1. Einleitung

Die Produktion, Verarbeitung und der Transport toxischer Substanzen stellen große potentielle Gefahren für Mensch und Umwelt dar. Es kommt immer wieder zu Unfällen bei denen es zu einer Freisetzung von gefährlichen Stoffen kommt. Zur Abwehr dieser Gefahren gibt es in Deutschland ein starkes Netzwerk von Fachkräften, welches durch Bund und Länder durch lokale Fachgruppen der Feuerwehren und überregional durch die Analytischen Task Forces bereitgestellt wird [1]. Über zweidrittel der meldepflichtigen Störfälle in verfahrenstechnischen Anlagen auf dem Bundesgebiet waren 2010 mit einer Stofffreisetzung verbunden [2]. Da es sich häufig um flüchtige Stoffe handelt, wird aus dem lokalen Störfall schnell eine sich ausbreitende Gefahrenquelle für die Bevölkerung. Neben Störfällen in stationären Anlagen gibt es eine große Anzahl mobiler gefährlicher Güter auf verschiedenen Transportwegen.

Gerade Mischtransporte stellen aufgrund ihrer Vielzahl verschiedener Gefahrstoffe ein großes Gefährdungspotential dar. So wurden zum Beispiel auf der 2012 verunglückten MSC Flaminia 149 Seefracht-Container mit unterschiedlichsten Gefahrgütern transportiert. Ein Problem für die Einsatzkräfte ist die häufige Fehldeklaration von gefährlichen Gütern: Im betreffenden Laderaum des verunglückten Schiffes waren 38 der 397 Güter falsch oder unzureichend als Gefahrgut gekennzeichnet. [3]

Insgesamt wurden allein 2011 in Deutschland 292 Millionen Tonnen Gefahrgut transportiert [4]. Den bei einem Störfall herbeigerufenen Einsatzkräften stellen sich die wichtigen Fragen, ob ein gefährlicher Stoff freigesetzt wurde (*Detektion*), um welchen Stoff es sich handelt (*Identifikation*) und ob die Konzentration eine Gefährdung darstellt (*Quantifikation*). Für diese Fragestellung benötigen die eingesetzten Fachkräfte schnelle, nachweisstarke und mobile Vor-Ort-Messtechnik.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Es existiert eine große Anzahl von Stoffen, die eine Gefährdung für Leben und Umwelt darstellen. Diese Stoffe nach ihrer Toxizität zu beurteilen ist Aufgabe öffentlicher Institutionen, wie der US-amerikanischen *EPA*[1] oder dem deutschen *vfdb*[2]. Diese Einrichtungen haben Listen von Substanzen mit dem größten Gefährdungspotential herausgegeben. Hierfür wurden die Stoffe neben der Toxizität auch nach ihrer Häufigkeit des Vorkommens bewertet. Die vom vfdb veröffentlichte Liste enthält 44 Stoffe und eine Konzentrationsangabe die als *Einsatztoleranzwert (ETW)*[5] bezeichnet wird. Diese Werte gelten für den Einsatz von Hilfskräften. Bei Überschreitung des substanzspezifischen Grenzwertes müssen Einsatzkräfte Maßnahmen des Atemschutzes ergreifen. Die von der EPA publizierten Grenzwerte *(Acute Exposure Guideline Levels - AEGL)*[6] gelten für eine Störfallbewertung. So werden fünf Expositionsdauern (10 Minuten bis 8 Stunden) und drei Schweregrade (AEGL1 - AEGL3) der Auswirkung auf den Menschen mit einem Konzentrationswert belegt.

- AEGL1 - Unwohlsein
- AEGL2 - dauerhaft gesundheitsgefährdend
- AEGL3 - tödlich

Der Umfang der Stoffliste wird ständig erweitert. Bis zum Jahr 2015 sind 176 Chemikalien erfasst worden. In den Tabellen A.1 und A.2 im Anhang dieser Arbeit sind die Stoffe der ETW-Liste mit relevanten Werten der AEGL angegeben.

