

Schlußbericht des Verbundprojekts

Multigassensor für biogene Emissionen aus der Landwirtschaft auf Basis eines Schwing- quarzarrays

Projektträger: VDI, Teltow

Projektlaufzeit: 07.1996 – 12.1999

**Projektkoordination: Prof. Dr. P. Schulze Lammers
Dr. P. Boeker**

Beteiligte Verbundpartner:

- **Institut für Organische Chemie, Freiberg
Prof. Dr. E. Weber**
- **Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Bonn
Prof. Dr. J. Bargon**
- **Institut für Landtechnik, Bonn
Prof. Dr. P. Schulze Lammers**
- **HKR Sensorsysteme GmbH, München**
- **Möller GmbH, Golzow**
- **FOQ Piezo Technik GmbH, Bad Rappenau**

Inhaltsverzeichnis

Endbericht – Projekt ‚MULTIGAS‘	Fehler! Textmarke nicht definiert.
1 Kurzfassung	10
2 Einleitung und Problemstellung	11
2.1 Bedarf der Landwirtschaft an einer kostengünstigen Schadgassensorik	11
2.2 Ziel des Verbundprojektes	12
2.3 Anforderungen an den Schadgassensor	12
2.4 Chemische Sensorik	13
2.4.1 Chemische Sensorik mit der Schwingquarzwaage	14
2.4.2 Abschätzung von Sensor-Effekten für den Analyten ‚Ammoniak‘	16
2.4.3 Vorteile der chemischen Sensorik mit Schwingquarzwaagen	16
2.5 Aufbau des Berichts	17
3 Sensorsubstanzen	18
3.1 Die wichtigsten Synthesestrategien	18
3.1.1 Molekulare Hohlraumbildner	19
3.1.2 Clathratbildner, Kristalleinschluss	22
3.2 Die wichtigsten Screeningergebnisse	22
3.2.1 Niedermolekulare Sensorsubstanzen	22
3.2.2 Polymere	24
3.2.3 Permanente Porenbildner	25
3.2.4 Heterocalixarene	26
3.2.5 Makrocyclen	27
3.2.6 Cryptophane	28
4 Universalprüfstand für Gasmeßgeräte	29
4.1 Gasmischanlage	29
4.1.1 Erzeugung von Gasgemischungen nach dem Volumenstromprinzip	29
4.1.2 Befeuchtung des Prüfgases	30
4.1.3 Massenflußregler	31
4.1.4 Prüfgase	33
4.2 Die 12-fach-Meßkammer	33
4.3 Meßdatenerfassungs- und Steuerungssoftware	34
4.4 Meßprozedur	35
4.5 Zusammenfassung	35
5 Beheizbares Array	36
5.1 Entwicklung eines neuartigen Schwingquarz-Arrays	36
5.2 Temperaturmodulations (TM) - Modus	38
5.2.1 Theoretischer Hintergrund	38
5.2.2 Temperaturverhalten des beheizbaren Sensor-Arrays	39
5.2.3 Auswertung der Sensorsignale im TM-Modus	40
5.2.4 Vergleich der Ammoniakkennlinien von DM189 im TM-Modus und im Spülgasmodus	41
5.2.5 Wassersensor im TM-Modus	43

