

**Untersuchung des Elektrolyseprinzips zur Bestimmung
von geringen Feuchtegehalten und der Einsatz von
ionischen Flüssigkeiten als neuartige
Sensorbeschichtung**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium

- Dr. rer. nat. -

eingereicht an der
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von
Marc Detjens

Gutachter: Prof. Dr. Uwe Ritter
Ass. Prof. Dr. Antonios Kellarakis
Dr. Carlo Tiebe

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 03. Juni 2019

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Fachbereich 8.1 „Sensorik, mess- und prüftechnische Verfahren“ und vorher im Fachbereich 6.4 „Technologien mit Nanowerkstoffen“ entstanden.

Für die Möglichkeit der Bearbeitung dieses interessanten Promotionsthemas an der BAM mit ihrer hervorragenden Forschungsinfrastruktur, möchte ich gerne Herrn Dr. G. Reiners (6.4) und später Herrn Dr.-Ing. W. Daum (8.1) sowie seinem Nachfolger Herrn Dr.-Ing. M. Bartholmai (8.1) danken.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Uwe Ritter, Leiter des Instituts für Chemie und Biotechnik an der Technische Universität Ilmenau, für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung und Gutachtertätigkeit sowie seiner Diskussionsbereitschaft. Herrn Ass. Prof. Dr. Antonios Kellarakis von der TU Ilmenau danke ich für seine Gutachtertätigkeit.

An dieser Stelle möchte ich gerne an meinen ehemaligen wissenschaftlichen Betreuer an der BAM Herrn Dr. Thomas Hübert (†15.11.2017) erinnern, der den Weg der Promotion mit mir begonnen hat, ihn aber leider nicht mit mir zu Ende bringen konnte. Aufgrund dessen geht ein besonderer Dank an Herrn Dr. Carlo Tiebe, der sich bereit erklärt hat meine Betreuung an der BAM zu übernehmen. Danke für die zahlreichen Diskussion, die immer gewährte Unterstützung und die Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Des Weiteren möchte ich dem gesamten Fachbereich 8.1 danken und hier vor allem Shirin Usmani, Jörg Schlichka, Michael Hofmann und Ulrich Banach. Ein Dank gilt auch Annika Fechner, die während ihres Praktikums an der BAM Messungen mit der MOISHUM-Messzelle für mich durchgeführt hat.

Dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) danke ich für die finanzielle Förderung des ZIM-Projektes MOISHUM unter dem Förderungskennzeichen 2201085KM4.

Abschließend möchte ich meinen Freunden, meiner Familie und hier besonders meinen Eltern für ihre Unterstützung und ihren Glauben an mich danken. Dankeschön!

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagung	I
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	IX
Nomenklatur	XI
Kurzfassung	XV
Abstract	XVII
1 Einleitung	1
1.1 Feuchte	2
1.2 Relevanz.....	3
1.2.1 Gasfeuchte.....	3
1.2.2 Materialfeuchte	4
1.3 Stand der Technik.....	5
1.4 Motivation und Zielsetzung	7
2 Theoretische Grundlagen	8
2.1 Gasfeuchte	8
2.1.1 Modell des idealen und realen Gases	8
2.1.2 Sättigungsdampfdruck in reiner Phase über Eis	10
2.1.3 Sättigungsdampfdruck im Zweistoffsystem feuchte Luft	13
2.1.4 Kenngrößen in der Hygrometrie	14
2.1.5 Elektrolyseverfahren (Coulometrisches Hygrometer).....	18
2.1.6 Kondensationsverfahren (Taupunktspiegel-Hygrometer).....	24
2.1.7 Kapazitive Verfahren (Polymersensoren).....	25
2.2 Materialfeuchte und Wasseraktivität	25
2.2.1 Materialfeuchte	25
2.2.2 Wasseraktivität.....	26
2.2.3 Sorptionsisothermen	27
2.3 Ionische Flüssigkeiten.....	28
3 Coulometrische Spurenfeuchtemessung in unterschiedlichen Gasen	30

3.1	Versuchsbeschreibung	30
3.1.1	Spurenfeuchtegenerierung.....	30
3.1.2	Messzelle, Sensorelemente und -adaption	32
3.1.3	Versuchsbedingungen	34
3.2	Diskussion der Ergebnisse	35
3.2.1	Spurenfeuchtemessung in synthetischer Luft, Stickstoff, Distickstoffmonoxid, Helium und Kohlenstoffdioxid	35
3.2.2	Spurenfeuchtemessungen in Wasserstoff.....	46
3.2.3	Messunsicherheit der coulometrischen Spurenfeuchtemessung	51
4	Einfluss von erhöhtem Gasdruck auf das Messsignal coulometrischer Hygrometer	53
4.1	Versuchsbeschreibung	53
4.2	Ergebnisse und Diskussion.....	55
5	Untersuchung des Gastemperatureinflusses auf das coulometrische Messverfahren	59
5.1	Planung und Aufbau des Versuchs.....	59
5.2	Ergebnisse und dessen Bewertung	60
5.2.1	Versuche bei den Gastemperaturen 40 °C, 50 °C und 10 °C ..	60
5.2.2	Versuche bei einer Gastemperatur von -20 °C	63
5.2.3	Versuche bei einer Gastemperatur von 60 °C.....	65
6	Ionische Flüssigkeiten als alternative Sensorbeschichtung	67
6.1	Experimentelle Planung	67
6.2	Messergebnisse.....	68
6.2.1	Ionische Flüssigkeit als Sensorbeschichtung.....	68
6.2.2	Modifizierte Sensorbeschichtung aus der ionischen Flüssigkeit und Siliziumdioxid	70
6.3	Ergebnisdiskussion.....	72
7	Entwicklung eines Messgerätes zur abgestuften Wasseraktivitäts- und Materialfeuchtemessung	74
7.1	Aufbau und Verfahrensprinzip der MOISHUM-Messzelle	74
7.2	Verwendete Vergleichsmethoden	76
7.2.1	Wasseraktivitätsmessung	76
7.2.2	Materialfeuchtebestimmung	77
7.3	Messergebnisse und deren Bewertung.....	77

7.3.1	Funktionstests hinsichtlich der a_w -Messung mit dem kapazitiven Sensor.....	77
7.3.2	Funktionstest hinsichtlich der Messung mit dem coulometrischen Sensor.....	80
7.3.3	Abgestufte Bestimmung beider Parameter anhand eines Probenotyps.....	82
8	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	87
9	Ausblick.....	91
	Literaturverzeichnis	XIV
	Anhang.....	A

„Nur wenige wissen, wie viel man wissen muss, um zu wissen, wie wenig man weiß.“

(Werner Karl Heisenberg, 1901 – 1976)

Mariechen Detjens, geb. Schmidt

* 31.05.1933

† 30.04.2018

Waldemar Fischer

* 27.05.1938

† 30.01.2017

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Wassermolekül-Cluster, aufgebaut aus mehreren Molekülen, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind.	1
Abbildung 2: Druck-Temperatur-Diagramm des Reinstoffsystems Wasser mit Sublimations- (blau) und Dampfdrucklinie (rot) nach [34].....	11
Abbildung 3: Schematische Darstellung des coulometrischen Sensorprinzips, H ₂ O: Wasserdampf, O ₂ : Sauerstoff, H ₂ : Wasserstoff, U _{KL} : Klemmspannung [55].	19
Abbildung 4: Fließgleichgewicht (steady state) zwischen Wasserabsorption, Umwandlung zu Phosphorsäuren und dessen Elektrolyse.	20
Abbildung 5: Einflussgrößen, die einen Einfluss auf die Stromstärke (Sensor-signal) des coulometrischen Hygrometers nehmen.....	21
Abbildung 6: Messprinzip eines Taupunktspiegel-Hygrometers aus VDI/VDE 3514-2:2013-03, Gasfeuchtemessung – Messverfahren [24].	24
Abbildung 7: Messplatz für die Spurenfeuchtegenerierung und Validierung der coulometrischen Sensoren; DR: Druckregler, HDR: Hinterdruckregler, MFR: Massenflussregler, p _{amb} : Umgebungsdruck [55].	31
Abbildung 8: Draufsicht auf den verwendeten Messplatz für die coulometrische Spurenfeuchtemessung in unterschiedlichen Gasen.	32
Abbildung 9: Übersichtsdarstellung der Messzelle mit Grundkörper, PTFE-Membran, Deckel und elektrischen Anschluss (von links nach rechts).	33
Abbildung 10: Planares coulometrisches Sensorelement mit Platin-Elektrodenstruktur und Gold-Kontaktflächen, Abmaße: 30 mm × 10 mm × 0,6 mm.	33
Abbildung 11: Beryllium-Kupfer- Federkontakte für die Kontaktierung der coulometrischen Sensorelemente ohne Löt-Vorgang. Eingebautes coulometrisches Sensorelement.	33
Abbildung 12: Durchgeführte Spurenfeuchtemessung in Helium mit sechs coulometrischen Sensoren über die Zeit <i>t</i> in h [55].	35
Abbildung 13: Grafische Darstellung der Messpunkte und Regression mittels empirischem nichtlinearem Modell am Beispiel von Sensor 6 aus der Messung in Helium (siehe Abbildung 12) [55].	37
Abbildung 14: Gegenüberstellung der Anpassungsfunktionen für die Spurenfeuchtemessung in synthetischer Luft (rot), Stickstoff (schwarz) und Helium (gelb) [55].	41

Abbildung 15: Gegenüberstellung der Anpassungsfunktionen für die Spurenfeuchtemessung in synthetischer Luft (rot), Distickstoffmonoxid (grün) und Kohlenstoffdioxid (orange).	43
Abbildung 16: Spurenfeuchtemessung in befeuchtetem Wasserstoff mit coulometrischen Sensoren über die Zeit t in h.	47
Abbildung 17: Ablaufdiagramm für die Versuche bei erhöhtem Gasdruck. Der Wert für x entspricht jeweils dem eingestellten Druck. p_{amb} : Umgebungsdruck.	53
Abbildung 18: Adaptierung der coulometrischen Messzelle in den Messplatzaufbau (links), Messung der Referenzfeuchte bei Umgebungsdruck mit Hilfe des DP30 (rechts).	54
Abbildung 19: Coulometrische Feuchtemessung bei einem absoluten Gasdruck von 15 bar [104].	55
Abbildung 20: Zusammenfassung der Ergebnisse der Druckfeuchtemessung mittels coulometrischen Sensor bei absoluten Gasdrücken von 2 bar, 5 bar, 10 bar und 15 bar. Alle dargestellten Balken basieren auf sieben Messpunkten [104].	56
Abbildung 21: Schematischer Messplatzaufbau für die coulometrische Spurenfeuchtemessung bei unterschiedlichen Gastemperaturen. Die Sensoren 1 bis 6 befinden sich innerhalb der Klimakammer (gestrichelter Bereich) [107].	59
Abbildung 22: Coulometrische Spurenfeuchtemessung bei einer Gastemperatur von 40 °C.	61
Abbildung 23: Wasserdampf-Partialdruck des Systems Wasser-Phosphorsäure als Funktion der Temperatur und Konzentration nach [108].	62
Abbildung 24: Coulometrische Spurenfeuchtemessung bei einer Gastemperatur von 10 °C.	63
Abbildung 25: Coulometrische Spurenfeuchtemessung bei einer Gastemperatur von -20 °C.	64
Abbildung 26: Ansprechverhalten der coulometrischen Sensoren bei Umgebungstemperatur.	65
Abbildung 27: Coulometrische Spurenfeuchtemessung bei einer Gastemperatur von 60 °C.	65
Abbildung 28: Strukturformel der ionischen Flüssigkeit EMIM OMs.	67
Abbildung 29: Verwendete ionische Flüssigkeit EMIM OMs	67
Abbildung 30: Erster Versuch mit coulometrischen Sensoren, die mit einer ionischen Flüssigkeit beschicht sind mittels dip coating [112].	69
Abbildung 31: Ausgebautes coulometrisches Sensorelement 2 nach erster Messung [112].	70
Abbildung 32: Coulometrische Spurenfeuchtemessung mit Sensoren, die mit einem Gel bestehend aus ionischer Flüssigkeit und Siliziumdioxid beschichtet sind [112].	71

Abbildung 33: Signalverlauf von drei Sensoren, beschichtet mit dem IL-SiO ₂ -Gel, bei einer Frostpunktttemperatur von ca. -81 °C über mehrere Tage [112].	72
Abbildung 34: Gesamtansicht der MOISHUM-Messzelle mit den Komponenten: coulometrischer Glasstabsensor (1), SHT25 (2), Rasterelement (3), Lüfter (4), Gasanschlüsse (5).	74
Abbildung 35: Verwendeter coulometrischer Glasstabsensor mit Platinelektroden gewickelt um einen Glasstab, bereitgestellt von der Fa. dr. wernecke Feuchtemesstechnik.	75
Abbildung 36: SHT21 Feuchte- und Temperatursensor von der Fa. Sensirion, baugleich zum verwendeten SHT25.	75
Abbildung 37: Probenbehälter mit Deckel und Aluminiumschälchen für die Probeneinwaage.	76
Abbildung 38: Vergrößerte Darstellung des Rasterelementes für die Positionierung der Probe innerhalb der Messzelle.	76
Abbildung 39: HygroPalm23-AW der Firma Rotronic mit temperierbarer Messkammer und Probenschälchen.	77
Abbildung 40: Bestimmung der relativen Feuchte bzw. der Wasseraktivität über einer gesättigten LiCl-Lösung durch die MOISHUM-Messzelle bei 24,5 °C.	79
Abbildung 41: Coulometrische Bestimmung der eingewogenen Masse von Wasser.	81
Abbildung 42: Verlauf der Wasseraktivitätsmessung von Kaffee mit der MOISHUM-Messzelle bei einer Temperatur von ca. 25 °C [119].	83
Abbildung 43: Coulometrische Materialfeuchtebestimmung einer Kaffeeprobe mit unbekanntem Wassergehalt [119].	84
Abbildung 44: Sorptionsisotherme für Kaffee bei 25 °C bestimmt mit der MOISHUM-Messzelle (schwarz), nach Literatur (blau) und die resultierenden Differenzen [119].	86

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Messverfahren für die Feuchtebestimmung, Angabe der primären Messgröße, des Feuchtemess-, Temperatur- und Druckbereichs nach [24].	6
Tabelle 2: Ausgewählte Materielleuchtemessverfahren nach [3] und [11].	6
Tabelle 3: Komponenten der trockenen Luft mit Angabe ihrer molaren Massen und dem Volumenanteil im Gemisch nach [26].	8
Tabelle 4: Berechnung der Sättigungsdampfdrücke über Eis nach den Gleichungen von Goff u. Gratch (GG), Sonntag (SO) und WMO. Ergänzend befinden sich in der Tabelle die relativen Abweichungen bezogen auf die Goff u. Gratch Gleichung.	13
Tabelle 5: Parameter A_j und B_j für die Berechnung von α und β für die Bereiche 173,15 K bis 223,15 K und 223,15 K bis 273,15 K nach [46].	14
Tabelle 6: Vergleich der resultierenden Frostpunkttemperatur bei Normaldruck, Drucktaupunkt, Sättigungsdampfdruck, enhancement-Faktor bei unterschiedlichen Gasdrücken ausgehend von einem Wasserdampf-Stoffmengenanteil von $10 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$.	16
Tabelle 7: Zusammenfassung verträglicher und unverträglicher Gase beim Einsatz von coulometrischen Hygrometern nach [21].	22
Tabelle 8: Wasseraktivität einiger Lebensmittel bei 20 °C und die maßgebliche Qualitätsveränderung durch zusätzliche Feuchte nach Piringer [72].	27
Tabelle 9: Schematische Ergebnistabelle der ANOVA.	38
Tabelle 10: Nichtlineare Parameter A und B für die gasspezifische Funktion für die Messung der Spurenfeuchte in Helium ($\alpha = 0,05$) [55].	39
Tabelle 11: Ergebnisse für die ANOVA für die Parameter A und B bei der Spurenfeuchtemessung in Helium bei einem Signifikanzniveau α von 0,05 [55].	39
Tabelle 12: Zusammenfassung der ermittelten Parameter der gasspezifischen Funktionen für die Feuchtemessung in Helium, syntetischer Luft, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Distickstoffmonoxid und dessen maximale Messunsicherheit [55].	40
Tabelle 13: Vergleich der Anpassungsfunktionen hinsichtlich der gemessenen Stromstärke bei unterschiedlichen Feuchten, berechnet mit den Gleichungen 59, 60 und 61 [55].	42
Tabelle 14: Vergleich der Anpassungsfunktionen für die Spurenfeuchtemessung in Stickstoff bzw. Helium mit der Funktion für synthetische Luft [55].	42
Tabelle 15: Vergleich der Anpassungsfunktionen hinsichtlich der gemessenen Stromstärke bei unterschiedlichen Feuchten.	44

Tabelle 16: Vergleich der Anpassungsfunktionen für die Feuchtemessung in Distickstoffmonoxid bzw. Kohlenstoffdioxid mit der Funktion für synthetische Luft.	45
Tabelle 17: Nichtlineare Parameter A und B für die gasspezifische Funktion für die Messung der Spurenfeuchte in Wasserstoff [55].	48
Tabelle 18: Ergebnisse der ANOVA von Parameter A and B für die Spurenfeuchtemessung in Wasserstoff ($\alpha = 0,05$) [55].	48
Tabelle 19: Vergleich der resultierenden Stromstärke bei der Messung in befeuchtetem Wasserstoff und synthetischer Luft. Zusätzlich angegeben ist das Verhältnis der Stromstärke gemessen in Wasserstoff zur Stromstärke in synthetischer Luft bei gleicher Frostpunkttemperatur.	50
Tabelle 20: Unsicherheitsbudget für die Frostpunkttemperaturbestimmung in synthetischer Luft mittels coulometrischer Sensoren [55].	52
Tabelle 21: Stoffeigenschaften der ionischen Flüssigkeit EMIM Oms, Werte bei 298 K nach [75].	68
Tabelle 22: Verwendete Referenzsysteme für die Wasseraktivitätsbestimmung in Form von gesättigten Salzlösungen und vollentsalzten Wasser. Angabe der relative Feuchte U_w und der daraus resultierenden Wasseraktivität a_w bei einer Temperatur von 25 °C nach [121].	78
Tabelle 23: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Bestimmung der relativen Feuchten mittels MOISHUM-Messzelle und Vergleichsgerät HygroPalm23-AW. Alle Messungen erfolgten jeweils bei (25 ± 1) °C.	80
Tabelle 24: Einwaagen von vier VE-Wasser-Proben mit dazugehörigen gemessenen Wassermassen mittels MOISHUM-Messzelle und relative Abweichungen der ermittelten zur eingewogenen Wassermasse	82
Tabelle 25: Zusammengefasste Messungen der Materialfeuchte von Kaffeeproben mittels MOISHUM-Messzelle.	85
Tabelle 26: Vergleich hinsichtlich der relativen Abweichung der bestimmten GAB-Konstanten mittels MOISHUM-Messzelle und den GAB-Konstanten aus der Literatur [127]	86

Nomenklatur

Abkürzungen und Akronyme

ANOVA	Varianzanalyse (engl.: analysis of variance)
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
bzw.	beziehungsweise
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DR	Druckregler
EMIM OMs	1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfonat
exp	Natürliche Exponentialfunktion
FG	Freiheitsgrade
GAB	Guggenheim-Anderson-de Boer
GG	Goff-Gratch Gleichung
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
HDR	Hinterdruckregler
IL	Ionische Flüssigkeit (engl. Ionic liquid)
lg, ln	Dekadischer Logarithmus zur Basis 10, Natürlicher Logarithmus zur Basis e
MFR	Massenflussregler
MS	Mittlere Quadratsumme (engl.: mean sum of squares)
n. b.	Nicht bestimmt
PTFE	Polytetrafluorethylen
Ph. Eur.	Europäisches Arzneibuch (Pharmacopoea Europaea)
QS	Quadratsumme
RTIL	Room temperature ionic liquid
SO	Sonntag Gleichung
USP	US-amerikanische Pharmakopöel Convention
VE	Vollentsalz
WMO	World Metrological Organisation
ZIM	Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand

Lateinische Symbole

Symbol	Erläuterung	Einheit
A	Querschnittsfläche	m^2
A, B	Parameter der gasspezifischen Anpassfunktion	$^{\circ}C$
$ATRO$	Absolut trocken	%
a_w	Wasseraktivität	-
$B(T),$ $C(T)$	Zweiter bzw. dritter Virialkoeffizient	$L \cdot mol^{-1}$ $L^2 \cdot mol^{-2}$
C	Parameter der gasspezifischen Funktion, $C = 1 \mu A$	μA
C_{Kon}	Elektrische Kapazität eines Kondensators	F
d	Dicke, Länge, Abstand, Durchmesser	m, mm

Nomenklatur

d_v	Wasserdampfdichte, auch absolute Feuchte	$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
E_A	Aktivierungsenergie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
e_w, e_i	Sättigungsdampfdruck in der reinen Phase über Wasser bzw. Eis	Pa
e'_w, e'_i	Korrigierter Wasserdampf-Partialdruck über Wasser bzw. Eis	Pa
F, F_{krit}	Prüfgröße der ANOVA, kritischer F -Wert der ANOVA	-
f_w, f_i	Enhancement-Faktor über Wasser bzw. Eis	-
G	Anzahl der Faktorstufen	-
H_0, H_1	Nullhypothese und Alternativhypothese der ANOVA	-
I	Stromstärke	A
K	Gesamtanzahl von Beobachtungen	-
k	Vielfaches	-
k_{MU}	Erweiterungsfaktor der Unsicherheit	-
k_{rea}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	abhängig von Reaktionsordnung
k_1, k_2	Konstanten im GAB-Modell	-
M_j	Molare Masse einer Komponenten j	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
m_j	Masse einer Komponente j	g, kg
\dot{m}_j	Massenstrom einer Komponente j	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$
n_j	Stoffmenge einer Komponente j	Mol
\dot{n}_j	Teilchenstrom einer Komponenten j	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
p_j	Partialdruck einer Komponente j	Pa, bar, hPa \equiv mbar
Q	Elektrische Ladungsmenge	$\text{C} = \text{A}\cdot\text{s}$
r	Mischungsverhältnis	$\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$
r_j	Relative Abweichung einer Komponente j	%
T	Thermodynamische Temperatur	K
t	Zeit	s, min, h
t_d, t_f, t_{pd}	Taupunkt-, Frostpunkt-, Drucktaupunkttemperatur	$^{\circ}\text{C}$
$U(x)$	Erweiterte Messunsicherheit einer Messgröße x , $U = k \cdot u$	-
U_{KL} , U_{ZER}	Klemmspannung \equiv externe Spannungsversorgung, Zersetzungsspannung	V
U_w, U_i	Relative Feuchte bezogen auf Sättigung über Wasser bzw. Eis	%
$u(x)$	Standardmessunsicherheit einer Messgröße x	-
V_j	Volumen einer Komponente j	m^3 , L
\dot{V}_j	Volumenstrom einer Komponente j	$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$
WG_m	Gravimetrischer Wassergehalt	%
$w(x)$	Massenanteil einer Komponente x	%
X_0	Wassergehalt der ersten Monolage	G
x_j	Stoffmengenanteil einer Komponente j	$\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$
Z	Kompressionsfaktor oder auch Realgasfaktor	-
z	Anzahl der freiwerdenden Elektronen pro Mol Formelumsatz	-
$\Delta H_{\text{m,mel}}$	Molare Schmelzenthalpie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta H_{\text{m,sub}}$	Molare Sublimationsenthalpie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

Nomenklatur

$\Delta H_{m,\text{vap}}$	Molare Verdampfungsenthalpie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta V_{m,\text{sub}}$	Änderung des molaren Volumens bedingt durch Sublimation	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

Griechische Symbole

Symbol	Erläuterung	Einheit
α	Signifikanzniveau	-
Δ	Differenz	-
ε	Permittivität	$\text{C}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
ρ_j	Dichte einer Komponente j	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ν	Kinematischen Viskosität	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
κ	Elektrische Leitfähigkeit, $\kappa = \rho_{\text{spez}}^{-1}$	$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
ϑ	Temperatur, $\vartheta = T - 273,15$	$^{\circ}\text{C}$
φ_j	Volumenanteil einer Komponente j	$\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$, %
μ_j	Erwartungswert einer Komponente j	-
ψ_j	Verhältnis zweier Größen zu einander	-

Konstanten

Symbol	Zahlenwert	Standardunsicherheit	Erläuterung
F	$96485,33289 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$	$0,00059 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$	Faraday-Konstante
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	$18,0153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$0,0003 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse des Wassers
$M_{\text{tr. Luft}}$	$28,9645 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$0,0005 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Molare Masse der trockenen Luft
R	$8,314598 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$0,000048 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
V_m	$22,413962\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$0,000013\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	Molares Volumen eines idealen Gases bei $p = 1013,25 \text{ hPa}$ und $T = 273,15 \text{ K}$ ($= 0^{\circ}\text{C}$)

Indizes

abs	absolut
ads	adsorbiert
amb	Umgebung (engl. ambient)
Cal	Kalibrierung (engl. calibration)
d	Tau (engl. dew)
Ein	Einwaage
f	Frost
g	gasförmig (engl. gaseous)
ges	gesamt
i	Eis (engl. ice)
IST	Ist-Wert
j	Laufindex einer Komponente
l	flüssig (engl. liquid)
krit	kritisch

Nomenklatur

kum	kumuliert
KL	Klemmspannung
m	molares
mel	schmelzen (engl. melting)
Mess	Messwert
pd	Drucktaupunkt (engl. pressure dew point)
Ref	Referenzwert
rel	relativ
Res	Auflösung (engl. Resolution)
s	fest (engl. solid)
SD	Standardabweichung (engl. standard deviation)
SOLL	Soll-Wert
spez	spezifisch
sub	sublimieren
t	Triplepunkt
tr	trocken
tr Luft	trockene Luft
v	Dampf (engl. vapour)
vap	verdampfen (engl. evaporate)
w	Wasser
ZER	Zersetzung
0	Nullwert, Anfangswert

Kurzfassung

Feuchte, sei es Material- oder Gasfeuchte, ist eine wichtige Messgröße bei der Qualitätsbeurteilung von Kunststoffen, landwirtschaftlichen Erzeugnissen, Energieträgern, Arzneimitteln, industriell und medizinisch verwendeten Gasen. Deswegen gibt es ein Interesse Feuchtemessverfahren hinsichtlich Präzision, Wiederholbarkeit, Rückführbarkeit und Stabilität kontinuierlich zu verbessern.

Ein bewährtes Messprinzip für diese Aufgabe wurde bereits 1959 von Keidel entwickelt und basiert auf der Absorption und Elektrolyse von Wasserdampf. Der einfache Aufbau dieses Prinzips besteht aus einem Sensorelement, einer Gleichspannungsquelle, einem Digitalmultimeter und einem geregelten Gasstrom über den Sensor. Nach dem Faraday'schen Gesetz der Elektrolyse korreliert bei dem Messprinzip die Ladungsmenge mit der elektrolysierten Wassermasse. Jedoch bedarf es in der heutigen Zeit einer Validierung der Sensoren, weil durch gezielte Miniaturisierung weniger aktive Fläche vorhanden ist und somit das Faraday'sche Gesetz nicht vollständig anwendbar ist.

In dieser Arbeit wurden coulometrische Sensoren mit einer planaren Elektrodenstruktur hinsichtlich der Einflüsse von unterschiedlichen Gasen, der Gastemperatur und dem -druck untersucht. Zusätzlich wurde eine neuartige Sensorbeschichtung basierend auf einer ionischen Flüssigkeit getestet. Des Weiteren wurde ein Messgerät für die abgestufte Bestimmung der Materialfeuchte und Wasseraktivität entwickelt und dessen messtechnischer Einsatz untersucht.

Coulometrische Hygrometer können in den untersuchten Gasen synthetische Luft, Druckluft, Stickstoff, Helium, Distickstoffmonoxid (Lachgas), Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff eingesetzt werden. Jedoch ergeben sich je nach gewähltem Gas unterschiedliche Effekte im Vergleich zur Messung in synthetischer Luft. In Helium und Stickstoff zeigen sich keine relevanten Einflüsse, welche die coulometrische Spurenfeuchtemessung beeinflussen. Dagegen ergeben sich in Distickstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid stromstärke-reduzierende und in Wasserstoff stromstärke-erhöhende Einflüsse. Beide Fälle sind wahrscheinlich auf Reaktionen der Elektrodenfläche, der Sensorbeschichtung und dem jeweiligen Gas zurückzuführen. Insgesamt ist es möglich mit coulometrischen Sensoren die Spurenfeuchte mit einer erweiterten Unsicherheit von kleiner 2 K zu bestimmen.

Bei der Messung bei erhöhtem Gasdruck mit coulometrischen Sensoren zeigen sich Effekte, die das Sensorsignal beeinflussen. Mit steigendem Gasdruck wurde die Differenz zwischen Referenzfeuchte bei Umgebungsdruck und Sensorsignal bei erhöhtem Druck größer. Die Ursache hierfür liegt in der Veränderung des Wasserdampf-Partialdrucks des Messgases, welcher ebenfalls das Gleichgewicht über den chemisch-arbeitenden Sensoren beeinflusst und daher das Signal verändert.

Coulometrische Sensoren wurden bei unterschiedlichen Feuchten und Gastemperaturen in einer Klimakammer untersucht. Die Temperaturen für die Untersuchungen waren -20 °C, 10 °C, 40 °C, 50 °C und 60 °C. Die Signale wurden anschließend mit der Funktion für Umgebungstemperatur verglichen. Die Messungen bei 40 °C und 50 °C zeigen einen klaren Einfluss der Temperatur, der zu einer

Reduzierung des Signals führte. Der Grund dafür ist der temperaturabhängige Wasserdampf-Partialdruck, welcher sich über der Schicht einstellt. Je höher die Temperatur ist, desto mehr Wasser verbleibt in der Dampfphase. Jedoch zeigen auch zwei Sensoren bei der Messung bei 50 °C Ausfallerscheinungen in Form von starken Signalrauschen, selbiges zeigte sich bei 60 °C bei allen eingesetzten Sensoren. Die Ursache hierfür ist die vermehrt stattfindende Platinoxid-Bildung, welche temperaturabhängig ist, auf der Sensoroberfläche. Die Platinoxid-Partikel verursachen wiederum Kurzschlüssen auf den Sensoren. Die Ergebnisse der Messung bei 10 °C sind nicht eindeutig, zwar neigen die Sensoren zu höheren Signalen bei Frostpunktemperaturen von -50 °C und -60 °C. Dagegen ist bei höheren Feuchten dieser Sachverhalt nicht zu beobachten. Bei einer Gastemperatur von -20 °C reagieren die Sensoren sehr träge auf Feuchteänderungen und so wurde auch nach bis zu acht Stunden kein konstanter Endwert erreicht. Der Grund liegt wahrscheinlich in der temperaturabhängigen Viskosität und Reaktionskinetik.

Ionische Flüssigkeiten (IL) bestehen aus positiv-geladenen Kationen und negativ-geladenen Anionen und sind bei Temperaturen unter 100 °C bzw. oftmals sogar bei Umgebungstemperatur flüssig ohne Lösemittel. Aufgrund der Ionenstruktur haben sie beeindruckende elektrochemische Eigenschaften und sind ebenfalls hygroskopisch. In ersten Untersuchungen wurde die ionische Flüssigkeit „1-Ethyl-3-methylimidazolium methansulfonate“ als Sensorbeschichtung für die Spurenfeuchtemessung mit coulometrischen Sensoren eingesetzt. Jedoch zeigen sich keine eindeutigen Sensorverläufe bei Verwendung der reinen ionischen Flüssigkeit. Eine Verbesserung hinsichtlich der Signalverläufe wurde durch ein Gel, bestehend aus IL und mikro-skaligem Siliziumdioxid, erreicht. Dennoch zeigen sich Unterschiede in den gemessenen Stromstärken der einzelnen Sensoren und des Weiteren eine signifikante Sensordrift. Das Messsignal basiert wahrscheinlich auf der Leitfähigkeitsänderung infolge von Feuchteaufnahme der IL.

Im ZIM-Projekt „MOISHUM“ wurde ein Messgerät zur abgestuften Bestimmung der Materialfeuchte und Wasseraktivität entwickelt, aufgebaut und getestet. Dieses Gerät wurde in ersten Messungen auf seine Eignung überprüft. Bekannte Wassereinwaagen können mit dem Gerät mit einer Abweichung von $\pm 2,2\%$ nachgewiesen werden. Bei der Wasseraktivitätsbestimmung ergeben sich größere Abweichungen. Diese treten besonders in den niedrigen und hohen Feuchtebereichen auf. Mit den aus Kaffeemessungen bestimmten Messwerten wurde eine Sorptionsisotherme erstellt. Diese wurde anschließend mit einer Sorptionsisotherme aus der Literatur verglichen. Es zeigen sich hierbei größere Abweichungen in den niedrigen und hohen Bereichen.

Schlagwörter: Coulometrische Sensoren, Spurenfeuchtemessung in Gasen, Gasdruck- und Gastemperatureinfluss, Gasmatrixeffekte, Ionische Flüssigkeit als Beschichtung, Abgestufte Bestimmung der Materialfeuchte und Wasseraktivität

Abstract

Moisture and humidity are important parameters to evaluate the quality of polymers, agricultural products, energy sources, pharmaceutical products, industrial and technical used gases. Therefore, there is a need to improve the existing measurement principles to achieve better precision, reproducibility, traceability, and stability.

A proven and tested measurement principle was developed by Keidel in 1959 and it is based on the absorption and electrolysis of water vapour. The simple measurement setup consists of a sensor element, a direct current voltage supply, a digital multimeter and a controlled gas flow. Keidel's principle correlates electric charge and electrolysed water mass under consideration of Faraday's law of electrolysis. However, Faraday's law of electrolysis cannot be applied to current sensors because of their small active surface area. Thus, the sensors need to be validated.

In this work, coulometric sensors with a planar electronic structure were investigated with respect to the influences of various gases, gas temperature and pressure. In addition, a new kind of sensor coating was tested that is based on an ionic liquid. Furthermore, a device was developed, built up and tested for staged determination of moisture content and water activity.

Coulometric hygrometers are able to measure trace humidity in all investigated gases, i. e. synthetic air, nitrogen, helium, nitrous oxide (laughing gas), carbon dioxide and hydrogen. However, there are effects that influence the measurement in comparison to synthetic air. These effects are neglectable in helium and nitrogen. In contrast to that, the currents are higher in hydrogen and are less in nitrous oxide and carbon dioxide. Both cases are probably related to reactions between electronic structure, the sensor coating and the gas. In total, it is possible with coulometric sensors to measure trace humidity with an expanded uncertainty below 2 K.

During the measurement at higher pressure sensor signal is influenced by the gas pressure. Higher gas pressures result in an increasing difference between reference humidity at ambient pressure and sensor signal at higher pressure. Reason is the change of the water vapour partial pressure of the gas, which also influence the equilibrium above the chemical working sensor and thus change signals.

Coulometric hygrometers are tested at various gas temperatures in a climate chamber. The investigated temperatures are -20 °C, 10 °C, 40 °C, 50 °C and 60 °C. The measured signals are compared to the function for room temperature. Measurements at 40 °C and 50 °C show a temperature influence on the signal, which reduces the signals. Reason is the vapour pressure over the sensor, which is a function of temperature. Thus, more water vapour remains in the gas phase at higher temperature. However, two sensors show sensor noise at 50 °C and the same is observed for all sensors at 60 °C. The noise is caused by platinum oxide, which is formed more rapidly at higher temperature. The platinum oxide results in short-circuits on the sensor element. The measurements at 10 °C are indistinct, because sensors tend to higher currents but only at frost point temperatures of -50 °C and -60 °C. At higher humidity the sensors show no temperature influence. A gas temperature of -20 °C results in

slow response of the sensor signals in comparison to room temperature. Reason for that is the viscosity and the reaction kinetic, which are both temperature-dependent. Ionic liquids (IL) consist of positive-charged cations and negative-charged anions and are liquid at temperatures below 100 °C or often also at room temperature. Due to the ionic structure they have interesting electrochemical properties and are hygroscopic. In first investigations, the ionic liquid "1-Ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate" is used as sensor coating for coulometric trace humidity measurement. Though, coated sensors show insufficient signal characteristics. An improvement of the signal characteristic is reached by using a gel, based on the IL and micro-scaled silicon dioxide. Nevertheless, there are differences between signal intensities and a signal drift for each sensor.

The parameters moisture and water activity are determined by a device, which was developed, built up and tested as part of a ZIM-project. Nevertheless, the device has the status of a prototype and due to it need for improvements. It is possible to determine known water weighted samples with a deviation of $\pm 2,2\%$ with the device. Measurement of known water activities results in larger deviations, especially in the region of low and high humidity. With the results of coffee measurements, determined by the device, a sorption isotherm is calculated. Following it is compared to a sorption isotherm from literature. Results show large deviations in the low and high humidity regions.

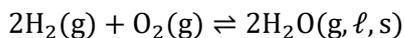
Keywords: Coulometric sensors, Trace humidity measurement in gases, Influence of gas pressure and temperature, Effects of the gas matrix, Ionic liquids as sensor coating, Staged determination of moisture content and water activity

1 Einleitung

Wasser in seinen drei möglichen Aggregatzuständen ist Grundlage für die Entstehung und Erhaltung des Lebens auf unserer Erde [1, 2]. Dabei kann es bei Umgebungsdruck und -temperatur sowohl flüssig (ℓ : liquid) als Wasser, fest (s: solid) als Eis oder gasförmig (g: gaseous) als Wasserdampf vorliegen [3].

In vielen chemischen, physikalischen oder biologischen Prozessen, die sich auf der Erde abspielen, hat Wasser eine essentielle Rolle. Aufgrund dessen findet es sich auch in nahezu allen von Menschen erzeugten oder natürlich vorkommenden Stoffen. In diesen beeinflusst das Wasser dann sowohl physikalische, chemische als auch mechanische Materialeigenschaften gleichermaßen.

Bei der chemischen Verbindung H_2O handelt es sich um ein nicht-linear aufgebautes Molekül (siehe Abbildung 1), welches auf molekularer Ebene aus einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen (Gleichung 1) besteht.



1

Im H_2O -Molekül besitzt das Sauerstoff- im Vergleich zum Wasserstoffatom jedoch eine höhere Elektronegativität, nämlich 3,4 gegenüber 2,2 nach Pauling-Skala [4]. Diese Differenz führt zu einer Ausprägung von Partialladungen innerhalb des Wassermoleküls, dargestellt in Abbildung 1 durch δ^+ und δ^- an den einzelnen Atomen [4, 5]. Ausgehend von diesen bildet sich ein Dipol aus, welcher zwischenmolekulare Anziehungskräfte zwischen einzelnen Wassermolekülen begünstigt. Diese Bindungsart wird als Wasserstoffbrückenbindung (gestrichelt dargestellt in Abbildung 1) bezeichnet und führt zur dreidimensionalen Clusterausbildung zwischen mehreren Wassermolekülen.

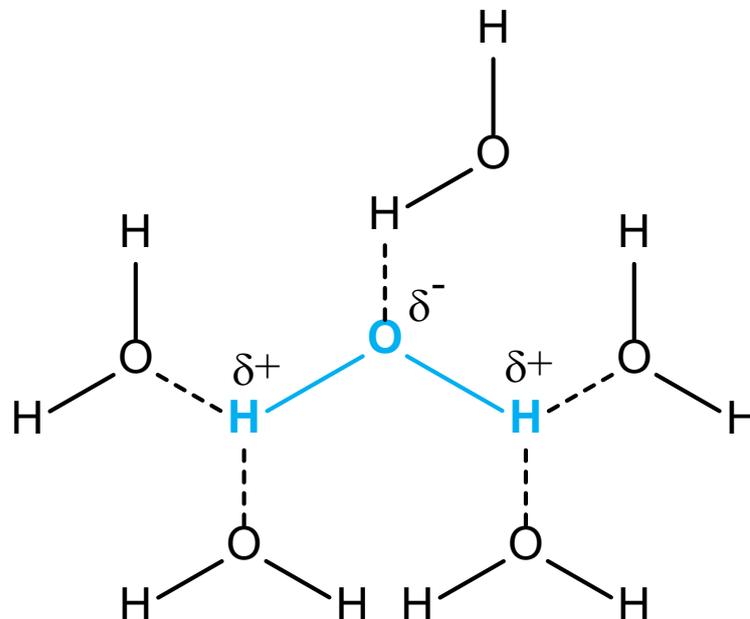


Abbildung 1: Wassermolekül-Cluster, aufgebaut aus mehreren Molekülen, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind.

Die wichtige Stellung des Wassers für die Natur liegt begründet in dessen besonderen Eigenschaften, die aus ca. 74 bekannten Anomalien resultieren [6]. Dadurch

unterscheidet es sich deutlich von anderen chemischen Verbindungen und ist eines der wichtigsten Lösemittel [1-3].

Das Dichtemaximum bei 4 °C ist dabei wohl die bekannteste und am häufigsten publizierte Anomalie des Wassers [1, 2]. Dieser Sachverhalt wurde z. B. von John Canton (1764) beschrieben mittels der folgenden Aussage: „...*water has the remarkable property of being more compressible in winter than in summer...*“ [7].

1.1 Feuchte

Wasserdampf ist allgegenwärtig innerhalb der Erdatmosphäre, wobei er nicht nur das menschliche Wohlbefinden und das Klima beeinflusst, sondern auch einen signifikanten Einfluss auf technische Prozesse nehmen kann [8].

Mit dem Terminus Hygrometrie (griech.) wird die Lehre von der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Luft und anderen Gasen bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Wasserdampf und dem Gas kann in einem Gemisch relativ eindeutig mit Hilfe von thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden [3]. Die Konzentration der Feuchte lässt sich in drei Bereiche gliedern, nämlich Spuren-, Klima- und Hochfeuchte. Bezüglich der Einteilung der unterschiedlichen Feuchtebereiche findet sich in der Literatur keine eindeutige Angabe. Eine grobe Einteilung der Feuchtigkeitsbereiche bezogen auf die Frostpunkt- bzw. Taupunkttemperatur (t_f oder t_d) ist die folgende:

- Spurenfeuchte: $t_f < -10$ °C
- Klimafeuchte: t_d von -10 °C bis +30 °C
- Hochfeuchte: t_d von +30 °C bis +100 °C

Zwischen den einzelnen Grenzen der Bereiche sind Überschneidungen möglich.

Die exakte Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Gasen erweist sich schwieriger und komplexer als die Messung vieler anderer physikalischer Größen, wie zum Beispiel der Temperatur, der Masse, des Druckes, der Länge oder des Volumenstromes. Ein Grund dafür ist die relativ große Messspanne, welche bei $1 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $t_f = -112$ °C oder ausgedrückt als Wasserdampf-Partialdruck von $1,002 \cdot 10^{-6}$ hPa beginnt und sich fortsetzt bis zu vollständig gesättigtem Dampf bei 100 °C mit einem Sättigungsdampfdruck von 1013,25 hPa. Ein anderer Grund ist, dass die Feuchtemessungen in unterschiedlichen Bedingungen realisiert werden müssen. Dies betrifft nicht nur die Variation des Gasdrucks und der -temperatur, sondern auch die Zusammensetzung des Messgases, welches neben inerten Komponenten auch reaktive und korrosive Bestandteile enthalten kann [9].

Ein Merkmal für die Qualität eines festen oder flüssigen Stoffes stellt die Materialfeuchte dar und muss daher möglichst genau erfasst werden. Ihre Relevanz kommt in unterschiedlichen Bereichen zum Tragen, wie z. B. der Lebensmittelindustrie, pharmazeutischen Industrie, Kunststoffindustrie, Landwirtschaft, Energiewirtschaft und Bauwesen [3, 10, 11].

In festen und flüssigen Stoffen ist der Zusammenhang zwischen Material, Wasserdampf und Wasser wesentlich komplexer und schwieriger zu beschreiben als in

Gasen. Bei Materialien müssen zusätzlich stoffspezifische Eigenschaften, wie Porosität, chemische Zusammensetzung und innere Oberfläche berücksichtigt werden, da sie die Bindung des Wassers im Material beeinflussen [3]. Sowohl Wasser als auch Wasserdampf stehen dabei im ständigen Austausch mit den Kapillaren und der Oberfläche des Materials. Dieser Austausch ist abhängig von den Umgebungsbedingungen. So beeinflussen Änderungen der Temperatur nicht nur den Wasserdampf-Partialdruck an der Materialoberfläche, sondern ebenso die Materialeigenschaften [3].

1.2 Relevanz

Feuchtemessungen in Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen finden sich heutzutage in fast allen Bereichen der Industrie. In industriellen Prozessen können fehlerhafte Messungen von Gas- und Materialfeuchte zu einer Verringerung der Produktionsgeschwindigkeit und des -outputs, erhöhten Energieverbrauch für zusätzliche Trocknungsschritte, Rohstoffverschwendung und zusätzlichen Schafstoffausstoß führen [12].

1.2.1 Gasfeuchte

Die häufigste Verunreinigung von industriell und medizinisch verwendeten Gasen, wie Stickstoff (N_2), Argon (Ar), Sauerstoff (O_2), Distickstoffmonoxid (N_2O)¹, Helium (He), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Wasserstoff (H_2) und Luft stellt Wasserdampf dar. Dieser kann bereits in geringen Konzentrationen Auswirkungen auf technische und chemische Prozesse haben. So führt trockener Sauerstoff allein nicht zu einer rostenden Innenwand der Stahlflasche, jedoch ist in Kombination mit einem Feuchtegehalt von ungefähr $50 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit starken Korrosionseffekten zu rechnen. Ebenso können Kohlenstoffdioxid und Chlorwasserstoff in Verbindung mit flüssigem Wasser in der Stahlflasche zu sicherheitstechnisch bedenklichen Situationen führen [13].

