

Sachlicher Abschlussbericht

zum Forschungsthema :

„Entwicklung der Grundlagen für einen Zweikomponentenwärmeleitdetektor zur gleichzeitigen Konzentrationsbestimmung von CO₂ und H₂O-Dampf (Hochfeuchtebereich)“

Projektleiter:	Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Gatzmanga
Ausführende Stelle:	Institut für Medizin & Technik e.V. Aninstitut der Hochschule Anhalt (FH) Bernburger Straße 57 06366 Köthen
Förderung:	aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die AiF gefördertes IGF-Forschungsvorhaben
AiF-Vorhaben-Nr.:	15629 BR
Bewilligungszeitraum:	01.05.2008 – 30.06.2010
Bearbeiter:	Dr.-Ing. J. Kodura (bis 31.08.2009) Dipl. Physiker R. Wittig (ab 15.09.2009) Dipl.-Ing.(FH) S. Perten

1 Zusammenfassung

Der Wettbewerb der Unternehmen sowohl national als auch international zwingt diese, qualitativ hochwertigen Produkte bei niedrigen Produktionskosten und der Einhaltung der gesetzlichen Bestimmungen (Produktsicherheit, Arbeitsschutz) zu liefern. Wesentlich dazu tragen eine preiswerte und effiziente Qualitätskontrolle sowie eine effektive Prozessüberwachung bei. Entscheidende Prozessgrößen in verschiedenen Wirtschaftszweigen sind hier die Kenntnis und die Steuerung der CO₂- und Feuchtekonzentration. Ob als Mess- bzw. Steuergrößen in der Biotechnologie, als wichtige Kenngrößen im Reformingprozess von Brennstoffzellen oder als Einflussgrößen auf das Pflanzenwachstum in Gewächshäusern oder zur Reifebeschleunigung bzw. -dämpfung in Obstlagerstätten sowie hiermit verbunden zur Gefahrenabwehr und Personensicherheit, was die CO₂-Konzentration betrifft, spielen die genannten Gasbestandteile eine wichtige und meist untrennbare Rolle.

Der derzeitige Stand der Technik sind meist die günstigen und robusten Wärmeleitmessgeräte, mit denen die CO₂-Konzentration erfasst werden kann. Bei entsprechend genaueren Messungen in höherpreisigen Segmenten werden Messverfahren, die auf die Infrarotabsorption der Gase beruhen, eingesetzt.

Bei den derzeit auf dem Markt befindlichen preiswerten Lösungen, in denen die CO₂-Konzentration mittels Wärmeleitdetektor gemessen wird, sind die Ergebnisse durch die Überlagerung von dem durch die Feuchte entstehenden Zusatzmesssignal stark fehlerbehaftet. Um den Fehler durch das verfälschte Ausgangssignal zu kompensieren, wird die Feuchte bei den bisherigen Systemen gleichzeitig mit einem kapazitiven Sensor gemessen. Allgemein bekannt ist, dass solche kapazitiven Sensoren driften, und bei Feuchtegehalten von > 95 % nicht mehr fehlerfrei arbeiten. Damit gibt es derzeit keine preiswerte Lösung für dieses Problem, welches den Ausschlag für dieses Forschungsvorhaben gab.

Die Entwickler haben sich die Aufgabe gestellt, die Grundlagen für einen neuartigen, robusten, zuverlässigen und kostengünstigen Zweikomponentenwärmeleitdetektor zu entwickeln, mit dem die Konzentrationen von Kohlendioxid und Wasserdampf (Feuchte) kontinuierlich erfasst werden kann. Das entwickelte Messsystem weist folgende Eigenschaften auf:

- kontinuierliche Erfassung von CO₂ und Wasserdampf (Feuchte) mit einem Sensorsystem und einer Auswerteeinheit (vorerst vertretbare Messfehler nur unter definierten Messbedingungen)
- kostengünstig in der Herstellung, verschleißfrei und lageunabhängig arbeitend
- mit Heißluft und Wasserdampf sterilisierbare Messzelle
- alle messgasberührenden Teile des Sensors sind temperatur- und druckstabil

Im Ergebnis der Arbeiten liegt ein Funktionsmuster des Zweikomponentenwärmeleitdetektors vor, welches CO₂ feuchtekorrigiert und verschiedene Feuchten messen kann. Die in der Konstruktion des Detektorsystems eingesetzten Komponenten sind preisgünstig in der Anschaffung und erlauben nach ersten Abschätzungen eine Fertigung des Hardwaresystems ohne Elektronik im avisierten Preissegment zwischen 20€ - 25€. Hauptbestandteil des Wärmeleitensors sind mikromechanisch gefertigte Platinelemente, die durch Laserstrukturierung hochgenau gefertigt und durch Schutzüberzüge eine ausreichende chemische Resistenz und Temperaturfestigkeit bis 500°C aufweisen. Im Labormaßstab konnte das entwickelte Messverfahren zufriedenstellend verifiziert werden. Ein erster Einsatzfall für eine Funktionsprüfung wurde in einem Begasungsbrutschrank realisiert, der mit Heißluft bei 90°C sterilisiert wird.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

2 Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

Im Vordergrund der ersten Arbeiten zum Forschungsthema stand der Aufbau eines für die Entwicklung des Zweikomponentenwärmeleitdetektors notwendigen und geeigneten Gasmisch- und Referenzmessplatzes. In diesen Aufbau sollten vor allem bereits vorhandene bzw. schnell beschaffbare Komponenten integriert werden. Die wichtigsten Aufgaben dieses Versuchsstandes sind, die Bereitstellung eines definierbaren Gasgemisches, bestehend aus den notwendigen Gaskomponenten, das Vorhandensein entsprechend geeigneter und vom Wärmeleitprinzip abweichender Referenzmesstechnik, die entsprechend reproduzierbare Messwerte liefert, sowie eine Ankoppelstelle für den zu entwickelnden Wärmeleitsensor, die es erlauben sollte verschiedene Ausbaustufen dieses Sensors aufzunehmen und somit in den Messkreislauf einzubinden. Zusätzlich ist es notwendig die verschiedenen Abschnitte des Messtandes zu thermostatisieren um eine konstante Feuchte im Versuchstand zu gewährleisten, und die Abhängigkeit des Messverfahrens von Temperaturänderungen zu minimieren.

In der Abbildung 1 ist der gesamte Versuchsstand schematisch dargestellt. Ausgangspunkt für die Herstellung der erforderlichen Gasgemische sind handelsübliche reine Gase, welche in entsprechenden Gasflaschen käuflich erworben wurden. Hierbei handelt es sich um Stickstoff (100% N₂) und Kohlendioxid (100% CO₂). Aus diesen Gasen werden unter Verwendung eines Gasmischgerätes, basierend auf speziell für diese Gase kalibrierten Massendurchflusscontrollern (Fa. Bronkhorst), die erforderlichen Gasgemische, wie z.B. 5% CO₂ / 95% N₂, hergestellt. Zur Überprüfung dieser erzeugten Gasgemische stehen spezifizierete Prüfgase (z.B. 5% CO₂ in N₂) mit festem Gasgemisch zur Verfügung, die eine Gegenprüfung des Misch- bzw. Referenzmesssystems erlauben. Der Gasmischplatz erlaubt die Herstellung von Mischungsverhältnissen zwischen 1% CO₂ / 99% N₂ bis zu 99% CO₂ / 1% N₂. Die jedoch interessierenden Gemische liegen zwischen 1% bis 21% CO₂ in Stickstoff.

An den Gasmischplatz schließt sich die Gasbefeuchtung an. Zu diesem Zweck wird das Gasgemisch in einen mit Wasser gefüllten und temperierten Behälter geleitet. Das Gasgemisch erwärmt sich beim Durchströmen des Wasserbades und nimmt Feuchtigkeit bis zur Sättigung auf. Anschließend erfolgt über einen Kühlthermostaten eine definierte Abkühlung des Gasgemisches zur Taupunkteinstellung. Hierüber werden die erforderlichen Gasfeuchten zwischen 40% und 100% relative Feuchte eingestellt. Nachdem das Gasgemisch definiert befeuchtet wurde erfolgt die Durchströmung des Messvolumens, in welchem die Referenzmesstechnik und der jeweils entwickelte Zweikomponentenwärmeleitaufbau integriert sind (siehe Abb. 2 und 3). Dieser Messabschnitt wird ebenfalls thermostatisiert, so dass das Gasgemisch die eingestellte Feuchte behält, und es zudem nicht zur Kondensation in dem Messvolumen kommt. Die Referenzmesstechnik für die Feuchte besteht aus einem optischen Taupunkt-Transmitter der Fa. MICHELL INSTRUMENTS GmbH gekoppelt mit einem Platin-Temperatursensor.

Gasmischplatz, Versuchs- und Referenzmesstechnik (schematisch)

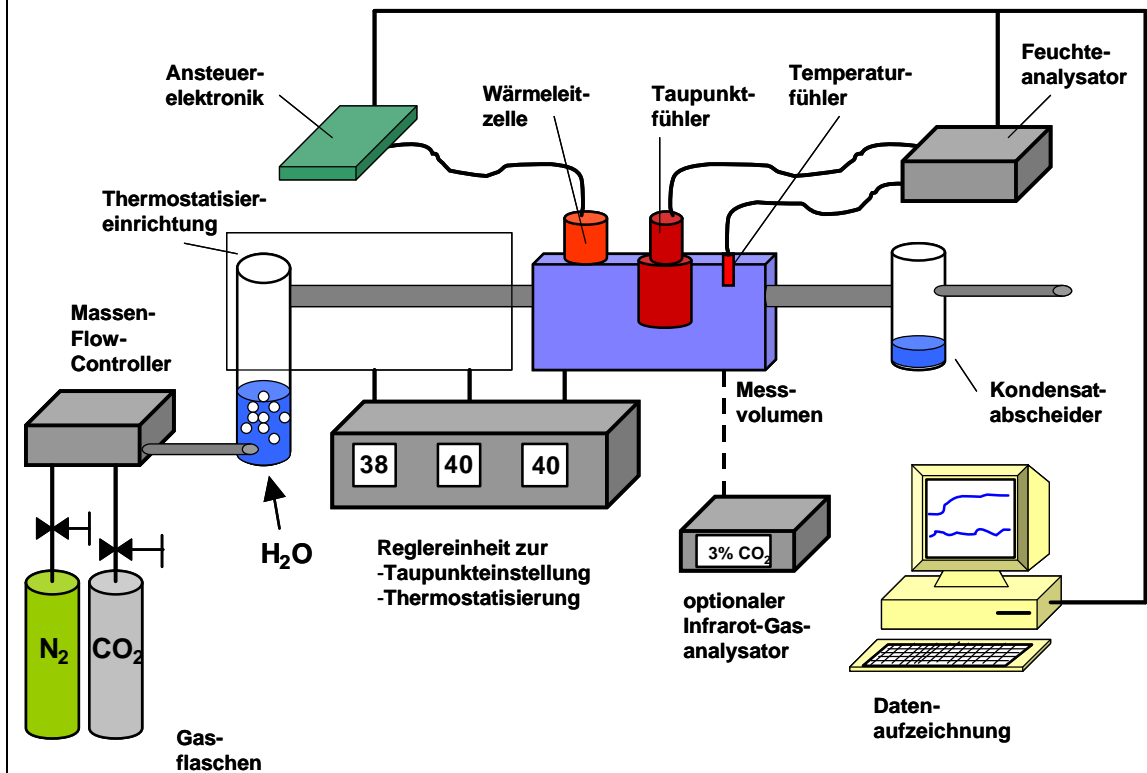


Abb. 1: Übersichts-Darstellung des Gasmischplatzes mit Referenzmesstechnik und Integration des Zweikomponentenwärmeleitensors

An diesem Messvolumen befindet sich auch die entsprechende Ankoppelstelle für den zu entwickelnden Wärmeleitensor. Diese Anordnung ermöglicht eine parallele Messung der Gasfeuchte mit dem Wärmeleitensor und gleichzeitig mit dem Referenzfeuchtemesssystem. Nachdem das befeuchtete Gasgemisch das Messvolumen durchströmt hat, wird in einem Kondensatabscheider die Feuchte entzogen, und das Gasgemisch einer Abluftleitung zugeführt.

Die Messdatenerfassung erfolgt über die serielle Schnittstelle eines angeschlossenen Computers, der die Daten des optischen Taupunkt-Transmitters und die Messwerte des entwickelten Wärmeleitensors aufzeichnet. Des Weiteren dient der Computer zur Steuerung einer für den Wärmeleitensor entwickelten Ansteuer- und Aufzeichnungselektronik, worauf weiter unten noch spezieller eingegangen wird. Die Abbildung 4 zeigt eine Ausbaustufe des entwickelten Wärmeleitfähigkeitssensors mit angeschlossener Anstauerelektronik.

Zur Überprüfung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der mittels der Massendurchflusscontroller erstellten Gasgemische steht zusätzlich zu den bereits genannten Prüfgasen ein Infrarot-Gasanalysator zur Verfügung, der für die Kohlendioxidbestimmung geeicht ist, und bei Bedarf an das Messvolumen adaptiert werden kann.

Zur Überwachung eines konstanten Gasdurchflusses durch den gesamten Messplatz sind vor dem Wasserbad und nach dem Kondensatabscheider 2 Schwebekörperdurchflussmesser in den Versuchsstand aufgenommen worden.

Somit ist die Kontrolle eines in den Messungen notwendigen Durchflusses möglich.