Den Kräften des Katastrophenschutzes stehen bislang für die drei Aufgaben Detektion, Identifikation und Quantifikation der Stoffe dieser Liste unterschiedliche Systeme zur Verfügung. Für den flächendeckenden Vor-Ort-Einsatz werden in den CBRN-Erkundungswagen des Bundes zur chemischen Detektion ein Photoionisationsdetektor (PID) und ein Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) bereitgehalten [7]. Das IMS besitzt gute Eigenschaften zur Identifikation aber nur unzureichende Quantifikationseigenschaften. Der PID hingegen ist nur in der Lage zu detektieren und zu quantifizieren. Es existieren zwei Messtrategien für Störfallbeurteilung: Das *Spüren* und das *Messen*. Der verbreitete Erkundungskraftwagen des Bundes ist mit seiner analytischen Ausrüstung für die Aufgabe des Spürens geeignet. In diesem Anwendungsfall soll ein kontaminiertes Gebiet durch das Aufspüren geringer Konzentrationen am Gebietsrand eingegrenzt

[1] US Environmental Protection Agency
[2] Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes (vfdb) e.V.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

werden. Beim Messen hingegen geht es um den Stoffnachweis an einer Emissionsquelle. Hier treten also mitunter hohe Konzentrationen auf. Die Identifikations- und Quantifikationsfähigkeit von Detektorsystemen wird dabei aufgrund von Sensorsättigungen beeinträchtigt. Beim *Messen* ist daher eine definierte Verdünnung der Probe nötig, will man eine gute Nachweisfähigkeit erreichen. Das von Albrecht und Hunte [8] [9] vorgeschlagene Kombinationsinstrument verfügt im Gegensatz zur flächendeckend eingesetzten Spürtechnik über eine Verdünnungseinheit und besitzt damit gute Eigenschaften in der Identifikation und Quantifikation von Stoffen, wenn diese nicht in Gemischen vorliegen.

Im Forschungsvorhaben DACHS sollte ein solches Kombinationssystem realisiert und für eine verbesserte Nachweisfähigkeit um zusätzliche Sensoren erweitert werden [10][11]. Eine gaschromatographische Vortrennung soll zu einer verbesserten Identifikationsfähigkeit führen [12].

Der Mehrwert einer Kombination mehrerer Sensortechnologien entsteht durch die Fusionierung der Daten. Bereits die Disjunktion der Sensordaten führt zu einer Erweiterung der Detektierbarkeit von Gasen, da Lücken der Nachweisfähigkeit einzelner Sensoren für eine bestimmte Substanz durch andere Sensoren aufgefüllt werden. Berücksichtigt eine Datenauswertung zusätzlich die Relationen der Einzelsignale, so ist über Mustererkennungsverfahren eine optimierte Stoffidentifikation möglich. Diesem Ansatz folgen bereits die olfaktorischen Rezeptoren aller Säugetiere [13]. Ein Gas reizt einen Teil der mehreren tausend Sinneszellen der Nase. Die Geruchswahrnehmung erfolgt über die Interpretation des Musters durch die Synapsen des olfaktorischen Cortexes [14].

Für die Klassifikation der Muster eines künstlichen olfaktorischen Systems sind verschiedene Verfahren möglich. So bietet die Disziplin der Mustererkennung eine ganze Reihe an Methoden, wie die lineare Diskriminanzanalyse, künstliche Neuronale Netze, Support Vector Machines etc. [15] [16]. Mit einer solchen elektronischen Nase können Gerüche bzw. Gasgemische durch eine Zusammenstellung chemischer Sensoren unterschiedlicher Selektivtäten und einem geeigneten Verfahren der Mustererkennung [17] unterschieden werden.

Genauso wie das Geruchsempfinden einer menschlichen Nase, ist ein Sensorenarray allerdings nur unzureichend in der Lage Einzelkomponenten eines Gasgemisches selektiv zu identifizieren. Die Kopplung mit einer gaschromatographischen Trennsäule bietet

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

zusätzlich zum Muster der Sensoren, durch eine zeitliche Auftrennung der Gas-Probe, die Möglichkeit auch komplexe Gemische zu analysieren [18].

Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es für das Messinstrument DACHS ein optimales Verfahren der Stoffidentifikation zu finden und dieses für den Vor-Ort-Einsatz auf einem eingebetteten Mikroprozessorsystem ressourcensparend zu implementieren.

In Kapitel 2 werden für den Aufbau eines Sensorenarrays zunächst verschiedene in Frage kommende Sensortechnologien beschrieben, damit die optimalen Sensoren selektiert werden können. Der zweite Teil dieses Theoriekapitels beschreibt Grundlagen der Mustererkennung, das Verfahren zum Aufbau von Klassifikationsbäumen und die Ensemblemethode des Random Forest. Aus diesen Grundlagen wird später eine Methode für diesen Anwendungsfall entwickelt.

Die Umsetzung von Systemen zur Vermessung von Gasen wird in Kapitel 3 beschrieben. Es werden jeweils zunächst schematisch die fluidischen Verschaltungen für die prinzipielle Funktionsweise gezeigt. Darauf aufbauend wird die Realisierung der analytischen Komponenten untersucht, sowie die Hard- und Software entworfen und implementiert.

Kapitel 4 behandelt die Signaleigenschaften aller eingesetzten Sensoren. Es werden Methoden zur Rauschunterdrückung und zur Extraktion von Merkmalen aus Signalverläufen, Chromatogrammen und Ionenmobilitäts-Spektren untersucht.

Anhand von realen Messdaten wird in Kapitel 5 gezeigt, wie aus gewonnenen Merkmalen Klassifikatoren abgeleitet werden. Es wird die optimale Klassifikationsmethode mit ihren besten Parametern bestimmt. Abschließend wird in diesem Kapitel die praktische Implementierung des Klassifikators auf dem Zielsystem beschrieben.

In Kapitel 6 wird der gefundene Klassifikator mit unabhängigen Testdaten für verschiedene Anwendungsfälle evaluiert.

Abschließend werden die Inhalte und Ergebnisse der Arbeit in Kapitel 7 zusammengefasst.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für eine maschinengestützte Identifikation von Gasen mithilfe von Sensorenarrays mit einem gekoppelten Trennverfahren beschrieben. In den ersten beiden Abschnitten werden die verschiedenen verwendeten Sensortechnologien mit ihren Funktionsprinzipien aufgezeigt. Diese bilden die Grundlage für das Verständnis welche Merkmale aus den jeweiligen Sensorsignalverläufen für eine Mustererkennung extrahiert werden können. Der dritte Abschnitt erläutert die Prinzipien der nachfolgend angewendeten Gaschromatographie. Am Ende dieses Kapitels soll ein Grundverständnis für die Mustererkennung vermittelt werden. Dabei wird gezeigt, wie für zwei ausgewählte Klassifikationsmethoden die Klassengrenzen in einem Merkmalsraum anhand von Trainingsmessdaten ermittelt werden.

2.1. Gassensoren

Sensoren bilden physikalische oder chemische Messgrößen auf elektrische Signale ab [19]. Diese können dann digitalisiert und für einen Informationsgewinn weiterverarbeitet werden. Gassensoren, welche der Erfassung chemischer Eigenschaften eines Gases dienen, basieren auf unterschiedlichen Messprinzipien. Sie können in physikalische und chemische Messmethoden kategorisiert werden (siehe Tabelle 2.1) [20].

In dieser Arbeit wird eine Auswahl von Sensoren betrachtet, welche für den vorliegenden Anwendungsfall eines tragbaren Vor-Ort-Analysesystems relevant sind. Das Ziel ist es, möglichst sämtliche für Feuerwehren einsatztaktisch relevanten Gefahrstoffe detektieren zu können [5].