In medizinischen Anwendungen dienen Gase als Ausgangsstoff für chemische Synthesen, als eigenständiges Arzneimittel oder als Hilfsstoff in Form eines Spülgases für die pharmazeutische Industrie. Hierbei häufig eingesetzte Gase sind neben Luft noch Sauerstoff, Distickstoffmonoxid, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid. Die zulässige Restfeuchte in diesen Gasen ist innerhalb der Länder in verbindlichen Regelwerken wie der US-amerikanischen Pharmakopöel Convention (USP) oder dem europäischen Arzneimittelbuch (Ph. Eur.) festgelegt [14, 15]. Jedoch gibt es Unterschiede zwischen den weltweiten Regelwerken bezüglich des maximal zulässigen Wassergehaltes in den verwendeten Gasen. So darf in den USA eine Restfeuchte von bis zu $200 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ vorhanden sein, dagegen besitzt Europa wesentlich höhere Anforderungen an medizinische Luft, Sauerstoff, Distickstoffmonoxid, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid. Die Restfeuchte des Gases sollte in Europa nicht mehr als $60 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen. Die

¹ Trivialname: Lachgas

Frostpunktttemperatur von Druckgasen für Atemschutzgeräte soll laut DIN EN 12021 bei ca. -45 °C liegen [16].

Wichtige Anwendungsgebiete für trockene Gase in der Industrie stellen das Metall-Schutzgasschweißen, Laserstrahlschweißen, Lichtbogenlötten und weitere ähnliche Verfahren dar, wobei der Schweißpunkt gegen atmosphärische Einflüsse abgeschirmt werden muss. Dies ist notwendig, da Feuchtigkeit die Schweißnaht und deren Gefügestruktur nachhaltig schwächen kann. Die Reinheit der Gase für Schweißanwendungen ist innerhalb der internationalen Richtlinie ISO 14175 geregelt [17]. Verwendete Gase sind die inerten Edelgase Argon und Helium, jedoch auch der reaktionsträge Stickstoff, der reduzierend wirkende Wasserstoff und die oxidierend wirkenden Gase Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff. Ebenfalls verwendet werden Mischungen aus den jeweiligen Gasen. Der Feuchtigkeitsgehalt des Gases kann laut Richtlinie entweder als Stoffmengenanteil oder als Frostpunktttemperatur bei 1010 hPa angegeben werden. Für die inerten Gase gibt die Richtlinie eine maximal zulässige Frostpunktttemperatur von -50 °C vor, die wiederum einen Stoffmengenanteil von $40\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ entspricht. Selbiges gilt für Stickstoff, Kohlenstoffdioxid darf dagegen eine maximale Restfeuchte von $120\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ beinhalten, was wiederum einer Frostpunktttemperatur von -40 °C entspricht.

In der Halbleiterfertigung und der Herstellung photovoltaischer Solarpaneele ist die Reinheit der eingesetzten Prozess- und Spülgase mitentscheidend für die Prozessausbeute und Langzeitstabilität der Endprodukte. Als häufigste Verunreinigung der Gase Stickstoff, Helium, Argon, Sauerstoff und Wasserstoff gilt Wasserdampf, der langfristig korrodierende Wirkung zeigen kann. Auch hier gelten, je nach Einsatzbereich, bestimmte Mindestanforderungen an die Gasfeuchte, die bis in den $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ -Bereich der Spurenfeuchte reichen können. Helium wird zum Beispiel eingesetzt, um eine Schutzatmosphäre für das Wachstum von Germanium- und Silicium-Kristallen für Transistoren zu schaffen [18].

1.2.2 Materialfeuchte

Die Feuchte in Materialien, auch als Feststofffeuchte bezeichnet, entspricht dem Wasser, welches durch Adsorption und Desorption von einem Feststoff oder einer Flüssigkeit wieder abgegeben werden kann.

Der Bereich der Materialfeuchte in Feststoffen und Flüssigkeiten, welcher messtechnisch erfasst wird, beginnt bei wenigen tausendstel Prozent (flüssige Kohlenwasserstoffe, Treibstoffe, Kältemittel) und reicht bis zu Werten von über 80 % Feuchteanteil (Grünfutter, Rohbraunkohle, frisch geschlagenes Holz) [10].

Der Wassergehalt beeinflusst die Lagerfähigkeit von Getreide, Gewürzen, Kaffee, Tabak, Baumwolle und anderen landwirtschaftlichen Produkten. So gilt zum Beispiel für getrocknete Gewürze: *„Der Wassergehalt trockener Gewürze soll nicht mehr als 12 Prozent betragen, um Verderben, z. B. durch Wachstum von Schimmelpilzen oder durch Vermehrung von Schädlingen zu verhindern“* [19]. In Kaffee sollte ein maximaler Wassergehalt von 5 % nicht überschritten werden (KaffeeV 2001) [20]. Ebenfalls von Bedeutung ist die Feuchte im Bauwesen, wo sie wichtige Kenngrößen, wie

Wärmedämmung und mechanische Festigkeit, beeinflusst. Des Weiteren sind Schimmelpilzbildung, Bakterienbefall und Salzausblühungen abhängig von der Feuchte im Mauerwerk. Im Bereich der Pharmazie nimmt die Feuchte sowohl einen Einfluss auf die Struktur der Arzneimittel als auch auf dessen Wirkstoff.

1.3 Stand der Technik

In den Bereichen Meteorologie, Forschung, Industrie und Bauwesen werden viele unterschiedliche Verfahren für die Bestimmung der Feuchte, sei es nun die Gas- oder Materialfeuchte, eingesetzt.

Alle Messmittel, mit denen die Feuchtigkeit bestimmt werden kann, werden als Hygrometer bezeichnet. Schon um das Jahr 1500 wurden die ersten Hygrometer von Leonardo da Vinci in Form einer Feuchtwaaage mit Wollknäuel konzipiert und seitdem gibt es eine stetige Entwicklung neuer Messmethoden für die Gasfeuchtebestimmung [10, 21]. So wird die Erfindung des Haarhygrometers auf das Jahr 1783 datiert, das Aspirationspsychrometer von Aßmann ist seit dem Jahr 1886 bekannt und das elektrolytische Messprinzip ungefähr seit ca. 1928 [21, 22]. Eine Übersicht über die geschichtliche Entwicklung der Hygrometrie von ca. 1450 bis 1956 findet sich in Lück [21].

Bei der Materialfeuchtebestimmung verhält es sich ähnlich. Viele Jahrzehnte lang wird bereit das Wäge-Trocknungs-Verfahren (gravimetrische Methode) eingesetzt für die Bestimmung der Materialfeuchte und selbiges gilt für das Karl-Fischer-Verfahren, dessen Entdeckung auf 1935 datiert ist [10, 23].

Tabelle 1 stellt eine Auswahl von Messverfahren für die Gasfeuchte gegenüber, bei den genannten Messmethoden kann zwischen absolut und relativ messenden Verfahren unterschieden werden [24]. Alle genannten Hygrometer besitzen Vorteile aber auch Limitierungen bezüglich Sensitivität, Aufbau, Kosten, Reproduzierbarkeit und Ansprechzeiten.

Tabelle 1: Ausgewählte Messverfahren für die Feuchtebestimmung, Angabe der primären Messgröße, des Feuchtemess-, Temperatur- und Druckbereichs nach [24].

Messverfahren	Primäre Feuchtemessgröße	Feuchtemessbereich	Temperatur- und Druckbereich
Gravimetrisches Verfahren	Absolut	-50 °C bis 70 °C	Umgebung
Psychrometrisches Verfahren	Relativ	5 % bis 100 %	5 °C bis 100 °C, bis 5 bar
Kondensationsverfahren (Taupunktspiegel-Hygrometer)	Absolut	-95 °C bis 95 °C	-40 °C bis 105 °C, bis 10 bar
Kapazitive Polymersensor	Relativ	0 % bis 98 %	-70 °C bis 180 °C, bis 10 bar
Metalloxidsensor	Absolut	-80 °C bis 30 °C	-40 °C bis 35 °C, bis 45 bar
Faseroptische Sensoren	Absolut	-80 °C bis 20 °C	-50 °C bis 100 °C, bis 30 bar
Elektrolyseverfahren (coulometrisches Verfahren)	Absolut	-80 °C bis -15 °C	0 °C bis 60 °C, bis 10 bar
CRD-Spektroskopie	Absolut	-110 C bis -65 °C	Umgebung

Die in dieser Arbeit angewandten Messverfahren und deren Prinzipien, dies betrifft das Elektrolyseverfahren bzw. coulometrisches Verfahren (2.1.5), das Kondensationsverfahren bzw. Taupunktspiegel-Hygrometer (2.1.6) und kapazitive Polymersensoren (2.1.7), werden in Kapitel 2 detailliert beschrieben.

In der Tabelle 2 sind die wichtigsten Verfahren für die Bestimmung der Materialfeuchte aufgelistet, die Untergliederung erfolgt dabei in direkte und indirekte Verfahren. Direkte Verfahren messen wie der Name schon sagt das enthaltende Wasser in einem Material direkt. Dagegen wird bei indirekten Verfahren eine Größe gemessen, die mit der Feuchte in einem funktionellen Zusammenhang steht und umgerechnet werden muss. Solche Größen sind beispielsweise die Kapazität, Reflexions- und Absorptionseigenschaften, Leitfähigkeit oder die Wellenausbreitungsgeschwindigkeit [3, 11, 21]. Als Referenzmethoden für die Materialfeuchtebestimmung gelten das in Standards häufig verwendete gravimetrische Verfahren² sowie die chemische Karl-Fischer-Titration.

Tabelle 2: Ausgewählte Materialfeuchtemessverfahren nach [3] und [11].

Direkte Verfahren	Indirekte Verfahren
Gravimetrische Methode (Wäge-Trocknungs-Methode)	Kapazitiver Sensor
Calciumcarbid-Methode	Leitfähigkeitsmessverfahren
Karl-Fischer-Verfahren	Mikrowellen-Messverfahren
	Infrarotreflexion/absorption
	Luftfeuchteausgleichverfahren
	Zeitbereichsreflektometrie (Wellenausbreitungsgeschwindigkeit)

² Oftmals auch als Darr-Wäge-Trocknung bezeichnet.

Innerhalb dieser Arbeit wurde die gravimetrische Methode als Vergleichsmethode für die Materialfeuchtebestimmung eingesetzt.

1.4 Motivation und Zielsetzung

Coulometrische Hygrometer sind ein geeignetes Mittel für die kontinuierliche Messung der Spurenfeuchte in unterschiedlichen Gasen. Ein Ziel dieser Arbeit besteht in der Validierung von neuartigen coulometrischen Sensorelementen mit einer planaren Elektrodenstruktur. Dies betrifft auch die Richtigkeit des gemessenen Wertes, also wie hoch die Messunsicherheit ist. Ein Richtwert für Feuchtemessverfahren hinsichtlich der Messunsicherheit liegt bei kleiner 2 K. Da die in dieser Arbeit untersuchten Sensorelemente, aufgrund ihrer kleinen aktiven Oberfläche, nicht in der Lage sind alles Wasser im Gasstrom elektrolytisch umzusetzen, arbeiten sie amperometrisch und nicht coulometrisch. Die Validierung betrifft unterschiedliche Einflüsse, die das Sensorsignal (Stromsignal) beeinflussen können. Zu diesen zählen neben dem Feuchtegehalt des Messgases auch Gasdruck, -temperatur, -matrix und Sensorbeschichtung.

Abgeleitet ergeben sich für die Untersuchung der planaren coulometrischen Sensoren die folgenden Forschungsfragen:

- Können coulometrische Sensoren in unterschiedlichen Gasen eingesetzt werden ohne das beeinflussende Effekte auftreten? Wie hoch ist die Messunsicherheit der Feuchtebestimmung in den einzelnen Gasen?
- Wie wirkt sich ein höherer Gasdruck auf das Messverhalten der Sensoren aus? Sind Messungen der Feuchte bei Gasdrücken oberhalb des maximal genormten Gasdrucks von 10000 hPa (10 bar) möglich?
- Inwieweit wird das coulometrische Messsignal von der Gastemperatur beeinflusst? Wenn es beeinflusst wird, woher stammen die Einflüsse.
- Kann die herkömmliche Beschichtung basierend auf Phosphorsäure ersetzt werden durch eine ionische Flüssigkeit?

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Anwendung des coulometrischen Messprinzips für die Messung der Materialfeuchte ohne einen geregelten Durchfluss über den Sensor. Im ZIM-Vorhaben MOISHUM wurde daher ein Verfahren entwickelt für die abgestufte Erfassung der Parameter Materialfeuchte und Wassersaktivität mit zwei unterschiedlichen Sensorprinzipien. Nach dem heutigen Stand der Technik werden sie unabhängig voneinander mittels unterschiedlicher Messgeräte erfasst und es gibt auf dem Markt kein Gerät, welches die abgestufte Erfassung beider Parameter anhand einer Probe ermöglicht. Es stellen sich nun die folgende Forschungsfrage zu dieser Thematik:

- Kann mit der aufgebauten Messzelle die Materialfeuchte und die Wasseraktivität mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden?
- Wie gut ist das aufgebaute System im Vergleich zu Routineverfahren, welche den jeweiligen Parameter bestimmen?

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Gasfeuchte

Der Begriff Gasfeuchte beschreibt die Anwesenheit von Wasserdampf innerhalb eines Gases bzw. Gasgemisches. Die Konzentration des Wasserdampfes kann innerhalb eines Gases bis zu einem temperaturabhängigen Sättigungswert vorhanden sein.

Die ersten Versuche zur Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes erfolgten bereits im Jahr 1740 von Cassini de Thury [25]. Bis zur heutigen Zeit haben sich durch intensive Forschungen und steigender Genauigkeit der Messmethoden unzählige Modellgleichungen für die Berechnung des Sättigungsdampfdruckes ergeben. Einen wichtigen Spezialfall, auf denen sich die meisten Modellgleichungen in der Literatur beziehen, stellt hierbei die Luftfeuchte dar. Für die Modellbetrachtungen wird feuchte Luft als ein binäres Gemisch (Zweistoffsystem) von trockener Luft und Wasserdampf angenommen. Die Modelle lassen sich aber durch geeignete Korrekturfaktoren auch auf andere Gase anwenden. Trockene Luft, dessen Zusammensetzung in Tabelle 3 aufgelistet ist, besteht zum größten Teil aus den Komponenten Stickstoff und Sauerstoff. Im Falle des physikalischen Normzustandes³ verhält sich trockene Luft wie ein ideales Gas, dagegen ist Wasserdampf ein reales Gas bei diesen Bedingungen [8]. Für vereinfachte Modellierungen kann das Gemisch aus trockener Luft und Wasserdampf dennoch als ideales Gas betrachtet werden.

Tabelle 3: Komponenten der trockenen Luft mit Angabe ihrer molaren Massen und dem Volumenanteil im Gemisch nach [26].

Komponente	Symbol	Molare Masse $M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Volumenanteil $\varphi_V / \%$
Stickstoff	N ₂	28,01	78,08
Sauerstoff	O ₂	31,99	20,95
Argon	Ar	39,95	$9,3 \cdot 10^{-1}$
Kohlenstoffdioxid*	CO ₂	44,01	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Neon	Ne	20,18	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Helium	He	4,00	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Methan*	CH ₄	16,04	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Wasserstoff	H ₂	2,02	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Distickstoffmonoxid*	N ₂ O	44,01	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Ozon*	O ₃	47,99	$4,0 \cdot 10^{-6}$

*variable Komponente

2.1.1 Modell des idealen und realen Gases

Allgemein kann ein Gas als eine Ansammlung von Molekülen und Atomen betrachtet werden, die sich im großen Abstand voneinander bewegen und somit den verfügbaren Raum gleichmäßig ausfüllen. Die Bewegungen der Atome und Moleküle (Brown'sche Molekularbewegung) sind dabei kontinuierlicher, zufälliger und chaotischer Natur und

³ $\vartheta = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $T = 273,15 \text{ K}$ und $p = 1013,25 \text{ hPa}$

deren Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur, also höherer kinetischer Energie, zu [5, 27].

Gase können mit zwei Modellen beschrieben werden. Eine vereinfachte Modellbetrachtung stellt dabei das ideale Gas dar, welches für die meisten Anwendungen hinreichend genau ist. Bei höheren Genauigkeitsansprüchen muss dagegen auf Realgasgleichungen zurückgegriffen werden. Zwei wichtige Eigenschaften charakterisieren ein ideales Gas, nämlich [28, 29]:

- Die Moleküle sind infinitesimal klein und somit kann ihr Eigenvolumen gegenüber den Gefäßdimensionen vernachlässigt werden.
- Zwischen den Molekülen des Gases treten keinerlei Kräfte auf, außer vollkommen elastische Stöße untereinander.

Ein ideales Gas lässt sich anhand folgender Zustandsgleichung exakt beschreiben [13]:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad 2$$

In der Gleichung werden der Gasdruck p in Pa, das Gasvolumen V in m^3 , die Stoffmenge n in mol und die thermodynamische Temperatur T in K mittels der universellen Gaskonstante R ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [30]) miteinander verknüpft. Für die Stoffmenge kann ebenfalls der Quotient aus der Masse m in g und der molaren Masse M in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ verwendet werden, siehe Gleichung 2. Des Weiteren kann sie durch das molare Volumens V_m ($V_m = V/n$) dargestellt werden, es folgt:

$$p \cdot V_m = R \cdot T \text{ bzw. } \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} = 1 \quad 3$$

Für V_m gilt bei Normbedingungen der Wert $22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [30].

Ebenfalls gilt für ein ideales Gas das Partialdruckgesetz von Dalton (1801), welches besagt, dass der Gesamtdruck p_{ges} eines Gemisches sich additiv aus der Summe der Partialdrücke p_j der einzelnen Komponenten j zusammensetzt. Es ergibt sich somit für k Gaskomponenten ein Gesamtdruck [13]:

$$p_{\text{ges}} = \sum_{j=1}^k p_j \quad 4$$

Bei sehr hohen Gasdrücken und sehr tiefen Temperaturen weichen Gase jedoch von der Zustandsgleichung des idealen Gases ab. Sie verhalten sich dann real und somit können die oben beschriebenen Gesetzmäßigkeiten nicht angewandt werden. Diese Abweichungen vom idealen Gasverhalten liegen begründet in zwischenmolekularen Wechselwirkungen. So führt gegenseitige Abstoßung der Moleküle zur Expansion und Anziehung zur Kompression eines Gases [5].

Um diese Abweichungen zu korrigieren, wird Gleichung 2 um einen Kompressionsfaktor Z^4 erweitert, es folgt [13]:

$$p \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T \quad 5$$

Nach Umstellen von Gleichung 5 kann Z als eine Funktion der Gastemperatur T und des -druckes p dargestellt werden. Zum Beispiel kann dieser, wie von

⁴ In einigen Literaturquellen auch als Realgasfaktor deklariert.

Kamerlingh-Onnes (1901) vorgeschlagen, durch eine Potenzreihenentwicklung nach $1/V_m$ in der folgenden Form bestimmt werden [31]:

$$Z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \quad 6$$

Diese Art der Darstellung wird als Virialgleichung bezeichnet mit den temperaturabhängigen Virialkoeffizienten $B(T)$ und $C(T)$ in $L \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $L^2 \cdot \text{mol}^{-2}$. Diese Koeffizienten ergeben sich aus den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Gases und müssen für jedes Gas explizit experimentell bestimmt werden. Nach Bögel kann in einfacher Näherung für den Kompressionsfaktor $Z_{\text{tr Luft}}$, also für trockene Luft, die folgende Gleichung angewandt werden [32]:

$$Z_{\text{tr Luft}} = 1 - 10^{-8} \cdot p \cdot (70 - \vartheta) \quad 7$$

mit ϑ als Temperatur in $^{\circ}\text{C}$.

2.1.2 Sättigungsdampfdruck in reiner Phase über Eis

In einem Reinstoffsystem, welches neben Eis (i: ice) und Wasserdampf (v: vapour) keinerlei zusätzliche Komponenten beinhaltet, wird sich im thermodynamischen Gleichgewichtszustand ein Sättigungsdampfdruck e_i über einer freien Eisoberfläche einstellen. Dieser ist ein Maß für den Anteil derjenigen Moleküle oder Atome, die genügend kinetische Energie besitzen, um die Kohäsionskräfte und Oberflächenspannungen zu überwinden und in die gasförmige Phase zu wechseln. Im Gleichgewichtszustand, siehe Gleichung 8, ist die Anzahl der sublimierenden Wassermoleküle somit gleich der die resublimieren [5].



Der resultierende Sättigungsdampfdruck e_i ist eine Funktion der Temperatur und des Gasdruckes, es gilt daher:

$$f(e_i) = e_i(T, p) \quad 9$$

Nach Sonntag ist der Einfluss des Gasdruckes erst ab ca. 10.000 hPa (10 bar) relevant und wird daher in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt [25].

Im Druck-Temperatur-Diagramm (pT -Diagramm) des Reinstoffsystems Wasser, siehe Abbildung 2, ist das Gleichgewicht zwischen fest und gasförmig durch die Sublimationsdrucklinie (blau) und das Gleichgewicht zwischen flüssig und gasförmig durch die Dampfdrucklinie (rot) charakterisiert. Die Schmelzdrucklinie beschreibt den Übergang zwischen fester und flüssiger Phase, sie ist in dieser Arbeit nicht von Relevanz. Alle drei Kurven schneiden sich im Tripelpunkt bei einer Temperatur $T_t = 273,16 \text{ K}$ und dem Druck $p_t = (611,657 \pm 0,010) \text{ Pa}$ [33].

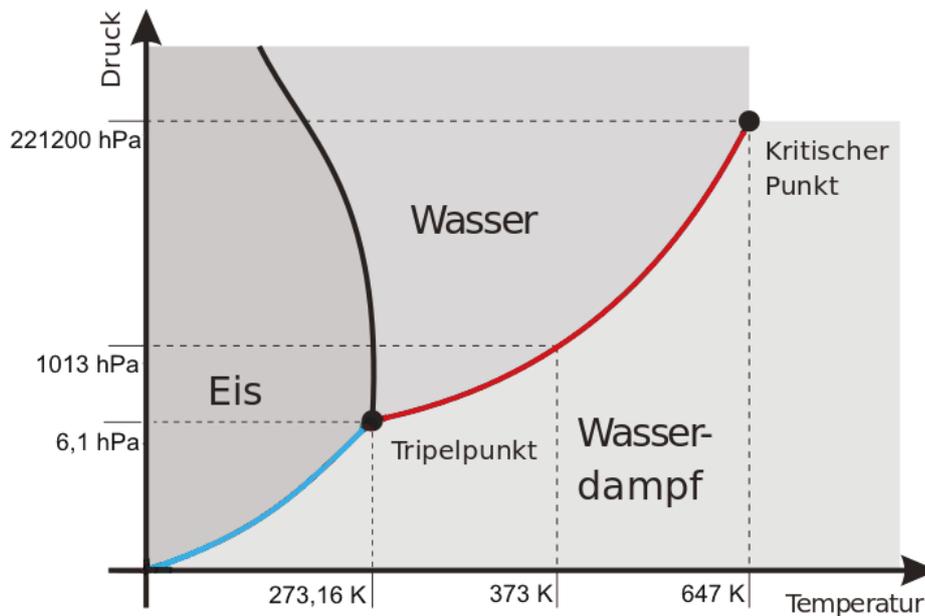


Abbildung 2: Druck-Temperatur-Diagramm des Reinstoffsystems Wasser mit Sublimations- (blau) und Dampfdrucklinie (rot) nach [34].

Die Sublimationsdrucklinie, also der Übergang von fest zu gasförmig bzw. gasförmig zu fest, lässt sich mathematisch mittels folgendem differentiellen Ausdruck (Gleichung 10) darstellen. Dieser in der Literatur auch als Clapeyron-Gleichung bezeichnete Ausdruck beschreibt die Änderung des Sättigungsdampfdruckes de_i in Abhängigkeit von einer Temperaturänderung dT , es gilt [5]:

$$\frac{de_i}{dT} = \frac{\Delta H_{m,\text{sub}}(T)}{\Delta V_{m,\text{sub}}(T) \cdot T} \quad 10$$

In der Gleichung beschreibt $\Delta H_{m,\text{sub}}$ in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (siehe Gleichung 11) die molare Sublimationsenthalpie und $\Delta V_{m,\text{sub}}$ in $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (siehe Gleichung 12) entspricht der Änderung des molaren Volumens zwischen gasförmiger und fester Phase.

Die molare Sublimationsenthalpie ist definiert als die Wärme, die bei einem konstanten Druck einem Mol eines Stoffes zugeführt werden muss, um diesen von der festen in die gasförmige Phase zu überführen. Bei dem Vorgang müssen sowohl die Bindungskräfte der Moleküle überwunden werden als auch Arbeit gegen den äußeren Druck geleistet werden. Gemäß des HEB'schen Wärmesatzes (1840) berechnet sich die molare Sublimationsenthalpie aus der Summe der einzelnen Schritte, also aus der molaren Schmelz- und Verdampfungsenthalpie, es gilt [15]:

$$\Delta H_{m,\text{sub}} = \Delta H_{m,\text{mel}} + \Delta H_{m,\text{vap}} \quad 11$$

Für die Änderung des molaren Volumens zwischen gasförmiger und fester Phase gilt:

$$\Delta V_{m,\text{sub}} = V_m(\text{g}) - V_m(\text{s}) \quad 12$$

Sowohl $\Delta H_{m,\text{sub}}$ als auch $\Delta V_{m,\text{sub}}$ sind dabei temperaturabhängige Größen.

Bei der Annahme, dass das molare Volumen des Feststoffs vernachlässigbar klein gegenüber dem molaren Volumen des Gases ist, also $V_m(\text{g}) \gg V_m(\text{s})$, und unter Berücksichtigung des idealen Gasgesetzes (siehe Gleichung 2) kann das molare Volumen des Gases folgendermaßen ausgedrückt werden [35]:

$$V_m(g) = \frac{R \cdot T}{e_i} \quad 13$$

Wird nun die molare Sublimationsenthalpie in einfachster Näherung als konstant über einen kleinen Temperaturbereich betrachtet, ergibt sich nach Einsetzen von Gleichung 13 in 10 und anschließender Integration der folgende Ausdruck für die Berechnung des Sättigungsdampfdruckes über Eis:

$$\ln\left(\frac{e_i(T)}{e_0}\right) = \frac{\Delta H_{m,sub}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad 14$$

Für den Sättigungsdampfdruck über Wasser $e_w(T)$ gilt analoge Herleitung, nur wird stattdessen die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{m,vap}$ verwendet.

Die praktische Handhabung der hergeleiteten Gleichung gestaltet sich durch die Temperaturabhängigkeit und der daraus nicht linearen Steigung als äußerst schwierig. In der Literatur finden sich eine Vielzahl von Näherungsgleichungen, die auf der Clapeyron-Gleichung basieren und mit Messwerten quantifiziert wurden. Eine detaillierte Übersicht über unterschiedliche Gleichungen für die Berechnung des Sättigungsdampfdruckes über Wasser bzw. Eis gibt die Referenz [36]. Häufig verwendete Gleichungen für die Berechnung von e_i stammen von Magnus (1844), Goff und Gratch (1946, 1957), Hyland und Wexler (1983), Sonntag (1990), Murphy u. Kopp (2005) [37-41].

Die momentan exakteste Gleichung für die Berechnung des Sättigungsdampfdruckes über Eis basiert auf den Arbeiten von Goff und Gratch (1946) und wird von der Weltorganisation für Meteorologie (WMO) als Referenzgleichung eingesetzt, es gilt für e_i in hPa [37, 42]:

$$\lg e_i(T) = -9,09718 \cdot \left(\frac{273,16}{T} - 1\right) - 3,56654 \cdot \lg\left(\frac{273,16}{T}\right) + 0,876793 \cdot \left(1 - \frac{T}{237,16}\right) + \lg(6,1071) \quad 15$$

Der gültige Temperaturgültigkeitsbereich der Gleichung liegt zwischen 184 K bis 273,16 K (-89,15 °C bis 0,01 °C).

In dieser Arbeit wird für die Berechnungen des Sättigungsdampfdruckes über Eis die Gleichung von Sonntag verwendet in der folgenden Form [39, 43]:

$$\ln e_i(T) = -6024,5282 \cdot T^{-1} + 24,721994 + 1,01613868 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,3198825 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,49382577 \cdot \ln(T) \quad 16$$

Die Gleichung hat einen Gültigkeitsbereich für die Temperatur von $173,15 \leq T \leq 273,16$ K und ihre relative Messunsicherheit beträgt maximal 0,5 %.

Eine oftmals ausreichende Näherungsformel für Industrieanwendungen und metrologische Beobachtungen bietet die Magnusformel, für deren Berechnung des Sättigungsdampfdruckes über Eis in Pa gilt [44, 45]:

$$e_i(\vartheta) = 611,2 \cdot \exp\left(\frac{22,46 \cdot \vartheta}{272,62 + \vartheta}\right) \quad 17$$

Diese Formel wird von der WMO als Standardgleichung, aufgrund ihrer Simplität, für die Berechnung der Feuchte verwendet [44]. Der Gültigkeitsbereich der Formel ist für die Temperatur von -65 °C bis 0 °C angegeben und der berechnete Wert besitzt eine

relative Messunsicherheit von kleiner als 0,5 %. Die VDI/VDE Richtlinie 3514-Blatt 1 gibt sogar einen Gültigkeitsbereich von 0,01 °C bis -80 °C für die Gleichung an [45]. Ein Vergleich der drei vorgestellten Gleichungen hinsichtlich des resultierenden Sättigungsdampfdruckes e_i und der relativen Abweichungen r_{e_i} zur Goff u. Gratch Näherungsgleichung befindet sich in der Tabelle 4. Die relativen Abweichungen r_{e_i} zwischen den Gleichungen berechnen sich folgendermaßen:

$$r_{e_i} = \frac{e_i(\text{GG}) - e_i(\text{SO, WMO})}{e_i(\text{GG})} \cdot 100 \quad 18$$

Tabelle 4: Berechnung der Sättigungsdampfdrücke über Eis nach den Gleichungen von Goff u. Gratch (GG), Sonntag (SO) und WMO. Ergänzend befinden sich in der Tabelle die relativen Abweichungen bezogen auf die Goff u. Gratch Gleichung.

T / K	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	Goff u. Gratch (GG)	Sonntag (SO)		WMO	
		e_i / hPa	e_i / hPa	$r_{e_i} / \%$	e_i / hPa	$r_{e_i} / \%$
173,15	-100	0,000014	0,000014	-0,13	0,000014	2,45*
183,15	-90	0,000097	0,000097	-0,18	0,000095	1,30*
193,15	-80	0,000546	0,000547	-0,19	0,000543	0,56*
203,15	-70	0,002611	0,002616	-0,18	0,002608	0,11
213,15	-60	0,010790	0,010808	-0,17	0,010804	-0,13
223,15	-50	0,039299	0,039362	-0,16	0,039391	-0,23
233,15	-40	0,128178	0,128382	-0,16	0,128498	-0,25
243,15	-30	0,379410	0,380029	-0,16	0,380249	-0,22
253,15	-20	1,030742	1,032488	-0,17	1,032610	-0,18
263,15	-10	2,594714	2,599173	-0,17	2,598738	-0,16
273,15	0	6,102073	6,112111	-0,16	6,112000	-0,16
273,16	0,01	6,107100	6,117146	-0,16	6,117037	-0,16

*außerhalb des Gültigkeitsbereiches

2.1.3 Sättigungsdampfdruck im Zweistoffsystem feuchte Luft

Wird feuchte Luft in einer einfachen Näherung als ideales Gas angenommen, berechnet sich der Gesamtdruck p_{ges} für das System feuchte Luft ausgehend von Gleichung 4 als Summe der Einzelkomponenten (Gesetz von Dalton) wie folgt:

$$p_{\text{ges}} = p_{\text{tr Luft}} + e'_i \quad 19$$

wobei $p_{\text{tr Luft}}$ der Partialdruck der trockenen Luft und e'_i der korrigierte Wasserdampf-Partialdruck über Eis ist. Diese Korrektur ist notwendig, da in der Realität schwache Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den anderen Komponenten der Luft (siehe Tabelle 3) existieren, welche zu einer Erhöhung des Sättigungsdampfdruckes führen. Zahlenmäßig lässt sich dieser Einfluss durch die Verwendung des enhancement⁵-Faktors f_i beschreiben. Für die Sättigung über Eis ist der Faktor definiert als das Verhältnis des korrigierten Wasserdampf-Partialdrucks e'_i zum idealen Sättigungsdampfdruck e_i , es gilt [8, 45]:

$$f_i(p, T) = \frac{e'_i(p, T)}{e_i(T)} \quad 20$$

⁵ engl. enhancement: Verstärkung

Goff und Gratch (1949) beschreiben mit dem in Gleichung 21 dargestellten funktionellen Zusammenhang die Berechnung der enhancement-Faktoren als eine Funktion von Temperatur, Druck und Sättigungsdampfdruck [46]. Die Werte für α und β wurden dabei durch theoretische Gleichungen bestimmt. Eine experimentelle Bestimmung der Werte für α und β wurde von Hyland (1975) in CO₂-freier Luft durchgeführt. In seiner Arbeit befindet sich eine detaillierte Herleitung mit Bezug zum zweiten Virialkoeffizienten, welcher die Wechselwirkungen zwischen Wasserdampf und Luft beschreibt [47]. Greenspan (1976) hat aus den Messdaten von Hyland funktionelle Zusammenhänge für α und β (Gleichung 22 und 23) entwickelt [48].

$$f_i = \exp \left[\alpha_j \left(1 - \frac{e_i}{p} \right) + \beta_j \left(\frac{p}{e_i} - 1 \right) \right] \quad \text{mit} \quad 21$$

$$\alpha_j = \sum_{j=0}^3 A_j \cdot T^j \quad 22$$

$$\ln(\beta_j) = \sum_{j=0}^3 B_j \cdot T^j \quad 23$$

Die Parameter A_j und B_j für unterschiedliche Temperaturbereiche befinden sich in Tabelle 5. Hardy (1996) hat diese Funktionen für die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90) angepasst [46].

Tabelle 5: Parameter A_j und B_j für die Berechnung von α und β für die Bereiche 173,15 K bis 223,15 K und 223,15 K bis 273,15 K nach [46]

Über Eis; T: 173,15 K bis 223,15 K			
A_0	$-7,4712663 \cdot 10^{-2}$	B_0	$-1,0385289 \cdot 10^2$
A_1	$9,5972907 \cdot 10^{-4}$	B_1	$8,5783626 \cdot 10^{-1}$
A_2	$-4,1935419 \cdot 10^{-6}$	B_2	$-2,8578612 \cdot 10^{-3}$
A_3	$6,2038841 \cdot 10^{-9}$	B_3	$3,5499292 \cdot 10^{-6}$
Über Eis; T: 223,15 K bis 273,15 K			
A_0	$-7,1044201 \cdot 10^{-2}$	B_0	$-8,2308868 \cdot 10^1$
A_1	$8,6786223 \cdot 10^{-4}$	B_1	$5,6519110 \cdot 10^{-1}$
A_2	$-3,5912529 \cdot 10^{-6}$	B_2	$-1,5304505 \cdot 10^{-3}$
A_3	$5,0194210 \cdot 10^{-9}$	B_3	$1,5395086 \cdot 10^{-6}$

2.1.4 Kenngrößen in der Hygrometrie

Neben den in den Abschnitten 2.1.2 und 2.1.3 bereits erläuterten Kenngrößen Sättigungsdampfdruck über Eis e_i in reiner Phase bzw. Wasserdampf-Partialdruck e'_i ; im Zweistoffsystem lässt sich der Feuchtigkeitsgehalt in Luft beziehungsweise anderen Gasen auch mittels weiterer Größen beschreiben. Die angegebenen Größen beziehen sich im Folgenden alle auf den Sättigungszustand über Eis und sind somit gültig für den Spurenfeuchtebereich. Durch die Wahl anderer Näherungsgleichung, z. B. zu finden in Sonntag (1994), ist ein Bezug zum Sättigungszustand über Wasser möglich [39]. Für die Feuchtekenngößen ist eine generelle Einteilung in drei Gruppen möglich nach [8, 45]:

- Größen zur Angabe der absoluten im Gas enthaltenen Menge Wasserdampf:
 - Sättigungsdampfdruck über Eis e_i und Wasserdampf-Partialdruck e_i'
 - Frostpunktttemperatur t_f und Taupunktttemperatur t_d
 - Wasserdampfdichte d_v (auch absolute Feuchte genannt)
- Größen zur Angabe des Mengenverhältnisses Wasserdampf zur Gesamtmenge des Gases oder zu dem trockenen Gas:
 - Mischungsverhältnis r
 - Wasserdampf-Stoffmengenanteil x_v und -Volumenanteil φ_v
- Größen, die einen Bezug zum Sättigungszustand bei gleicher Temperatur herstellen:
 - Relative Feuchte U_w und U_i

Alle Größen sind äquivalent und daher unter Berücksichtigung der Gastemperatur, des -druckes und des Volumens ineinander transformierbar. Im Folgenden soll auf die oben genannten Parameter eingegangen werden.

2.1.4.1 Frostpunktttemperatur

Die Frostpunktttemperatur t_f in °C entspricht der Temperatur, auf die ein feuchtes Gas isobar abgekühlt werden muss, damit es zur Reifbildung kommt [45]. Bei dieser Temperatur befinden sich somit Eis und Wasserdampf im thermodynamischen Gleichgewicht und daher lässt sich zu jedem Sättigungsdampfdruck auf der Sublimationskurve (siehe Abbildung 2) einer fester Temperaturwert finden, welcher gleich der Frostpunktttemperatur ist. Auf Basis von Gleichung 16 hat Sonntag eine Formel für die Berechnung der Frostpunktttemperatur ausgehend vom Sättigungsdampfdruck e_i in hPa abgeleitet, sie lautet [39]:

$$t_f(e_i) = 12,1197 \cdot \ln\left(\frac{e_i}{6,11153}\right) + 5,25112 \cdot 10^{-1} \cdot \left(\ln\left(\frac{e_i}{6,11153}\right)\right)^2 + 1,92206 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\ln\left(\frac{e_i}{6,11153}\right)\right)^3 + 3,8403 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\ln\left(\frac{e_i}{6,11153}\right)\right)^4 \quad 24$$

Die Unsicherheit der berechneten Frostpunktttemperatur mittels Gleichung 24 variiert je nach Bereich und ist folgendermaßen angegeben:

- $-80,0 \text{ °C} \leq t_f \leq +0,01 \text{ °C}$ $\Delta t_f \leq 0,01 \text{ K}$
- $-100,0 \text{ °C} \leq t_f \leq +0,01 \text{ °C}$ $\Delta t_f \leq 0,03 \text{ K}$

Eine direkte Messung der Frostpunktttemperatur eines Gases ist mit Hilfe eines Taupunktspiegel-Hygrometers (Abschnitt 2.1.6) realisierbar. Wird die Temperatur im Gleichgewichtszustand zwischen Wasserdampf und flüssigen Wasser bestimmt, also im Punkt an dem sich Tau (d: dew) bildet, wird stattdessen von der Taupunktttemperatur t_d gesprochen.

Die Angabe der Frostpunkt- und Taupunktttemperatur bezieht sich auf drucklose Gase. Bei einem komprimierten Gas, also unter Druck stehend, wird stattdessen der Drucktaupunkt t_{pd} verwendet. Nach dem Gesetz von Dalton, siehe Gleichung 4, setzt sich der Gesamtdruck aus den einzelnen Partialdrücken des Gases zusammen. Verändert sich nun der Gesamtdruck des Messgases um das Vielfache k muss sich

ebenfalls der Partialdruck jeder einzelnen Komponente dementsprechend ändern, es gilt für feuchte Luft:

$$k \cdot p_{\text{ges}} = k \cdot (p_{\text{tr Luft}} + e'_i(t_f)) \quad 25$$

Eine Druckerhöhung des Gases resultiert somit in einer Änderung des Wasserdampf-Partialdrucks und gleichzeitig der Frostpunkttemperatur. Die folgende Tabelle 6 stellt Frostpunkt- und Drucktaupunkttemperatur bei einem konstanten Wasserdampf-Stoffmengenanteil von $10 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ und unterschiedlichen Gasdrücken im Bereich von 1013,25 hPa bis 20013,25 hPa gegenüber. Mit steigendem Gasdruck nimmt auch der enhancement-Faktors zu, weil das Gas von idealen Gasverhalten immer weiter abweicht.

Tabelle 6: Vergleich der resultierenden Frostpunkttemperatur bei Normaldruck, Drucktaupunkt, Sättigungsdampfdruck, enhancement-Faktor bei unterschiedlichen Gasdrücken ausgehend von einem Wasserdampf-Stoffmengenanteil von $10 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Frostpunkttemperatur*	Gasdruck	enhancement-Faktor	Sättigungsdampfdruck	Drucktaupunkttemperatur
$t_f /$ °C	$p /$ hPa	$f_i / -$	$e_i /$ hPa	$t_{\text{pd}} /$ °C
-60,52	1013,25	1,0061	0,010	-60,52
-60,52	2013,25	1,0119	0,020	-55,39
-60,52	5013,25	1,0286	0,049	-48,26
-60,52	10013,25	1,0548	0,095	-42,64
-60,52	20013,25	1,1060	0,181	-36,93

*bei Normaldruck

2.1.4.2 Wasserdampf-Stoffmengenanteil und -Volumenanteil

Ausgehend von Gleichung 4 kann die Gesamtstoffmenge eines idealen Gases mit Hilfe des folgenden Ausdrucks berechnet werden:

$$n_{\text{ges}} = \sum_{j=1}^k n_j = \sum_{j=1}^k p_j \cdot \frac{V}{R \cdot T} \quad 26$$

Die Größe Stoffmengenanteil x_j , welche die Stoffmenge n_j einer Komponente j ins Verhältnis zu der gesamten Stoffmengen n_{ges} setzt, wird definiert als:

$$x_j = \frac{n_j}{n_{\text{ges}}} \quad 27$$

Die Summe aller Stoffmengenanteile in einem System ist gleich 1, also $x_{\text{ges}} = \sum x_i = 1$. In einem idealen Gasgemisch berechnet sich der Wasserdampf-Stoffmengenanteil x_v nach Gleichung 27 wie folgt mit der Einheit $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$x_v = \frac{n_v}{n_{\text{ges}}} = \frac{e_i \cdot f_i}{p_{\text{ges}}} = \frac{e'_i}{p_{\text{ges}}} \quad 28$$

Ebenfalls lässt sich diese Größe mittels korrigierten Partialdruck des Wasserdampfes e'_i und dem Gesamtdruck p_{ges} ausdrücken. Für die Berechnung des Volumenanteils φ_v ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$) in einem idealen Gas gilt:

$$\varphi_v = \frac{V_v}{V_{\text{ges}}} \quad 29$$

2.1.4.3 Wasserdampfdichte

Die Wasserdampfdichte d_v oder auch absolute Feuchte beschreibt den Quotienten aus der im System vorhandenen Masse des Wasserdampfs m_v , bezogen auf das Gesamtvolumen des Systems, demnach gilt:

$$d_v = \frac{m_v}{V} \quad 30$$

Gängige Einheiten für die Angabe der Wasserdampfdichte sind $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ oder $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Bei Standardbedingungen und somit der Gültigkeit des idealen Gases gilt folgender Ausdruck für die Wasserdampfdichte:

$$d_v = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{R} \cdot \frac{e'_i}{T} \quad 31$$

Da sich in einem realen Mischgassystem das Gasvolumen nicht mittels idealen Gasgesetz (siehe 2.1.1) berechnen lässt, muss stattdessen eine Realgasgleichung angewandt werden, z. B. in der Form von Gleichung 5. Daraus folgt für die Wasserdampfdichte d_v in einem realen Mischgassystem unter Berücksichtigung des Realgasfaktors:

$$d_v = \frac{1}{Z} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{R} \cdot \frac{e'_i}{T} \quad 32$$

2.1.4.4 Mischungsverhältnis

Das Verhältnis zwischen der Masse des Wasserdampfes m_v und der Masse der trockenen Luft $m_{\text{tr Luft}}$ in einem Volumen wird als Mischungsverhältnis r in $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ bezeichnet, es berechnet sich als:

$$r = \frac{m_v}{m_{\text{tr Luft}}} = \frac{M_v}{M_{\text{tr Luft}}} \cdot \frac{e'_i}{p_{\text{ges}} - e'_i} \quad 33$$

Ebenfalls berechnet werden kann es durch die molaren Massen für Wasser und trockene Luft ($M_{\text{tr Luft}} = 28,9645 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [8]) und den korrigierten Wasserdampf-Partialdruck und Gesamtdruck. Eine Bestimmung des Mischungsverhältnisses r ist realisierbar durch Verwendung eines gravimetrischen Hygrometers, wie es z. B. am National Physical Laboratory (NPL) in England geschieht [49, 50].

2.1.4.5 Relative Feuchte

Nach [8, 45] wird die relative Feuchte U_w definiert als

$$U_w = \left[\frac{x_v}{x_{v,\text{max}}}_{p,T} \right] \cdot 100 \% \quad 34$$

mit x_v als vorhandener Wasserdampf-Stoffmengenanteil im Verhältnis zum maximal möglichen Stoffmengenanteil $x_{v,\text{max}}$ bei gleicher Temperatur und Druck mit Bezug zur Phase Wasser. Mit der Definition des Partialdrucks, siehe Gleichung 28, folgt für die relative Feuchte [45]:

$$U_w = \frac{e'_{w,i}(T_{d,f}, p)}{e'_{w}(T, p)} \cdot 100 \% \quad 35$$

Die WMO nimmt für ihre Definition der relativen Feuchte, auch bei Temperaturen kleiner 0°C , immer den Sättigungsdampfdruck über Wasser als Bezugspunkt [44].

Gegenteilig verhält sich dies aber bei der technischen Definition der relativen Feuchte, hierbei gilt bei $\vartheta < 0$ °C der Bezug zum Sättigungsdampfdruck über Eis, demnach gilt für U_i [8, 45]:

$$U_i = \frac{e_i'(T_{d,f}, p)}{e_i'(T, p)} \cdot 100 \% \quad 36$$

Bei Temperaturen über 0 °C sind die Definitionen nach WMO und die technische identisch. Die relative Feuchte wird zum Beispiel mit kapazitiven Polymersensoren (siehe Abschnitt 2.1.7) gemessen.

