



Kapitel 1

Einleitung

Chemische Erzeugnisse sind für zahlreiche Industriezweige wichtige Grundprodukte und werden in großen Mengen hergestellt. Bei Umgang und Transport können diese zum großen Teil gesundheits- und umweltgefährdenden Substanzen unbeabsichtigt oder bei Anschlägen auch beabsichtigt freigesetzt werden. In diesem Fall ist eine schnelle und zuverlässige Detektion und Identifikation des Gefahrstoffes vor Ort unerlässlich, um gezielt Maßnahmen zur Abwehr der Gefahr ergreifen zu können [1].

Im Labor erlauben analytische Methoden basierend auf Massenspektrometer mit Gaschromatograph oder Fourier-Transform-Infrarotspektrometer die zuverlässige Detektion, Identifikation und Quantifikation von unbekanntem Stoffen. Speziell für den mobilen Einsatz vor Ort sind sie in Bezug auf Größe, Gewicht, Empfindlichkeit und Analysedauer optimiert worden, sodass sie in Fahrzeugen oder in Container-Laboratorien eingesetzt werden können [2][3]. Spezialkräfte der Feuerwehren wie zum Beispiel die *Analytische Task Force* verfügt an sieben Standorten in Deutschland über solche Messsysteme [4], sodass sie flächendeckend bei großen Chemieunfällen und Bränden schnell zum Einsatz kommen können.

Einzelgassensoren wie Photoionisationsdetektoren, Halbleitersensoren oder elektrochemische Zellen werden bei Gefahrstofffreisetzungen zum Beispiel im unwegsamen Gelände oder in Gebäuden und für die Arbeitsplatzüberwachung als tragbare Handgeräte verwendet. Diese detektieren zuverlässig ihre gasför-

migen Zielsubstanzen, jedoch besitzen sie eine hohe Querempfindlichkeit und die Identifikation des Stoffes mit diesen einzelnen Sensoren ist nur begrenzt möglich.

Die Identifikationsfähigkeit wird stark erhöht, wenn Gassensoren mit unterschiedlichen physikalischen Wirkprinzipien zu einem Sensorarray wie dem Gas-Detektoren-Array GDA [5] kombiniert werden. Die aufgenommenen Messwerte der Sensoren werden gemeinsam mit Methoden der Mustererkennung ausgewertet. Damit ist eine zuverlässigere Identifikation und häufig auch eine Quantifikation von Reinsubstanzen möglich.

Wenn jedoch mehrere Gefahrstoffe gleichzeitig auftreten, was bei Transportunfällen mit Chemikalien-Mischbeladung oder bei chemischen Reaktionen geschieht, kann auch mit einfachen Sensorenarrays keine Identifikation der vorhandenen Substanzen erfolgen. Aber auch in diesem Fall ist eine schnelle Bestimmung der Substanzen mit einem tragbaren System wünschenswert. Um auch hier Aussagen über Zusammensetzung und Menge der Gefahrstoffe treffen zu können, ist in einem Forschungs- und Entwicklungsvorhaben das komplexe Messsystem DACHS (Detektoren-Array mit Gaschromatograph zur Identifikation toxischer Substanzen) [6] entwickelt worden.

Das Messsystem DACHS besitzt einen Gaschromatographen, der ein Substanzgemisch auftrennt und als einzelne Substanzen auf sein Sensorenarray leitet und dort identifiziert. Die einzelnen Komponenten des Arrays sind speziell auf die Verwendung mit einem Chromatographen abgestimmt und wurden zum Teil für diesen Zweck entwickelt. Das Array besteht aus einem Ionenmobilitätsspektrometer, einem Photoionisationsdetektor, drei Halbleitersensoren und zwei elektrochemischen Zellen.