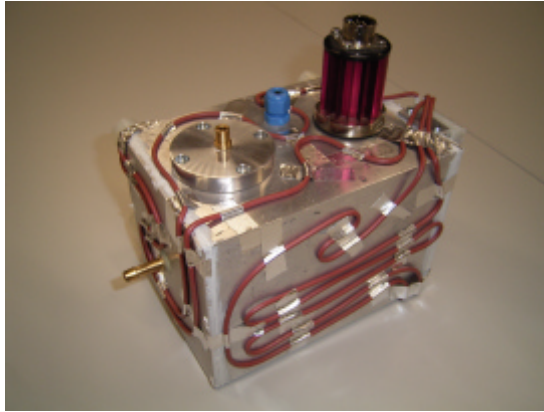


Abb. 2: thermostatisierbares Messvolumen

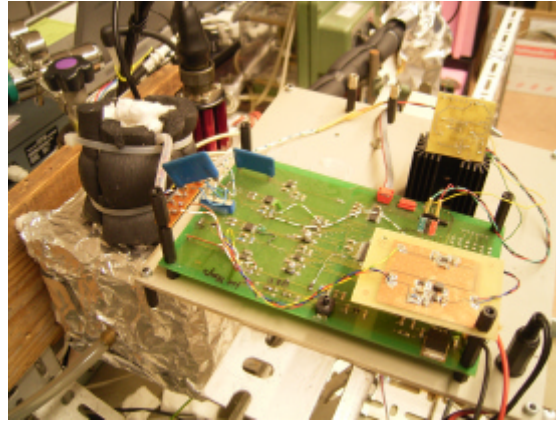


Abb. 3: Versuchsplatz mit Messvolumen (links unten) dem WLD (schwarz isoliert), Referenzmesstechnik (Taupunktspiegel hinter WLD) und der Ansteuerelektronik

Nach Fertigstellung des Versuchsmesstandes wurde die Funktionalität vorerst ohne Wärmeleitsensor anhand mehrerer Messreihen untersucht. Die Gasmischung wurde im Bereich zwischen 0% und 21% CO₂ in den Abstufungen: 0%; 3%; 9%; 15% und 21% CO₂ festgelegt. Diese Mischungen konnten mehrfach mittels des Infrarotgasanalysators nachgemessen und mittels zweier Prüfgase gegengeprüft werden. Das Gasmischsystem arbeitet mit einer sehr hohen Genauigkeit und Reproduzierbarkeit. Bei der Einstellung unterschiedlicher Feuchten können diese nicht genau im Messvolumen messtechnisch nachgewiesen werden. Es stellte sich heraus, dass die am Kühlthermostaten eingestellten Taupunkttemperaturen durchschnittlich um ca. 1,1 Kelvin unter den mit dem optischen Taupunkt-Transmitter ermittelten Werten lagen. Im nachfolgenden Diagramm wird dieser Sachverhalt verdeutlicht. Hierin sind die entsprechenden Vorgabewerte des Taupunktes und die gemessenen Taupunkttemperaturen für fünf Messreihen dargestellt.



Abb. 4: erste Aufbaustufe des Zweikomponenten-WLD (isoliert) mit Ansteuerelektronik

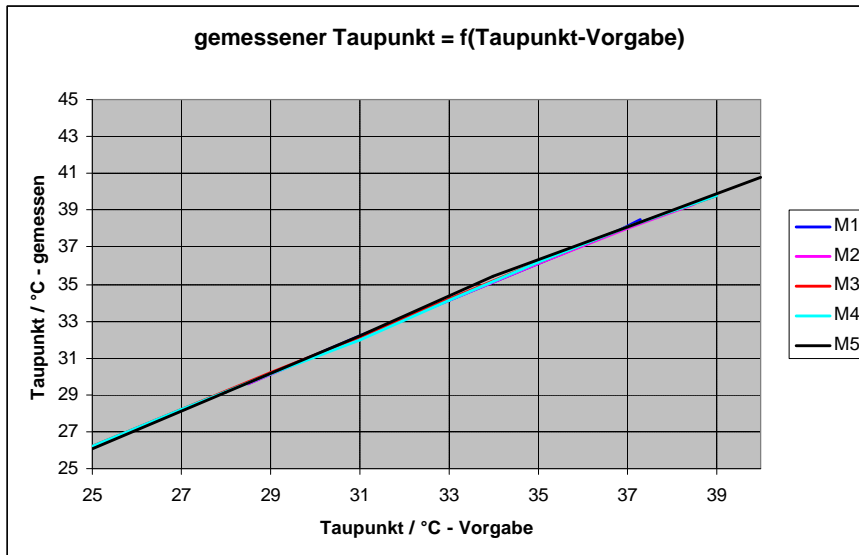


Diagramm 1: Abhängigkeit des gemessenen Taupunktes vom entsprechenden Vorgabewert

Da die Abhängigkeit zwischen den Vorgabe- und Messwerten aber linear und reproduzierbar ist, wie die Messwerte zeigen, ist die Diskrepanz zwischen diesen Werten für die beabsichtigten Untersuchungen an der Wärmeleitzelle nicht von Bedeutung. Lediglich eine kontinuierliche Aufzeichnung der Feuchtemesswerte ist zwingend für die Durchführungen der Untersuchungen an zu entwickelnden Wärmeleitsensor notwendig. Für die Auswertung der Messreihen werden somit immer die gemessenen Taupunktswerte Ausgangspunkt für die Feuchtebestimmung bzw. Korrektur sein.

Neben dem Aufbau des Versuchsstandes stand die Konstruktion einer ersten Wärmeleitzelle im Mittelpunkt der Arbeit. Wie bereits im Projektantrag formuliert sollen in der Zweikomponentenwärmeleitzelle Wolframwendeln als Wärmeleitfähigkeitssensoren zum Einsatz kommen. Eine dieser Wendeln ist in Abbildung 5 abgebildet. Die verwendeten Wolframwendeln besitzen einen sehr großen Temperaturkoeffizienten, woraus sich die prinzipielle Eignung für diesen Einsatzzweck erklärt, und sie sind von den elektrischen und konstruktionstechnischen Eigenschaften sehr gut für den Aufbau einer Wärmeleitzelle nutzbar. Die geringe Masse der verwendeten Wendeln erzeugt gute dynamische Eigenschaften im angestrebten elektrischen Modulationsbetrieb der Wärmeleitzellen.

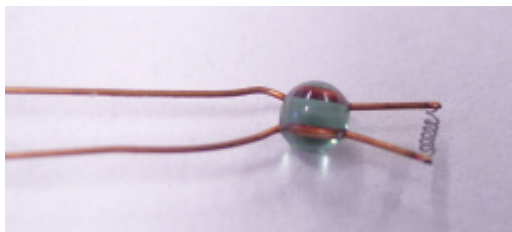


Abb.5: Wolframwendel

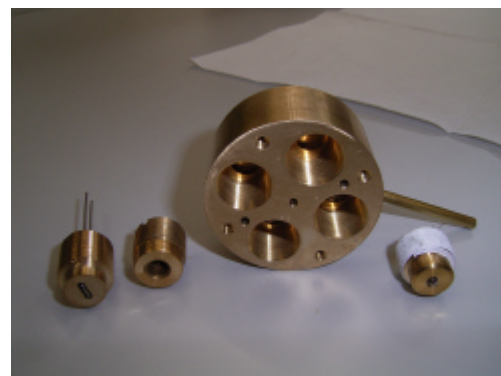


Abb. 6: Zweikomponenten - WLD-Block mit austauschbaren Trägern der Wolframwendeln (hier schon Vollbrückenversion)

In der Abbildung 4 ist der erste Aufbau der kompletten Sensoreinheit (inklusive Ansteuerelektronik) dargestellt. Neben der Ansteuerelektronik befindet sich der Sensorblock, in welchem zwei Wärmeleitzellen, vier Heizelemente zur Thermostatisierung, drei Temperaturmessfühler und die Gasversorgungsanschlüsse integriert sind. Der gesamte Sensorblock ist mit einer Wärmeisolierung aus Mineralwolle umgeben, um eine effektive Thermostatisierung zu ermöglichen. Der Aufbau des Sensorblocks wurde so konzipiert, dass die in den Wärmeleitzellen integrierten Wolframwendeln ausgetauscht werden können (siehe hierzu Abbildung 6). Die Wärmeleitzellen sind nach den allgemein zu berücksichtigenden und derzeit bekannten Kenntnissen und Empfehlungen so dimensioniert worden, dass der Wärmeabtransport von der Heizwendel weitestgehend, wie auch gewünscht, nur durch Wärmeleitung vollzogen wird. Ein Sensor befindet sich in einem abgeschlossenen Gasvolumen (Luft), während der andere Sensor über ein diffusionsfähiges Sintermetall im Kontakt mit dem zu messenden Gas steht. Das Messgas selbst muss dabei ruhen, damit der Wärmetransport ausschließlich durch Wärmeleitung erfolgt, was durch das Sintermetall bewirkt wird. Der gesamte Sensorblock kann zur Thermostatisierung elektrisch beheizt werden. Das applizierte Gasgemisch durchströmt einen längeren mäanderförmigen Gaskanal, wodurch eine Temperierung des Gasgemisches ebenfalls erfolgt. Die Notwendigkeit einer Thermostatisierung von beiden (Sensorblock und Gasgemisch) ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Gasen, deren Einfluss es zu minimieren gilt.

Zur beabsichtigten Bestimmung der Gaskonzentration über die Temperaturänderung der Wolframwendeln infolge einer Wärmeleitfähigkeitsänderung der Gase in der Sensorzelle musste das Temperaturverhalten der Wolframwendeln im Sensorblock untersucht werden. Das Diagramm 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wendel von der Betriebsspannung, die experimentell über Spannungsmessungen bei vorgegebenen Konstantströmen über den daraus berechneten Widerstandswert und dem Temperaturkoeffizienten ermittelt worden ist. Hieraus sind nun die Betriebsparameter bestimmbar, die es erlauben die Wendel auf eine konstante vorgegebene Temperatur im statischen Betriebsmodus und auf eine entsprechende maximale Temperatur in den modulierten Betriebsarten einzustellen. Für die ersten Gasnachweisversuche von CO₂ wurden folgende Betriebsparameter festgelegt: Thermostatisierung des Sensorblocks auf 40°C und eine Wendeltemperatur von ca. 200°C, was einer Betriebsspannung für die Wendeln von 0,8V in der thermostatisierten Zelle entspricht.

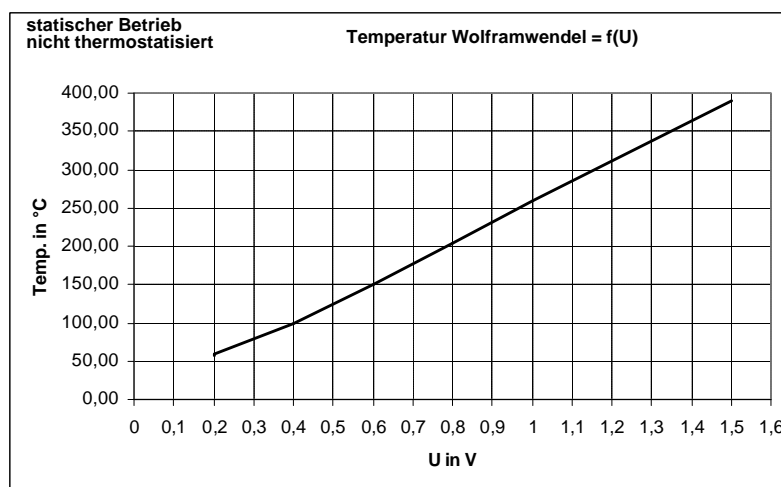


Diagramm 2: Temperaturabhängigkeit der Wolframwendel von der Betriebsspannung

Der konstruierte Sensorblock besteht aus Messing, da sich dieses Material in erster Linie gut bearbeiten lässt, es eine für die Thermostatisierung sehr gute Wärmeleitfähigkeit besitzt, und es entsprechend für den Anwendungsfall sterilisierbar und korrosionsfest ist. Die Wolframwendeln sind in den entsprechenden austauschbaren Aufnahmeblöcken (siehe Abbildung 6) eingeklebt. Die Auswechselbarkeit der Wolframwendeln wurde in diesem Stadium des Aufbaus angewendet, damit jederzeit eine Kontrolle der Wendeln und ein Ersatz bei Versagen der Wendel möglich ist. Da der gesamte Sensorblock temperaturbeständig bis 180°C sein soll, mussten für die Klebung mehrere Klebstoffe analysiert und ausprobiert werden. Neben der Temperaturbeständigkeit des Klebstoffes, sollte er nach Möglichkeit wenig oder nicht ausgasen, da dies zur Beeinflussung der Messung speziell in den Referenzvolumina führen kann. Außerdem darf zwischen den Anschlussdrähten der Messwendel keine elektrisch leitfähige Verbindung untereinander oder zum Aufnahmeblock entstehen. Diese Forderungen grenzten die Auswahl an Hochtemperaturklebstoffen schon stark ein, da viele ein Zusatz von verschiedenen Metallpulvern enthalten.

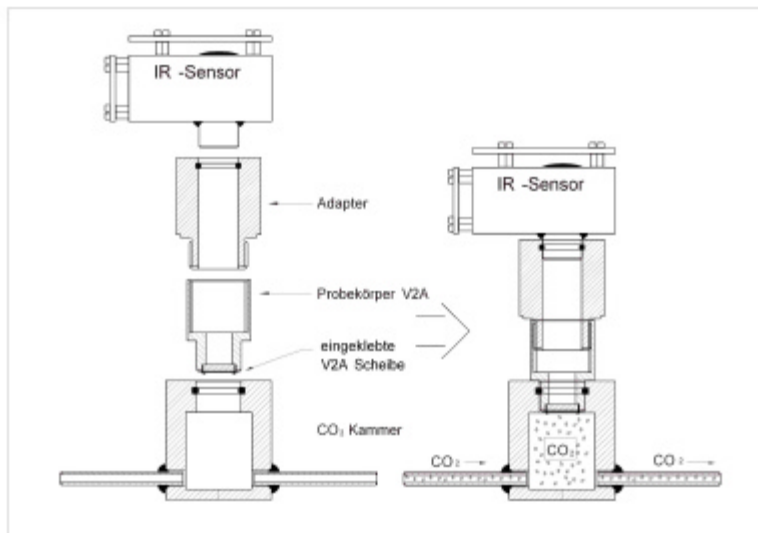


Abb. 7: schematische Versuchsordnung zur Evaluierung geeigneter sterilisationsfester Klebstoffe

Für die durchzuführenden Untersuchungen wurde ein spezieller Messaufbau hergestellt, dessen Konstruktion in Abbildung 7 dargestellt ist. Der Probekörper für die Klebungen besteht aus einem Edelstahlzylinder (V2A) in den eine Edelstahlscheibe (V2A) eingeklebt wurde (siehe Abb. 8). Dieser Aufbau wurde aus folgenden Gründen favorisiert:

Als Material wurde Edelstahl gewählt, da dieses Material mit großer Wahrscheinlichkeit bei Applikationen in der Biomedizin- und Lebensmitteltechnik, als potentielle Einsatzgebiete, Anwendung findet und viele Klebstoffe schlecht an diesem Material haften.