2.1.5 Elektrolyseverfahren (Coulometrisches Hygrometer)

Elektrolyse-Hygrometer bzw. coulometrische Sensoren sind ein von Keidel (1959) erstmalig beschriebenes Messprinzip zur Bestimmung von bereits geringen Mengen an Wasserdampf in Gasen [51-53]. Laut VDI-Richtlinie 3514 Blatt 2 sind coulometrische Hygrometer im Frostpunktbereich von -80 °C bis -15 °C einsetzbar, dies entspricht wiederum einem Bereich der Stoffmengenanteile von $0,5 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $1640 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ [24]. Hinsichtlich des Gasdruckes gibt die Richtlinie einen Bereich zwischen 10 hPa bis 10.000 hPa an und bei der Gastemperatur von 0 °C bis 60 °C. Wernecke gibt dagegen einen erweiterten Gastemperaturbereich von -40 °C bis 60 °C an [3].

Die wesentlichen Grundlagen des Messprinzips von coulometrischen Hygrometern, also die Elektrolyse, basiert auf Arbeiten von Michael Faraday (1791 – 1867). Seine Forschungen haben gezeigt, dass für die Elektrolyse einer Äquivalenz einer Komponente immer genau die gleiche Ladungsmenge Q in C benötigt wird und formulierte daraus im Jahr 1834 die Grundgesetze der Elektrolyse [54]:

- Die abgeschiedene Stoffmenge n_j an einer Elektrode während der Elektrolyse ist proportional zur geflossenen Ladungsmenge Q durch den Elektrolyten.
 $n_j \sim Q$
- Die abgeschiedene Masse m_j eines Elements ist proportional zur Atommasse M_j des abgeschiedenen Elements und umgekehrt proportional zu seiner Wertigkeit z_j . ($m_j \sim M_j \sim (1/z_j)$)

Als mathematische Gleichung lassen sich die Gesetze folgendermaßen formulieren:

$$Q = \int I(t)dt = n_j \cdot F \cdot z_j = \frac{m_j}{M_j} \cdot F \cdot z_j \quad 37$$

wobei F die Faraday-Konstante ($F = 96485,33 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ [30]) ist, z_j ist die Anzahl der ausgetauschten Elektronen pro Mol Formelumsatz, I ist die Stromstärke in A und dt ein Zeitintervall in s.

Das Messprinzip der Sensoren, dargestellt in Abbildung 3, beruht auf der Absorption der in einem Gas enthaltenen Wasserdampf-Moleküle in einer hygroskopischen Schicht aus Tetraphosphordecaoxid⁶ (P_4O_{10}), der Umwandlung in Phosphorsäuren und deren simultaner Elektrolyse. Bei der Elektrolyse des absorbierten Wasserdampfs folgt für die Gleichung 37:

⁶ Auch als Phosphorpentoxid oder Diphosphorpentoxid bezeichnet in der Literatur.

$$Q = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F \cdot z_{\text{H}_2\text{O}} = \int I(t) dt = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot F \cdot z_{\text{H}_2\text{O}} \quad 38$$

wobei $z_{\text{H}_2\text{O}}$ gleich der Anzahl der ausgetauschten Elektronen pro umgesetztem Mol Wasser ($z_{\text{H}_2\text{O}} = 2$) und $M_{\text{H}_2\text{O}}$ die molare Masse des Wassers ist ($M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [39]). Die elektrolysierte Stoffmenge $n_{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. Wassermasse $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ist somit proportional zur geflossenen elektrischen Ladungsmenge Q , welche ebenfalls ausgedrückt werden kann als $Q = \int I(t) dt$.

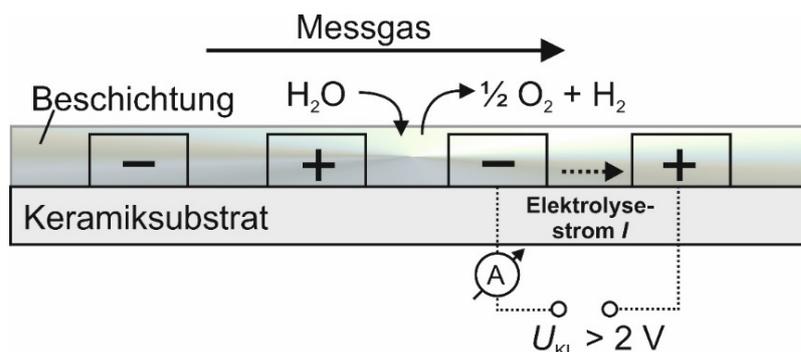
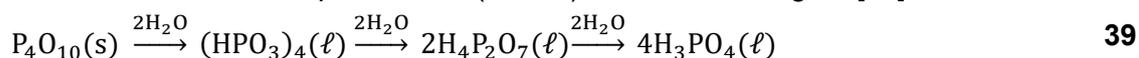
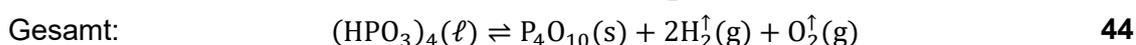
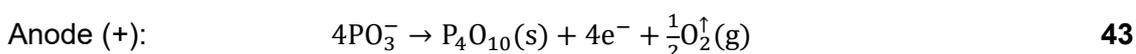
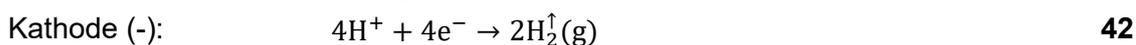
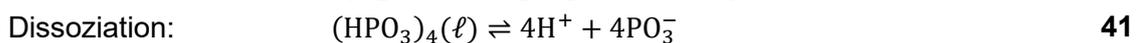
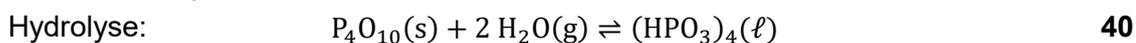


Abbildung 3: Schematische Darstellung des coulometrischen Sensorprinzips, H_2O : Wasserdampf, O_2 : Sauerstoff, H_2 : Wasserstoff, U_{KL} : Klemmspannung [55].

Im thermodynamischen Gleichgewicht stellt sich über P_4O_{10} ein Wasserdampf-Partialdruck von kleiner 10^{-6} hPa bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ein und daher ist es in der Lage selbst geringe Wasserdampfmenngen unter der Bildung von unterschiedlichen Phosphorsäuren zu absorbieren [56]. Vorrangig entstehen bei dieser Absorption Metaphosphorsäuren mit der strukturellen Form $(\text{HPO}_3)_n$ [56, 57], jedoch sind nach Czuha (1962) noch weitere Modifikationen der Phosphorsäure möglich. So bildet sich bei weiterer Hydrolyse aus den Tetrametaphosphorsäuren Diphosphorsäuren ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) und danach *ortho*-Phosphorsäuren (H_3PO_4), siehe Gleichung 39 [57].



In einem vereinfachten Modell mit der Tetrametaphosphorsäure $(\text{HPO}_3)_4$ können die Reaktionen, siehe Gleichungen 40 bis 44, in der Schicht angenommen werden. Das heterogene Gleichgewicht bei der Hydrolyse-Reaktion, siehe Gleichung 40, liegt dabei fast vollständig auf der rechten Seite.



Die stattfindende Elektrolyse stellt einen erzwungenen Prozess, bei dem Energie zugeführt werden muss, dar und ist somit eine endotherme Reaktion. Für die Energiezufuhr wird an den Elektroden eine Klemmspannung U_{KL} (\equiv externe Spannungsversorgung) angelegt und dadurch ein elektrisches Feld zwischen den Elektroden erzeugt. Für die Elektrolyse der entstehenden Phosphorsäuren werden

mindestens 2,2 V benötigt [52]. In dem erzeugten elektrischen Feld wandern die positiv-geladenen Kationen (H^+) zur Kathode und die negativ-geladenen Anionen (PO_3^-) zur Anode. Beide Ionen können sich innerhalb des Feldes bewegen, jedoch wirkt ihnen eine Reibungskraft entgegen. An den Elektroden kommt es zur Neutralisierung der Ionen, das heißt die Kationen nehmen Elektronen auf und die Anionen geben welche ab (siehe Gleichung 42 und 43) [29]. Bei der Gesamtreaktion (Gleichung 44) wird die Tetrametaphosphorsäure wieder zu P_4O_{10} elektrolysiert und zusätzlich entstehen aus einem umgesetzten Mol H_2O jeweils ein Mol Wasserstoff und ein halbes Mol Sauerstoff.

Wenn ein Volumenstrom mit konstantem Feuchtegehalt durch ein System strömt, stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht (Fließgleichgewicht), siehe Abbildung 4, zwischen Wasserabsorption, Umwandlung zu Phosphorsäuren und dessen Elektrolyse ein. An dem dynamischen Gleichgewicht sind neben einer gasförmigen noch eine feste und eine flüssige Komponente beteiligt, es ist also ein heterogenes Mehrkomponentensystem.

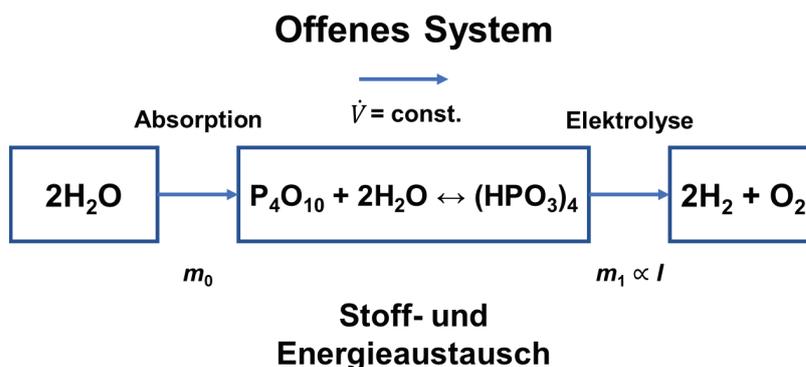


Abbildung 4: Fließgleichgewicht (steady state) zwischen Wasserabsorption, Umwandlung zu Phosphorsäuren und dessen Elektrolyse.

Aus Gleichung 38 folgt, dass die resultierende Stromstärke I proportional zum Feuchtegehalt des Gases ist, also zum Wasser-Massenstrom \dot{m}_{H_2O} bzw. zum Sättigungsdampfdruck e_i .

$$I \propto \dot{m}_{H_2O} \propto e_i(t_f) \quad 45$$

Beispielsweise ergibt sich für eine vollständige Umsetzung von $1 \mu g$ Wasserdampf in einem Volumenstrom von $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ eine Stromstärke von $178,5 \mu A$ laut Faraday'schen Gesetz der Elektrolyse [51].

Der Aufbau des Hygrometers kann grundsätzlich auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Zum einen wie von Keidel im ersten Patent beschrieben, bei diesen soll mit dem coulometrischen Hygrometer ein vollständiger Umsatz des im Gas enthaltenen Wasser erreicht werden und somit auf eine Kalibration verzichten zu können [51, 58]. Die ursprüngliche Keidelzelle besteht aus zwei langen Elektrodenwicklungen, die mit einem Abstand von einem Durchmesser gewickelt sind. Die gesamte Zelle ist so ausgelegt, dass möglichst alles Wasser aus dem Volumenstrom absorbiert wird daher besitzen die Zellen auch Längen zwischen 60 cm bis 90 cm [51, 52, 58].

Da es in der heutigen Industrie zu einer gezielten Miniaturisierung von Sensoren kommt und sich deswegen auch die reaktive Oberfläche verkleinert, bedarf es einer Kalibration der Sensoren. Die Sensoren werden somit also amperometrisch und nicht coulometrisch betrieben.

Unabhängig davon ob 100 % oder weniger des im Messgas enthaltenen Wassers absorbiert und elektrolysiert werden, befindet sich der Sensor nach einer variablen Zeit in einem dynamischen chemischen Gleichgewicht. Jedoch können chemische Gleichgewichte durch verschiedene Größen beeinflusst werden und diese sollten daher untersucht und quantifiziert werden. Relevante Einflussgrößen auf das coulometrische Sensorsignal sind in Abbildung 5 dargestellt und im Folgenden soll auf Größen, die innerhalb dieser Arbeit untersucht werden, eingegangen werden.

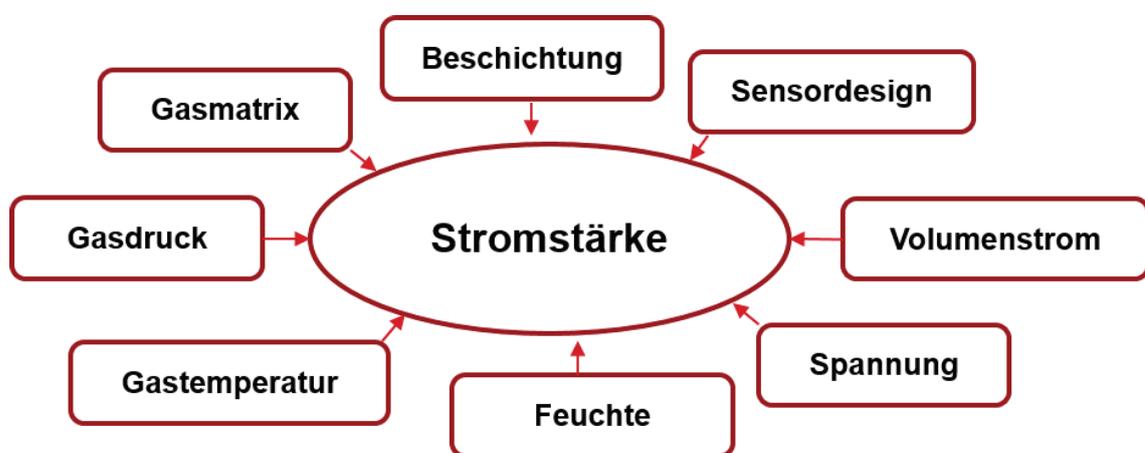


Abbildung 5: Einflussgrößen, die einen Einfluss auf die Stromstärke (Sensorsignal) des coulometrischen Hygrometers nehmen.

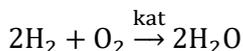
2.1.5.1 Gasmatrix

Laut Literatur können coulometrische Hygrometer in allen Gasen eingesetzt werden, solange diese keinen Einfluss auf die Beschichtung oder auf das Sensorelement (Trägermaterial oder die Elektroden) nehmen. Tabelle 7 gibt eine Zusammenfassung von Lück für unterschiedliche Gase und dessen Verträglichkeit mit coulometrischen Hygrometern [21, 25, 59]. Es muss jedoch beachtet werden, dass sich diese Aufzählung zwar auf coulometrische Sensoren bezieht aber nicht explizit auf Sensoren mit planarem Aufbau, sondern eher auf das ursprüngliche Keidel-Design.

Die Edelgase Helium, Argon und Neon stellen keinerlei Problem dar, selbiges gilt nach Aufzählung für die reaktionsträgen Gase Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Luft. Spurenfeuchtemessungen mit coulometrischen Hygrometern in Wasserstoff sind dagegen konzentrationsabhängig. Bei geringen Konzentrationen von Wasserstoff im Messgas sollen sie möglich sein, dagegen sind bei hohen Konzentrationen Rekombinationseffekt⁷ zu erwarten [25, 52, 57, 59]. Ausgehend von diesem Effekt kann es zu einer Rekombination des bei der Elektrolyse entstehenden Sauerstoffs mit dem im Messgas enthaltenen Wasserstoff kommen (Gleichung 46). Bei dieser

⁷ In einigen Literaturquellen auch als Wasserstoffeffekt bezeichnet.

Reaktion bildet sich Wasser, welches erneut in der Schicht absorbiert und elektrolysiert werden kann, dadurch kommt es zu einer Mehrfachmessung von Wassermolekülen [21, 57]. Begünstigt wird eine solche Reaktion durch einen geeigneten Katalysator (kat), wie z. B. Platin.



46

Tabelle 7: Zusammenfassung verträglicher und unverträglicher Gase beim Einsatz von coulometrischen Hygrometern nach [21].

Verträgliche Gase	
Argon, Helium, Neon	Butan, Ethan, Methan, Propan
Stickstoff, Sauerstoff, Luft	Ethen, Propen ($t_f < -40\text{ °C}$)
Wasserstoff (geringe Konzentration)	Dichlordifluormethan (Freon 12)
Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid	Gesättigte Halogen-Kohlenwasserstoffe
Schwefeldioxid	
Unverträgliche Gase	
Gase, die mit Tetraphosphordecaoxid reagieren	z. B. Ammoniak oder andere basische Gase chlorhaltige Gase
Gase, die durch Tetraphosphordecaoxid dehydriert werden	z. B. Alkohole
Gase, die feste oder flüssige Polymerisationsprodukte bilden können	z. B. ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Acetylen, Alkadiene, Alkene (letztere höher als Propen)
Gase, die die Platindrähte angreifen	z. B. Wasserstofffluorid

Johnson und Pohler berichten in ihrem Patent über einen signifikanten Temperatureinfluss auf die Rekombination von Wasser bei der Messung in reinen Wasserstoff. Trotz geringen Mengen an Wasserdampf ($x_v < 1\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Messgas konnten z. B. bei einer Temperatur von über $37,8\text{ °C}$ ein Stoffmengenanteil von $50\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ detektiert werden [41].

Vollkommen unverträgliche Gase für coulometrische Hygrometer sind basische Gase, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Alkohole. Beispielsweise würde es bei einer Messung in Ammoniak (NH_3) zur Neutralisationsreaktion zwischen den Phosphorsäuren und NH_3 kommen [52]. Bei dieser Säure-Base-Reaktion entsteht Ammoniumphosphat, welches das Gleichgewicht irreversibel stört, und dadurch käme es zu keiner weiteren Absorption und elektrolytischen Umsetzung des Wassers. Des Weiteren sind Gase ungeeignet, welche das Elektrodenmaterial angreifen, wie es z. B. durch Wasserstofffluorid bei Platinelektroden der Fall wäre [21].

2.1.5.2 Gasdruck

Der Gasdruck hat keinen direkt erkennbaren Einfluss auf das Gesetz der Elektrolyse nach Faraday (Gleichung 37). Da sich jedoch über dem Sensor ein chemisches Gleichgewicht in der Form von Gleichung 40 einstellt, kann von einem Einfluss des Gasdrucks ausgegangen werden. Es gilt für eine Reaktion mit Beteiligung von flüssigen und gasförmigen Komponenten, also einem heterogenen Mehrkomponentensystem, dass bei einer Erhöhung des Drucks ein Teil des Gases in

die flüssige Phase übergeht. Die Reaktion weicht also dem Zwang (Druckanstieg) aus mit einer Verringerung des Volumens (Prinzip von Le Chatelier, 1884) [5].

In der Literatur wird über Messungen mit coulometrischen Hygrometern bei Gasdrücken bis zu 20000 hPa (20 bar) berichtet [52, 59, 60]. Jedoch muss beachtet werden, dass es sich dabei nicht um Messungen mit planaren Sensorelementen handelt. Ergebnisse für Messungen mit planaren Sensorelementen bei Gasdrücken kleiner als 1013,25 hPa finden sich in den Arbeiten von Wiedijk bzw. Koncz [61, 62]. Hierbei waren die beobachteten Stromausbeuten bei kleineren Gasdrücken höher als die bei Normaldrücken.

2.1.5.3 Gastemperatur

Ebenfalls hat die Gastemperatur, wie schon der Gasdruck, keinen direkt ersichtlichen Einfluss auf das Faraday'sche Gesetz der Elektrolyse (siehe Gleichung 37). Da jedoch die Elektrolyse eine chemische Reaktion darstellt, kann ein Temperatureinfluss vermutet werden. Generell kann die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden, sie lautet [5]:

$$k_{\text{rea}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad 47$$

dabei ist k_{rea} die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, A ist der Frequenzfaktor und E_A (in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) die Aktivierungsenergie. Neben der Elektrolyse muss die temperaturabhängige Absorption des Wasserdampfs in der Schicht und der daraus resultierende Wasserdampf-Partialdruck berücksichtigt werden. Weiterhin beeinflusst die Temperatur nach Czuba die Viskosität der Phosphorsäure, die Migration der Ionen und auch die Sorption/Desorption an der Oberfläche der Messzelle [57].

Keidel sieht ausgehend von seinen Arbeiten als maximale Gastemperatur für coulometrische Hygrometer $100\text{ }^\circ\text{C}$ [58]. Es gibt aber in der Literatur keine durchgeführten Messungen bei dieser Gastemperatur. Die meisten Untersuchungen mit coulometrischen Sensoren wurden bei Temperaturen zwischen $20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $25\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt [52]. Ergebnisse von Gray und Gordon (1966) haben gezeigt, dass coulometrische Hygrometer ohne Probleme für längere Zeit bei Temperaturen $\leq 45\text{ }^\circ\text{C}$ betrieben werden können ohne Zusätze zur Beschichtung [60]. Einen positiven Effekt der Temperaturerhöhung auf die Ansprechzeiten haben Untersuchungen von Still und Cluley gezeigt, in ihrer Arbeit haben sie den Unterschiedlich zwischen $25\text{ }^\circ\text{C}$ und $40\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht [63]. Bei tiefen Temperaturen reagieren die Sensoren entsprechend genau gegenteilig, also sehr träge.

2.1.5.4 Sensorbeschichtung und Elektrodenmaterial

In der Literatur wird hauptsächlich über Phosphorsäure als Sensorbeschichtung von coulometrischen Hygrometern berichtet. Die stattfindenden Reaktionen in der Schicht sind in einem vereinfachten Modell mittels der Gleichungen 39 bis 44 beschrieben. Mögliche Alternativen für die Beschichtung werden in [52] vorgeschlagen und hinsichtlich ihrer Eignung bewertet. Als Material für die Elektroden wird vorrangig aufgrund seiner elektrochemischen Stabilität Platin verwendet. Silber und Gold

dagegen verhalten sich weniger stabil, jedoch ist Rhodium noch als alternatives Elektrodenmaterial denkbar.

Die Lebensdauer und Genauigkeit der Sensoren wird vorrangig durch die elektrochemische Migration (engl.: „conductive anodic filament growth“) von Platinpartikeln zwischen den Elektroden beeinflusst. Diese Partikel führen zur Brückenbildung zwischen den Elektroden und dies wiederum führt zu Kurzschlüssen auf dem Sensorelement. Es kann angenommen werden, dass eine Zersetzung der Platinelektroden während der Elektrolyse stattfindet. Dabei werden Platinmonoxid (PtO) und weitere Platinoxide (PtO_n), infolge einer partiellen Oxidation an der Anode, während der Elektrolyse gebildet [57, 64, 65]. Eine EDX-Analyse der auf dem Sensor entstandenen schwarzen Partikel zeigte die Hauptkomponenten Pt und O [66]. Das Ergebnis der Analyse ist in Anhang I dargestellt. Bis jetzt wurde noch keine Möglichkeit gefunden die Bildung des Platinoxids zu reduzieren bzw. vollständig zu verhindern.

2.1.6 Kondensationsverfahren (Taupunktspiegel-Hygrometer)

Taupunktspiegel-Hygrometer gehören zu den ältesten und genauesten Feuchtemessgeräten und basieren auf dem Kondensationsverfahren.

Bei dem Messprinzip (siehe Abbildung 6) wird das zu messende Gas über eine temperierbare metallische Spiegeloberfläche geleitet, die aus einem nicht-hygroskopischen und inerten Metall (Gold, Platin, etc.) besteht.

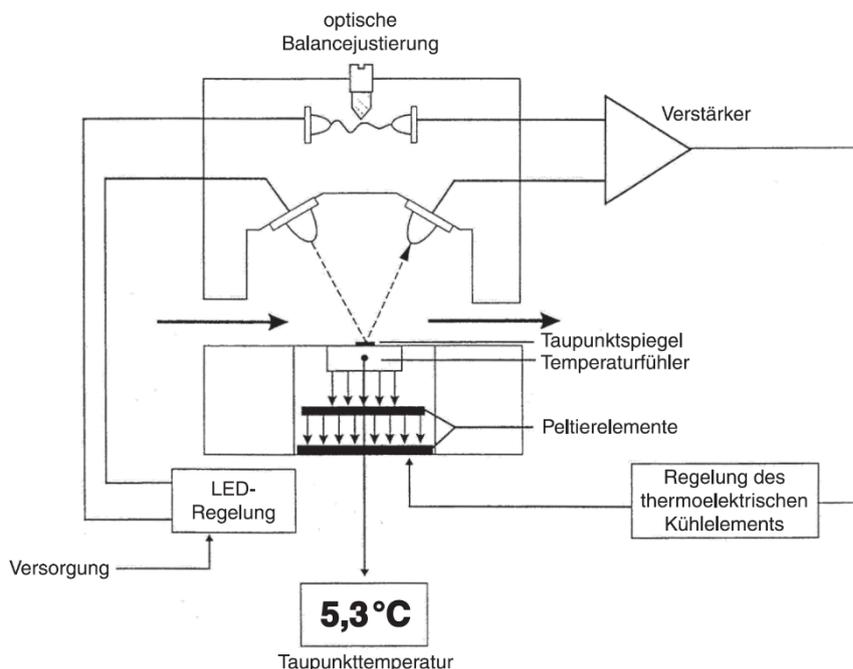


Abbildung 6: Messprinzip eines Taupunktspiegel-Hygrometers aus VDI/VDE 3514-2:2013-03, Gasfeuchtemessung – Messverfahren [24].

Die Kühlung des Spiegels resultiert in einer Abkühlung des Messgases und somit des temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruckes. Beim Unterstreiten dieses Wertes kommt es zur Bildung von Tau bzw. Frost auf der Spiegeloberfläche, welche optisch erfasst wird. Die gemessene Spiegeltemperatur entspricht nun exakt der

Taupunkt- bzw. Frostpunkttemperatur des Messgases. Diese Art von Hygrometern erlaubt die Messung von Taupunkttemperaturen zwischen von 0 °C bis 95 °C und ebenfalls Frostpunkttemperaturen zwischen -95 °C bis -0,01 °C [24]. Die erweiterte Messunsicherheit liegt bei $\geq 0,5$ K und aufgrund dessen und dem großen Feuchtebereich dienen sie als Kalibriernormal für andere Feuchtemessgeräte. Des Weiteren wird es als Transfornormal bei internationalen Ringversuchen zwischen metrologischen Institutionen eingesetzt.

2.1.7 Kapazitive Verfahren (Polymersensoren)

Kapazitive Polymersensoren sind die auf dem Markt meist verbreiteten Sensoren für die Messung der Gasfeuchte.

Bei Polymersensoren befindet sich zwischen zwei Metallelektroden ein hygroskopisches Polymer, welches bis zu 4 % seiner Masse an Wasser in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte U_w aufnehmen kann [24]. Durch die Aufnahme des Wassers verändert sich die Permittivität $\varepsilon(U_w)$. Der Aufbau eines Polymersensors entspricht dem eines Plattenkondensators mit der Elektrodenfläche A in m^2 und der Polymerdicke d in m . Die Kapazität des Kondensators C_{Kon} in F ändert sich weitestgehend linear mit der relativen Feuchte, es gilt [24]:

$$C_{Kon}(U_w) = \frac{\varepsilon(U_w) \cdot A}{d} \quad 48$$

Die Änderung der Kapazität kann mit Hilfe von elektronischen Schaltungen, meistens Impedanzmessung im Kilohertzbereich, ausgewertet werden. Ergänzend ist in diese Sensoren meistens ein Temperatursensor integriert. Dies ist zweckmäßig, da die relative Feuchte stark temperaturabhängig ist. Des Weiteren kann mit Hilfe der gemessenen Temperatur auf andere Feuchtekenngößen umgerechnet werden.

Der messtechnische Einsatzbereich der Sensoren hängt von der Bauform, dem Polymer und der verwendeten Technologie ab. Hochwertige Sensoren können bei Normaldruck im Bereich von 0 % bis 100 % relativer Feuchte messen. Je nach Art sind Gastemperaturen von -70 °C bis zu 200 °C möglich, ebenso sind Gasdrücke bis 10000 hPa realisierbar [24]. Beeinflusst wird die Messung mit Polymersensoren durch Lösungsmittel, wie z. B. Aceton, die sich im Polymer anlagern und so die Kapazität verändern.

2.2 Materialfeuchte und Wasseraktivität

2.2.1 Materialfeuchte

Der Begriff Materialfeuchte, oder auch Feststofffeuchte, beschreibt die vorhandene „freie“ Wassermenge in einem Feststoff oder in einer Flüssigkeit. Es handelt sich dabei um Wasser, welches entweder von einem Material de- oder adsorbiert werden kann. Dabei kann dieses Wasser in einem Material auf unterschiedliche Art und Weise gebunden sein, wie die folgende Aufzählung zeigt [10, 11]:

- Adsorptionswasser
- Adhäsionswasser, gebundenes Wasser an polaren Makromolekülen
- Kapillarwasser - Wasser in Kapillaren, Rissen und Poren
- Zwischenraumkapillarwasser - Zellwasser
- Tropfwasser
- Chemisch gebundenes Wasser (Hydrate oder Kristallwasser)

Bei dem Vorgang der Materialfeuchtemessung wird ausschließlich das physikalisch gebundene, also das freie Wasser erfasst. Chemisch gebundenes Wasser kann dagegen nur durch die Zerstörung eines Materials freigesetzt werden und ist daher nicht relevant für die Materialfeuchtemessung.

Für die Beschreibung des Wassergehalts in Materialien stehen eine Vielzahl von unterschiedlichen Kenngrößen zu Verfügung. Eine recht häufig verwendete Größe ist der gravimetrische Wassergehalt, der das Verhältnis der in einem Stoff enthaltenen Wassermasse m_w zur Gesamtmasse m_{ges} des Stoffes setzt, es gilt [3, 11, 67]:

$$WG_m = \frac{m_w}{m_w + m_{tr}} \cdot 100 \% = \frac{m_w}{m_{ges}} \cdot 100 \% \quad 49$$

wobei m_{tr} der Masse des trockenen Materials entspricht. Bei einer anderen Größe für die Beschreibung der Materialfeuchte wird die enthaltene Wassermasse dagegen nur auf die trockene Masse bezogen, es gilt daher [3]:

$$ATRO = \frac{m_w}{m_{tr}} \cdot 100\% \quad 50$$

In dieser Arbeit wird die Größe WG_m bei der Angabe der Materialfeuchte verwendet.

2.2.2 Wasseraktivität

Bei der Wasseraktivität, auch als Gleichgewichtsfeuchte bezeichnet, handelt es sich um ein Maß für die Verfügbarkeit von Wasser. Die Wasseraktivität eines Materials wird nicht nur durch dessen Materialfeuchte bestimmt, sondern auch durch dessen Adsorptions- und Desorptionseigenschaften [3].

Erstmals beschrieben wurde die Wasseraktivität von Lewis (1923) als das Verhältnis zweier Fugazitäten [68]. Durch verschiedene Versuche konnte der Bakteriologe William James Scott (1957) später zeigen, dass das mikrobielle Wachstum in einem Lebensmittel von dessen Wasseraktivität und nicht von dem Wassergehalt abhängt [69, 70]. Weiterhin beeinflusst die Wasseraktivität sowohl enzymkatalysierte Reaktionen, Fettoxidation, nicht enzymatische Bräunung als auch Textureigenschaften [68, 69].

Basierend auf der relativen Feuchte U_w (Gleichung 35) ist die dimensionslose Größe Wasseraktivität a_w definiert als:

$$a_w = \frac{U_w(T)}{100 \%} = \frac{e'_{w,i}(T_{d,f}, p)}{e'_{w}(T, p)} \quad 51$$

Über die Wasseraktivität können Materialien auf folgende Weise kategorisiert werden [71]:

- $a_w = 0,10$ bis $0,60$ trocken
- $a_w = 0,60$ bis $0,85$ halbfeucht
- $a_w = 0,85$ bis $1,00$ wasserreich

Tabelle 8 gibt vier Beispiele für Lebensmittel hinsichtlich der Wasseraktivität bei 20 °C und inwiefern zusätzliche Feuchte die Qualität des Produktes verändern würde nach Piringer [72].

Tabelle 8: Wasseraktivität einiger Lebensmittel bei 20 °C und die maßgebliche Qualitätsveränderung durch zusätzliche Feuchte nach Piringer [72].

Lebensmittel	Wasseraktivität a_w	Qualitätsveränderung
Eipulver	0,05 – 0,08	Änderung im Schaumvolumen und Geschmack
Vollmilchpulver	0,10 – 0,20	Geschmacksveränderung und Verfärbung
Löslicher Kaffee	0,45 – 0,50	Klumpigwerden
Knäcke Brot	0,43 – 0,58	Verlust der Rösche

2.2.3 Sorptionsisothermen

Das Sorptionsverhalten beschreibt die Eigenschaft eines hygroskopischen Materials in Abhängigkeit von einem bestimmten Wassergehalt (Materialfeuchte) und der Temperatur, Wasserdampf aus der umgebenden Atmosphäre aufzunehmen bzw. an diese abzugeben. Daher gilt die spezifische Sorptionsisotherme als Maß für die Hygroskopizität eines Materials [3].

Die Ursache für das Sorptionsverhalten eines Materials liegt begründet im Partialdruckgradienten, welcher nach dem Diffusionsgesetz einen Stoffstrom vom höheren zum tieferen Partialdruck verursacht. Dieser Vorgang findet solange statt bis sich ein Gleichgewichtszustand -also das Dampfdruckgleichgewicht- eingestellt hat. Hierbei wird die Wasserdampfabgabe als Desorption und die Wasserdampfaufnahme als Adsorption bezeichnet.

Eine Sorptionsisotherme beschreibt die thermodynamische Beziehung zwischen den Parametern Materialfeuchte und Wasseraktivität. Es kann jedoch nicht generell durch den Wassergehalt eines Materials auf dessen Wasseraktivität geschlossen werden, da die Stärke der Wasserbindungen in Materialien auch von deren Struktur und Inhaltsstoffen abhängt. Der Verlauf der Sorptionsisothermen ist also materialspezifisch und muss daher für jedes Material bestimmt werden [71].

Ein häufig angewandtes Modell für die Beschreibung der Sorptionsisothermen von Lebensmitteln ist das von Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), für welches folgende Gleichung gilt [73]:

$$WG_m = \frac{k_1 X_0 k_2 a_w}{(1 - k_2 a_w)(1 - k_2 a_w + k_1 k_2 a_w)}$$

k_1 und k_2 sind Konstanten des Modelles und X_0 beschreibt den Wassergehalt der ersten Monolage. Weitere Modelle für die mathematische Beschreibung von Sorptionsisothermen finden sich z. B. in Lemus [74].

Zur Ermittlung der Sorptionsisotherme wird nach dem folgenden Schema vorgegangen [3]:

- Festlegung der Anzahl von benötigten Messwerten (abhängig vom Material)
- Aus der Gesamtprobe werden abhängig von der Anzahl der Messpunkte die benötigten Einzelproben gezogen
- Probenkonditionierung im Exsikkator über Wasser bzw. gesättigten Salzlösungen mit unterschiedlichen, angestrebten Wasseraktivitäten (mindestens sieben Tage)
- Verwendung eines Teils für die Bestimmung der Materialfeuchte und eines Teils für die Wasseraktivität
- Grafische Darstellung der Messwerte und Regression mittels geeigneten mathematischen Modells

2.3 Ionische Flüssigkeiten

Der Begriff „ionische Flüssigkeiten (IL)“ beschreibt Salze, bestehend aus positiv-geladen Kationen und negativ-geladenen Anionen, die bei Temperaturen unter 100 °C und oftmals sogar bei Raumtemperatur (room temperature ionic liquids: RTILs) im flüssigen Zustand⁸ vorliegen [75-77]. Konventionelle Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser, sind dagegen größtenteils aus elektrisch neutralen Molekülen aufgebaut. IL sind bereits seit ca. 100 Jahren bekannt, aber werden erst seit ca. 25 Jahren intensiv untersucht [78, 79].

Das organische Kation zeichnet sich durch eine große und komplexe Struktur aus. Häufig vorkommende Kationen in ionischen Flüssigkeiten sind Imidazolium, Pyridinium oder Phosphonium. Das polyatomare Anion kann entweder anorganisch oder organisch vorliegen.

Der Grund für den niedrigen Schmelzpunkt von ionischen Flüssigkeiten findet sich auf molekularer Ebene in hauptsächlich drei strukturellen Eigenschaften des Kations. Zum einen weisen die verwendeten Kationen eine geringe Symmetrie auf, ebenfalls besitzen sie eine gute Ladungsverteilung und drittens herrscht eine geringe intermolekulare Wechselwirkung [75, 77, 79].

ILs sind sehr interessant, weil ihre Stoffeigenschaften wie Viskosität, elektrische Leitfähigkeit und Schmelzpunkt durch Strukturänderungen des Kations und/oder des Anions beeinflusst werden können. Dadurch lassen sich die Eigenschaften je nach Verwendungszweck anpassen, weswegen sie auch als „designer solvents“ bezeichnet werden [80]. Jedoch ergibt sich, bedingt durch die strukturelle Vielfalt, einige Autoren gehen hierbei von bis zu 10^{18} verschiedenen Ionen-Kombinationsmöglichkeiten aus, auch ein Nachteil der ionischen Flüssigkeiten [81]. Für die gezielte Identifizierung der

⁸ Im Vergleich dazu schmilzt Natriumchlorid erst bei einer Temperatur von ca. 800 °C.

möglichst bestgeeigneten Flüssigkeit für eine Anwendung bedarf es eines kosten- und zeitintensiven Screenings verschiedenster Ionenkombinationen.

Wegen der molekularen Vielfalt gibt es viele Anwendungsgebiete für ionische Flüssigkeiten, wie z. B. Katalyse, Nanopartikelsynthese, Elektrochemie, Gastrocknung, als Bestandteil von Batterien und Brennstoffzellen, als Wärmeträgerfluid oder in Sensoranwendungen [75-77, 80].

3 Coulometrische Spurenfeuchtemessung in unterschiedlichen Gasen

In diesem Kapitel werden die erzielten Ergebnisse der Spurenfeuchtemessung in unterschiedlichen Gasen vorgestellt und diskutiert. Die Messungen erfolgten hierbei in den Gasen synthetische Luft, Stickstoff, Helium, Distickstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Zu allen Gasen außer Distickstoffmonoxid finden sich Angaben in der Literatur, z. B. bei Lück [21].

Die Ergebnisse wurden teilweise schon im Rahmen von Konferenzen vorgestellt, nämlich „International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (TEMPMEKO 2016)“ und „Temperatur 2017 - Verfahren und Geräte in der Temperatur- und Feuchtemesstechnik“ [82, 83]. Zusätzlich wurden die Ergebnisse in dem peer-reviewed Journal „Review of scientific instruments“ veröffentlicht unter dem Titel „Coulometric trace humidity measurement in technical gases“ [55]. Des Weiteren erfolgte eine peer-reviewed Veröffentlichung mit dem Titel „Measurement uncertainty of coulometric trace humidity sensors“, in tm - Technisches Messen [84].

3.1 Versuchsbeschreibung

3.1.1 Spurenfeuchtegenerierung

Für die Untersuchungen der Gaseinflüsse auf das coulometrische Messprinzip wurden Prüfgase mit unterschiedlichen Feuchtegehalten generiert mit einem Feuchtegenerator. Es können damit Prüfgase mit Feuchtegehalten im Bereich von $0,5 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $376 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. Frostpunktemperaturen zwischen $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ und $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ generiert werden [85].

Das Prinzip der Generierung, siehe Abbildung 7, beruht auf einer Kombination aus Mischgasgenerator und Sättigungsmethode bei zwei unterschiedlichen Drücken. Die Prüfgase werden dabei durch das Vermischen eines trockenen und eines wasserdampfgesättigten Gasstromes generiert. Die folgende Prozessgleichung, siehe Gleichung 53, beschreibt die Feuchtegenerierung anhand dieser kann der resultierende Wasserdampf-Stoffmengenanteil x_v des generierten Messgases berechnet werden [84].

$$x_v = x_{v,1} \cdot \frac{\dot{V}_1}{\dot{V}_1 + \dot{V}_2} + x_{v,2} \quad 53$$

In dieser Gleichung beschreibt $x_{v,1}$ den Wasserdampf-Stoffmengenanteil des feuchten Gasstromes, $x_{v,2}$ ist der Wasserdampf-Stoffmengenanteil des trockenen Gasstroms, \dot{V}_1 ist der Volumenstrom des feuchten Gases und \dot{V}_2 ist der Volumenstrom des trockenen Gases. Bei der Generierung kann der trockene Gasstrom auf einen Volumenstrom von $0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ bis $450 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ und der feuchte Gasstrom zwischen $0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ bis $9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ geregelt werden.

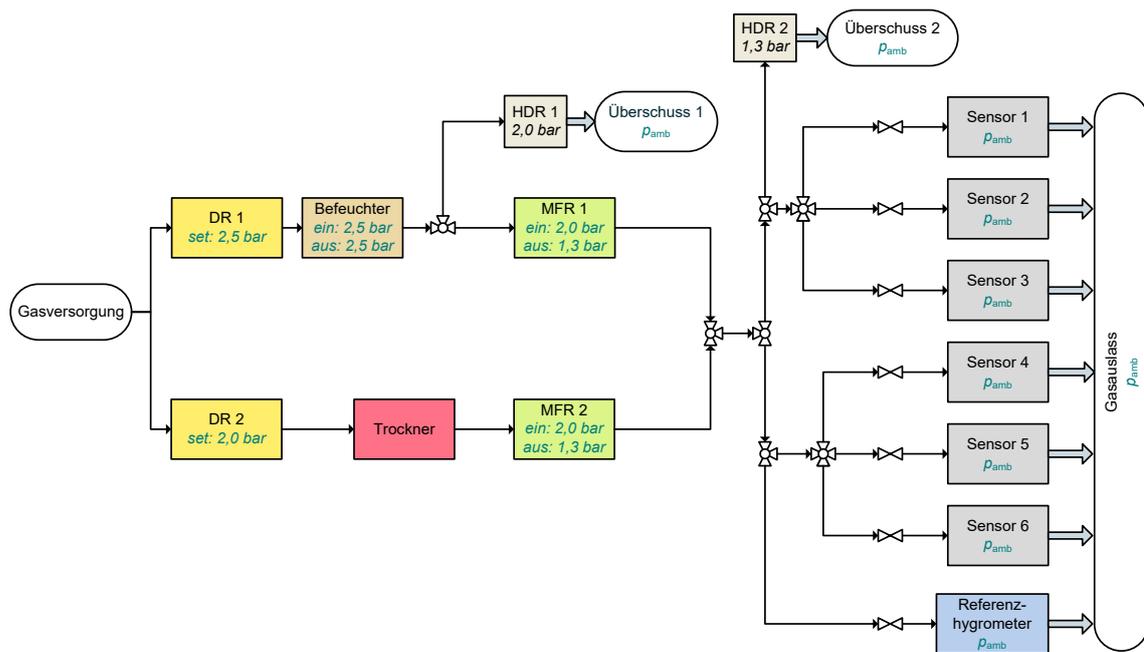


Abbildung 7: Messplatz für die Spurenfeuchtegenerierung und Validierung der coulometrischen Sensoren; DR: Druckregler, HDR: Hinterdruckregler, MFR: Massenflussregler, p_{amb} : Umgebungsdruck [55].

Die verwendeten Gase wurden entweder aus der zentralen BAM-Hausversorgung (N_2 , synthetische Luft, H_2 , N_2O , Druckluft⁹ und He) oder direkt im Labor aus Gasflaschen (CO_2) entnommen. Zusätzliche Angaben zu den verwendeten Gasen finden sich in Anhang II.

Das jeweilig eingesetzte Messgas wurde in zwei Teilströme geteilt und dann entweder befeuchtet oder getrocknet. Die Trocknung des Gasstroms bei einem eingestellten Druck von 2 bar (DR 2) erfolgt durch die Verwendung eines Molekularsiebfilters (Big Moisture Trap, Fa. Sigma-Aldrich) bzw. im Falle der Druckluft noch zusätzlich mit einem Aktivkohlefilter (DAC-8, Fa. Boge-Kompressoren). Für die Befeuchtung wird der Gasstrom bei einem Druck von 2,5 bar (DR 1) durch eine mit vollentsalztem Wasser gefüllte Waschflasche (Befeuchter) geleitet und dadurch vollständig wasserdampfgesättigt. Nach der Befeuchtung wird das Gas auf 2 bar entspannt und überschüssiges Gas entweicht hinter dem Hinterdruckregler HDR 1. Anschließend wurden beide Gasströme mittels der Massenflussregler MFR 1 und MFR 2 (EL-FLOW®, Fa. Bronkhorst) geregelt und zum Prüfgas mit einem definierten Feuchtegehalt gemischt.

Das generierte Gas wird abschließend in sieben Teilgasströme bei einem konstanten Hinterdruck (HDR 2) aufgeteilt und strömt über parallel angeordnete coulometrische Feuchtesensoren, die sich in Messzellen (siehe Abschnitt 3.1.2) befinden, sowie zum verwendeten Referenzhygrometer. Der eingestellte Rückdruck kann anhand eines digitalen Manometers (LEO2, Fa. Keller) abgelesen werden und sollte oberhalb von 1,3 bar liegen, damit die Massenflussregler ideal arbeiten.

⁹ Klasse 1 nach ISO 8573-1

Vor den Messzellen und dem Referenzhygrometer befindet sich jeweils ein Ventil und dadurch erfolgt die Spurenfeuchtemessung bei Umgebungsdruck p_{amb} . Ebenfalls kann mittels des Ventils der Volumenstrom zu den Messzellen und dem Hygrometer eingestellt werden. Eine Kontrolle des eingestellten Volumenstroms erfolgt mit einem Rotameter (Fa. Analyt MTC) am Auslass der Messzellen. Das eingesetzte Hygrometer (S4000 TRS, Fa. Michell Instruments oder DP30, Fa. MBW Calibration AG) ist rückführbar kalibriert und dient als Referenz für die Feuchtegenerierung. Gasdruck und -temperatur werden am Auslass einer coulometrischen Messzelle mit Hilfe eines Manometers mit integriertem Temperatursensor (Leo Record, Fa. Keller) erfasst. Sämtliche Rohrleitungen, Ventile und Verbindungen der Prüfeinrichtung bestehen aus Edelstahl (Fa. Swagelok). Die Feuchtegenerierung und Datenaufzeichnung erfolgt mit einer angepassten LabVIEW VI (LabVIEW 2016, Fa. National Instruments).

