hauptsächlich die Aldehyde Hexanal und Pentanal in Erscheinung [Hyt10], [Ris98]. Allgemein liegen Emissionen aus Laubhölzern deutlich unter denen der Nadelhölzer [Ohl08].

Bei leicht erhöhten Temperaturen (60 °C – 120 °C), wie sie in Holztrocknungsanlagen vorkommen, steigen die Emissionen deutlich an [Ohl08]. Der Anteil der Terpenemissionen nimmt jedoch prozentual ab [Pet08], [Eng00], während der Aldehydanteil steigt [Ohl06]. Bei einigen Hölzern (überwiegend Laubhölzer) tritt zudem eine hohe Konzentration an Essigsäure in Erscheinung. Essigsäure wird durch Hydrolyse von Acetylgruppen in der Hemicellulose gebildet [Ris98], [Ohl08].

2.5.2 Thermische Zersetzungsprodukte des Holzes bei höheren Temperaturen

Bei höheren Temperaturen setzt eine Zersetzung des Holzes ein, was sich in verschiedenen Thermogrammen widerspiegelt. Die exothermen Peaks bei 200 – 250 °C, 280 – 320 °C und > 400 °C sind auf die Zersetzungen von Holzprodukten (Hemicellulose, Cellulose und Lignin) zurückzuführen [Fen03]. Das zunächst auftretende endothermische Maximum bei ca. 120 – 160 °C liegt in der Verdunstung von Wasser begründet [Sin00a], [Ari06], [Fen03].

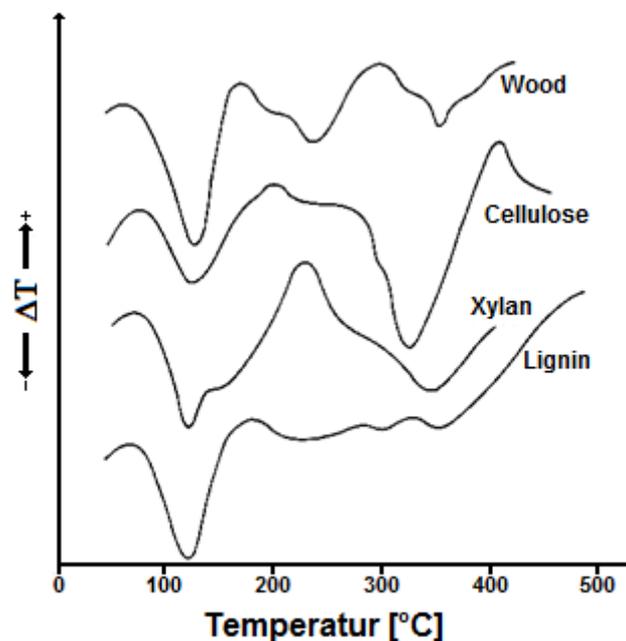


Abbildung 16: Thermische Analyse von Buchenholz (*Fagus sylvatica*) und dessen Komponenten [adaptiert von Fen03]

Im Folgenden wird nun die thermische Zersetzung der Holzprodukte Cellulose, Hemicellulose und Lignin genauer betrachtet.

Thermische Zersetzung (Pyrolyse) der Cellulose

Bereits ab einer Temperatur von 100 – 150 °C beginnt die Depolymerisation der Cellulose durch Aufspaltung der glykosidischen Bindungen [Lin09] (siehe Abbildung 17). Es werden zunächst Oligosaccharide mit relativ geringem molekularem Gewicht gebildet, die durch weitere Aufspaltungen in kürzere Ketten umgewandelt werden [Sha82]. Korreliert mit der Spaltungsrate tritt CO und CO₂ in Erscheinung, die durch Decarboxylierungs- und Decarbonylierungs-Reaktionen entstehen [Kal09].

Levoglucosan (LGA: 1,6-Anhydro-β-D-glucofuranose) ist beim Depolymerisationsprozess das primär gebildete Monosaccharid [Lin09]. Ab einer Temperatur von 200 °C steigt die Zersetzung der Cellulose hauptsächlich zu Levoglucosan rapide an [Man02] und findet ihren Höhepunkt bei Temperaturen zwischen 270 – 400 °C [Fen03], [Sim02]. Das gebildete Levoglucosan kann wiederum durch Dehydrierung und Isomerisierung zu weiteren Monosacchariden (AGF: 1,6-anhydro-β-D-glucofuranose; DGP: 1,4:3,6-dianhydro-β-D-glucofuranose; LGO: Levoglucosenone) umgewandelt werden [Lin09].

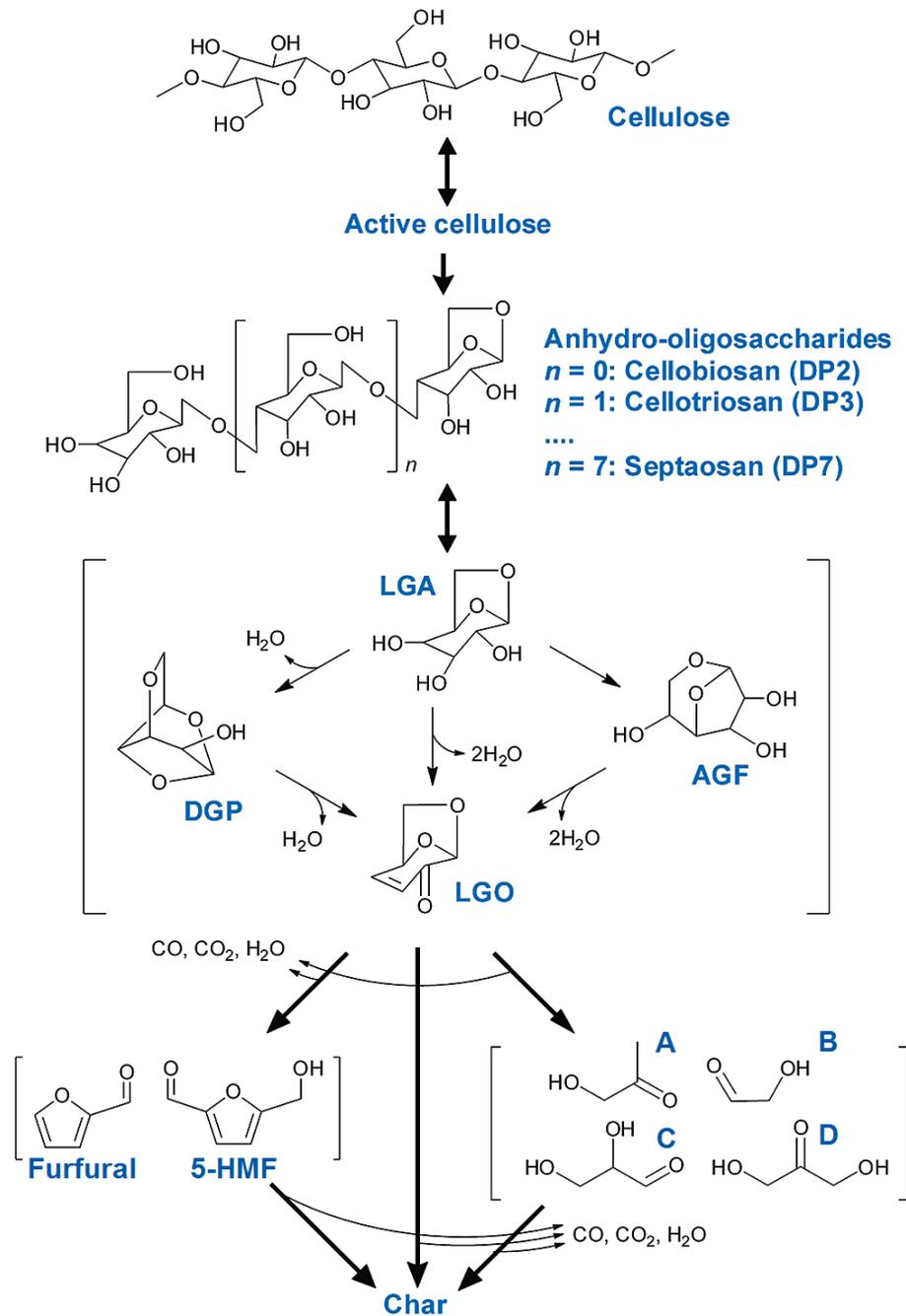


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Cellulose Zersetzung nach [Lin09]

Bei weiter zunehmenden Temperaturen reagieren die Monosaccharide ihrerseits wieder durch Aufspaltung / Retroaldolreaktion unter anderem zu Carbonylkomponenten (z. B. Hydroxyacetone (A), Glycolaldehyde (B), Glycerinaldehyd (C) oder Dihydrocarbonat (D)) oder bilden durch zusätzliche Dehydrierung Furane (z. B. Furfural, Hydroxymethylfurfural (5-HMF)) und Pyrane [Lin09], [Man02].

Nach Shen and Gu [She09] können Furane (z. B. Furfural, Hydroxymethylfurfural) aber auch direkt über einen zweiten konkurrierenden Reaktionsweg durch Depolymerisation aus der Cellulose hervorgehen.

Die weitere Umsetzung der Produkte führt schließlich zur Bildung von kohlehaltigen Resten [Fen03], was auch den letzten Schritt des Reaktionsweges der Cellulosepyrolyse in Abbildung 17 darstellt.

Thermische Zersetzung (Pyrolyse) der Hemicellulose

Aufgrund der amorphen Struktur der Hemicellulose (auch Polyose genannt) ist diese thermisch sensitiver als die zuvor beschriebene Cellulose [Sin00a, Fen03]. Bereits ab Temperaturen von ca. 100 °C kann die Zersetzung der Hemicellulose beginnen [Fen03]. Von entscheidender Bedeutung sind dabei die O-Acetylgruppen, die sowohl einen Einfluss auf die Festigkeit des Hemicellulose-Gitters als auch auf die thermische Stabilität haben [Fen03]. So zersetzt sich Lerchenholz aufgrund seiner O-Acetylgruppen (O-Acetyl-Galactoglucomannan [Wil05]) erst bei einer Temperatur von ca. 182 – 210 °C, während Birkenholz (Birkenholz-Xylan) schon ab 117 °C umgewandelt wird [Fen03].

Die thermische Zersetzung der Hemicellulose erfolgt nach Sinha et al. [Sin00a] in zwei Schritten. Zunächst wird das Hemicellulose-Polymer in Anwesenheit von sauren Reaktionsbedingungen hydrolytisch zu löslichen Fragmenten depolymerisiert [Sin00a], [Sun06]. Dabei werden O-Acetylgruppen abgespalten und Carbonsäuren, wie z. B. Essigsäure und Ameisensäure, gebildet [Sun06], [Man02]. Essigsäure gilt als eine Hauptkomponente des thermischen Degenerationsprozesses der Hemicellulose und ist abhängig von den O-Acetylgruppenanteil im Holz. Laubhölzer besitzen im Allgemeinen einen höheren Anteil von O-Acetylgruppen und emittieren daher mehr Essigsäure als Nadelhölzer [Pet08], [Ris98].

Im zweiten Schritt erfolgt die Umwandlung in Monomereinheiten, die weiter zu Volatilen zerfallen können [Sin00a]. Furfural wird dabei als Hauptdegenerationsprodukt angesehen [Fen03], [Hyt10].

Daneben finden sich bei der thermischen Zersetzung der Hemicellulose noch verschiedene Furane [Alé96], Hexanal [Hyt10], Methanol [Fen03] und eine Vielzahl weiterer Produkte.

Ein möglicher Reaktionsweg der Hemicellulose ist in Abbildung 18 dargestellt.

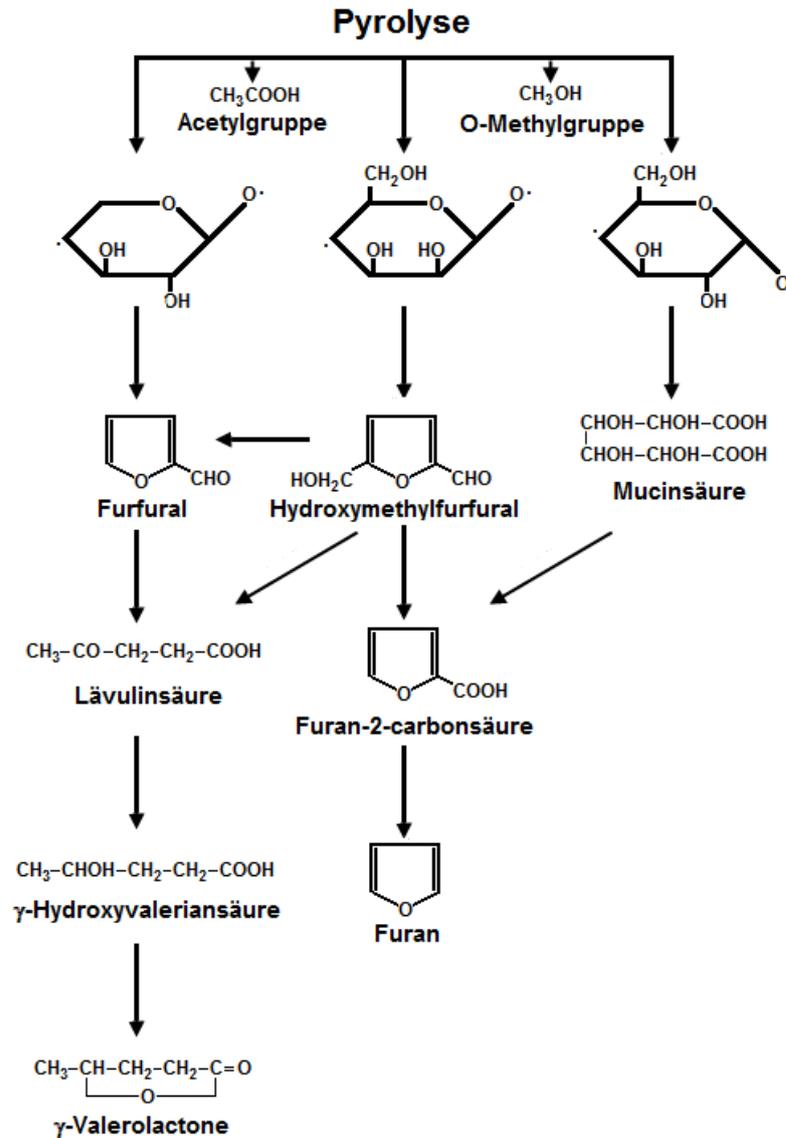


Abbildung 18: Möglicher Reaktionsweg der Zersetzung von Hemicellulose [adaptiert von Fen03]

Thermische Zersetzung (Pyrolyse) des Lignins

Unter den drei Hauptkomponenten des Holzes ist Lignin das thermisch stabilste. Es zersetzt sich, aufgrund der unterschiedlichen thermischen Stabilität der verschiedenen funktionellen Gruppen, über einen weiten Temperaturbereich [Bre09]. Die Zersetzung beginnt ab ca. 220 – 260 °C [Liu08], [Fen03] mit einem schnell ansteigenden Zerfall ab 320 °C [Sin00a]. Beim thermischen Lignin-Abbau werden überwiegend Volatile (CO , CO_2 , usw.), verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenol- und Catechol-Derivate, sowie Guajacyl-/Syringyl-Gruppen und verschiedene Vanillin-Derivate gebildet [Bre09], [Alé96], [Sim02].

Das Vorhandensein bzw. der Anteil der Guajacyl-/Syringyl-Derivate ist dabei abhängig vom jeweiligen Holztyp (Laub- oder Nadelholz) und wird durch die unterschiedlichen Grundbausteine und den davon abgeleiteten Phenylresten (siehe 2.4.3 Lignin) in den einzelnen Hölzern beeinflusst. Nadelholz emittiert überwiegend Guajacyl-Derivate, während bei Laubhölzern sowohl Guajacyl- als auch Syringyl-Derivate austreten [Fai90], [Bre09], [Gre02], [Sim02].

Die Guajacyl- (hauptsächlich Guajacol, 4-Methyl-, 4-Ethyl- und 4-Vinylguajacol), sowie die Vanillin-Derivate treten bereits im unteren Temperaturbereich der Ligninzersetzung (240 – 260 °C) auf [Bre09], während die Syringyl-Derivate erst bei etwas höheren Temperaturen in Erscheinung treten [Bre09]. Auch die durch Konvertierung aus den Guajacyl- und Vanillin-Derivaten entstehenden Phenole und Catechole werden erst bei höheren Temperaturen (ca. 600 °C) gebildet [Alé96], [Bre09].

2.6 Multisignalgenerierung

Um den Informationsgehalt einer Messung bei gleichbleibender Anzahl der verwendeten Sensoren zu maximieren, findet oftmals das Verfahren der Multisignalgenerierung Anwendung. Dazu variiert man die Sensoreigenschaften, um einen virtuellen Sensorarray auf einer sensitiven Schicht erzeugen zu können. Ausgenutzt wird hierbei, dass durch die Änderung externer Größen wie Temperatur, elektrisches Feld oder Gasumgebung der Sensor in einen Nichtgleichgewichtszustand versetzt wird. Das Einstellen eines neuen Gleichgewichtes kann dabei unter Umständen so langsam erfolgen, dass Stabilitätsbetrachtungen des Sensors eine Rolle spielen [Swd07].

In vielen verschiedenen technischen Anwendungen finden solche „virtuellen Sensorarray“ Anwendung. Unterschieden wird dabei zwischen der am häufigsten verwendeten „temperaturzyklischen Multisignalgenerierung“, die im folgenden Abschnitt genauer beschrieben wird, und der „spannungszyklischen Multisignalgenerierung“. Letzteres nutzt die Ausbildung einer räumlich inhomogenen Verteilung von Donatoren aus, die sich bei Verwendung von Gleichspannung bzw. niederfrequenten Wechselspannung aufgrund der ionischen Leitfähigkeit bildet. [Ski03], [Swd07]. Dieser von Skiera als „Polarisation“ bezeichneter Effekt hat wiederum Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften und wird als Ursache für

Sensordrifts herangezogen [Ski03]. Der durch Polarisation erzielte Effekt der Änderung sensorischer Eigenschaften kann aber auch als Steigerung der Selektivität verwendet werden [Swd07]. Die während der Polarisation entstehenden unterschiedlichen Sensorzustände werden dabei zur Multisignalgenerierung verwendet [Ski03], [Swd05]. Zur genauen Darstellung des Verfahrens der „spannungszyklischen Multisignalgenerierung“ wird auf die Literatur verwiesen [Ski03], [Swd07], [Got09].

2.6.1 Temperaturzyklische Multisignalgenerierung

Die Metalloxid-Schichttemperatur hat genau wie die Wechselwirkungen der Gase mit Oberflächenspezies (z. B. Sauerstoff oder durch Feuchtigkeit gebildete OH-Gruppen) Einfluss auf den Leitwert und die Sensitivität der Halbleitersensoren.

Das Verfahren der „temperaturzyklischen Multisignalgenerierung“ nutzt nun diese Eigenschaft der unterschiedlichen Sensitivitätsmaxima aus, um mittels eines speziell angepassten Zyklus unterschiedliche Signale zu generieren. Somit wird ein „virtuelles Sensorarray“ mit nur einer Substratschicht erzeugt. Zu beachten ist aber, dass sich die Oberflächenzustände der Sensoren im Verlauf eines Zyklus nicht im Gleichgewichtszustand befinden [Peg06], [Swd07]. Um trotzdem charakteristische Aussagen treffen zu können, ist neben der Messung der Temperatur auch eine hohe Stabilität des Zyklusverlaufes notwendig. Dies kann durch eine geeignete Temperaturregelung realisiert werden [Swd07].

2.7 Multivariate Datenanalyse

Bei der multivariaten Datenanalyse werden im Gegensatz zur univariaten Analyse mehrere Variablen gleichzeitig auf ihre Zusammenhänge und Abhängigkeiten untersucht. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse werden leicht verständlich, meist in 2D- oder 3D-Graphen, dargestellt. Hauptziel der multivariaten Datenanalyse ist die Datenreduktion (Informationsverdichtung) und die damit einhergehende Vereinfachung und ggf. Klassifizierung der Ausgangsdaten [Kes06].

Im Folgenden werden die Verfahren der Hauptkomponentenanalyse und der linearen Diskriminanzanalyse genauer dargestellt.

2.7.1 Hauptkomponentenanalyse

Ein Verfahren der multivariaten Datenanalyse zur Dimensionsreduzierung ist die Hauptkomponentenanalyse (engl.: „Principal Component Analysis“; kurz: **PCA**). Hauptsächlich findet sie Anwendung in der Bildverarbeitung, kann aber auch überall dort eingesetzt werden, wo höherdimensionale Daten statistisch analysiert werden müssen. Hochdimensionale korrelierte Datensätze im Merkmalsraum werden dabei durch einfache mathematische Drehungen / Transformationen des Koordinatensystems auf einen Vektorraum geringerer Dimension projiziert [Sie03].

Ausgehend von einem Datensatz mit m Vektoren der Dimension p wird bei der Hauptkomponentenanalyse nach einer neuen orthogonalen Basis (Hauptkomponenten) gesucht, in der die ursprünglichen Daten maximale Varianz besitzen. Das bedeutet, dass die erste Hauptkomponente entlang der Achse mit der größten Varianz liegt, die zweite zeigt in Richtung der verbleibenden größtmöglichen Varianz orthogonal zur ersten Hauptkomponente, usw. Somit werden die Hauptkomponenten gewichtet nach ihrem größten Einfluss (nach ihrem größten Informationsgehalt) angeordnet. Durch Verringerung der Basisvektoren (Hauptkomponenten) kann nun eine Dimensionsreduzierung vorgenommen werden, sodass nur ein möglichst geringer Teil der in den Daten vorhandenen Informationen verloren geht. Mit steigender Nichtlinearität der Ursprungsdaten wächst jedoch der Einfluss der höher dimensionalen Hauptkomponenten, sodass eine Dimensionsreduzierung ohne entscheidenden Datenverlust nicht mehr möglich ist. Ausführliche Darstellungen und mathematische Beschreibungen der Hauptkomponentenanalyse finden sich zum Beispiel in [Sie03], [Smi02] oder [Gar08].

2.7.2 Lineare Diskriminanzanalyse

Die lineare Diskriminanzanalyse (**LDA**) geht im Gegensatz zur Hauptkomponentenanalyse von einer gegebenen Gruppenzugehörigkeit von Objekten aus, die durch zwei oder mehrere metrisch skalierten Merkmalsvariablen beschrieben sind. Die Hauptziele der Diskriminanzanalyse liegen in der Unterscheidung gegebener Gruppen auf ihr Verschiedenheit, der Klassifikation unbekannter Objekte und der Dimensionsreduktion durch Beschränkung auf informationsrelevante Merkmale [Dec10].

Voraussetzung der linearen Diskriminanzanalyse ist das Vorhandensein zweier oder mehrerer disjunkter Gruppen, die wiederum aus mindestens zwei Objekten bestehen.

Ziel der Diskriminanzanalyse ist es, bei nominalskalierten Gruppenzugehörigkeit Linearkombinationen (Diskriminanzfunktionen) der Merkmalsvariablen zu finden, sodass die Gruppen optimal voneinander diskriminiert werden können. Der Einfluss der einzelnen Merkmalsvariablen spiegelt sich dabei in den Diskriminanzkoeffizienten wieder:

$$d_i = a_0 + a_1 * x_{i1} + a_2 * x_{i2} + \dots + a_m * x_{im} . \quad (2.20)$$

d_i = Diskriminanzvariable
 a_m = Diskriminanzkoeffizienten
 a_0 = konstantes Glied
 x_{im} = Merkmalsvariablen

Eine optimale Trennung mit Hilfe der Diskriminanzanalyse wird durch das Maximieren des Diskriminanzkriteriums λ (Gl. ((2.21)) erreicht. Die Diskriminanzkoeffizienten sind so zu bestimmen, dass das Verhältnis aus der Streuung zwischen den Gruppen und der Streuung innerhalb der Gruppen maximal wird:

$$\lambda = \frac{\text{Streuung zwischen den Gruppen}}{\text{Streuung innerhalb der Gruppen}} \rightarrow \mathbf{max} . \quad (2.21)$$

Zur Beurteilung der Güte der Diskriminanzfunktion wird üblicherweise das normierte Wilks Lambda Λ herangezogen. Es handelt sich dabei um ein inverses Gütemaß. Je größer das Diskriminanzkriterium λ , desto geringer das Wilks Lambda Λ (Gl. (2.22)) und damit auch die „Reststreuung“. Eine geringe „Reststreuung“ bedeutet wiederum eine gute Trennung der Gruppen. Für das allgemeine multivariate Wilks Lambda Λ gilt:

$$\Lambda = \prod_{k=1}^q \frac{1}{1+\lambda_k} \quad (2.22)$$

wobei q die Anzahl der Diskriminanzfunktionen beschreibt.

Zur Qualitätsbeurteilung der Diskriminanzfunktion kann ferner die Kreuzvalidierung herangezogen werden. Bei dieser Methode wird jeweils nacheinander ein Objekt aus dem Gesamtdatensatz herausgenommen (*Leave-One-Out-Kreuzvalidierung*). Mit den restlichen Daten erfolgt dann die Diskriminanzanalyse mit anschließender Klassifizierung des entnommenen Objektes. Die daraus erhaltene Klassifikationsmatrix gibt Aufschluss über die prozentuale Anzahl der richtig klassifizierten Objekte.

Zu beachten ist, dass das herausgenommene Objekt bei der Erstellung der jeweiligen Diskriminanzfunktionen nicht zur Verfügung steht, sodass es durch die Kreuzvalidierung zu erwarten ist, dass weniger Objekte richtig klassifiziert werden. Dieser Anteil ist jedoch aufgrund der großen Anzahl von Datensätzen, die in dieser Arbeit zur Trennung der Stoffdaten zur Verfügung stehen, vernachlässigbar gering.

Die Klassifikation unbekannter Objekte spielt bei der Mustererkennung eine entscheidende Rolle. Die Gruppenzugehörigkeit wird dabei durch die Ausprägung der Merkmalsvariablen bestimmt. Für die Klassifikation unbekannter Objekte gibt es eine Vielzahl von Konzepten, wobei im Folgenden kurz drei unterschiedliche Ansätze dargestellt werden.

Das Distanzkonzept berücksichtigt die Gruppenzentroide und ordnet unbekannte Objekte aufgrund der geringsten Distanz zu den Zentroiden in die jeweilige Gruppe ein. Dabei kann man zum einen den minimalen euklidischen Abstand oder zum anderen die Mahalanobis-Distanz heranziehen. Letzteres stellt eine Verallgemeinerung des euklidischen Abstandes dar und betrachtet zudem die Streuung der Klassen durch die Kovarianzmatrix [Rei11].

Ein weiterer Ansatz der Klassifikation ist das Wahrscheinlichkeitskonzept. Dabei wird die Klassifikation als statistisches Entscheidungsproblem angesehen. Durch Berechnung der Klassifikationswahrscheinlichkeit der A-posteriori-Wahrscheinlichkeit durch das Bayes-Theorem kann ein unbekanntes Objekt der Gruppe zugeordnet werden, der es mit der höchsten Wahrscheinlichkeit angehört.

Ein auf R.A. Fisher zurückzuführender Ansatz ist der der „Klassifizierungsfunktionen“. Hierbei wird für jede Gruppe eine eigene Klassifikationsfunktion, ähnlich den Diskriminanzfunktionen, aus den gewichteten Merkmalsvariablen gebildet. Ein unbekanntes Objekt wird dann in diejenige Gruppe klassifiziert, für die der Klassifikationsfunktionswert maximal wird.

Eingehendere Darstellungen und mathematische Umsetzungen der linearen Diskriminanzanalyse finden sich in [Dec10] und [Bal98].

3 Experimentelles

3.1 Sensorsubstrate

Die Substrate, die für die Sensorpräparation Anwendung fanden, stammen von der Firma UST Umweltsensortechnik GmbH [UST] und haben eine Abmessung von 3,0 x 3,0 mm (Abbildung 19).

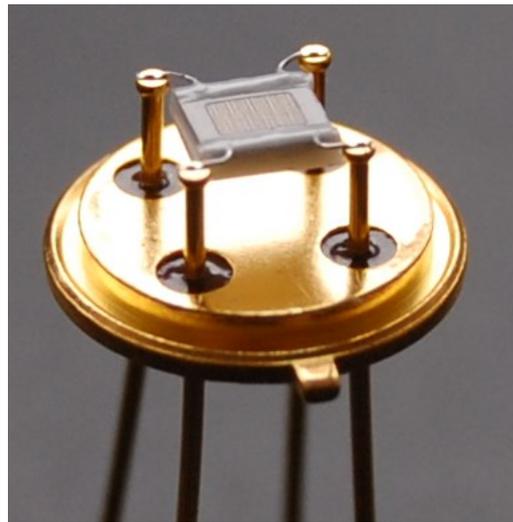


Abbildung 19: UST-Sensorsubstrat

Als Trägersubstrat dient eine Al_2O_3 -Keramik mit einer aufgedampften Platin-Interdigitalstruktur. Sowohl der Abstand zwischen den einzelnen Platinelektroden als auch deren Breite beträgt im Mittel ca. $27,5 \pm 2,5 \mu\text{m}$. Mit Hilfe dieser Interdigitalstruktur wird die Leitfähigkeit der jeweiligen sensitiven Schicht bestimmt. Zum Heizen des Sensors findet sich zudem noch ein U-förmiger Platindraht um die Interdigitalstruktur herum. Dieser ist zur Vermeidung elektrischer Kurzschlüsse entsprechend passiviert (Abbildung 20).

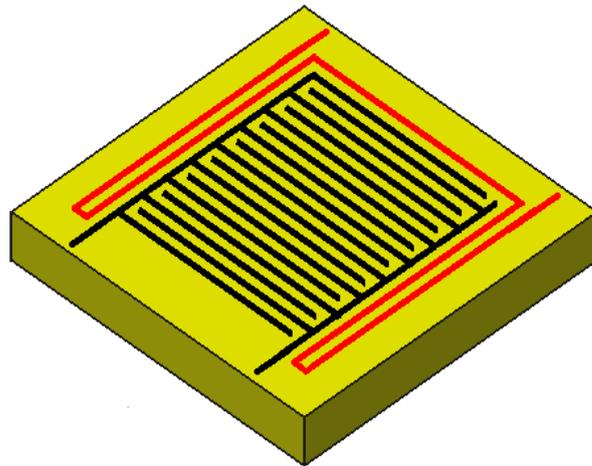


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Sensorsubstrates mit der Al_2O_3 -Keramik (beige), der Interdigitalstruktur (schwarz) und dem U-förmigen Heizers (rot)

Zur Berechnung der Substrattemperatur kann näherungsweise folgende Formel verwendet werden [UST]:

$$T_H = -\left[\frac{A}{2B} + \sqrt{\frac{A^2}{4B^2} - \frac{R_{H0}^{-4} U_H / I_H}{R_{H0} B}}\right] \quad (3.1)$$

mit: T_H = Substrattemperatur

R_{H0} = Heizwiderstand bei 0 °C

U_H = Heizspannung

I_H = Heizstrom

A = linearer Koeffizient $3,9083 \times 10^{-3} \text{ °C}^{-1}$

B = quadratischer Koeffizient $-5,775 \times 10^{-7} \text{ °C}^{-1}$

Die tatsächliche Temperatur liegt im verwendeten Bereich etwa 30 Kelvin unterhalb der Errechneten. Dies konnte Gottschald mittels Pyrometermessungen nachweisen [Got09].

Das Trägersubstrat ist schließlich freischwebend und somit thermisch entkoppelt auf einem vierbeinigen Sockel angebracht. Zwei der Anschlüsse dienen der Heizungsregelung, die beiden anderen dem Auslesen der sensitiven Schicht.

3.2 Sensorsynthese und Sensorpräparation

Das für die Sensorpräparation verwendete mesoporöse Phosphor-Wolframoxid wurde am Department Chemie Arbeitsgruppe „Anorganische Funktionsmaterialien“ der Universität Paderborn synthetisiert. Ausgehend von der Rossinyol-Vorschrift [Ros05] wurden fünf Proben hergestellt, deren Synthesen im Folgenden einzeln dargestellt sind:

Probe 1: (exakt nach Vorschrift von Rossinyol et. al. [Ros05])

1,256 g Phosphor-Wolframsäure wurde in 15,1 g Ethanol gelöst und mit 0,504 g KIT-6 Silika versetzt. Anschließend für 30 min gerührt und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Die Umsetzung erfolgte dann in einem Röhrenofen bei 350 °C über 4 Stunden mit einer Heizrate von 3 °C/min.

Im Anschluss erfolgte eine weitere Imprägnierung mit 0,757 g Phosphor-Wolframsäure in 10 g Ethanol. Erneutes Rühren (30 min) und Trocknen bei Raumtemperatur, sowie eine weitere Umsetzung im Röhrenofen bei 550 °C über 4 Stunden (Heizrate: 3 °C/min) ergab schließlich das mesoporöse Phosphor-Wolframoxid der Probe 1.

Probe 2: (mit Filtration, ohne Waschen)

1,251 g Phosphor-Wolframsäure wurde in 15,5 g Ethanol gelöst und mit 0,505 g KIT-6 Silika versetzt. Anschließend für 30 min gerührt, über einen Büchnertrichter abfiltriert und für einige Minuten trockengezogen. Nach einem Übertrocknen bei Raumtemperatur erfolgte die Umsetzung dann in einem Röhrenofen bei 350 °C über 4 Stunden mit einer Heizrate von 3 °C/min.

Die zweite Imprägnierung folgte im Anschluss mit 0,757 g Phosphor-Wolframsäure in 10,0 g Ethanol. Erneutes Rühren (30 min), Abfiltrieren und Trocknen bei Raumtemperatur, sowie eine weitere Umsetzung im Röhrenofen bei 550 °C über 4 Stunden (Heizrate: 3 °C/min) ergab das mesoporöse Phosphor-Wolframoxid der Probe 2.

Probe 3: (mit Filtration, mit Waschen)

1,252 g Phosphorwolframsäure wurde in 15,1 g Ethanol gelöst und mit 0,501 g KIT-6 Silika versetzt. Anschließend für 30 min gerührt, über einen Büchnertrichter abfiltriert, mit ca. 2 ml Ethanol gewaschen und einige Minuten trockengezogen. Nach einem Übertrocknen bei Raumtemperatur erfolgte die Umsetzung dann in einem Röhrenofen bei 350 °C über 4 Stunden mit einer Heizrate von 3 °C /min.

Die zweite Imprägnierung folgte im Anschluss mit 0,750 g Phosphorwolframsäure in 10,0 g Ethanol. Erneutes Rühren (30 min), Abfiltrieren, Waschen und Trocknen bei Raumtemperatur, sowie eine weitere Umsetzung im Röhrenofen bei 550 °C über 4 Stunden (Heizrate: 3 °C/min) ergab das mesoporöse Phosphor-Wolframoxid der Probe 3.

Probe 4: (incipient wetness)

Zunächst wurde eine gesättigte Phosphor-Wolframsäurelösung (6 g/ml Ethanol) hergestellt. Die Imprägnierung von 0,5 g KIT-6 Silika mit 0,75 ml der Phosphor-Wolframsäurelösung erfolgte dann durch 30 min. Rühren in der Lösung. Übertrocknung bei Raumtemperatur mit anschließender Umsetzung bei zunächst 350 °C für 4 Stunden und nachfolgend bei 550 °C für 4 Stunden (Heizrate jeweils 3 °C/min) ergab das Phosphor-Wolframoxid der Probe 4.

Probe 5: (Referenz)

1,256 g Phosphor-Wolframsäure wurde in 15,0 g Ethanol für 30 min gerührt. Anschließend über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet und dann im Röhrenofen bei 350 °C 4 Stunden mit einer Heizrate von 3 °C/min umgesetzt.

Anschließend wurde 0,748 g Phosphorwolframsäure zur Probe hinzugegeben und in 10,0 g Ethanol erneut 30 min gerührt. Nachfolgendes Trocknen bei Raumtemperatur und Umsetzen bei 550 °C über 4 Stunden (Heizrate 3 °C/min) ergab das Referenzmaterial.

Im Anschluss an die Herstellung der verschiedenen Proben wurden die jeweiligen vorhandenen Silika-Matrizen mit Flusssäure entfernt. Dazu sind die Proben in einem Polybecher mit je 150 ml 5 %iger Flusssäure über Nacht gerührt und anschließend bei 4000 rpm 20-30 min abzentrifugiert worden. Der Feststoff wurde anschließend erneut in 150 ml 5 %iger Flusssäure dispergiert und über Nacht gerührt, abzentrifugiert und dreimal mit Ethanol gewaschen (jeweils in Ethanol redispersiert und abzentrifugiert bis der Feststoff sich vollständig abgesetzt hatte, ca. 30 min – 1 h).

Aus den getrockneten Phosphor-Wolframoxiden wurden jeweils 20 mg in 400 ml destillierten Wasser für 5 Minute dispergiert. Aus dieser Dispersion sind anschließend jeweils 5 µl auf ein vorgeheiztes (ca. 55 °C warmes) Sensorsubstrat aufgetropft worden. Nach einer 5 stündigen Trocknungsphase bei ca. 55 °C fand eine anschließende Temperung der Sensoren statt. Dabei wurden die Temperatur innerhalb von 6 Stunden von 55 °C auf ca. 450 °C angehoben, anschließend 3 Stunden bei 450 °C konstant gehalten und schließlich wieder innerhalb von 6 Stunden auf 55 °C bzw. auf Zimmertemperatur heruntergefahren.

Parallel dazu wurden weitere Referenzsensoren mittels herkömmlichen Fluka Wolfram (VI) Oxid (WO₃) der Firma Sigma-Aldrich hergestellt. Dazu wurde 100 mg WO₃ in 200 ml destilliertem Wasser für 5 Minuten dispergiert. Jeweils 5 µl der Dispersion wurden anschließend auf vorgeheizte (ca. 55 °C) Sensorsubstrate aufgetropft und nach dem gleichen Temperprogramm wie die obigen Phosphor-Wolframoxid Sensoren getempert.

Die nachfolgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die hergestellten Sensoren:

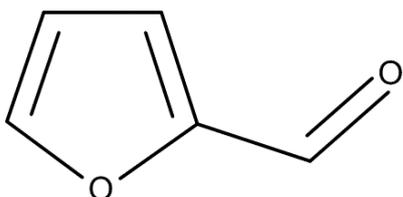
Sensorbezeichnung	Verwendetes Material
Sensor S1	Probe 1 (laut Vorschrift von Rossinyol)
Sensor S2	Probe 2 (mit Filtration, ohne Waschen)
Sensor S3	Probe 3 (mit Filtration, mit Waschen)
Sensor S4	Probe 4 (incipient wetness)
Sensor S5	Probe 5 (Referenz)
Fluka-Referenzsensor	Fluka WO ₃ (Sigma-Aldrich)

Tabelle 5: Sensorübersicht

3.3 Markersubstanzen

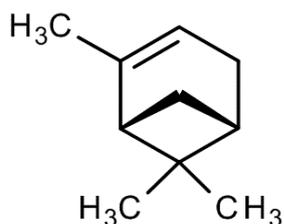
Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Markersubstanzen sind im Folgenden aufgelistet:

Furfural

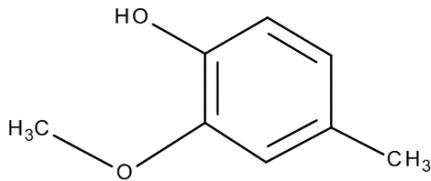


Summenformel:	C ₄ H ₅ O ₂
Molare Masse:	96,08 g/mol
Farbe:	farblos
Geruch:	mandelartig
Schmelzpunkt:	-37 °C
Siedepunkt:	162 °C
Dichte:	1,16 g/cm ³ (bei 20 °C)
Löslichkeit in Wasser:	83 g/l (bei 20 °C)

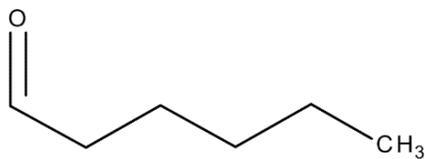
α-Pinen



Summenformel:	C ₁₀ H ₁₆
Molare Masse:	136,25 g/mol
Farbe:	farblos
Geruch:	terpentinartig
Schmelzpunkt:	-62 ... -55 °C
Siedepunkt:	155 ... 156 °C
Dichte:	0,86 g/cm ³ (bei 15 °C)
Löslichkeit in Wasser:	praktisch unlöslich

Guajacol

Summenformel:	C ₇ H ₈ O ₂
Molare Masse:	124,14 g/mol
Farbe:	farblos bis gelblich
Geruch:	charakteristisch
Schmelzpunkt:	28 ... 32 °C
Siedepunkt:	205,05 °C
Dichte:	1,1287 g/cm ³ (bei 21 °C)
Löslichkeit in Wasser:	10 g/l (bei 30 °C)

Hexanal

Summenformel:	C ₆ H ₁₂ O
Molare Masse:	100,16 g/mol
Farbe:	farblos
Geruch:	stechend
Schmelzpunkt:	-56 °C
Siedepunkt:	129 °C
Dichte:	0,81 g/cm ³ (bei 20 °C)
Löslichkeit in Wasser:	6 g/l (bei 20 °C)

Die Abbildungen und Daten der einzelnen Markersubstanzen sind aus [Ges] und [Mer] entnommen.

3.4 Messelektronik

Die Erfassung der Sensorreaktionen erfolgt mittels am IAP entwickelter Messelektronik. Die einzelnen Elektronikbauteile zur Ansteuerung der Heizelemente und Auslesung der Sensorwiderstände/-leitwerte sind dabei auf einer einzigen Platine untergebracht. Eine schematische Darstellung der Messelektronik ist in Abbildung 21 zu sehen.

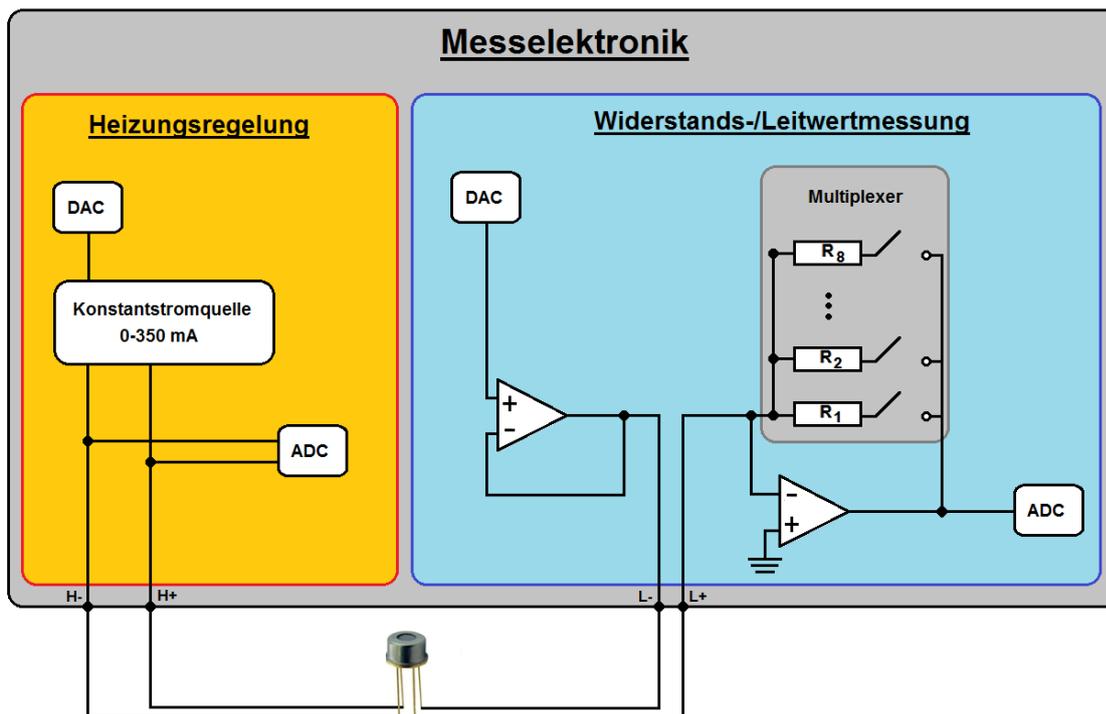


Abbildung 21: Schematische Darstellung der verwendeten Messelektronik

Die Heizelemente der Sensoren werden über eine Konstantstromquelle betrieben, die einen Strom im Bereich von 0 - 350 mA, je nach der Größe des analogen Eingangssignals (0-5V), zur Verfügung stellt. Eine kontinuierliche Messung des Spannungsabfalls über dem Heizer mittels ADC (Analog-Digital-Converter) erlaubt die Messung der aktuellen Heizertemperatur. Über eine implementierte Mikrocontroller basierte PID-Regelung erfolgt schließlich die Steuerung des Heizers, die mit Hilfe eines DAC (Digital-Analog-Converter) das benötigte Analogsignal für die Konstantstromquelle zur Verfügung stellt.

Die Leitwertmessung erfolgt über einen invertierenden Operationsverstärker. Aufgrund des gleichen Potentials am Plus- und Minus-Eingang des Verstärkers, wird der Minus-

Eingang auf eine sogenannte virtuelle Masse gezogen. Dies garantiert eine konstant abfallende Spannung über dem Sensor und damit reproduzierbare Messergebnisse. Die Ausgangsspannung U_A am Operationsverstärker ergibt sich zu:

$$U_A = -\frac{R_x}{R_{Sensor}} * U_E . \quad (3.2)$$

Durch Kenntnis von Messspannung U_E und Referenzwiderstand R_x (dabei handelt es sich um einen Mikrokontroller gesteuerten Multiplexer mit den Widerständen R_1 bis R_8) lässt sich schließlich der Sensorwiderstand wie folgt bestimmen:

$$R_{Sensor} = -\frac{U_E}{U_A} * R_x . \quad (3.3)$$

Die in dieser Arbeit verwendete Messbox besteht aus vier Messelektronik-Platinen und erlaubt somit den simultanen und unabhängigen Betrieb von insgesamt vier Sensoren, die über einen USB Stecker Typ B an die Messbox angeschlossen werden können. Die Kommunikation und Ansteuerung der Platinen erfolgt über eine, ebenfalls in der Messbox integrierten, USB-/Bus-Platine, die gleichzeitig auch die Kommunikation mit dem PC und dem dazugehörigen LabVIEW-Programm übernimmt.



Abbildung 22: IAP Messbox

Das LabView Programm zeichnet die von der Messbox gesendeten Daten (wie z. B. Leitwert, Temperatur, Heizleistung, usw.) der einzelnen Sensoren auf und speichert sie in einer entsprechenden Textdatei auf dem PC ab. Zudem können allgemeine Messboxeinstellungen (wie z. B. Messspannung, Spannungspulsdauer, Betriebsart, Betriebstemperatur, usw.) im LabVIEW-Programm vorgenommen und zur Messbox übermittelt werden.

3.5 Gasmischsystem

Mit Hilfe des computergesteuerten Gasmischsystems können den verwendeten Sensoren langfristig definierbare reproduzierbare Konzentrationen der spezifischen Rauchgaskomponenten angeboten werden.

Dazu wird unter Zuhilfenahme eines LabVIEW-Programmes sowohl das Massenfluss-Steuergerät angesteuert als auch die am Mischblock befindlichen Dreiwegeventile. Das Massenfluss-Steuergerät regelt schließlich die drei verwendeten Massenflussregler (MFC), die den Fluss der synthetischen Luft steuern. Der erste MFC leitet die synthetische Luft über eine Waschflasche, die mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Darüber kann die relative Luftfeuchtigkeit des Gasgemisches eingestellt werden. Der zweite Luftstrom ist direkt an den Mischblock gekoppelt und regelt den Gesamtfluss bzw. den Anteil der trockenen Luft.

Der dritte MFC leitet die synthetische Luft durch einen temperierten doppelwandigen Edelstahlprobenbehälter, dessen Innenseite aus inertem Zirkonoxid besteht. Die Temperierung erfolgt über einen angeschlossenen Kryostaten, der mit Hilfe eines Glykolgemisches die Temperatur im Edelstahlprobenbehälter zwischen -15 °C und 100 °C einstellen kann. Über Edelstahlrohre wird die synthetische Luft innerhalb des Behälters durch die flüssigen spezifischen Rauchgaskomponenten geführt und die so versetzte Luft schließlich zum Mischblock geleitet, wo sie über ein Dreiwegeventil dem Hauptstrom zugemischt werden kann. Die jeweilige Konzentration der versetzten synthetischen Luft wird dabei über den Dampfdruck oberhalb der flüssigen spezifischen Rauchgaskomponente bestimmt. Dieser ist bei gleichbleibender Temperatur (eingestellt über den Kryostaten) konstant und wird aus den jeweiligen Fitkurven über die in der Literatur zu findenden Dampfdruckwerte bestimmt.

Das Gesamtgemisch, bestehend aus feuchter, trockener und mit den Rauchgaskomponenten versetzter Luft, wird schließlich zu einem Teflonblock mit den verschraubten Sensoren geleitet. Die Sensoren sind über eine Messelektronik (siehe hierzu 3.4 Messelektronik) mit einem Laptop (Mess-PC) verbunden, dessen LabVIEW-Programm die Signale der Sensoren auslesen und verarbeiten kann.