Der entwickelte Klebeprobekörper lässt sich einfach in einen Messaufbau integrieren, in welchem ein Dichtigkeitstest mit Hilfe einer IR-CO₂-Messzelle (Messbereich 20 Vol.%; Messgenauigkeit 0,4% bei 10 Vol.% CO₂) leicht durchführbar ist (Abbildung 7).

In den durchgeführten Untersuchungen kamen vorrangig Klebstoffe der Firmen A-REMCO / KAGER, POLYTEC-PT und T-E-Klebetchnik Hannover zum Einsatz. Einen Überblick der verwendeten Klebstoffe gibt die folgende Tabelle, welche auch Angaben zu den Eigenschaften und Testergebnissen enthält.

Nr.	Kleber Typ	Verarbeitung	Härtung	Temp.-festigkeit	Bewertung nach Härtung	Stress	Gasdichtheit
1	AREMCO Seal 529	Einkomp. zum Gießen	1h bei 100°C + 1h bei 260°C	bis 316°C	wirft Blasen, kein durchgehender Klebefilm	nur gehärtet	nicht geprüft
2	Eoxy Nr. 2220	2 Komp. 100/28	2h bei 100°C / 24h bei 25°C	bis 204°C	gleichmäßige glasartige Oberfläche	6x bis 200°C	undicht; gerissen
3	Duralco 4700	2 Komp. 100/28	2h bei 120°C+ 4h bei 180°C	bis 315°C	glatte matte Oberfläche	38x bis 200°C	dicht
4	Epoxy Nr. 8601	2 Komp. 50/50	24h bei Raumtemp.	bis 300°C	festе porige Oberfläche	38x bis 200°C	dicht
5	Klebesystem 3300	Einkomp. Paste	24h bei 25°C	bis 350°C	porige Oberflä./ bei hoher Temp weich	20x bis 200°C	dicht (wenn kalt)
6	Permabond E3632	2 Komp. 2:1	72h bei 25°C + 1h bei 60°C	bis 250°C	braun klar, gleichmäßig glasartig	20x bis 200°C	dicht
7	Resbond 989	Einkomp. Paste	24h bei 25°C + 4h bei 200°C	bis 1650°C	weiß, keramisch, bindet schlecht an Metall	nur gehärtet	undicht

Tabelle 1: Übersichtstabelle mit den eingesetzten Klebstoffen

Die Auswahlkriterien der Kleber waren hauptsächlich die Temperaturfestigkeit, eine möglichst geringe Ausgasung und die Gasdichtheit. Insgesamt wurden 7 verschiedene Klebstoffe untersucht. Die Untersuchungsroutine gliederte sich in folgende Arbeitsschritte:

- Einkleben der Edelstahlscheibe in den Probekörper mit entsprechendem Kleber
- Aushärten der Klebung nach Vorgabe aus dem Datenblatt
- Erste Überprüfung der Dichtheit im Messaufbau. Hierzu wurde der Probekörper in den Messaufbau eingebracht (Abbildung 7). Anschließend erfolgte die Spülung des Messaufbaus mit 100% N₂ (für ca. 10 min), 100% CO₂ (für ca. 10-15 min) und wieder 100% N₂ (für 5 min).
- Bei Dichtheit erfolgte kein messbarer Anstieg der CO₂-Konzentration. Der Probekörper wurde in die Alterung überführt. Bei Undichtheit ist der Probekörper wieder aufbereitet und mit einem anderen Kleber versehen worden.
- Durchführung von Alterungsroutinen im Muffelofen, d.h. die Probekörper wurden mehrmals auf 200°C hochgeheizt und nach ca. 40 min entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Routinen wurden mehrmals wiederholt (Anzahl siehe Tabelle 1).
- Nach ca. 10 - 12 Routinen wurde immer eine Dichtheitsüberprüfung vorgenommen und anschließend mit den Alterungsroutinen fortgefahren. Undichte Klebungen wurden nach Feststellung der Undichtheit herausgenommen und wie oben beschrieben wieder aufbereitet.

Im Ergebnis der Dichtheitsuntersuchungen sind die Klebungen mit dem Epoxy 2220 und dem Resbond 989 als undicht überführt worden. Der Klebstoff Aremco Seal 529 wurde bereits vor dem Dichtheitstest aussortiert, da ein unregelmäßiger Klebefilm bzw. Blasen zu erkennen waren. Der Klebstoff 3300 bestand alle Dichtheitsprüfungen mit positivem Ergebnis. Es stellte sich aber heraus, dass er in aufgeheiztem Zustand seine Konsistenz veränderte und weich wurde, weshalb er nicht brauchbar für das Einkleben der Wendeln ist. Die 2-Komponentenkleber Duralco 4700, Epoxy 8601 beide von Kager und der Permabond E3632 von T-E-Klebeteknik Hannover erwiesen sich für den Anwendungsfall als am besten geeignet. Einen anschaulichen Überblick zu den durchgeführten Klebungen gibt die Abbildung 8.

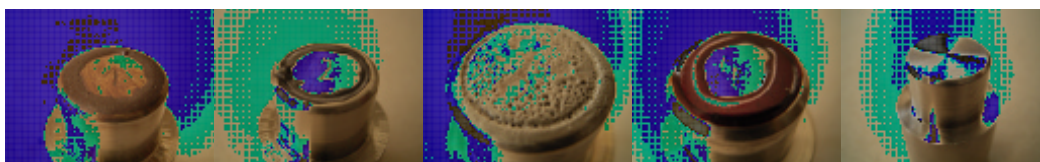


Abb. 8: Probekörper mit eingeklebten Edelstahlscheiben; 4 verschiedene Kleber und rechts der Referenzkörper zum Test verschiedener Klebstoffe

Für die Inbetriebnahme der Sensorkonstruktion war es des Weiteren notwendig, eine Ansteuerelektronik zu entwickeln (siehe Abbildung 4), die notwendige Funktionen zur Spannungsversorgung, Sensormodulation, Signalgewinnung und Regelung der Thermostate bereitstellt. Den Kern der Elektronik bildet ein 16-bit Mikroprozessor, welcher gleichzeitig Funktionen der digitalen Signalverarbeitung ausführen kann. So werden die vom Wärmeleitsensor gewonnenen Strom- bzw. Spannungssignale im internen 12-bit Analog-Digital-Wandler digitalisiert und weiterverarbeitet. Die modulierten Betriebsarten der Wärmeleitsensoren werden über einen 8-bit Digital-Analog-Wandler und entsprechenden Anlogschaltungen realisiert. Weiterhin beinhaltet die Ansteuerelektronik eine RS-232 Schnittstelle zu PC-Kommunikation, die Schnittstellen zur Thermostatisierung sowie Sensoren zur Temperatur- und Luftdruckerfassung. Mit der Entwicklung der für den Betrieb der Elektronik erforderlichen Software wurde ebenfalls begonnen. Es wurden die notwendigen Funktionen zur Messwerterfassung (AD-Wandlung aller vorgesehenen Kanäle), die Signalerzeugung zur Sensormodulation, zur PC – Kommunikation und zum gesamten Zeitmanagement entworfen. Die Messwerterfassung beinhaltet derzeit, die Wandlung von 3 Temperatursignalen, einem Luftdrucksignal und von 2 Spannungs- und 2 Stromsignalen, resultierend aus dem Betrieb der Wolframwendeln. Eine oszillografische Funktion erlaubt eine echtzeitnahe Mitschrift der Sensorsignale über einen begrenzten Zeitraum zur Signalanalyse.

Die Thermostatisierung des Sensorblocks erfolgt durch einen PI-Regelkreis, in welchem über pulsweitenmodulierte Spannungen die Heizelemente nach Temperaturvorgabe geregelt werden.

Die entwickelten Softwareroutinen zur Signalerzeugung ermöglichen eine Sensormodulation in Sinus-, Rechteck- und Dreieckform. Zudem ist ein statischer Sensorbetrieb möglich. Wie geplant können die Modulationsfrequenzen zwischen 0,5 Hz und 10 Hz gewählt werden. Die Signalamplitude und ein Spannungsoffset sind ebenfalls wählbar und notwendig, da die Wolframwendeln bei bestimmten Temperaturen betrieben werden sollen.

Neben der oszillografischen Funktion erlaubt eine weitere Routine die Erfassung von je 4 Messpunkten / Signalperiode und Sensorsignal zur Signalanalyse. Die Zeitpunkte der Messwerterfassung können dabei manuell vorgegeben werden. Ziel dieser Form der Signalgewinnung ist es, diese Messpunkte im aufgezeichneten Sensorsignal so zu setzen, dass neben der Signaländerung infolge der CO₂-Konzentrationsänderung auch die Auswirkung der Feuchte im Sensorsignal registriert werden kann. Der entscheidende Vorteil dieser 4-Messpunkte Erfassungsfunktion ist der geringe Speicherbedarf, welcher eine weitaus schnellere Datenverarbeitung ermöglicht. Ob diese Funktion zur Gasanalyse verwendet werden kann, müssen entsprechende Funktionalitätstest zeigen.

Die ersten Tests beschäftigten sich mit der Überprüfung der Funktionalität der entwickelten Elektronik und Software. Die nachfolgende Abbildung 9 zeigt Ausschnitte aus den verschiedenen einstellbaren Betriebsmodi der Wolframwendeln im Sensorblock. Die Daten wurden über die oszillografische Funktion erfasst. Die einzelnen Signalformen sind in ihrer Amplitude einstellbar. Zusätzlich können sie über einen Spannungsoffset verschoben werden, so dass im Gegensatz zu den abgebildeten Signalen, die Wolframwendeln immer von einem vorgegebenen Strom durchflossen werden und somit eine bestimmte Grundtemperatur aufweisen.

Nach diesen Funktionalitätstests wurde das Messprinzip verifiziert, um mit dem entwickelten Sensoraufbau verschiedene Gaskonzentrationen nachzuweisen. Vorerst sind diese Untersuchungen nur im statischen Betrieb anhand einer Gaskomponente, CO₂, durchgeführt worden. In der Abbildung 10 ist ein Ergebnis wiedergegeben. Der

dargestellte Signalverlauf beweist die prinzipielle Funktionsweise der Sensoranordnung zumindest für eine Gaskomponente. Aus der Abbildung ist eine maximale Signalspreizung für eine CO₂-Konzentrationsänderung zwischen 0%-100% erkennbar.

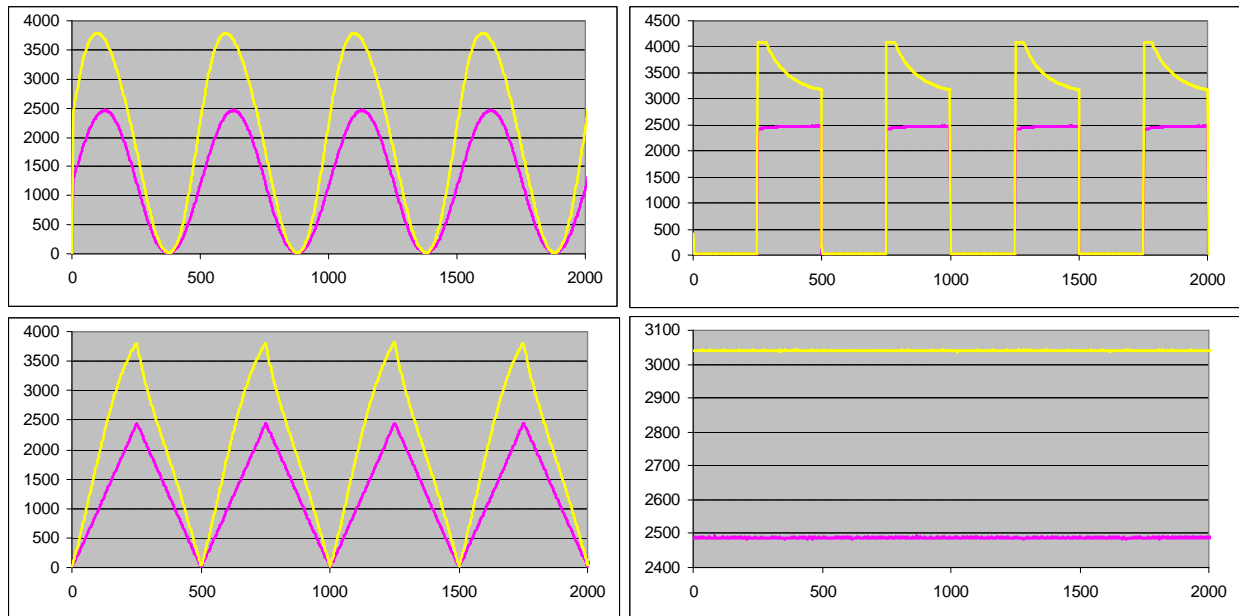


Abb. 9: Signalmitschnitte der vier verschiedenen Betriebsmodi; jeweils ein Stromsignal [gelb] und ein Spannungssignal [magenta] (Sinus, Rechteck, Dreieck, statisch)

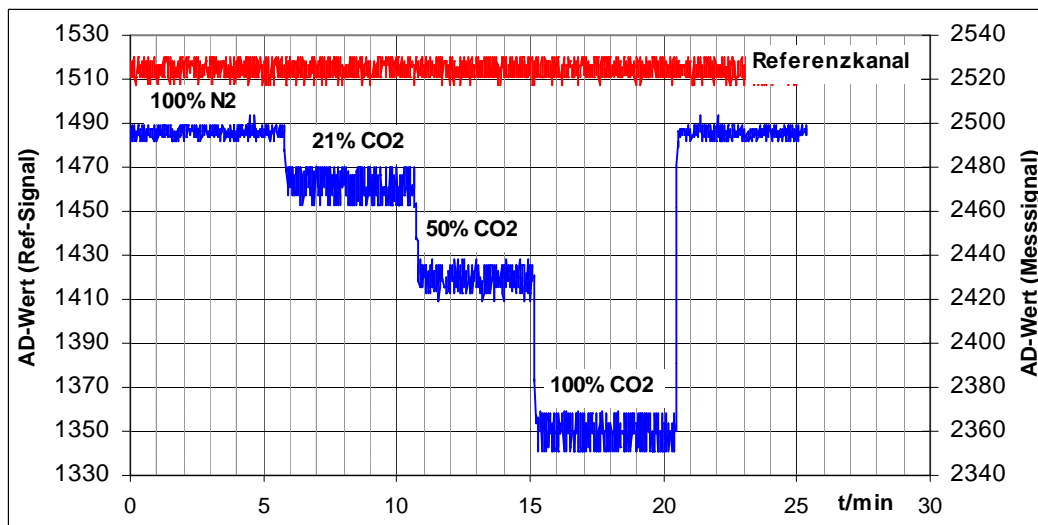


Abb. 10: Erste Messergebnisse mit dem Zweikomponentenwärmeleitdetektor in statischer Betriebsweise (Konstantstrom)

Als Messbereichsendwert sollen aber 21% CO₂ als ausreichend angenommen werden, was eine Optimierung des Messaufbaus nach sich zieht. Die Empfindlichkeit der Sensoranordnung muss erhöht und gleichzeitig der Signal-Rauschabstand verbessert werden. Diese Untersuchungen wurden mehrmals reproduziert, so dass eine stabile Funktionsweise der Messanordnung nachgewiesen wurde.