Periphere Geräte des Messplatzes sind eine Spannungsversorgung (PS-2403-D, Fa. Voltcraft) für die Sensoren und MFRs, ein Digitalmultimeter (3485A, Fa. Agilent), ein Computersystem und ein Multiplexer (Fa. dr. wernecke Feuchtemesstechnik GmbH). In Abbildung 8 ist eine Draufsicht des verwendeten Messplatzes dargestellt mit allen vorher erläuterten Komponenten.

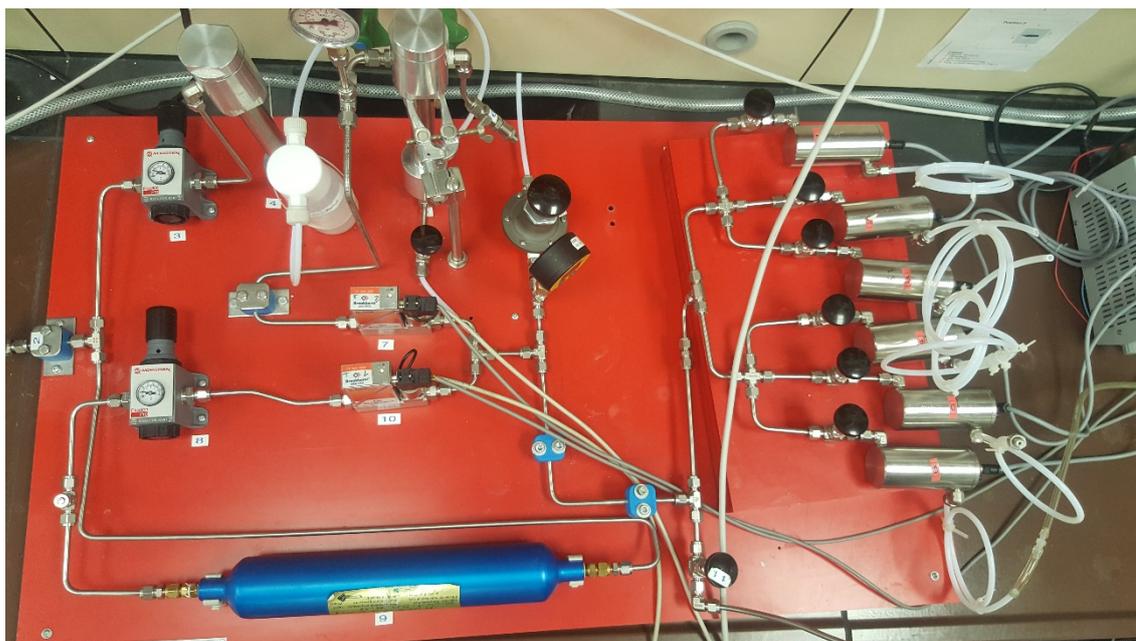


Abbildung 8: Draufsicht auf den verwendeten Messplatz für die coulometrische Spurenfeuchtemessung in unterschiedlichen Gasen.

3.1.2 Messzelle, Sensorelemente und -adaption

Für alle durchgeführten Messungen wurden Messzellen, dargestellt in Abbildung 9, aus V4A-Stahl¹⁰ verwendet. Edelstahl wurde gewählt, da es in Gegensatz zu Kunststoffen eine geringere Wasserdampf-Permeabilität und -Adsorption an den Wänden aufweist und somit besser für die Spurenfeuchtemessung geeignet ist. Der Deckel mit einer

¹⁰ V4A-Stahlschlüssel: Werkstoffnummer 1.4571 bzw. X6CrNiMoTi17-12-2

Nullringdichtung¹¹ wird mit drei M6-Schrauben am Grundkörper fixiert und dadurch gegen Stoffaustausch mit der äußeren Atmosphäre abgeschlossen. Im Deckel befindet sich eine Bohrung mit einem Gewinde auf der Außenseite für die elektrische Anschlussbuchse (Fa. Binder).



Abbildung 9: Übersichtsdarstellung der Messzelle mit Grundkörper, PTFE-Membran, Deckel und elektrischen Anschluss (von links nach rechts).

Die verwendeten Sensorelemente, siehe Abbildung 10, wurden von „dr. wernecke Feuchtemesstechnik GmbH“ entwickelt und bereitgestellt. Sie bestehen aus einem Keramiksubstrat, auf das mittels Siebdruck Platinelektroden mit einer Interdigitalstruktur aufgebracht wurden. Ein Ausschnitt dieser Struktur ist in Abbildung 10 vergrößert dargestellt. Die blauen Strukturen auf dem Sensorelement sind Barrieren, um eine Migration der Beschichtung zu reduzieren.

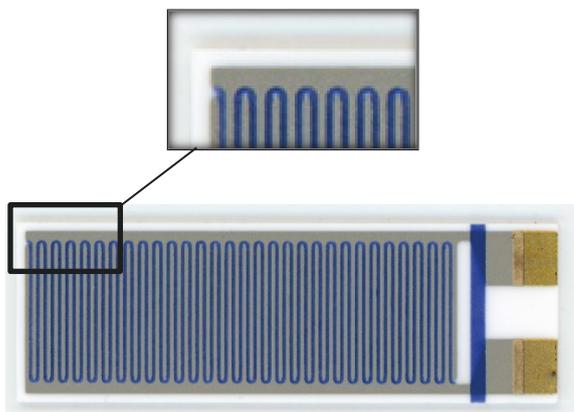


Abbildung 10: Planares coulometrisches Sensorelement mit Platin-Elektrodenstruktur und Gold-Kontaktflächen, Abmaße: 30 mm × 10 mm × 0,6 mm.



Abbildung 11: Beryllium-Kupfer-Federkontakte für die Kontaktierung der coulometrischen Sensorelemente ohne Löt-Vorgang. Eingebautes coulometrisches Sensorelement.

¹¹ Nitril-Nullring mit den Maßen 24,5 mm × 3 mm

Die elektrische Kontaktierung der Sensorelemente an den Gold-Kontaktflächen erfolgte mit Hilfe von Federkontakten aus Beryllium-Kupfer (Fa. Mill-Max). Die Kontaktierung eines Sensorelementes ist in Abbildung 11 dargestellt. Bei der ursprünglichen Kontaktierungsmethode der Sensorelemente wurden diese gelötet, dabei konnten sie durch zu große Hitzeeinwirkung beschädigt werden. Diese neuartige Kontaktierungsmöglichkeit erlaubt einen vereinfachten Ein- und Ausbau des Sensorelementes.

3.1.3 Versuchsbedingungen

Für die Versuche wurden die Sensorelemente mit einer Lösung aus *ortho*-Phosphorsäure (Fa. Merck, 85 %) und Aceton (Fa. CHEMSOLUTE®, 99,8 %) mit einem Volumenmischungsverhältnis von 1:20 beschichtet. Die Beschichtung erfolgt dabei mittels Tauchbeschichtung (engl. dip coating). Das flüchtige Aceton verdampft, aufgrund seines hohen Dampfdruckes, und es bleibt eine möglichst homogen verteilte Schicht der Phosphorsäure auf dem Sensorelement zurück.

Während der Versuche wurden die beschichteten Sensorelemente mit einer porösen Membran aus Polytetrafluorethylen (PTFE) umgeben, welche die Schicht sowohl vor Partikeln schützt als auch den Einfluss von Volumenstromschwankungen verringert. Die Gültigkeit dieser Annahme ist zutreffend für den Volumenstrom-Bereich von $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ bis $100 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ [86, 87]. Der Stofftransport beruht auf dem Prinzip der Diffusion von Gasen durch eine poröse Membran, also der Permeation [13]. Ursache für diese Permeation ist das Wasserdampf-Partialdruckgefälle, welches zwischen der Außen- und Innenseite der Membran vorliegt. Der Vorgang der Diffusion lässt sich mittels des 1. Fick'schen Gesetzes beschreiben [5]. Der Wasserdampf-Partialdruck an der Außenseite entspricht dem Wasserdampfgehalt des Messgases und der an der Innenseite der Membran ist abhängig von der Sensorbeschichtung. Es entsteht durch die stark hygroskopische Wirkung des P_4O_{10} und der Phosphorsäuren somit eine Feuchtesenke am Sensor. Die verwendete PTFE-Membran besitzt eine Wandstärke von 1 mm und eine Porosität von 150.

Die elektrische Verbindung der Sensorelemente erfolgte mittels Federkontakten (Abschnitt 3.1.2), die durch Kabel mit einem Multiplexer verbunden sind. Der Multiplexer versorgt zum einen alle Sensoren mit der gewählten Klemmspannung, erlaubt das Erfassen mehrerer Kanäle mittels des Digitalmultimeters und sorgt für einen Polaritätswechsel in Form einer Rechteckschwingung der Gleichspannungsquelle. Hierdurch fungieren beide Elektroden im Wechsel sowohl als Anode als auch als Kathode. Diese Modifikation führt zu einer Reduzierung der Drift des Sensorsignales, welche bedingt ist durch die Ansammlung von P_4O_{10} -Kristallen an der Anode. [62, 88].

Die zusammengefassten Bedingungen für die durchgeführten Versuche sind die folgenden:

- Spannungsversorgung: $U_{KL} \text{ (DC)} = 25 \text{ V}$ mit Polaritätswechsel
- Sensorbeschichtung: 1:20 H_3PO_4 in Aceton
- Volumenstrom zu jedem coulometrischen Sensor mit PTFE-Membran: $\dot{V} = (20 \pm 2) \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$
- Volumenstrom zum Referenzhygrometer: $\dot{V} = (40 \pm 2) \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$
- Umgebungsdruck: $p_{\text{amb}} = (960 \text{ bis } 1040) \text{ hPa}$
- Umgebungstemperatur: $\vartheta = (23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$
- Gasmatrix: variabel

3.2 Diskussion der Ergebnisse

3.2.1 Spurenfeuchtemessung in synthetischer Luft, Stickstoff, Distickstoffmonoxid, Helium und Kohlenstoffdioxid

In diesen Abschnitt wird über die Ergebnisse der Spurenfeuchtemessung in synthetischer Luft, Stickstoff, Helium, Kohlenstoffdioxid und Distickstoffmonoxid berichtet. Bei den Messungen, der Datenauswertung und der Unsicherheitsbetrachtung wurde bei allen Gasen analog vorgegangen.

Abbildung 12 zeigt den Verlauf der Spurenfeuchtebestimmung in Helium mit coulometrischen Sensoren.

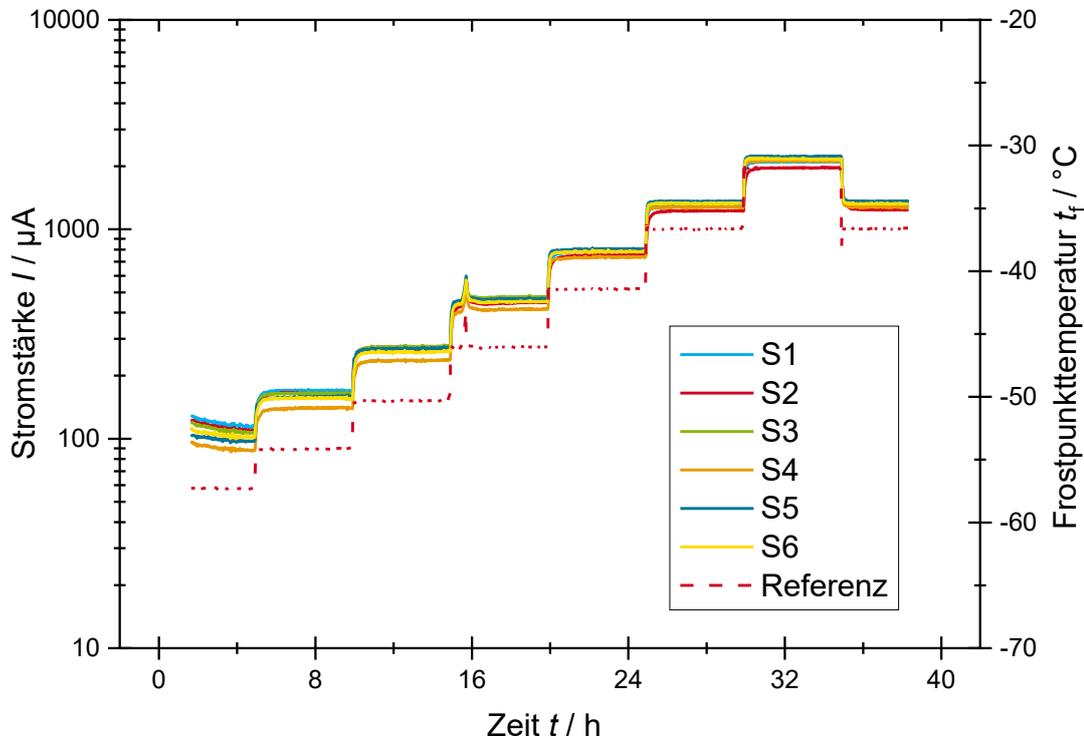


Abbildung 12: Durchgeführte Spurenfeuchtemessung in Helium mit sechs coulometrischen Sensoren über die Zeit t in h [55].

Die linke y-Achse, logarithmisch aufgetragen, zeigt die Verläufe der Stromstärkemessung der coulometrischen Sensoren eins bis sechs und auf der

rechten y -Achse ist die dazugehörige gemessene Referenzfeuchte (gestrichelte rote Linie) dargestellt. Auf der x -Achse befindet sich die Zeit t in h.

Für die Testung der Sensoren wurden unterschiedliche Feuchten im Frostpunktbereich zwischen -60 °C bis -30 °C für mehrere Stunden generiert. Die Erfassung der Sensordaten und der Referenzwerte erfolgte dabei jede Minute.

Es zeigt sich das die Sensoren auf eine Erhöhung der Feuchte im Messgas mit einem Anstieg der Stromstärke reagieren und der umgekehrte Effekt zeigt sich bei einer Reduzierung der Feuchte im Messgas. Somit ist ein proportionaler Zusammenhang zwischen Wasserdampfmenge im Messgas und Elektrolysestrom erkennbar, wie er schon durch das Faraday'sche Gesetz der Elektrolyse erwartet wurde.

Da das Referenzgerät, also das Taupunktspiegel-Hygrometer, als primäres Messsignal die Frostpunktemperatur t_f misst, wurde eine Anpassungsfunktion gesucht, welche den Zusammenhang zwischen Sensorsignal (Stromstärke) und Frostpunktemperatur am bestmöglichsten korreliert. Die resultierende empirische nichtlineare Funktion lautet [85]:

$$I = C \cdot \exp\left(\frac{t_f - A}{B}\right) \quad 54$$

mit A und B , jeweils in °C , als gasspezifische Funktionsparameter und C als Konstante¹² mit dem Wert $1\ \mu\text{A}$ [55].

Für die Anpassung wurden jeweils die letzten 60 min einer Feuchtestufe gewählt, somit ergaben sich pro Feuchtestufe 60 Wertepaare besteht aus Referenzfeuchte und Stromstärke für einen Sensor. Die Regression der Datenpunkte nach der Methode der kleinen Quadrate erfolgte mit der Software Origin 2018 (Fa. OriginLab Corporation).

In Abbildung 13 ist die Anpassungsfunktion für Sensor S6 der Messung aus Abbildung 12 dargestellt in halblogarithmischer Darstellung. In dieser Darstellungsform repräsentiert die Anpassungsfunktion eine Gerade. Die x -Achse entspricht dabei der Gasfeuchte, angegeben in der Frostpunktemperatur t_f , und die y -Achse der gemessenen Stromstärke I des Sensors.

Da in Anwendungsfällen den Nutzer jedoch die resultierende Feuchte im Messgas bei einer gemessenen Stromstärke interessiert, wurde die Umkehrfunktion von Gleichung 54 gebildet, sie lautet:

$$t_f = B \cdot \ln\left(\frac{I}{C}\right) + A \quad 55$$

¹² Die Konstante dient nur der Gleichheit der physikalischen Einheiten auf beiden Seiten.

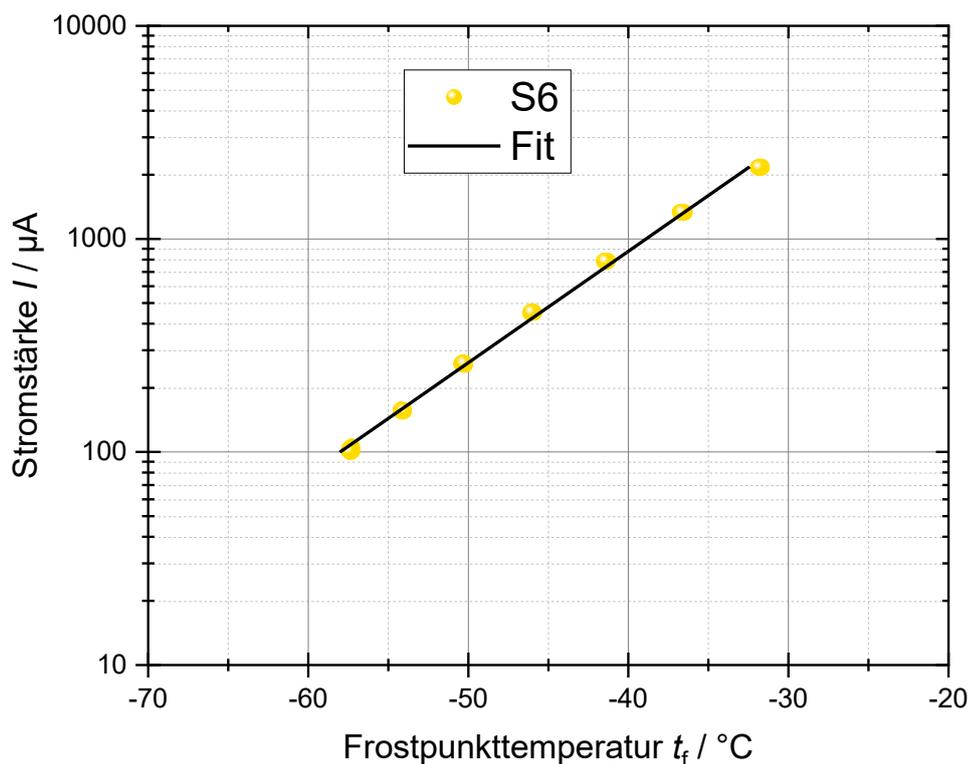


Abbildung 13: Grafische Darstellung der Messpunkte und Regression mittels empirischem nichtlinearem Modell am Beispiel von Sensor 6 aus der Messung in Helium (siehe Abbildung 12) [55].

Es stellt sich nun die Frage, ob die jeweiligen Parameter der Sensoren aus mehreren Messläufen in einer Gasmatrix statistisch signifikant unterschiedlich oder gleich sind. Für die Analyse der Funktionsparameter A und B aller gaspezifischen Funktionen wurde daher eine einfaktorische Varianzanalyse (ANOVA, engl. Analysis of variances) durchgeführt. Die ANOVA beinhaltet eine Vielzahl von Methoden für den Vergleich von Mittelwerten μ_j unterschiedlicher Gruppen und daher kann mittels der ANOVA überprüft werden, ob es statistisch signifikante Unterschiede zwischen (zw) und innerhalb (in) von Gruppen gibt [89-92]. Die Gruppen repräsentieren hierbei die verwendeten Sensorelemente während der Versuche.

Der ANOVA zugrunde liegt die Hypothese, dass die Ergebnisse der Sensoren den gleichen Wert der Gasfeuchte mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit wiedergeben. Diese Annahme lässt sich mittels zwei Hypothesen, nämlich H_0 und H_1 , überprüfen. Die Nullhypothese H_0 besagt, dass sich die Erwartungswerte μ der Untersuchungen statistisch nicht voneinander unterscheiden, sie sind also im gewählten Signifikanzniveau α statistisch gesehen identisch. Folglich gilt für die Nullhypothese H_0 :

$$H_0: \mu = \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_j \quad 56$$

Die Alternativhypothese besagt, dass mindestens ein Erwartungswert statistisch signifikant verschieden ist im Vergleich zu den anderen Werten, es gilt:

$$H_1: \text{mindestens zwei } \mu_j \text{ sind unterschiedlich} \quad 57$$

Um diese Hypothese zu überprüfen, wird der F -Test durchgeführt, für dessen Prüfgröße F gilt [90, 92]:

$$F = \frac{MS_{zw}}{MS_{in}} > F_{krit}(F_{G-1, K-G, \alpha}) \quad 58$$

MS_{zw} beschreibt hierbei die mittlere Quadratsumme zwischen den einzelnen Gruppen und MS_{in} die mittlere Quadratsumme innerhalb der Gruppen. Die Mittelung der Quadratsummen QS_{zw} bzw. QS_{in} erfolgt, indem diese durch die Freiheitsgrade (FG) geteilt werden. Die Gesamt-Freiheitsgrade ergeben sich als $(K - 1)$, wobei K gleich der Gesamtanzahl von Beobachtungen ist. Für die Freiheitsgrade zwischen den Gruppen gilt $(G - 1)$ mit G als Anzahl der Faktorstufen und für die Freiheitsgrade innerhalb der Gruppen gilt $(K - G)$. Die berechnete Prüfgröße wird für die Beurteilung mit einem tabelliertem kritischen F -Wert mit $(G - 1, K - G, \alpha)$ verglichen, zu finden z. B. bei [93]. Die Ergebnistabelle einer ANOVA ist schematisch in der folgenden Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Schematische Ergebnistabelle der ANOVA.

Streuungs- ursache	Freiheitsgrade (FG)	Quadratsumme (QS)	Mittlere Quadratsumme (MS)	F-Wert
Unterschiede zwischen den Gruppen	$G - 1$	QS_{zw}	$MS_{zw} = \frac{QS_{zw}}{G - 1}$	$F = \frac{MS_{zw}}{MS_{in}}$
Unterschiede innerhalb der Gruppen	$K - G$	QS_{in}	$MS_{in} = \frac{QS_{in}}{K - G}$	
Gesamt	$K - 1$			

Für mehrere Messläufe mit sechs coulometrischen Sensoren in befeuchtetem Helium ergeben sich die in Tabelle 10 aufgelisteten Werte für die gasspezifischen Parameter A und B nach der nichtlinearen Anpassung (Gleichung 54). Insgesamt sind es somit 33 Werte für A bzw. B , das heißt $K = 33$ und $G = 6$. Die Werte für A variieren hierbei von maximal $-96,16$ °C bis minimal $-101,66$ °C und die von B liegen zwischen $8,24$ °C bis $9,09$ °C.

Die Ergebnisse der durchgeführten ANOVA für die beiden Parameter sind in Tabelle 11 aufgelistet. Bei der Anzahl der Freiheitsgrade und dem gewählten Signifikanzniveau (5; 32; 0,05) beträgt der kritische F -Wert 2,572.

Tabelle 10: Nichtlineare Parameter A und B für die gasspezifische Funktion für die Messung der Spurenfeuchte in Helium ($\alpha = 0,05$) [55].

Parameter A / °C						
Messung	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6
1	-100,05	-97,64	-96,39	-97,25	-97,86	-101,66
2	-97,43	-96,26	-96,16	n. b.	-97,52	-93,81
3	-97,23	-96,71	-96,75	n. b.	-98,33	n. b.
4	-98,53	-97,61	-97,74	-94,98	-98,70	-97,29
5	-98,30	-97,54	-97,58	-95,21	-98,72	-96,85
6	-99,02	-98,23	-98,76	-96,58	-99,22	-98,44
Parameter B / °C						
Messung	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6
1	8,71	8,52	8,24	8,50	8,47	9,09
2	8,61	8,44	8,42	n. b.	8,48	8,31
3	8,60	8,54	8,56	n. b.	8,65	n. b.
4	8,76	8,66	8,69	8,45	8,70	8,72
5	8,75	8,66	8,69	8,53	8,73	8,67
6	8,83	8,74	8,84	8,70	8,78	8,87

n.b.: nicht bestimmt

Die berechneten *F*-Werte für *A* und *B* sind 2,064 beziehungsweise 0,968 und deren Vergleich mit dem kritischen Wert zeigt, dass sie geringer sind und somit ist die Nullhypothese bestätigt für die Messung in Helium. Durch die ANOVA konnte also bewiesen werden, dass es keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Parametern *A* aus mehreren Messläufen mit unterschiedlichen Sensorelementen gibt. Selbiges konnte durch die ANOVA für den Parameter *B* bestätigt werden. Ausgehend von diesen Ergebnissen können gemittelte Werte für beide Parameter aus allen Messungen in Helium berechnet werden.

Tabelle 11: Ergebnisse für die ANOVA für die Parameter A und B bei der Spurenfeuchtemessung in Helium bei einem Signifikanzniveau α von 0,05 [55].

Parameter A				
Streuungsursache	FG	QS	MS	F-Wert
Unterschiede zwischen den Gruppen	5	19,292	3,858	2,064
Unterschiede innerhalb der Gruppen	27	50,477	1,869	
Gesamt	32	69,768		
Parameter B				
Unterschiede zwischen den Gruppen	5	0,145	0,028	0,986
Unterschiede innerhalb der Gruppen	27	0,792	0,029	
Gesamt	32	0,936		

Für die Messung in Stickstoff, synthetische Luft, Helium, Kohlenstoffdioxid und Distickstoffmonoxid haben sich die in Tabelle 12 dargestellten Werte für die gemittelten Parameter A und B ergeben nach erfolgreicher Prüfung mittels ANOVA. Ebenfalls angegeben sind die Unsicherheiten deren Berechnung in Abschnitt 3.2.3 beschrieben ist.

Tabelle 12: Zusammenfassung der ermittelten Parameter der gasspezifischen Funktionen für die Feuchtemessung in Helium, syntetischer Luft, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Distickstoffmonoxid und dessen maximale Messunsicherheit [55].

Gasmatrix	$A /$ °C	$u(A) /$ °C	$B /$ °C	$u(B) /$ °C	$\delta t_{f,SD}^* /$ °C	$U(T_f) /$ K	Datenpunkte
Helium	-97,59	0,22	8,63	0,04	0,69	1,60	8580
Synthetische Luft	-97,26	0,17	8,68	0,03	0,54	1,30	8580
Stickstoff	-96,73	0,17	8,68	0,04	0,69	1,60	10380
Distickstoffmonoxid	-90,70	0,20	7,99	0,03	0,68	1,60	6780
Kohlenstoffdioxid**	-92,05	0,07	8,37	0,02	0,49	1,10	2520

*entspricht $S_{x,y}$

**nur zwei Sensoren untersucht daher wenig Datenpunkte

3.2.1.1 Vergleich der Anpassungsfunktionen für die Spurenfeuchtemessungen in Helium, Stickstoff und synthetischer Luft

Innerhalb dieses Abschnitts werden die Ergebnisse der Messungen in Helium, Stickstoff und synthetischer Luft miteinander verglichen. In der Abbildung 14 sind die gasspezifischen Funktionen für Helium (gelb), Stickstoff (schwarz) und synthetische Luft (rot) zusammen in einem Diagramm dargestellt. Die Darstellung erfolgt in einer halblogarithmischen Darstellung, dabei ist auf der x -Achse linear die Frostpunkttemperatur t_f und auf der y -Achse logarithmisch die Stromstärke I aufgetragen. Die Funktionen von synthetischer Luft, Stickstoff und Helium liegen hierbei fast an identischer Position. Zusätzlich zu den gasspezifischen Funktionen sind noch deren Unsicherheiten mittels Fehlerbalken eingezeichnet.

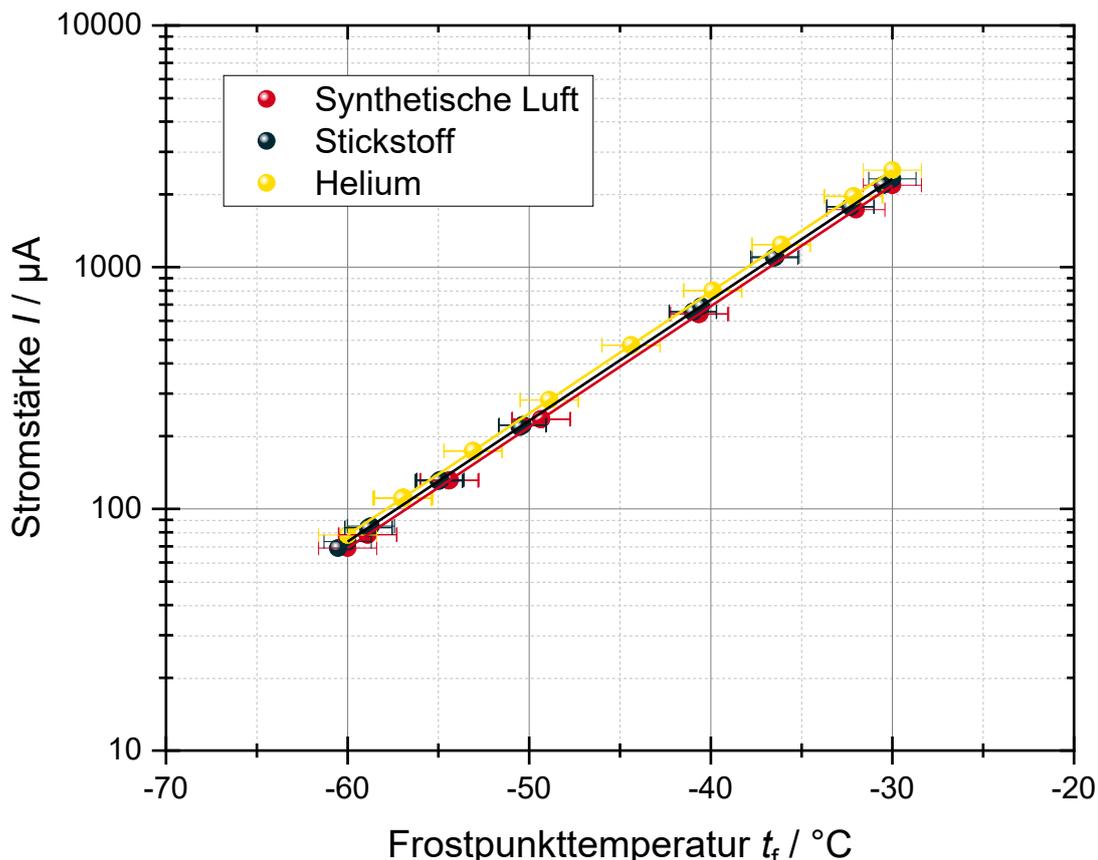


Abbildung 14: Gegenüberstellung der Anpassungsfunktionen für die Spurenfeuchtemessung in synthetischer Luft (rot), Stickstoff (schwarz) und Helium (gelb) [55].

Die dargestellten Funktionen lauten mit den gaspezifischen Parametern A und B (siehe Tabelle 12) folgendermaßen:

$$I_{\text{Luft}} = \exp\left(\frac{t_f + 97,23}{8,68}\right) \quad 59$$

$$I_{\text{N}_2} = \exp\left(\frac{t_f + 96,73}{8,68}\right) \quad 60$$

$$I_{\text{He}} = \exp\left(\frac{t_f + 97,59}{8,63}\right) \quad 61$$

Ein quantitativer Vergleich hinsichtlich der resultierenden Stromstärken der drei gaspezifischen Funktionen ist in Tabelle 13 dargestellt. Hierfür wurden jeweils vier unterschiedliche Frostpunkttemperaturen t_f in die Anpassungsfunktionen eingesetzt und somit die resultierenden Stromstärken I berechnet.

Tabelle 13: Vergleich der Anpassungsfunktionen hinsichtlich der gemessenen Stromstärke bei unterschiedlichen Feuchten, berechnet mit den Gleichungen 59, 60 und 61 [55].

Frostpunkttemperatur	Sättigungsdampfdruck nach SO	Synthetische Luft	Helium	Stickstoff
$t_f / ^\circ\text{C}$	e_i / hPa	$I_{\text{Luft}} / \mu\text{A}$	$I_{\text{He}} / \mu\text{A}$	$I_{\text{N}_2} / \mu\text{A}$
-60	0,011	73,16	77,92	68,82
-50	0,039	231,53	248,26	217,81
-40	0,128	732,73	790,95	689,33
-30	0,379	2318,90	2519,92	2181,54

Tabelle 14 zeigt den Vergleich der einzelnen gasspezifischen Anpassungsfunktionen (synthetische Luft, N₂ und He) untereinander hinsichtlich der Frostpunkttemperatur t_f . Als Referenzsystem wurde die gasspezifische Funktion für synthetische Luft gewählt. Die berechneten Stromstärken der gasspezifischen Funktionen bei unterschiedlichen Feuchten, siehe Tabelle 13, wurden in die Funktion für synthetische Luft eingesetzt. Die resultierende Differenz zwischen den Anpassungsfunktionen berechnet sich wie folgt:

$$\Delta T_f = t_{f, j} - t_{f, \text{Luft}}(I_j) \quad 62$$

wobei j entweder Stickstoff oder Helium ist.

So ergibt sich zum Beispiel bei dem Vergleich zwischen Stickstoff und synthetischer Luft bei einer Frostpunkttemperatur von -60 °C eine Abweichung von 0,53 K. Die Berechnung ist hierbei die folgende:

$$\Delta T_f = -60 \text{ } ^\circ\text{C} - t_{f, \text{Luft}}(I_{\text{N}_2} = 68,82 \mu\text{A}) = -60 \text{ } ^\circ\text{C} + 60,53 \text{ } ^\circ\text{C} = 0,53 \text{ K}$$

Die Differenzen zwischen synthetischer Luft und Stickstoff belaufen sich über den gesamten Feuchtebereich auf 0,53 K und sind somit unter der Berücksichtigung der Unsicherheiten beider Funktionen vernachlässigbar. Selbiges zeigt sich bei dem Vergleich zwischen Helium und synthetischer Luft, wobei die Differenzen zwischen -0,55 K bis -0,72 K liegen je nach Feuchtebereich.

Tabelle 14: Vergleich der Anpassungsfunktionen für die Spurenfeuchtemessung in Stickstoff bzw. Helium mit der Funktion für synthetische Luft [55].

Stickstoff, $U(T_f) = 1,60 \text{ K}$				
Berechnete Stromstärke $I_{\text{N}_2} / \mu\text{A}$	68,82	217,81	689,33	2181,54
Synthetische Luft, $U(T_f) = 1,30 \text{ K}$	-60,53	-50,53	-40,53	-30,53
$\Delta T_f / \text{K}$	0,53	0,53	0,53	0,53
Helium, $U(T_f) = 1,60 \text{ K}$				
Berechnete Stromstärke $I_{\text{He}} / \mu\text{A}$	77,92	248,26	790,95	2519,92
Synthetische Luft, $U(T_f) = 1,30 \text{ K}$	-59,45	-49,39	-39,34	-29,28
$\Delta T_f / \text{K}$	-0,55	-0,61	-0,66	-0,72

Es kann anhand der berechneten Ergebnisse davon ausgegangen, dass die coulometrische Spurenfeuchtemessung nahezu unbeeinflusst ist von den Gasen synthetische Luft, Stickstoff oder Helium. Selbiges Ergebnis kann wahrscheinlich auch für die anderen Edelgase angenommen werden, es wurde jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit überprüft.

3.2.1.2 Vergleich der Anpassungsfunktionen für die Spurenfeuchtemessungen in Distickstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und synthetischer Luft

Dieser Abschnitt befasst sich mit dem Vergleich der Spurenfeuchtemessungen in Distickstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und synthetischer Luft. Für die durchgeführten Messungen in N_2O und CO_2 haben sich die folgenden Anpassungsfunktionen ergeben:

$$I_{N_2O} = \exp\left(\frac{t_f + 90,70}{7,99}\right) \quad 63$$

$$I_{CO_2} = \exp\left(\frac{t_f + 92,04}{8,37}\right) \quad 64$$

Die Parameter A und B beider Funktionen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Werte von den Parametern der Anpassungsfunktion für die Messung in synthetischer Luft. In Abbildung 15 sind die resultierenden Anpassungsfunktionen für die Messung in Distickstoffmonoxid (grün) und Kohlenstoffdioxid (orange) dargestellt. Zusätzlich ist die Funktion für synthetische Luft (Gleichung 59) in rot abgebildet, die weiterhin als Referenzsystem betrachtet wird.

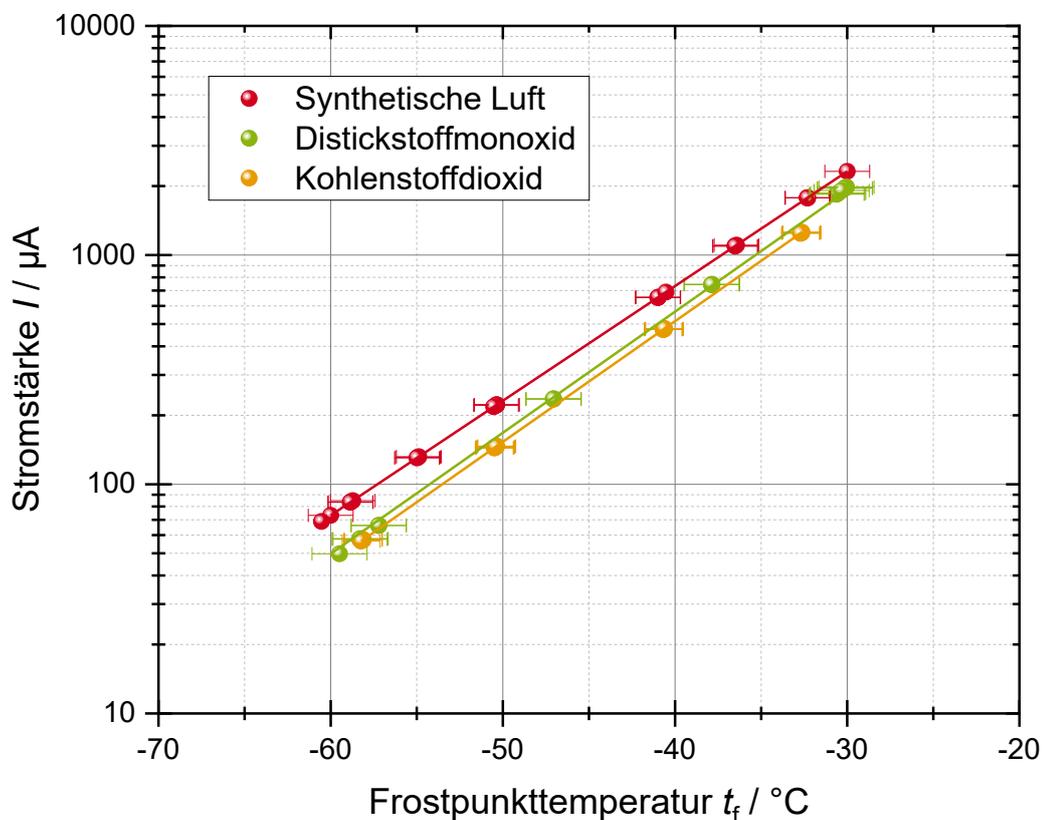


Abbildung 15: Gegenüberstellung der Anpassungsfunktionen für die Spurenfeuchtemessung in synthetischer Luft (rot), Distickstoffmonoxid (grün) und Kohlenstoffdioxid (orange).

Werden nun unterschiedliche Gasfeuchten in die Gleichungen eingesetzt, ergeben sich die in Tabelle 15 aufgelisteten Stromstärken für die Messungen in N_2O und CO_2 , zusätzlich aufgeführt sind nochmals die Stromstärken für die Messung in synthetischer Luft. Ebenfalls mitangegeben ist das Verhältnis ψ_j zwischen gemessener Stromstärke im jeweiligen Gas ($j = N_2O$ oder CO_2) zum Referenzsystem synthetische Luft bei gleicher Frostpunkttemperatur, welches sich folgendermaßen ausdrücken lässt:

$$\psi_j = \frac{I_j(t_f)}{I_{Luft}(t_f)} \quad 65$$

Zum Beispiel ist die resultierende Stromstärke bei einer Frostpunkttemperatur von -60 °C in synthetischer Luft bei $73,16\ \mu A$, dagegen in Distickstoffmonoxid bei $46,63\ \mu A$ und in Kohlenstoffdioxid bei $45,97\ \mu A$. Also ist die gemessene Stromstärke in Distickstoffmonoxid im Vergleich zu der Messung in synthetischer Luft um ca. 36 % und in Kohlenstoffdioxid um ca. 37 % geringer bei diesem Feuchtegehalt. Bei steigenden Feuchten nähern sich die gasspezifischen Funktionen der Anpassungsfunktion von synthetischer Luft an. Bei einer Feuchte von -30 °C ist die gemessene Stromstärke in N_2O nur noch 14 % geringer als die in synthetischer Luft. In CO_2 sind die Stromstärken bei dieser Feuchte um 29 % niedriger.

Tabelle 15: Vergleich der Anpassungsfunktionen hinsichtlich der gemessenen Stromstärke bei unterschiedlichen Feuchten.

Frostpunkttemperatur	Synthetische Luft	Distickstoffmonoxid	Verhältnis	Kohlenstoffdioxid	Verhältnis
$t_f / \text{°C}$	$I_{Luft} / \mu A$	$I_{N_2O} / \mu A$	$\psi_{N_2O} / -$	$I_{CO_2} / \mu A$	$\psi_{CO_2} / -$
-60	73,16	46,63	0,64	45,97	0,63
-50	231,53	163,02	0,70	151,82	0,66
-40	732,73	569,88	0,78	501,42	0,68
-30	2318,90	1992,20	0,86	1656,04	0,71

In Tabelle 16 finden sich die Ergebnisse des Vergleichs der Anpassungsfunktionen hinsichtlich der resultierenden Frostpunkttemperatur t_f . Es wurde hierbei wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben vorgegangen.

Zwischen Distickstoffmonoxid und synthetischer Luft zeigen sich deutliche Unterschiede in den resultierenden Feuchten. So würde eine gemessene Frostpunkttemperatur von -60 °C in N_2O in einer Stromstärke von $46,63\ \mu A$ resultieren. Dagegen würde dieser Stromwert in synthetischer Luft nur einer Feuchte von $-63,91\text{ °C}$ entsprechen, es ergibt sich somit eine Differenz von $-3,91\text{ K}$. Mit steigenden Feuchtegehalten nimmt diese Differenz jedoch ab, so ist sie bei einer Frostpunkttemperatur von -30 °C nur noch $-1,21\text{ K}$. Diese Differenzen, zu mindestens im Feuchtebereich -40 °C bis -60 °C liegen außerhalb der Unsicherheiten der Funktionen, welche für synthetische Luft $1,30\text{ K}$ und für Distickstoffmonoxid $1,60\text{ K}$ sind.

Selbiges Ergebnis zeigt sich im Vergleich der Feuchtemessungen zwischen Kohlenstoffdioxid und synthetischer Luft. Am größten ist die Differenz bei niedrigen Frostpunkttemperaturen (-60 °C) mit $-4,00\text{ K}$. Bei einer Frostpunkttemperatur

von -30 °C liegt sie dagegen nur noch bei -2,89 K. Die Differenz wird also wie bereits beim Distickstoffmonoxid mit steigender Feuchte niedriger. Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass sich in beiden Gasen weitere Effekte auf der Elektrodenoberfläche abspielen müssen, die die herkömmlich ablaufenden Reaktionen beeinflussen.

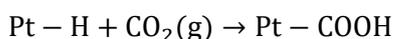
Tabelle 16: Vergleich der Anpassungsfunktionen für die Feuchtemessung in Distickstoffmonoxid bzw. Kohlenstoffdioxid mit der Funktion für synthetische Luft.

Distickstoffmonoxid, $U(T_f) = 1,60 \text{ K}$				
Berechnete Stromstärke $I_{\text{N}_2\text{O}} / \mu\text{A}$	46,63	163,02	569,88	1992,20
Synthetische Luft, $U(T_f) = 1,30 \text{ K}$	-63,91	-53,05	-42,18	-31,32
$\Delta T_f / \text{K}$	-3,91	-3,05	-2,18	-1,21
Kohlenstoffdioxid, $U(T_f) = 1,10 \text{ K}$				
Berechnete Stromstärke $I_{\text{CO}_2} / \mu\text{A}$	45,97	151,82	501,42	1656,04
Synthetische Luft, $U(T_f) = 1,30 \text{ K}$	-64,00	-53,63	-43,26	-32,89
$\Delta T_f / \text{K}$	-4,00	-3,63	-3,26	-2,89

- Diskussion der Messung in CO_2

Mögliche Ursachen für die geringeren Stromstärken bei der Messung in Kohlenstoffdioxid im Vergleich zur Messung in synthetischer Luft bei gleicher Feuchte werden im Folgenden diskutiert. Messungen in CO_2 sind laut Lück mit coulometrischen Hygrometern ohne Einschränkungen möglich [21]. Nakamura (1973) hat dies bestätigt und berichtet über keine signifikanten Messsignalunterschiede zwischen CO_2 und N_2 [94]. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass sich sowohl Lück als auch Nakamura nicht auf die in dieser Arbeit verwendeten Sensorelemente beziehen, sondern auf das originale Keidel-Design.

Eine Vermutung an dieser Stelle ist eine Beteiligung des Elektrodenmaterials, also Platin. Innerhalb der Literatur finden sich keine Angaben zu einer direkten Adsorption von CO_2 -Molekülen an Platinelektroden, jedoch wird von möglichen Reaktionen im Zusammenspiel mit chemisorbierten Wasserstoff gesprochen [95, 96]. Bei der beschriebenen Reaktion reagiert das H^+ -Ion mit Pt und es entstehen dabei Pt-H-Verbindungen. Im nächsten Schritt (Gleichung 66) kann es bei hohen Potentialen zu einer Reaktion des Kohlenstoffdioxids mit dieser Verbindung kommen, wobei eine Carboxy-Gruppe entsteht:



66

Von der Anwesenheit von H^+ -Ionen kann bei dem coulometrischen Sensorprinzip ausgegangen werden und daher ist die Bildung von Carboxy-Gruppen möglich. Durch eine weitere Reaktion mit H^+ -Ionen kann aus dieser Gruppe dann Methansäure werden oder wohl möglich höhere Carbonsäuren.