5.2.6	Signalstabilisierung mit einem Referenzquarz	44
5.3	Vorteile des TM-Modus	45
6	Entwicklung der Oszillatorelektronik	46
7	Frequenzzählerplatine	47
8	Signalauswertung	48
8.1	Das N6-Programm zur Datenerfassung	48
8.1.1	Das Fenster für den Handbetrieb	48
8.1.2	Das Fenster für den Meßbetrieb	48
8.2	Quantitative Mustererkennung: Das PLS-Verfahren	49
8.2.1	Auswahl eines geeigneten Mustererkennungsverfahrens	49
8.2.2	Quantitative Gasanalyse - Classical Least Square (CLS) Regression	50
8.2.3	Die Partial Least Square (PLS) Analyse	51
8.2.4	Das Programm WPLS	54
9	Das Elektro-Spray-Verfahren	54
9.1	Bedeutung des Beschichtungsverfahrens für die Sensorentwicklung	54
9.2	Funktionsweise des Elektro-Spray-Verfahrens	55
9.2.1	Aufbau der Elektro-Spray-Apparatur	55
9.3	Vorteile des Elektro-Spray-Verfahrens	56
10	Verstärkung des Sensorsignals durch Anreicherung	57
10.1	Das Prinzip der thermischen Desorption	57
10.2	Technische Realisierung der Thermodesorptionseinheit	57
10.3	Eine neue Methode zur Charakterisierung von Absorbern	59
10.3.1	Meßaufbau	59
10.3.2	Interpretation der FT-IR-Daten	60
10.4	Kieselgel 60 als Absorber für Ammoniak	61
10.5	Optimierung der Kopplung zwischen Anreicherung und QMB-Sensor-Array	63
10.6	Resultate nach optimierter Kopplung	63
10.7	Zusammenfassung	64
11	Meßgasaufbereitung: Auswirkung einer Kühlfalle auf die gemessene Gaskonzentration	64
11.1	Theorie zur Kondensation	65
11.2	Meßaufbau	67
11.3	Ergebnisse des Kondensationsexperiments	68
11.3.1	Ergebnisse für Methan	68
11.3.2	Ergebnisse für Ammoniak	69
11.4	Zusammenfassung der Ergebnisse des Kondensationsexperiments	70
12	Praxistest – Abgrenzung zu anderen Sensoren	70
12.1	Die verwendete Referenzanalytik	70
12.1.1	Das verwendete FT-IR Spektrometersystem	70
12.1.2	Der photoakustische Multigasmonitor	71
12.2	Die Meßbox	72
12.3	Erster Praxisversuch mit Array-externer Wasserquerkompensation	73
12.3.1	Meßaufbau	73

12.4	Ergebnisse des Praxistests 1.....	75
12.4.1	Konsequenzen für Praxistest 2	76
12.5	Zweiter Praxisversuch mit array-interner Wasserquerkompensation	76
12.6	Praxistest des TM-Modus (Praxistest 3)	79
12.7	Stabilität der Sensorsubstanzen.....	80
12.7.1	Off-Line-Langzeitversuch - Alterungsversuch 1	80
12.7.2	Alterungsversuch 2.....	81
13	Alternative Lösungsmöglichkeiten.....	82
13.1	Vergleichsmessung mit einem Chemowiderstand	83
13.2	Andere Ammoniaksensoren.....	84
13.3	Zusammenfassung der Vergleichsstudie.....	85
14	Integration des Sensor-Arrays in die Stallklimaregelung.....	86
14.1	Auswertung des Sensorsignals im Spülgasmodus	86
14.2	Programmablauf.....	87
14.3	Datenkommunikation über den LON-Bus	87
14.3.1	Der LON-Bus	87
14.3.2	Der RS232/LON-Konverter	88
14.3.3	Das LON-Bus-Netzwerk	88
14.3.4	Integration der Sensormeßdaten in den Regelalgorithmus.....	89
15	Zusammenfassung	90
16	Konsequenzen für weitere Forschungsaktivitäten.....	91
17	Anwendungspotentiale und Nutzbarkeit der Ergebnisse für die beteiligten KMU.....	92
17.1	Firma HKR Sensorsysteme	92
17.2	Firma FOQ Piezotechnik	92
17.3	Firma Möller	92
18	Angebot von Dienstleistungen der beteiligten Projektpartner	93
18.1	Institut für Landtechnik.....	93
18.2	Institut für Physikalische Chemie	93
18.3	Institut für Organische Chemie	93
19	Verzeichnisse.....	93
19.1	Verzeichnis der zitierten und weiterführenden Literatur	93
19.2	Sensorsubstanzen: Abkürzungsverzeichnis	100
20	Anhang	101
20.1	Öffentlichkeitsarbeit.....	101
20.2	Veröffentlichungen	103
20.3	Projekttreffen	104
20.4	Informelle Arbeitsbesuche	104