Die Signaländerungen infolge unterschiedlicher CO₂-Konzentrationen sind auch in den anderen Betriebsarten untersucht worden. Beispielhaft sind in der Abbildung 11 diese Signaländerungen bei der sinus- und rechteckförmigen Signalmodulation dargestellt. Die unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen sind in allen 4 Betriebsarten des

Wärmeleitensensors reproduzierbar nachweisbar. Resultierend aus diesen Untersuchungen mussten an dem bisherigen Versuchsaufbau erste Optimierungen vorgenommen werden. Eine Verdopplung der Empfindlichkeit der Messanordnung wurde erreicht, in dem die Wolframwendeln in Form einer Wheatstone-Brückenschaltung angeordnet wurden. Je ein Brückenarm besteht somit aus einer Messwendel, die dem zu untersuchenden Gasgemisch ausgesetzt ist und einer Referenzwendel, die sich in einem abgeschlossenen Referenz-Luft-Volumen befindet. Für diese Versuchsanordnung werden demzufolge je Wärmeleitwelle vier Wolframwendeln benötigt. Dies zog eine Neukonstruktion des Sensorblocks nach sich, der jetzt diese vier Wendeln aufnehmen, und dabei die gleichen Eigenschaften wie der bereits oben beschriebene Sensorblock aufweisen muss. Verbunden mit dieser Neukonstruktion war eine Überarbeitung der Ansteuerelektronik, die für die Spannungsversorgung der Messbrücke und der Signalgewinnung neu dimensioniert werden musste. Das Resultat dieser ersten Optimierungen ist in der Abbildung 12 dargestellt. Hier konnte erstmalig ein Messbereich von 21% CO₂ mit sehr gutem Signal-Rauschverhältnis auf den zur Verfügung stehenden Spannungsbereich von 5V DC und somit auf die gesamte Wandlungsbreite des 12-bit AD-Wandlers gespreizt werden. Konzentrationsänderungen von unter 1% sind dadurch detektierbar geworden.

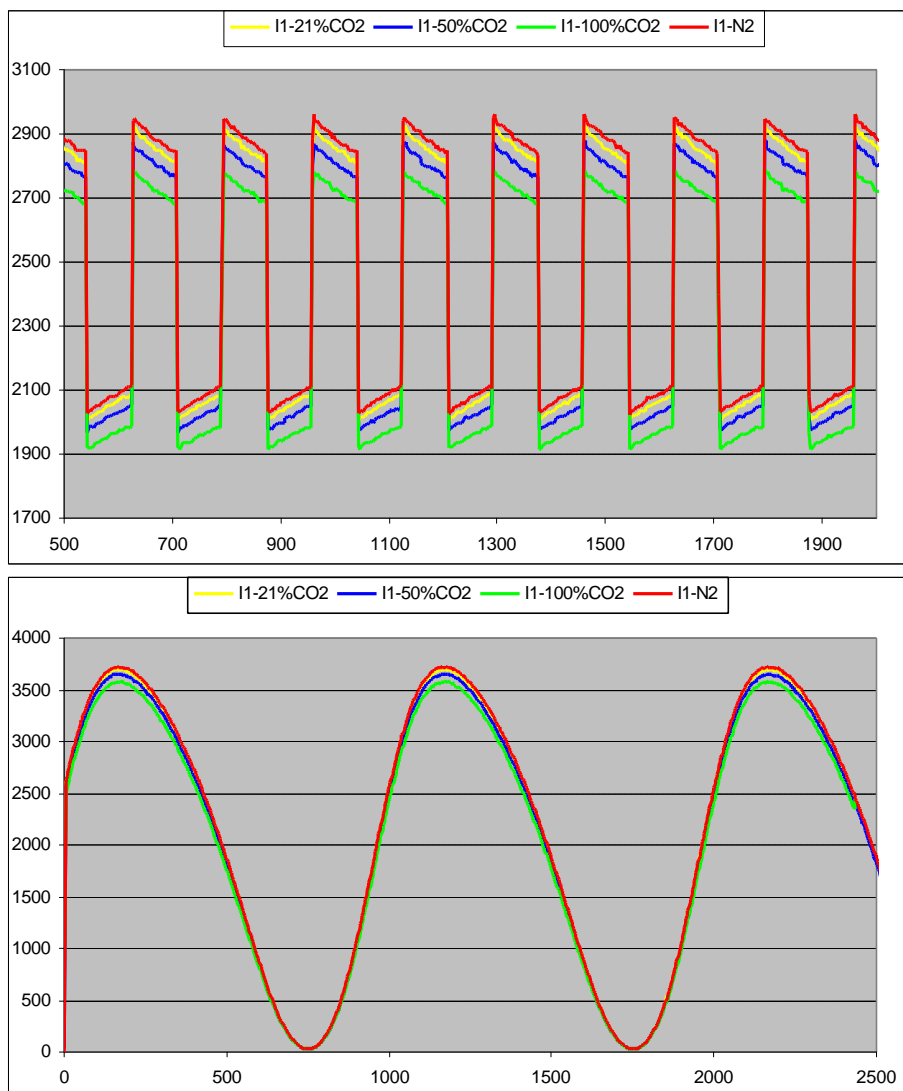


Abb. 11: Signaländerungen infolge der CO₂-Konzentrationsänderung in unterschiedlichen Betriebsarten

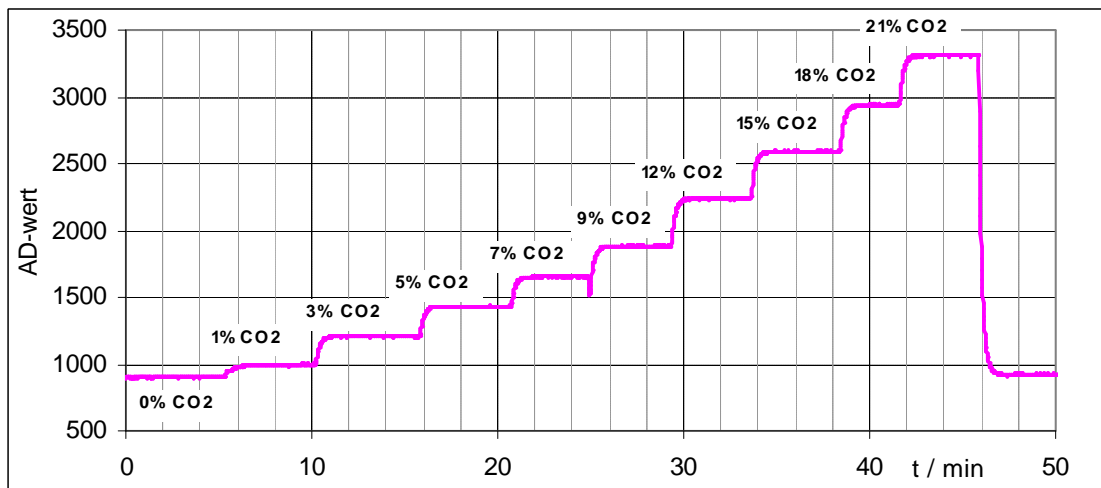


Abb.: 12 Detektiertes WLD-Brücken-Signal für unterschiedliche CO₂-Konzentrationen

Ziel der weiteren Untersuchungen war der Nachweis unterschiedlicher Feuchtekonzentrationen und die Kombination unterschiedlicher CO₂-Konzentrationen bei verschiedenen Gasfeuchten. In den Versuchen mit höheren Gasfeuchten kam es zu einem vermehrten Ausfall von Wolframwendeln in der Messbrücke. Dies betraf insbesondere die Wendeln, welche direkt dem zu messenden Gasgemisch ausgesetzt waren. Die durchgebrannten Wendeln zeigten eine gelbliche Färbung, wie sie in Abb. 13 wiedergegeben wird. Dieser Umstand führte zu einer genaueren Untersuchung des Sachverhaltes. Es stellte sich heraus, dass hochfeuchte CO₂ – N₂ – Gemische bei höheren Temperaturen zur verstärkten Oxidation des Wendelmaterials führten, wodurch dieses erst deformiert und anschließend zerstört wurde. Das dieser Ausfall der Wendeln vorrangig in den Messkammern auftrat zeigt, dass eventuelle geringe noch vorhandene Ausgasungen des zum Einkleben der Wendeln verwendeten Klebstoffes nicht Ursache für die stärkere Oxidation der Wolframwendeln sind, da dies sonst verstärkt in den gasdichten Referenzkammern aufgetreten wäre.

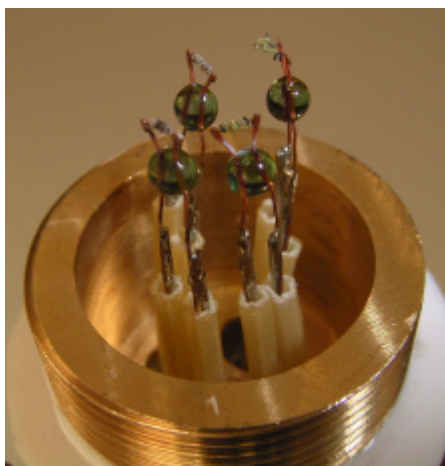


Abb. 13: oxidierte Wolframwendeln

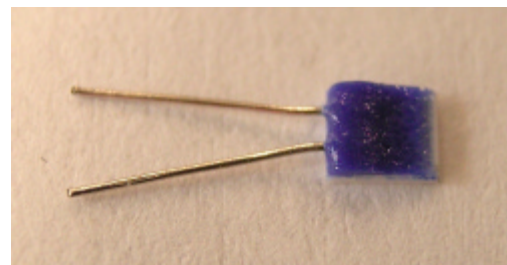


Abb. 14: Platin-Chip-Element

Die Verwendung der avisierten Wolframwendeln zur Herstellung des Zweikomponentenwärmeleitensensors stellte sich somit in Frage. Zur Lösung dieses Problems wurde geeignetes Sensormaterial evaluiert und getestet, welches temperaturstabil bis zu 500°C ist und die notwendigen elektrischen Eigenschaften mitbringt, um einen entsprechend empfindlichen und dynamisch arbeitenden Wärmeleitdetektor zu konstruieren. Zum Einsatz kamen Platin-Chip-Elemente von HERAEUS mit einem Normwiderstand von 20,2 Ohm bei 0°C (siehe Abb. 14). Dieses Platin-Chip-Element

wird mikromechanisch gefertigt, besitzt aufgrund seiner geringen Eigenmasse sehr kurze Ansprechzeiten, und ist aufgrund einer laserstrukturierten Platinwiderstandsschicht hochgenau. Die Bauform dieser Platinchips eignet sich durch die genannten Eigenschaften und einem Schutzüberzug über der Platinschicht sehr gut für die Verwendung in einer Wärmeleitzelle, wie erste Untersuchungen zeigten. Die Empfindlichkeit der Messanordnung im Vergleich zu dem Aufbau mit den Wolframwendeln ist aufgrund des höheren Eigenwiderstandes der Platinelemente höher. Der Einsatz dieser Platinelemente erforderte eine Neukonstruktion der Messzelle, speziell die Applikation der Platinelemente musste verändert werden, auch eine Anpassung der Messelektronik wurde erforderlich. Hier mussten einzelne Schaltungen neu entworfen werden um den veränderten Spannungspegeln bei der Messzellenversorgung und in der Signalerfassung gerecht zu werden. In der Messzelle werden 4 solche Platinchips in einer Vollbrückenschaltung betrieben. In einem Brückenweig sind je ein Referenzplatinensensor, in einem abgeschlossenen Volumen, und ein Messplatinensensor, in Kontakt mit dem zu messenden Gasgemisch, in Reihe geschaltet. Zur Auswertung wird das Brückenspannungssignal gemessen. Es entsteht, wenn die Messbrücke, aufgrund der Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches bei den Messplatinensensoren, nicht mehr abgeglichen ist. Nach Fertigstellung eines Prototypen wurden erste Gaskonzentrationsbestimmungen für Kohlendioxid und Wasserdampf erfolgreich durchgeführt. In Abb. 15 sind detektierte Brückenspannungen für unterschiedliche CO₂-Konzentrationen und zwei Messergebnisse bei unterschiedlichen Gasfeuchten wiedergegeben.