Gleichung 67 zeigt beispielhaft das Reaktionsgleichgewicht zwischen Methansäure, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid. Die Methansäure kann aufgrund des CO_2 -Partialdrucks im Messgas nicht zu CO_2 und H_2 elektrolysiert werden, dagegen kann die Elektrolyse der Phosphorsäuren weiterhin für das Sensorsignal sorgen.



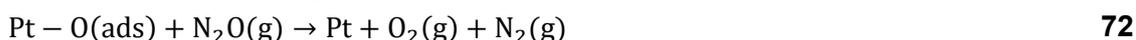
Ebenfalls beachtet werden sollte ein mögliches Gleichgewicht zwischen Phosphorsäure und Kohlensäure auf der Sensoroberfläche in der Form [97]:



Bei diesem Gleichgewicht würde selbiger Fall wie oben eintreten, so dass die Phosphorsäuren weiterhin elektrolysiert werden und für das Sensorsignal sorgen. Die Kohlensäure dagegen würde, aufgrund des CO_2 -Partialdruck des Messgases, nicht elektrolysiert werden.

- Diskussion der Messung in N_2O

Da die gemessenen Stromstärken in N_2O geringer sind im Vergleich zur Messung in synthetischer Luft bei gleicher Feuchte müssen Vorgänge ablaufen, die entweder die Phosphorsäure durch Nebenreaktionen beeinflussen oder Reaktionen die die Platinelektroden betreffen und somit die aktive Oberfläche beeinflussen. Innerhalb der Literatur finden sich zu der Thematik coulometrische Spurenfeuchtemessung in N_2O keine Ergebnisse und es gibt des Weiteren keine Angaben zu möglichen Reaktionen zwischen den Komponenten P_4O_{10} , H_3PO_4 und N_2O . Das N_2O an Platinoberflächen adsorbiert und in N_2 und O_2 aufgespalten werden kann, findet sich in [98-100]. Die katalytische N_2O -Zersetzung an Pt wird dabei durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben [98]:



Bei den stattfindenden Reaktionen wird N_2O an dem aktiven Zentrum des Platins gebunden und anschließend in N_2 und adsorbierten Sauerstoff aufgespalten. Letzt genannter kann dann entweder mit einem weiteren adsorbierten O-Molekül zu molekularem O_2 reagieren oder mit N_2O . Diese N_2O -Aufspaltung würde parallel zur normalablaufenden Wasserabsorption und -elektrolyse stattfinden, jedoch würde das N_2O , welches adsorbiert wird am Pt, die aktive Oberfläche reduzieren. Weniger aktive Fläche wiederum führt zu einer Reduzierung der stattfindenden Elektrolyse und somit ist die Stromstärke geringer.

Es wurden jedoch keine weiteren Untersuchungen neben den Feuchtemessungen durchgeführt und somit ist der beschriebene Vorgang nur ein denkbarer Ansatz für die Erklärung des Sachverhalts.

3.2.2 Spurenfeuchtemessungen in Wasserstoff

Innerhalb dieses Abschnittes wird über die Ergebnisse der Spurenfeuchtemessung in Wasserstoff berichtet. Eine Messung in Wasserstoff soll nur in geringen

Konzentrationen möglich sein, jedoch ist keine quantitative Angabe der Konzentration in der Literatur gegeben [21]. Da die in dieser Arbeit verwendeten coulometrischen Sensoren unterschiedlich zu denen aus der Literatur sind, wurden Versuche in reinen Wasserstoff durchgeführt, um mögliche Effekte zu untersuchen. Bei den Messungen, der Datenauswertung und der Unsicherheitsbetrachtung wurde analog zu den vorherigen Abschnitten vorgegangen.

In Abbildung 16 ist eine durchgeführte Messung der Spurenfeuchte in Wasserstoff mittels coulometrischen Sensoren dargestellt. Eine Auffälligkeit zeigt sich bei der Begutachtung der Kurvenverläufe im Vergleich zur Messung in synthetischer Luft, die gemessenen Stromstärken sind höher trotz selbigen Frostpunktbereiches.

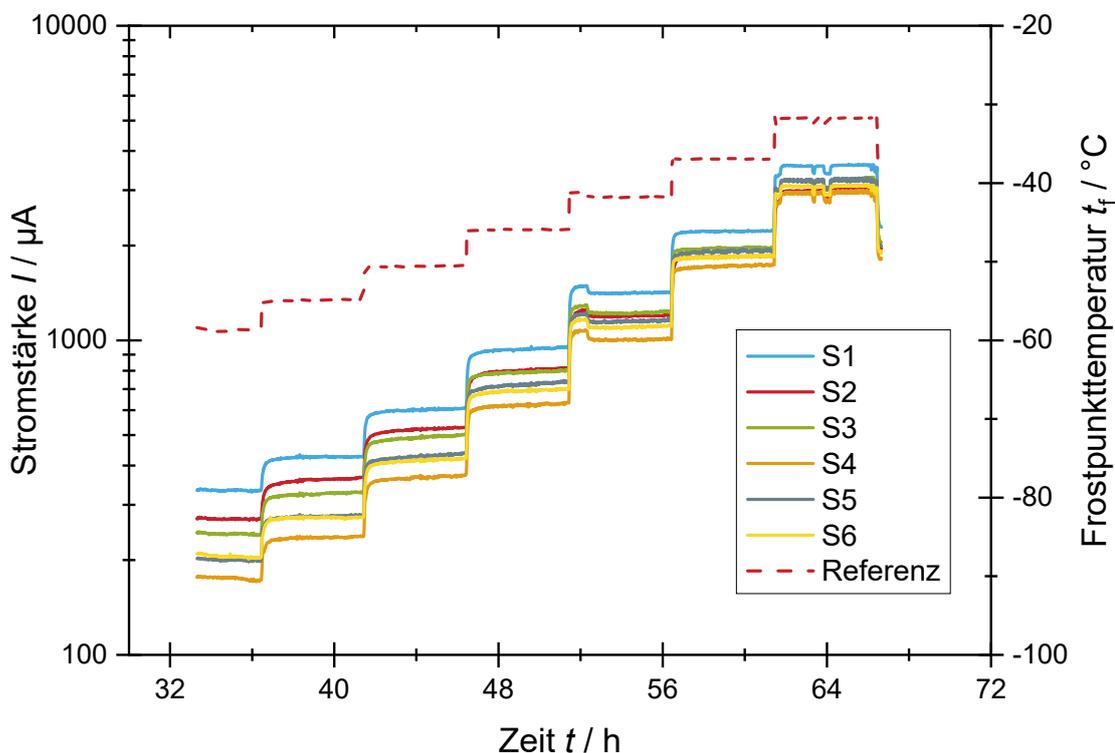


Abbildung 16: Spurenfeuchtemessung in befeuchtetem Wasserstoff mit coulometrischen Sensoren über die Zeit t in h.

Die bestimmten Parameter A und B der obigen und von weiteren Messungen in befeuchtetem Wasserstoff sind in Tabelle 17 dargestellt. Auffällig ist das die Parameter A und B deutlich unterschiedlich sind bezüglich des Zahlenwertes zu denen bestimmt bei der Messung in synthetischer Luft ($A = -97,26$ °C und $B = 8,68$ °C). Des Weiteren zeigt sich eine deutlich größere Streuung zwischen den einzelnen Parametern für A und ebenfalls für die einzelnen Parameter für B . So liegt der höchste Wert für den Parameter A bei $-105,68$ °C und der niedrigste Wert bei $-132,20$ °C, also eine Differenz von $26,52$ °C. Beim Parameter B reicht die Spanne der Werte von $9,25$ °C bis $12,14$ °C.

Tabelle 17: Nichtlineare Parameter A und B für die gasspezifische Funktion für die Messung der Spurenfeuchte in Wasserstoff [55].

Parameter A / °C						
Messung	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6
1	-126,63	-125,38	-111,09	n. b.	n. b.	n. b.
2	-132,20	-125,54	-113,61	n. b.	n. b.	n. b.
3	-125,28	-121,31	-115,67	-107,60	-110,60	-111,69
4	-121,76	-119,90	-113,86	-105,68	-108,30	-109,13
5	-125,10	-131,15	-124,59	-109,41	-114,29	-112,46
6	-123,63	-121,16	-115,24	-112,22	-121,06	-126,83
Parameter B / °C						
Messung	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6
1	11,48	11,72	10,08	n. b.	n. b.	n. b.
2	12,14	11,82	10,53	n. b.	n. b.	n. b.
3	11,51	11,25	10,40	9,48	9,79	9,97
4	11,02	11,02	10,15	9,25	9,46	9,63
5	11,42	12,45	11,51	9,71	10,20	10,03
6	11,29	11,32	10,25	9,89	11,10	11,73

n.b.: nicht bestimmt

In Tabelle 18 ist das Ergebnis der ANOVA für die Spurenfeuchtemessung in Wasserstoff mit sechs Sensoren dargestellt. Bei der vorliegenden Anzahl von Freiheitsgrade und dem gewählten Signifikanzniveau (5; 29; 0,05) beträgt der kritische *F*-Wert 2,62 und die berechneten *F*-Werte für die Parameter A und B sind 8,829 bzw. 9,199. Der Vergleich zeigt, dass die berechneten *F*-Werte der Parameter größer sind als die tabellierten, somit ist die Nullhypothese ungültig und die Alternativhypothese ist erfüllt. Durch die ANOVA konnte gezeigt werden, dass es deutliche statistische Unterschiede zwischen den gemessenen Gasfeuchten der einzelnen Sensorelemente gibt und jeder Sensor somit eine individuelle Kalibrierung benötigt.

Tabelle 18: Ergebnisse der ANOVA von Parameter A and B für die Spurenfeuchtemessung in Wasserstoff ($\alpha = 0,05$) [55].

Parameter A				
Streuungsursache	FG	QS	MS	F-Wert
Unterschiede zwischen den Gruppen	5	1074,667	214,933	8,829
Unterschiede innerhalb der Gruppen	24	584,266	24,344	
Gesamt	29	1658,933		
Parameter B				
Unterschiede zwischen den Gruppen	5	15,519	3,104	9,199
Unterschiede innerhalb der Gruppen	24	8,098	0,337	
Gesamt	29	23,617		

Die Ursache für die Unterschiede und die relativ großen Streuungen zwischen den einzelnen Parametern von A bzw. B liegt begründet in dem Rekombinationseffekt (Erläuterung im Punkt 2.1.5.1). Jedoch zeigt sich anhand der Parameter auch, dass der Effekt bei jedem verwendeten Sensorelement trotz gleicher Bauweise und gleichem Beschichtungsschema unterschiedlich stark ausgeprägt ist.

Um einen quantitativen Eindruck über das Ausmaß des Rekombinationseffektes zu bekommen, werden die Anpassfunktionen mit den höchsten und niedrigsten Werten für die Parameter A und B mit der Funktion für synthetische Luft (Gleichung 59) verglichen. Die betrachteten Funktionen mit der maximal (Gleichung 73) und minimal resultierenden Stromstärke (Gleichung 74) für die Messung in befeuchtetem Wasserstoff lauten:

$$I_{\text{H}_2}(S1, 2) = \exp\left(\frac{t_f + 132,20}{12,14}\right) \quad 73$$

$$I_{\text{H}_2}(S4, 4) = \exp\left(\frac{t_f + 105,68}{9,25}\right) \quad 74$$

3.2.2.1 Vergleich der Anpassfunktionen für die Spurenfeuchtemessung in Wasserstoff und synthetischer Luft

In diesen Abschnitt sollen die ermittelten Anpassfunktionen für die Spurenfeuchtemessungen in Wasserstoff mit der vorher ermittelten Funktion für die Messung in synthetischer Luft verglichen werden. In Tabelle 19 sind die Werte für die Stromstärken, berechnet nach Gleichung 59, 73 und 74, ausgehend von unterschiedlichen Frostpunktemperaturen zwischen -30 °C bis -60 °C dargestellt. Zusätzlich zu diesen Werten findet sich noch das Verhältnis ψ_j zwischen gemessener Stromstärke in Wasserstoff und Luft bei gleicher Frostpunktemperatur, welches sich nach Gleichung 65 berechnet.

Anhand der Werte sind deutliche Unterschiede zwischen den resultierenden Stromstärken bei den Messungen in synthetischer Luft und Wasserstoff erkennbar. Zum Beispiel resultiert eine Frostpunktemperatur von -60 °C in synthetischer Luft in einer Stromstärke von $73,16\text{ }\mu\text{A}$ und in Wasserstoff dagegen von $382,71\text{ }\mu\text{A}$ bzw. $139,54\text{ }\mu\text{A}$. Für die maximale Funktion (Gleichung 73) ergibt sich für das Verhältnis bei einer geringeren Feuchte von -60 °C ein Wert von $5,23$, welches sich dann bei höheren Feuchten von -30 °C auf $1,95$ verringert. Bei der minimalen Funktion (Gleichung 74) fällt dagegen das Verhältnis wesentlich geringer aus, bei -60 °C beträgt es $1,91$ und bei -30 °C beträgt es $1,54$. Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass sich beide Sensoren während den Messungen trotz gleicher Bauweise und Beschichtung unterschiedlich verhalten.

Tabelle 19: Vergleich der resultierenden Stromstärke bei der Messung in befeuchtetem Wasserstoff und synthetischer Luft. Zusätzlich angegeben ist das Verhältnis der Stromstärke gemessen in Wasserstoff zur Stromstärke in synthetischer Luft bei gleicher Frostpunktemperatur.

Frostpunkt- temperatur	Synthetische Luft	Wasserstoff		Verhältnis	
		I_{H_2} (S1, 2) / μA max	I_{H_2} (S4, 4) / μA min	$\psi_{S1,2} / -$	$\psi_{S1,2} / -$
-60	73,16	382,71	139,54	5,23	1,91
-50	231,53	872,19	411,36	3,77	1,78
-40	732,73	1987,69	1212,62	2,71	1,65
-30	2318,90	4529,88	3574,65	1,95	1,54

Diesen Sachverhalt hat auch schon Czuha in seiner Arbeit beschrieben mit der folgenden Aussage: „*The use of the moisture cell on hydrogen streams has shown some anomalous effects. The observed electrolytic currents are as much as fifty times greater than the expected theoretical currents. The effect is not predictable and considerable variation is observed from cell to cell*“ [57].

In seiner Arbeit werden drei mögliche Reaktionsmechanismen für den Rekombinationseffekt dargestellt und diskutiert. Der für Czuha am wahrscheinlichsten stattfindende Mechanismus beruht auf dem Zusammenspiel zwischen Wasserstoff und Platinoxid, welches an der Anode entsteht. Die Möglichkeit der Platinoxid-Bildung wurde auch von Laitinen et al. und Anson et al. untersucht und als denkbare Ursache für den Rekombinationseffekt beschrieben [64, 65]. Weitere Untersuchungen diesbezüglich wurden von Sawyer durchgeführt [101]. Für die stattfindenden Reaktionen an der Platinoberfläche nennt Czuha folgende Reaktionsgleichungen [57]:



Bei hohen Wasserstoffgehalten im Messgas kommt es zur Reduktion des an der Anode entstandenen Platinoxids mit Wasserstoff, wobei Wasser entsteht (Gleichung 75). In einem weiteren Schritt kommt es zur Elektrolyse dieses Wassers und das Platinoxid wird erneut oxidiert (Gleichung 76). Diese beiden Reaktionsschritte können unkontrolliert mehrfach ablaufen und so in einem starken Messfehler resultieren.

Der beschriebene Mechanismus erscheint am sinnvollsten, da sich Platinoxid auf der Sensoroberfläche bildet, welches durch EDX-Aufnahmen bestätigt wurde (Anhang I) [66].

Ausgehend von den während dieser Arbeit durchgeführten Spurenfeuchtemessungen in reinem Wasserstoff konnte gezeigt werden, dass sich Messungen in diesem mit coulometrischen Sensoren als komplex und schwierig erweisen, da das Ausmaß des Rekombinationseffektes nicht vorhersehbar ist. Wie sich der Rekombinationseffekt bei Messungen in Gasen mit weniger Wasserstoff verhält, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

3.2.3 Messunsicherheit der coulometrischen Spurenfeuchtemessung

Am Beispiel von synthetischer Luft soll im folgenden Abschnitt die Berechnung der Messunsicherheit der gasspezifischen Funktionen gezeigt werden. Für die anderen Gase wurde selbes Berechnungsschema angewandt. Die Bestimmung der Messunsicherheiten basiert auf dem „Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)“ [102, 103]. Für die Berechnung der Unsicherheiten wurde die Software GUM Workbench (Fa. METRODATA GmbH) verwendet.

Die folgenden Einflussgrößen fließen in die Unsicherheitsbetrachtungen ein:

- die einzelnen gasspezifischen Parameter der Anpassfunktion, also A und B , und dessen Standardmessunsicherheit
- die Reststandardabweichung der Anpassfunktion
- die Unsicherheit der Stromstärkemessung mittels kalibriertem Digitalmultimeter
- Die Unsicherheit der Kalibrierung und Auflösung des Referenzgerätes

Die Modellgleichung für die Unsicherheit der gasspezifischen Funktionen lautet folgendermaßen [55, 84]:

$$t_f = \left(B \cdot \ln\left(\frac{I}{C}\right) + A \right) + \delta t_{f,SD} + \delta t_{f,Res} + \delta t_{f,Cal} \quad 77$$

Für die Budgetgleichung der Standardmessunsicherheit ergibt sich somit:

$$u(t_f) = \sqrt{\left(\frac{\partial t_f}{\partial B} \cdot u(B)\right)^2 + \left(\frac{\partial t_f}{\partial I} \cdot u(I)\right)^2 + \left(\frac{\partial t_f}{\partial A} \cdot u(A)\right)^2 + \left(\frac{\partial t_f}{\partial \delta t_{f,SD}} \cdot u(\delta t_{f,SD})\right)^2 + \left(\frac{\partial t_f}{\partial \delta t_{f,Res}} \cdot u(\delta t_{f,Res})\right)^2 + \left(\frac{\partial t_f}{\partial \delta t_{f,Cal}} \cdot u(\delta t_{f,Cal})\right)^2} \quad 78$$

und für die erweiterte Messunsicherheit hinsichtlich der Frostpunktemperatur gilt:

$$U(T_f) = k_{MU} \cdot u(t_f) \quad 79$$

mit dem Erweiterungsfaktor k_{MU} . Bei einem Wert von 2 für k_{MU} beträgt die Wahrscheinlichkeit bei der Annahme einer Normalverteilung ungefähr 95,45 %.

Die Unsicherheitsbeiträge der einzelnen berücksichtigten Parameter sind in Tabelle 20 aufgelistet. Die Referenzfeuchte t_f wurde mit einem Taupunktspiegelhygrometer (S4000 TRS, Fa. Michell Instruments), welches im Feuchtebereich von -90 °C bis $+10$ °C kalibriert ist, bestimmt. Die Standardunsicherheit der Kalibrierung beträgt dabei maximal $0,182$ °C über den gesamten generierten Bereich bei einer rechteckigen Unsicherheitsverteilung. Zusätzlich besitzt die Auflösung des Hygrometers eine Standardunsicherheit von $5,77 \cdot 10^{-3}$ °C, ebenfalls rechteckig verteilt. Die Unsicherheit der Umkehrfunktion (Gleichung 55) beinhaltet neben den Unsicherheiten der einzelnen Parameter A , B und C noch die Unsicherheit der gemessenen Stromstärke. Diese wird mit einem kalibriertem Digitalmultimeter (3458A, Fa. Agilent) bestimmt und dessen Unsicherheit beträgt $0,7$ % (rechteckig). Für eine Stromstärke von 2000 μ A ergibt sich somit eine Standardunsicherheit $u(I)$ von 14 μ A.

Tabelle 20: Unsicherheitsbudget für die Frostpunktemperaturbestimmung in synthetischer Luft mittels coulometrischer Sensoren [55].

Parameter	Wert	Standardunsicherheit	Verteilung	Beitrag
B	8,68 °C	0,03 °C	N	0,23 °C
I	2000,0 µA	14 µA	R	0,06 °C
C	1 µA	-	-	0,17 °C
A	-97,26 °C	0,17 °C	N	-
$\delta t_{f,SD}$	0,0 °C	0,541 °C	N	0,541 °C
$\delta t_{f,Cal}$	0,0 °C	0,182 °C	R	0,18 °C
$\delta t_{f,Res}$	0,0 °C	$5,77 \cdot 10^{-3} \text{ °C}$	R	$5,77 \cdot 10^{-3} \text{ °C}$
Ergebnis	t_f	$(-31,30 \pm 1,30) \text{ °C}$		$k_{MU} = 2$

N: Normalverteilung

R: Rechteckverteilung

Die Standardunsicherheit der Parameter *A* und *B*, also $u(A)$ und $u(B)$, wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt und belaufen sich auf 0,17 °C bzw. 0,03 °C. Der Parameter *C* stellt nur eine Konstante dar und besitzt daher keinen Unsicherheitsbeitrag. Ergänzend zu den Unsicherheiten der einzelnen Parameter erfolgt noch eine Berücksichtigung der Reststandardabweichung der Funktion, also $\delta t_{f,SD}$ welche gleich $s_{y,x}$ ist. Für die Funktion von synthetischer Luft im Falle des vereinfachten Modells beträgt diese 0,541 °C.

Bei der Berücksichtigung aller Beiträge ergibt sich für die Unsicherheit der Funktion für die Spurenfeuchtemessung in synthetischer Luft eine maximale Unsicherheit von 1,30 K ($k = 2$). Insgesamt konnte mit den coulometrischen Sensoren in den Gasen synthetische Luft, Stickstoff, Distickstoffmonoxid und Helium mit einer erweiterten Messunsicherheit von kleiner 1,60 K die Spurenfeuchte bestimmt werden.

4 Einfluss von erhöhtem Gasdruck auf das Messsignal coulometrischer Hygrometer

Innerhalb dieses Kapitels wird über die Untersuchungen des Gaseinflusses auf das coulometrische Messprinzip berichtet. Laut der VDI/VDE Richtlinie 3514 Blatt 2 sind coulometrische Sensoren geeignet für die Feuchtebestimmung im Gasdruckbereich von 10 hPa bis 10.000 hPa (0,01 bar bis 10 bar) [24]. Jedoch geht die Richtlinie nicht von den in dieser Arbeit verwendeten planaren Sensorelementen aus, daher gilt es den genannten Gasdruckbereich zu überprüfen. In dieser Arbeit wurden in den durchgeführten Untersuchungen coulometrische Sensoren bei den absoluten Gasdrücken 2 bar, 5 bar, 10 bar und 15 bar getestet. Die drei erst genannten Gasdrücke wurden gewählt, weil sie Vielfache zum Umgebungsdruck darstellen und im normungstechnischen Bereich der Sensoren liegen. Die 15 bar befinden sich dagegen außerhalb der Richtlinie und die Ergebnisse könnten gegebenenfalls für eine Erweiterung der Richtlinie genutzt werden. Die nun folgenden Ergebnisse wurden teilweise schon im Rahmen der Konferenz „17th International Meeting on Chemical Sensors 2018 (IMCS)“ als Posterbeitrag vorgestellt [104].

4.1 Versuchsbeschreibung

Für die Untersuchung des Gasdruckeinflusses auf das coulometrische Messverfahren wurde der in Abbildung 17 dargestellte Versuchsaufbau, welcher an der BAM vorhanden ist, verwendet. Der Messplatz erlaubt die Feuchtegenerierung im Frost- bzw. Taupunkttemperaturbereich zwischen -75 °C bis $+20\text{ °C}$ bei absoluten Gasdrücken von 2 bar bis 100 bar [105].

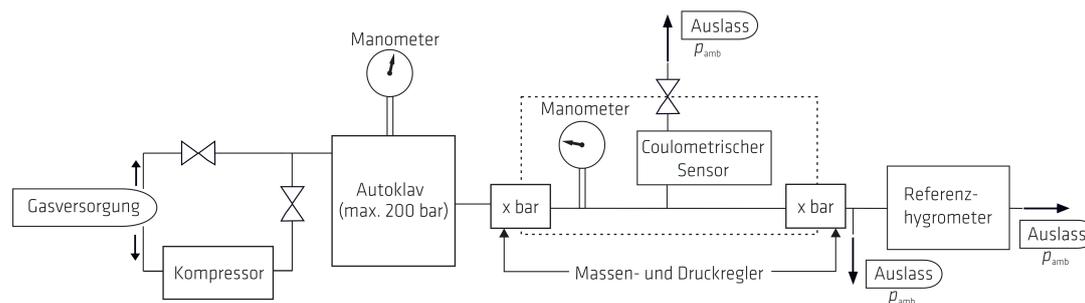


Abbildung 17: Ablaufdiagramm für die Versuche bei erhöhtem Gasdruck. Der Wert für x entspricht jeweils dem eingestellten Druck. p_{amb} : Umgebungsdruck.

Für die Feuchtegenerierung kann sowohl synthetische Luft aus Gasflaschen als auch Druckluft aus der BAM-Hausversorgung verwendet werden. Die Druckluft wird hierbei durch einen Kompressor bis maximal 200 bar in einem Autoklav (Fa. Parr Instrument Company) verdichtet und der Gasdruck wird dabei an einem analogen Manometer angezeigt. Der absolute Gasdruck im System kann stufenlos zwischen 1 bar bis 100 bar Überdruck und der Volumenstrom zwischen $0,1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ bis $2,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ mit Hilfe des digitalen Auswerte- und Regelsystems (E7100, Fa. Bronkhorst) geregelt werden.

Der eingestellte Gasdruck kann mittels eines Manometers (LEX1, Fa. KELLER AG) digital erfasst werden. Zusätzlich besitzt dieses Manometer noch einen Temperaturfühler und somit wird ebenfalls die Gastemperatur gemessen.

Da der ursprüngliche Messplatz nicht für die Messung mit coulometrischen Hygrometern, also verbrauchenden Sensoren, ausgelegt war, musste er dahingehend modifiziert werden. Dafür wurde an die ursprüngliche Messzelle eine Rohrverbindung zu der standardmäßig verwendeten Messzelle für coulometrische Sensoren adaptiert, siehe Abbildung 18 links. Am Auslass der Zelle befand sich zusätzlich zu einem Ventil ein Rotameter. Durch diesen Aufbau konnte sichergestellt werden, dass beim coulometrischen Sensoren exakt der eingestellte Gasdruck (gestrichelt umrahmter Bereich in Abbildung 17) herrscht und mittels des Ventils und des Rotameters konnte der Volumenstrom über den Sensor geregelt bzw. überprüft werden. Für die Referenzfeuchtemessung bei Umgebungsdruck wurde der DP30 (Fa. MBW) verwendet, siehe Abbildung 18 rechts. Vor dem Hygrometer befand sich ein Bypass und dadurch konnte sichergestellt werden, dass die Feuchte bei Umgebungsdruck bestimmt wird.

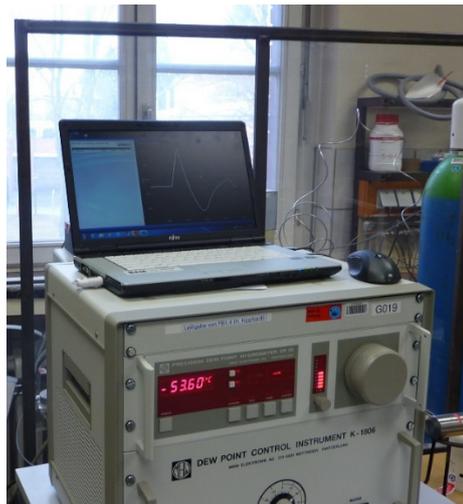


Abbildung 18: Adaptierung der coulometrischen Messzelle in den Messplatzaufbau (links), Messung der Referenzfeuchte bei Umgebungsdruck mit Hilfe des DP30 (rechts).

Die zusammengefassten Bedingungen für die durchgeführten Versuche sind die folgenden:

- Spannungsversorgung: $U_{KL} \text{ (DC)} = 25 \text{ V}$ mit Polaritätswechsel
- Sensorbeschichtung: 1:20 H_3PO_4 in Aceton
- Gasmatrix: Druckluft und synthetische Luft
- Volumenstrom zu jedem coulometrischen Sensor mit PTFE-Membran: $\dot{V} = (20 \pm 2) \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$
- Volumenstrom zum Referenzgerät: $\dot{V} = (40 \pm 2) \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$
- Umgebungstemperatur: $\vartheta = (23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$
- Umgebungsdruck: $p_{\text{amb}} = (960 \text{ bis } 1040) \text{ hPa}$
- Gasdruck: p_{abs} variabel (entspricht x bar in Abbildung 17)

4.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 19 ist eine coulometrische Spurenfeuchtemessung bei einem absoluten Gasdruck von 15 bar dargestellt. Der gelbe Verlauf zeigt die Messung der Frostpunkttemperatur t_f mittels Referenzhygrometer bei Umgebungsdruck über die Zeit t in min. Hierbei ist n blau der Verlauf des eingestellten Gasdrucks und in rot ist der berechnete Verlauf der coulometrischen Spurenfeuchtemessung aus der gemessenen Stromstärke I_{Druck} dargestellt. Der Berechnung zugrunde liegt, die mittels ANOVA überprüfte Funktion für synthetische Luft (Gleichung 59), welche gültig ist für die Messung bei Umgebungsdruck mit einer erweiterten Unsicherheit von 1,30 K.

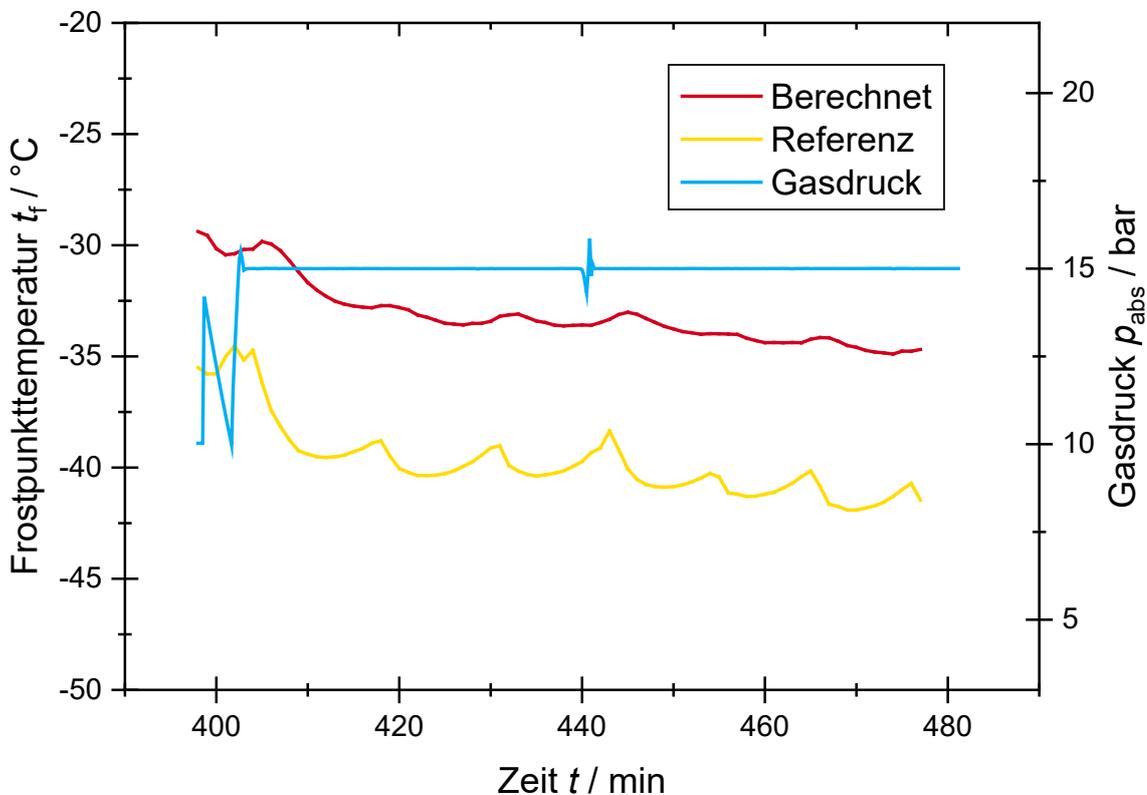


Abbildung 19: Coulometrische Feuchtemessung bei einem absoluten Gasdruck von 15 bar [104].

Zwischen dem Referenzwert bei Umgebungsdruck und dem coulometrischen Sensorsignal bei 15 bar zeigt sich eine deutliche Differenz. Die Differenzen ΔT_f berechnen sich hierbei mit Berücksichtigung von Gleichung 59 folgendermaßen [55]:

$$\Delta T_f = [8,68 \cdot \ln(I_{\text{Druck}}) - 97,26] - t_{f\text{Ref}} \quad \mathbf{80}$$

wobei I_{Druck} die gemessene Stromstärke des Sensors unter Druckeinfluss ist. In dem oben dargestellten Verlauf beträgt diese ungefähr 7 K und ist somit größer der Unsicherheit der Anpassfunktion ($U(t_f) = 1,3 \text{ K}$).

Zusätzlich zu der Feuchtebestimmung bei einem absoluten Gasdruck von 15 bar erfolgten weitere Untersuchungen bei den Drücken 2 bar, 5 bar und 10 bar. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich der resultierenden Differenzen bei allen Messungen ist in Abbildung 20 dargestellt. Anhand des Säulendiagrammes ist ersichtlich, dass die Differenzen zwischen dem Referenzwert bei Umgebungsdruck und dem gemessenen Sensorwert mit steigendem Druck wachsen. Bei einem absoluten Gasdruck von 2 bar sind die berechneten Differenzen noch kleiner 0,5 K und bei einem absoluten Druck von 15 bar dagegen schon bei ca. 7 K.

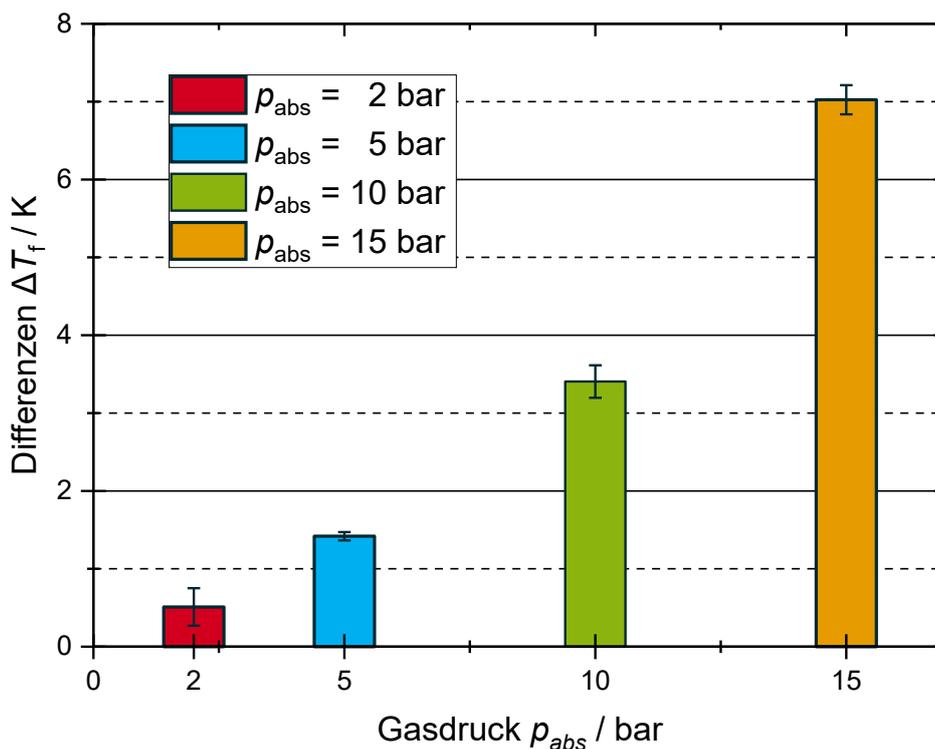
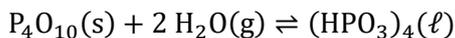


Abbildung 20: Zusammenfassung der Ergebnisse der Druckfeuchtemessung mittels coulometrischen Sensor bei absoluten Gasdrücken von 2 bar, 5 bar, 10 bar und 15 bar. Alle dargestellten Balken basieren auf sieben Messpunkten [104].

Aufgrund der Ergebnisse kann von einer Druckabhängigkeit der coulometrischen Spurenfeuchtemessung ausgegangen werden. Wie bereits in Abschnitt 2.1.5.2 beschrieben hat der Gasdruck keinen direkt ersichtlichen Einfluss auf das Faraday'sche Gesetz der Elektrolyse. Bei den durchgeführten Untersuchungen war jedoch

bei einem erhöhten Gasdruck eine Erhöhung der resultierenden Stromstärke im Vergleich zur gemessenen Stromstärke bei Umgebungsdruck zu beobachten.

Die Ursache für diese Erhöhung liegt begründet in einer Änderung des Gleichgewichts, welches sich oberhalb der Sensorbeschichtung einstellt und abhängig ist vom Gasdruck. Wird nun das Hydrolyse-Gleichgewicht (siehe Gleichung 40) als vereinfachtes Modell angenommen, führt eine Erhöhung von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ zu einer gleichzeitigen Steigerung von $(\text{HPO}_3)_4(\ell)$.



Das resultierende Gleichgewicht weicht dem äußeren Zwang, also der Druckerhöhung, aus, indem es das beteiligte Volumen bzw. die Anzahl von Molen verringert [4, 5, 106]. Da das molare Volumen der flüssigen Phase $V_{\text{m}}(\ell)$ wesentlich kleiner ist im Gegensatz zum molaren Volumen der Gasphase $V_{\text{m}}(\text{g})$, stellt es sich als energetisch am günstigsten für das Gleichgewicht dar diese Phase zu bevorzugen. Das heißt die Volumenverkleinerung erfolgt dadurch, dass Wasserdampf aus der Gasphase in der P_4O_{10} -Schicht absorbiert wird und somit in die flüssige Phase als $(\text{HPO}_3)_4$ oder anderen Phosphorsäuren übergeht. Durch dieses zusätzlich absorbierte und elektrolysierte Wasser steigt die resultierende Stromstärke.

Die Komponente $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ kann mit Hilfe des Wasserdampf-Partialdrucks e'_i ausgedrückt werden. Dieser berechnet sich nach dem Gesetz von Dalton bei einer Erhöhung des Gesamtdrucks um k , wie in Gleichung 25 beschrieben: $k \cdot p_{\text{ges}} = k \cdot e'_i + k \cdot p_{\text{tr Luft}}$

Wird nun von der oben dargestellten Messung (Abbildung 19) bei einem Gesamtdruck von 15 bar ausgegangen, gilt für den Wasserdampf-Partialdruck, dass er ca. das 15-fache des Partialdrucks bei Umgebungsdruck sein muss.

Eine Verdeutlichung soll nun anhand eines Rechenbeispiels erfolgen. Aus der gemessenen Frostpunktemperatur von $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ bei Umgebungsdruck berechnet sich nach Gleichung 16 ein Sättigungsdampfdruck von 0,128 hPa und unter Berücksichtigung von $f_i (= 1,0049)$ ergibt sich für den Wasserdampf-Partialdruck e'_i ein Wert von 0,129 hPa. Der Wasserdampf-Stoffmengenanteil x_v beträgt hier $127,3 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei Umgebungsdruck und verändert sich durch eine Druckerhöhung nicht. Jedoch verändert sich bei einer Druckerhöhung auf 15 bar der Sättigungsdampfdruck bzw. der Wasserdampf-Partialdruck. Für den Sättigungsdampfdruck ergibt sich ein Wert von 1,79 hPa und für den Wasserdampf-Partialdruck ein Wert von 1,91 hPa unter Berücksichtigung von f_i (1,062). Die Berechnung von f_i erfolgte mit den Gleichungen 21 bis 23. Bei Berücksichtigung dieser Werte folgt für die Drucktaupunkttemperatur t_{pd} bei 15 bar ein Wert von $-14,08 \text{ }^\circ\text{C}$.

Eine Annahme aus der durchgeführten Berechnung zum Wasserdampf-Partialdruck wäre nun, dass der coulometrische Sensor unter Druck stehend die 15-fache Stromstärke messen müsste bzw. den berechneten Drucktaupunkt von $-14,08 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese Annahme folgt der Überlegung, dass sich über dem Sensor ein 15-fach erhöhter Wasserdampf-Partialdruck einstellen würde. Nach den obigen Berechnungen und Überlegungen hätte die gemessene Stromstärke des Sensors, ausgehend vom Drucktaupunkt von $-14,08 \text{ }^\circ\text{C}$, 14599,02 μA betragen müssen. Jedoch war sie, unter

einem Gasdruck von 15 bar stehend, $1641,27 \mu\text{A}$, dies entspricht nach Umrechnung mit Gleichung 59 einer Frostpunktemperatur von ca. $-33 \text{ }^\circ\text{C}$. Es folgt, dass der 15-fache Wasserdampf Partialdruck nicht gleichbeutend ist mit einer Erhöhung der gemessenen Stromstärke um das 15 fache. Das Gleichgewicht über dem Sensor stellt sich also bei einem geringeren Wert ein, weil wahrscheinlich nur eine begrenzte Menge an hygroskopischer Schicht vorliegt.

Eine weitere Erklärung für diesen geringeren Wert könnte begründet liegen in der verwendeten Polymermembran, welche das Sensorelement während der Messung umgibt (siehe Abschnitt 3.1.3). Der Diffusionsvorgang des Wasserdampfes zum Sensor ist hierbei abhängig vom Partialdruckgefälle, also dem Unterschied des Wasserdampf-Partialdruckes außerhalb und innerhalb der Membran. Da wie oben beschrieben eine Erhöhung des Gesamtdrucks auch den Wasserdampf-Partialdruck erhöht, gilt gleiches auch für das Gefälle und daher findet ein größerer Stofftransport durch die Membran statt. Jedoch erhöht sich dieser Stofftransport wahrscheinlich nicht um das 15-fache, sondern nur um einen kleinen Anteil.

Es konnte ausgehend von den durchgeführten Messungen ein Einfluss des Gasdruckes auf das Sensorsignal der coulometrischen Hygrometer beobachtet werden. Es zeigte sich bei Gasdrücken, die größer Umgebungsdruck sind, ein höheres gemessenes Sensorsignal. Die Ursache hierfür liegt begründet in der Veränderung der Wasserdampf-Partialdrucks, welcher abhängt vom Gesamtdruck des Messgases.

Der verwendete Messplatz erlaubte nur die Testung eines coulometrischen Sensors zurzeit, ebenfalls war die Variation der generierten Feuchten sehr schwierig und die generierte Feuchte konnte nicht stundenlang aufrecht gehalten werden. Aufgrund dieser Problematiken sind die durchgeführten Experimente limitiert und somit können nur Vermutungen angestellt werden. Es kann somit nicht klar belegt werden, ob es sich bei den Abweichungen um systematische oder zufällige handelt. Für derartige Untersuchungen müsste ein komplett neuer Messplatz geplant und aufgebaut werden, welcher zum einen eine längere konstante Generierung erlaubt und welcher auch für die Testung von verbrauchenden Sensoren ausgelegt ist. Ebenfalls wäre es interessant Sensoren mit und ohne Polymermembran im Vergleich zu testen.

5 Untersuchung des Gastemperatureinflusses auf das coulometrische Messverfahren

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse der Untersuchungen von coulometrische Hygrometern bei verschiedenen Gastemperaturen vorgestellt und diskutiert. Laut VDI-Richtlinie 3514 Blatt 2 können coulometrische Hygrometer im Gastemperaturbereich von 0 °C bis 60 °C eingesetzt werden [24]. Nach Wernecke ist ein Einsatz auch bis zu einer Gastemperatur von -40 °C möglich [3]. Die durchgeführten Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurden daher in dem genannten Temperaturbereich bei 10 °C, 40 °C, 50 °C und 60 °C durchgeführt und zusätzlich wurde die Gastemperatur -20 °C untersucht. Die folgend dargestellten Ergebnisse wurden teilweise schon im Rahmen der Konferenz „IEEE SENSORS 2017“ als Posterbeitrag vorgestellt [107].

5.1 Planung und Aufbau des Versuchs

Für die Spurenfeuchtgenerierung wurde der Generator (siehe Abschnitt 3.1.1) verwendet, welcher mit dem Rohrleitungssystem der Klimakammer (MK 240, Fa. Binder) verbunden wurde. Der schematische Aufbau des Versuchs ist in Abbildung 21 dargestellt, wobei der gestrichelt-umrahmte Bereich die Klimakammer symbolisiert.

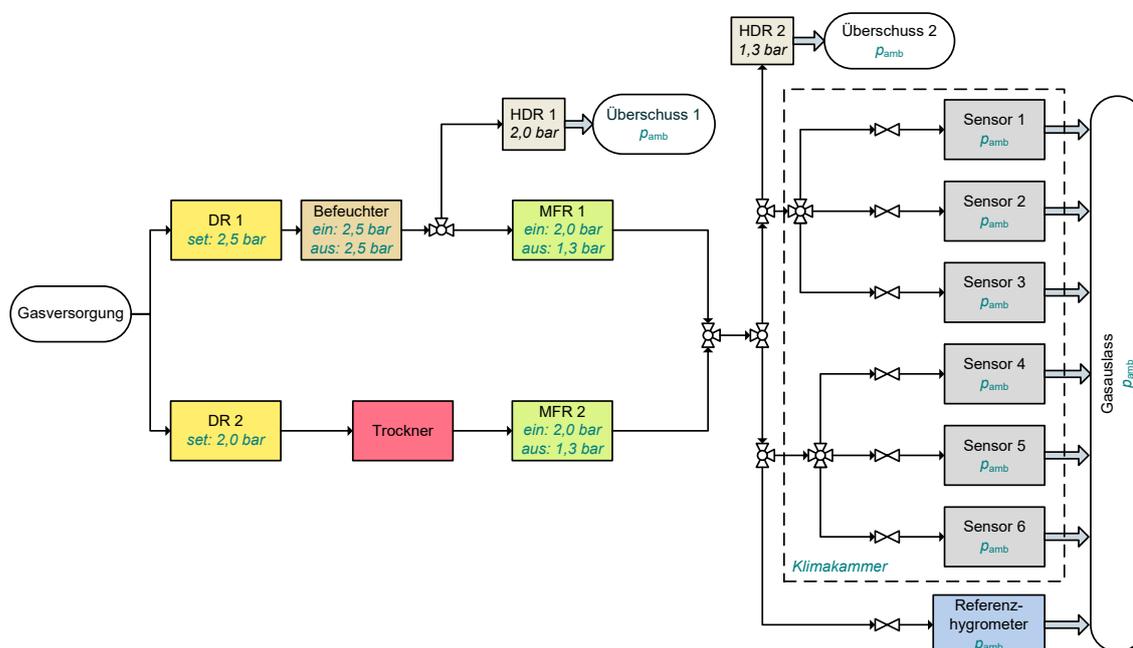


Abbildung 21: Schematischer Messplatzaufbau für die coulometrische Spurenfeuchtemessung bei unterschiedlichen Gastemperaturen. Die Sensoren 1 bis 6 befinden sich innerhalb der Klimakammer (gestrichelter Bereich) [107].