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Allgemeines Funktionsprinzip eines chemischen Sensors.....	14
Abbildung 2.2: Funktionsprinzip eines chemischen Sensors auf Schwingquarzbasis.....	16
Abbildung 3.1: Bildung eines intramolekularen (Cavität) und eines extramolekularen Einschlusskomplexes (Clathrat).....	19
Abbildung 3.2: a) Schematisierte Hohlraumstruktur und b) Molekülstruktur des Trisäurecryptophans	20
Abbildung 3.3: a) Schematische Hohlraumstruktur und b) Struktur des Heterocalix[8]arens ($R^1, R^2 = OCH_3$)	21
Abbildung 3.4: Molekülstruktur des Dicarbonsäuremakrocyclus.....	21
Abbildung 3.5: a) Wasserstoffbrücken-Aggregat der Carbonsäure; b) Molekülstruktur der freien Tricarbonsäure; c) Diethylammonium-Salz der Tricarbonsäure	22
Abbildung 3.6: Überblick über die verwendeten Säurefunktionen. (R steht für einen anorganischen oder organischen Rest.).....	23
Abbildung 3.7: Vergleich der Frequenzänderung bei Beaufschlagung der Sensorschicht mit Ammoniak (1000 ppm) und Wasser (10.000 ppm) unter Verwendung niedermolekularer Sensorbeschichtungen. (*) = irreversible Reaktion.....	24
Abbildung 3.8: Molekülstruktur der Polyacrylsäure.....	24
Abbildung 3.9: Vergleich der Frequenzänderung bei Beaufschlagung der Sensorschicht mit Ammoniak (1000 ppm) und Wasser (10.000 ppm) unter Verwendung verschiedener Polymere.....	25
Abbildung 3.10: Vergleich der Frequenzänderung bei Beaufschlagung der Sensorschicht mit Ammoniak (1000 ppm) und Wasser (10.000 ppm) unter Nutzung von Vorstufen permanenter Porenbildner als Sensorbeschichtung.....	26
Abbildung 3.11: Vergleich der Frequenzänderung bei Beaufschlagung der Sensorschicht mit Ammoniak (1000 ppm) und Wasser (10.000 ppm) unter Nutzung verschieden großer Heterocalixarene als Sensorbeschichtung	27
Abbildung 3.12: Vergleich der Frequenzänderung bei Beaufschlagung der Sensorschicht mit Ammoniak (1000 ppm) und Wasser (10.000 ppm) unter Nutzung verschiedenartiger Makrocyclen und ihrer Komplexe als Sensorbeschichtung	28
Abbildung 3.13: Vergleich der Frequenzänderung bei Beaufschlagung der Sensorschicht mit Ammoniak (1000 ppm) und Wasser (10.000 ppm) unter Nutzung verschiedener Cryptophane als Sensorbeschichtung.....	29
Abbildung 4.1: Erzeugung definierter Gaskonzentrationen nach dem Volumenstromprinzip. Schaubild frei nach [Pic90].	30
Abbildung 4.2: Gleichgewichtswasserdampfkonzentration als Funktion der Gaskühlertemperatur bei 1013 mbar	31
Abbildung 4.3: Funktionsprinzip der verwendeten Massenflußregler.....	32
Abbildung 4.4: Die Komponenten der 12-fach Meßkammer.....	34
Abbildung 4.5: Foto der 12-fach-Meßkammer. Rechts unten ist zur Veranschaulichung ein für die Meßkammer verwendbarer Einzelquarz (Fa. FOQ Piezotechnik, Bad Rappenau) abgebildet.	34