Die Vielzahl der unterschiedlichen Sensoren in Kombination mit dem Gaschromatographen ergeben ein hochkomplexes System. Dieses erfordert bei der Entwicklung und Optimierung ein tiefes Verständnis der inneren Abläufe. In der vorliegenden Arbeit werden die Komponenten des Systems mit Hilfe der Systemtheorie beschrieben, sodass die Reaktion des Messgerätes für verschiedene Substanzen vorhergesagt werden kann. Diese Vorhersagen können verwendet werden, um einzelne Parameter des Systems zu optimieren und die Grenzen seines Detektions-, Identifikations- und Quantifikationsvermögens zu bestimmen.

men. Damit kann seine Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit während der Entwicklung und auch während des Einsatzes erhöht werden.

Außerdem können die Ergebnisse verwendet werden, um Einsatzkräfte und andere Bediener von Messgeräten zu schulen. Es kann die volle Dynamik des Messsystems mit unterschiedlichen gefährlichen Substanzen dargestellt werden, ohne diese verfügbar zu haben und ohne mit diesen umgehen zu müssen. Damit kann die Qualität der Ausbildung verbessert werden, da mit einer Vielzahl von Substanzen Versuche durchgeführt werden können. Gleichzeitig reduziert sich stark der logistische Aufwand und das Gefährdungspotential der Bediener während einer Schulung.

1.1 Gliederung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

Im nachfolgenden Kapitel werden die Grundlagen der Gasdetektion erläutert. Hier werden die wichtigsten tragbaren Sensoren, die Gaschromatographie, das Prinzip der Anreicherung sowie verschiedene Sensorarrays vorgestellt. Auf das Sensorsystem DACHS, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt worden ist und an dessen Beispiel die Modellierung durchgeführt wird, wird detailliert eingegangen.

Im dritten Kapitel werden zunächst verschiedene Modellbildungsverfahren und systemtheoretische Grundlagen vorgestellt. Mit diesen Verfahren werden dann die einzelnen Komponenten wie die Gaswege oder die Sensoren, aber auch der Gaschromatograph beschrieben. Es wird für jede Komponente ein Modell erstellt.

Es folgt im vierten Kapitel die Zusammenführung der einzelnen Modelle zu einem Gesamtmodell. Mit dem Modell werden die Antworten auf bestimmte Gasverteilungen bestimmt und realen Messdaten gegenübergestellt. Die Ergebnisse werden verglichen und bewertet.

Mit Hilfe der erstellten Modelle werden in Kapitel fünf mögliche Optimierungen identifiziert und diskutiert.





Kapitel 2

Grundlagen der Gasdetektion

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Messprinzipien in der mobilen Gasdetektion erläutert. Es bildet die Grundlagen für die nachfolgenden Kapitel.

Zunächst werden vier unterschiedliche Sensortypen vorgestellt, die häufig in Sensorenarrays Verwendung finden [7][6]. Im Einzelnen sind dies Photoionisationsdetektoren (Kapitel 2.1.1), Halbleitergassensoren (Kapitel 2.1.2), elektrochemische Zellen (Kapitel 2.1.3) und das Ionenmobilitätspektrometer (Kapitel 2.1.4).

Im Anschluss daran werden zwei Verfahren vorgestellt, mit denen Gasproben aufbereitet werden. Mit Hilfe der Gaschromatographie (Kapitel 2.2) kann die Identifizierbarkeit von Substanzen insbesondere innerhalb von Gemischen verbessert werden. Die in Kapitel 2.3 vorgestellte Anreicherung kann zur Erhöhung der Konzentration von bestimmten Substanzen verwendet werden. Damit wird eine Steigerung der Empfindlichkeit der Sensoren erreicht.

In Kapitel 2.4 wird auf Sensorarrays eingegangen. Hier wird insbesondere das Messsystem DACHS vorgestellt.

Zum Abschluss werden verschiedene Kalibrier- und Justierverfahren beschrieben, die vor dem Einsatz eines Messsystems durchgeführt werden müssen (Kapitel 2.5).