Der komplette Aufbau des Gasmischsystems ist in der folgenden Abbildung 23 zu sehen:

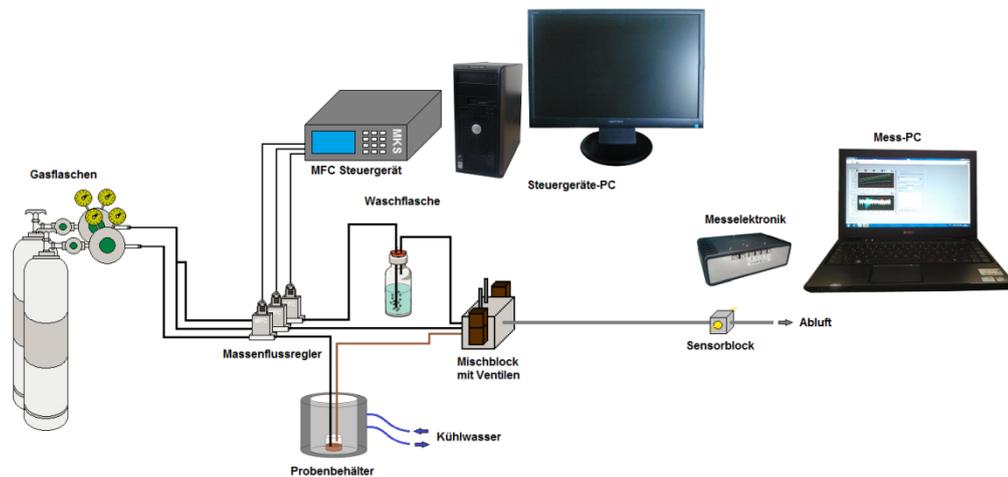


Abbildung 23: Gasmischsystem

3.6 Auswertesoftware

Zur Auswertung der mit Hilfe der Multisignalgenerierung gewonnen Messergebnisse wurde im Rahmen dieser Arbeit eine auf LabVIEW basierende, speziell für die verwendeten Temperaturzyklen angepasste Lineare-Diskriminanzanalyse-Software (kurz: LDA-Software) programmiert.

Die LDA-Software gliedert sich dabei in die zwei Hauptbereiche „Main“ und „Anzeigemodus“ (Abbildung 24 und 25), die im Folgenden näher erläutert sind.

- Im „Main“-Bereich können alle grundlegenden Einstellungen zum Einlesen der Messdaten vorgenommen werden.
So kann mit Hilfe des ersten „Drop-Down-Buttons“ der „Header“, der standartmäßig von der Messbox in die Messdateien geschrieben wird, entfernt werden. Die Einstellung, ob es sich um zyklische oder statische Daten handelt, wird im darunterliegenden Button vorgenommen.
Verschiedene Vorbehandlungen, wie z. B. Normierung oder Offsetabgleich werden mit dem dritten Button eingestellt. Spezielle Zusatzfunktionen wie das addieren „künstlichen Rauschens“ oder die Berücksichtigung der „Ableitung“ können mit dem untersten „Drop-Down-Button“ aktiviert werden.

Zusätzlich bietet der „Main“-Bereich noch die Möglichkeit einer Datenmittlung vor der eigentlichen Verrechnung.

Eine numerische und graphische Darstellung der Eingangsdaten dient schließlich der Kontrolle der eingelesenen Daten (Abbildung 24).

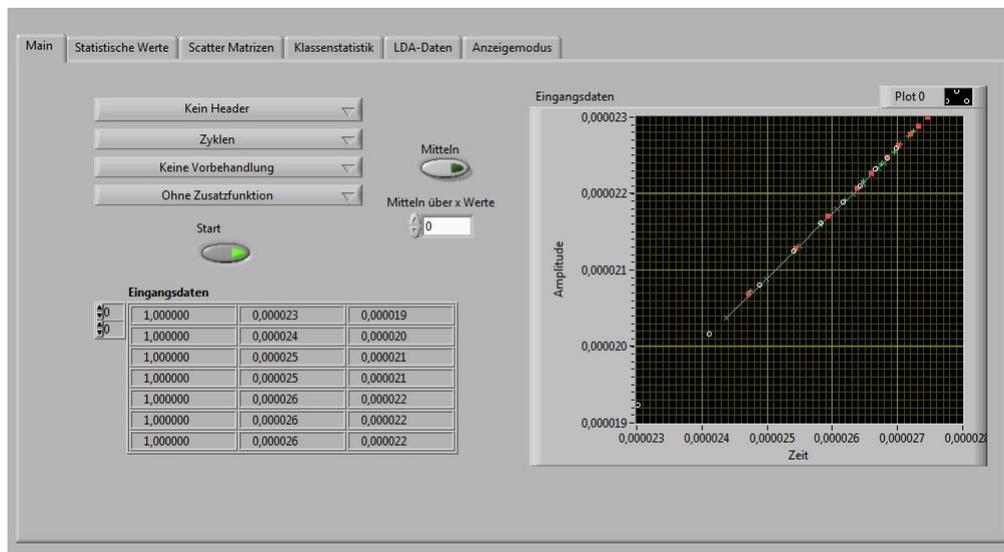


Abbildung 24: „Main“-Menu der Linearen-Diskriminanzanalyse-Software

- Die mit Hilfe der Diskriminanzanalyse separierten Gruppen werden im „Anzeigemodus“ graphisch dargestellt. Angezeigt wird ebenfalls das Wilks Lambda Λ , das zur Beurteilung der Güte der Diskriminanzfunktion herangezogen werden kann.

Zusätzlich bietet dieser Bereich noch die Möglichkeit, nur bestimmte Zyklenpunkte auszuwählen und anzeigen zu lassen. Auch die Betrachtung der Steigung zwischen den ausgewählten Zyklenpunkten ist möglich.

Die Ergebnisse können schließlich mit dem „Ergebnis speichern?“ Button in einer txt-Datei zur weiteren Verarbeitung gespeichert werden (Abbildung 25).

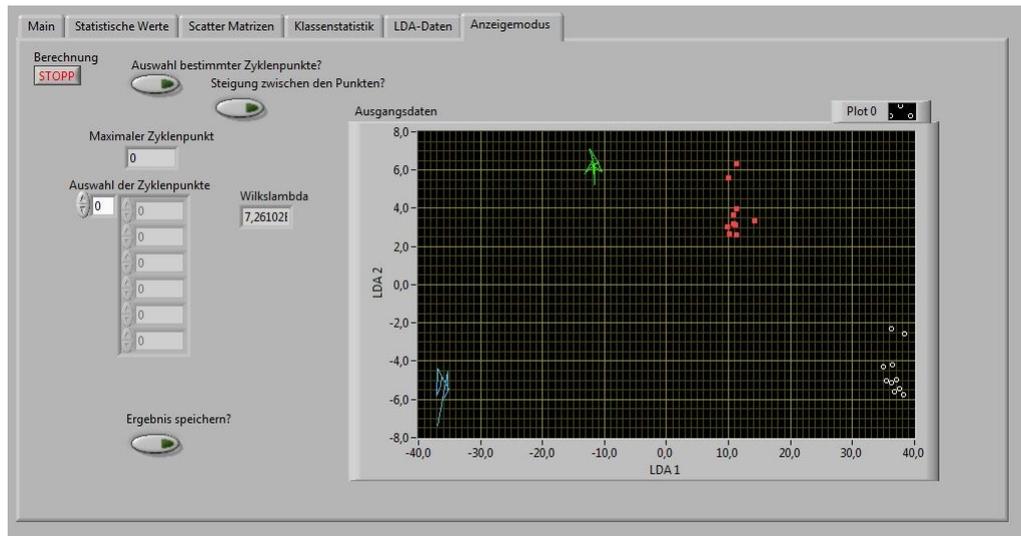


Abbildung 25: „Anzeigemodus“ der Linearen-Diskriminanzanalyse-Software

3.7 Klassifizierungsprogramm

Zur Klassifizierung neuer unbekannter Untersuchungsobjekte zu einer mit der vorherigen „LDA-Software“ separierten Gruppe dient das Klassifizierungsprogramm „LDA-Klass“. Dazu werden im „Main-Menü“ neben den neuen Untersuchungsobjekten auch die mit der „LDA-Software“ gewonnenen und in einer txt-Datei gespeicherten Ergebnisse eingelesen. Mit Hilfe des „Distanz-“, bzw. des „Wahrscheinlichkeitskonzeptes“ werdend die Untersuchungsobjekte schließlich einer Gruppe zugeordnet. Eine graphische Darstellung solch einer Gruppenzuordnung ist in Abbildung 26 zu sehen.

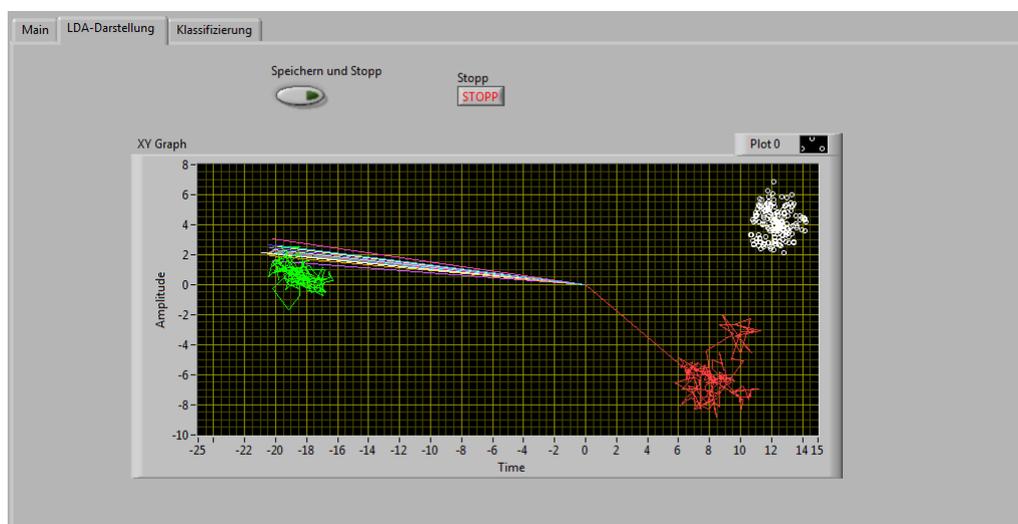


Abbildung 26: Graphische Darstellung im „LDA-Klass“ Programm

3.8 Analysemethoden

3.8.1 GC/MS-System mit SPME Anreicherung

Die Rauchgaskomponenten wurden mittels Festphasenmikroextraktions-Faser (SPME-Faser) angereichert und anschließend im Injektor des Gaschromatographen thermisch desorbiert. Die Festphasenmikroextraktion basiert auf der Anreicherung von Analytmolekülen auf einer polymerbeschichteten „Fused-Silica-Faser“, die sich zum mechanischen Schutz innerhalb eines Faserhalters befindet [Ebe03].

Über den bereits erwähnten Injektor (Varian Typ 1079) wurden die Gaskomponenten einem Trägerstrom zugeführt (mobilen Phase) und in die Trennsäule (CP-SIL 8 CB Low Bleed mit einer Länge von 30m) des Gaschromatographen (Varian Typ CP 3800) geleitet. Die dort stattfindende Trennung beruht auf der molekülspezifischen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Gaskomponenten und der Innenwandbeschichtung (stationäre Phase) der Trennsäule. Diese Wechselwirkungen führen zu unterschiedlichen spezifischen Laufzeiten (Retentionszeiten) und damit zu einer nacheinander stattfindenden Elution (Austritt) einzelner Komponenten [Ebe03].

Als Detektoreinheit wurde das angekoppelte „Ion-Trap“ Massenspektrometer (Varian Saturn 2000) verwendet. Die aus der Trennsäule austretenden Eluenten sind dabei über Elektronenstoßionisation (EI) mit einer Elektronenenergie von 70 eV ionisiert und anschließend analysiert worden.

Genauere Einzelheiten und Details zum verwendeten GC/MS-System finden sich in den Arbeiten von A. Eberheim [Ebe03], N. Felde [Fel05] und J. Gottschald [Got09].

3.8.2 Mobiles Massenspektrometer

Bei dem verwendeten mobilen Massenspektrometer handelt es sich um ein Cirrus (LM99) Spektrometer der Firma mks [MKS]. Dieses speziell für die Analyse von Gasen unter Atmosphärendruck entwickelte Geräte besteht aus einem „Microvision plus IP Residual Gas Analyser“ (kurz RGA), der in einer auf 80 °C beheizbaren Vakuumkammer untergebracht ist. Über eine ebenfalls beheizbare Kapillare (150 °C) gelangt das zu analysierende Gas mit einem Fluss von 20 ml/min in die Vakuumkammer, wo es mit einem im RGA verwendeten Triple-Quadrupol-Massenspektrometer analysiert wird [Cir07]. Die beiden Quadrupole Q₁ und Q₃ des

Triple-Quadrupol-Massenspektrometers dienen dabei als Massefilter. Der mittlere Quadrupol Q_2 wird als nicht selektive Kollisionszelle verwendet und zur weiteren Fragmentierung der Analytionen eingesetzt. Als Detektor steht sowohl ein „Faraday-Cup“ als auch ein Sekundärelektronenvervielfacher („SEM“) zur Verfügung. Je nach Konzentration (bei hohen Konzentrationen der Faraday-Cup, bei niedrigen der SEM) kann einer der beiden Detektoren eingesetzt werden [Cir07]. Die Steuerung des gesamten Massenspektrometers erfolgt über die „Process Eye Professional“ Software. Für genauere Informationen zur Massenspektrometrie wird auf die Literatur verwiesen [Gro11], [Bud12].



Abbildung 27: Mobiles Massenspektrometer

3.8.3 Raster-Elektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen wurden am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Jürgen Janek) an einem „HREM MERLIN“ der Firma Zeiss durchgeführt. Neben verschiedenen bildgebenden Detektoren (SE-Inlense, Everhart-Thornley, EsB- [Energy and angle selective BSE]) ist an diesem Gerät zusätzlich ein EDX-Detektor (INCA X-Max von Oxford Instruments) zur weiteren Materialanalyse angebracht.

3.8.4 Pulver-Röntgen-Diffraktometrie (P-XRD)

Die Diffraktogramme wurden mittels „D8 Advance“ Diffraktometer der Firma Bruker AXS GmbH aufgenommen, die Röntgenstrahlen mittels CuK α -Röhre mit einer Wellenlänge von 0,154 nm erzeugt. Die Kleinwinkelaufnahmen wurden in einem Bereich von 0,55 – 5 ° mit einer Schrittweite von 0,0075 ° und einer Integrationszeit von 3 s pro Stufe aufgenommen. Die Weitwinkelaufnahmen erfolgten im Winkelbereich von 20-80 ° mit einer Schrittweite von 0,02 ° und einer Integrationszeit von ebenfalls 3 s. Die Beschleunigungsspannung lag bei 40 kV und die verwendete Stromstärke bei 40 mA.

3.8.5 Stickstoff-Physisorption

Für die Stickstoff-Physisorptions-Messungen fand das NOVA 4000e Gerät der Firma Quantachrome in Verbindung mit der NovaWin Datenauswertesoftware Anwendung. Die Auswertungen wurden, genau wie die P-XRD-Messungen, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Tiemann (Department Chemie der Fakultät der Naturwissenschaften an der Universität Paderborn) durchgeführt. Die Berechnung des Porenvolumens und des daraus resultierenden Porenradius erfolgt nach der BJH-Methode anhand der Desorptionsisotherme.

Die Stickstoff-Physisorption ist ein Standard Analyseverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Porengrößenverteilung und des Porenvolumens eines zu untersuchenden Materials. Dabei wird eine Probe unter Vakuum einer definierten Menge von Stickstoff bei einer konstanten Temperatur von -196 °C ausgesetzt [Wai09]. Die Messgröße ist schließlich die Menge des physisorbierten Stickstoffes aus dem die Adsorptionsisothermen bestimmt werden können [Wag10].

Die Isothermen ihrerseits werden nach IUPAC in sechs unterschiedliche Klassen unterteilt [Sin85]:

- Typ I** Mikroporöse Substanzen mit relativ kleiner äußeren Oberfläche (z. B. Aktivkohle, Zeolithe)
- Typ II** Nichtporöse und makroporöse Materialien (im Punkt B ist die erste Monolage vollständig belegt)

- Typ III** Sonderform von Typ II im Fall schwacher Adsorbat-Absorbens Wechselwirkung (z. B. Adsorption von Wasser an hydrophoben Substanzen)
- Typ IV** Mesoporöse Materialien (die Kapillarkondensation verursacht einen charakteristischen Anstieg des adsorbierten Sauerstoffes im Bereich $p/p_0 = 0,6$ bis $0,8$)
- Typ V** Sonderform von Typ IV im Fall schwacher Adsorbat-Absorbens Wechselwirkung (z. B. Adsorption von Wasserdampf auf Aktivkohle)
- Typ VI** Schrittweise Adsorption auf einer nichtporösen Oberfläche

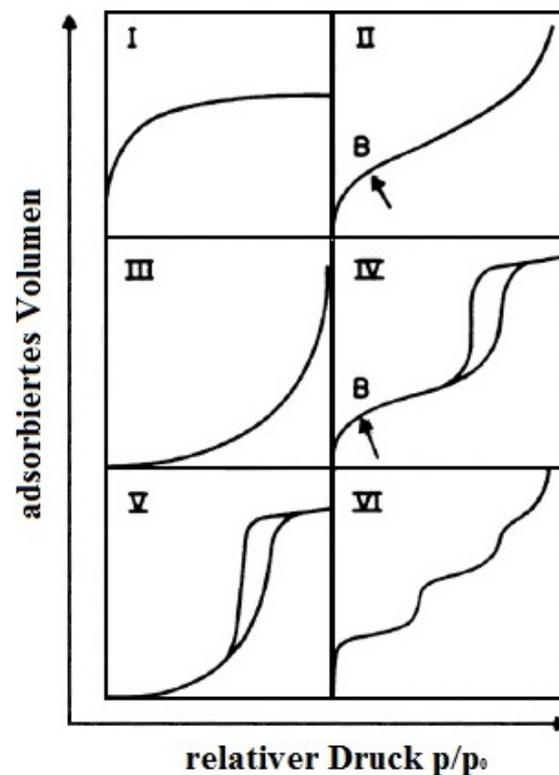


Abbildung 28: Klassifizierung der Physisorptionsisothermen nach IUPAC [Sin85]

Bei den mesoporösen Materialien (Typ IV und V Isothermen) treten charakteristische Hysteresen zwischen Adsorptions- und Desorptionsast auf (Ausnahme: Mesoporen < 4 nm). Ausgehend von Form und Struktur der Hysteresen können Rückschlüsse auf Porengröße und Vernetzung gezogen werden [Wai09], [Wag10]. Nach IUPAC [Sin85] unterscheidet man zwischen vier verschiedenen Hysterese-Klassen:

- Typ H1** Mesoporöse Materialien mit zylindrischen Poren und enger Porenradienverteilung
- Typ H2** Unregelmäßig geformte Poren mit breiter Porenradienverteilung
- Typ H3** Große schlitzartige Poren und Agglomerate von flachen Partikeln
- Typ H4** Mikroporöse schlitzartige Poren

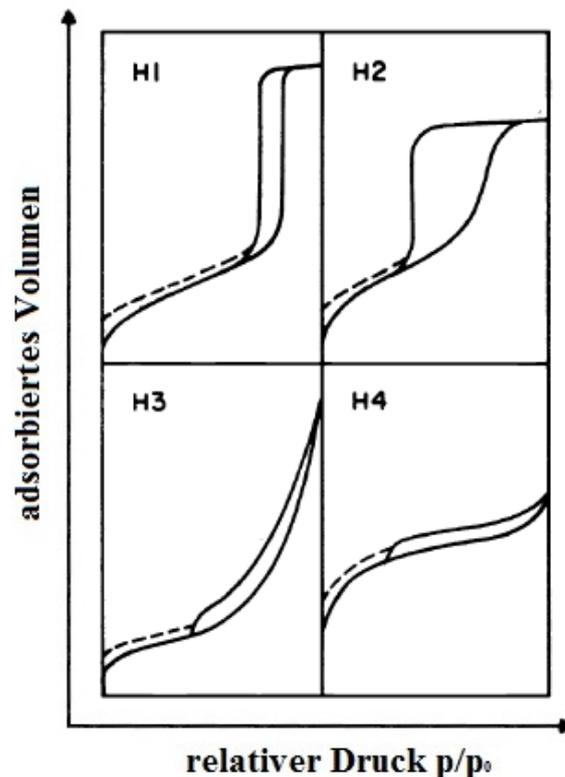


Abbildung 29: Klassifizierung der Hystereseformen nach IUPAC [Sin85]

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, d. h. den Quotient aus Oberfläche und Masse, von porösen Materialien wird die BET-Gleichung (**B**runnauer, **E**mmet, **T**eller-Gleichung) in der linearen Form angewandt [Sin85], [Fag10]:

$$\frac{p}{(p_0-p)\gamma} = \frac{1}{C\gamma_{mono}} + \frac{C-1}{C\gamma_{mono}} \cdot \frac{p}{p_0}. \quad (3.4)$$

Hierbei ist γ die Adsorptionsmolalität (Quotient aus der adsorbierten Stoffmenge N/N_A dividiert durch die Masse m_a des Adsorbens), γ_{mono} die Adsorptionsmolalität im Falle einer vollständigen monomolekularen Bedeckung und C eine spezifische Stoffkonstante.

Trägt man $\frac{p}{(p_0-p)\gamma}$ gegen $\frac{p}{p_0}$ auf, so erhält man eine Gerade im geeigneten p/p_0 -Intervall ($0,05 < p/p_0 < 0,3$) mit der Steigung $b = \frac{C-1}{C\gamma_{mono}}$ und dem Ordinatenabschnitt $a = \frac{1}{C\gamma_{mono}}$. Aus diesen beiden Größen erhält man die Monoschichtkapazität γ_{mono} und die spezifische Stoffkonstante C [Fag10]. Die spezifische Oberfläche ergibt sich schließlich unter Betrachtung des Flächenbedarfes σ eines adsorbierten Teilchens (für Stickstoff beträgt $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$) aus

$$A_{BET} = \gamma_{mono} \cdot \sigma \cdot N_A \quad (3.5)$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante ist.

4 Ergebnisse

4.1 Rauchgasanalysen

4.1.1 GC/MS Messungen an Holzproben

Zur Identifizierung der organischen Rauchgaskomponenten aus verschwelendem Holz wurde exemplarisch ein Zahnstocher aus Birkenholz auf einem IR-Strahler verschwelt. Die dabei entstandenen Volatile wurden mittels Festphasenmikroextraktions-Faser (SPME-Faser) über einen Zeitraum von 5 Minuten angereichert und unmittelbar nach Ende der Verschwelung im Injektor des Gaschromatographen zur Desorption der volatilen Komponenten ausgeheizt. Abbildung 30 zeigt ein solches Gaschromatogramm einer Holzverschwelung.

Die Analyse und Auswertung des entstandenen Chromatogramms erfolgte mittels angekoppelten Massenspektrometers sowie der NIST/EPA/NIH Massenspektrenbibliothek (Version 2.0f, 2008) und ist in Tabelle 6 dargestellt. Während sich in der ersten Spalte die entsprechende Peaknummer zum Gaschromatogramm wiederfindet, sind in Spalte zwei und drei sowohl die Retentionszeit als auch das jeweilige identifizierte Analyt angegeben.

Ausgewertet wurden nur die Peaks mit der höchsten Intensität. Dabei konnten verschiedene rauchgasspezifische Substanzgruppen identifiziert werden.

Eine dieser Stoffgruppen sind Furane, die zu den heterozyklischen Sauerstoff-Verbindungen gezählt werden. Als markantester Vertreter der Furane konnte das Furfural (Peaknr. 5) identifiziert werden. Es zeigt im dargestellten Chromatogramm (Abbildung 30) das deutlichste Signal. Daneben tritt noch das Furan-Derivat 2-Furanmethanol (Peaknr. 6) in Erscheinung.

Als weitere spezifische Stoffgruppen konnten Guajacole und Syringole in der zweiten Chromatogrammhälfte ausgemacht werden. Während bei den ersteren Guajacol (Peaknr. 15), 4-Methylguajacol (Peaknr. 17), 4-Ethylguajacol (Peaknr. 20) und 4-Venylguajacol (Peaknr. 23) in Erscheinung treten, sind es bei den Syringolen lediglich Syringol (Peaknr. 24) und 4-(1-Propenyl)-Syringol (Peaknr. 33).

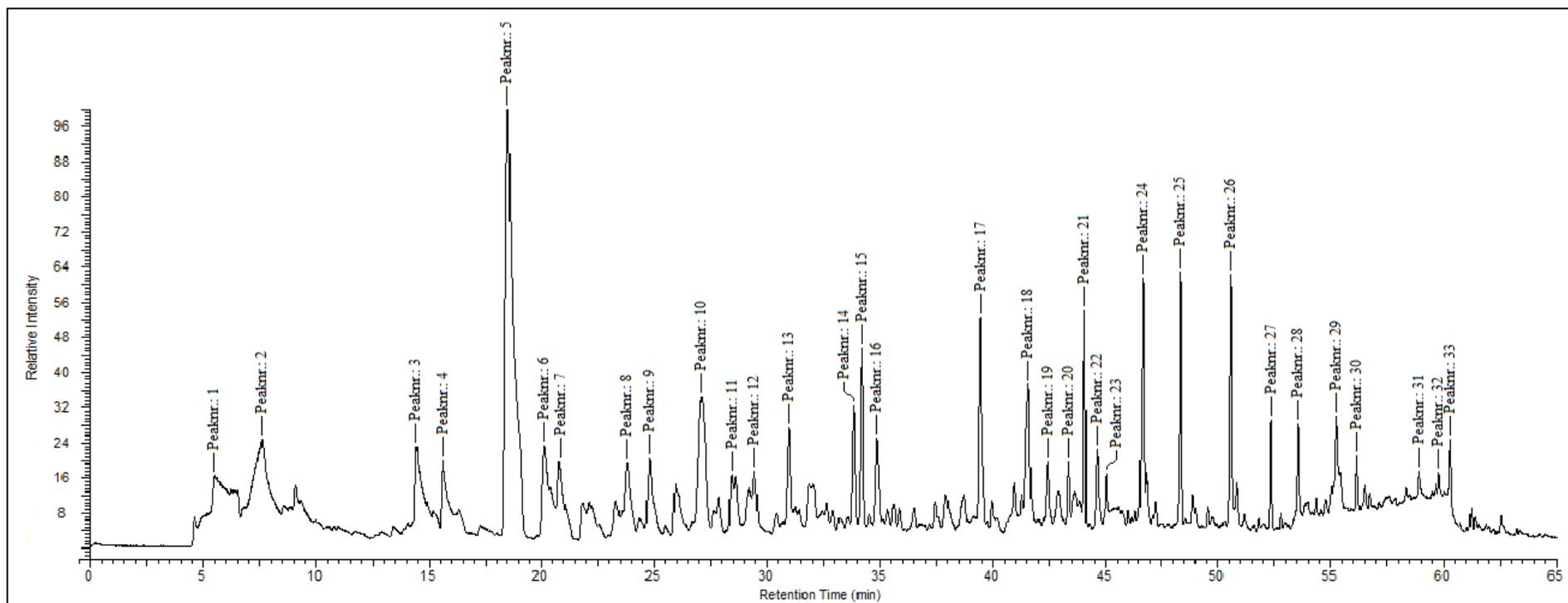


Abbildung 30: GC/MS-Analyse der Rauchgase an verschwelendem Holz (Erläuterungen zu den Peaks des Chromatogramms finden sich in Tabelle 6)

Peaknr.	Retentionszeit [s]	Name
1	5,746	Tetraacetyl-d-xylonic nitrile
2	7,695	Tetraacetyl-d-xylonic nitrile
3	14,434	Dihydromorphine , di(trimethylsilyl) ether
4	15,633	Dihydromorphine , di(trimethylsilyl) ether
5	18,502	Furfural
6	20,109	2-Furanmethanol
7	20,776	6-Azacholest-4-en-7-one, 6-benzyl-3 α -hydroxy-
8	23,783	2H-Pyran, 2,2'-[1,10-decanediylbis(oxy)]bis[tetrahydro-
9	24,781	(E)-13-Docosenoic acid
10	27,109	4H-1-Benzopyran-4-one, 2-[4-[(6-deoxy- α -l-mannopyranosyl)oxy]phenyl]-8-(β -d-glucopyranosyloxy)-5,7-dihydroxy-
11	28,414	4,5,6,7-Tetrahydro-3H-cyclopenta[b]pyran-2-one
12	29,438	2-Myristynoyl pantetheine
13	30,954	Hexadecane, 1,1-bis(dodecyloxy)-
14	33,850	1H-Indene, 5,5'-(1,10-decanediyl)bis[octahydro-
15	34,216	Guajacol
16	34,859	2-Myristynoyl pantetheine
17	39,440	4-Methylguajacol
18	41,597	Corynan-17-ol, 18,19-didehydro-10-methoxy-, acetate (ester)
19	42,448	Docosanoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester
20	43,360	4-Ethylguajacol
21	44,067	Heptadecane, 9-hexyl-
22	44,648	9-Octadecenoic acid, (2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl ester, cis-
23	45,062	4-Venylgajacol
24	46,657	Syringol
25	48,327	Heptadecane, 9-hexyl-
26	50,557	Phenol, 4-methoxy-3-(methoxymethyl)-
27	52,347	1,3-Dioxane, 4-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-
28	53,365	Docosanoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester
29	55,223	15-oxapentacyclo [12.6.0.0(1,6).0(2,18).0(8,13)] icosan-8(13),9,11-triene-5-carboxylic acid, 9,12-dimethoxy-17-methyl-, methyl ester
30	56,161	1,3-Dioxane, 4-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-
31	58,875	Indolo[2,3-a]naphtho[1,2-c]cyclopenten-3(8H)-one, 1,2,4,4a,5,6,6a,7,12c,12d-decahydro-12c,12d-dimethyl-4-(4-methyl-2-pentenyl)-
32	59,801	1,3-Dioxane, 4-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-
33	60,263	4-(1-Propenyl)-Syringol

Tabelle 6: Ergebnisse zum Chromatogramm aus Abbildung 30

4.1.2 Messung mittels mobilen Massenspektrometers

Neben der indirekten über SPME-Faseranreicherung durchgeführten GC/MS-Messung wurden die Rauchgaskomponenten bei der Verschwelung von Holz auch direkt mittels mobilen Massenspektrometers gemessen. Dazu wurden für die verschiedenen relevanten Stoffe (α -Pinen, Furfural und Hexanal) jeweils die signifikantesten Massepeaks (für Furfural sind das z. B. die Massen 39, 95 und 96) ausgewählt (Abbildung 33) und mittels des Massenspektrometers aufgezeichnet.

Bei der schrittweisen (50 °C Schritte) Betrachtung des Temperaturbereich von 0 °C – 400 °C kann man einen deutlichen Anstieg der drei für Furfural signifikanten Massen ab 300 °C feststellen (Abbildung 31). Einen leichten Ausschlag der Masse 39 ist bereits bei einer Temperatur von 250 °C zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass die Furfural-Konzentration mit steigender Temperatur bzw. mit fortschreitender Holzverschwelung weiter zunimmt.

Die Untersuchungen der für das Aldehyd Hexanal relevanten Massen (Masse 41, 43, 44 und 56) zeigten bereits Ausschläge ab 200 °C (Masse 56). Deutliche Anstiege der Konzentrationen sind ab 300 °C zu erkennen (Abbildung 32).

Das Terpen α -Pinen konnte über seine signifikanten Massen (Masse 39, 91, 92 und 93 – siehe hierzu Abbildung 96) nicht mit dem mobilen Massenspektrometer nachgewiesen werden. Nach Literaturangaben [Man02], [Ohl06], [Bre98] (siehe auch Kapitel 2.5.1) treten die Terpene aber bereits bei Raumtemperatur in Erscheinung.

Da die Untersuchungen dieser Messreihe mittels mobilen Massenspektrometers auf die Schwelbrandfrüherkennung abzielten, wurden hier die signifikanten Massen des Guajacols, die nach Literaturangaben erst bei höheren Temperaturen entstehen [Pac13], nicht explizit betrachtet.

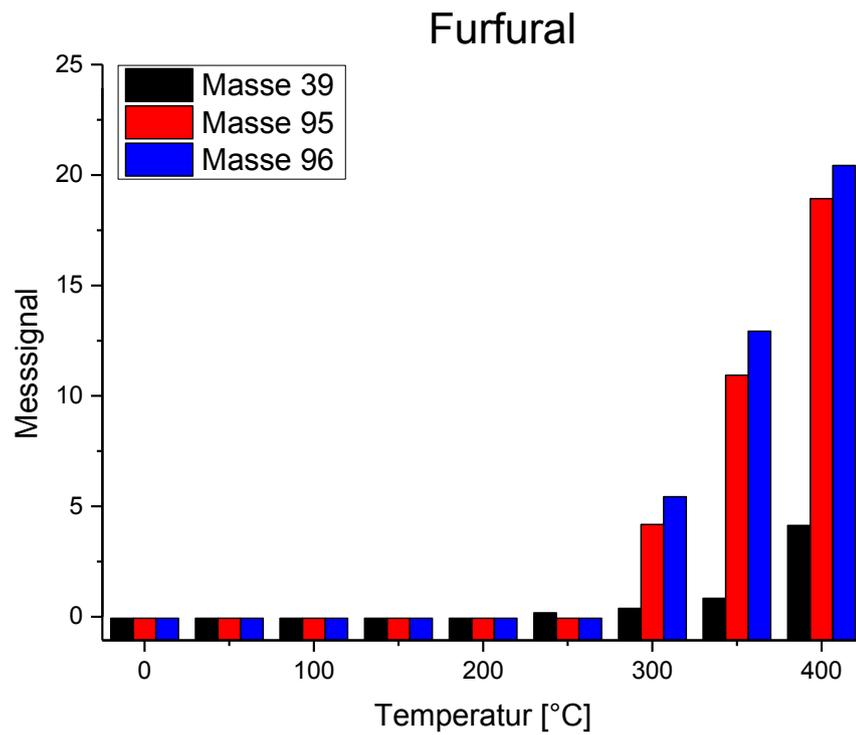


Abbildung 31: Anstieg der für Furfural signifikanten Massen im Temperaturbereich von 0 °C – 400 °C

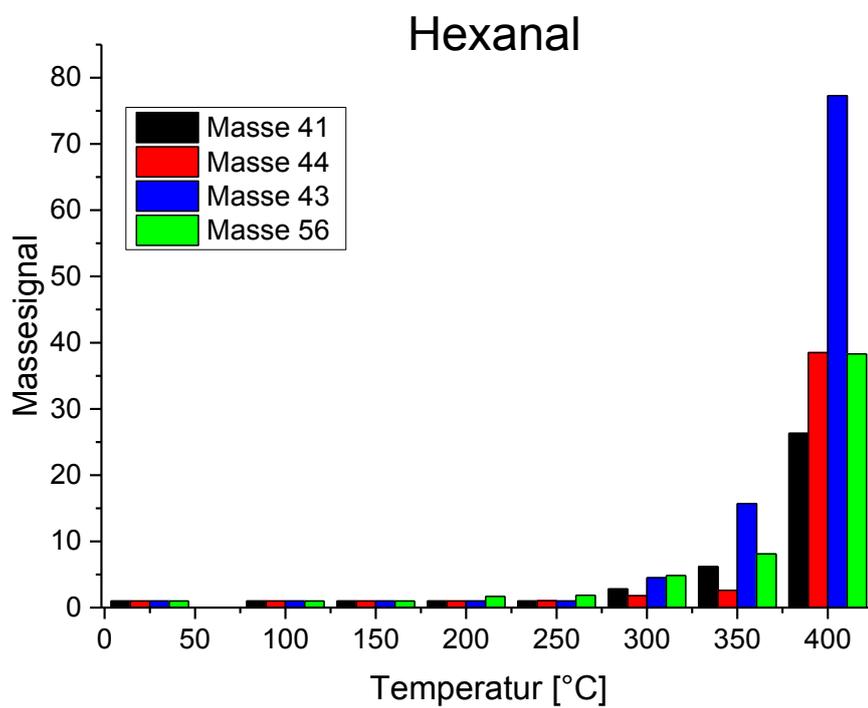


Abbildung 32: Anstieg der für Hexanal signifikanten Massen im Temperaturbereich von 0 °C - 400 °C

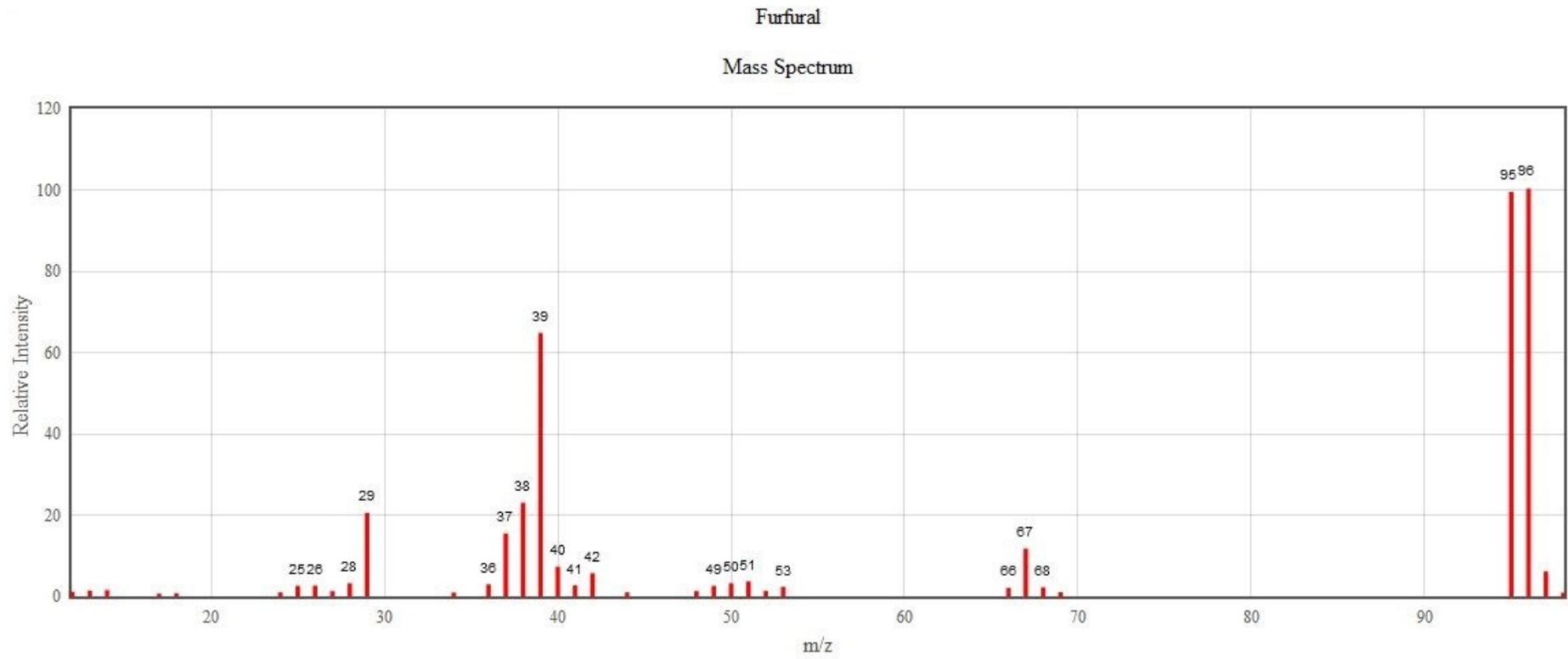


Abbildung 33: Furfural-Massenspektrum [NIST]

4.2 Materialcharakterisierung

4.2.1 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben

Am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Gießen wurden mit Hilfe eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (HREM Merlin der Firma Zeiss) Aufnahmen an einer geordneten mesoporösen Phosphorwolframoxydschicht durchgeführt. Es handelt sich in den folgenden Abbildungen um die exemplarisch dargestellten Aufnahmen der Probe 1 (laut Vorschrift von Rossinyol).

Wie man anhand der Abbildung 34 sehen kann, sind im Material Strukturen unterschiedlicher Größenordnungen (von $1\mu\text{m}$ bis $< 150\text{ nm}$) zu sehen, die wiederum eine Substruktur erkennen lassen.

In Abbildung 35 wurde ein Ausschnitt diese Struktur nochmals vergrößert (Vergrößerungs-faktor: 150.000) dargestellt, um die Substruktur genauer betrachten zu können. Grobe Abschätzungen lassen Konturen im Bereich von 10 nm (mesoporöse Strukturen) erkennen.

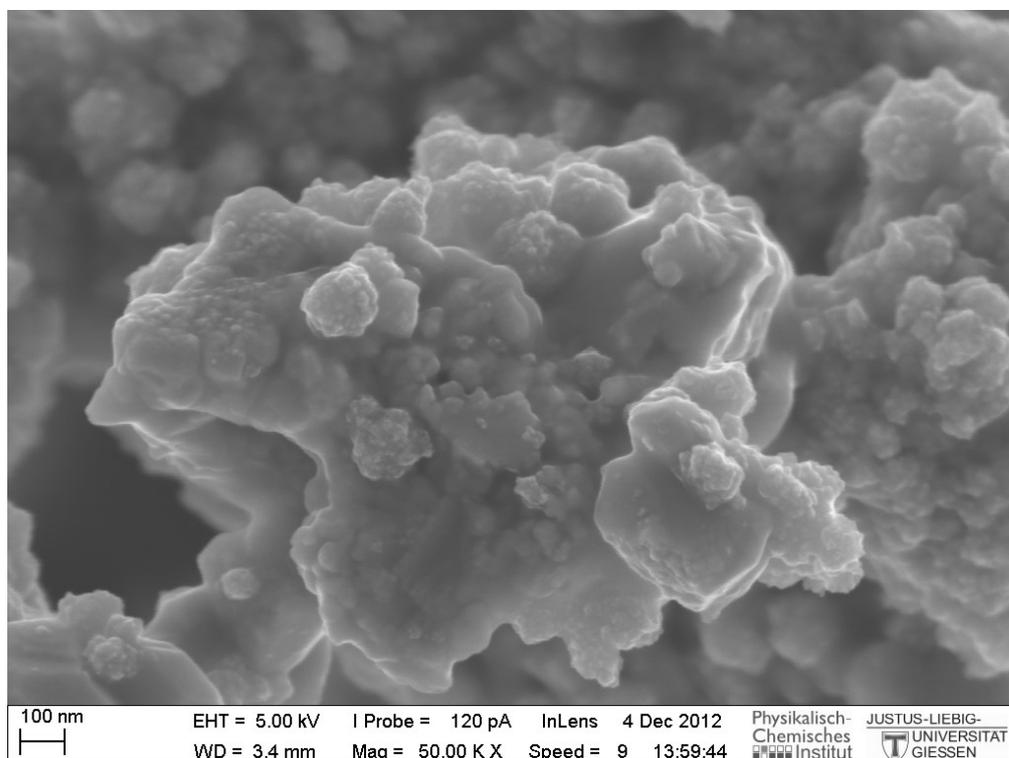


Abbildung 34: REM-Aufnahme 1

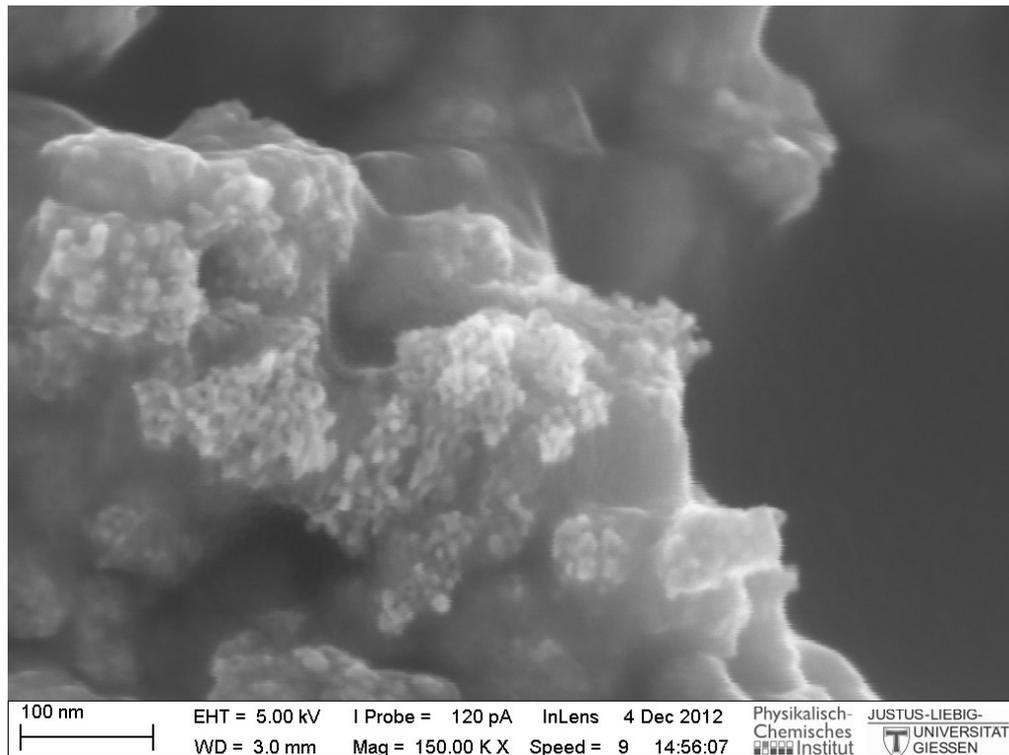


Abbildung 35: REM-Aufnahme 2

Die stoffliche Zusammensetzung der mittels hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops betrachteten Körner wurde anschließend mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Wie man anhand der Tabelle 7 erkennen kann, weisen die Proben 1 und 5 neben Wolfram (W) und Sauerstoff (O) auch Spuren von Phosphor (P) auf. Die Fluka WO_3 Referenzprobe zeigt hingegen keine Phosphoranteile. Die Proben 2, 3 und 4 wurden nicht explizit mittels EDX untersucht. Aufgrund der Verwendung von Phosphor-Wolframsäure als Ausgangsmaterial der Synthese ähnlich zur Synthese der Probe 1 (die Synthesen der Proben 1 – 4 unterscheiden sich nur sehr gering – siehe hierzu Kapitel 3.2) kann man aber davon ausgehen, dass auch sie Spuren von Phosphor enthalten.

Sensoren	Wolfram (W)	Sauerstoff (O)	Phosphor (P)
Probe 1 (laut Vorschrift von Rossinyol)	12,47	63,20	1,62
Probe 5 (Referenz)	14,89	62,46	1,5
Fluka WO_3 (Referenzprobe)	16,68	62,98	/

Tabelle 7: Elemente aus dem EDX-Spektrum (Angaben in Atomprozent)

4.2.2 XRD Charakterisierung

Die auf leicht unterschiedliche Arten hergestellten Phosphor-Wolframoxid-Wirkschichten wurden mittels Röntgendiffraktometrie sowohl im Klein- als auch im Weitwinkelbereich untersucht. Abbildung 36 zeigt dabei das Weitwinkel-diffraktogramm der fünf leicht unterschiedlichen Proben, jeweils um 200 Einheiten in der Intensität (y-Achse) verschoben. Wie man anhand der Abbildung und dem Vergleich mit den XRD Referenzdaten (Abbildung 36 unten) erkennen kann, setzen sich die Reflexe hauptsächlich aus einer tetragonalen $\text{WO}_{2,9}$ Phase (ICDD card No.18-1417) zusammen. Dies stimmt weitestgehend mit den Untersuchungen von Hongo et al. [Hon12] an Phosphor-Wolframoxid-Proben überein, der die Reflexe auf eine Mischung aus einer tetragonalen $\text{WO}_{2,9}$ Phase und einer monoklinen WO_3 Phase (ICDD card No. 43-1035) zurückführt.

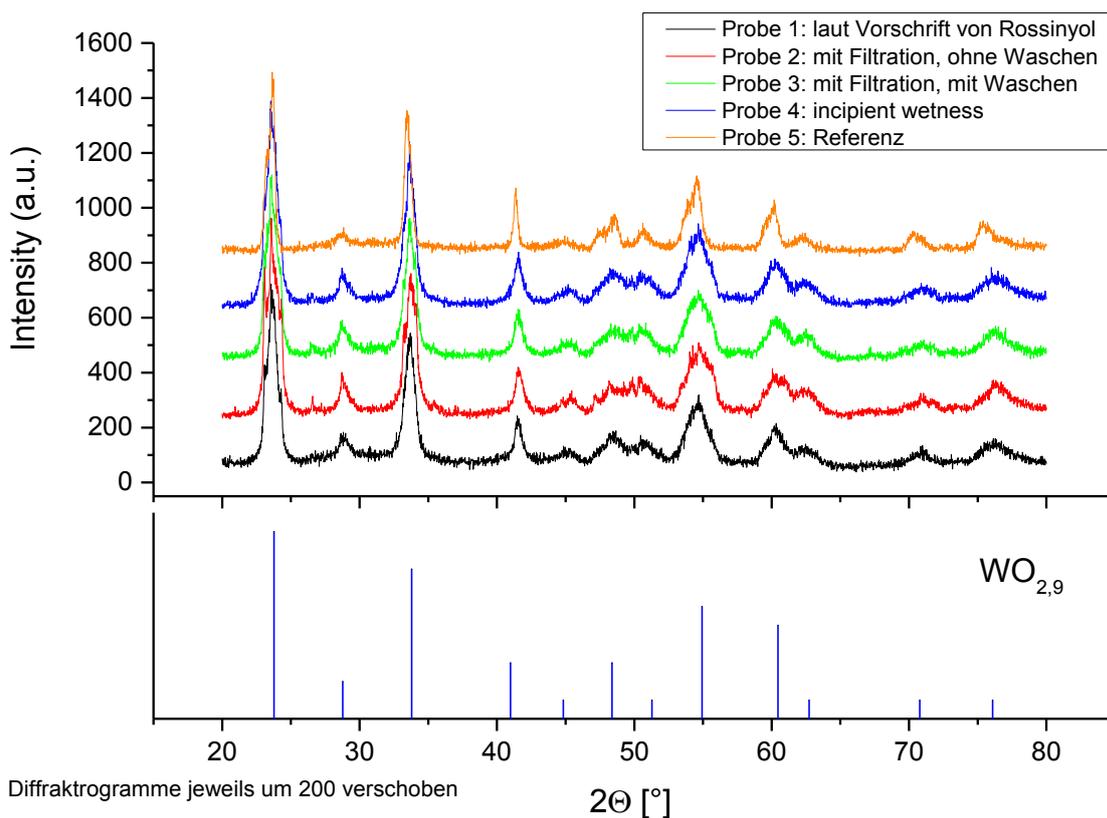


Abbildung 36: Weitwinkel-XRD der verwendeten Proben S1-S5 und XRD-Referenzdaten (ICDD card No.18-1417)

Die für die verschiedenen Proben aufgenommenen XRD-Kleinwinkel Diffraktogramme sind in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt. Dabei zeigt das erste Diagramm

(Abbildung 37) für die dargestellten Proben 1 – 4 einen deutlichen Reflex bei $2\theta = 0,9^\circ$. Vergleicht man dies mit Kleinwinkel-Diffraktogrammen des KIT-6 Silika (Innenliegende Graphiken in den Abbildung 37 und 38 – entnommen aus [Bec08]), so kann man deutliche Übereinstimmungen erkennen, die nahelegen, dass die geordnet mesoporöse Struktur in den Proben 1 – 4 erhalten geblieben ist.