Abbildung 4.6: Elektrischer Schaltplan zur Meßdatenerfassung und Steuerung (Übersicht, MFC 1, 2, 3 = Massenflußregler 1, 2, 3; R 1, 2, 3 = Relais 1, 2, 3; A/D = Analog/Digital-Wandler).....	35
Abbildung 5.1: Layout des 6-fach-QMB-Sensor-Arrays der Fa. FOQ.....	36
Abbildung 5.2: Das 6-fach-QMB-Sensor-Array der Fa. FOQ mit Oszillatorplatine und Gasanschlüssen.....	37
Abbildung 5.3: Isothermenmodell des Temperaturmodulationsbetriebs für die Sensorsubstanz DM189.....	39
Abbildung 5.4: Temperatur der Quarzoberfläche und Sensorsignal einer unbeschichteten Resonatorzone bei variierender Heizspannung. (Die Oberflächentemperatur wurde berührungsslos mit einem IR-Thermometer zwischen den mittleren Resonatorzonen bestimmt.).....	40
Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf des Sensorsignals eines mit DM189 beschichteten Sensorelements (Schichtdicke 20 kHz) im TM-Modus für die Ammoniakkonzentrationen 0, 100 und 1000 ppm.....	41
Abbildung 5.6: Ammoniakkennlinien eines DM189-beschichteten Sensorelements (Schichtdicke 20 kHz) bei verschiedenen Wasserkonzentrationen. Vergleich von TM-Modus und Spülgasmodus.....	42
Abbildung 5.7: Einfluß der Wasserkonzentration (c_{H_2O}) auf die Ammoniakempfindlichkeit (dS/dc) eines DM189-beschichteten Sensorelements für den Spülgasmodus und den TM-Modus.....	43
Abbildung 5.8: Wasserkennlinie eines Pvprr-beschichteten Sensorelements (Schichtdicke ca. 20 kHz) im TM-Modus und im Spülgasmodus.....	44
Abbildung 5.9: Frequenzhub eines DM189-beschichteten Sensorelements im TM-Modus bei den angegebenen Ammoniakkonzentrationen. (Zur Korrektur wurde der Frequenzhub eines benachbarten unbeschichteten Sensorelements verwendet.).....	45
Abbildung 7.1: Funktion der Frequenzzählerplatine.....	47
Abbildung 8.1: Auswahlkriterien für die geeignete Signalauswertung (Quelle: [Nie96]).....	49
Abbildung 8.2: Signal des Sensorelements HKR 4b als Funktion der Ammoniak- und Wasserkonzentration.	49
Abbildung 8.3: Graphische Veranschaulichung der PLS-Analyse (abgewandelt nach [Nie96]).	53
Abbildung 8.4: Bestimmung der optimalen Modelldimension mittels ‚Cross-Validation‘ (Quelle: [Nie96]).	54
Abbildung 9.1: Funktionsweise des Elektro-Spray-Verfahrens (nach [Wig97]).....	55
Abbildung 9.2: Schematischer Aufbau der Elektro-Spray-Apparatur	56
Abbildung 9.3: Foto der Elektro-Spray-Apparatur.	56
Abbildung 10.1: Aufbau der Absorberheizung – Foto und Schema. (Der Heizdraht und ein Cr-Ni-Cr Thermoelement sind eingebettet in das Absorbermaterial. Das Absorbermaterial wird durch Quarzwollepfropfen im Glasrohr gehalten.).....	58
Abbildung 10.2: Temperaturverhalten des Absorbers beim Aufheizen und Abkühlen. (Zum Zeitpunkt $t = 3$ min wird die Heizspannung von 3,2 V eingeschaltet, zum Zeitpunkt $t = 8$	

