

**Methodische und technische Grundlagen zur Messung von  
geruchsaktiven Gasen durch Nutzung eines  
Multigas-Sensorsystems**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Torsten Haas

aus

Bergneustadt

Bonn 2009

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

PD Dr. B. Diekmann (1. Referent)  
Prof. Dr. K. Maier (2. Referent)

Tag der Promotion : 03.03.2010  
Erscheinungsjahr : 2010

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mir während meines Studiums und meiner Promotionszeit zur Seite standen. Besonderer Dank gilt den Mitgliedern der Prüfungskommission, insbesondere meinen Betreuern Herrn PD Dr. Bernd Diekmann und Herrn Prof. Karl Maier für die Ermöglichung dieser fachübergreifenden Arbeit. Herrn PD Dr. Bernd Diekmann danke ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Ideen, welche in diese Arbeit eingeflossen sind, um diese in die richtige Richtung voranzutreiben. Ganz besonders bedanke ich mich bei Herrn PD Dr. Peter Boeker, welcher mich während der gesamten Promotionszeit betreut und vor allem während der Erstellung dieser Arbeit unterstützt hat und durch unzählige anregende wissenschaftliche Diskussionen entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit beitrug. Herrn Prof. Peter Schulze Lammers danke ich für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe, sowie für die Hilfe durch die Bereitstellung der umfassenden Ressourcen des Instituts für Landtechnik.

Der Firma five technologie danke ich für die Unterstützung im Bereich der Sensorik. Spezieller Dank gilt hierbei Herrn Dr. Gerhard Horner, welcher mir wesentlich zum Verständnis und zur Entwicklung der mathematischen Methoden verholfen hat.

Mein weiterer Dank gilt vor allem meinen Eltern für den Rückhalt und das Verständnis während meines gesamten Studiums. Besonders bedanke ich mich bei Frau Ilka Scheller für die große Unterstützung und den reichlich benötigten moralischen Rückhalt während meiner Promotionszeit.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Rosenthal, Herrn Lodomez und Herrn Leppert und den weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe der Energie- und Umweltphysik des physikalischen Instituts für die vielen hilfreichen Diskussionen im Bereich der Physik.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Tim Hamacher, ohne dessen Arbeiten im Bereich der elektronischen Nasen diese Promotion nicht in diesem Maße möglich gewesen wäre.

Der DFG danke ich für die Ermöglichung des Forschungsprojektes durch die Bereitstellung der finanziellen Förderung.



---

## **Kurzfassung - Methodische und technische Grundlagen zur Messung von geruchsaktiven Gasen durch Nutzung eines Multigas-Sensorsystems**

Die Technik der Chemosensoren bietet ein breites Anwendungsspektrum im Bereich der Gaserfassung.

Selektive Chemosensoren werden häufig als sicherheitstechnologische Überwachung für gefährliche Gase aber auch als Detektion von Verunreinigungen in Reinstoffen z.B. in der Lebensmittelindustrie eingesetzt.

Die Kombination nicht selektiver Chemosensoren zu einem Sensorarray ermöglicht durch das Prinzip der Mustererkennung eine Gasklassifizierung verschiedener Gaskompositionen. Durch die Verwendung der analytischen Eigenschaften des Sensorarrays wird bis heute versucht, Gerüche quantitativ und qualitativ zu erfassen, um eine Technologie zu erhalten, welche dem menschlichen Geruchssinn nachempfunden ist. In der Literatur wurde aufgrund dieser Analogie der Begriff der elektronischen Nase geprägt.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem konzeptionellen Verfahren der Geruchsmessung, welche durch einen Quartz-Microbalance Sensorarray (QMB) realisiert wurde. Es wurde ein theoretisches Konzept entwickelt und beschrieben, welches die notwendigen Bedingungen und das Vorgehen für eine erfolgreiche elektronische Geruchsmessung enthält.

Ein wichtiges Gebiet der Geruchsmessung stellt die Mustererkennung der Signale des QMB-Sensorarrays dar. Erst durch die Erkennung der verschiedenen Gaszusammensetzungen aus einer Emissionsquelle lässt sich letztendlich der Geruch aus dieser Quelle bestimmen und überwachen. Um das Reaktionsverhalten der QMB-Sensoren auf verschiedene Geruchssubstanzen zu analysieren wurde eine automatische Referenzgasmischanlage konzipiert und aufgebaut. Aufgrund dieser Messergebnisse konnte eine effiziente Methode zur Musteranalyse erarbeitet werden.

Durch die Verschaltung eines Thermodesorbers und des QMB-Sensorarrays über eine neuartigen Gasschalteneinheit entstand ein kompaktes Geruchsmesssystem (OdourVector). Die Technologie dieses Messsystems wurde in dieser Arbeit präsentiert, sowie Untersuchungen zur Funktion und des Messverhalten bei unterschiedlicher Parametrisierung der Messphasen des Gesamtsystems OdourVector durchgeführt. Die Erkenntnisse, welche aus den Untersuchungen des QMB-Sensorarrays hervorgingen, wurden berücksichtigt, sowie die mathematische Methodik der Musteranalyse integriert.

Als weitere wichtiger Punkt wurde im Rahmen der Untersuchungen, die Relevanz des Geruchsmessverfahrens der Olfaktometrie herausgearbeitet. Erst durch die Kalibration der Sensordaten mit den „echten“ Geruchswerten, welche nur durch die Olfaktometrie bestimmbar sind, lässt sich der Geruch elektronisch detektieren. Das Verfahren der Olfaktometrie basiert auf der Verwendung von menschlichen Probanden, welches eine Bestimmung der echten Geruchswerte ermöglicht, aber auch mit einer hohen Messunsicherheit behaftet ist. Diesen Messfehler galt es aus der DIN-Norm EN 13725 „Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie“ abzuschätzen. Dies wurde mit einer Monte-

Carlo-Simulation des Messprinzips des Olfaktometers nach DIN EN 13725 bewerkstelligt. Durch die Simulationsergebnisse konnten die Parameter, welche den Fehler einer olfaktometrischen Messung beeinflussen, bestimmt und es konnte eine Empfehlung für eine verbesserte Olfaktometrie geliefert werden.

Der letzte Teil der Untersuchungen beschäftigt sich mit der praktischen Umsetzung des theoretischen Konzeptes. Es wurden mehrere künstlich erzeugte Geruchsklassen olfaktometrisch und mit dem OdourVector vermessen. Das Ergebnis zeigte eine deutliche Korrelation zwischen dem Sensorsignal und den Geruchswerten und bestätigte die theoretischen Annahmen zur Durchführung einer Geruchsmessung.

Ferner wurden weitere Praxisversuche vorgenommen, um unter anderem die Langzeitstabilität einer Geruchsüberwachung zu prüfen. Das Gerät OdourVector wurde z.B. als Geruchsdetektor hinter einem Aktivkohlefilter als fester Bestandteil integriert und überwacht dessen emittierte Geruchswerte und liefert genaue Erkenntnisse über den Zustand dieses Geruchfilters.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>ix</b>
<b>2</b>	<b>Einführung in die Geruchsmesstechnik</b>	<b>1</b>
2.1	Der Geruch . . . . .	1
2.2	Die Geruchsstoffkonzentration als Kenngröße des Geruches . . . . .	2
2.3	Die Olfaktometrie als Methode zur Geruchsmessung . . . . .	3
2.3.1	Arbeitsschema des Olfaktometers . . . . .	4
2.3.2	Berechnung der Geruchsstoffkonzentration aus einer olfaktometrischen Messung . . . . .	5
2.4	Die Chemosensoren . . . . .	8
2.4.1	Sensoren auf Basis von leitfähigen Polymeren . . . . .	8
2.4.2	Der Halbleitersensor . . . . .	9
2.4.3	Der massensensitive Sensor . . . . .	9
2.4.4	Beschichtung des Schwingquarzsensors . . . . .	12
2.5	Das Prinzip des Sensorarrays . . . . .	13
2.6	Die technisch-sensorische Geruchsmessung . . . . .	15
2.6.1	Theoretisches Konzept der Geruchsmessung . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Die Messunsicherheit der Olfaktometrie</b>	<b>20</b>
3.1	Fehlerabschätzung der olfaktometrischen Messung . . . . .	20
3.2	Monte-Carlo-Simulation der Olfaktometrie . . . . .	23
3.3	Simulationsergebnisse zur Messunsicherheit . . . . .	25
3.3.1	Fazit der Simulation . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Mathematische Methodik zur Analyse multivariater Signale</b>	<b>34</b>
4.1	Das Signalmuster des QMB-Sensorarrays . . . . .	34
4.1.1	Die Normierung der multidimensionalen Messvektoren . . . . .	35
4.2	Die Hauptkomponententransformation . . . . .	41
4.3	Optimierte Hauptachsentransformationen bei bekannten Klassen . . . . .	43
4.3.1	Zweistufige Hauptachsentransformationen bei bekannten Klassen . . . . .	43
4.3.2	Transformation zur linearen Diskriminanz Analyse . . . . .	45

---

4.3.3	Generalisierte Kahunen-Loève-Transformation . . . . .	45
4.4	Die Diskriminanzanalyse . . . . .	46
4.4.1	Klassifizierungsfunktion nach Fischer . . . . .	47
4.4.2	Klassifizierung durch Abstandsfunktionen . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Erzeugung von gasförmigen Referenzstoffen zur Musteranalyse durch QMB-Sensorarrays</b>	<b>49</b>
5.1	Theoretische Bestimmung der Gaskonzentrationen von gasförmigen Referenzstoffen . . . . .	49
5.2	Aufbau der Referenzgasanlage . . . . .	50
5.2.1	Steuerung der Massenflussregler . . . . .	52
5.2.2	Herstellung von geruchsneutralem Reingas . . . . .	53
5.3	Der Flammenionisationsdetektor, FID . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Untersuchung des QMB- Sensorarrays mit vordefinierten Referenzgasen</b>	<b>55</b>
6.1	Beschreibung des Messaufbaus . . . . .	55
6.1.1	Datenübertragung und Steuerung der QMB-Arrays . . . . .	56
6.1.2	Beschreibung des Messzyklus . . . . .	57
6.2	Messung der substanzspezifischen Sensitivität mehrerer QMB-Arrays . . . . .	59
6.2.1	Untersuchung der Querempfindlichkeit von QMB-Sensorarrays auf feuchte Gase . . . . .	63
6.2.2	Die Temperaturabhängigkeit von QMB-Sensorarrays . . . . .	65
<b>7</b>	<b>Die technische Darstellung des OdourVectors</b>	<b>68</b>
7.1	Das Konzept des OdourVectors . . . . .	68
7.2	Die Anreicherungseinheit . . . . .	69
7.3	Der Gaslaufplan . . . . .	71
7.4	Die Steuereinheit und die Sensorik . . . . .	72
7.4.1	Der Regelkreis zur Adsorbtemperatur . . . . .	72
7.4.2	Der Regelkreis zum Volumenstrom . . . . .	72
7.4.3	Der Regelkreis zur Adsorberkühlung . . . . .	72
7.4.4	Der I <sup>2</sup> C Bus . . . . .	73
7.5	Parametrisierung der Arbeitsphasen des OdourVectors . . . . .	74
7.5.1	Die Adsorptionsphase . . . . .	77
7.5.2	Die Desorptionsphase . . . . .	80
7.5.3	Die dynamische Desorption . . . . .	81
7.5.4	Die statische Desorption . . . . .	82
<b>8</b>	<b>Praxisanwendungen des Geruchserfassungskonzeptes</b>	<b>86</b>
8.1	Analyse vordefinierter Substanzklassen . . . . .	86
8.1.1	Vorversuch mit n-Butanol . . . . .	86
8.1.2	Hauptkomponentendarstellung der künstlich erzeugten Laborklassen	89



---

8.1.3	Olfaktometrische Referenzmessungen der Laborgeruchsklassen . . .	91
8.2	Die Überwachung der Geruchsaktivität eines mit Aktivkohle gefüllten Geruchsfilter . . . . .	93
8.2.1	Schema der Applikation des OdourVector als kontinuierliche Filterüberwachung . . . . .	94
8.2.2	Ergebnis der Testmessungen . . . . .	95
8.2.3	Integration des OdourVectors zur kontinuierlichen Langzeitüberwachung des Geruchsfilters in der MVA . . . . .	99
8.3	Geruchsmessung von Siedlungsabwasser einer Großstadt . . . . .	102
8.3.1	Aufbau des Messsystems und Ergebnisse der Geruchsüberwachung .	102
8.4	Ausblick auf eine Geruchserfassungskampagne in einer Kläranlage . . . . .	107
8.4.1	Aufbau des Messsystems und erste Ergebnisse der Geruchsüberwachung . . . . .	108
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung des Geruchskonzeptes</b>	<b>112</b>
<b>10</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Programme und Hilfswerkzeuge</b>	<b>118</b>
A.1	Das 3D-Werkzeug Data Analysis in 3D (DA <sub>ni</sub> 3D) . . . . .	118
A.1.1	Die Projektion von Referenzklassen . . . . .	119
A.1.2	Die Clusteranalyse mit DA <sub>ni</sub> 3D . . . . .	122
A.2	Steuersoftware zur Herstellung von Referenzgas und des Messablaufs mit QMB-Sensorarrays . . . . .	124
A.3	Das Steuerprogramm und die Datenerfassung des OdourVector . . . . .	126
<b>B</b>	<b>Diagramme zur spezifischen Sensitivität</b>	<b>129</b>
B.1	Diagramme zur spezifischen Sensitivität . . . . .	129
B.2	Diagramme zum Kapitel OdourVector . . . . .	137
B.3	Diagramme zum Kapitel Praxismessungen . . . . .	138
<b>C</b>		<b>140</b>
C.1	Tabelle zum Kapitel Referenzstofferzeugung . . . . .	140
C.2	Tabelle zum Kapitel Untersuchung der Sensorarrays . . . . .	140
C.3	Tabelle zum Kapitel OdourVector . . . . .	141



# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Umweltbelastungen durch Gerüche sind durch eine niedrigere Toleranzschwelle der Bevölkerung in Verbindung mit Wohngebieten die in die Nähe von Industrien herangerückt sind, in den letzten Jahren erheblich angestiegen. Immer häufiger kommt es daher zu Auseinandersetzungen über Geruchsbelästigungen, die wegen der komplizierten Zusammenhänge schwer objektiv zu entscheiden sind. Ein Problem der physikalischen Beschreibung stellen die Ausbreitungsbedingungen dar, mit ihren strömungstechnisch und meteorologisch komplizierten Bedingungen. Auf Seiten der Bevölkerung ist die Subjektivität des Geruchseindrucks das Hindernis zu einer objektiven Bestimmung des Belästigungsgrades. Die Fluktuation der Geruchsausbreitung führt zu sporadischen Geruchseindrücken. Dazu variiert die Geruchsempfindlichkeit jedes einzelnen Menschen stark. Eine verwaltungstechnisch und juristisch tragfähige Feststellung von Geruchsbelästigungen ist daher zurzeit schwer möglich.

Mit der Bezeichnung „Elektronische Nase“ wird die Vision eines objektiven technisch-elektronischen Geruchsmesssystems benannt, daß zur Messung eines genormten Geruchseindrucks in der Lage ist. Aufgrund der komplizierten Hintergründe ist die Erreichung dieses Ziels, trotz einer weltweit aktiven Gruppe von Wissenschaftlern und Entwicklern, noch weit entfernt. In der vorliegenden Arbeit werden die technischen und methodischen Beiträge dargestellt, die im Rahmen eines von der DFG geförderten Forschungs- und Promotionsprojektes zum Thema der Messung von Gerüchen erarbeitet wurden.

Um Anwohnerbeschwerden vorzubeugen, bedient sich die Industrie verschiedenartiger Verfahren (z. B. Filter, Abluftverbrennung, Einsatz chemischer Stoffe) zur Geruchsvermeidung. Durch das Fehlen einer kontinuierlichen Geruchsüberwachung der Industrieemissionen verlassen sich die Betreiber auf unterschiedlichste Hilfsmittel (Olfaktometrie, empirische Erfahrung, Gasdetektoren, Standlaufzeiten bei Filtern,...) um die geruchsreduzierende Maßnahme zu überwachen.

Aufgrund der Problematik, dass kein kontinuierlich messendes, elektronisches Geruchsmesssystem existiert, wurde in der Abteilung der technischen Sensorik im Institut für Landtechnik in Kooperation mit dem Physikalischen Institut der Universität Bonn ein Geruchserfassungssystem entwickelt, welches auf einem Sensorarray, basierend auf der Schwing-

quarztechnologie der Firma five technologies GmbH, beruht. Durch die gastechnische Verschaltung einer Thermodesorptionseinheit als Anreicherung und des Schwingquarzarrays, sowie deren messtechnischen Steuerung und mathematische Interpretation der Messsignale durch einen Mikrocontroller, wurde das kompakte Geruchserfassungssystem OdourVector konstruiert, welches eine kontinuierliche Geruchsüberwachung von dynamischen Emissionsquellen ermöglichen soll.

Ziel der im Rahmen dieser wissenschaftlichen durchgeführten Untersuchung ist es, die Entwicklung und Durchführung eines Konzeptes zur Geruchsmessung, basierend auf einer langzeitstabilen Schwingquarztechnologie zu realisieren, welches in der Praxis umgesetzt und angewendet werden kann. Um eine erfolgreiche Geruchsmessung mithilfe eines elektronischen Messsystems zu erreichen, wurden drei Ansätze im Rahmen dieser Arbeit und des DFG-Forschungsprojektes zur Ausarbeitung eines Geruchserfassungskonzeptes formuliert und bearbeitet:

- Die technische Entwicklung des OdourVectors.
- Die mathematische Darstellung und Auswertung der multidimensionalen Messdaten.
- Die Geruchsmessung mithilfe der Olfaktometrie.

Der erste Punkt beschreibt die technische Entwicklung des OdourVectors, welche in den verschiedenen Arbeiten ([10], [50], [3]) der Arbeitsgruppe Sensorik, besonders in der Arbeit von Hamacher [29] seinen Anfang findet.

Besonderen Wert wurde bei der technische Weiterentwicklung auf die Messstabilität, Empfindlichkeit und den softwaretechnischen Messablauf gelegt.

Eine weitere Untersuchung muss die multivariate Analyse der chemosensorischen Daten beinhalten [33], um eine realitätsgetreue Geruchsprognose zu erhalten. Zu diesem Zweck sind Untersuchungen der Quarzsensorarrays in Bezug auf Sensitivität und Musterbildung notwendig, sowie eine mathematische fundierte Darstellung der multidimensionalen Messvektoren [8],[25].

Der dritte Bereich setzt sich mit der Olfaktometrie, als genormter Referenzmethode der Geruchsmessung, auseinander. Um eine Geruchsmessung durchzuführen, ist zwangsläufig die Kalibration der Sensordaten mit der Olfaktometrie nötig, so dass eine Abschätzung über die Messunsicherheit der Olfaktometrie zum Gesamtkonzept der elektronischen Geruchsmessung beiträgt.

Im letzten Teil der Untersuchungen werden die theoretisch entwickelten Konzepte zur Geruchsmessung anhand von künstlich erzeugten Geruchsklassen und anhand verschiedener Praxismessungen durch den Einsatz des OdourVectors angewendet und beurteilt.

# Kapitel 2

## Einführung in die Geruchsmesstechnik

### 2.1 Der Geruch

#### Der Geruchssinn

Die Riechschleimhaut des Menschen besteht aus ca. 10-30 Mio. Riechzellen, welche in der Epithel der Riechschleimhaut angesiedelt sind. Heutzutage lassen sich bis ca. 400 Arten der Riechzellen unterscheiden, so dass eine Vielzahl von Gerüchen differenziert werden können. Die in die Riechschleimhaut eindringenden Gasmoleküle, wechselwirken je nach Molekülart mit der entsprechenden Rezeptorzelle, wobei diese chemisch erregt wird. Der erzeugte elektrische Impuls wird über die Nervenfasern weiter zu den Mitralzellen geleitet. Die Mitralzelle stellt eine Bündelung von den Nervenfasern gleicher Riechzellen dar, so dass die einlaufenden elektrischen Impulse verstärkt werden können. Das entstandene Signal wird anschliessend zum Gehirn transportiert, welches die eigentliche Interpretation des Geruchstoffes übernimmt. Durch diese Art der Signalerfassung erreicht der Geruchssinn eine hohe Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Geruchsstoffen und durch das hohe Signal-Rausch-Verhältnis der Riechzellen eine geringe Störanfälligkeit [54].

#### Definition des Geruches

Dem vorigem Abschnitt folgend, kann der Geruch als die Interpretation der Wahrnehmung verschiedener Gasmoleküle über mehrere Chemorezeptoren des olfaktorischen Sinn verstanden werden. Der Geruch ist somit keine physikalisch definierbare Observable. Das Geruchsgas besteht zwar aus mehreren Gasteilchen, welche messtechnisch erfasst werden können, doch der eigentliche Geruch basiert auf dem Geruchseindruck oder der Interpretation des Riechenden. Werden Faktoren wie die Geruchserfahrung oder die Physiologie des Geruchssinns [10] berücksichtigt, wird die Problematik einer Geruchsmessung sichtbar.

Der Geruch setzt sich aus vier Hauptkomponenten zusammen: Die Wahrnehmung, Intensität, Qualität und der hedonischen Wirkung. Die Wahrnehmung eines Geruchstoffes

bezieht sich auf die Gaskonzentration, welche benötigt wird um ein Geruchsereignis beim Riechenden auszulösen. Der Geruchsschwellenwert ist keine festgelegte Kenngröße, sondern basiert auf der Schätzung der mittleren Geruchsschwellen aus einer Testgruppe und definiert die mittlere Geruchsschwelle der meisten Menschen.

Die Geruchsintensität berücksichtigt die wahrgenommene Stärke der Geruchsempfindung und nimmt in Abhängigkeit zur Gaskonzentration bei konstanter Gaszusammensetzung zu [18]. Die wahrgenommene Geruchsintensität  $GI$  korreliert dabei mit ansteigender Konzentration  $I$  z.B. nach Stevens 2.1 oder Weber und Fechner 2.2. Aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit der Geruchsintensität von der Konzentration wird davon ausgegangen, dass erst eine Verdopplung bzw. Halbierung der Gaskonzentration zu einem Unterschied in der Wahrnehmung der Geruchsintensität führt.

$$GI = k \cdot I^n \quad (2.1)$$

mit  $n$  Stevens-Exponent und  $k$  Stevens-Konstante.

$$GI = k_w \cdot \lg\left(\frac{I}{I_o}\right) \quad (2.2)$$

$k_w$  beschreibt den Weber-Fechner-Koeffizienten und  $I_o$  die Schwellenkonzentration<sup>1</sup>.

Die Geruchsqualität beschreibt die Art des Geruches und die hedonische Wirkung<sup>2</sup>

## 2.2 Die Geruchsstoffkonzentration als Kenngröße des Geruches

Aufgrund der verschiedenen Aspekte des Geruches ist es für die Beschreibung von Gerüchen und den damit verbundenen Geruchsbelästigungen notwendig, den Geruch auf eine messbare Größe zu reduzieren. Hierzu wird die so genannte Geruchsstoffkonzentration eingeführt, welche in Geruchseinheiten angegeben wird.

Die europäische **Geruchseinheit [GE]** ist die Menge von Geruchsstoffen, die nach Verdampfen in  $1 \text{ m}^3$  Neutralluft unter Normbedingungen die gleichen physiologische Reaktion von mehreren Testpersonen hervorruft, die durch eine Referenzgeruchsmasse hervorgerufen wird, wenn diese ebenfalls in  $1 \text{ m}^3$  Neutralluft unter Normbedingungen verdampft werden würde [18].

Die in  $1 \text{ m}^3$  Neutralluft verdampfte Referenzgeruchsmasse ist so definiert, dass die mittlere Wahrnehmungsschwelle aller Testpersonen gerade bei  $1 \frac{\text{GE}}{\text{m}^3}$  liegt.

---

<sup>1</sup>Die Schwellenkonzentration beschreibt die Geruchsmolekülkonzentration ab welcher beim Riechenden ein Geruchsempfinden ausgelöst wird.

<sup>2</sup>Die Hedonik beschreibt, ob der wahrgenommene Geruch als angenehm oder unangenehm empfunden wird. Die Hedonik ist abhängig vom Geruchsstoff, von der Geruchsstoffkonzentration, sowie vom individuellen Erfahrungshintergrund des Riechers.

Als Referenzsubstanz wird nach DIN EN 13725 n-Butanol eingesetzt, wobei  $123 \mu\text{g}$  genau einem GE entsprechen. Folglich kann die Geruchsstoffkonzentration als n-Butanol Massenäquivalent dargestellt werden.

Zudem ist eine Bewertung der Geruchsstoffkonzentration nur bei einer Konzentration von einem GE, also an der Geruchsschwelle des jeweiligen Stoffes, sinnvoll, so dass die Geruchsstoffkonzentrationen immer ein Vielfaches von einem GE darstellen. Die Ermittlung der Geruchsstoffkonzentration wird durch Herstellung unterschiedlicher Verdünnungen des Stoffes erreicht, welche ausgewählten Testpersonen (Panel) dargeboten werden, bei denen ab einer bestimmten Konzentration ein Geruchsereignis ausgelöst wird. Zum Beispiel würde eine Geruchsstoffkonzentration von 1000 GE bedeuten, dass die beteiligten Testpersonen schon bei 1000fachem Verdünnungsfaktor einen Geruch wahrnehmen werden.

## 2.3 Die Olfaktometrie als Methode zur Geruchsmessung

Eine konzeptionelle Messmethode zur Bestimmung der Geruchsstoffkonzentrationen repräsentiert die Olfaktometrie. Die Olfaktometrie ist bis zum heutigen Stand der Technik die einzige Messmethode um Geruchsstoffkonzentrationen zu bestimmen.

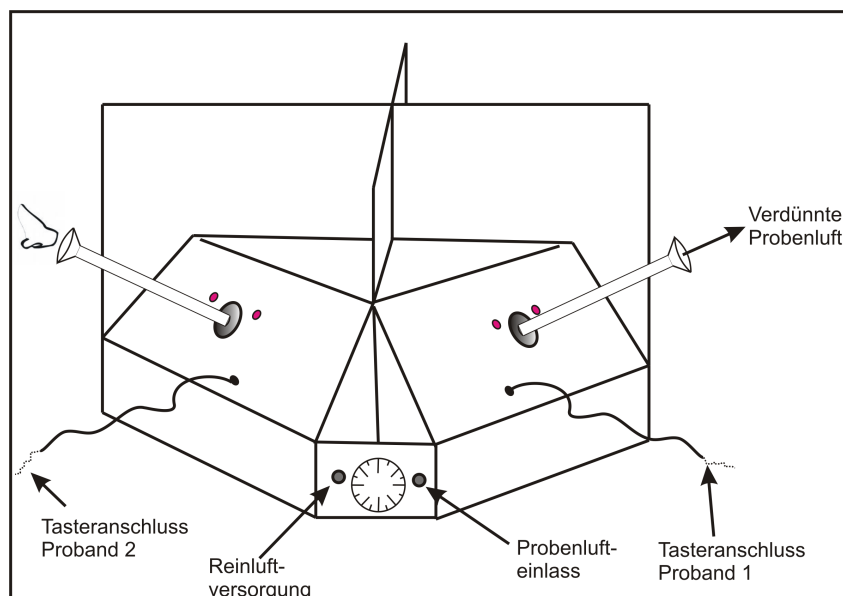


Abbildung 2.1: Schematische Skizze eines Olfaktometers, welches für ein Panel mit 4 Prüfern ausgelegt ist. Das Olfaktometer stellt die verdünnte Probenluft den Prüfern über eine Riechmaske zur Verfügung. Erfahren die Prüfer ein Geruchsereignis, signalisieren sie dieses über einen Taster. Die zentrale Rechneinheit registriert das Geschehen und berechnet nach Abschluss der Messung die Geruchsstoffkonzentration.

Das so genannte Olfaktometer stellt das Messgerät dar, welches für die Bestimmung der Geruchsstoffkonzentrationen eingesetzt wird und ist in Abbildung 2.1 skizziert. Das Olfaktometer basiert auf dem olfaktorischen Sinn von mehreren Probanden<sup>3</sup> die speziell für diese Verfahren selektiert werden (Abschnitt 3.1).

### 2.3.1 Arbeitsschema des Olfaktometers

Eine schematische Darstellung des Messprinzips eines Olfaktometers ist in Abbildung 2.2 gegeben. Im Folgenden soll der Messablauf und Bildung der Messergebnisse des Olfaktometers grob erläutert werden. Eine ausführlichere Beschreibung der Arbeitsweise des Olfaktometers ist in [19] zu finden und in Kapitel 3 wird die Messunsicherheit der Olfaktometrie ausführlich behandelt.

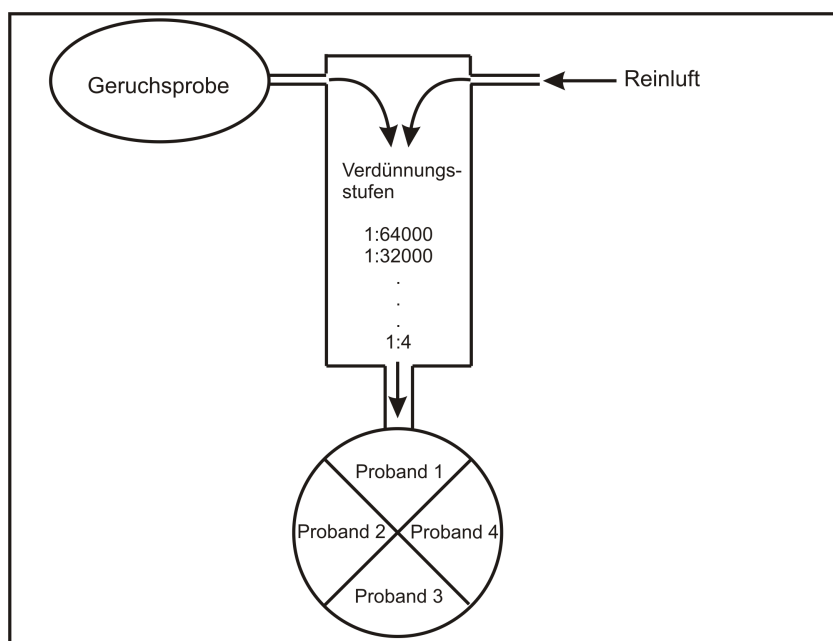


Abbildung 2.2: Messprinzip eines Olfaktometers. Das Olfaktometer verdünnt die Probenluft stufenweise mit geruchsneutraler Reinluft, von starker bis hin zur niedriger Verdünnung, wobei jede Verdünnung den menschlichen Prüfer als Richprobe, über eine Schnittstelle in Form eines Probenluftausgangs, angeboten wird. Ist die Geruchskonzentration im genügend hohem Masse vorhanden, so wird bei den Prüfern ein Geruchsempfinden ausgelöst, welches durch einen Taster von den Prüfern dem Olfaktometer mitgeteilt wird.

<sup>3</sup>Der Proband oder Testperson wird in der einschlägigen Literatur auch häufig als Prüfer bezeichnet, was einen direkten Rückschluss auf seine Tätigkeit als Geruchsprüfer zulässt. Beide Begriffe sind hierbei legitim und werden im Folgenden weiterverwendet.



Die zu vermessende Luftprobe wird in der Regel mit einem speziellen Probennehmer aus der zu untersuchenden Abluft abgesaugt.

Die Probe wird dann an den Probeneinlass am Olfaktometer angeschlossen. Diese wird nach dem Start der Messung in mehreren Arbeitsschritten stufenweise verdünnt, wobei mit der höchsten Verdünnungsstufe (niedrigsten Geruchskonzentration) begonnen wird. Hierzu entnimmt das Olfaktometer einen gewissen Gasanteil aus dem Probenbeutel und mischt diesen mit Reinluft, entsprechend der aktuellen Verdünnungsstufe <sup>4</sup>.

Die Startstufe der Verdünnung kann über die Steuersoftware des Olfaktometers eingestellt werden. Um Fehlmessungen zu vermeiden, sollte die Startstufe so gewählt werden, dass die höchste Verdünnung geruchlos ist. Die weiteren Stufen werden jeweils durch Halbierung der vorigen Stufe berechnet, so dass die Verdünnung einer geometrischen Reihe entspricht. Um den Gewöhnungseffekt der Probanden an den Geruchsstoffen abzumildern, wird den Prüfern in jeder Stufe abwechselnd gefilterte Referenzluft und Probenluft verabreicht.

Wird ein Geruch von einem Prüfer wahrgenommen, quittiert er dies mit einem Taster (Abbildung 2.1). Die Messung endet erfolgreich, wenn alle Prüfer die verdünnte Geruchsprobe aus einer Verdünnungsstufe und die aus der nachfolgende Verdünnungsstufe wahrgenommen haben. Um zufälliges Quittieren zu verhindern und die Aufmerksamkeit der Prüfer zu erhöhen, werden zusätzlich Nullluftproben in eine Messung mit eingestreut, bei welcher an Stelle der nächsten Verdünnungsstufe den Prüfern nur Reinluft angeboten wird. Die eigentliche Verdünnungsstufe wird dann nach dieser Nullluftprobe ausgeführt.

Das Messergebnis der einzelnen Prüfer errechnet sich aus der Verdünnungsstufe, bei welcher der Prüfer zum ersten Mal Geruch signalisiert hat. Die zweite notwendige Quittierung der nachfolgende Verdünnungsstufe, dient zur Überprüfung der Plausibilität des ersten Signals und somit zum Ausschluss von fehlerhaften Messungen.

### 2.3.2 Berechnung der Geruchsstoffkonzentration aus einer olfaktometrischen Messung

Die Verdünnungsstufen des Olfaktometers basieren, wie beschrieben, auf einer geometrischen Reihe folgender Form, wenn  $V$  den Verdünnungsfaktor und  $s$  die Nummer der gewählte Stufe entspricht:

$$V = 2^s \tag{2.3}$$

Das Messergebnis ist der Verdünnungsfaktor oder Verdünnungsstufe bei welcher ein Geruch detektiert wurde. Um den Mittelwert zwischen zwei Verdünnungsstufen des Olfaktometers zu erhalten, so dass eine Zentrierung der Intervalle der Häufigkeitsverteilung der olfaktometrischen Messungen vorliegt, werden die Stufen mit einem Faktor  $\sqrt{2}$  multipliziert und

---

<sup>4</sup>Eine Verdünnungs- oder Arbeitsstufe von 512 bedeutet, dass die originale Probenkonzentration aus dem Probenbeutel mit einem Verhältnis von 1:512 mit Reinluft gemischt wird.

ergeben die einzelne Schwellenwertschätzung  $Z_{ITE}$ . Dies lässt sich durch Bildung des Logarithmus zur Basis 2 von 2.3 und anschließender Bildung des Mittelwerts nachvollziehen.

$$\begin{aligned} \ln(V) &= s \\ \bar{s} &= \frac{s + (s + 1)}{2} \\ \Leftrightarrow \frac{s + (s + 1)}{2} &= \frac{s}{2} + \frac{s}{2} + \frac{1}{2} = \frac{\ln(\bar{V})}{2} + \frac{\ln(\bar{V})}{2} \\ \Leftrightarrow s + \frac{1}{2} &= \ln(\bar{V}) \\ \Rightarrow 2^{(s+\frac{1}{2})} &= 2^s \cdot \sqrt{2} = \bar{V} \end{aligned}$$

Aus den umgerechneten einzelnen Messergebnissen  $Z_{ITE}$  jedes Probanden wird nach DIN EN 13725 durch eine geometrische Mittelung das Gesamtergebnis  $\bar{Z}_{ITE}$  einer Messung gebildet [18].

In Abbildung 2.3 ist ein Messbeispiel der Olfaktometrie für einen Messdurchgang abgebildet.

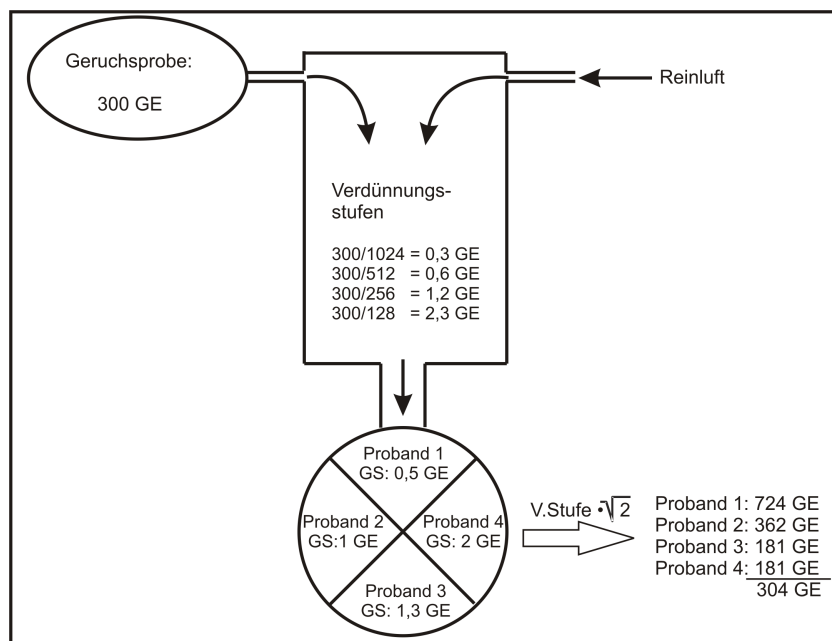


Abbildung 2.3: Theoretisches Messbeispiel der Olfaktometrie für einen Messdurchgang. Vier Prüfer mit unterschiedlichem Geruchsempfinden liefern 4 Messergebnisse, welche im Mittel mit dem wahren Wert annähernd übereinstimmen.

Eine Probe mit 300 GE wird an das Olfaktometer angeschlossen. Die 4 Prüfer haben eine Geruchsschwelle von 0,5 GE, 1 GE, 1,3 GE und 2 GE. Bei einer Verdünnungsstufe von 512 erreicht die Probe einen Geruchswert von 0,6 GE, so dass Prüfer 1, welcher bei 0,5 GE den

Geruch wahrnimmt, seine Messung beendet. Für den empfindlichen Prüfer 1 ergibt sich somit ein individueller Geruchswert von  $Z_{ITE} = 724$  GE. Für die anderen Prüfer ergibt sich dementsprechend ein Wert von 362 GE, 181 GE und 181 GE. Das geometrische Mittel der Werte liefert ein Endergebnis von  $\bar{Z}_{ITE} = 304$  GE, was annähernd mit dem angenommenen Geruchswert übereinstimmt.

### Nachträgliche Prüferklassierung

Um abweichendes Antwortverhalten einzelner Prüfer aufgrund von gesundheitlichen Faktoren, Hyperosmie<sup>5</sup> oder Anosmie<sup>6</sup> gegenüber dem Geruch in der zu vermessenden Probe auszuschließen, fordert die Norm EN 13725 eine nachträgliche Prüferklassierung nach jedem Messdurchgang. Die nachträgliche Klassierung wird auf Basis des Verhältnisses zwischen einer einzelnen Messung  $Z_{ITE}$  und dem geometrischen Mittel aller Messergebnisse  $\bar{Z}_{ITE}$  gebildet. Es wird gefordert:

$$-5 \leq \frac{Z_{ITE}}{\bar{Z}_{ITE}} \leq 5 \quad (2.4)$$

Weicht ein Prüfer von der Bedingung 2.4 ab, so wird der Mittelwert unter nicht Berücksichtigung dieser Messung(en) neu gebildet. Die Klassierung wird so lange durchgeführt, bis alle Prüfer im Datensatz die entsprechende Voraussetzung erfüllen. Der letzte errechnete Wert  $\bar{Z}_{ITE}$  beschreibt dann das Messergebnis eines Messdurchgangs. Der Einfluss der nachträglichen Prüferklassierung auf die Messunsicherheit wird in Kapitel 3 detailliert beschrieben.

Der gesamte Messvorgang einschließlich der Prüferklassierung wird 3 mal wiederholt, so dass 3 gemittelte Messergebnisse vorliegen, welche wiederum zu einem geometrischen Mittelwert und somit zum letztendlichen Ergebnis vereinigt werden.

Zur Geruchsmessungen werden bis zum heutigen Stand der Technik verschiedene Arten von Chemosensoren eingesetzt. [37]. Das folgenden Kapitel beschreibt das Prinzip der Chemosensorik und liefert eine Übersicht über die Funktion der gebräuchlichsten Chemosensoren.

---

<sup>5</sup>Hyperosmie beschreibt ein krankhaft gesteigertes Geruchsvermögen. Diese ist unter anderem bei Schwangerschaft, Epilepsie und Psychosen zu finden.

<sup>6</sup>Unter Anosmie wird im Allgemeinen das Fehlen der Geruchssensitivität gegenüber einer Geruchsart (selektiv) oder allen Gerüchen (total) verstanden. Die Ursachen von Anosmie sind vielfältiger Art und können angeboren sein, aber auch durch krankheitsbedingte (Grippe, Erkältung, Medikamentenmissbrauch...) Schädigung an der Riechschleimhaut entstehen.

## 2.4 Die Chemosensoren

Chemosensoren stellen den technische Lösungsansatz dar, um Gerüche, durch die Vermessung und Interpretation verschiedener Gaszusammensetzungen, zu detektieren. Die Sensoren können den Geruch sicherlich nicht direkt erfassen, sondern können durch Analyse der Gaszusammensetzung und Gasintensität und erst mithilfe der Olfaktometrie (Abschnitt 2.3) den Geruch prognostizieren (Kapitel 2.6.1).

Eine Gasanalyse mit Chemosensoren ist allerdings nur begrenzt möglich und besteht aus der Erfassung meist mehrerer chemischen Eigenschaften einer Substanz. Das Arbeitsprinzip eines Chemosensors lässt sich grob in zwei Schritte unterteilen.

- Erstens, der Sensor wechselwirkt mit dem zu vermessenden Substanzgas auf chemische oder physikalische Weise.
- Zweitens, durch die Wechselwirkung wird vom Sensor ein elektrisches Signal zur weiteren Analyse erzeugt.

Die nachgeschaltete Elektronik interpretiert die vom Sensor erzeugten Signale und erstellt idealerweise das eigentliche Messsignal, im Fall der Geruchsmessung ist dies die Geruchsstoffkonzentration.

In der Geruchssensorik werden hauptsächlich die massensensitiven Sensoren, die Halbleitersensoren und die Sensoren auf Basis leitfähiger Polymere, sowie optische Sensoren [6] genutzt.

### 2.4.1 Sensoren auf Basis von leitfähigen Polymeren

Die Sensoren auf Basis von leitfähigen Polymeren bestehen aus einem Polymerfilm. Die Absorbtionsschicht sorbiert Moleküle mit bestimmten chemischen Eigenschaften und führt zu einer Änderung ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Es werden die intrinsischen von den extrinsischen leitfähigen Polymeren unterschieden.

Um die Leitfähigkeit der intrinsischen Polymere zu erhöhen können diese, wie Shirakawa [58] beschreibt, dotiert werden. In [9] und [38] werden einige Erklärungen zum noch nicht vollständig verstandenen Mechanismus der Leitfähigkeitsänderung der intrinsischen Polymere beschrieben.

Bei den extrinsischen Polymeren werden Fremdsubstanzen eingebracht, um die Leitfähigkeit zu ändern. Die Sorbtion der Moleküle durch die Absorbtionsschicht führt zu einer Quellung des Polymerfilms, wodurch die elektrische Leitfähigkeit der Sensoren beeinflusst wird [49]. Die Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Gaskonzentration in der Probenluft ermöglicht den Rückschluss, von einer Messung der Leitfähigkeitsänderung, auf die Gaskonzentration.

Die Vorteile dieser Sensorart besteht in der Breite der Selektivität und der hohe Empfindlichkeit. Der Nachteil ist die starke Querempfindlichkeit gegenüber Wasser, weswegen die Verwendung der Sensoren für Geruchsmessungen beschränkt bleibt. [9]

## 2.4.2 Der Halbleitersensor

Bei Halbleitersensoren (metal oxid semiconductors, MOS) entsteht das Messsignal ebenfalls durch Änderung der elektrischen Leitfähigkeit [1]. Durch eine Physisorption und anschließender Chemisorption von oxidierenden oder reduzierenden Gasen mit der, meist aus  $\text{SnO}_2$  bestehenden, sensitiven Schicht, werden Elektronen dem Leitungsband der Halbleiterschicht hinzugefügt bzw. entfernt. Die Leitfähigkeit wird durch strukturierte Platinelektroden bestimmt, welche unmittelbar unter der Halbleiterschicht angebracht sind.

Die vorherrschenden Vorgänge der Leitfähigkeitsänderung hängen von der Betriebstemperatur ab, sind aber reversible [23], [60]. Um eine gute Eigenleitfähigkeit der Halbleitersensoren zu erreichen, müssen diese auf eine Betriebstemperatur von über  $200^\circ\text{C}$  gebracht werden. Dies geschieht durch eine unter dem Sensor befindliche Heizung, welche durch ein Keramiksubstrat von den Platinelektroden getrennt ist. Abbildung 2.4 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines üblichen Metalloxidsensors.

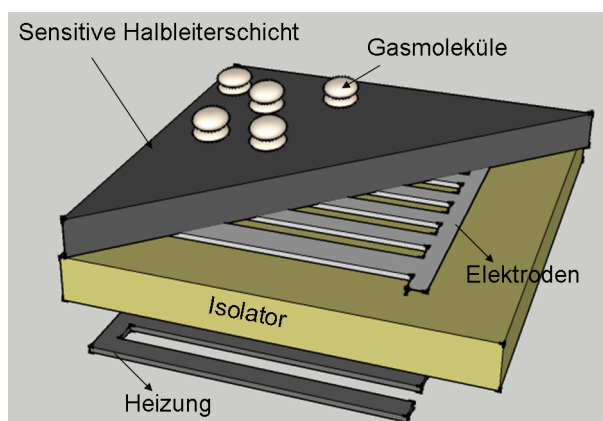


Abbildung 2.4: Aufbau eines MOS-Sensors. Der in der sensitiven Schicht gebundene Sauerstoff reagiert mit dem Analytgas in der Umgebungsluft und ändert die Leitfähigkeit der Halbleiterschicht, welche von den Elektroden abgegriffen wird. Durch die starke Beanspruchung der sensitiven Schicht kann es nach kurzer Zeit zu Drifteffekten oder zur irreversiblen Zerstörung des Sensors kommen [61], [47].

## 2.4.3 Der massensensitive Sensor

Der physikalische Grundmechanismus der massensensitiven Sensoren basiert auf dem inversen Piezoeffekt. Durch das Anlegen einer elektrischen Wechselspannung an den  $\text{SnO}_2$  Kristall wird dieser zu einer Schwingung mit einer bestimmten Eigenfrequenz angeregt. Wird auf den Quarzkristall eine Beschichtung aufgetragen, welche durch Ad- und Absorption verschiedene Moleküle aufnimmt, so verändert der Quarz aufgrund dieser Massenänderung sein Schwingverhalten und somit die Schwingfrequenz [43]. Die Moleküle werden

von der Schicht durch Physisorption gebunden und lassen sich wieder entfernen, ohne die chemischen Eigenschaften des Sensors zu verändern.

### Der Oberflächenwellensensor

Die Oberflächenwellensensoren (surface acoustic wave, SAW) sind eine der zwei üblichen Formen der massensensitiven Sensoren. Abbildung 2.5 zeigt einen SAW-Sensor.

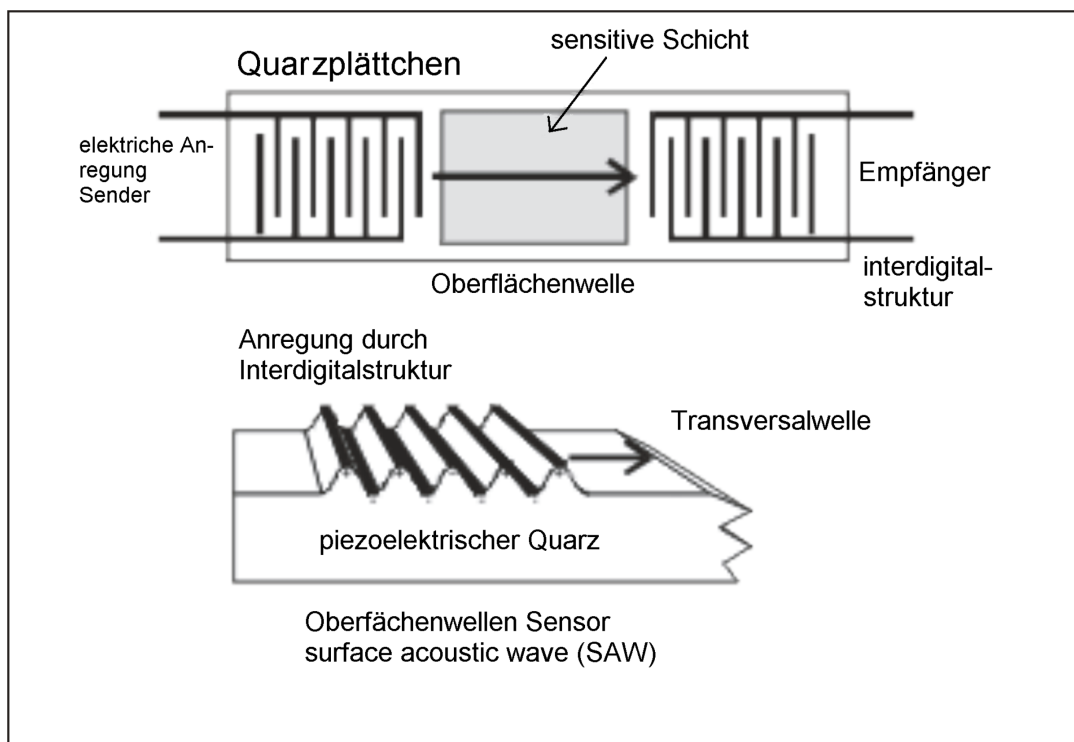


Abbildung 2.5: Darstellung und Aufbau eines SAW-Sensors. Durch eine geschickte Anordnung der Elektroden wird eine Welle auf der Oberfläche des Quarzkristalles erzeugt. Allerdings führen schon geringfügige Änderungen der Viskosität der sensitiven Schicht durch Adsorption von Analytmolekülen oder Temperaturänderung zu einer Beeinflussung der Messstabilität.[7]

Wird eine hochfrequente Wechselspannung angelegt, entsteht eine Oberflächenwelle, welche sich über der sensitiven Schicht ausbreitet. Durch die Adsorption von Analytmolekülen werden die Schichteigenschaften beeinflusst und die Frequenz der Welle wird verändert. Durch diese Prinzip und durch die hohe Arbeitsfrequenz von bis zu 300 MHz kann eine hohe Empfindlichkeit des SAW-Sensors gegenüber den Analytmolekülen erzielt werden. [7]

## Der Volumenschwinger

Die zweite Kategorie von massensensitiven Sensoren stellen die so genannten Volumenschwinger dar. Anders als bei den SAW-Sensoren wird die Schwingung nicht auf der Kristalloberfläche sondern im gesamten Kristall durchgeführt. Abbildung 2.6 zeigt den Aufbau eines Schwingquarzsensors (quarz micro balance, QMB).

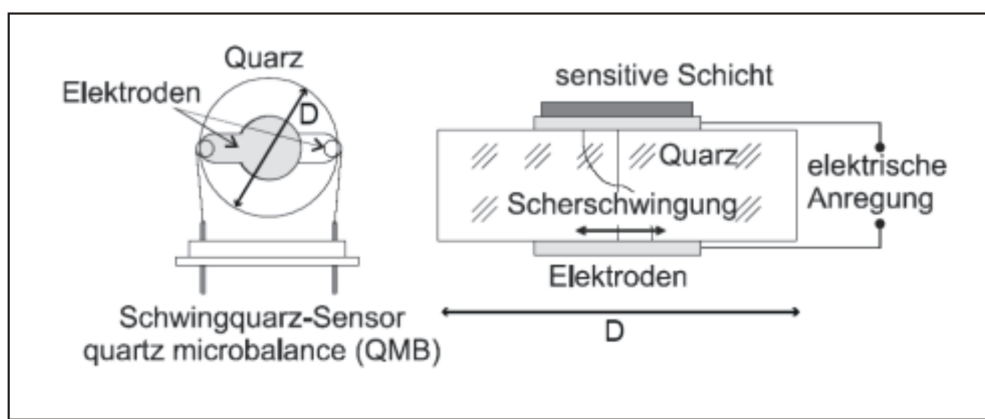


Abbildung 2.6: Typischer Aufbau eines Schwingquarzsensors mit einer sensitiven Schicht. Die sensitive Schicht ist auf den Elektroden aufgebracht. Durch die Massenänderung bei Adsorption von Gasmolekülen wird die Eigenfrequenz des Schwingquarzes verändert, welche durch die Verwendung einer speziellen Oszillatorschaltung bestimmt werden kann.[29]

Der QMB-Sensor besteht aus einem dünnen Einkristallplättchen, auf welchem Goldelektroden aufgebracht sind. Zwischen den Elektroden wird eine Wechselspannung angelegt, welche den Quarz zu einer Dickenschwingung veranlasst. Je nach Konfiguration des Quarzkristalls können mehrere Elektroden auf einem Kristallplättchen angebracht werden, um gleichzeitig mehrere Bereiche mit verschiedenem Schwingverhalten zu erhalten. Auf den Elektroden ist eine gegenüber den Analytmolekülen sensitive Schicht aufgebracht, um bei einer Gasmessung die Massenänderung des Kristalls, durch Adsorption der verschiedenen Gasmoleküle, zu bestimmen.

Die Dicke des Quarzes bestimmt die Frequenz der Grundschiwingung und wird durch die Sauerbreyformel 2.5 beschrieben [53]. Wird eine Fremdschicht der Masse  $\Delta m$  in der Form auf den Sensor aufgebracht, so dass diese einer homogenen Verteilung entspricht, kann die Sauerbreyformel wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m}{\rho_q} \cdot A \cdot d \quad (2.5)$$

$$(2.6)$$

- $f$  = Frequenz
- $\Delta f$  = Frequenzänderung
- $d$  = Dicke des Quarzes
- $\rho_q$  = Dichte des Quarzes
- $A$  = Fläche des Quarzes
- $\Delta m$  = Masse einer homogen verteilten Fremdschicht

Mit  $\phi = \frac{\Delta m}{A}$  und  $N = f \cdot d$  kann 2.5 in die bekannte Form

$$\Delta f = -\frac{f^2}{\rho_q N} \cdot \phi \quad (2.7)$$

umgeformt werden. Ein Schwingquarz mit einer Grundfrequenz von 10 MHz besitzt, der Sauerbrey-Formel folgend, eine Empfindlichkeit von  $1 \frac{\text{Hz}}{\text{ng/cm}^2}$ . Durch die Erhöhung der Grundfrequenz wird zwar eine bessere Empfindlichkeit erreicht, doch verschiedene Untersuchungen haben eine erhöhte Instabilität gezeigt, welche eine Messung mit Quarzsensoren deutlich erschweren.

Der Einfluss von Temperaturänderungen des Quarzes wird durch einen AT-Schnitt<sup>7</sup> beim Herstellungsprozess der Quarze minimiert [44]. Aufgrund der geringen Drift und Alterung, hervorgerufen durch die Veränderung der Materialeigenschaften des Volumenschwingerquarzkristalls, eignet sich dieser QMB-Sensor besonders für Langzeitmessungen, bei welchen eine hohe Messstabilität erforderlich ist. Durch die stabilen Schwingeeigenschaften des Quarzkristalls erhält der Sensor auch nach langfristigem Einsatz seinen Informationsgehalt bezüglich Mustererkennung und Signalintensität. Die dennoch beobachtete Drift und Alterung der beschichteten Schwingquarzsensoren sind zum größten Teil auf die Degenerierung seiner Beschichtungen zurückzuführen. Für ein online Messsystem, welches auf eine hohe langzeitstabilität ausgelegt sein sollte, um die Emissionsquellen über einen längeren Zeitraum hinweg zuverlässig zu überwachen, ist der Quarzvolumenschwinger eine sinnvolle Wahl und findet folglich im online Geruchsmesssystem OdourVector seine Anwendung.

#### 2.4.4 Beschichtung des Schwingquarzsensors

Durch die Art der Beschichtung kann ein großes Anwendungsspektrum der QMB-Sensoren erreicht werden. Sind die Sensoren z.B. mit in der Gaschromatographie üblichen Silikonen beschichtet, werden die Analytmoleküle vorwiegend über van de Waals Kräfte gebunden

<sup>7</sup>Beim Herstellungsprozess wird der Schwingquarz unter Einhaltung eines speziellen Winkels herausgeschnitten. Das T steht für einen Schnitt, welcher eine gute Temperaturkompensation liefert.



und können aufgrund dieser Physisorption leicht aus der Schicht entfernt werden. Durch diese Art der Adsorption ist die Selektivität gegenüber verschiedenen Molekülarten gering, was ein Vorteil in der Geruchserfassung darstellt [11], wenn Gase mit unbekannter Zusammensetzung vorliegen.