Für die Probe 5 sind hingegen im Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm (Abbildung 38) keine Reflexe zu erkennen, was daraus schließen lässt, dass keine geordnet mesoporöse Struktur vorliegt.

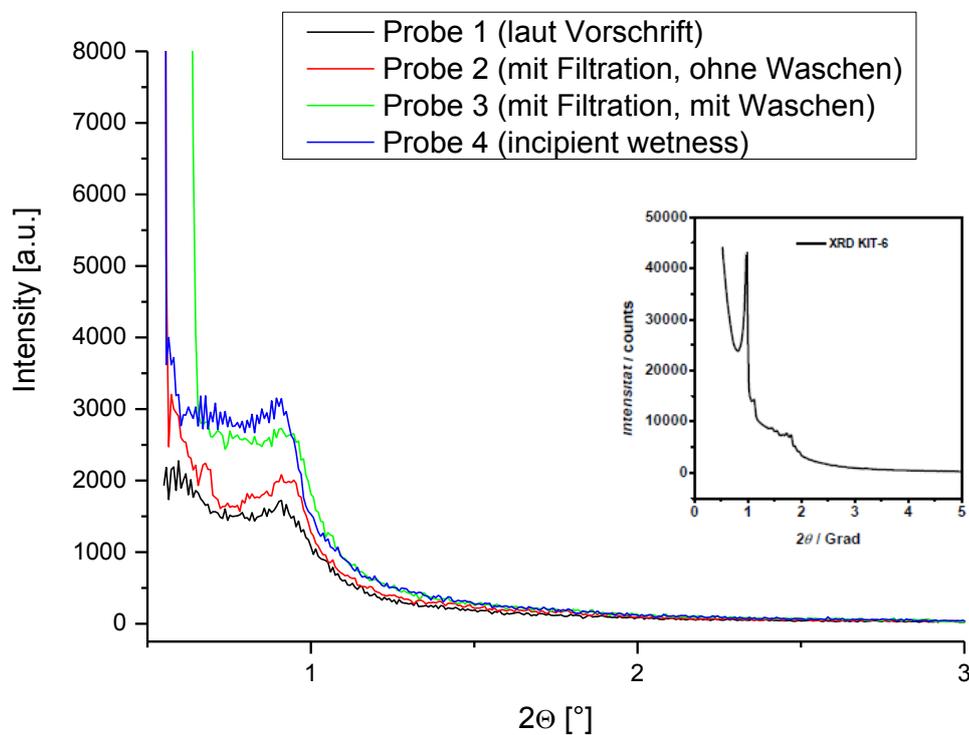


Abbildung 37: Kleinwinkel-XRD der mesoporösen Proben 1 - 4 (Innenliegend: XRD-Kleinwinkeldarstellung des KIT-6 Silika als Referenz – entnommen aus [Bec08])

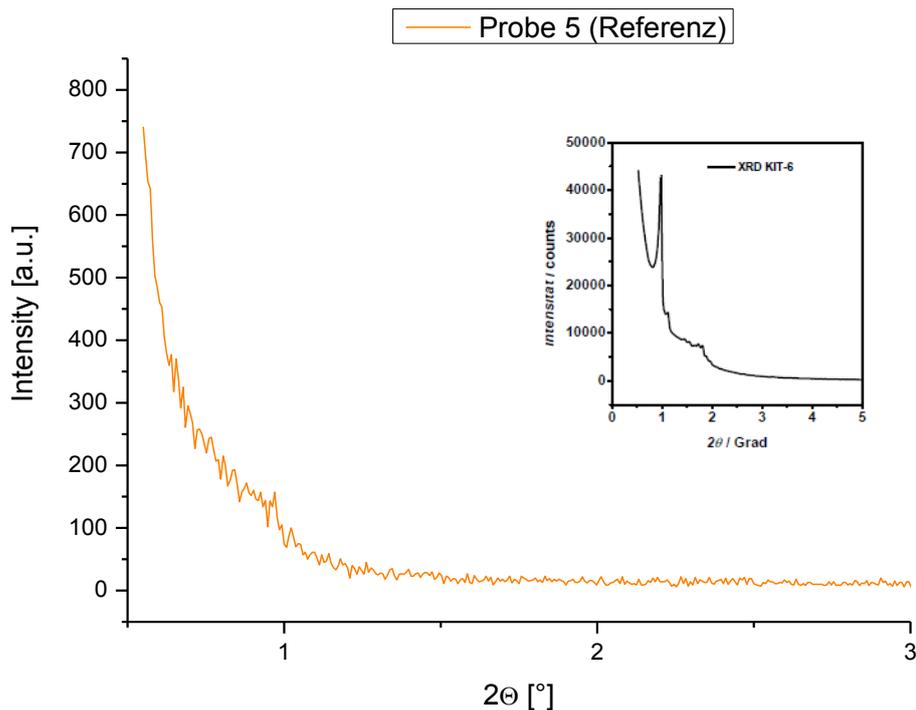


Abbildung 38: Kleinwinkel-XRD der Probe 5 (Innenliegend: XRD-Kleinwinkeldarstellung des KIT-6 Silika als Referenz – entnommen aus [Bec08])

4.2.3 Stickstoff-Physisorptions Charakterisierung

Stickstoff-Physisorptions-Messungen sind für die Proben 1 – 3 und 5 am Department Chemie Arbeitsgruppe „Anorganische Funktionsmaterialien“ der Universität Paderborn durchgeführt worden. Für die Probe 4 liegen keine Daten vor. Exemplarisch ist im Folgenden die Probe 3 dargestellt. Die Isothermen der übrigen Proben finden sich im Anhang.

Zu erkennen ist in Abbildung 39 eine schwach ausgebildete Hysterese zwischen dem Adsorptions- und dem Desorptionsast, was auf eine Typ IV Isotherme für mesoporöse Stoffe schließen lässt. Genauer betrachtet handelt es sich um eine H3 Hysterese, die charakteristisch für schlitzartige Poren ist [Sin85].

Vergleicht man die beispielhaft dargestellte Stickstoff-Physisorptions-Messung der Probe 3 mit den Messungen der Proben 1 und 2 im Anhang (Abbildung 93 und 94), so kann man keine signifikanten Unterschiede feststellen, es handelt sich offensichtlich bei allen drei Proben um Meso-Strukturen.

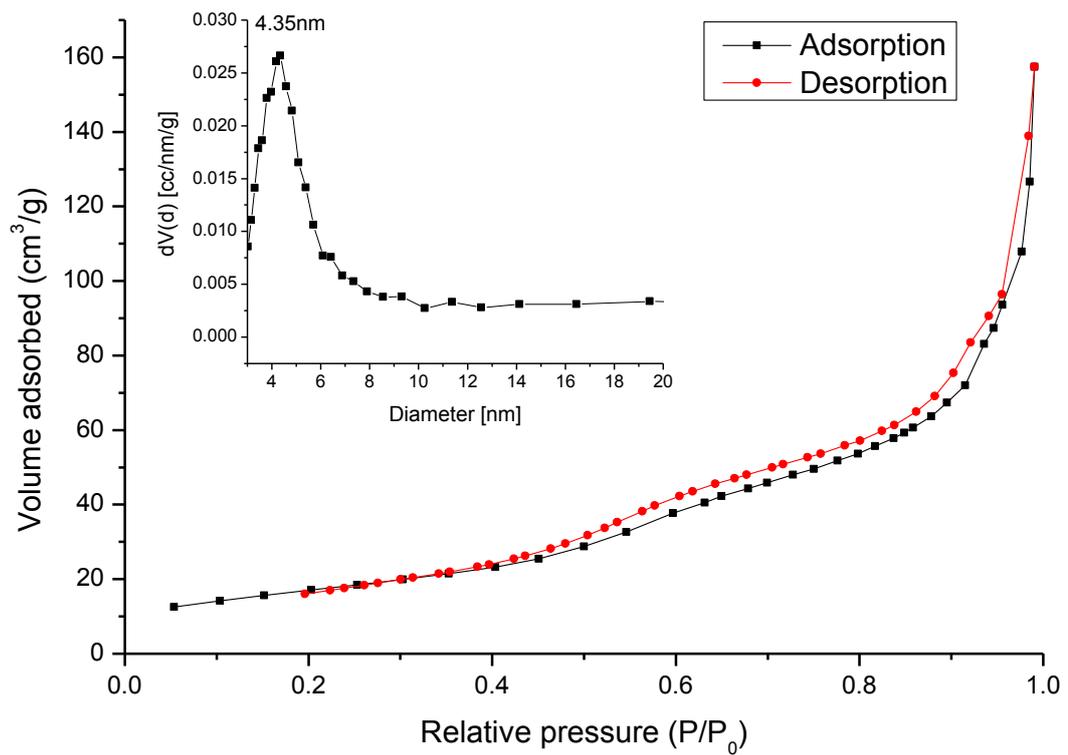


Abbildung 39: Stickstoff-Physisorptionsmessung und Porengrößenverteilung (innerer Graph) für geordnet mesoporöses Phosphor-Wolframoxid (Probe 3)

Die entsprechenden Porengrößen sowie die mittels BET-Methode ermittelten spezifischen Oberflächen und die Porenvolumen sind in der folgenden Tabelle 8 dargestellt. Wie man anhand der Tabelle erkennen kann, weisen die Proben 1 – 3 eine annähernd gleiche spezifische Oberfläche von ca. 79,5 – 82,5 m²/g und einen Porendurchmesser von ca. 4,3 – 4,9 nm auf.

Probenbezeichnung	spezifische Oberfläche (m ² /g)	Porenvolumen (cm ³ /g)	Porendurchmesser (nm)
Probe 1 (laut Vorschrift)	81,584	0,26	4,613
Probe 2 (mit Filtration, mit Waschen)	79,869	0,248	4,345
Probe 3 (mit Filtration, ohne Waschen)	82,408	0,344	4,828
Probe 5 (Referenz)	14,043	0,063	3,801

Tabelle 8: Spezifische Oberfläche und Porendurchmesser der Proben 1 - 3 und 5

Die Probe 5 (Abbildung 95 im Anhang) unterscheidet sich sowohl in der Hystereseform als auch bei der spezifischen Oberfläche sowie dem Porenvolumen deutlich von den drei übrigen Proben. Dies lässt auf eine schwächer ausgeprägte Porosität schließen.

4.3 Sensorcharakterisierung

4.3.1 Temperaturmessungen

Zur Bestimmung der optimalen Betriebstemperatur der geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren auf die verwendeten Markersubstanzen (Furfural, Guajacol, Hexanal, α -Pinen) wurde die Sensorsensitivität im Temperaturbereich von 300 °C – 500 °C in 50 °C Schritten gemessen.

Abbildung 40 zeigt die Reaktionen (Sensitivitäten) der Sensoren auf 9 ppm Furfural bei einer relativen Feuchte von 6 %. Wie man erkennen kann, weist der Sensor S1 die höchste Sensitivität bei 400 °C auf, während beim Sensor S2 die Sensitivität bei 300 °C noch etwas höher liegt als bei 400 °C. Der Sensor S3 zeigt die höchste Sensitivität bei 450 °C, der Sensor S4 bei 350 °C bzw. 400 °C. Zudem ist ersichtlich, dass mit höherer Betriebstemperatur der Ausgangswert der Sensitivität erst nach einer längeren Abklingzeit wieder erreicht wird.

Die Reaktionen der Sensoren auf 9 ppm Guajacol (ebenfalls bei 6 % relativer Feuchte vermessen) sind in Abbildung 41 dargestellt. Hier zeigt sich die höchste Sensitivität bei jeweils 450 °C mit Ausnahme des Sensors S3, bei dem die Sensitivität bei 500 °C noch etwas deutlicher ausgeprägt ist. Die Sensitivitäten für die Sensoren S1 und S2 liegen bei 400 °C ähnlich wie bei 450 °C. Die längeren Abklingzeiten bei niedrigeren Temperaturen sind auch hier deutlich zu erkennen.

Die höchsten Sensitivitäten auf 7,8 ppm Hexanal (relative Feuchte 6 %) konnten bei Temperaturen von 400 °C bzw. 450 °C gemessen werden (Abbildung 42), wobei der Sensor S2 bei 300 °C etwas stärker reagiert und der Sensor S3 bei 500 °C eine ähnlich Sensitivität aufweist wie bei 450 °C mit leichten Sensitivitätsnachteilen bei 400 °C.

Für 9 ppm α -Pinen (6 % relativer Feuchte) konnte eine optimale Temperatur für alle verwendeten Sensoren von 450 °C identifiziert werden (Abbildung 43). Einzig der Sensor S3 zeigte bei 300 °C eine ähnlich hohe Sensitivität wie bei 450 °C.

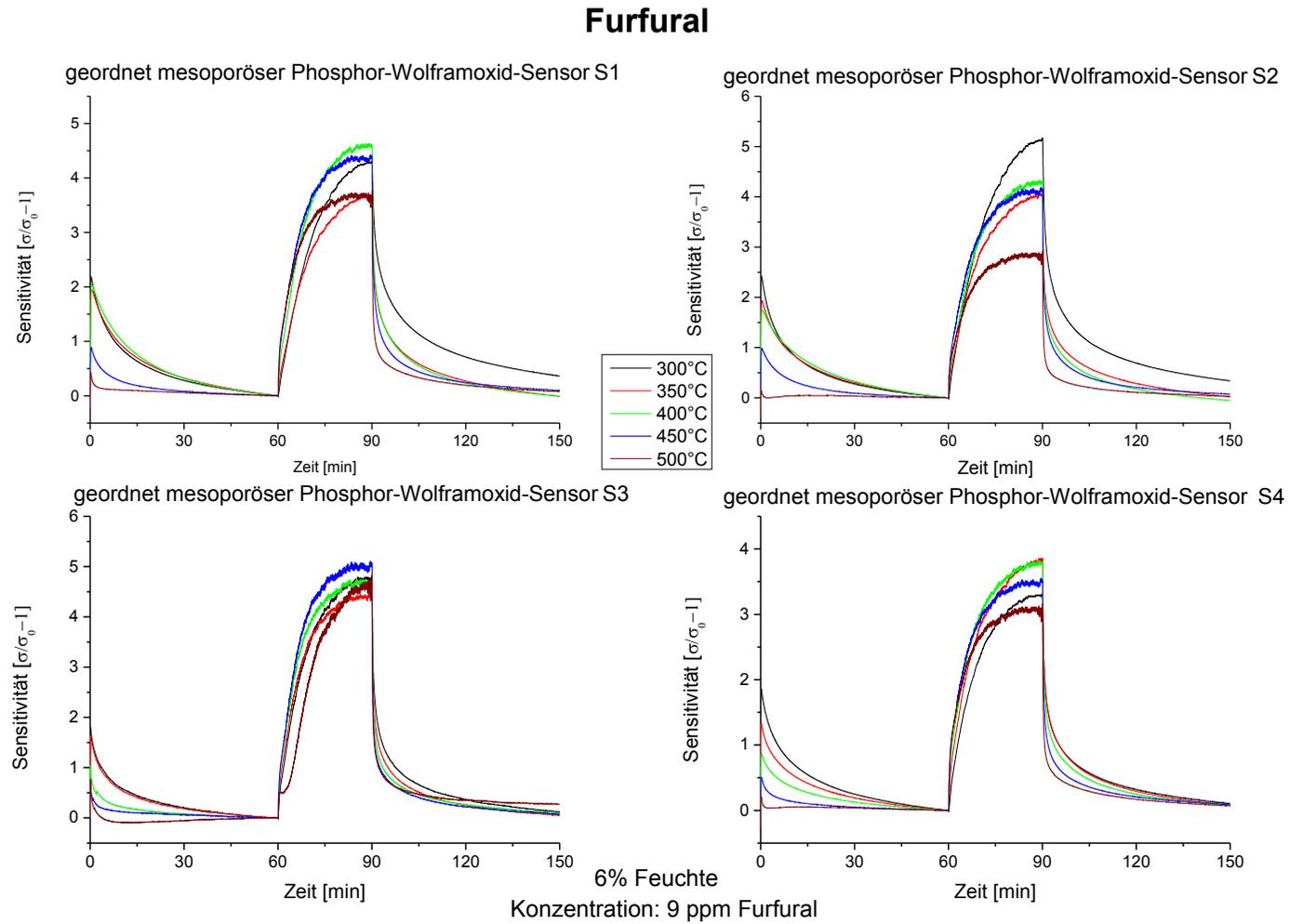


Abbildung 40: Temperaturabhängige Sensorselektivitäten auf 9 ppm Furfural bei 6 % relativer Feuchte

Guajacol

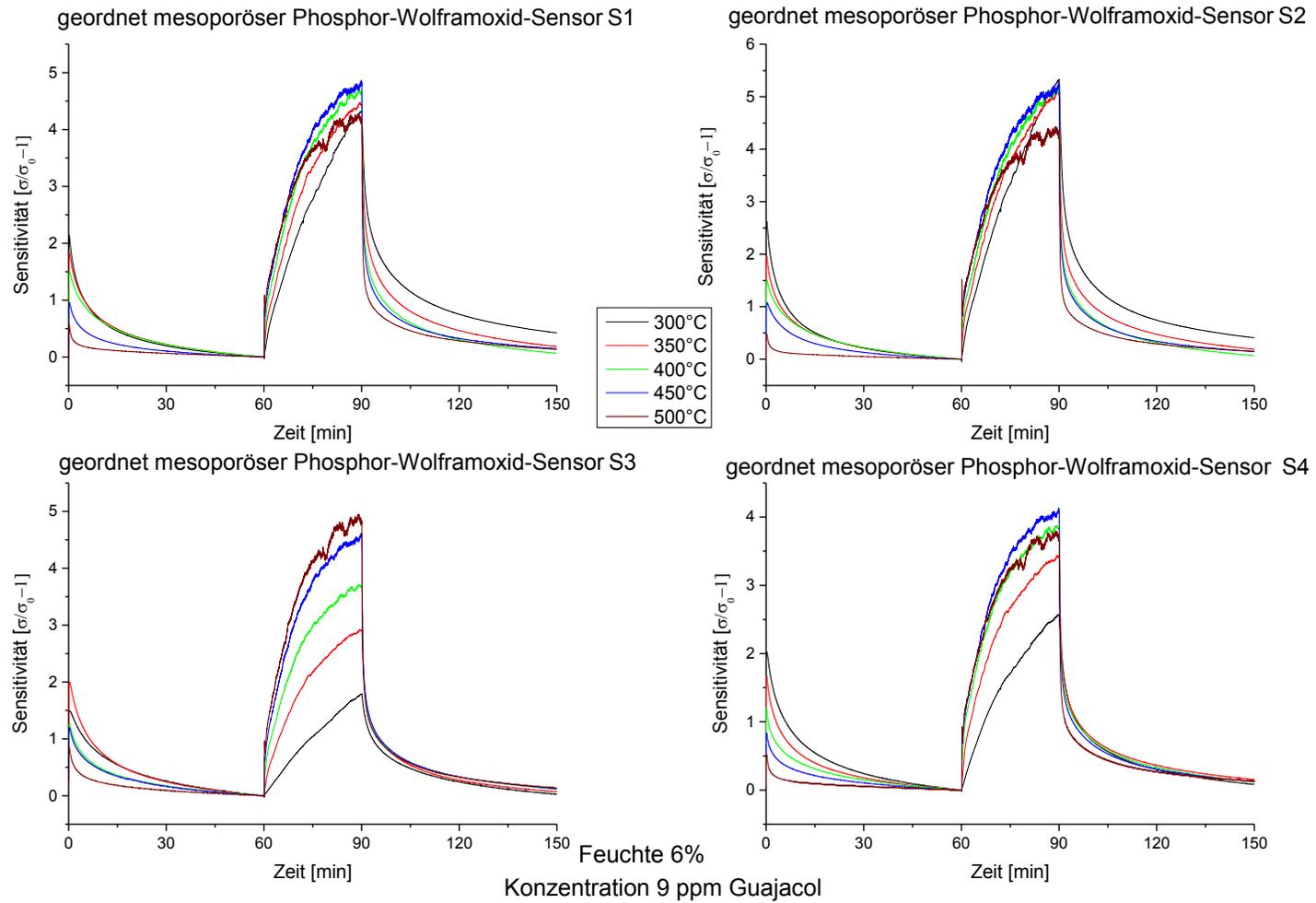


Abbildung 41: Temperaturabhängige Sensorselektivitäten auf 9 ppm Guajacol bei 6 % relativer Feuchte

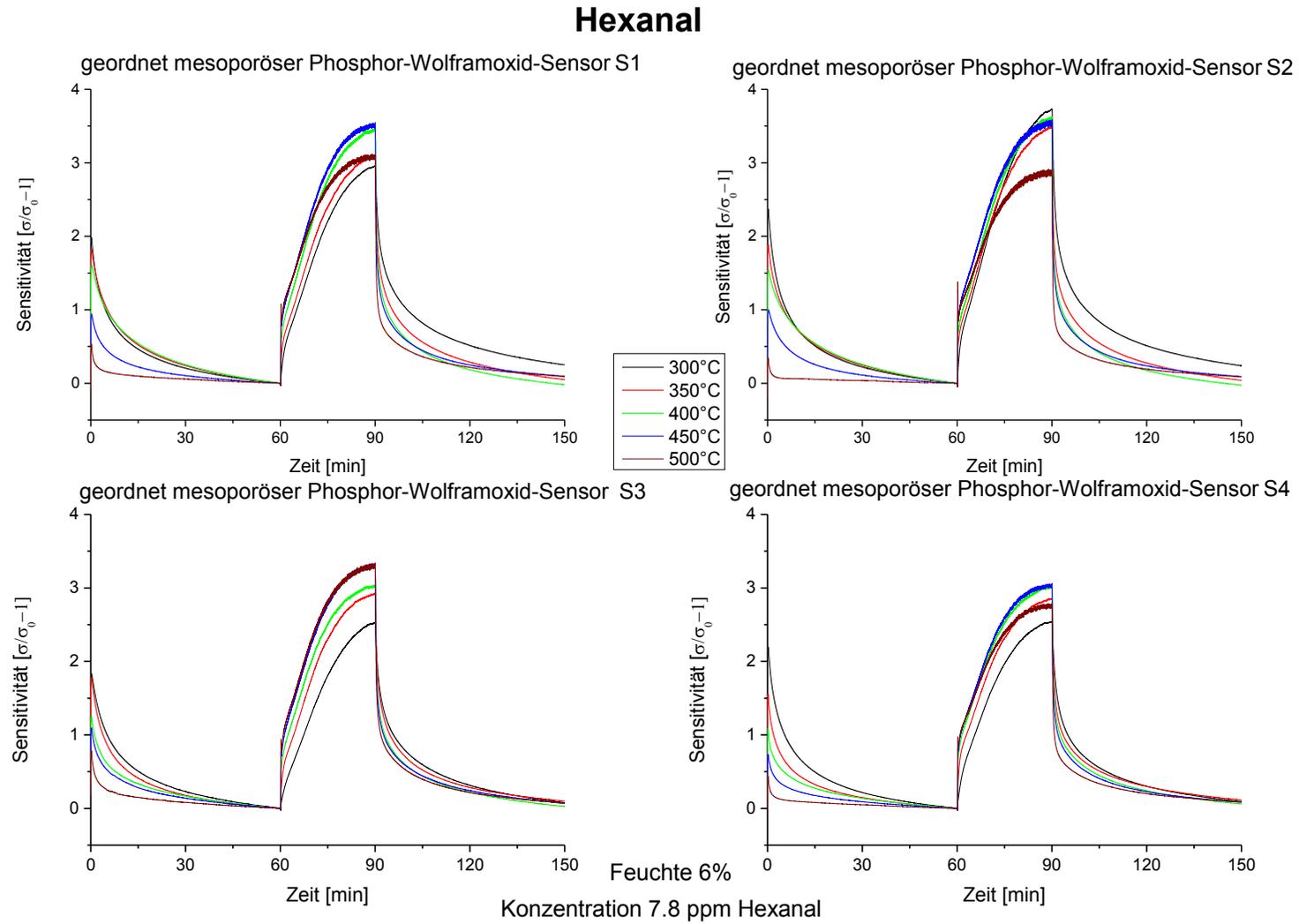


Abbildung 42: Temperaturabhängige Sensorselektivitäten auf 7,8 ppm Hexanal bei 6 % relativer Feuchte

α -Pinen

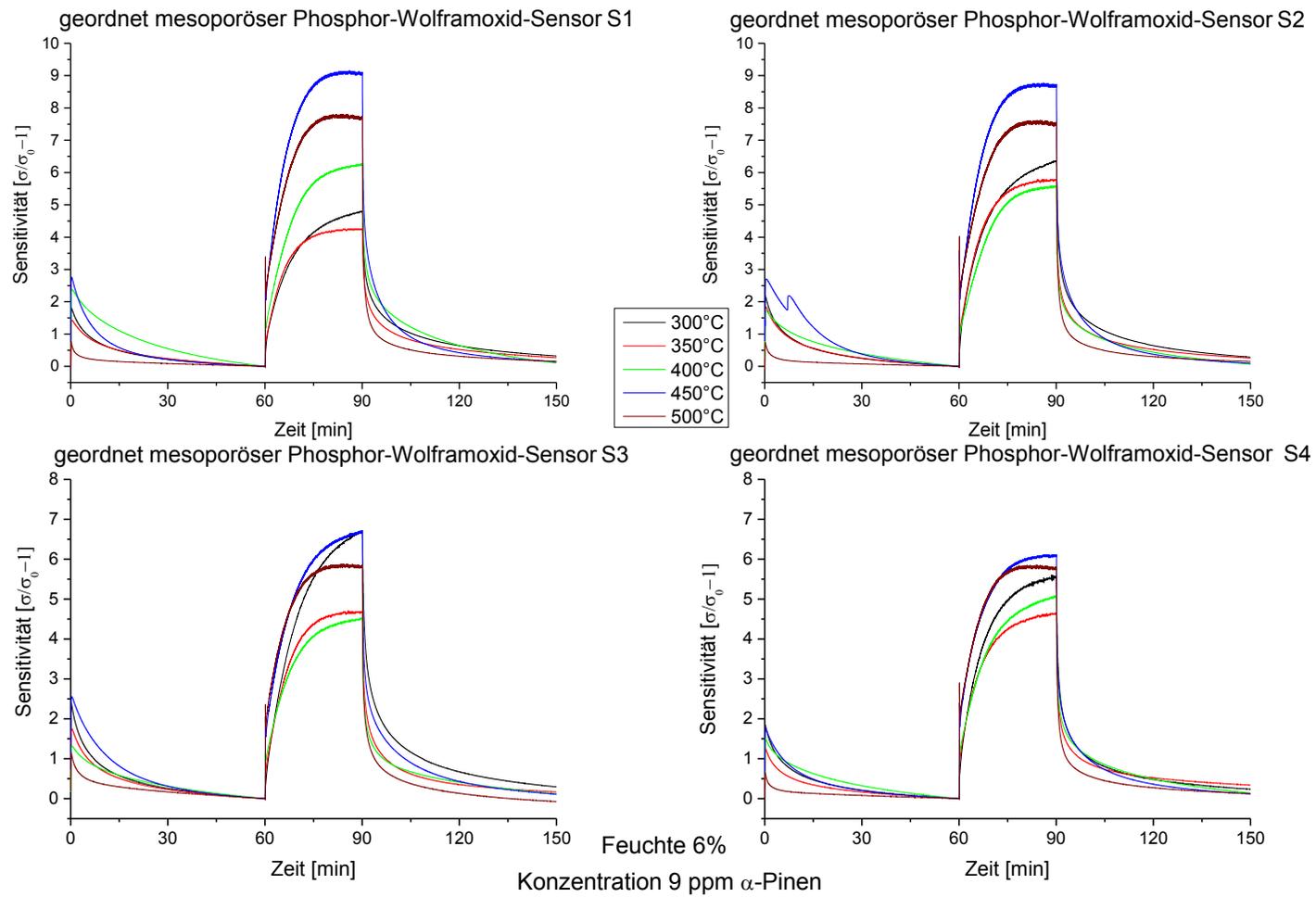


Abbildung 43: Temperaturabhängige Sensorselektivitäten auf 9 ppm α -Pinen bei 6 % relativer Feuchte

4.3.2 Konzentrationsmessungen

Für die Konzentrationsmessungen wurden die beiden geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 ausgewählt und gemeinsam mit dem Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 und dem Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor (mit Fluka-Pulver hergestellter Wolframoxid-Referenzsensor) vermessen.

Folgende Betriebstemperaturen wurden aufgrund der vorherigen Messungen (Kapitel 4.3.1) für die unterschiedlichen Stoffe bestimmt:

- Guajacol 400 °C
- Furfural 400 °C
- α -Pinen 450 °C
- Hexanal 400 °C

Zur Überdeckung eines möglichst weiten Konzentrationsbereiches sind zwei Konzentrations-verläufe mit unterschiedlichen Flow-Controller (hohe Konzentrationen: 100ml Flow-Controller; niedrige Konzentrationen: 20ml Fow-Controller) durchfahren worden. Begonnen wurde dabei jeweils mit einer sechzigminütigen Einlaufphase, gefolgt von fünf (bei den hohen Konzentrationen) bzw. neun (bei den niedrigen Konzentrationen) zwanzigminütigen Konzentrationsstufen mit anschließender sechzigminütiger Auslaufphase. Die beiden Konzentrationsverläufe sind nochmals graphisch in Abbildung 44 dargestellt. Die relative Feuchte wurde bei allen Messungen konstant auf 6 % gehalten.

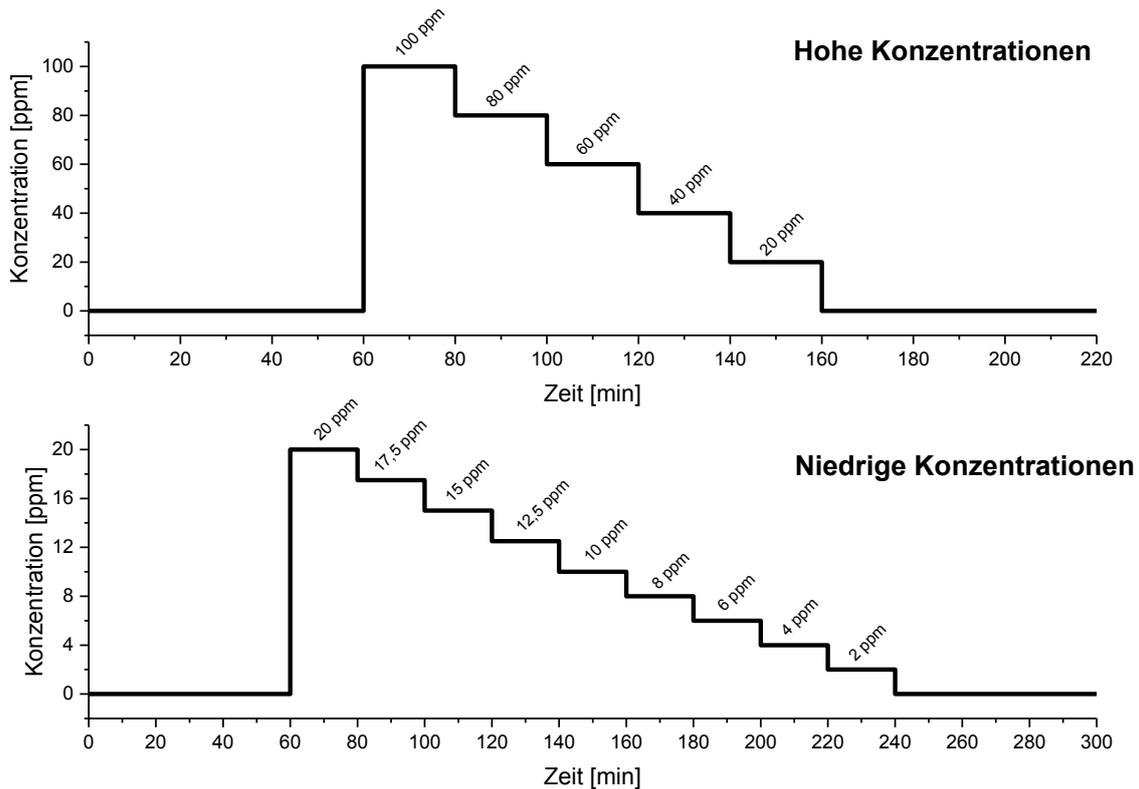


Abbildung 44: Verwendete Konzentrationsverläufe

Die tatsächlichen vorliegenden Konzentrationswerte ergaben sich aus dem verwendeten Stoff, der eingestellten Kryostattemperatur und dem effektiven Fluss über die Flowcontroller. Dadurch lassen sich die geringen Abweichungen in den nachfolgenden Darstellungen gegenüber den Sollwerten in Abbildung 44 erklären.

Abbildung 45 und 46 zeigen die Ergebnisse der Furfural-Messungen bei hohen und niedrigen Konzentrationen. Deutlich zu erkennen sind die höheren Sensitivitäten der geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 gegenüber dem Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor und dem Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 in beiden Konzentrationsverläufen. Während bei den hohen Konzentrationen der geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensor S2 die höchste Sensitivität aufweist (Abbildung 45), ist es bei den niedrigeren Konzentrationen der Sensor S1 (Abbildung 46).

Furfural (hohe Konz.)

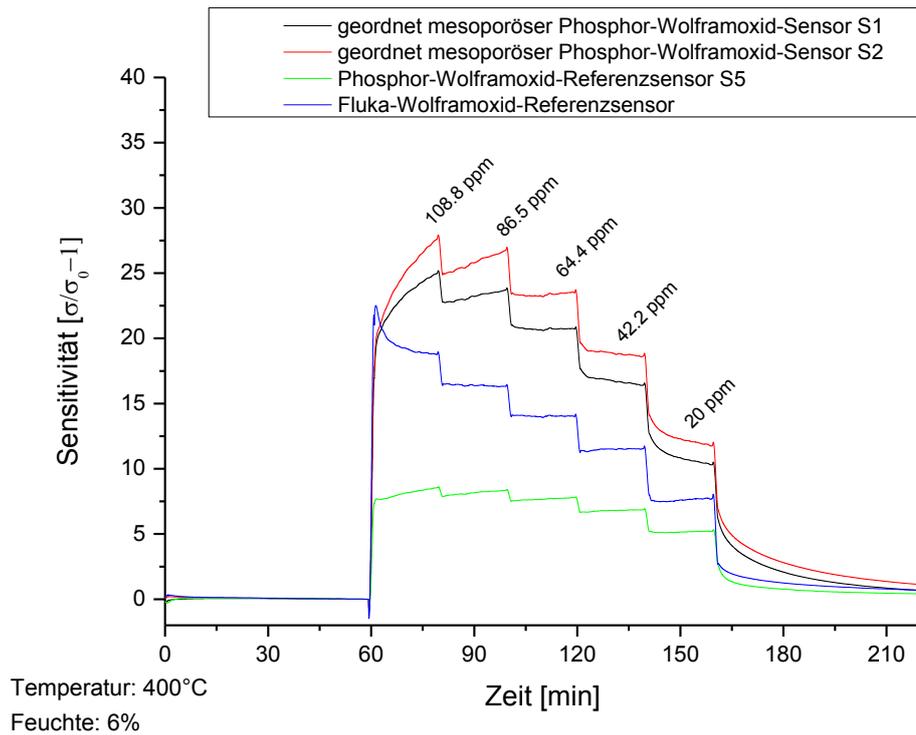


Abbildung 45: Sensorreaktionen auf Furfural (Konzentration von 20 – 108,8 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %.

Furfural (niedrige Konz.)

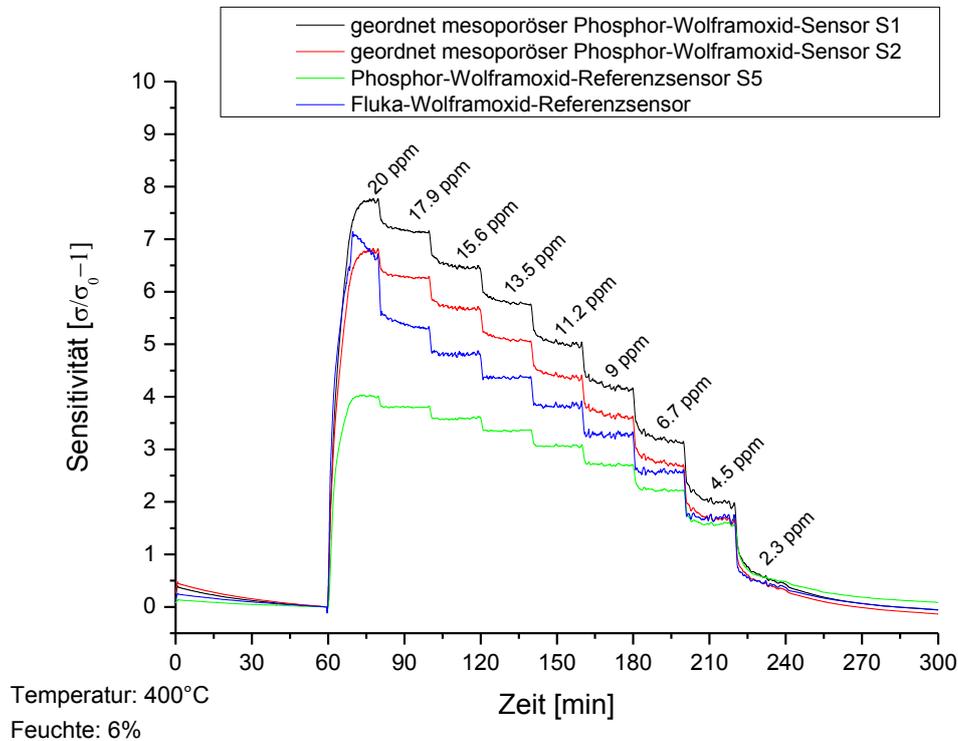


Abbildung 46: Sensorreaktionen auf Furfural (Konzentration von 2,3 – 20 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %.

Ergebnisse der Konzentrationsmessungen für Guajacol sind in den Abbildung 47 und 48 dargestellt. Wie man erkennen kann, weisen auch hier die geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 die höchste Sensitivität auf mit geringen Sensitivitätsvorteilen des Sensors S2 für Konzentrationen größer 13 ppm (Abbildung 48). Die niedrigsten Sensitivitäten können dem Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 zugeordnet werden, dessen Konzentrationsstufen in den gewählten Abbildungen kaum zu erkennen, aber dennoch vorhanden sind (in dieser Arbeit nicht extra dargestellt).

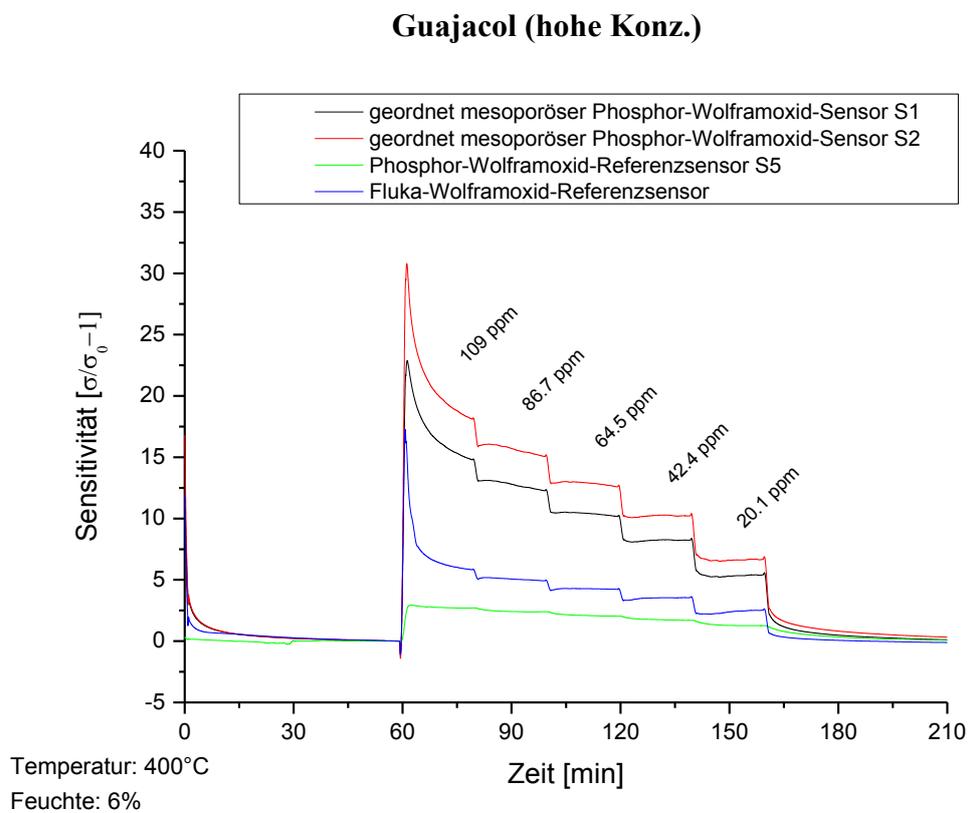


Abbildung 47: Sensorreaktionen auf Guajacol (Konzentration von 20,1 – 109 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %.

Guajacol (niedrige Konz.)

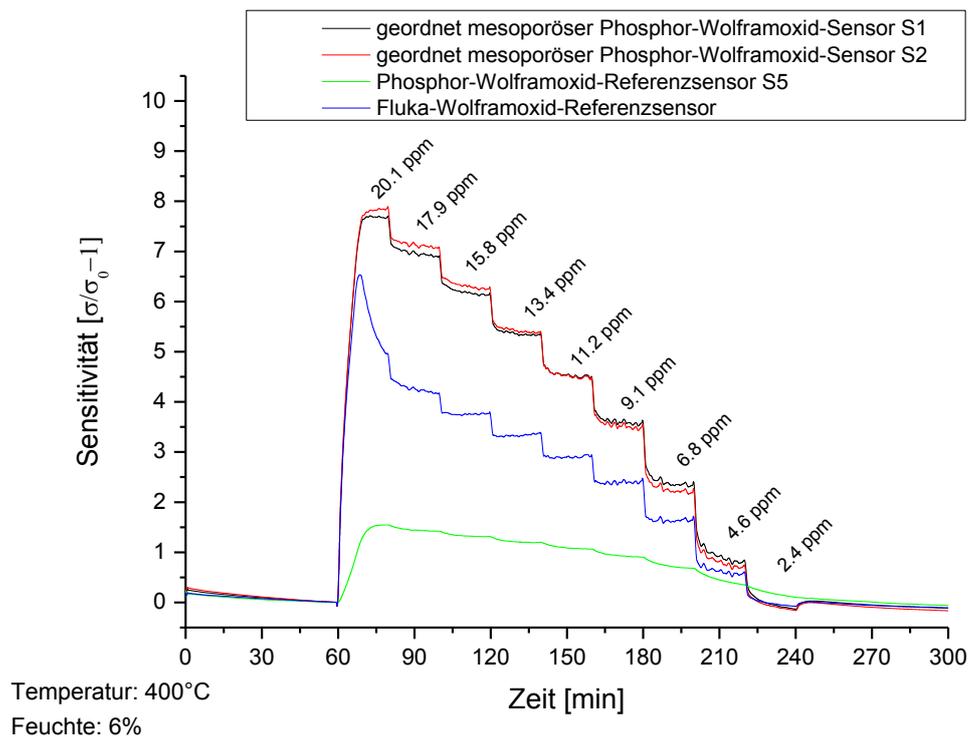


Abbildung 48: Sensorreaktionen auf Guajacol (Konzentration von 2,4 – 20,1 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %.

Die Konzentrationsmessungen mit Hexanal sind in den Abbildung 49 und 50 dargestellt. Die Sensoren zeigen ein ähnliches Sensitivitätsverhalten auf die unterschiedlichen Konzentrationsstufen wie bei der Reaktion auf Guajacol (Abbildung 47 und 48). Die Sensitivitätsverläufe der beiden geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 ähneln sich sehr stark (mit geringen Sensitivitätsvorteilen des Sensors S2 bei höheren Konzentrationen) und weisen höhere Sensitivitäten als die Referenzsensoren (Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor und Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5) auf. Auch in diesen Abbildungen (Abbildung 49 und 50) sind die Sensitivitätsstufen des Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 kaum zu erkennen, da dessen Sensitivität und daher auch die Sensitivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Konzentrationsstufen gegenüber den geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 und auch dem Fluka-Wolframoxid-Referenzsensors deutlich geringer ausfallen.

Hexanal (hohe Konz.)

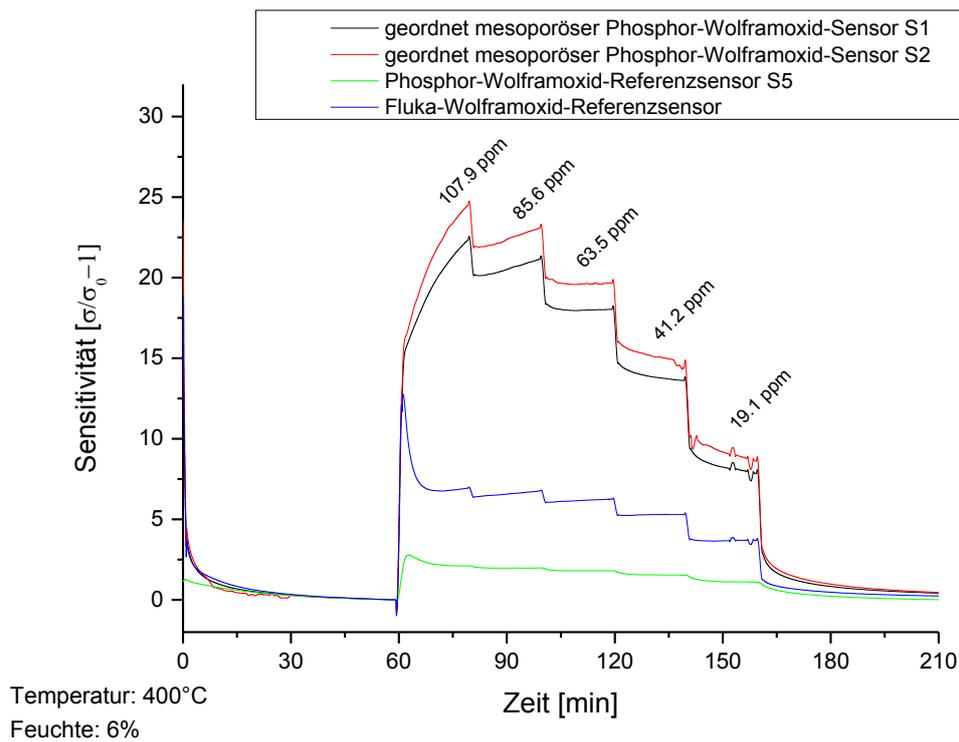


Abbildung 49: Sensorreaktionen auf Hexanal (Konzentration von 19,1 – 107,9 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %.

Hexanal (niedrige Konz.)

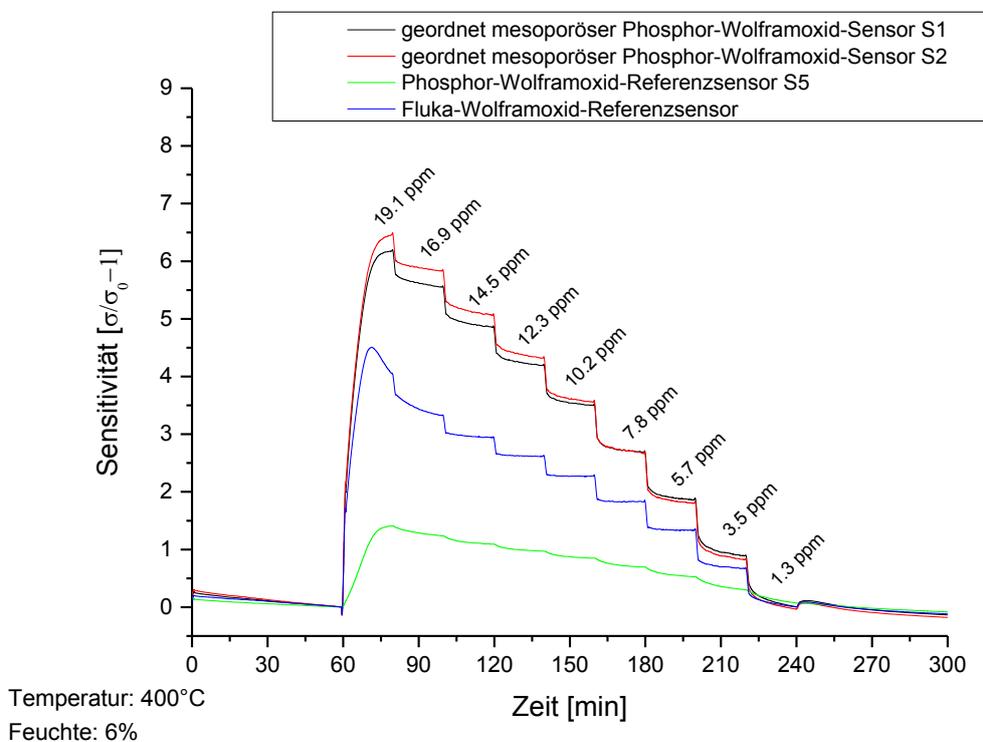


Abbildung 50: Sensorreaktionen auf Hexanal (Konzentration von 1,3 – 19,1 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %.