min wird die Heizspannung wieder ausgeschaltet. Der Absorber wird mit 200 ml technischer Luft pro Minute durchspült.).....	58
Abbildung 10.3: Schema des Meßaufbaus zur Charakterisierung des Absorbers	59
Abbildung 10.4: Ammoniakdesorptions-Peaks gemessen mit einem ammoniakempfindlichen QMB-Sensorelement und parallel mit dem FT-IR-Spektrometer bei Variation der Ammoniakeingangskonzentration und der Absorptionszeit.	59
Abbildung 10.5: Typischer zeitlicher Verlauf der thermischen Desorption von Ammoniak gemessen mit dem FT-IR-Spektrometer. (Ammoniakeingangskonzentration = 100 ppm, Gasfluß = 200 ml/min, Absorptionszeit = 15 min. Die extrapolierte Peakhöhe ent	60
Abbildung 10.6: Ammoniakdesorptions-Peaks in Abhängigkeit von der Ammoniakeingangskonzentration und der Absorptionszeit (an den betreffenden Peaks jeweils in Minuten angegeben, gemessen mit dem FT-IR-Spektrometer; Gasfluß = 200 ml/min).....	62
Abbildung 10.7: Ammoniakdesorptions-Peaks in Abhängigkeit von der Wasserhintergrundkonzentration gemessen mit dem FT-IR-Spektrometer (Gasfluß = 200 ml/min).....	63
Abbildung 10.8: Die Ammoniakkenlinie eines TSC-beschichteten QMB-Sensorelements mit vorgeschalteter Anreicherung für drei verschiedene Wasserhintergrundkonzentrationen (Zum Vergleich ist rechts unten die Kennlinie des selben Sensorelements ohne Anreicherung eingezeichnet; Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung.....	64
Abbildung 11.1: Schema des Kondensationsexperiments. (Definition der Meßgrößen siehe Text.....	65
Abbildung 11.2: Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten λ von Ammoniak in Wasser	66
Abbildung 11.3: Meßaufbau zur Konzentrationsbestimmung nach einem Meßgaskühler	67
Abbildung 11.4: Berechnete (Linien) und gemessene (Symbole) Methankonzentration nach dem Meßgaskühler für die Eingangstaupunkte 50, 60, 70 °C.....	68
Abbildung 11.5: Berechnete (Linien) und gemessene (Symbole) Ammoniakkonzentration hinter dem Meßgaskühler	70
Abbildung 12.1: Schematischer Aufbau eines photoakustischen Gasmonitors (Quelle: Betriebsanleitung B&K).....	72
Abbildung 12.2: Photo der Meßbox	73
Abbildung 12.3: Der verwendete Lagerraum für Festmist: Foto und Schemazeichnung (Quelle: [Röm00])	74
Abbildung 12.4: Die verwendete Referenzanalytik: FT-IR Spektrometer und photoakustischer Gasmonitor	74
Abbildung 12.5: Ammoniakmessung an Festmist mit einem TSC und DSMZ-beschichteten HKR-Sensor-Modul. Referenzanalytik = FT-IR Spektrometer. PLS1-Auswertung berücksichtigt nur Signale des Sensor-Arrays. PLS2-Auswertung berücksichtigt zusätzlich die mit dem FT-IR Spektrometer ermittelte Wasserkonzentration	75
Abbildung 12.6: Korrelation der nach dem PLS2-Modell berechneten Ammoniakkonzentrationen mit den Referenzwerten (Korrelationskoeffizienten $R = 0,97$).....	76

Abbildung 12.7: Korrelation der PLS-Vorhersagewerte mit den Referenzwerten für Ammoniak (Das PLS-Modell wurde mit den Array-Daten aus dem Praxisversuch kalibriert; Korrelationskoeffizient $R = 0,91$).....	77
Abbildung 12.8: Korrelation der PLS-Vorhersagewerte mit den Referenzwerten für Wasserdampf (Das PLS-Modell wurde mit den Array-Daten aus dem Praxisversuch kalibriert; Regressionskoeffizient $R = 0,96$)	78
Abbildung 12.9: Vergleich der PLS-Vorhersagewerte mit den Referenzdaten für Ammoniak (PLS-Modell kalibriert mit Array-Daten aus einer nachträglichen Laborkalibrierung; Regressionsgerade: $y = 0,8x - 38$; $R = 0,79$)	79
Abbildung 12.10: Ort der Probennahme in einem Hühnerstall für den Praxistest.....	79
Abbildung 12.11: Signal eines Pvprr-beschichteten Sensorelementes im TM-Modus verglichen mit der Referenzwasserkonzentration, gemessen mit dem photoakustischen Gasmonitor (Der Korrelationskoeffizient hat den Wert $R = 0,82$).....	80
Abbildung 12.12: Staubgeschützter Behälter für den Off-Line-Langzeitversuch	80
Abbildung 12.13 Reaktion des TSC-beschichteten Einzelquarzes auf 10.000 ppm Ammoniak viermal in Folge nach einer Lagerungsdauer von 0 bzw. 42 Tagen.....	81
Abbildung 12.14: Sensorreaktion auf 1000 ppm Ammoniak in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer (Lagerungstemperatur = 50 °C; die Schichtdicken der Quarze HB, DA, HY entsprechen jeweils einem Frequenzhub von 19,7 kHz; 20,6 kHz und 26 kHz).....	82
Abbildung 13.1: Schematischer Querschnitt durch einen Metalloxidsensor	83
Abbildung 13.2: Zeitverhalten eines ammoniakempfindlichen Chemowiderstandes (Praxistest 3).....	84
Abbildung 14.1: Signalaufbereitung	86
Abbildung 14.2: Vorder- und Rückansicht des RS232/LON-Konverters.....	88
Abbildung 14.3: Aufbau eines LON-Netzwerkes für die Stallklimatisierung	89
Abbildung 14.4: Veranschaulichung der Parameter zur Klimaregelung nach der Ammoniakkonzentration (100 % Lüfterleistung entspricht der ohne Berücksichtigung der Ammoniakkonzentration berechneten Lüfterleistung).....	90