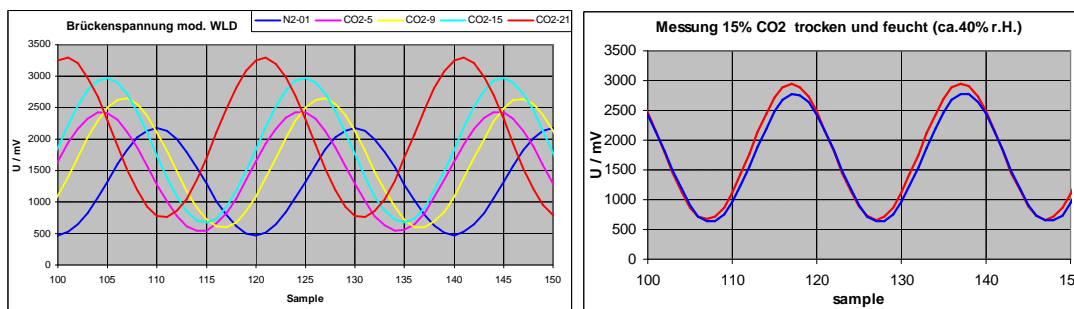


Abb. 15: detektierte Brückenspannungen der sinusmodulierten WLD-Brücke bei versch. CO₂-Konz. links, und bei versch. Gasfeuchten rechts

Die in Abb. 15 dargestellten sinusförmigen Brückenspannungen basieren auf einer Sinusmodulation der Messbrücke mit 1 Hz. Der Messbrückenstrom wurde so bemessen, dass sich die Platinelemente am oberen Scheitelwert auf ca. 200°C erwärmen und am unteren Scheitelpunkt ca. 150°C erreicht werden. Das rein physikalische Messprinzip und die dynamische Arbeitsweise der Wärmeleitzelle lassen eine Beeinflussung des Messsignals infolge von verschiedenen Kohlendioxidkonzentrationen und unterschiedlichen Gasfeuchten erkennen. Es sind eine Amplitudenänderung und eine Offsetverschiebung infolge der unterschiedlichen Gaszusammensetzungen in den Signalen zu beobachten. Ziel ist es nun aus diesen Signaländerungen entsprechende Parameter zur Bestimmung des CO₂-Gehaltes und der Feuchte zu bestimmen. Basierend auf diesen Untersuchungsergebnissen und angelehnt an den Prototypen wurde nun eine Wärmeleitzellen-Konstruktion für den Zweikomponentenwärmeleitzellendetektor entwickelt, die es ermöglicht, den Aufbau der Messzelle möglichst einfach und reproduzierbar zu gestalten. Das garantiert eine gleichbleibende Funktionalität der Messzelle.

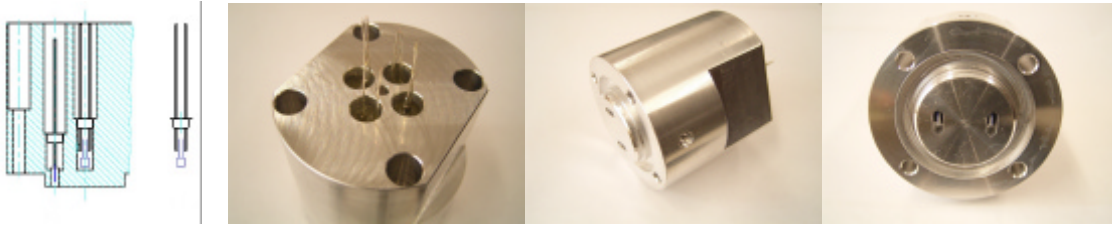


Abb. 16: entwickelte optimierte WLD-Messzelle mit integrierten 4 Platin-Chip-Elementen (links: Schnittdarstellung, Platinchipmontage; rechts: drei Außen-Ansichten)

In Abb. 16 ist diese Messzelle mit 4 integrierten Platinelementen als Konstruktionsentwurf und als gefertigte Messzelle dargestellt. Hiervon wurden mehrere Messzellen gefertigt, mit denen das zu entwickelnde Messverfahren realisiert und validiert werden soll.

Die Parameterbestimmung erfolgte an Untersuchungsergebnissen, die am entwickelten Feuchte-Gasprüfmesstand gewonnen wurden. Die experimentelle Durchführung gestaltete sich jetzt so, dass Messungen an Gasgemischen durchgeführt wurden, welche verschiedene CO_2 -Konzentrationen mit unterschiedlichen Feuchtegehalten kombiniert enthielten. Der Modulationsbetrieb wurde mit 1 Hz und 0,5 Hz in sinusförmiger und rechteckförmiger Signalmodulation realisiert. In der folgenden Abb. 17 sind Beispiele der registrierten Brückenspannungen für diese beiden Modulationsarten wiedergegeben. Deutlich sind in diesen Darstellungen die Signalverformungen infolge der unterschiedlichen Gaskonzentrationen zu erkennen. Bezogen auf die Bestimmung der Kohlendioxidkonzentrationen ist die Reproduzierbarkeit der Messungen bereits gut. Auswirkungen der unterschiedlichen Gasfeuchten auf das Messsignal sind ersichtlich, aber im Zusammenhang mit den simultan zu bestimmenden Kohlendioxidkonzentrationen im Moment quantitativ noch nicht erfassbar. Um den Einfluss der verschiedenen Feuchten auf das Messsignal, hier speziell auf den Temperaturgradienten des modulierten Signals, zu verstärken, wurden die Betriebsparameter der Messzelle variiert. Der Messbrückenstrom wurde erhöht und die Spannungspegel der Modulation so verschoben, dass die erzielte Maximaltemperatur der Platinelemente bei ca. 250°C und die Minimaltemperatur bei ca. 150°C liegen. Dies führte zu quantitativ größeren Signaländerungen infolge der Konzentrationsänderungen des Messgasgemisches. Entsprechende Ergebnisse sind ähnlich denen in Abb. 17.

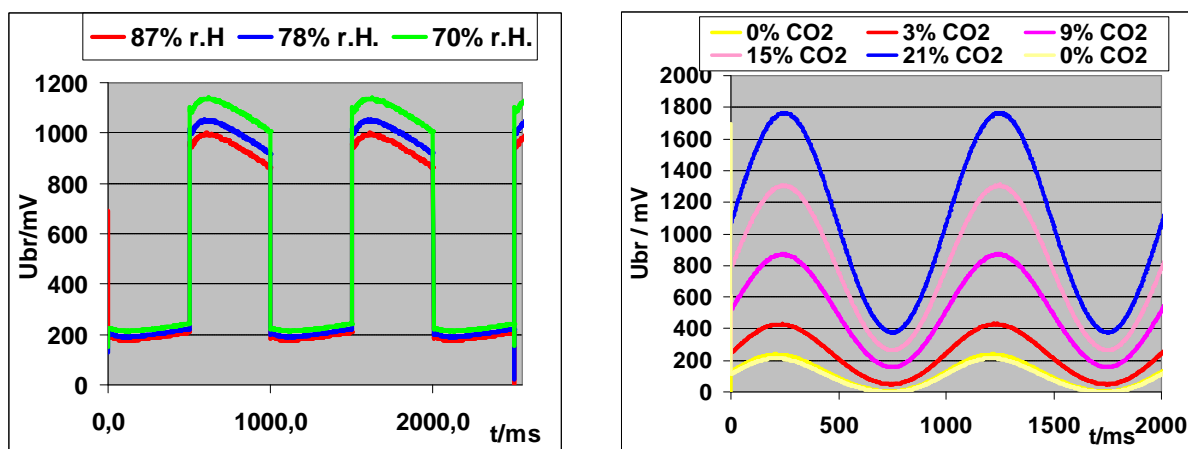


Abb. 17: detektierte Brückenspannungen an optimierter WLD-Zelle (Abb.16); Rechteck- und Sinusmodulation; links für drei Feuchte- und rechts für verschied. CO_2 -Konzentrationen

Zur Bestimmung der CO₂-Konzentration wurden mit Hilfe entsprechender analytischer Methoden bereits Parameter ermittelt, die eine Rückrechnung auf die enthaltenen CO₂-Konzentrationen erlauben. Eine erste hierfür ermittelte Funktionsgleichung (Gleichung 1) erlaubt die Kohlendioxidbestimmung mit einem Fehler von ca. 5%. Bedingung für gute Reproduktionsergebnisse bei Wiederholungsmessungen ist die Einstellung der Messparameter zu Beginn der Messung.

$$C_{CO_2} = A_1 + A_2 * X + A_3 * X^2 + A_4 * X^3 + A_5 * Y \quad (\text{Gleichung 1})$$

C_{CO_2} = Abbildungssignal der Kohlendioxidkonzentration

$A_1 \dots A_5$ = Koeffizienten

X = Wärmeleitungsanteil von CO₂

Y = Wärmeleitungsanteil der Feuchte

Hier wird manuell die Brückenspannung definiert auf einen festgelegten Wert eingestellt um gleiche Anfangsbedingungen zu schaffen. Zwischen einzelnen Messdurchläufen wird die WLD-Zelle am Versuchsstand demontiert und zu Temperierzwecken an einem Heizschrank appliziert. Hier wird über mehrere Stunden ein erhöhtes Temperaturregime gefahren, welches die notwendige Sterilisationsfestigkeit der WLD-Zelle testen soll (Simulation einer Sterilisationsroutine). Bisher verliefen die Temperierversuche sehr zufriedenstellend. Die Funktion der WLD-Zelle wurde dadurch bisher in keiner Weise beeinträchtigt. Lediglich der oben genannte Abgleich der WLD-Zelle vor Messbeginn ist jedes Mal von neuem notwendig, da sonst die einzelnen Messungen nicht ausreichend reproduzierbar sind.

Der Einfluss der verschiedenen Gasfeuchten auf die CO₂-Konzentrationsbestimmung ist in den ermittelten Kennlinien sehr gut zu erkennen (siehe Abb.18). Dieser Umstand und die in den experimentellen Untersuchungen applizierten bekannten Gasfeuchten würden bereits eine Korrektur des aus den Messwerten ermittelten CO₂-Gehalts zulassen. Der Feuchteeinfluss, der sich in einer Kennlinienverschiebung bei der CO₂-Bestimmung äußert, wäre über einem zu bestimmendem fixen Parameter wieder korrigierbar, so dass der Fehler bei der CO₂-Bestimmung infolge unterschiedlicher Gasfeuchten speziell im Hochfeuchtebereich behoben werden kann. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis des Feuchtegehaltes. Bei der Bestimmung der Gasfeuchten selbst, sind die aus den Messwerten ermittelten Kennlinien noch nicht ausreichend stabil um eine zuverlässige Bestimmung des Feuchtegehaltes zu gewährleisten. Hier sind noch weitere Optimierungen im Versuchsablauf bzw. im Modulationsbetrieb notwendig.

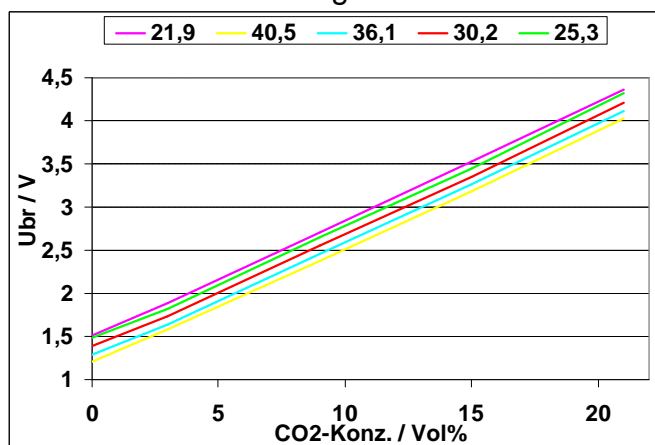


Abb. 18: CO₂-Kennlinien, verschoben in Abhängigkeit der abs. Gasfeuchte (Legende: Gasfeuchten in g/kg)

Die Schwierigkeiten bei der quantitativen Bestimmung der Gasfeuchte führten zu einer Reihe weiterer experimenteller Versuche mit verschiedenen Modulationsformen des Brückensstromes um zu einem Erfolg zu kommen.

Letztendlich konnte mit einer Art Sägezahnmodulation (Rampenfunktion) eine Abbildung der gesuchten Parameter im Brückensignal gefunden werden. Der in Abb. 19 blau dargestellte Funktionsverlauf ist eine Spannung, die den modulierten Brückensstrom verdeutlicht. Der rot dargestellte Signalverlauf ist die gemessene Brückenspannung als Antwort der rampenförmigen Modulation. Die Modulationsspannung bewegt sich hier zwischen zwei Spannungswerten, die die weiter oben erwähnten Temperaturen der Platinelemente erzeugen. Die Modulationsspannung ist so berechnet, dass das untere Temperaturniveau sich bei ca. 150°C und das obere sich kurzzeitig ca. bei 250°C bewegt.

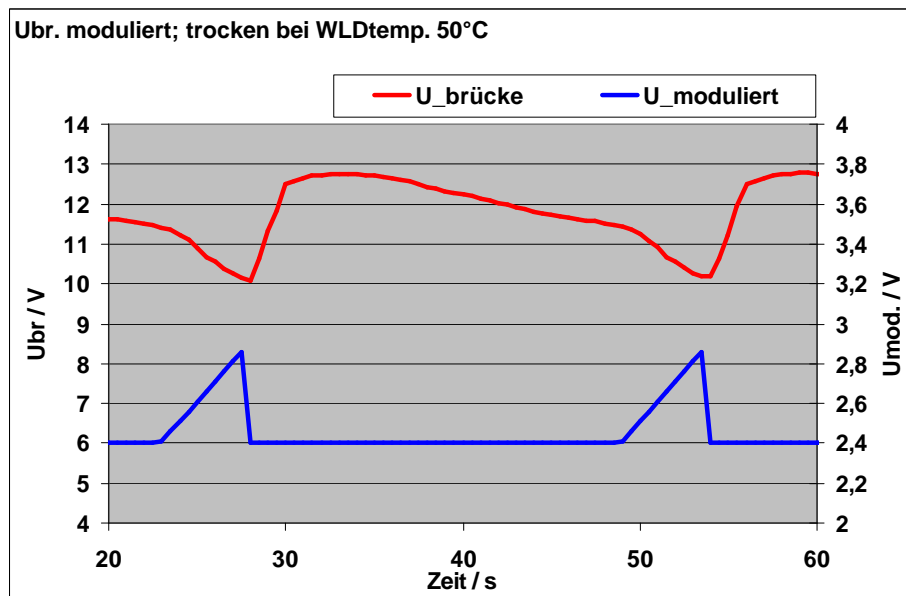


Abb. 19: rampenförmige Signalmodulation der modulierten Wärmeleitzelle

Die folgende Abbildung zeigt stellvertretend für die Vielzahl der durchgeführten experimentellen Untersuchungen den Brückensignalverlauf für eine Reihe verschiedener CO₂-Gasfeuchte-Kombinationen. Über den dargestellten Zeitverlauf sind jeweils Kohlendioxidkonzentrationen von 0%-3%-9%-15%-21% mit abnehmender Feuchte zwischen 32 g/kg und 9 g/kg kombiniert worden, und die Brückenspannung jeweils im eingeschwungenen Zustand über 4 Signalperioden registriert worden. Eine solche Signalabfolge bezieht sich immer auf eine feste Temperatur des gesamten Wärmeleitdetektorblocks, welches für verschiedene dieser Temperaturen untersucht wurde, um die vorhandene Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitmessverfahrens zu untersuchen (siehe unten).