2.1 Häufig verwendete Sensoren

Gassensoren werden verwendet, um gasförmige Substanzen nachzuweisen. Im einfachsten Fall kann mit ihnen ein Zusammenhang zwischen einer elektrisch messbaren Größe und der Gegenwart von einer Zielsubstanz hergestellt werden. Diese einfachen Sensoren erzeugen zu jedem Abtastzeitpunkt jeweils einen Wert. Bei komplexen Sensoren wie dem Ionenmobilitätsspektrometer wird zu jedem Abtastzeitpunkt eine Vielzahl von Werten erzeugt. Hier muss das gesamte Signal zunächst ausgewertet werden, um Rückschlüsse auf vorhandene Substanzen zu ziehen.

Bei der Sensorauswahl sind besonders Sensitivität, Selektivität und Stabilität von großem Interesse [8]. Die Sensitivität oder auch Empfindlichkeit ist eng mit der Genauigkeit eines Sensors verbunden. Sie wird beschrieben durch den Quotienten aus Ausgangs- und Eingangssignal. Hohe Sensitivitäten werden benötigt, um auch geringe Konzentrationen einer Zielsubstanz nachzuweisen. Die geringste Konzentration, die sicher mit einem Sensor gemessen werden kann, wird als seine Nachweisgrenze bezeichnet. Mit ihr kann festgestellt werden, ob mit einem Sensor die Einhaltung von geforderten Grenzwerten überwacht werden kann.

Je nach Anwendung und Bereich sind die zu erfüllenden Grenzwerte in verschiedenen Listen festgelegt. Diese sind zum Beispiel Einsatztoleranzwerte (ETW-4)[9] der *Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V.*, Acute Exposure Guideline Levels (AEGL2) [10] der US-amerikanischen *Environmental Protection Agency* oder Arbeitsplatzgrenzwerte (MAK) [11] des *Ausschuss für Gefahrstoffe vom Bundesministeriums für Arbeit und Soziales*. Ein Auszug ist im Anhang A.1 zu finden.

Die Selektivität ist ein Maß für die substanzspezifische Reaktion eines Sensors. Hat ein Sensor eine hohe Selektivität, reagiert er ausschließlich auf seine Zielsubstanz. Mit hochselektiven Einzelsensoren kann eine Identifikation einer Substanz durchgeführt werden. Zum Schutz von Personen werden jedoch meist wenig selektive, breitbandige Sensoren eingesetzt. Damit ist ein Schutz vor mehreren Substanzen, aber keine Identifikation, möglich. Werden mehrere

unterschiedliche, wenig selektive Sensoren gemeinsam ausgewertet, ist aus dem Muster der Sensorsignale ggf. auch eine Identifikation möglich.

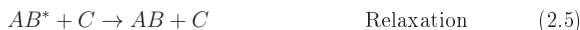
Die Stabilität eines Sensors ist unter verschiedenen Gesichtspunkten entscheidend. Er soll je nach Einsatzgebiet beständig bei chemischer, mechanischer oder thermischer Belastung sein und zuverlässige, stabile Messwerte liefern. Weiter soll er sein Verhalten auf seine Zielsubstanzen über die Zeit und unter wechselnden Umweltbedingungen wie Druck, Temperatur oder Luftfeuchte wenig ändern. Die damit verbundene lange Lebensdauer in Zusammenhang mit einem geringen Wartungsaufwand ist wichtig für die Wirtschaftlichkeit eines Sensorsystems.

2.1.1 Photoionisationsdetektoren

Um leichtflüchtige organische Verbindungen nachzuweisen, wird der Photoionisationsdetektor (PID) verwendet. Die Zielsubstanzen werden mit einer UV-Lampe ionisiert und durch ein elektrostatisches Feld in Ionen und Elektronen getrennt. Seine Nachweisgrenze kann wenige ppb betragen [12]. Wegen seines nahezu linearen Verhaltens bei steigenden Konzentrationen wird er auch zur Quantifikation von bekannten Substanzen verwendet. Typische Hersteller für Photoionisationsdetektoren sind die Firmen *RAE Systems*, *Alphasense Ltd.* oder *Alpha MOS*.