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: In der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung auftretende Spurengase, Emissionsraten, Konzentrationen und Auswirkungen – Die absoluten Emissionsraten beziehen sich auf Europa.....	11
Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Massenflußregler	32
Tabelle 4.2: Übersicht über die verwendeten Prüfgase	33
Tabelle 10.1: Optimierungsparameter der Anreicherung.....	63
Tabelle 12.1: Vor- und Nachteile der verwendeten Referenzmeßgeräte	70
Tabelle 12.2: Spezifikation der Komponenten des FT-IR Spektrometers	71
Tabelle 12.3: Spezifikationen der IR-Gaszelle.....	71
Tabelle 12.4: Übersicht über die optischen Filter des FT-IR Spektrometers	72
Tabelle 13.1: Spezifikationen des kommerziellen Ammoniaksensors auf Metalloxidbasis....	83
Tabelle 13.2: Überblick über die für diese Arbeit relevanten Chemowiderstände	85

1 Kurzfassung

Im Rahmen des MULTIGAS-Projektes wurde ein Sensorsystem entwickelt, bestehend aus einem beheizbaren Sensor-Array (monolithisch auf Quarzsubstrat), der Auswerteelektronik und der Sensor-Peripherie. Durch Beschichtung des Sensor-Arrays mit carbonsäurefunktionalisierten Cryptophanen (TSC) und Clathratbildnern (DM189), Hetrocalixarenen und Polyvinylpyrrolidon konnte ein Sensor realisiert werden, der im Spülgas-Modus eine Nachweisgrenze für Ammoniak von ca. 10 ppm erreicht; die Ammoniakempfindlichkeit beträgt ca. 0,25 Hz/ppm. Die Wasserquerkompensation erfolgt mit einem monolithisch auf dem Array integrierten Wassersensor. Der integrierte Wassersensor weist eine Meßgenauigkeit von ca. 500 ppm und ist damit ähnlich genau wie kommerzielle Feuchtefühler. Die Ammoniakempfindlichkeit im Spülgas-Modus ist ausreichend für den Einsatz des Geräts als Schwellenwertsensor.

Zur Erhöhung der Ammoniakempfindlichkeit wurde das aus der Gaschromatographie bekannte Purge and Trap-Verfahrens für das Sensor-Array adaptiert. Auf diese Weise konnte ein Anreicherungsverfahren entwickelt werden, mit dem sich die Ammoniakempfindlichkeit des Sensorarrays unter Laborbedingungen um 2 Größenordnungen erhöhen läßt.

Die einzelnen Meilensteine der Sensorentwicklungen sollen im folgenden nochmal kurz skizziert werden.

Neue Synthesekonzepte in der organischen Chemie führten zu einer deutlichen Verbesserung der Selektivität und Temperaturstabilität ammoniaksensitiver Materialien. Die Synthesen konnten soweit optimiert werden, daß die relevanten Sensorsubstanzen in ausreichender Reinheit und Ausbeute für die Produktion von Sensor-Arrays zur Verfügung stehen.

