

## Quantitative Analyse der Trocknungsverläufe von Katalysatordispersionen

Fabian Scheepers

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 452

ISBN 978-3-95806-384-6





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

# **Quantitative Analyse der Trocknungsverläufe von Katalysatordispersionen**

Fabian Scheepers

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 452

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-384-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb:           Forschungszentrum Jülich GmbH  
                                  Zentralbibliothek, Verlag  
                                  52425 Jülich  
                                  Tel.: +49 2461 61-5368  
                                  Fax: +49 2461 61-6103  
                                  zb-publikation@fz-juelich.de  
                                  www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung:   Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck:                    Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright:              Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 452

D 82 (Diss., RWTH Aachen, Univ., 2018)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-384-6

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),  
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## Kurzfassung

Die Elektrodenherstellung zur Anwendung in Elektrolyseuren und Brennstoffzellen basiert im ersten Schritt auf der Erzeugung einer katalysatorhaltigen, wässrig-alkoholischen Dispersion. Diese wird zu einer Schicht verarbeitet, welche am Ende des Prozesses die Elektrode bildet. Viele Prozesse vor und nach der Beschichtung sind gut untersucht. Dem Trocknungsvorgang der erzeugten Nassschicht wird hingegen wenig Beachtung geschenkt, obwohl die kontinuierliche Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften in der Schicht nicht angezweifelt wird.

Diese Arbeit fokussiert sich auf den Aufbau, die Entwicklung und die Charakterisierung eines ersten Werkzeugs zur Analyse der chemischen Zusammensetzung während des Trocknungsvorgangs. Zur Quantifizierung der Messunsicherheit wurden statistische Methoden genutzt. Die berechnete Standardmessunsicherheit wurde experimentell bestätigt und beträgt für die meisten Trocknungsversuche weniger als ein Prozent. Der Vergleich mit Methoden aus der Literatur zeigt, dass das entwickelte System die höchste Genauigkeit für chemische Analysen im Bereich der Trocknung aufweist.

Die Methode wurde genutzt, um den Trocknungsverlauf mit der Rissbildung von Schichten zu verknüpfen. Die hergestellten Schichten zeigten eine verstärkte Rissbildung, wenn eine Wasseranreicherung im Verlauf der Trocknung auftrat. Die Rissbildung wird in dieser Arbeit nicht auf ihre elektrochemische Bedeutung hin untersucht, sondern als wertungsfreie Beobachtung beschrieben. Darauf aufbauend wurden Parameter variiert, um stoffspezifisch Einfluss auf den Trocknungsverlauf zu nehmen. Die Resultate zeigten, durch welche Maßnahmen die Trocknungsselektivität, also die Anreicherung oder Verarmung eines Stoffes im Lösungsmittel, beeinflusst wird.

Für katalysatorhaltige, wässrig-alkoholische Dispersionen zeigte sich, dass eine Variation des Wasseranteils die Selektivität umkehrt, ohne die Trocknungsverläufe alkoholischer Bestandteile signifikant zu verändern. Es wurde ermittelt, dass die Wechselwirkungen zwischen Dispersion und Substrat den Trocknungsverlauf nicht beeinflusst, jedoch zu unterschiedlichen Schichtbildern führt. Dies steht im Zusammenhang mit der Oberflächenenergie verschiedener Substrate. Die Trocknung von Dispersionen unter Luftatmosphäre wies eine signifikante Menge an Oxidationsprodukten in der Probe nach. Die Umkehr der Trocknungsselektivität im späten Verlauf dieser Versuche signalisierte eine Verarmung alkoholischer Bestandteile im restlichen Lösungsmittel der Dispersion.

Die vorliegende Arbeit bestätigt, dass die theoretischen Modelle zur Trocknung auf die Elektrodentrocknung grundsätzlich übertragbar sind. In Übereinstimmung mit Modellen wurde eine starke Abhängigkeit der Trocknungsselektivität von der Überströmungsgeschwindigkeit und dem Partialdruck von Lösungsmitteln im Trocknungsgas gefunden. Änderungen der Trocknungstemperatur zeigten erwartungsgemäß eine nahezu unselektive Wirkung auf die Trocknung. Die drei zuvor genannten Parameter wirken in Kombination auf die gesamte Trocknungsdauer.



## Abstract

The production of electrodes for their application in electrolyzers and fuel cells is based on the production of a catalyst-containing, aqueous-alcoholic dispersion. This is processed into a wet layer which, finally, forms the electrode. Many processes before and after the coating are well studied. There is no doubt about the continuous change in the chemical and physical properties in the layer. However, the drying process of the wet layer produced is rarely documented in the literature.

This work focuses on the design, development and characterization of a first tool to analyze the chemical composition during the drying process. To quantify the measurement uncertainty statistical methods were used. The calculated standard uncertainty was confirmed experimentally to be less than one percent for most drying trials. The comparison with methods from the literature shows that the developed system has the highest accuracy for chemical analysis in the field of drying.