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Tabelle 2.1.: Klassen von Gassensoren [20]

Physikalische Messmethoden				Chemische Messmethoden		
Paramag-netismus	Photo-metrie UV NDIR	Ioni-sation PID FID	Wärme-leitung	Elektrochemisch amperometrisch potentiometrisch polarografisch	Wärme-tönung	Halb-leiter

2.1.1. Halbleitergassensoren

Bei der Interaktion von Gasmolekülen mit einem Metalloxid kommt es an der Grenzschicht zur Oxidation. Dies hat zur Folge, dass sich im Halbleitermaterial die Anzahl freier Ladungsträger verändert und sich somit auch die Leitfähigkeit des Materials ändert. Abhängig von der Dotierungsart kann das Material leitfähiger werden oder sich der Materialwiderstand erhöhen. Bei n-dotierten Halbleitern führt die Oxidation zu einer Leitfähigkeitserhöhung, während p-dotierte Halbleiter ihre Leitfähigkeit verringern.

In Umgebungsluft werden auf der Halbleiteroberfläche Sauerstoffmoleküle chemisorbiert. Die hier gebundenen Sauerstoffionen O^- entziehen dem Material jeweils ein Elektron e^-. Durch das Unterangebot freier Elektronen im Halbleitermaterial, ist die Sensorschicht in normaler Atmosphäre in ihrer Leitfähigkeit herabgesetzt. Die Abbildung 2.1 veranschau-

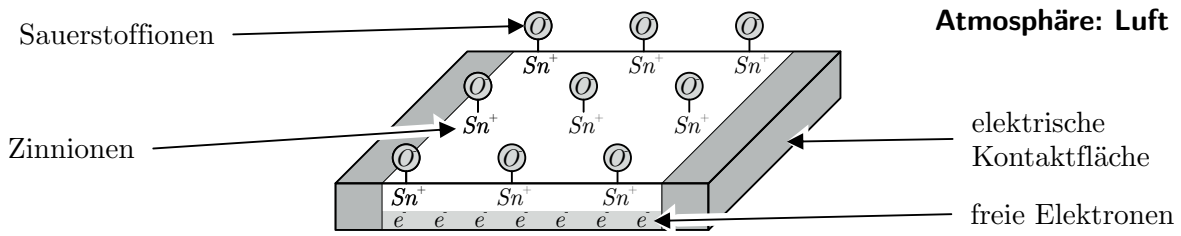

Abbildung 2.1.: Zinnoxid-Halbleiter in Umgebungsluft [9]

licht das Verhalten eines Zinnoxid-Halbleiters bei Umgebungsluft. Durch diese Konfiguration wird der Sensor empfindlich für reduzierende Gase.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

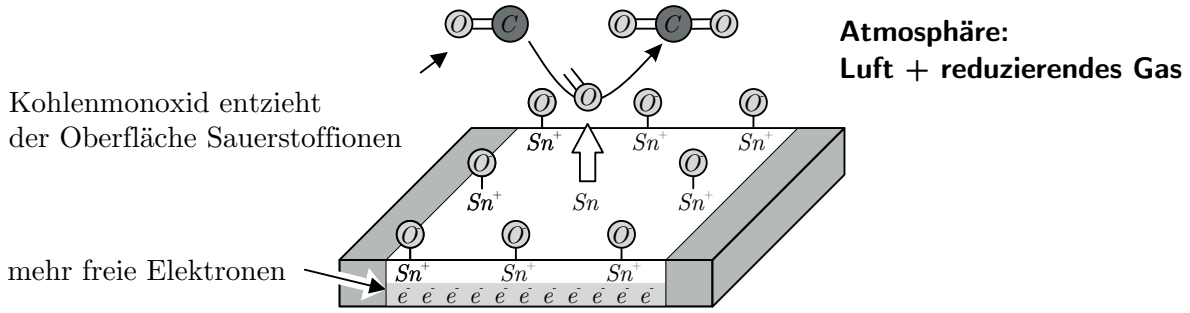

Abbildung 2.2.: Zinnoxid-Halbleiter bei Vorhandensein von reduzierendem Gas

In Abbildung 2.2 ist die Reaktion des Sensors auf Kohlenmonoxid gezeigt. Die CO-Moleküle lösen Sauerstoffionen von der sensitiven Schicht und reagieren zu CO_2:

$$2\mathrm{CO} + \mathrm{O}_2^- \rightarrow 2\mathrm{CO}_2 + \mathrm{e}^-$$

Allgemein kann dieser Prozess beschrieben werden als:

$$\mathrm{R} + \mathrm{O}^- \rightarrow \mathrm{RO} + \mathrm{e}^- \tag{2.1}$$

wobei R das reduzierende Gas beschreibt. Die entstehenden freien Elektronen e^- wandern ins Leitungsband und verringern so den Widerstand des Sensors. Diese hervorgerufene Leitfähigkeitsänderung ΔG kann elektrisch bestimmt werden. Die Gesamtleitfähigkeit des Sensors kann als Zusammensetzung von Einzelleitwerten betrachtet werden [21]. Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, besteht die Gesamtimpedanz aus Teilwiderständen des Halbleitermaterials und der Kontaktstellen. Verschiedene Ladungstransportmechanismen finden in unterschiedlichen Bereichen des Sensors statt. Der Halbleiter erfährt seine Widerstandsänderung durch Reaktionen an der Oberfläche und durch Diffusionsprozesse im Materialvolumen. Da es sich typischerweise um einen polykristallinen

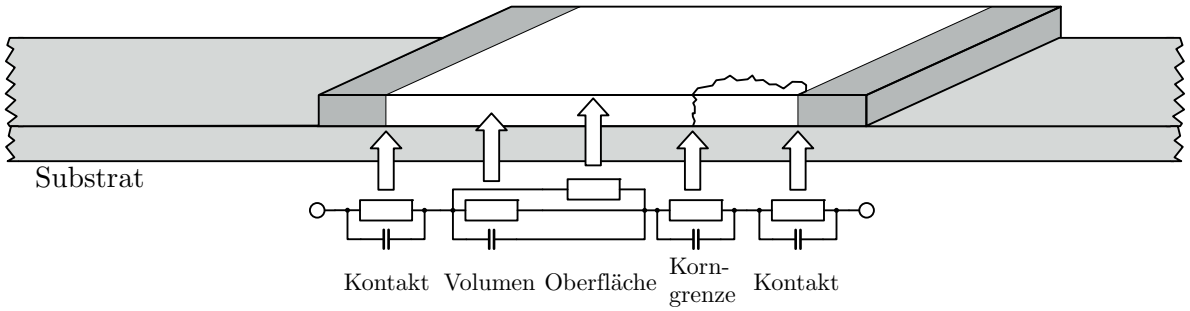

Abbildung 2.3.: Zusammensetzung des Sensorleitwerts [21]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Materialaufbau handelt, sind auch die Korngrenzen separat zu betrachten. Neben der ohmschen Leitfähigkeitsänderung, findet eine Veränderung der Permittivität $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$, und damit der materialspezifischen Kapazitäten, statt.

Die freien Ladungsträger aus dem durch Formel 2.1 beschriebenen Prozess, führen zu einer momentanen Leitfähigkeitsänderung des Materials (spezifische Leitfähigkeit $\sigma_{hl} = \frac{1}{\rho_{hl}}$ abhängig von der Substanzkonzentration c nach folgendem Verhalten [22][23]:

$$\sigma_{hl} = k \cdot c^{\kappa} \tag{2.2}$$

Die beiden Konstanten k und κ werden empirisch bestimmt. Typische Werte für κ liegen bei $-1/4$, $-1/5$, etc. [21]. Neben der beschriebenen Ladungsträgerfreisetzung können durch direkte Adsorption von Substanzmolekülen Ladungsträger lokal verarmt oder angereichert werden. Dies geschieht an der Halbleiteroberfläche oder den Korngrenzen. Hier findet somit eine Verbiegung des Leitungs- und des Valenzbandes statt. Dieser Zielstoff-abhängige Effekt kann durch die Auswahl des Sensormaterials begünstigt oder reduziert werden. In Dünnschicht-Technologie hergestellte Sensoren erfahren eine höhere Beeinflussung durch die Chemisorption als Dickschichtsensoren.