Die letzten beiden Darstellungen in diesem Abschnitt zeigen nun noch die Konzentrationsmessungen mit α -Pinen (Abbildung 51 und 52). Auch diese Messungen verdeutlichen die Sensitivitätsvorteile der geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 gegenüber den beiden Referenzsensoren, wobei die geringste Sensitivität erneut beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 zu finden ist. Die Sensitivität des Fluka-Wolframoxid-Referenzsensors liegt zwar oberhalb des Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 aber immer noch deutlich unterhalb der geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2.

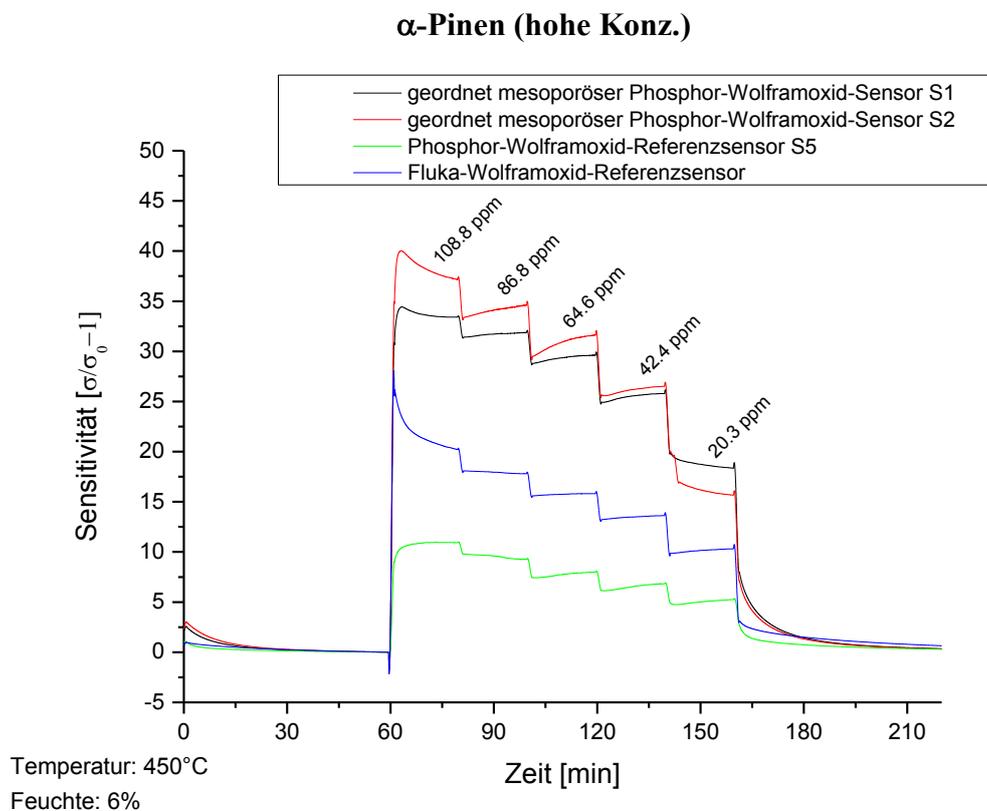


Abbildung 51: Sensorreaktionen auf α -Pinen (Konzentration von 20,3 – 108,8 ppm) bei einer Sensortemperatur von 450 °C und einer relativen Feuchte von 6 %.

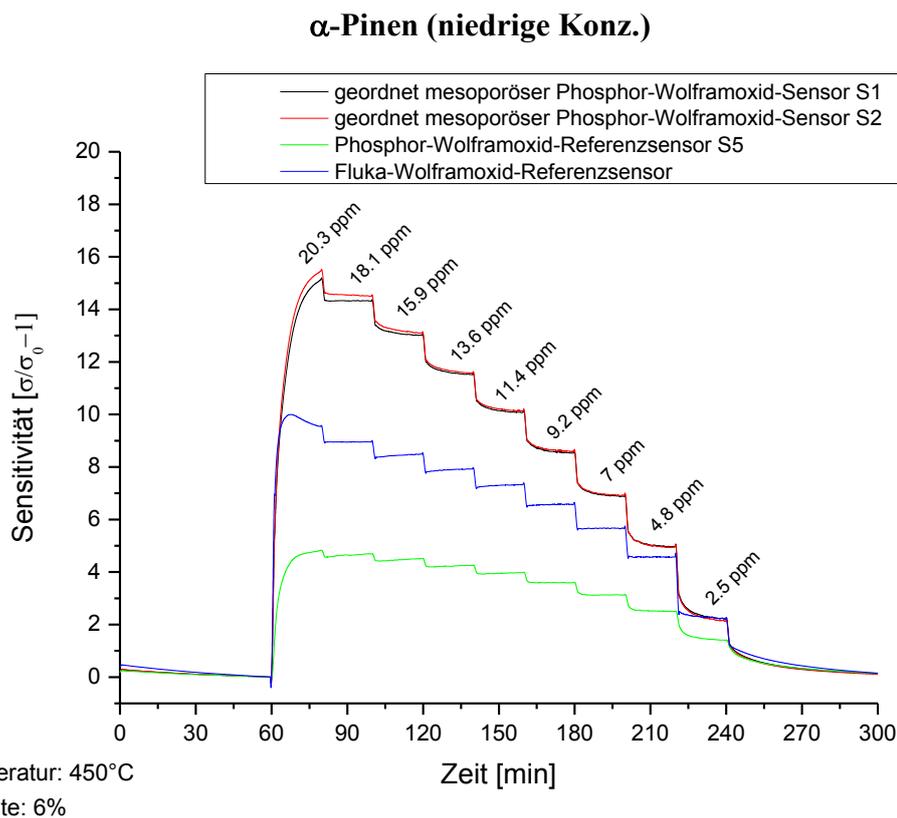


Abbildung 52: Sensorreaktionen auf α -Pinen (Konzentration von 2,5 – 20,3 ppm) bei einer Sensortemperatur von 450 °C und einer relativen Feuchte von 6 %.

4.3.3 Ansprechverhalten

Charakteristisch für die Geschwindigkeit der Gasdetektion ist die Ansprechzeit während der Gasexposition. In der Regel wird dazu der t_{90} -Wert herangezogen. Dies ist der Zeitraum, in dem das Sensorsignal auf 90 % des stationären Endwertes nach einem rechteckförmigen Gasimpuls angestiegen ist.

In der vorliegenden Arbeit werden zur Beurteilung der Geschwindigkeit der Gasdetektion nun aber die Zeiten $t_{S1/5}$ (Zustand: Gasimpuls Ein) und $t_{S1/5}$ bzw. $t_{S1/10}$ (Zustand: Gasimpuls Aus) herangezogen. Bei einem vorgegebenen rechteckförmigen Gassignal beschreibt $t_{S1/5}$ (Zustand: Gasimpuls Ein) die Zeit, in der die Steigung des Sensorsignals auf 1/5 abgefallen ist. Ähnliches gilt für die Abklingzeiten (Zustand: Gasimpuls Aus). Hier wird sowohl der Wert $t_{S1/5}$ (Zeit bis die Steigung auf 1/5 abgefallen ist) als auch $t_{S1/10}$ (Zeit bis die Steigung auf 1/10 abgefallen ist) betrachtet. Dies ist nochmals graphisch in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

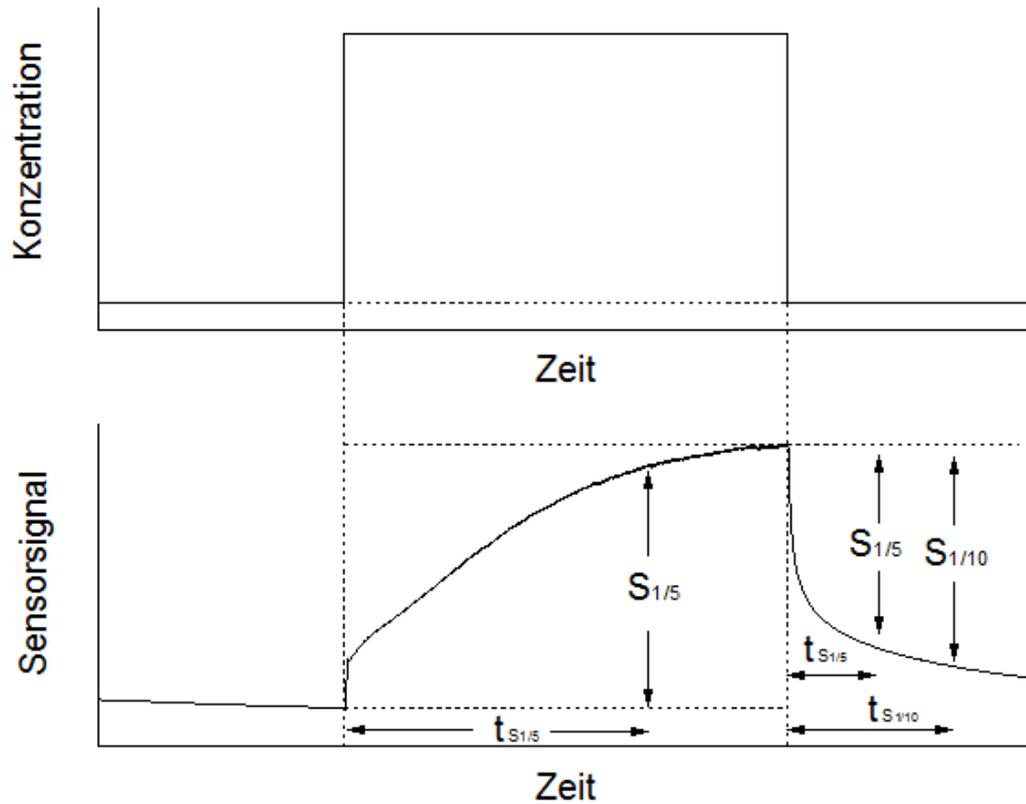


Abbildung 53: Abfallzeiten der Steigung des Sensorsignals bei angelegtem Rechteckgassignal

Für die Beurteilung der Gasetektionsgeschwindigkeiten wurden die Zeitkonstanten der Temperaturmessungen bei 400 °C (siehe Kapitel 4.3.1) bestimmt. Exemplarisch ist dies in der Abbildung 54 dargestellt, wobei der rote Linienverlauf die Kurve nach einschalten des Gasimpuls darstellt, die blaue Linie den Sensitivitätsverlauf nach Wegnahme des Impulses.

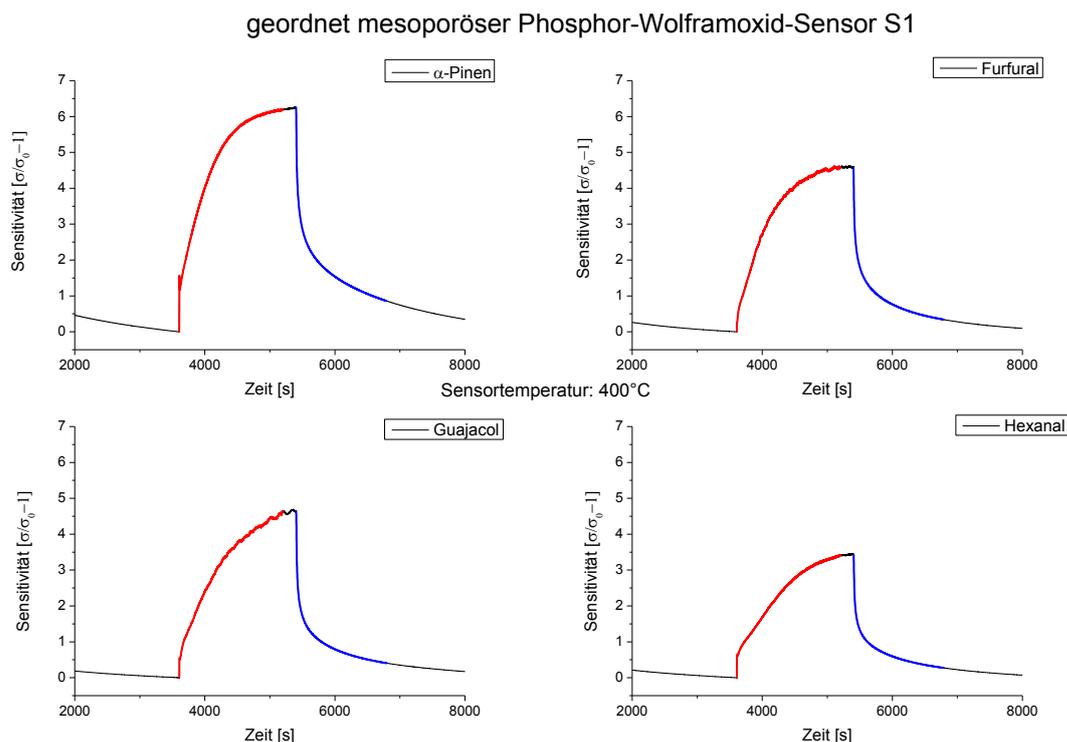


Abbildung 54: Exemplarische Darstellung des Kurvenverlaufes nach Einschalten (rote Linie) bzw. Ausschalten (blaue Linie) des Gasimpulses (jeweils 9 ppm der Markersubstanz) beim Sensor S1

Die bei den Auswertungen gewonnenen Zeitkonstanten sind in den folgenden Tabellen jeweils für die vier geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren aufgelistet. Tabelle 9 zeigt dabei die Zeitkonstanten (in Sekunden) bei $t_{S1/5}$ bei eingeschaltetem Gasimpuls. Bis auf einige wenige Ausnahmen bewegen sich die Zeitkonstanten für die verschiedenen Markersubstanzen in einem engen Bereich.

$t_{S1/5}$ Zustand: Gasimpuls Ein

Sensortemperatur: 400 °C	α -Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Sensor S1	512	708	687	668
Sensor S2	608	669	765	521
Sensor S3	411	509	685	520
Sensor S4	374	495	577	n.A.

Tabelle 9: Zeitkonstant $t_{1/5}$ (in Sekunden) nach Einschalten des Gasimpulses

Tabelle 10 und 11 zeigen die Zeitkonstanten (in Sekunden) bei $t_{S1/5}$ und $t_{S1/10}$ nach Ausschalten des Gasimpulses. Vergleicht man diese Werte mit den Zeitkonstanten bei Einschalten des Gasimpulses, so sieht man, dass in der Regel lediglich ein Bruchteil der Zeit notwendig ist, damit die Steigungen (in diesem Fall handelt es sich um abfallende Signale, sodass negative Steigungen vorliegen – blaue Linien in Abbildung 54) wieder

auf 1/5 ihres Anfangswertes abgefallen sind. Die Zeitkonstanten für die unterschiedlichen Markersubstanzen liegen auch bei Ausschalten des Gasimpulses in einem engen Bereich.

$t_{s1/5}$ Zustand: Gasimpuls Aus

Sensortemperatur: 400 °C	α -Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Sensor S1	102	100	91	99
Sensor S2	82	88	81	83
Sensor S3	97	84	107	101
Sensor S4	86	87	90	89

Tabelle 10: Zeitkonstant $t_{1/5}$ (in Sekunden) nach Ausschalten des Gasimpulses

$t_{s1/10}$ Zustand: Gasimpuls Aus

Sensortemperatur: 400 °C	α -Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Sensor S1	184	178	155	164
Sensor S2	139	152	133	136
Sensor S3	164	132	189	174
Sensor S4	144	147	149	145

Tabelle 11: Zeitkonstant $t_{1/10}$ (in Sekunden) nach Ausschalten des Gasimpulses

4.4 Temperaturzyklische Messungen

4.4.1 Temperaturzyklus und Konzentrationsangebot

Für die folgenden Messungen wurden die Sensoren im temperaturzyklischen Betrieb verwendet (siehe Kapitel 2.6.1). Dabei kam ein Dreiecks-Zyklus, der innerhalb von 20 Sekunden einen Temperaturbereich von 275 °C bis 500 °C abdecken kann, zum Einsatz (Abbildung 55). Ein solch schneller und 225 ° abdeckender Temperaturzyklus ist notwendig, damit die Sensoren in kürzester Zeit auf sich schnell ändernde Gaszusammensetzungen (wie sie unter Anderen bei Brandverläufen auftreten [BIO]) reagieren können.

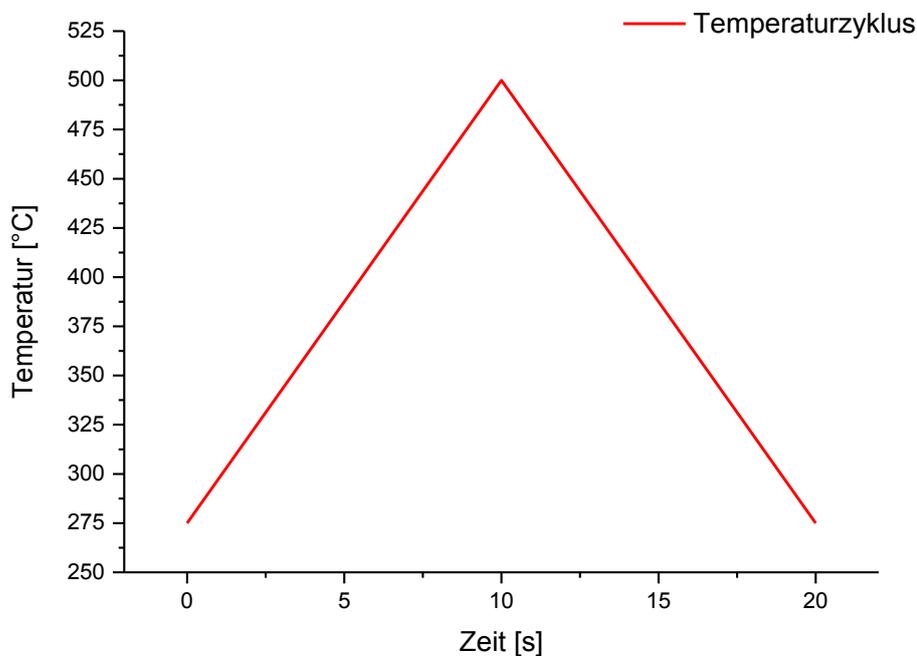


Abbildung 55: Dreiecks-Zyklus

Für die verwendeten Markersubstanzen (Furfural, Guajacol, Hexanal und α -Pinen) wurden jeweils mehrere temperaturzyklische Messungen durchgeführt, bei denen das in Abbildung 56 dargestellte Konzentrationsprofil verwendet wurde. Nach einer 240-minütigen Einlaufphase sind jeweils 20-minütige Konzentrationsstufen von 100 ppm bis 5 ppm angeboten worden. Der Abschluss bildete schließlich eine 60-minütige Auslaufphase (Abbildung 56).

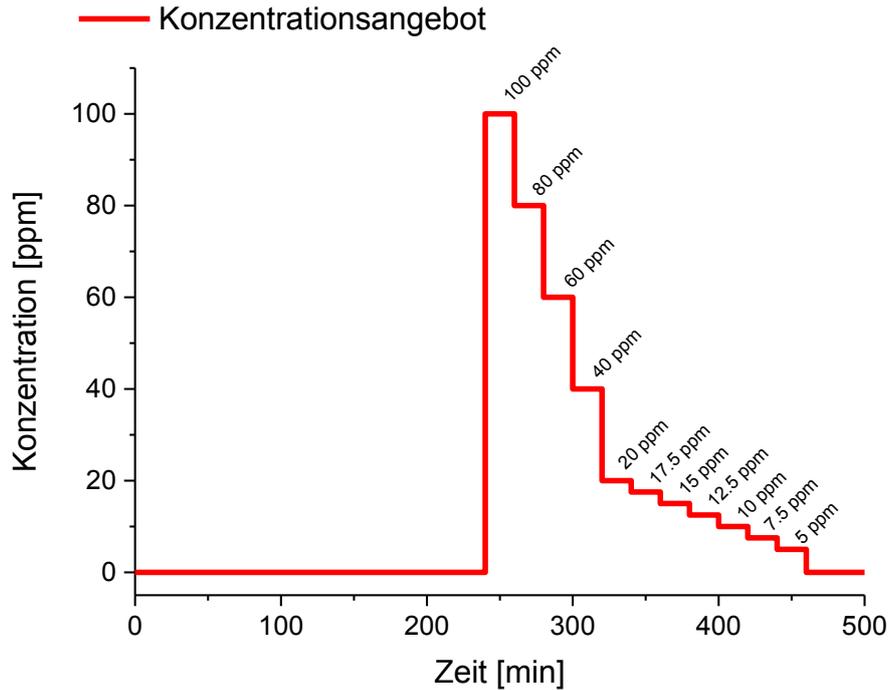


Abbildung 56: Konzentrationsangebot der Markersubstanzen

4.4.2 Messungen am Gasmischer

In den folgenden Graphiken (Abbildung 57 – Abbildung 60) sind die Leitwertverläufe der verwendeten Sensoren auf das in Kapitel 4.4.1 beschriebene Konzentrationsangebot der Markersubstanzen (Furfural, Guajacol, Hexanal und α -Pinen) dargestellt. Abgebildet wurde dabei lediglich eine temperaturzyklische Messung pro Markersubstanz. Die weiteren für die spätere Verwendung in der LDA-Auswertung durchgeführten Messungen zeigen keine signifikanten Unterschiede zu den hier Dargestellten und werden daher in dieser Arbeit nicht extra aufgeführt.

Abbildung 57 verdeutlicht die Reaktionen der Sensoren auf das Furfural-Konzentrationsangebot. Dabei sind die unterschiedlichen Konzentrationsstufen (100 ppm – 5 ppm), die nach der 240-minütigen Einlaufphase beginnen, zu erkennen. Da es sich um temperaturzyklische Messungen handelt, wurde jeweils ein Temperaturzyklus aus der 80 ppm Furfuralkonzentrationsstufe herausgezogen und separat dargestellt (rote Zyklen in den runden Kreisen in Abbildung 57). Wie man anhand der einzelnen Temperaturzyklen sehen kann, unterscheiden sich die unterschiedlichen Sensoren in ihrer Zyklenform bei Angebot von 80 ppm Furfural doch

erheblich. So bildet der Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor ein zusätzliches Maximum nach dem Temperaturmaximum aus. Bei den beiden geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 ist eine leichte Beugung der Zyklenform in der ansteigenden Flanke zu erkennen.

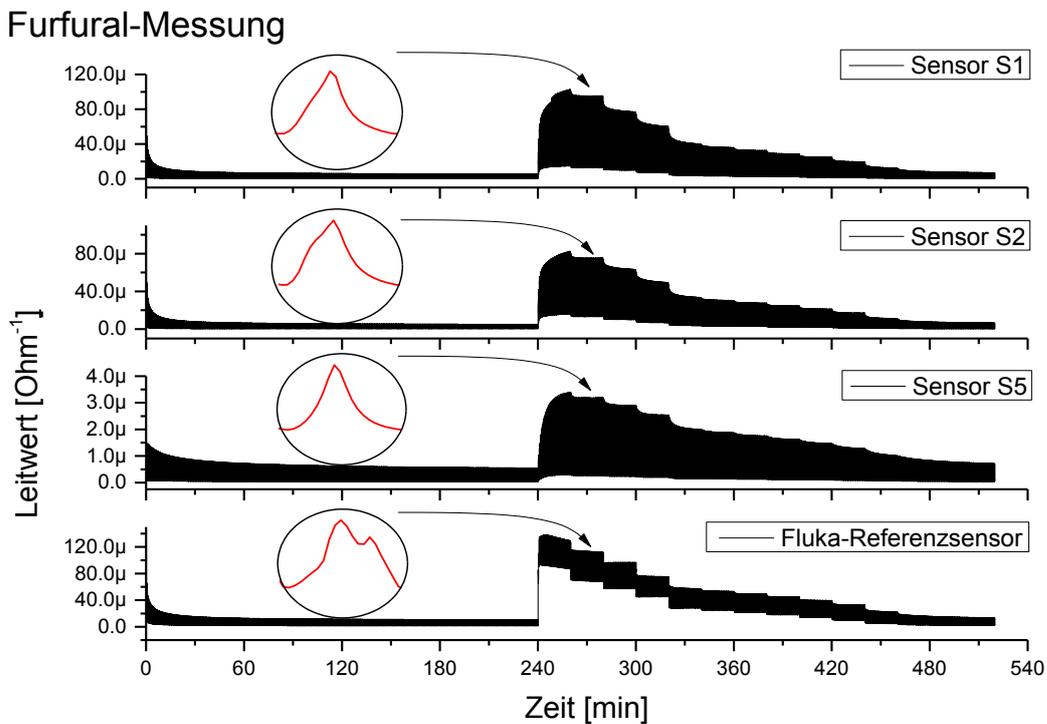


Abbildung 57: Temperaturzyklische Furfural Konzentrationsmessung

Die Guajacol-Konzentrationsmessung mit den Reaktionen der Sensoren ist in Abbildung 57 dargestellt. Auch hier sind wieder die Reaktionen der Sensoren auf die Konzentrationsstufen nach der 240-minütigen Einlaufphase auszumachen. Betrachtet man die Zyklusformen bei 80 ppm Guajacol (rote Zyklen in den runden Kreisen in Abbildung 58), so zeigen der Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor sowie der geordnet mesoporöse Phosphor-Wolframoxid-Sensor S2 die stärksten Änderungen im Zyklusverlauf. Kaum Änderungen sind im Zyklusverlauf des Phosphor-Wolframoxid-Sensors S5 zu erkennen.

Guajacol-Messung

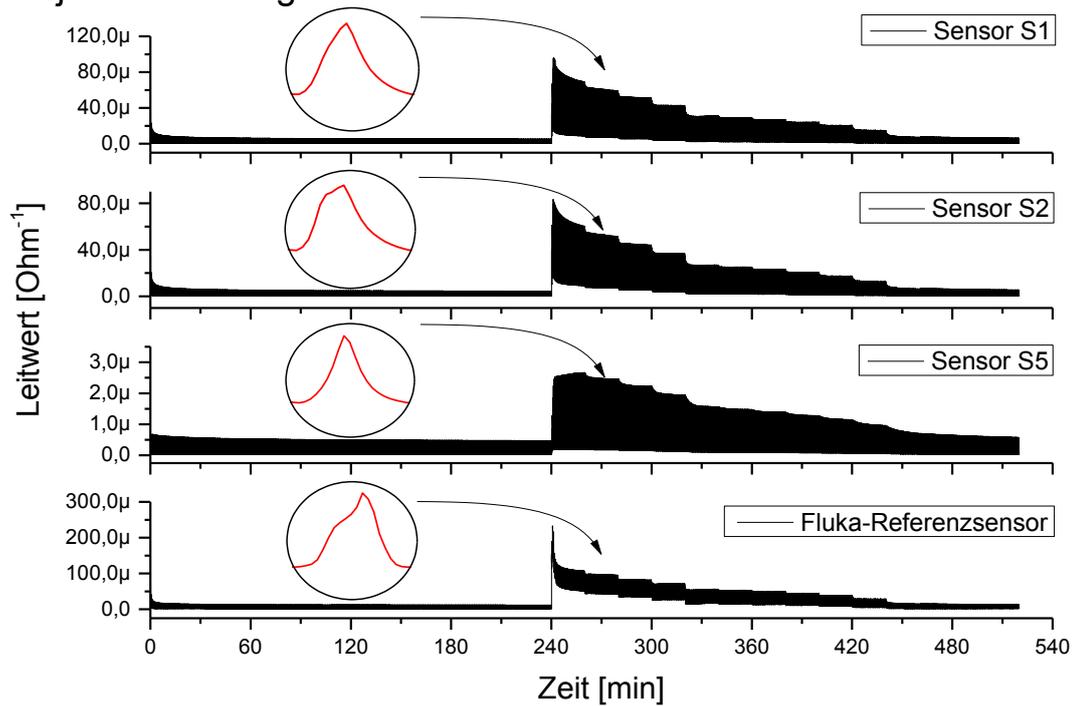


Abbildung 58: Temperaturzyklische Guajacol Konzentrationsmessung

Die geringsten Änderungen in den einzelnen Zyklensformen zeigen die Sensoren auf das Hexanal-Konzentrationsangebot (Abbildung 59). Auch sind nur leichte Unterschiede in der Zyklensform zwischen den einzelnen Sensoren erkennbar. Die allgemeinen Reaktionen auf die unterschiedlichen Konzentrationsstufen durch Leitwertänderung der Sensoren sind hingegen für die hohen Konzentrationen sichtbar. Im Bereich der niedrigen Konzentrationen sind diese Stufen ebenfalls vorhanden, jedoch aufgrund der gewählten Darstellung teilweise nicht mehr exakt erkennbar.

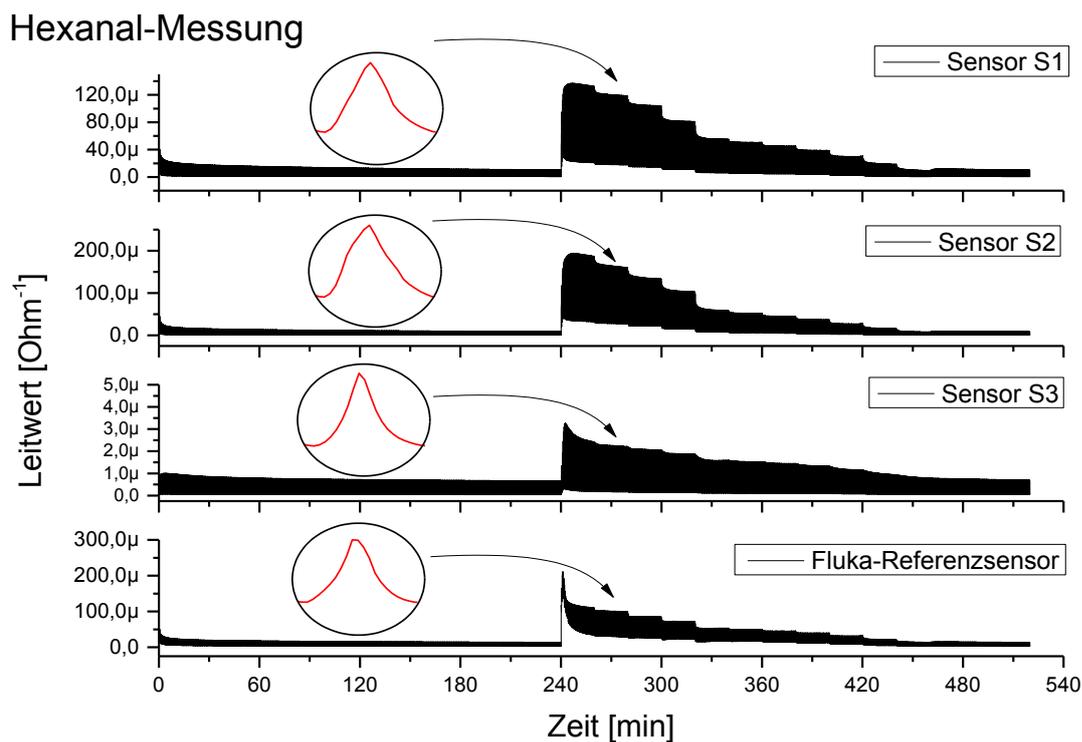


Abbildung 59: Temperaturzyklische Hexanal Konzentrationsmessung

Konzentrationsmessungen mit α -Pinen im temperaturzyklischen Betrieb wurden ebenfalls durchgeführt. Eine dieser Messungen ist beispielhaft in Abbildung 60 dargestellt. Man erkennt, wie in den Darstellungen zuvor auch, die einzelnen Konzentrationsstufen, die nach der 240-minütigen Einlaufphase beginnen. Die deutlichsten Ausprägungen in den Zyklusformen weisen erneut der Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor sowie der geordnet mesoporöse Phosphor-Wolframoxid-Sensor S1 auf.

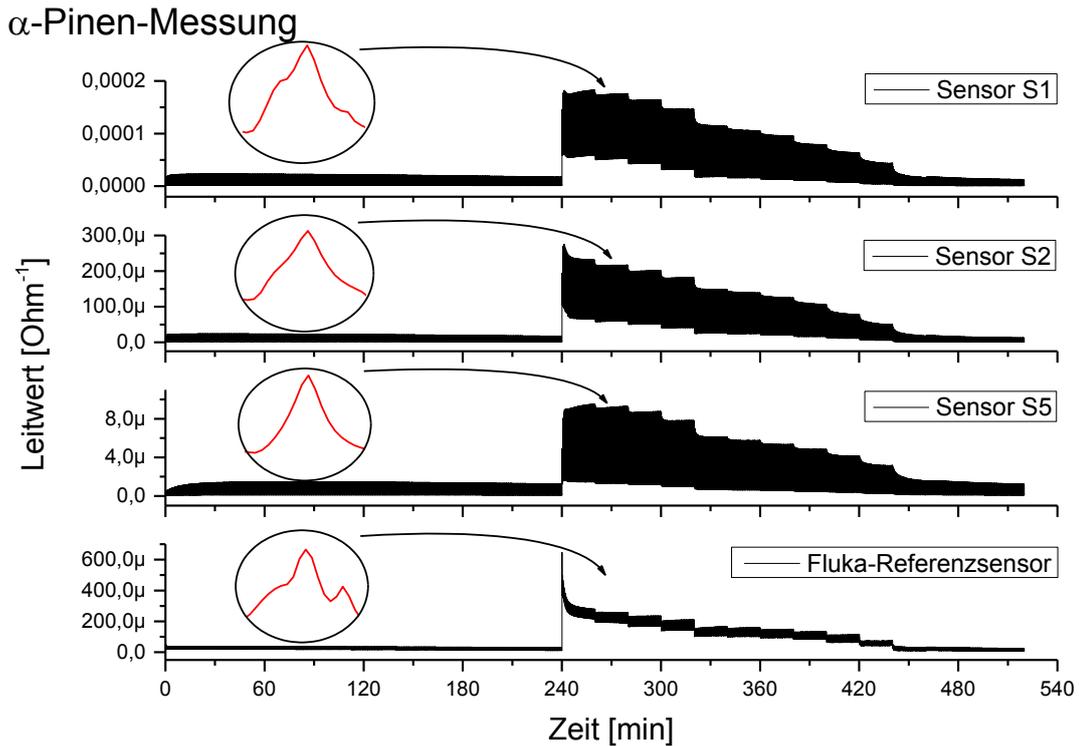


Abbildung 60: Temperaturzyklische α -Pinen Konzentrationsmessung

Vergleicht man die Zyklusformen der einzelnen Sensoren zwischen den unterschiedlichen Markersubstanzmessungen, so sind nur geringe Unterschiede in den Zyklusverläufen zu erkennen. Eine Ausnahme bildet hierbei der Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor, dessen Zyklusform sich deutlich zwischen den jeweiligen Markersubstanzen ändert. So bilden sich je nach Substanz (mit Ausnahme des Hexanals (Abbildung 59)) zusätzliche Maxima zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Temperaturzyklus aus.

4.4.3 LDA-Auswertungen der Gasmischermessungen

4.4.3.1 Trennung der Messsignale

Für die LDA-Auswertungen (lineare Diskriminanzanalyse Auswertung) der Gasmischermessungen wurden die temperaturzyklischen Markersubstanzmessungen herangezogen. Da die lineare Diskriminanzanalyse von einer gegebenen Gruppenzugehörigkeit von Objekten (siehe Kapitel 2.7.2) ausgeht, erfolgte zunächst ein „Anlernen“ der LDA. Dazu wurden jeweils drei temperaturzyklische Messungen für die vier Markersubstanzen (Furfural, Guajacol, Hexanal und α -Pinen) zusammengefasst und in das LDA-Programm eingelesen. Um zudem Einlaufeffekte nach Konzentrationsprüngen zu minimieren, sind von den 20-minütigen Konzentrationsstufen (Abbildung 56) lediglich die letzten 15 Minuten in der LDA-Auswertung verwendet worden, Einlauf- und Auslaufphasen wurden nicht berücksichtigt.

Mit Hilfe der linearen Diskriminanzanalyse konnte nun für die vier verwendeten Sensoren eine Trennung/Unterscheidung der Markersubstanzen (Gruppen) durchgeführt werden. Anschaulich dargestellt ist dies in Abbildung 61. Hierbei wurde der gesamte Konzentrationsbereich (5 ppm bis 100 ppm, siehe Abbildung 56) berücksichtigt.

Wie man anhand der Abbildung 61 sehen kann, überschneiden sich die drei Bereiche der Markersubstanzen „Furfural“ (rot), „Guajacol“ (grün) und „Hexanal“ (blau) bei allen vier verwendeten Sensoren. Lediglich der Bereich des „ α -Pinen“ (schwarz) liegt etwas separiert, zeigt jedoch bei dem geordnet mesoporöser Phosphor-Wolframoxid-Sensor S1 und dem Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor auch Überschneidungen mit dem „Furfural“-Bereich.

Berücksichtigt man lediglich die hohen Konzentrationsstufen (20 ppm – 100 ppm), so erkennt man eine deutliche Verbesserung bei der Separierung der verschiedenen Markersubstanzen (Abbildung 62). Während die geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 nur noch leichte Überschneidungen bei „Furfural“ und „Guajacol“ aufweisen, sind die Überlagerungen beim Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor und vor allem beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 deutlicher ausgeprägt. Das „ α -Pinen“ ist als einziger Stoff bei allen Sensoren klar von den übrigen Markersubstanzen getrennt.

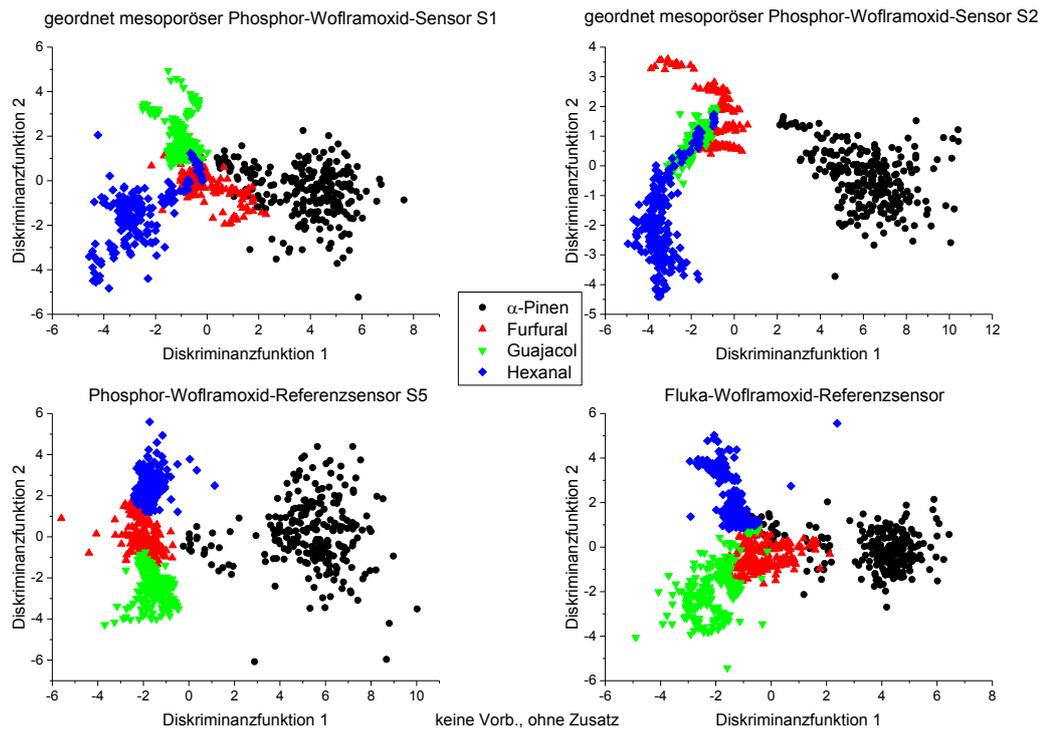


Abbildung 61: Trennung der Markersubstanzen (Gesamter Konzentrationsbereich)

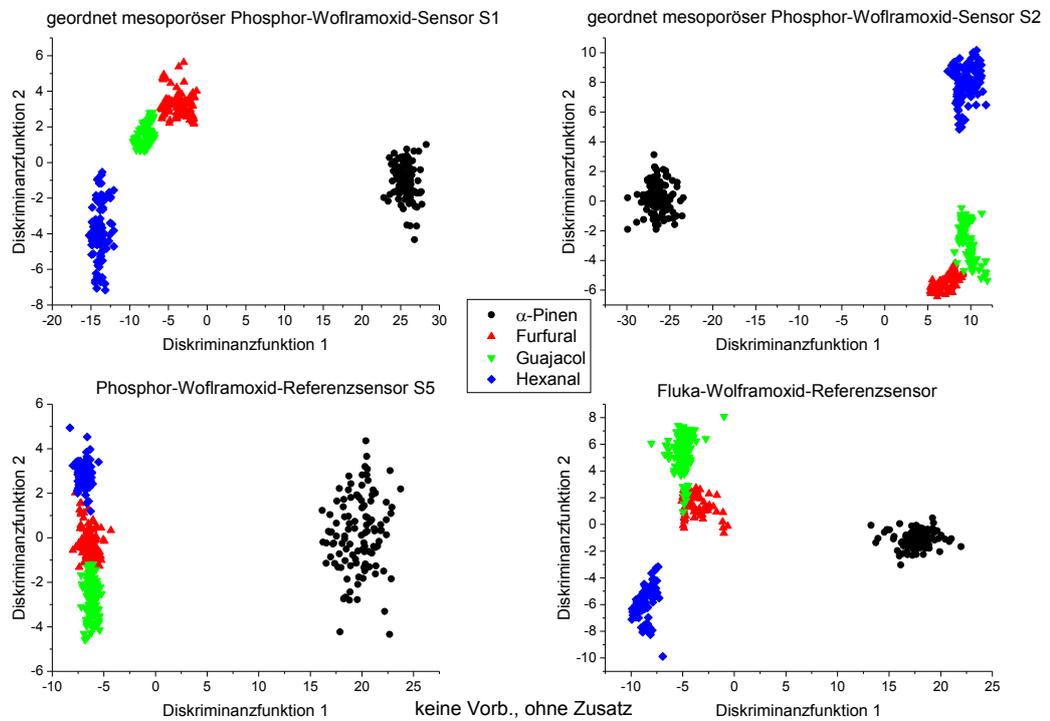


Abbildung 62: Trennung der Markersubstanzen (Hohe Konzentrationen)

4.4.3.2 Normierung

Durch vorherige Normierung der Eingangsdaten konnte in den folgenden Abbildungen eine Verbesserung bei der Trennung der Markersubstanzen erzielt werden. Wie in Abbildung 63 zu sehen ist, findet eine klarere Separation der einzelnen Substanzen bei der Betrachtung des gesamten Konzentrationsbereiches statt (vergleiche hierzu Abbildung 61). Starke Überlagerungen treten jedoch immer noch für die Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensoren S5 und Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor auf. Leichte Überlagerungen in den Randbereichen der Gruppenwolken sind auch bei den geordneten mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 noch zu erkennen.

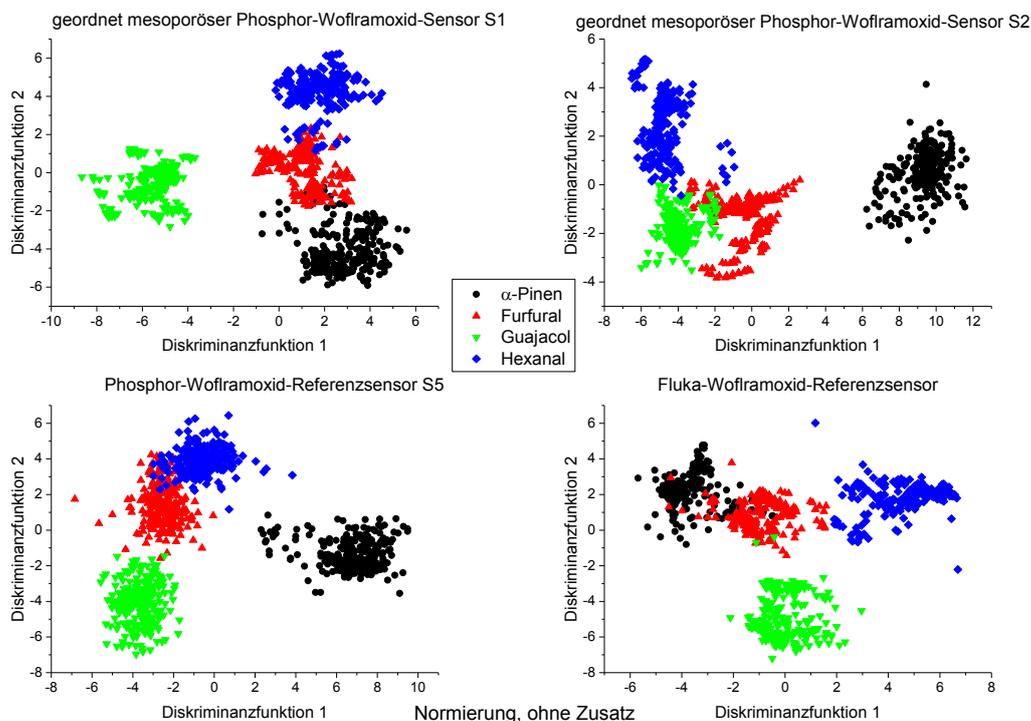


Abbildung 63: Trennung der Markersubstanzen (Gesamter Konzentrationsbereich) mit Normierung

Betrachtet man die hohen Konzentrationen (20 ppm – 100 ppm) mit vorheriger Normierung so kann man eine deutliche Separation der Markersubstanzen für die geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 erkennen (Abbildung 64). Überlagerungen der einzelnen Bereiche finden nicht statt, die Markersubstanzen sind klar voneinander getrennt. Bei den Referenzsensoren ist das Ergebnis nicht ganz so eindeutig. Für den Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor kann

eine Überlagerung der „Furfural-“ und „Guajacol-Bereiche“ ausgemacht werden. Beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 findet zudem noch eine Überlagerung der „Furfural-“ und „Hexanal-Bereiche“ statt.

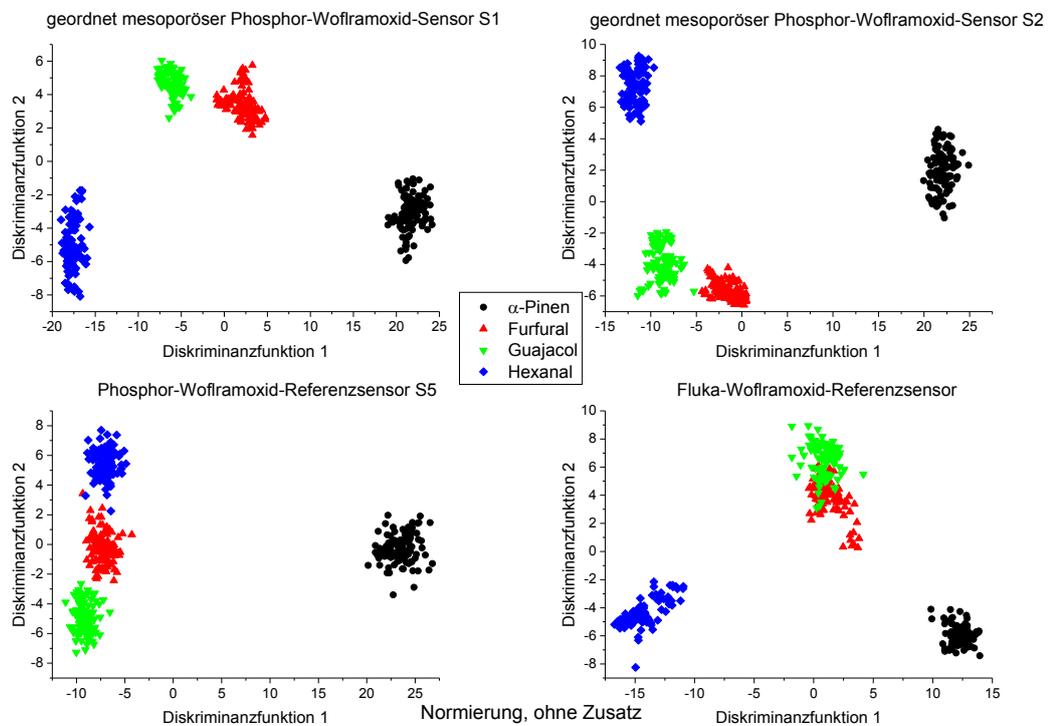


Abbildung 64: Trennung der Markersubstanzen (Hoher Konzentrationsbereich) mit Normierung

4.4.3.3 Klassifizierung unbekannter Messungen

Neben der Trennung der Markersubstanzen ist die Klassifizierung unbekannter Objekte (Messungen) ein entscheidender Bestandteil der linearen Diskriminanzanalyse. Im Folgenden wurden dazu temperaturzyklische Messungen, die nicht zum „Anlernen der LDA“ (siehe Kapitel 4.4.3.1) herangezogen worden sind, ausgewählt und den einzelnen Bereichen (α -Pinen, Furfural, Guajacol und Hexanal) zugeordnet. Der besseren Übersicht halber sind die farblichen Markersubstanzbereiche (wie sie im Kapitel 4.4.3.1 und 4.4.3.2 zu sehen sind) durch entsprechende farbliche Kreise ersetzt worden.

Neben der visuellen Darstellung erfolgte zusätzlich die Zuordnung zu den einzelnen Markersubstanzbereichen nach dem Wahrscheinlichkeitsprinzip (Kapitel 2.7.2). Die so gewonnene prozentuale Gruppenzugehörigkeit multipliziert mit der für den jeweiligen

Sensor ermittelten Kreuzvalidierung ergibt die Wahrscheinlichkeit, mit der die für die LDA unbekannte Messung richtig zugeordnet wird.