The method was used to correlate the drying process and the cracking of layers. The produced layers showed an increasing amount of cracks when water accumulation occurred in the course of drying. The crack formation is not examined in this work for its electrochemical importance but described as an observation only. Based on this, parameters were varied in order to influence the drying process in a substance-specific manner. The results showed by which the drying selectivity is influenced, meaning the enrichment or depletion of single solvents.

For catalyst-containing, aqueous-alcoholic dispersions it was found that a variation of the water content reverses the selectivity without changing significantly the drying behavior of alcoholic solvent content. It was found that the interactions between dispersion and substrate do not influence the drying process but result in different cracking behavior. This is related to the surface energy of various substrates. The drying of dispersions under air atmosphere resulted in a significant occurrence of oxidation products in the sample. The reversal of the drying selectivity in the end of the drying signaled a depletion of alcoholic content in the residual solvent of the dispersion.

The present work confirms that the theoretical models for drying are basically transferable to electrode drying. In accordance with models, a strong dependence of the drying selectivity on the overflow rate and the partial pressure of solvents in the drying gas were found. As expected, changes in the drying temperature showed an unselective effect on the drying. The three parameters mentioned before act on the total drying time in combination.



---

**INHALTSVERZEICHNIS**

---

1	Einleitung.....	1
1.1	Ziel der Arbeit.....	2
1.2	Gliederung der Arbeit.....	2
2	Stand der Technik.....	3
2.1	Trocknung.....	3
2.1.1	Mechanismus .....	3
2.1.2	Elektrodentrocknung im Brennstoffzellenbereich.....	8
2.1.3	Beobachtung der Trocknung kolloidaler Dispersionen .....	10
2.2	FTIR-Spektroskopie .....	11
2.3	Methode zur Bestimmung der Messunsicherheit .....	13
2.3.1	Terminologie .....	14
2.3.2	Fortpflanzung von Messunsicherheiten .....	15
3	Teststandaufbau, Geräte und Material .....	19
3.1	Teststandaufbau .....	19
3.2	Teststandkomponenten .....	21
3.2.1	Trocknungsöfen .....	21
3.2.2	Gastemperatur und -strom.....	23
3.2.3	FTIR-Spektrometer .....	24
3.2.4	Dynamischer Prüfgasgenerator .....	25
3.3	Externe Geräte .....	26
3.3.1	Beschichtungsgeräte .....	26
3.3.2	Analysenwaage.....	27
3.3.3	Sonstige Bauteile und Geräte.....	27
3.4	Chemikalien und Material .....	28
4	Entwickelte Methoden.....	29
4.1	Messprinzip.....	29
4.2	Kalibrierung des Spektrometers.....	32
4.3	Reliabilität von Messungen.....	33
4.3.1	Mathematisches Modell .....	34
4.3.2	Methoden zur Quantifizierung .....	44
4.4	Validität des Messprinzips .....	66
4.4.1	Validität der Temperatur und des Gasdrucks .....	67

---

4.4.2	Einflüsse aufgrund des Teststandes.....	67
4.4.3	Probenpräparation .....	74
4.5	Wiederholpräzision und Gesamtmassenbestimmung .....	75
4.5.1	Wiederholpräzision bei der Bestimmung eines Messwerts .....	76
4.5.2	Zeitabhängige Unsicherheit der Gesamtmassenbestimmung.....	78
4.5.3	Bilanzierungsmethode .....	79
5	Bestimmung der Messunsicherheit.....	83
5.1	Temperatur .....	83
5.2	Gas.....	85
5.2.1	Druck im Ofen, Dichtigkeit und Gasflussreglung .....	85
5.2.2	Gaseigenschaften in der Messzelle .....	87
5.3	Kalibrierung des Spektrometers.....	92
5.3.1	Substanzvolumenstrom .....	92
5.3.2	Einfluss der Injektionsstelle.....	96
5.3.3	Aufnahme von Referenzgasspektren.....	98
5.3.4	Zusammenhang von Extinktion und Volumenanteil .....	100
5.3.5	Linearisierung von Referenzspektren.....	102
5.4	Ergebnis und Auswertung von Messdaten .....	103
5.4.1	Bewertung von Residuum-Spektrums .....	103
5.4.2	Unsicherheit der Sehnentrapezregel.....	104
5.4.3	Abschätzung der mittleren zeitlichen Verzögerung .....	107
5.4.4	Einfluss von Diffusion .....	108
5.4.5	Einfluss von Sorption.....	111
5.4.6	Umgang mit Sorption und Diffusion .....	112
6	Validierung.....	117
6.1	Reliabilität der Methode.....	117
6.1.1	Anwendung der Methode zur Bilanzierung der Gesamtmasse .....	117
6.1.2	Mehrstoffgemische .....	121
6.1.3	Wiederholpräzision.....	122
6.2	Validität der Methode.....	124
6.2.1	Zeitaufgelöste Auswertung.....	124
6.2.2	Analyse der Unsicherheitsbeiträge .....	129
6.2.3	Einfluss von Sorption und Diffusion .....	130
7	Trocknung von Beschichtungen .....	133