Das Probengas wird durch einen Partikelfilter in eine Messkammer geleitet und dort von einer UV-Lampe bestrahlt. Durch die Bestrahlung mit energiereichen Photonen ($h \cdot \nu$) können die Moleküle (AB) in einen angeregten Zustand gehoben werden. Durch die Anregung findet unter Elektronenabgabe die gewünschte Ionisierung oder auch eine Dissoziation statt. Durch Kollisionen mit dem Trägergas (C) kann das ionisierte Molekül rekombinieren oder relaxieren und seine Ladung wieder verlieren. Die Reaktionen sind in den Gleichungen 2.1 bis 2.5 dargestellt [13].





Die ionisierten Moleküle und Elektronen werden in einem elektrostatischen Feld getrennt. Dafür wird an zwei Elektroden eine Spannung (U) zwischen 20 V und 150 V angelegt [14]. Die Elektronen werden zur Anode gezogen und dort aufgenommen. Die Ionen rekombinieren an der Kathode. Der dadurch entstehende Strom ist ein Maß für die Menge des ionisierbaren Messgases. In Abbildung 2.1 ist der Aufbau eines Photoionisationsdetektors schematisch gezeigt. Das Trägergas (C) ist nicht abgebildet.

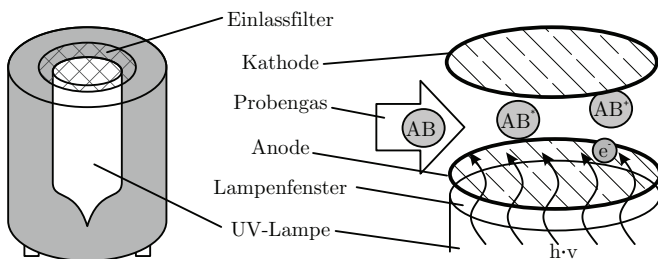


Abbildung 2.1: Aufbau eines Photoionisationsdetektors [6][15]

Als UV-Lampe wird typischerweise eine Gasentladungslampe genutzt, in der sich ein Edelgas unter niedrigem Druck befindet. Die Edelgasmoleküle werden durch ein hochfrequentes Wechselfeld angeregt. Kehren sie in ihren Grundzustand zurück, wird ein Photon abgegeben. Je nach Edelgas und eingesetztem Fenstermaterial besitzen die emittierten Photonen der UV-Lampe eine unterschiedliche Energie. Hat ein bestrahltes Molekül ein Ionisierungspotential unterhalb der Energie der emittierten Photonen, kann es ionisiert und detektiert werden. Die normalen Bestandteile der Luft sollen in der Regel nicht gemessen werden. Daher werden Lampen mit einer Ionisierungsenergie von unter 12 eV verwendet, um den Luftsauerstoff nicht zu ionisieren. Erhältlich sind Lampen zwischen 8,5 eV und 11,8 eV.

Lampen mit einem hohen Ionisierungsvermögen wie 11,8 eV werden eingesetzt, um Chlorkohlenwasserstoffe wie Dichlormethan oder Chloroform zu detektie-

ren. Jedoch besitzen Sie aufgrund des hygroskopischen Fenstermaterials eine geringe Lebensdauer. Sie ist um einige Größenordnungen niedriger als die einer 10,6 eV Lampe [15]. Diese Lampen bieten, neben einer hohen Lebensdauer, für die meisten relevanten Substanzen noch immer ein gutes Ionisierungsvermögen und werden daher häufig verwendet. UV-Lampen mit geringen Ionisierungsenergien wie 9,5 eV oder 8,5 eV sind sehr selektiv und finden nur in ausgewählten Bereichen Anwendung. Ionisierungspotentiale für gängige Substanzen sind zahlreich in der Literatur zu finden, z.B. bei Watanabe et al [16].

Bekannte Einzelsubstanzen lassen sich mit Hilfe der Photoionisationsdetektoren quantifizieren. Dank seines nahezu linearen Verhaltens bei unterschiedlichen Konzentrationen muss vor einer Messung eine Justierung mit lediglich zwei Punkten durchgeführt werden. Es wird die Steigung m und die Verschiebung n für die Kalibrierfunktion bestimmt. Mit Gleichung 2.6 können alle weiteren Konzentrationen c für die kalibrierte Substanz aus dem Rohsignal x bestimmt werden.