Gesamter Konzentrationsbereich

Abbildung 65 zeigt die Zuordnung unbekannter „ α -Pinen-“, „Furfural-“, „Guajacol-“ und „Hexanal-Messungen“ zu den durch die LDA getrennten Markersubstanzbereichen des geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensors S1. Dabei wurde, wie auch in den übrigen Klassifizierungen, auf die Trennung der Markersubstanzen mit vorheriger Normierung zurückgegriffen. Die Punkte der unbekanntes „ α -Pinen-“ und „Furfural-Messungen“ liegen überwiegend innerhalb der richtigen Markersubstanzkreise mit leichten Bereichsüberschreitungen, wie in den linken Graphen der Abbildung 65 zu erkennen ist. Zwar noch innerhalb, aber an den linken äußeren Rand des Hexanal-Markersubstanzbereiches verschoben sind die Werte der unbekanntes „Hexanal-Messung“ zu finden (Abbildung 65 – oben links). Die unbekanntes „Furfural-Messung“ (Abbildung 65 – oben rechts) zeigt als einzige Messung eine deutlichere Verschiebung der Punkte über den Furfural-Markersubstanzbereich hinaus in Richtung „Guajacol-Bereich“.

Die bereits in Abbildung 65 visuell gewonnen Erkenntnisse spiegeln sich auch in der Wahrscheinlichkeitstabelle (Tabelle 12) wieder. So finden wir ein sehr hohe Gruppenzugehörigkeit der unbekanntes „Guajacol-“ und „Hexanal-Messung“ (100 % bzw. 94,54 %), sowie eine etwas geringe prozentuale Zugehörigkeit der „Hexanal-Messung“ (86,67 %) zu dem richtigen Markersubstanzbereich. Die unbekanntes „Furfural-Messung“ kann hingegen nicht eindeutig zugeordnet werden (Gruppenzugehörigkeit von 59,39 %).

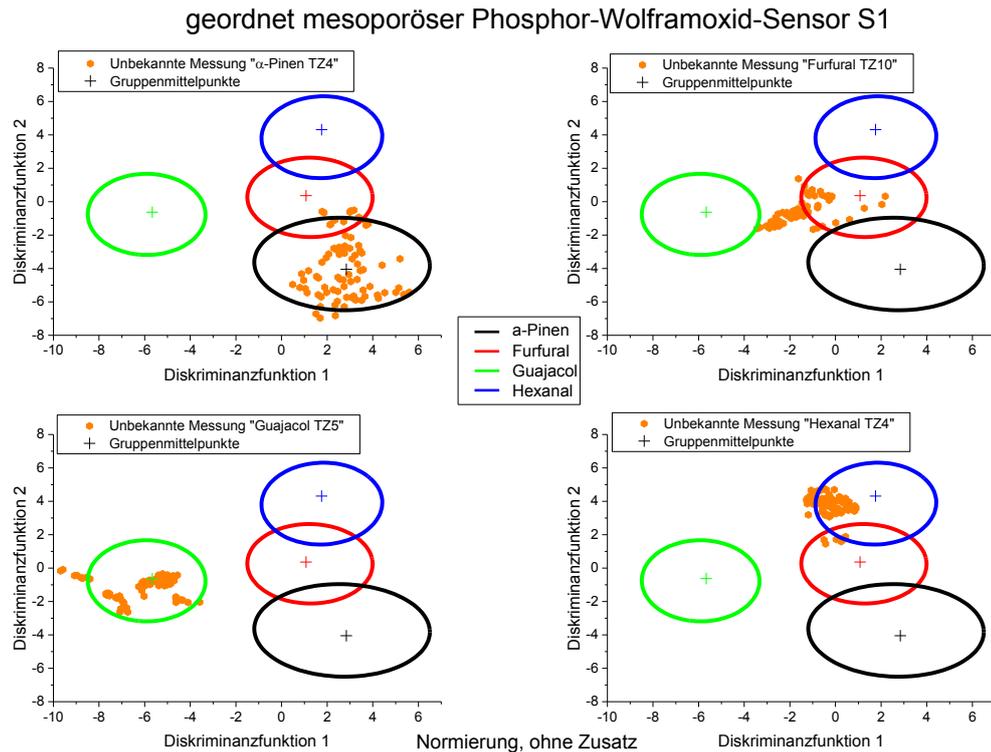


Abbildung 65: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S1 (Gesamter Konzentrationsbereich)

Sensor S1	α -Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Gruppenzugehörigkeit	94,54 %	59,39 %	100 %	86,67 %
Kreuzvalidierung	97,12 %	97,12 %	97,12 %	97,12 %
Wahrscheinlichkeit	91,82 %	57,68 %	97,12 %	84,17 %

Tabelle 12: Wahrscheinlichkeitstabelle des geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensors S1

Für den geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensor S2 ist die Zuordnung unbekannter Messungen in Abbildung 66 zu sehen. Hier liegen die Punkte der unbekannteten Messungen innerhalb der korrekten Markersubstanzbereiche. Eine Ausnahme stellt erneut die „Furfural-Messung“ dar. Aufgrund der stärkeren Überschneidung der beiden Markersubstanzbereiche „Furfural“ und „Guajacol“ beim geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensor S2 liegt die „Furfural-Messung“ innerhalb beider Bereiche und kann nicht eindeutig zugeordnet werden.

Dies spiegelt auch die Wahrscheinlichkeitstabelle (Tabelle 13) wieder. Während die übrigen Messungen mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit dem richtigen Markersubstanzbereich zugeordnet werden können (Wahrscheinlichkeiten > 90 %), ist dies im Falle der „Furfural-Messung“ nicht möglich (Wahrscheinlichkeit von 47,76 %).

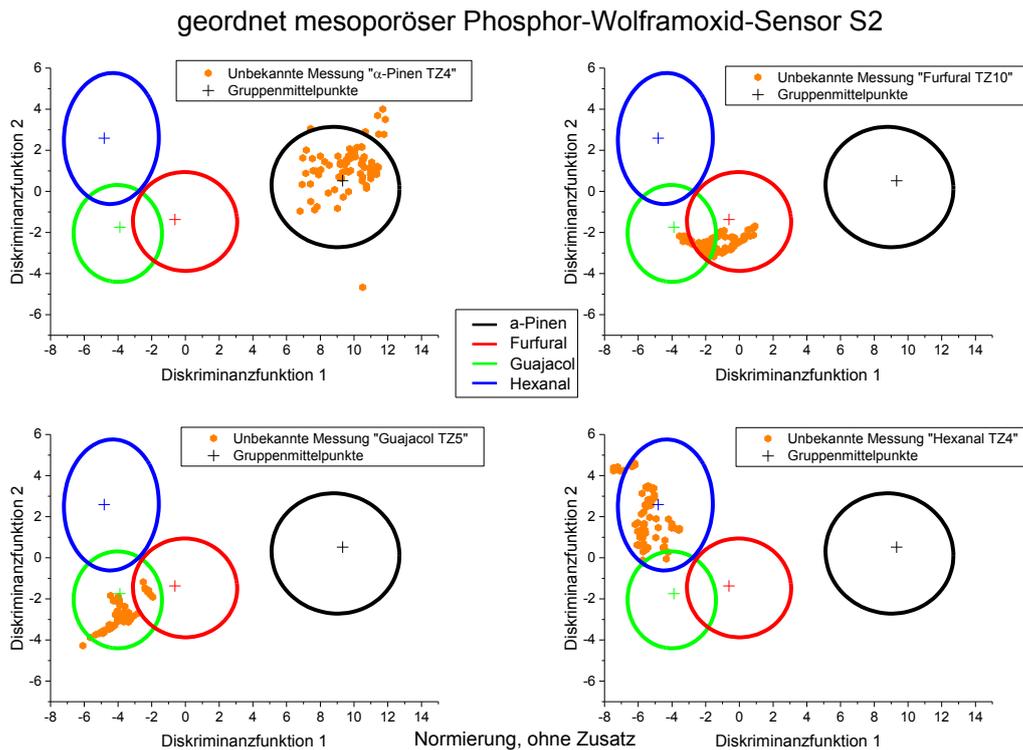


Abbildung 66: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S2 (Gesamter Konzentrationsbereich)

Sensor S2	α -Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Gruppenzugehörigkeit	100 %	49,7 %	100 %	95,15 %
Kreuzvalidierung	96,11 %	96,11 %	96,11 %	96,11 %
Wahrscheinlichkeit	96,11 %	47,76 %	96,11 %	91,45 %

Tabelle 13: Wahrscheinlichkeitstabelle des geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensors S2

Die starke Überschneidung beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 zwischen dem „Furfural-“ und dem „Hexanal-Bereich“ lässt vermuten, dass eine Zuordnung der unbekanntem Messungen schwieriger ausfällt. Wie man aber anhand der Abbildung 67 sowie der Tabelle 14 sehen kann, werden die unbekanntem Messungen „ α -Pinen“, „Guajacol“ und „Hexanal“ mit hoher Wahrscheinlichkeit dem richtigen Marker-substanzbereich zugeordnet. Anders sieht es bei der unbekanntem „Furfural-Messung“ aus. Diese konnte nur mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit dem Furfural-Bereich zugeordnet werden (18,99 %). Das spiegelt sich auch in der Abbildung 67 (Graph oben rechts) wieder. Hier sind die Punkte der unbekanntem Furfural-Messung sowohl über den „Furfural-“ als auch den „Guajacol-Bereich“ verteilt, eine genaue Zuordnung ist nicht möglich.

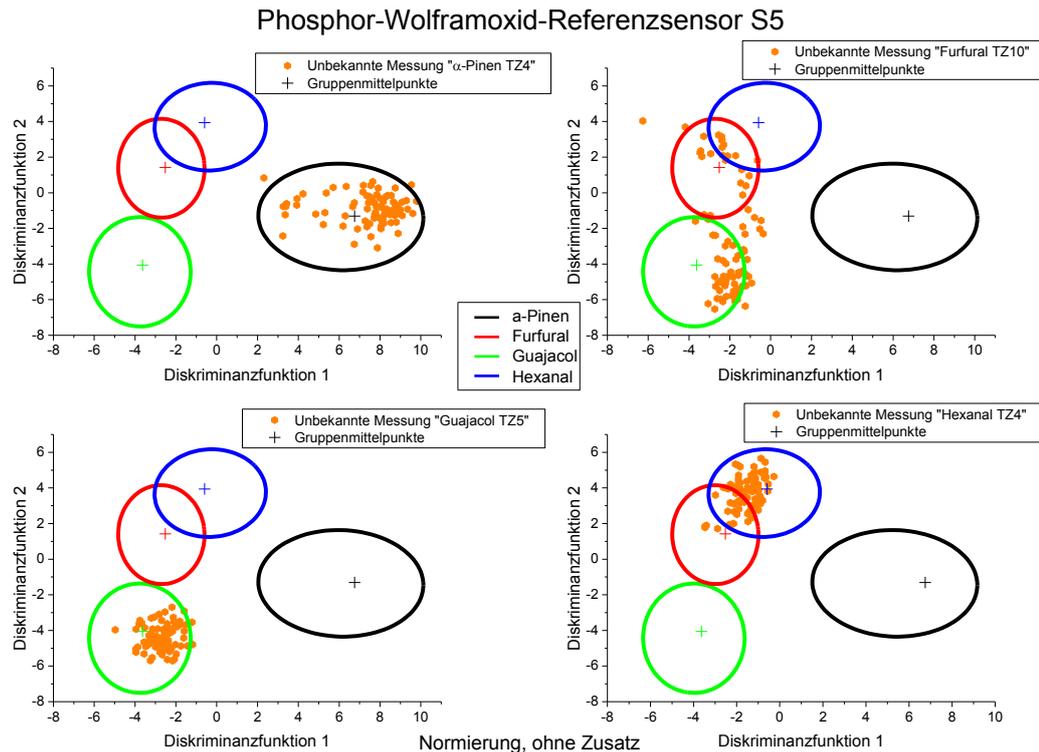


Abbildung 67: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S5 (Gesamter Konzentrationsbereich)

Sensor S5	α-Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Gruppenzugehörigkeit	98,79 %	19,39 %	100 %	100 %
Kreuzvalidierung	97,93 %	97,93 %	97,93 %	97,93 %
Wahrscheinlichkeit	96,74 %	18,99 %	97,93 %	97,93 %

Tabelle 14: Wahrscheinlichkeitstabelle des Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensors S5

Beim Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor“ (Abbildung 68 und Tabelle 15) lassen sich die unbekannte „Furfural-“ und „Hexanal-Messung“ mit einer hohen Wahrscheinlichkeit (93,95 % bzw. 95,1 %) den korrekten Markersubstanzen zuordnen. Aufgrund der guten Trennung des Guajacol-Bereiches von den drei übrigen lässt sich auch die unbekannte „Gauajcol-Messung“, obwohl am Rande der Bereiches gelegen, noch mit einer hohen Wahrscheinlichkeit zuordnen (Wahrscheinlichkeit von 92,8 %). Die unbekannte „α-Pinen-Messung“ streut, wie anhand der Abbildung 68 (Graph links oben) zu sehen ist, über den α-Pinen Bereich leicht in den Furfural-Bereich hinein (beide Bereich weisen eine gewisse Schnittfläche auf). Dies spiegelt sich auch in der etwas geringen Zuordnungswahrscheinlichkeit von 85,88 % in der Wahrscheinlichkeitstabelle wieder.

Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor

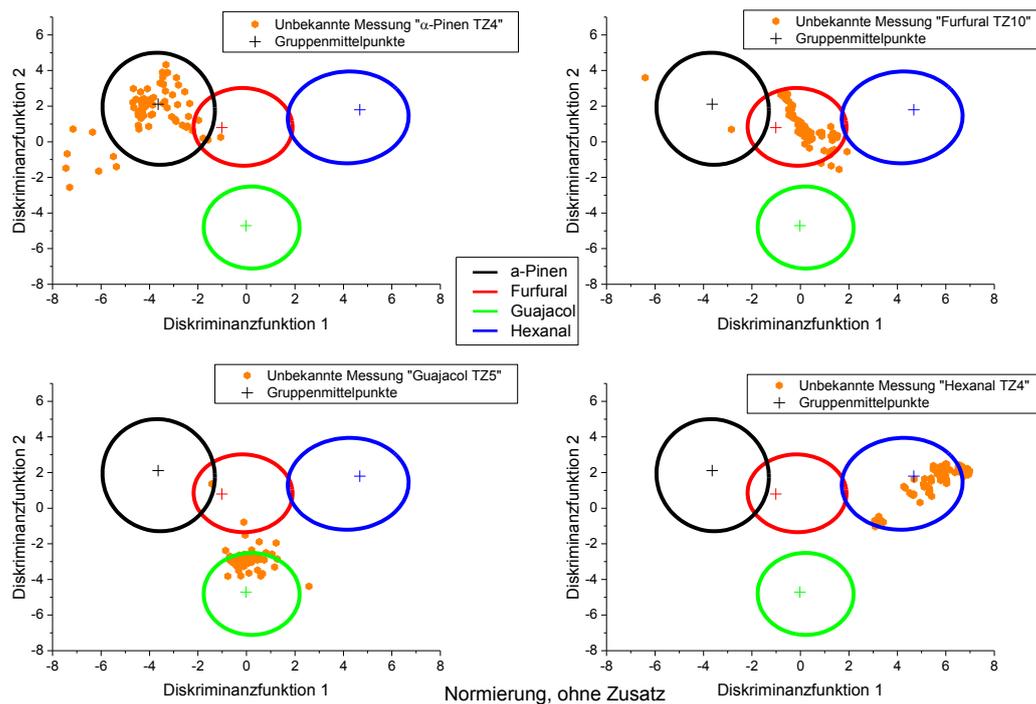


Abbildung 68: Zuordnung unbekannter Messungen für den Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor (Gesamter Konzentrationsbereich)

Fluka-Referenzsensor	α -Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Gruppenzugehörigkeit	90,3 %	98,79 %	97,58 %	100 %
Kreuzvalidierung	95,1 %	95,1 %	95,1 %	95,1 %
Wahrscheinlichkeit	85,88 %	93,95 %	92,8 %	95,1 %

Tabelle 15: Wahrscheinlichkeitstabelle des Fluka-Wolframoxid-Referenzsensors

Hoher Konzentrationsbereich

Beschränkt man sich auf den hohen Konzentrationsbereich (20 – 100 ppm), so kann man deutliche Verbesserungen bei der Trennung und Zuordnung der unbekanntesten Signale betrachten. Wie schon in Abbildung 64 (Kapitel 4.4.3.2) zu sehen ist, lassen sich die Markersubstanzbereiche für die geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 deutlich voneinander trennen (in den folgenden Abbildung 69 und 70 durch farbliche Kreise markiert).

Betrachtet man nun die Zuordnung unbekannter „ α -Pinen-“, „Furfural-“, „Guajacol-“ und „Hexanal-Messungen“ zu den Markersubstanzbereichen des geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensors S1 (Abbildung 69: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S1 (Hoher Konzentrationsbereich)), so sieht man, dass sich die Punkte der unbekannteren Messungen innerhalb der Bereiche der richtigen Markersubstanzen bewegen. Irrtümliche Fehlzuordnungen bei leichten Bereichsüberschreitungen, wie sie u. A. bei „Furfural“ und „Hexanal“ auftreten, können aufgrund der starken Separation der Markersubstanzbereiche ausgeschlossen werden.

Dies spiegelt auch die dazugehörige Wahrscheinlichkeitstabelle (Tabelle 16) wieder, die eine eindeutige Gruppenzugehörigkeit der unbekannteren Messungen zu den richtigen Markersubstanzbereichen darlegt.

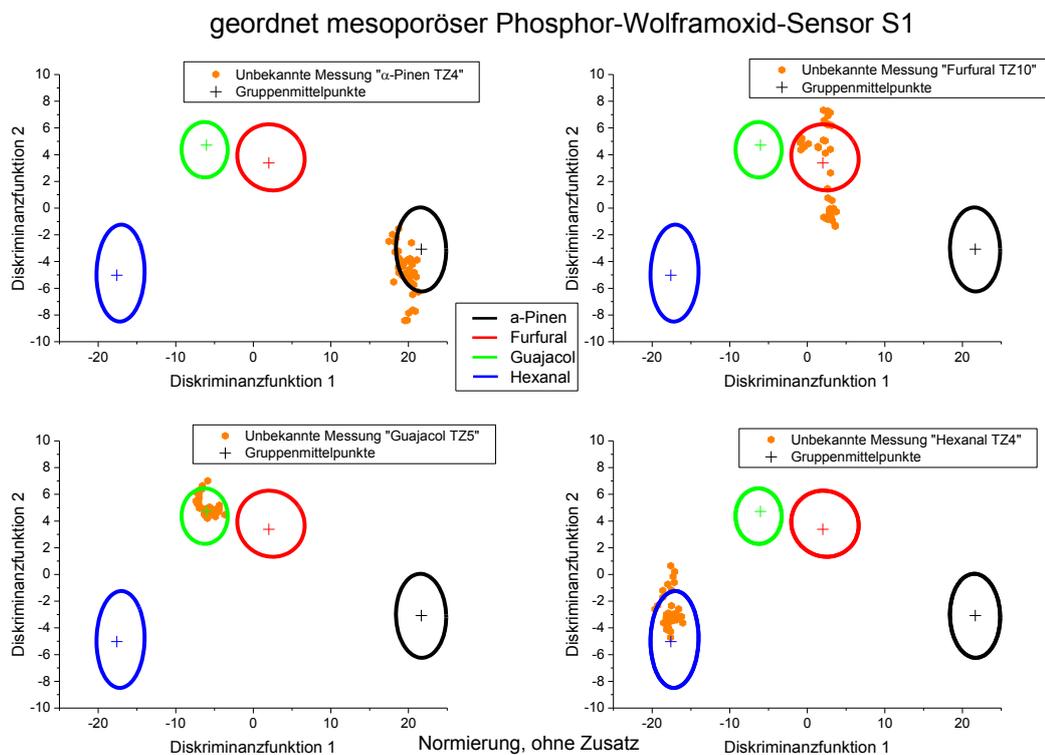


Abbildung 69: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S1 (Hoher Konzentrationsbereich)

Sensor S1	α -Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Gruppenzugehörigkeit	100 %	100 %	100 %	100 %
Kreuzvalidierung	99,89 %	99,89 %	99,89 %	99,89 %
Wahrscheinlichkeit	99,89 %	99,89 %	99,89 %	99,89 %

Tabelle 16: Wahrscheinlichkeitstabelle des mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensors S1

Ähnliche Ergebnisse sind auch bei der Betrachtung des geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensor S2 (Abbildung 70) zu erkennen. Die unbekanntes Messungen lassen sich auch hier den richtigen Markersubstanzbereichen zuordnen. Aufgrund der gering ausgeprägten Trennung der Bereiche „Furfural“ und „Guajacol“ kann es hier jedoch bei Bereichsüberschreitungen der unbekanntes Messung (wie im Fall der unbekanntes „Furfural-Messung“) zu Fehlinterpretationen kommen. Die zum geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensor S2 gehörige Wahrscheinlichkeitstabelle (Tabelle 17) weist jedoch eine eindeutige Zuordnung der unbekanntes Messungen zu den richtigen Markersubstanzbereichen auf.

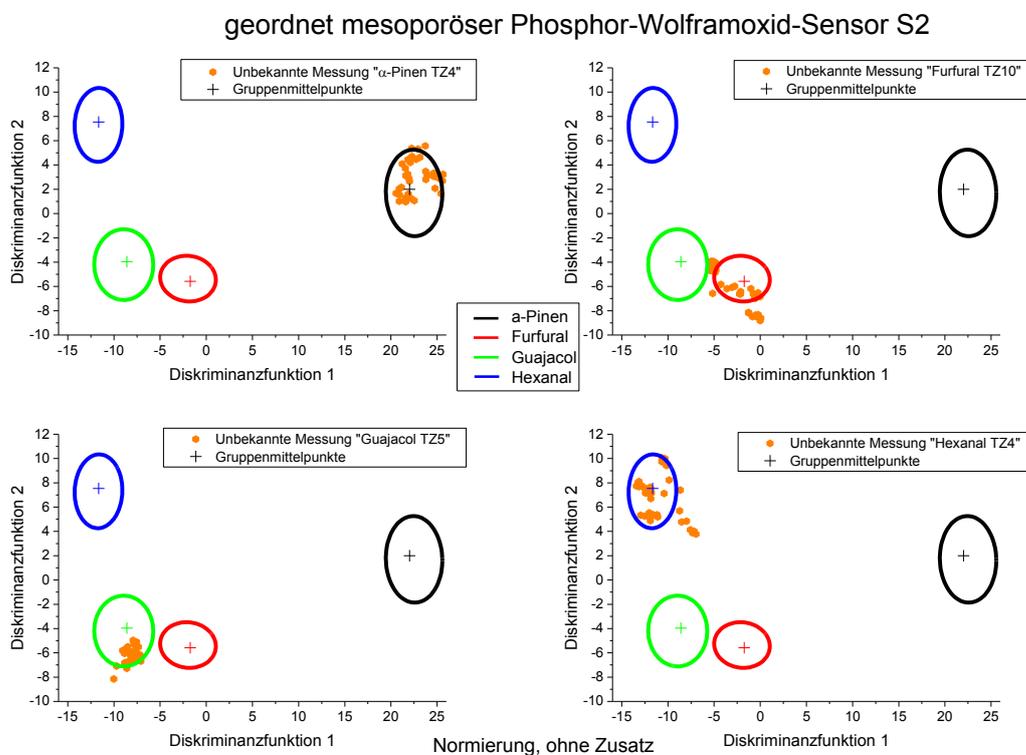


Abbildung 70: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S2 (Hoher Konzentrationsbereich)

Sensor S2	α-Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Gruppenzugehörigkeit	100 %	100 %	100 %	100 %
Kreuzvalidierung	99,89 %	99,89 %	99,89 %	99,89 %
Wahrscheinlichkeit	99,89 %	99,89 %	99,89 %	99,89 %

Tabelle 17: Wahrscheinlichkeitstabelle des mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensors S2

Auch nach Beschränkung auf hohe Konzentrationen weisen die Referenzsensoren (Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 und Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor) noch Bereichsüberschneidungen auf. So schneidet sich der „Furfural-Bereich“ beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 leicht mit den Bereichen des „Guajacols“ und des „Hexanals“ (Abbildung 71). Liegen nun die Punkte der unbekanntem Messungen nicht exakt um den Zentroid des jeweiligen Markersubstanzbereiches, wie es im Falle der unbekanntem „Furfural-Messung“ ist, so kann auch bei Beschränkung auf hohe Konzentrationen nicht immer eine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Die Wahrscheinlichkeitstabelle (Tabelle 18) zeigt daher für die unbekanntem „Furfural-Messung“ lediglich eine prozentuale Gruppenzugehörigkeit von 69,33 %.

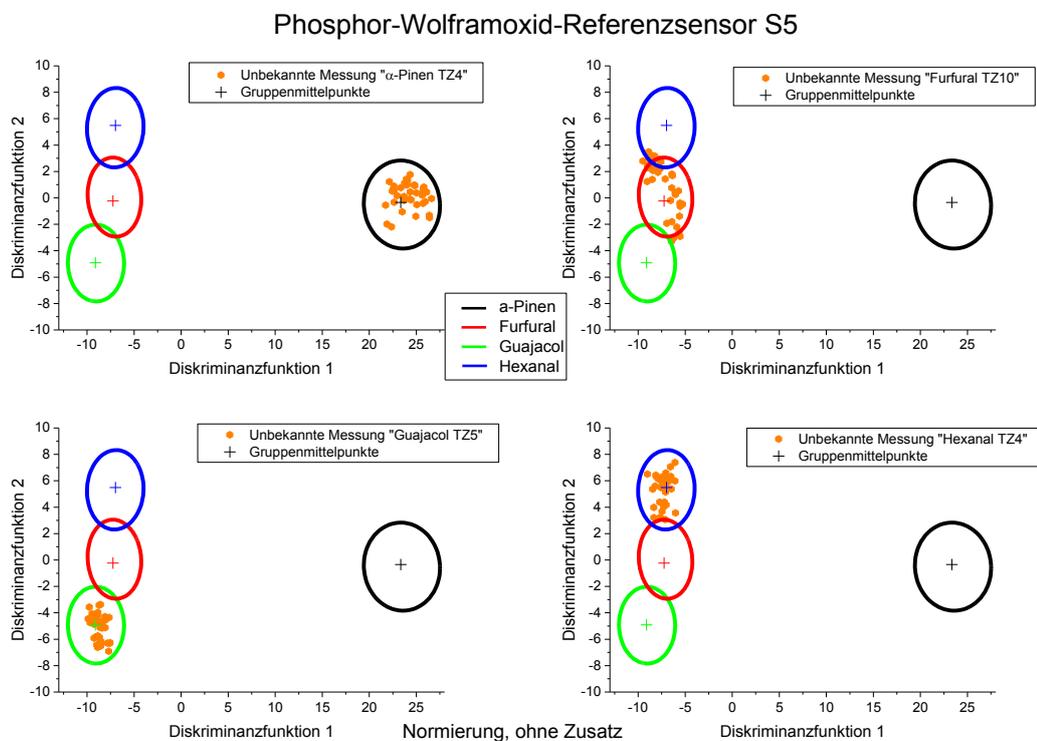


Abbildung 71: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S5 (Hoher Konzentrationsbereich)

Sensor S5	α -Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Gruppenzugehörigkeit	100 %	69,33 %	100 %	100 %
Kreuzvalidierung	99,33 %	99,33 %	99,33 %	99,33 %
Wahrscheinlichkeit	99,33 %	68,87 %	99,33 %	99,33 %

Tabelle 18: Wahrscheinlichkeitstabelle des Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensors S5

Für den Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor liegt nach Beschränkung auf hohe Konzentrationen noch eine starke Überschneidung der Bereiche „Furfural“ und „Hexanal“ vor (Abbildung 72). Dies kann, wie schon mehrfach erwähnt, zu Fehlzugeordnungen unbekannter Messungen führen, wenn die Punkte der unbekannt gemessenen leicht über die Bereichsgrenzen hinaus streuen. Wie man anhand der Wahrscheinlichkeitstabelle (Tabelle 19) sehen kann, ist dies für die hier gewählten Messungen nicht der Fall. Mit Wahrscheinlichkeiten von $> 98\%$ werden die unbekannt gemessenen („ α -Pinen“, „Furfural“, „Guajacol“ und „Hexanal“) dem richtigen Markersubstanzbereich zugeordnet.

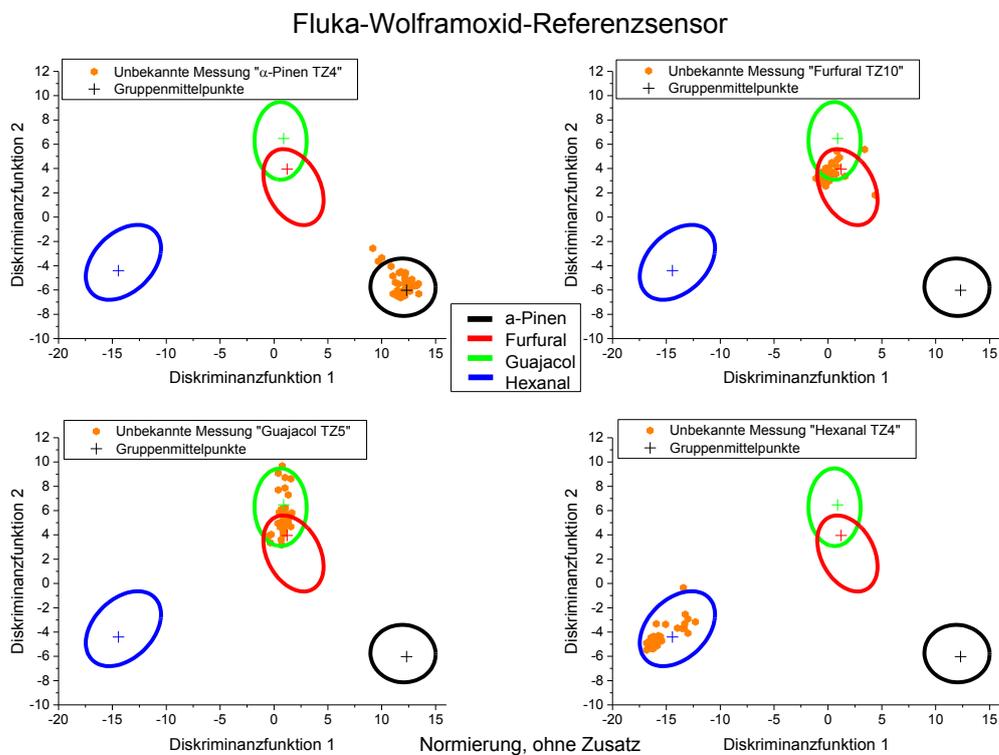


Abbildung 72: Zuordnung unbekannter Messungen für den Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor (Hoher Konzentrationsbereich)

Fluka-Referenzsensor	α-Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Gruppenzugehörigkeit	100 %	98,67 %	98,67 %	100 %
Kreuzvalidierung	99,67 %	99,67 %	99,67 %	99,67 %
Wahrscheinlichkeit	99,67 %	98,34 %	98,34 %	99,67 %

Tabelle 19: Wahrscheinlichkeitstabelle des Fluka-Wolframoxid-Referenzsensors

4.4.3.4 Hierarchische LDA-Auswertung

Um nun einzelne Stoffkonzentrationen genauer einordnen zu können, findet eine dreistufige LDA-Auswertung Anwendung. Dabei wird die unbekannte Stoffkonzentration zunächst, ähnlich den Auswertungen in Kapitel 4.3.3, einer Stoffgruppe (α -Pinen, Furfural, Guajacol oder Hexanal) unter Berücksichtigung des gesamten Konzentrationsbereiches zugeordnet.

Ist die Stoffzugehörigkeit bekannt, so findet in der „LDA 2“ eine Zuordnung zu den Konzentrationsbereichen, die für alle vier Stoffgruppen identisch gewählt worden sind, statt:

- 1. Konzentrationsbereich 5 – 12,5 ppm
- 2. Konzentrationsbereich 15 – 20 ppm
- 3. Konzentrationsbereich 40 – 100 ppm

Der letzte Schritt („LDA 3“) beinhaltet schließlich die Zuordnung zu einer bestimmten Konzentrationsstufe. Graphisch dargestellt ist diese hierarchische LDA-Auswertung nochmals in der nachstehenden Abbildung 73.

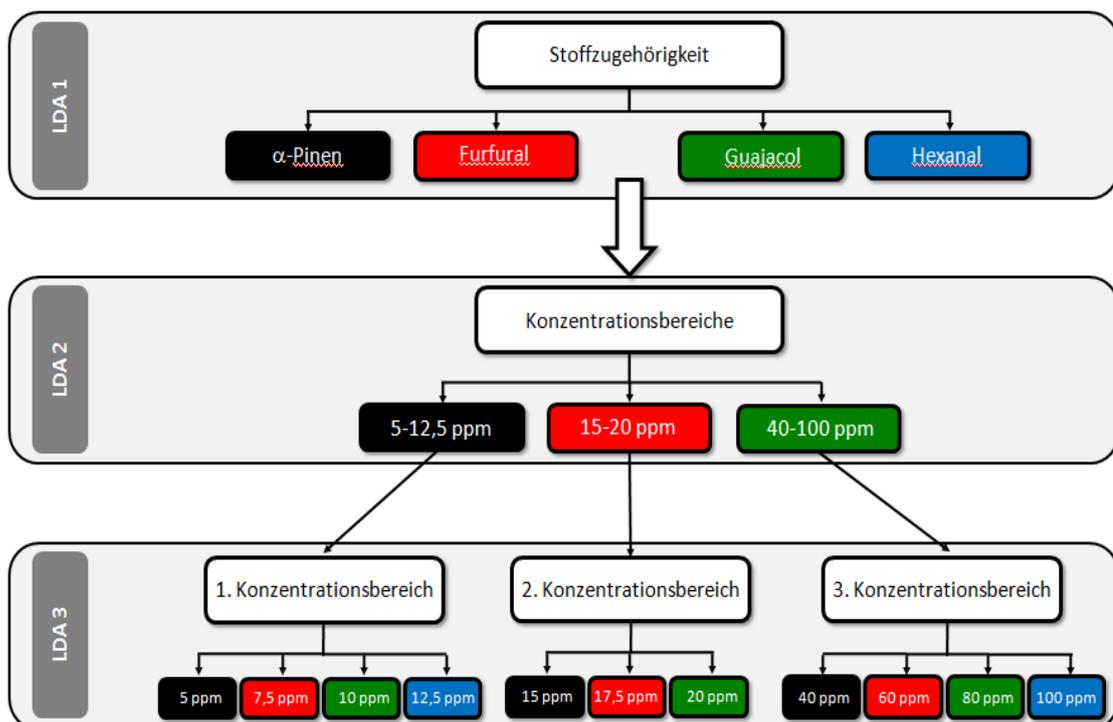


Abbildung 73: Hierarchische LDA-Auswertung

Im Folgenden werden einzelne Konzentrationen unbekannter Messungen ausgewählt und mit Hilfe der hierarchischen LDA-Auswertung zugeordnet. Bei den folgenden Darstellungen der Ergebnisse ist lediglich eine Konzentrationsstufe aus jeder Stoffgruppe herangezogen worden.

α -Pinen

Für die Stoffgruppe α -Pinen wurde eine für die LDA unbekannte Konzentrationsmessung mit 7,5 ppm α -Pinen ausgewählt und mit Hilfe der hierarchischen LDA-Auswertung betrachtet. Zunächst erfolgt die erste LDA-Stufe, der Test auf Stoffzugehörigkeit. Die nachfolgende Darstellung zeigt die Zuordnung der unbekanntes α -Pinen Messung zu den Stoffgruppen bei allen vier verwendeten Sensoren.

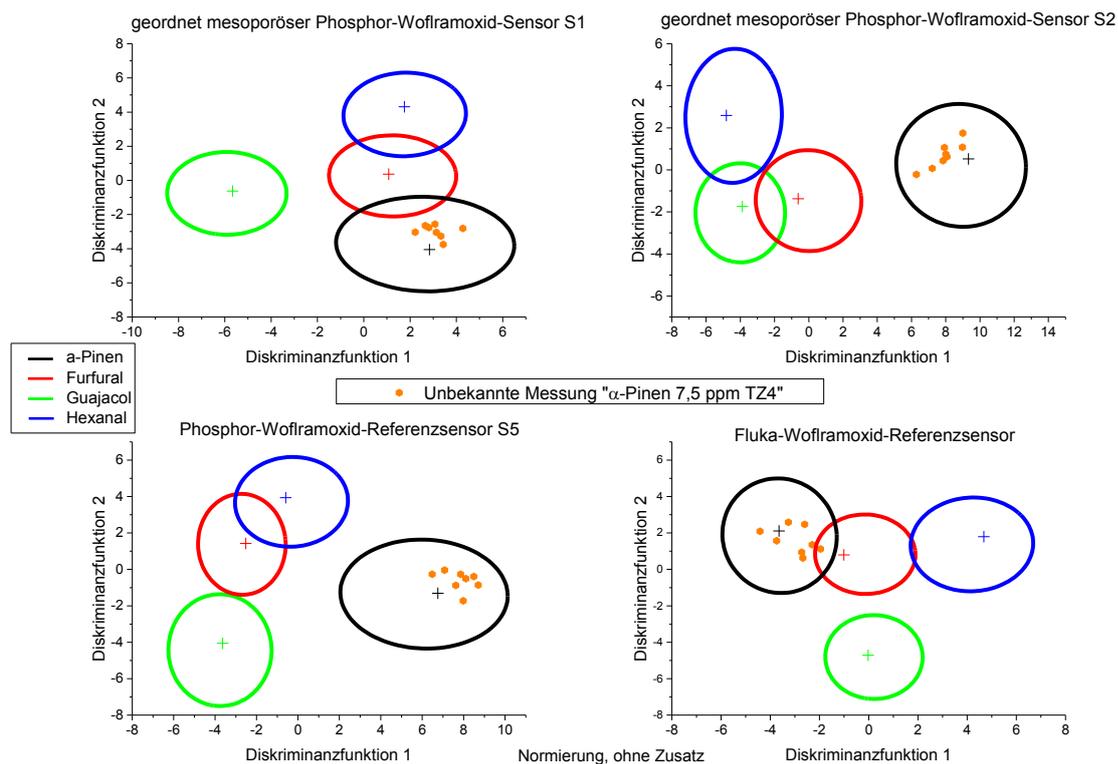


Abbildung 74: Stoffzuordnung α -Pinen

Wie man anhand der Graphik erkennen kann, wird die unbekannte Messung „ α -Pinen 7,5 ppm“ bei allen vier verwendeten Sensoren jeweils der Stoffgruppe α -Pinen zugeordnet. Betrachtet man die Gruppenzugehörigkeit nach dem Wahrscheinlichkeits-

prinzip (Tabelle 20), so erfolgt die richtige Zuordnung der unbekannte Messung „ α -Pinen 7,5 ppm“ beim Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor lediglich mit einer Wahrscheinlichkeit von 93,33 %. Berücksichtigt man bei der Betrachtung der Wahrscheinlichkeiten zusätzlich noch die Werte aus der Kreuzvalidierung, die bei der LDA-Trennung ermittelt worden sind, so ergeben sich Zuordnungswahrscheinlichkeiten im Bereich von 88,76 % bis 97,93 %, wobei der Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor am schlechtesten und der Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 am besten abschneidet (Tabelle 20).

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Gruppenzugehörigkeit	100 %	100 %	100 %	93,33 %
Kreuzvalidierung	97,12 %	96,11 %	97,93 %	95,1 %
Wahrscheinlichkeit	97,12 %	96,11 %	97,93 %	88,76 %

Tabelle 20: Wahrscheinlichkeitstabelle für 7,5 ppm α -Pinen - Test auf Stoffzugehörigkeit

Im weiteren Schritt wurde nun die unbekannte Messung auf die drei Konzentrationsbereiche für α -Pinen aufgeteilt. Wie man anhand der Abbildung 75 sehen kann, erfolgte hier eine eindeutige Zuordnung zum ersten α -Pinen Konzentrationsbereich (5 – 12 ppm α -Pinen) für die verwendeten Sensoren.

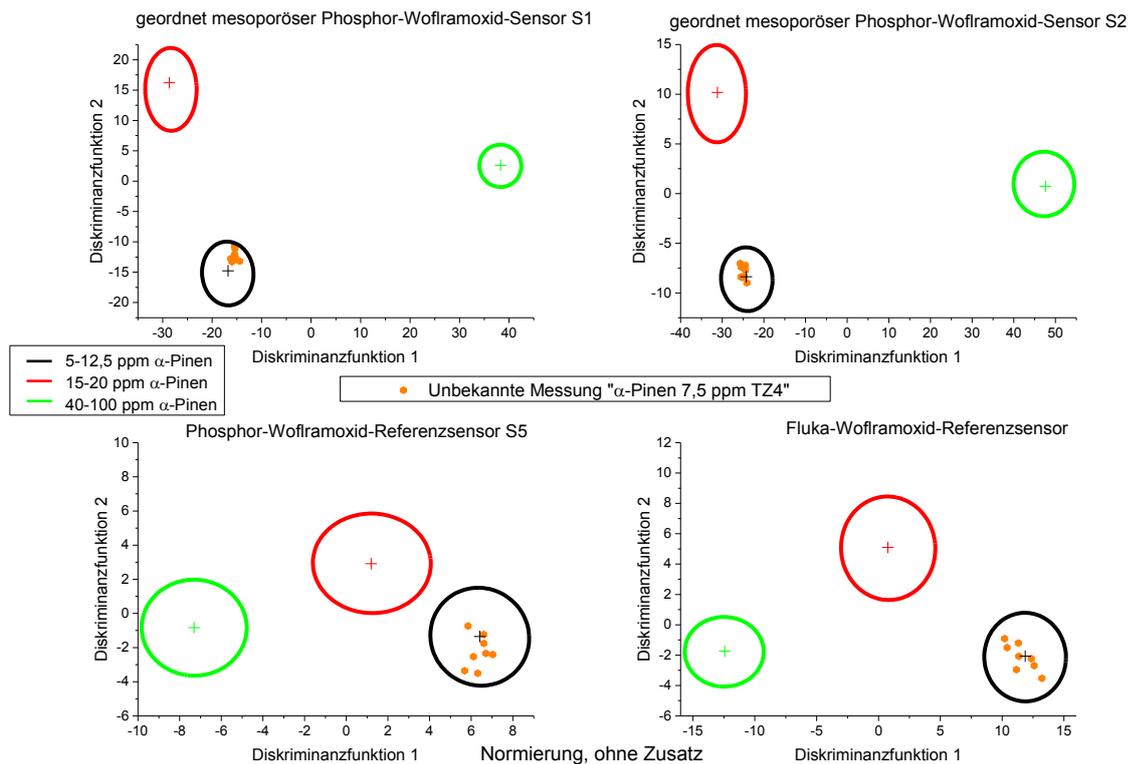


Abbildung 75: Konzentrationsbereichszuordnung α -Pinen

Dies spiegelt sich auch in der dazugehörigen Wahrscheinlichkeitstabelle wieder (Tabelle 21, Bereichszugehörigkeit). Die durchgeführte Kreuzvalidierung für die drei Konzentrationsbereiche in Verbindung mit der Bereichszugehörigkeit ergibt Zuordnungswahrscheinlichkeiten von 100 %, mit Ausnahme des Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensors S5, dessen Wahrscheinlichkeit lediglich bei 99,39 % lag.

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Bereichszugehörigkeit	100 %	100 %	100 %	100 %
Kreuzvalidierung	100 %	100 %	99,39 %	100 %
Wahrscheinlichkeit	100 %	100 %	99,39 %	100 %

Tabelle 21: Wahrscheinlichkeitstabelle für 7,5 ppm α -Pinen - Test auf Bereichszugehörigkeit

Abbildung 76 veranschaulicht schließlich die Zuordnung der unbekanntes Messung zu den einzelnen Konzentrationen im ersten Konzentrationsbereich (5 – 12 ppm α -Pinen). Bei allen vier verwendeten Sensoren kann die unbekanntes Messung jeweils dem 7,5 ppm α -Pinen Bereich zugeordnet werden. Konzentrationszuordnung sowie die

Kreuzvalidierung im ersten Konzentrationsbereich ergab Werte von 100 %, sodass eine Zuordnung zur richtigen Konzentration gesichert ist.

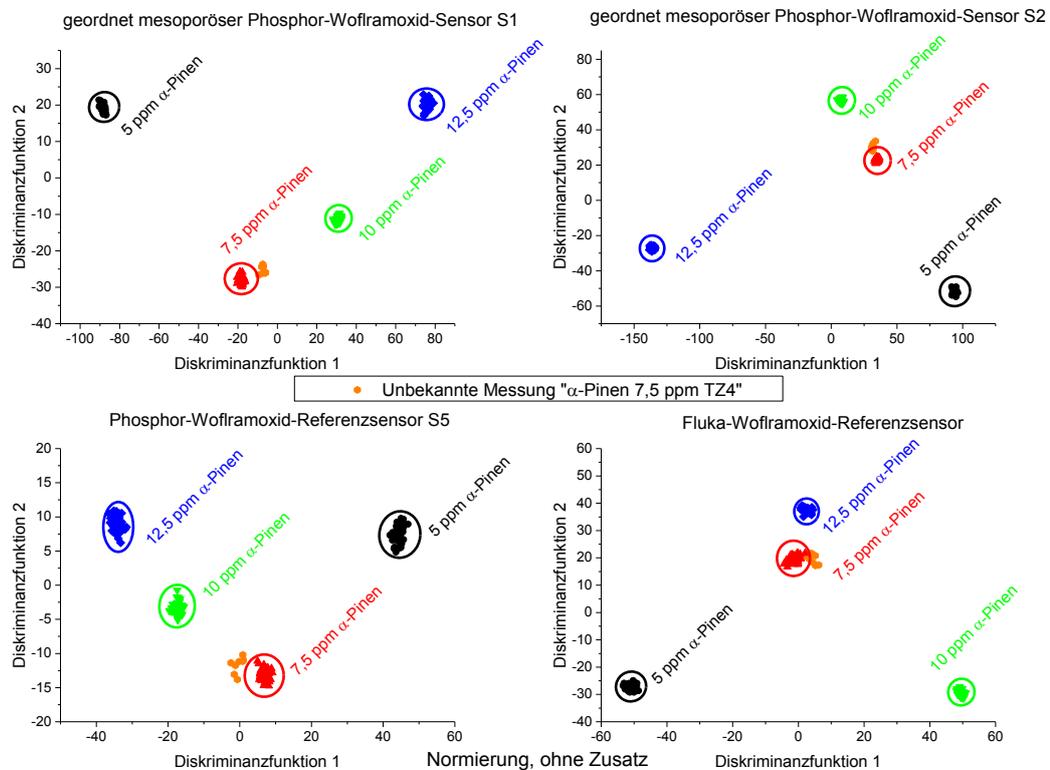


Abbildung 76: Einzelkonzentrationszuordnung α -Pinen

Furfural

Bei der Betrachtung einer unbekanntes Furfural-Konzentration mit Hilfe der hierarchischen LDA-Auswertung wurde auf eine Messung im oberen Konzentrationsbereich (60 ppm Furfural) zurückgegriffen. Bevor jedoch die genaue Konzentrationseinordnung durchgeführt wurde, erfolgte zunächst die Stoffzuordnung (1. Stufe der hierarchischen LDA) der unbekanntes Messung.

Wie man anhand Abbildung 77 sehen kann, liegt die unbekanntes Messung bei allen Sensoren im Bereich der Stoffgruppe „Furfural“. Überschneidungen der einzelnen Stoffgruppenbereiche, vor allem zwischen dem Furfural- und Hexanal-Bereich des Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensors S5, können jedoch zu Fehlzusordnungen führen. Dies spiegelt sich auch in der Wahrscheinlichkeitstabelle (Tabelle 22) wieder. Während bei den geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren und beim Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor die Punkte der unbekanntes Messung zum

Furfural-Bereich zugeordnet werden, erfolgt für den Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 lediglich eine Zuordnung von 26,67 % zum Furfural-Bereich.

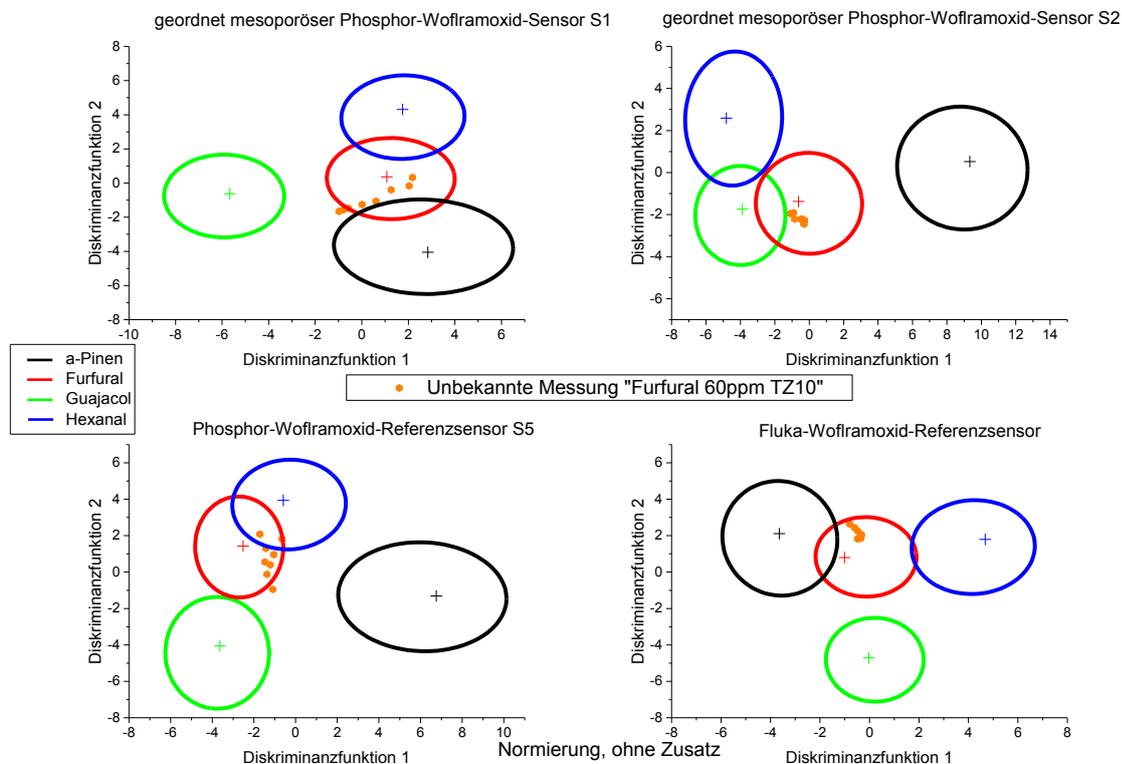


Abbildung 77: Stoffzuordnung Furfural

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Gruppenzugehörigkeit	100 %	100 %	26,67 %	100 %
Kreuzvalidierung	97,12 %	96,11 %	97,93 %	95,1 %
Wahrscheinlichkeit	97,12 %	96,11 %	26,11 %	95,1 %

Tabelle 22: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Furfural - Test auf Stoffzugehörigkeit

Im nächsten Schritt erfolgte die Zuordnung zu den einzelnen Furfural-Konzentrationsbereichen. Zu beachten ist, dass die unbekannte Messung für den Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 nur mit 26,67 % dem Furfuralbereich zugeordnet worden ist.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkung erfolgte eine Zuordnung zum oberen Konzentrationsbereich, wie man anhand der Abbildung 78 und der Wahrscheinlichkeitstabelle (Tabelle 23) sehen kann. Zwar liegen die Messpunkte der unbekanntes Messung in Abbildung 78 teilweise außerhalb der Bereichsgrenzen (geordnet

mesoporöser Phosphor-Wolframoxid-Sensor S1 und Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5), können aber durch ihren Abstand, der zum oberen Konzentrationsbereich deutlich geringer ist, zugeordnet werden.