---

7.1	Einfluss des Beschichtungsverfahrens .....	133
7.2	Einfluss der Probenzusammensetzung .....	138
7.2.1	Erzeugung eines Phasendiagramms .....	139
7.2.2	Selektivität bei Änderung der Probenzusammensetzung .....	142
7.2.3	Einfluss der Selektivität und des Substrats auf das Schichtbild .....	143
7.3	Einfluss von Trocknungsparametern .....	145
7.3.1	Einfluss des Trocknungsgases .....	145
7.3.2	Einfluss der Temperatur .....	149
7.3.3	Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit .....	150
7.3.4	Einfluss einer vorbeladenen Gasphase .....	152
7.4	Bestimmung der Schichtzusammensetzung .....	154
8	Diskussion und Ausblick .....	157
9	Zusammenfassung .....	163
	Literaturverzeichnis .....	167
	Anhang .....	171
	Abbildungsverzeichnis .....	181
	Tabellenverzeichnis .....	189



---

**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**


---

A	Fläche	$m^2$
$A_K$	Kontaktfläche in der Kanüle	$m^2$
a	Intervallgrenze	-
$\hat{a}$	Schätzungsparameter	-
b	Intervallgrenze	-
$\hat{b}$	Schätzungsparameter	-
$c_i$	Stoffmengenkonzentration von Stoff i	$mol \cdot m^{-3}$
$c_{i,\eta}$	Spezifische Wärmekapazität der Flüssigkeit i	$J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}$
C	Empfindlichkeitskoeffizient (Jacobi-Matrix)	-
Cov	Kovarianz	-
e	Empfindlichkeitskoeffizient	-
$E_0$	Extinktion eines Nullgasmessung	-
$E_{0,180s}$	Extinktion der Nullgasmessung nach 180 s	-
$E_{0,300s}$	Extinktion der Nullgasmessung nach 300 s	-
$E_{R,max}$	Maximale Restextinktion	-
$E_\lambda$	Wellenlängenabhängige Extinktion	-
$E_{\lambda,0}$	Wellenlängenabhängige Extinktion des Nullgases	-
$E_{\lambda,0M}$	Wellenlängenabhängige Extinktion des Rauschens	-
$E_{\lambda,0Ref}$	Wellenlängenabhängige Extinktion des Referenznullgases	-
$E_{\lambda,E}$	Erklärbare wellenlängenabhängige Extinktion	-
$E_{\lambda,M}$	Gemessene wellenlängenabhängige Extinktion	-
$E_{\lambda,R}$	Wellenlängenabhängige Rest-Extinktion	-
$E_{\lambda,Ref}$	Extinktion des Referenzspektrums	-
$E_{\lambda,Res}$	Extinktion des Residuums	-
$E_{\lambda,sonstige}$	Sonstige wellenlängenabhängige Extinktion	-
$E_{\lambda,tg}$	Extinktion des Testgases	-
$\mu_A(\hat{E}_\lambda)$	Schätzung der mittleren Extinktion im Auswertungsbereich	-
$\mu_A(\hat{E}_\lambda)_j$	Schätzung der mittleren Extinktion im Auswertungsbereich des j-ten Referenzspektrums	-
$\mu_A(\hat{E}_{\lambda,R})$	Schätzung der mittleren Restextinktion im Auswertungsbereich	-
h	Wärmeübergangskoeffizient	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
I	Intensität	$W \cdot m^{-3}$
$I_0$	Nullintensität	$W \cdot m^{-3}$
j	Stoffstromdichte aufgrund von Diffusion	$mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$
k	Erweiterungsfaktor	-
$K_G$	Gasseitiger kinetischer Trennfaktor	-
$K_L$	Flüssigseitiger kinetischer Trennfaktor	-
$k_p$	Leckratenkonstante	$N \cdot m^{-5}$
l	Länge	m