Ein weiterer, die Leitfähigkeit beeinflussender Effekt, ist die Reaktion von Wassermolekülen auf der Materialoberfläche. Bei Messungen von Gaskonzentrationen in Umgebungsluft, ist die Luftfeuchtigkeit ein bestimmender Einflussfaktor. Eine hohe Betriebstemperatur des Sensors verringert den Einfluss der Luftfeuchtigkeit. Gleichzeitig können durch Oberflächenkatalyse von freigewordenem Wasserstoff und Sauerstoff, Wassermoleküle gebildet werden, welche wiederum einen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben [24]:

$$2\mathrm{H}_2 + \mathrm{O}_2^- \rightarrow 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} + \mathrm{e}^- \tag{2.3}$$

Je nach Halbleitermaterial finden die Reaktionen an der sensitiven Schicht bei höheren Temperaturen statt. Unbehandeltes Zinn-Oxid (SnO_2) zeigt seine Nachweisfähigkeit bei Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C. Durch Dotierung des Halbleiters mit einem Edelmetall, wie z.B. Platin, Palladium oder Silber kann die Ansprechtemperatur des Sensors herabgesetzt werden. Hierdurch werden Betriebstemperaturen zwischen 200 °C und 400 °C erreicht. [25]

Die Betriebstemperatur eines Halbleitergassensors wird in der Praxis durch einen Heizmäander unterhalb des Sensorsubstrates erzeugt. In Abbildung 2.4 ist der typische phy-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

sikalische Aufbau gezeigt. In der untersten Ebene ist ein Träger aus Keramik zu se-

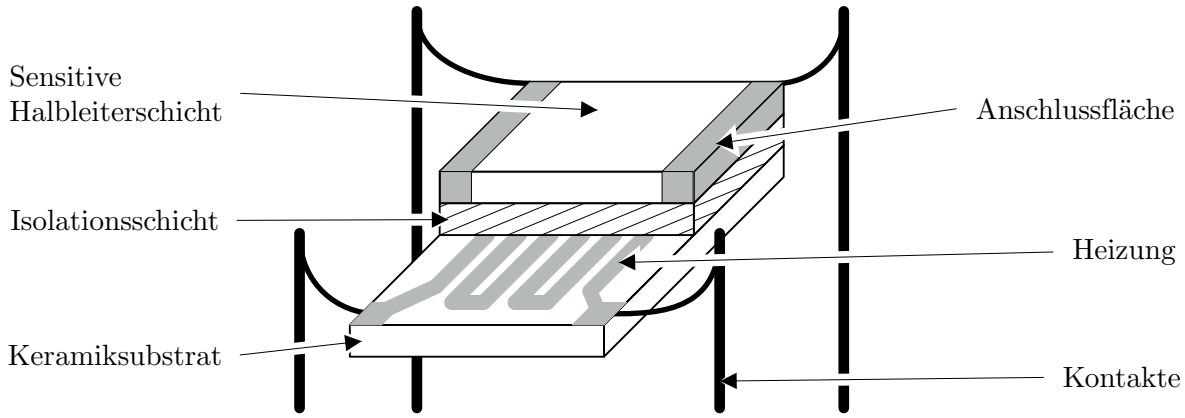

Abbildung 2.4.: Physikalischer Aufbau eines Halbleitergassensors [10]

hen. Hierauf aufgebracht ist eine mäanderförmige leitende Struktur, welche als resistive Heizung des Sensors fungiert. Häufig besteht diese Struktur aus Platin, da dieses Widerstandsmaterial eine sehr lineare Temperaturabhängigkeit aufweist. Über die Widerstandsänderung wird die Betriebstemperatur des Sensors mittels einer Ansteuerelektronik geregelt.

In Dickschicht-Technologie hergestellte Sensoren haben eine typische Oberfläche von weniger als 5 mm mal 5 mm. Sie werden häufig in genormten Transistor-Gehäusen eingesetzt. Dünnschicht-Sensoren sind als Strukturen der Mikrosystemtechnik etabliert.