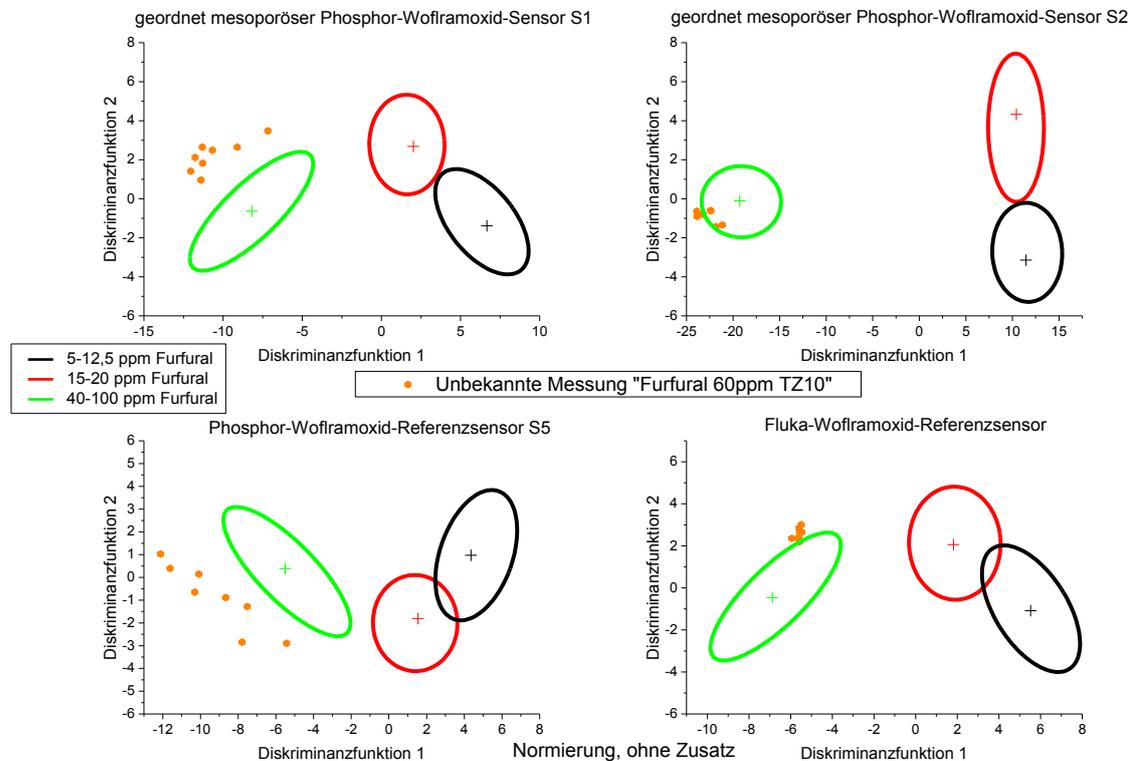


Abbildung 78: Konzentrationsbereichszuordnung Furfural

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Bereichszugehörigkeit	100 %	100 %	100 %	100 %
Kreuzvalidierung	98,18 %	97,58 %	94,95 %	98,38 %
Wahrscheinlichkeit	98,18 %	97,58 %	94,95 %	98,38%

Tabelle 23: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Furfural - Test auf Bereichszugehörigkeit

Die bereits im vorherigen Absatz getroffene Einschränkung (Zuordnung der unbekanntem Messung zum Furfural-Bereich mit lediglich 26,67 %) gilt es auch hier zu beachten.

Abgesehen davon wird im Folgenden die unbekanntem Messung den einzelnen Konzentrationen zugeordnet. Wie aus der Tabelle 24 und der Abbildung 79 hervorgeht, liegen die Messpunkte der unbekanntem Messung bei allen verwendeten Sensoren außerhalb des 60 ppm Furfural Konzentrationsbereiches. Teilweise kann auch eine sehr

breite Streuung der Messpunkte (geordnet mesoporöser Phosphor-Wolframoxid-Sensor S2 und Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5) beobachtet werden (Abbildung 79).

Dadurch lassen sich auch die geringen Zuordnungswahrscheinlichkeiten in Tabelle 24 erklären. Während die Konzentrationszugehörigkeit bei den geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren noch bei 100 % bzw. 84,62 % liegt, ist die Wahrscheinlichkeit beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 nur noch 60 %, beim Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor lediglich 26,67 %.

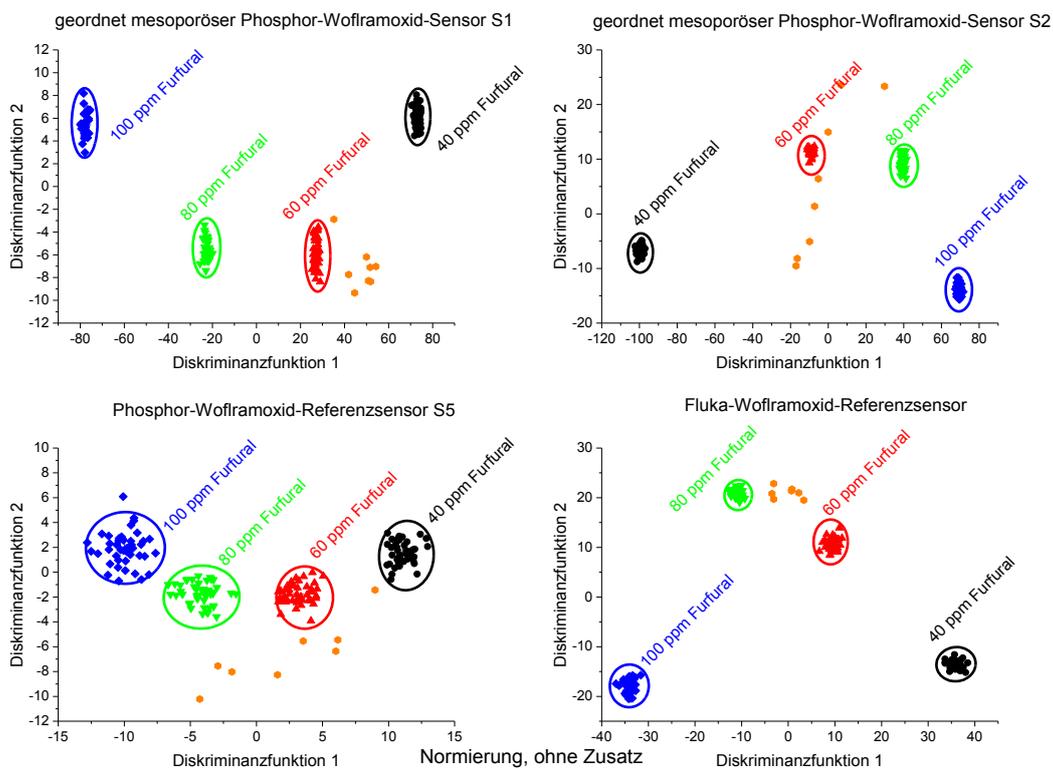


Abbildung 79: Einzelkonzentrationszuordnung Furfural

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Konzentrationszugehörigkeit	100 %	84,62 %	60 %	26,67 %
Kreuzvalidierung	98,89 %	100 %	98,33 %	99,44 %
Wahrscheinlichkeit	98,89 %	84,62 %	59 %	26,52 %

Tabelle 24: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Furfural - Test auf Konzentrationszugehörigkeit

Guajacol

Die Zuordnung einer unbekanntes Guajacol Messung (15 ppm Guajacol) zu einer Stoffgruppe erfolgte im ersten Schritt der hierarchischen LDA-Auswertung. Wie man anhand Abbildung 80 erkennen kann, liegt die unbekannte Messung für alle vier verwendeten Sensoren im Bereich (grüne Kreise) der Guajacol Stoffgruppe. Betrachtet man die Gruppenzugehörigkeit nach dem Wahrscheinlichkeitsprinzip, so erhält man eine 100 % Zuordnung zur Guajacol-Stoffgruppe (Tabelle 25). Unter Berücksichtigung der Kreuzvalidierung ergeben sich erneut die Wahrscheinlichkeiten der richtigen Stoffgruppenzuordnung.

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Gruppenzugehörigkeit	100 %	100 %	100 %	100 %
Kreuzvalidierung	97,12 %	96,11 %	97,93 %	95,1 %
Wahrscheinlichkeit	97,12 %	96,11 %	97,93 %	95,1 %

Tabelle 25: Wahrscheinlichkeitstabelle für 15 ppm Guajacol - Test auf Stoffzugehörigkeit

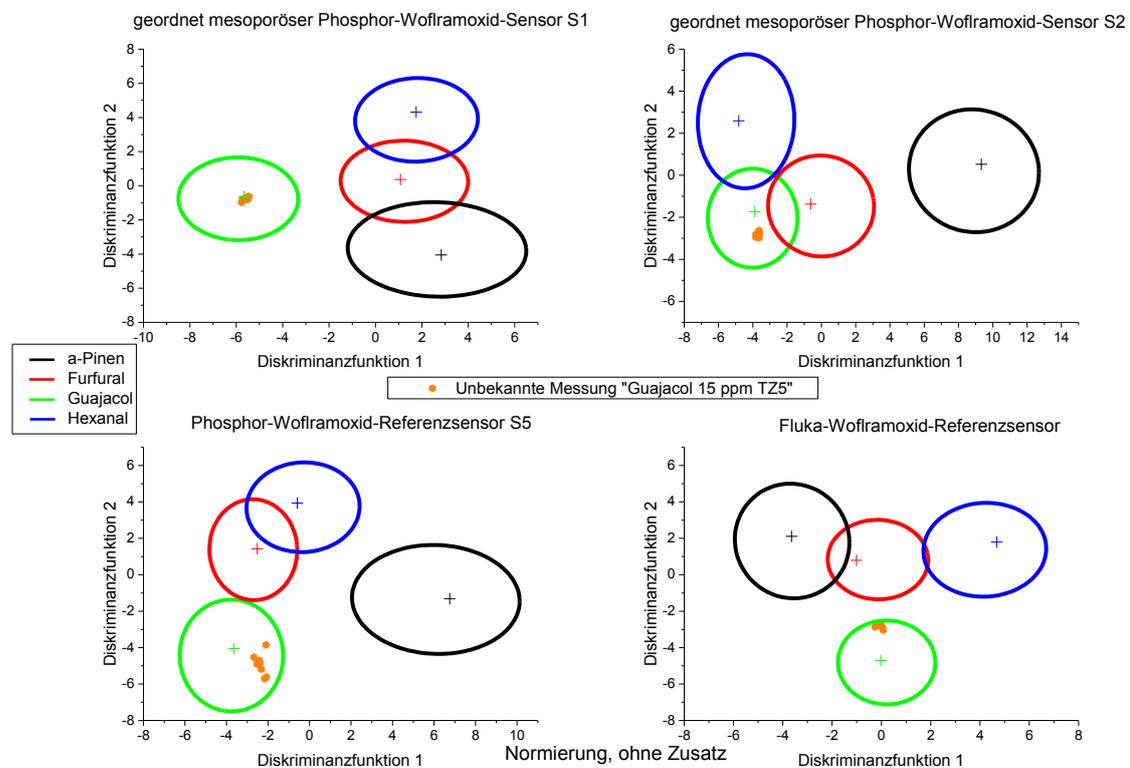


Abbildung 80: Stoffzuordnung Guajacol

Im weiteren Schritt wird auch bei 15 ppm Guajacol die Bereichszugehörigkeit getestet. Wie man anhand der Abbildung 81 sehen kann, liegen die Messpunkte der unbekanntes Messung jeweils am Rande des mittleren Konzentrationsbereiches bzw. beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 sogar näher am unteren Konzentrationsbereich. Dies wird auch durch die Wahrscheinlichkeitstabelle (Tabelle 26) bestätigt. Während beim geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensor S2 noch eine eindeutige (100 %) Zuordnung zum mittleren Konzentrationsbereich erfolgt, weist sowohl der geordnet mesoporöse Phosphor-Wolframoxid-Sensor S1 als auch der Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor nur eine 73,33 % Zuordnung auf. Nach dem Wahrscheinlichkeitskonzept wird die unbekanntes Messung beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 sogar nur mit einer 13,33 % Zuordnung dem mittleren Konzentrationsbereich zugeordnet.

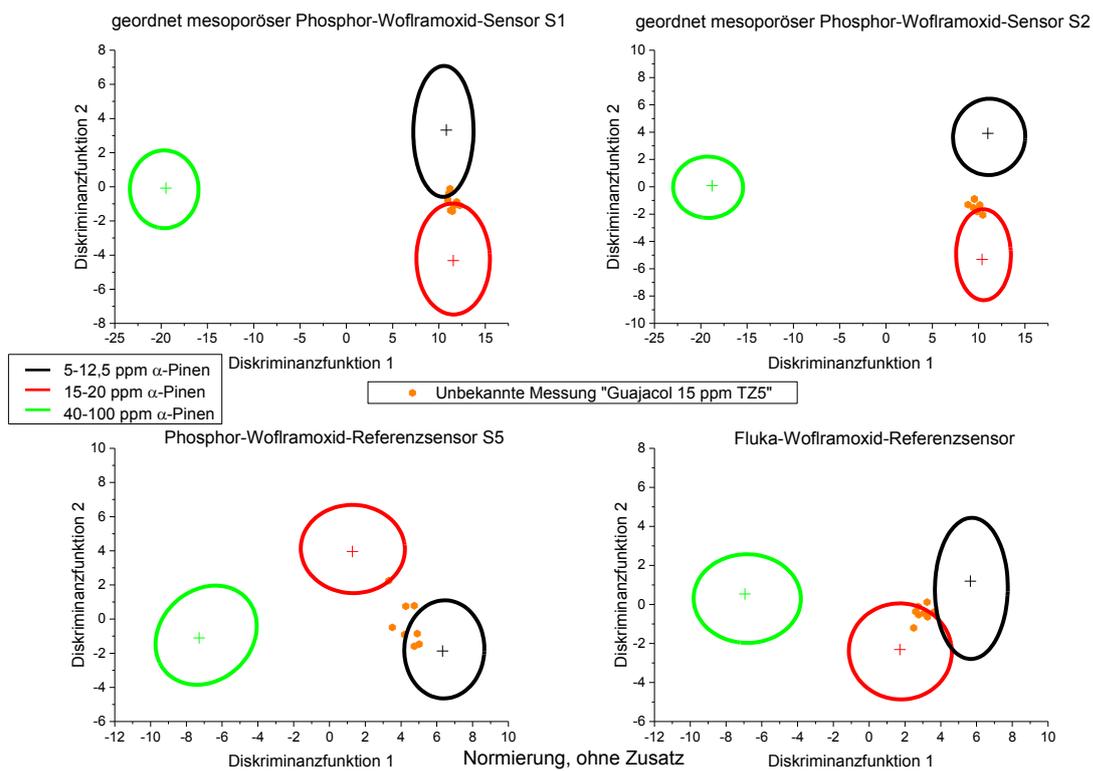


Abbildung 81: Konzentrationsbereichszuordnung Guajacol

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Bereichszugehörigkeit	73,33 %	100 %	13,33 %	73,33 %
Kreuzvalidierung	98,79 %	100 %	99,39 %	98,38 %
Wahrscheinlichkeit	72,44 %	100 %	13,25 %	72,15 %

Tabelle 26: Wahrscheinlichkeitstabelle für 15 ppm Guajacol - Test auf Bereichszugehörigkeit

Der anschließende Test auf Zugehörigkeit zu einzelnen Konzentration im mittleren Konzentrationsbereich ist beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 nur unter Berücksichtigung der geringen Zuordnungswahrscheinlichkeit von 13,25 % zum mittleren Konzentrationsbereich zu bewerten.

Gleichwohl ergeben sich in diesem Schritt hohe Zuordnungswahrscheinlichkeiten, wie man anhand der Abbildung 82 sowie der Tabelle 27 erkennen kann.

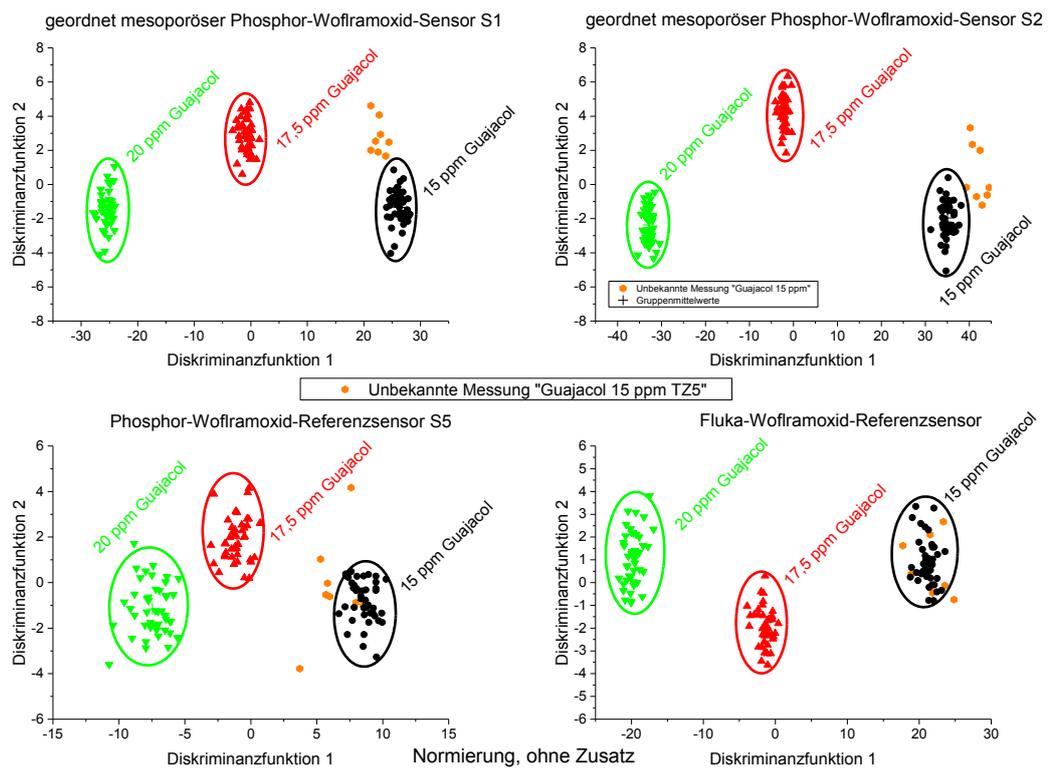


Abbildung 82: Einzelkonzentrationszuordnung Guajacol

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Konzentrationszugehörigkeit	100 %	100 %	100 %	100 %
Kreuzvalidierung	100 %	99,26 %	97,78 %	100 %
Wahrscheinlichkeit	100 %	99,26 %	97,78 %	100 %

Tabelle 27: Wahrscheinlichkeitstabelle für 15 ppm Guajacol - Test auf Konzentrationszugehörigkeit

Hexanal

Die unbekannte Messung „60 ppm Hexanal“ wurde ebenfalls mit der hierarchischen LDA-Auswertung zugeordnet. Wie auch bei den vorherigen Messungen erfolgte zunächst die Prüfung der Stoffgruppenzugehörigkeit. Wie man anhand der Abbildung 83 und der Wahrscheinlichkeitstabelle (Tabelle 28) erkennt, kann die unbekannte Messung der Hexanal Stoffgruppe eindeutig zugeordnet werden, obwohl, wie beim Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor zu sehen ist, die Messpunkte der unbekanntes Messung am Rande des Hexanal-Bereiches liegen.

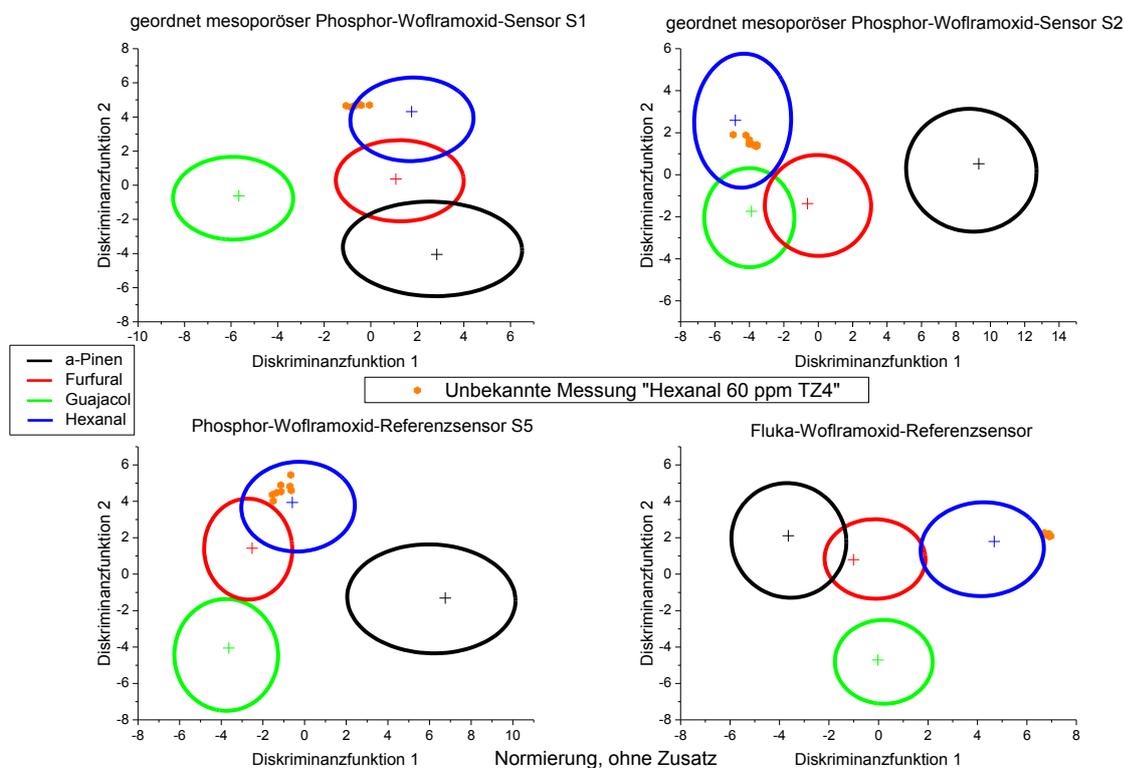


Abbildung 83: Stoffzuordnung Hexanal

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Gruppenzugehörigkeit	100 %	100 %	100 %	100 %
Kreuzvalidierung	97,12 %	96,11 %	97,93 %	95,1 %
Wahrscheinlichkeit	97,12 %	96,11 %	97,93 %	95,1 %

Tabelle 28: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Hexanal - Test auf Stoffzugehörigkeit

Die unbekannte Messung wird bei allen verwendeten Sensoren dem oberen Konzentrationsbereich zugeordnet, obwohl, wie beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 zu sehen ist, die Messpunkte über den Konzentrationsbereich (grüne Kreis in Abbildung 84) leicht hinausgehen. Die durchgeführte Kreuzvalidierung für die drei Konzentrationsbereiche in Verbindung mit der Bereichszugehörigkeit ergibt Zuordnungswahrscheinlichkeiten von 91,52 % (Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5) bis zu 100 % (geordnet mesoporöser Phosphor-Wolframoxid-Sensor S1).

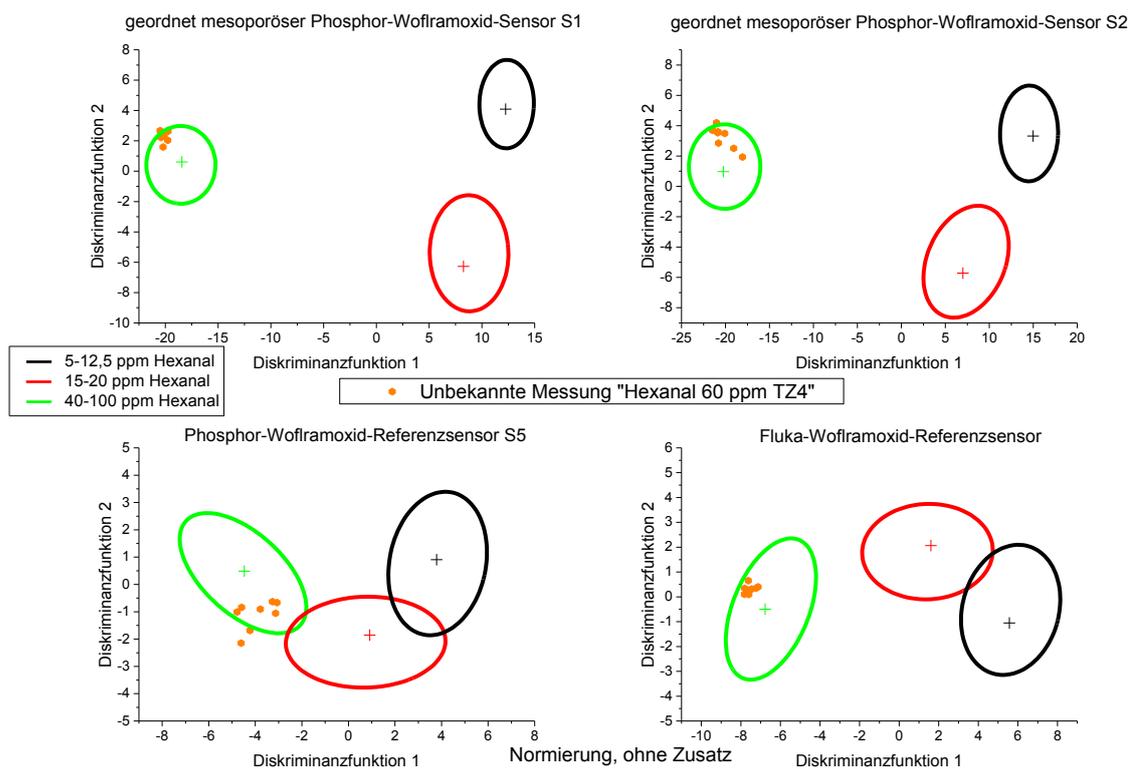


Abbildung 84: Konzentrationsbereichszuordnung Hexanal

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Bereichszugehörigkeit	100 %	100 %	100 %	100 %
Kreuzvalidierung	100 %	99,8 %	91,52 %	97,39 %
Wahrscheinlichkeit	100 %	99,8 %	91,52 %	97,39 %

Tabelle 29: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Hexanal - Test auf Bereichszugehörigkeit

Im letzten Schritt erfolgt auch für die unbekannte Hexanal Messung die Prüfung auf Einzelkonzentrationszugehörigkeit. Wie man anhand der Abbildung 85 bereits erkennen kann, überschneiden sich die Bereiche der einzelnen Konzentrationen beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 deutlich. Zwar können die Punkte nach der Wahrscheinlichkeitstabelle (Tabelle 30) eindeutig der 60 ppm Hexanal Konzentration zugeordnet werden, die durchgeführte Kreuzvalidierung ergab aber lediglich einen Wert von 63,89 %, sodass sich die Wahrscheinlichkeit einer richtigen Zuordnung beim Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 auf 30,07 % reduziert.

Bei den drei anderen Sensoren erfolgte eine eindeutige Zuordnung zum 60 ppm Hexanalbereich, obwohl beim geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensor S2 die unbekannte Messung erheblich um den Konzentrationsbereich schwankt. Auch bei den beiden übrigen Sensoren (geordnet mesoporöser Phosphor-Wolframoxid-Sensor S1 und Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor) liegen die Punkte der unbekanntes Hexanal-Messung am Rande bzw. leicht außerhalb des Einzelkonzentrationsbereiches (Abbildung 85).

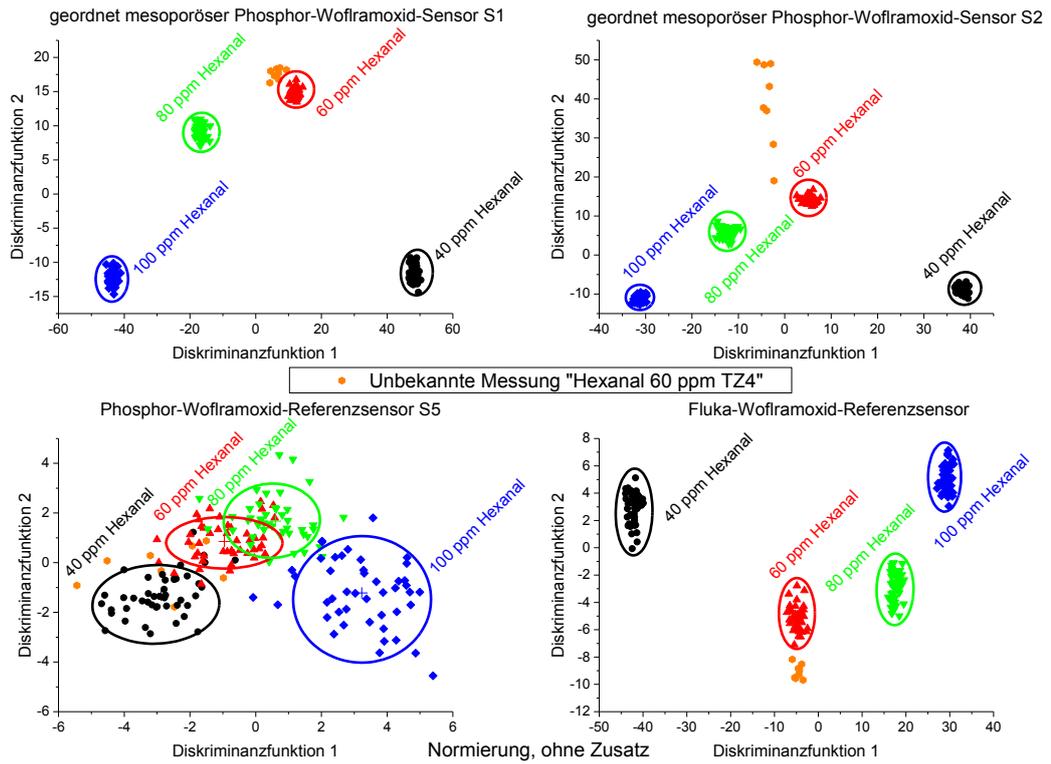


Abbildung 85: Einzelkonzentrationszuordnung Hexanal

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Konzentrationszugehörigkeit	100 %	100 %	100 %	100 %
Kreuzvalidierung	100 %	100 %	63,89 %	99,4 %
Wahrscheinlichkeit	100 %	100 %	30,07 %	99,4 %

Tabelle 30: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Hexanal - Test auf Konzentrationszugehörigkeit

5 Diskussion

5.1 GC/MS Methode zur Charakterisierung organischer Rauchgaskomponenten

Zur Bestimmung der Inhaltsstoffe aus verschwelendem Holz fand in dieser Arbeit die GC/MS-Methode Anwendung. Untersuchungen mittels GC/MS-Systemen sind anerkannte Analysemethoden in verschiedenen Zweigen der Forschung und daher weit verbreitet. So finden sich im Bereich der Holzanalysen diverse Untersuchungen an frischem [Ris98], [Ohl06], [McD99], thermisch behandeltem [Man02], [Hyt10], [Pet08] und verschwelendem bzw. pyrolysiertem [Ari06], [Fai90], [Ing99], [Ing98] Holz, sowie dessen Bestandteilen Cellulose, Hemicellulose und Lignin [Mol06], [Lin09], [Gre02].

Die Anreicherung mit Rauchgaskomponenten wurde in dieser Arbeit mittels Festphasenmikroextraktions-Fasern (SPME-Fasern) durchgeführt. Durch die Wiederverwertbarkeit der Fasern (im Gegensatz zu Anreicherungsröhrchen) und dem verkürzten Zeitaufwand für die Probenahme zeigt diese Methode der Anreicherung Vorteile gegenüber der klassischen Festphasenextraktion (SPE) mit gepackten Säulen.

Durch Untersuchungen an verschwelenden Birkenholz-Zahnstochern in Kapitel 4.1.2 konnte eine Vielzahl an Substanzen im Rauchgas identifiziert werden. Darunter finden sich unter anderem Furane, Guajacyl- und Syringyl-Derivate. Während Furane (in erster Linie das Furfural) durch den thermischen Abbau von Cellulose und Hemicellulose entsteht [Lin09], [Man02], [She09], [Fen03], [Hyt10], [Alé96], werden die Guajacyl- und Syringyl-Derivate durch die thermische Zersetzung des stabileren Lignins [Bre09], [Alé96], [Sim02] bei höheren Temperaturen (ab 220 °C – 260 °C [Liu08], [Fen03]) gebildet. Das Vorhandensein von Syringyl-Derivaten (Syringol und 4-(1-Propenyl)-Syringol) weist auf ein Laubholz (Birke) hin, da Syringyl-Gruppen in Nadelhölzern bei der thermischen Zersetzung nicht gebildet werden [Bre09]. Begründet liegt dies in der unterschiedlichen Lignin-Struktur zwischen Laub- und Nadelhölzern. Während das Lignin von Laubhölzern sowohl aus Coniferyl- (mit einem Guajacylrest) als auch aus Sinapyl-Einheiten (mit einem Syringylrest) aufgebaut ist, weist das Lignin von Nadelhölzern überwiegend Coniferyl-Strukturen auf [Pet84], [Fen03], [Sha82], [Sim02] (Kapitel 2.4.3).

5.2 Einordnung der verwendeten Markersubstanzen

Optische Rauchmelder sind zurzeit die gängigsten und kostengünstigsten Systeme, um Brände bereits frühzeitig zu entdecken. Ihre Funktion beruht auf dem Streulichtprinzip. Licht wird von einer IR-Quelle in eine Messkammer gesendet. Dort kann es von eindringenden Rauchpartikeln diffus gestreut werden, sodass ein Teil des Lichts von der Empfangsdiode erfasst wird. Beim Überschreiten einer gewissen Alarmschwelle wird durch den Melder Feueralarm ausgelöst [Ank10].

Aber nicht überall sind optische Rauchmelder einsetzbar. So können zum Beispiel Zigarettenrauch oder Dämpfe aus Küchen [Car11] oder Bädern [RWE11] unerwünschte Fehlalarme auslösen. Daher sind seit einigen Jahren auch Systemen mit Halbleitersensoren zur Detektion von Schwelbränden auf dem Markt erhältlich. Erwähnenswert ist hierbei der Brandgasmelder GSME der ADICOS-Reihe von GTE [GTE], der unter anderem als Schwelbrandmelder in Kohlekraftwerken Anwendung findet [Koh01b]. Die Vorteile von Branddetektoren mit Halbleitersensoren liegen in der schnelleren und zuverlässigeren Erkennung von Bränden, sowie in ihrer Stabilität [Hoe12]. Während der Brandgasmelder GSME von GTE die anorganischen Brandgasen H_2 , CO und NO_x detektiert, werden Gassensoren heute überwiegend als zusätzlicher CO-Detektor in Multisensormeldern zur Steigerung der Sicherheit eingesetzt [ESS], [HEK].

Mittlerweile geht man dazu über, spezielle organische Brandgaskomponenten zu detektieren. So konnten Ozawa et al. zeigen, dass Pd- Al_2O_3 -Sensoren auf verschiedene Zersetzungsprodukte eines Entstehungsbrandes, insbesondere auf Furfural und Benzol-derivate mit OH-, CHO- und NH_2 -Gruppen, sensitiv reagieren [Oza05]. A. Eberheim verfolgte einen ähnlichen Ansatz. Er untersuchte Reaktionen von Zinndioxid- (SnO_2) und Kupfer-Phthalocyanin- (CuPc) Sensoren auf spezielle Rauchgaskomponenten aus Holzschwelbränden. Diese reagierten insbesondere auf Guajacyl- und Syringyl-Derivate, sowie auf Dihydroxy-Benzol-Derivate [Ebe03].

In dieser Arbeit wurden spezifische Rauchgaskomponenten verschwelenden Holzes mittels geordneten mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren untersucht. Dabei wurden die Rauchgaskomponenten anhand der durchgeführten GC/MS-Messung in Kapitel 4.1.1, sowie den Ergebnissen von S. Paczkowski [Pac13] ausgewählt. Mit Hilfe der GC/MS-Methode konnten unterschiedlich Guajacyl- und Syringyl-Derivate bei der Verschmelzung von Zahnstochern (Birke) identifiziert werden (Kapitel 4.1.1). Wie

bereits im vorherigen Kapitel diskutiert, treten Syringyl-Derivate lediglich bei der thermischen Zersetzung von Laubhölzern in Erscheinung [Bre09] und sind daher aufgrund der fehlenden Allgemeingültigkeit für Holzschwelbrände als Marker-substanzen nicht geeignet. Im Gegensatz dazu werden Guajacyl-Derivate bei der thermischen Zersetzung sowohl bei Nadel- als auch bei Laubhölzern emittiert. Paczkowski et al. konnten zudem nachweisen, dass die Zusammensetzung der Rauchgaskomponenten nicht nur von der Holzart, sondern auch von der Verbrennungstemperatur abhängig ist. So treten Guajacyl-Derivate nur bei erhöhten Verbrennungstemperaturen ab 300 °C auf [Pac13], während bei niedrigeren Temperaturen andere Rauchgaskomponenten dominieren. Es wurde gezeigt, dass bei Temperaturen zwischen 25 °C und 150 °C überwiegend Terpene (α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren) und vereinzelt Aldehyde (Hexanal, Pentanal) emittiert werden, während im höheren Temperaturbereich (200 °C – 250 °C) vermehrt Furan-Derivate in Erscheinung treten [Pac13]. Dies ist auch mit anderen Literaturdaten vergleichbar, in denen Holzgasungen bei trocknendem Holz [Hyt10], [Ohl06] und bei verschwelenden Holz [Pet08], [Ari06] untersucht wurden.

Der Anstieg der Furankonzentration, im Speziellen des Furfurals, konnte durch Messungen der spezifischen Massen des Furfurals (Masse 39, 95 und 96) bei Verschwelung von Fichtenholzschnipseln mit ansteigenden Temperaturen (Temperaturschritte von jeweils 50 °C) in einem Temperaturbereich von 250 °C – 400 °C nachgewiesen werden (Kapitel 4.1.2). Die Verschiebung zu höheren Temperaturen im Vergleich zu den Arbeiten von Paczkowski et al. ist auf die unterschiedlichen Verfahren zur Messung der Rauchgaskomponenten zurückzuführen. Paczkowski et al. verschwelten Holzpartikel in einem GC-Ofen und reicherten die Rauchkomponenten in einem Aktivkohlefilter an, dessen Inhaltsstoffe anschließend durch Ausheizen in einem GC/MS-System analysiert wurden [Pac13]. Im Gegensatz dazu sind die Messungen der Furfuralkonzentration (Kapitel 4.1.2) in der Brandkammer mit einem angeschlossenen mobilen Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt worden. Das Verschwelen der Fichtenholzschnipsel geschah dabei mittels IR-Strahler, dessen integrierter Temperaturfühler für die Bestimmung der aktuellen Temperatur verwendet wurde. Durch Auflage der Holzschnipsel quer zu den Rillen des IR-Strahlers ist zu vermuten, dass die tatsächliche Verschweltemperatur geringer war, als die durch den Temperaturfühler des IR-Strahlers angezeigte.

5.3 Temperaturabhängige Sensitivitätsbestimmung

Die aus geordnetem mesoporösen Phosphor-Wolframoxid hergestellten Sensoren wurden zunächst auf ihre temperaturabhängige Sensitivität für die verwendeten Markersubstanzen hin untersucht [Kapitel 4.3.1]. Die folgende Abbildung verdeutlicht dabei nochmals die gemessenen Sensitivitäten im Temperaturbereich von 300 °C – 500 °C.

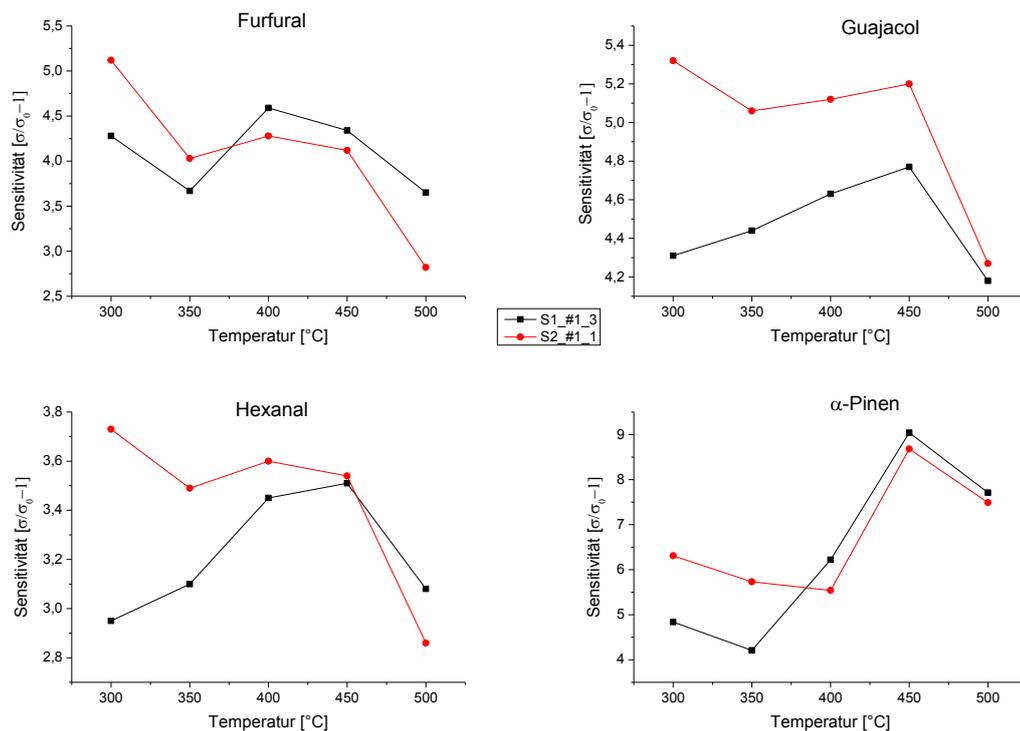


Abbildung 86: Temperaturabhängige Sensitivität der geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 auf die Markersubstanzen

Wie man anhand der Darstellung sehen kann, weisen die Messungen Sensitivitätsmaxima bei Temperaturen von 400 °C bzw. 450 °C auf. Diese temperaturabhängigen Sensitivitätsmaxima für unterschiedliche Substanzen wurden bereits bei Madou et al. [Mad89] gezeigt und lassen sich in erster Linie durch die Reaktivität des Analytgases mit dem an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff, der Erneuerung des Oberflächen-sauerstoffes aus der Gasphase sowie der Gasdifusion durch die sensitive Schicht erklären [Tie07]. Ferner beeinflussen noch weitere, teils gegensätzliche Effekte, die temperaturabhängigen Sensitivitätsmaxima. So nimmt auf der einen Seite durch die Steigerung der Temperatur die Energie der Elektronen im Leitungsband zu, sodass mehr

Elektronen in intrinsische Oberflächenzustände gefangen werden, als von Sauerstoffspezies abgegeben werden können. Dadurch erhöht sich die Potentialbarriere, was zu einer Reduzierung der Sensitivität führt [Sem01]. Andererseits ändert sich mit steigender Temperatur auch das Verhältnis der Oberflächensauerstoffspezies O^-/O_2^- . Das für reduzierende Gase reaktivere O^- nimmt mit steigender Temperatur zu, sodass sich die Sensitivität bei Gasangebot erhöht [Ran98]. Darüber hinaus spielen noch weitere temperaturabhängige Prozesse, wie z. B. die Dissoziation von Sauerstoff auf der Oberfläche (führt zu einer Abnahme der Sensitivität), eine Rolle.

Ferner wurden auch bei einer Temperatur von 250 °C gemessen. Hier zeigten sich zum Teil deutliche Sensitivitätsvorteile (Abbildung 87) im Vergleich zu den in Kapitel 4.3.1 aufgeführten Messungen. Eine Begründung für die zunächst abfallende Sensitivität nach den niedrigen Temperaturen (250 °C – 300 °C) könnte in dem für WO_3 bei ca. 320 °C stattfindenden Phasenübergang von monoklin zu orthorombisch [Vog99], [Cor97] begründet liegen (siehe auch Kapitel 2.2). Die teils hohen Sensitivitäten bei niedrigen Sensortemperaturen (35 °C) wurden bereits von Hon et al. [Hon03b] bei der Detektion von NO_2 nachgewiesen. Auch Rossinyol et al. [Ros07] wählten eine niedrige Sensortemperatur von 230 °C für die Detektion von NO_2 mit mesostrukturiertem Wolframtrioxid.

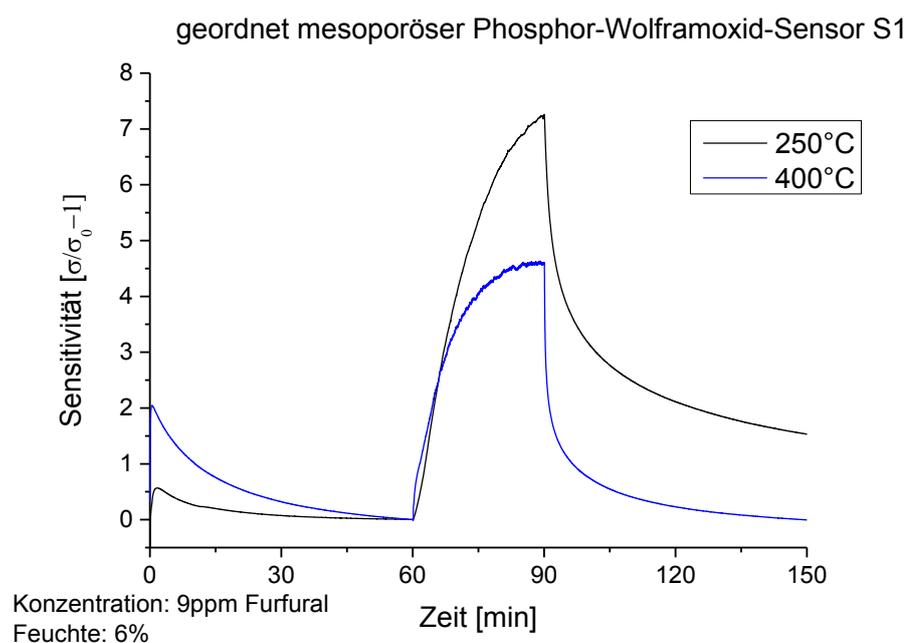


Abbildung 87: Sensorreaktion des geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensors S1 bei 250 °C und 400 °C auf 9 ppm Furfural

Deutlich zu erkennen sind auch die langsameren Antwortzeiten sowohl bei der Reaktion auf das jeweilige Gasangebot als auch beim Signalabfall nach Wegnahme der jeweiligen Gaskonzentration (Abbildung 87). Wie man in der obigen Graphik erkennen kann, wird der Ausgangswert auch 60 Minuten nach dem Gasangebot noch nicht wieder erreicht. Langsamere Antwortzeiten bei der Verwendung von KIT-6 Silika (gegenüber dem SBA-15 Silika) als Ausgangsprodukt für die mesoporöse WO_3 -Wirkschichten konnten bereits von Rossinyol et al. [Ros07] festgestellt werden.

Um jedoch eine ausreichende Dynamik auch im Hinblick auf die spätere Verwendung von Temperaturzyklen zu erreichen, wurde das Augenmerk in dieser Arbeit auf Betriebstemperaturen von $275\text{ °C} - 500\text{ °C}$ gelegt.

Höhere Betriebstemperaturen der Sensoren bedingen eine höhere thermische Stabilität der mesoporösen Sensoren. Die Stabilität mesoporöser Wirkschichten, hergestellt nach dem „Hart-Templateverfahren“, welches auch in dieser Arbeit Anwendung fand (siehe Kapitel 2.3), wurde bereits von Waitz et al. [Wai10] an mesoporösem SnO_2 getestet. So konnte gezeigt werden, dass SnO_2 , abgeformt aus geordnet mesoporösem KIT-6 Silika nach dem „Hart-Templateverfahren“ thermisch bis 800 °C stabil ist (Abbildung 88), während mesoporöse SnO_2 -Wirkschichten nach konventionellen Synthesemethoden (z. B. „Soft-Templatverfahren“) bereits bei Temperaturen um $300\text{ °C} - 400\text{ °C}$ ihre Porosität einbüßen. Untersuchungen von Klaus et al. [Kla12] konnten eine Korrelation zwischen thermischer Stabilität und Kristallitgröße nachweisen. So zeigten größere Kristallite eine höhere strukturelle Stabilität. Der leichte Strukturverlust bis hin zur vollständigen Strukturauflösung wurde dabei durch Oswald-Reifung erklärt [Kla12].