Ein anderes Prinzip der Beschichtung findet sich in der Gruppe der supramolekularen Beschichtungen [17]. Der zugrunde liegende Gedanke ist eine ausschließliche Wechselwirkung zwischen den Wirt-Gast Molekülen zu erreichen, so dass nur bestimmte Moleküle von den Sensoren erfasst werden können. Bei den meisten Synthesen der molekular geprägten Polymere (Molecularly Imprinted Polymers, MIPs) wird dem Wirtmolekül das Gastmolekül zugeführt [55], [62]. Dies bewirkt eine hohe Anzahl an potentiellen Bindungsplätzen in der Polymerschicht und die Empfindlichkeit des beschichteten Sensors wird deutlich verbessert. Sauerbrey forderte in seinen Untersuchungen als Bedingung für die Sauerbrey-Formel 2.5 eine dünne und starre Fremdschicht. Ist eine dieser Bedingungen nicht mehr erfüllt, so ist die lineare Abhängigkeit der Frequenzänderung in Bezug zu Masse nicht mehr gegeben. Die viskoelastischen Schichten des Sensors beeinflussen durch Änderung ihrer Viskosität das Schwingverhalten des Sensors. Dieses Phänomen wird im Acoustic-Load-Konzept, welches auf den Berechnungen des Transmission-Line Modell nach [43] basiert, beschrieben.

## 2.5 Das Prinzip des Sensorarrays

Unter einem Sensorarray wird die Zusammenschaltung mehrerer Sensoren gleichen oder verschiedenen Typs verstanden [48]. Im Fall des Chemosensorsystems OdourVector werden einzelne QMB-Sensoren mit variierenden Beschichtungen zu einem Array verbunden, um unterschiedliche Empfindlichkeiten der Sensoren auf gleiche Substanzen zu erhalten. Die Beschichtungen bestehen aus verschieden zusammengesetzten Silikonen, so dass diese eine unterschiedliche Polarität erhalten und entsprechend auf die Polarität der zu adsorbierenden Moleküle reagieren können. Die Empfindlichkeitsbereiche der Sensoren im Array sind folglich gegeneinander verschoben, so dass jeder Sensor eine andere Empfindlichkeit gegenüber demselben Analytmolekül aufweist. In Abbildung 2.7 ist dieses Verhalten verdeutlicht.

Es sind drei Empfindlichkeitsbereiche von Sensoren mit unterschiedlicher Beschichtung schematisch aufgetragen. In der Darstellung erreicht Sensor 2 sein Empfindlichkeitsmaximum  $e_{2m}$  bei der Molekülart  $m$ , gefolgt von Sensor 3 mit  $e_{3m}$  und Sensor 1 mit der substanzspezifischen Empfindlichkeit  $e_{1m}$ . Die Reihenfolge der Empfindlichkeiten der Sensoren repräsentiert folglich die Molekülart  $m$ . Durch die Verwendung von mehreren Sensoren in einem Array steigt die Anzahl der möglichen Klassifikationen der Molekülarten. Aufgrund der nicht diskreten Empfindlichkeitsverteilung der Sensoren, kann eine zu hohe Anzahl von Sensoren zu Fehlklassifikationen führen, wenn nicht genügend Daten aufgenommen werden können.

Eine Untersuchung der Fehlklassifikation in Abhängigkeit der Sensorenanzahl wird in [10] und [29] beschrieben und festgestellt, dass ein optimales Verhältnis der Fehlklassifikation zur Anzahl der Datenpunkte bei einer Sensoranzahl von 6 erreicht wird. Die Simulation in

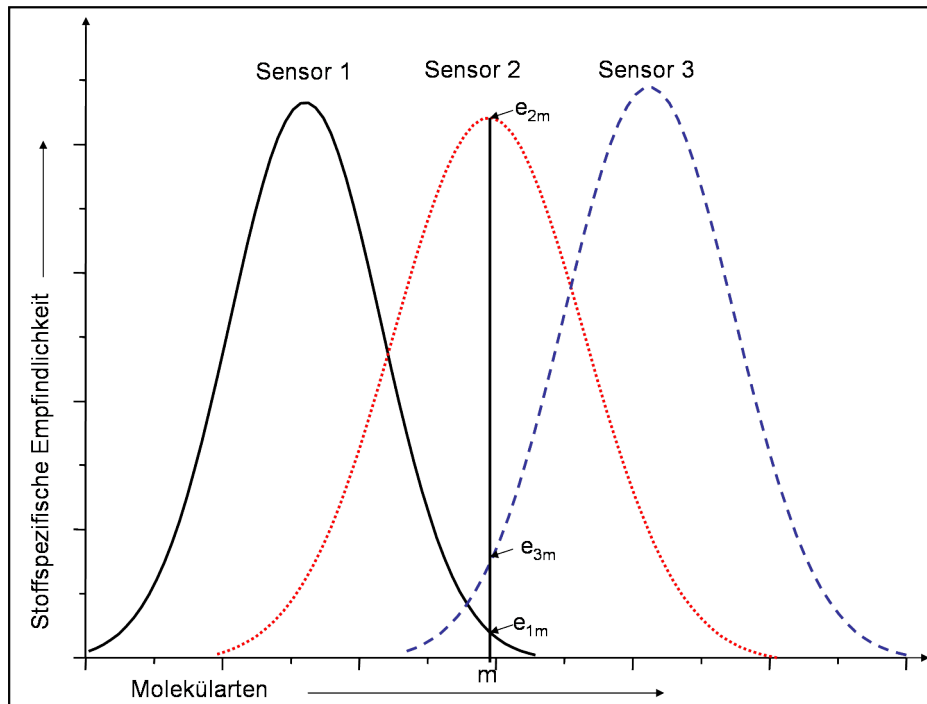


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Empfindlichkeitsspektren von drei verschiedenen beschichteten Sensoren auf unterschiedliche Gasmoleküle. Die Anordnung der Gasmoleküle ist rein schematisch und spiegelt keine Parameter abhängige Funktion wieder. Die Sensoren erreichen im Idealfall ihr Maximum an Empfindlichkeit bei jeweils anderen Molekülarten, wobei jeder Sensor fast das gesamte Spektrum der Gase abgedeckt.

[29] basiert auf der linearen Diskriminanzanalyse (Kapitel 4.4.1) und berücksichtigt unter anderem den Einfluss der Signaldrift der einzelnen Sensoren.

## 2.6 Die technisch-sensorische Geruchsmessung

Die Tatsache, dass Gerüche auf dem olfaktorischen Sinn des Menschen basieren, führt in der elektronischen Geruchsmessung zu mitunter komplexen Aufgabenstellungen. Gerüche entstehen durch die Wechselwirkung verschiedener Gasmoleküle mit den Rezeptormolekülen im Sinnesorgan des Menschen und der nachfolgenden Interpretation des neurologischen Systems (Abschnitt 2.1). Es kann durchaus behauptet werden, dass Gerüche als eine Art Muster im Gehirn des Menschen abgelegt sind. Die unterschiedliche Empfindlichkeit des Menschen auf verschiedene Geruchsarten folgt evolutionären Gründen und lässt sich teilweise auch mit der Geruchserfahrung des jeweiligen Menschen in Verbindung bringen. [10] Ein elektronisches Messsystem müsste dementsprechend Geruchsmoleküle erkennen, also genaue Kenntnisse über die Kodierung der Gerüche im menschlichen Gehirn besitzen und diese in ihrer Geruchskonzentrationen richtig einschätzen. Da dies mit der heutigen Technologie nicht erreichbar ist, gibt es mehrere technische Ansätze, um dieses ideale Messsystem zumindest annähernd nachzubilden. Durch den Einsatz unspezifischer Gassensoren (Chemosensoren) wird versucht, ein weites Spektrum an Gasen zu erfassen und das erfasste Signal mit dem Geruch zu korrelieren.

### 2.6.1 Theoretisches Konzept der Geruchsmessung

Um das Problem zu verdeutlichen, ist es vorteilhaft verschiedene Begriffe näher zu erläutern und auf mathematischen Wege neu einzuführen.

Aus dem Raum in der Gasphase befindlichen Moleküle  $\mathbf{M}$  lassen sich der Raum der olfaktorischen Geruchsklassen  $\mathbf{K}_o$  und der Raum der sensorischen Klassen  $\mathbf{K}_s$  ableiten (siehe Abbildung 2.8).

Jede olfaktorische Geruchsklasse  $\mathbf{K}_o$ , welche einen eigenen Geruchseindruck besitzt, kann als Kombination der geruchsaktiven Moleküle aus  $\mathbf{M}$  aufgefasst werden und es gilt  $\mathbf{K}_o \subseteq \mathbf{M}$ . Jede Klasse  $\mathbf{K}_o$  besitzt dann eine Funktion  $f_{K_o}$ , welche den Zusammenhang zwischen Gaskonzentration  $I$  und Geruchsstoffkonzentration  $Gk$  herstellt. Es gilt:

$$Gk = f_{K_o}(I) \quad (2.8)$$

Demgegenüber steht das Chemosensorsystem mit einem eigenen sensorischen Klassenspektrum  $\mathbf{K}_s$ , gebildet aus der Kombination der vom Sensorsystem messbaren Moleküle aus  $\mathbf{M}$ . Die unterschiedlichen Elemente in  $\mathbf{K}_s$  besitzen ein, vom Sensorsystem auferlegtes, spezifisches Muster und können nur vom elektronischen Messsystem separiert werden.

Sollen Gerüche elektronisch erfasst werden, so muss  $\mathbf{K}_o \subseteq \mathbf{K}_s$  gelten. Bei den meisten praktischen Anwendungen zur Überwachungen verschiedener Emissionsquellen kommt nicht der gesamte Klassenraum  $\mathbf{K}_o$  zum Tragen, sondern nur ein bestimmter Unterraum  $\hat{\mathbf{K}}_o$ , so dass nur diese Substanzen vom System erfasst werden müssen.

Erfasst das Messsystem ein bestimmtes Muster aus  $\mathbf{K}_s$ , so muss diese Klasse als Klasse im Raum der olfaktorischen Geruchsklassen vorliegen, so dass über 2.8 die Geruchsstoffkonzentration berechnet werden kann.

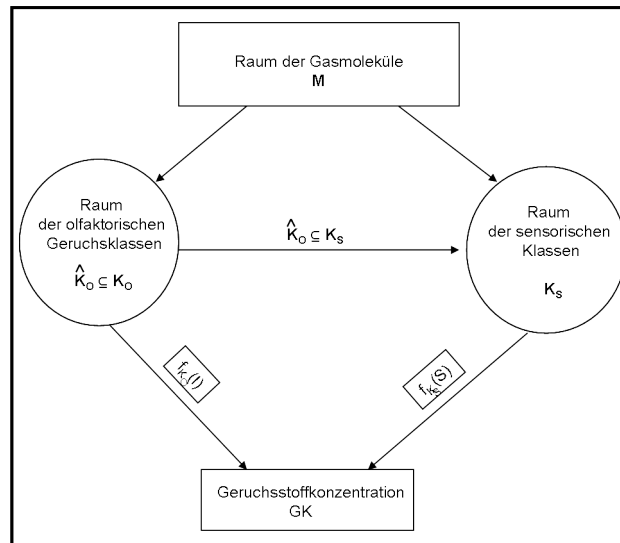


Abbildung 2.8: Theoretisches Schema der Geruchsmessungen.

Um dieses Vorgehen in die Praxis umzusetzen, werden die Geruchsstoffkonzentrationen der von dem elektronischen Messsystem definierten Klassen, mithilfe von Referenzmessungen, wie das Verfahren der Olfaktometrie (Abschnitt 2.3) beschreibt, bestimmt.

Gesucht wird demnach die Funktion  $f_{K_s}(S)$ , welche den Geruch mit den Sensorsignalen  $S$  in der Klasse  $K_s$  korreliert.

$$G_k = f_{K_s}(S) \quad (2.9)$$

Zu jeder Klasse aus  $K_s$  existiert folglich eine Funktion mit der es möglich ist, die gesamten Sensorsignale in Geruchskonzentrationen umzuwandeln.

Eine erfolgreiche Geruchserfassung lässt sich auf drei folgende theoretischen Forderungen zurückführen.

Als erster Punkt wird die Kontinuität einer Geruchsmessungen verlangt. Die Olfaktometrie kann, wie Schema 2.8 zeigt, eine Geruchsmessung mittels der Funktionen  $f_{K_o}$  durchführen und so den Geruchsverlauf einer Emissionsquelle beschreiben. Allerdings muss bei dynamischen Emissionsquellen, die Abtastfrequenz so gewählt werden, damit der Geruchsverlauf realistisch wiedergegeben werden kann. Abbildung 2.9 zeigt das Beispiel eines dynamischen Geruchsstoffkonzentrationsverlaufes. Der obere Graph mit durchgezogener Linie zeigt den realen Geruchsverlauf einer Emissionsquelle. Es werden stündlich Olfaktometrie-proben genommen und vermessen, welches durch die runden ausgefüllten Punkte angezeigt wird. Wird anhand dieser Daten der Geruchsverlauf rekonstruiert, erhält man den unteren Graphen mit durchgezogener Linie. Wird die Grenze von  $500 \frac{GE}{m^3}$  berücksichtigt, so kann festgestellt werden, dass im realen Fall eine vierfach Überschreitung der Grenze vorlag, im rekonstruierten Fall aber nur eine zweifache Überschreitung. Wird die Abtastfrequenz, durch z.B. ein elektronisches Geruchserfassungssystem, auf 8 min. erhöht (in Abbildung 2.9 durch Kreise dargestellt), ergibt sich eine Rekonstruktion (untere Graph mit gestrichel-

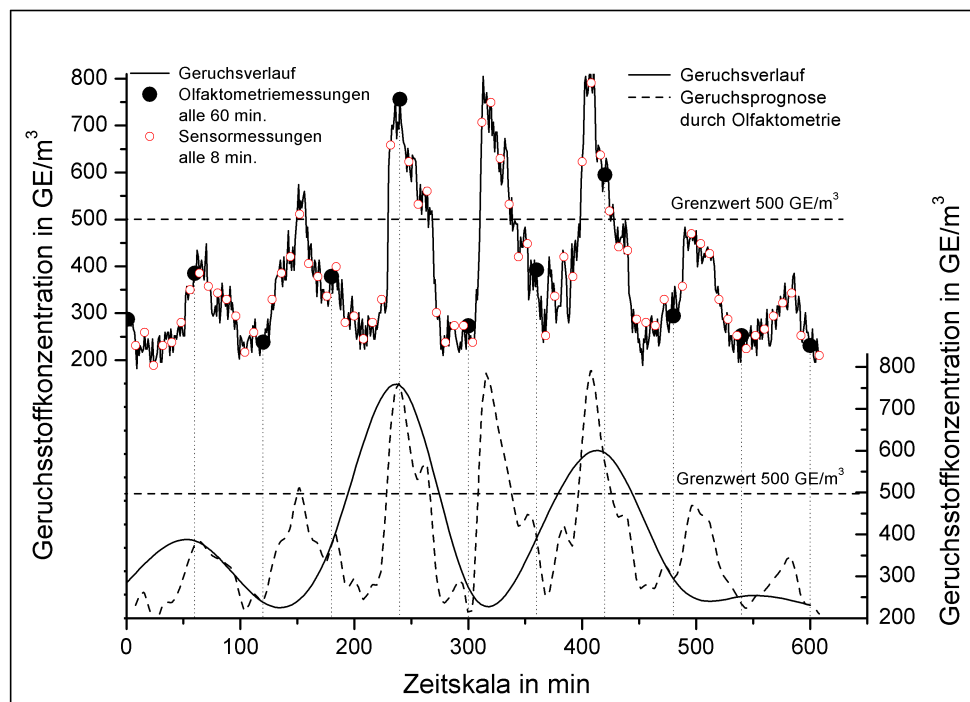


Abbildung 2.9: Beispiel eines Geruchsverlaufes einer dynamischen Quelle.

ter Linie), welche ebenfalls eine vierfach Überschreitung anzeigt. Eine schnelle Abtastrate ist demnach für eine kontinuierliche Geruchsüberwachung zwingend notwendig und kann durchaus als Anlehnung an dem Nyquist-Shannonsche Abtasttheorem verstanden werden. Die Olfaktometrie, welche sehr kosten- und zeitintensiv ist, kann im Regelfall aber die erforderliche Messfrequenz nicht erreichen, was letztendlich zwangsläufig zur Verwendung eine elektronischen Messsystems führt.

Im zweiten Punkt ist, um eine elektronische Geruchsüberwachung durchzuführen, die Voraussetzung  $\hat{K}_o \subseteq K_s$  zu fordern. Anschaulich bedeutet dies, dass alle Klassen welche geruchsaktiv sind, auch dem Sensorsystem als Klasse im Raum  $K_s$  vorliegen. Ist dies nicht der Fall erweist sich das Sensorsystem als nicht sensitiv gegenüber dieser Geruchsklasse und kann die Gerüche nicht detektieren. Dies schließt ebenfalls die Situation mit ein, dass das Sensorsystem nicht empfindlich genug gegenüber bestimmten Geruchsstoffkonzentrationen ist, der menschliche Geruchssinn diese Geruchsstoffe aber wahrnimmt. Zu bedenken ist, dass die Gerüche meist durch komplexe chemische Prozesse entstehen, welche mit einer Vielzahl von gasförmiger Nebenprodukten einhergehen. Aus diesem Grund besteht die Wahrscheinlichkeit, dass das Sensorsystem zwar bestimmten Geruchsklassen als solche nicht erfassen kann, aber die gasförmigen chemischen Korrelate durchaus detektiert und

eine Klassenerfassung dennoch durchführbar ist.

Punkt 3 beschreibt hingegen den umgekehrten Fall, dass Klassen, welche zwar vom elektronischen System unterschieden werden, aber olfaktorisch nicht differenzierbar sind. Dies stellt kein größeres Problem dar, da die Funktion  $f_{K_s}(S)$  einer solchen Klasse trotzdem bestimmbar ist. Somit liegt zwar eine Überbestimmung der Klassen  $\hat{\mathbf{K}}_o$  vor, dies führt aber nicht zur Fehlinterpretation der Geruchsstoffkonzentrationen.

Um eine erfolgreiche und kontinuierliche Geruchsmessung durchzuführen müssen folgende drei Voraussetzungen erfüllt werden:

1. Es wird ein elektronisches Erfassungssystem benötigt, welches die erforderliche Abtastfrequenz der Emissionsquelle erreicht, um den Geruchsverlauf realistisch wiederzugeben.
2. Die Klassen im Geruchsraum müssen im Sensorraum selber  $\hat{\mathbf{K}}_o \subseteq K_s$  oder als chemisch korrelierte Klasse in diesem vorliegen.
3. Die Klassen im Sensorraum sollten als Klassen im Geruchsraum vorliegen.

Um den gesamten Vorgang der Geruchsmessung zu verdeutlichen, ist in Abbildung 2.10 das oben beschriebene Vorgehen einer kontinuierlichen Geruchsmessung visualisiert.

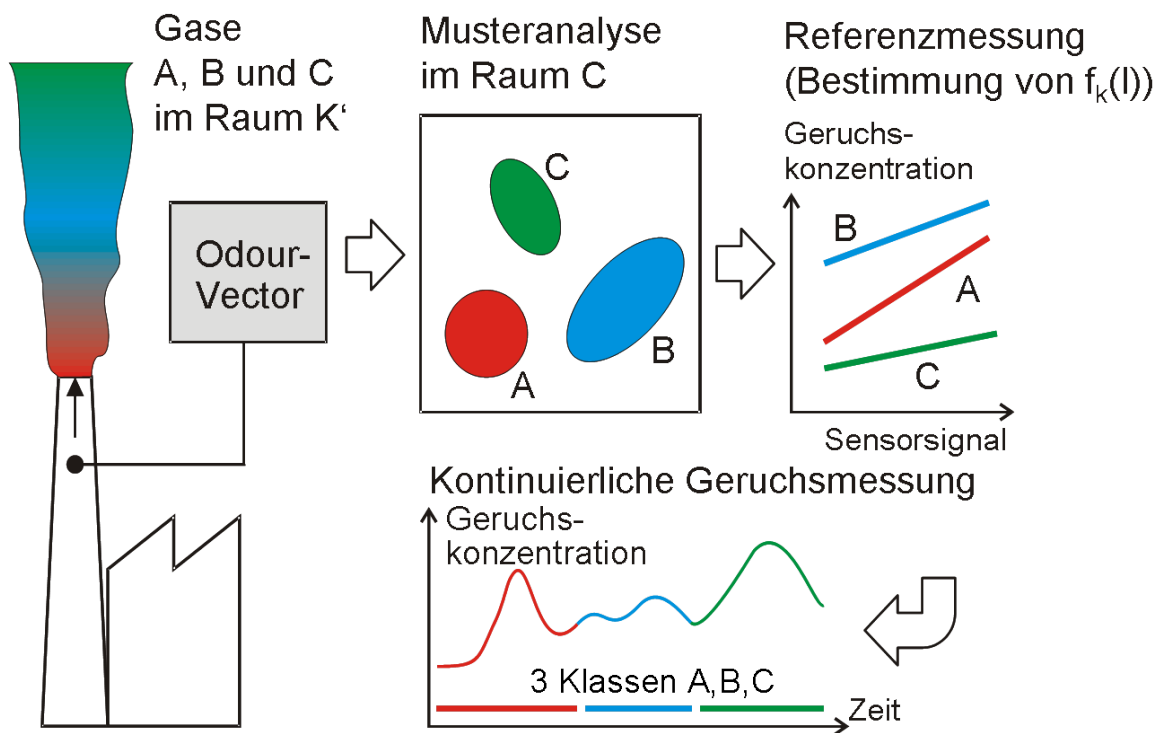


Abbildung 2.10: Prinzip der kontinuierlichen Geruchsmessung. Die Emissionsquelle emittiert 3 verschiedene Geruchsarten A,B und C. Die Musteranalyse ergibt drei verschiedene Klassen. Durch die olfaktometrische Referenzmessung lassen sich dann die Sensordaten durch die 3 verschiedenen Kalibrationsfunktionen in Geruchseinheiten umrechnen und der Geruchsstoffkonzentrationsverlauf kann kontinuierlich dargestellt werden. [27]

# Kapitel 3

## Die Messunsicherheit der Olfaktometrie

In Kapitel 2 wurde das Messverfahren der Olfaktometrie als Referenzmessverfahren für Geruchskonzentrationen vorgestellt. Durch die Verwendung menschlicher Probanden, welche eine hohe Variabilität in ihrem Geruchsempfinden aufweisen, muss die Frage nach der Verlässlichkeit einer solchen Referenzmethode gestellt werden. Die Frage nach der Verlässlichkeit führt letztendlich zu dem Begriff der Messunsicherheit der Olfaktometrie. Eine erste theoretische Abschätzung der Messunsicherheit liefert bei genauer Betrachtung die DIN EN 13725, die die Regularien der Olfaktometriedurchführung festlegt.

### 3.1 Fehlerabschätzung der olfaktometrischen Messung

Ausgehend von dem Weber-Fechner-Gesetz und der Annahme, dass Geruchsintensitätsunterschiede erst bei einer Verdopplung bzw. Halbierung der Gaskonzentration vom Prüfer erkannt werden, verbreitete sich die Auffassung, dass die Messunsicherheit der Olfaktometrie ebenfalls ein Intervall von der Hälfte bis zum Doppelten des gemessenen Geruchswert, aufspannen muss. Aufgrund des unsymmetrischen Fehlers, ist es für weitere Untersuchung der Messunsicherheit von Vorteil, eine logarithmische Einheit folgender Form zu definieren.

$$L = 10 \cdot \log \frac{G1}{G2} \quad (3.1)$$

$L$  = Abweichung in dB

$G1$  = Messung in GE

$G2$  = Messung plus/minus Abweichung in GE

Im obigen Fall der Verdopplung bzw. Halbierung ergibt dies einen Wert von  $\pm 3$  dB.



### Gütekriterien für die Olfaktometrie aus DIN EN 13725

Um die Qualität der Olfaktometrie zu verbessern, beschreibt die europäische Norm für „Luftbeschaffenheit - Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie“ mehrere Kriterien, welche eingehalten werden sollten, um die Güte der Olfaktometrie zu verbessern. Drei Kriterien sind für die Messungen in den folgenden Untersuchungen besonders bedeutend, so dass diese näher erläutert werden sollen.

Aus dem Kriterium über die Wiederholungspräzision eines Labors kann, wie [12] zeigt, eine erste theoretische Abschätzung der Messungenauigkeit der Olfaktometrie von  $\pm 3.4$  dB abgeleitet werden.

Zwei weitere Kriterien beziehen sich auf die Vorauswahl der Probanden durch Referenzmessungen mit n-Butanol, wodurch eine Steigerung der Präzision erwartet wird.

1. Das erste Auswahlkriterium der Prüferauswahl besagt, dass der Numerus der Standardabweichung von mindestens 10 einzelnen Schwellenschätzungen des Referenzstoffes kleiner als 2,3 sein muss. Dieses Auswahlkriterium bezieht sich folglich auf die Breite der Geruchsschwellenverteilung bei mehreren Einzelmessungen.
2. Das zweite Auswahlkriterium zur Prüferauswahl bezieht sich dagegen auf die Lage des Maximums der Geruchsschwellenverteilung. Das Kriterium besagt, dass der geometrische Mittelwert der einzelnen Geruchsschwellenmessungen zwischen dem 0,5fachen und dem 2fachen des Bezugswertes des Referenzgases liegt. Die mittlere Geruchsschwelle der Probanden muss folglich zwischen 0,5 GE und 2 GE liegen.

Im Folgenden werden die beiden Auswahlkriterien ausführlich auf ihren Beitrag zur Messunsicherheit untersucht. Die Simulation der Olfaktometrie soll weiteren Aufschluss über den theoretischen Fehler der Olfaktometrie liefern, damit eine Korrelation zwischen dem vom Menschen gemessenen Geruch und den technisch-sensorisch erfassten Geruchsgasen unter Berücksichtigung aller Messunsicherheiten betrachtet werden kann.

Tabelle 3.1: Ergebnisse der Ringversuche von 2003 und 2005 [45]. Verschiedene Labore erhielten gleiche Referenzproben zur Analyse (n-Butanol, Gas 01/A  $30 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$  und Gas 02/B  $194 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ ). Die Abweichung der Ergebnisse in dB gibt die Messunsicherheit der Messungen unter Annahme der  $2\sigma$  Grenze wieder [12].

Substanz	Gas 01 (2005)	Gas 02 (2005)	Gas A (2003)	Gas B (2003)
Messungen	24	24	36	37
$2 \cdot \sigma$	0,55	0,46	0,73	0,53
Abw. in $\text{dB}_{\text{OD}}$	$\pm 5,5$	$\pm 4,6$	$\pm 7,3$	$\pm 5,3$

Um die Messunsicherheit der Olfaktometrie abschätzen zu können, werden in der Praxis sogenannte Ringversuche durchgeführt. Hierzu werden identische Geruchsreferenzproben

(verschiedener Konzentrationen von n-Butanol) hergestellt und an verschiedene Institutionen verschickt, welche normkonforme olfaktometrische Messungen anbieten. Durch die Ergebnisse der Labore kann die Messunsicherheit abgeschätzt werden. Tabelle 3.1 zeigt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse der Ringversuche von 2003 und 2005. In Abbildung 3.1 wurden die aus den Ringversuchen ermittelten logarithmischen Geruchsschwellen histogrammisiert und mit einer angepassten Gaußschen Normalverteilung eingezeichnet. Die Empfindlichkeitsgrenzen aus Kriterium 2 der DIN EN 13725 sind auf Ebene der Geruchsschwellen eingetragen und repräsentieren das  $\sigma$ -Intervall) der Verteilung. Nach Abbildung 3.1 empfiehlt es sich, eine Ausweitung des Intervalls auf  $2\sigma$  (erweiterte Messunsicherheit) vorzunehmen, um weitere Ergebnisse der Labore mit einzubeziehen und die erwartete Messunsicherheit somit realistischer darzustellen.

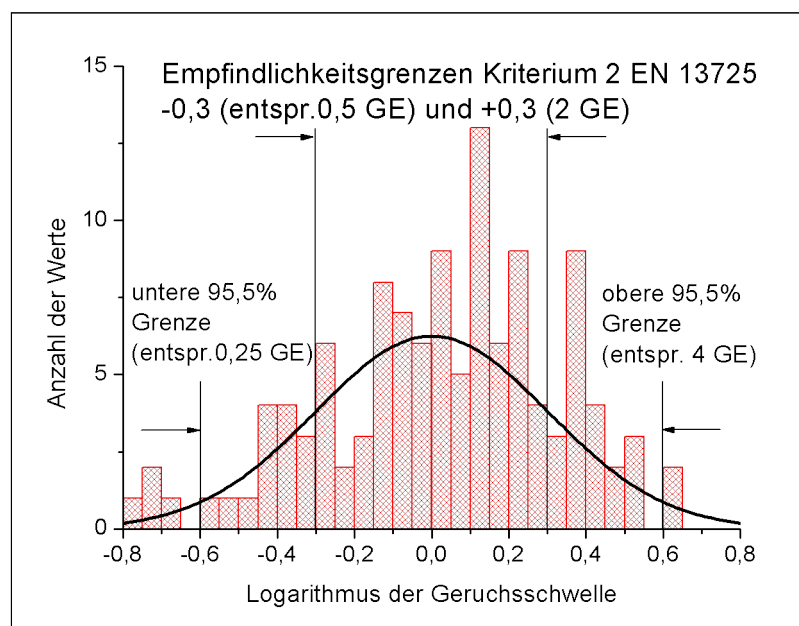


Abbildung 3.1: Verteilung der Geruchsschwellen basierend auf den Ringversuchen von 2003 und 2005. Die Verteilung wurde mit einer entsprechenden gaußschen Normalverteilung gefittet. Die Grenze der nach Norm 13725 festgelegten Kriterien sowie die untere und obere 95,5% Grenze sind ebenfalls eingezeichnet.[12]

Die Ringversuche liefern eine empirisch basierte Abschätzung der Messunsicherheit, können jedoch nicht klären, welche Faktoren (Prüferauswahl, Messwiederholungen...) [18] wie und in welchem Umfang Einfluss auf die Messgenauigkeit nehmen. Im Olfaktometer bauen viele statistisch verteilte Faktoren aufeinander auf und führen mitunter zu komplexen Ergebnissen, welche nicht empirisch oder theoretisch abgeschätzt werden können. Um dennoch eine theoretische Aussage über die Messunsicherheit zu erhalten, wird im folgenden Kapitel die Durchführung einer Monte-Carlo-Simulation beschrieben, welche am besten die statis-

tischen Eigenschaften des Olfaktometers reproduziert. Somit lassen sich die Einflüsse der oben beschriebenen Faktoren auf die Messgenauigkeit präziser untersuchen und es kann eine Empfehlung für eine fehleroptimierte Olfaktometriemessung erstellt werden. Durch eine solche Fehlerabschätzung könnten außerdem Konformitätsfragen verschiedener Messungen geklärt, als auch die Güte der Korrelationen zu elektronischen Geruchserfassungssystemen exakter beschrieben werden.

## 3.2 Monte-Carlo-Simulation der Olfaktometrie

Die Simulation ist dem eigentlichen Ablauf einer olfaktometrischen Messung nachempfunden und wurde in Labview und Matlab implementiert. Die Simulation berücksichtigt verschiedene Parameter in 3 Hauptkategorien. Abbildung 3.2 zeigt die Eingabemaske der Simulation.

The screenshot shows a software interface for a Monte-Carlo simulation of olfactometry. It is organized into three main sections:

- Probanden (Subjects):**
  - Anzahl Probanden: 4
  - Geruchsschwelle in GE: A row of 8 input fields, all set to 0.
  - Untere Grenze: 0,5
  - Obere Grenze: 2
  - Sigma Gauß: 1
  - Schwerpunkt Gauß: 1
  - Automatische Streuung Aus/Ein: A toggle switch set to 'Aus'.
  - Pr. Aufmerksamkeit:
    - Abweichfaktor: 5
    - Aufmerksamkeit in %: 100
- Geruchsprobe in Ge/m<sup>3</sup> (Odor Sample):**
  - Untere Grenze: 500
  - Obere Grenze: 1000
  - Wh. Pro Probe: 1
  - Wh. pro Probe und Panel: 3
- Olfaktometer (Olfactometer):**
  - Endstufe: 32
  - Anzahl Stufen: 8
  - Stufenfaktor: 2
  - Vorhand. Stufen: A vertical list of 5 input fields, all set to 0.
  - Stufenfehler Olfaktometer %: 20

Abbildung 3.2: Eingabemaske der Simulation zur Messunsicherheit der Olfaktometrie.

Die erste Kategorie beinhaltet die Prüfer- bzw. Probandenparameter. Die Anzahl der Probanden pro Panel<sup>1</sup> kann variiert werden. Die jeweiligen Geruchsschwellen der Probanden

<sup>1</sup>Ein Panel definiert die Anzahl der Probanden, welche an der Messung teilnehmen bzw. am Olfakto-

können individuell eingestellt oder durch eine Zufallsverteilung bestimmt werden. Wie im Abschnitt 2.3.2 erwähnt, werden Probanden, deren Messergebnis zu weit vom ermittelten Mittelwert abweichen, aus der Messung ausgeschlossen. Um den Einfluss der nachträglichen Prüferklassierung genauer abschätzen zu können, kann an dieser Stelle das Ausschlusskriterium eingestellt werden.

In der zweite Kategorie können die zu den Geruchsproben relevanten Variablen variiert werden. Die Probe wird aus dem angegebenen Intervall zufällig ausgewählt. Die Verteilung folgt einer Gleichverteilung, da alle Proben in dem Intervall mit gleicher Wahrscheinlichkeit gezogen werden sollen.

Die letzte Kategorie ermöglicht die Konfigurierung des Olfaktometers. Es können Endstufe, die Anzahl der Stufen, sowie der Stufenschritt und Stufenfehler gewählt werden. Die einzelnen Stufen werden ausgerechnet und in ein Liste für die vorhandenen Stufen eingetragen, um diese nochmals manuell kontrollieren zu können.

Um einen grobe Übersicht von der Arbeitsweise des Simulationsprogramms zu erhalten, ist in Abbildung 3.3 das Flussdiagramm der Simulation abgebildet.

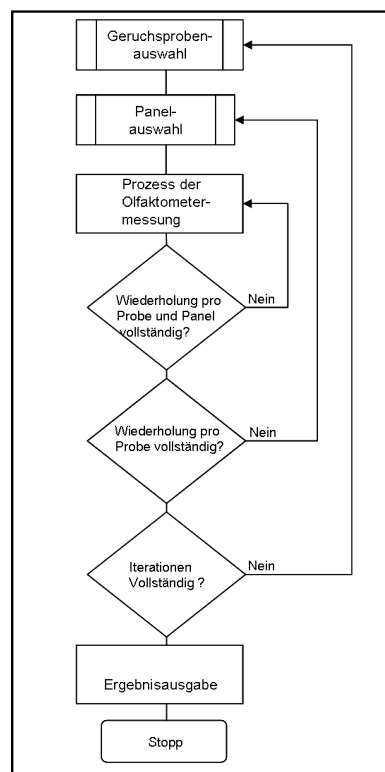


Abbildung 3.3: Flussdiagramm zur Olfaktometriesimulation.

Der erste Schritt des Programms besteht in der zufälligen Auswahl der Geruchsprobe aus dem eingestellten Intervall. Ist die Geruchsprobe gewählt, wird in Schritt zwei (bei akti-  
meter tätig sind.

vierter automatischen Streuung <sup>2)</sup> das Panel ausgesucht, welches die Probe vermessen soll. Hierbei werden die Geruchsempfindlichkeiten der Prüfer basierend auf der DIN EN 13725. Im nächsten Schritt werden die Stufenfehler des Olfaktometers und die Aufmerksamkeit der Probanden mit einbezogen <sup>3)</sup> und die Probe wird, wie im Olfaktometer, mit den verschiedenen Stufen verdünnt. Es wird jeweils geprüft, ob die Geruchsschwelle der Probanden ausreichend ist, um die Probe wahrzunehmen. Die Messung endet, wenn jeder Proband die Probe zweimal erfolgreich detektieren konnte.

Soll die gleiche Probe mit den gleichen Probanden mehrmals vermessen werden, so startet die Messung erneut. Soll für die gleiche Probe ein neues Panel gewählt werden, so startet die Messung nach Auswahl eines neuen zufällig ausgewählten Panels. Dies simuliert z.B. eine Messungen der gleichen Probe durch unterschiedliche Labore. Die Simulation endet, wenn die Anzahl der voreingestellten Simulationsiterationen erreicht ist. Bei einer Vielzahl an Iterationsschritten wird die Abweichung gleicher Simulationen zueinander verschwindend gering, allerdings wird der Rechenaufwand entsprechend groß.

### 3.3 Simulationsergebnisse zur Messunsicherheit

Das Ergebnis für eine Simulation, mit für die Olfaktometrie üblichen Parametern, ist in Abbildung 3.4 präsentiert. Es wurden 100.000 Durchläufe einer olfaktometrischen Messung, die selbst wiederum aus drei Durchläufen besteht, simuliert. Die Probe wurde aus einem Intervall von 500 GE bis 1000 GE gewählt. Es werden vier Prüfer mit einer Geruchsschwelenschwankung gemäß den zwei Kriterien der DIN EN13725 simuliert. Das theoretische Olfaktometer misst in diesem Fall mit 8 Messstufen, welche eine Verdünnung der Probe von 1: 4096,2048,1024,512,256,128,64 und 1:32 darstellen. Der Messfehler jeder Verdünnungsstufe wurde [19] folgend mit 20 % angenommen.

Das Olfaktometerergebnis wurde mit dem eigentlichen Geruchswert der Probe ins Verhältnis gesetzt. Bei einem Verhältnis von 1 spiegelt die Messung den tatsächlichen Wert der Probe wieder. In der Graphik ist die Häufigkeit gegen den Logarithmus des Verhältnisses aufgetragen, um die simulierte Messverteilung des Olfaktometers zu erhalten. Die Verteilung entspricht einer Normalverteilung mit dem erwarteten Maxima bei 0 auf der logarithmischen Skala und 1 bei dem direkten Verhältnis zwischen Probe und Messung. Dies ist durchaus plausibel, wenn bedacht wird, dass eine Superposition von mehreren Zufallsvariablen nach dem zentralen Grenzwertsatz normalverteilt ist [13]. Durch den Logarithmus wird die Verteilung linearisiert, da die vordefinierten Messstufen exponentiell zur Basis 2 erzeugt wurden (siehe Abschnitt 2.3.2). Aus der Breite der Verteilung kann die Messunsicherheit abgelesen werden. Die relevante  $2\sigma$  Breite beträgt in diesem Fall 0,45,

---

<sup>2)</sup>Bei deaktivierter automatischen Streuung, werden die manuell eingestellten Geruchsschwellen bei jedem Iterationsschritt verwendet.

<sup>3)</sup>Eine Untersuchung zur Aufmerksamkeit kann nur dann sinnvoll sein, wenn genügend Daten über den psychologischen Aspekt der Prüfer vorliegen. Aufgrund dessen wurde auf eine weitere Untersuchung in dieser Arbeit verzichtet.

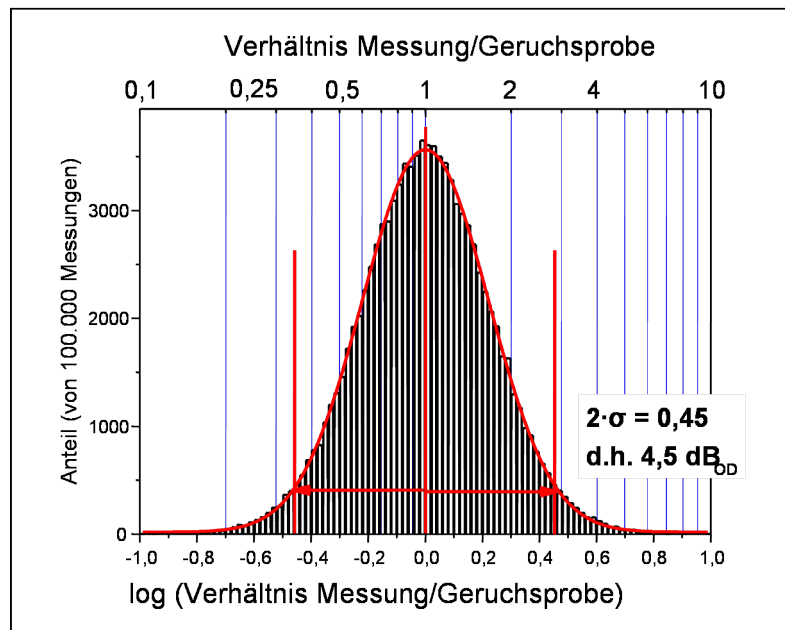


Abbildung 3.4: Ergebnis der Simulation mit 4 Prüfern, einem Stufenfaktor von 2 bei 8 Messstufen, 20% Stufenfehler, Probe aus einem Intervall von 500 GE bis 1000 GE und Prüferselektion nach EN13725.

was einem Wert von  $4,5 \text{ dB}_{\text{OD}}$  entspricht.

Abbildung 3.5 zeigt mehrere Simulationsergebnisse bei unterschiedlichen Simulationsparametern.

Als Referenzpunkt ist die Simulation normkonform zu EN 13725 durchgeführt wurden. Es wurden 4 Prüfer simuliert, deren mittlere Geruchsschwelle konform zu den zwei Geruchsschwellenkriterien, zwischen 0,5 GE und 2 GE liegen und eine Standardabweichung der logarithmierten Schwellenwertschätzung [18] von  $\log(2.3)$  bzw.  $\sigma=0,36$  besitzen. Der Olfaktometerstufenfaktor lag bei 2 [19].

Die resultierende Messunsicherheit liegt bei  $4,5 \text{ dB}$ , welche durch die Ringversuche bestätigt werden kann. Das Simulationsergebnis liegt an der unteren Grenze der Ringversuchsergebnisse, welche von  $4,5 \text{ dB}$  bis  $7,3 \text{ dB}$  reichen (Tabelle 3.1). Da psychologische Faktoren wie Aufmerksamkeit oder die Tagesform der Probanden in dieser Simulation nicht berücksichtigt werden, sollte das theoretische Ergebnis im Allgemeinen etwas besser ausfallen. Ausgehend von dem Referenzpunkt wurde ein Parameter variiert, während die anderen Parametern konstant blieben, um den Einfluss jedes Parameter untersuchen zu können.

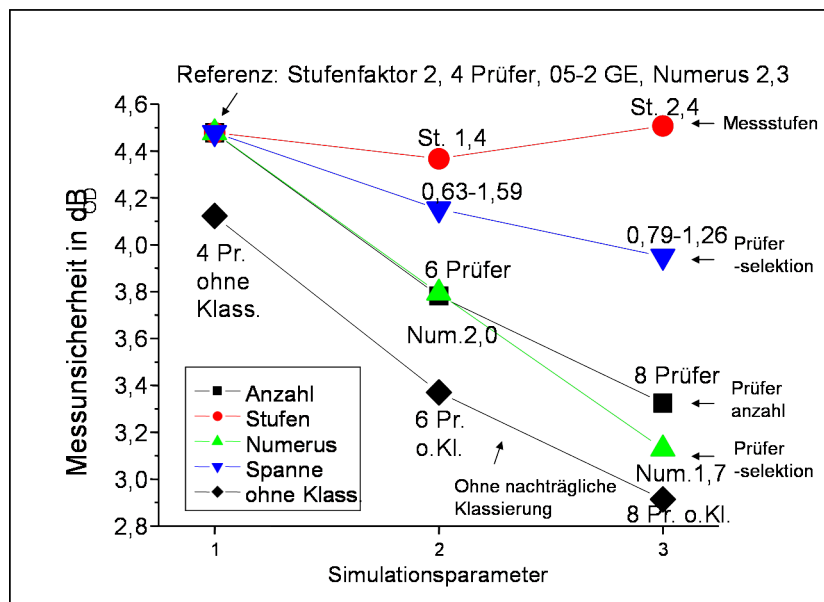


Abbildung 3.5: Darstellung der Messunsicherheit der Olfaktometrie bei unterschiedlichen Simulationsparametern wie Anzahl der Messstufen, Kriterien 1 und 2 der Prüferselektion, die Prüferanzahl und die nachträgliche Klassierung. Es ist die Messunsicherheit, umgerechnet in der übliche Dezibelskala, gegen verschiedene Parametereinstellungen aufgetragen. Die Verbindungslinien dienen lediglich der optische Unterstützung und besitzen keine weitere Bedeutung. [12]

### Einfluss der Messstufenanzahl des Olfaktometers

Als Erstes wurde der Einfluss des Stufenfaktors bestimmt. Über den Stufenfaktor wird die Abtastrate der Messung eingestellt. Bei hoher Abtastrate erhöht sich somit die Messgenauigkeit. Die Grenze der Abtastrate wird durch die Sinnesorgane der Prüfers vorgegeben, welche nicht beliebig fein zwischen den Geruchskonzentrationen unterscheiden können. Durch den Stufenfaktor erhöht sich die Anzahl der Messstufen, was die Messdauer erheblich verlängert und sich in der Realität negativ auf die Aufmerksamkeit und den Erschöpfungsgrad der Probanden auswirkt.

Die roten (runden) Datenpunkte in Abb. 3.5 zeigen das Ergebnis des variierten Stufenfaktors. Es wird deutlich ersichtlich, dass die Erhöhung der Messstufen, selbst ohne Einbezug des absehbaren Aufmerksamkeitsverlustes der an einer Messung teilnehmenden Probanden, keine signifikante Verbesserung der Messunsicherheit bedeutet. Daraus folgt, dass eine Verfeinerung der Messstufen in der Praxis nicht sinnvoll ist.

### Einfluss der Mittelwertstreuung der Prüfergeruchsschwellen.

Der zweite Simulationsdurchgang bezieht sich auf die Prüferselektion und wird durch die, von oben gesehen, zweite Kurve beschrieben. Es wurde die Grenzen der Geruchsschwellenselektion eingeschränkt. In der Norm wird gefordert, dass der Mittelwert der Geruchsempfindlichkeiten innerhalb der Grenzen zwischen 0,5 GE und 2 GE liegen muss, so dass in Kombination mit der üblichen Verteilungsbreite einzelne Empfindlichkeiten außerhalb der Grenze liegen können.

Durch die Verschärfung des Kriteriums wird die Messunsicherheit von 4,5 dB auf 4 dB gesenkt. Um den Verlauf der Mittelwertstreuung zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.6 die Messunsicherheit gegen verschiedene Grenzen der Mittelwertstreuung der Prüfergeruchsschwellen präsentiert. Die Grenzen werden aufgrund der besseren Handhabung durch einen Grenzfaktor definiert. Bei einem Grenzfaktor von 2 bedeutet dies für die untere Schwelle  $\frac{1}{2}GE = 0,5 GE$  und für die obere Schwelle ergibt sich  $1 \cdot 2 GE = 2 GE$ .

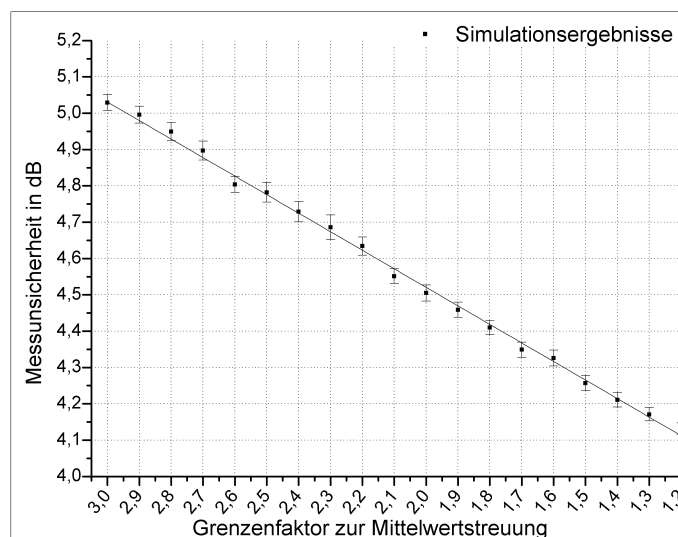


Abbildung 3.6: Messunsicherheit dargestellt als  $2\sigma$  Breite der Ergebnisverteilung in Abhängigkeit vom Grenzfaktor. Die Breite wurde in die Dezibelskala übertragen und der Grenzfaktor bezieht sich jeweils auf 1 GE. Für die untere Schwelle wird 1 GE durch den Faktor geteilt. Die obere Grenze wird durch eine Multiplikation von 1 GE und dem Faktor errechnet. Der Simulationsfehler beschreibt den Fehler der angefitzten Verteilungsbreite. Der bekannte Wert von 4,5 dB aus Abbildung 3.5 ist bei einem Grenzfaktor von 2 zu erkennen.

Die Messunsicherheit fällt linear mit der Reduzierung der Grenzen ab. Durch die lineare Aufweitung der Grenzen der Gleichverteilung, streuen die Mittelwerte über einen größeren Bereich, so dass die Messunsicherheit linear ansteigt. Bei einem Grenzfaktor von 2 findet



sich die aus Abbildung 3.5 bekannte Messunsicherheit von 4,5 dB wieder.

### Einfluss der Panelgröße des Olfaktometers.

Durch Erhöhung der Prüferanzahl am Olfaktometer sollte theoretisch die Messunsicherheit der Olfaktometrie aufgrund der erhöhten Messgenauigkeit der Einzelmessungen sinken. Die Anzahl der Prüfer ist somit ein weiterer Faktor, welcher näher betrachtet werden sollte.

Die Simulation wurde dementsprechend mit 4, 6 und 8 Prüfern durchgeführt und deren Ergebnisse in Abbildung 3.5 als quadratische Punkte eingezeichnet. Bei 6 Prüfern sinkt die Messungenauigkeit auf 3,8 dB, bei 8 sind es nur noch ca. 3,4 dB, was deutlich unter dem Ergebnis von 4,5 dB der Ringversuche ist.

In Abbildung 3.7 ist der Verlauf der Messunsicherheit abgebildet und zeigt einen Abfall der Messunsicherheit korreliert mit dem Kehrwert der Wurzel aus der Anzahl der Einzelmessungen, welche von der Anzahl der Panelmitglieder abhängt. Da die Verteilungen der Geruchsschwellen für alle Prüfer annähernd gleich sind führt die Erhöhung der Anzahl der Prüfer zu einer Reduzierung der Varianz, welche mit  $\frac{1}{\sqrt{n}}$  korreliert. Die Simulationsergebnisse bestätigen somit die Vermutung einer Reduzierung der Messunsicherheit mit steigender Prüferanzahl.

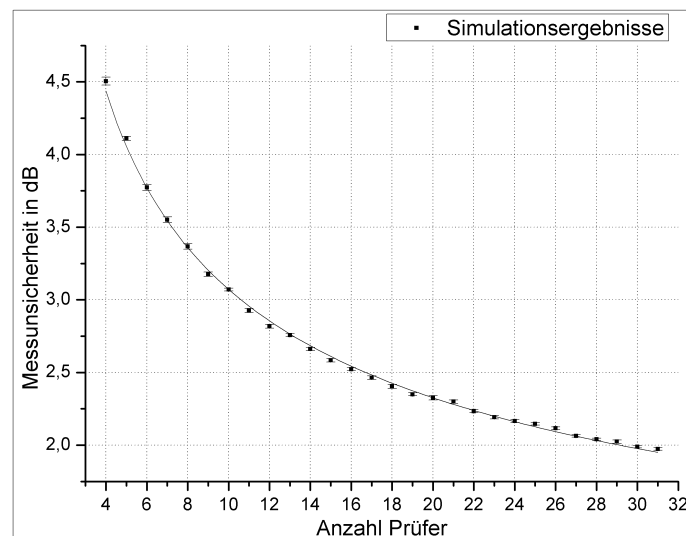


Abbildung 3.7: Darstellung der Messunsicherheit in dB, welche aus der  $2\sigma$  Breite der Ergebnisverteilung berechnet wurde, in Abhängigkeit von der Prüferanzahl. Die Kurve zeigt eine deutliche  $\frac{1}{\sqrt{n}}$  Abhängigkeit, wobei  $n$  mit der Anzahl der Prüfer linear korreliert ist.

### **Einfluss der Standardabweichung der Geruchsschwellen verschiedener Prüfer.**

Ein weiteres Kriterium in der Norm EN 13725 bezieht sich auf die Standardabweichung der Geruchsschwellen der Prüfer. Wird ein Proband mehrmals mit derselben Geruchskonzentration getestet, ergibt sich eine subjektive Verteilung der Geruchsschwelle.

Die Breite der Verteilung darf laut EN 13725 eine Grenze von  $\sigma = 0,361728$  nicht überschreiten. In der Simulation wurden verschiedene Breiten der Geruchsschwellenverteilung untersucht und als Numerus der jeweiligen Verteilung in Abbildung 3.5 als Dreiecke eingetragen.

Ausgehend von einem Numerus von 2,3, was einem  $\sigma$  von 0,361728 entspricht, verbessert sich die Messunsicherheit von 4,5 dB auf ca. 3,1 dB bei einem Numerus von 1,7. In Abbildung 3.8 ist die überwiegend lineare Abhängigkeit der Messunsicherheit von der Standardabweichung der Geruchsschwellen ersichtlich.

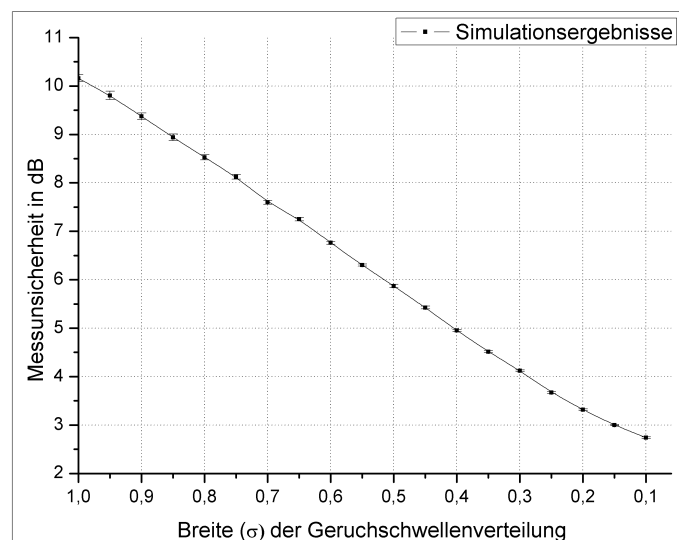


Abbildung 3.8: Messunsicherheit dargestellt als  $2\sigma$  Breite der Ergebnisverteilung in Abhängigkeit von der Standardabweichung der Prüfergeruchsschwellen.

Die Ergebnisse zeigen einen sehr großen Einfluss der Verteilungsbreite auf die Messunsicherheit. Werden die Verteilungsbreiten der Geruchsschwellen gering gewählt, so sind letztendlich die Grenzen der Mittelwertstreuung maßgeblich an der Messunsicherheit beteiligt. Wird die Breite allerdings hoch gewählt, so wird das Kriterium zur Eingrenzung der Mittelwertstreuung umgangen, so dass die Wahrscheinlichkeit steigt, dass einzelne Geruchsschwellen weit außerhalb der Grenzen zwischen 0,5 GE und 2 GE gewählt werden.

### Einfluss der nachträglichen Prüferklassierung

Der letzte Simulationsdurchgang in Abbildung 3.5 (Rauten) bezieht sich auf die nachträgliche Prüferklassierung. Prüfer, dessen Ergebnisse um mehr als einen Faktor 5 vom Mittelwert aller Prüferergebnisse abweichen, werden ausgeschlossen und die Mittelung des Gesamtergebnisses wird erneut, ohne die ausgeschlossenen Werte, durchgeführt.

Entgegen der Erwartung zeigt sich in der Simulation eine Verbesserung der Messergebnisse ohne nachträgliche Klassierung. Zur Verdeutlichung wurde die Anzahl der Prüfer nochmals variiert. Durch Verzicht einer nachträglichen Klassierung sinkt die Messunsicherheit bei 8 Prüfern auf unter 3 dB. Durch die nachträgliche Klassifizierung werden Messergebnisse ausgeschlossen, welche zur Verbesserung der Verteilung des Gesamtergebnisses beitragen. Die durch die Norm definierten Kriterium erzeugen Ergebnisse aus den zulässigen Verteilungen, welche fälschlicherweise durch die nachträgliche Klassifizierung wieder ausgeschlossen werden können.

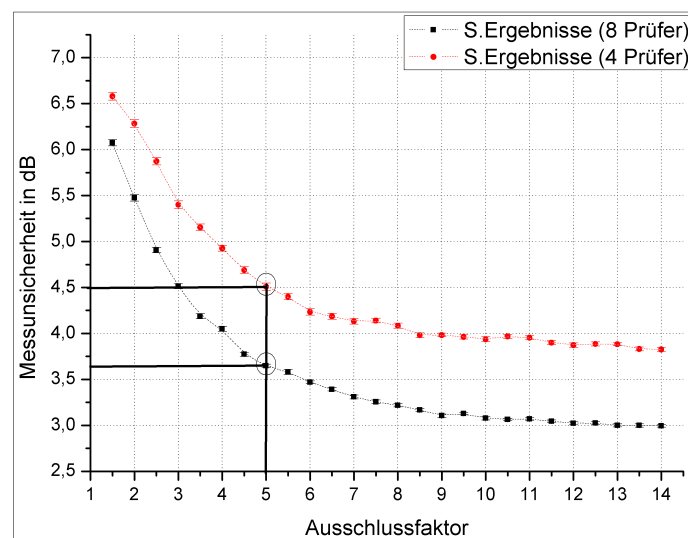


Abbildung 3.9: Darstellung der Messunsicherheit in dB in Abhängigkeit des Ausschlussfaktors der einzelnen Prüfer.

In Abbildung 3.9 ist die Messunsicherheit für ein Panel mit 4 Prüfern und 8 Prüfern gegen verschiedene Ausschlussfaktoren aufgetragen. Der markierte Ausschlussfaktor von 5 repräsentiert die nachträgliche Prüferklassierung, wie es die DIN EN 13725 fordert. Dieser befindet sich im Bereich der abklingenden Kurve und erhöht folglich die Messungenauigkeit kaum.