Für Gassensoren wurde ein Universalprüfstand konzipiert und aufgebaut. Mit Hilfe dieses Prüfstandes ist es möglich, unterschiedliche Substanzen auf ihre Tauglichkeit für die chemische Sensorik zu prüfen. Bemerkenswert ist dabei vor allem der hohe Durchsatz. – 12 unterschiedliche Substanzen können unter gleichen Meßbedingungen vermessen werden¹. Darüber hinaus können Gassensoren und Sensor-Peripherie den unterschiedlichsten Tests (Dichtigkeit, Strömungs- und Temperaturabhängigkeit der Signale) unterzogen werden. Außerdem stehen mehrere Schnittstellen zur Verfügung zur Ansteuerung von Heizungen, Thermostaten und Magnetventilen.

Im Rahmen des MULTIGAS-Projektes wurde neben den konventionellen Beschichtungsverfahren das Elektrospray-Verfahren verwendet und weiterentwickelt. Das Elektrospray-Verfahren weist einige Vorteile gegenüber den konventionellen Präparationsmethoden auf.

Die eigentliche Sensor-Hardware wurde ausgehend vom Sensor-Modul der Fa. HKR Sensorsysteme vollständig überarbeitet. Hervorzuheben ist dabei besonders die Neuentwicklung eines beheizbaren Sensor-Arrays durch die Firma FOQ Piezotechnik, mit dem eine deutliche Signalstabilisierung und Steigerung der Ammoniakempfindlichkeit erzielt werden konnte. Außerdem ist durch den TM-Modus eine drastische Vereinfachung der Sensorperipherie möglich mit positiven Effekten für die Störanfälligkeit und die Kosten des Sensorsystems. Die neu

¹ Es können auch mehrere 12-fach-Meßkammern parallel betrieben werden.

entwickelte Oszillatorelektronik erlaubt eine deutliche Erweiterung der Palette potentieller Sensorsubstanzen.

Zur Auswirkung eines Meßgaskühlers in der Meßleitung auf die gemessene Gaskonzentration wurde eine ausführliche theoretische und experimentelle Studie durchgeführt. Aus dieser Studie können wichtige Schlußfolgerungen für die Meßpraxis gezogen werden.

Für die Praxisversuche wurde eine modular aufgebaute Meßbox entwickelt, mit der das Sensor-Array in verschiedenen Betriebsmodi getestet werden kann. In mehreren Praxisversuchen konnte die Praxistauglichkeit des entwickelten Meßsystems nachgewiesen werden.

Schließlich wurde die Stallklimaregelung für die Implementierung eines Schadgassensors vorbereitet.

2 Einleitung und Problemstellung

2.1 Bedarf der Landwirtschaft an einer kostengünstigen Schadgassensorik

Die Landwirtschaft stellt eine bedeutende Quelle für biogene Schadgase dar. Dabei ist innerhalb der Landwirtschaft die landwirtschaftliche Nutztierhaltung der wesentliche Emittent dieser Gase. Die wichtigsten biogenen Schadgase sind in Tabelle 2.1 mit den absoluten Emissionsraten für die EU und den relativen Beiträgen der Landwirtschaft zusammengestellt.

Tabelle 2.1: In der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung auftretende Spurengase, Emissionsraten, Konzentrationen und Auswirkungen – Die absoluten Emissionsraten beziehen sich auf Europa

Gas	Emissions-Rate (kt/a) ²	Anteil der Landwirtschaft an der Emissions-Rate (%) ³	Mittlere Konz. (ppm) ⁴	Auswirkung
Ammoniak	3400	95	8,5	• Toxisch für Menschen, Tier, Pflanzen • Eutrophierung • Versauerung der Böden indirekt über Nitrat
Kohlendioxid	21100	0,7	1000	• Erstickung
Lachgas	427	30	0,5	• Treibhauseffekt
Methan	9100	30	11,7	• Treibhauseffekt
Schwefelwasserstoff	k. A.	k. A.	0,54	• Toxisch für Menschen, Tier, Pflanzen
Geruchstoffe	k. A.	k. A.	k. A.	• Geruchsbelästigung

² <http://www.eea.dk/Locate/Databases/AirEmis/ca90no/default.htm>

³ <http://www.eea.dk/Locate/Databases/AirEmis/ca90no/default.htm>

⁴ Werte aus [Hah98]