2.1.2. Photoionisationsdetektor

Es existieren verschiedene Methoden um Gasmolekülen eine Ladung aufzuprägen. Entstandene Molekül-Ionen werden allgemein bei einem Ionisationsdetektor durch Elektroden aufgefangen. In einem angeschlossenen Stromkreis stellt sich durch das Einfangen der ionisierten Moleküle ein Stromfluss ein, der abhängig zur Anzahl der aufgenommenen Ladungsträger ist. Als Energiequellen der Ionisation kommen dabei Verfahren in Frage, wie Flammen-Ionisation, Ionisation mit radioaktiven Isotopen oder die hier beschriebene Photoionisation. Die Art und der Energiegehalt der Ionisationsquelle beeinflusst die Ionenausbeute des Analyten, eine energiereiche Quelle kann jedoch zu Fragmentierung

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

der Moleküle führen. Die vorgestellte Photoionisation ist vergleichsweise energiearm. Sie zählt zu den weichen Ionisierungsarten [26].

Ein einfacher Aufbau zur Messung ionisierbarer Gase ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Innerhalb einer Messkammer befinden sich zwei gegenüberliegende Elektroden, zwischen welchen eine Spannung angelegt ist.

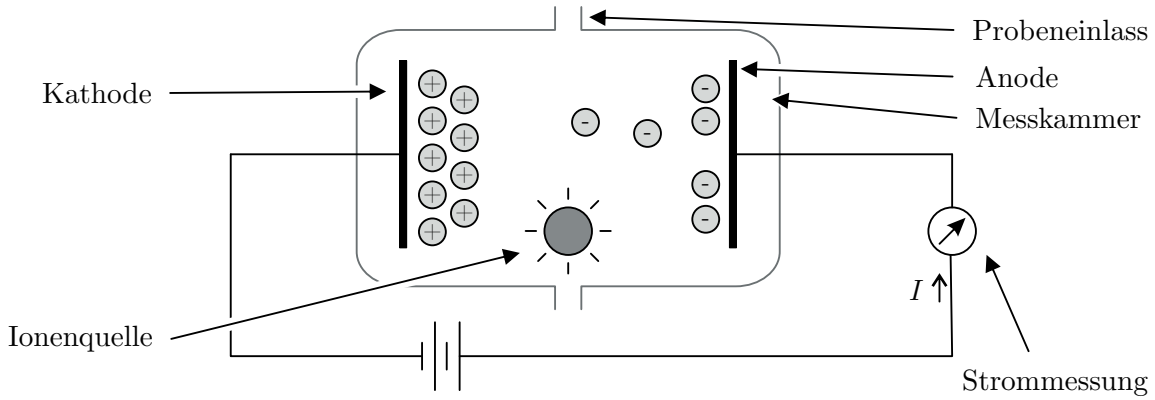

Abbildung 2.5.: Physikalisches Prinzip eines Gassensor zur Messung ionisierbarer Gase (in Anlehnung an [27])

Die Gasprobe wird an einer Ionenquelle vorbeigeführt. Sind die Moleküle mit der Energie der Quelle ionisierbar, so bilden sich freie Elektronen und Substanz-Ionen. Diese werden aufgrund des vorhandenen elektrostatischen Feldes getrennt. Die negativen Ladungsträger wandern zur Anode und erzeugen damit einen Stromfluss durch den verbundenen Stromkreis. An der Gegenelektrode rekombinieren die Stoffmoleküle mit den aus der Kathode austretenden Elektronen.

Bei der Photoionisation wird als Energiequelle ein durch eine UV-Lampe emittiertes Lichtquant $h\nu$ genutzt. Das Analytmolekül R wird hierdurch, wie in Formel 2.5 gezeigt, in einen angeregten Zustand R^* versetzt.

$$\mathrm{R} + \mathrm{h}\nu \rightarrow \mathrm{R}^* \tag{2.4}$$

$$\mathrm{R}^* \rightarrow \mathrm{R}^+ + \mathrm{e}^- \tag{2.5}$$

Aus der Anregung gehen ein Elektron (e^-) und ein positiv geladenes Ion (R^+) hervor. Zusammen mit den Trägergasmolekülen (C) kommt es an der Kathode wieder zur

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.