$m$	Masse	kg
$m_0$	Ausgangsmasse	kg
$\hat{m}_0$	Schätzung der gemessenen Ausgangsmasse	kg
$\hat{m}_{0,j}$	Schätzung des Offsetparameters bei Anpassung der j-ten Messung	kg
$m_{a,b,i}$	Masse von Stoff i im Intervall [a, b]	kg
$\dot{m}_D$	Massenstrom von Stoff i aufgrund von Diffusion	kg · s <sup>-1</sup>
$\dot{m}_{D,j,i}$	Massenstrom von Stoff i aufgrund von Diffusion der j-ten Messung	kg · s <sup>-1</sup>
$\hat{m}_{gem}$	Schätzung der gemessenen Masse	kg
$\hat{\dot{m}}_{gem}$	Schätzung des gemessenen Massenstrom	kg · s <sup>-1</sup>
$\hat{\dot{m}}_{gem,j}$	Schätzung des gemessenen Massenstrom der j-ten Messung	kg · s <sup>-1</sup>
$M_i$	Molare Masse von Stoff i	kg · mol <sup>-1</sup>
$m_i$	Masse von Stoff i	kg
$\dot{m}_i$	Massenstrom von Stoff i	kg · s <sup>-1</sup>
$\dot{m}_{j,i}$	Massenstrom von Stoff i zum Zeitpunkt j	kg · s <sup>-1</sup>
$\dot{m}_{max}$	Maximaler Massenstrom	kg · s <sup>-1</sup>
$m_{Rest,i}$	Restmasse von Stoff i	kg
$m_s$	Sorbierte Masse	kg
$m_{s,i}$	Sorbierte Masse von Stoff i	kg
$m_{S,max}$	Maximale sorbierte Masse	kg
$\dot{m}_{sim}$	Simulierter Massenstrom	kg · s <sup>-1</sup>
$m_{Sys}$	Masse aus systematischen Effekten	kg
$\hat{\dot{m}}$	Schätzung des Massenstrom	kg · s <sup>-1</sup>
$\dot{N}_i$	Stoffmengenstrom von Komponente i	mol · s <sup>-1</sup>
$p$	Druck	N · m <sup>-2</sup>
$p_{gas}$	Gasdruck	N · m <sup>-2</sup>
$p_N$	Gasdruck bei Normbedingungen	N · m <sup>-2</sup>
$R$	Universelle Gaskonstante:	J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
$T_{fl}$	Flüssigkeitstemperatur	K
$s$	Empirische Standardabweichung	var.
$T_{gas}$	Gastemperatur	K
$T_N$	Gastemperatur bei Normtemperatur	K
$t$	Zeit	s
$\hat{t}$	Mittlere geschätzte Zeit	s
$t'$	Zeit zwischen zwei Messpunkten	s
$U$	Unsicherheitsmatrix	-
$u$	Unsicherheit	var.
$u_K$	Kombinierte Messunsicherheit	var.
$u_S$	Unsicherheit der systematischen Abweichung	var.
$u_Z$	Unsicherheit aufgrund zufälliger Abweichung	var.
$\dot{V}$	Gesamtvolumenstrom	m <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup>
$\dot{V}_0$	Volumenstrom des Hintergrundgases	m <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup>

$\dot{V}_{\text{Dichte}}$	Volumenänderung der Spritzenbefüllung durch Dichteänderung	$\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$
$\dot{V}_{\text{ein}}$	Eingestellter Volumenstrom	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\hat{V}_{\text{ein}}$	Schätzung des eingestellten Volumenstroms	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\hat{V}_{\text{gem},j}$	Schätzung des gemessenen j-ten Volumenstroms	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\dot{V}_{i,\text{gas}}$	Gasförmiger Volumenstrom eines Stoffs i	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\dot{V}_{i,\text{gas},R}$	Realer gasförmiger Volumenstrom von Stoff i	$\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$
$\dot{V}_{i,\text{fl}}$	Flüssiger Volumenstrom eines Stoffs i	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\dot{V}_{i,\text{fl},N}$	Flüssiger Volumenstrom eines Stoffs i unter Normbedingung	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\dot{V}_{i,\text{fl},L}$	Flüssiger Volumenstrom eines Stoffs i unter Laborbedingung	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$V_{\text{IR-Schlauch}}$	Volumen des Schlauchs zum Spektrometer	$\text{m}^3$
$\dot{V}_{\text{K}}$	Volumenstrom durch die Kanüle	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$V_{\text{Messzelle}}$	Messzellenvolumen	$\text{m}^3$
$\hat{V}_{\text{Ofen},p}$	geschätztes partielles Ofenvolumen	$\text{m}^3$
$V_{\text{Ofenrohre}}$	Volumen der Ofenrohre	$\text{m}^3$
$\dot{V}_{\text{Spritze}}$	Volumenänderung der Spritzenbefüllung	$\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$
$\dot{V}_{\text{Trocknung}}$	Volumenstrom des Trocknungsgases	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$V_{\text{Verdünner}}$	Volumen der Verdünnungseinheit	$\text{m}^3$
$\dot{V}_{\text{Verdünnung}}$	Volumenstrom des Verdünnungsgases	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\hat{V}$	Schätzung des Volumenstroms	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$x$	Schätzung der Eingangsgröße	var.
$y$	Schätzung der Ausgangsgröße	var.
$\alpha_{\text{T}}$	Thermodynamischer Trennfaktor	-
$\beta_{i,\text{gas}}$	Stoffübergangskoeffizient von i in Gas	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$\Delta$	Differenz	-
$\Delta T_{\text{GK}}$	Temperaturdifferenz zwischen Gas und Kanüle	$^{\circ}\text{C}$
$\varepsilon_{\lambda}$	Wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient	$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\varepsilon_{\lambda}^{\#}$	angepasster wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient	$\text{m}^{-1}$
$\mu_{\text{A}}(\varepsilon_{\lambda})$	Mittlerer Extinktionskoeffizient im Auswertungsbereich	$\text{m}^{-1}$
$\vartheta$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$\vartheta_{i,\text{fl}}$	Temperatur der Flüssigkeit i	$^{\circ}\text{C}$
$\kappa$	Korrekturterm Dichteanpassung	-
$\lambda$	Wellenlänge	$\text{m}$
$\mu$	Mittelwert	var.
$\hat{\mu}$	Empirischer Mittelwert	var.
$\pi(\dot{V}, T)$	Korrekturterm zur Anpassung von Trocknungsbedingungen	-
$\hat{\pi}(\dot{V}, T)$	Schätzung des Korrekturterms zur Anpassung von Trocknungsbedingungen	-