Innerhalb der Klimakammer wurden die coulometrischen Messzellen parallel zu einander angeordnet und das Referenzhygrometer befand sich außerhalb der Klimakammer. Die eingestellte Temperatur innerhalb der Klimakammer wurde mit Hilfe eines kalibrierten Pt100-Temperaturfühlers in der Nähe der coulometrischen

Messzellen bestimmt. Die gemessene Referenzgröße Frostpunkttemperatur t_f ist unabhängig von der Gastemperatur, solange sich die diese über der Frostpunkttemperatur befindet.

Für die durchgeführten Experimente wurden Feuchten im Frostpunkttemperatur-Bereich zwischen -60 °C bis -30 °C generiert und die Kammertemperatur betrug -20 °C , 10 °C , 40 °C , 50 °C oder 60 °C . Die zusammengefassten Bedingungen für die durchgeführten Messungen waren folgende:

- Spannungsversorgung: U_{KL} (DC) = 25 V mit Polaritätswechsel
- Sensorbeschichtung: 1:20 H_3PO_4 in Aceton
- Gasmatrix: Synthetische Luft
- Volumenstrom zu jedem coulometrischen Sensor mit PTFE-Membran: $\dot{V} = (20 \pm 2)\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$
- Volumenstrom zum Referenzgerät: $\dot{V} = (40 \pm 2)\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$
- Umgebungsdruck: $p_{\text{amb}} = (960\text{ bis }1040)\text{ hPa}$
- Gastemperatur: ϑ_{Gas} variabel

5.2 Ergebnisse und dessen Bewertung

Für einen besseren Vergleich wurde zusätzlich zu dem gemessenen Sensorsignal unter Temperatureinfluss noch die Anpassfunktion für synthetische Luft (Gleichung 59), welche gültig ist für eine Temperatur von $(23 \pm 1)\text{ °C}$, in die folgenden Grafiken aufgetragen. Sie wurde aus der gemessenen Referenzfeuchte des Taupunktspiegel-Hygrometers berechnet. Durch diese zusätzliche Auftragung ist ersichtlich, ob die Sensoren unter Temperatureinfluss höhere oder niedrigere Stromstärken messen.

5.2.1 Versuche bei den Gastemperaturen 40 °C , 50 °C und 10 °C

In Abbildung 22 ist die coulometrische Spurenfeuchtemessung bei einer Gastemperatur von 40 °C dargestellt. Zusätzlich zu den Sensorsignalen und der Referenzfeuchte ist noch wie oben beschrieben die Funktion bei Umgebungstemperatur in schwarz dargestellt. Die Referenzmessung durch das Taupunktspiegel-Hygrometer zeigt ein leichtes Driftverhalten der Feuchte über den gesamten Bereich. Dieses wurde durch Temperaturschwankungen des Raums hervorgerufen, welches die nach dem Wärmeleitfähigkeitsprinzip arbeitenden Massenflussregler beeinflusst hat. Die coulometrischen Sensoren haben hierdrauf ebenfalls mit einer leichten Drift reagiert.

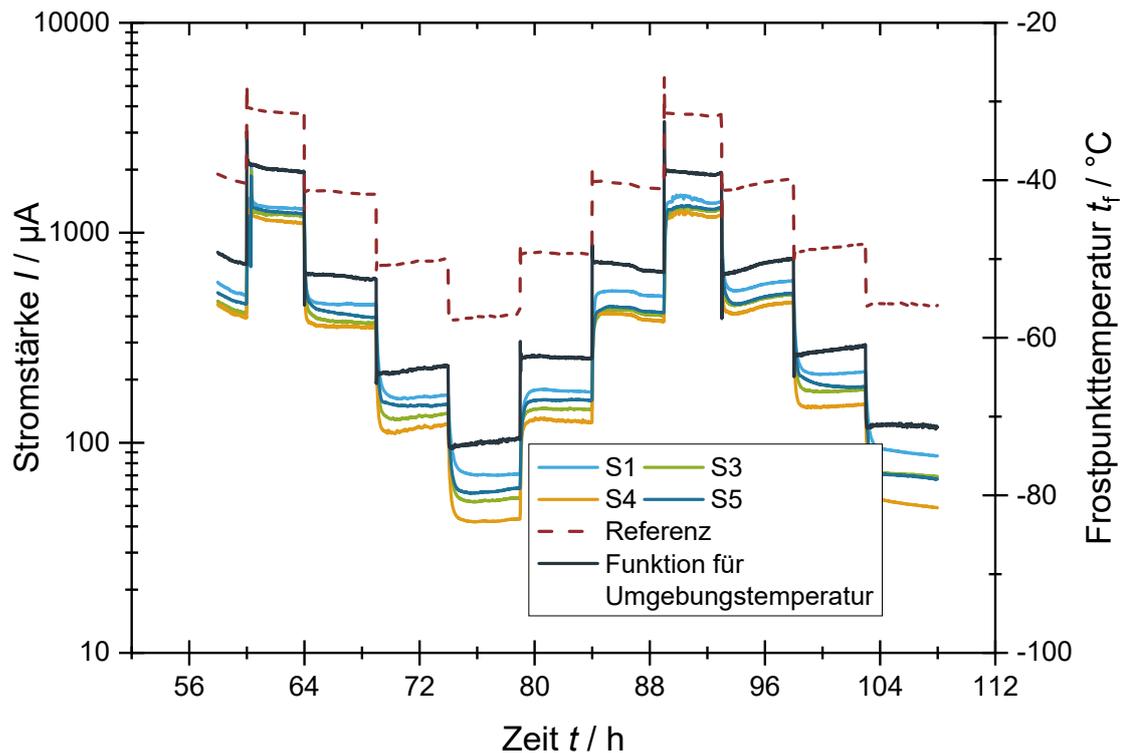


Abbildung 22: Coulometrische Spurenfeuchtemessung bei einer Gastemperatur von 40 °C.

Werden die Signale der vier coulometrischen Sensoren mit dem berechneten Sensorsignal für Umgebungstemperatur verglichen, zeigen sich geringere Stromstärkesignale bei den Sensoren unter Temperatureinfluss. Diese Reduzierung verdeutlicht sich auch anhand der berechneten Anpassfunktionen. Die bestimmten Anpassfunktionen für die Sensoren aus der Messung bei 40 °C lauten wie folgt:

$$I_{S1} = \exp\left(\frac{t_f + 94,62}{8,72}\right) \quad 81$$

$$I_{S3} = \exp\left(\frac{t_f + 88,72}{8,01}\right) \quad 82$$

$$I_{S4} = \exp\left(\frac{t_f + 85,92}{7,65}\right) \quad 83$$

$$I_{S5} = \exp\left(\frac{t_f + 89,07}{8,05}\right) \quad 84$$

Die Parameter A und B für die Funktion bei Umgebungstemperatur lauten $-97,23$ °C bzw. $8,68$ °C. Der Einfluss der Temperatur zeigt sich also sowohl am Wert von Parameter A als auch am Wert von B . Der Wert von B ist bei S1 mit $8,72$ °C ähnlich dem für Umgebungstemperatur, nur der Wert für A mit $-94,62$ °C liegt höher. Bei den anderen drei Anpassfunktionen unterscheiden sich die Werte für A deutlicher von dem für Umgebungstemperatur und auch der Wert von B ist bei S3, S4 und S5 kleiner als im Vergleich zur Funktion bei Umgebungstemperatur.

Eine Erklärung für die niedriger gemessenen Stromstärken bei den Messungen liegt wahrscheinlich begründet in der geringeren Wasserabsorption in der Sensorschicht. Diese Absorption hängt vom temperaturabhängigen Wasserdampf-Partialdruck ab, welcher sich über Schicht einstellt. In Abbildung 23 ist der Wasserdampf-Partialdruck

des Systems Wasser-Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Phosphorsäure-Konzentration für die Temperaturen 25 °C, 40 °C und 60 °C dargestellt [108]. Werden nun die Kurven für 25 °C und 40 °C verglichen, zeigt sich zum Beispiel bei einer Konzentration von 20 % H_3PO_4 ein Wasserdampf-Partialdruck von ca. 75 hPa bei 40 °C und bei 25 °C dagegen nur ca. 25 hPa. Bei einer Temperatur von 40 °C liegt somit mehr Wasser in der Dampfphase vor als wie bei 25 °C und somit ist bei 40 °C auch weniger Wasser in der Schicht absorbiert, welches elektrolysiert werden kann. Hinsichtlich der Ansprechdynamik der Sensoren gibt es keine Unterschiede im Vergleich zur Messung bei Umgebungstemperatur, in beiden Fällen werden die Endwerte in unter 1 h erreicht.

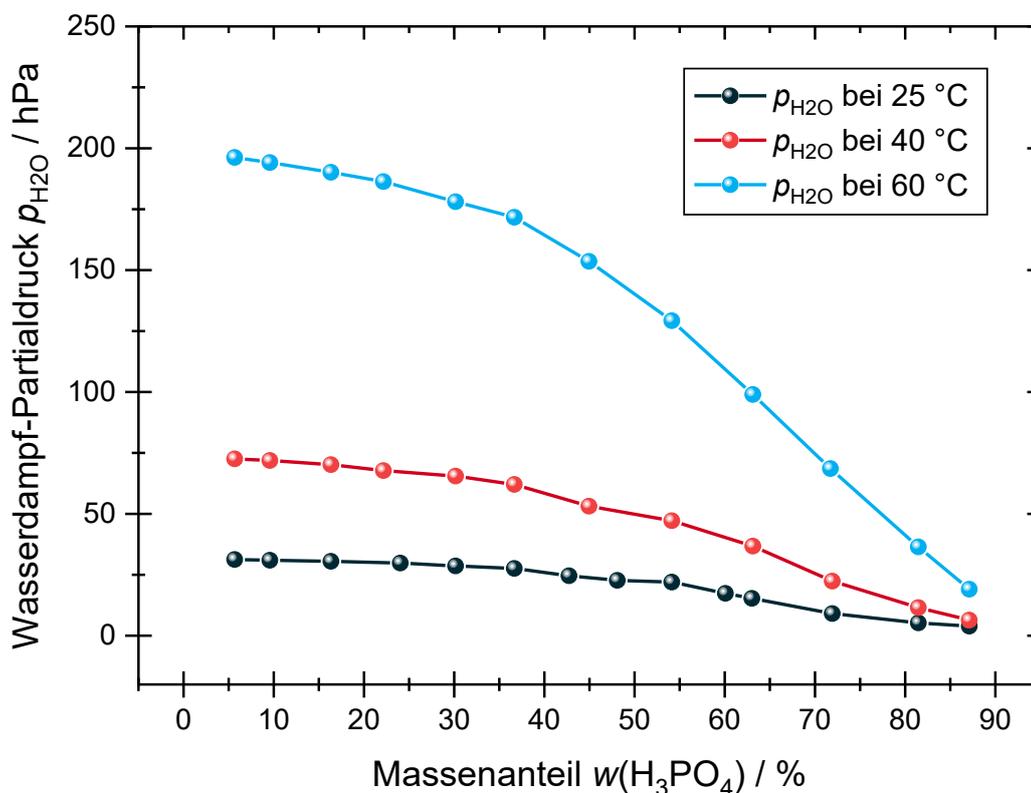


Abbildung 23: Wasserdampf-Partialdruck des Systems Wasser-Phosphorsäure als Funktion der Temperatur und Konzentration nach [108].

Bei einer Gastemperatur von 50 °C hat sich selbiges Verhalten hinsichtlich der Stromstärke signale wie bei 40 °C gezeigt. Jedoch zeigte sich bei zwei der getesteten Sensoren starkes Rauschverhalten des Signals. Auf dieses Rauschen wird bei der Messung bei einer Gastemperatur bei 60 °C genauer eingegangen.

In Abbildung 24 ist die Messung der Spurenfeuchte bei einer Gastemperatur von 10 °C dargestellt. Aus den Ergebnissen ist keine klare Abhängigkeit von der Gastemperatur erkennbar, zwar zeigen die Sensoren eine leichte Tendenz zu höheren Stromstärken, jedoch nicht über den gesamten Messverlauf. Höhere Stromstärken bedeuten es wird mehr Wasserdampf in der Sensorschicht absorbiert. Die Absorption ist, wie schon bei 40 °C erklärt, abhängig vom Wasserdampf-Partialdruck. Werte für diesen bei 10 °C

konnten jedoch nicht in der Literatur gefunden werden aber die Kurve wird unterhalb der Kurve für 25 °C (siehe Abbildung 23) liegen.

Die Tendenz zu höheren Werten zeigt sich bei tieferen Frostpunktemperaturen (-50 °C und -60 °C), also geringen Feuchtegehalten. Bei den höheren Feuchten zeigt sie sich dagegen dieses Verhalten nicht.

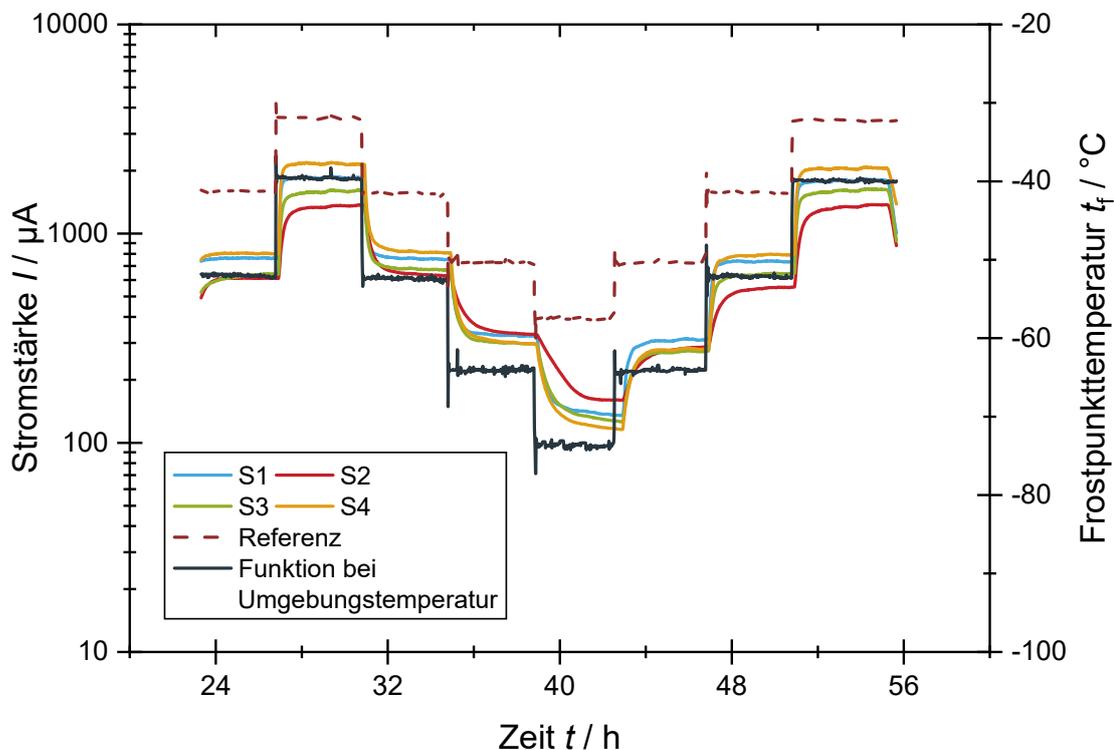


Abbildung 24: Coulometrische Spurenfeuchtemessung bei einer Gastemperatur von 10 °C.

5.2.2 Versuche bei einer Gastemperatur von -20 °C

Die Abbildung 25 zeigt die Messung der Spurenfeuchte mit coulometrischen Hygrometern bei einer Gastemperatur von -20 °C. Ausgehend von den Ergebnissen gibt es eine Tendenz, dass die Sensoren geringere Stromstärken messen bei dieser Temperatur im Vergleich zur Umgebungstemperatur. Ein beobachtetes Problem bei der Gastemperatur von -20 °C war jedoch, dass die eingestellte Dauer der Feuchte von 8 h zu niedrig gewählt war, um die konstanten Endpunkte der Sensorantworten zu erreichen. Da es keine konstanten Endwerte gab, wurde auf die Berechnung von Anpassfunktionen für die einzelnen Sensoren verzichtet. Nichtsdestotrotz erlauben die Ergebnisse Aussagen hinsichtlich der Ansprechdynamik der Sensoren bei tiefen Temperaturen zu machen.

Das träge Ansprechverhalten der Sensoren bei der Reduzierung der Feuchte im Messgas ist definitiv auf die niedrige Temperatur zurückzuführen. Dies hat auch schon Czuhä bei seinen Untersuchungen des coulometrischen Hygrometers nach Keidel beobachtet [52, 57].

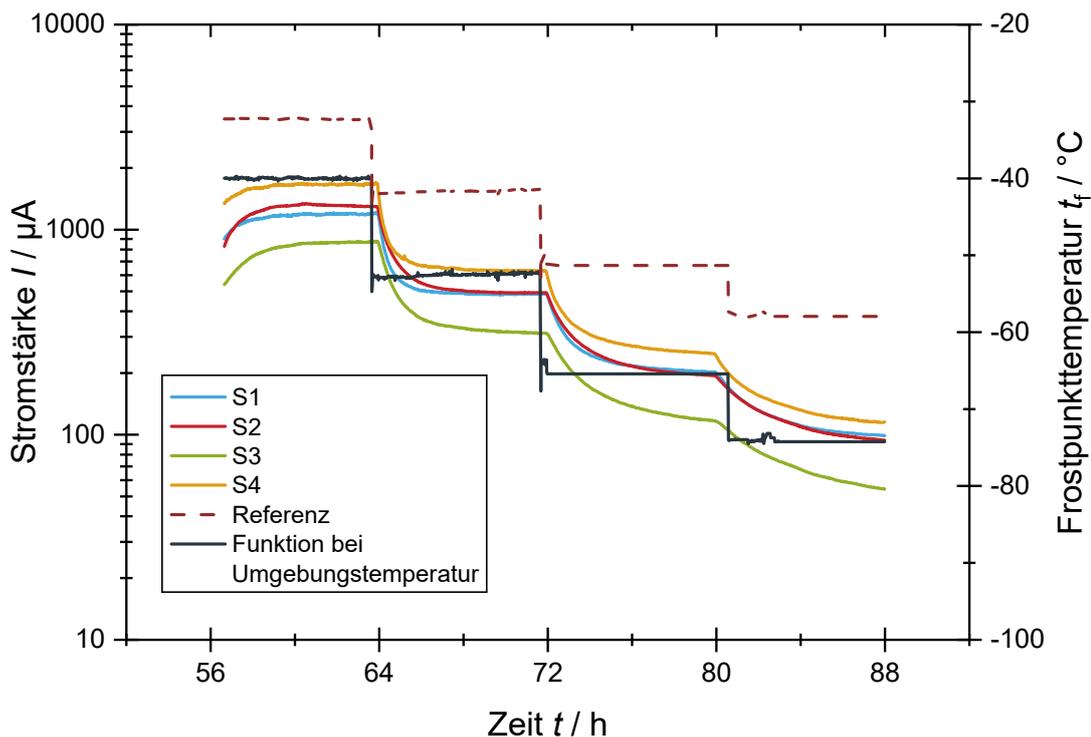


Abbildung 25: Coulometrische Spurenfeuchtemessung bei einer Gastemperatur von -20°C .

Selbiges Bild zeigt sich bei der Erhöhung der Feuchte im Messgas. In Abbildung 26 ist zum Vergleich das Ansprechverhalten der Sensoren bei Umgebungstemperatur dargestellt. Es zeigt sich hier, dass die coulometrischen Sensoren in unter einer Stunde einen konstanten Endwert erreichen bei einer Feuchtereduzierung.

Die Trägheit der Sensoren bei tiefen Temperaturen lässt sich mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 47) erklären. Umso niedriger die Temperatur ist, umso langsamer ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Weiterhin beeinflusst die Temperatur nach Czuhla die Viskosität der Phosphorsäure und somit die Migration der Ionen, also die Wanderung im elektrischen Feld [57]. Diese Verlangsamung der Ionen erklärt die Trägheit der Sensoren bei tiefen Temperaturen.

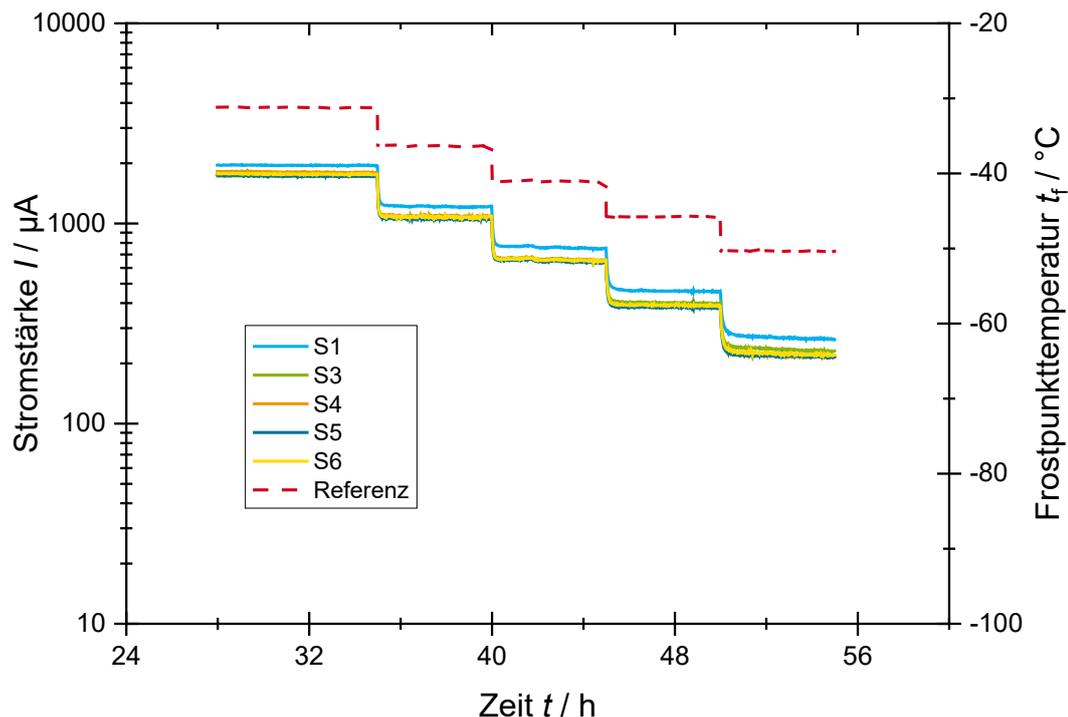


Abbildung 26: Ansprechverhalten der coulometrischen Sensoren bei Umgebungstemperatur.

5.2.3 Versuche bei einer Gastemperatur von 60 °C

In Abbildung 27 ist die Spurenfeuchtemessung mit coulometrischen Sensoren bei einer Gastemperatur von 60 °C dargestellt. Bei allen eingesetzten Sensoren haben sich bei dieser Gastemperatur Probleme gezeigt, welche sich durch starke Schwankungen des Signals äußern.

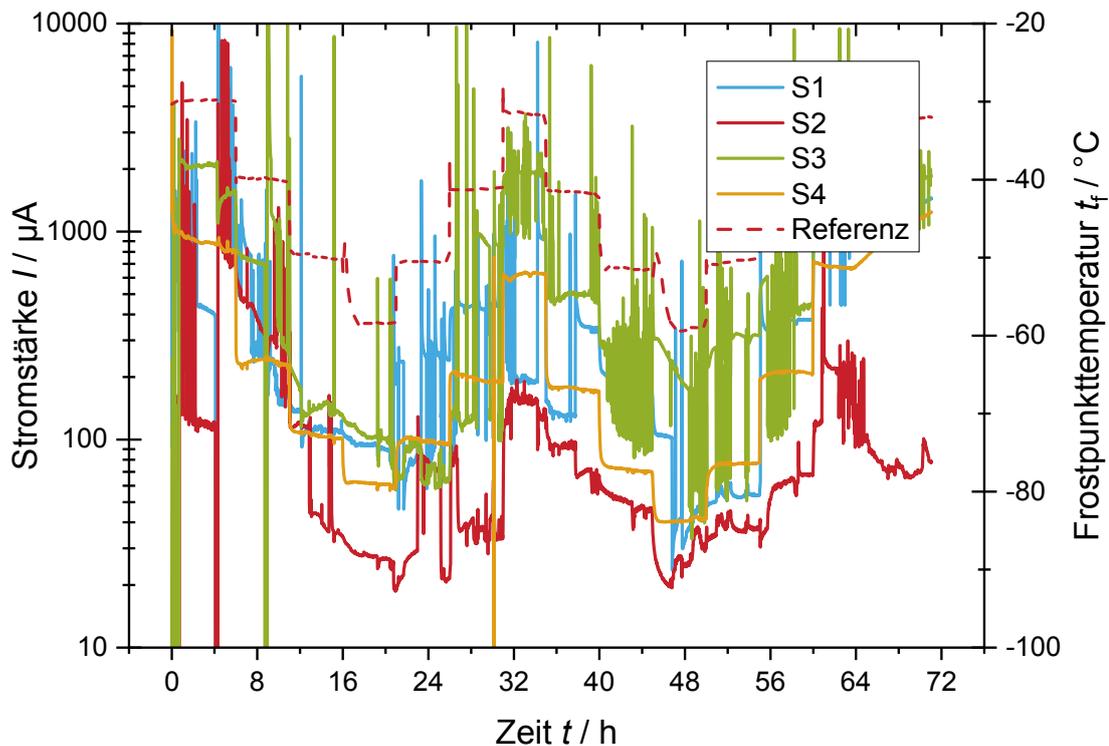


Abbildung 27: Coulometrische Spurenfeuchtemessung bei einer Gastemperatur von 60 °C.

Weiterhin zeigte sich dieses Problem bereits bei zwei von vier Sensoren bei der Messung bei 50 °C. Da dieses Problem bei anderen Messungen in so starker Ausprägung nie aufgetreten war, wird es wohl ein sensortechnisches Problem sein und kein Problem der Datenerfassung. Ebenfalls kann es nicht an der Feuchtegenerierung liegen, da diese vom Referenzhygrometer kontrolliert wird.

Eine denkbare Erklärung für den Ausfall der Sensoren liegt begründet in der Bildung von Platinoxid auf der Sensoroberfläche. Diese Bildung findet zwar auch schon bei Umgebungstemperatur statt, jedoch könnte sie aufgrund der erhöhten Temperatur während der Versuche beschleunigt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Oxidbildung wurde von Ota (1988) bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 10 °C bis 70 °C gezeigt [109]. Eine hohe Stromdichte ist ebenfalls förderlich für die Oxidbildung auf der Sensoroberfläche. Die entstehenden Platinoxid-Partikel führen zu Mikrokurzschlüssen auf der Sensoroberfläche und es kommt zum Versagen der Sensoren. Ausgehend von dem Ergebnis sind Messungen bei einer Gastemperatur von 60 °C mit den eingesetzten planaren Sensorelementen nicht möglich. Ebenfalls gestalten sich die Messungen bei 50 °C schwierig.

6 Ionische Flüssigkeiten als alternative Sensorbeschichtung

Dieses Kapitel berichtet über die ersten Versuche eine ionische Flüssigkeit als alternative Sensorbeschichtung für coulometrische Spurenfeuchtesensoren zu verwenden. Ionische Flüssigkeiten, siehe Abschnitt 2.3, zeichnen sich aufgrund ihrer ionischen Struktur durch eine Vielzahl von Eigenschaften aus, welche sie für Sensoranwendungen interessant machen. Die Eignung für die Bestimmung von unterschiedlichen Gaskomponenten mit IL-beschichteten Sensoren findet sich beispielsweise in diesem Patent von Eckhardt [110].

Ausgangspunkt für die Überlegungen die herkömmliche Sensorbeschichtung, basierend auf Phosphorsäuren zu ersetzen, war die Beschränkung auf Gase ohne basische Komponenten, die trügen Ansprechzeiten bei sehr geringen Feuchtegehalten, die Austrocknung der Schicht und die limitierte Lebensdauer bedingt durch die Bildung von Platinoxiden auf der Sensoroberfläche (siehe Abschnitt 2.1.5). Ionische Flüssigkeiten haben im Gegensatz zu P_4O_{10} und dessen Hydrolyseprodukten keinen Säurecharakter und dies könnte wiederum die Möglichkeit für Feuchtemessungen in basischen Gasen wie NH_3 erlauben. Die Lebenszeit der herkömmlichen Sensorbeschichtung ist vor allem aufgrund der Platinoxid-Bildung limitiert und daher bestand die Überlegung, ob durch den Einsatz einer ionischen Flüssigkeit eine höhere Lebensdauer erzielt werden könnte.

Die nun folgenden Ergebnisse wurden teilweise schon im Rahmen der Konferenzen „ALLSENSORS 2018“ und „Sensoren und Messsysteme 2018“ als Vortrag bzw. Posterbeitrag vorgestellt [111, 112].

6.1 Experimentelle Planung

Für die Feuchtegenerierung wurde der Messplatz aus Abschnitt 3.1.1 verwendet. Als Sensorbeschichtung wurde die ionische Flüssigkeit „1-Ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate“ (Fa. IoLiTec), kurz EMIM OMs¹³, eingesetzt. Die Strukturformel von EMIM OMs ist in Abbildung 28 dargestellt, sie besteht aus dem Kation „1-Ethyl-3-methylimidazolium“ und dem Anion „Methanesulfonate“.

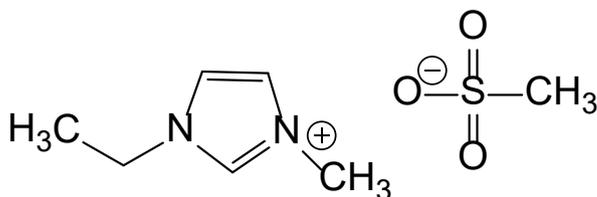


Abbildung 28: Strukturformel der ionischen Flüssigkeit EMIM OMs.



Abbildung 29: Verwendete ionische Flüssigkeit EMIM OMs

¹³ In der Literatur auch als [EMIM][MeSO₃] beschrieben

Die Entscheidung für diese IL basiert auf der Konsultation des Herstellers und einer Literaturrecherche, welche ergab, dass sich diese ionische Flüssigkeit stark hygroskopisch verhält und ein großes elektrochemisches Fenster¹⁴ besitzt [113, 114]. Trotzdem musste während der Versuche mit dieser Flüssigkeit die Spannung deutlich reduziert werden im Vergleich zu den Messungen mit der herkömmlichen Beschichtung aus H₃PO₄, welche bei 25 V durchgeführt werden. Diese Reduzierung war notwendig, da sich bei einer zu hohen Spannung die ionischen Flüssigkeiten zersetzt würden. In Tabelle 21 sind einige stoffliche Eigenschaften der verwendeten ionischen Flüssigkeit aufgezählt und in Anhang III findet sich das Analysezertifikat der eingesetzten ionischen Flüssigkeit.

Tabelle 21: Stoffeigenschaften der ionischen Flüssigkeit EMIM Oms, Werte bei 298 K nach [75]

Summenformel	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S
Molare Masse <i>M</i>	206,26 g·mol ⁻¹
elektrische Leitfähigkeit κ	2,7 mS·cm ⁻¹
Dichte ρ	1,24 g·cm ⁻³
Schmelztemperatur	< Umgebungstemperatur
kinematische Viskosität ν	160 mPas

Die zusammengefassten Bedingungen für die durchgeführten Versuche sind die folgenden:

- Spannungsversorgung: $U_{\text{KL}}(\text{DC}) = 4 \text{ V}$ mit Polaritätswechsel
- Gasmatrix: Druckluft
- Volumenstrom zu jedem coulometrischen Sensor mit PTFE-Membran: $\dot{V} = (20 \pm 2) \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$
- Volumenstrom zum Referenzgerät: $\dot{V} = (40 \pm 2) \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$
- Umgebungsdruck: $p_{\text{amb}} = (960 \text{ bis } 1040) \text{ hPa}$
- Umgebungstemperatur: $\vartheta = (23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$
- Sensorbeschichtung: EMIM OMs und EMIM OMs + SiO₂

6.2 Messergebnisse

6.2.1 Ionische Flüssigkeit als Sensorbeschichtung

In Abbildung 30 dargestellt ist der Signalverlauf der ersten Messungen mit drei coulometrischen Sensoren, welche mit einer ionischen Flüssigkeit beschichtet sind. Die Beschichtung der Sensoren erfolgte dabei durch „dip coating“ mit der unveränderten ionischen Flüssigkeit. Die resultierenden Messsignale der coulometrischen Sensoren 1 bis 3, dargestellt als Stromstärke *I*, sind linear auf der linken y-Achse aufgetragen und auf der rechten y-Achse befindet sich die generierte Feuchte, dargestellt als

¹⁴ Spannungsbereich, indem eine ionische Flüssigkeit elektrochemisch stabil gegen Oxidation und Reduktion ist

Frostpunkttemperatur t_f , über die Zeit t . Der Verlauf zeigt, dass die beschichteten Sensoren zwar auf Änderungen der Feuchte im Messgas reagieren, jedoch ergeben sich keine eindeutigen Sensorsignalverläufe. Jeder der Sensoren zeigt ein unterschiedliches Reaktionsverhalten auf die Änderungen der Gasfeuchte im Frostpunkttemperaturbereich zwischen -60 °C bis -30 °C .

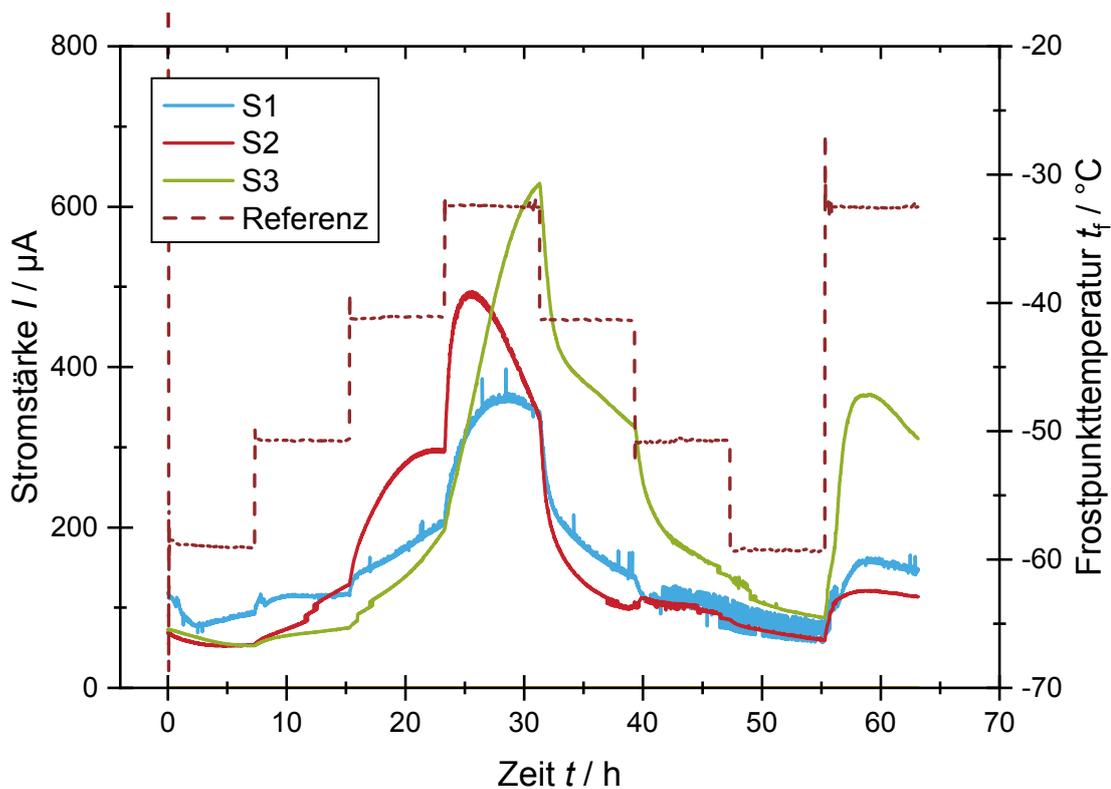


Abbildung 30: Erster Versuch mit coulometrischen Sensoren, die mit einer ionischen Flüssigkeit beschicht sind mittels dip coating [112].

Nach Beendigung der ersten Messung wurden die Sensoren aus den Messzellen ausgebaut und visuell analysiert. Exemplarisch ist Sensorelement 2 in der Abbildung 31 dargestellt. Auf dem Sensorelement zeigt sich eine eindeutige Migration der Schicht und somit eine inhomogene Verteilung der IL auf der Sensoroberfläche. Selbiges Bild hat sich auf den anderen Sensorelementen aus dem Versuch gezeigt.

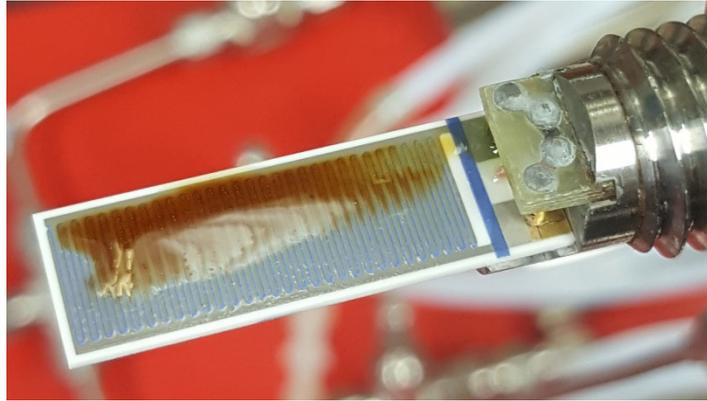


Abbildung 31: Ausgebautes coulometrisches Sensorelement 2 nach erster Messung [112].

6.2.2 Modifizierte Sensorbeschichtung aus der ionischen Flüssigkeit und Siliziumdioxid

Um eine bessere Fixierung der Schicht auf der Sensoroberfläche zu erzielen, wurde die IL mit mikro-skalgem Siliziumdioxid (5 – 15 μm , Fa. Acros organics) zu einem Gel vermischt im Mischungsverhältnis von ca. 1:1. Die adhäsionsverbessernden Eigenschaften eines Gels mit SiO_2 wurden schon für die H_3PO_4 -basierten Sensoren verwendet, um diese Lage unabhängiger zu machen [115]. Das gemischte IL- SiO_2 -Gel wurde mit Hilfe eines Silikonpinsels möglichst homogen verteilt auf die Sensorelemente aufgebracht.

Abbildung 32 zeigt die durchgeführte Messung mit den drei coulometrischen Sensoren beschichtet mit dem Gel bei unterschiedlichen Feuchtestufen über eine Dauer von ca. 220 h. Die Ergebnisse zeigen, dass die mit dem IL- SiO_2 -Gel beschichteten Sensoren deutlichere Signalverläufe ausweisen wie die mit der unveränderten IL beschichteten Sensoren. So reagieren alle drei Sensoren mit einem Anstieg der Stromstärke bei Erhöhung der Feuchte im Messgas und umgekehrt auf eine Reduzierung der Gasfeuchte. Allerdings bestehen weiterhin Unterschiede zwischen den Signalintensitäten. Ebenfalls zeigt sich bei Betrachtung des gesamten Messverlaufes eine Drift jedes Sensors bei konstanten Feuchtegehalten im Messgas. Eine weiterführende Frage diesbezüglich war, ob ein Endwert und somit ein konstantes Messsignal erreicht werden kann.

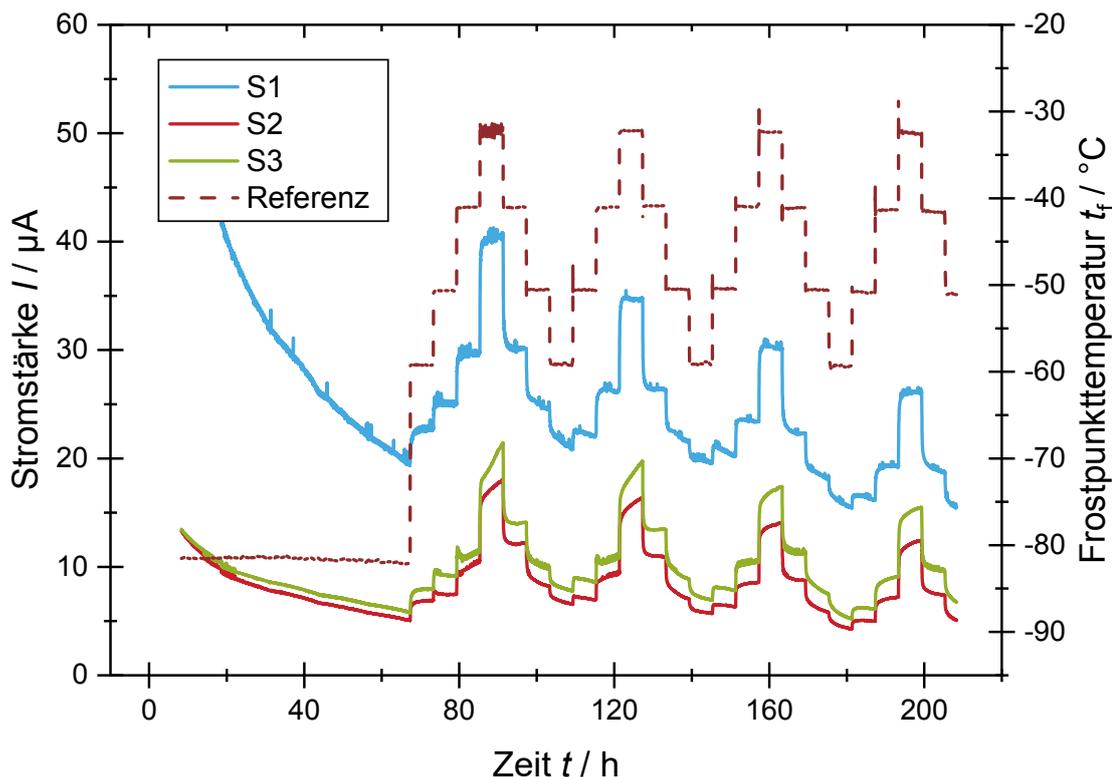


Abbildung 32: Coulometrische Spurenfeuchtemessung mit Sensoren, die mit einem Gel bestehend aus ionischer Flüssigkeit und Siliziumdioxid beschichtet sind [112].

Für die Überprüfung, ob es möglich ist einen Endwert des Sensorsignales zu erreichen, wurde ein trockenes Messgas generiert und über die Sensoren geleitet. Die Sensorelemente wurden vorher gereinigt und frisch beschichtet mit dem IL-SiO₂-Gel. In Abbildung 33 ist der Verlauf dieser durchgeführten Messung mit trockenem Gas dargestellt. Die Frostpunktemperatur t_f des Prüfgases betrug während des Versuches $(-81,22 \pm 0,39) \text{ } ^\circ\text{C}$ in dem Bereich 32 h bis 220 h. Durch diesen Versuch hat sich gezeigt, dass sich auch nach einer Messdauer von ungefähr 220 h (ca. 9 Tage) bei einem trockenen Gasstrom kein konstanter Endwert für die Sensorsignale einstellt. Jedoch wären gerade konstante Werte notwendig für eine erfolgreiche Anwendung des coulometrischen Messprinzips für die Feuchteüberwachung.

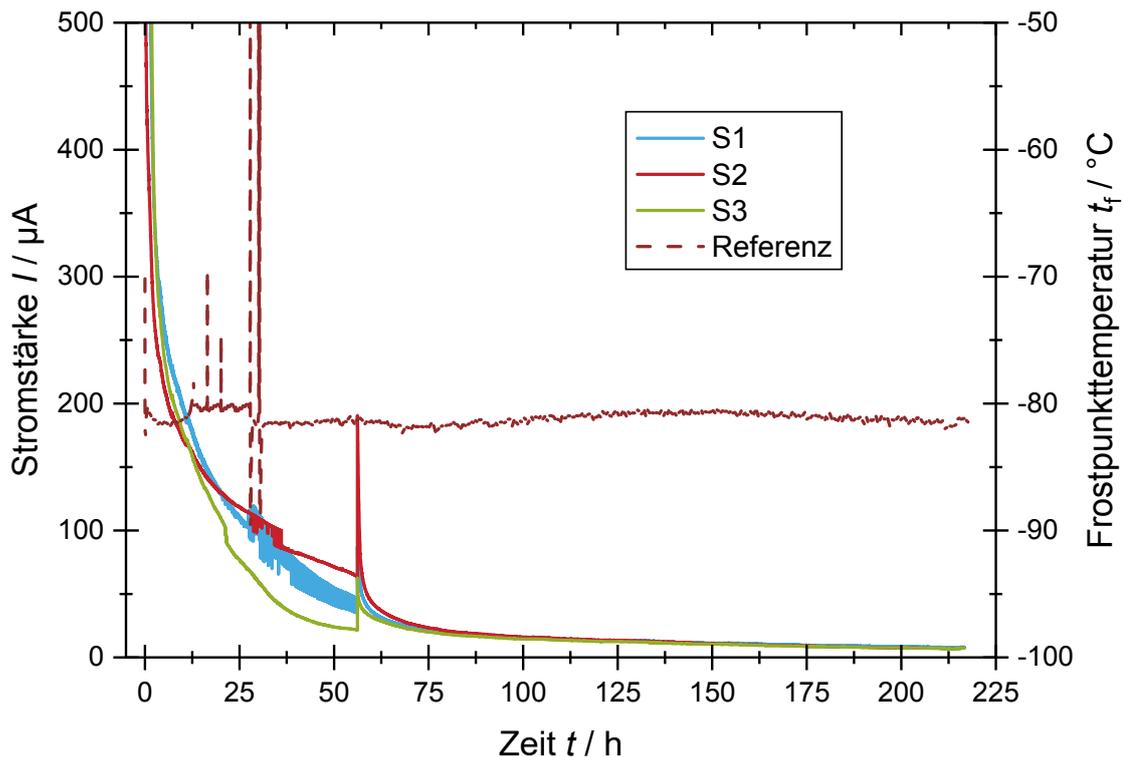


Abbildung 33: Signalverlauf von drei Sensoren, beschichtet mit dem IL-SiO₂-Gel, bei einer Frostpunkttemperatur von ca. -81 °C über mehrere Tage [112].