Soll das Kriterium der nachträglichen Klassierung dafür benutzt werden, um Geruchsanosmien oder krankhafte Zustände der Prüfer zu identifizieren und die Prüfer entsprechend

auszutauschen<sup>4</sup> und somit eine Verbesserung der Messgenauigkeit zu erzielen, da sogenannte Messausreisser entfernt werden, welche eindeutig nicht zur normalen Ergebnisverteilung zugehörig sind, kann der Ausschlussfaktor so gewählt werden, dass sich dieser im hinteren Teil der Kurve befindet. Ein Ausschlussfaktor bzw. Abweichfaktor von  $\geq 8$  würde die Messunsicherheit nicht weiter erhöhen, die Messausreisser aber dennoch identifizieren.

Die besten Ergebnisse werden bei sehr hohen Abweichfaktoren erzielt, was letztendlich gleichbedeutend mit dem Verzicht auf eine nachträgliche Prüferklassierung ist, wie es in Abbildung 3.5 gezeigt wird.

### Einfluss des Verdünnungsstufenfehlers des Olfaktometers

Vollständigkeitshalber beschreibt ein weiterer Simulationsdurchgang den Einfluss des Verdünnungsstufenfehler des Olfaktometers auf die Messunsicherheit. Abbildung 3.10 zeigt die Abhängigkeit der Messungenauigkeit vom Verdünnungsstufenfehlers.

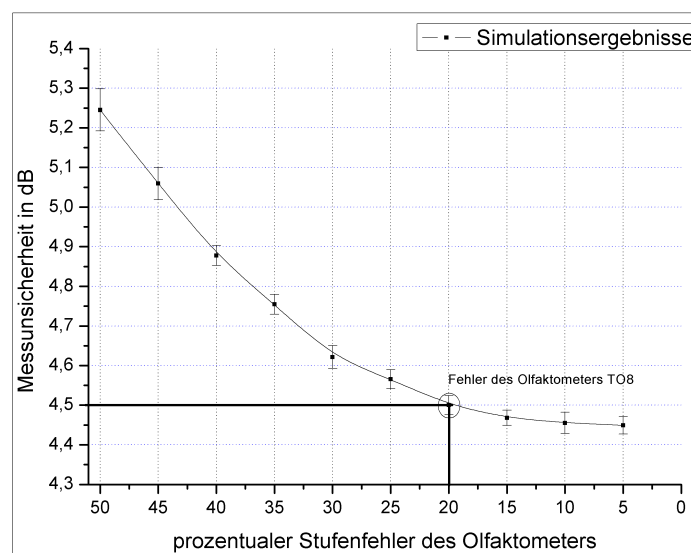


Abbildung 3.10: Abhängigkeit der Messunsicherheit in dB vom Verdünnungsstufenfehler des Olfaktometers.

Die Messunsicherheit sinkt bei geringerem Verdünnungsstufenfehlers und steigt bei einer Erhöhung desselbigen. Der angegebene Stufenfehler in [19] von unter 20% trägt nur geringfügig zur Messunsicherheit bei, so dass eine weitere Verbesserung dieses Faktors voraussichtlich keinen grossen Einfluss haben würde.

<sup>4</sup>Die DIN EN 13725 fordert eine Mindestanzahl von 4 Prüfern pro Messung.

### 3.3.1 Fazit der Simulation

Durch die Monte-Carlo Simulation der Olfaktometrie konnten verschiedene Einflüsse, die für die Olfaktometrie relevanten Parameter, auf die olfaktometrische Messunsicherheit identifiziert und quantifiziert werden.

Ein entscheidender Faktor zur Steigerung der olfaktometrischen Messgenauigkeit wurde anhand der durchgeführten Simulationen in der Prüferauswahl gefunden. Werden die Prüfer im Vorfeld sorgfältig ausgesucht, verbessert sich die Messunsicherheit deutlich. Allerdings führt eine ausgiebige Prüferauswahl zu erhöhtem Mehraufwand und gesteigerten Kosten für die Olfaktometrielabore.

Auch sollte der Einfluss der nachträglichen Prüferklassierung berücksichtigt und geringe Ausschlussfaktoren vermieden werden, um keine Verschlechterung der Messgenauigkeit zu erhalten.

Eine Aufstockung der Anzahl der Prüfer in einem Panel kann ebenfalls zur Verbesserung der Messunsicherheit beitragen, da die Messgenauigkeit einer einzelnen Panelmessung mit der Anzahl der Mitglieder korreliert. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass gerade im unteren Bereich von 4 bis 10 Prüfern eine deutliche Änderung der Messunsicherheit verzeichnet werden kann.

Der Verdünnungsstufenfehler des Olfaktometers trägt erst ab 35 % maßgeblich zur Verschlechterung der Messergebnisse bei.<sup>5</sup> Die Simulationsergebnisse werden durch einen Vergleich mit den empirischen Ringversuchen (Tabelle 3.1), welche eine Fehlerspanne von 4.6 dB bis 7.3 dB liefern, in ihrer Größenordnung bestätigt. Die Diskrepanz der Simulationsergebnisse zu der Fehlerspanne aus den Ringversuchen, lässt sich durch die nicht Berücksichtigung der physiologischen Aspekte der Prüfer erklären, welche die Ergebnisse sicherlich weiter verschlechtern würden.

---

<sup>5</sup>Die neueren Olfaktometer liegen mit unter 20% deutlich unter dieser Grenze.

# Kapitel 4

## Mathematische Methodik zur Analyse multivariater Signale

### 4.1 Das Signalmuster des QMB-Sensorarrays

Um Geruch erfolgreich messen zu können muss eine Methode angewendet werden, um unterschiedliche Geruchsklassen durch sensorische Signalmuster abzubilden (Abschnitt 2.6.1). Die Signalmuster werden mit Hilfe der multivariaten Statistik [26] ausgewertet um z.B. eine schon bekannte Geruchsklasse zu identifizieren. Eine Methode, um ein Signalmuster zu erzeugen, besteht in der Verwendung von Sensorarrays, wobei jeder Sensor seine ganz eigene Empfindlichkeit auf die jeweilige Gaskomposition besitzt. Die benutzten Sensoren zeichnen sich durch eine hohe Querempfindlichkeit auf die unterschiedlichsten Substanzen aus und decken somit ein weites Spektrum an Gasen ab (Abschnitt 2.5).

$N$  unterschiedlich beschichtete Sensoren spannen einen  $n$ -dimensionalen chemischen Merkmalsraum auf, in welchem die verschiedenen „Gasmuster“ abgebildet werden [32].

Die verschiedenen Substanzen werden folglich durch unterschiedliche Muster in jenem chemischen Merkmalsraum repräsentiert, welche dann als eine, in den Daten vorhandenen, chemische Klasse definiert werden kann.

Sei  $S_n$  die Signalantwort eines Sensors  $n$  des QMB-Arrays mit der spezifischen Empfindlichkeit  $e_{nz}$  auf einen bestimmten Stoff  $z$ .

Dann gilt für die Gesamtantwort des Arrays:

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ S_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{1z} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ e_{nz} \end{pmatrix} \cdot K_z$$

wobei  $K_z$  die Konzentration des jeweiligen Stoffes bezeichnet, auf welchen die Sensoren eine signifikante Empfindlichkeit aufweisen.

Der so entstandene Messvektor  $\vec{S}$  kann während einer Messkampagne mit  $i$  Messvektoren zu einer Datenmatrix  $D$  der Form

$$D = \begin{pmatrix} \vec{S}_1^T \\ \vec{S}_2^T \\ \cdot \\ \cdot \\ \vec{S}_i^T \end{pmatrix}$$

zusammengeführt werden.

Jeder Sensor besitzt zu jeder Substanzklasse eine spezifische Empfindlichkeit, welche als Indikator für die jeweilige Klasse herangezogen werden kann, um durch eine Varianzanalyse der Datenmatrix  $D$ , die verschiedene Substanzklassen zu extrahieren.

### 4.1.1 Die Normierung der multidimensionalen Messvektoren

Da in den jeweiligen Messvektoren noch eine weitestgehend lineare Abhängigkeit zur Substanzkonzentration besteht, wird erst durch eine geeignete Normierung der Messdaten erreicht, dass eine Musteränderung des Messvektors auf eine Veränderung der Empfindlichkeit zurückzuführen ist. Durch eine Normierung im  $n$ -dimensionalen [31] Raum der Form, wobei  $v_i$  die Vektorkomponenten sind und  $q$  die Art der Normierung beschreibt:

$$\|V\| = \sqrt[q]{\sum_{i=1}^n |v_i|^q}$$

ist es möglich die Sensordaten bzw. die Datenmatrix von der jeweiligen Substanzkonzentration zu befreien, wenn zwischen diesen eine lineare Abhängigkeit besteht. Die Normierung der Messvektoren stellt sich im linearen Fall mit der Sensoranzahl  $n$ , der Empfindlichkeit  $e_{sz}$  und der Substanzkonzentration  $K_z$  wie folgt dar:

$$\frac{S_s}{\|S\|} = \frac{e_{sz} \cdot K_z}{\sqrt[q]{\sum_{s=1}^n |e_{sz} \cdot K_z|^q}} = \frac{e_{sz} \cdot K_z}{K_z \cdot \sqrt[q]{\sum_{s=1}^n |e_{sz}|^q}} = \frac{e_{sz}}{\sqrt[q]{\sum_{s=1}^n |e_{sz}|^q}}$$

Zur Verdeutlichung der Normierung zeigt Abbildung 4.1 eine Messung verschiedener Konzentrationen mit  $n$ -Butanol. Die Messvektoren wurden aufgrund der besseren Übersicht in ihren Hauptkomponentenraum transformiert (Abschnitt 4.2) und in zwei Dimensionen dargestellt. Durch die Erhöhung der Konzentration bilden sich verschiedene Cluster entlang der ersten Hauptkomponente aus. Durch die Normierung der Messvektoren wird die Konzentrationsabhängigkeit aufgehoben und die Daten bilden nur noch einen relevanten Cluster.

Durch die Normierung werden die einzelnen Sensorsignale durch die Summe aller Sensoren geteilt, da diese unmittelbar mit der Konzentration korreliert ist, was zu folgenden Problemen führen kann.

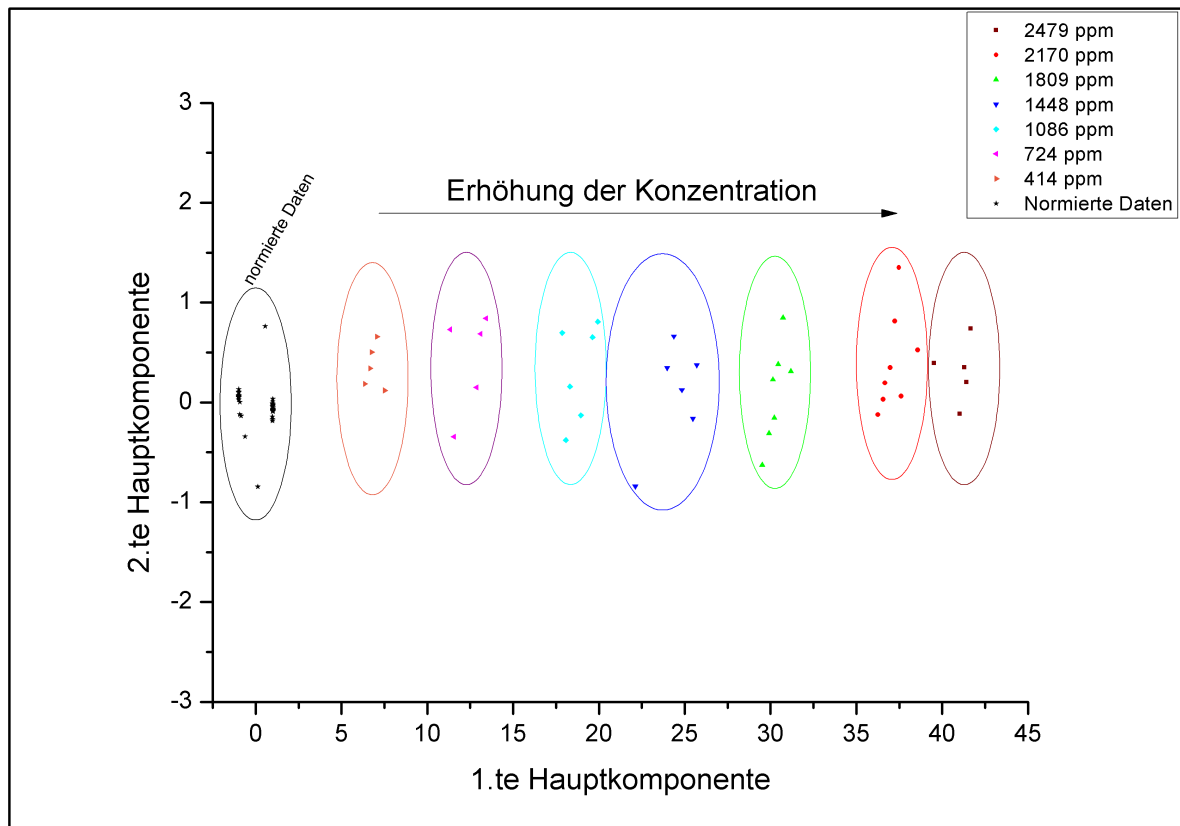


Abbildung 4.1: Darstellung verschiedene Konzentrationen im Hauptkomponentenraum der Substanz n-Butanol ohne und mit vorheriger Normierung (schwarz) der Daten.

### Der Einfluss der Normierung und Zentrierung auf die Datenmatrix

Bei jeglicher sensorischer Datenerfassung wird ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis gefordert. Ein Sensor mit einem, im Vergleich zu den anderen Sensoren, hohem Signalerwartungswert, besitzt ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis und trägt bei signifikanter Änderung seiner Signalstärke wahrscheinlich am meisten zu einer Musterunterscheidung der erfassten Messdaten bei. Außerdem, besitzt dieser Sensor einen hohen Anteil an der Bildung des Normierungsfaktors. Dies kann bei einer Normierung der Signale die Varianz dieses Sensors und somit auch den Informationsgehalt zur Musterunterscheidung reduzieren.

Sei  $\sigma_{ij}$  die Komponenten der Kovarianzmatrix bei einer diskreten Verteilung von  $n$  Messpunkten. Dann gilt:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (\mu_i - x_{ki})(\mu_j - x_{kj}) \quad (4.1)$$



Zudem sei in diesem Fall  $\mu_j$  der Erwartungswert und  $N_k^m$  der Normierungsfaktor.

$$\mu_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad \text{und} \quad N_k^m = \sqrt[m]{\sum_{j=1}^6 (x_{kj})^m}$$

Somit ist nach Normierung der Daten:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left\{ \left[ \left( \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n \frac{x_{li}}{N_l} \right) - \frac{x_{ki}}{N_k} \right] \left[ \left( \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n \frac{x_{lj}}{N_l} \right) - \frac{x_{kj}}{N_k} \right] \right\} \quad (4.2)$$

Sei nun Sensor 1 dominant so das gilt:

$$\begin{aligned} |x_{k1}| > |x_{k2}| \dots |x_{k6}| &\Rightarrow |x_{k1}|^n \gg |x_{k2}|^n \dots |x_{k6}|^n \\ \Rightarrow N_k &= \sqrt[m]{\sum_j (x_{kj})^m} \approx |x_{k1}| \end{aligned} \quad (4.3)$$

(4.3) in (4.2) eingesetzt ergibt:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left\{ \left[ \left( \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n \frac{x_{li}}{|x_{l1}|} \right) - \frac{x_{ki}}{|x_{k1}|} \right] \left[ \left( \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n \frac{x_{lj}}{|x_{l1}|} \right) - \frac{x_{kj}}{|x_{k1}|} \right] \right\} \\ \Rightarrow \sigma_{ij} &= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \underbrace{\left[ \left( \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n \frac{x_{li}}{|x_{l1}|} \right) - \frac{x_{ki}}{|x_{k1}|} \right]}_{:=0 \text{ f\"ur } i=1} \underbrace{\left[ \left( \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n \frac{x_{lj}}{|x_{l1}|} \right) - \frac{x_{kj}}{|x_{k1}|} \right]}_{:=0 \text{ f\"ur } j=1} \\ \Rightarrow \sigma_{ij} &= 0 \text{ f\"ur } i = 1 \text{ oder } j = 1 \end{aligned} \quad (4.4)$$

f\"ur  $i \neq 1$  und  $j \neq 1$ :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left\{ \left[ \underbrace{\left( \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n \frac{x_{li}}{|x_{l1}|} \right)}_{\rightarrow 0} - \underbrace{\frac{x_{ki}}{|x_{k1}|}}_{\rightarrow 0} \right] \left[ \underbrace{\left( \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n \frac{x_{lj}}{|x_{l1}|} \right)}_{\rightarrow 0} - \underbrace{\frac{x_{kj}}{|x_{k1}|}}_{\rightarrow 0} \right] \right\} \\ \Leftrightarrow \sigma_{ij} &= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (\mu_i^{norm} - x_{ki}^{norm})(\mu_j^{norm} - x_{kj}^{norm}) \neq 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

Somit verl\"auft 4.4 schneller gegen 0 als 4.5 f\"ur  $n > 1$ . F\"ur den Fall  $n=1$  sollte dies ebenfalls bewiesen werden k\"onnen. Da im Folgenden  $n > 1$  benutzt wird, soll darauf aber nicht weiter eingegangen werden. Die Varianzreduzierung eines dominierenden Sensors kann durch

eine Anpassung der Erwartungswerte der Sensoren zueinander reduziert werden. Durch eine Verschiebung der Datenmatrix in den Nullpunkt des Koordinatensystems werden die Sensordaten von ihren jeweiligen Erwartungswerten befreit und die Wahrscheinlichkeit, dass ausschließlich ein Sensor den Normierungsfaktor dominiert, wird verringert. Die Varianz bzw. die Kovarianz der Sensordaten sind zudem invariant gegenüber Verschiebungen und der Informationsgehalt der Messungen sollte nicht verfälscht werden. Wird in 4.1 der Erwartungswert subtrahiert, so folgt:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (\mu_j^* - (x_{ki} - \mu_{ij})) (\mu_j^* - (x_{kj} - \mu_{ij})) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (\mu_i - x_{ki}) (\mu_j - x_{kj}) (-1)^2$$

mit  $\mu_j^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \mu_{ij}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mu_{ij} = 0$  da  $\forall i \in n : \mu_{ij} = \text{const.}$

Weist ein Sensor während einer Messkampagne generell eine höhere Empfindlichkeit zu den in der Emitterquelle vorhandenen Substanzklassen als die anderen Sensoren im Array auf, so kann eine Reduktion des Erwartungswertes der Sensoren eine Möglichkeit sein, die Musterinformationen zu erhalten.

Um den Einfluss der Reihenfolge von Normierung und Zentrierung auf die Daten zu verdeutlichen, wurden im folgenden Beispiel zwei unterschiedliche, gausverrauschte Substanzklassen in 3 Dimensionen erzeugt.

Abbildung 4.2 zeigt drei Sensoren, welche zwei simplifizierten Klassen definieren.

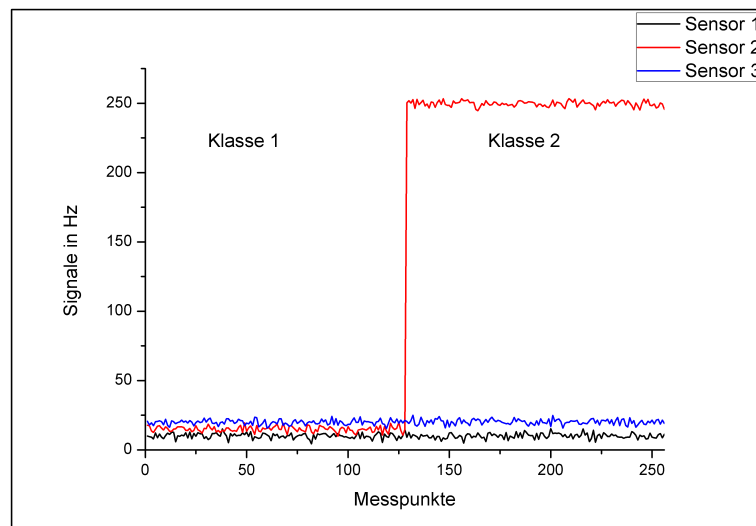


Abbildung 4.2: Zwei gausverrauschte Klassen, welche durch 3 Sensoren abgebildet werden. Sensor 2 ist in diesem Fall der dominierende Sensor zur Klassenunterscheidung. Die Sensoren 1 und 3 ändern sich nur geringfügig und sollten keinen Beitrag zur Klassenerkennung liefern.

Sensor 2 liefert hohe Signale in der 2.ten Klasse und niedrige in Klasse 1, während die Sensoren 1 und 3 im Vergleich relativ konstante Werte annehmen und kaum zur Klassenunterscheidung beitragen. Zu erwarten wäre ein großer Beitrag des 2.ten Sensors zur ersten Hauptkomponente und relativ kleine Einflüsse der beiden anderen Sensoren. Die Relevanz der eigentlichen Sensoren in Bezug auf die neu gebildeten Basisvektoren kann wie folgt mit Hilfe der Eigenvektoren („Loading“) berechnet oder in einem Plot wie in Abbildung 4.3 dargestellt werden.

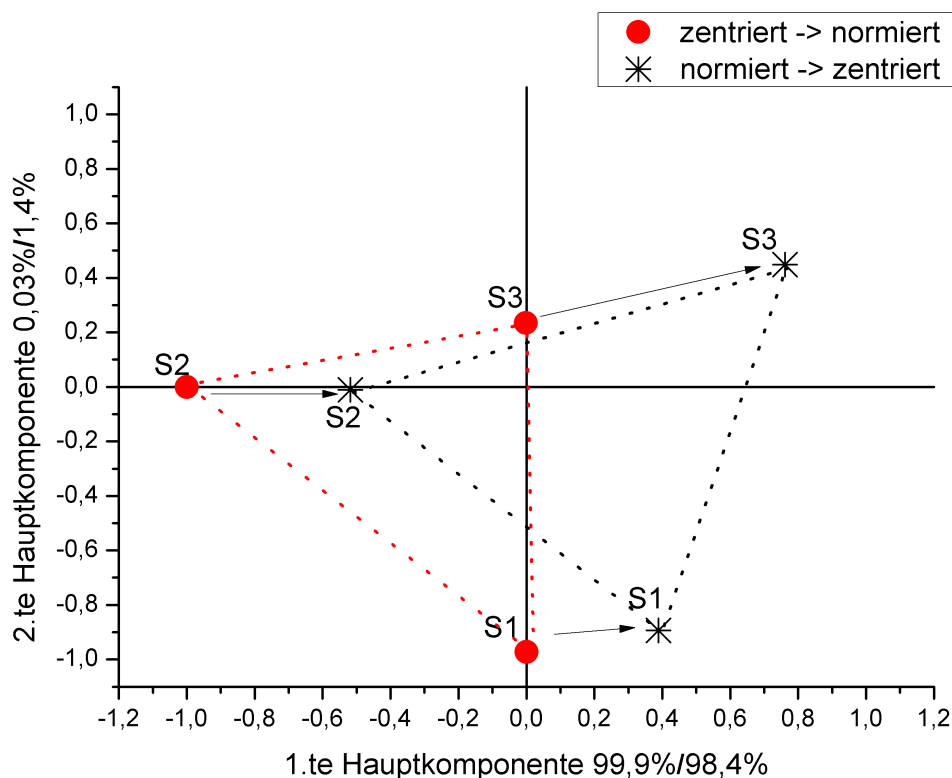


Abbildung 4.3: Loadings Plot der ersten beiden Hauptkomponenten. Die rund dargestellten Daten wurden zuerst um den Nullpunkt zentriert und danach normiert, bei den sternförmig dargestellten wurde zuerst normiert und anschließend zentriert. Die Loadings verschieben sich bei der zweiten Vorgehensweisen in der Form, dass Sensor 2 an Bedeutung zu verlieren scheint, was zu fatalen Fehlinterpretationen führen kann.

Die kreisförmigen roten Punkte spiegeln die Loadings, der um den Nullpunkt zentrierten und anschließend normierten Daten, wieder. Die erste Hauptkomponente trennt die Daten zu 99%, auf die zweite liefert noch einmal einen Beitrag von 0,03%. Den maßgeblichen Anteil der Auftrennung liefert nach Abbildung 4.3 Sensor 2.

Wird die Auftrennung der ersten Hauptkomponente berücksichtigt kann Sensor 2 als Haupt-

indikator für die Klassentrennung herangezogen werden. Werden die Daten zuerst normiert und anschließend zentriert, zeigt die Abbildung 4.3 eine Verschiebung der Loadings. Die erste Hauptkomponente trennt zwar immer noch mit 98% hervorragend die unterschiedlichen Klassen, aber Sensor 2 verliert im Gegensatz zu den Sensoren 1 und 3 an Einfluss und könnte nicht mehr als primärer Klassenindikator herangezogen werden.

Durch die Betrachtung der Loadings werden Informationen über die Relevanz der verwendeten Sensoren extrahiert und es könnte eine Vorauswahl der Sensoren getroffen werden, solange keine neuen Substanzen von der vermessenden Quelle emittiert werden und die Verschiebung der Relevanz der Sensoren berücksichtigt wird.

### Scheinaufspaltung der Daten

Ein weiteres Problem zeigt sich bei Betrachtung der Zentrierung der Messvektoren. Werden die Rohdaten ohne vorherige Normierung um den Nullpunkt zentriert, so ist es möglich, dass eine Klasse um den Nullpunkt herum verteilt ist und durch die diskrete Datenausgabe des Sensorsystems als mehrfach Cluster erscheint. Außerdem könnten zwei Konzentrationen ein und derselben Klasse jeweils oberhalb und unterhalb der X-Achse liegen.

Abbildung 4.4 zeigt eine Scheinaufspaltung von n-Butanol.

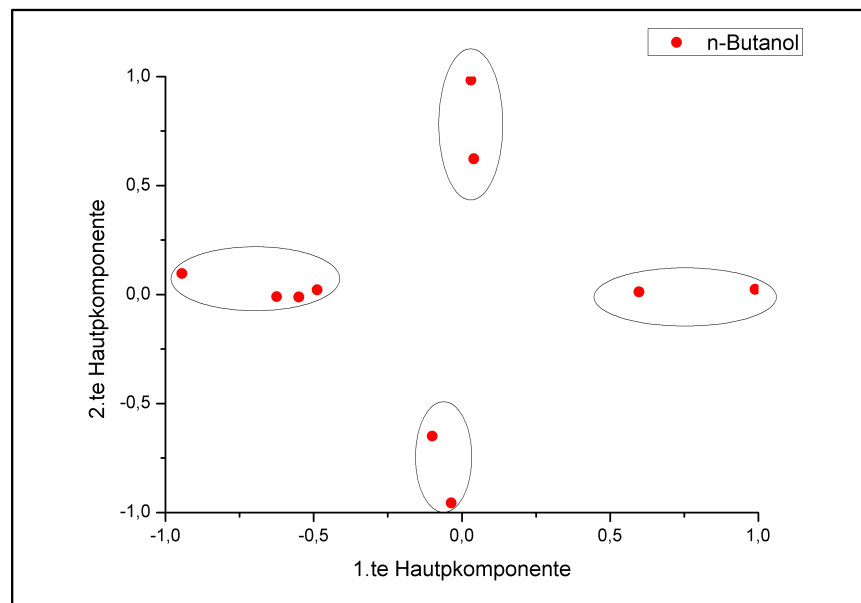


Abbildung 4.4: Scheinaufspaltung der normierten Daten von n-Butanol im Hauptkomponentenraum aufgrund der vorangegangener Zentrierung und diskreten Sensorausgabe.

Es sind deutlich vier Bereiche mit erhöhter Datenpunktkonzentration zu erkennen. Die Gesamtanzahl der Messungen beläuft sich auf insgesamt 40 Messpunkte, welche im Graph aufgrund der diskreten Datenausgabe teilweise von einem Punkt repräsentiert werden. Dies

würde noch obiger Definition zu vier Clustern und somit zu vier unterschiedlichen Substanzen führen, obwohl allen Datenpunkten dieselbe Substanz in derselben Konzentration, zugrunde lag.

Hinweise auf diese Fehlinterpretation liefert die nur geringe Anzahl der sichtbaren Datenpunkte, welche zur Vermutung einer vermeintlichen diskreten Aufspaltung führen und die Verteilung der Datenpunkte um den Nullpunkt. Es kann nicht erkannt werden, ob diese Punkte jeweils einer realen Klasse oder aber durch die Zentrierung und Diskretisierung einer Klasse stammen.

Eine Lösung des Problems der Scheinaufspaltung kann die Projektion von künstlich generierten Referenzklassen darstellen wie es in A.1.1 beschrieben wird.

## 4.2 Die Hauptkomponententransformation

Durch eine Musteranalyse ist es möglich, die verschiedenen Muster zu unterscheiden und die geforderten Klassen zu bilden. Eine mathematische Methoden, um eine Musterunterscheidung durchzuführen, ist die Hauptkomponentenanalyse. Durch eine Reduktion der nicht relevanten Hauptachsen der transformierten Messdaten, ist es möglich einen dimensionsreduzierten Datensatz zu erhalten, ohne dabei ein Risiko eines relevanten Informationsverlustes einzugehen.

Die Hauptkomponentenanalyse basiert auf der Hauptachsentransformation symmetrischer Matrizen. Gegeben sei eine symmetrische Matrix  $\mathbf{A} \in M(6 \times 6; \mathfrak{R})$ . Ziel der Hauptachsentransformation ist, das kartesische Koordinatensystem so zu drehen, dass die Vektorrichtungen der Orthonormalbasis, mit den Hauptachsen der zu transformierenden Daten zusammenfallen. Da  $\mathbf{A}$  symmetrisch ist, existiert eine Orthonormalbasis  $\mathbf{B}$  im  $\mathfrak{R}^6$  aus Eigenvektoren von  $\mathbf{A}$  [21]. Aus  $\mathbf{B}$  kann nun eine Drehmatrix  $\mathbf{S}$  erzeugt werden, so dass z.B. die Gleichung einer Fläche im  $\mathfrak{R}^6$ :

$$\sum_{i,j=1}^n a_{ij}x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij}x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_i x_i + c = 0 \quad (x, b, c \in \mathfrak{R} \quad n = 6)$$

übergeht in:

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i y_i^2 + \sum_{i=1}^n c_i y_i + \mu = 0 \quad (y, c, \mu \in \mathfrak{R} \quad \text{und } \lambda_i \text{ sind Eigenwerte von } \mathbf{A})$$

Die Mischterme sind verschwunden und die Daten können nun in den neuen Raum der unkorrelierten Basis transformiert werden, bzw. die Hauptachsen der gedrehten Fläche verlaufen jetzt entlang der neuen Basisvektoren. Die Ausgangsdaten sind in dem speziellen Fall die Signale eines 6 dim. Sensorarrays. Für die Matrix  $\mathbf{A}$  wird die Kovarianzmatrix der zugrunde liegenden 6-dim. Sensorsignale gewählt.

Sei  $\vec{X} = (x_1, \dots, x_6)$  mit  $(x_i \in \mathfrak{R})$ . Die verschiedenen von dem Sensorarray aufgenommenen Daten der Menge  $N$ , lassen sich dann zur Datenmatrix  $\mathbf{D}$  in der Form

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \vec{x}_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \vec{x}_N \end{pmatrix}$$

zusammensetzen. Somit ergibt sich für die symmetrische Matrix  $\mathbf{A}$  mit der Kovarianz  $\sigma_{ij} = E((x_i - \mu_i)(x_j - \mu_j))$ , wobei  $E$  den Erwartungswert bezeichnet:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \sigma_{x_1x_2} & \cdot & \cdot & \sigma_{x_1x_6} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \sigma_{x_6x_1} & \cdot & \cdot & \sigma_{x_6x_6} \end{pmatrix}$$

Aus den Eigenvektoren  $\gamma_{ij}$  der Matrix  $\mathbf{A}$  wird die Transformationsmatrix<sup>1</sup> $\mathbf{T}$  gebildet [30]:

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \cdot & \cdot & \gamma_{16} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \gamma_{61} & \cdot & \cdot & \gamma_{66} \end{pmatrix}$$

Mit  $\mathbf{T}$  wird anschließend die Datenmatrix  $\mathbf{D}$  in die neue Form  $\mathbf{D}'$  transformiert.

$$\mathbf{D}' = \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}$$

Abbildung 4.5 zeigt als Beispiel eine gaussverrauschte Klasse in 3 Dimensionen vor und nach einer Hauptachsentransformation.

Die Güte der Auftrennung der neuen Hauptkomponenten lässt sich aus den Eigenwerten zu den Eigenvektoren berechnen. Für jede Hauptkomponente kann somit der Anteil der zugehörigen Varianz an der gesamten Varianz wie folgt berechnet werden, wenn  $\lambda_i$  den jeweiligen Eigenwert der Hauptkomponente repräsentiert [59]:

$$A_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{i=1}^p \lambda_i} \quad (4.6)$$

---

<sup>1</sup>Die Einträge in der Transformationsmatrix (Eigenvektoren) werden auch als „Loadings“ bezeichnet, da in ihnen die Information der Wichtung der einzelnen Sensoren zum transformierten Signal enthalten ist. Die transformierten Signale werden als „Scores“ bezeichnet.

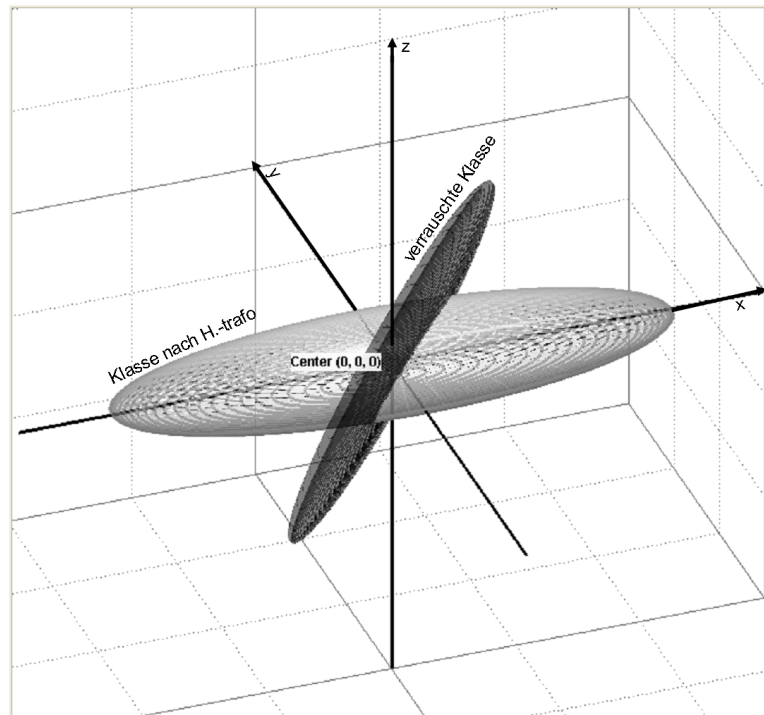


Abbildung 4.5: Darstellung einer 3 dimensionalen verrauschten Klasse vor und nach einer Hauptachsentransformation.

### 4.3 Optimierte Hauptachsentransformationen bei bekannten Klassen

Die Hauptachsentransformation eignet sich als robuste Mustererkennung bei unbekanntem Datensatz. Liegen allerdings Informationen über die im Datensatz enthaltenen Klassen vor, so kann die Mustertrennung der Klassen deutlich verbessert werden. Als Beispiel kann hier eine Messung nach Abschluss einer Trainingsphase dienen. In der Trainingsphase wurden verschiedene Klassen erkannt, welche nun mit den neuen Messungen auf Klassenübereinstimmungen verglichen werden sollen. Durch die Lage des Mittelpunktes und die Ausdehnung der bekannten Klassen, ist es möglich die Klassentrennung zu optimieren.

#### 4.3.1 Zweistufige Hauptachsentransformationen bei bekannten Klassen

Eine nahliegende Methode um eine Auftrennung unterschiedlicher bekannter Klassen zu erreichen, ist eine zweistufige Hauptachsentransformation. Hierbei werden alle Daten zu einer Datenmatrix  $\mathbf{D}$  zusammengeführt und in den Hauptkomponentenraum mittels der

Drehmatrix  $\mathbf{T}$  wie in 4.2 transformiert und dargestellt. Die neue Datenmatrix  $\mathbf{D}'$  wird anschließend wieder in die einzelnen Klassen separiert und jede Klasse wird ebenfalls mit einer Hauptachsentransformation so gedreht, dass die kleinste Hauptachse der Klasse in Richtung der größten Hauptachse des gesamten Raumes liegt.

Eine solche Vorgehensweise ist jedoch in der Regel keine optimale Methode um eine Verbesserung der Auftrennung der Klassen zu erreichen. Eine zweistufige Hauptachsentransformation ist zum Beispiel dann sinnvoll, wenn die jeweilige interne Klassenstreuung entlang der gesamten Zwischenklassenstreuung verläuft, wie es bei einem nicht normierten Datensatz der Fall sein kann. Bild 4.6 zeigt einen nicht normierten Datensatz verschiedener Konzentrationen von n-Butanol und Ethanol. Während durch die einfache Hauptachsentransformationen die Daten in länglichen Ellipsen in Richtung der x-Achse (Hauptachse des Raumes) transformiert werden, dreht die zweistufige Hauptachsentransformation die Hauptachsen der Klassen in Richtung der z-Achse und erreicht somit eine optisch bessere Trennung.

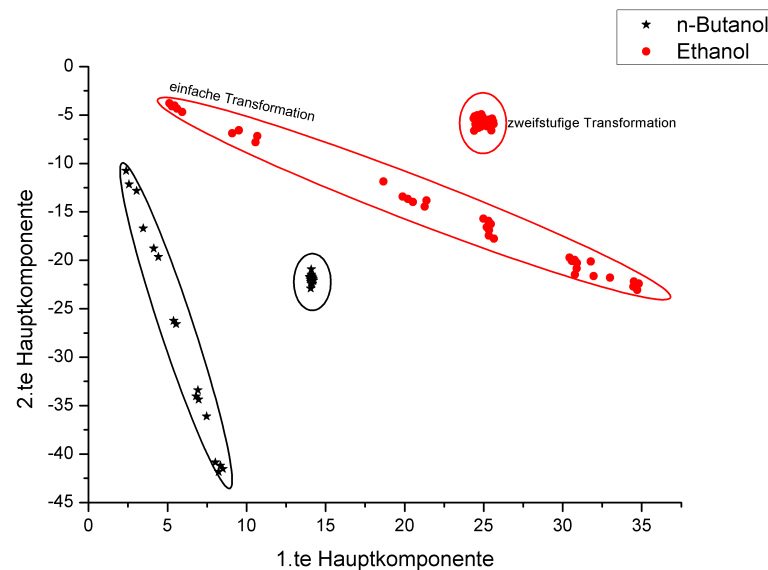


Abbildung 4.6: Darstellung der einfachen und der zweistufigen Hauptachsentransformation eines nicht normierten Datensatzes verschiedener Konzentrationen von n-Butanol und Ethanol.

Der schwerwiegende Nachteil liegt darin, dass die Ausrichtung der einzelnen Klassen im Hauptkomponentenraum nach der ersten Transformation weitestgehend undefiniert ist, so dass eine Wahrscheinlichkeit existiert, die Klassen durch eine zweite Drehung zum Überlappen zu bringen und eine Trennung zu erschweren. Eine Transformation welche eine optimale Separierung verschiedener Klassen liefert, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.



### 4.3.2 Transformation zur linearen Diskriminanz Analyse

Um eine möglichst geringe Korrelation zwischen den verschiedenen Klassen zu erreichen, ist es sinnvoll diese in einen Raum neuer Basisvektoren in der Form zu transformieren, dass die Klassen optimalen Abstand zueinander haben [41]. Diese lineare Transformation basiert auf zwei grundlegenden Forderungen.

Um eine optimale Trennung zwischen zwei Klassen zu erreichen, soll die Transformationsmatrix  $\mathbf{T}$  so gewählt werden, dass die interne Streuung der Klassen  $\mathbf{S}_i$  möglichst klein, die Streuung zwischen den einzelnen Klassen  $\mathbf{S}_z$  möglichst maximal wird. Diese beiden Forderungen lassen sich mit dem sogenannten Rayleigh Koeffizienten  $R(\mathbf{T})$  in folgender Form darstellen:

$$R(\mathbf{T}) = \frac{\mathbf{T}^T \mathbf{S}_z \mathbf{T}}{\mathbf{T}^T \mathbf{S}_i \mathbf{T}}$$

Es ist bekannt, dass die Matrix  $\mathbf{T}$  welche den Rayleigh Koeffizienten maximiert, aus den Eigenvektoren gebildet wird, welche zum größten Eigenwert der Lösung des folgenden Eigenwertproblems gehört<sup>2</sup>:

$$\mathbf{S}_z \mathbf{T} = \lambda \mathbf{S}_i \mathbf{T} \Rightarrow \mathbf{S}_i^{-1} \mathbf{S}_z \mathbf{T} = \lambda \mathbf{T} \quad (4.7)$$

Durch Ausnutzung von  $\mathbf{S}_z = \mathbf{S}_z^{\frac{1}{2}} \mathbf{S}_z^{\frac{1}{2}}$  sowie nach Definition von  $\mathbf{V} = \mathbf{S}_z^{\frac{1}{2}} \mathbf{T}$  folgt aus 4.7:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_i^{-1} \mathbf{S}_z \mathbf{T} &= \lambda \mathbf{T} \\ \mathbf{S}_i^{-1} \mathbf{S}_z^{\frac{1}{2}} \mathbf{S}_z^{\frac{1}{2}} \mathbf{T} &= \lambda \mathbf{T} \\ \mathbf{S}_i^{-1} \mathbf{S}_z^{\frac{1}{2}} \mathbf{S}_z^{\frac{1}{2}} \mathbf{S}_z^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V} &= \lambda \mathbf{S}_z^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V} \\ \mathbf{S}_z^{\frac{1}{2}} \mathbf{S}_i^{-1} \mathbf{S}_z^{\frac{1}{2}} \mathbf{V} &= \lambda \mathbf{V} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Durch Lösung von 4.8 kann die optimale Transformationsmatrix gefunden werden. Durch Einsetzen von 4.7 in den Rayleigh Koeffizienten folgt:

$$R(\mathbf{T}) = \frac{\mathbf{T}^T \mathbf{S}_z \mathbf{T}}{\mathbf{T}^T \mathbf{S}_i \mathbf{T}} = \lambda_j \frac{\mathbf{T}_j^T \mathbf{S}_i \mathbf{T}_j}{\mathbf{T}_j^T \mathbf{S}_i \mathbf{T}_j} = \lambda_j$$

Woraus unmittelbar folgt, dass der größte Eigenwert gesucht ist, um die optimale Transformationsmatrix zu erhalten.

### 4.3.3 Generalisierte Kahunen-Loève-Transformation

Die zweistufige Kahunen-Loève-Transformation [39],[40] basiert auf den gleichen Annahmen wie die Transformation zur linearen Diskriminanz Analyse, liefert in der folgenden Beschreibung aber eine direkte Transformationsmatrix und findet ihren Einsatz sowohl im

<sup>2</sup>Dies kann durch Ableitung des Rayleigh Koeffizienten nach  $\mathbf{T}$  bzw. durch Aufstellung des Lagrangian eingesehen werden.

3D-Werkzeug DAni3D<sup>3</sup> als auch im OdourVector selbst. Es wird gefordert das die interne Streumatrix (Scattermatrix) der Klassen  $\mathbf{S}_i$  in die Einheitsmatrix  $\mathbf{I}$  durch eine Transformationsmatrix  $\mathbf{B}$  überführt wird.

$$\mathbf{B}^t \mathbf{S}_i \mathbf{B} = \mathbf{I}$$

mit:

$$\mathbf{B} = \mathbf{U} \Lambda_i^{-\frac{1}{2}}$$

was unmittelbar aus dem Eigenwertproblem:

$$\mathbf{S}_i \mathbf{U} = \Lambda_i \mathbf{U}$$

folgt. Mit der Matrix  $\mathbf{B}$  verändert sich auch die Streuung zwischen den Klassen (Intrascattermatrix)  $\mathbf{S}_z$ :

$$\hat{\mathbf{S}}_z = \mathbf{B}^t \mathbf{S}_z \mathbf{B}$$

Für  $\hat{\mathbf{S}}_z$  kann nun wieder die Eigenwertaufgabe:

$$\hat{\mathbf{S}}_z \mathbf{V} = \Lambda_z \mathbf{V}$$

gelöst werden und mit den Eigenvektoren zum größten Eigenwert die Transformationsmatrix  $\mathbf{T}$  gebildet werden, welche die Datenmatrix  $\mathbf{D}$  in den neuen Raum  $\mathbf{D}'$  in der Form:

$$\mathbf{D}' = \mathbf{T}^t \mathbf{D}$$

abbildet [32].

## 4.4 Die Diskriminanzanalyse

Das Ziel der Diskriminanzanalyse ist die Zuordnung einzelner oder mehrere Messvektoren zu einer bestimmten Klasse. Die Diskriminanzanalyse ist eng verwandt mit der Hauptkomponententransformation, welche lediglich den optimalen Basisraum für die Darstellung der Messvektoren erzeugt und keine Klassenzuordnung vornimmt. Durch die Diskriminanzanalyse können die Messvektoren nach bestimmten Kriterien in den Raum, der für eine Klassentrennung optimalen neuen Basisvektoren, transformiert werden und durch eine Abstandsfunktion den einzelnen Klassen oder direkt durch eine Diskriminanzfunktion den unterschiedlichen Gruppen zugeordnet werden. Dies setzt natürlich die Kenntnis über die in den Daten vorhandenen Klassen voraus. In der Regel ist es sinnvoll eine sogenannte Trainingsphase des Messgerätes durchzuführen, in welcher die Klassen mit anschließender Clusteranalyse generiert werden.

---

<sup>3</sup>Das Werkzeug Data Analysis in 3D (DAni3D) wurde speziell für die Problematik der Musteranalyse der QMB-Sensorarrays während dieser Arbeit entwickelt

### 4.4.1 Klassifizierungsfunktion nach Fischer

Die Klassifizierungsfunktion nach Fischer <sup>4</sup> stellt ein einfaches und praktisches Hilfsmittel dar, um eine einfache Zuordnung der Daten zu den unterschiedlichen Cluster durchzuführen. Zu unterscheiden ist die lineare und quadratische Klassifizierungsfunktion, welche sich durch die Abstandsfunktion der Klassen zu dem jeweiligen Messvektor definiert. Während die lineare Diskriminanzanalyse nach Fisher [22] die unterschiedlichen Klassen durch eine optimale lineare Trennfläche separiert, nimmt bei der quadratischen Diskriminanzanalyse die Flächen eine elliptische, parabolische oder hyperbolische Form an, wenn von 2 Klassen ausgegangen wird. Während bei der linearen Diskriminanzanalyse eine Normalverteilung mit identischen Kovarianzmatrizen aller Klassen vorausgesetzt wurde, stellt die quadratische Diskriminanzanalyse eine Verallgemeinerung in der Form dar, dass auch unterschiedliche Kovarianzmatrizen der verschiedenen Klassen zugelassen werden [42],[57]. Zur Durchführung der Klassifizierung eines Messpunktes muss zu jeder vorhandenen Klasse ein Funktionswert  $K_i$  berechnet werden, durch welchen mit dem Maximumkriterium eine Zuordnung ermöglicht wird. Sei  $S_i$  die interne Streuung der Klassen mit  $S_i = \frac{A_i}{N_D - N_G}$ , wobei  $A_i$  die Kovarianzmatrix,  $N_D$  die Daten- und  $N_G$  die Gruppenanzahl repräsentiert, so gilt nach Fisher für die lineare Zuordnung [5]:

$$a_{ji} = (N_D - N_G) \sum_k S_{ji}^{-1} \mu_{ki}$$

$$a_{0i} = \ln(P_i) - \frac{1}{2} \sum_k a_{ki} \cdot \mu_{ki}$$

$P_i$  ist die A priori-Wahrscheinlichkeit und  $\mu_{ki}$  der Mittelwertvektor der Klasse k des Sensors i. Die Zuordnung errechnet sich dann zu:

$$\max[K_i] = \max\left[\sum_{j=0}^J a_{ji} \cdot x_j\right]$$

### 4.4.2 Klassifizierung durch Abstandsfunktionen

Sobald die Messdaten nach der Transformation optimal getrennt wurden, können diese durch eine beliebige Abstandsfunktion verschiedenen, aus der Trainingsphase bekannten, Klassen zugeordnet werden. Der Abstand von einem Datenpunkt  $x_i$  zu jeder vorhandenen Klasse  $K$  kann, wenn  $\mu_K$  den Klassenmittelpunkt repräsentiert, durch die Abstandsfunktion  $d(x, y)$ :

$$d_i = \|\mu_K - x_i\| \tag{4.9}$$

berechnet werden. Hierbei können verschiedene Metriken aus der Normierung 4.1.1 herangezogen werden, die gebräuchlichsten sind die Manhattan- und die Euklidische Metrik.

<sup>4</sup>Diese Klassifizierungsfunktion ist teilweise auch unter den Namen lineare Diskriminanzfunktion bekannt

Der Messpunkt wird dann der Klasse zugeordnet, bei welcher sein Abstand minimal wird. Eine Abstandsfunktion, welche die Ausdehnung der Klassen mitberücksichtigt, kann im Mahalanobisabstand [46] gefunden werden. Sei  $A$  die Kovarianzmatrix dann gilt für den Mahalanobisabstand  $d_i$  zu jedem Punkt  $x$ :

$$d_i = \sqrt{(x_i - \mu_K)^T A_K^{-1} (x_i - \mu_K)} \quad (4.10)$$

Ein Datenpunkt, welcher in Richtung der größten Ausdehnung der Klasse liegt, wird dementsprechend eher dieser Klasse zugeordnet, als jener, welcher zwar näher am Mittelpunkt der Klasse liegt, aber in Richtung der kleineren Ausdehnung.

# Kapitel 5

## Erzeugung von gasförmigen Referenzstoffen zur Musteranalyse durch QMB-Sensorarrays

Um die Untersuchung über die Güte der Sensorklassifikation und die substanzspezifischen Empfindlichkeiten der Sensoren auf verschiedenen Stoffen zu komplettieren ist es nötig, Referenzgase herzustellen, welche in mehreren Konzentrationen über einen längeren Zeitraum reproduzierbar erzeugt werden können. Dazu werden Stoffe eingesetzt, welche auch in biogenen Gerüche zu finden sind. Um diese Stoffe in verschiedenen Konzentrationen herzustellen, wurde eine Referenzgasanlage konstruiert, welche auf den Berechnungen der substanzspezifischen Dampfdrücke basiert.

### 5.1 Theoretische Bestimmung der Gaskonzentrationen von gasförmigen Referenzstoffen

Die Dampfdrücke können mittels der Antoine-Gleichung 5.1, welche aus der Gleichsetzung der chemischen Potentiale von flüssiger und gasförmiger Phase berechnet werden kann [24], durch Einsetzen der Antoine-Parameter bestimmt werden [56]; [2].

$$\ln(P_D) = A - \frac{B}{T + C} \quad (5.1)$$

$A, B, C$  = Antoine-Parameter

$T$  = Temperatur

Die Berechnung der Gaskonzentration in einer Mischung lässt sich dann wie folgt durch-

führen:

$$K = \frac{F_i \cdot K_{rein,i}}{\sum F_i} \quad (5.2)$$

$K$  = Konzentration der Mischung

$K_{rein,i}$  = reine Konzentration der Substanz  $i$

$F_i$  = Volumenstrom der Substanz  $i$

Für die reine Konzentration  $K_{rein,i}$  gilt mit der Teilchenanzahl  $N$  :

$$K_{rein,i} = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_n} \quad (5.3)$$

Mit der Zustandsgleichung des idealen Gases  $\frac{PV}{T} = Nk$  wird Gleichung (5.3) ausgehend vom thermodynamischen Gleichgewicht  $T = const.$ ;  $V_i = const$  zu:

$$\begin{aligned} K_{rein,i} &= \frac{P_i}{P_1 + P_2 + \dots + P_n} \quad \text{mit} \quad P_1 + P_2 + \dots + P_n = P_{gesamt} = P_{absolut} \\ \implies K_{rein,i} &= \frac{P_{D,Stoff}}{P_{Absolut}} \end{aligned} \quad (5.4)$$

wobei  $P_{D,Stoff}$  den stoffspezifischen Dampfdruck bezeichnet.

Der Gasfluss aus der Substanz setzt sich zusammen aus dem Gasfluss, der in die Substanz eingeleitet wird und dem Fluss, welcher durch die Verdampfung der Substanz entsteht, so dass gilt:

$$F_i = F_{in,i} \cdot (1 + K_{rein,i})$$

Mit diesen Gleichungen lässt sich mit 5.2 die Konzentration jedes Stoffgemisches über den in die Substanz eingebrachten Fluss berechnen. Benötigt wird hierzu allein die Temperatur, der Absolutdruck und die Antoine-Parameter, die für die meisten Stoffe tabellarisch erfasst sind.

## 5.2 Aufbau der Referenzgasanlage

Um den Sensoren eine konstante Konzentration verschiedener Gase über einen längeren Zeitraum bereitzustellen, wurde ein Prüfgasgenerator konstruiert. Die Referenzgasanlage erzeugt aus Substanzen, welche ausschließlich in flüssiger Phase vorlagen, eine bestimmte und einstellbare Gaskonzentration des jeweiligen Stoffes.

Das Prinzip des Prüfgasgenerators zeigt Abbildung 5.1. Die zu erzeugende Substanz wird in flüssiger Phase Gefäß gefüllt, an welchem eine Heizfolie angebracht ist. Diese regelt die Temperatur der Flüssigkeit auf 50°C.

Es stellt sich eine Dampfdruck abhängige Konzentration oberhalb der Flüssigkeit ein [16]. Der Massenflussregler 2 (MFC) erzeugt einen konstanten Volumenstrom reiner Luft, welcher durch die Flüssigkeit strömt. Der Gasstrom gelangt in einen Peltierkühler, welcher das Gas auf eine konstante Temperatur kühlt. Das überschüssige Gas kondensiert an den Glaswänden und gelangt zurück in das Gefäß. Eine zusätzliche Temperaturüberwachung, realisiert durch ein Thermoelement, welches direkt in den Gasstrom eingebracht wurde, ermöglicht eine Kontrolle der aktuellen Gastemperatur des Substanzgases. Die durch die Kühltemperatur definierte Gaskonzentration wird mit reiner Luft, welche vom MFC 3 geliefert wird, in der Mischkammer vermischt. Durch diese Vorgehensweise ist ein breiteres Spektrum an Konzentrationen realisierbar und eine schnelle Dynamik der Konzentration möglich.

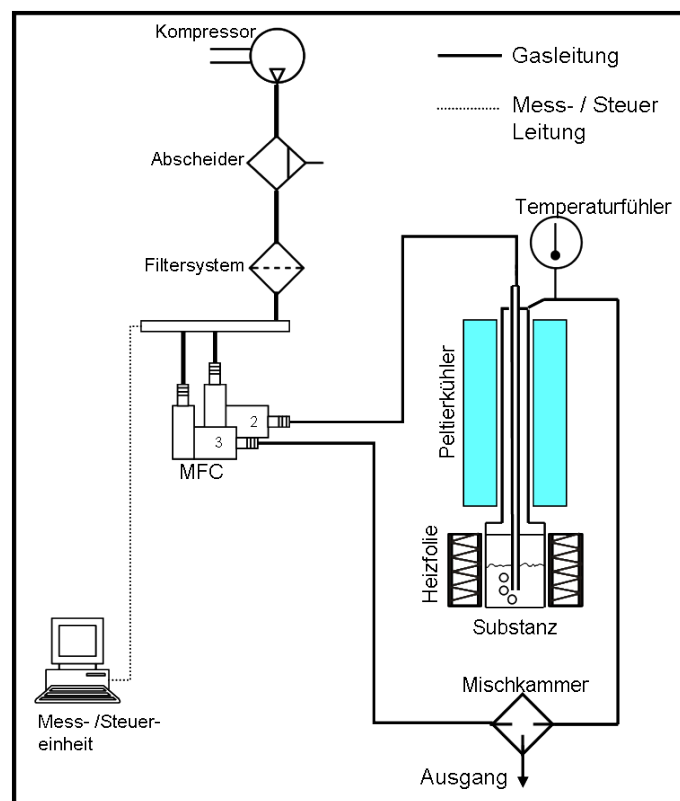


Abbildung 5.1: Prinzipskizze des Prüfgasgenerator. Die Substanz wird durch eine Heizfolie erwärmt. Das so entstandene Gas, wird durch einen Peltierkühler auf eine regelbare Temperatur abgekühlt. Die nunmehr definierte Konzentration des Gases kann in der Mischkammer nochmals verdünnt werden. Die genauen Volumenströme liefern zwei MFC, welche über einen externen PC gesteuert werden.

### 5.2.1 Steuerung der Massenflussregler

Um die definierte Konzentration herstellen zu können, müssen genaue und konstante Volumenströme für den Bubbler und die Mischkammer erzeugt werden. Dies geschieht mithilfe der thermischen Massenflussregler. Der Massenflussregler erwärmt den Gasstrom und misst die Temperaturdifferenz, um somit auf die durch den Regler strömende Masse zu schließen. Der Massenflussregler regelt dabei intern auf den gewünschten Volumenstrom [34].