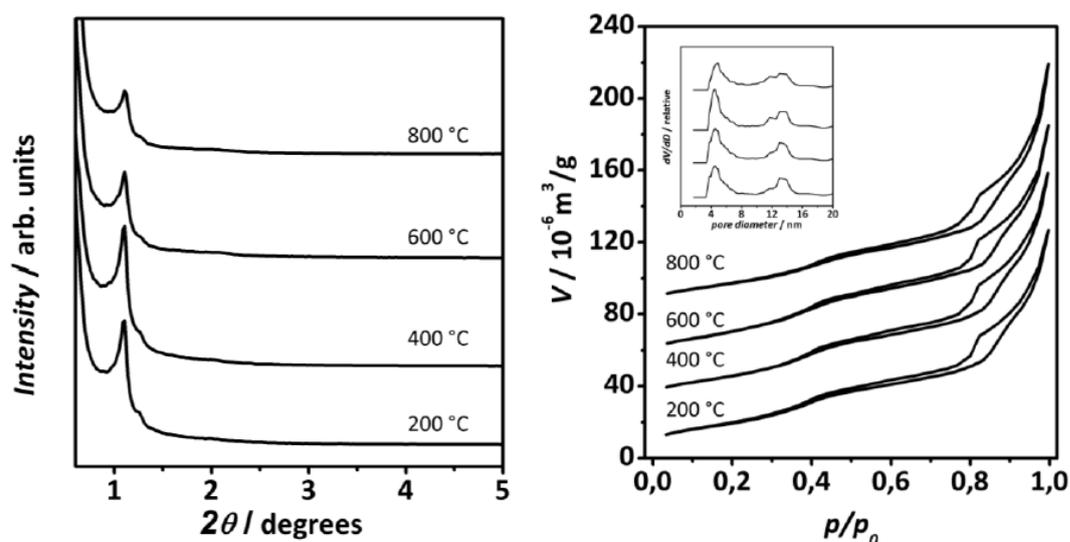


Abbildung 88: Kleinwinkel P-XRD Aufnahmen und N₂-Physisorptions-Isotherme (mit Porengrößenverteilung im kleinen Bild) an mesoporösen SnO₂-Schichten zeigen, dass keine signifikanten Änderungen nach den Temperaturbehandlungen mit verschiedenen Temperaturen (200 °C – 400 °C) auftreten [Wai09].

5.4 Konzentrationsabhängige Sensitivität

Nach der Bestimmung der optimalen Temperatur für die verwendeten geordneten mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 bei Angebot der jeweiligen Markersubstanzen (siehe vorheriges Kapitel), werden nun die Reaktionen der Sensoren gemeinsam mit den Referenzsensoren (Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 und Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor) bei unterschiedlichen Konzentrationen der Substanzen diskutiert. Die folgende Abbildung zeigt nochmals in einer geänderten Darstellung die in Kapitel 4.3.2 gewonnenen Ergebnisse der Sensorreaktionen auf die Markersubstanzen Furfural, Guajacol, Hexanal und α -Pinen.

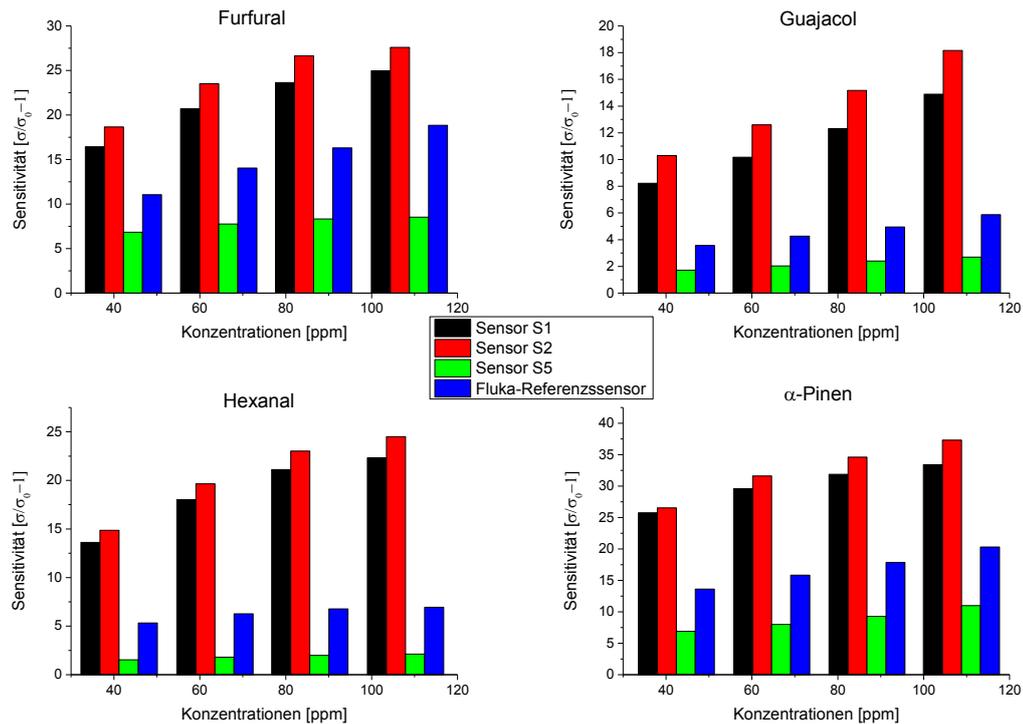


Abbildung 89: Übersichtsdarstellung der Sensorsensitivitäten bei unterschiedlichen Konzentrationen der jeweiligen Markersubstanz

Die geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren weisen dabei gegenüber den beiden Referenzsensoren eine deutlich erhöhte Sensitivität für die betrachteten organischen Rauchgaskomponenten (Markersubstanzen) auf. Die erhöhte Sensitivität korreliert mit diversen Literaturangaben [Wag06], [Wag07], [Hon03], die den Vorteil der geordnet mesoporösen Sensoren hauptsächlich auf das vergrößerte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und der damit einhergehenden größeren spezifischen Oberfläche zurückführen [Tie07], [Wai10], [Zhe11].

Bisherige Untersuchungen an mesoporösen Wolframoxidsensoren in der Literatur zeigen überwiegend verbesserte Sensitivitäten auf das anorganische Brandgas NO_2 [Hon03], [Ros05], [Ros07], bzw. auf das übelriechende und stark giftige Schwefelwasserstoff (H_2S) [Den14]. Volatile aus der Maillard-Reaktion wurden von Gottschald [Got09] mittels geordneten mesoporösem Wolframoxid-Sensoren betrachtet. Dort konnte nachgewiesen werden, dass die Sensoren wesentlich sensitiver auf die angebotenen Maillard-Volatile reagieren als Sensoren mit unporösen Wolframtrioxid-Wirkschichten. Zudem zeigen sie eine verbesserte Selektivität gegenüber Sensoren, die auf Zinndioxid basieren [Got09]. Untersuchungen von Waitz et al. [Wai08] legten ferner eine verbesserte Reaktion geordnet mesoporöser WO_3 -Sensoren auf Butanol gegenüber unporösen und auch gegenüber amorphen mesoporösen WO_3 -Sensoren dar.

Das ebenfalls in dieser Arbeit verwendete KIT-6 Silikatemplatmaterial mit seiner kubischen Porenordnung zeigte bei Rossinyol et al. [Ros07] verbesserte gassensitive Eigenschaften (auf NO₂) gegenüber dem SBA-15 mit seiner hexagonale Porensymmetrie. Die etwas langsameren Antwortzeiten [Ros07] wurden dabei in Kauf genommen.

Die bei Gottschald [Got09] mit der Zeit (5 Tage) auftretenden Signalform- und Sensitivitätsänderung der unporösen Sensoren bei dauerhaft angelegter Messspannung lassen sich auf Drifts von ionischen Sauerstoffstellen im „bulk“ und die damit verbundene Verschiebung von Oberflächenzuständen zurückführen [Got09], [Ski03]. Bei mesoporösen Sensoren ist dieser Effekt vergleichsweise gering ausgeprägt, was sich durch wesentlich kleinere „bulks“ und den daher unterschiedlichen Zeitkonstanten driftender ionischer Sauerstoffstellen in porösen Materialien erklären lässt [Got09].

Betrachtet man die Sensitivitäten der einzelnen Sensoren für die verwendeten Markersubstanzen nebeneinander (Abbildung 90), so sieht man, dass α -Pinen und Furfural die deutlichsten Sensorreaktionen bei allen verwendeten wolframbasierten Sensoren aufweisen, wobei, wie bereits im oberen Abschnitt beschrieben, deutliche Sensitivitätsvorteile bei den geordneten mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren liegen. Im Vergleich zu den Reaktionen des Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensors S5 konnten bei den geordneten mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren die Sensitivitäten auf Guajacol und Hexanal um den Faktor 4,5 – 11,5 gesteigert werden, während Furfural und α -Pinen lediglich eine Steigerung um den Faktor 2 – 4 erfahren (Abbildung 90).

Dass mesoporöse Sensoren nicht immer zu einer deutlichen Sensitivitätssteigerung führen, konnte durch Waitz et al. an der Reaktion von Methan auf mesoporösem- und „bulk“ In₂O₃ festgestellt werden [Wai08].

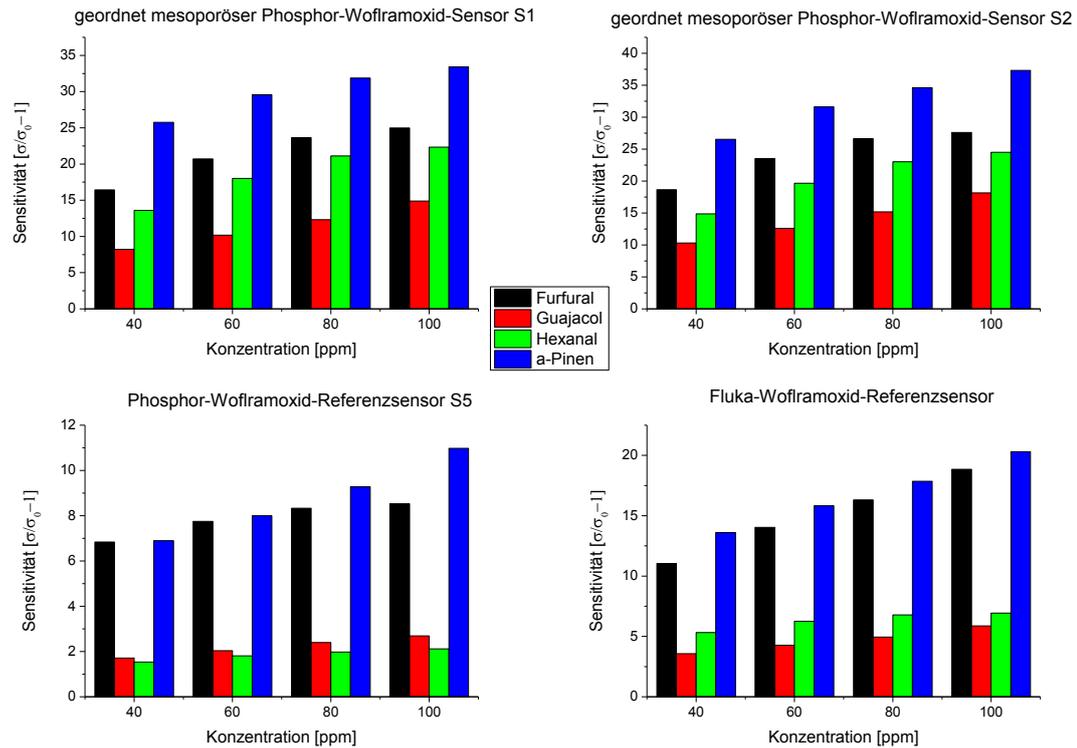


Abbildung 90: Übersichtsdarstellung der jeweiligen Sensitivitäten der verwendeten Sensoren

5.5 Ansprechverhalten (Zeitkonstanten) der Halbleitersensoren auf die Markersubstanzen

Aus den Reaktionen der geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren auf die Markersubstanzen Furfural, Guajacol, Hexanal und α -Pinen wurden in Kapitel 4.3.3 die Ansprech- sowie Abklingzeiten (Zeitkonstanten) bei Angebot der unterschiedlichen Markersubstanzen bestimmt.

Dabei wurde nicht der t_{90} -Wert berücksichtigt, der den Zeitraum definiert, in dem das Sensorsignal auf 90 % des Endwertes angestiegen ist [Ehr97], sondern der Steigungsabfall (ausgehend von der max. Steigung zu Beginn des jeweiligen Gasangebotes) betrachtet. Damit lassen sich auch Messungen auswerten, bei denen der Sensitivitäts-Endwert für ein Gasangebot noch nicht vollständig erreicht wurde.

Wie man anhand der Tabelle 31 und 32 (die Tabellen entsprechen den Tabellen in Kapitel 4.3.3 reduziert auf die ausgewählten geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2) sehen kann, unterscheiden sich die Zeitkonstanten der verschiedenen Markersubstanzen nur geringfügig.

t_{S1/5} Zustand: Gasimpuls Ein

Sensortemperatur: 400 °C	α -Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
S1	512	708	687	668
S2	608	669	765	521

Tabelle 31: Zeitkonstant t_{1/5} (in Sekunden) nach Einschalten des Gasimpulses für die Sensoren S1 und S2**t_{S1/5} Zustand: Gasimpuls Aus**

Sensortemperatur: 400 °C	α -Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
S1	102	100	91	99
S2	82	88	81	83

Tabelle 32: Zeitkonstant t_{1/5} (in Sekunden) nach Ausschalten des Gasimpulses für die Sensoren S1 und S2

Für die Selektivität der geordnet mesoporösen Wirkschichten spielt neben der gasspezifischen Interaktion mit der spezifischen Oberfläche auch die Diffusion eine entscheidende Rolle. Die eng zusammenliegenden Zeitkonstanten der Reaktionen der Markersubstanzen mit der sensitiven Schicht lassen auf die Diffusion als dominierenden Faktor schließen.

In den vorliegenden mesoporösen Strukturen ist die Knudsendiffusion D_K dominierend [Tie07, Sak01], die Gasmoleküle stoßen öfters mit den Porenwänden zusammen als mit anderen Gasteilchen. Die Oberflächendiffusion spielt im Gegensatz zu den microporösen Porensystemen bei den verwendeten mesoporösen Strukturen nur eine untergeordnete Rolle [Tie07, Wag13].

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_K ist sowohl vom Porenradius r als auch vom Molekulgewicht M und der Temperatur T abhängig [Tie07, Sak01]. R spiegelt die allgemeine Gaskonstante in der folgenden Formel wieder.

$$D_K = 4r/3 \sqrt{\left(\frac{2RT}{\pi M}\right)} \quad (5.1)$$

Aufgrund der Abhängigkeit vom Molekulgewicht M legt Formel 5.1 zudem nahe, dass leichte Moleküle tiefer in die sensitive mesoporöse Schicht diffundieren können als schwere [Tie07]. Dadurch kommt es zu einer Sensitivitätssteigerung [Wag13]. Experimentell bestätigt wurde dies durch Li et al. durch Reaktionsmessungen von H₂,

CO und CH₄ an mesoporösen SnO₂-Wirkschichten mit unterschiedlicher Porosität [Li99]. Im Gegensatz zu der annähernd gleich bleibenden Sensitivität der CO- und CH₄-Moleküle bewirkte das H₂ eine deutliche Sensitivitätssteigerung bei modifizierten poröseren SnO₂ Wirkschichten [Li99]. Begründet wird dies von Li et al. durch die Unterschiede in der Diffusion, die eine entscheidende Rolle spielen. So kann das leichtere H₂ tiefer in das Porensystem gelangen als die beiden schwereren CO- und CH₄-Moleküle [Li99].

Ein weiterer Punkt, der in Verbindung mit der Porosität steht, ist die Signal-Antwort- bzw. Signal-Regenerationszeit. Je höher die Porosität, desto kürzer sind die Signal-Antwort- und Regenerationszeiten [Wag13]. In geordnet mesoporösen Strukturen liegt der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_K um eine Größenordnung höher als in unporösen Materialien [Als05]. Die verbesserten Antwort- und Regenerationszeiten konnte ebenfalls von Liu et al. durch Untersuchungen an herkömmlichen und meso-macroporösem SnO₂ bestätigt werden. Das meso-macroporöse SnO₂ zeigte deutlich verbesserte Antwort- und Regenerationszeiten auf Benzol, Ethanol und Toluol [Liu12].

Membranen, die ebenfalls auf Diffusion basieren (Lösungs-Diffusions-Membranen) und u. a. bei der Gastrennung Anwendung finden [Bet10], weisen verbesserte Eigenschaften gegenüber herkömmlichen Trennverfahren (wie z. B. Destillation) bei gleichzeitig geringerem Energieaufwand [San04] auf.

Der Transport durch ein Porensystem einer Membranschicht wird als Permeabilität (oder Fluss) bezeichnet und ist proportional zur Löslichkeit, multipliziert mit einem Diffusionskoeffizient, der die strukturellen Eigenschaften einer Membran berücksichtigt. [Nun01], [Bur96].

Die in diesem Abschnitt diskutierten annähernd gleichen Zeitkonstanten lassen auf lokale Gleichgewichte schließen, sodass eine „schnelle Hochrechnung“ der gewonnenen Daten möglich erscheint. Die im Kapitel 4.3 generierten und im Folgenden diskutierten LDA-Resultate sind somit miteinander vergleichbar.

5.6 Die Anwendung der linearen Diskriminanzanalyse

Zur Trennung der Markersubstanzen (α -Pinen, Furfural, Guajacol und Hexanal) und der anschließenden Klassifizierung unbekannter Messdaten fand in dieser Arbeit die lineare Diskriminanzanalyse (LDA) Anwendung. Die LDA ist neben der Hauptkomponentenanalyse (PCA) eine weit verbreitete Methode zur Betrachtung von multidimensionalen Daten gassensorischer Messreihen. So wurden in [Mit04], [Ais91] und [Ber06a] Multisignale durch Sensorarrays erzeugt und anschließend mit der linearen Diskriminanzanalyse ausgewertet. Die untersuchten Bereiche reichen dabei von der Unterscheidung von Kaffeearomen [Ais91], über die Separation verschiedener Gase (z. B. die Separation von CO und CH₄ in [Ber06a]), bis hin zur Trennung unterschiedlicher Brandlasten [Har01].

Aber nicht nur herkömmliche Sensorarrays, die aus mehreren parallelen Sensoren bestehen, sondern auch sogenannte virtuelle Sensorarrays finden in der Gassensorik seit geraumer Zeit Anwendung. Dabei werden die Multisignale durch den spannungszyklischen [Ski03] oder, den in dieser Arbeit ebenfalls verwendeten, temperaturzyklischen Betrieb [Swd07], [Lee99], [Gra03] der jeweiligen Sensoren erzeugt. Man erhält abhängig vom umgebenden Gasraum einen charakteristischen Zyklenverlauf. Die so gewonnenen Daten können ebenso mittels Hauptkomponentenanalyse [Ion03], [Ngo07] wie auch mit der linearen Diskriminanzanalyse [Rei14], [Bur14] ausgewertet werden.

Der Vorteil der linearen Diskriminanzanalyse liegt darin, dass das Verfahren speziell nach den optimalen Linearkombinationen der Merkmale sucht, um so eine möglichst gute Trennung der Objektklassen zu erhalten [Mit04]. Im Gegensatz dazu zielt z. B. die Hauptkomponentenanalyse auf die größtmögliche Varianz aller Objekte des Datensatzes ab.

Die lineare Diskriminanzanalyse führt zudem eine Dimensionsreduzierung um 1 bei der Überführung der Daten aus dem Merkmalsraum in den Vektorraum durch. Bei einer hohen Dimensionalität, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, fällt diese Reduzierung jedoch nicht sonderlich ins Gewicht. Ähnlich der Dimensionsreduzierung bei der PCA, wo in den meisten Fällen lediglich die ersten Hauptkomponenten berücksichtigt werden,

da diese bereits weit über 80 % der Informationen enthalten [Got09], werden auch in der LDA oftmals nur die beiden ersten Diskriminanzfunktionen beibehalten [Rei14]. Diese zeigen bereits eine gute Trennung der Objektklassen, wie man auch in Kapitel 4.4.3.1 und 4.4.3.2 erkennen kann. Hier wurden jeweils die Werte der zweiten Diskriminanzfunktion gegen die erste Diskriminanzfunktion abgebildet.

5.7 Die Qualität der LDA-Separationseigenschaften bei der Trennung der Messsignale

Im Hinblick auf eine frühe Branddetektion (der Anstieg der Furfuralkonzentration als Indiz für eine beginnende Verschmelzung (Verweis Kapitel 5.2)) wurde bei der Trennung der Messsignale aus den gewonnen Leitwertverläufen der temperaturzyklischen Messungen der verwendeten Sensoren mit Hilfe der linearen Diskriminanzanalyse eine Unterscheidung der Markersubstanzen (α -Pinen, Furfural, Guajacol und Hexanal) durchgeführt.

Kapitel 4.4.3.1 und 4.4.3.2 zeigen die Ergebnisse dieser Trennung. Dabei wurde auf der einen Seite der komplette Konzentrationsbereich (5 ppm – 100 ppm) betrachtet, auf der anderen Seite lediglich die hohen Konzentrationen (20 ppm – 100 ppm). Zudem wurde mit vorheriger Normierung der Zyklen gearbeitet. Die Normierung ist dabei mit folgendem Normfaktor

$$|a| = \sqrt{\sum_j a_j^2} \quad (5.2)$$

für jeden Zyklus separat durchgeführt worden

$$\frac{a_j}{|a|} \quad (5.3)$$

Wie man anhand der Ergebnisse in Kapitel 4.4.3.1 sehen kann, zeigen die geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren bei der Betrachtung des gesamten Konzentrationsbereiches ohne Normierung teilweise erhebliche Überschneidungen der einzelnen Markersubstanzbereiche. Bezieht man die Normierung mit ein, so können die

Überschneidungen der geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren deutlich verringert werden. Eine eindeutige Separation der Markersubstanzen ist nun möglich. Betrachtet man lediglich die hohen Konzentrationen, so kann die Separation der Substanzbereiche weiter verbessert werden, wie nochmals in Abbildung 91 dargestellt ist.

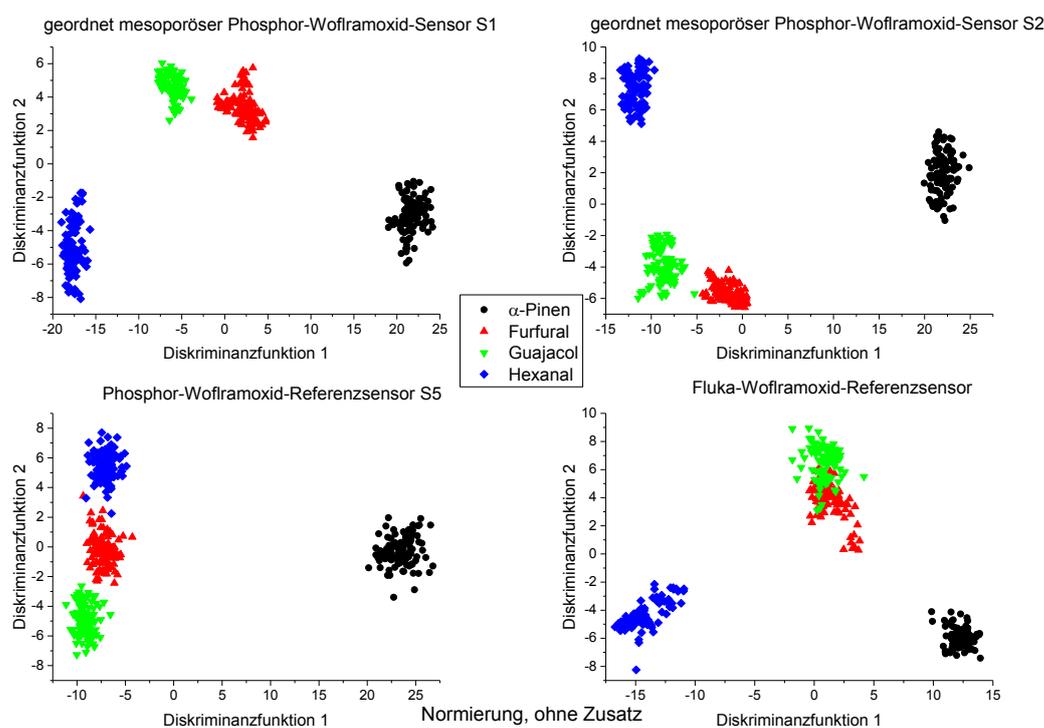


Abbildung 91: Trennung der Markersubstanzen (hoher Konzentrationsbereich) mit Normierung

Um die Qualität (Güte) der LDA-Trennung unabhängig von der visuellen Beurteilung zu bewerten, wurde auf das Wilks-Lambda (siehe Tabelle 33) zurückgegriffen. Das Wilks-Lambda stellt ein inverses Gütemaß dar, d. h. je geringer das Wilks-Lambda ausfällt, desto besser ist die Trennung der einzelnen Gruppen (siehe hierzu Kapitel 2.7.2). Die Berücksichtigung des Wilks-Lambdas als Kriterium für die Variablentrennung ist eine gängige Methode, die bereits in [Ais91], [Che06] und [Zac10] Anwendung fand.

Betrachtet man Tabelle 33, so sieht man, dass die Auswertung mit vorheriger Normierung deutlich bessere Ergebnisse liefert als ohne Normierung. Dies gilt sowohl bei der Betrachtung des „Gesamten Konzentrationsbereiches“ (Konzentrationsbereich von 5 ppm bis 100 ppm) als auch bei der Reduzierung auf „Hohe Konzentrationen“

(Konzentrationsbereich von 20 ppm bis 100 ppm). Die Normierung ist ein adäquates Mittel in der Gassensorik, um multiplikative Drifteffekte zu reduzieren [Bur14].

Für die „Hohen Konzentrationen“ mit Normierung weisen die geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren das geringste Wilks-Lambda auf, die Separation der Markersubstanzbereiche ist somit am besten. Der Wert für das Wilks-Lambda des „Fluka-Wolframoxid-Referenzsensors“ liegt jedoch im selben Bereich wie die Wilks-Lambdas der geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren, sodass nicht von einem Vorteil der geordnet mesoporösen Sensoren gesprochen werden kann. Zudem weist der Phosphor-Wolframoxid-Referenzsensor S5 das geringste Wilks-Lambda bei der Betrachtung des „Gesamten Konzentrationsbereiches“ mit Normierung auf.

	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Gesamter Konzentrationsbereich (Ohne Normierung)	0,035814	0,021916	0,014151	0,028540
Gesamter Konzentrationsbereich (Mit Normierung)	0,003276	0,004447	0,002164	0,004275
Hoher Konzentrationsbereich (Ohne Normierung)	0,000126	0,000068	0,000735	0,000088
Hoher Konzentrationsbereich (Mit Normierung)	0,000020	0,000033	0,000109	0,000037

Tabelle 33: Darstellung der Wilks-Lambdas der verwendeten Sensoren

Die geringen Werte für die Wilks-Lambdas bei vorheriger Normierung und die damit zusammenhängenden deutlichen Separationen der Markersubstanzklassen bei den verwendeten Sensoren lassen die Klassifikation unbekannter Messungen möglich erscheinen.

5.8 Die Klassifizierung unbekannter Messungen

Mit Hilfe der linearen Diskriminanzanalyse wurde zunächst gezeigt, dass sich die Daten, die durch das temperaturzyklische Messverfahren gewonnen wurden, derart unterscheiden, dass sich eine Separation der Merkmale mit ausreichender Qualität umsetzen lässt.

Als weiterer und entscheidender Aspekt wird nun die Klassifikation diskutiert. Mit Hilfe der Leave-One-Out-Kreuzvalidierung (dabei wird jeweils ein Objekt aus den bekannten Daten herausgenommen, mit den restlichen Daten die Diskriminanzanalyse durchgeführt und schließlich das herausgenommene Objekt klassifiziert – siehe hierzu Kapitel 2.7.2) ist zunächst eine Klassifikationsmatrix mit prozentualer Anzahl der korrekt klassifizierten Objekte berechnet worden. Dabei wurde ausschließlich auf bekannten Daten, die auch zum Anlernen der LDA Verwendung finden, zurückgegriffen.

Die so generierten Vorhersagegenauigkeiten geben nochmals Aufschluss über die Qualität der Markersubstanz-Diskrimination. Wie man anhand der folgenden Tabelle 34 sehen kann, liegen die Ergebnisse der Kreuzvalidierung für die verwendeten Sensoren bei über 95 %, bezogen auf den gesamten Konzentrationsbereich. Betrachtet man lediglich die hohen Konzentrationen, so steigert sich der Validierungswert sogar auf über 99,5 %, mit den höchsten Werten von jeweils 99,89 % für die geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren.

Sensoren	Sensor S1	Sensor S2	Sensor S5	Fluka-Referenzsensor
Kreuzvalidierung (Gesamter Konzentrationsbereich)	97,12 %	96,11 %	97,93 %	95,1 %
Kreuzvalidierung (Hoher Konzentrationsbereich)	99,89 %	99,89 %	99,33 %	99,67 %

Tabelle 34: Kreuzvalidierung der verwendeten Sensoren

Die hohen Werte der Kreuzvalidierung weisen auf eine gute Qualität bei der Trennung der Markersubstanzen für die verwendeten Sensoren hin, wie auch schon mithilfe des Wilks-Lambdas (siehe Kapitel 2.7.2) festgestellt werden konnte. Ähnlich hohe Werte bei der Validierung von Klassifizierungsergebnissen konnten Bur et al. bei der Untersuchung von gassensitiven Feldeffekttransistoren, basierend auf Siliziumcarbit (SiC-FET), feststellen [Bur14]. Darüber hinaus fand die Kreuzvalidierung noch in verschiedenen weiteren Arbeiten zur Beurteilung von Klassifikation Anwendung wie z. B. in [Bal12] oder [Dym14].

Die eigentliche Zuordnung der unbekanntem Messungen erfolgte anschließend nach dem Wahrscheinlichkeitsprinzip, das die Klassifikation als statistisches Entscheidungsproblem ansieht (Kapitel 2.7.2). Wie man anhand der Ergebnistabellen in Kapitel 4.4.3.3 sehen kann, liefert die Zuordnung der unbekanntem Messungen Werte von mehr als 85 % für den gesamten Konzentrationsbereich und von annähernd jeweils 100 % bei der Reduzierung auf hohe Konzentrationen.

Eine Ausnahme stellt dabei die Zuordnung des Furfurals dar. Bei der Betrachtung des gesamten Konzentrationsbereiches konnte lediglich beim Fluka-Wolframoxid-Referenzsensor eine eindeutige Zuordnung zum Furfural-Bereich getroffen werden. Bessere Ergebnisse liefert die Betrachtung des hohen Konzentrationsbereiches. Hier erfolgte zudem eine eindeutige Zuordnung bei den geordneten mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2. Gründe für die mangelnde Zuordnung der unbekanntem Furfural-Messung liegen in den auftretenden Drifteffekten (Abweichungen der Zyklenverläufe gegenüber den Verläufen, die zum Anlernen der LDA herangezogen wurden). Durch Erweiterung der Statistik, d.h. durch Verwendung weiterer Trainingsdatensätze, kann hier Abhilfe geschaffen werden. Selbiges wurde auch von Bur et al. [Bur14] bei der Betrachtung ihrer Daten vorgeschlagen.

Ein weiterer Grund für die mangelnde Zuordnung liegt auch in der nicht ausreichend ausgeprägten Separation einzelner Objekte bei der Betrachtung des gesamten Konzentrationsbereiches. Die Reduzierung auf hohe Konzentrationsbereiche und damit auf deutliche Zyklenverlaufsausprägungen bei Angebot der einzelnen Markersubstanzen hat bereits deutlich verbesserte Ergebnisse gezeigt.

Eine Zuordnung unbekannter Messungen zu den Markersubstanzbereichen ist nochmals für den geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensor S2 in Abbildung 92 dargestellt.

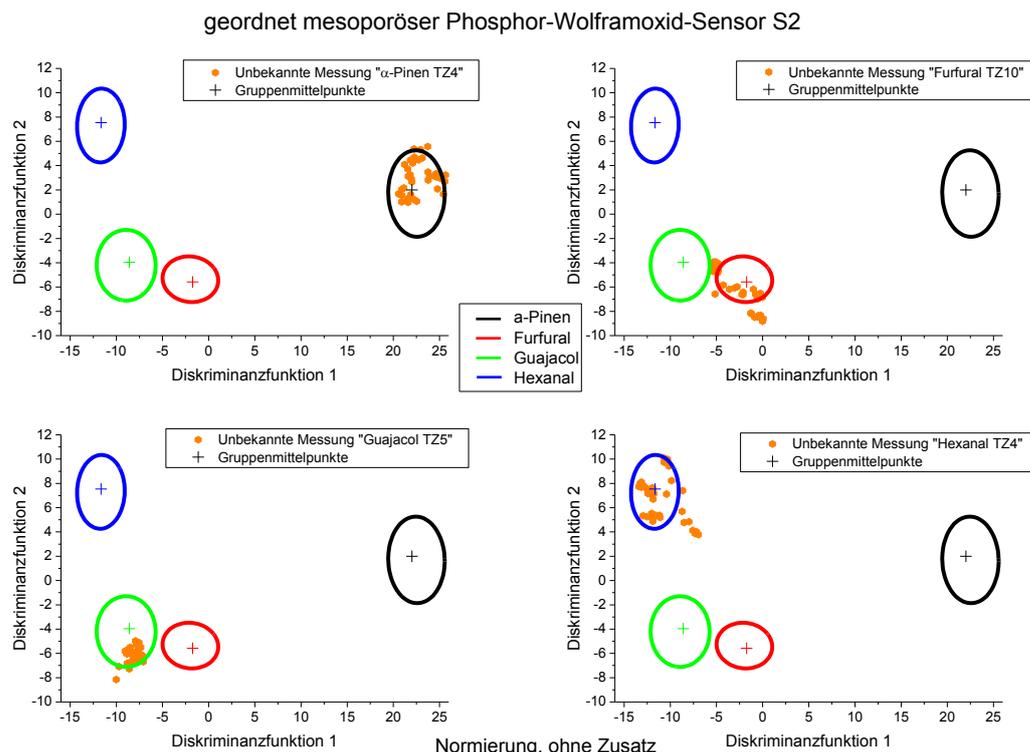


Abbildung 92: Hohe Konzentration geordnet mesoporöser Phosphor-Wolframoxid Sensor S2

Die prozentuale Gruppenzugehörigkeit multipliziert mit der für den jeweiligen Sensor ermittelten Kreuzvalidierung ergibt schließlich die Wahrscheinlichkeit, mit der die für die LDA unbekanntes Messungen richtig zugeordnet werden. Eine Übersichtstabelle für die „Hohen Konzentrationen“ ist im Folgenden nochmals dargestellt und zeigt überwiegend Zuordnungswahrscheinlichkeiten von > 98 %.

Hohe Konzentration	α -Pinen	Furfural	Guajacol	Hexanal
Sensor S1	99,89 %	99,89 %	99,89 %	99,89 %
Sensor S2	99,89 %	99,89 %	99,89 %	99,89 %
Sensor S5	99,33 %	68,87 %	99,33 %	99,33 %
Fluka-Referenzsensor	99,67 %	98,34 %	98,34 %	99,67 %

Tabelle 35: Wahrscheinlichkeitstabelle für die „Hohen Konzentrationen“

5.9 Die hierarchische LDA-Auswertung

Zwar stellt die bloße Identifikation eines bestimmten Stoffes (z. B. Fufural als Indikator einer beginnenden Verschmelzung [Pac13]) für die Branddetektion ein ausreichendes Kriterium dar, doch gibt es zudem weitere Anwendungen, in denen eine genauere Konzentrationsidentifikation notwendig erscheint. So hat Sagunski et al. [Sag03] Richtwerte für die Innenraumlufte von bicyclischen Terpene, allen voran deren Leitsubstanz α -Pinen, empfohlen. Zudem dient bei Butter das über die Dauer der Lagerung ansteigende Hexanal zur Qualitätsidentifikation [Pan11]. In beiden Fällen ist also eine genauere Identifikation der Stoffkonzentration notwendig.

Zur Identifikation einzelnen Konzentrationen wurde in dieser Arbeit die hierarchische LDA-Auswertung angewandt. Für die vorliegende unbekannte Messung wird dazu zunächst die Stoffzugehörigkeit überprüft, anschließend die Einordnung in Konzentrationsbereiche und schließlich die Zuordnung zu einer bestimmten Konzentrationsstufe.

Ein ähnliches Vorgehen beschreibt Reimann in seiner Arbeit, die auf eine Brandüberwachung unter Tage abzielt. Dort wird zunächst eine Approximation der durch einen speziellen Temperaturzyklus gewonnenen Sensorsignale mittels Legendre-Polynomen inklusive der damit verbundenen Normierung durchgeführt. Die so geglätteten Sensorsignalkurven werden anschließend mittels hierarchischem Algorithmus unter Anwendung mehrerer LDA-Projektionen ausgewertet und ermöglichen somit eine Entscheidung bezüglich einer „Brand“ oder „Nicht-Brand“ Situation [Rei11]. Durch die Glättung der Sensorsignale mittels Legendre-Polynomen und der vorgeschobenen Trennung in drei relative Feuchten sowie die Bestimmung der CH_4 Hintergrundkonzentration wird die richtige Zuordnung zu einem Alarm, Warn- oder Nicht-Alarm-Ereignis in den folgenden Separations- und Entscheidungsstufen der hierarchischen LDA von Reimann [Rei11] deutlich verbessert.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass geordnet mesoporöse Phosphor-Wolframoxid-Sensoren eine deutlich verbesserte Sensitivität auf die Markersubstanzen Furfural, Guajacol, α -Pinen und Hexanal aufweisen als die verwendeten Referenzsensoren. Zudem konnte mit Hilfe des temperaturzyklischen Betriebes und der linearen

Diskriminanzanalyse eine Trennung der einzelnen Komponenten und damit eine Erhöhung der Selektivität erzielt werden.

Diese ersten grundlegenden Untersuchungen geordnet mesoporöser Phosphor-Wolframoxid-Sensoren sind nicht nur im Hinblick auf eine frühe Branddetektion mittels organischer Rauchgaskomponenten von Interesse. So wird z. B. Furfural unter anderem auch als Signalstoff in der Lebensmittelkonservierung verwendet. Es dient neben Hydroxymethylfurfural als Indikator für den Qualitätsverlust von Lebensmitteln und damit zur Bestimmung der Effektivität einer Hitzebehandlung [Ber06b]. Ein weiteres Feld, in dem Furfural als Marker Verwendung findet, ist die Zersetzung von Papierisolation in Leistungstransformatoren. Durch Messung der Furfurole mittels chemischer Analyse können Rückschlüsse auf den Zustand der Papierisolation gezogen werden [Has06].

Auch die übrigen in dieser Arbeit verwendeten Markersubstanzen finden anderweitig Verwendung. So wird α -Pinen z. B. zum Nachweis von Verschnitten von teurem Mohnöl mit dem wesentlich billigeren Sonnenblumenöl verwendet. α -Pinen ist die flüchtige Hauptkomponente des Sonnenblumenöls und wird mittels Festphasen-mikroextraktion und GC-MS detektiert [Kri10].

Im engen Zusammenhang mit dieser Arbeit steht die Detektion von Guajacol und 4-Methylguajacol in Weintrauben und Weinen als Marker für den unerwünschten „Rauchmakel“. Durch ausgedehnte Brände nehmen die Trauben organische Rauchgaskomponenten auf, wodurch sich eine unerwünschte, rauchige Note ausbildet [Her11].

Zur Qualitätsbestimmung von Butter [Pan11] oder Pflanzenöl [Ha11] während der Lagerung wird die Markersubstanz Hexanal verwendet. Durch Auto-Oxidation von ungesättigten Fettsäuren entsteht unter anderem Hexanal als Sekundärprodukt. Die Konzentration des Hexanals steigt während der Lagerung kontinuierlich an und kann daher als Qualitätsnachweis verwendet werden [Pan11].

Neben der Trennung der Markersubstanzen mit Hilfe der linearen Diskriminanzanalyse sind zudem Klassifizierungen unbekannter Objekte im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden. Dabei erfolgte zunächst eine einfache Zuordnung zu den Markersubstanzen, bevor dann in der hierarchischen LDA-Auswertung eine konzentrationsabhängige Zuordnung durchgeführt wurde. Für eine praktische

Anwendung in der Branddetektion unter realen Bedingungen sind jedoch noch viele weitere Untersuchungen notwendig. Gleichwohl kann diese Arbeit als Grundlage von Brandmeldesystemen mit geordnet mesoporösen Wolframoxid-Sensoren im temperaturzyklischen Betrieb mit nachgeschalteten LDA-Auswertungen gesehen werden.

Anhang

Anhang A: N₂-Physisorptions-Messungen

Im Folgenden sind die Stickstoff-Physisorptions-Messungen der Proben 1, 2 und 5 dargestellt. Die Stickstoff-Physisorptions-Messung der Probe 3 ist in Kapitel 4.1 zu sehen, für die Probe 4 liegen keine Daten vor. Die Porengrößen, sowie die spezifischen Oberflächen und die Porenvolumen sind in der Tabelle 8 (Kapitel 4.1) aufgelistet.

Probe 1 (laut Vorschrift von Rossinyol)

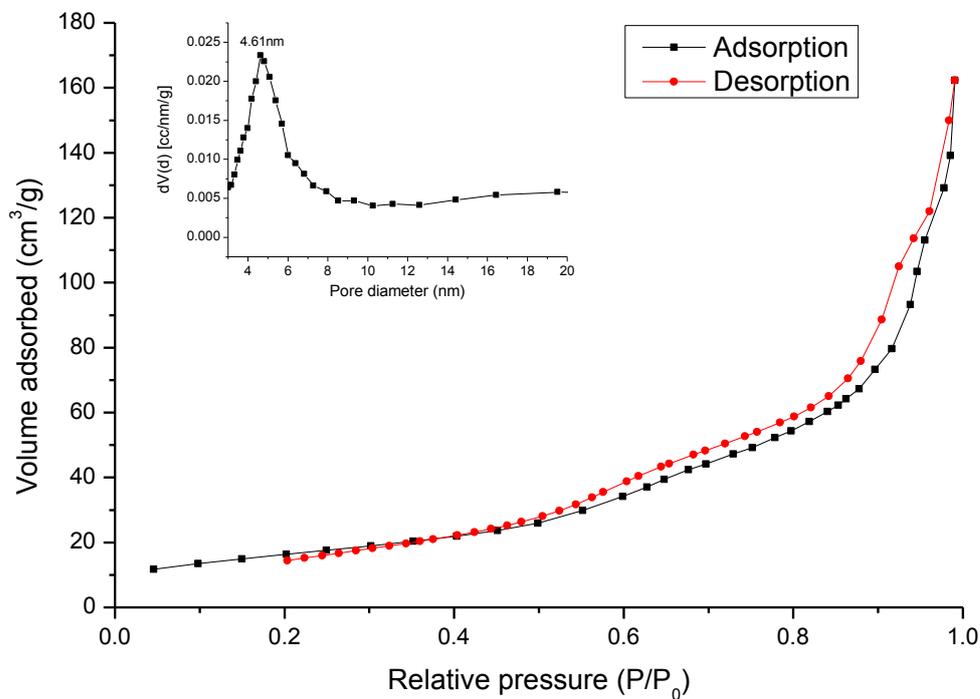


Abbildung 93: Stickstoff-Physisorptionsmessung und Porengrößenverteilung (innerer Graph) für geordnet mesoporöses Phosphor-Wolframoxid (Probe 1)

Probe 2 (mit Filtration, ohne Waschen)

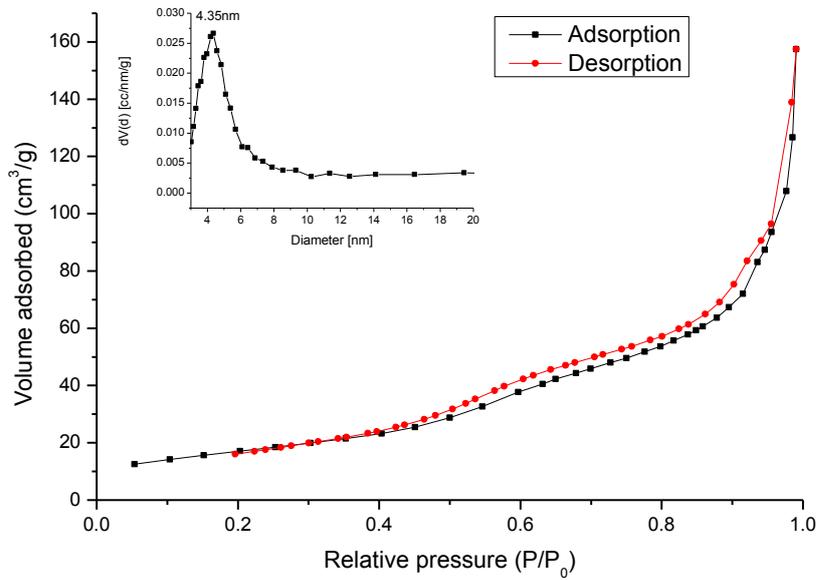


Abbildung 94: Stickstoff-Physisorptionsmessung und Porengrößenverteilung (innerer Graph) für geordnet mesoporöses Phosphor-Wolframoxid (Probe 2)

Probe 5 (Referenz)

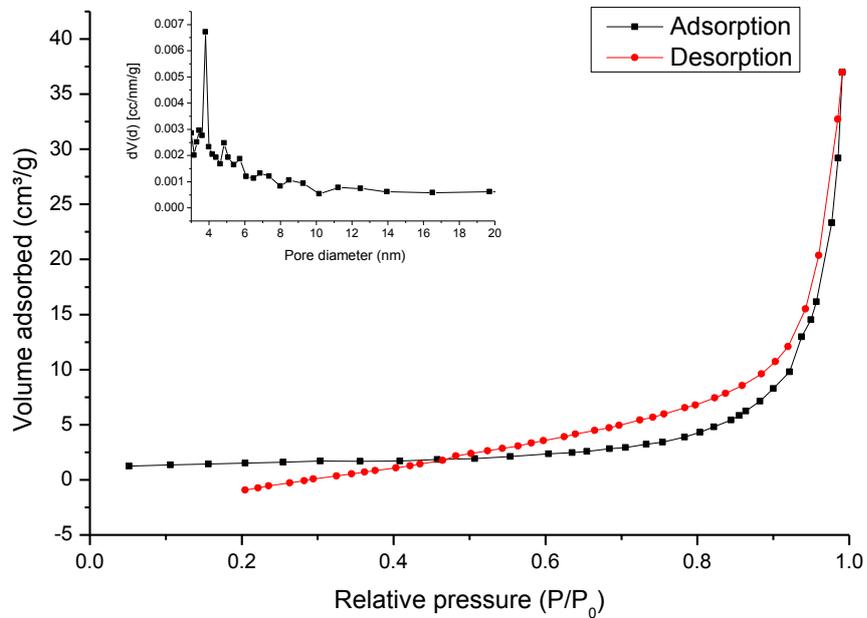


Abbildung 95: Stickstoff-Physisorptionsmessung und Porengrößenverteilung (innerer Graph) für Phosphor-Wolframoxidreferenz (Probe 5)

Anhang B: Massenspektren

Die Massenspektren der Markersubstanzen α -Pinen, Guajacol und Hexanal nach NIST [NIST] sind im Folgenden aufgeföhrt:

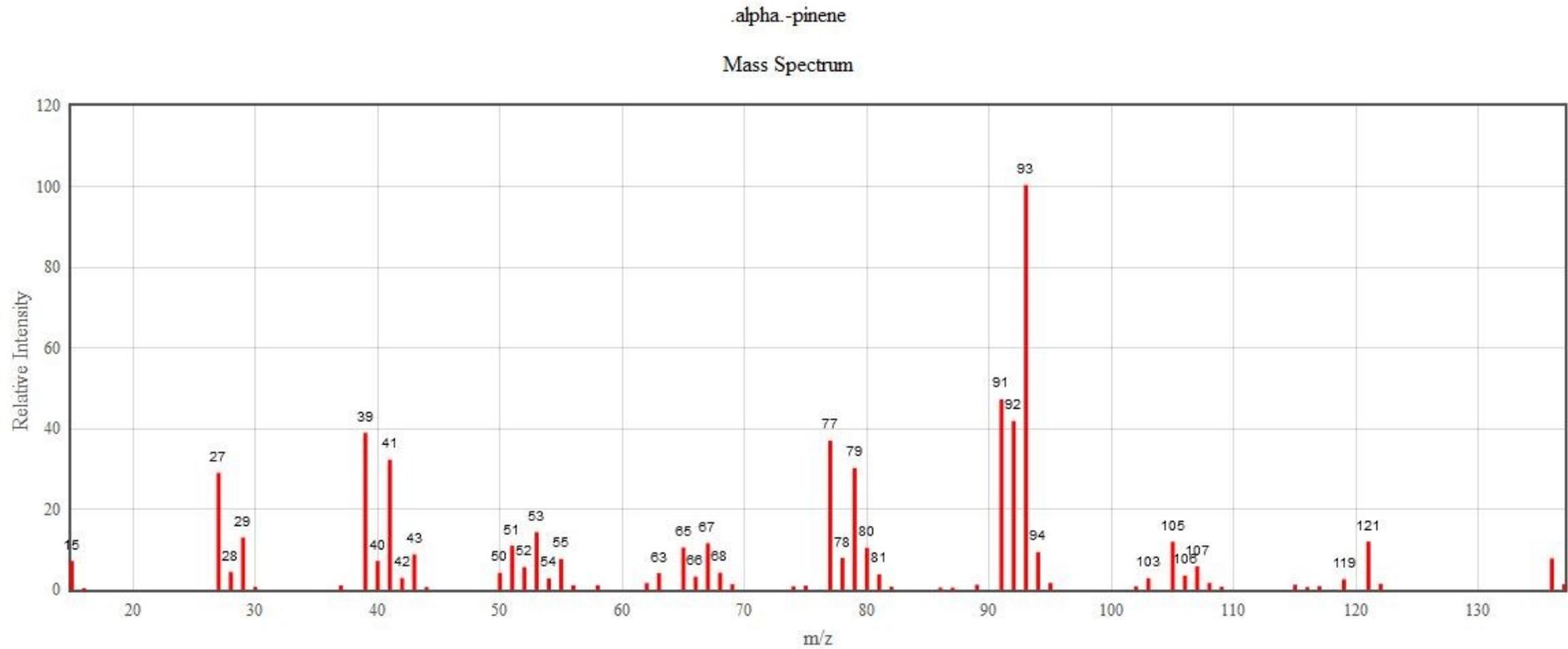


Abbildung 96: α -Pinen-Massenspektrum [NIST]