6.3 Ergebnisdiskussion

Es konnten erste Messungen der Spurenfeuchte mit der ionischen Flüssigkeit „EMIM OMs“ als Sensorbeschichtung für coulometrischen Sensoren gezeigt werden. In den ersten Versuchen reagierten die Sensoren, beschichtet mit der unveränderten ionischen Flüssigkeit, zwar auf Feuchteänderungen im Messgas, aber ohne dabei einen stabilen Endwert zu erreichen. Auf den verwendeten Sensorelementen zeigte sich eine inhomogene Verteilung der Schicht bedingt durch Migration eben dieser.

Eine wesentliche Verbesserung der Messsignalverläufe wurde anschließend durch eine Fixierung der ionischen Flüssigkeit auf dem Sensor erreicht. Dies geschah mittels eines Gels bestehend aus mikro-skalgem SiO₂ und der ionischen Flüssigkeit. Das Gel wurde mit einem Silikonpinsel auf die Sensoren aufgetragen. Trotz dieses Ansatzes sind die Sensorsignale in ihrer Intensität unterschiedlich bei gleicher Feuchte über jeden Sensor. Weiterhin zeigte sich bei den Versuchen eine deutliche Sensordrift über den gesamten Messverlauf, welche auch nach der Messung über mehrere Stunden (ca. 220 h) mit einem sehr trockenen Messgas keinen Endwert erreichte.

Hinsichtlich der Ursache für die Veränderung des Messsignales bei Feuchteänderung kann von zwei möglichen Mechanismen ausgegangen werden. Zum einen könnte es wie bei dem ursprünglichen coulometrischen Messprinzip aus der Elektrolyse des absorbierten Wassers resultieren oder aber es ist bedingt durch die Änderung der Eigenschaften wie Viskosität und Leitfähigkeit der IL durch Feuchte. Eigenschaften,

wie Viskosität, Dichte, Leitfähigkeit und Polarität, von IL werden stark beeinflusst durch die Aufnahme von Wasser [75, 77].

Je nach Feuchtegehalt im Messgas stellt sich durch Absorption und Desorption von Feuchte in der ionischen Flüssigkeit ein unterschiedliches Gleichgewicht ein. In einfacher Näherung folgt dieses wahrscheinlich dem Henry-Gesetz, welches besagt, dass der Partialdruck eines Gases über einer Flüssigkeit direkt proportional zur Konzentration des Gases in der Flüssigkeit ist [4].

Eine Absorption von Feuchte führt zur Reduktion der Viskosität und erhöht gleichzeitig die Leitfähigkeit der IL [116]. Die erhöhte Leitfähigkeit resultiert dann bei konstanter Klemmspannung, wie sie während der Versuche vorlag, in einer ebenfalls erhöhten Stromstärke. Umgekehrter Fall tritt bei der Desorption des Wassers aus der IL auf.

Ebenfalls wird das elektrochemische Fenster der IL durch absorbiertes Wasser beeinflusst [80]. Je mehr Wasser in der IL vorliegt, desto geringer ist das elektrochemische Fenster und dadurch ist weniger Spannung nötig für die Zersetzung der IL [117, 118]. Die Veränderung des elektrochemischen Fensters könnte eine denkbare Erklärung für die Drift des Sensorsignales sein, weil über die Zeit betrachtet die ionische Flüssigkeit kontinuierlich zersetzt wird und ihre Leitfähigkeit abnimmt.

Hinsichtlich der unterschiedlichen Intensitäten der Signale zwischen den einzelnen Sensoren liegt die Erklärung wahrscheinlich begründet liegen in der mengenmäßig schwer reproduzierbaren Sensorbeschichtung. Die Beschichtung des Gels erfolgte durch Auftragen mit einem Silikonpinsel. Jedoch war durch dieses Beschichtungsverfahren keine Aussage hinsichtlich der aufgetragenen Menge des Gels und somit der Konzentration an IL auf der Sensoroberfläche.

Insgesamt stellen die durchgeführten Messungen einen ersten Versuch dar ionische Flüssigkeiten als Sensorbeschichtung für die Spurenfeuchtemessung zu nutzen. Für ein besseres Verständnis sind noch zusätzliche Untersuchungen notwendig. Ebenfalls sollten weitere IL als Sensorbeschichtung getestet werden. Da es laut einigen Autoren über 10^{18} Kombinationsmöglichkeiten der Ionen gibt, wäre ein besseres Screening hinsichtlich der Eigenschaften notwendig. Ein solches Screening wäre jedoch zu zeitintensiv gewesen für die vorliegende Arbeit.

7 Entwicklung eines Messgerätes zur abgestuften Wasseraktivitäts- und Materialfeuchtemessung

Innerhalb dieses Kapitels wird über die entwickelte Messzelle und die durchgeführten Versuche berichtet. Im verwendeten Verfahren werden zwei unterschiedliche Sensorprinzipien eingesetzt, um die Parameter Materialfeuchte und Wasseraktivität einer Probe zu erfassen. Die Wasseraktivität wird hierbei mit einem kapazitiven Sensor und die Materialfeuchte mit einem coulometrischen Sensor bestimmt. In der ursprünglichen Planung sollten beide Messparameter mit einem coulometrischen Sensor erfasst werden. Dies erwies sich jedoch als ungünstig, da der coulometrische Sensor, aufgrund seines Prinzips, permanent Wasserdampf absorbiert und elektrolysiert. Es würde sich somit niemals ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen, welches dem a_w -Wert entspricht. Das Besondere an dem entwickelten Aufbau ist, dass für die Messungen beider Größen keine externe Gasversorgung benötigt wird und nur eine Probeneinwaage benötigt wird.

Die in den folgenden Abschnitten dargestellten Ergebnisse resultieren sowohl auf Messungen von Annika Fechner, die sie in Rahmen ihres Praktikums durchgeführt hat, als auch auf eigenständig durchgeführte Messungen. Die nun folgenden Ergebnisse wurden teilweise schon im Rahmen der Konferenz „Eurosensors 2018“ als Posterbeitrag vorgestellt und des Weiteren ist eine Veröffentlichung geplant [119].

7.1 Aufbau und Verfahrensprinzip der MOISHUM-Messzelle

In Abbildung 34 ist eine Gesamtansicht der konzipierten und gefertigten MOISHUM-Messzelle dargestellt.

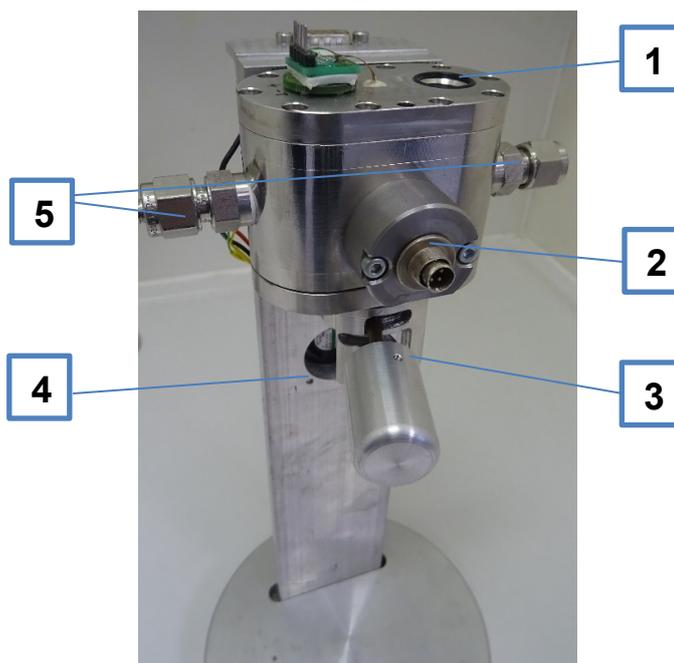


Abbildung 34: Gesamtansicht der MOISHUM-Messzelle mit den Komponenten: coulometrischer Glasstabsensor (1), SHT25 (2), Rasterelement (3), Lüfter (4), Gasanschlüsse (5).

Alle Komponenten, die mit der Probe und Wasserdampf in Kontakt kommen sind aus Edelstahl, welches probenseitig elektropoliert ist, gefertigt.

Neben dem coulometrischen und kapazitiven Sensoren (Abbildung 35 und Abbildung 36) befinden sich in der MOISHUM-Messzelle noch zwei Pt100-Temperatursensoren.



Abbildung 35: Verwendeter coulometrischer Glasstabsensor mit Platinelektroden gewickelt um einen Glasstab, bereitgestellt von der Fa. dr. wernecke Feuchtemesstechnik.

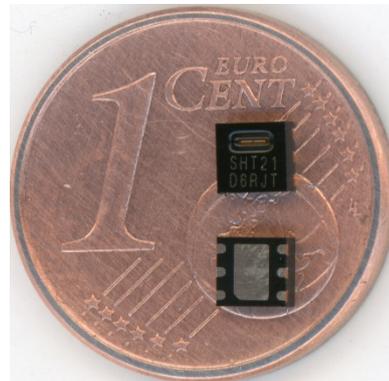


Abbildung 36: SHT21 Feuchte- und Temperatursensor von der Fa. Sensirion, baugleich zum verwendeten SHT25.

Eines dieser der Überwachung der Temperatur der Messkammer und das andere erlaubt die Erfassung der Temperatur des Heizprozesses am Probenbehälter. Die Temperierung von sowohl Messkammer als auch Probenbehälter erfolgt mit Hilfe von Peltier-Elementen. Die Vorteile gegenüber anderen Heizmitteln liegt zum einen in ihrer kleinen Bauweise und dass sie einfach regelbar sind. Das Element für die Temperierung der Messkammer befindet sich an der Hinterseite der Messkammer und erlaubt eine Temperierung bis +40 °C. Das Element für die Ausheizung der Probe ist in den Probenbehälter integriert und kann bis +105 °C heizen. Mit Hilfe des Lüfters kann entstehende Wärme abgeführt werden.

Für eine Messung wird die Probe in ein Aluminiumschälchen eingewogen, anschließend in den Probenbehälter überführt und mittels Deckel luftdicht verschlossen (siehe Abbildung 37). Die Verwendung des Aluminiumschälchens war notwendig, da der Probenbehälter und Deckel zu schwer sind für die vorhandene Analysewaage. An dem Deckel befindet sich ein Gewinde, welches dann mit dem Probenbehälter in die MOISHUM-Messzelle geschraubt wird. Mit Hilfe des Rasterelements, siehe Abbildung 38, kann der nun wieder offene Probenbehälter innerhalb der Messzelle bewegt werden und der gewünschte Parameter gemessen werden. Die obere Position (Pos 0) wird verwendet für die gasdichte Überführung der Probe ins System mittels geschlossenen Probenbehälters.



Abbildung 37: Probenbehälter mit Deckel und Aluminiumschälchen für die Probeneinwaage.

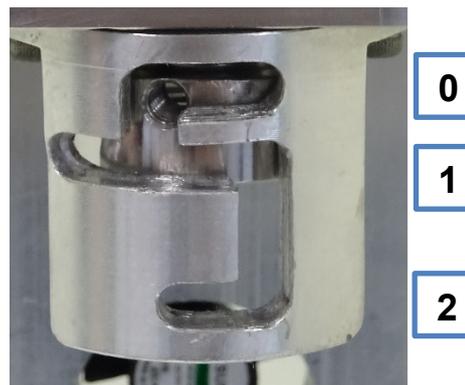


Abbildung 38: Vergrößerte Darstellung des Rasterelementes für die Positionierung der Probe innerhalb der Messzelle.

In der mittleren Position (Pos 1) befindet sich die Probe im Kontakt mit einem SHT25-Sensor (Fa. Sensirion), der die relative Feuchte U_w über der Probe misst. Das Messprinzip von kapazitiven Sensoren wurde in Abschnitt 2.1.7 erläutert. Aus der gemessenen relativen Feuchte kann mit Hilfe von Gleichung 51 die Wasseraktivität berechnet werden. Zusätzlich zur Messung der relativen Feuchte erfolgt noch eine Bestimmung der Temperatur durch einen in den SHT25 integrierten Halbleiter-Temperatursensor.

Für die Bestimmung der Materialfeuchte wird die Probe in die unterste Position (Pos 2) gebracht. An dieser Stelle wird die Probe auf 105 °C ausgeheizt und der enthaltene Wasserdampf wird vom coulometrischen Glasstabsensor (Fa. dr. wernecke Feuchtemesstechnik GmbH) elektrochemisch umgesetzt. Das Messprinzip dieser Sensoren wurde bereits in Abschnitt 2.1.5 beschrieben. Die Masse des elektrolytisch umgesetzten Wassers m_{H_2O} berechnet sich nach Umstellen von Gleichung 38 wie folgt:

$$m_{H_2O} = \frac{F \cdot z_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot \int I dt = \frac{F \cdot z_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot Q \quad 85$$

Nach Berücksichtigung der eingewogenen Gesamtmasse und der bestimmten Masse des Wassers durch Elektrolyse berechnet sich die Materialfeuchte nach Gleichung 49. Die gesamte Steuerung der MOISHUM-Messzelle erfolgt mit Hilfe der MOISBOX, welche auch die Erfassung aller Mess- und Steuerparameter erlaubt.

7.2 Verwendete Vergleichsmethoden

7.2.1 Wasseraktivitätsmessung

Für die Bestimmung des a_w -Wertes mittels Routineverfahrens wurde das portable Messgerät HygroPalm23-AW (Fa. Rotronic), dargestellt in Abbildung 39, verwendet. Mit dem Gerät können a_w -Werte im Bereich von 0 bis 1 bzw. relative Feuchte von 0 %

bis 100 % bestimmt werden [120]. Innerhalb des Messgerätes befindet sich neben einem kapazitiven Feuchtesensor (Messprinzip siehe 2.1.7), ebenfalls ein Temperatursensor. Bezüglich des Messprinzips arbeiten dieses Gerät und die MOISHUM-Messzelle identisch. Da die Messkammer an ein Umwälzthermostat angeschlossen ist, kann die Probe gezielt temperiert werden und so der a_w -Wert bei definierten Temperaturen im Bereich von -10 °C bis $+60\text{ °C}$ gemessen werden.



Abbildung 39: HygroPalm23-AW der Firma Rotronic mit temperierbarer Messkammer und Probenschälchen.

7.2.2 Materialfeuchtebestimmung

Als Vergleichsverfahren zur Materialfeuchtebestimmung wurde das gravimetrische Verfahren angewandt, also ein direkt Verfahren, welches genormt ist durch die DIN ISO 11465 [67]. Für die Bestimmung wird eine Probe auf einer Analysenwaage (AUW120D-V, Fa. Shimadzu) eingewogen und anschließend bis zur Massekonstanz bei gewählter Temperatur im Trockenschrank (Fa. Memmert) getrocknet. Im Anschluss erfolgt nach Abkühlung der Probe im Exsikkator die Massebestimmung der Trockensubstanz. Die Differenz zwischen der Gesamtmasse der Probe und der Masse der Trockensubstanz entspricht der Wassermasse m_{H_2O} im Material. Aus den bestimmten Werten kann anhand von Gleichung 49 der gravimetrische Wassergehalt berechnet werden.

7.3 Messergebnisse und deren Bewertung

7.3.1 Funktionstests hinsichtlich der a_w -Messung mit dem kapazitiven Sensor

Für die Verifizierung des verbauten kapazitiven Sensors SHT25 hinsichtlich der Messung der relativen Feuchte bzw. der Wasseraktivität wurden unterschiedliche gesättigte Salzlösungen vorbereitet. Ein Vorteil von gesättigten Salzlösungen ist, dass sie relativ temperaturstabil sind und daher auch bei schwankender Temperatur ($\pm 2\text{ K}$)

nahezu identische Werte anzeigen. Die verwendeten Salzlösungen und deren relative Feuchte sind in Tabelle 22 aufgelistet, zusätzlich wurde noch vollentsalztes Wasser, über dessen Oberfläche sich eine relative Feuchte von 100 % ($a_w = 1,0$) einstellt, verwendet. Die erwarteten relativen Feuchten und deren Unsicherheit für die Salzlösungen sind aus der Literatur bekannt [121]. Die relativen Feuchten der eingesetzten Lösungen liegen im Bereich von minimal 11,31 % bis maximal 100 %.

Tabelle 22: Verwendete Referenzsysteme für die Wasseraktivitätsbestimmung in Form von gesättigten Salzlösungen und vollentsalzten Wasser. Angabe der relative Feuchte U_w und der daraus resultierenden Wasseraktivität a_w bei einer Temperatur von 25 °C nach [121].

Komponente	Summenformel	$U_w / \% (\vartheta = 25 \text{ °C})$	$a_w / -$
Lithiumchlorid	LiCl	(11,30 ± 0,27) %	0,11
Magnesiumchlorid	MgCl ₂	(32,78 ± 0,16) %	0,33
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	(43,16 ± 0,39) %	0,43
Natriumchlorid	NaCl	(74,25 ± 0,32) %	0,75
Kaliumsulfat	K ₂ SO ₄	(97,30 ± 0,45) %	0,97
Vollentsalztes Wasser	H ₂ O	100 %	1,00

Die Ansetzung der gesättigten Salzlösungen erfolgte in Exsikkatoren, Aluminium- und Probenschälchen. Die so vorbereiteten Aluminiumschälchen wurden in Exsikkatoren überführt und über denselben gesättigten Salzlösungen gelagert, selbiges gilt für die Probenschälchen des Vergleichsverfahrens. Als Abtastrate für die Messungen mit MOISHUM-Messzelle der relativen Feuchte wurden 2 s eingestellt.

Abbildung 40 zeigt die Messung der relativen Feuchte über einer gesättigten LiCl-Lösung mit Hilfe der MOISHUM-Messzelle bei ca. 24,5 °C. Nach Literaturangaben stellt sich oberhalb einer gesättigten LiCl-Lösung bei 25 °C eine relative Feuchte von 11,30 % ($a_w = 0,113$) ein [121]. Die blaue Linie zeigt den Messverlauf der relativen Feuchte U_w in % und die orange Linie den Temperaturverlauf in °C über die Zeit t in min. Nach ca. 130 min hat sich ein konstanter Wert für die relative Feuchte über der Probe mit $U_w = 14,80$ %, also ein a_w von 0,148, eingestellt. Bei dieser Messung beträgt die absolute Differenz des Messwertes zum Literaturwert somit 3,5 %.

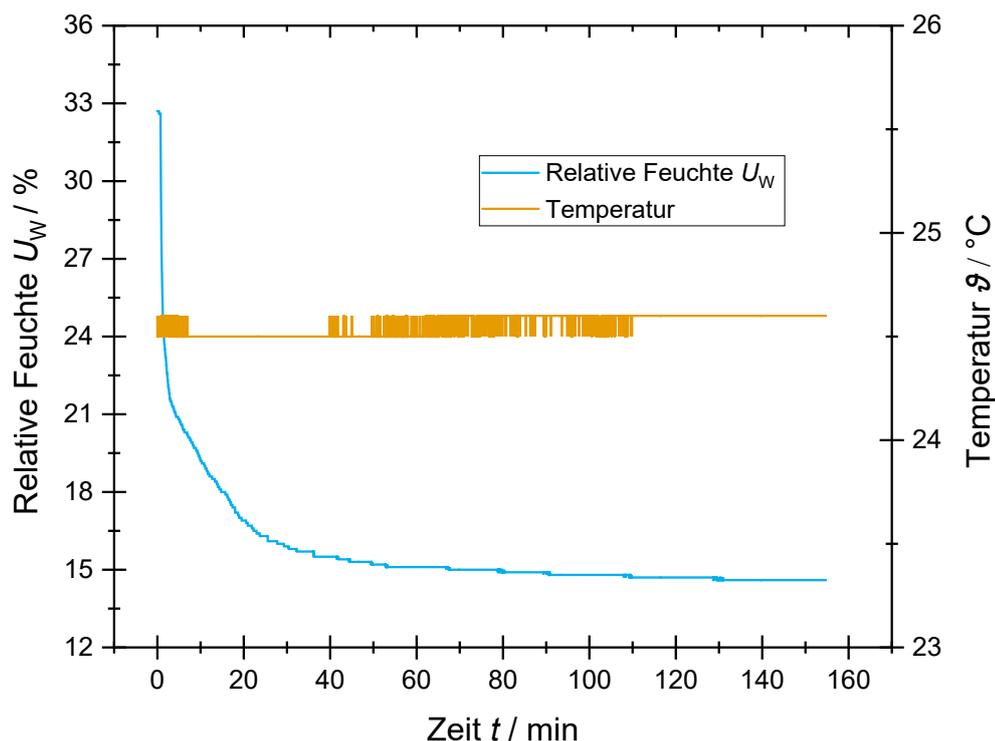


Abbildung 40: Bestimmung der relativen Feuchte bzw. der Wasseraktivität über einer gesättigten LiCl-Lösung durch die MOISHUM-Messzelle bei 24,5 °C.

Die zusammengefassten Ergebnisse der Messungen mit der MOISHUM-Messzelle von unterschiedlichen gesättigten Salzlösungen und vollentsalztem Wasser sind in Tabelle 23 dargestellt, ebenfalls aufgelistet sind die Messungen des Vergleichsgeräts HygroPalm23-AW. Zusätzlich sind die relativen Abweichungen der gemessenen Werte mit der MOISHUM-Messzelle zum jeweiligen Literaturwert dargestellt. Die relativen Abweichungen r_{a_w} der Messwerte (a_{wIST}) der MOISHUM-Messzelle von den Literaturwerten (a_{wSOLL}) wurden folgendermaßen bestimmt:

$$r_{a_w} = \frac{a_{wSOLL} - a_{wIST}}{a_{wSOLL}} \cdot 100\%$$

86

Die aufgelisteten Messwerte sind gemittelte Werte aus mindestens drei unabhängigen Einzelmessungen.

Tabelle 23: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Bestimmung der relativen Feuchten mittels MOISHUM-Messzelle und Vergleichsgerät HygroPalm23-AW. Alle Messungen erfolgten jeweils bei $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Komponente	Literaturwert [121]	MOISHUM-Messzelle	Relative Abweichung zum Literaturwert	HygroPalm23-AW (Rotronic)
	$a_w / -$	$a_w / - *$	$r_{a_w} / \%$	$a_w / - *$
LiCl	$(0,113 \pm 0,27)$	0,148	30,97	0,143
MgCl ₂	$(0,331 \pm 0,18)$	0,316	-4,53	0,337
K ₂ CO ₃	$(0,432 \pm 0,33)$	0,442	2,31	0,441
NaCl	$(0,753 \pm 0,12)$	0,670	-11,02	0,761
K ₂ SO ₄	$(0,976 \pm 0,53)$	0,829	-15,06	0,976
H ₂ O	1	0,867	-13,30	1

*Mittelwert aus drei Einzelbestimmungen

Besonders bei a_w -Werten größer 0,70 und kleiner 0,15 zeigen sich vergleichsweise hohe relative Abweichungen zwischen MOISHUM-Messung und Literaturwert. So liegen z. B. die relativen Abweichungen für LiCl bei 30,97 % und die für K₂CO₃ bei 14,80 %. Zwischen den Werten 0,15 bis 0,70 fallen die relativen Abweichungen dagegen geringer aus und liegen zwischen 2,41 % (K₂CO₃) und 3,6 % (MgCl₂). Die Messungen des Vergleichsgerätes HygroPalm23-AW stimmen dagegen deutlich besser, siehe Tabelle 23, mit denen des Literaturwertes bei allen gesättigten Salzlösungen überein.

Eine mögliche Erklärung für die hohen relativen Abweichungen liegt zum einen in der Messunsicherheit des verwendeten SHT25-Sensors. Diese liegt laut Datenblatt bei einer Temperatur von 25 °C bei $U(U_w) = 1,8 \%$ im Bereich zwischen $20 \% < U_w < 80 \%$ und im Bereich darüber und darunter liegt sie zwischen 2 % bis 2,5 % [122]. Ebenfalls könnte die Einbaulage des Sensors das Messergebnis beeinflussen. Der kapazitive Sensor ist nicht wie beim Vergleichsgerät HygroPalm23-AW direkt über der Probe eingebaut, sondern befindet sich vertikal zum Probenraum. Des Weiteren konnte nicht sichergestellt werden, dass es eine homogene Temperaturteilung bei der Messung gibt und es besteht die Möglichkeit das die Salzlösungen nicht vollständig gesättigt waren oder verunreinigt.

7.3.2 Funktionstest hinsichtlich der Messung mit dem coulometrischen Sensor

Für den Test der Funktion des coulometrischen Sensors hinsichtlich der elektrolytischen Wasserumsetzung dient die Messung einer bekannten Masse an vollentsalztem Wasser. Die Massebestimmung ist daher direkt auf die Wägung rückführbar. Die folgenden Messungen wurden alle bei einer eingestellten Spannung von 18,3 V, einer Abtastrate von 2 s und ohne Umpolung der Spannung durchgeführt. Diese Messparameter haben sich in Voruntersuchungen als optimal herausgestellt. Die Messung mittels MOISHUM-Messzelle einer eingewogenen Masse von 1,93 mg ist in Abbildung 41 abgebildet. Dabei repräsentiert die rote Linie den

Stromstärke-Zeit-Verlauf, die grüne Linie entspricht dem Anfangsstrom-Wert I_0 , die dunkelblaue Linie ist die eingewogene Masse m_{Ein} und die blaue Linie ist gleich der kumulierten elektrolysierten Masse m_{kum} . Die Ausheizung der Probe auf 105 °C erfolgte solange bis ein Abfallen der Stromstärke beobachtet wurde und das Ende der Messung war erreicht, wenn der Anfangswert I_0 gleich dem gemessenen Stromwert I_{Mess} entsprach ($I_0 = I_{\text{Mess}}$).

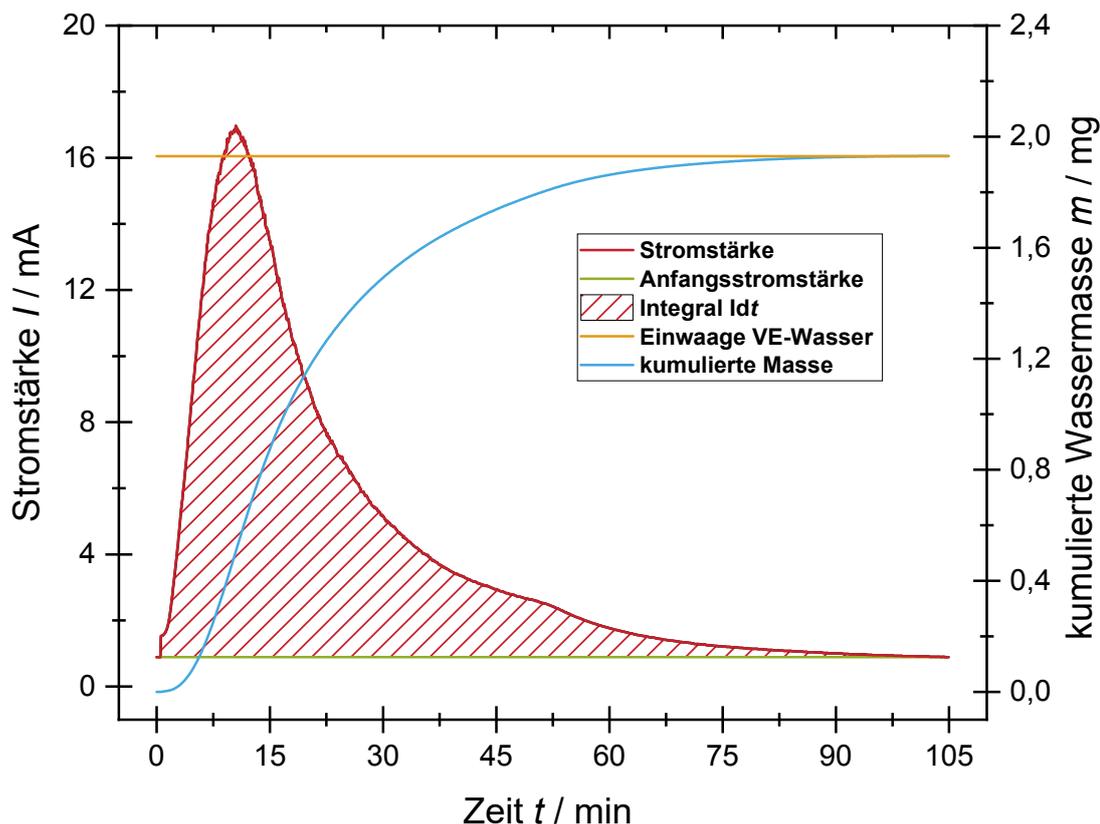


Abbildung 41: Coulometrische Bestimmung der eingewogenen Masse von Wasser.

Für die Berechnung der Ladungsmenge Q wird die Fläche unterhalb des Stromstärke-Zeit-Verlaufs (rot-schraffierte Fläche), also das Integral $\int I \cdot dt$, bestimmt. Die Bestimmung basiert auf einer numerischen Integration mit Hilfe des Trapezverfahrens, welche in der Software Origin implementiert ist. Für die näherungsweise Bestimmung der Fläche unter der Kurve zwischen den Grenzen a und b gilt [123, 124]:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{h}{2} \cdot [f(x_0) + 2f(x_1) + \dots + 2f(x_{n-1}) + f(x_n)] \quad 87$$

wobei h der Streifenbreite entspricht und $f(x_k)$ dem jeweiligen Funktionswert an den Stützstellen ($k = 0, 1, \dots, n - 1, n$). Die Genauigkeit der Abschätzung des Integrals steigt also je feiner die Intervalleinteilung ist. Bei der Messung mit der MOISHUM-Messzelle kann die Feinheit der Intervalleinteilung durch die Abtastrate der Stromstärkemessung verändert werden.

Für die Fläche unter der Kurve in Abbildung 41 ergibt sich nach Integration eine Ladungsmenge von 20,67 mC, was nach Umrechnung mit Gleichung 85 einer

elektrolysierten Wassermasse von 1,93 mg entspricht. Dieses Ergebnis entsprach genau der eingewogenen Masse des Versuchs.

Weitere Messungen sind in Tabelle 24 aufgelistet, zusätzlich sind die relativen Abweichungen nach Gleichung 86 der umgesetzten zur eingewogenen Masse berechnet. Insgesamt zeigen sich bei den durchgeführten Messungen relative Abweichungen im Bereich von -2,2 % bis 2,2 %.

Tabelle 24: Einwaagen von vier VE-Wasser-Proben mit dazugehörigen gemessenen Wassermassen mittels MOISHUM-Messzelle und relative Abweichungen der ermittelten zur eingewogenen Wassermasse

Einwaage	Umgesetzte Ladungsmenge	Ermittelte Wassermasse	Relative Abweichung
$m_{\text{Ein}} / \text{mg}$	Q / C	$m_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mg}$	$r_{m_{\text{H}_2\text{O}}} / \%$
1,93	20,67	1,93	0
2,10	22,07	2,06	-1,9
2,04	21,95	2,05	0,5
1,80	19,71	1,84	2,2
1,84	19,28	1,80	-2,2

Positive Abweichungen, also zu viel gefundenes Wasser, lässt sich durch den Rekombinationseffekt, siehe Abschnitt 2.1.5, begründen. Der entstehende Wasserstoff reagiert hierbei mit dem Sauerstoff, der sich eh atmosphärenbedingt zu ca. 21 % in der Messzelle befindet, zu Wasser, welches elektrolytisch erneut umgesetzt wird. Um eine zu große Anhäufung von Wasserstoff in der Messzelle zu verhindern, wurde diese nach jeder Messung gegen Atmosphäre geöffnet und so konnte der entstandene Wasserstoff entweichen.

Abweichende Werte in negative Richtung, also zu wenig gefundenes Wasser, kann durch zwei Ansätze begründet werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass der Wasserdampf nicht zum Sensor gelangt, da er an den Wänden oder in Totvolumen auskondensiert ist. Eine andere Möglichkeit liegt dahingehend begründet, dass die Messzelle ein geschlossenes System darstellt, d. h. die durch die Elektrolyse entstehenden Mengen an Sauerstoff und Wasserstoff können nicht entweichen und es stellt sich ein chemisches Gleichgewicht (Gleichung 1) zwischen Hin- und Rückreaktion ein. Da die linke Seite der Reaktionsgleichung zwei Mole Wasserdampf hat und die andere Seite insgesamt drei Mole (2 Mole H_2 und 1 Mol O_2) liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite (Prinzip des kleinsten Zwanges). Bei Eintreten dieses Falles zeigte sich auch nach mehreren Stunden kein Absinken der Stromstärke auf den Anfangswert.

7.3.3 Abgestufte Bestimmung beider Parameter anhand eines Probentyps

In diesem Abschnitt werden die Messergebnisse beider Parameter an einer realen Probe gezeigt. Zur Analyse der Wasseraktivität und der Materialfeuchte wurde gerösteter und gemahlener Kaffee verwendet. Bei Kaffee hat der Wassergehalt große Auswirkungen auf die Beschaffenheit und den Geschmack daher ist er als

Qualitätsmerkmal gesetzlich geregelt. Die Kaffee-Verordnung aus dem Jahre 2001 legt fest, dass der Wassergehalt 5 % nicht überschreiten darf, also maximal 5 g Wasser auf 100 g Kaffee [20]. Die Wasseraktivität dagegen beeinflusst dessen Lagerstabilität und Haltbarkeit. Literaturwerte für die a_w -Werte von Kaffee liegen im Bereich zwischen 0,10 und 0,30 [125]. Bei Kaffee handelt es sich um ein hygroskopisches Material und daher wurde dieser direkt nach dem Öffnen des vakuumverpackten Beutels in Glasflaschen gefüllt. Die Messparameter von den durchgeführten Messungen in Abschnitt 7.3.1 und 7.3.2 wurden beibehalten.

7.3.3.1 Wasseraktivitätsbestimmung

Die Bestimmung der Wasseraktivität wurde sowohl mit der MOISHUM-Messzelle als auch mit dem Vergleichsgerät HygroPalm23-AW durchgeführt. In Abbildung 42 ist der Verlauf der Wasseraktivitätsbestimmung von Kaffee basierend auf der Messung mit der MOISHUM-Messzelle dargestellt. Es ergibt sich innerhalb von 12 min ein konstanter Endwert von 22,5 % bzw. ein a_w -Wert von 0,23. Weitere Messungen haben Werte im Bereich zwischen 0,11 bis 0,24 ergeben.

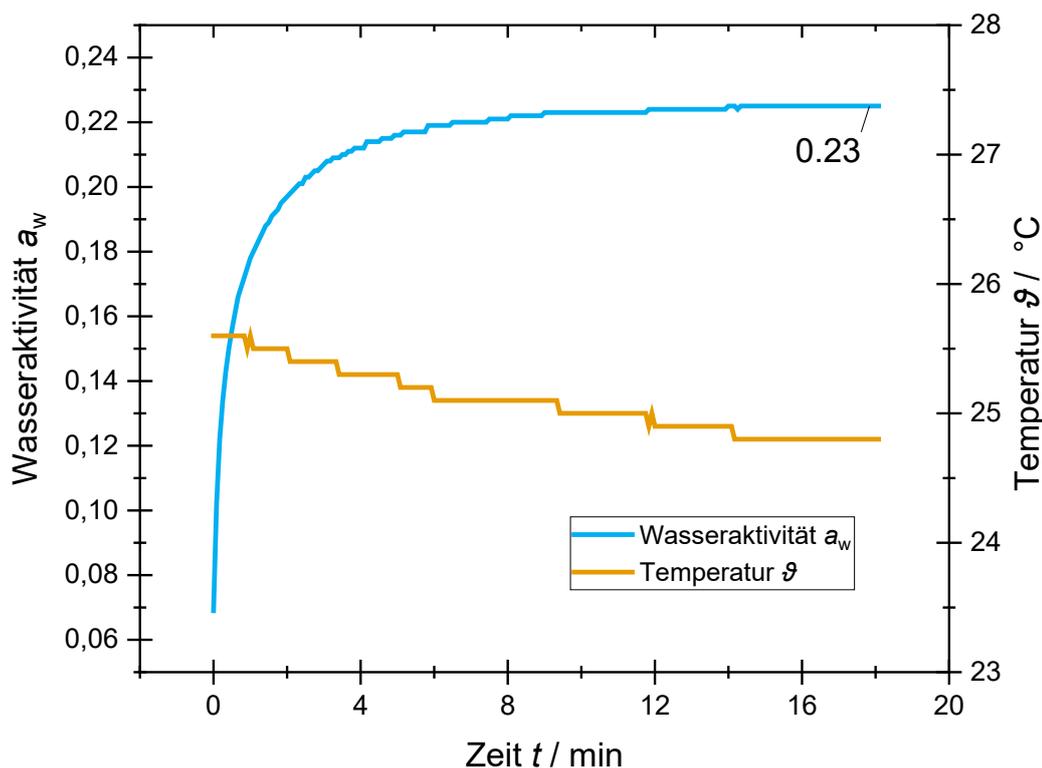


Abbildung 42: Verlauf der Wasseraktivitätsmessung von Kaffee mit der MOISHUM-Messzelle bei einer Temperatur von ca. 25 °C [119].

Die Spannweite der Messergebnisse war somit recht stark verteilt, jedoch befanden sich alle Messergebnisse im oben genannten Literaturbereich. Mehrfache Messungen unterschiedlicher Proben aus der Gesamtmenge des Kaffees mit dem Vergleichsgerät HygroPalm23-AW ergaben ebenfalls Werte unterhalb von 0,30.

7.3.3.2 Materialfeuchtebestimmung

Die Bestimmung der Materialfeuchte wurde einerseits mit der MOISHUM-Messzelle und andererseits mit dem Trockenschrank-Verfahren durchgeführt. Bei der zweitgenannten Methode muss drauf geachtet werden, dass der Kaffee nicht länger als zwei Stunden bei 95 °C ausgeheizt wird. Bei längerer Dauer und höheren Temperaturen könnten zusätzlich zum Wasser noch Aromastoffe ausgetrieben werden. Dieses Austreiben würde das Messergebnis negativ beeinflussen. Grundlage für die Materialfeuchtebestimmung mit dem Trockenschrank von Kaffee ist die DIN 10764-4 [126].

Abbildung 43 zeigt den Verlauf der Materialfeuchtebestimmung einer eingewogenen Kaffeeprobe von 59,51 mg mit unbekanntem Wassergehalt. Auf der y-Achse ist als roter Kurvenverlauf die Stromstärke gegen die Zeit (x-Achse) aufgetragen und in blau die abhängige kumulierte Wassermasse der Probe. Für diese Messung ergibt sich eine umgesetzte Ladungsmenge von 16,896 C, was wiederum einer Wassermasse von 1,59 mg entspricht und daraus berechnet sich nach Gleichung 49 für den gravimetrischen Wassergehalt ein Wert von 2,65 %. Weitere Messungen von Kaffeeproben mit unbekanntem Wassergehalt sind in Tabelle 25 zusammengefasst, insgesamt war der gefundene Wassergehalt bei allen Proben unterhalb des gesetzlichen Richtwertes von 5 %.

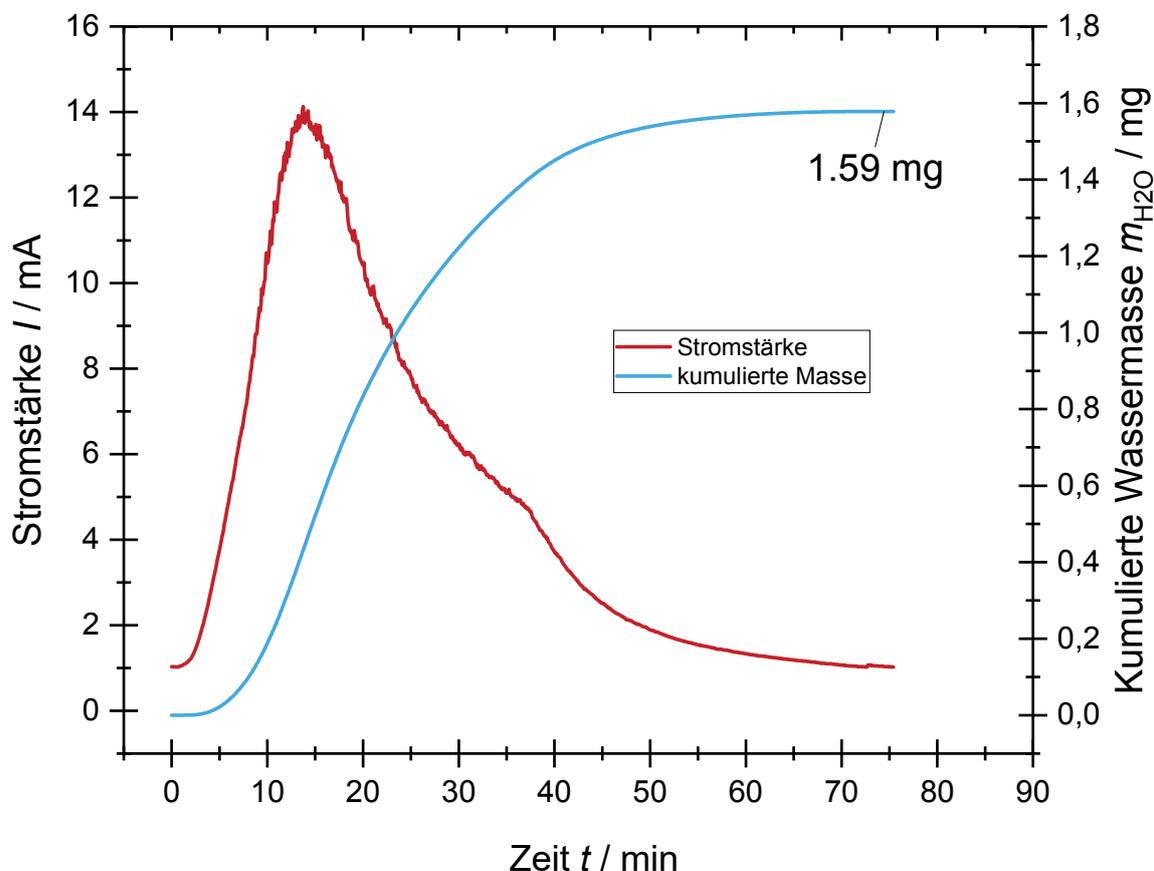


Abbildung 43: Coulometrische Materialfeuchtebestimmung einer Kaffeeprobe mit unbekanntem Wassergehalt [119].

Bei Vergleichsmessungen mit Hilfe des Trockenschrankverfahrens wurden Werte für den gravimetrischen Wassergehalt des Kaffees von 3,5 % bis 3,7 % ermittelt. Somit liegen sowohl die mit der MOISHUM-Messzelle als auch der mit dem Trockenschrankmethode bestimmten Werte unter dem gesetzlichen Grenzwert von 5 % Wassergehalt für Kaffee.

Tabelle 25: Zusammengefasste Messungen der Materialfeuchte von Kaffeeproben mittels MOISHUM-Messzelle.

Probeneinwaage des Kaffees	Umgesetzte Ladungsmenge	Coulometrisch ermittelte Wassermasse	Wassergehalt des Kaffees
$m_{\text{Ein}} / \text{mg}$	Q / C	$m_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mg}$	$WG_m / \%$
59,51	16,92	1,58	2,65
45,98	17,03	1,59	3,46
33,05	11,46	1,07	3,25
45,80	17,03	1,59	3,48
36,80	17,99	1,68	4,57

7.3.3.3 Sorptionsisotherme

Für die Bestimmung der Sorptionsisotherme von Kaffee bei 25 °C wurde wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben vorgegangen. In Abbildung 44 sind die Messpunkte der MOIUHUM-Messung mit schwarzen Punkten und die Literaturwerte mit blauen Quadraten dargestellt. Dabei entsprechen alle Wertepaare Messungen außer der Punkt bei (0|0). Auf der x-Achse befindet sich die Wasseraktivität a_w und auf der linken y-Achse der Wassergehalt WG_m . Mit den Messwerten kann die Sorptionsisotherme nach dem GAB-Modell mittels Gleichung 52 berechnet werden, dargestellt als schwarzer Kurve. Mit den hellblauen Datenpunkten ist die Sorptionsisotherme aus der Literatur dargestellt, welches mit dem GAB-Modell gefittet ist [69, 127]. Nach der International Union of Pure and Applied Chemistry entspricht der Verlauf der Sorptionsisotherme dem des Typs II. Bei diesem Verlauf wird davon ausgegangen, dass bei dem Wendepunkt, der ca. bei einem a_w -Wert von 0,3 liegt, die erste Wasser-Monolage vollständig adsorbiert wurde [128]. Die rechte y-Achse zeigt die Differenzen (rote Fünfecke) zwischen den Literaturwerten und den MOISHUM-Messwerten.