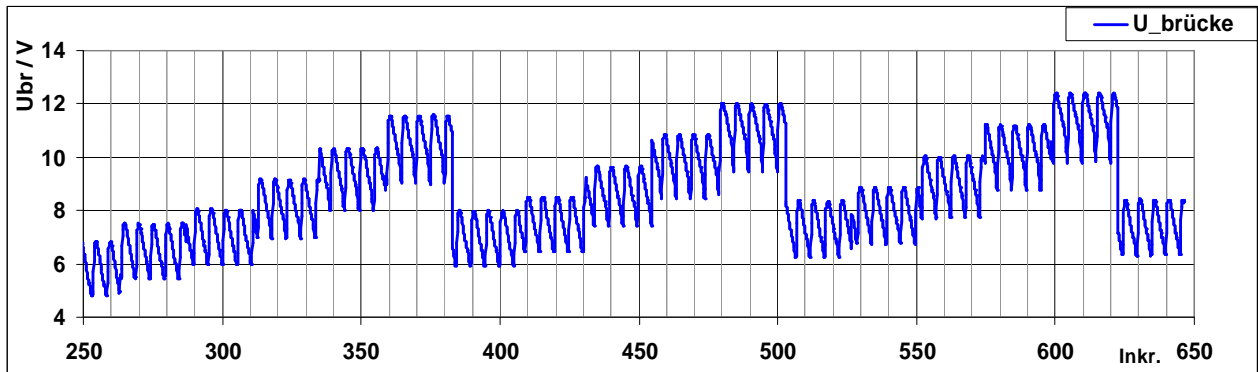


Abb. 20: aus den registrierten Brückenspannungen zusammengesetztes Brückensignal für verschiedene CO₂-Feuchte-Kombinationen bei einer WLD-Blocktemperatur von 48°C

Neben den reinen Offsetverschiebungen des Brückensignals infolge der verschiedenen CO₂- und Feuchte-Konzentrationen sind auch direkte Signalverformungen des detektierten Brückensignals erkennbar (siehe Abb. 21), wie z.B. Änderung der Signalamplitude, Änderung der Dynamik am unteren Umkehrpunkt des Signals und Änderung der Anstiegs- und Abfallzeiten des Signals. Aus diesen Signalverformungen mussten nun mit zu evaluierenden Berechnungsalgorithmen entsprechende Lösungsansätze zur Konzentrationsbestimmung der zu untersuchenden Gase ermittelt werden.

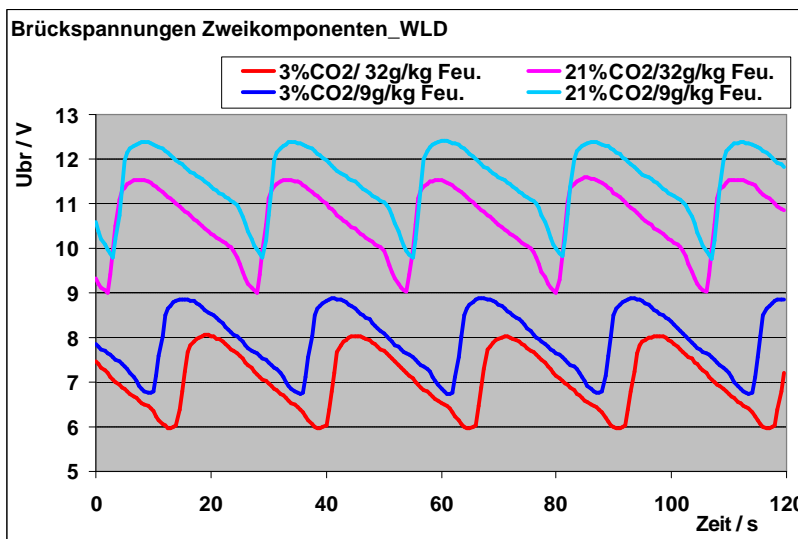


Abb. 21: Verformung des Brückenspannungssignals bei verschiedenen CO₂ – Feuchte – Kombinationen

Die Signalverformungen ergeben sich aus dem Verhalten der Platinelemente in einer Atmosphäre mit verschiedenen resultierenden Wärmeleitfähigkeiten in der Messkammer je nach Zusammensetzung des Messgases und damit der Wärmeleitzahl. Durch die Modulation des Brückenstromes wird den Platinelementen ein Temperaturverhalten aufgeprägt. Die sich einstellenden Temperaturen der Platinelemente bewegen sich dabei zwischen einem unteren Grenzwert, hier ca. 120°C und einem oberen Grenzwert, hier ca. 220°C, unter der Bedingung keine Feuchte und reiner Stickstoff in der Messkammer. Eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit in der Messkammer (Umgebung) führt zu einer stärkeren Abkühlung der Platinelemente oder zu einer stärkeren Erwärmung derselben, was den ohmschen Widerstand der Platinelemente beeinflusst, und somit die Messbrücke verstimmt. In den abgeschlossenen Referenzkammern findet keine Änderung der Wärmeleitfähigkeit statt. In Abhängig-

keit der sich einstellenden Wärmeleitfähigkeit um die Platinelemente werden die beiden Temperaturgrenzwerte verschoben und durch die aufgeprägte zeitliche Signaländerung somit die registrierte Brückenspannung in ihrer Dynamik beeinflusst. Die sich einstellende Wärmeleitfähigkeit setzt sich hierbei aus den Wärmeleiteigenschaften der beteiligten Gase zusammen, von CO₂, Wasserdampf und Stickstoff oder Luft als Mischungsrest. Es findet eine integrierende Messung der Wärmeleit-Eigenschaften der beteiligten Gase statt. Die Brückenspannung bildet demnach folgende Ausgangsfunktion:

$$U_{br} = f (a * C_1 + b * C_2 + c * (1-C_1-C_2)) \quad \text{(Gleichung 2)}$$

U_{br} – Brückenspannung

C_1 – Kohlendioxidkonzentration (0-21 Vol. %)

C_2 – Wasserdampfkonzentration (0-99%) rel. Feuchte

$1-C_1-C_2$ – Restkonzentration, hier meist Stickstoff

$a...c$ – Wärmeleitfähigkeiten von CO₂; H₂O und N₂

In der nachfolgenden Abbildung sind die genannten Wärmeleitfähigkeiten zusammengefasst.

Gas:	L * 10⁴ W/mK bei 100°C	L * 10⁴ W/mK bei 200°C
Kohlendioxid	223	302
Wasserdampf	246	332
Stickstoff	308	367

Abb. 22: Übersicht der Wärmeleitfähigkeiten der betrachteten Gase

Betrachtet man zunächst die Signalgewinnung aus dem Brückensignal des Zweikomponentenwärmeleitsensors zur Bestimmung nur einer Gaskomponente, z.B. CO₂, so können bei einem binären Gasgemisch (CO₂ und N₂) zwei Signaleigenschaften herangezogen werden um eine eindeutige Abbildung der Konzentrationsunterschiede des Kohlendioxids aus dem gemessenen Brückensignal zu erzielen. Nach Gleichung 2 und entsprechender Umstellung lässt sich die Konzentration von CO₂ folgendermaßen ermitteln:

$$C_{CO_2} = a * X_{a1} + b * [(X_{a2} - d * X_{a1}) / e] \quad \text{(Gleichung 3)}$$

C_{CO_2} - Abbildungsgröße der Konzentration von Kohlendioxid

$X_{a1}; X_{a2}$ - 2 Signalkomponenten wie z.B. Mittelwert und Amplitude

a, b, d, e - aus dem Messaufbau resultierende Koeffizienten, die die Wärmeleitfähigkeiten der beteiligten Gaskomponenten repräsentieren

Für diese Bestimmung einer Kohlendioxidkonzentration sind bereits mehrere Parameter (a bis e ; siehe Gl. 3) notwendig. Der Lösungsansatz beruht auf der Lösung eines Gleichungssystems, mit dessen Hilfe eine Mehrparameterrechenmethode zum Ziel führt, die die Wärmeleiteigenschaften auch der beteiligten Gaskomponente N₂ berücksichtigt. In der folgenden Abbildung 23 sind die funktionellen Zusammenhänge für CO₂-N₂-Gemische dargestellt, wie sie mit dem entwickelten Messaufbau ermittelt worden sind. Die detektierten Signalanteile weisen lineare Abhängigkeiten zu den unterschiedlichen CO₂-Konzentrationen auf. Bei diesem binären Gemisch ist eine relativ einfache Bestimmung der CO₂-Konzentration gegeben. Der bekannte lineare Zusammenhang für binäre Gasgemische hier für CO₂ und N₂ konnte mit der ent-

wickelten Messanordnung nachgewiesen werden. Für dieses Zweikomponentengemisch konnten ebenfalls sehr gute Validierungen zur Bestimmung der CO₂-Konzentration erzielt werden.

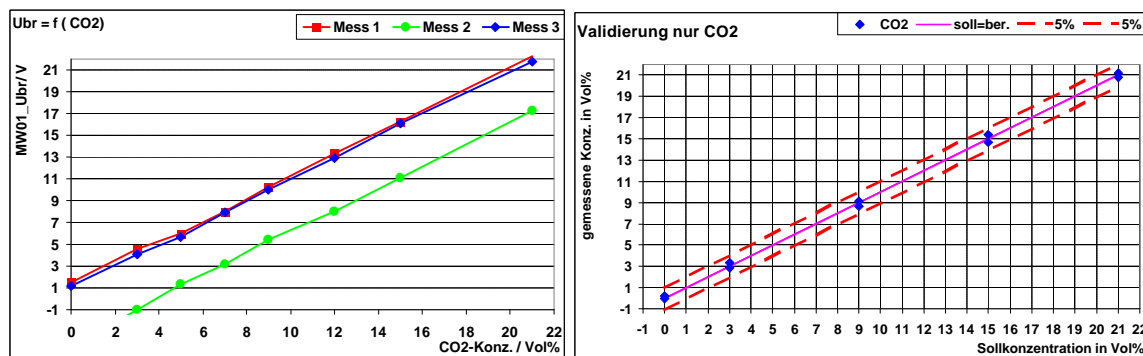


Abb. 23: beispielhafte Messergebnisse für die Bestimmung der Kohlendioxidkonzentration in einem Zweikomponenten-Gasgemisch (CO₂ und N₂) mit der entwickelten Versuchsanordnung

Ähnliche Ergebnisse wurden mit dem entwickelten Versuchsaufbau für die Feuchtebestimmung in einem binären Gasgemisch (H₂Od in N₂ oder in Luft) erreicht. Nachfolgende Abbildung 24 beinhaltet einige Messergebnisse aus diesen Untersuchungen.

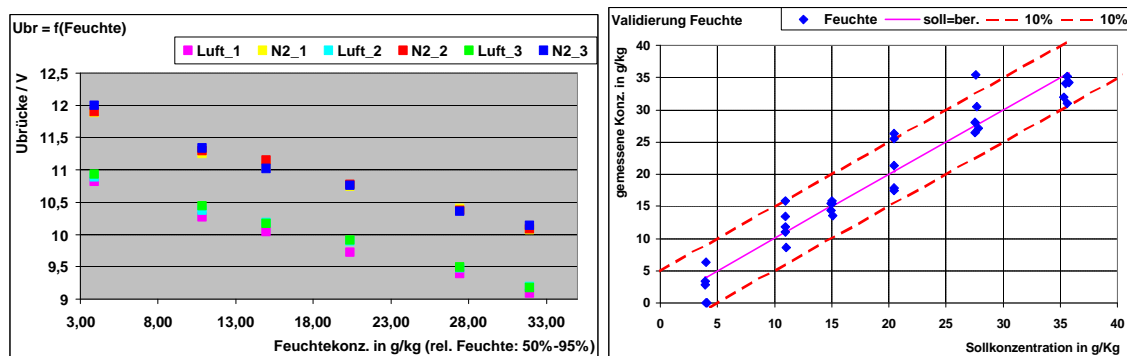


Abb. 24: beispielhafte Messergebnisse für die Bestimmung der Feuchte in einem Zweikomponenten-Gasgemisch (Feuchte und N₂) mit der entwickelten Versuchsanordnung

Der Feuchtebestimmung liegt der gleiche Berechnungsansatz nach Gleichung 4 zugrunde, in welchem sich die Koeffizienten und die betrachteten Signalkomponenten von denen bei der CO₂-Bestimmung aber maßgeblich unterscheiden.

$$C_{H_2O_d} = f \cdot X_{a_3} + g \cdot \left[(X_{a_4} - h \cdot X_{a_3}) / i \right] \quad \text{(Gleichung 4)}$$

- C_{H₂O_d} - Abbildungsgröße der Konzentration von Wasserdampf (Feuchte)
- X_{a₃}; X_{a₄} - 2 Signalkomponenten wie z.B. Mittelwert und Amplitude
- f, g, h, i - aus dem Messaufbau resultierende Koeffizienten, die die Wärmeleitfähigkeiten der beteiligten Gaskomponenten repräsentieren

Die Funktionalität des entwickelten modulierten Zweikomponentenwärmeleitdetektors konnte bei der Untersuchung der binären Gasgemische für CO₂ und H₂Od nachgewiesen werden. Bei den dargestellten Ergebnissen ist zu beachten, dass zur Bestimmung der CO₂- und H₂Od-Konzentrationen unterschiedliche Signalkomponenten des modulierten Brückenspannungssignals (siehe Abb. 19-21) bereits betrachtet

worden sind, um diese auch bei einem ternären Gasgemisch ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$) verwenden zu können. In den sich anschließenden Untersuchungen, in welchen die Funktionalität des Wärmeleitsensors in einem Gasgemisch der drei oben benannten Gaskomponenten nachgewiesen werden sollte, wurden die in der Abbildung 25 dargestellten Ergebnisse erbracht. In diesen experimentellen Untersuchungen wurden Gasgemische aus 0%-21 Vol. % CO_2 und N_2 definiert befeuchtet. Dies erfolgte über eine Einstellung eines festgelegten Taupunktes für das Gasgemisch bei einer festen Untersuchungstemperatur des Gasgemisches von ca. 35°C . Die mit der Referenzfeuchtemesstechnik ermittelten Feuchtwerte (relative Feuchte; Taupunkt und absolute Feuchte) wurden bei der Auswertung verwendet, nicht die Taupunktvorgaben. Insbesondere der absolute Feuchtwert in g/kg fand in den Darstellungen und Berechnungen seine Verwendung. Aus diesem Wert lassen sich die anderen beiden Feuchtwerte bei Kenntnis der Temperatur und des Drucks ableiten. Für den zu untersuchenden Hochfeuchtebereich bis 99% relativer Feuchte bedeutete das bei der genannten Untersuchungstemperatur die Einstellung absoluter Feuchten bis zu 40g/kg. Dieser Feuchtegehalt wurde vorläufig in der ersten Untersuchungen als Obergrenze festgelegt.