Da mehrere MFC's angesteuert werden sollen, muss der jeweilige Sollwert den einzelnen Regler über eine RS-485 Schnittstelle übertragen werden. Die prinzipielle Schaltskizze zeigt Abbildung 5.2.

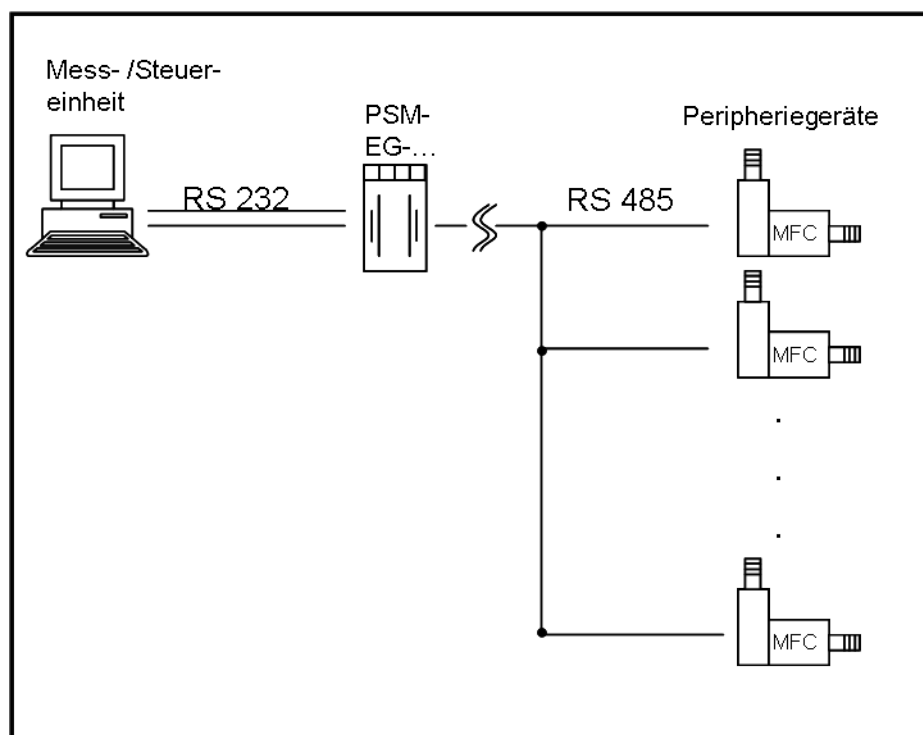


Abbildung 5.2: Schaltskizze zur Steuerung der Massenflussregler mittels eines RS485-Bussystems. Der Computer steuert über die serielle Schnittstelle einen RS232/RS485 Konverter, welcher die RS-232 Signale in RS485 Standards umsetzt, um somit die MFC's basierend auf dem Hartprotokoll zu steuern.

Der Computer wird mittels einer RS-232 Leitung mit einem Schnittstellenumsetzer PSM-EG-RS232/RS485-P/2D (PhoenixContact) verbunden. Der Konverter RS232/RS485 übersetzt die Signale der RS-232-Schnittstelle protokollunabhängig in den busfähigen Standard RS485 [15]. Das Umschalten des Konverters zwischen Daten empfangen und Daten senden erfolgt bei DTE Geräten über die Steuerleitung RTS. Da der Computer mit mehreren Endgeräten kommuniziert, wurde ein eigener Treiber für die Steuerung des RS232/RS485-



Konverters in Verbindung mit Massenflussreglern der Firma Brooks Instrument basierend auf dem Hart-Protokoll implementiert [35].

Der Treiber gleicht dabei die durch das Betriebssystem Windows 2000 verursachten nicht deterministischen Zeitverzögerungen der Datenübertragung aus und ermöglicht eine konstante und kontrollierte Kommunikation zwischen Computer und MFC. Basierend auf dem Treiber wurde eine externe Steuerung erstellt, welche es ermöglicht mehrere zeitlich aufeinander folgende Volumenströme zu erzeugen und somit eine Automatisierung mehrere Messungen zu erreichen. (Anhang A.2)

### 5.2.2 Herstellung von geruchsneutralem Reingas

Das Reingas mit welchem die MFC's betrieben werden, wird wie in Skizze 5.1 dargestellt erzeugt.

Die Druckluft wird durch einen Kompressor aus der Umgebungsluft erzeugt. Der Abscheider entfernt grob Öl und Wasser aus der verunreinigten Luft. Danach folgt ein Filtersystem der Firma EWO, welches aus einem Vorfilter für grobe Verunreinigungen (Feststoffe ab 2  $\mu\text{m}$ ), einem Mikrofilter für Restflüssigkeiten und einem Aktivkohlefilter, welcher sonstige Kohlenwasserstoffe aussondert, besteht [20]. Zusätzlich ist noch ein FT-IR Purge Gas Filter von Whatman nachgeschaltet, welcher Kohlendioxid und auch nochmals Wasser herausfiltert, so dass eine Reinluft mit einem Taupunkt von unter  $-20^\circ\text{C}$  entsteht [51]. Die Reinluft wird anschließend über eine Gasverteilungsleitung den verschiedenen MFC's zur Verfügung gestellt.

## 5.3 Der Flammenionisationsdetektor, FID

Um eine lang anhaltende Stabilität und Reproduzierbarkeit der von dem Referenzgasgenerator erzeugten Konzentration zu erreichen, ist zusätzlich ein Flammenionisationsdetektor (FID) in die Gasmischanlage integriert worden (Abbildung 6.1). Viele Geruchsstoffe sind organischer Natur und beinhalten Kohlenwasserstoffverbindungen, welche vom FID durch den Ionisationsstrom, welcher durch Pyrolyse der Moleküle durch eine Wasserstoffflamme entsteht, nachgewiesen werden können [52].

Zu beachten ist das unterschiedliche Ansprechverhalten des FID in Abhängigkeit der Molekülstruktur. Dieses stoffspezifische Ansprechverhalten wird durch die Einführung von Responsefaktoren modelliert. Die Responsefaktoren sind Geräte abhängig und werden wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} f_{RC,X} &= \frac{(A_V \cdot n_B)}{C_{V,X} \cdot n_X} \\ \Rightarrow C_{V,X} &= \frac{A_V \cdot n_B}{f_{RC,X} \cdot n_X} \end{aligned} \quad (5.5)$$

$f_{RC,X}$  = kohlenstoffbezogener Responsefaktor des Stoffes X, relativ zu Propan.

$A_V$  = FID-Anzeige in ppm beim Messen des zugeführten Stoffes X.

$C_{V,X}$  = Volumenkonzentration in ppm des zugeführten Stoffes X.

$n_B$  = Kohlenstoffzahl des Bezugskomponente (=Propan).

$n_X$  = Kohlenstoffzahl des Stoffes X.

Über (5.5) lassen sich die FID-Anzeigen in die realen Geräte unabhängigen Konzentrationswerte umrechnen.

# Kapitel 6

## Untersuchung des QMB- Sensorarrays mit vordefinierten Referenzgasen

Die Untersuchung der QMB- Sensorarrays mit vordefinierten Gasen soll nähere Kenntnisse über die Sensitivität der QMB- Sensoren liefern, die Bildung und Veränderung der verschiedenen Gasmuster bei Verwendung mehrerer Arrays aufzeigen, sowie den Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit auf das Messsignal darlegen.

### 6.1 Beschreibung des Messaufbaus

Den vollständigen Versuchsaufbau zur Bestimmung der substanzspezifischen Sensorsensitivitäten zeigt Abbildung 6.1. Der Messrechner als zentrale Steuer- und Regelungseinheit arbeitet mit Hilfe eines in LabVIEW verfassten Programms ( Anhang A.2) ein vorher definiertes Arbeitspaket ab.

Dazu werden die Volumenströme in der Region der Referenzgaserzeugung (Kapitel 5) mittels der MFC's geregelt (Abschnitt 5.2.1), dass sich eine konstante Konzentration der zu vermessenden Substanz einstellt. Der Flammenionisationsdetektor (RS 53-T) überwacht zusätzlich die entstandene Konzentration. Die FID- Signale werden über den gesamten Zeitraum der Messung mittels PCI-Messkarte zur analog-digital Umwandlung vom Rechner abgespeichert, um eine manuelle Kontrolle über den Konzentrationsverlauf einer Messkampagne zu erhalten. Dazu schalten die 3/2 Wegemagnetventile jeweils Reingas oder Substanzgas auf die Sensorarrays oder auf den FID.

Der FID besitzt eine interne Pumpe mit einer Leistung von ca.  $1200 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ . MFC 1 erhöht den vorhandenen Gasstrom dementsprechend, damit das FID keine Umgebungsluft von außen ansaugt. Als Kontrolle zeigt ein Rotameter, welches sich im Gasstrom des FIDs befindet, den überschüssigen Austrittsvolumenstrom der FID-Zuleitung an.

Die verdünnte Konzentration wird intern vom Steuerungsprogramm auf die den Sensorarrays zugeführte umgerechnet. Die Sensorarrays werden wie in Abschnitt 6.1.1 vom Mess-

rechner angesteuert und abgefragt.

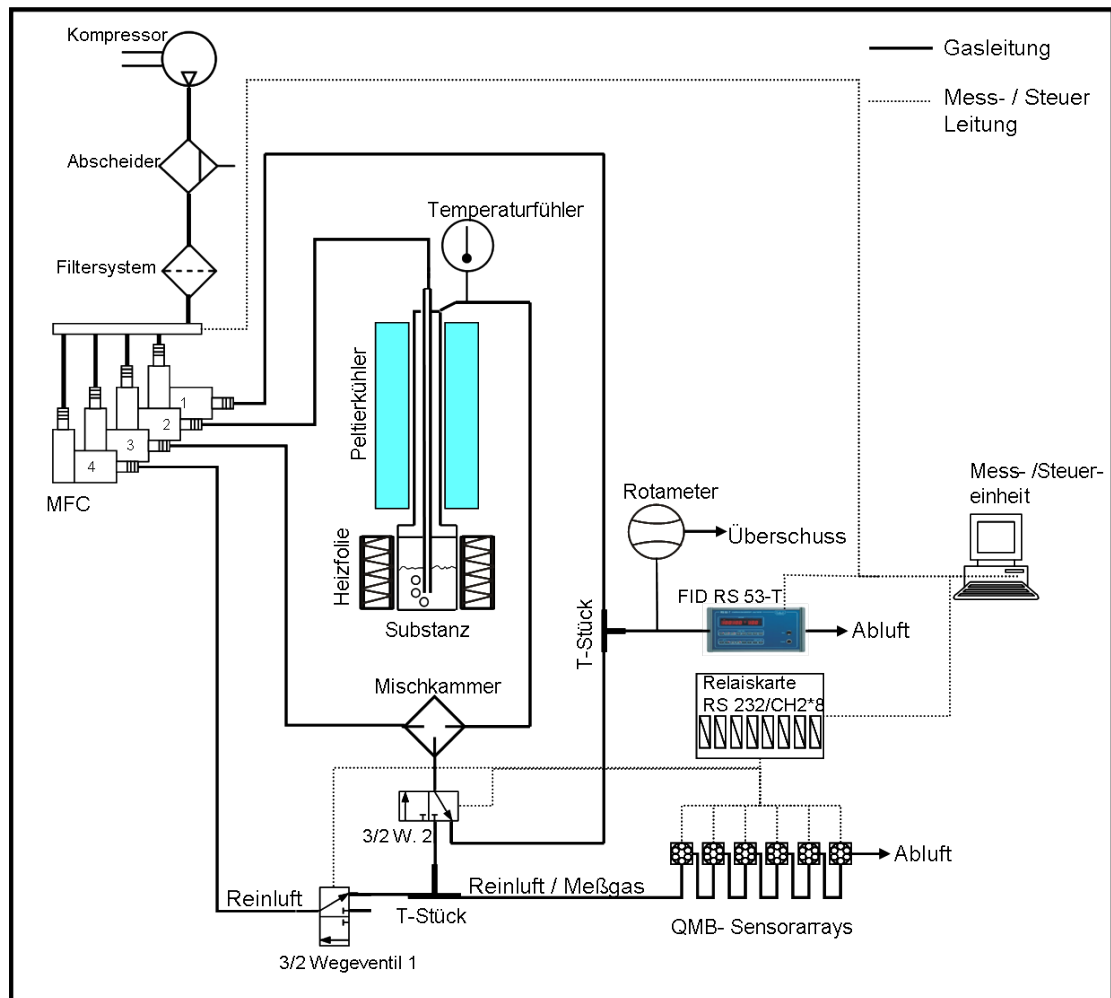


Abbildung 6.1: Messaufbau zu Bestimmung der substanzspezifischen Sensitivitäten sowie das Signalmuster unterschiedlicher QMB-Arrays.

### 6.1.1 Datenübertragung und Steuerung der QMB-Arrays

Die QMB-Arrays werden jeweils über eine serielle Schnittstelle angesteuert. Um mehrere Arrays hintereinander abzufragen, wurden zwei 8 Kanal Relaisplatten kaskadiert. Die QMB- Arrays sind nach Abbildung 6.2 mittels einer Schaltplatine verschaltet. Der Steuerrechner ist über eine serielle Schnittstelle mit den Relaisplatten und mit der Schaltplatine verbunden. Die Steuerbefehle des Rechner an die QMB-Arrays werden an jedes Array über die Steuerleitung (RXD) geleitet. Die Empfangsleitung (TXD) wird über die Relaisplatten für das abzufragende Array aufgeschaltet, dass nacheinander jedes Array

protokollspezifisch angesprochen werden kann. Der Spannungsregler sorgt für die 5V Versorgungsspannung der Sensorarrays und bietet gleichzeitig Schutz vor Falschpolung.

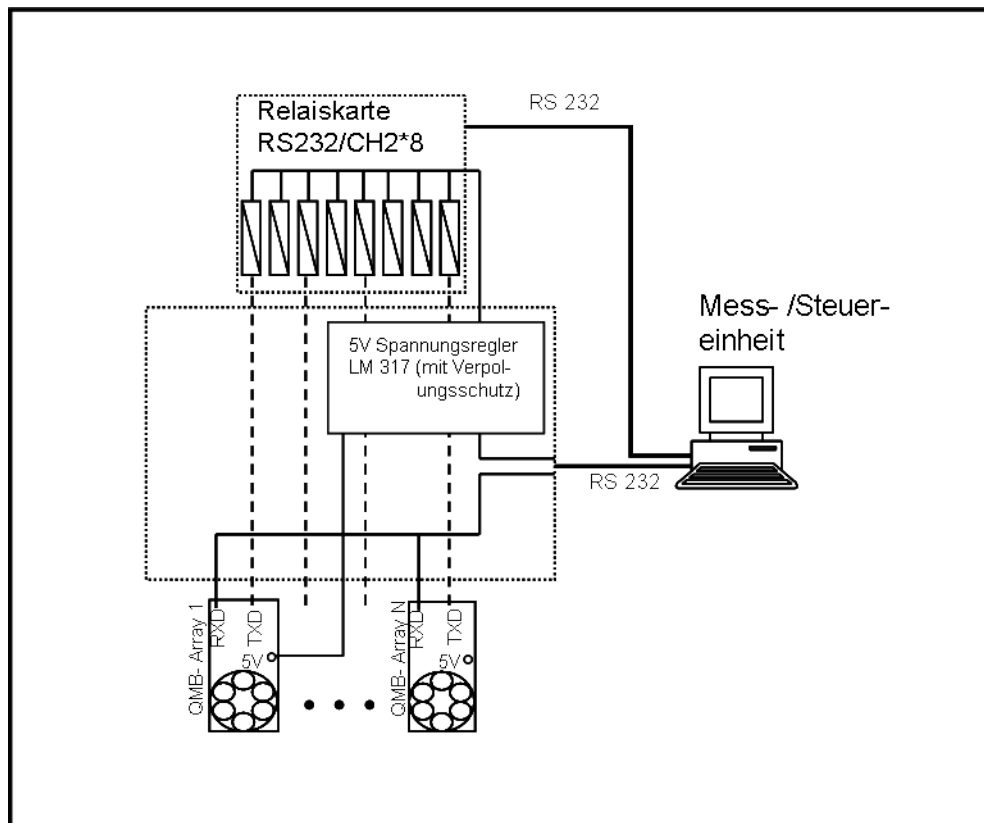


Abbildung 6.2: Schaltbild zur Ansteuerung der QMB-Arrays. Eine Schaltung verbindet die Relaiskarten mit den Sensorarrays, welche somit nacheinander über den Steuerrechner angesteuert werden können.

### 6.1.2 Beschreibung des Messzyklus

Um die Reaktion der QMB- Sensoren auf eine Substanz mit vordefinierter Konzentration zu bestimmen, werden die Sensorkammern der Arrays abwechselnd mit Reingas und Substanzgas gefüllt. Die zwei Schaltzustände Reingas und Substanzgas erfolgen über die Schaltung der Magnetventile 1 und 2. Bei dem Schaltzustand Reingas schaltet Ventil 1 das Reingas auf die Sensoren, während Ventil 2 das Substanzgas in die FID Zuleitung einströmen lässt.

Schaltet Ventil 2 im zweiten Schaltzustand auf die Sensorzuleitung, erhalten die Arrays Substanzgas, während Ventil 1 das Reingas in die Umgebungsluft ableitet. Das Verhalten eines Sensors während der zwei Schaltzustände ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

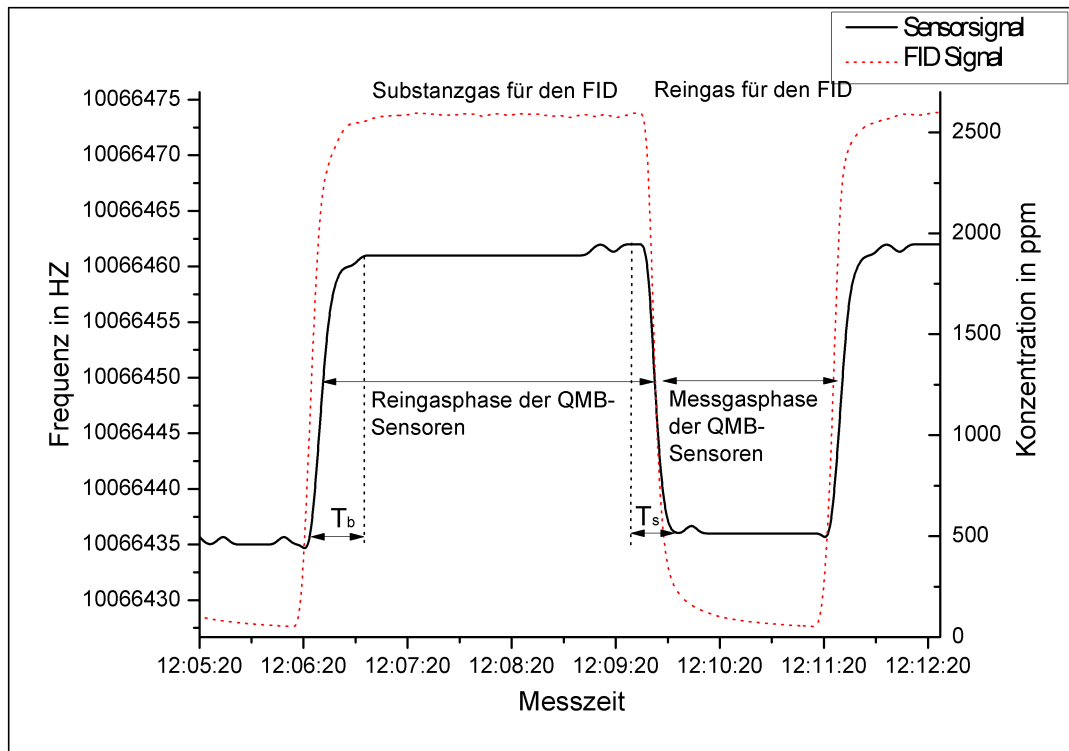


Abbildung 6.3: QMB- Sensorreaktion des 6.ten Sensors von Array 73 in den unterschiedlichen Phasen eines Messzyklusses. In der Messgasphase wurde der Sensor mit einer Konzentration von 2550 ppm n-Butanol beladen. Aus messtechnischen Gründen sind die Reingasphasen und Messgasphasen von QMB-Sensor und FID gegensätzlich geschaltet. Während der Messgasphase erhält der FID Reingas, so dass dieses Signal auf 0 ppm absinkt. Wird der QMB-Sensor auf Reingas geschaltet, so erhält der FID die erzeugte Konzentration von 2550 ppm. (Abbildung 6.1)

Während der Reingasphase schwingt der Sensor mit seiner Basisfrequenz von ca. 10 MHz. Der Substanzgasstrom ist dabei auf das FID geschaltet. Schwingt der Sensor im Rahmen der elektronischen Genauigkeit stabil, wird die Basis- oder Grundlinie gebildet. Das Substanzgas wird dann mittels der Magnetventile auf die Sensorarrays umgeleitet. Die Sensorschichten werden mit der entsprechenden Molekülmasse beladen, was zur Reduzierung der Frequenz in der Messgasphase führt (Abschnitt 2.4.3). Die FID-Leitung enthält in diesem Schaltzustand nur Reingas, so dass das FID-Signal auf 0 ppm absinkt (siehe auch Abbildung 6.1).  $T_s$  in Abbildung 6.3 beschreibt den Zeitraum, in welchem sich das chemische Gleichgewicht zwischen den in der Sensorschicht befindlichen Substanzmolekülen und jenen, welche sich in der Umgebungsluft des Sensors aufhalten, einstellt. Die Zeit, welche die Gasmoleküle benötigen, um aus den Schichten zu diffundieren wird mit  $T_b$  bezeichnet. Die Sättigungszeit  $T_s$  als auch die Basislinienzeit  $T_b$  werden maßgeblich durch den Partialdruck der Substanz beeinflusst und kann folglich für verschiedene Stoffe variieren. Als

Konsequenz kann die Berechnung des Sensorsignale nur fehlerfrei durch die Beobachtung der Frequenzniveaus der einzelnen Sensoren erfolgen, welches im Steuerprogramm berücksichtigt wurde.

Sobald das Frequenzniveau nicht weiter absinkt und über einen längeren Zeitraum stabil bleibt, wird die Differenz zwischen Basislinie und Sättigungswert gebildet, welche das Messsignal der Sensoren repräsentiert.

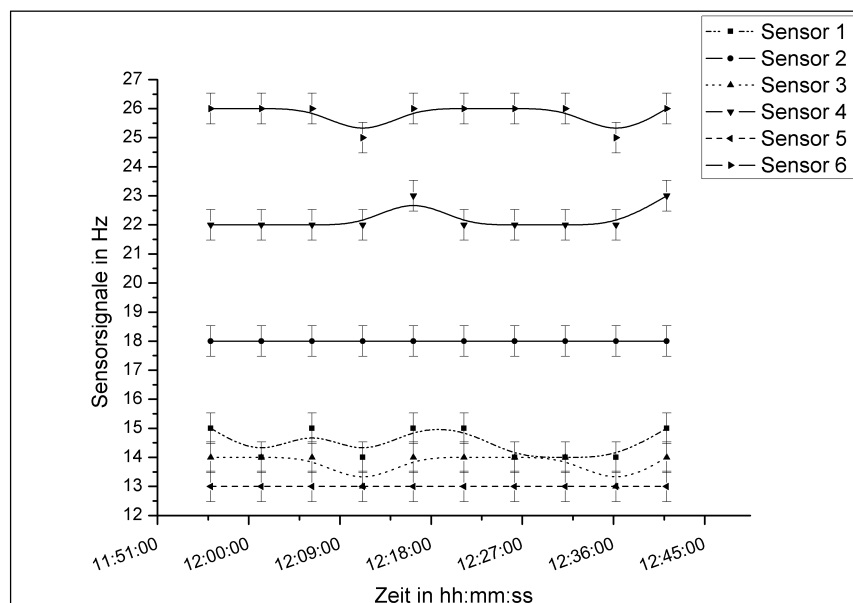


Abbildung 6.4: Sensorsignale des Arrays 73 bei konstanter Konzentration von n-Butanol. Die geringen Abweichungen stammen von Schwankungen in der Basisfrequenz, sowie von geringen Konzentrationsschwankungen des Prüfgases, aufgrund von Druckeffekten in der Druckluftversorgungsleitung, welche durch das Filtersystem verursacht wurden (Abschnitt 5.2.2). Die Verbindungslinien stellen lediglich eine optische Hilfe dar.

In Abbildung 6.4 sind die berechneten Sensorsignale für n-Butanol aus mehreren Messzyklen von Abbildung 6.3 dargestellt.

## 6.2 Messung der substanzspezifischen Sensitivität mehrerer QMB-Arrays

Um einerseits einen Überblick über die Sensitivität der Sensoren, als auch die Abweichungen gleicher Sensoren bei unterschiedlichen Arrays, zu erhalten, soll im Folgenden die Sensorreaktion auf unterschiedliche Substanzen mit verschiedener Konzentration untersucht werden.

Um die substanzspezifischen Sensitivität mehrerer Arrays zu bestimmen wurde die Messung wie oben beschrieben durchgeführt. Es wurden verschiedene Konzentrationen eines Stoffes mittels der Referenzgaserzeugung hergestellt. Für jede Konzentration wurden mehrere Messzyklen durchgeführt und anschließend der Mittelwert aus den Messungen gebildet. Abbildung 6.5 zeigt eine exemplarische Messung der substanzspezifischen Sensitivität des Arrays A73. Die Messwerte aufgetragen gegen die Konzentrationen ergeben eine lineare Korrelation für jeden Sensor. Die Linearität entspricht dem Verhalten der Sauerbrey-Formel. Der spezifische Empfindlichkeit der einzelnen Sensoren ist ebenfalls deutlich gegeben. Insgesamt wurde die spezifische Empfindlichkeit von 6 Arrays auf 6 verschiedene Stoffe vermessen. Eine Übersicht über die verwendeten QMB- Arrays, welche aus zwei unterschiedlichen Produktionschargen stammen und den benutzten Substanzen sind in Tabelle C.2 und C.1 zu finden.

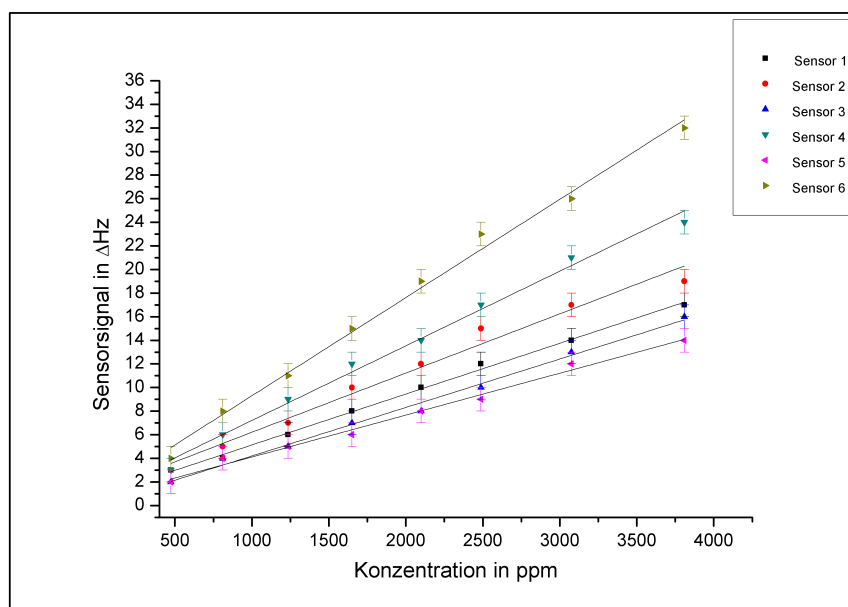


Abbildung 6.5: Aufgetragen sind die Sensorsignale von 6 Sensoren des Arrays A73 gegen unterschiedliche Konzentrationen von n-Butanol. Der Verlauf der angepassten Funktionen zwischen Konzentration und Sensorsignal beschreibt den erwarteten linearen Zusammenhang.

Abbildung 6.6 zeigt die spezifische Empfindlichkeit der in Tabelle C.2 unter neue Charge aufgelisteten Arrays zu n-Butanol. Die spezifischen Sensorempfindlichkeiten der verschiedenen Arrays folgen demselben Trendverlauf. Auffällig ist Array 73, welches bei Sensor 4 eine auffällig niedrigere und bei Sensor 6 eine sehr viel höhere Empfindlichkeit aufweist. Wird die ältere Charge (Abbildung 6.7 mitberücksichtigt, lässt sich Array 73 eher in diese Charge einordnen. Dies wird bei näherer Betrachtung der Messergebnisse mit weiteren Substanzen nochmals untermauert (Anhang B.1).

Desweiteren verdeutlichen die Messergebnisse, dass es zu größeren Unterschieden in den



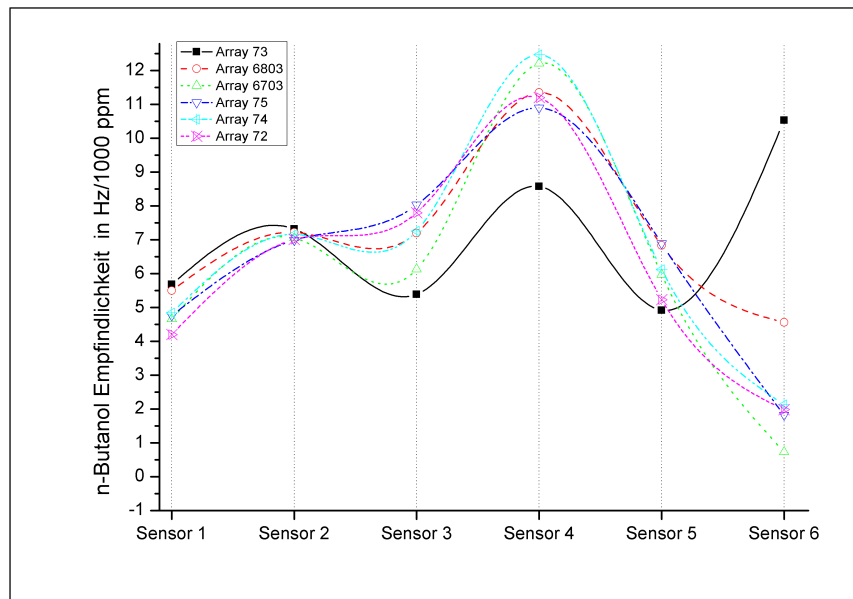


Abbildung 6.6: Spezifische Empfindlichkeit verschiedener Arrays auf n-Butanol. Die Verbindungslinien zwischen den Sensoren stellen lediglich eine optische Hilfe dar und haben keine weitere physikalische Bedeutung.

spezifischen Empfindlichkeiten der Sensorarrays auch bei gleicher Produktionscharge kommen kann. Somit führt ein Austauschen der Arrays während einer Messkampagne zwangsläufig zum Informationsverlust der Klassenmuster (Abschnitt 2.6.1).

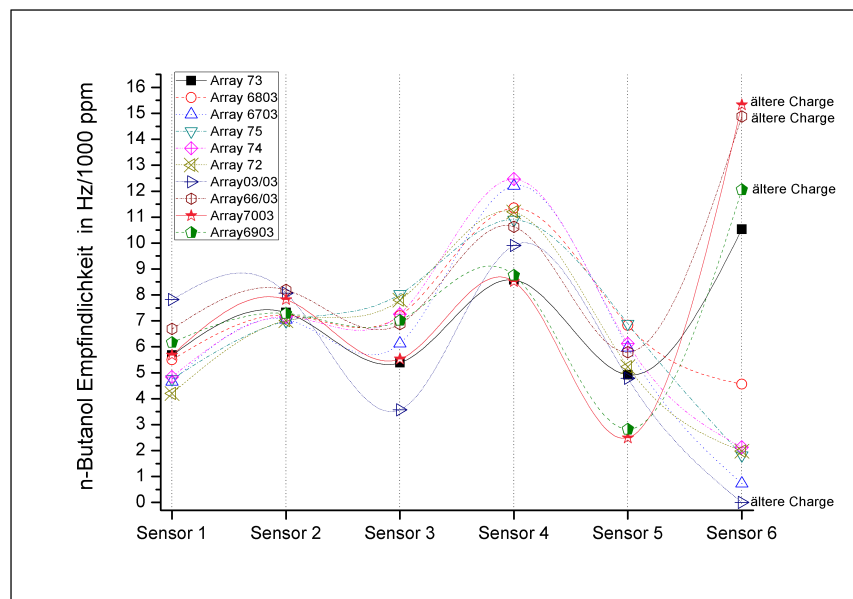


Abbildung 6.7: Spezifische Empfindlichkeit von Arrays älterer und neuer Charge auf n-Butanol. Das auffällige Array 73 lässt sich der älteren Charge zuordnen.

Um die Musterunterschiede der einzelnen Arrays gleicher Charge bei denselben Substanzen zu verdeutlichen, wurden die Sensorsignale mittels des Kahunen-Loeve- Algorithmus transformiert und in Abbildung 6.8 dargestellt. Es ergeben sich deutliche Clusterunterschiede im Hauptkomponentenraum. Wie vermutet, bilden die verschiedenen Arrays unterschiedliche Muster im transformierten Raum, so dass eine eindeutige Zuordnung einer Messung zu einem bestimmten Stoff, bei Verwendung unterschiedlicher Arrays, nicht mehr möglich ist.

Ein Verfahren zur Umrechnung des Musters eines Arrays auf ein anderes Array, um eine neue Kalibrierung auf z.B. den Geruch zu vermeiden, kann dementsprechend nur Erfolg haben, wenn die Empfindlichkeiten der beiden Arrays auf die vorkommenden Stoffe bekannt sind und umgerechnet werden können. Während einer Messkampagne müsste jeder neu aufgenommene Datenpunkt mit dem richtigen Umrechnungsfaktor, welcher sich aus der spezifischen Empfindlichkeit des neuen Arrays und der spezifischen Empfindlichkeit des alten Arrays ergibt, transformiert werden. Dazu müsste aber die Zugehörigkeit dieses neuen Datenpunktes schon im Vorfeld bekannt sein.

Dies ist nur der Fall, wenn beide Arrays alle relevanten Klassen parallel zueinander erfasst haben, was in der Praxis nicht üblich ist. Fällt ein Array durch einen Defekt aus, so ist eine nachträgliche Kalibrierung eines neuen Arrays auf das alte Array nicht mehr möglich, da die Klassen durch dieses alte Array definiert wurden. Sind die Klassen aus z.B. prozesstechnischen Abläufen der Emissionsquelle bekannt, so können die Klassen unter Umständen nachträglich definiert werden.

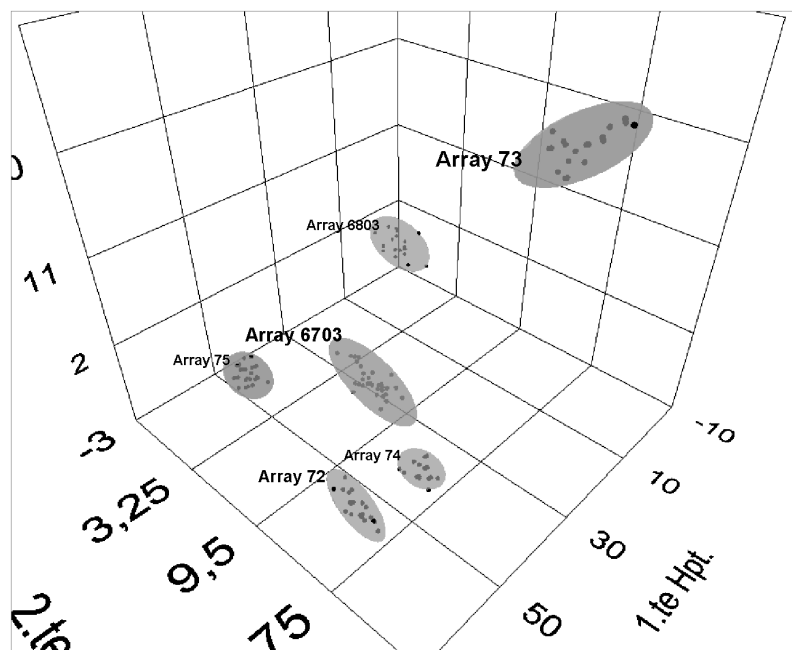


Abbildung 6.8: Darstellung der ersten drei Hauptkomponenten nach einer Kahunen-Loeve-Transformation (Abschnitt 4.3) von Ethylacetatmessungen mit verschiedenen QMB-Sensorarrays. Die Arrays separieren in verschiedene Klassen. Die Separierung hängt von der substanzspezifischen Empfindlichkeit der verschiedenen Arrays ab und fällt folglich für jede neue Substanz anders aus.(siehe hierzu auch Abbildungen B.11 bis B.14.)

### 6.2.1 Untersuchung der Querempfindlichkeit von QMB-Sensorarrays auf feuchte Gase

Generell stellt sich in Praxismessungen die Frage, in wieweit die Feuchtigkeit der zu vermessenden Gase einen Einfluss auf die Signale der QMB-Sensorarrays hat. Die Abhängigkeit der Signale von Feuchtigkeit und Temperatur wurde unter anderem schon in früheren Untersuchungen [28] ausgeführt. In Abschnitt 5.2.2 wurde die Erzeugung von Reinluft beschrieben. Die Taupunkttemperatur des Prüfgases liegt unter  $-20^{\circ}\text{C}$  und hat keinen Einfluss auf die Signale der QMB-Sensorarrays. Um feuchtes, aber dennoch reines Prüfgas zu erzeugen, wird ein definierter Volumenstrom durch einen Befeuchter geschickt. Das daraus resultierende feuchte Gas wird in der Mischkammer mit dem Substanzgas zusammengeführt und als Prüfgas auf die QMB-Sensorarrays geleitet. Der Taupunkt wird vorher mit einem Taupunktmessgerät (Dewpoint Hygrometer MTR 5.3) bestimmt, so dass diese reproduzierbar eingestellt und überwacht werden kann.

Um die Basislinie bei jeder Messung zu definieren, wird am Anfang jedes Messzyklusses trockene Luft zum Substanzgas zugeführt. Nach Stabilisierung der Basislinie wird schließlich die feuchte Luft mit dem Substanzgas gemischt und das Signal wird aus der Differenz

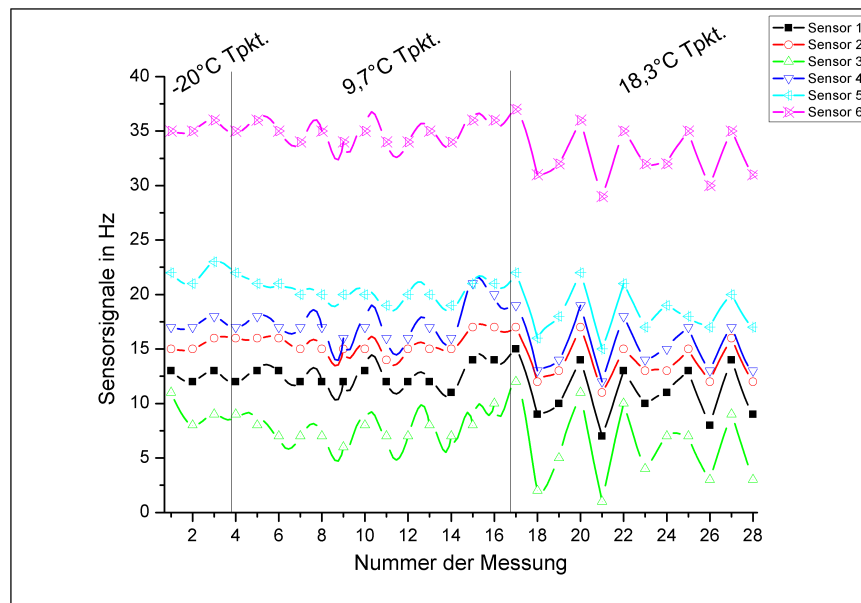


Abbildung 6.9: Sensorreaktion auf Ethanolgas mit Mischung von Gas unterschiedlicher Taupunkttemperatur. Die Empfindlichkeit bleibt weitgehend erhalten, die Signalstabilität nimmt jedoch ab.

zwischen Basislinie und Sättigungslinie gebildet. Als Beispiel ist das Ergebnis einer Messung mit Ethanolgas in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Abbildung zeigt die Sensorreaktion auf Mischungen mit unterschiedlicher Feuchtigkeit. Die Ergebnisse zeigen, dass die Empfindlichkeit der Sensoren nur wenig beeinflusst wird. Es fällt dennoch eine stärkere Schwankungen der Messungen mit zunehmender Feuchtigkeit auf. Das Wasser hat einen unterschiedlich starken Einfluss auf die Beschichtung der Sensoren, durchsetzt diese unterschiedlich schnell und folglich kann die Konzentration der Feuchtigkeit in den Schichten nicht konstant gehalten werden. Die Sensoren unterliegen Feuchtigkeitsschwankungen, was sich in Schwankungen der Signale äußert.

Um eventuelle Musterunterschiede zu erfassen, wurde in Abbildung 6.10 eine Hauptkomponententransformation durchgeführt. Das Ergebnis bestätigt, dass eine Empfindlichkeitsänderung aufgrund der Feuchtigkeit der einzelnen Sensoren nur bedingt gegeben ist. Die Muster sind nicht unterscheidbar.

Allerdings fällt die größere Streuung der Daten bei höherem Feuchtigkeitsanteil auf, wie es schon Abbildung 6.9 vermuten lassen hat.

Die Datenpunkte der Gase mit einem Taupunkt von unter  $-20^{\circ}\text{C}$  liegen im Gegensatz zu den Punkten aus der Messung der Gase mit  $18,3^{\circ}\text{C}$  Taupunkt deutlich enger zusammen. Die Datenpunkte des Gases mit mittlerem Taupunkt ( $9,7^{\circ}\text{C}$ ) streuen zwar etwas, lassen sich aber noch gut mit der Referenzmessung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in Einklang bringen.



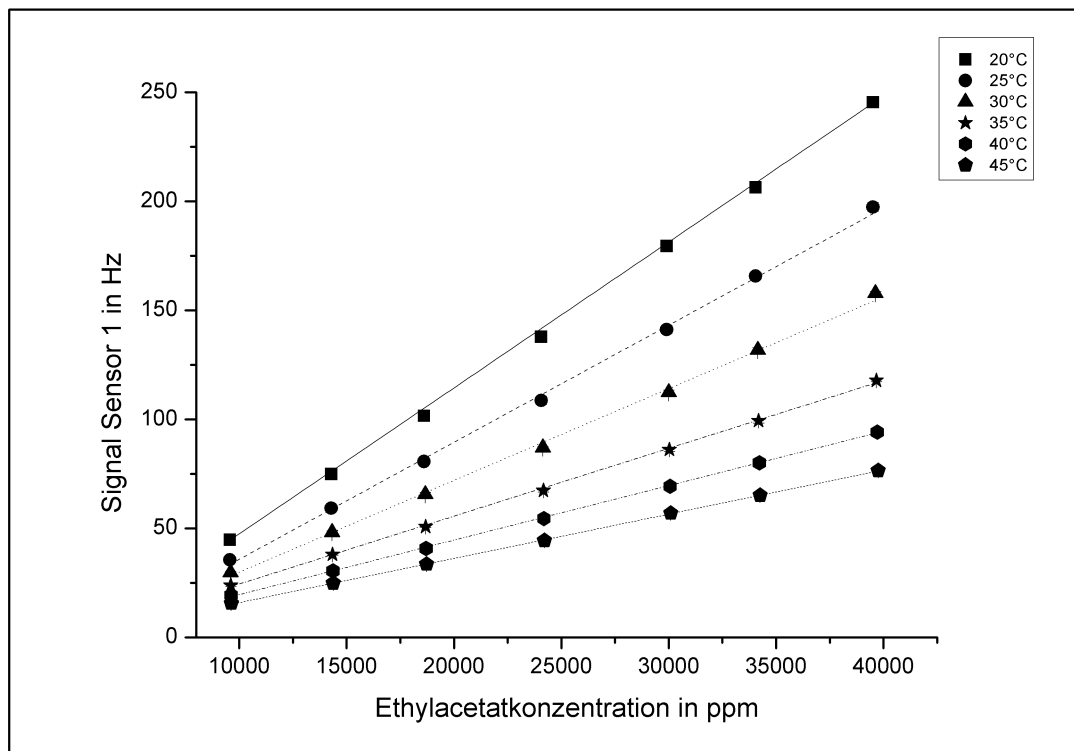


Abbildung 6.11: Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit auf Etyhlacetatgas des 1.ten Sensors von Array 6703. Die Empfindlichkeit nimmt mit steigender Temperatur, aufgrund der höheren kinetischen Energie der Moleküle, ab.

Trotz der Aufweitung der Klassen durch die verrauschten Fehlerklassen, lassen sich die Muster eindeutig trennen. Erfährt während einer Messkampagne der Sensor eine Temperaturänderung, so führt dies zu einer Musteränderung und zu einer Fehlinterpretation in der Klassenanalyse. Ändert sich die Temperatur dagegen langsam, so dass eine kontinuierliche Messung möglich ist, so führt die Temperaturänderung zu einer Klassenverbreiterung, ähnlich wie es in Abschnitt 6.2.1 beschrieben wurde.

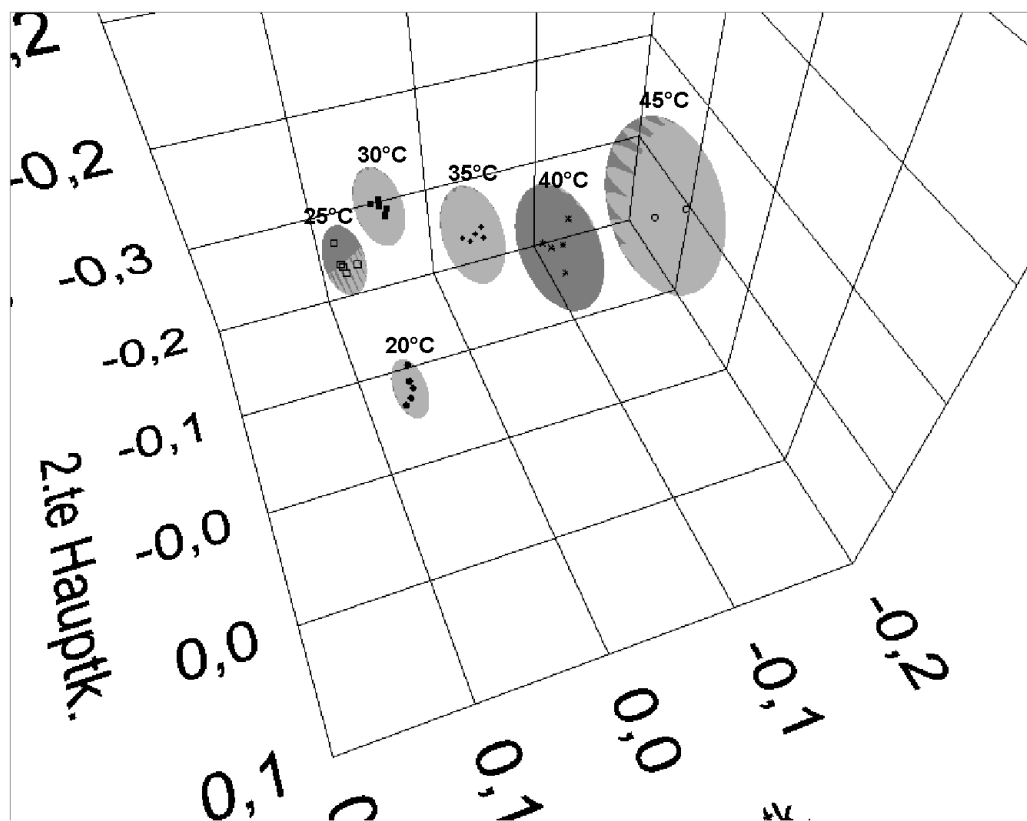


Abbildung 6.12: Hauptachsentransformation von Ethylacetatgas bei unterschiedlicher Temperaturen. Aufgetragen sind die ersten 3 Hauptkomponenten, welche zusammen eine Trennung von 99,5 % erreichen. Das Muster erfährt eine eindeutige Verschiebung. Die Hüllen stellen die projizierten Fehlerklassen dar.

# Kapitel 7

## Die technische Darstellung des OdourVectors

### 7.1 Das Konzept des OdourVectors

Zur Erkennung von Geruchsproblematiken ist es notwendig, potentielle Geruchsemissionsquellen kontinuierlich über einen längeren Zeitraum zu überwachen. Um dies zu gewährleisten, muss ein Gerät konzipiert werden, welches über diesen Zeitraum die Quelle vermessen kann, ohne dabei seine Messeigenschaften maßgeblich zu ändern. Weiterhin muss die Empfindlichkeit des Messsystems ausreichen, um alle relevanten Gaskomponenten, welche ein Geruchsereignis auslösen könnten, zu erfassen.

Der Geruch stellt keine reale physikalische Observable dar. Gerüche sind nicht durch ein elektronisches Messsystem direkt messbar, sondern werden durch eine Kalibrierung der Sensordaten auf olfaktometrische (Abschnitt 2.3) Messdaten bestimmt. Durch Implementierung einer speziellen Musteranalysesoftware (Kapitel 4) im Messgerät, welches zusätzlich Kalibrationsdaten entsprechender Olfaktometermessungen enthält, ist es möglich, den gemessenen Gasen eine Geruchskonzentration zuzuordnen. Basierend auf den Erkenntnissen der vorigen Kapitel und aufgrund der obigen Forderungen wurde das Gerät OdourVector entwickelt, welches diesen Ansprüchen entspricht. Der OdourVector kombiniert eine Thermodesorptionseinheit zur Anreicherung, welche in der Gaschromatographie üblich ist, mit der massensensitiven Schwingquarztechnologie zur Detektion von Gasmolekülen. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten des OdourVectors (Abbildung 7.1 beschrieben und schließlich das Gesamtsystem vorgestellt.



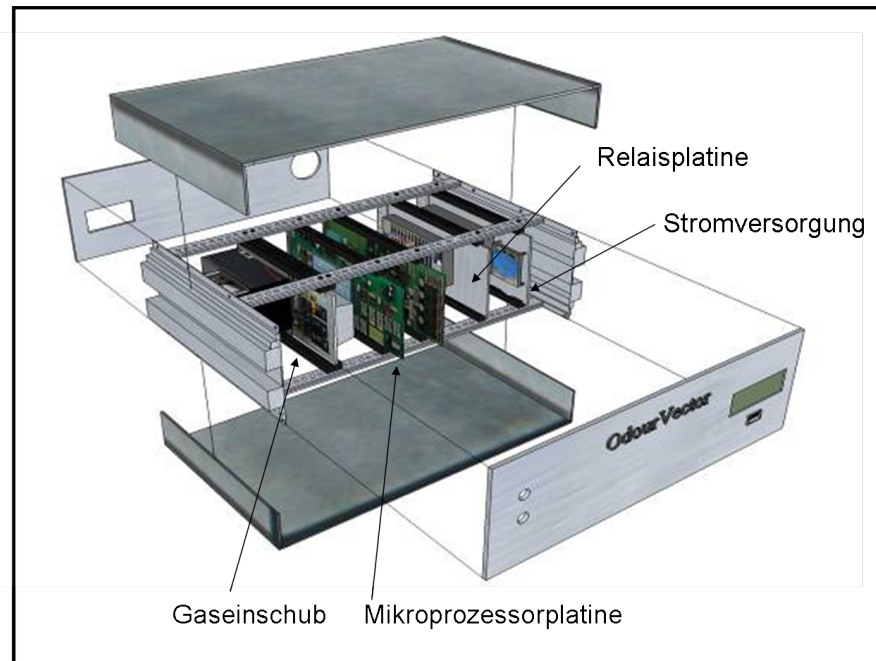


Abbildung 7.1: 3D Darstellung des Gesamtmesssystems OdourVector.

## 7.2 Die Anreicherungseinheit

Das Sensorsystem des OdourVector basiert auf einer Schwingquarztechnologie. Es sind insgesamt 6 unterschiedlich beschichtete Schwingquarze zu einem Array zusammen geschaltet (Abschnitt 2.5). Die Vorteile dieser Technologie liegen in der Stabilität und der Linearität der Messempfindlichkeit. Ein großer Nachteil ist die geringe Sensitivität gegenüber vielen Gasmoleküle. Eine höhere Grundfrequenz kann die Empfindlichkeit zwar steigern, doch würde dies auf Kosten der Stabilität geschehen. Eine Lösung dieses Problems besteht in der Integrierung einer Anreicherungseinheit (Adsorber), welche die Gasmoleküle sammelt und schließlich in aufkonzentrierter Form den Sensoren zur Verfügung stellt. In Abbildung 7.2 ist der Aufbau des Adsorber skizziert.

Der Adsorber besteht aus einem Aluminiumröhrchen, welches mit speziellem Adsorbermaterial gefüllt ist. Als universales Adsorbermaterial wird bei den meisten Messungen Tenax gewählt, welches viele geruchsrelevante Gasmoleküle anreichern kann. An dem Adsorbergehäuse ist ein Heizdraht sowie ein Thermoelement angebracht. Ein Metallgehäuse, welches über den Adsorber geschoben wird, dient als Schutz vor äußeren Einflüssen.

Durch den Adsorber werden drei grundlegenden Messphasen des gesamten Messsystems definiert. Wird der Adsorber bei niedrigen Temperaturen mit hohem Durchfluss von Substanzgas durchsetzt, so reichert das Adsorbens Gasmoleküle an. Aus diesem Grund wird die erste Phase als Adsorptionsphase bezeichnet.

In der zweiten Phase, der so genannten Desorptionsphase, werden durch schnelles Aufhei-

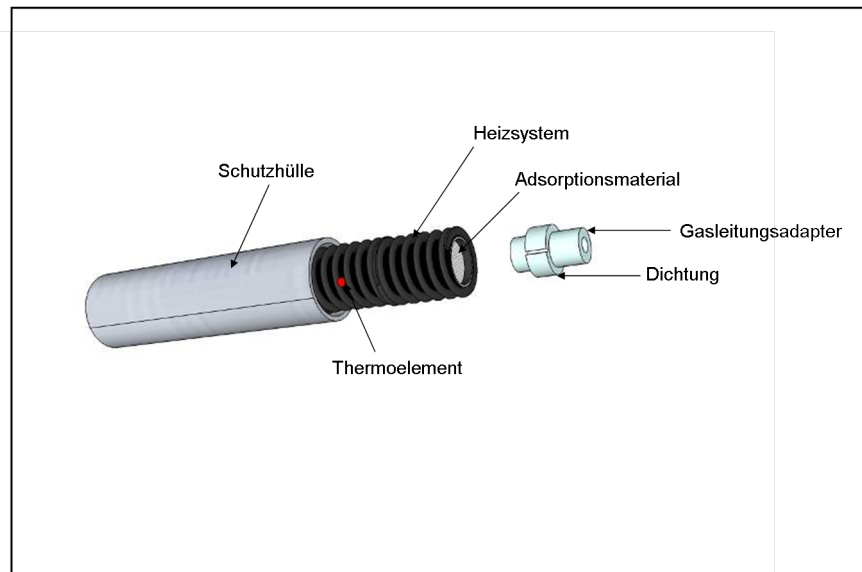


Abbildung 7.2: Skizze der Adsorbereinheit mit integriertem Thermoelement.

zen des Adsorbentmaterials die gespeicherten Gasmoleküle wieder freigesetzt und können durch einen geringen Gasvolumenstrom durch den Adsorber abtransportiert werden. Das Aufheizen geschieht über den Heizdraht, dessen Leistung über einen Mikroprozessor (siehe 7.4 gesteuert wird.

Die dritte Hauptphase wird als Kühlphase bezeichnet, in welcher der Adsorber wieder auf die Adsorptionstemperatur abgekühlt wird. Der Abkühlmechanismus wird in der Regel durch zwei an der Anreicherungseinheit anliegenden Kühlelemente realisiert. Die Kühlelemente bestehen aus zwei Metallblöcken, welche durch einen Peltierkühler auf sehr niedrige Temperatur gebracht und in der Kühlphase mechanisch an den Adsorber angelegt werden. Eine andere Möglichkeit besteht in einer Luftkühlung, wodurch der Adsorber alleine durch die Wärmeabstrahlung des Metallgehäuses gekühlt wird. Je nach Messsituation kann zwischen den beiden Methoden gewählt werden. Sind schnelle Messzyklen entscheidend, so muss eine Kühlung für eine schnelle Wiederherstellung der Ausgangstemperatur der Anreicherungseinheit sorgen. Liegt dagegen der Schwerpunkt auf einer langfristigen Messkampagne, so kann es sinnvoll sein, die Mechanik des Kühlsystems zu deinstallieren und das Messsystem auf eine Luftkühlung zu optimieren, um die Fehleranfälligkeit des Gesamtsystems zu reduzieren. In Abschnitt 7.5 werden die einzelnen Phasen und ihre Funktionen näher beleuchtet.

### 7.3 Der Gaslaufplan

Abbildung 7.3 zeigt den Gaslaufplan des Messsystems OdourVector. Die einzelnen Gaswege sind über einen Gasblock miteinander verschaltet. Der Gasblock besteht aus Metall, in welchem durch mehrere Bohrungen ein Proportionalventil zur Volumenflusssteuerung sowie drei 3/2 Wege Magnetventile und letztendlich der Adsorber und die Schwingquarzsensoren miteinander verbunden sind. Der Vorteil eines solchen Gasblocks besteht in der Vermeidung von Schlauchverbindungen, welche einen größeren Druck in der Messgasleitung erzeugen und anfälliger für Lecks und Verunreinigungen sind. Weiterhin besteht die Möglichkeit den Gasstrom, welcher durch den Adsorber verläuft, umzukehren. Folglich kann theoretisch in der Desorptionsphase Zeit eingespart und die Empfindlichkeit gesteigert werden, wenn Gasmoleküle am Anfang des Adsorbers aufkonzentriert wurden.