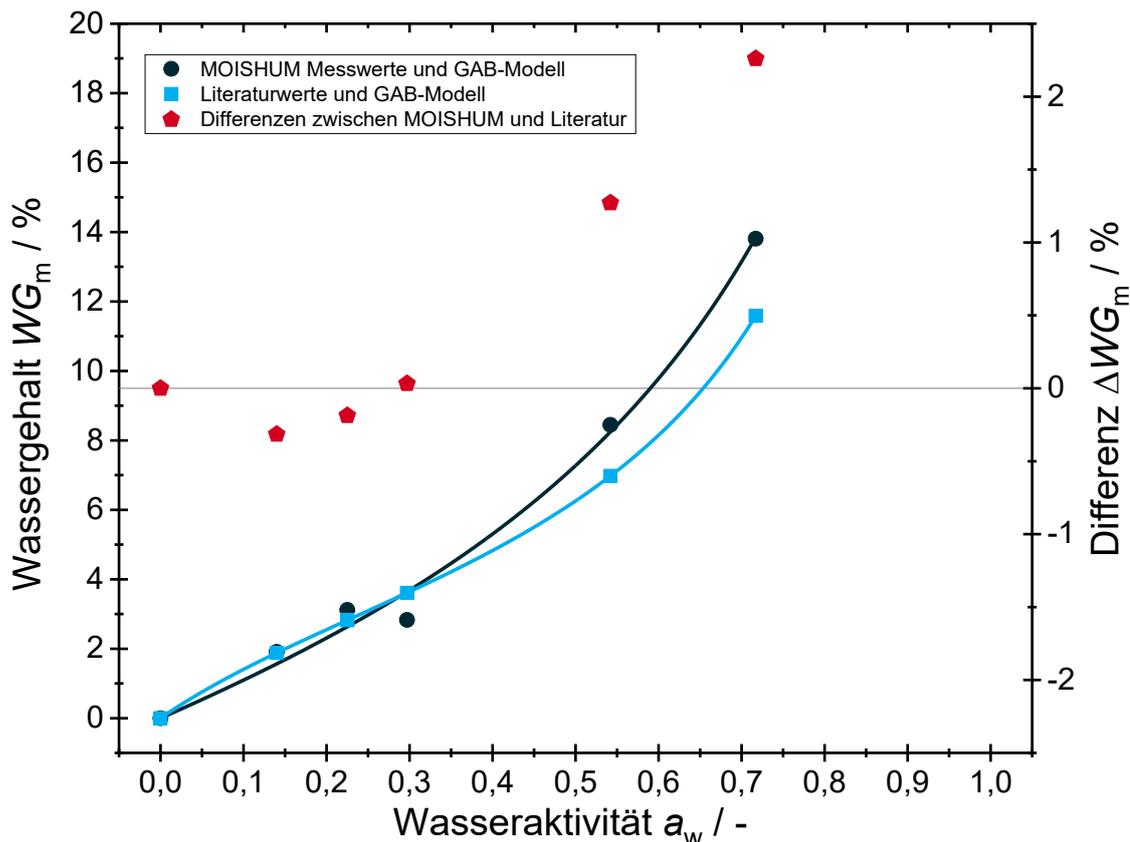


Abbildung 44: Sorptionsisotherme für Kaffee bei 25 °C bestimmt mit der MOISHUM-Messzelle (schwarz), nach Literatur (blau) und die resultierenden Differenzen [119].

Größere Abweichungen zwischen den Messungen und der Literatur finden sich besonders im Bereich der höheren a_w -Werte. Zum Beispiel ist die Differenz bei einem a_w -Wert von 0,7 größer 2 %, dagegen liegt sie bei a_w -Werten von kleiner 0,3 bei unter -0,5 %. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen aus den Wasseraktivitätsmessungen der gesättigten Salzlösungen (siehe Abschnitt 7.3.1), wo auch besonders bei höheren a_w -Werten eine starke Abweichung zu den Literaturwerten zu beobachten war. Jedoch ist insgesamt der Verlauf der MOISHUM-Messwerte ähnlich zu denen der Literaturwerte.

In Tabelle 26 sind die bestimmten Konstanten k_1 , k_2 und X_0 des GAB-Modells aus den Messungen mit der MOISHUM-Messzelle und die Werte aus der Literatur zusammengefasst. Ergänzend sind die relativen Abweichungen zwischen Literatur und MOISHUM-Werten dargestellt. Es zeigen sich deutliche Abweichungen zwischen Literatur und MOISHUM-Messwerten. Jedoch wurde mit der Bestimmung der Sorptionsisotherme für Kaffee das Potential der MOISHUM-Messzelle gezeigt.

Tabelle 26: Vergleich hinsichtlich der relativen Abweichung der bestimmten GAB-Konstanten mittels MOISHUM-Messzelle und den GAB-Konstanten aus der Literatur [127]

Konstanten	Literaturwert [127]	MOISHUM	Rel. Abweichung
k_1	4,186	1,556	62,83 %
k_2	0,941	0,822	12,65 %
X_0	4,203	8,229	-95,79 %

8 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Untersuchung des coulometrischen Messprinzips, welches Stromstärke und Gasfeuchte korreliert, im Hinblick auf die Einflussgrößen Gasmatrix, Gasdruck, Gastemperatur und die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Beschichtung. Zusätzlich wurde ein abgestuftes Verfahren entwickelt für die Messung der Materialfeuchte mit einem coulometrischen Sensor und der Bestimmung der Wasseraktivität mit einem kapazitiven Sensor an einer vorgelegten Probe. Die gesamte Messung wird dabei ohne externe Gasversorgung durchgeführt. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der einzelnen Kapitel zusammengefasst, diskutiert und die dazugehörigen Forschungsfragen beantwortet.

- Unterschiedliche Gase

In dieser Arbeit wurden Spurenfeuchtemessungen in unterschiedlichen Gasen mit coulometrischen Hygrometern im Frostpunktbereich von -60 °C bis -30 °C bei Umgebungstemperatur und -druck durchgeführt. Zu den untersuchten Gasen zählten neben synthetischer Luft, Stickstoff, Helium, Distickstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid auch Wasserstoff.

Es wurden jeweils bis zu sechs coulometrische Sensorelemente mit der gleichen Beschichtung parallel zueinander getestet. Aus den Messergebnissen wurden gasspezifische Anpassfunktionen in der Form $I = C \cdot \exp\left(\frac{t_f - A}{B}\right)$ erstellt, die Referenzfeuchte und die dazugehörige Stromstärke korrelieren. Der Parameter C ist dabei nur eine Konstante für die Gleichheit der Einheiten auf beiden Seiten. Die anderen beiden Parameter A und B wurden mittels ANOVA getestet, um zu überprüfen, ob sie jeweils bei allen Sensorelementen im jeweiligen Gas statistisch gleich sind und somit die Gasfeuchte identisch gemessen wird.

In synthetischer Luft, Stickstoff, Helium und Distickstoffmonoxid brachte die ANOVA ein bestätigtes Ergebnis hinsichtlich der Gleichheit aller gasspezifischen Parameter A bzw. B und daher konnten gemittelte Parameter erstellt werden. Zusätzlich wurden Unsicherheitsbudgets für die Bestimmung der Feuchte mit den Sensoren für jedes Gas erstellt. Aufgrund der geringen Anzahl von Messungen in Kohlenstoffdioxid und der dadurch geringen statistischen Aussagefähigkeit erfolgte keine ANOVA für dieses Gas. Zwischen den Anpassfunktionen für die Messungen der Spurenfeuchte in synthetischer Luft und Stickstoff waren die Abweichungen marginal, besonders unter Berücksichtigung der jeweiligen Messunsicherheit der Funktion. Über den gesamten Messbereich waren die Differenzen zwischen den Funktionen $0,53\text{ K}$ und die Unsicherheiten für die Messungen in synthetischer Luft bzw. Stickstoff $1,30\text{ K}$ bzw. $1,60\text{ K}$. Bei den Messungen der Spurenfeuchte in Helium zeigte sich ein identisches Bild im Vergleich zu synthetischer Luft, wobei die Differenzen zwischen $-0,55\text{ K}$ bis $-0,72\text{ K}$ sind. Die Unsicherheit der Funktion für die Messung in Helium liegt bei $1,60\text{ K}$. Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Gase synthetische Luft, Helium und Stickstoff keinen relevanten Einfluss auf die coulometrische Spurenfeuchtemessung haben.

Bei den Messungen in Kohlenstoffdioxid und Distickstoffmonoxid (Lachgas) dagegen haben sich relevante Einflüsse gezeigt. In beiden Gasen sind die gemessenen Stromstärken im Vergleich zur Messung in synthetischer Luft geringer ausgefallen trotz gleicher Referenzfeuchte.

Dieser Einfluss zeigt sich auch anhand der gasspezifischen Parameter. In N_2O liegen diese für *A* bei $-90,70\text{ °C}$ und für *B* bei $7,99\text{ °C}$, in synthetischer Luft dagegen bei $-97,26\text{ °C}$ bzw. $8,68\text{ °C}$. Die resultierenden Differenzen zwischen der Feuchtemessung in N_2O und synthetischer Luft sind $3,91\text{ K}$ bei einer Frostpunktemperatur von -60 °C und bei einer Frostpunktemperatur von -30 °C sind sie bei $1,21\text{ K}$. Die Unsicherheit der Funktion für die coulometrische Spurenfeuchtemessung in N_2O beträgt $1,60\text{ K}$. Eine mögliche Erklärung für die geringeren Stromstärken bei der Messung in N_2O könnte in Reaktionen liegen, die die Platinoberfläche blockieren. Hierbei wird N_2O am Pt adsorbiert und in N_2 und O_2 aufgespalten. Dieser Vorgang würde parallel zur normalablaufenden Wasserabsorption und -elektrolyse stattfinden, jedoch würde das adsorbierte N_2O die aktive Oberfläche reduzieren. Weniger aktive Fläche führt zu einer Reduzierung der stattfindenden Elektrolyse und somit ist die Stromstärke geringer.

Für die Spurenfeuchtemessung in CO_2 sind die Parameter *A* und *B* bei $-92,05\text{ °C}$ bzw. $8,37\text{ °C}$ und die Unsicherheit der Funktion beträgt $1,10\text{ K}$. Mögliche Ursache für die geringeren Stromstärken im Vergleich zur Messung in synthetischer Luft bei gleicher Feuchte könnte die Bildung von Methansäure auf der Sensoroberfläche sein. Diese kann jedoch aufgrund des CO_2 -Partialdrucks im Messgas nicht elektrolysiert werden und trägt daher nicht zu einer Erhöhung der Stromstärke bei. Es wird wahrscheinlich weiterhin nur die entstehende Phosphorsäure elektrolysiert. Ebenso könnte ein mögliches Gleichgewicht zwischen Phosphorsäure und Kohlensäure vorliegen. Bei diesem Fall ergibt sich dieselbe Situation wie bei der Methansäure.

Bei den Messungen in reinem Wasserstoff hat sich der gegenteilige Effekt zu den Messungen in CO_2 und N_2O gezeigt, das heißt die Stromstärken sind höher. Die für Wasserstoff durchgeführte ANOVA brachte das Ergebnis, dass zwischen den aus mehreren Messungen berechneten Parametern *A* bzw. *B* statistisch signifikante Unterschiede vorliegen und somit keine gemittelten Funktionen zulässig sind.

Die gemessenen Stromstärken in Wasserstoff waren im Vergleich zur Messung in synthetischer Luft deutlich erhöht trotz gleicher Referenzfeuchte. Die Ursache hierfür liegt im Rekombinationseffekt, welcher durch das Platin der Elektroden begünstigt wird. Die gemessenen Stromstärken sind zwischen $1,54$ bis $5,23$ höher wie die in synthetischer Luft. Jedoch war das Ausmaß dieses Effektes von Sensor zu Sensor verschieden trotz gleicher Bauweise und Beschichtung.

- Einfluss des Gasdruckes

Es wurden coulometrische Hygrometer bei unterschiedlichen Gasdrücken und Feuchten im Spurenbereich untersucht. Die untersuchten absoluten Gasdrücke waren 2 bar , 5 bar , 10 bar und 15 bar . Die erzielten Ergebnisse haben gezeigt, dass es einen Einfluss des Gasdruckes auf das coulometrische Messsignal gibt. Dieser Einfluss war

umso höher, je höher der eingestellte Gasdruck ist. Begründen lässt sich dieser Einfluss durch die Veränderung der Wasserdampf-Partialdrucks des Messgases, welcher abhängt vom Gesamtdruck. Über dem Sensorelement stellt sich ein Gleichgewicht ein, welches ebenfalls vom Gasdruck beeinflusst wird. So kann festgestellt werden, dass die Abweichung bei 15 bar und einer von Frostpunktemperatur von ca. -40 °C zwischen Referenz bei Umgebungsdruck und coulometrischen Sensor 7 K beträgt. Es ist jedoch unklar, ob selbige Differenz auch bei einem anderen Feuchtwert, wo das Partialdruckgefälle größer bzw. kleiner wäre, auftreten würde. Abschließend konnte nicht klar belegt werden, ob es sich bei den Abweichungen um systematische oder zufällige handelt.

- Temperatur

Coulometrische Hygrometer wurden bei den Gastemperaturen -20 °C , 10 °C , 40 °C , 50 °C und 60 °C untersucht. Bei den Messungen bei 40 °C und 50 °C zeigte sich ein klarer Temperatureinfluss, der das Stromstärke-signal im Vergleich zur Messung bei Umgebungstemperatur bei gleicher Feuchte reduzierte. Ursache für diese Reduzierung des Signals liegt wahrscheinlich in dem höheren Wasserdampf-Partialdruck, der temperaturabhängig ist. Durch diesen befindet sich bei höheren Temperaturen mehr Wasser in der Dampfphase und wird daher nicht von der hygroskopischen Schicht des Sensors absorbiert. Zwei Sensoren bei der Messung bei 50 °C zeigten aber auch ein starkes Signalrauschen, selbiges war bei 60 °C bei allen Sensoren zu beobachten. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der temperaturabhängigen Bildung von Platinoxid, welches zu Kurzschlüssen auf den Sensoren führt. Die Ergebnisse bei den Messungen bei 10 °C waren sehr undeutlich, es zeigte sich eine leichte Tendenz zu höheren Signalen im Vergleich zur Messung bei Umgebungstemperatur aber auch nur bei geringen Feuchtegehalten im Messgas.

Die Messungen bei -20 °C haben gezeigt, dass die Ansprechdynamik der coulometrischen Sensoren stark temperaturabhängig ist. Es konnte auch nach acht Stunden bei einem Feuchtigkeitswert keine konstanten Endwerte erreicht werden, bei Umgebungstemperatur stellen sich dagegen Endwerte in unter einer Stunde ein. Der Grund für dieses träge Verhalten liegt zum einen in der Reaktionskinetik in Form der temperaturabhängigen Arrhenius-Gleichung und in der temperaturabhängigen Viskosität. Diese ist bei niedrigen Temperaturen höher und dadurch wandern die Ionen langsamer durch das elektrische Feld.

Für eine bessere Bewertung alle Temperaturergebnisse sind auf jeden Fall Wiederholungen der Messungen nötig. Ebenfalls würde es sich als vorteilhaft erweisen einen konstanten Feuchtwert zu generieren und währenddessen die Gastemperatur zu variieren.

- Ionische Flüssigkeit als Beschichtung

Es konnten erste Messungen der Spurenfeuchte mit der ionischen Flüssigkeit „EMIM OMs“ als Sensorbeschichtung für coulometrischen Sensoren gezeigt werden. Die ersten Messergebnisse der Sensoren, beschichtet mit der ionischen Flüssigkeit,

ergaben Reaktionen auf Feuchteänderungen aber es zeigten sich keine eindeutigen Signalverläufe. Eine wesentliche Verbesserung der Messsignalverläufe wurde durch die Fixierung der ionischen Flüssigkeit auf dem Sensor mit einem Gel aus ionischer Flüssigkeit und SiO_2 erreicht. Trotz dieses Ansatzes sind die Sensorsignale in ihrer Intensität bei gleicher Feuchte für jeden Sensor unterschiedlich. Eine denkbare Erklärung liegt begründet in der mengenmäßig schwer reproduzierbaren Sensorbeschichtung, welche mittels eines Silikonpinsels erfolgte. Weiterhin zeigte sich eine deutliche Sensordrift über den gesamten Messverlauf. Wahrscheinlich hat sich durch die Wasseraufnahme das elektrochemische Fenster der IL verändert und die immer kleiner werdenden Stromstärken sind ein Indiz für die Zersetzung der ionischen Flüssigkeit.

Nichtdestotrotz sind die Messungen eine gute Basis für weitere Untersuchungen in Zukunft. In diesen sollten dann weitere ionische Flüssigkeiten nach einer ausgiebigen Literaturrecherche ausgewählt werden. Bezüglich der Forschungsfrage sind die Messdaten nicht zufriedenstellend, um ionische Flüssigkeiten als mögliche Alternative für die herkömmliche Beschichtung aus Phosphorsäure zu nutzen.

- Abgestufte Bestimmung von Materialfeuchte und Wasseraktivität

In dieser Arbeit wurde ein Messgerät zur Bestimmung der Materialfeuchte und der Wasseraktivität entwickelt, aufgebaut und validiert. Das Messgerät beinhaltet zwei Sensoren mit unterschiedlichen Messprinzipen und kann ohne externe Gasversorgung eingesetzt werden.

Die Messung von bekannten a_w -Werten über verschiedenen gesättigten Salzlösungen ergaben relative Abweichungen der Messergebnisse zum Vergleichsgerät und Literaturwerten vereinzelt von über 10 %. Diese Beobachtung zeigte sich besonders bei a_w -Werten über 0,70 und unter 0,15. Eine Verbesserung wäre möglich durch die Verwendung eines anderen kapazitiven Sensors oder Sensorprinzips. Des Weiteren sollte die Positionierung des Sensors verbessert werden und die Temperierung der Messzelle. Bei den Messungen von bekannten Wassermassen mit der MOISHUM-Messzelle konnten reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Die relativen Abweichungen der Messwerte liegen bei ca. $\pm 2,2$ %.

Aus den Messungen mit der MOISHUM-Messzelle einer Kaffeeprobe mit unbekanntem Wassergehalt wurde eine Sorptionsisotherme bei 25 °C erstellt. Die gemessenen Datenpunkte aus Materialfeuchte und Wasseraktivität wurden dann mittels GAB-Modell gefittet und mit Literaturwerten zu Kaffee verglichen. Zwischen der mittels MOISHUM-Messzelle ermittelten Sorptionsisotherme und der aus der Literatur gibt es Abweichungen besonders im Bereich der höheren a_w -Werte. Dieses Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen aus den Wasseraktivitätsmessungen der gesättigten Salzlösungen, wo es auch besonders in den höheren Bereichen größere Differenzen gab.

Nichtdestotrotz konnte ein Prototyp aufgebaut werden, der mit einigen Verbesserungen irgendwann ein marktfähiges Messgerät werden könnte.

9 Ausblick

Die Messungen mit coulometrischen Sensoren in CO_2 und N_2O sollten wiederholt werden. Zusätzlich sollten hierbei mittels geeigneter Methoden die an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen untersucht werden. Des Weiteren sollten zusätzliche Gase auf Effekte untersucht werden, z. B. Sauerstoff und Erdgas. In Sauerstoff wäre besonders interessant, ob der Rekombinationseffekt ebenfalls auftritt. Bezüglich des Rekombinationseffektes wäre es auch empfehlenswert ein anderes Elektrodenmaterial zu verwenden. So tritt laut Literatur der Effekt bei Rhodium-Elektroden nicht auf, jedoch müsste dies für planare Sensoren erst überprüft werden [25]. Im Vergleich zu Platin ist Rhodium jedoch kostenintensiver (1 g Pt 23,09 €; 1 g Rh 61,09 €, Stand: 08.01.2019 [129]) und somit auch die Sensorherstellung insgesamt. Laut der Übersicht von Lück (Tabelle 7) sollen Messungen in wenig Wasserstoff möglich sein ohne Rekombinationseffekte. Jedoch findet sich in der Literatur keine explizite Konzentrationsangabe für wenig. Eine solche Angabe könnte durch weitere Untersuchungen in Wasserstoff-Luft-Gemischen bestimmt werden.

Die durchgeführten Untersuchungen bei erhöhten Gasdrücken sollten mit einem verbesserten Druckfeuchtemessplatz wiederholt werden, um so zu überprüfen, welche systematische oder zufällige Abweichungen sind. Der neue Messplatz sollte eine konstante Feuchtegenerierung über mehrere Stunden garantieren und es erlauben mehrere Sensoren parallel zu testen. Ebenfalls sollten die Temperatureinflüsse weiter untersucht werden, auch bis zu dem von Wernecke vorgeschlagenen Bereich bis -40 °C [3]. Der Einfluss von Gasdruck und -temperatur könnte in einem neuen Projekt untersucht werden.

Die Versuche mit der ionischen Flüssigkeit EMIM OMs waren ein erster Versuch die Spurenfeuchte zu bestimmen. Da es laut einiger Autoren bis zu 10^{18} verschiedene Ionen-Kombinationsmöglichkeiten gibt, wäre hier noch ein hohes Untersuchungspotential, um eine besser geeignete ionische Flüssigkeit für dieses spezielle Vorhaben zu finden. Des Weiteren müsste der Reaktionsmechanismus intensiver untersucht werden und die Frage hinsichtlich der optimalen Versorgungsspannung für die Versuche mit ionischen Flüssigkeiten.

Die entwickelte MOISHUM-Messzelle muss hinsichtlich ihres Aufbaus weiter verbessert werden. Bis zur endgültigen Marktreife müssen noch zahlreiche Untersuchungen an realen Proben durchgeführt werden und ebenfalls müsste ein detailliertes Unsicherheitsbudget erstellt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Ludwig, *Angewandte Chemie*, 113:10, 1856-1876, **2001**, DOI: 10.1002/1521-3757(20010518)113:10<1856::AID-ANGE1856>3.0.CO;2-5.
- [2] R. Ludwig und D. Paschek, *Chemie in unserer Zeit*, 39:3, 164-175, **2005**, DOI: 10.1002/ciuz.200400341.
- [3] R. Wernecke und J. Wernecke, *Industrial Moisture and Humidity Measurement: A Practical Guide*, Wiley, **2014**, ISBN: 978-3-527-33177-2.
- [4] C. E. Mortimer und U. Müller, *Chemie: das Basiswissen der Chemie*, Thieme, **2003**, ISBN: 978-3-13-484310-1.
- [5] E. D. T. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley, **1996**, ISBN: 9783527292752.
- [6] Anomalien des Wassers, http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html, aufgerufen am **17.10.2018**.
- [7] J. Canton, *Philosophical Transactions*, 54, 261-262, **1764**, DOI: 10.1098/rstl.1764.0045.
- [8] A. Wexler und W. A. Wildhack, *Humidity and Moisture. Vol 3. Fundamentals and Standards*, Reinhold, **1965**.
- [9] P. R. Wiederhold, *Water vapor measurement: methods and instrumentation*, CRC Press, **1997**, ISBN: 978-0824793197.
- [10] M. A. Berliner, F. Bernhard und G. Scholz, *Feuchtemessung*, VEB Verlag Technik Berlin, **1980**.
- [11] K. Kupfer, *Materialfeuchtemessung: Grundlagen - Meßverfahren - Applikationen - Normen*, Expert-Verlag, **1997**, ISBN: 9783816913597.
- [12] S. Bell, R. Aro, F. Arpino, S. Aytekin, G. Cortellessa, M. Dell'Isola, Z. Ferenciková, V. Fernicola, R. Gavioso und E. Georjin, *Proceedings of 17th International Congress of Metrology*, Paris, EDP Sciences, **2015**, DOI: 10.1051/metrology/20150015003.
- [13] H. Schoen, *Handbuch der Reinsten Gase*, Springer Berlin Heidelberg, **2006**, ISBN: 9783540276548.
- [14] *Europäisches Arzneibuch*, **2008**.
- [15] *United States Pharmacopeia*, **2010**.
- [16] DIN EN 12021:2014-07, *Atemgeräte - Druckgase für Atemschutzgeräte*, **2014**.
- [17] DIN EN ISO 14175:2008-06, *Schweißzusätze – Gase und Mischgase für das Lichtbogenschweißen und verwandte Prozesse*, **2008**.
- [18] *International Compressed Gas Association, Handbook of Compressed Gases*, Springer US, **1999**, ISBN: 9780412782305.
- [19] B. Rehlender, *Leitsätze 2016 - Deutsches Lebensmittelbuch*, Behr's Verlag DE, **2016**, ISBN: 9783954684465.
- [20] *KaffeeV 2001, Verordnung über Kaffee, Kaffee- und Zichorien-Extrakte*, **2001**.
- [21] W. Lück, *Feuchtigkeit: Grundlagen, Messen, Regeln*, R. Oldenbourg, **1964**.
- [22] K. Bröckelmann, *Wir Luftschiffer: die Entwicklung der modernen Luftschifftechnik in Einzeldarstellungen*, Ullstein, **1909**.
- [23] K. Fischer, *Angewandte Chemie*, 48:26, 394-396, **1935**.
- [24] VDI/VDE 3514-2:2013-03, *Gasfeuchtemessung - Messverfahren*, **2013**.
- [25] D. Sonntag, *Hygrometrie: Ein Handbuch der Feuchtigkeitsmessung in Luft und anderen Gasen*, Akademie-Verlag, **1968**.
- [26] Atmospheric Composition, <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/7a.html>, aufgerufen am **19.12.2018**.
- [27] D. Richter, *Mechanik der Gase*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**, ISBN: 9783642127236.
- [28] J. Eichler, *Physik für das Ingenieurstudium*, Vieweg + Teubner, **2011**, ISBN: 978-3-8348-9942-2.
- [29] C. Gerthsen und D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer Berlin Heidelberg, **2006**, ISBN: 9783540299738.

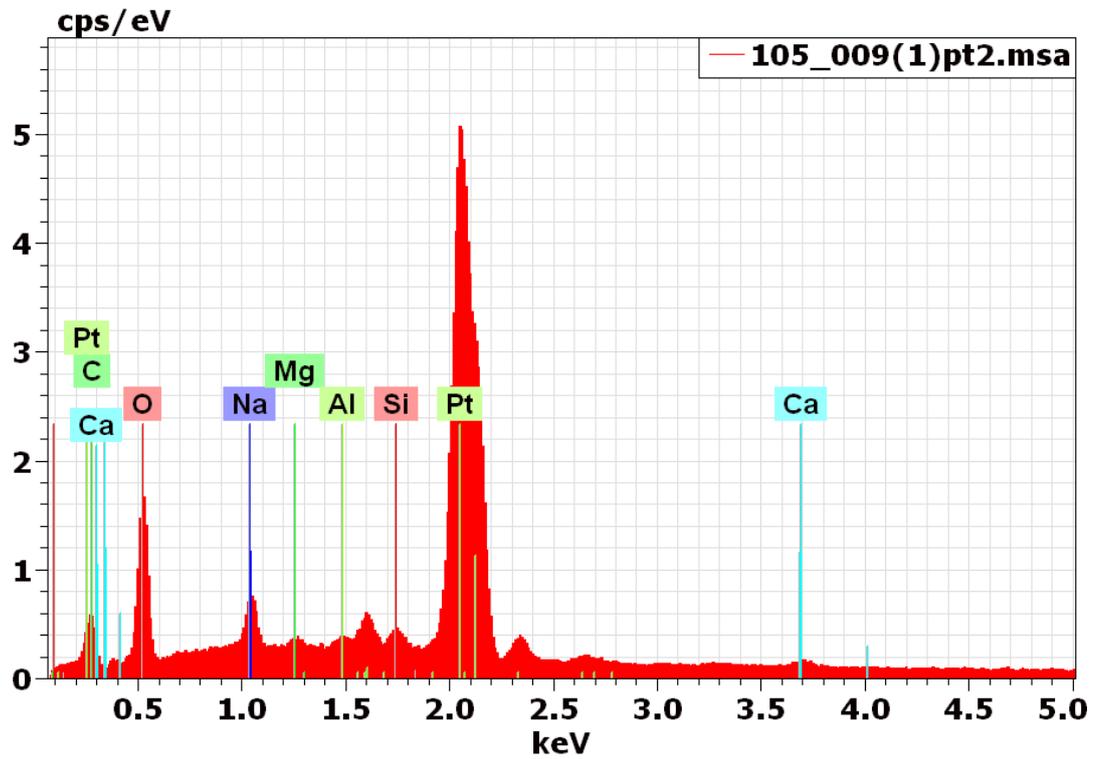
- [30] P. J. Mohr, D. B. Newell und B. N. Taylor, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 45:4, **2016**, DOI: 10.1063/1.4954402.
- [31] G. Cerbe und G. Wilhelms, *Technische Thermodynamik: theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen*, Hanser, **2008**, ISBN: 9783446415614.
- [32] W. Bögel, *Neue Näherungsgleichungen für den Sättigungsdruck des Wasserdampfes und für die in der Meteorologie gebräuchlichen Luftfeuchte-Parameter*, *Wissenschaftl. Berichtswesen d. DFVLR*, **1977**.
- [33] L. Guildner, D. Johnson und F. Jones, *Journal of research of the national bureau of standards*, 80, 505-521, **1976**, DOI: 10.6028/jres.080A.054.
- [34] pT-Diagramm des Wassers, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phasendiagramme.svg>, aufgerufen am **04.10.2018**.
- [35] K. Schwister und V. Leven, *Verfahrenstechnik für Ingenieure*, Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, **2014**, ISBN: 9783446440012.
- [36] Saturation vapor pressure formulations, <http://cires1.colorado.edu/~voemel/vp.html>, aufgerufen am **28.09.2018**.
- [37] J. A. Goff und S. Gratch, *ASHRAE transactions*, 52, 95-121, **1946**.
- [38] R. Hyland und A. Wexler, *ASHRAE transactions*, 25:5, 64-64, **1983**.
- [39] D. Sonntag, *Meteorologische Zeitschrift*, 3:2, 51-66, **1994**, DOI: 10.1127/metz/3/1994/51.
- [40] F. W. Murray, *Journal of Applied Meteorology*, 6:1, 203-204, **1967**, DOI: 10.1175/1520-0450(1967)006<0203:otcosv>2.0.co;2.
- [41] D. M. Murphy und T. Koop, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 131:608, 1539-1565, **2005**, DOI: 10.1256/qj.04.94.
- [42] A. McAdie und C. Abbe, *Smithsonian Meteorological Tables*, Smithsonian Institution, **1984**.
- [43] D. Sonntag, *Meteorologische Zeitschrift*, 40:5, 340-344, **1990**.
- [44] World Meteorological Organization, *Guide to meteorological instruments and methods of observation*, **2014**, ISBN: 978-92-63-10008-5.
- [45] VDI/VDE 3514-1:2016-11, *Gasfeuchtemessung – Kenngrößen und Formelzeichen*, **2016**.
- [46] R. Hardy, *Proceedings of Third International Symposium on Humidity and Moisture*, London, National Physical Laboratory, **1998**.
- [47] R. Hyland, *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry*, 79, 551-560, **1975**.
- [48] L. Greenspan, *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section*, 80:1, 41-44, **1976**, DOI: 10.6028/jres.080A.007.
- [49] S. Bell, *Validation of the NPL gravimetric hygrometer*, unveröffentlichte Dissertation, City University London, **1995**.
- [50] K. F. Poulter, J. L. Hales, A. G. Forton und R. F. Pragnell, *Proceedings of International Symposium on Humidity and Moisture*, Crystal City, American Meteorological Society, **1985**.
- [51] F. A. Keidel, *Apparatus for water determination*, US2830945A, **1958**.
- [52] J. Mitchell und D. M. Smith, *Aquametry: a treatise on methods for the determination of water*, Wiley, **1984**, ISBN: 9780471022657.
- [53] E. Baendrecht, *Analytica Chimica Acta*, 25:1, 402-404, **1961**, DOI: 10.1016/S0003-2670(01)81585-3.
- [54] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 124, 77-122, **1834**, DOI: 10.1098/rstl.1834.0008.
- [55] M. Detjens, T. Hübert, C. Tiebe und U. Banach, *Review of scientific instruments*, 89:8, **2018**, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5008463>.
- [56] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **2007**, ISBN: 9783110177701.
- [57] M. Czuha, K. W. Gardiner und D. T. Sawyer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 4:1, 51-58, **1962**, DOI: 10.1016/0022-0728(62)80027-8.

- [58] F. A. Keidel, *Analytical Chemistry*, 31:12, 2043-2048, **1959**, DOI: 10.1021/ac60156a050.
- [59] P. Goldsmith und L. C. Cox, *Journal of Scientific Instruments*, 44:1, 29-36, **1967**, DOI: 10.1088/0950-7671/44/1/307.
- [60] P. S. Gray und I. Gordon, *Journal of Scientific Instruments*, 44:1, 84-86, **1967**, DOI: 10.1088/0950-7671/44/1/431.
- [61] P. Wiedijk, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 13:9, 993-994, **1980**, DOI: 10.1088/0022-3735/13/9/022.
- [62] A. Koncz, *Entwicklung und Schaffung eines in-situ Feuchtemessgerätes für den Mars im Zusammenhang mit der ESA Marsmission ExoMars*, Dissertation, Universität Stuttgart, **2012**.
- [63] J. Still und H. Cluley, *Analyst*, 97, 1-16, **1972**, DOI: 10.1039/AN9729700001.
- [64] F. C. Anson und J. J. Lingane, *Journal of the American Chemical Society*, 79:18, 4901-4904, **1957**, DOI: 10.1021/ja01575a019.
- [65] H. A. Laitinen und C. G. Enke, *Journal of The Electrochemical Society*, 107:9, 773-781, **1960**, DOI: 10.1149/1.2427886.
- [66] Abschlussbericht zum MNPQ-Projekt Intelligentes coulometrisches Sensorsystem zur Spurenfeuchtebestimmung in der Prozessmesstechnik, **2013**
- [67] DIN ISO 11465:1996-12, Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes auf Grundlage der Masse, **1996**.
- [68] M. Loncin und H. Weisser, *Chemie Ingenieur Technik*, 49:4, 312-319, **1977**, DOI: doi:10.1002/cite.330490407.
- [69] G. V. Barbosa-Cánovas, A. J. Fontana, S. J. Schmidt und T. P. Labuza, *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications*, Wiley, **2008**, ISBN: 9780470376362.
- [70] W. Scott, *Advances in food research*, 7, 83-127, **1957**, DOI: 10.1016/S0065-2628(08)60247-5.
- [71] W. Baltes und R. Matissek, *Lebensmittelchemie*, Springer Berlin Heidelberg, **2011**, ISBN: 9783642165399.
- [72] O. G. Piringer, *Verpackungen für Lebensmittel: Eignung, Wechselwirkungen, Sicherheit*, John Wiley & Sons Canada, Limited, **1993**, ISBN: 9783527300044.
- [73] F. Prothon und L. I. M. Ahrné, *Journal of Food Engineering*, 61:3, 467-470, **2004**, DOI: 10.1016/S0260-8774(03)00119-5.
- [74] R. Lemus, *Vitae*, 18:3, 325-334, **2011**.
- [75] P. Wasserscheid und T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley, **2006**, ISBN: 9783527605446.
- [76] J. P. Hallett und T. Welton, *Chemical reviews*, 111:5, 3508-3576, **2011**, DOI: 10.1021/cr1003248.
- [77] T. Welton, *Chemical reviews*, 99:8, 2071-2084, **1999**, DOI: 10.1021/cr980032t.
- [78] D. Gerhard, *Zur Auswahl und Entwicklung ionischer Flüssigkeiten für spezielle Anwendungen der Energieerzeugung, Energiespeicherung und zur Nutzung in energieeffizienten Trenn- und Kompressionsverfahren*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2007**.
- [79] F. Heym, *Dampfdruck und thermische Zersetzung reiner und geträgerter ionischer Flüssigkeiten*, Dissertation, Universität Bayreuth, **2013**.
- [80] P. Wasserscheid und W. Keim, *Angewandte Chemie International Edition*, 39:21, 3772-3789, **2000**, DOI: 10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5.
- [81] J. Holbrey und K. Seddon, *Clean Products and Processes*, 1:4, 223-236, **1999**, DOI: 10.1007/s100980050036.
- [82] M. Detjens, C. Tiebe, U. Banach, J. Majewski und T. Hübert, *Proceedings of XIII International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (TEMPMEKO)*, Zakopane, **2016**.
- [83] M. Detjens, T. Hübert und U. Banach, *Proceedings of Temperatur 2017 - Verfahren und Geräte in der Temperatur- und Feuchtemesstechnik*, Berlin, **2017**.

- [84] C. Tiebe, M. Detjens, U. Banach und T. Hübert, *tm - Technisches Messen*, 85:12, 746-753, **2018**, DOI: 10.1515/teme-2018-0031.
- [85] C. Tiebe, T. Hübert, A. Lorek und R. Wernecke, *Proceedings of IMCS 2012 – 14th International Meeting on Chemical Sensors*, Nürnberg, **2012**, DOI: 10.5162/IMCS2012/3.4.2.
- [86] A. Lorek, A. Koncz und R. Wernecke, *Proceedings of First European Conference on Moisture Measurement (Aquametry)*, Weimar, **2010**.
- [87] A. Koncz, Grundlagen und Entwicklung eines auf dem coulometrischen Messprinzip basierenden miniaturisierten in-situ Feuchtemessgerätes für die Marsoberfläche, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **2006**.
- [88] A. Koncz, A. Lorek, R. Wernecke und V. Schwanke, Coulometrischer Feuchtesensor und entsprechendes Verfahren, Patent EP 2264445 B1, **2017**.
- [89] J. Hartung, B. Elpelt und K. H. Klösener, *Statistik: Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*, De Gruyter, **1995**, ISBN: 3486233874.
- [90] R. E. Walpole, R. H. Myers, S. L. Myers und K. E. Ye, *Probability and Statistics for Engineers and Scientists*, Pearson Education, **2011**, ISBN: 9780321831446.
- [91] NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>, aufgerufen am **18.09.2018**.
- [92] D. C. Montgomery und G. C. Runger, *Applied Statistics and Probability for Engineers*, Wiley India Pvt. Limited, **2007**, ISBN: 9788126514243.
- [93] Tabellierte Werte der F-Verteilung, <http://eswf.uni-koeln.de/glossar/fvert3.htm>, aufgerufen am **18.09.2018**.
- [94] K. I. Nakamura, K. Ono, K. Kawada und T. Mitsui, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 47:1, 175-179, **1973**, DOI: 10.1016/S0022-0728(73)80359-6.
- [95] J. Sobkowski und A. Czerwiński, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 55:3, 391-397, **1974**, DOI: 10.1016/S0022-0728(74)80433-X.
- [96] J. Giner, *Electrochimica Acta*, 8:11, 857-865, **1963**, DOI: 10.1016/0013-4686(63)80054-7.
- [97] M. Gamboa-Aldeco, C. G. Vayenas und R. E. White, *Modern Aspects of Electrochemistry*, **2008**, ISBN: 978-0-387-49488-3.
- [98] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol und J. A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental*, 9:1, 25-64, **1996**, DOI: 10.1016/0926-3373(96)90072-7.
- [99] R. Burch, S. T. Daniells, J. P. Breen und P. Hu, *Journal of Catalysis*, 224:2, 252-260, **2004**, DOI: 10.1016/j.jcat.2004.03.027.
- [100] G. A. Attard und A. Ahmadi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 389:1, 175-190, **1995**, DOI: 10.1016/0022-0728(95)03927-9.
- [101] D. T. Sawyer und E. T. Seo, *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)*, 5:1, 23-34, **1963**, DOI: 10.1016/0022-0728(63)80088-1.
- [102] ISO/IEC Guide 98-3:2008: Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement, **2008**.
- [103] B. Pesch, Bestimmung der Messunsicherheit nach GUM, Books on Demand, **2014**, ISBN: 9783848270026.
- [104] M. Detjens, C. Tiebe und U. Banach, *Proceedings of IMCS 2018 - 17th International Meeting on Chemical Sensors*, Wien, AMA Service GmbH, DOI: 10.5162/IMCS2018/P2EC.7.
- [105] T. Hübert und U. Banach, Sensoren im Fokus neuer Anwendungen, 201-204, **2002**.
- [106] A. Behr, D. W. Agar und J. Jörissen, Einführung in die Technische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, **2009**, ISBN: 9783827421951.
- [107] M. Detjens, T. Hübert, C. Tiebe und U. Banach, *Proceedings of IEEE SENSORS*, Glasgow, **2017**, DOI: 10.1109/ICSENS.2017.8234312.
- [108] I. Kablukov und K. Zagwodkin, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 224:3, 315-321, **1935**.

- [109] K.-I. Ota, S. Nishigori und N. Kamiya, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 257:1, 205-215, **1988**, DOI: 10.1016/0022-0728(88)87042-6.
- [110] R. Eckhardt und R. Warratz, Electrochemical gas sensor with an ionic liquid electrolyte system including at least one monoalkylammonium, dialkylammonium, or trialkylammonium cation, US8623189B2, **2014**.
- [111] M. Detjens, C. Tiebe, U. Banach und U. Ritter, *Proceedings of ALLSENSORS 2018*, Rom, Italy, IARIA, **2018**.
- [112] M. Detjens, C. Tiebe, U. Banach und U. Ritter, *Proceedings of Sensoren und Messsysteme*, Nürnberg, Germany, **2018**.
- [113] A. Stark, A. W. Zidell und M. M. Hoffmann, *Journal of Molecular Liquids*, 160:3, 166-179, **2011**.
- [114] M. Krannich, F. Heym und A. Jess, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 61:3, 1162-1176, **2016**, DOI: 10.1021/acs.jced.5b00806.
- [115] D. Wolter und A. Lorek, Coulometric moisture sensor with gel-type electrolyte, and manufacturing method of a coulometric moisture sensor with gel-type electrolyte, Patent EP EP3232188A1, **2016**.
- [116] K. R. Seddon, A. Stark und M. J. Torres, *Pure and Applied Chemistry*, 72:12, 2275-2287, **2000**, DOI: DOI 10.1351/pac200072122275.
- [117] D. S. Silvester und R. G. J. Z. f. P. C. Compton, 220:10, 1247-1274, **2006**.
- [118] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. J. J. o. C. Compton und E. Data, 53:12, 2884-2891, **2008**.
- [119] C. Tiebe, M. Detjens, A. Fechner, S. Sielemann, A. Lorek, R. Wernecke und H. Stoltenberg, *Proceedings of Euroensors 2018*, Graz, MDPI, **2018**.
- [120] Datenblatt HygroPalm23-AW.
- [121] L. Greenspan, *Journal of research of the national bureau of standards*, 81:1, 89-96, **1977**, DOI: 10.6028/jres.081A.011.
- [122] Datenblatt SHT25.
- [123] L. Papula, *Mathematik fuer Ingenieure und Naturwissenschaftler. Band 1: Ein Lehr- und Arbeitsbuch fuer das Grundstudium*, Vieweg, **2001**, ISBN: 978-3528942366.
- [124] W. Dahmen und A. Reusken, *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Springer, Berlin [u.a.], **2006**, ISBN: 3-540-25544-3.
- [125] D. Gehrmann, P. D. G. J. Esper und H. Schuchmann, *Trocknungstechnik in der Lebensmittelindustrie*, Behr, **2009**, ISBN: 9783899479676.
- [126] DIN 10764-4:2007-03, *Untersuchung von Kaffee und Kaffee-Erzeugnissen - Bestimmung des Massenverlusts von Kaffee-Extrakt - Teil 4: Trockenschrankverfahren für löslichen Kaffee und Kaffeespezialitäten bei Normaldruck (Routineverfahren)*, **2007**.
- [127] E. Cepeda, R. O. de Latierra, M. J. San José und M. Olazar, *International journal of food science technology*, 34:3, 287-290, **1999**, DOI: 10.1046/j.1365-2621.1999.00257.x.
- [128] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol und K. S. Sing, *Pure and Applied Chemistry*, 87:9-10, 1051-1069, **2015**.
- [129] Rohstoffpreise, <https://www.finanzen.net/rohstoffe>, aufgerufen am **08.01.2019**.

Anhang



Anhang I: EDX-Spektrum eines schwarzen Partikels mit den nachgewiesenen Hauptkomponenten Platin (Pt) und Sauerstoff (O) [66].

Anhang II: Tabelle der verwendeten Chemikalien während der Versuche.

Bezeichnung	Formel	CAS	Reinheit	Hersteller
Stickstoff	N ₂	7727-37-9	99,999 %	Linde
Wasserstoff	H ₂	1333-74-0	99,999 %	Linde
Distickstoffmonoxid	N ₂ O	10024-97-2	99,5 %	Linde
Helium	He	7440-59-7	99,999 %	Linde
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	124-38-9	99,998 %	Air Liquide
Synthetische Luft			KW-frei 20 % Sauerstoff, Rest Stickstoff	Linde
Druckluft			Klasse 1	
1-Ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	145022-45-3		IoLiTec
<i>ortho</i> -Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	7664-38-2	85 %	Merck
Aceton	C ₃ H ₆ O	67-64-1	99,8 %	CHEMSOLUTE®
Lithiumchlorid	LiCl	7447-41-8	99 %	Carl Roth
Magnesiumchlorid	MgCl ₂	7791-18-6	z. S.	Merck
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	584-08-7	reinst	Merck
Natriumchlorid	NaCl	7647-14-5	z. A.	ChemSolute
Kaliumsulfat	K ₂ SO ₄	7778-80-5	z. A.	J. T. Baker
Siliziumdioxid	SiO ₂	7631-86-9	ultra pure	Acros organics

Ionic Liquids Technologies GmbH
Salzstrasse 184
D-74076 Heilbronn



CERTIFICATE OF ANALYSIS

Product Name: 1-Ethyl-3-methylimidazolium
methanesulfonate

CAS Number: 145022-45-3

Product Number: IL-0004-HP

Lot: **L00157.1.4-IL-0004**

Supplier: IoLiTec
Ionic Liquids Technologies GmbH
Salzstrasse 184
D-74076 Heilbronn
Germany
Phone: +49-(0)7131-89839-0
Fax: +49-(0)7131-89839-109
Email: info@iolitec.de

Analysis:

	Specification	L00157.1.4-IL-0004
Identity (NMR, IR)	pass	pass
Assay (NMR)	99%	>99%
1-Ethyl-3-methylimidazolium (IC)	>99%	99.2%
Methanesulfonate (IC)	>99%	99.9%
Halides (IC)	<100 ppm	<100 ppm
Water (KF)	<1000 ppm	847 ppm
Appearance	Yellow to orange low-melting solid	Conform
Date	02.01.2008	08.03.2016