$\rho_{i,l}$	Dichte von Flüssigkeit i	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\rho_{i,l,L}$	Dichte von Flüssigkeit i unter Laborbedingung	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\sigma$	Standardabweichung	var.
$\varphi$	Volumenanteil	-
$\hat{\varphi}$	geschätzter Volumenanteil	-
$\varphi_0$	Volumenanteil von Stoff i für den j-ten Messpunkt aus dem Nullgasspekturm	-
$\varphi_E$	Erklärter Volumenanteil	-
$\varphi_{\text{ein}}$	Eingestellter Volumenanteil	-
$\varphi_{\text{gem}}$	Gemessener Volumenanteil	-
$\hat{\varphi}_{\text{gem}}$	Schätzung des gemessenen Volumenanteils	-
$\varphi_i$	Volumenanteil von Stoff i	-
$\varphi_{i,\text{tg}}$	Volumenanteil von Stoff i in einem Testgas	-
$\varphi_{\text{Kal}}$	Volumenanteil nach Kalibrierung	-
$\varphi_{\text{Kal},i,j}$	Volumenanteil aus der Kalibrierung für Stoff i für den j-ten Messpunkt	-
$\varphi_{\text{Lin}}$	Volumenanteil nach Linearisierung	-
$\varphi_{\text{Ref}}$	Volumenanteil des Referenzspektrums	-
$\varphi_{\text{Rest},i,j}$	Volumenanteils aus dem Restgasspektrum für Stoff i für den j-ten Messpunkt	-
$\varphi_{\check{V}_0,i,j}$	Volumenanteils aus Hintergrundvolumenstrom für Stoff i für den j-ten Messpunkt	-
$\omega_{\text{Rest},i}$	Massenanteil von Stoff i an der Restmasse	-

---

# 1 EINLEITUNG

---

Nach dem *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien* muss der Anteil des Stroms aus erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch in den nächsten Dekaden auf mindestens 80 % im Jahr 2050 steigen. „Dieser Ausbau soll stetig, kosteneffizient und netzverträglich erfolgen“ (§ 1 Abs. 2 EEG). Eine Herausforderung dieses Unterfangens ist die zuverlässige und wetterunabhängige Bereitstellung von elektrischer Energie zu gewährleisten, ohne fossile Energieträger oder Kernenergie zu verwenden. Eine vorübergehende Minderproduktion von Strom muss unter Umwandlung gespeicherter Energieträger ausgeglichen werden. Einen möglichen Energieträger stellt Wasserstoff dar. Die elektrochemische Wandlung von Wasserstoff unter Zuführung von Sauerstoff erfolgt in Brennstoffzellen, der Umkehrprozess findet in Wasser-Elektrolyseuren statt. Eine vielversprechende Variante stellen Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEMFC) und -Elektrolyseure (PEMEL) dar. Die aktuell hohen Kosten der Wandler werden im Rahmen einsetzender Massenproduktion voraussichtlich gesenkt [1]. Dies führt bei entsprechenden Produktionskapazitäten zu einer Veränderung der Kostenstruktur, wobei der Anteil der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) auf schätzungsweise 55 % der Gesamtkosten ansteigt. Aus diesem Zusammenhang folgt eine notwendige Effizienzsteigerung der Elektroden. Die Effizienz wird durch die Struktur der Elektrode, die sich im Herstellungsprozess entwickelt, mitbestimmt. Die Herstellung dieser funktionalen Schichten erfolgt heutzutage meist sondergefertigt unter Verwendung verschiedener Methoden [2]. Viele dieser Methoden nutzen Dispersionen aus einem protonenleitenden Ionomer, Kohlenstoff, einem Katalysator und Lösungsmittel. Ein häufig verwendetes Ionomer ist Nafion, als Lösungsmittel werden zumeist Wasser und / oder Alkohole genutzt [3]. Die Dispersion wird, unabhängig von der gewählten Methode, zu dünnen Schichten verarbeitet, die im Anschluss einem Trocknungsprozess unterzogen werden. Obwohl der Einfluss der Trocknungskinetik auf die Strukturbildung bekannt ist [4], ist der Trocknungsprozess im Gegensatz zur Dispersionsherstellung und den Beschichtungsmethoden ein bisweilen wenig beachteter Prozessschritt. Ebenso zeigt sich, dass die Zusammensetzung der Dispersion und die verwendeten Lösungsmittel die Struktur sowie die Leistungsfähigkeit der Elektrode beeinflussen [5]. Aus dem Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Dispersion auf die Elektrodenleistung, der zwangsweisen Änderung der chemischen Zusammensetzung durch den Entzug des Lösungsmittels während der Trocknung und der Möglichkeit die Trocknungskinetik zu steuern, folgt unweigerlich, dass der Trocknungsvorgang die Leistung der Elektrode beeinflusst.