In der Adsorptionsphase wird der Adsorber mit einem hohen Volumenstrom an Probenluft durchsetzt. Um die Beschichtung der Sensoren zu schonen, strömt die Probenluft in dieser Phase um das Sensorarray herum und gelangt anschliessend in einen thermischen Massensensor. In der Desorptionsphase dagegen werden die Gasmoleküle mit einem geringen

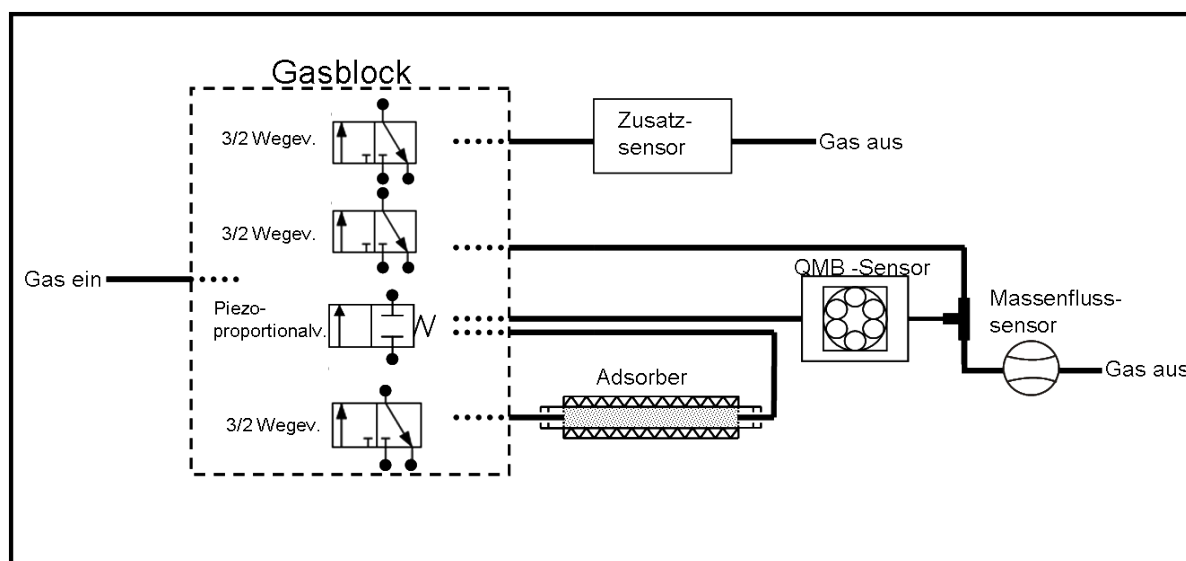


Abbildung 7.3: Skizze des Gaslaufplans des OdourVectors. Der Gaslaufplan wurde mithilfe eines Gasblocks realisiert. Dadurch wird die Flexibilität der Gaslaufriechung erhöht und die Verwendung von Gasschläuchen reduziert, was direkten Einfluss auf die Empfindlichkeit und Stabilität des Messsystems hat.

Volumenstrom ausgespült, über das Sensorarray und schließlich in den Massensensor geleitet. Durch einen weiteren Anschluss kann ein Zusatzsensor <sup>1</sup> in das Messsystem inte-

<sup>1</sup>z.B. eine elektrochemische Zelle für Ammoniak oder Schwefelwasserstoff

griert werden, um geruchsrelevante Stoffe zu erfassen, welche aufgrund ihrer Eigenschaften nicht von den Sensoren gemessen werden können.

## 7.4 Die Steuereinheit und die Sensorik

In Abbildung 7.4 ist der Schaltplan des OdourVectors mit drei Regelkreisen skizziert. Die zentrale Steuereinheit des Gerätes stellt die C-Control II Unit dar, welche die Kernfunktionen wie z.B. die Geruchsprognose oder die Regelkreise des OdourVectors steuert. Die C-Control II Unit besitzt 16 Digitalports (P1L.0-P1L.7 und P1H.0-P1H.7), welche sowohl als digitale Ein- oder Ausgänge konfiguriert werden können. Desweiteren stellt der Mikrocontroller 8 Analog-Digital-Converter Eingänge (ADC 0 - ADC 7), als auch 3 Ausgänge zur Pulslängenmodulation (PLM 0, PLM1, PLM2), zur Verfügung. Zusätzlich können über einen  $I^2C$  Bus zusätzliche Sensoren und externe Geräte angeschlossen werden.

### 7.4.1 Der Regelkreis zur Adsorbtemperatur

Der erste Regelkreis reguliert die Adsorbtemperatur. Gefordert wird eine schnelle Heizphase, um die gewünschte Temperatur schnell zu erreichen und diese konstant ohne große Schwankungen aufrecht zu erhalten. Die Temperaturregelung sollte sowohl bei niedrigen Temperaturen ( $5^{\circ}\text{C}$  -  $20^{\circ}\text{C}$ ) in der Adsorptionsphase, als auch bei höheren Temperaturen ( $100^{\circ}\text{C}$  -  $200^{\circ}\text{C}$ ) in der Desorptionsphase zuverlässig funktionieren.

Die Regelung wurde folglich durch eine modifizierte Proportional-Integral-Differential Regelung (PID) verwirklicht.

### 7.4.2 Der Regelkreis zum Volumenstrom

Der zweite Regelkreis reguliert den Volumenstrom des Messgerätes. Dieser Regelkreis muss aufgrund der schnellen Flussänderungen in den Phasenübergängen eine geringe Ansprechzeit bzw. Regelzeit besitzen, aber trotzdem die Konstanz des Volumenstroms garantieren. Dies wird durch eine optimierte Proportional-Differential Regelung gewährleistet.

### 7.4.3 Der Regelkreis zur Adsorberkühlung

Regelkreis 3 sorgt für eine konstante Kühlleistung der Kühlbacken, welche den Adsorber in der Kühlphase auf die Adsorbtemperatur abkühlen sollen. Es muss lediglich eine Schwellwerttemperatur des Kühlblocks unterschritten werden, damit beim Anlegen der Kühlbacken um den Adsorber genug Kühlleistung gewährleistet ist und der Adsorber schnell gekühlt werden kann. Aus diesem Grund reicht eine Schwellwertregelung aus, welche das Peltierelement bei Erreichen der gewünschten Temperatur ausschaltet und bei zu hoher Temperatur des Kühlblocks wieder einschaltet.

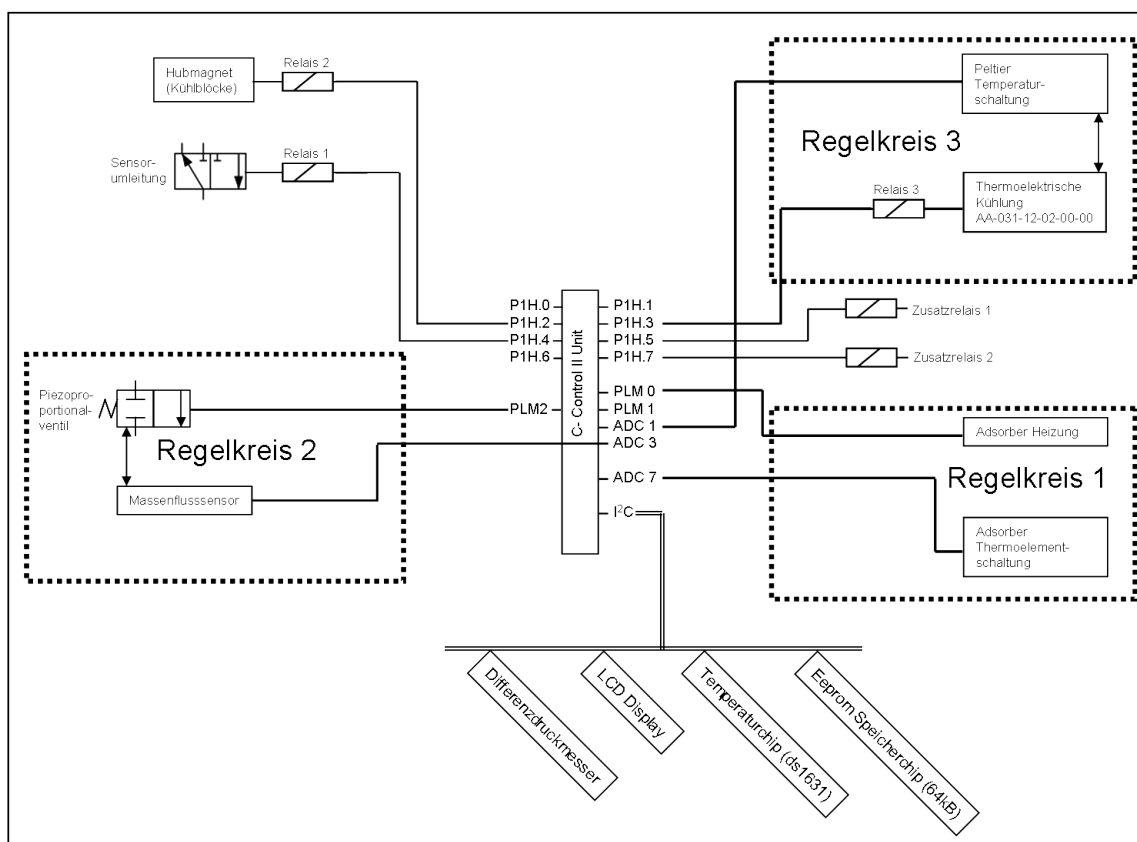


Abbildung 7.4: Skizze des Schaltplans des OdourVector. Aufgrund der umfassenden Elektronik des Gesamtmesssystems wurde auf eine detaillierte Darstellungen der Elektronik zugunsten der Überschaubarkeit verzichtet.

#### 7.4.4 Der I<sup>2</sup>C Bus

Über den I<sup>2</sup>C Bus ist zwecks Überwachung der messrelevanten Parameter ein externes Display angeschlossen. Zusätzlich wurde ein Differenzdruckmesser und ein Temperaturchip in das Gerät über den I<sup>2</sup>C Bus integriert, um einerseits die Geräteinnentemperatur, als auch den Druck in der Messgasleitung zu überwachen. Durch die Kontrolle der Gerätetemperatur können Fehlmessungen aufgrund eines Empfindlichkeitsverlustes des Sensormodules bei zu hohen Temperaturen erkannt und das Gerät entsprechend geschützt werden. Der Differenzdruckmesser dient zur Überwachung der Dichtigkeit in den Messgasleitungen und zur Aufspürung eventueller Verstopfungen des Adsorbers. Ein Speicherchip, der sogenannte (E)lectrically (E)rasable (P)rogrammable (R)ead (O)nly (M)emory (E<sup>2</sup>prom), welcher ebenfalls über den I<sup>2</sup>C Bus angesprochen wird, dient zur Speicherung wichtiger geräteinterner Daten und Messparameter, um bei unerwarteten Messausfällen wie z.B. Stromausfall, die Kontinuität der Messung nach Beendigung diese Zwischenfalls durch ein automatisches Hochfahren des Gerätes, zu garantieren.

## 7.5 Parametrisierung der Arbeitsphasen des OdourVectors

In diesem Abschnitt werden die Messphasen sowie zwei verschiedene Betriebsarten der Desorption des OdourVectors erläutert. Während eines Messzyklus durchläuft das Messsystem mehrere Messphasen. Drei Phasen wurden bereits in Abschnitt 7.2 erwähnt und als die drei grundlegenden Hauptphasen definiert. Ein Betrieb des OdourVectors alleine mit den 3 Hauptphasen kann zu unerwünschten Nebeneffekten führen, so dass mehrere sogenannte Nebenphasen zum Messzyklus hinzugefügt wurden, um eine Verbesserung der Signalerfassung des OdourVectors zu erreichen. Im Folgenden werden die Probleme der Hauptphasen konkretisiert und als Lösung die neuen Nebenphasen vorgestellt.

Abbildung 7.5 zeigt die Sensorantwort des zweiten Sensors auf Hexangas, während der 3 Hauptzyklen.

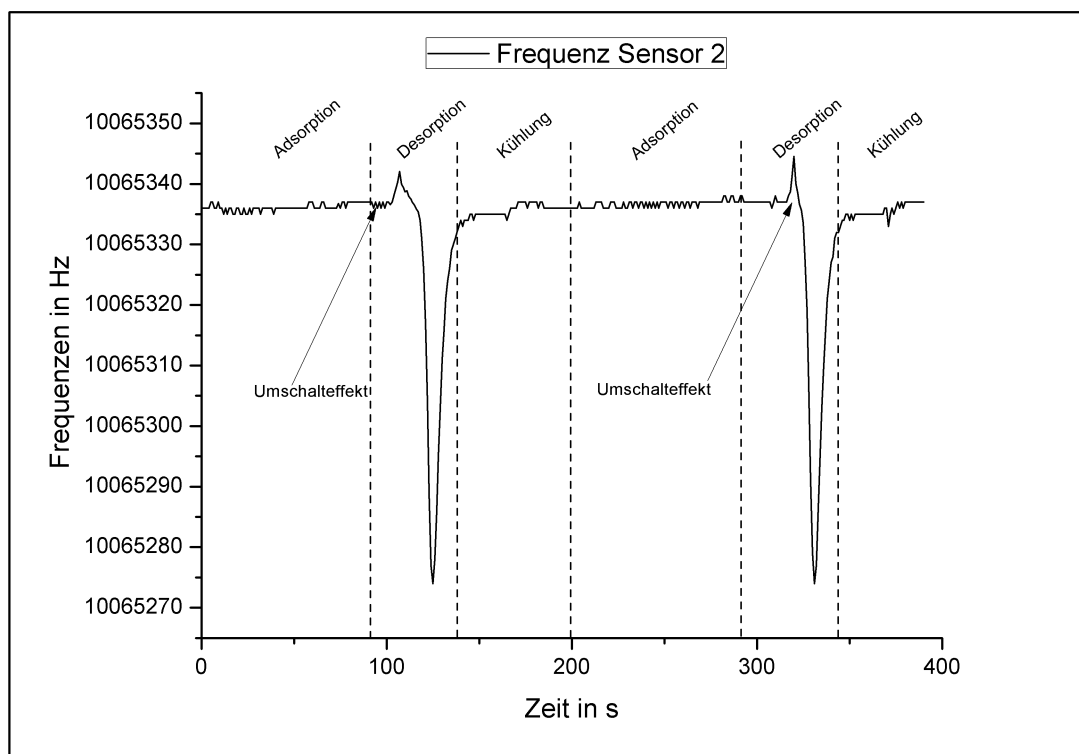


Abbildung 7.5: Frequenzverlauf des Sensor 2 während einer Messung mit Hexangas. Der Odour-Vector arbeitet in diesem Beispiel nur mit den 3 Hauptzyklen. Durch das Umschalten des Flusses von der Adsorptionsphase auf den Fluss in der Desorptionsphase kommt es zu Druckschwankungen in der Sensorkammer und das Signal wird beeinflusst.

### Signalbeeinflussung durch die Änderung des Volumenstroms

In der Adsorptionsphase arbeitet Sensor 2 stabil mit seiner Grundfrequenz, in welcher idealerweise keine Gasmoleküle in der Adsorbenschicht gebunden sind. Zum Ende der Adsorptionsphase wird der Mittelwert aus den letzten Messwerten der Grundfrequenz gebildet. Danach schaltet das Gerät in die Desorptionsphase. Am Sensor lagert sich Substanz an, wodurch die Eigenfrequenz dieses Sensors geändert wird. Ist der niedrigste Frequenzwert in der Desorptionsphase erreicht, wird die Differenz zwischen diesem und der Grundfrequenz gebildet und die Signalhöhe bestimmt. Nach der Desorptionsphase wird der Adsorber in der Kühlphase abgekühlt. Die Frequenz des Sensors erreicht wieder die Grundfrequenz. Die Abbildung 7.5 zeigt, dass es beim Umschalten von hohem Fluss in der Adsorptionsphase auf den niedrigen Fluss der Desorptionsphase zu einem kurzfristigen Frequenzanstieg kommt. Dies lässt auf Druckschwankungen in der Sensorkammer schließen, wodurch das Schwingverhalten der Sensoren kurzfristig geändert wird. Diese Signaländerung wirkt sich letztendlich negativ auf die Berechnung der Signalhöhe des OdourVectors aus.

### Signalbeeinflussung durch Gasrückstände im Sensor und Adsorber

Ein anderes Problem in der Desorptionsphase entsteht, wenn Gasrückstände in der Sensorschicht oder im Adsorber zurückbleiben und folglich am Ende der Desorptionsphase die Grundfrequenz des Sensors nicht wieder vollständig erreicht wird. Vor allem bei schwerflüchtigen Stoffen kann dieses Problem auftreten.

### Implementierung der Nebenphasen

Um die oben genannten Probleme zu lösen und die Signalerfassung zu verfeinern, wurden eine Basislinienphase, eine Regenerationsphase und zwei weitere Desorptionsphasen in den Messzyklus des OdourVectors integriert. In Abbildung 7.6 ist ein kompletter Messzyklus des OdourVectors mit allen Haupt- und Nebenphasen abgebildet.

In der ersten Phase (Adsorptionsphase) ist der Durchfluss durch den Adsorber in der Regel verhältnismäßig hoch eingestellt (ca.  $400 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ), während die Adsorbtemperatur (siehe Tabelle C.3) niedrig gehalten wird.

In der zweiten Phase, der Basislinien Phase, wird der Fluss durch den Sensor geleitet und auf den nachfolgenden Desorptionsfluss geregelt. Die Temperatur wird konstant gehalten. Das Schaltverhalten wurde in soweit abgeändert, dass die Sensoren nur kleineren Druckschwankungen ausgesetzt werden. In der Basislinie sollten sich die Sensoren auf eine konstante Grundfrequenz einpendeln. Ist dies geschehen, so wird aus den Mittelwerten der letzten Messwerte der Grundfrequenz die Basislinie der Sensoren bestimmt.

Die nächsten Phasen sind die verschiedenen Desorptionsphasen. In Abbildung 7.6 wurde die erste Desorptionsphase auf  $50^{\circ}\text{C}$  eingestellt, bei welcher sich zuerst die leichtflüchtigen Substanzen aus dem Adsorber lösen. In der zweiten Desorptionsphase wurde der Adsorber auf  $100^{\circ}\text{C}$  und in der dritten Desorptionsphase schließlich auf  $170^{\circ}\text{C}$  geheizt. Dabei lassen

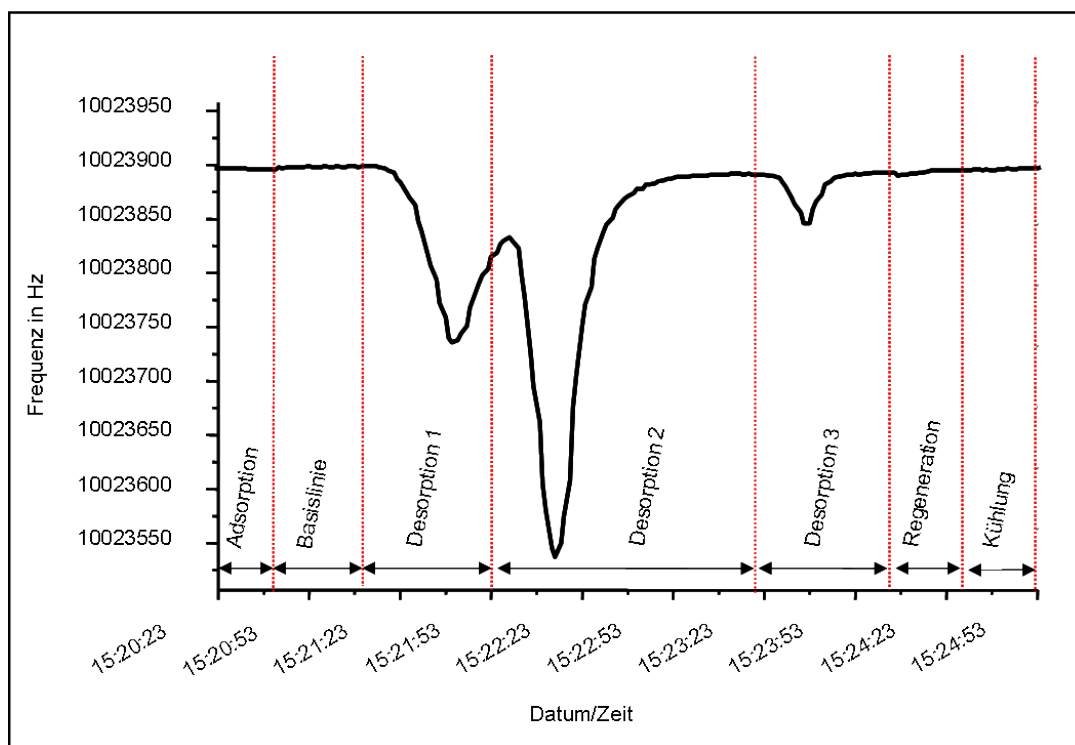


Abbildung 7.6: Kompletter Messzyklus des OdourVectors. Zur Stabilisierung und zur Verfeinerung der Signalerfassung sind zusätzlich zu den eigentlichen Hauptphasen weitere Nebenphasen hinzugefügt worden. Die Abbildung zeigt eine Sensorantwort auf ein Gasgemisch bestehend aus einem leicht-, mittel-, und schwerflüchtigen Anteil.

sich die verschieden flüchtigen Anteile der Gase separieren. Der OdourVector liefert zu jeder Desorptionsphase die berechnete Signalhöhe, so dass verschiedene Gasanteile in der Auswertung berücksichtigt werden können.

Die sechste Phase ist die Regenerationsphase. In dieser Phase kann der Adsorber weiter ausgeheizt und der Sensor mit einem höheren Volumenstrom durchgespült werden, um damit die Grundfrequenzen auch bei problematischen Messungen mit z.B. hoher Konzentration in der Gaszusammensetzung wieder herzustellen.

In der Kühlphase wird der Adsorber abgekühlt. Ist die Adsorptionstemperatur erreicht, startet ein neuer Messzyklus mit der Adsorptionsphase. Aus diesem Grund ist die Kühlphase die einzige Phase, welche zeitlich variieren kann. In Abschnitt A.3 befindet sich nochmals eine Übersicht in Tabelle C.3 über alle vorhandenen Phasen mit samt ihrer Funktionen und einstellbaren Parametern.



### 7.5.1 Die Adsorptionsphase

In diesem Abschnitt sollen die Parameter der Adsorptionsphase genauer untersucht werden, welche maßgeblich zur Empfindlichkeit des Messsystems beitragen. Die erste Phase lässt sich über drei einstellbare Parameter definieren.

1. Die Adsorptionszeit in s
2. den Adsorptionsvolumenstrom in  $\frac{ml}{min}$
3. die Adsorptionstemperatur in  $^{\circ}C$

Der Adsorber wird in der Adsorptionsphase mit Substanz beladen. Da es sich bei dieser Art der Adsorption um einen dynamischen Vorgang handelt, sollte die Kinetik der Adsorption berücksichtigt werden. Der Adsorber wird mit dem Volumenstrom  $\dot{V}$ , mit einer Konzentration  $c$ , eine Zeit  $t$  lang begast. Wird angenommen, dass die Konzentration  $c$  konstant über den Zeitraum  $t$  ist, so herrscht in der Adsorberkammer ein konstanter Partialdruck  $p$ . Die Beladung des Adsorbers folgt den theoretischen Modellen für die Adsorption von Gasen auf Feststoffen (Freundlich, Langmuir oder dem BET-Model [36]). Der Belegungsgrad des Adsorbers  $\Theta$  ist nach diesen Modellen zufolge proportional zum Partialdruck  $p_{par}$  des Gases.

$$\Theta \sim p_{par}$$

Da ein dynamischer Vorgang vorliegt, ist die Vermutung nahe, dass sowohl die Zeit als auch der Volumenstrom zum Belegungsgrad des Adsorbers beitragen und folglich die drei Einstellparameter zumindest theoretisch gerechtfertigt sind.

#### Die Adsorptionszeit

In Abbildung 7.7 ist die Signalhöhe des Sensorsystems gegen die Adsorptionszeit bei einer konstanten Konzentration von 300 ppm Hexangas aufgetragen.

Die Signalhöhe der Sensoren steigt mit längerer Adsorptionszeit und nähert sich ab 240 s asymptotisch einem Grenzwert. Dieser Sättigungseffekt lässt sich bei allen Substanzen beobachten.

Durch die erhöhte Konzentration im Messsystems kann es aufgrund der Luftsättigung zur Kondensation der angereicherten Substanz im Schlauchsystem kommen [29]. Dies bedeutet, dass keine weitere Substanzmenge von der Luft aufgenommen werden kann und die Konzentration ein Maximum erreicht hat. Dies kann zur Zeit geräteintern nicht identifiziert werden und muss durch eine visuelle Kontrolle erfolgen.

Das Erreichen des maximalen Belegungsgrad im Adsorbers und in den jeweiligen Sensorschichten kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Durch die im Messgerät vorhandene Driftanalyse ist es aber möglich, Durchbrüche des Adsorbers mit den Schwingquarzsensoren

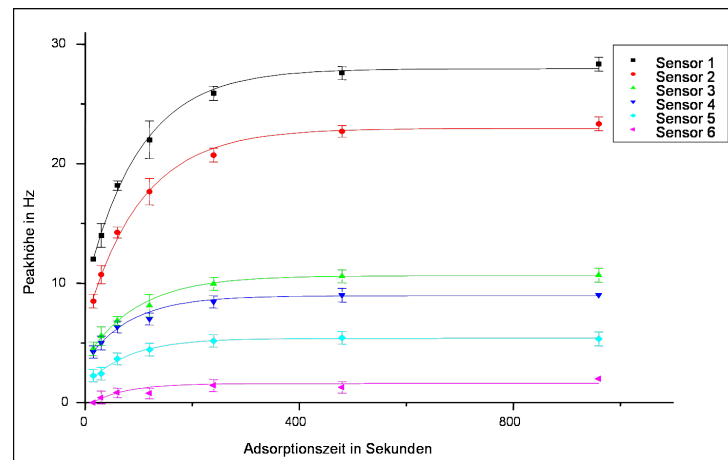


Abbildung 7.7: Signalhöhe in Abhängigkeit der Adsorptionszeit. Als Referenzsubstanz wurden 300 ppm Hexangas angemischt und dem Messsystem zur Verfügung gestellt.

zu erkennen, wenn diese empfindlich genug gegenüber der Analytkonzentration im Adsorptionsvolumenstrom sind. Ansonsten muss auf empfindlichere Sensoren oder Messverfahren zur Durchbruchvolumenbestimmung zurückgegriffen werden.

Die Bestimmung eines Sättigungseffektes der Sensorschichten kann bedingt über eine Nachkontrolle aller Sensordaten erfolgen. Dazu müssen die verschiedenen Substanzklassen aus den Daten extrahiert werden, wenn mehr als eine Substanzkomposition während einer Messkampagne gemessen wurde. Die Sensordaten aller Sensoren in einer Klassen werden dann gegen die Summe aller Sensoren aufgetragen, so dass ein abweichendes Verhalten eines Sensors gegenüber dem Gesamtsignal sichtbar wird. Dieses Verfahren kann nur dann erfolgreich sein, wenn die Sättigung der Sensoren bei unterschiedlichen Konzentrationen erreicht wird und das Verhalten der Sensoren in diesem Bereich differenzierbar ist. Allerdings ist dies aufgrund der unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen und Schichtdicken der Sensoren zu erwarten. In der Regel sollte die Adsorptionszeit so konfiguriert werden, dass Sättigungseffekte ausbleiben, um Verfälschungen der Messungen vorzubeugen.

### Der Adsorptionsvolumenstrom

Der zweite Einflussfaktor auf die Adsorptionseffizienz bezieht sich auf den Volumenstrom in der Adsorptionszeit. Hamacher [29] und Nies [50] zeigen in ihren Untersuchungen, dass es zu einer erhöhten Adsorption von Substanz bei höheren Volumenströmen kommt, obwohl die Konzentration im Volumenstrom und in der Adsorberkammer gleich bleibt, sowie die Gesamtmenge der Moleküle durch Variation der Adsorptionszeit konstant gehalten wurde. In der Regel tritt diese Abhängigkeit bei höheren Volumenströmen auf, während bei niedrigen Luftraten der Effekt laut [29] gering ist oder gänzlich ausbleibt. Zur Erklärung

dieses Effektes ist ebenfalls das dynamische Konzept hilfreich. Durch die Erhöhung des Volumenstrom steigt gleichzeitig der Gesamtdruck und folglich der Partialdruck in der Adsorberkammer, was sich wiederum auf den Belegungsgrad auswirkt. J. Nies beschreibt in seiner Untersuchung zur Anreicherung [50] den direkten Zusammenhang zwischen Druck und Analytmasse im Adsorber. Durch einen höheren Volumenstrom kann, den Untersuchungen zufolge, Einfluss auf die Adsorptionsmenge und folglich auf die Empfindlichkeit des Messsystems genommen werden.

### Die Adsorptionstemperatur

Der dritte Faktor beschreibt die Abhängigkeit der Adsorptionsmenge von der Adsorptionstemperatur.

In Abbildung 7.8 ist die Signalhöhe der Sensoren gegen verschiedene Adsorptionstemperaturen aufgetragen.

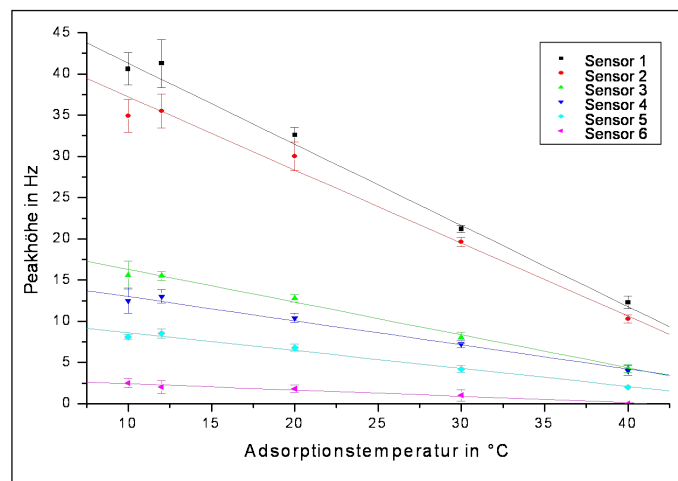


Abbildung 7.8: Signalhöhe in Abhängigkeit der Adsorptionstemperatur. Als Referenzsubstanz wurden 300 ppm Hexangas angemischt und dem Messsystem zur Verfügung gestellt.

Deutlich ist die Verringerung der Substanzmenge im Adsorber mit steigender Temperatur zu erkennen. Dies ist durchaus plausibel, da bei hoher Temperatur die Desorptionsrate steigt und letztendlich weniger Moleküle vom Adsorbens festgehalten werden können. Eine niedrige Adsorptionstemperatur führt folglich zu einem besseren Adsorptionsverhalten des Adsorbers. Eine hohe Adsorptionstemperatur und ein hoher Adsorbervolumenstrom begünstigen zudem ein schnelles Durchbrechen des Adsorbers. Die Analytmoleküle erhalten mehr Energie und wandern entsprechend ihrer Retentionszeit durch den Adsorber. Folgt einer hohen Konzentration in der Emissionsquelle eine niedrige, so besteht die Möglichkeit, dass die erhöhte Konzentration durch die geringere nach einer bestimmten Zeit

ausgetrieben wird. In Abbildung 7.9 ist dieser Effekt anhand einer Messung mit 22 ppm konzentrierter Essigsäure verdeutlicht.

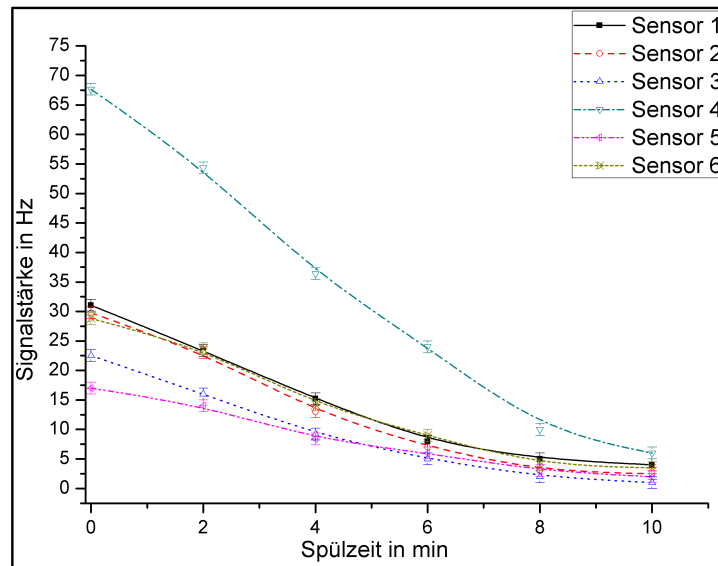


Abbildung 7.9: Darstellung der Signalhöhe von 6 Sensoren eines Arrays in Abhängigkeit der Adsorberspülzeit mit Reinluft. Die Signalhöhe nimmt mit höheren Spülzeiten ab. Die Substanzen werden bei den gebräuchlichen Adsorptionstemperaturen wieder nach einer bestimmter Adsorptionszeit ausgespült.

Es wurde der Adsorber jeweils 20 s mit Essigsäure beladen. Anschliessend wurde der Adsorber unterschiedlich lang mit Reinluft durchsetzt, bevor in der Desorptionsphase die verbleibende Substanz auf die Sensoren aufgebracht wurde. Der Verlauf der Kurven zeigt eine deutliche Abnahme der Signalhöhen mit steigender Spülzeit, so dass die Vermutung einer Substanzreduzierung durch einen Spüleffekt bestätigt werden kann.

## 7.5.2 Die Desorptionsphase

Die Einstellung der Parameter der Desorptionsphase nehmen ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Signalstärke der Sensoren. Ebenso wie bei der Adsorptionsphase kann die Desorptionsphase durch die drei Parameter Desorptionsdauer, Desorptionsvolumenstrom und Desorptionstemperatur charakterisiert werden.

## Die Phasendauer und die Temperatur der Desorptionsphase

Bei Einstellung der Phasendauer ist lediglich darauf zu achten, dass eine gewisse Zeit nicht unterschritten wird, so dass die im Adsorber befindliche Substanz nicht vollständig austreten kann. Dies würde zu Fehlmessungen während des nächsten Messzyklus führen. Über die Endtemperatur kann der Fokus auf unterschiedliche Stoffe gesetzt werden (Abschnitt 7.5), für die Empfindlichkeit spielt diese aber keine Rolle, wenn diese so gewählt wurde, dass der Hauptanteil der entsprechenden Substanz ausgetrieben wurde.

In den nächsten beiden Abschnitten wird näher auf die unterschiedlichen Einsatzweisen der Desorptionsphasen eingegangen und deren Effekt auf die Gesamtempfindlichkeit des Messsystems untersucht. Es werden zur Simplifizierung die Begriffe dynamische und statische Desorption definiert.

### 7.5.3 Die dynamische Desorption

Durch den Volumenstrom werden die Substanzmoleküle abtransportiert. Durch Erhöhung des Volumenstroms wird die Konzentration der Massenbilanzgleichung [50] entsprechend verdünnt.

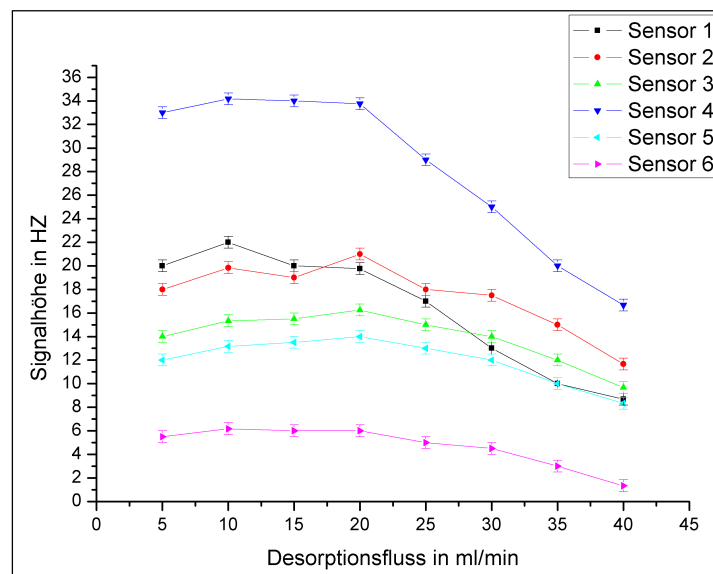


Abbildung 7.10: Signalhöhe in Abhängigkeit des Desorptionsflusses. Als Referenzsubstanz wurde 31 ppm n-Butanol verwendet.

Abbildung 7.10 bestätigt die Vermutung der Verminderung der Sensorsignale bei höherem Desorptionsfluss. Zu beachten ist in Hinblick auf die Musteranalyse in (Kapitel 4) die Veränderung des Substanzmusters bei Erhöhung des Desorptionsflusses. Ebenfalls ist ein

leichter Abfall der Signalhöhen bei niedrigen Volumenstromflüssen zu beobachten. Dieses Verhalten kann durch den Aufbau der Sensorkammer weitestgehend erklärt werden. In der Sensorkammer ist ein Volumen an reinem Gas vorhanden. Strömt die zu vermessende Substanz langsam in die Kammer ein, so vermischt sich das Gas in der Sensorkammer mit dem Substanzgas und die Konzentration nimmt ab. Strömt die aufkonzentrierte Substanz dagegen schnell ein, so wird der Vermischungseffekt, aufgrund der geringeren Verweilszeit des Substrates in der Kammer, abgeschwächt. Es schiebt sich ein Bereich hoher Konzentration durch die Sensorkammer und die Sensoren erfahren für kurze Zeit die unverdünnte Konzentration, welche aus dem Adsorber ausgetreten ist. Ein Hinweis auf diesen Effekt liefert Abbildung B.15, der einer Vermessung von 31 ppm n-Butanol zugrunde liegt.

Die Signalform wird mit hoher Flussgeschwindigkeit deutlich schmaler. Das Signal bei 30 ml/min entsteht innerhalb von 10 s, während es bei 2 ml/min auch nach ca. 2 min nicht abgeschlossen ist. Der starke Anstieg der Frequenz nach 2 min rührt von der Regenerationsphase, welche den Sensor reinigt. Die Adsorbensmasse in den Sensorschichten und folglich auch die Gaskonzentration in der Sensorkammer ist bei schmaler Signalform augenscheinlich höher, während die Verweilszeit des Gases in der Kammer klein ist.

Der Abfall des Signals bei hohen Gasflüssen lässt sich im Wesentlichen durch zwei Effekte erklären. Zum Einen wird die maximal mögliche Konzentration in der Sensorschicht nicht erreicht, da die Gaskonzentration nicht ausreichend lang in der Sensorumgebung verweilt und die Substanz nicht schnell genug in die Sensorschicht eindringen kann. Zum Anderen besitzen die Sensoren eine Abtastrate von einem Hz, so dass sehr schnelle Konzentrationsänderungen nicht ausreichend erfasst werden. Um die Empfindlichkeit des Messsystems zu optimieren, sollte demnach auf einen geeigneten Desorptionsfluss geachtet werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Heizrate. Durch eine schnelle Heizrate wird pro Zeiteinheit mehr Substanz aus dem Adsorber gelöst und dem Desorptionsfluss hinzugefügt. Abbildung 7.11 zeigt die Signalstärken bei unterschiedlicher Heizleistung.

Die Empfindlichkeitszunahme kann verifiziert werden und beträgt bei dieser Messung bis zu 30%. Durch schnelles Aufheizen wird mehr Substanz in der gleichen Zeit dem Volumenstrom zugesetzt. Wird dieser dazu noch gering gehalten, wird eine höhere Konzentration erzeugt.

#### 7.5.4 Die statische Desorption

Bisher wurde der Adsorber in der Desorption dynamisch betrieben. Dies bedeutet, dass ein ständiger Desorptionsfluss für den Abtransport der Substanz gesorgt hatte. Der Nachteil lag in der Verdünnung der Substanz bei hohem Fluss durch den Adsorber in Verbindung mit der endlichen Heizrate der Heizung. Durch Reduzierung des Flusses kann zwar der Einfluss des langsamen Aufheizens des Adsorbers verringert werden, aber aufgrund der Beschaffenheit der Sensorkammer, führt ein geringer Volumenstrom zu Mischeffekten [36] und so zu einer Signalreduzierung.

Durch die Implementierung der zusätzlichen Phasen im OdourVector ergibt sich die Möglichkeit auf eine Kombination von kleinen und größeren Volumenströmen. Die maximale

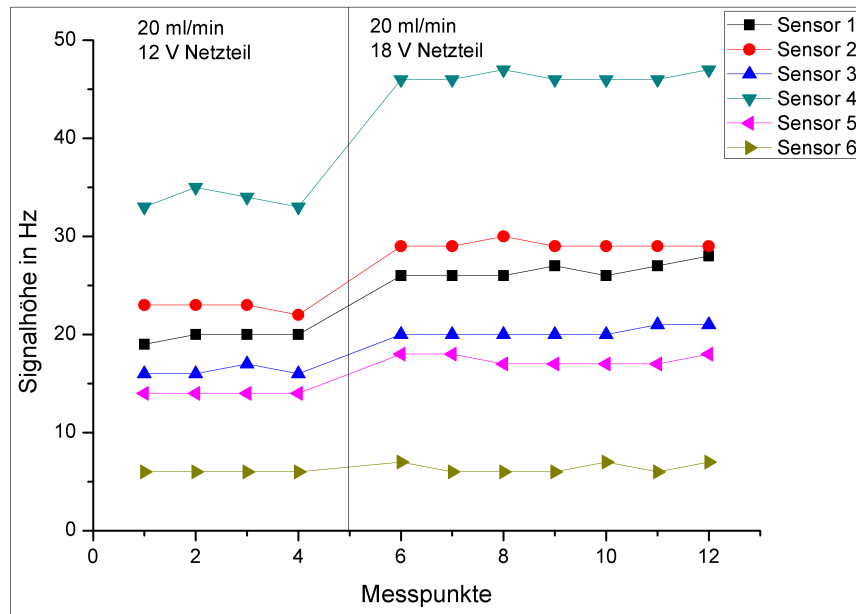


Abbildung 7.11: Signalstärke bei 31 ppm n-Butanol mit unterschiedlicher Heizleistung.

Konzentration im Adsorber sollte bei einem Volumenstrom von fast Null erreicht werden. Folglich wurde die zweite Desorptionsphase so konfiguriert, dass während der Heizphase kein Volumenstrom im Adsorber vorhanden ist. In Abbildung 7.12, ist dieses Vorgehen im Detail veranschaulicht.

Die erste Desorptionsphase wurde in diesem Fall aus Plausibilitätsgründen auf dynamischen Betrieb gestellt, um eventuelle Flusseffekte oder andere Störungen zu identifizieren. Die eigentliche statische Desorption startet erst mit der zweiten Desorptionsphase. Der Adsorber wird auf maximale Temperatur aufgeheizt und gehalten, während der Fluss von 40 ml/min auf 0 ml/min reduziert wird. In Desorptionsphase 3, wird der Fluss auf 30 ml/min erhöht und auf die Sensoren geleitet. Es kann davon ausgegangen werden dass der Adsorber zu diesem Zeitpunkt weitestgehend substanzfrei ist. Aus diesem Grund kann die Temperatur ohne Einfluss auf die restliche Messung auf 100°C abgesenkt werden, um die Dauer der Kühlphase zu verkürzen.

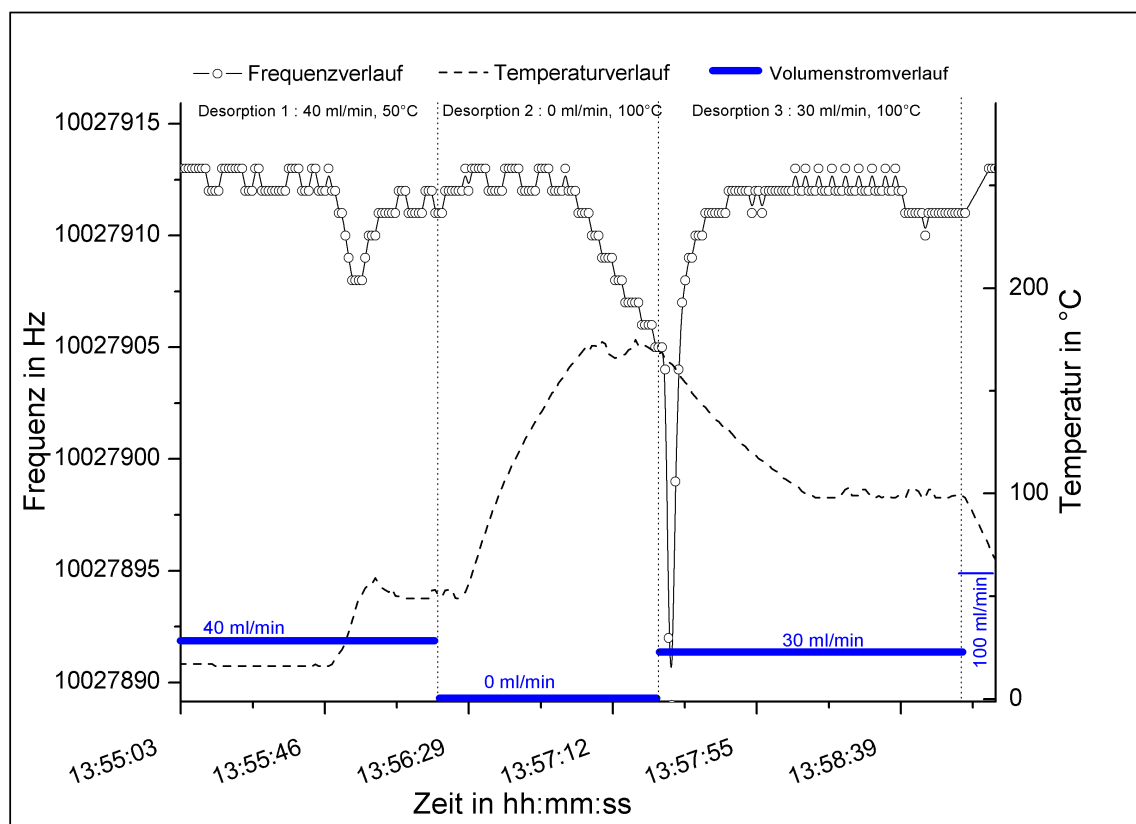


Abbildung 7.12: Frequenzverlauf eines Sensors bei statischer Desorption in Desorptionsphase 2. Zudem sind die Verläufe von Adsorbertemperatur und Volumenstrom mit eingezeichnet. Die Desorptionsphase 1 wurde hierbei dynamisch betrieben. Als Substrat wurde 31 ppm n-Butanol benutzt.

Durch Betrachtung des Signals in Abbildung 7.12 lässt sich feststellen, dass schon in Desorptionsphase 2 der Sensor eine Reaktion zeigt, obwohl kein Fluss durch den Adsorber vorhanden ist. Erklären lässt sich dies z.B. durch thermodynamische Effekte. Durch das Aufheizen des Gases, dehnt dieses sich aus und somit gelangt Substanz in die Sensorkammer. Diffusionseffekte können ebenfalls nicht vollständig ausgeschlossen werden.

In der dritten Desorptionsphase wird der Volumenstrom bei sinkender Desorptionstemperatur auf 30 ml/min erhöht und die Sensorfrequenz fallen rapide ab. Nach ca. 4 s erreicht das Sensorsignal ein Minimum und nach insgesamt 12 s befindet sich der Sensor wieder auf dem Niveau seiner Basisfrequenz.

Wird die statische Desorption mit der dynamischen Desorption verglichen, zeigt sich ein deutlicher Empfindlichkeitsanstieg des Gerätes bei statischer Desorption in Abbildung 7.13. Sensor 4 zeigt bei statischer Desorption ein Signal von bis zu 55 Hz auf 31 ppm n-Butanol (Abbildung 7.13), während bei dynamischer Desorption nur ein Signal von maximal 35 Hz



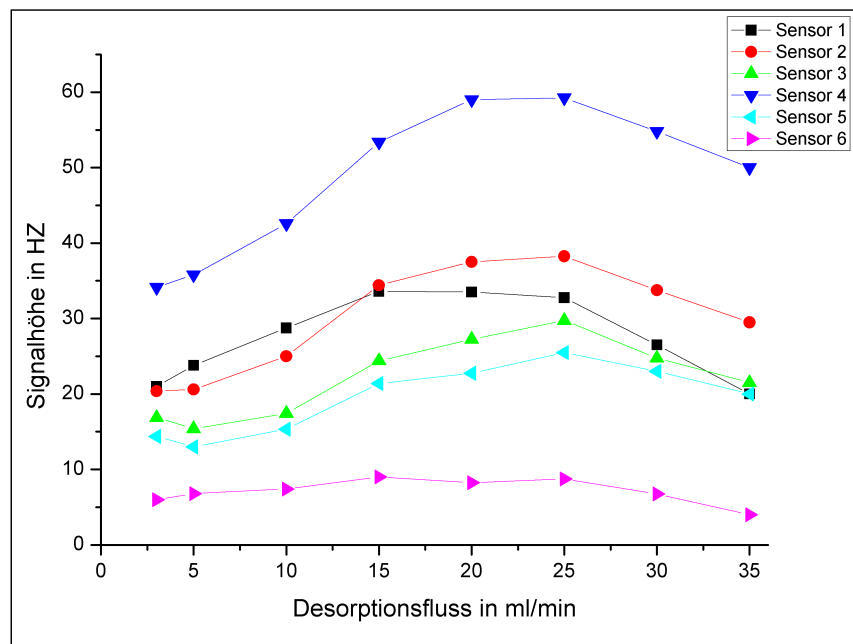


Abbildung 7.13: Signalthöhe in Abhängigkeit des Desorptionsflusses bei statischer Desorption. Ein erhöhter Volumenstrom nach einer statischen Desorptionsphase, führt zu einem Anstieg der Sensorsignale. Als Referenzsubstanz wurde 31 ppm n-Butanol verwendet.

erreicht wurde (Abbildung 7.10).

Die Untersuchungen zeigen, dass eine schnelle Heizrate unabdingbar ist. Durch die Vorgehensweise der statischen Desorption, kann dies zwar auf Kosten eines längeren Messzyklus ausgeglichen werden, soll die Zeit eines Messzyklus jedoch gering gehalten werden, ist dies keine Alternative. Die Verwendung einer Sensorkammer mit sehr kleinem Luftvolumen kann ebenfalls eine Verbesserung erzielen, um unerwünschte Mischeffekte zu minimieren.

# Kapitel 8

## Praxisanwendungen des Geruchserfassungskonzeptes

In Abschnitt 2.6.1 wurde ein theoretisches Vorgehen für die Geruchsmessung abgeleitet, welches im ersten Teil dieses Kapitels durch die Analyse im Vorfeld definierter Geruchsklassen verifiziert werden soll. Des weiteren werden unterschiedliche Praxismessung vorgestellt, in welchem der OdourVector, mithilfe der in den vorigen Kapitel entwickelten Verfahren und basierend auf den Erfahrungen der Labormessungen, eingesetzt wurde. In Abschnitt 8.2 dient der OdourVector zur Überwachung eines Aktivkohlefilters an einer Müllverwertungsanlage. Außerdem wird der Einsatz des OdourVector in Abschnitt 8.3 zur Überwachung der Geruchsentwicklung im Siedlungsabwasser einer Großstadt beschrieben. Abschnitt 8.4 zeigt eine beginnende Messkampagne bzw. eine Trainingsphase des OdourVectors in einer Kläranlage zur online Geruchsüberwachung.

### 8.1 Analyse vordefinierter Substanzklassen

Um das theoretische Vorgehen zu untersuchen, wurden mithilfe des Referenzgasgenerators aus Kapitel 5 mehrere Substanzklassen in unterschiedlichen Konzentrationen erzeugt, welche die Bedingungen in 2.6.1 erfüllen. Dies bedeutet, dass einerseits reale Geruchsklassen vorliegen, welche eindeutig durch menschliche Prüfer unterscheidbar und andererseits auch durch das elektronische Sensorsystem OdourVector erfassbar sind. Die unterschiedlichen Substanzklassen wurden sowohl mit dem elektronischen Messsystem als auch mit einem Olfaktometer vermessen.

#### 8.1.1 Vorversuch mit n-Butanol

Um einen Eindruck über das Verhalten des für die späteren Messungen benutzten Panels zu erhalten, wurde vor Vermessung der verschiedenen Laborklassen eine n-Butanol Refe-

renzmessung durchgeführt. Als Referenzsubstanz wurden mehrmals 55 ppm n-Butanol in Probenbeutel abgemischt und mit dem elektronischen Geruchserfassungssystem Odour-Vector vermessen. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 8.1 zu finden.

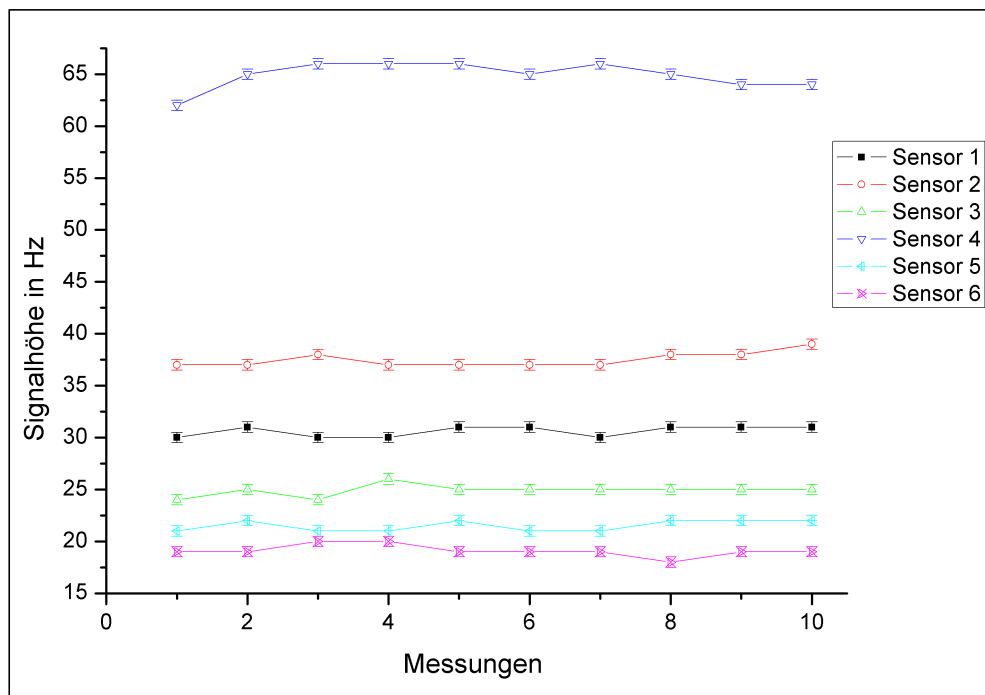


Abbildung 8.1: Messsignal des OdourVectors von einer 55 ppm n-Butanol Referenzquelle. Die Fehler beruhen auf der statistischen Standardabweichung der einzelnen Signale.

Der empfindlichste Sensor bewegt sich zwischen 62 Hz und 66 Hz. Sensor 6, welcher die geringste Sensitivität aufweist, liefert noch ein Signal von bis zu 19 Hz. Die Signale sind trotz des Messumweges über die Probenbeutel stabil und deutlich. Die Anreicherungszeit betrug 30 s, die Adsorbtemperatur  $20^{\circ}\text{C}$  und der Volumenstrom wurde auf  $400 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$  eingestellt. Die Desorption wurde dynamisch mit einem Volumenstrom von  $20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$  bei einer Temperatur von  $170^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

Die Referenzsubstanz wurde abermals in Probenbeutel abgefüllt und olfaktometrisch durch ein Prüferpanel 3 mal vermessen. Die Ergebnisse der Prüfermatrizen sind in Tabelle 8.1, 8.2 und 8.3 dargestellt.

Tabelle 8.1: Ergebnismatrix 1 von den 4 Prüfern der Olfaktometriemessung von 55 ppm n-Butanol.

Verdünnung.	0	32768	16384	8192	4096	0	2048	1024	512	256	$Z_{ITE}$
Prüfer 1	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	724
Prüfer 2	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	724
Prüfer 3	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	1448
Prüfer 4	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	1448
Gesamt											1448

Tabelle 8.2: Ergebnismatrix 2 von den 4 Prüfern der Olfaktometriemessung von 55 ppm n-Butanol.

Verdünnung.	0	32768	16384	8192	4096	0	2048	1024	512	256	$Z_{ITE}$
Prüfer 1	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	1448
Prüfer 2	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	1448
Prüfer 3	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Nein	Ja	1448
Prüfer 4	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja	2896
Gesamt											1792

Tabelle 8.3: Ergebnismatrix 3 von den 4 Prüfern der Olfaktometriemessung von 55 ppm n-Butanol.

Verdünnung.	0	32768	16384	8192	4096	0	2048	1024	512	256	128	$Z_{ITE}$
Prüfer 1	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja	1448
Prüfer 2	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	362
Prüfer 3	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja	1448
Prüfer 4	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja	1448
Gesamt												1218

Eine Konzentration von 0.04 ppm n-Butanol entspricht laut EN13725 einem Geruchswert von einem GE. Die Konzentration von 55 ppm n-Butanol erzeugt einen Geruchswert von 1375 GE.