Um weitere Substanzen zu quantifizieren, wird der stoffspezifische Responsefaktor (r) verwendet. Er kann für gängige Substanzen von den Herstellern der Sensoren bezogen werden [17][18] und ist häufig antiproportional zu der Ionisierungsenergie der Moleküle. Ausgehend von einer Justierung, kann mit ihm auf die Kalibrierfunktion anderer Substanzen geschlossen werden. Die Umrechnung ist in Gleichung 2.7 gezeigt. Oft wird für die Kalibrierung und Justierung Isobutylen verwendet. Dieses ungiftige Gas besitzt einen Responsefaktor r von 1 und vereinfacht die Gleichung entsprechend.

$$c_A(x) = m_A \cdot (x - n_A) \quad (2.6)$$

$$c_B(x) = m_A \cdot (x - n_A) \cdot \frac{r_B}{r_A} \quad (2.7)$$

Besteht das Probengas aus einem Gemisch von Substanzen, für die der Photoionisationsdetektor empfindlich ist, ergibt sich ein Summensignal.

2.1.2 Halbleitergassensoren

Halbleitergassensoren oder auch Metalloxidsensoren sind breitbandige Sensoren, mit denen oxidierbare und reduzierbare Substanzen, wie Kohlenwasserstoff-

fe (C_xH_x) und Stickoxide (NO_x), bis in den unteren ppb-Bereich nachgewiesen werden können [19]. Werden mehrere Halbleitersensoren kombiniert, ist für bestimmte Substanzen eine Diskriminierung [20] und eine Quantifizierung [21] möglich. Wegen ihrer langen Lebensdauer, hohen Widerstandsfähigkeit und gleichzeitig hohen Sensitivität werden diese Sensoren häufig in Industrieanlagen eingesetzt. Eine hohe Verbreitung haben sie ebenfalls in Bereichen, in denen mit Erd- oder Stadtgas gekocht oder geheizt wird, um die vollständige Verbrennung zu überwachen.

Das eingesetzte Halbleitermaterial besteht häufig aus Zinndioxid (SnO_2), Zinkoxid (ZnO) oder auch seltener aus Eisen-III-oxid (Fe_2O_3) oder Indium-II-Ioxid (In_2O_3). Es wird mit einem Heizer auf einer Temperatur zwischen 200 °C und 600 °C gehalten und die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Diese ändert sich, wenn Gase adsorbiert oder desorbiert werden. In normaler Atmosphäre wird der Luftsauerstoff (O) chemisorbiert und damit in dem Halbleitermaterial ein freies Elektron (e^-) gebunden. Dies setzt die Leitfähigkeit solange herab, bis sich ein Desorptions-Adsorptions-Gleichgewicht einstellt.



Kommt die Halbleiteroberfläche nun mit einem reduzierendem Gas (R) in Kontakt, werden Sauerstoffatome aus der Bindung mit dem Halbleitermaterial wieder herausgelöst, um mit dem reduzierenden Gas zu reagieren. Durch die freiwerdenden Elektronen steigt die Leitfähigkeit innerhalb des Halbleiters an.



Befindet sich kein reduzierendes Gas mehr an der Halbleiteroberfläche, regeneriert sich der Sensor mit dem vorhandenen Luftsauerstoff. Die Leitfähigkeit verringert sich dabei wieder auf ihren Ausgangswert. Wird die Oberfläche mit oxidierenden statt reduzierenden Gasen beaufschlagt, wird die Leitfähigkeit weiter reduziert [22].

In Abbildung 2.2 ist das Messprinzip am Beispiel von Zinndioxid mit Kohlenstoffmonoxid verdeutlicht. Bei der Beaufschlagung mit Luft bildet sich eine 1 bis 10 nm starke Schicht aus Zinndioxid. Durch die Reaktion des Sauerstoffs mit Kohlenstoffmonoxid wird die Schichtdicke verringert und mehr Elektronen aus der Bindung entlassen.