### 1.1 ZIEL DER ARBEIT

In Vorversuchen zu dieser Arbeit wurde ein Teststand aufgebaut, der eine zeitaufgelöste und chemisch selektive Aufnahme von Trocknungsverläufen ermöglicht. Die Messung erfolgte indirekt durch Auswertung der Gasanalyse. Für die Aufnahme war ein Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer (FTIRS) vorgesehen. Das erste Teilziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung, Optimierung und Automatisierung des Teststands. Die Beschichtung mittels Schlitzdüse sowie die Herstellung von Dispersionen ist nicht Teil dieser Arbeit, sondern erfolgte als institutsseitige Zuarbeit. Die Charakterisierung des Teststands und des Messprinzips hat im Rahmen einer Fehlerbetrachtung zu erfolgen. Teil dieser Fehlerbetrachtung ist die Bestimmung der Messunsicherheit. Die Messunsicherheit ist auf die verbauten Einzelkomponenten sowie Laboreinflüsse und subjektive Einflüsse zurückzuführen. Der Mangel an herstellerseitigen Informationen erfordert die Entwicklung eigener Modelle und Methoden zur Bestimmung von Einzelbeiträgen. Die Einzelbeiträge müssen zu einem allgemeingültigen Modell für die Berechnung der Messunsicherheit führen. Ein weiteres Ziel der Arbeit ist daher die experimentelle Validierung des Modells zur Berechnung der Messunsicherheit. Diese ermöglicht die zukünftige Nutzung des Teststands als hochreliables Verfahren. Andererseits zielt die Arbeit auf eine Validierung des Teststands hinsichtlich bekannter Trocknungsphänomene ab. Im Fokus der Trocknungsphänomene steht die Wirkung von Trocknungsparametern auf die Selektivität der Trocknung. Die Variation von Trocknungsparametern charakterisiert auf diese Weise den Anwendungsbereich des Systems.

### 1.2 GLIEDERUNG DER ARBEIT

Im anschließenden Kapitel wird der Stand der Technik diskutiert. Das Kapitel umfasst die zum Verständnis der Arbeit notwendigen und bekannten Modelle zur Trocknung und zur Bestimmung von Messunsicherheiten. Des Weiteren werden bekannte Beobachtungen, Annahmen und Ergebnisse diskutiert. Im dritten Kapitel dieser Arbeit wird der neu entwickelte Teststand beschrieben. Das Messprinzip dieses Teststands wird zu Beginn des vierten Kapitels mathematisch erläutert. Das Kapitel beinhaltet darüber hinaus alle weiteren entwickelten Modelle und Methoden, denen diese Arbeit zugrunde liegt. Das fünfte Kapitel, sechste und siebte Kapitel behandeln den experimentellen Teil dieser Arbeit. Die zur Berechnung der Messunsicherheit notwendigen Größen ergeben sich experimentell und mithilfe von Simulationen. Die Ergebnisse sind in Kapitel fünf dargestellt. Das Resultat des Kapitels ist die Formulierung der Messunsicherheit. Die auf Basis dieser Berechnung ermittelten Konfidenzintervalle werden im sechsten Kapitel überprüft. Der erfolgreichen Validierung des Berechnungsmodells schließt die Validierung des Systems bezüglich existierender und bereits validierter Modelle an. Im Rahmen dieser Experimente werden Beobachtungen mit bisherigen Annahmen verglichen. Im anschließenden Diskussionsteil folgt die abschließende Bewertung der entwickelten Methode und den entwickelten Modellen. Darüber hinaus werden Übereinstimmungen und Abweichungen der Beobachtungen von bisherigen Annahmen diskutiert.

---

## 2 STAND DER TECHNIK

---

Die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen sind in diesem Kapitel zusammengefasst. Das erste Unterkapitel zeigt einen Überblick über die generellen physikalischen Abläufe bei Trocknungsprozessen, sowie technische Möglichkeiten Trocknungsvorgänge zu beobachten. Die FTIR-Spektroskopie, als zentrales Messprinzip dieser Arbeit, wird in Kapitel 2.2 beschrieben. Die Richtlinien, Leitfäden und Normen, die für die Bestimmung von Messunsicherheiten anerkannt sind, werden im letzten Unterkapitel diskutiert. Die darin beschriebene Vorgehensweise stellt einen zentralen Bestandteil der vorliegenden Arbeit dar.