Der geometrische Mittelwert der Ergebnismatrizen berechnet sich zu 1217 GE. Die Abweichung vom theoretischen Wert beträgt nur  $\pm 0.53$  dB, was bei einer möglichen und realistischen Abweichung von  $\pm 4.5$  dB deutlich innerhalb dieser Grenzen liegt. Als Ergebnis des Vorversuches kann festgehalten werden, dass die Prüfer im Panel ein ähnliches Empfindlichkeitsspektrum aufweisen und durchgehend konstant gearbeitet haben.

### 8.1.2 Hauptkomponentendarstellung der künstlich erzeugten Laborklassen

In dem folgenden Versuch wurden 4 verschieden zusammengesetzte Klassen mit jeweils 4 unterschiedlichen Gaskonzentrationen mit der Referenzgasanlage gemischt und in Probenbeutel gefüllt. Diese wurden mit dem Gerät OdourVector gemessen und von drei Klassen wurden die Geruchswerte durch das vorher geprüfte Olfaktometerpanel bestimmt. Eine Auflistung der verwendeten Zusammensetzung der Klassen befindet sich in Tabelle 8.4. Um die Bedingungen aus Abschnitt 2.6.1 zu erfüllen, muss geprüft werden, ob das Messgerät die unterschiedlichen Klassen voneinander trennen kann. Dazu wurden die Klassen mit der Software DAni3D analysiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.2 abgebildet.

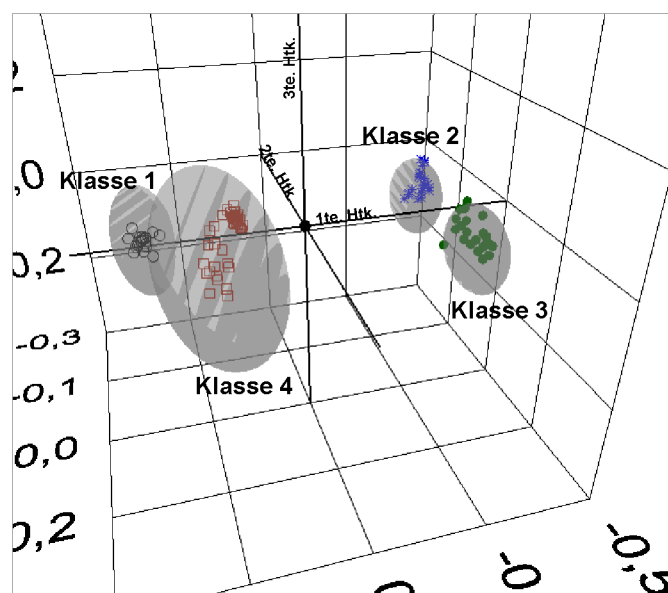


Abbildung 8.2: 3D Darstellung von den 4 Laborklassen im Hauptkomponentenraum. Die erste Hauptkomponente spaltet die Daten zu 90% auf und gibt zusammen mit der zweiten (5%) und dritten Komponente (3%) eine deutliche Auftrennung. Die eingezeichneten Ellipsoide stellen die Fehlerreferenzklassen aus Kapitel 4 dar. Die Daten enthalten alle generierten Konzentrationen und wurden Abschnitt 4.1.1 folgend aufbereitet.

Die berechneten Hauptkomponenten trennen die Daten deutlich in 4 Klassen, wobei jede Klasse unterschiedliche Konzentrationen beinhaltet. Die als Hüllen eingezeichneten Fehlerreferenzklassen (Ellipsoide) verdeutlichen die Güte der Auftrennung. Da die Datenzugehörigkeit zu den Substanzen im Vorfeld bekannt war, konnte diese Zuordnung vollständig verifiziert werden.

Abbildung 8.3 zeigt die Sensorantworten der Sensoren auf unterschiedliche Gaskonzentrationen der Klasse 3. Aus Gründen der Übersicht sind die Korrelationsgraphen zwischen

Sensorsignalen und Gaskonzentrationen der restlichen Klassen in Anhang B.3 zu finden.

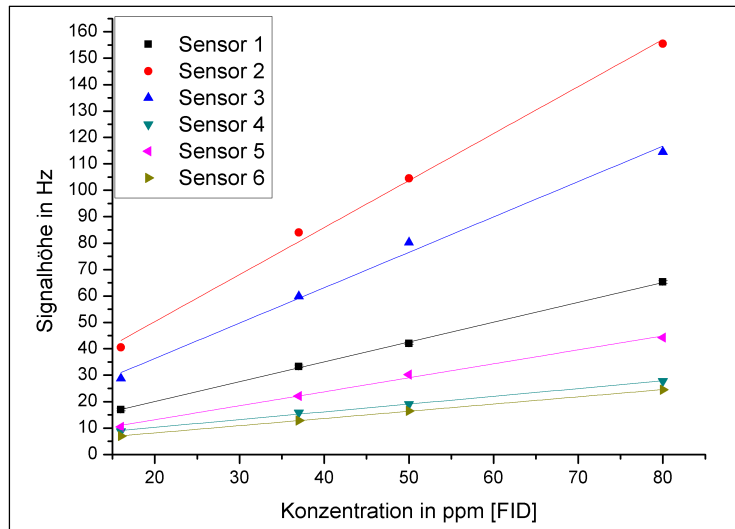


Abbildung 8.3: Aufgetragen sind die Sensorsignale gegen die Konzentrationen der Geruchsklasse 3. Es wurden zu jeder Konzentration mehrere Messungen durchgeführt. Der Fehler wurde aus der Standardabweichung berechnet und ist mit unter 0,5 Hz im Graphen nicht sichtbar.

Tabelle 8.4: Übersicht der Zusammensetzung und FID Konzentrationen der künstlich erzeugten Laborgeruchsklassen. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich ausschließlich auf FID (Abschnitt 5.3) Referenzmessungen. Die angegebenen Substanzen sind mit jeweils ca. 50% an der erzeugten Konzentration beteiligt

Bez.	Substanzen	Konzentrationen [ppm]
Klasse 1	Ethylbutyrat , Hexan	350±5, 750±10, 1420±10, 2000±20
Klasse 2	Limonen , Aceton	170±10, 300±10, 500±20, 1000±30
Klasse 3	Limonen , Pinen	350±5, 750±10, 1420±10, 2000±20
Klasse 4	n-Butanol , Ethylacetat	16±1, 37±1, 50±1, 80±1

### 8.1.3 Olfaktometrische Referenzmessungen der Laborgeruchsklassen

Um eine Transformation der Sensordaten in Geruchswerte zu realisieren, muss eine Kalibrierung der Sensorsignale auf olfaktometrische Messergebnisse erfolgen. Drei Geruchsklassen wurden mithilfe des geprüften Olfaktometerpanels (siehe Abschnitt 8.1.1) olfaktometrisch vermessen. In den folgenden Abbildungen 8.4, 8.5 und 8.6 sind die Ergebnisse dargestellt.

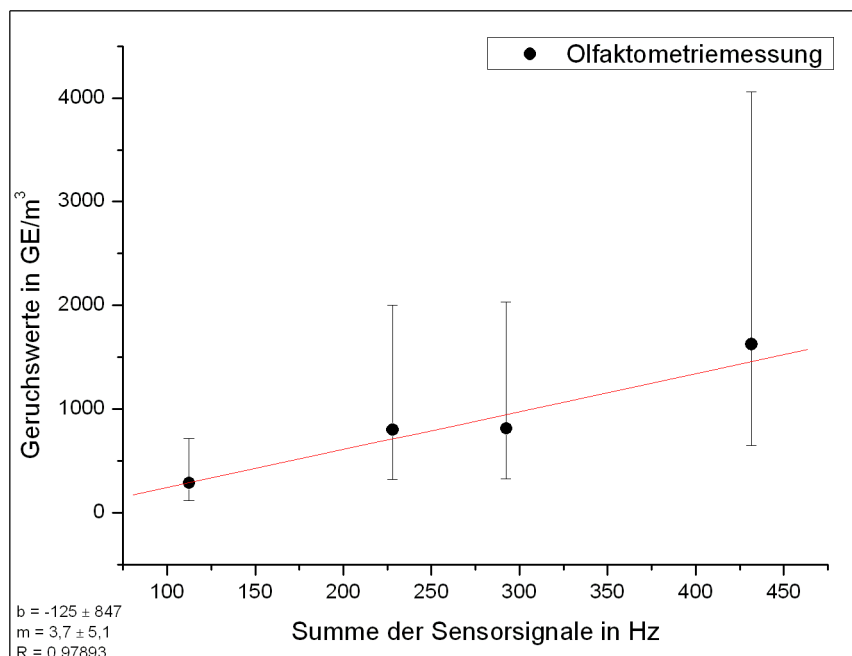


Abbildung 8.4: Ergebnis der olfaktometrischen Messungen aufgetragen gegen die Summe aller Sensoren bei verschiedenen Konzentrationen der im Labor künstlich erzeugten Geruchsklasse 1. Der Fehler der Olfaktometrie wurde mit 4 dB angenommen und liegt dadurch asymmetrisch um die Datenpunkte. Die nach Abschnitt 2.1 theoretische lineare Abhängigkeit zwischen der Summe der Sensorsignale und den olfaktometrischen Klassengeruchskonzentrationen kann folglich verifiziert werden. (siehe auch Text)

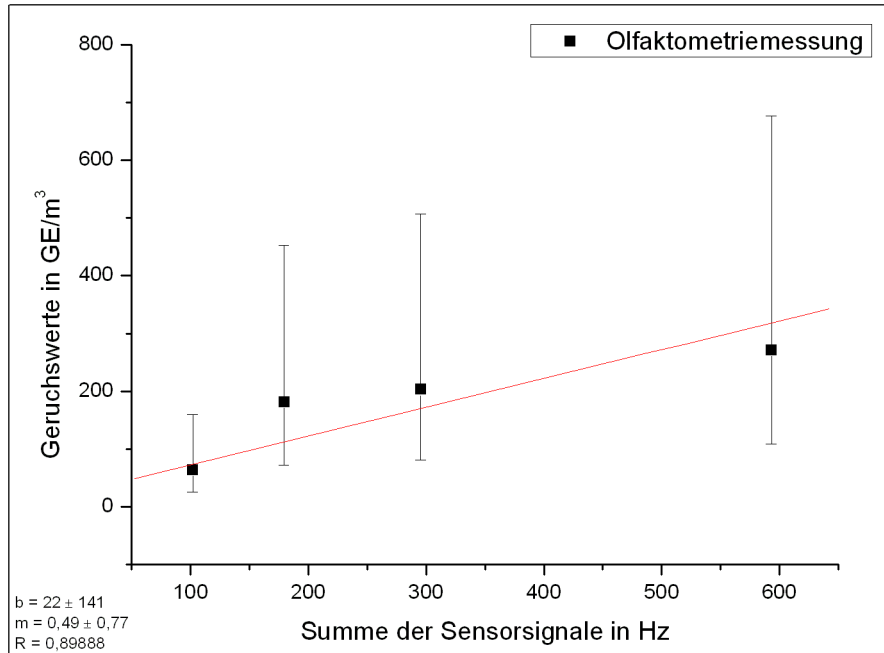


Abbildung 8.5: Ergebnis der olfaktometrischen Messungen aufgetragen gegen die Summe aller Sensoren bei verschiedenen Konzentrationen der im Labor künstlich erzeugten Geruchsklasse 2.

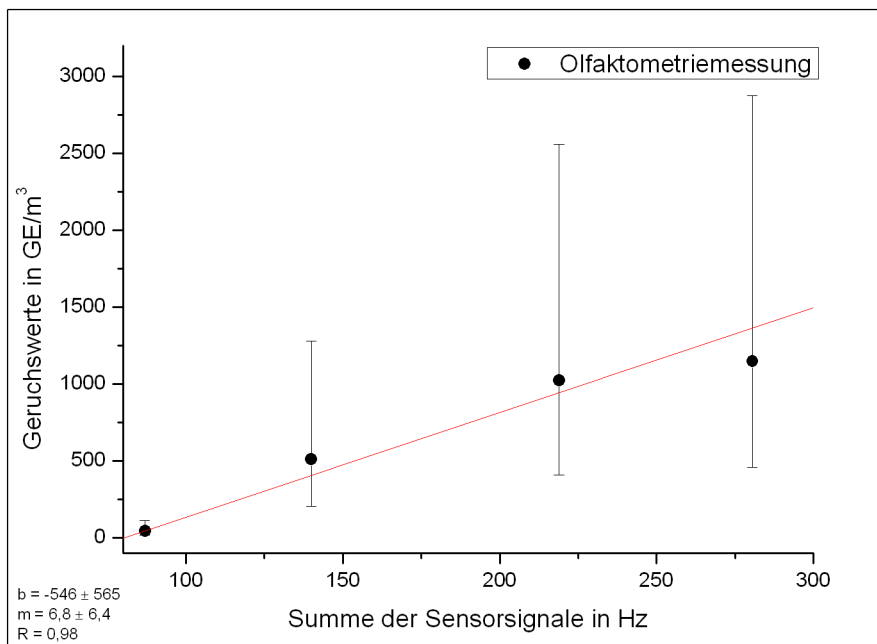


Abbildung 8.6: Ergebnis der olfaktometrischen Messungen aufgetragen gegen die Summe aller Sensoren bei verschiedenen Konzentrationen der im Labor künstlich erzeugten Geruchsklasse 3.



Es wurden die olfaktometrischen Messergebnisse gegen die Summe aller Sensoren aufgetragen. Die Summe der Sensoren korreliert nach Abbildung 8.3 linear mit den Klassenkonzentrationen. Nach Abschnitt 2.1 kann die Abhängigkeit der Geruchswerte von der Gaskonzentration als durchaus linear beschrieben werden. Um den theoretischen Zusammenhang zu verifizieren wurde die Funktion:

$$S = m \cdot I + b$$

an die Messergebnisse angepasst. Wobei  $S$  die Geruchsintensität in GE,  $I$  die Konzentration in ppm und  $m$ ,  $A$  substanzspezifische Konstanten sind.

Die olfaktometrischen Fehler basieren auf den theoretischen Simulationen aus Kapitel 3 und wurden in diesem Fall, aufgrund des präzisen Herstellungsprozess der Substanzklassen, mit 4 dB pro Messung angenommen. Die Messergebnisse liegen deutlich innerhalb des Fehlerrahmens, was die Annahme der Fehlergrösse untermauert. Die Graphen spiegeln unter Berücksichtigung der Fehler den theoretisch angenommenen Verlauf zufriedenstellend wieder.

## 8.2 Die Überwachung der Geruchsaktivität eines mit Aktivkohle gefüllten Geruchsfilter

Verschiedene Industriezweige setzen Aktivkohlefilter ein, um den geruchsbelasteten Anteil der Abluftemissionen ihrer Anlagen zu reduzieren.

Ein Beispiel stellt die Müllverbrennungsanlage dar. Die Emissionen einer Müllverwertungsanlage kann für angrenzende Bevölkerung störend oder belastend sein. Da der Müll vor der eigentlichen Verbrennung in einem so genannten Müllbunker aus ökonomischen Gründen zwischengelagert wird, kommt es in diesem zur Entstehung von Geruchsgasen. In der Regel werden diese aus dem Bunker abgesaugt und im Verbrennungsofen bei hoher Temperatur verbrannt, so dass sich keine Geruchsbelastung der Umwelt entwickelt. Um einen störungsfreien Betrieb der Anlage sicherzustellen, werden jährliche Wartungen der Verbrennungsöfen durchgeführt, in welcher der Ofen abgeschaltet werden muss und folglich die Geruchsgase nicht weiter verbrennen kann. Eine Einspeisung des anfallenden Volumenstroms in parallel laufende Öfen ist aufgrund der beschränkten Kapazität der Öfen nicht möglich.

Um dieses Problem zu umgehen, wird der Volumenstrom aus dem inaktiven Ofen mithilfe eines Aktivkohlefilters gereinigt. Aufgrund ihrer Oberflächenstruktur adsorbiert die Aktivkohle Gasmoleküle und bindet folglich auch Geruchsgase. Allerdings ist die Kapazität und somit die Lebensdauer der Filter beschränkt und nach einigen Betriebsstunden kommt es zu einem Durchbruch des Filters. Um erhöhte Geruchsemissionen verhindern zu können, ist daher eine frühzeitige Erkennung eines Filterdurchbruches nötig.

Einen Filterdurchbruch zu entdecken, ist zur Zeit entweder über eine Geruchsdetektion mittels der Olfaktometrie, oder durch Abschätzung der Lebensdauer des Filters unter Be-

rücksichtigung der Betriebsstunden möglich. Allerdings ist die Olfaktometrie aufwendig, kostspielig und kann nicht kontinuierlich als Überwachung dienen.

Die Implementierung des OdourVectors in den Emmissionsgasstrom der Aktivkohlefilter soll eine geeignete Geruchsprognose liefern und die Olfaktometrie ergänzen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden erste Testmessungen durchgeführt, um eine Eignung des OdourVectors in Bezug auf diese gesonderte Geruchsproblematik sicherzustellen.

### 8.2.1 Schema der Applikation des OdourVector als kontinuierliche Filterüberwachung

Die Aktivkohlefilter der Müllverwertungsanlage (MVA) befinden sich auf dem Dach des Müllbunkers, so dass der Standort des Messgerätes ebenfalls dort gewählt wurde. Ein schematischer Aufbau des gesamten Messsystems ist in Abbildung 8.7 zu finden.

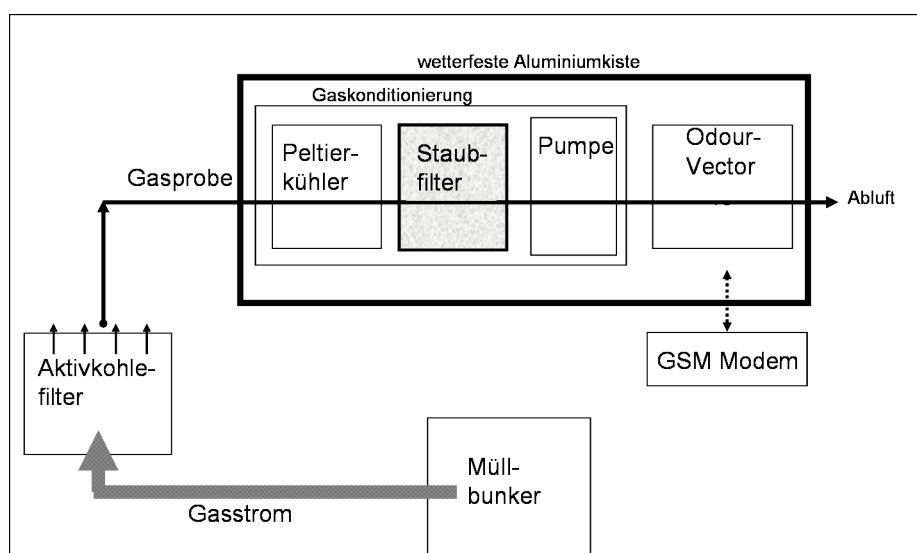


Abbildung 8.7: Versuchsanordnung zur kontinuierlichen Geruchsüberwachung eines Aktivkohlefilters durch das Messsystem OdourVector. Die Gasprobe wird hinter dem Aktivkohlefilter abgesaugt und durchläuft eine Gaskonditionierung, bevor sie in das Sensorsystem gepumpt wird.

Die Messgasproben wurden unmittelbar aus der Abluft der Aktivkohlefilter gewonnen. Um diese Gasprobe von Feuchte und Verunreinigungen zu säubern, durchläuft sie als erstes eine Gaskonditionierungseinheit, bevor sie in das Messsystem gepumpt und vermessen wird. Die Gaskonditionierung dient als Schutz für das Sensorsystem und besteht aus einem Peltierkühler, welcher für eine Auskondensation der Feuchte in der Luftprobe sorgt und einem Staubfilter, welcher größere Partikel entfernt. Der gesamte Messaufbau wird von einer temperaturstabilen Aluminiumkiste umschlossen, um das Messsystem vor wetterlichen Einflüssen

zu schützen. Die gewonnenen Messdaten wurden täglich über ein GSM- Modem per E-Mail übermittelt. Die Messdauer der Kampagne umfasste sowohl die gesamte Revision der MVA, als auch einen Zeitabschnitt nach der Wartung.

## 8.2.2 Ergebnis der Testmessungen

Die Fragestellung der Messungen lautete, ob die Möglichkeit besteht eine geeignete Geruchsprognose und die Detektierung eines Filterdurchbruches zu erreichen? Dieses Ziel kann durch zwei verschiedene Lösungsansätze erreicht werden.

Erstens können die Sensorsignale auf Korrelation mit den Geruchswerten von Olfaktometriemessungen überprüft werden und einen Filterdurchbruch durch erhöhte Geruchsgaskonzentrationen zu erkennen. Zweitens können die Sensorsignale auf verschiedenartige Muster untersucht werden, wenn davon ausgegangen wird, dass sich die Gaszusammensetzung der Abluft des Aktivkohlefilters bei einem Durchbruch ändert. Eine Mustererkennung unterscheidet dann ein Durchbruchsmuster von einem Reinluftmuster.

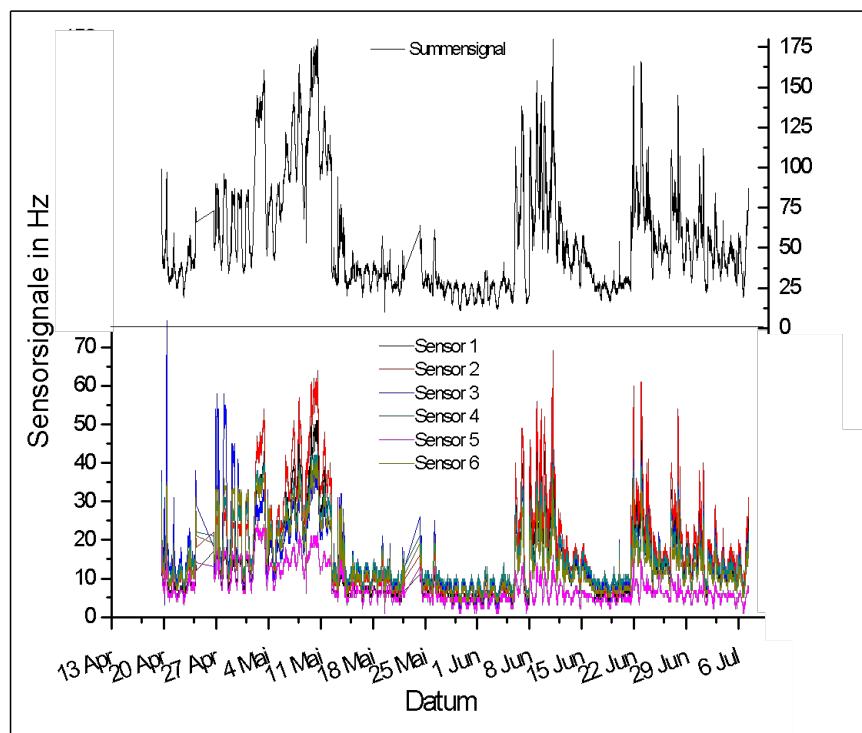


Abbildung 8.8: Darstellung des zeitlichen Verlaufes der Sensorsignale während der Testmessung. Der Signalverlauf enthält eine deutliche Dynamik sowohl in den Signalmustern als auch in der Signalintensität.

In Abbildung 8.8 ist das Ergebnis der Testmessung hinter dem Aktivkohlefilter dargestellt. Der Graph zeigt ein deutliches und dynamisches Sensorsignal mit unterschiedlichen Mustern. Die beiden Messunterbrechungen wurden durch einen Stromausfall und einer Unterbrechung in der Datenübertragung verursacht. Um die verschiedenen Muster zu verdeutlichen und den verschiedenen Zuständen des Filters zuzuordnen kann die in Abschnitt 4.2 beschriebene Hauptkomponententransformation verwendet werden.

In Abbildung 8.9 ist das Ergebnis der Hauptkomponententransformation der Sensorsignale in 3 Dimensionen abgebildet. Die Messdaten zerfallen in drei unterschiedliche Klassen, welche verschiedene Zustände des Filters definieren. Die Klassen konnten aufgrund der Kenntnisse des Verschmutzungsgrades der verwendeten Aktivkohlefilter eindeutig einer sauberen Klasse, die Klasse welche bei Betrieb eines noch frischen Filters entsteht und zwei kontaminierten Klassen, welche bei Verwendung eines schmutzigen Filters entstanden, zugeordnet werden. Die beiden verschmutzten Klassen sind allerdings nicht signifikant trennbar, so dass diese durchaus als eine einzelne Klasse angesehen werden können.

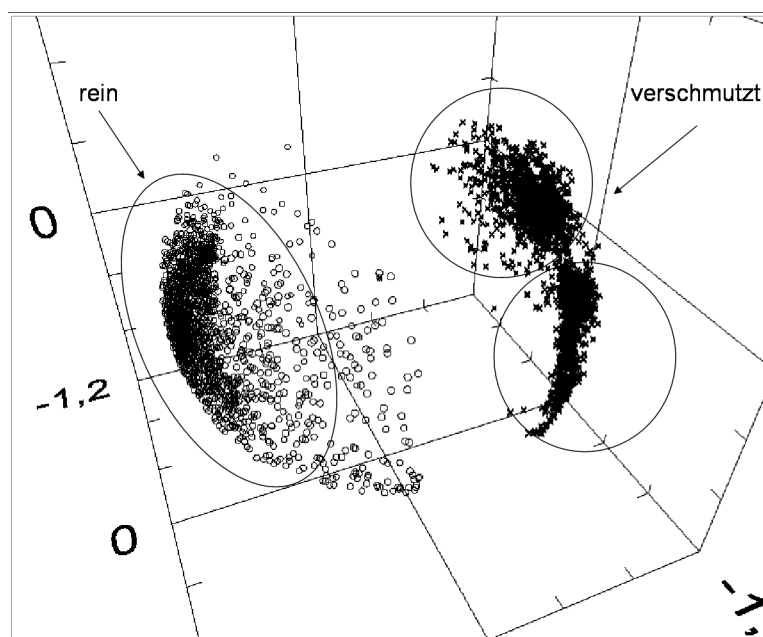


Abbildung 8.9: 3D Darstellung der Hauptkomponenten der Messergebnisse der Überwachung eines Aktivkohlefilters. Die Kreise markieren die Messpunkte in der sauberen Klasse, wohingegen die Kreuze die verunreinigte Klasse symbolisieren.

In Abbildung 8.10 wurde der 3D-Graph zugunsten einer übersichtlicheren Darstellung auf 2 Dimensionen mittels einer kartographischen Projektion abgebildet. Zusätzlich zu den transformierten Sensorsignalen sind die Zeitpunkte der Olfaktometriereferenzmessungen eingetragen. Die Abbildung zeigt, dass die Olfaktometrieproben hauptsächlich in den zwei wichtigsten Zuständen genommen wurden. Die Proben mit hoher Geruchskonzentration

fallen in die Klasse, welche eine Verschmutzung des Filters indiziert, wogegen niedrige Geruchskonzentrationen in der sauberen Klasse zu finden sind.

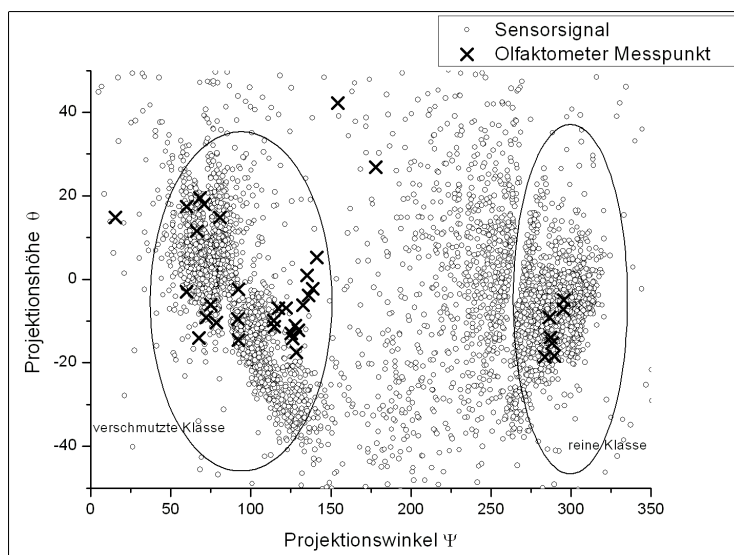


Abbildung 8.10: 2D Projektion der 3 Hauptkomponenten. Zusätzlich sind die Zeitpunkte der Olfaktometriemessungen als Kreuze mit eingetragen. Die Kreuze markieren somit die Sensorsignale, welche zum Zeitpunkt der Olfaktometrieprobennahme produziert wurden. Die eingezeichneten Ellipsen dienen lediglich der optischen Trennung der Daten und basieren nicht auf analytischen Berechnungen.

Eine Verschmutzung des Filters lässt sich somit über eine Mustererkennung und über einen erhöhten Geruchswert identifizieren. Um letzteres zu verifizieren und um die Sensordaten in Geruchskonzentrationen umzurechnen, um letztendlich eine Geruchsprognose zu erstellen, wurde in Abbildung 8.11 eine Geruchskalibration mit den olfaktometrischen Referenzdaten durchgeführt. Es wurde aufgrund der hohen Korrelation mit der Geruchskonzentration die Summe aus den Sensorsignalen des Sensors 1,2,4,5 gebildet. Der Fehler wurden mit 3 dB etwas kleiner angenommen, als die olfaktometrischen Richtlinien und die Ergebnissen der Simulation dies fordern.

Die Ergebnisse zeigen gemäß der Theorie einen deutlichen linearen Zusammenhang zwischen Geruchskonzentration und Sensorsignalen. Aufgrund der Güte der Kalibrationsfunktion könnte in diesem Fall auf eine differenzierte Musteranalyse weitestgehend verzichtet werden, um einen Filterdurchbruch zu detektieren.

Abbildung 8.12 zeigt die Geruchsprognose über den gesamten Messzeitraum der Testmessung.

Die Grenze eines Filterdurchbruches wurde von der MVA auf 500 GE gesetzt, was durch

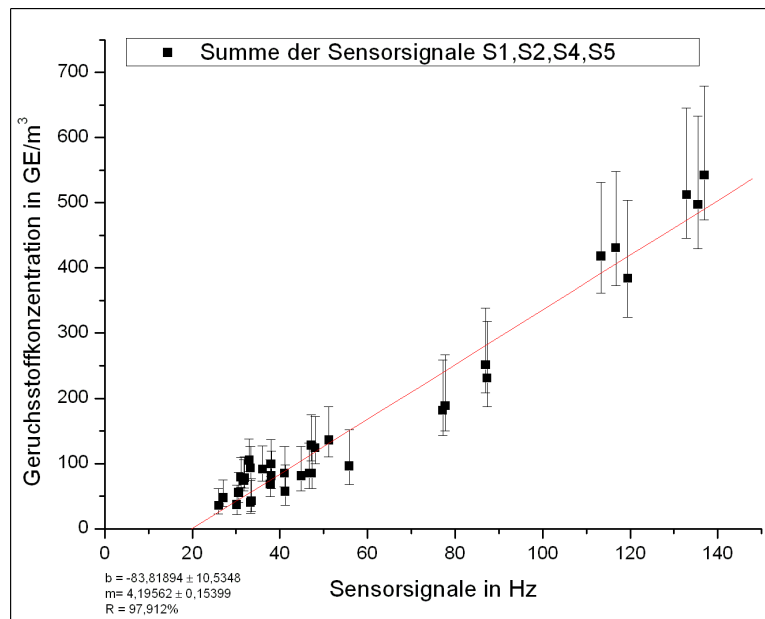


Abbildung 8.11: Geruchskalibration der Sensordaten. Die olfaktometrischen Messungen wurden von der MVA während der gesamten Messung begleitend durchgeführt.

die Musteranalyse der unterschiedlichen Klassen gefestigt wird. Die Geruchsprognose zeigt, dass die Durchbruchsgrenze am 2.05 zum ersten Mal überschritten wurde. Aufgrund dessen wurde am 3.05 ein neuer Filter hinzugeschaltet. Die Geruchskonzentrationen sinken auf ca. 160 GE. Um die Zuverlässigkeit des Messsystems zu überprüfen, wurden als Testvariante der saubere und beladene Filter bis zum 12.05 abwechselnd in den Luftstrom geschaltet und die Geruchsaktivität beobachtet. Die Abbildung zeigt die plausible Geruchskonzentrationsschwankung, welche mit den Filterzuständen korreliert.

Am 12.04 wurde der neue Filter endgültig eingesetzt und der alte Filter ausgetauscht. Die Revision wurde am 13.06 beendet und der Abluftvolumenstrom durch die Filter abgeschaltet. Abbildung 8.12 zeigt, trotz Beendigung der Revision und Erneuerung der Filter, kommt es zu deutlichen Geruchsaktivitäten nach dem 13.06. Daraus lässt sich schließen, dass die Filter nach einer geringen Standzeit, in welcher die Filter nicht von einem Gasfluss durchströmt werden, einen Eigengeruch entwickeln. Dies liegt an den in der Aktivkohle gebundenen Geruchsbestandteilen, welche teilweise wieder freigesetzt werden.

Die Effektivität eines Filters lässt sich im allgemeinen mit der eines Adsorbens vergleichen und als Differenz zwischen adsorbierten und desorbierten Gasmolekülen darstellen. Durch den fehlenden Volumenstrom werden die austretenden Geruchsgase nicht verdünnt und durch das Pumpsystem des OdourVectors wird die im Filter stehende geruchsbelastete Gasphase abgesaugt und es wird eine erhöhte Geruchskonzentration angezeigt. Aufgrund

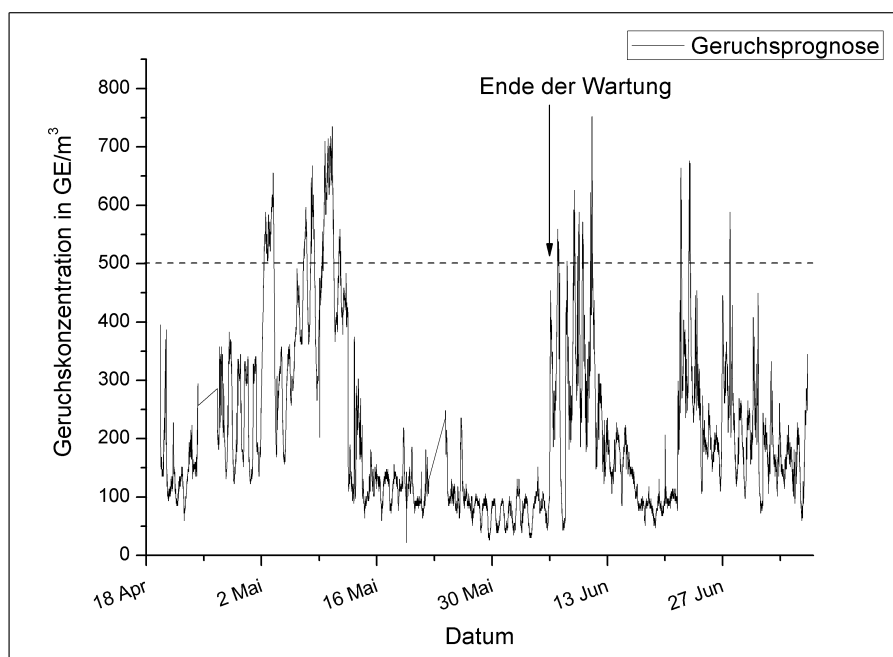


Abbildung 8.12: Berechnete Geruchskonzentration hinter den Aktivkohlefiltern über den Zeitraum der Testmessung.

des fehlenden Volumenstroms kommt es in der Umgebung aber kaum zu einer erhöhten Geruchsbelastung. Die verminderte Geruchsaktivität zwischen dem 16.06 und 21.06 lässt sich auf ein erneutes Durchströmen des Filters zurückführen, was durch das typische Muster in Abbildung 8.8 belegt wird.

Die Schwankungen und das Abklingen der Geruchskonzentration ab dem 21.06 zeigen deutlich, dass die Entwicklung der Geruchsgasphase im Filter keinen kontinuierlichen Verlauf einnimmt und mit der Zeit abschwächt. Ein Grund der Geruchsschwankungen kann unter anderem auch in Temperaturveränderungen im Aktivkohlefilter liegen, welche einen direkten Einfluss auf die Desorption der Gasmoleküle haben.

### 8.2.3 Integration des OdourVectors zur kontinuierlichen Langzeitüberwachung des Geruchsfilters in der MVA

Aufgrund des Erfolges der Testmessungen aus dem vorigen Abschnitt, wurde das Gerät OdourVector als fester Bestandteil zur Aktivkohlefilterüberwachung in der Müllverwertungsanlage im April 2007 gemäß Abbildung 8.7 integriert. Die vorangegangenen Testmessung ließen auf eine Korrelation der Sensoren 1,2,4 und 5 mit der Geruchskonzentration schließen. In Graph 8.13 ist die Kalibration der Geruchswerte gegen die Messsignale des

OdourVectors beginnend von der Installation 2007 abgebildet. Die Abbildung bestätigt den schon in der Testmessung erkannten linearen Zusammenhang.

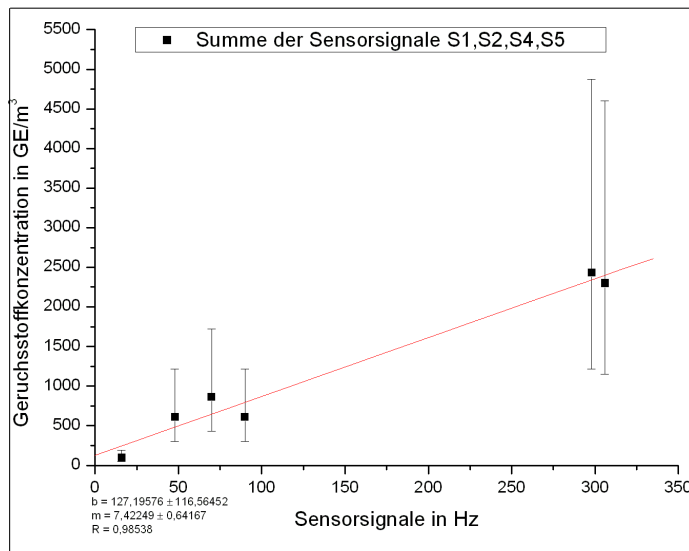


Abbildung 8.13: Erneute Geruchskalibration der Sensordaten nach Festinstallation des Odour-Vectors. Die olfaktometrischen Messungen werden jährlich von der Universität Bonn durchgeführt und mit den Geruchsprognosen des OdourVectors verifiziert. Die aufgetragenen olfaktometrischen Geruchskonzentrationen sind die gemittelten Werte mehrere mit dem Olfaktometer vermessender Gasproben, welche zur gleichen Zeit gewonnen wurden.

Mithilfe der Kalibrationsfunktion wurde in Abbildung 8.14 die Geruchsprognose berechnet und gegen die Zeitskala aufgetragen. Da die Kalibrationsfunktion mit den gesamten olfaktometrischen Daten der letzten Jahren durchgeführt wurde, sind zusätzlich einige Geruchsprognosen basierend auf der Installationskalibration als einzelne sternförmige Messpunkte eingezeichnet. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nicht alle Punkte eingezeichnet, sondern diejenigen ausgesucht, welche nach Neubefüllung eines Filters ausgegeben wurden. Der Fehler basiert auf der statistischen Ungenauigkeit der Messdaten und einer Fehlerabschätzung der Installationskalibrationsfunktion.

Der Graph zeigt, dass die ausgegebenen Geruchswerte der letzten Jahre mit dem neu erstellten Geruchskonzentrationsverlauf tendenziell übereinstimmt. Des weiteren fällt auf, dass es nach jeder Revision zu einem kurzzeitigen Anstieg der Geruchswerte kommt, obwohl die Stillstandsbelüftung abgeschaltet war. Dies bestätigt die Erkenntnis aus der Testmessung, dass die Filter einen Eigengeruch entwickeln, welcher mit der Zeit abgeschwächt wird und nach einigen Tagen auf wenige GE absinkt.

In der Revision 2007 kam es den Daten zufolge zu einer längeren Überschreitung der Ge-



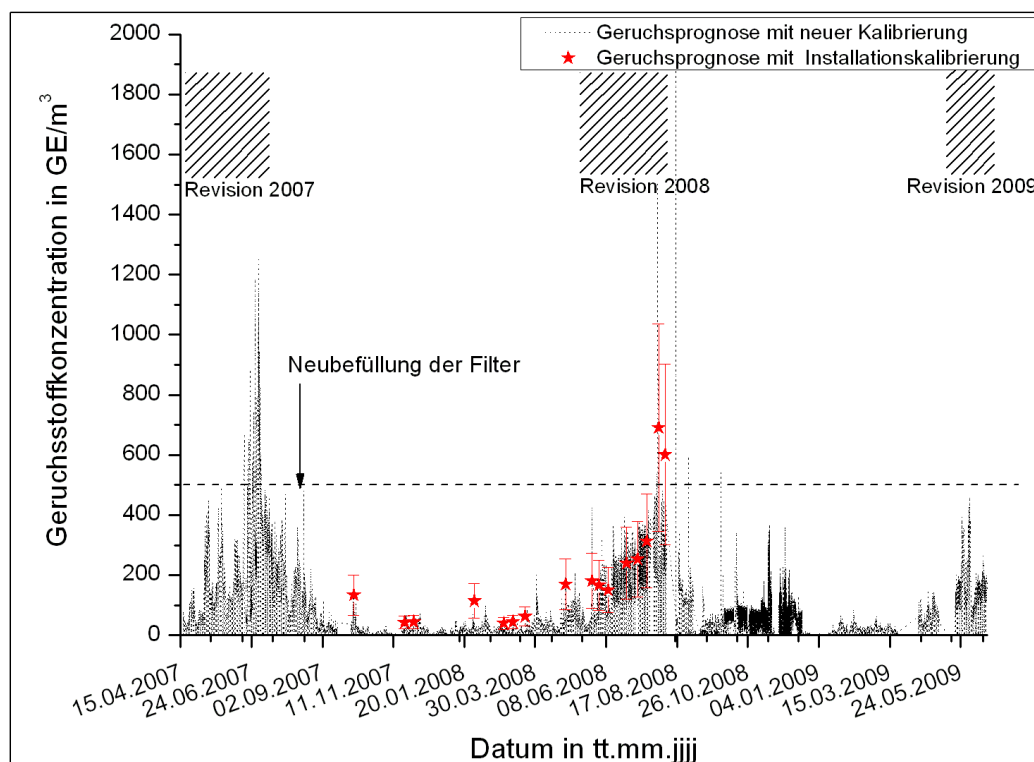


Abbildung 8.14: Geruchskonzentrationsverlauf der letzten Jahre hinter den Aktivkohlefiltern. Die Revisionszeiträume bei denen die Stillstandsentlüftung aktiv war, wurden in der oberen Hälfte durch schraffierte Bereiche gekennzeichnet. Die sternförmigen Messpunkte repräsentieren die vom OdourVector ausgegebenen Geruchswerte, welche auf der Installationskalibration beruhen.

ruchswerte, so dass am 14.08.2007 ein Filter erneuert wurde.

Während der Revision 2008 ist ein Anstieg der Geruchswerte zu verzeichnen, was auf eine langsame Beladung der Filter zurückzuführen ist. Der Zeitraum der Revision 2008 zeigte aber keine vermehrte Überschreitung der Geruchswerte, so dass definitionsgemäß kein Filterdurchbruch vorlag. Die einzelnen erhöhten Geruchswerte, lassen auf einzelne stärkere zufällige Geruchsereignisse oder messtechnische Störungen schliessen, welche aber keinen Durchbruch mit lang anhaltender Geruchsemission indizieren.

## 8.3 Geruchsmessung von Siedlungsabwasser einer Großstadt

Das Siedlungsabwasser einiger Großstädten führt je nach Beanspruchung des Kanalsystems und Wetterlage zu erhöhten Geruchsbelastungen der Anwohner. Um dieses Problem zu beseitigen, können bei stark auftretendem Geruch Chemikalien in die Abwasserkanäle eingebracht werden, um somit die Geruchsentwicklung zu reduzieren. Der Einsatzzeitpunkt der Chemikalien hängt allerdings von der Geruchskonzentration ab und eine kontinuierliche Überwachung des Abwassersystems wäre zu diesem Zweck hilfreich.

Die Detektierung von Gerüchen stellen bei solchen komplexen Systemen in der Regel eine größere Herausforderung dar, da kaum Kenntnisse über die Vorgänge im großräumigen Abwassernetzwerk vorliegen. Anders als bei Prozess- oder Filterüberwachungen können keine bestimmten Zustände künstlich erzeugt werden, was eine Mustererkennung oder Geruchsklassenidentifizierung deutlich erschwert.

### 8.3.1 Aufbau des Messsystems und Ergebnisse der Geruchsüberwachung

Zur langfristigen Überwachung der Abwassergerüche soll letztendlich das Gerät OdourVector eingesetzt werden. Zu diesem Zweck wurde das Gerät OdourVector an einem Knotenpunkt vieler zusammenlaufender Abwasserkanäle installiert und die Luftproben konnten direkt über dem Abwasser angesaugt werden. Der messtechnische Aufbau wurde wie in Abbildung 8.7 verwirklicht. Die Gaskonditionierung saugt mit einer Pumpe die Luftproben aus der über dem Abwasser befindlichen Gasphase ab und leitet diese in das Gerät OdourVector. Ein GSM-Modem sorgt für einen kontinuierlichen Datentransport.

In Abbildung 8.15 sind die Sensorsignale der zweiten Desorptionsphase über den gesamten Messraum abgebildet. Zusätzlich sind olfaktometrische Proben von den Betreuern des Gerätes der Stadt gezogen und selbstständig vermessen worden. Die Ergebnisse der Olfaktometrie sind als schwarze Punkte mit Ankerlinien eingetragen.

Das Gerät wurde auf drei Desorptionsphasen so konfiguriert, dass der Hauptanteil der Signale in der ersten und zweiten Desorptionsphase zu finden ist. Die ersten Desorptionsphase, in welcher die leichtflüchtigen Stoffe gemessen werden, lag von der Signalintensität deutlich unter der zweiten Desorptionsphase. Eine Auswertung der ersten Phase zeigte kein ausgeprägtes Messergebnis, so dass vermutlich die leichtflüchtigen Stoffe keinen oder nur geringen Einfluss auf die Signalentwicklung haben. Im Folgenden wird die Auswertung für Desorption 2 durchgeführt.

Es fallen zwei Bereiche in Abbildung 8.15 auf, welche eine Datenlücke aufweisen. Im ersten

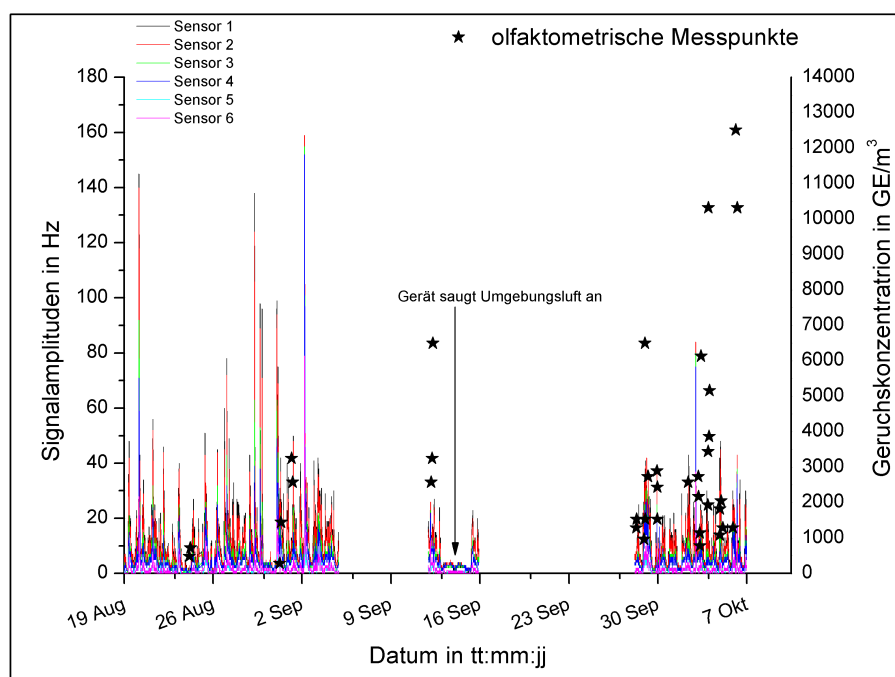


Abbildung 8.15: Signale der 6 Sensoren aus der 2. Desorptionsphase der Geruchsgasmessung von Abwasser an einem zentralen Knotenpunkt des Kanalsystems einer Großstadt. Zusätzlich sind die Ergebnisse und Zeitpunkte der olfaktometrischen Messungen abgebildet.

Fall vom 5.09 bis zum 12.09 gelangte während einer Plausibilitätsmessung mit Benzinreiniger, diese Flüssigkeit in die Messgasleitung. Eine Schädigung des Sensorsystems wurde dank der schnellen Reaktion der Versuchsteilnehmer verhindert, dennoch wurde das Pumpsystem kontaminiert und musste mehrere Tage gereinigt werden. Der zweite Datenausfall vom 16.09 bis zum 28.09 wurde durch eine Fehlbedienung und technischer Übertragungsprobleme verursacht. Vom 13.09 bis zum 15.09 wurde der Ansaugschlauch versehentlich von der eigentlichen Messstelle entfernt und es wurde in diesem Zeitraum Umgebungsluft vermessen.

Die Messergebnisse weisen im Ganzen eine hohe Dynamik mit zum Teil hohen Signalen auf, welche allerdings nur kurz auftraten. Bereiche mit anhaltender hoher Gaskonzentration, lassen sich nicht erkennen. Nicht erkennbar sind ebenfalls grössere Musterunterschiede in den Sensordaten.

In Abbildung 8.16 ist das Ergebnis einer Hauptkomponententransformation der Signale aus Abbildung 8.15 in drei Dimensionen abgebildet. Die Daten spalten sich augenscheinlich in zwei Bereiche auf. Eine nähere Untersuchung und eine Projektion der Referenzklassen zeigen aber deutlich, dass nur eine wesentlich Gasklasse dominiert. Die Datenpunkte der Referenzklasse wurde mit dem 3D-Werkzeug DANI3D erzeugt und mit einer  $3\sigma$  Hülle umschlossen. Die Hülle umfasst ebenfalls die Umgebungsluftdaten, was darauf schließen lässt,

dass auch in der näheren Umgebung, die musterbestimmenden Gase in gleicher Zusammensetzung vorhanden sind.

Bei Betrachtung der Signale in 8.15 ist in der Tat kaum ein Musterunterschied erkennbar, wohl aber eine geringere Intensität beobachtbar. Dies ist durchaus plausibel, da die Abwassergase durch die Umgebungsluft verdünnt werden und eine geringere Konzentration der Gase vorliegt, als direkt über dem Abwasser. Das Muster ändert sich dadurch zwar geringfügig, liegt aber noch in der großen verrauschten Hauptklasse.

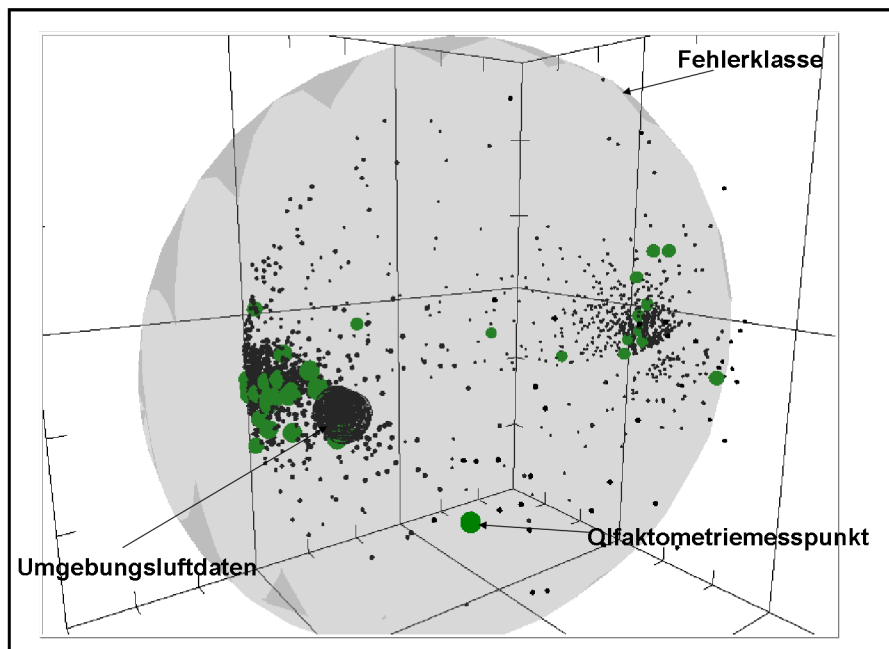


Abbildung 8.16: Hauptkomponentenanalyse der Daten aus Abbildung 8.15. Es sind die Punkte der Olfaktometriemessungen sowie, die Signale bei Umgebungsluft gekennzeichnet. Zusätzlich ist eine Fehlerreferenzklasse, welche in Anhang A.1.1 näher beschrieben wurde, als graue Hülle eingezeichnet. Diese schließt die fast alle Messpunkte ein und identifiziert folglich die scheinbar getrennten Klassen, als eine einzige Klasse.

Die eingezeichneten olfaktometrischen Messpunkte liegen ebenfalls in der Hauptklasse und lassen sich somit nicht in unterschiedliche Klassen separieren. In Abbildung 8.17 sind die olfaktometrischen Messergebnisse gegen die Sensordaten aufgetragen.

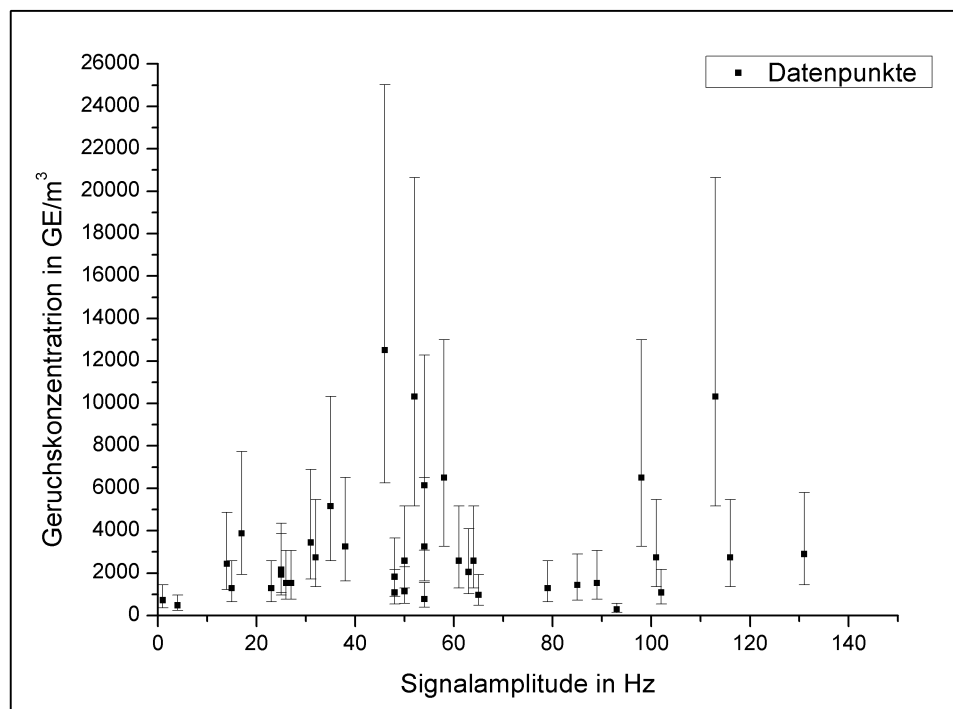


Abbildung 8.17: Darstellung der Korrelation zwischen der Olfaktometrie und den Sensordaten. Der Fehler der Olfaktometrie wurde mit 3 dB etwas geringer, als in der Norm und von Kapitel 3 gefordert, angesetzt.

Der Graph zeigt keine Korrelation der Sensordaten mit den olfaktometrischen Daten. Auch eine Zuordnung der Olfaktometriemessungen in verschiedene Unterklassen erzielte keine besseren Ergebnisse. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall keine Korrelation der Sensordaten zu den vorhandenen Olfaktometriemessungen existiert.

### Problem- und Fehleranalyse

Die fehlende Korrelation der Sensordaten zu den Geruchsmessungen kann in verschiedenen Ursachen zu finden sein. Zum Einen streuen die Messergebnisse der Olfaktometrie in einem sehr weiten Spektrum. Zum Beispiel schöpfte eine Vermessungen derselben Probe hintereinander den Fehler von 3 dB völlig aus, was auf eine nicht sehr zuverlässige Olfaktometrie schließen lässt. Es lagen aber keinerlei Informationen über die Prüfer oder deren olfaktometrischen Kalibrationsmessungen mit n-Butanol vor, so dass eine Aussage über die Güte der Olfaktometrie nicht möglich ist. Es muss aber eingestanden werden, dass der große Fehler der Olfaktometrie laut Kapitel 3 nicht untypisch für olfaktometrische Messungen ist, so dass nicht eindeutig bewiesen werden kann, ob die Olfaktometrie korrekt durchgeführt wurde.