Phenol, 2-methoxy-
Mass Spectrum

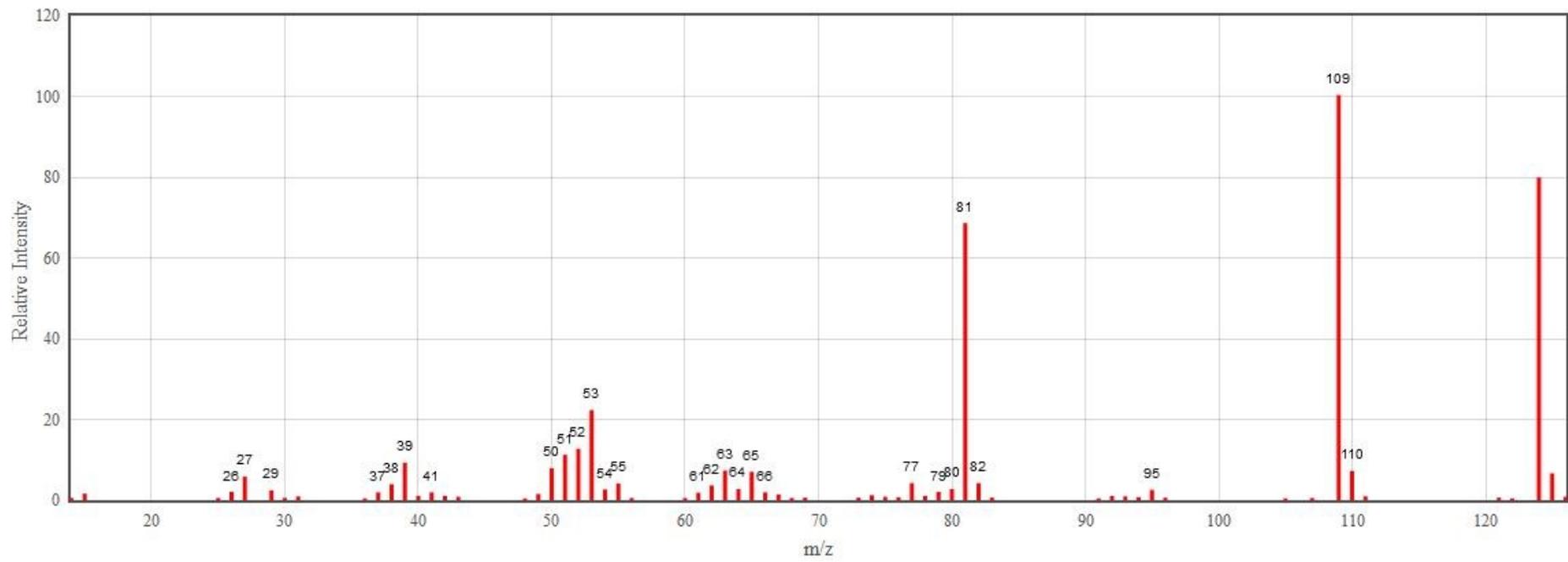


Abbildung 97: Guajacol-Massenspektrum [NIST]

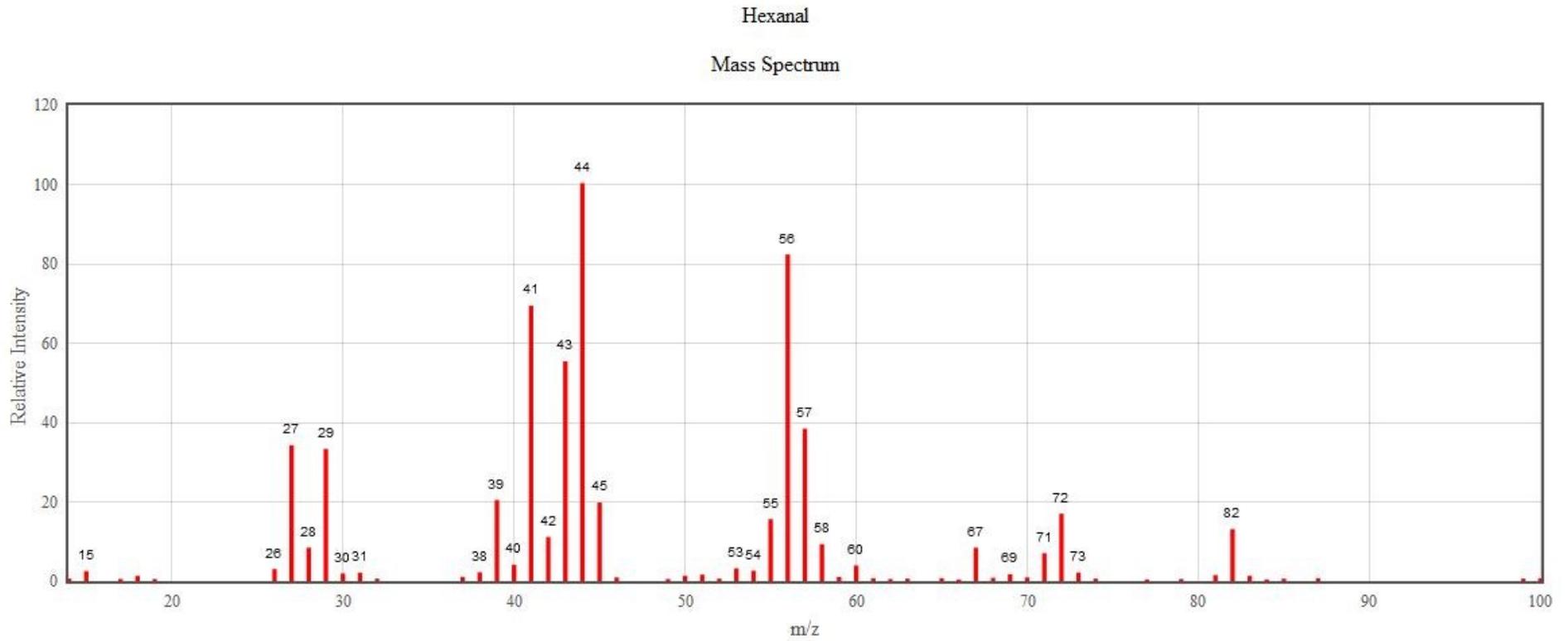


Abbildung 98: Hexanal-Massenspektrum [NIST]

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: WO ₃ -Farben in Abhängigkeit der Stöchiometrie [Lex], [Rie07].....	23
Tabelle 2: Kristallographische Phasen des WO ₃ in Abhängigkeit der Temperatur [Woo96], [Vog99]	24
Tabelle 3: Aktivierungsenergien von WO ₃ [Ski03]	26
Tabelle 4: Prozentualer Anteil der Hauptbaustoffe des Holzes [Rot02], [Alé95], [Sha82], [Fen03]	29
Tabelle 5: Sensorübersicht.....	49
Tabelle 6: Ergebnisse zum Chromatogramm aus Abbildung 30	66
Tabelle 7: Elemente aus dem EDX-Spektrum (Angaben in Atomprozent).....	71
Tabelle 8: Spezifische Oberfläche und Porendurchmesser der Proben 1 - 3 und 5	75
Tabelle 9: Zeitkonstant $t_{1/5}$ (in Sekunden) nach Einschalten des Gasimpulses	90
Tabelle 10: Zeitkonstant $t_{1/5}$ (in Sekunden) nach Ausschalten des Gasimpulses	91
Tabelle 11: Zeitkonstant $t_{1/10}$ (in Sekunden) nach Ausschalten des Gasimpulses	91
Tabelle 12: Wahrscheinlichkeitstabelle des geordnet mesoporösen Phosphor- Wolframoxid-Sensors S1	103
Tabelle 13: Wahrscheinlichkeitstabelle des geordnet mesoporösen Phosphor- Wolframoxid-Sensors S2	104
Tabelle 14: Wahrscheinlichkeitstabelle des Phosphor-Wolframoxid- Referenzsensors S5	105
Tabelle 15: Wahrscheinlichkeitstabelle des Fluka-Wolframoxid-Referenzsensors	106
Tabelle 16: Wahrscheinlichkeitstabelle des mesoporösen Phosphor-Wolframoxid- Sensors S1	107
Tabelle 17: Wahrscheinlichkeitstabelle des mesoporösern Phosphor-Wolframoxid- Sensors S2.....	108
Tabelle 18: Wahrscheinlichkeitstabelle des Phosphor-Wolframoxid- Referenzsensors S5	109
Tabelle 19: Wahrscheinlichkeitstabelle des Fluka-Wolframoxid-Referenzsensors	110
Tabelle 20: Wahrscheinlichkeitstabelle für 7,5 ppm α -Pinen - Test auf Stoffzugehörigkeit	113
Tabelle 21: Wahrscheinlichkeitstabelle für 7,5 ppm α -Pinen - Test auf Bereichszugehörigkeit	114

Tabelle 22: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Furfural - Test auf Stoffzugehörigkeit.....	116
Tabelle 23: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Furfural - Test auf Bereichszugehörigkeit.....	117
Tabelle 24: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Furfural - Test auf Konzentrationszugehörigkeit	118
Tabelle 25: Wahrscheinlichkeitstabelle für 15 ppm Guajacol - Test auf Stoffzugehörigkeit.....	119
Tabelle 26: Wahrscheinlichkeitstabelle für 15 ppm Guajacol - Test auf Bereichszugehörigkeit.....	121
Tabelle 27: Wahrscheinlichkeitstabelle für 15 ppm Guajacol - Test auf Konzentrationszugehörigkeit	122
Tabelle 28: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Hexanal - Test auf Stoffzugehörigkeit.....	123
Tabelle 29: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Hexanal - Test auf Bereichszugehörigkeit.....	124
Tabelle 30: Wahrscheinlichkeitstabelle für 60 ppm Hexanal - Test auf Konzentrationszugehörigkeit	125
Tabelle 31: Zeitkonstant $t_{1/5}$ (in Sekunden) nach Einschalten des Gasimpulses für die Sensoren S1 und S2.....	136
Tabelle 32: Zeitkonstant $t_{1/5}$ (in Sekunden) nach Ausschalten des Gasimpulses für die Sensoren S1 und S2.....	136
Tabelle 33: Darstellung der Wilks-Lambdas der verwendeten Sensoren	141
Tabelle 34: Kreuzvalidierung der verwendeten Sensoren.....	142
Tabelle 35: Wahrscheinlichkeitstabelle für die „Hohen Konzentrationen“	144

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Energieniveaus im Bereich der Korngrenzen (links ohne Oberflächenbeladung; rechts mit Oberflächenbeladung) [adaptiert von Ski03]	13
Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer polykristallinen Schicht mit Sauerstoffbedeckung [adaptiert von Mad89].....	16
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Partikelverbindungen: a) offener Neck, b) geschlossener Neck, c) Doppel-Schottky-Kontakt [adaptiert nach Ulr03]	17
Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Potentialdiagramms für Physisorption und Chemisorption [adaptiert von Hen91]	19
Abbildung 5: Spillover von Wasserstoff und Sauerstoff auf die Halbleiteroberfläche [adaptiert von Mad89]	22
Abbildung 6: Ausbreitung der induzierten Verarmungsrandschichten durch Katalysatoren auf der Oberfläche ohne und mit Überlappung der Randschichten [adaptiert von Mad89].....	22
Abbildung 7: Perowskit-Struktur einer AMO_3 Verbindung, wobei das Metall (M) mit den Sauerstoffatomen (O) einen Oktaeder bilden. Beim WO_3 fehlt das Zentralatom (A) gegenüber der reinen Perowskit-Struktur [adaptiert von Sal05]..	24
Abbildung 8: Berechnete Bandstruktur des WO_3 . Der Energienullpunkt wurde so gewählt, dass er mit der Fermi-Energie des Materials übereinstimmt [adaptiert von Cor97].....	25
Abbildung 9: Klassifizierung poröser Materialien [adaptiert von Sol02]	27
Abbildung 10: Schematische Darstellung der M41S-Silika a) MCM 41 (hexagonal) b) MCM-48 (kubisch) c) MCM-50 (lamellar) [Cor07], [Hof06]	27
Abbildung 11: Schematische Darstellung des nanocasting Verfahrens [adaptiert von SMS13].....	28
Abbildung 12: Schema der chemischen Holzkomponenten [adaptiert von Fen03]	30
Abbildung 13: Cellulose-Kette mit Cellobiose-Einheit [adaptiert von Fen03]	31
Abbildung 14: Hauptbestandteile der Hemicellulose [adaptiert von Fen03]	32
Abbildung 15: Lignin-Grundbausteine [adaptiert von Fen03]	33
Abbildung 16: Thermische Analyse von Buchenholz (<i>Fagus sylvatica</i>) und dessen Komponenten [adaptiert von Fen03]	35
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Cellulose Zersetzung nach [Lin09].....	37

Abbildung 18: Möglicher Reaktionsweg der Zersetzung von Hemicellulose [adaptiert von Fen03]	39
Abbildung 19: UST-Sensorsubstrat	45
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Sensorsubstrates mit der Al ₂ O ₃ -Keramik (beige), der Interdigitalstruktur (schwarz) und dem U-förmigen Heizers (rot)	46
Abbildung 21: Schematische Darstellung der verwendeten Messelektronik.....	52
Abbildung 22: IAP Messbox.....	53
Abbildung 23: Gasmischsystem.....	55
Abbildung 24: „Main“-Menu der Linearen-Diskriminanzanalyse-Software.....	56
Abbildung 25: „Anzeigemodus“ der Linearen-Diskriminanzanalyse-Software	57
Abbildung 26: Graphische Darstellung im „LDA-Klass“ Programm.....	57
Abbildung 27: Mobiles Massenspektrometer	59
Abbildung 28: Klassifizierung der Physisorptionsisothermen nach IUPAC [Sin85]	61
Abbildung 29: Klassifizierung der Hystereseformen nach IUPAC [Sin85]	62
Abbildung 30: GC/MS-Analyse der Rauchgase an verschwelendem Holz (Erläuterungen zu den Peaks des Chromatogramms finden sich in Tabelle 6).....	65
Abbildung 31: Anstieg der für Furfural signifikanten Massen im Temperaturbereich von 0 °C – 400 °C	68
Abbildung 32: Anstieg der für Hexanal signifikanten Massen im Temperaturbereich von 0 °C - 400 °C	68
Abbildung 33: Furfural-Massenspektrum [NIST].....	69
Abbildung 34: REM-Aufnahme 1	70
Abbildung 35: REM-Aufnahme 2	71
Abbildung 36: Weitwinkel-XRD der verwendeten Proben S1-S5 und XRD- Referenzdaten (ICDD card No.18-1417)	72
Abbildung 37: Kleinwinkel-XRD der mesoporösen Proben 1 - 4 (Innenliegend: XRD-Kleinwinkeldarstellung des KIT-6 Silika als Referenz – entnommen aus [Bec08]).....	73
Abbildung 38: Kleinwinkel-XRD der Probe 5 (Innenliegend: XRD- Kleinwinkeldarstellung des KIT-6 Silika als Referenz – entnommen aus [Bec08]).....	74
Abbildung 39: Stickstoff-Physisorptionsmessung und Porengrößenverteilung (innerer Graph) für geordnet mesoporöses Phosphor-Wolframoxid (Probe 3).....	75

Abbildung 40: Temperaturabhängige Sensorselektivitäten auf 9 ppm Furfural bei 6 % relativer Feuchte	77
Abbildung 41: Temperaturabhängige Sensorselektivitäten auf 9 ppm Guajacol bei 6 % relativer Feuchte	78
Abbildung 42: Temperaturabhängige Sensorselektivitäten auf 7,8 ppm Hexanal bei 6 % relativer Feuchte	79
Abbildung 43: Temperaturabhängige Sensorselektivitäten auf 9 ppm α -Pinen bei 6 % relativer Feuchte	80
Abbildung 44: Verwendete Konzentrationsverläufe	82
Abbildung 45: Sensorreaktionen auf Furfural (Konzentration von 20 – 108,8 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %	83
Abbildung 46: Sensorreaktionen auf Furfural (Konzentration von 2,3 – 20 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %	83
Abbildung 47: Sensorreaktionen auf Guajacol (Konzentration von 20,1 – 109 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %	84
Abbildung 48: Sensorreaktionen auf Guajacol (Konzentration von 2,4 – 20,1 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %	85
Abbildung 49: Sensorreaktionen auf Hexanal (Konzentration von 19,1 – 107,9 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %	86
Abbildung 50: Sensorreaktionen auf Hexanal (Konzentration von 1,3 – 19,1 ppm) bei einer Sensortemperatur von 400 °C und einer relativen Feuchte von 6 %	86
Abbildung 51: Sensorreaktionen auf α -Pinen (Konzentration von 20,3 – 108,8 ppm) bei einer Sensortemperatur von 450 °C und einer relativen Feuchte von 6 %	87
Abbildung 52: Sensorreaktionen auf α -Pinen (Konzentration von 2,5 – 20,3 ppm) bei einer Sensortemperatur von 450 °C und einer relativen Feuchte von 6 %	88
Abbildung 53: Abfallzeiten der Steigung des Sensorsignals bei angelegtem Rechteckgassignal.....	89
Abbildung 54: Exemplarische Darstellung des Kurvenverlaufes nach Einschalten (rote Linie) bzw. Ausschalten (blaue Linie) des Gasimpulses beim Sensor S1	90
Abbildung 55: Dreiecks-Zyklus.....	92
Abbildung 56: Konzentrationsangebot der Markersubstanzen.....	93
Abbildung 57: Temperaturzyklische Furfural Konzentrationsmessung.....	94
Abbildung 58: Temperaturzyklische Guajacol Konzentrationsmessung.....	95
Abbildung 59: Temperaturzyklische Hexanal Konzentrationsmessung.....	96

Abbildung 60: Temperaturzyklische α -Pinen Konzentrationsmessung	97
Abbildung 61: Trennung der Markersubstanzen (Gesamter Konzentrationsbereich) ...	99
Abbildung 62: Trennung der Markersubstanzen (Hohe Konzentrationen).....	99
Abbildung 63: Trennung der Markersubstanzen (Gesamter Konzentrationsbereich) mit Normierung	100
Abbildung 64: Trennung der Markersubstanzen (Hoher Konzentrationsbereich) mit Normierung	101
Abbildung 65: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S1 (Gesamter Konzentrationsbereich)	103
Abbildung 66: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S2 (Gesamter Konzentrationsbereich)	104
Abbildung 67: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S5 (Gesamter Konzentrationsbereich)	105
Abbildung 68: Zuordnung unbekannter Messungen für den Fluka-Wolframoxid- Referenzsensor (Gesamter Konzentrationsbereich)	106
Abbildung 69: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S1 (Hoher Konzentrationsbereich)	107
Abbildung 70: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S2 (Hoher Konzentrationsbereich)	108
Abbildung 71: Zuordnung unbekannter Messungen für den Sensor S5 (Hoher Konzentrationsbereich)	109
Abbildung 72: Zuordnung unbekannter Messungen für den Fluka-Wolframoxid- Referenzsensor (Hoher Konzentrationsbereich)	110
Abbildung 73: Hierarchische LDA-Auswertung	111
Abbildung 74: Stoffzuordnung α -Pinen.....	112
Abbildung 75: Konzentrationsbereichszuordnung α -Pinen.....	114
Abbildung 76: Einzelkonzentrationszuordnung α -Pinen.....	115
Abbildung 77: Stoffzuordnung Furfural	116
Abbildung 78: Konzentrationsbereichszuordnung Furfural.....	117
Abbildung 79: Einzelkonzentrationszuordnung Furfural.....	118
Abbildung 80: Stoffzuordnung Guajacol	119
Abbildung 81: Konzentrationsbereichszuordnung Guajacol	120
Abbildung 82: Einzelkonzentrationszuordnung Guajacol	121
Abbildung 83: Stoffzuordnung Hexanal	122

Abbildung 84: Konzentrationsbereichszuordnung Hexanal	123
Abbildung 85: Einzelkonzentrationszuordnung Hexanal	125
Abbildung 86: Temperaturabhängige Sensitivität der geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid-Sensoren S1 und S2 auf die Markersubstanzen.....	129
Abbildung 87: Sensorreaktion des geordnet mesoporösen Phosphor-Wolframoxid- Sensors S1 bei 250 °C und 400 °C auf 9 ppm Furfural	130
Abbildung 88: Kleinwinkel P-XRD Aufnahmen und N ₂ -Physisorptions-Isotherme (mit Porengrößenverteilung im kleinen Bild) an mesoporösen SnO ₂ -Schichten zeigen, dass keine signifikanten Änderungen nach den Temperaturbehandlungen mit verschiedenen Temperaturen (200 °C – 400 °C) auftreten.	132
Abbildung 89: Übersichtsdarstellung der Sensorsensitivitäten bei unterschiedlichen Konzentrationen der jeweiligen Markersubstanz	133
Abbildung 90: Übersichtsdarstellung der jeweiligen Sensitivitäten der verwendeten Sensoren.....	135
Abbildung 91: Trennung der Markersubstanzen (hoher Konzentrationsbereich) mit Normierung.....	140
Abbildung 92: Hohe Konzentration geordnet mesoporöser Phosphor-Wolframoxid Sensor S2	144
Abbildung 93: Stickstoff-Physisorptionsmessung und Porengrößenverteilung (innerer Graph) für geordnet mesoporöses Phosphor-Wolframoxid (Probe 1)	148
Abbildung 94: Stickstoff-Physisorptionsmessung und Porengrößenverteilung (innerer Graph) für geordnet mesoporöses Phosphor-Wolframoxid (Probe 2)	149
Abbildung 95: Stickstoff-Physisorptionsmessung und Porengrößenverteilung (innerer Graph) für Phosphor-Wolframoxidreferenz (Probe 5).....	149
Abbildung 96: α -Pinen-Massenspektrum [NIST]	150
Abbildung 97: Guajacol-Massenspektrum [NIST].....	151
Abbildung 98: Hexanal-Massenspektrum [NIST].....	152

Literaturverzeichnis

- [Ais91] T. Aishima, "Aroma Discrimination by Pattern Recognition Analysis Responses from Semiconductor Gas Sensor Array", *J. Agric. Food Chem.* 39, 752 – 756, 1991
- [Alé96] R. Alén et al., "Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36, 137-148, 1996
- [Als05] H. M. Alsyouri and J. Y. S. Lin, "Gas Diffusion and Microstructural Properties of Ordered Mesoporous Silica Fibers", *J. Phys. Chem. B* 109, 13623-13629, 2005
- [Ank10] Z. Ankara, „Untersuchungen zum Einsatz von mikrostrukturierten Halbleitersensoren in der heutigen Gebäudebrandmeldetechnik“, Dissertation, Erschienen in der Reihe „Aktuelle Berichte aus der Mikrosystemtechnik - Recent Developments in MEMS“ Herausgegeben von Prof. Dr. Andreas Schütze und Prof. Dr. Helmut Seidel, Shaker-Verlag, Aachen, ISBN 978-3-8322-7310-1, 2010
- [Ari06] M. E. Arias et al., "Thermal transformations of pine wood components under pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry conditions", *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77, 63-67, 2006
- [Bal98] S. Balakrishnama and A. Ganapathiraju, "Linear Discriminant Analysis – A brief Tutorial", Institute for Signal and Information Processing, Mississippi State University, 1998
- [Bal12] S. Balasubramanian et al., "Investigation of Different Gas Sensor-Based Artificial Olfactory Systems for Screening *Salmonella typhimurium* Contamination in Beef", *Food Bioprocess Technol* 5, 1206-1219, 2012

- [Bec92] J. S. Beck et al., "A new Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", J. Am. Chem. Soc. 114, 10834-10843, 1992
- [Bec08] B. Becker, „Darstellung von mesoporösem Zindioxid durch die Nanocasting-Methode und Anwendung in der Gassensorik“, Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen, 2008
- [Ber05] L. Bergmann und C. Schaefer, „Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6 Festkörper“, de Gruyter Verlag, Berlin-New York, 2005
- [Ber06a] A. Bermak et al., "Pattern Recognition Techniques for Odor Discrimination in Gas Sensor Array", American Scientific Publishers, Volume X, 1-17, 2006
- [Ber06b] W. Bertholdt und S. Beil-Seidler, „Mittel und Verfahren zum Nachweis von Furfuralen“, Merck Patent GmbH, DE102004050209A1, <http://www.patent-de.com/20060420/DE102004050209A1.html>
Anmeldung 15.10.2004, Offenlegung 20.04.2006
- [Ber13] M. Bertau et al., „Industrielle Anorganische Chemie“, 4. Auflage Wiley-VCH Verlag, 2013
- [Bet10] I. Bettermann et al., „Membranverfahren zur Auftrennung von gasförmigen und flüssigen Stoffgemischen“, www.analytik-news.de, Publikationsdatum: 19.08.2010
- [BIO] Abschlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt BioHot (Bionisch optimierte Holz Trocknung), Förderkennzeichen 01RB0804, 2012

- [Boc00] J. Bock, „Selektives und rekali­brierbares Sensorsystem zur Messung charakteristischer Verbindungen in Röstprozessen“, Dissertation am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, 2000
- [Bra14] Forum Brandrauchprävention e.V., <http://www.rauchmelderlebensretter.de/home/warum-rauchmelder/brandtote-sind-rauchtote/>
Abgerufen am 11.11.2014
- [Bre98] K. Breuer und E. Mayer, „Ist Holz ein ungesundes Bauprodukt“, IBP-Mitteilung 342, 25, Neue Forschungsergebnisse, kurz gefasst, 1998
- [Bre09] M. Brebu and C. Vasilem, “Thermal Degradation of Lignin – A Review”, Cellulose Chemistry and Technology 353, 2009
- [Bud12] H. Budzikiewicz, M. Schäfer, „Massenspektrometrie“, Wiley-VCH Verlag, 2012
- [Bur96] A. J. Burggraaf and L. Cot, “Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology”, Elsevier, 1996
- [Bur14] C. Bur et al., “Selectivity enhancement of SiC-FET gas sensors by combining temperature and gate bias cycled operation using multivariate statistics”, Sensors and Actuators B 193, 931-940, 2014
- [Car11] Gebrauchsanweisung „Rauchwarnmelder RM1“, Careware Schweiz GmbH, Version Mai 2011
- [Cir07] Cirrus (LM99) User Manual, “MKS Instruments, Inc”, 2007
- [Che06] Q. Cheng et al., “Logistic Regression for Feature Selection and Soft Classification of Remote Sensing Data”, IEEE Geoscience and Remote Sensing Letter, Vol. 3, No. 4, October 2006

- [Cho97] V. R. Choudhary und S. D. Sansare, "Thermal, hydrothermal and acid-base stability of highly siliceous MCM-41 mesoporous material", *Journal of Chemical Sciences* 109 (4), 229-233, 1997
- [Cor97] F. Corà et al., "Transition Metal Oxide Chemistry: Electronic Structure of WO_3 , ReO_3 , and NaWO_3 ", *J. Phys. Chem. B* 101, 3945-3952, 1997
- [Cor07] M. Cornelius, „Studien zur Synthese mesoporöser Organosilica-Hybridmaterialien mit konjugierten π -Systemen“, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2007
- [Dec10] R. Decker et al., „Handbuch der sozialwissenschaftlichen Datenanalyse“, Springer Link, 2010
- [Deb06] S. K. Deb, "Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide", *Philosophical Magazine* 27:4, 801-822, 1973
- [Den14] Y. Deng et al., "Highly Ordered Mesoporous Tungsten Oxides with a Large Pore Size and Crystalline Framework for H_2S Sensing", *Angew. Chem.*, doi: 10.1002/ange.201403817, 2014
- [Dym14] T. Dymerski et al., "Comparison of Quality Evaluation of Agricultural Distillates Using Prototype of Electronic Nose and Fast/Flash GC", *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 40, 2014
- [Ebe03] A. Eberheim, „Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten“, Dissertation am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, 2003
- [Ehr97] S. Ehrmann, „Gassensormikrosystem auf Basis SiO_2 -beschichteter SnO_2 -Leitfähigkeitsdetektoren“, Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6012, 1997

- [Eng00] F. Englund and R. M. Nussbaum, "Monoterpenes in Scots Pine and Norway Spruce and their Emission during Kiln Drying", *Holzforschung* 54, 449-456, 2000
- [Enk03] D. Enke et al., "Porous glasses in the 21st century – a short review", *Microporous and Mesoporous Materials* 60, 19-30, 2003
- [ESS] www.esser-systems.com, OTG Multisensormelder (CO) IQ8Quad, Honeywell International Inc. 2005-2014, Abgerufen am 10.07.2014
- [Fag10] G. Fagerlund, "Determination of specific surface by the BET method", 2. Auflage von ISO 9277, ISO, Genf, 2010
- [Fai90] O. Faix et al., "Thermal degradation products of wood – Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products", *Holz als Roh- und Werkstoff* 48, 281-285, 1990
- [Fel05] N. Felde, „Gassensoren – Detektionsmechanismen für Schwelgase von PA – Granulat und PET – Fasern“, Dissertation am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, 2005
- [Fen03] D. Fengel and G. Wegener, „Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions“, Kessel Verlag, 2003
- [Gar08] E. Garcia, „PCA & SPCA Tutorial“, <http://en.youscribe.com/catalogue/tous/knowledge/formal-sciences/pca-spca-tutorial-529092>, 2008
- [Ges] Gestis Datenbank, <http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/index.jsp>, Abgerufen am 07.02.2014
- [Gog99] D. Gogova et al., "Structural and Optical Properties of CVD Thin Tungsten Oxide Films", *phys. Stat. sol. (a)* 176, 969, 1999

- [Got09] J. Gottschald, „Oberflächenreaktionen von halbleitenden Schichten auf Reaktionsprodukte der Maillard-Reaktion“, Dissertation am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, 2009
- [Gra00] C. G. Granqvist, “Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 60, 201-262, 2000
- [Gra03] A. Gramm and A. Schütze, “High performance solvent identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification”, *Sensors and Actuators B* 95, 58-65, 2003
- [Gre02] P. F. Greenwood et al., “Laser micropyrolysis GC-MS of lignin”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 62, 365-373, 2002
- [Gro11] J. H. Gross, “Mass Spectrometry”, Springer-Verlag, 2011
- [GTE] www.adicos.de, GTE Industrieelektronik GmbH Geschäftsbereich Brandmeldetechnik, Internetabruf 09.07.2014
- [Gun06] A. Gunnar et al., “Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these”, *Journal of Materials Chemistry*, 2006
- [Gur06] A. Gurlo et al., “Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides.” in “Metal Oxides: Chemistry and Applications.”, Hrsg. J.L.G. Fierro, CRC Press, Boca Raton, 683-738, 2006
- [Ha11] J. Ha et al., “Determination of Hexanal as an Oxidative Marker in Vegetable Oils Using an Automated Dynamic Headspace Sampler Coupled to a Gas Chromatograph/Mass Spectrometer”, *Analytical Science*, Vol. 27, 873-878, September 2011

- [Har01] M. Harms et al., “Early Detection and Distinction of Fire Gases with a Gas Sensor Micoarray”, 12. Int. Conference on Automatic Fire Detection, 2001
- [Has06] R. Hasan, “Transformer Life Assessment – Electrical Paper Insulation Degradation Study of Aged Power Transformer using Furanic Compound Analysis Technique”, International Conference on Energy and Environment (ICEE), 2006
- [Hei88] G. Heiland and D. Kohl, “Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Sensor”, Chemical Sensor Technology Vol. I: 15–38, 1988
- [HEK] Produktbroschüre Hekatron CMD 533-X, Hekatron Vertriebs GmbH, Abgerufen unter www.hekatron.de am 10.07.2014
- [Hen91] M. Henzler und W. Göpel, „Oberflächenphysik des Festkörpers“, Teubner Verlag, Stuttgart 1991
- [Hen13] J. Hennemann et al., “Copper oxide nanofibres for detection of hydrogen peroxide vapour at high concentration”, *physica status solidi (a)*, Vol. 210, 5, 859-863, 2013
- [Hje96] A. Hjelm and C. G. Granqvist, “Electronic structure and optical properties of WO_3 , LiWO_3 , NaWO_3 , and HWO_3 ”, *Physical Review B*, Volume 54 Number 4, 1996
- [Hoe12] U. Höfer and D. Gutmachera, “Fire Gas Detection”, *Procedia Engineering*, Volume 47, Pages 1446-1459, 2012
- [Hof06] F. Hoffmann et al., “Silica-Bases Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials”, *Angewandte Chemie International Edition*, 45(20), 3216-3251, 2006

- [Hol99] B. T. Holland et al., „Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites”, *Chem. Mater.* 11, 795-805, 1999
- [Hol07] A. F. Holleman et al., „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 102. Auflage, de Gruyter Verlag, 2007
- [Hon03] M. H. Hon et al., “High Sensitivity Semiconductor NO₂ Gas Sensor Based on Mesoporous WO₃ Thin Film”, *Electrochemical and Solid-State Letters* 6, G108-G111, 2003
- [Hon12] T. Hongo et al., “Phosphate constituent effects on the structure and photocatalytic properties of mesoporous tungsten oxides”, *Microporous and Mesoporous Materials* 158, 13-18, 2012
- [Hyt10] M. Hyttinen et al., “Comparison of VOC emissions between air-dried and heat treated Norway spruce (*Picea abies*), Scots pine (*Pinus sylvestris*) and European aspen (*Populus tremula*) wood”, *Atmospheric Environment* 44, 5028-5033, 2010
- [Ion03] R. Ionescu et al., “Dealing with humidity in the qualitative analysis of CO and NO₂ using a WO₃ sensor and dynamic signal processing”, *Sensors and Actuators B* 9, 177–182, 2003
- [Kal09] M. Kaltschmitt et al., „Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren“, 2. Auflag, Springer-Verlag, 2009
- [Kan09] S. M. Kanan et al., “Semiconducting Metal Oxide Based Sensors for Selective Gas Pollutant Detection”, *Sensors* 9, 8158-8196, 2009
- [Kap01] Jürgen Kappler, “Characterisation of high-performance SnO₂ gas sensors for CO detection by in situ techniques”, Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karl-Universität Tübingen, 2001

- [Kes06] W. Kessler, „Multivariate Datenanalyse“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2006
- [Kla12] D. Klaus et al., “Nanostructured Metal Oxides for High-Temperature Gas Sensing: Structural Stabilization in Porous Metal Oxides”, Proceedings of the 14th International Meeting on Chemical Sensors 1264-1266, 2012
- [Kle03] F. Kleitz et al., “Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes”, Chemical communications 17, 2136-2137, 2003
- [Koe10] C. Körber, „Herstellung und Charakterisierung polykristalliner kathodenzerstäubter Zinnoxid-Dünnschichten“, Dissertation an der Technische Universität Darmstadt, 2010
- [Koh01a] D. Kohl, “Function and applications of gas sensors”, Journal of Physics D: Applied Physics 34: 125-149, 2001
- [Koh01b] D. Kohl et al., “Detection of Fire by Gas Sensors”, Sensors Update, Volume 9, Issue 1, 2001
- [Kor07] G. Korotcenkov, “Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?”, Materials Science and Engineering B 139: 1-23, 2007
- [Kri10] S. Krist, „Detektion von Ölverschnitten mittels HS-SPME-GC-MS-Analyse am Beispiel Mohnöl/Sonnenblumenöl“, Tagungsbeitrag der Lebensmittelchemiker Tage 2010, Schloss Seggau, 2010
- [Kru98] C. Krummel, „Charakterisierung der Oberflächenreaktionen von CH₄ und H₂ auf Ga₂O₃“, Dissertation am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, 1998

- [Lee99] A. P. Lee and B. J. Reedy, "Temperature modulation in semiconductor gas sensing", *Sensors and Actuators B* 60, 35-42, 1999
- [Lex] http://universal_lexikon.deacademic.com/
Abgerufen am 06.02.2014
- [Li99] G. Li and S. Kawi, "MCM-41 modified SnO₂ gas sensors: sensitivity and selectivity properties", *Sensors and Actuators B* 59, 1-8, 1999
- [Lin09] Y. Lin et al., "Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis", *J. Phys. Chem. C* 113, 20097-20107, 2009
- [Liu08] Q. Liu et al., "Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis", *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 170-177, 2008
- [Liu12] J. Liu et al., "Synthesis and gas sensing properties of hierarchical meso-macroporous SnO₂ for detection of indoor air pollutants", *Sensors and Actuators B* 166-167, 519-525, 2012
- [Mad89] M. Madou and S. Morrison, "Chemical Sensing with Solid State Devices", Academic Press, Inc., 1989
- [Man98] D. Manno et al., "Physical and structural characterization of tungsten oxide thin films for NO gas detection", *Thin Solid Films* 324, 44-51, 1998
- [Man02] A. Manninen et al., "Comparing the VOC emissions between air-dried and heated Scots pine wood", *Atmospheric Environment* 36, 1763-1768, 2002
- [Mer] Merck KGaA Sicherheitsdatenblätter
<http://www.merck-chemicals.com/chemdat/>
Abgerufen am 17.02.2014

- [Mit04] J. Mitrovics, „Auswerteverfahren für Gassensorarrays“, Dissertation an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2004
- [MKS] MKS Instrumental, Inc.
www.mksinst.com
Abgerufen am 24.02.2014
- [Mor77] S. Roy Morrison, “The Chemical Physics of Surfaces”, Plenum Press, New York 1977
- [Mou01] S. C. Moulzolf et al., “Heteroepitaxial growth of tungsten oxide films on sapphire for chemical gas sensors”, Thin Solid Films 400, 56-63, 2001
- [Ngo07] Kieu An Ngo et al., “High performance of a gas identification system using sensor array and temperature modulation”, Sensors and Actuators B 124, 209–216, 2007
- [NIST] Massenspektrum, abgerufen auf der Internetseite des “National Institute of Standards and Technology”, <http://webbook.nist.gov>, 23.07.2014
- [Nun01] S.P. Nunes and K.-V. Peinemann, “Membrane Technology in the Chemical Industry”, Wiley-VCH Verlag, 2001
- [Ohl06] M. Ohlmeyer et al., „Entwicklung von Konzepten zur Reduzierung von VOC-Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses – Grundlagenuntersuchungen“, Bundesanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg 2006
- [Ohl08] M. Ohlmeyer et al., „Entwicklung von Konzepten zur Reduzierung von VOC-Emissionen aus Holz und Holzwerkstoffen unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses – Weiterführende Untersuchungen“, Bundesanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg 2008

- [Oza05] T. Ozawa et al., "Detection of decomposed compounds from an early stage fire by an adsorption/combustion-type sensor", *Sensors and Actuators B* 108, 473-477, 2005
- [Pac13] S. Paczkowski et al., "The olfaction of a fire beetle leads to new concepts for early fire warning systems", *Sensors and Actuators B* 183, 273-282, 2013
- [Pan11] S. Panseri et al., "A headspace solid-phase microextraction gas-chromatographic mass-spectrometric method (HS-SPME-GC/MS) to quantify hexanal in butter during storage as marker of lipid oxidation", *Food Chemistry* 127, 886-889, 2011
- [Pet84] R. C. Petterson, "The chemical composition of wood", In: *Chemistry of Solid Wood* (ed.: R. Rowell), *Adv. Chem. Series* 207, American Chemical Society, Washington DC, 57-126, 1984
- [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
- [Pet08] J. Peters et al., "Characterization of emissions from thermally modified wood and their reduction by chemical treatment", *Bio Resources* 3, 491-502, 2008
- [Poh00] R. Pohle, „In-Situ-Untersuchungen gassensitiver Prozesse an Metalloxidoberflächen mit infrarotspektroskopischen Methoden“, Dissertation an der Technischen Universität München, 2000
- [Ram92] G. Ramis et al., "Characterization of Tungsta-Titania Catalysts", *Langmuir* 8, 1744-1749, 1992

- [Ran98] T. Rantala et al., "Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide", *Sensors and Actuators B* 47, 59–64, 1998
- [Rei11] P. Reimann, „Gasmesssysteme basierend auf Halbleitergassensoren für sicherheitskritische Anwendungen mit dem Ansatz der Sensorselbstüberwachung“, Shaker Verlag, 2011
- [Rei14] P. Reimann and A. Schütze, "Sensor Arrays, Virtual Multisensors, Data Fusion, and Gas Sensor Data Evaluation" in „Gas Sensing Fundamentals“, Springer-Verlag, 2014
- [Rie07] E. Riedel und Ch. Janiak, „Anorganische Chemie“, 7. Auflage, de Gruyter Verlag, 2007
- [Ris98] M. Risholm-Sundman et al., "Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood", *Holz als Roh- und Werkstoff* 56, 125-129, 1998
- [Rot02] E. P. Rotach und H. S. Hunziker, „Holzkunde II – Teil 2 Holzchemie“, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2002
- [Ros05] E. Rossinyol et al., "Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications", *Sensors and Actuators B* 109, 57-63, 2009
- [Ros07] E. Rossinyol et al., "Mesostructured pure an copper-catalyzed tungsten oxide for NO₂ detection", *Sensors and Actuators B* 126, 18-23, 2007
- [RWE11] Montage- und Bedienungsanleitung „RWE SmartHome Rauchmelder“, RWE Effizienz GmbH, Ausgabe Deutsch 02/2011
- [Sag03] H. Sagunski und B. Heinzow, „Richtwerte für die Innenraumluft: Bicyclische Terpene (Leitsubstanz α -Pinen)“, *Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz* 46, 346-352, 2003

- [Sak01] G. Sakai et al., "Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor", *Sensors and Actuators B* 80, 125-131, 2001
- [Sal05] C. L. Salinga, „Schaltbare optische Schichten: Vom atomistischen Verständnis des gasochromen Schaltens von Wolframoxid zur industriellen Anwendung“, Dissertation an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2005
- [San04] F. Santoso, „Untersuchungen zur Simultanen Aminierung und Porenöffnung von Polyetherimid-Membranen“, Dissertation an der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin, 2004
- [Sch01] F. Schüth, "Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials", *Chem. Mater.* 13, 3184-3195, 2001
- [Sch14] B. Weißbecker and S. Schütz, "Insect Olfaction as a Natural Blueprint of Gas Sensors?" in „Gas Sensing Fundamentals“, Springer-Verlag, 2014
- [Sem01] S. Semanci et al., "Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors", *Sensors and Actuators B* 77, 597-613, 2001
- [Sha82] F. Shafizadeh, "Introduction to Pyrolysis of Biomass", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 3, 283-305, 1982
- [She09] D.K. Shen and S. Gu, "The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products", *Bioresource Technology* 100, 6496-6504, 2009
- [Sie03] J. Siegemund, „Hauptkomponentenanalyse“, <http://www-mmdb.iai.uni-bonn.de/lehre/proprak0304/siegemund.pdf>, 2003

- [Sim02] B. R. T. Simoneit, "Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion", *Applied Geochemistry* 17, 129-162, 2002
- [Sin85] K. S. W. Sing et al., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure & Applied Chemistry* 57 (4), 603-619, 1985
- [Sin00a] S. Sinha et al., "Modelling of Pyrolysis in Wood: A Review", *SESI Journal*, Vol. 10(1): 41-62, 2000
- [Sin00b] M. Sinner-Hettenbach, "SnO₂ (110) and Nano-SnO₂: Characterization by Surface Analytical Techniques", Dissertation an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2000
- [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
- [Ski03] D. Skiera, „Instabilität im Einschaltverhalten von WO₃-Gassensoren“, Dissertation am Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen 2003
- [Smi02] L. I. Smith, "A tutorial on Principal Components Analysis", http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf, 2002
- [SMS13] C.-D. Kohl et al., Abschlussbericht des Teilvorhabens „Herstellung und Charakterisierung geordnet mesoporöser Funktionsmaterialien“ im Verbundprojekt „SMS-naSe – Selektive Messung von Spurengasen mit nanoporösen Sensoren“, Veröffentlicht 2013

- [Sol02] G. Soler-Illia et al., "Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures", *Chem. rev.* 102, 4093-4138, 2002
- [Ste11] V. Steckel, „Einfluss von Trocknungs- und Prüfbedingungen auf die Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen aus Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) und Fichte (*Picea abies* (L.) H. Karst.)“, Dissertation im Fachbereich Biologie der Universität Hamburg, 2011
- [Sun06] B. Sundqvist et al., "Determination of formic-acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its relation to colour, strength and hardness", *Wood Sci Technol* 40: 549-561, 2006
- [Swd05] T. Sauerwald et al., "Field induced polarisation and relaxation of tungsten oxide thick films", *Thin Solid Films* 490, 86-93, 2005
- [Swd07] T. Sauerwald, „Untersuchung von Oberflächenprozessen mit Einfluss auf die Multisignalgewinnung von SnO₂- und WO₃-Gassensoren“, Dissertation am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, 2007
- [Tie07] M. Tiemann, "Porous Metal Oxides as Gas Sensors", *Chem. Eur. J.* 13, 8376-8388, 2007
- [Ulr03] Markus Ulrich, „Transport und Relaxation in nanokristallinen Materialien“, Dissertation am Institut für Theoretische Festkörperphysik der Universität Gießen, 2003
- [UST] Internetpräsenz der Firma UST Umweltsensortechnik GmbH www.umweltsensortechnik.de, 2013
- [Vog99] T. Vogt et al., "The high-temperature phases of WO₃", *Journal of Solid State Chemistry* 144, 209- 215, 1999

- [Wai09] T. Waitz, "Ordered Mesoporous Oxides of Zinc, Indium and Tin: Synthesis by Structured Replication, Characterization and Gas Sensing", Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2009
- [Wan95] X. Wang et al., "Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors", *Sensors and Actuators B* 24-25, 454-457, 1995
- [Wan03] S. Wang et al., "Nano-crystalline tungsten oxide NO₂ sensor", *Sensors and Actuators B* 94, 343-351, 2003
- [Wag06] T. Wagner et al., "Gas Sensing Properties of Ordered Mesoporous SnO₂", *Sensors* 6, 318-323, 2006
- [Wag07] T. Wagner et al., "Ordered mesoporous ZnO for gas sensing", *Thin Solid Films* 515, 8360-8363, 2007
- [Wag10] T. Wagner, „Photokatalytischer Ozonsensor auf der Basis von mesoporösem Indiumoxid“, Dissertation am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, 2010
- [Wag13] T. Wagner et al., "Mesoporous materials as gas sensors", *Chem. Soc. Rev.* 42, 4036, 2013
- [Wai08] T. Waitz et al., "New Mesoporous Metal Oxides as Gas Sensors", in: F. Babonneau et al., "Zeolites and Related Materials: Trends Targets and Challenges", Elsevier, Amsterdam 401-404 (Serie: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. 174), 2008
- [Wai10] T. Waitz et al., "Ordered nanoporous SnO₂ gas sensors with high thermal stability", *Sensors and Actuators B* 150, 788-793, 2010
- [Wei00] J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis", *Solid State Ionics* 131 (1-2), 175-188, 2000

- [Weh13] C. Wehrenfennig, „Reaktionen halbleitender Gassensoren auf volatile Insekten-Signalstoffe in der In-situ-Analytik mit GC-MS/EAD“, Dissertation am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, 2013
- [Wil05] S. Willför et al., “Polysaccharides in some industrially important softwood species”, *Wood Sci Technol* 39: 245-258, 2005
- [Wil12] O. Wilke et al., „Emissionsverhalten von Holz- und Holzwerkstoffen“, <http://www.uba.de/uba-info-mdien/4262>, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung 07/2012
- [Yam91] N. Yamazoe, “New approaches for improving semiconductor gas sensors“, *Sensors and Actuators B* 5, 7-19, 1991
- [Zac10] A. Zakaria et al., “Improved Classification of *Orthosiphon stamineus* by Data Fusion of Electronic Nose and Tongue Sensors”, *Sensors* 10, 8782 – 8796, 2010
- [Zha98] D. Zhao et al., “Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures”, *Journal of American Chemical Society* 120 (24), 6024-6036, 1998
- [Zhe11] H. Zheng et al., “Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications”, *Adv. Funct. Mater.* 21, 2175–2196, 2011

Danksagung

Mein Dank gilt

- ... im besonderen Maße Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl für die Möglichkeit der Durchführung dieser Dissertation sowie die Unterstützung und Betreuung in den zahlreichen Forschungs- und Firmenprojekten.
- ... Dr. Thorsten Wagner und seiner Arbeitsgruppe für die Herstellung und Charakterisierung der Phosphor-Wolframoxid-Proben.
- ... Prof. Dr. Derck Schlettwein für die Übernahme der Zweitkorrektur.
- ... meinen Mitstreitern Dr. Christoph Wehrenfennig, Alexander Weiß, Jörg Hennemann und Daniel Meixner für das gute Arbeitsklima und die Unterstützung in den vergangenen Jahren.
- ... Andreas Euler, Bernd Schmidt und Marc Dietrich für die anregenden Diskussionen während den Mittagspausen.
- ... Alexandra Gabriel für ihre stete Hilfsbereitschaft in verwaltungstechnischen und organisatorischen Angelegenheiten.
- ... Prof. Dr. Stefan Schütz und Prof. Dr. Peter Jens Klar, die sich bereit erklärt haben, als Prüfer zur Verfügung zu stehen.

Der größte Dank gilt jedoch meiner Frau Katrin und meiner Familie, die als Unterstützer und Motivatoren in den vergangenen Jahren einen erheblichen Anteil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Thesis selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Thesis angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Thesis erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten. Gemäß § 25 Abs. 6 der Allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge dulde ich eine Überprüfung der Thesis mittels Anti-Plagiatssoftware.

Gießen, den 01.12.2014

Marco Bauer