### 2.1 TROCKNUNG

Das Kapitel gliedert sich in zwei Unterkapitel. Im ersten Teil wird der physikalische und chemische Ablauf bei Trocknungsvorgängen beschrieben. Im Anschluss rückt die Trocknung von dünnen polymerhaltigen Beschichtungen in den Fokus.

#### 2.1.1 Mechanismus

Unter dem Begriff der *Trocknung* ist in dieser Arbeit explizit die thermische Trocknung gemeint. Die thermische Trocknung ist den thermischen Trennverfahren zugeordnet. „Beim thermischen Trocknen wird die an einem Feststoff haftende Flüssigkeit durch Verdunsten oder Verdampfen in den gasförmigen Zustand überführt und der entstehende Dampf weggeleitet.“ [6] Physikalisch wird durch Wärmezufuhr ein Phasenwechsel von flüssig nach gasförmig eingeleitet. Der Prozess stellt einen Stoffübergang an der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Gas dar. Das System strebt das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Flüssig- und Gasphase an. Dieses wird durch einen gasphasigen Stofftransport kontinuierlich gestört. Zeitgleich muss die Verarmung an der flüssigseitigen Grenzschicht durch einen entsprechenden flüssigen Massentransport ausgeglichen werden. In Summe wird die Geschwindigkeit des beschriebenen Vorgangs durch den Wärme- und Stofftransport sowie durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt.

#### Thermodynamisches Gleichgewicht

Die *Clausius-Clapeyron Gleichung* beschreibt das *thermodynamische Gleichgewicht* zwischen Flüssig- und Gasphase [7]. Sie beschreibt den Verlauf von Siede- und Kondensationskurve von Reinstoffen und idealen Gemischen. Dabei wird das *Raoult'sche Gesetz* angenommen [7, S.345ff]. Unter realen Bedingungen erzeugt die Wechselwirkung von Komponenten innerhalb des Gemischs Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz. Die Abweichung wird über den Aktivitätskoeffizient quantifiziert. Infolgedessen ergeben sich abweichende Siede- und Kondensationskurven. Die modellhafte Beschreibung realer Phasengleichgewichte basiert auf Schätzungen der Aktivitätskoeffizienten. Das *Wilson-Modell* [8] und das *Non-Random-Two-Liquid-Modell* [9] sind auf der freien

Exzess-Enthalpie aufbauende Beispiele. Beide Modelle ergeben sich aus molekularer Herleitung. Im Gegensatz dazu existieren quasi-chemische Modelle wie die Gruppenbeitragsmethode *UNIFAC* [10]. Die Methode basiert auf Näherungen der Van-der-Waalschen Oberflächen und Volumina für kleine strukturelle Gruppen und den Wechselwirkungsparametern zwischen diesen. Es leitet sich ein Modell ab, welches sowohl die Ausdehnung als auch die Wechselwirkung von Molekülen simuliert. Für das verbesserte Modell *modified UNIFAC* (Dortmund) [11] erfolgen regelmäßig Veröffentlichungen zu Parametern und Validierungen [12]. Das Modell wird im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um Schätzwerte für den thermodynamischen Trennfaktor von Gemischen zu erhalten. Die mittlere Unsicherheit des Modells beträgt 2,08 Mol.-% [13]. Das Modell wird ebenfalls genutzt, um qualitative Aussagen über den Einfluss von Temperaturänderungen und Probenzusammensetzungen zu treffen.