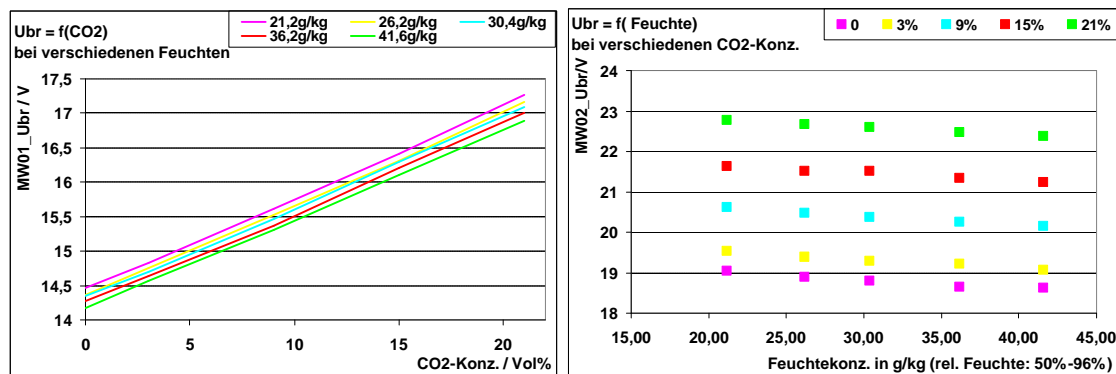


Abb. 25: ermittelte funktionale Zusammenhänge zwischen ausgewählten Brückensignalkomponenten und den applizierten Konzentrationen von CO_2 und Feuchte in den Gasgemischen

Bei der Ermittlung der in Abb. 25 dargestellten funktionalen Zusammenhänge wurden neben einem Signalmittelwert, der eine konzentrationsabhängige Offsetverschiebung infolge unterschiedlicher CO_2 - und Feuchte-Konzentrationen aufweist, die minimale und maximale Signalamplitude des Brückenspannungssignals herangezogen. Die Signalanteile wurden den entsprechenden Konzentrationsgemischen zugeordnet und verhältnismäßig unter Einbeziehung der Wärmeleitfähigkeiten der beteiligten Gase miteinander verrechnet. Aus den Signalparametern resultierende Gleichungskoeffizienten konnten zur Bestimmung der beiden Konzentrationen von CO_2 und Feuchte beispielsweise über kubische Lösungsgleichungen bestimmt werden.

Unter definierten Messbedingungen im Labormaßstab konnten diese Lösungsgleichungen validiert werden (siehe Abb. 26). Das grundlegende Messprinzip über die Detektion der Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches aus unterschiedlich feuchten CO_2 -Konzentrationen durch eine einzelne Wärmeleit-Messbrücke mit aufgeprägtem modulierten Brückenstrom konnte so nachgewiesen werden. Durch die mögliche Bestimmung der Feuchtekonzentration im Gasgemisch kann die CO_2 -Konzentration feuchtekorrigiert ermittelt werden. Im Allgemeinen werden CO_2 -Konzentrationen mit Wärmeleitmessgeräten mit einem Messfehler kleiner 5% bestimmt. Hier sind auftretende Querempfindlichkeiten zu Wasserdampf (Feuchte) nicht berücksichtigt. Mit dem entwickelten Zweikomponentenwärmeleitdetektor kann die Feuchte ebenfalls bestimmt werden. Über den gesamten Messbereich der Feuchte ist der vorherr-

schende Messfehler relativ hoch (Abb. 26), aber in dem für eine Reduzierung der Querempfindlichkeit interessierenden Bereich der Hochfeuchte (> 90% r.H.) können Feuchtwerte mit dem gleichen Wärmeleitsensor bestimmt werden. Trotz der bei der Feuchtebestimmung ermittelten Messungenauigkeiten, reicht eine Information über die Gasfeuchte aus, um den Querempfindlichkeitseinfluss von H₂Od auf die CO₂-Messung auf mindestens 1/10 gegenüber einer unkorrigierten Messung zu reduzieren. Die Messgenauigkeiten insgesamt sind für ein Messsystem noch unzureichend. Trotz erfolgter Optimierungen im Messaufbau und der Einhaltung jeweils gleicher Messbedingungen konnten die Messgenauigkeiten bisher nicht entscheidend verbessert werden. Somit müssen die im Antrag spezifizierten Zielgrößen für die Messgenauigkeit mit den bisherigen Erfahrungen korrigiert werden. Beide Messfehler sollten in fortführenden Arbeiten halbiert werden können.

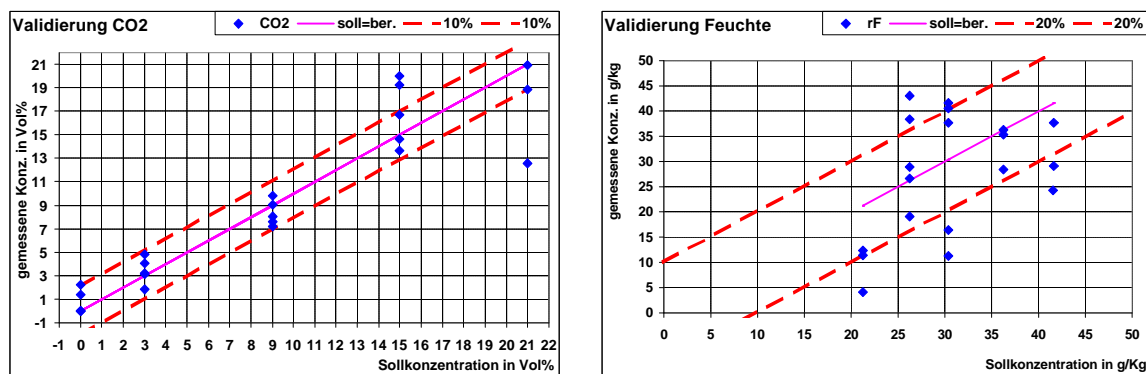


Abb. 26: Ergebnisse aus Validierungsmessungen für CO₂- und H₂Od - Bestimmung

Bei durchgeführten Referenzmessungen mit dem entwickelten Zweikomponentenwärmleitsensor z.B. in Praxistests bei einer Applikation in einem Begasungsbrutschrank, war die prinzipielle Funktion der Messzelle gewährleistet, es konnten jedoch keine Messergebnisse wie in den unter Laborbedingungen durchgeführten Versuchen ermittelt werden.

Zur Evaluierung der Ursachen wurden vertiefende weitergehende Untersuchungen unter Laborbedingungen als auch bei praxisnahen Referenzmessungen durchgeführt. Es zeigte sich das zwei Hauptursachen für das Scheitern im Praxiseinsatz verantwortlich waren. Zum Einen ist die bisherige in den Berechnungsalgorithmen integrierte Temperaturkorrektur unzureichend und zum Anderen zeigte sich, dass der bisher verfolgte relativ einfache Lösungsansatz zur Konzentrationsbestimmung und Feuchtekorrektur, den Umstand, dass sich das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten der beteiligten Gaskomponenten konzentrationsabhängig ändert, nicht ausreichend berücksichtigt. Das als Lösungsansatz verwendete Gleichungssystem mit kubischen Funktionen und den aus den Kalibrierversuchen ermittelten Koeffizienten reduziert das konzentrationsabhängige Verhalten dieser Parameter auf einen mittleren Wert, der nur für die der Kalibrierung zugrundeliegenden Konzentrationsverhältnisse Rechnung tragen, und hier die obigen aufgeführten Fehlergrenzen erfüllt. Das Verhalten der sich in diesem Gesamtgasgemisch einstellenden Wärmeleitfähigkeit muss in den zu untersuchenden Messbereichen funktional hinterlegt werden, und in den Lösungsansatz einfließen. Erste Untersuchungen hierzu konnten im Rahmen der Projektlaufzeit bereits durchgeführt werden, sind aber noch nicht abgeschlossen.

In Abbildung 27 ist eine funktionelle Abhängigkeit des Wärmeleitkoeffizienten von der Feuchtekonzentration dargestellt. Bei diesem Verlauf wird ersichtlich dass der bisher verfolgte und im Antrag vorgeschlagene Lösungsansatz, über eine Mehrparameterrechenmethode, basierend auf der Grundlage einzelner detektierte Signalparameter

nicht zu verbesserten Messgenauigkeiten führen wird. Ein neuer Lösungsansatz kann hier nur eine ganzheitliche Betrachtung des gesamten detektierten Signals als Grundlage beinhalten, in welchem sich dann die funktionale Abhängigkeit des Wärmeleitkoeffizienten wiederfindet. Die Anwendung mathematischer Reihenzerlegungen des detektierten modulierten Brückensignals, wie z.B. eine Fouriertransformation wird hier zum Ziel führen, da hier die dynamischen Eigenschaften des detektierten Brückensignals besser eingebunden werden. Dies impliziert einen höheren Aufwand bei der Verwaltung und Auswertung der aufgezeichneten Datenmengen, bei der rechnerischen Auswertung und Programmierung der Kalibrieralgorithmen, die diese mathematischen Methoden beinhalten.

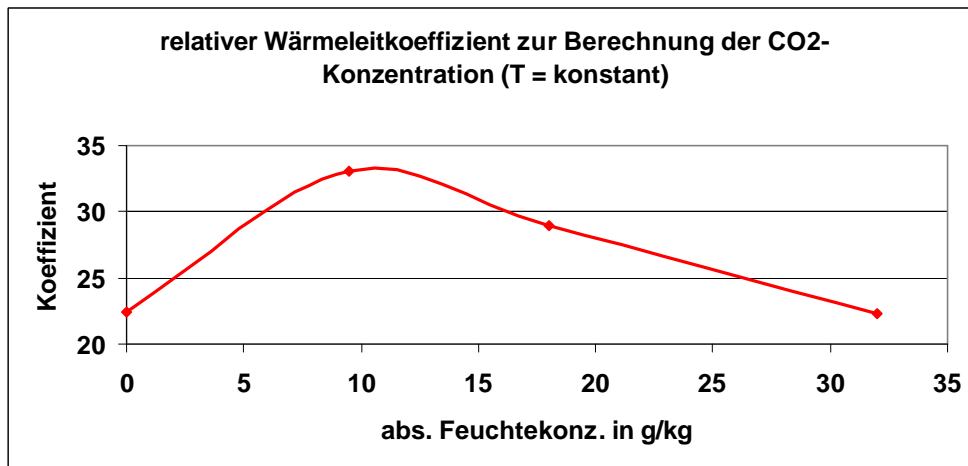


Abb. 27: Abhängigkeit des Wärmeleitkoeffizienten von der Messgasfeuchte bei der Bestimmung der CO₂-Konzentration im entwickelten Wärmeleitsensor

Da der entwickelte Sensoraufbau des Zweikomponentenwärmeleitdetektor selbst nicht thermostatisiert wird, ist eine Temperaturdetektion über ein Platinwiderstandsthermometer in den Sensorblock integriert. Durch die Eigenerwärmung des Sensorblocks infolge der Temperaturen der Platin-Chip-Elemente in den Mess- und Referenzkammern und des Temperatureintrags über das thermostatisierte Messvolumen, an dem allen experimentellen Versuche vollzogen wurden, stellt sich ein stabiles Temperaturniveau des Sensorblocks ein. Die Konstruktion der Wärmeleitzelle trägt zu diesem Sachverhalt bei. So ist die Stabilität dieser Sensorblocktemperatur in den Messungen, in denen es ja aufgrund der Änderung der Wärmeleitfähigkeit des zu untersuchenden Gasgemisches zu einer Temperaturänderung der Platin-Chip-Elemente kommt, weiterhin gewährleistet. Das Temperaturniveau des Sensorblocks konnte in den experimentellen Untersuchungen über die Thermostatisierung des Messvolumens definiert vorgegeben und damit analoge Messbedingungen geschaffen werden. Da die Wärmeleitfähigkeit temperaturabhängig und der Temperaturkoeffizient derselben bei den zu untersuchenden Gasen unterschiedlich ist, ist die Temperaturkonstanz unbedingt Voraussetzung für das Messverfahren. Die Dynamik der sich infolge der Wärmeleitfähigkeitsänderung herausbildenden Brückenspannungssignaländerung ist eine Funktion des Temperaturgradienten zwischen der Temperatur der Platin-Chip-Elemente und der Messkammerwand.

$$D_{\text{dSignal}} = f(T - T') \quad (\text{Gleichung 5})$$

D_{dSignal} – Dynamik der Brückensignaländerung
 T – Temperatur der Platin-Chip-Elemente
 T' – Temperatur der Messkammerwand

Der sich am Wärmeleitsensor einstellende Temperaturgradient bewegt sich zwischen ca. 100K und 200K, je nach Modulation des Brückenstromes und des Temperaturniveaus des Messzellenblocks.

Eine Temperaturkompensation des Messaufbaus war notwendig, da ohne eine direkte Thermostatisierung der Wärmeleitmesszelle, dass sich am Sensorblock einstellende Temperaturniveau nicht absolut auf einen gleichen Temperaturwert erfolgen kann. Entsprechende experimentelle Versuche bei unterschiedlichen Temperaturniveaus des Wärmeleitzellenblocks wurden durchgeführt, und für die aus dem modulierten Brückensignal zur Auswertung verwendeten Signalanteilen entsprechende Korrekturfaktoren ermittelt. Der untersuchte Temperaturbereich bewegte sich zwischen 40°C und 80°C als Arbeitstemperatur des Wärmeleitblocks der sich bei äußeren Einsatzbedingungen des Zweikomponentenwärmeleitdetektors für Umgebungstemperaturen zwischen 20°C und 55°C einstellte. So wurden die in Abbildung 28 dargestellten Temperaturausgleichsfunktionen für die CO₂-Konzentrationsbestimmung anhand der Signaländerungen der betrachteten Signalamplituden des modulierten Brückensignals ermittelt. Entsprechende Ausgleichsfunktionen wurden auch für die Feuchtebestimmung experimentell ermittelt und in der Sensorkalibrierung verankert.