Zweitens, kann bei genauere Betrachtung des Zeitpunktes der Olfaktometriemessungen in Abbildung 8.18 festgestellt werden, dass alle Olfaktometrieproben während eines sehr niedrigen Sensorsignales gezogen wurde. Dies führte vorerst zu der Entwicklung eines automatischen Probenahmesystems, welches die Probenahme automatisch bei erhöhten Sensorsignalen durchführte. Die Handhabung des Probenahmesystems, welches provisorisch in die Messkette eingefügt wurde, erwies sich allerdings als sehr komplex, so dass sich Fehlhandhabungen der Betreuer nicht vermeiden ließen.

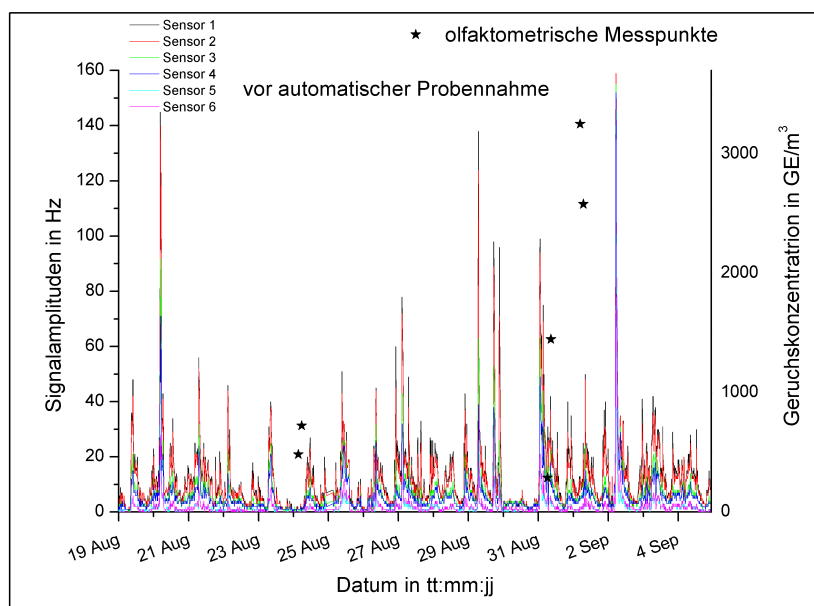


Abbildung 8.18: Signale der 6 Sensoren aus der 2. Desorptionsphase vor Erweiterung der Messkette durch das automatische Probenahmesystem. Die Zeitpunkte der Olfaktometriemessungen wurden als sternförmige Daten eingezeichnet und fallen in keinen Zeitraum mit erhöhten Sensorsignalen.

Abbildung 8.19 zeigt die Zeitpunkte der Olfaktometriemessungen nach Implementierung des automatischen Probenahmesystems. Es ist zwar eine Verbesserung der Messzeitpunkte sichtbar, allerdings wurden keine höheren Sensoraktivitäten in diesem Zeitraum festgestellt, so dass auch hier keine Abtastung des gesamten Intensitätsspektrums erreicht wurde, was für eine gute Korrelation aber durchaus wichtig ist. Trotz der verbesserten Probenahmezeitpunkte wurde keine Verbesserung der Korrelation zwischen Sensorsignal und Geruch erzielt.

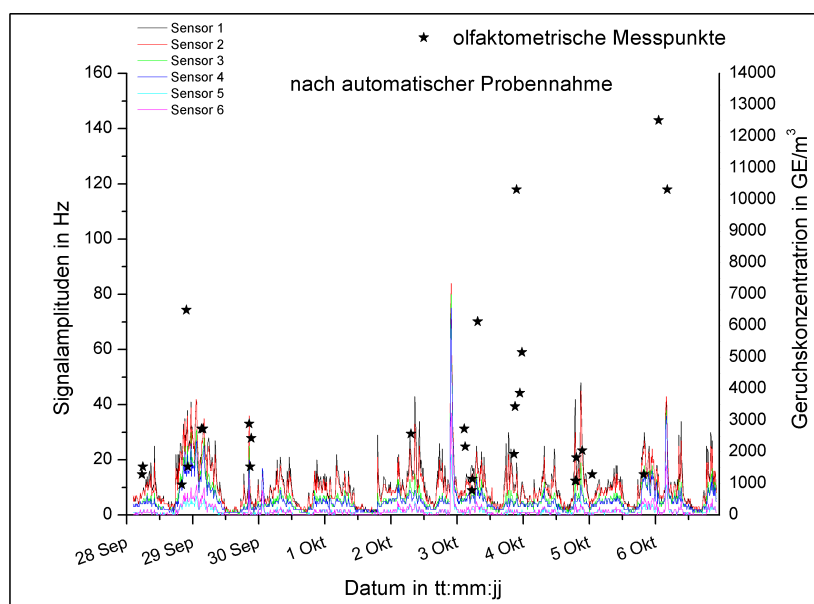


Abbildung 8.19: Signale der 6 Sensoren aus der 2. Desorptionsphase nach Erweiterung der Messkette durch das automatische Probenahmesystem. Die Zeitpunkte der Olfaktometriemessungen wurden als sternförmige Daten eingezeichnet und fallen etwas deutlicher mit den erhöhten Sensorsignalen zusammen.

Drittens ist es möglich, dass der Geruch vornehmlich durch leicht molekulare, aber sehr geruchsintensive Stoffe wie z.B.  $H_2S$  erzeugt wird. Diese Gaskomponenten zerstören die Korrelation des Sensorsystems zu der Geruchskonzentration (siehe auch Kapitel 2.6.1). Da im Nachhinein keiner der drei Punkte ausgeschlossen werden konnte, wurde in nachfolgenden Messungen versucht, diesen Problemen Rechnung zu tragen.

## 8.4 Ausblick auf eine Geruchserfassungskampagne in einer Kläranlage

Aufgrund der schlechten Korrelation der Sensorsignale in Bezug auf die Abwasserproblematik und wegen des anhaltenden hohen Interesse [4] dieses Bereiches an einem elektronischen Geruchserfassungssystem, wird das Gerät OdourVector zur Zeit in einer Kläranlage getestet, wobei die Erfahrungen aus den Fehler der Messung im vorigen Kapitel mit einfließen sollen. Aus diesem Grund wurde der Zeitraum der Messkampagne großzügig gewählt, um allen auftretenden Fehlern begegnen zu können. Das endgültige Resultat der Messungen liegen deshalb in dieser Arbeit noch nicht vor. Im Folgenden soll der Beginn und die ersten Ergebnisse des Sensorsystems vorgestellt werden.

### 8.4.1 Aufbau des Messsystems und erste Ergebnisse der Geruchsüberwachung

Das Probengas für das Gerät OdourVector wurde in der Abluft vom so genannten Vorklärbecken gewonnen. In diesem Bereich kann, laut Betreiber eine erhöhte Geruchsgaskonzentration erwartet werden. Um mögliches Schwefelwasserstoff zu detektieren wurde im Gerät OdourVector ein  $H_2S$ -sensor eingebaut. Die automatische Probenahme wurde neu konstruiert, sowie einige interne Funktionsabläufe des OdourVectors verbessert.

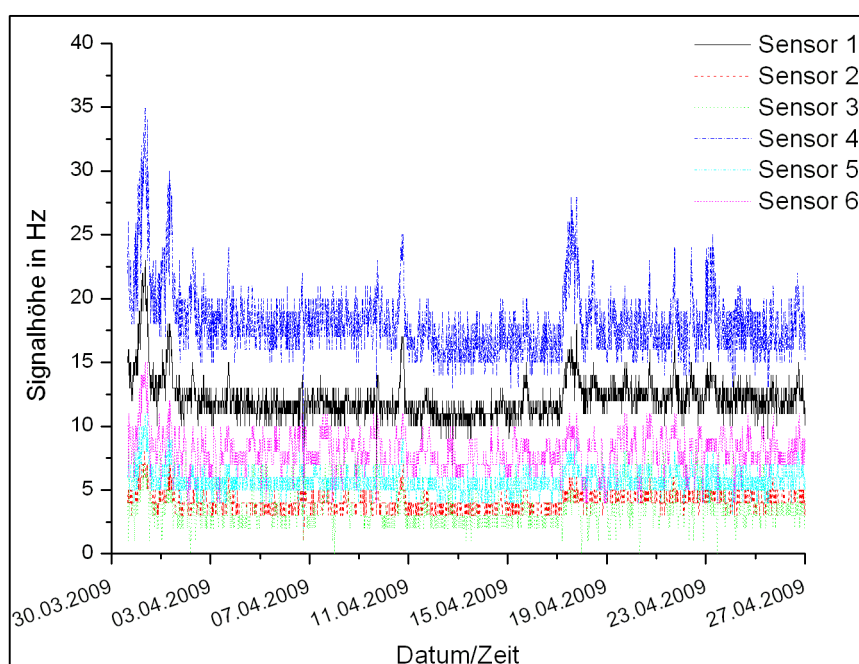


Abbildung 8.20: Messergebnis der 6 Sensoren in der 1.ten Desorptionsphase bei  $50^{\circ}C$ . Es wird keine außergewöhnliche Signaldynamik oder Musteränderung der Sensordaten deutlich. Die Signale verliefen über den gesamten Messzeitraum weitestgehend konstant. Ob die leichtflüchtigen Stoffe aus diesem Grund keinen Beitrag zur Geruchsentwicklung leisten, kann allerdings erst nach ausführlichen Olfaktometriemessungen geklärt werden.

Das erste Ziel besteht in der Konfiguration des Gerätes OdourVector damit ein solides und ausreichend hohes Signal von den Sensoren erzeugt wird, um bei anschließenden olfaktometrischen Messungen die Einstellungen nicht weiter variieren zu müssen. Danach sollte eine längere Testmessung folgen, um alle möglichen Zustandsklassen des Abwassersystems zu erfassen.



Der OdourVector wurde nach mehreren Testmessungen auf 2 unterschiedliche Desorptionsphasen konfiguriert. Desorption 1 wird bei einer Temperatur von  $50^{\circ}\text{C}$  betrieben, um leichtflüchtigen Stoffe zu detektieren. Die zweite Desorptionsphase erfasst bei einer Temperatur von  $170^{\circ}\text{C}$  die schwerflüchtigen Stoffe. Beide Phasen wurden auf einen Desorptionsfluss von  $20 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$  eingestellt. Die Dauer der Adsorptionsphase wurde auf 240s mit einer Temperatur von  $15^{\circ}\text{C}$  gesetzt.

In Abbildung 8.20, 8.21 und 8.22 sind die Messergebnisse der Sensoren in beiden Desorptionsphasen über den Zeitraum vom 30.03 bis zum 27.04 präsentiert.

Die Sensorsignale in der ersten Desorptionsphase verlaufen relativ konstant ohne Musterunterschiede oder ausgeprägten Intensitätsschwankungen in den Signalen. In der zweiten Desorptionsphase ist ein weitaus dynamischeres Verhalten der Sensorsignale erkennbar. Das Grundniveau der Signale ist wesentlich geringer als in Desorption 1 und es treten mitunter stärkere Unterschiede in der Gaskonzentration auf und scheinbar ändert sich in den Signalspitzen das Sensormuster.

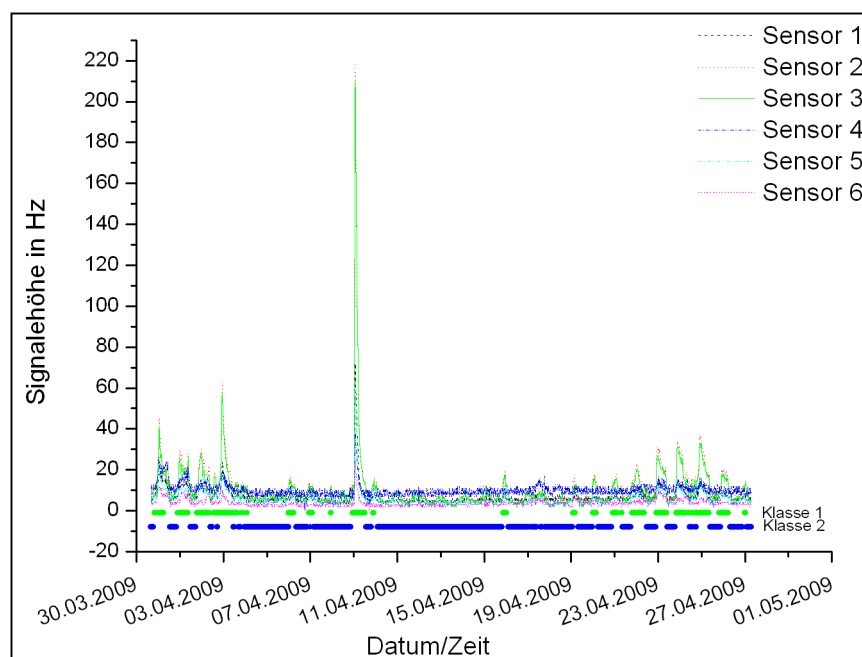


Abbildung 8.21: Messergebnis der 6 Sensoren in der 2.ten Desorptionsphase bei  $170^{\circ}\text{C}$ . Die Signaldynamik ist wesentlich deutlicher ausgeprägt als in Desorption 1. Es sind mehrere Signalspitzen mit unterschiedlichem Muster im Vergleich zum Grundsignal sichtbar (siehe nachfolgende Abbildung).

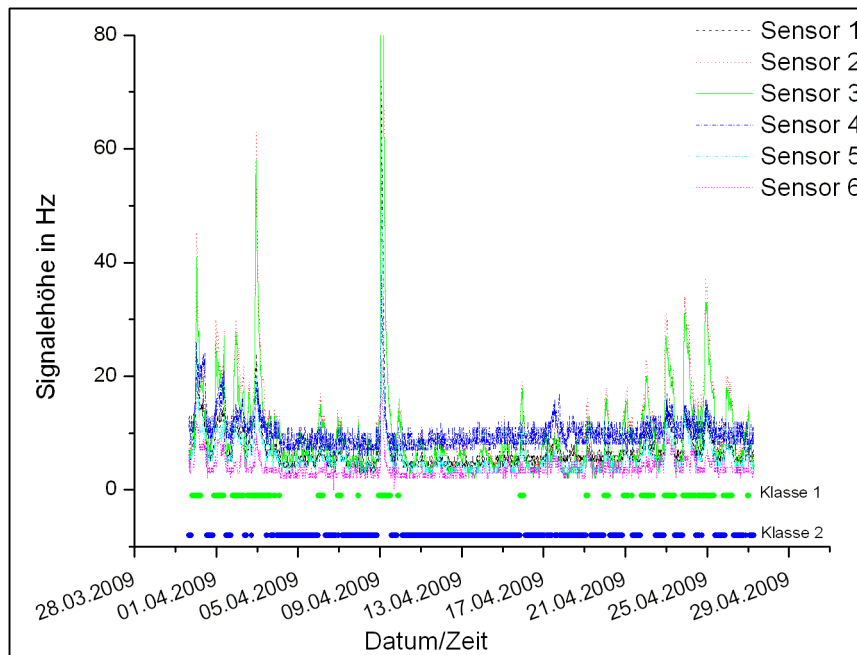


Abbildung 8.22: Ausschnitt voriger Abbildung. Das Messergebnis der 6 Sensoren in der 2.ten Desorptionsphase bei  $170^{\circ}\text{C}$ . Die Skalierung der Signalachse wurde aufgrund der besseren Auflösung auf 80 Hz beschränkt.

Eine Hauptkomponententransformation bestätigt die Vermutung der zwei unterschiedlichen Muster. In Abbildung 8.23 ist das Ergebnis der Hauptkomponententransformation in einem 3D Graph gezeigt. Anders als im vorigen Kapitel konnten durch das 3D-Werkzeug DAni3D in zwei Klassen getrennt werden. Diese beiden Klassen, lassen sich den unterschiedlichen Signalen in Abbildung 8.22 zuordnen. Klasse 1 stellt das Sensormuster der erhöhten Gaskonzentrationen dar, bei welchen Sensor 2 und 3 maßgeblich beteiligt sind. Klasse 2 ist ein Indiz für das Muster einer niedrigeren Gaskonzentrationen, bei welchem Sensor 4 eine bedeutendere Rolle spielt und empfindlicher als Sensor 3 und 4 ist.

Die beiden unterschiedlichen Klassen sind ebenfalls in Abbildung 8.23 eingetragen. Zusätzlich wurden zwei Fehlerreferenzklassen in den Graph hinein projiziert und als  $2\sigma$  Hüllen dargestellt.

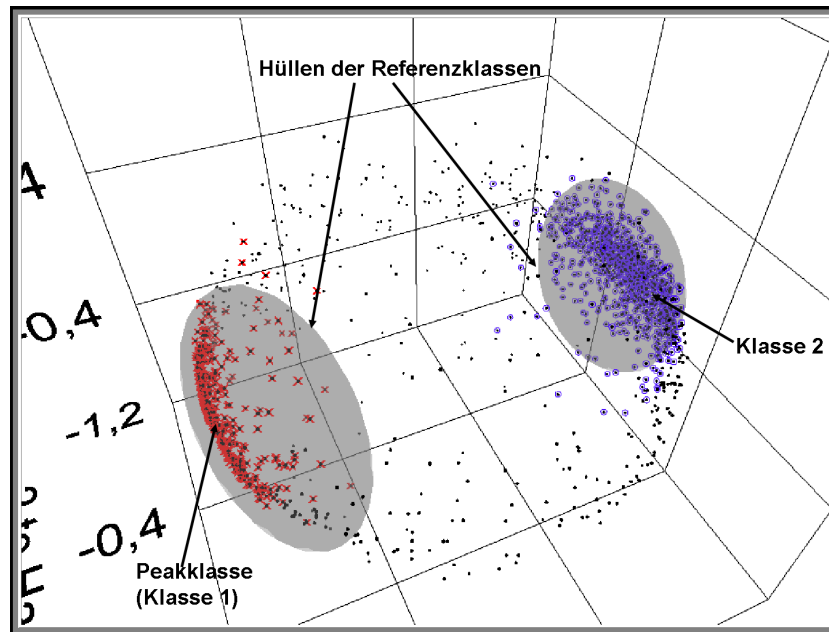


Abbildung 8.23: Darstellung der ersten 3 Hauptkomponenten von den Sensorergebnissen der zweiten Desorptionphase aus der Abluftmessungen des Vorklärbeckens. Die Kreuze markieren Klasse 1, welche die Muster der Signalspitzen repräsentiert. Die Kreise stellen die Klasse (Klasse 2) des Grundniveaumuster dar. Die Fehlerreferenzklasse verdeutlichen die Separierung der zwei gefundenen Klassen.

Durch die eindeutige Trennung der Fehlerreferenzklasse, wird die echte Separierung beider Klassen nochmals deutlich. Der sehr hohe Peak in Abbildung 8.21 in der Nacht am 9.04 konnte auch nach Rücksprache mit dem Betreiber der Kläranlage noch nicht eindeutig geklärt werden. Da dieser in Desorption 2 auftrat und eindeutig in Klasse 1 fällt, handelt es sich offenbar um eine erhöhte Konzentration der üblichen Substanzkomposition. Generell lässt sich der Zeitraum des Auftretens von Klasse 1 auf Nachts zwischen 23:00 Uhr und bis 9:00 Uhr Morgens festlegen. Eine genauere Untersuchung wird in Zukunft hierzu durchgeführt und eine olfaktometrische Vermessung der Luftproben soll klären, ob eine Geruchskalibration und folglich eine Geruchsprognose möglich ist.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung des Geruchskonzeptes

In Kapitel 2 wurden eine Einführung in die Geruchsmesstechnik gegeben, welche der derzeitige Stand der Technik ermöglicht. Der Stand der Geruchsmesstechnik wurde durch die Entwicklung und Verbesserung von Chemosensoren stetig erhöht, basiert aber nach wie vor auf der Olfaktometrie. Dieser Tatsache folgend wurde ein theoretisches Geruchskonzept (Abschnitt 2.6.1) entwickelt, welches drei grundlegenden Tatsachen berücksichtigt.

1. Um eine erfolgreiche Geruchsmessung zu gewährleisten, muss ein System entwickelt werden, welches kontinuierlich und stabil, über einen längeren Zeitraum hinweg, Messungen autonom durchführen kann. (Technik)
2. Eine qualifizierte Geruchsprognose ist nur möglich, wenn die Dynamik der Geruchskomposition in Form einer nicht spezifischen Geruchsgasanalyse berücksichtigt wird. (mathematische Auswertung)
3. Die Olfaktometrie stellt nach wie vor die einzige Methode dar, um eine direkte Geruchsmessung durchzuführen und muss folglich als Referenzmethode und zu Validierungsmessungen benutzt werden. (Referenzmethode)

Diese drei grundlegenden Aspekte wurden im Laufe dieser Arbeit untersucht und die Ergebnisse sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

1.) Um den ersten Punkt Rechnung zu tragen, wurde im Kapitel 7 das Chemosensorsystem OdourVector vorgestellt und dessen Messparameter mit praxisnahen Laborversuchen untersucht und erläutert. Durch die kontinuierliche technische Weiterentwicklung des Messsystems, um den Problematiken der Praxismessungen zu begegnen, musste das Geruchserfassungssystem hardware- und softwaretechnisch verbessert werden.

Die Neukonzeption des Gaslaufplans, die Modifizierung des Adsorbers und die Erweiterung

der Elektronik durch verschiedene Sensoren konnten zur Messstabilität und Empfindlichkeitssteigerung des Messsystems beitragen.

Durch den neuen modularen Aufbau des Betriebssystems erreicht der OdourVector eine ausgeprägte interne Variabilität und kann leicht an unterschiedliche Messanforderungen angepasst werden, ohne das Betriebssystem modifizieren zu müssen. Neue Messphasen können ohne problematische Neuprogrammierung des Systems eingefügt und in ihren Phasenparametern und Schaltzuständen des OdourVectors beliebig konfiguriert werden.

Die Untersuchungen aus Kapitel 7 lieferten neue Erkenntnisse in der Parametrisierung der Messphasen, welche in zukünftigen Versionen des OdourVectors berücksichtigt werden.

So wurde ein wesentlicher Effekt zur Empfindlichkeitssteigerung zwischen dynamischer und statischer Desorption gefunden, welcher durch die Heizrate, durch den Desorptionsvolumenstrom und der Architektur der Sensorkammer bedingt war.

Des Weiteren konnten empfindlichkeitsbegrenzende Eigenschaften in der Adsorptionsphase durch Reduktion des Adsorbens aufgrund ungünstiger Parametrisierung bei Vermessung hochdynamischen Quellen deklariert werden, wie eine lange Adsorptionszeit, ein hoher Volumenstrom und eine hohe Adsorptionstemperatur.

Durch die neu eingefügten Messphasen wie Basislinienphase oder Regenerationsphase, wurde die Messgenauigkeit und Stabilität des Systems verbessert.

**2.)** Der zweite Aspekt bezieht sich auf die Musteranalyse der Geruchsgase, wobei die Qualität der Analyse von den QMB-Sensorarray und von der mathematischen Auswertung abhängt. Durch den Aufbau des Referenzgasgenerators in Kapitel 5 konnten verschiedene gasförmige Substanzen in variabler Konzentrationen über einen längeren Zeitraum hergestellt werden. Durch den anschließenden Aufbau einer Messeinrichtung, welche eine Parallelmessung der Referenzgase mit 10 Sensorarrays ermöglicht, konnte die, theoretisch vermutete, lineare Abhängigkeit der Sensorsignale von der Konzentration bestätigt werden und verschiedene Substanzmuster mit mehreren Sensorarrays aufgenommen werden. Zudem konnten die Sensorarrays durch die substanzspezifischen Muster in ihrer Empfindlichkeit verglichen und dementsprechend klassifiziert werden.

Anhand dieser Ergebnisse konnten mathematische Methoden zur mehrdimensionalen Musteranalyse ausgearbeitet und verifiziert werden (Kapitel 4), welche speziell für das QMB-Sensorarray angepasst und im 3D-Werkzeug DAni3D verwirklicht wurden.

Die Hauptkomponententransformation war besonders geeignet für eine Voranalyse und Vorclustering der Daten nach einer Trainingsphase, um vorhandene Klassen zu identifizieren. Die Kahunen-Loeve-Transformation in Verbindung mit dem Mahalanobisabstand eignet sich zur Klassifizierung der Messdaten, wenn die Klassen im Vorfeld definiert wurden und dem Messgerät vorliegen.

Durch die Einführung der Referenz- oder Fehlerklassen (Anhang A.1.1) wurde eine Möglichkeit gefunden, die Güte der Auftrennung von verschiedenen Klassen zu bestimmen. Effekte, welche zu Fehlinterpretationen in der Musteranalyse führten, wie die diskrete Messsignalabgabe des OdourVectors oder Skalierungseffekte im Hauptkomponentenraum aufgrund der fehlenden Skaleninformation, konnten reduziert und beseitigt werden. Außerdem wurde durch die Methodik der Referenzklassen eine automatische Clusteranalyse implementiert (Anhang A.1.2), welche gegenüber der manuellen Clusteranalyse nur objektive Maßstäbe

zur Analyse einsetzt.

**3.)** Der dritte Punkt beschreibt die Methode der Olfaktometrie als Referenzmessung. Erst die Verbindung der Chemosensoren mit den olfaktometrischen Messungen erzeugt die zur Geruchsmessung benötigten und in Abschnitt 2.6.1 eingeführten Kalibrierungsfunktionen. Da viele Geruchsprognosen eines elektronischen Messsystems scheitern, wird häufig die Olfaktometrie als messunsicheres Referenzsystem als Hauptursache der Fehlprognosen bezeichnet. Aus diesem Grund muss, um den Erfolg einer elektronischen Geruchsmessung zu erkennen, eine qualitative Abschätzung der Messunsicherheit der Olfaktometrie vorliegen. Im Kapitel 3 wird zu diesem Zweck die Messunsicherheit der Olfaktometrie anhand einer Monte-Carlo-Simulation auf verschiedene Einflussfaktoren überprüft. Das Ergebnis der Simulation zeigt, dass eine Messunsicherheit der Olfaktometrie mit 4.5 dB<sup>1</sup> bei Berücksichtigung der von der DIN EN 13725 geforderten Kriterien, plausibel ist.

---

<sup>1</sup>Bei einem Geruchswert von  $1000 \frac{\text{GE}}{\text{m}^3}$  beläuft sich die Fehlerspanne in diesem Beispiel von ca.  $350 \frac{\text{GE}}{\text{m}^3}$  bis ca.  $2800 \frac{\text{GE}}{\text{m}^3}$

# Kapitel 10

## Fazit und Ausblick

In einer abschließenden Betrachtung kann eine erfolgreiche Umsetzung des theoretischen Konzeptes zur Geruchsmessung in die Praxis verzeichnet werden. Die Praxismessungen aus Kapitel 8 wurden begleitend zu den Messungen aus den vorigen Kapiteln durchgeführt, so dass neue Erkenntnisse der Labormessungen während der Praxismessung umgesetzt werden konnten.

Der erste Abschnitt der Praxismessung beschäftigt sich mit der direkten Umsetzung des theoretischen Geruchskonzeptes in praktische Messungen mit künstliche erzeugten Geruchsklassen.

Die Ergebnisse zeigen den Erfolg einer Geruchsmessung, wenn die Forderungen zur erfolgreichen Geruchsmessung aus Abschnitt 2.6.1 erfüllt sind. Die Kalibration zwischen den Messsignalen des OdourVectors und der nur geringen Anzahl an olfaktometrischen Messungen, ist entgegen der Erwartungen ausgesprochen gut. Wird die Konstanz der Emissionsquelle und der Einsatz des gleichen Panels bei allen Messungen mitberücksichtigt, erklärt dies allerdings die hohe Qualität der Messungen.

Den praktischen Erfolg des OdourVector Konzeptes zeigt die langjährige Messkampagne und Festinstallation des OdourVectors in den Emissionsstrom eines Aktivkohlefilters einer Müllverwertungsanlage. In der Trainingsphase konnte ein Filterdurchbruch sowohl durch die Mustererkennung als auch über die Geruchsprognose erkannt werden. Nach der festen Implementierung des OdourVector in den Gasstrom, wird eine kontinuierliche Geruchsprognose geliefert, welche bis zum heutigen Zeitpunkt mit olfaktometrischen Referenzmessungen verifiziert werden konnte und folglich den Beladungszustand der Aktivkohlefilter überwacht.

Die zweite Praxismessung zur Geruchsmessung wurde im Rahmen der Geruchsreduzierung durch Einsatz chemischer Stoffe im Abwasserkanal einer Großstadt durchgeführt. Obwohl die Signale des OdourVectors eine hohe Dynamik aufwiesen, konnten weder signifikanten Klassen in der Kanalabluft festgestellt werden, noch konnte eine ausreichend hohe Korrelation zwischen den Sensorsignalen und den Geruchswerten gefunden werden. Als Ursachen kann hier die Nichterfüllung der theoretischen Forderung des Geruchskonzeptes angeführt werden. Außerdem erwies sich die olfaktometrischen Probennahme als schwierig, sowie die

Bedienung des OdourVectors durch externe Betreuung als zu kompliziert.

In Anbetracht der Probleme wurde das System OdourVector in vieler Hinsicht verbessert. Es wurde die technische Voraussetzung für den Einsatz spezifischer Sensoren zur Detektion von geruchsintensiver aber leichtmolekularer Stoffe wie z.B. Schwefelwasserstoff geschaffen, welches die QMB-Sensoren aufgrund ihrer massensensitiver Eigenschaften nicht detektieren können.

Die Steuerprogramme sowie die betriebsinterne Software wurde verbessert, so dass Bedienungsfehler reduziert werden. Es wurde zudem eine automatische Probennahme entwickelt, welche mit dem Messsystem kombiniert werden kann, um eine plausiblere Probennahme zu gewährleisten.

Als Ausblick auf eine weitere Messkampagne zur Geruchsdetektion im Bereich des Siedlungsabwasser wurde eine Messung in Abschnitt 8.4 an einer Kläranlage vorgestellt. Es wurde eine erste Trainingsphase mit modifiziertem Messgerät durchgeführt, welche mögliche Muster identifizieren sollte. Es konnten zwei verschiedene Muster erfolgreich identifiziert werden, wobei sich Klasse 1 als die Klasse mit erhöhten Signalamplituden herausstellte.

Die Geruchsmessung mittels des OdourVectors bleiben zwar in vielen Fällen weiterhin aufgrund der beschränkten analytischen Eigenschaften und geringen Sensitivität der QMB-Sensoren problematisch, doch kann bei Erfüllung der nötigen Voraussetzungen eine elektronische Geruchsmessung durchgeführt werden.

Durch ein chemosensorische Messsystem ist zwar keine differenzierte Analyse der Substanzen in der Gaskomposition und nicht immer eine Geruchsprognose möglich, doch kann anomales Verhalten einer Emissionsquelle, detektiert werden. Auf eine Abweichung vom Normverhalten kann entsprechend reagiert werden. Das Messsystem OdourVector stellt folglich in seiner Gesamtheit ein kontinuierliches und messstabiles Überwachungssystem dar, welches in der Emissionsabluft dynamischer geruchsintensiver Quellen seine Einsatzmöglichkeit findet.

Während der Untersuchungen und nach Analyse der Praxismessungen wurden weitere Möglichkeiten auf eine Verbesserung einer Geruchsmessung mithilfe des Chemosensorsystems eröffnet.

Durch die technische Weiterentwicklung wird eine Ergänzung der Sensorik ermöglicht, um spezielle nicht detektierbare Stoffe zu erfassen. Der Einsatz des Gerätes mit eingebundenem Schwefelwasserstoffsensoren findet voraussichtlich im Rahmen der Untersuchungen zur Geruchsdetektion in einer Kläranlage statt. Erste grundlegende Messungen wurden hierzu in Abschnitt 8.4 beschrieben.

Durch die Entwicklung der mathematischen Vorgehensweise einer Musteranalyse, könnte diese in Zukunft die vom Messsystem durchgeführte Zuordnung der Messdaten zu vordefinierten Klassen ergänzen. Die softwaretechnischen Voraussetzungen für eine autonome Clusteranalyse, Darstellung der Referenzklassen und Kahunen-Loeve-Transformation wurden bereits verwirklicht, aber noch nicht ausreichend auf Effizienz geprüft.

Eine leichte Verbesserung der Gesamtempfindlichkeit des OdourVectors gegenüber Geruchsstoffen kann in Zukunft durch eine standardisierte statische Desorption erfolgen.



Ein größeres Potential an einer Sensitivitätssteigerung stellen die QMB-Sensoren dar. Im Rahmen weiterer Projekte sollte überprüft werden, ob durch Erhöhung der Sensorgrundfrequenz eine Steigerung ohne Verlust des Signal-Rauschverhältnisses und der Messstabilität möglich ist.

Zurzeit bieten die technischen Voraussetzungen des OdourVector die Möglichkeit einer Emissionsmessung, so dass eine Geruchsausbreitungsprognose durch theoretische Ausbreitungsmodelle (z.B. NAST3D [63] oder deren experimentellen Verifikation [64]) durchführbar ist.

Die Weiterentwicklung des Messsystems könnte in Anbetracht der dringlicheren Immissionsmessungen, auf diese Problematik ausgerichtet werden, was in erster Linie durch eine Steigerung der Sensitivität des Gesamtmesssystems erreicht werden kann und in zukünftigen auf dieser Arbeit basierenden Forschungsprojekten realisiert wird.

Aufgrund der erfolgreichen Mustererkennung in vielen Bereichen wird das Messsystem in Zukunft auch weiterhin seinen Platz auf den Gebieten der chemischen Voranalysen oder chemosensorischen Klassifizierung verschiedener Gase finden. Zum Beispiel wird im DFG geförderten Projekt „Qualität von Gärfutter - Komparative Bewertung mittels chemischer Analyse, Chemosensorsystem und Tierversuchen“ das Gerät OdourVector aufgrund seiner stabilen Musteranalyse als Chemosensorsystem eingesetzt. Die Zielsetzung des Projektes ist, durch die Analyse der Gasphase, eine Aussage über die Qualität der Silage zu erhalten und somit ein einfaches und anwenderfreundliches Messprinzip zu entwickeln.

# Anhang A

## Programme und Hilfswerkzeuge

### A.1 Das 3D-Werkzeug Data Analysis in 3D (DAni3D)

Aufgrund der multidimensionalen Messvektoren, welche ein Sensorarray erzeugt, ist die Verwendung von professionellen Hilfswerkzeugen zur Datenauswertung hilfreich. In Kapitel 4 wurden verschiedene mathematische Methoden vorgestellt, welche eine Musteranalyse vereinfachen sollen. Diese mathematischen Transformationen wurden zur besseren Handhabung in einem Werkzeug vereinigt, welches im Laufe dieser Arbeit entwickelt und während der Praxismessungen problemspezifisch angepasst wurde.

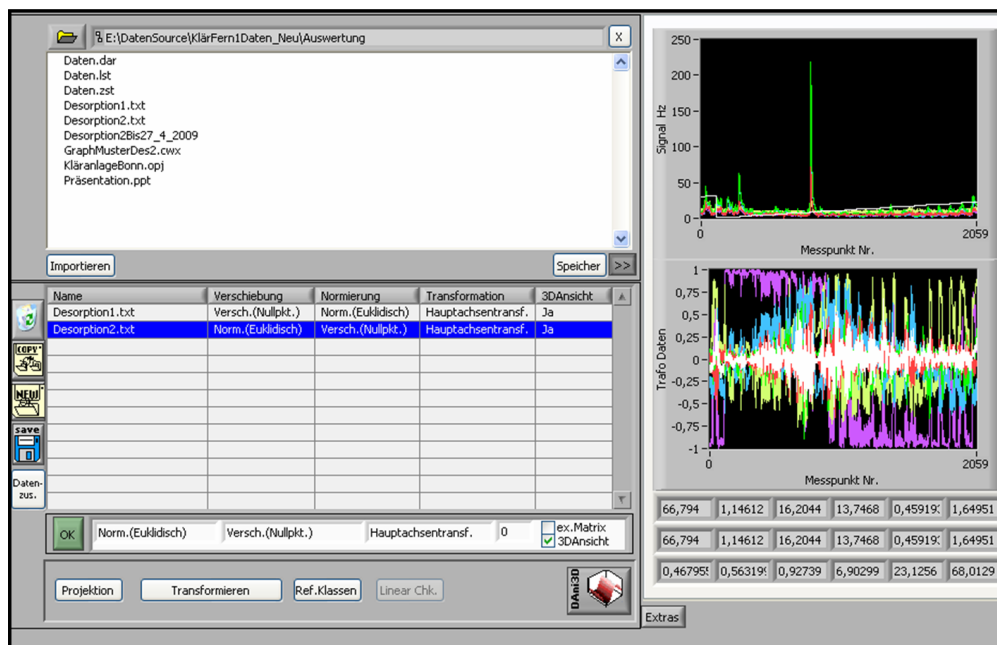


Abbildung A.1: Eingabemaske des 3D Werkzeuges DAni 3D.

Das 3D-Werkzeug Data Analysis (DAni3D) bietet die Möglichkeit eine Datenmatrix mit

den beschriebenen mathematischen Transformationen zu bearbeiten und in einem 3D Graphen darzustellen. Die Oberfläche von DAni3D zeigt Abbildung A.1. Das erste Textfenster dient als Importauswahl und kann beliebig formatierte Datensätze einlesen. Im zweiten Fenster können für die eingelesenen Datensätze oder Klassen verschiedene Arbeitsschritte gewählt werden. Über die Anordnung der Arbeitsschritte, kann eine hohe Variabilität der Datenauswertung erreicht werden, so können verschiedene Normierungen und Transformationen in beliebiger Reihenfolge ausgeführt werden. Die 2 dimensionalen Vorschaufenster ermöglichen eine visuelle Überprüfung der eingelesenen Klassen und deren Transformation. Desweiteren bietet DAni3D die Möglichkeit die in Abschnitt A.1.1 beschriebenen Referenzklassen zu erstellen, welche ebenfalls von der Arbeitsliste abgearbeitet werden können. Abbildung A.2 zeigt die 3D-Option von DaAni3D. In diesem Bereich ist die graphische Darstellung aller Hauptkomponenten und die graphische Bearbeitung der Daten möglich, wie z.B. bei Erstellung von Klassen aus einem Datensatz.

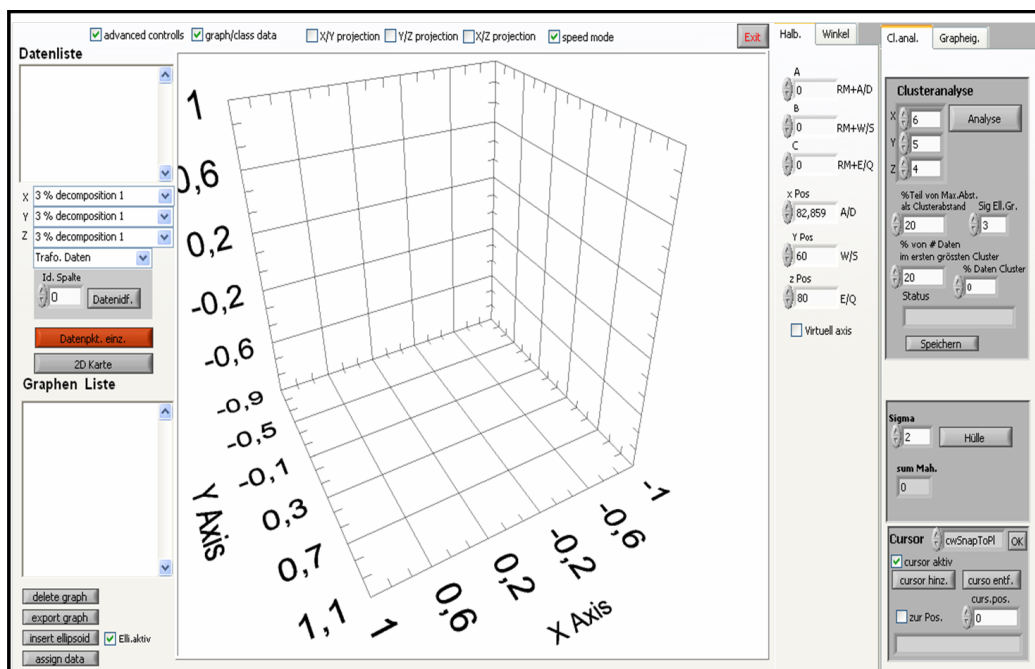


Abbildung A.2: 3D Fenster des 3D Werkzeuges DAni 3D.

Außerdem erhält die 3D-Option die Möglichkeit zur automatischen und manuellen Clusterbildung, der Umhüllung von Klassen bzw. Clustern, die Projektion der 3D Ansicht auf eine Ebene, sowie die Mercator-Projektion [14] einer Kugeloberfläche auf 2 Dimensionen.

### A.1.1 Die Projektion von Referenzklassen

Das Ziel der Hauptkomponentenanalyse ist die Auftrennung verschiedener Muster, welche die unterschiedlichen Substanzkompositionen repräsentieren, um diese anschließend als

Klasse für weitere Analysen festzulegen. Die Daten sollten idealerweise durch die Hauptkomponententransformation in verschiedene Cluster separiert werden. Bei Praxismessungen werden die Daten aufgrund der hohen Dynamik in der Gaszusammensetzung der Emissionsquelle aber gestreut, so dass eine Clustererkennung schwierig wird. Cluster werden als Anhäufung von mehreren Datenpunkten definiert. Die Cluster mit der höchsten Konzentration an Datenpunkten, repräsentieren hierbei die Zustände, in welchen die Emissionsquelle sich vorwiegend befindet und welche für eine „Geruchsmessung“ am interessantesten sind. Eine logische und vergleichbare Separierung verschiedener Cluster in den streuenden Daten zu definieren kann sich folglich als schwierig erweisen.

Ein Lösungsansatz der beschriebenen Probleme Scheinaufspaltung und verrauschtem Datensatz kann hier die Projektion einer Referenzklasse in die vorhandene Messung schaffen. Die Referenzklasse basiert auf einem künstlich verrauschten Datensatz. Diese Referenz- oder Fehlerklasse wird mit Hilfe der Transformationsmatrix (Abschnitt 4.2) der eigentlichen Messdaten in den Hauptkomponentenraum dieser Messdaten projiziert. Füllen die Punkte den restlichen Raum zwischen den Clustern, so lassen sich die Cluster nicht mehr sinnvoll, unter Berücksichtigung der Streuung der Sensoren, trennen.

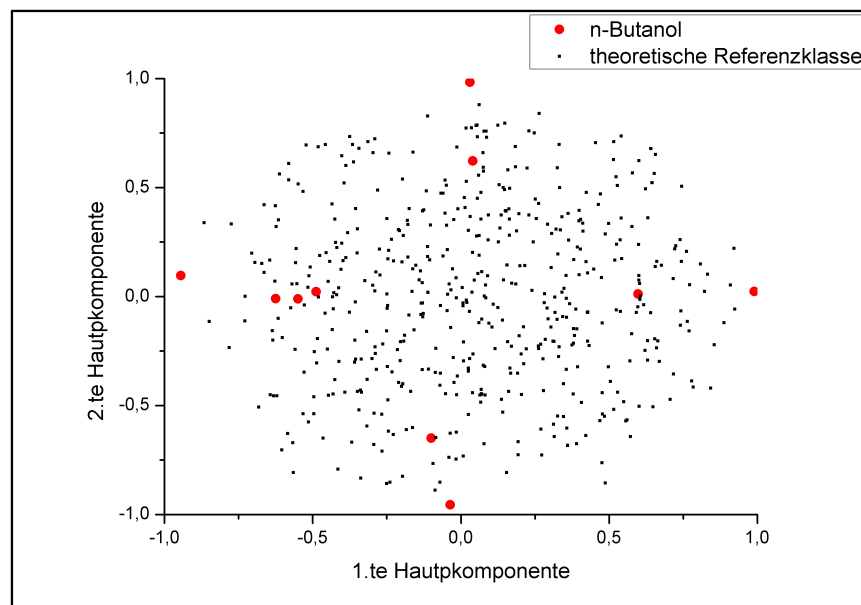


Abbildung A.3: Scheinaufspaltung der normierten Daten von n-Butanol mit projizierten Fehlerklasse. Die Fehlerklasse zeigt, dass in diesem Fall nur eine Substanz vorlag.

Abbildung A.3 zeigt eine n-Butanol Messung mit einer projizierten Fehlerklasse. Die Fehlerklasse füllt in diesem Beispiel den Raum zwischen den vermeintlichen Clustern auf, welche dann nicht mehr einwandfrei getrennt werden können.

Um eine Fehlerklasse zu erzeugen, müssen aus dem Originaldatensatz Mittelpunkte wahrscheinlicher Cluster gesucht werden. Dies kann mithilfe einer sogenannten Clustervorunter-

suchung geschehen. In diesem Fall wurde eine abgewandelte Form des k-means-Algorithmus [5] benutzt, welcher jeden Punkt zu einem Cluster zuordnet. Eine anschließende Untersuchung der gefundenen Cluster entfernt oder verschmilzt Cluster, welche einen zu geringen Abstand zueinander haben. Die so gefundenen Clustermittelpunkte werden vertauscht. Dieser zusätzlich erhaltene Datensatz wird letztendlich mit den Originaldatensatz in dessen Hauptkomponentenraum abgebildet.

Abbildung A.4 zeigt vier verschiedene Substanzen mit hinein projizierten Fehlerklassen. Durch die Fehlerklassen ist eine direkte qualitative Kontrolle der Auftrennung möglich bzw. die Güte der einzelnen Klassen bestimmbar.

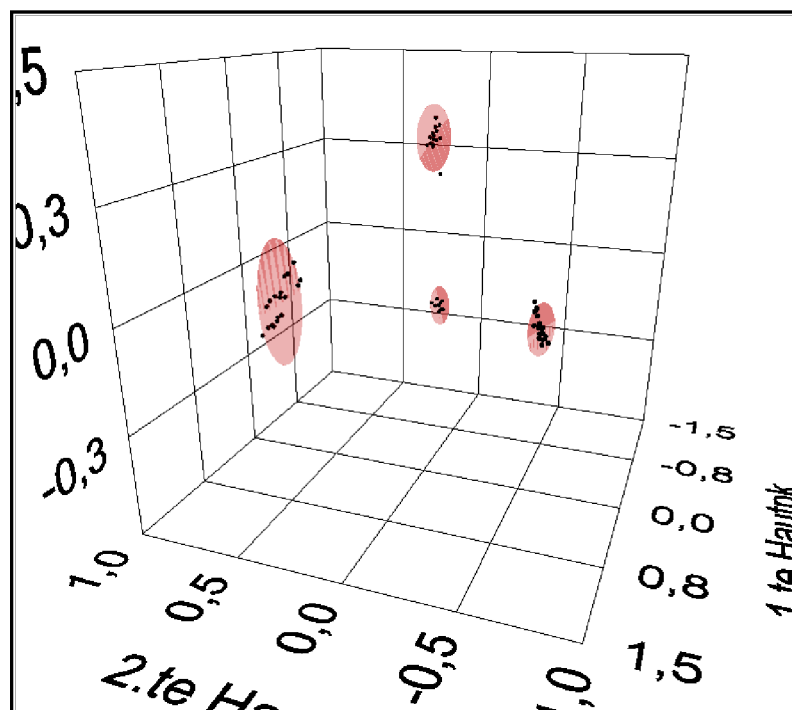


Abbildung A.4: Darstellung von 4 Substanzen mit projizierten Referenzklassen. Die Referenzklassen sind als  $2\sigma$ -Hüllen eingezeichnet und separieren in 4 verschiedene Klassen.

Ein weitere Vorteil der Fehlerklassen zeigt sich in der anschließenden Clusteranalyse, in welcher die Daten automatisch in verschiedene Klassen separiert werden sollen. Durch die Fehlerklassen erhält der Clusteralgorithmus einen realistischen Maßstab zur Trenngüte der einzelnen Cluster, da die Stärke der Verrauschung der Fehlerklassen festgelegt werden kann. Überschneiden sich die Cluster unter Berücksichtigung der Fehlerklassengröße, so können diese nicht mehr sicher getrennt werden. Dies schließt weitestgehend eine willkürliche Trennung der Daten durch die Automatisierung aus.

### A.1.2 Die Clusteranalyse mit DAni3D

Damit eine Kalibration der Sensordaten auf den Geruch erfolgen kann, müssen die vorhandenen Daten zu den in der Geruchsquelle vorkommenden Geruchsklassen zugeordnet werden (Abschnitt 2.6.1). Um Geruchsklassen zu definieren, müssen in vorherigen Messungen die Klassen aus den Messungen extrahiert werden, indem die Geruchsquelle über einen längeren Zeitraum vermessen und anschließend die Daten durch eine Clusteranalyse auf verschiedenen Datenmuster untersucht wird. Die Trennung der Daten in verschiedene Klassen kann einerseits manuell oder durch einen automatisierten Clusteralgorithmus im graphischen Tools DAni3D durchgeführt werden.

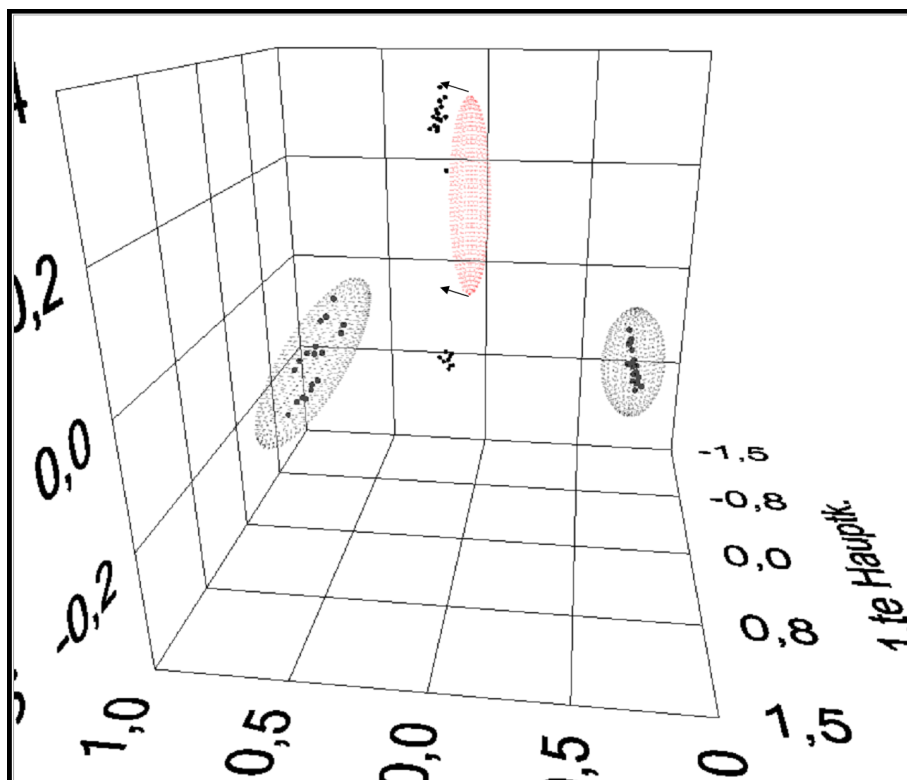


Abbildung A.5: Manuelle Klassendefinition mithilfe des 3D-Programms DAni3D. Die Datenpunkte stammen von 4 unterschiedlichen Substanzen. Die Ellipsen werden über die Datenpunkte geschoben und repräsentieren somit eine eigene Klasse

In Abbildung A.5 ist eine Clusteranalyse wie sie manuell im 3D-Programm DAni3D durchgeführt wird gezeigt. Die Ellipsen werden im Hauptkomponentenraum der Quelldaten erzeugt und können beliebig verschoben werden.

Die Ellipsen repräsentieren jeweils eine eigene Klasse und werden über die entsprechenden Datencluster geschoben. Alle eingeschlossenen Datenpunkte werden nun zu dieser Klasse gezählt.

In Abbildung A.6 ist das Ergebnis des Clusteralgorithmus gezeigt. Der Clusteralgorithmus konnte die 4 unterschiedlichen Stoffe erkennen und in entsprechende Klasse auftrennen.

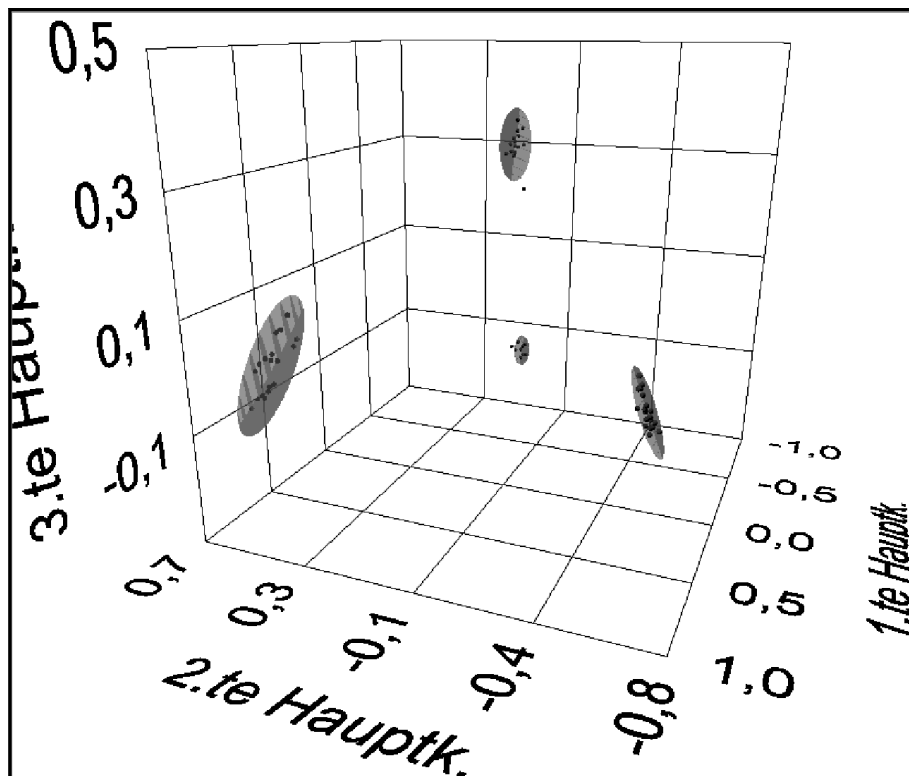


Abbildung A.6: Klassendefinition von 4 unterschiedlichen Substanzen durch einen Clusteralgorithmus

Ein vereinfachtes Flussdiagramm des Prinzip des Clusteralgorithmus befindet sich in Abbildung A.7.

Der Algorithmus basiert auf einem abgewandelten und dem Hauptkomponentenraum angepassten k-means Algorithmus. Die Clusteranalyse beschränkt sich im Hauptkomponentenraum auf drei Dimensionen. Der Algorithmus startet mit der Wahl eines Volumenelements mit welchem der Raum, aufgespannt durch die ersten drei Hauptkomponenten, abgetastet wird und somit eine Dichte pro Volumenelement erzeugt. Ist das Volumenelement zu groß gewählt, wird dieses im nächsten Schritt verkleinert und die Abtastung beginnt von neuem. Die dynamische Auflösung soll verhindern, dass direkt am Anfang Clusterbereiche übersehen werden, wenn die Gesamtanzahl der Datenpunkte klein ist. Wenn die Dichteverteilung berechnet wurde, wird aus jedem Dichtemittelpunkt ein Clustermittelpunkt erzeugt. Diesem Cluster kann optional mit dem Referenzklassenprinzip eine Ausdehnung zugewiesen werden. Anschließend wird zwischen jedem existierenden Cluster die Distanz berechnet. Da jeder Punkt am Anfang einem Cluster zugeordnet wird, können auch Punkte, welche eigentlich zu dem Rand eines dichteren Clusters gehören als eigene Cluster existieren. Aus

dieser Wahrscheinlichkeit ob der Punkt ein Zentrums- oder Randpunkt ist, wird zusammen mit dem Distanzwert eine Überlappungswahrscheinlichkeit der Cluster bestimmt. Wobei die statistische Verteilung innerhalb eines Clusters als gaußförmig angenommen wird. Ist der Grad der Überlappung zu hoch, werden die jeweiligen Cluster miteinander vereint und das Programm startet erneut bei der Erzeugung der Clustermittelpunkte, bis die Anzahl der gefundenen Cluster nicht mehr reduziert werden kann.