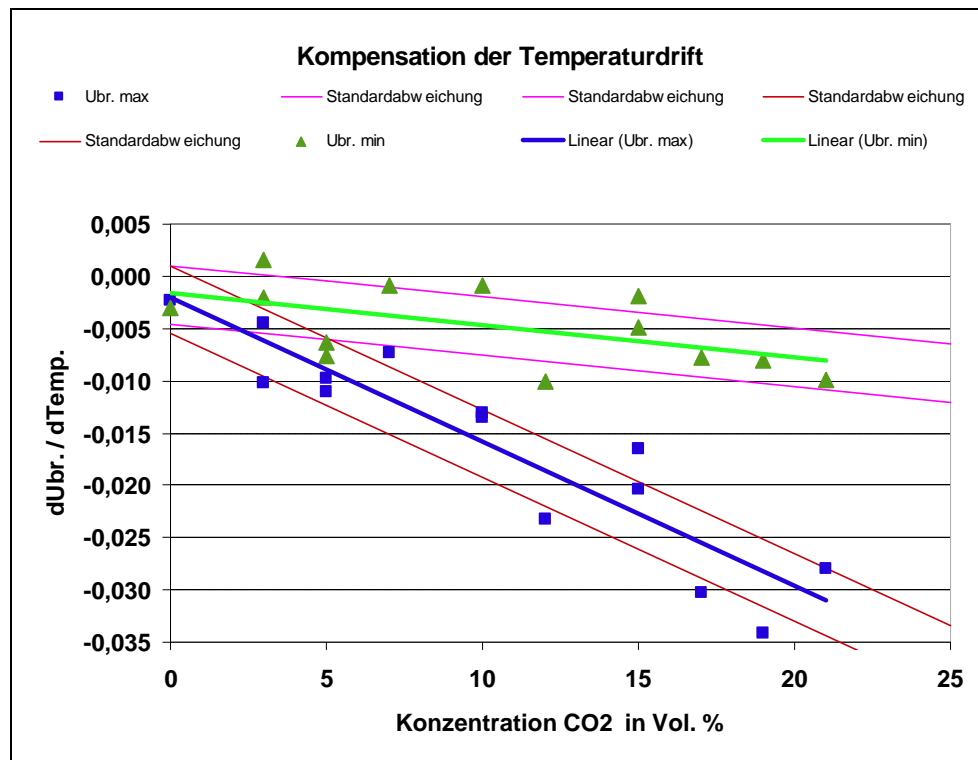


Abb. 28: ermittelte Temperaturkompensationsfunktionen für Kohlendioxidbestimmung aus den betrachteten Signalanteilen der modulierten Brückenspannung (min. Signalamplituden = Ubr. min; max. Signalamplituden = Ubr. max)

Wie die oben dargelegten Ergebnisse zeigen führen die ermittelten Korrekturfunktionen bei Messungen unter definierten stabilen Laborbedingungen zu brauchbaren Werten für eine feuchtekorrigierte CO₂-Konzentrationsbestimmung, sind aber für einen Praxiseinsatz noch unzureichend. In weiterführenden Arbeiten muss der äußere Temperatureinfluss auf das gesamte Brückensignal ermittelt, und entsprechend kompensiert werden. Die Beschränkung auf einzelne Signalkomponenten führt bei einer ganzheitlichen Auswertung der Brückensignaldynamik zu stärker fehlerbehafteten

ten Messergebnissen. Des Weiteren muss der untersuchte Temperaturbereich je nach späterer Applikation der Wärmeleitzellen entsprechend angepasst werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ein funktionsfähiger Sensoraufbau eines Zweikomponentenwärmeleitdetektors entwickelt werden konnte, der sich für eine feuchtekorrigierte Bestimmung einer Kohlendioxidkonzentration prinzipiell eignet. Gemäß den im Antrag formulierten Zielen ist es gelungen die Konstruktion dieses Wärmeleitdetektors so zu gestalten, dass dieser heißluftsterilisierbar ist. Großer Aufwand wurde bei der Auswahl der Materialien der Einzelkomponenten und bei deren thermischen Belastungstests betrieben, damit eine Sterilisationstemperatur bis zu 180°C problemlos überstanden werden kann, und keine Schäden durch zu unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten auftreten. Aufgrund seiner Beschaffenheit arbeitet der entwickelte Wärmeleitdetektor lageunabhängig, da der Messgasaus-tausch mit den Messkammern nur durch Diffusion erfolgt. Er ist somit in stationären als auch in portablen Anlagen einsetzbar. Der Aufbau und die verwendeten Kompo-nenten erfüllen zudem das gesetzte preisliche Limit bei einer späteren seriellen Fer-tigung eines solchen Zweikomponentenwärmeleitsensors. Die grundlegende Ar-beitsweise beruht auf rein physikalischen Zusammenhängen und ist langzeitstabil (ausgezeichnete Langzeitstabilität der verwendeten Platin-Chip-Elemente) und ver-schleißfrei. Ein Referenzgas ist für den Messzellenbetrieb nicht erforderlich. Die Eignung der Messzelle zur Detektion von CO₂ in Stickstoffatmosphären mit unterschiedlichen Gasfeuchten, auch bei Hochfeuchte, wurde experimentell nachgewiesen. Die Bestimmung einzelner Konzentrationen von CO₂ und H₂O wurde verifiziert, ist aber derzeit noch stark fehlerbehaftet, welches in fortführenden Entwicklungsarbeiten noch verbessert wird. Eine für diesen Sensoraufbau entwickelte Temperaturkompensation ist bereits in der Routine zur Messwertberechnung integriert. Sie muss eben-falls weiter untersetzt werden, um die Messgenauigkeiten zu erhöhen.

Firmen, die uns im Projektbegleitenden Ausschuss bei der Durchführung dieses Pro-jektes zur Seite standen haben bereits ihr Interesse an einer Nutzung des entwickel-ten Zweikomponentenwärmeleitdetektors angemeldet, und unterstützen die weiteren Arbeiten zur Verbesserung der Funktionalität.

3 Begründung zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten

Das angestrebte Projektziel war es, das auf der Messung der Wärmeleitfähigkeit be-ruhende Funktionsprinzip für die Entwicklung eines Gassensors zur gleichzeitigen Bestimmung der Komponenten CO₂ und Gasfeuchte in Luft oder luftähnlichen Gasen mit einem Sensorsystem und einer Auswertungseinheit zu nutzen. Um dieses Ziel zu erreichen, musste eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt werden. Neben der Durchführung von thermischen Belastungstests zur Realisierung der Sterilisations-festigkeit des zu entwickelnden Sensors wurden im Rahmen des Projekts anhand mehrerer erforderlicher Entwicklungsstufen des Zweikomponentenwärmeleitsensors eine Vielzahl von Arbeitskennlinien experimentell ermittelt und Algorithmen zur Be-stimmung von CO₂ und Feuchte entwickelt und getestet. Weitere absolvierte Test-messungen dienten zu Querempfindlichkeitsuntersuchungen zwischen CO₂ und Feuchte sowie zur Evaluierung einer Temperatur- und Druckkompensation, welche jeweils zu mehreren optimierten Versuchsmustern führten, an denen letztendlich das avisierte Funktionsprinzip nachgewiesen werden konnte. Weitere Modifikationen am Versuchsmuster dienten z.B. zur Verbesserung der Handhabbarkeit und zur Optimie-

nung des Zeitregimes bei Datenerfassung als Voraussetzung für die Auswertung der Signaldynamik im konzentrationsabhängig detektieren Wärmeleitsensorsignal. Der Umfang der durchgeführten Forschungsarbeiten und ein Personalwechsel bei einem Projektmitarbeiter implizierte die Notwendigkeit, das Forschungsvorhaben um 4 Monate kostenneutral zu verlängern, damit ein erfolgreicher Projektabschluss erreicht werden konnte.

Die geleisteten Arbeiten am Forschungsprojekt waren notwendig und nach eigener Einschätzung angemessen.

4 Veröffentlichungen und Schutzrechtsanmeldungen

In der Projektbearbeitungsphase wurden keine Schutzrechtsanmeldungen vorgenommen. Zukünftige Schutzrechtsanmeldungen der Forschungsstelle sind derzeit nicht geplant. Die in dem Forschungsvorhaben erzielten Ergebnisse wurden im Bewilligungszeitraum, außer in den projektbegleitenden Berichterstattungen gegenüber dem Zuwendungsgeber, nicht veröffentlicht. Eine Veröffentlichung der Entwicklungsergebnisse wird fristgerecht vorgenommen werden. Neben einer Bereitstellung des Abschlussberichts auf den eigenen Webseiten des Instituts für Medizin & Technik e.V. werden die Ergebnisse auch über das Webportal der FMS e.V. und über die Technische Informationsbibliothek Hannover öffentlich gemacht. Hier wird eine überarbeitete Version des Abschlussberichts mit Konzentration auf die erreichten Ergebnisse jeweils eingereicht werden. Den am projektbegleitenden Ausschuss beteiligten Firmen wird dieser Abschlussbericht ebenfalls überstellt. Das Interesse zur Fortführung der Arbeiten am Zweikomponentenwärmeleitdetektor wurde bereits von mehreren Mitgliedern dieses Ausschusses angemeldet, so dass eine Verwertung der Forschungsergebnisse gesichert ist.

Weiterhin ist eine Präsentation der Forschungsergebnisse zum „Tag der Forschung 2011“ an der Hochschule Anhalt (FH) geplant.

5 Literaturverzeichnis

- 1 Firmenunterlagen der Thermo Electron Corporation
- 2 Firmenunterlagen BINDER GmbH
- 3 DE 10138302 A1; Messvorrichtung zur Konzentrationsbestimmung von Gasen durch IR-Absorption
- 4 US 3 929 584 A; Automatic carbon dioxide incubator
- 5 Firmenunterlagen der Figaro Group
- 6 G. Wiegleb; Industrielle Gassensorik; Renningen-Malmsheim, expert-Verlag 2001
- 7 <http://www.uni-protokolle.de/nachrichten/id/41797>
- 8 <http://www.figarosensor.com>
- 9 Firmenunterlagen der Sensirion AG
- 10 DE 37 11 511 C1; Verfahren zur Bestimmung der Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch und Sensor zur Messung der Wärmeleitfähigkeit
- 11 Taschenbuch Betriebmesstechnik; VEB Verlag Technik Berlin; 1973
- 12 Grüss, H.; Schmick, H.; Über die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen; Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 7(1928) S. 202 ff.

- 13 Firmenunterlagen Firma AMS aus Diehlheim
- 14 P. Profos; Handbuch der industriellen Messtechnik; Vulkan Verlag, Essen 1978
- 15 Kulakow, M. W.; Geräte und Verfahren der Betriebsmesstechnik; VEB Verlag Technik Berlin 1969
- 16 Kulakow, M. W.; Kasakow, A. W. und Scheljastin, M. W.; Technologische Messungen und analytische Geräte für die chemische Industrie; Maschinostrojenije 1964
- 17 DE 196 39 627 C 2; Kompensation für räumliche und zeitliche Temperaturschwankungen in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor
- 18 DE 197 12 910 A 1; Sensoreinrichtung
- 19 US 005418131A; Humidity compensated carbon dioxide gas measurement and control
- 20 Patentschrift 848 427; Verfahren und Entwicklung zur Feuchtigkeitsmessung nach dem Prinzip der Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt von Luft
- 21 J. Pichlmaier; Befeuchtung von Prüfgas für die Kalibrierung von Gas- und Feuchtesensoren; tm-Sonderheft Sensoren; 1992
- 22 J. Pichlmaier; Kalibriertechnik für Gassensoren; tm-Sonderheft Sensoren; 1992
- 23 Patentschrift 117471; Vorrichtung zur Untersuchung von Gasen mittels elektrisch geheizter Messdrähte unter Benutzung der Änderung der Wärmeleitfähigkeit mit der Zusammensetzung
- 24 CH Patentschrift 549 800; Detektormesszelle zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen
- 25 CH Patentschrift 491 375; Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Gasen und Flüssigkeiten
- 26 DE 103 19 053 B4; Verfahren zur Bestimmung der Konzentration eines Gases durch Messung der Wärmeleitfähigkeit
- 27 Auslegeschrift 1 498 695; Detektorblock eines Gerätes zur Anzeige einer Gaskonzentration, beruhend auf der Messung der Wärmeleitfähigkeit
- 28 EP 0 439 950 B1; Determination of thermal conductivity and specific heat of gases at reference conditions
- 29 WO 01/27604 A1; Method and device for determining gas concentration in a gas mixture
- 30 WO 97/43628; Sensor for determining the thermal conductivity and/or temperature of liquid, gaseous or viscous substances and process for driving the sensor
- 31 EP 1 402 249 A1; Method for measuring absolute value of thermal conductivity
- 32 WO 03/091718 A1; Thermal conductivity gas analyser
- 33 WO 02/059588; Device and method for measuring a thermal conductivity
- 34 EP 0 829 712 A2; Verfahren zum Nullpunktgleich einer Wärmeleitfähigkeits-Messzelle zur CO₂-Messung in einem Begasungsbrutschrank
- 35 DE 33 15 085 C2; Verfahren zur Nullpunktkontrolle an Wärmeleitfähigkeitsmesszellen in Begasungsbrutschränken
- 36 P. Correia, K. Schäfer; Die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen in einem größeren Temperaturbereich II. Teil; Copyright © 1968 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- 37 E. Ebbinghaus; Gasanalyse durch Messung des Wärmeleitvermögens

- 38 H. S. Grienauer; FTTC Fourier Transform Thermal Conductivity Analysis; Dielheim
- 39 G. R. Wagner; Produktinformation 04/04; Wärmeleitfähigkeitssensor für Gase; TCS208F(3); Sensor, Systems & Service
- 40 Silsens SA; Produktdatenblatt Micro Thermal Conductivity Sensor MTCS 2200; CH-2022 Neuchatel
- 41 K. Schwabe; Physikalisch-Chemische Messverfahren; Teil 1 Physikochemische und Physikalische Messverfahren; Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.; Leipzig 1973
- 42 E. O. Brigham; FFT-Anwendungen; R. Oldenbourg Verlag; München 1997