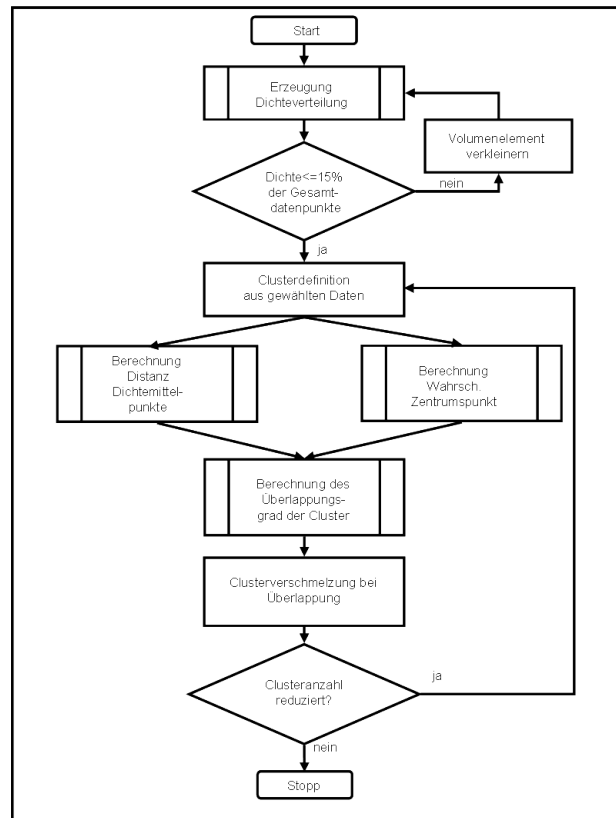


Abbildung A.7: Flussdiagramm des Algorithmus zur 3 dimensionalen Clusteranalyse im Hauptkomponentenraum

## A.2 Steuersoftware zur Herstellung von Referenzgas und des Messablaufs mit QMB-Sensorarrays

Zur Steuerung der Substanzkonzentration mithilfe des Referenzgasgenerators wurde ein entsprechendes Steuerungstool entworfen. Die Eingabemaske zeigt Abbildung A.8. Aus der Liste der Substanzen kann die entsprechende Reinsubstanz ausgewählt werden. Durch die Angabe des Volumenstroms der Reinsubstanz und des Neutralgases zur Verdünnung wird



die entsprechende Konzentration in Abhängigkeit der Temperatur und des Absolutdrucks berechnet. Es ist außerdem möglich die Konzentration direkt anzugeben. Die entsprechenden Volumenströme von Rein- und Substanzgas werden entsprechend zurückgerechnet. Durch die Anzahl der Messpunkte im Reingasmodus <sup>1</sup> kann die Dauer dieser Phase festgelegt werden. Um Druckschwankungen in den Sensorkammern zu vermeiden, wird der fehlende Substanzgasstrom durch einen Reingasstrom ersetzt. Über die Angabe der Anzahl der Messpunkte in der Phase Substanzgas wird entsprechend die Dauer der Substanzgasphase festgelegt. Aufgrund der Reihenschaltung der Sensoren hängt die Dauer der einzelnen Phasen von der Anzahl der Messpunkte und der Anzahl der im Aufbau befindlichen Sensorarrays ab. Sind Reingasphase und Substanzgasphase beendet, wird aus diesen ein Messsignal (Peak) gebildet. Durch Erhöhung der Anzahl der zu bildenden Peaks kann eine statische Absicherung und eine Fehlerbestimmung stattfinden.

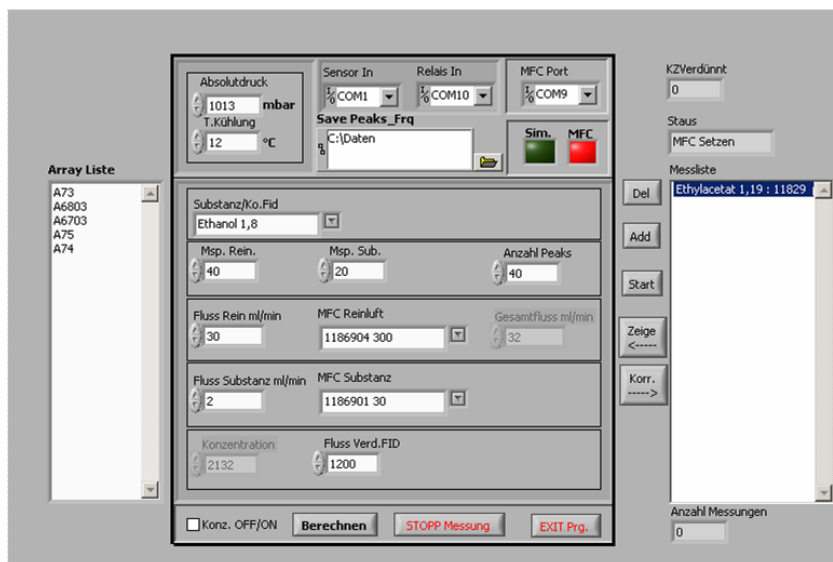


Abbildung A.8: Eingabemaske des vollautomatischen Steuerungsprogramms des Referenzgasgenerators und des Sensorarray Messaufbaus.

Über die in Abbildung A.8 rechts befindliche Liste können ganze Messkampagnen über mehrere Konzentrationen derselben und verschiedener Stoffe gespeichert und automatisch durchgeführt werden. Der Vorteil einer solchen Kampagne ist die Reduzierung von Fehlern in der Gaskonzentrationsherstellung, welcher durch eine Unterbrechung in der Messkette entstehen kann.

Die Messkampagne startet mit der Datenübertragung an die MFCs. Danach kontrolliert der FI-Detektor online die Konzentration des Stoffes. Die Sensorenmessung startet schließlich erst, wenn 90% der theoretisch berechneten Konzentration erreicht ist. Die Konzentration

<sup>1</sup>Als Reingasmodus wird der Zeitraum bezeichnet, in welchem die Sensoren nur mit Reingas betrieben werden.

wird zusätzlich in jeder Reingasphase automatisch kontrolliert, um konsistent Messdaten zu erhalten.

### A.3 Das Steuerprogramm und die Datenerfassung des OdourVector

Wie in Abschnitt 7.4 beschrieben, wird der OdourVector durch einen Mikroprozessor in Verbindung mit einem Speicherchip vollständig autonom gesteuert. Dies ermöglicht zwei unterschiedliche Betriebsmoden zur Datenerfassung, welche in A.9 abgebildet sind.

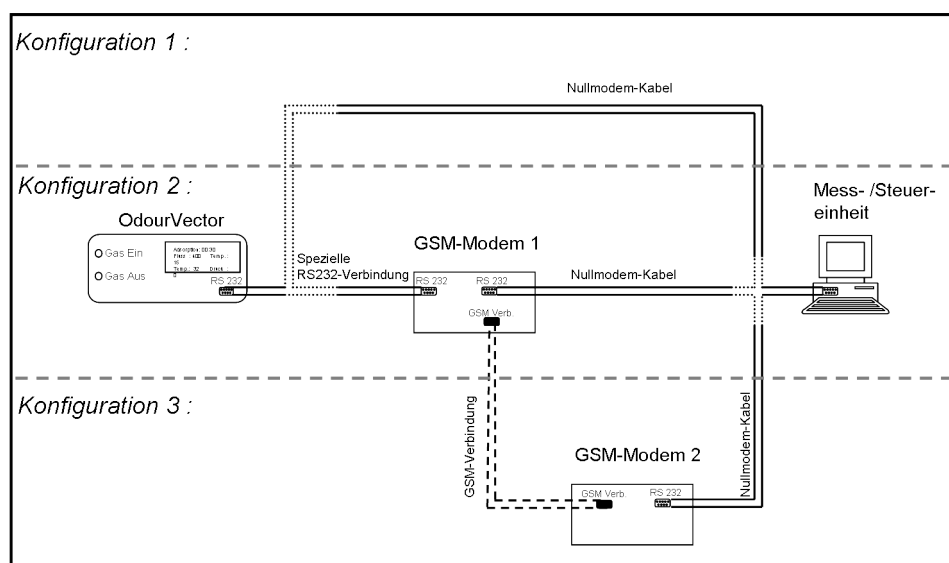


Abbildung A.9: Konfigurationsmöglichkeiten der Datenerfassung des OdourVectors. Die drei Möglichkeiten beinhalten eine direkte Verbindung mit einem Messrechner, eine Verbindung des OdourVectors mit GSM-Modem und eine transparente Verbindung zwischen OdourVector und Rechner mittels zweier GSM-Modems. Bei Konfiguration 1 und 3 dient der Rechner als Datenspeicher und Steuereinheit, während bei Variante zwei das GSM-Modem nur die Datenspeicherung übernimmt.

Die erste Methode besteht in der Erfassung der Daten mithilfe eines externen Steuercomputers. Dieser wird über die serielle Schnittstelle mit einem Nullmodemkabel vernetzt. Die Daten werden dann sekundlich an den Rechner übertragen, so dass eine Echtzeit-Darstellung der gemessenen Frequenzen, Volumenströme und Temperaturen ermöglicht wird. Die Auswertung der Signale findet im OdourVector statt und wird nach jedem Messzyklus zusätzlich übertragen. Dies gestattet eine bequeme und schnelle Analyse der erfassten Daten.

Die zweite Methode ist die Verbindung des OdourVectors mit einem GSM-Modem über ein speziell konfiguriertes Datenkabel. Das Modem ersetzt in diesem Fall den Messrechner, indem es die vom OdourVector nach jedem Messzyklus gesendeten Auswertungen speichert. Die im Modem gesammelten Daten können dann nach einem gewählten Zeitraum per E-Mail an beliebige Empfänger gesendet werden. Da die Speicherkapazität des Modems begrenzt ist, wird die sekundliche Datenübertragung gestoppt. Der OdourVector erkennt dabei automatisch, ob eine Verbindung mit einem Modem oder einem Rechner gegeben ist.

Die Konfiguration der einstellbaren Parametern des OdourVectors ist zur Zeit nur über einen externen Rechner möglich und aufgrund des umfassenden Parameterraums auch praktikabel. Außerdem ist es bei jedem Start einer Messkampagne empfehlenswert, die ersten Messzyklen des OdourVectors sekundlich zu verifizieren, um abnormales Verhalten der Messgeräte oder der zu vermessenden Quelle zu erkennen. Ein erweitertes Steuerprogramm ermöglicht die Herstellung einer transparente Verbindung zwischen Rechner und OdourVector über das Modem. Der OdourVector verhält sich dann entsprechend der ersten Methode zur Datenübertragung und kann per Computer eingestellt werden.

Abbildung A.10 zeigt die Eingabemaske des Steuerprogramms, mit welcher die messrelevanten Parameter eingestellt werden können. Bei Herstellung der Verbindung des Rechners mit dem OdourVector über den Schalter „Verbinden/Trennen“, werden die im *E<sup>2</sup>prom* abgespeicherten Parameter heruntergeladen. Diese können in der Maske verändert und anschließend in den OdourVector über „Parameter übertragen“ hochgeladen werden. In Tabelle C.3 sind die Parameter der einzelnen Phasen zur Übersicht noch einmal mit den wichtigsten Grenzparametern und weiteren Anmerkungen aufgelistet.

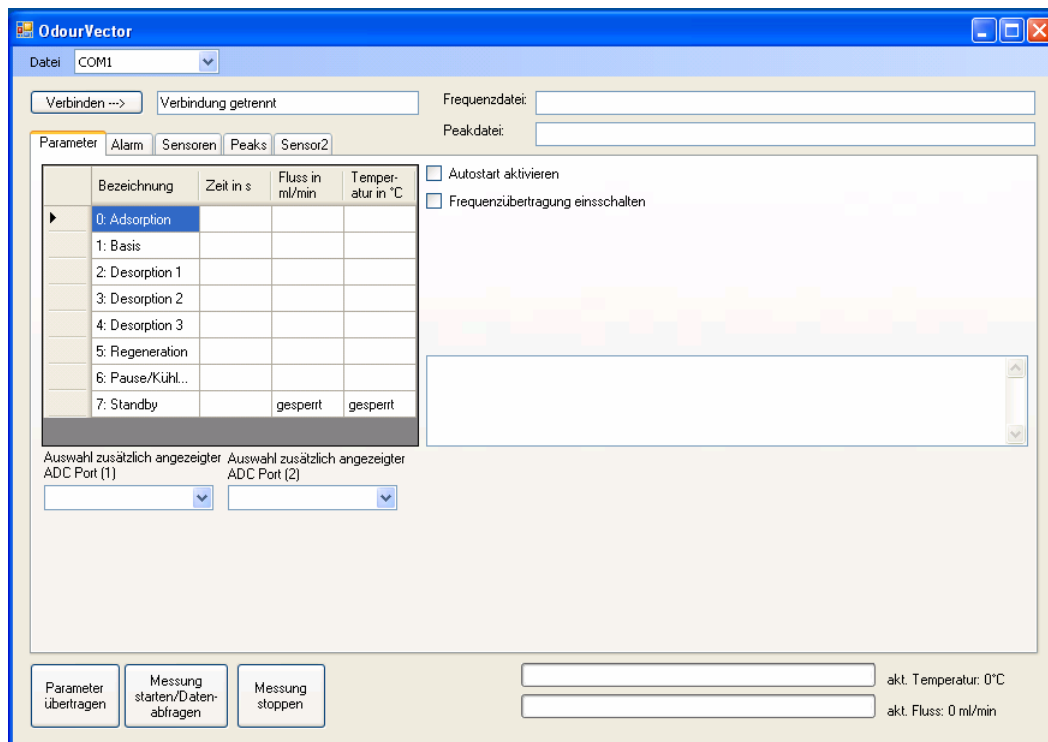


Abbildung A.10: Steuerprogramm des OdourVectors. Das Programm wurde in c++ mit .NET Framework Komponenten implementiert. Die Eingabemaske zeigt die einstellbaren Parameter der unterschiedlichen Phasen des OdourVectors, sowie die Möglichkeit Daten über zwei weitere ADC Ports abzufragen, die Frequenzabfrage manuell zu deaktivieren und den Autostart des OdourVectors zu aktivieren.

# Anhang B

## Diagramme zur spezifischen Sensitivität

### B.1 Diagramme zur spezifischen Sensitivität

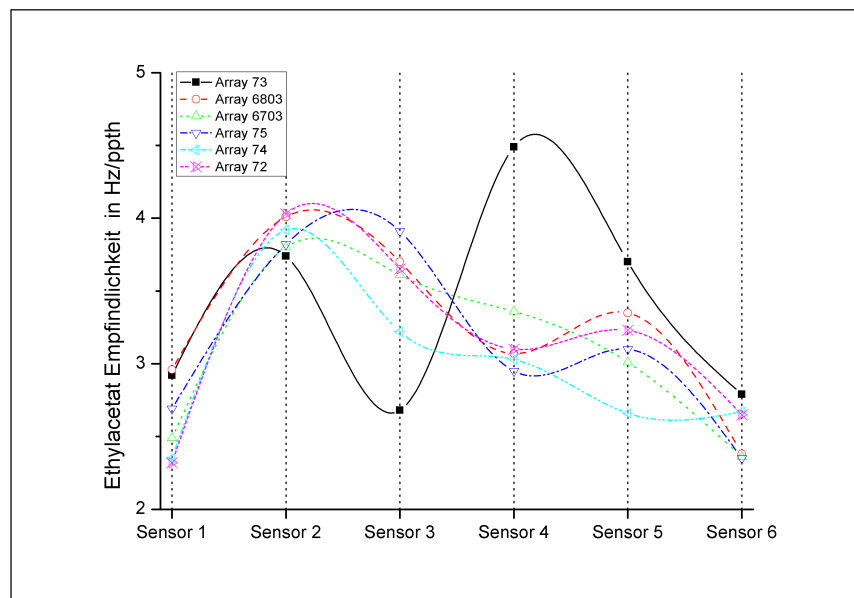


Abbildung B.1: Spezifische Empfindlichkeit der Arrays gegenüber Ethylacetat.

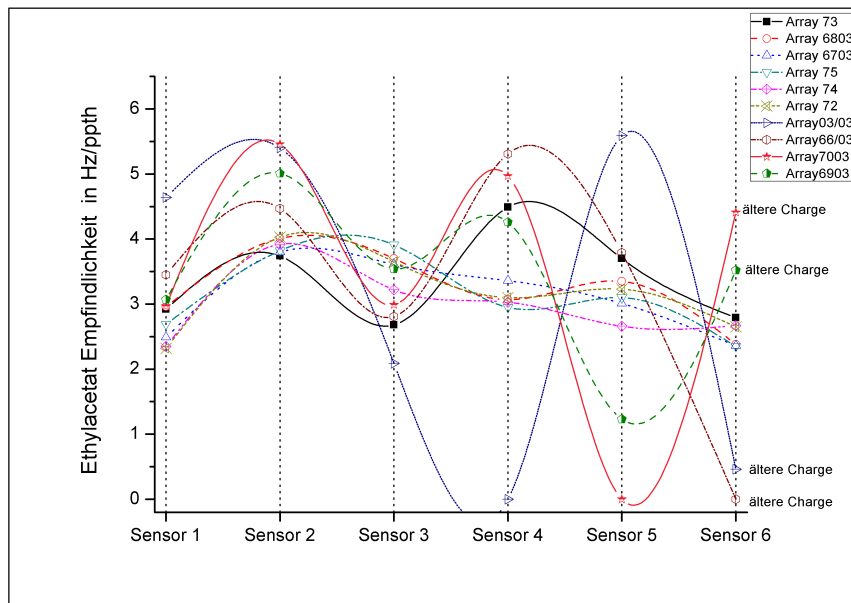


Abbildung B.2: Spezifische Empfindlichkeit von Arrays älterer und neuer Charge gegenüber Ethylacetat.

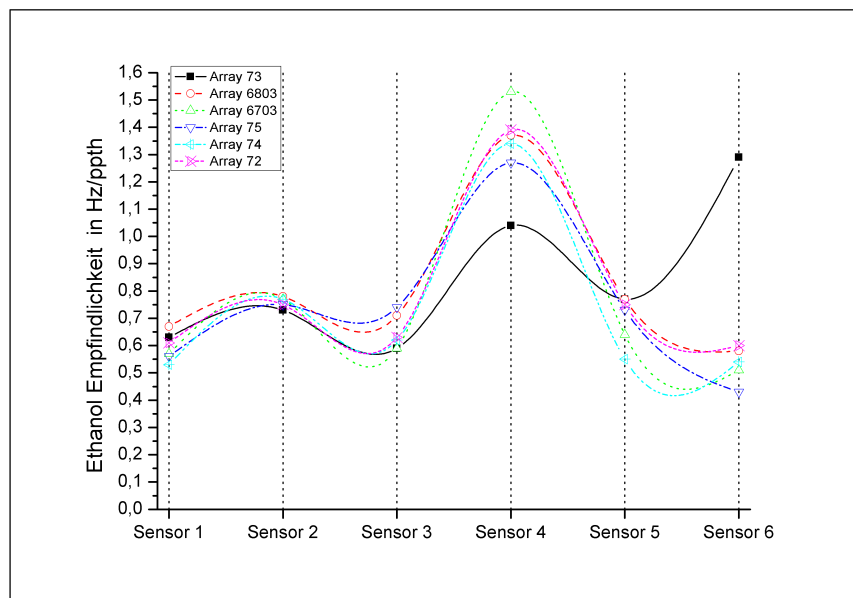


Abbildung B.3: Spezifische Empfindlichkeit der Arrays gegenüber Ethanol.

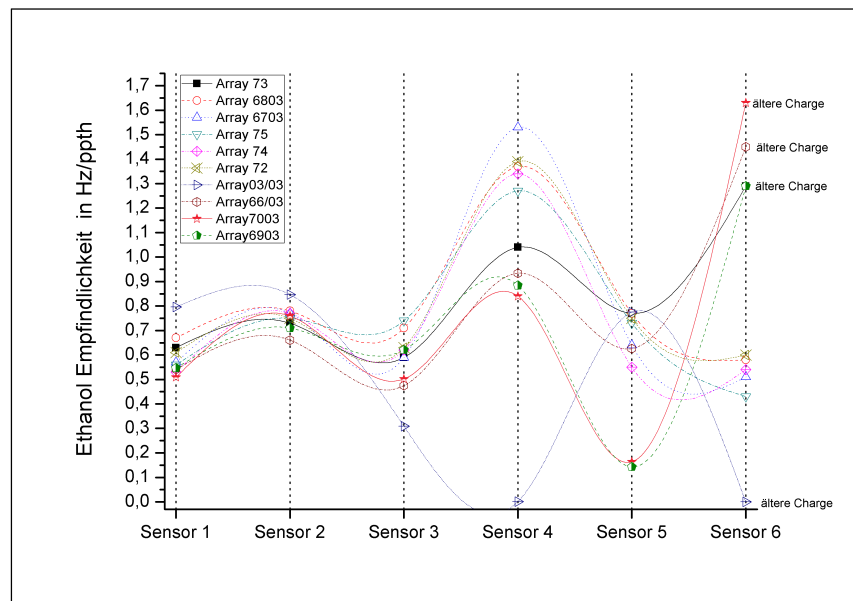


Abbildung B.4: Spezifische Empfindlichkeit von Arrays älterer und neuer Charge gegenüber Ethanol.

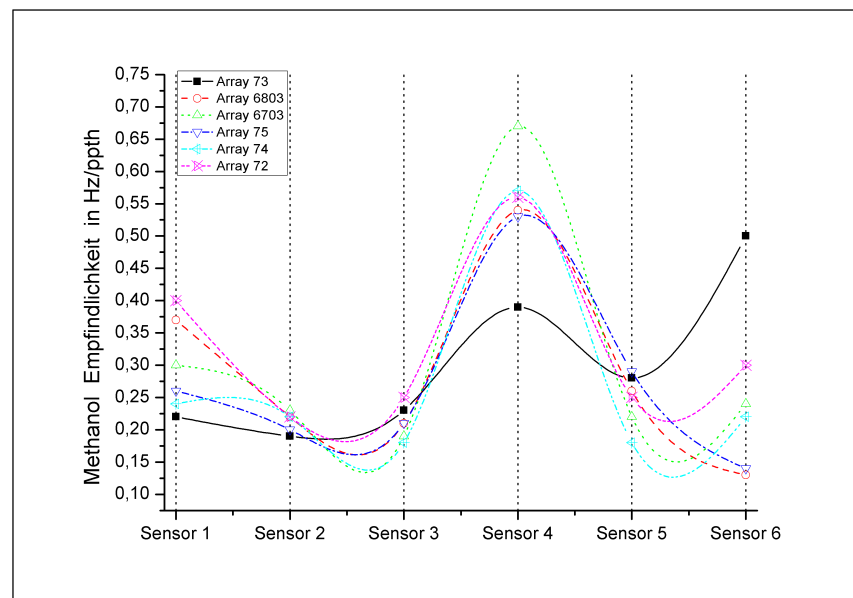


Abbildung B.5: Spezifische Empfindlichkeit der Arrays gegenüber Methanol.

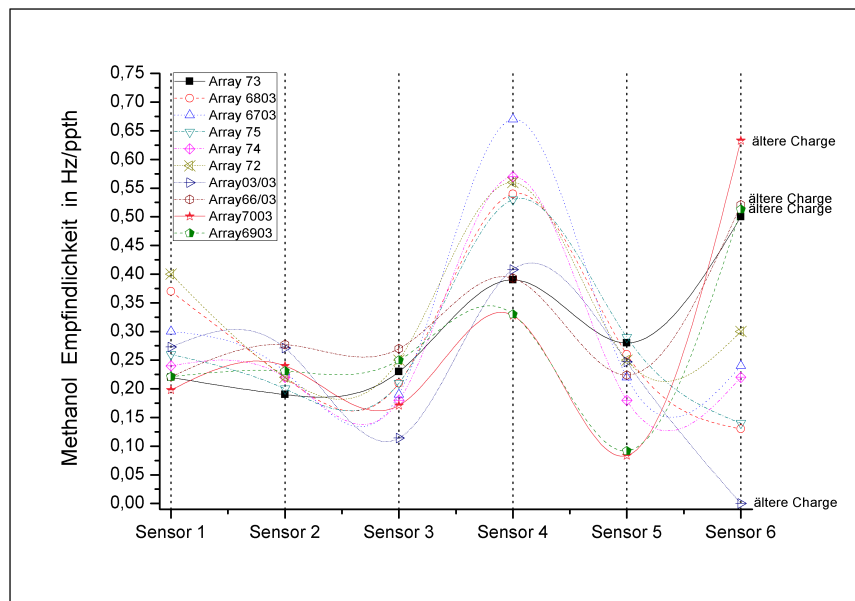


Abbildung B.6: Spezifische Empfindlichkeit von Arrays älterer und neuer Charge gegenüber Methanol.

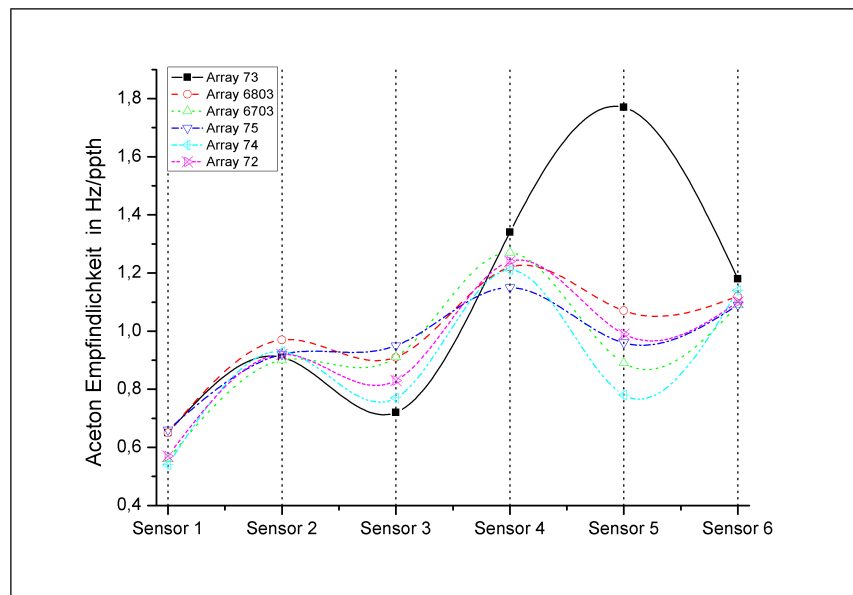


Abbildung B.7: Spezifische Empfindlichkeit der Arrays gegenüber Aceton.



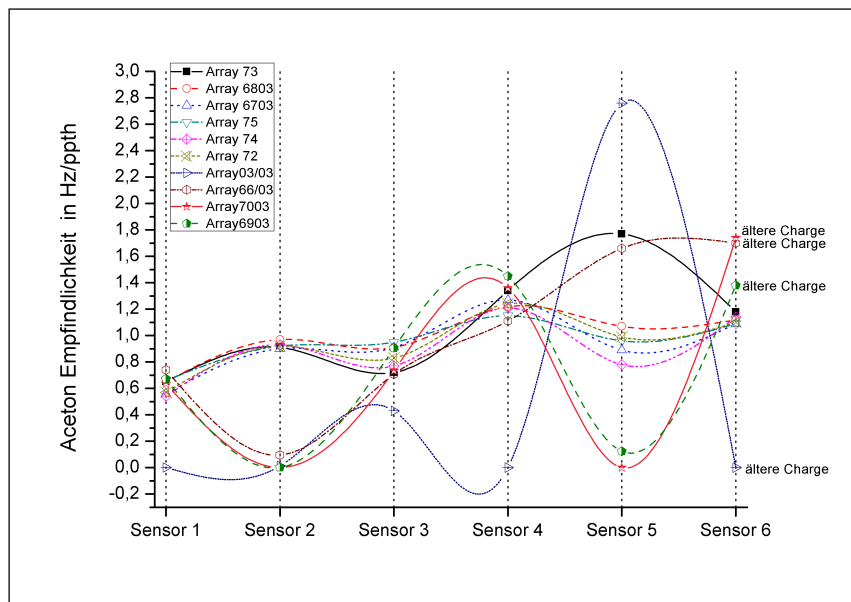


Abbildung B.8: Spezifische Empfindlichkeit von Arrays älterer und neuer Charge gegenüber Aceton.

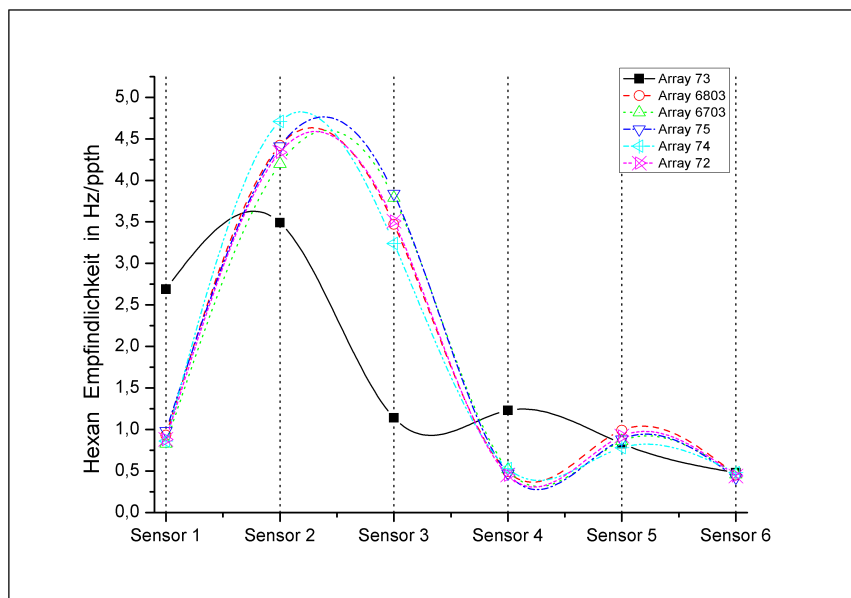


Abbildung B.9: Spezifische Empfindlichkeit der Arrays auf Hexan.

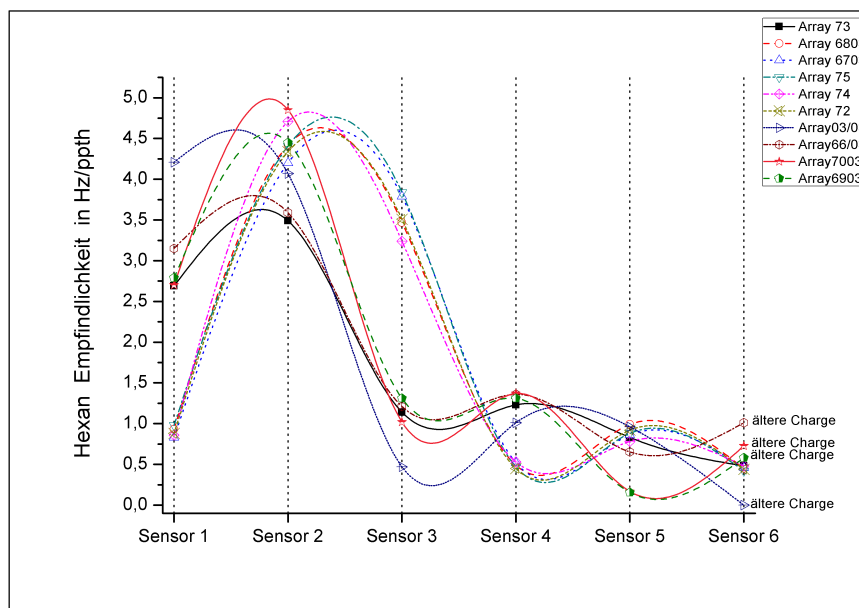


Abbildung B.10: Spezifische Empfindlichkeit von Arrays älterer und neuer Charge gegenüber Hexangas.

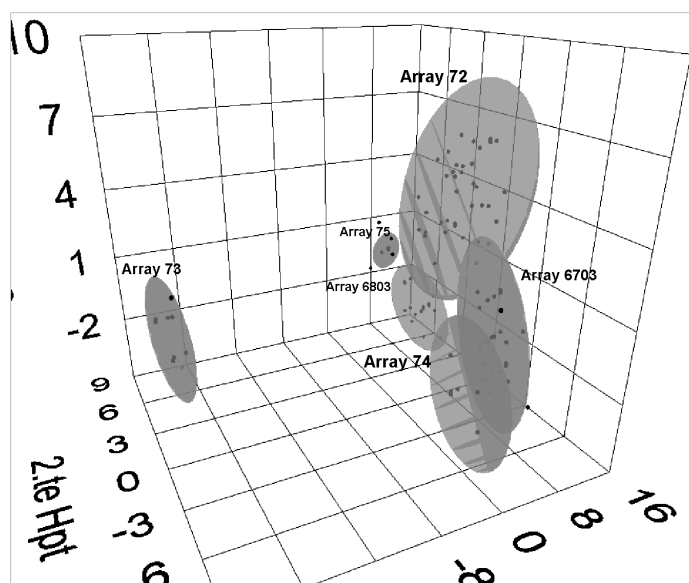


Abbildung B.11: Darstellung der ersten drei Hauptkomponenten nach einer Kahunen-Loeve-Transformation von n-Butanolmessungen mit verschiedenen QMB- Sensorarrays.

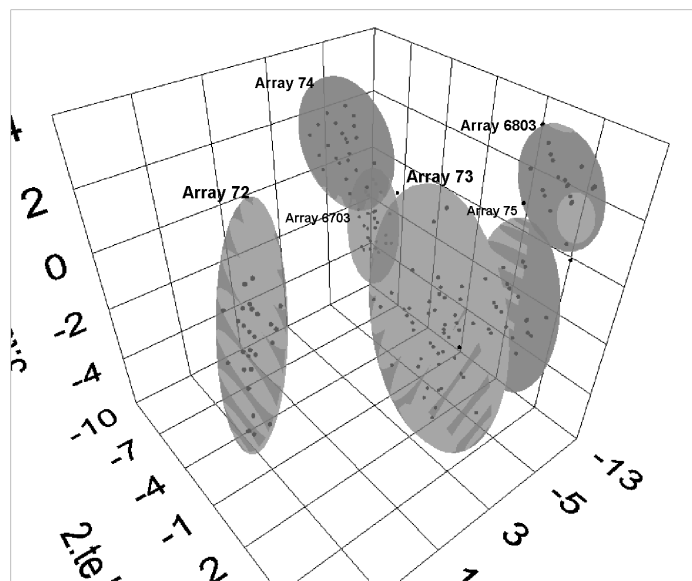


Abbildung B.12: Sensorreaktion auf Ethanolgas. Es sind die Sensorsignale verschiedener QMB-Arrays nach einer Kahunen-Loeve-Transformation dargestellt, wobei die ersten drei Hauptkomponenten aufgetragen wurden.

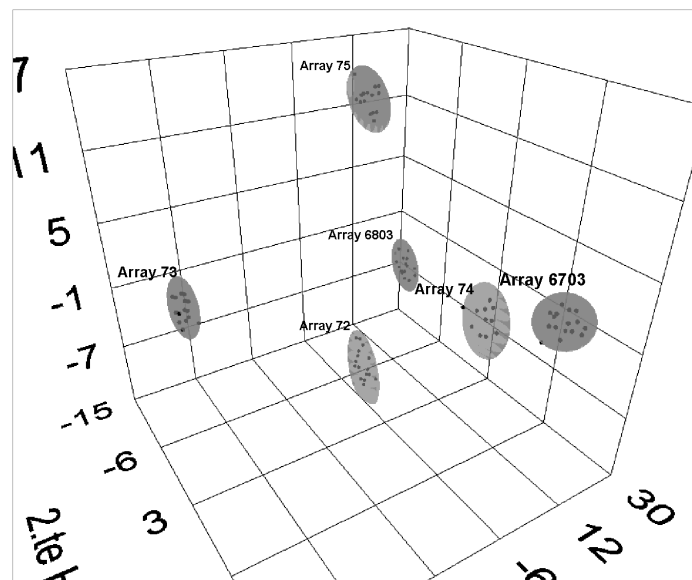


Abbildung B.13: Sensorreaktion auf Methanolgas. Es sind die Sensorsignale verschiedener QMB-Arrays nach einer Kahunen-Loeve-Transformation dargestellt, wobei die ersten drei Hauptkomponenten aufgetragen wurden.

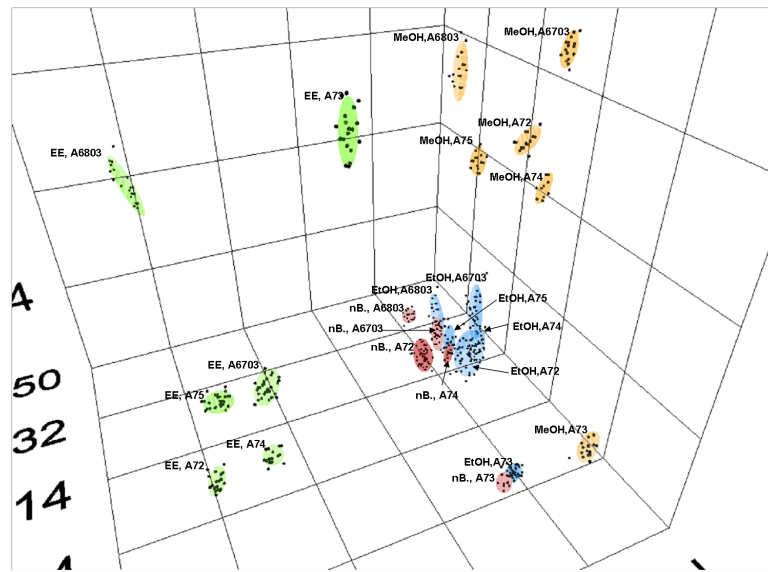


Abbildung B.14: Darstellung der ersten drei Hauptkomponenten nach einer Kohonen-Loeve-Transformation von Methanol(MeOH)-, Ethanol(EtOH)-, Ethylacetat(EE)-, Butanolmesungen(nB.) mit verschiedenen QMB- Sensorarrays.

## B.2 Diagramme zum Kapitel OdourVector

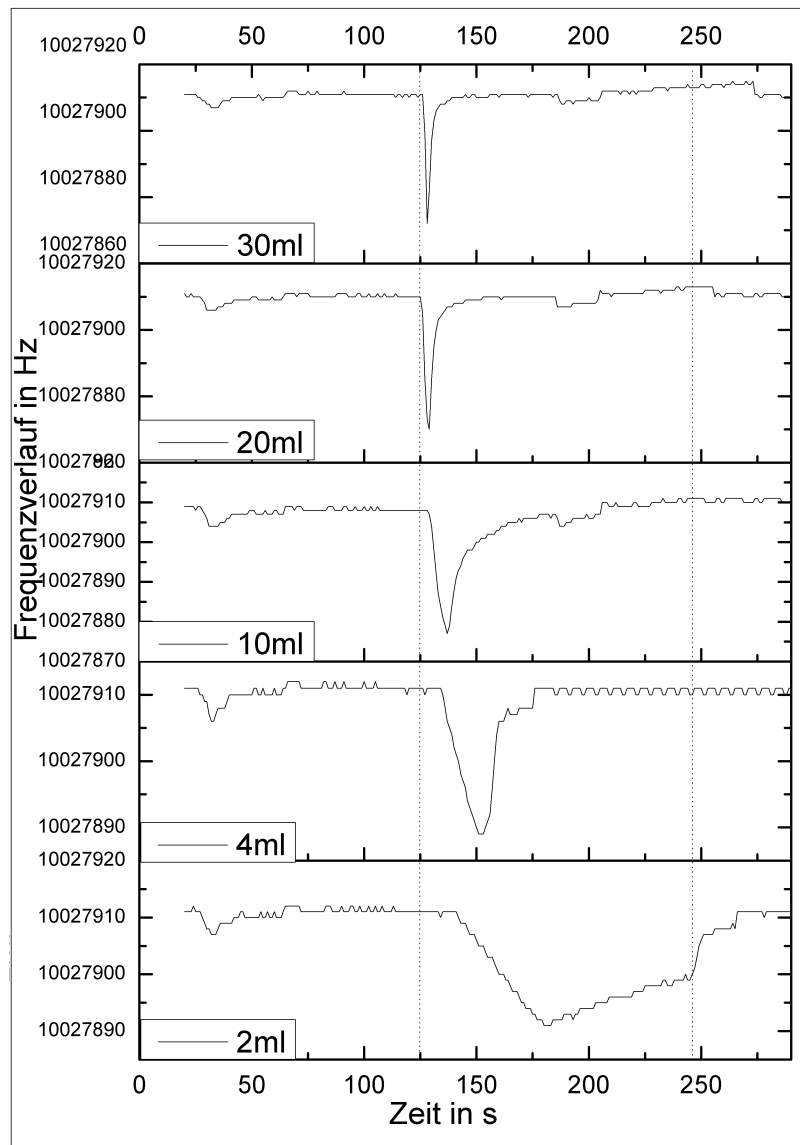


Abbildung B.15: Frequenzverlauf eines Sensors bei 31 ppm n-Butanol bei verschiedenen Flüssen. Die Signalform wird mit abnehmenden Fluss deutlich breiter, verliert aber an Intensität. Um Desorptionseffekte bei unterschiedlichen Flüssen im Adsorber auszuschliessen und um mit Konzentrationsbereichen ähnlicher Ausdehnung bei jeder Messung zu arbeiten, wurde mit konstantem (geringem) Volumenstrom desorbiert und anschliessend mit unterschiedlichen Flüssen in die Sensorkammer eingeströmt.

### B.3 Diagramme zum Kapitel Praxismessungen

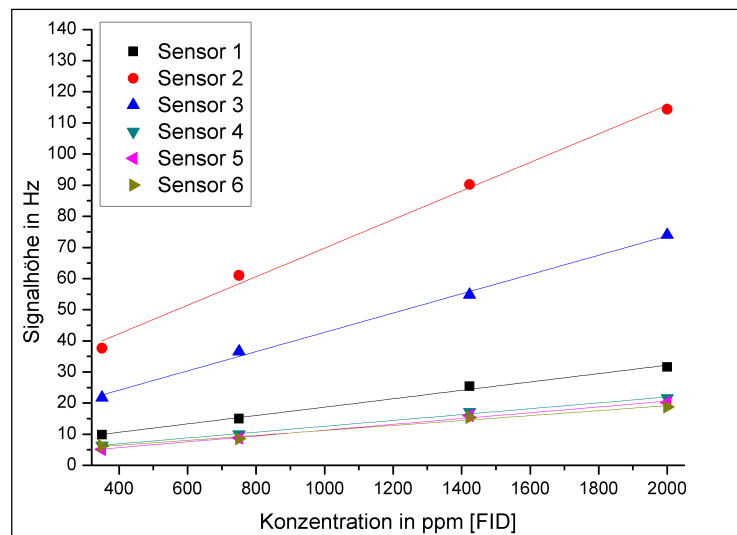


Abbildung B.16: Korrelation der Sensorsignale zu verschiedenen Konzentrationen der Geruchs-  
klasse 1.

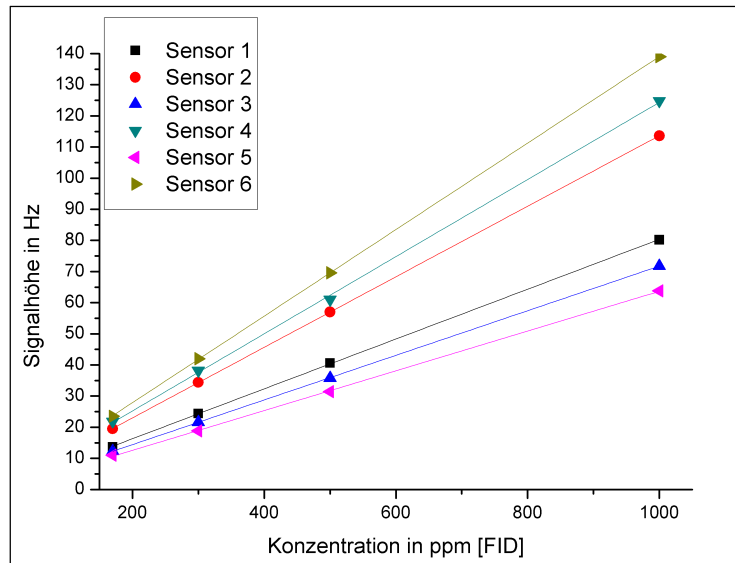


Abbildung B.17: Korrelation der Sensorsignale zu verschiedenen Konzentrationen der Geruchs-  
klasse 2.

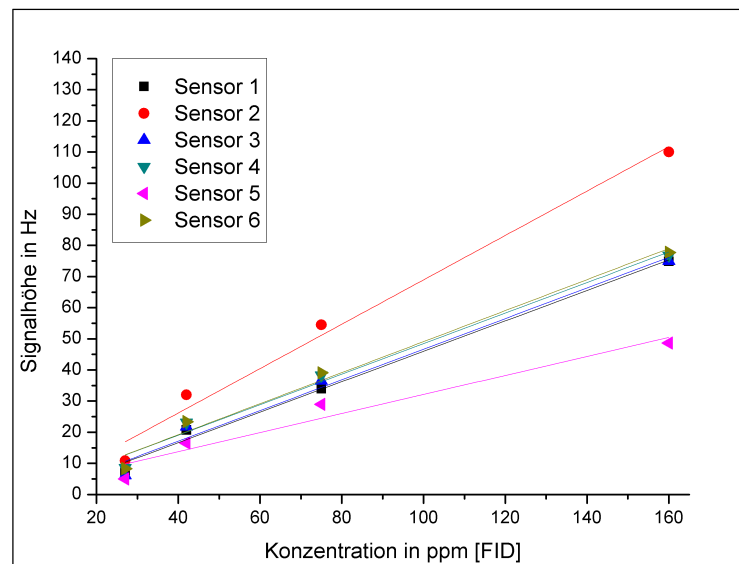


Abbildung B.18: Korrelation der Sensorsignale zu verschiedenen Konzentrationen der Geruchs-  
klasse 4.

# Anhang C : Tabellen

## C.1 Tabelle zum Kapitel Referenzstofferzeugung

Tabelle C.1: Substanzeigenschaften der zur Analyse eingesetzten Stoffe.

Bezeichnung	chem. Formel	Masse $m$ ( $\frac{g}{mol}$ )	Dichte $\rho$ ( $\frac{g}{cm^3}$ )	Dielektr. $\epsilon$	Siedepkt. $T_S$ ( $^{\circ}C$ )	Dampfd. P (mbar)
Aceton	$C_3H_6O$	58.08	0.7856	20.7	56	196.15
n-Butanol	$C_4H_{10}O$	74.12	0.81	17.8	117.2	4.06
Ethanol	$C_2H_6O$	46.07	0.716	24.3	78	43.22
Ethylacetat	$C_4H_8O_2$	88.11	0.8942	6	77	77.22
Hexan	$C_6H_{14}$	86.18	0.6563	2	68.7	128.34
Methanol	$CH_4O$	32.04	0.7872	32.06	65	98.68

## C.2 Tabelle zum Kapitel Untersuchung der Sensorarrays

Tabelle C.2: Bezeichnung der Untersuchten Arrays. Einzelne Sensorschichten von Array 6703\* mussten erneuert werden. Dieses Array wird im folgenden als neues Array 6703 mitgeföhrt.

ältere Charge	neue Charge
Array 03/03	Array 72
Array 6703*	Array 73
Array 66/03	Array 74
Array 6803	Array 75
Array 6903	Array 6403
Array 7003	Array 6703



### C.3 Tabelle zum Kapitel OdourVector

Tabelle C.3: Zusammenfassung der einstellbaren Parameter der verschiedenen Messphasen des OdourVectors. Die Zahlenwerte spiegeln sinnvolle Grenzparameter einer dynamischen Messung wieder, welche eingehalten werden sollten, um einen störungsfreien Messbetrieb zu gewährleisten. (Die Grenzparameter können bei abnormalen Verhalten der Emissionsquelle abweichen.)

Bezeichnung	Dauer in s	Fluss in $\frac{ml}{min}$	Temp. in $^{\circ}C$	Anmerkungen
Adsorption	>30 <240	400	15	Bei hoher Phasendauer besteht die Gefahr der Übersättigung des Messsystems. Bei zu geringer Dauer könnten relevante Geruchskomponenten nicht erfasst werden.
Basislinie	>10	>10 <30	>15	Der Fluss sollte dem der nachfolgenden Desorption entsprechen. Die Berechnung der Basislinie benötigt mind. 10s. Beschädigung der Sensoren durch zu hohen Fluss möglich!
Desorption 1	>30	>10 <30	>15	Durch die Endtemperatur können verschiedene Stoffe ausgetrieben werden. Flüsse unter $10 \frac{ml}{min}$ oder über $30 \frac{ml}{min}$ führen zu unerwünschten Nebeneffekten. Beschädigung der Sensoren durch zu hohen Fluss möglich!
Desorption 2	>30	>10 <30	>15	siehe Desorption 1.
Desorption 3	>30	>10 <30	>15	siehe Desorption 1.
Regeneration	>20	>40 <100	>100	Der erhöhte Fluss und Temperatur bewerkstelligen eine zügige Reinigung des Adsorbers und der Sensoren. Beschädigung der Sensoren durch zu hohen Fluss möglich!
Kühlphase	n.V.	5	<20	Die Temperatur sollte der Adsorbertemperatur entsprechen, so dass der neue Messzyklus nicht verfrüht startet. Der Fluss sollte niedrig gehalten werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] A., Gramm A.; S.: Gefahr kann man riechen - Gassesnorsysteme in der Sicherheitstechnik. In: *Magazin Forschung* (2001)
- [2] ARLT, W.: *Grundzüge der Thermodynamik II*
- [3] A.S., Yuwono: *Odour Pollution in the Environment: Detection of Biogenic Odour Emissions Using a QCM Sensor Array - Based Instrument*, Universität Bonn, Diss., 2003
- [4] B., Feise: *Einsatz eines chemo-sensorischen Online-Geruchsmesssystems für Geruchsmessungen auf einer kommunalen Kläranalage.*, FH Bingen, Diplomarbeit, 2004
- [5] BACKHAUS, B.; Plinke W. K.; Erichson E. K.; Erichson: *Multivariate Analysemethoden*. Springer Verlag, 2008
- [6] BARTLETT, P.N.; Gardner J.: *E Applied Sciences*. Bd. 212: *Odour sensors for an electronic nose, Sensors and sensory systems for an electronic nose*. NATO ASI Series, 1992. – 31–51 S.
- [7] BECKER, H.: *Reflektierte Oberflächenwellen: Eine neue Methode der Sensorik*, Universität Heidelberg, Diss., 1995
- [8] BETTINELLI M., Bicego M.; Tessari G.; Tecchiolli G.: A comparative analysis of basic pattern recognition techniques for the development of small size electronic nose. In: *Sensors & Actuators B* 85 (2002), S. 137–144
- [9] BLACKWOOD, D.; Josowicz M.: Work Function and Spectroscopic Studies of Interactions between Conducting Polymers and Organic Vapors. In: *Journal of Physical Chemistry* (1991)
- [10] BOEKER, P.: *Die Objektivierung des Geruchseindrucks*. Habilitationsschrift 2003
- [11] BOEKER, P. ; Wallenfang O.; Horner G.: Mechanistic model of diffusion and reaction in thin sensor layers-the DIRMAS model. In: *Sensors & Actuators B* 70
- [12] BOEKER, T. P.; H. P.; Haas: Die Messunsicherheit der Olfaktometrie. In: *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 67 (2007), S. 331–340

- [13] BRONSTEIN, K.A.; Musiol G.; Mühlig H. I.N.; Semendjajew S. I.N.; Semendjajew: *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, 1996
- [14] BUCHHOLZ, R.; Kröücken W.: *Die Mercator-Projektion (Broschüre)*. ISBN: 3930640368, 1994
- [15] CONTACT, Phönix: *Datasheet PSM-ME-RS232/RS485-P*
- [16] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik : Mechanik und Wärme*. 4. Springer Verlag Harri Deutsch, 2004
- [17] DICKERT, S.; Sikorski R. F. L.; Landgraf L. F. L.; Landgraf: Host-Guest Chemistry and Chemical Sensors: FT-IR-Analysis and Spectra Simulation of  $CDCl_3$  Inclusion. In: *J. Mol. Model.* (2000)
- [18] DIN, Kommission R. u.: Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie. In: *DIN EN 13725* (2003)
- [19] ECOMA: *Anleitung zum TO8*
- [20] EWO: *Datasheet Mikrofilter*
- [21] FISCHER, G.: *Lineare Algebra*. Vieweg Verlag, 1995
- [22] FISHER, R.A.: The use of multiple measurements in taxonomic problems. In: *Analys of Eugenics* 7 (1936)
- [23] FLEISCHER, M.: Wie Mikrochips riechen lernen. In: *Physik Journal* 5 (2006)
- [24] FLIESSBACH, T.: *Statistische Physik*. Spektrum Verlag, 1995
- [25] G., Niebling: *Strategien der Signalverarbeitung in der Chemosensorik - Konventionelle Methoden und neuronale Netze.*, Technische Universität München, Diss., 1996
- [26] GÖPEL W., Kraus G.; Weimar U.; Gauglitz G.: Mustererkennung und Multikomponentenanalyse bei chemischen Sensoren. In: *Technisches Messen* 62 (1995), S. 229–236
- [27] HAAS, P.; Diekmann B.; Horner G.; Boeker P. T.; Schulze Lammers L. T.; Schulze Lammers: A method for online measurement of odour with a chemosensor system. In: *Sensors & Actuators B* 132 (2007)
- [28] HAAS, T.: *Die Eignung von massensensitiven Chemosensoren zur Langzeitüberwachung umweltrelevanter Geruchsemissionen.*, Universität Bonn, Diplomarbeit, 2004
- [29] HAMACHER, T.: *Entwicklung eines Chemosensorsystems für die Online-Überwachung geruchsintensiver Quellen.*, Universität Bonn, Diss., 2004
- [30] HARTUNG, B. J.; E. J.; Elpelt: *Multivariate Statistik*. Springer Verlag, 1995

- [31] HERMANN, M.: *Numerische Mathematik. 2.* Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2006
- [32] HORNER, G.: *Klassifikation von Gasen unter Verwendung nichtselektiver Chemosenoren*, Technische Universität München, Diss., 1990
- [33] HORNER G., Boeker P.; Hamacher T.; Mannebeck D.; Wimmer P.: Methodik und Technik der Online-Geruchsmessung. In: *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 63 (2003), S. 283–289
- [34] INSTRUMENTS, Brooks: *Instruction Manuals*
- [35] INSTRUMENTS, Brooks: *Communication Instruction Manual.* Brooks Instruments
- [36] JAKUBITH, M.: *Chemische Verfahrenstechnik.* VCH Weinheim, 1991
- [37] JAMES, S.M.; Ali Z.; O'Hare W. D.; Scott S. D.; Scott: Chemical Sensors for Electronic Nose Systems. In: *Microchimica Acta* (2004)
- [38] JANATA, J.: *Principle of Chemical sensors.* Plenum New York, 1989
- [39] KITTLER, J.: Mathematical Methods of Feature Selection in Pattern Recognition. In: *Int. Journal Man-Machine Studies* 7 (1975), S. 603–637
- [40] KITTLER, P.C. J.; Y. J.; Young: A New Approach to Feature Selection Based on the Karhunen-Loeve Expansion. In: *Pattern Recognition Pergamon Press* 5 (1973), S. 335–252
- [41] KRZANOWSKI, W.J.: Some linear transformations for mixture of binary and continuous variables, with particular reference to linear discriminant analysis. In: *Biometrika* 66
- [42] KRZANOWSKI, W.J.: *Principles of Multivariate Analysis.* 1988
- [43] LUCKLUM, P. R.; H. R.; Hauptmann: The quartz crystal microbalance: mass sensitivity, viscoelasticity and acoustic amplification. In: *Sensors and Actuators* 70 (2000)
- [44] LUCKLUM, R.: *Resonante Sensoren.* Habilitationsschrift 2002
- [45] MAXEINER, D. B.; M. B.; Mannebeck: Ringversuche der Olfaktometrie. In: *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 64 (2003), S. 118–123
- [46] MCLACHLAN, G.J.: Mahalanobis Distance. In: *Journal of Science Education* (1999)
- [47] MEIXNER, U. H.; L. H.; Lampe: Metal oxide sensors. In: *Sensors & Actuators B* 33 (1996), S. 198–202
- [48] MITROVICS, J.: *Auswerteverfahren für Gassensorarrays*, Universität Tübingen, Diss., 2004

- [49] NATHAN, S. L.: Comparisons between Mammalian and Artificial Olfaction Based on Arrays of Carbon Black-Polymer Composite Vapor Detectors. In: *Acc. Chem. Res.* (2004)
- [50] NIES, J.: *Supramolekulare Sensoren und Anreicherung von biogenen Geruchsstoffen für die elektronische Olfaktometrie.*, Universität Bonn, Diss., 2004
- [51] PARKER: *Datasheet - FT-IR Purge Gas Filter*
- [52] RATFISCH: *Anleitung zum Analysator RS53-T.*
- [53] SAUERBREY, G.: Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und Mikrowägung. In: *Zeitung für Physik* 155 (1959)
- [54] SCHMIDT, G. R.F. ; T. R.F. ; Thews: *Physiologie des Menschen.* Springer Verlag, 1997
- [55] SCHNEEDER, H.J.; Yatsimirsky A.: *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry.* Wiley, 1999
- [56] SCHWABL, F.: *Statistische Mechanik.* Springer-Verlag, 2000
- [57] SEBER, G.A.: *Multivariate Observations.* Wiley New York, 1984
- [58] SHIRAKAWA, E.; MacDiarmid A.G.; Chiang C.K.; Heeger A. H.; Louis L. H.; Louis: *Advances in Polymer Science.* Bd. Volume 145/1999: *Molecular Engineering of  $\pi$  - Conjugated Polymers, Radical Polymerisation Polyelectrolytes 57-122.* Springer Berlin / Heidelberg
- [59] SIEGMUND, J.: *Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA)*
- [60] T., Nezel: Skript Gassensorik. In: *Center of Chemical Sensors ETH- Technopark Zürich,* 2000
- [61] UWIRA, V.: *Entwicklung eines Meßsystems für Umweltgase mit verbesserter Empfindlichkeit und Selektivität.*, Insitut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, Diss., 1999
- [62] VÖGTLE, F.: *Supramolekulare Chemie.*, B. G. Teubner-Verlag, 1989
- [63] WALLENFANG, O.: *Erstellung eines numerischen Modells zur zeitaufgelösten Prognose luftgetragener Gasausbreitung und deren experimentelle Verifikation.*, Universität Bonn, Diss., 2002
- [64] WITTKOWSKI, M.: *Experimentelle Verifikation von zeitaufgelösten atmosphärischen Ausbreitungsmodellen mittels der Tracergasmessetechnik,* Universität Bonn, Diplomarbeit, 2000