### Gasseitiger Stoffübergang

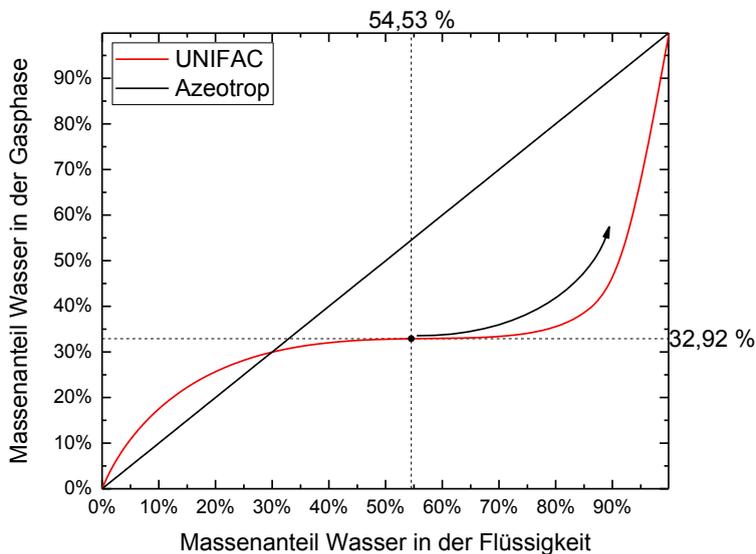


Abbildung 2.1-1: Mit UNIFAC berechneter Massenanteil von Wasser in der Flüssigkeit und in der Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht für Mischungen mit 1-Propanol. Zusätzlich ist die Achse eingezeichnet, bei der ein Azeotrop vorliegt sowie eine Beispielzusammensetzung. Die Werte wurden für eine Temperatur von 50 °C berechnet. Der Pfeil zeigt die Verschiebungsrichtung des thermodynamischen Gleichgewichts bei kontinuierlichem Gasaustausch

In Abbildung 2.1-1 ist ein mit UNIFAC berechnetes Phasendiagramm von Wasser / 1-Propanol Gemischen bei 50 °C gezeigt. Abgebildet ist der Massenanteil des Wassers in der Flüssigkeit als Funktion des Massenanteils von Wasser in der Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht. Für ein Gemisch aus 54,53 Gew.-% Wasser in 1-Propanol ergibt sich ein Massenanteil Wasser von 32,92 Gew.-% in der Gasphase. Die Sättigung der Gasphase mit Lösungsmittel benötigt somit einen überproportionalen Anteil 1-Propanol verglichen mit dem flüssigen Anteil des Stoffs. Das kontinuierliche Ableiten der Gasphase im Rahmen eines Trocknungsprozesses führt bei endlichen

Flüssigkeitsreservoirs zu einer Anreicherung von Wasser in der flüssigen Phase. Der Prozess der Anreicherung wurde erstmalig an einem Toulol / Ethanol – Gemisch nachgewiesen [14]. Ein solcher Trocknungsvorgang, bei dem eine Anreicherung eines Stoffes stattfindet, wird *selektiv* genannt [15]. Bei hinreichend starken Abweichungen von idealen Gemischen, existieren Lösungsmittelverhältnisse bei denen die Anteile in der flüssigen Phase mit jenen in der Gasphase identisch sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird diese Zusammensetzung als *Azeotrop* bezeichnet [16]. Im Rahmen eines Trocknungsvorgangs hingegen wird die Trocknung als *unselektiv* [15] oder *pseudo-azeotrop* [17] bezeichnet. Wie eingangs beschrieben, entspricht der Trocknungsvorgang einer stetigen Störung des Systems aufgrund des gaseitigen Stoffaustauschs. Aus diesem Austausch resultiert ein kontinuierlicher Stofftransport von der Phasengrenze in den ungesättigten Kern der Gasphase. Der Stoffstrom der Komponenten berechnet sich nach Gleichung 2.1-1 [18]:

$$\dot{N}_i = \beta_{i,\text{gas}} \cdot A \cdot \Delta c_i \quad 2.1-1$$

$\dot{N}_i$ : Stoffstrom der Komponente i in mol · s<sup>-1</sup>

$\beta_{i,\text{gas}}$ : Stoffübergangskoeffizient von Stoff i im Trägergas in m · s<sup>-1</sup>

A: Fläche in m<sup>2</sup>

$\Delta c_i$ : Konzentrationsdifferenz in mol · m<sup>-3</sup>

Nach der formulierten Gleichung ist der Stoffstrom abhängig vom *Stoffübergangskoeffizient* und der Konzentrationsdifferenz zwischen Phasengrenze und dem Kern der Gasphase. Daraus folgt der *gaseitige kinetische Trennfaktor*  $K_G$ , welcher die Selektivität der Stoffströme verschiedener Stoffe angibt [15]. Bei einer gegen unendlich konvergierenden Gasaustauschgeschwindigkeit ergibt sich für den Trennfaktor und die Selektivität das Verhältnis der Stoffübergangskoeffizienten in der Gasphase. Infolgedessen verschiebt sich das Gleichgewicht der Trocknung unter Einfluss des Gasaustauschs in Richtung des Stoffes größerer Diffusionsgeschwindigkeit [18]. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit im Gas einen niedrigeren Siedepunkt des Stoffes ausgleicht [19]. Eine höhere Verdunstungsrate des Stoffes größerer Diffusionsgeschwindigkeit ist durch Einbringen eines Gasstroms folglich nicht möglich. Eine entsprechend gerichtete Anpassung wird durch eine Vorbefeuchtung des Gases realisiert. Durch Vorbefeuchtung des Gases mit einem Lösungsmittel sinkt die Konzentrationsdifferenz zwischen Grenzfläche und Kern der Gasphase. Daraus folgt ein geringerer Stoffstrom [20]. Mithilfe der Vorbefeuchtung ist es zudem möglich, die Selektivität der Trocknung vollständig zu stoppen [21]. Eine Vorbefeuchtung des Trägergases ist darüber hinaus empfehlenswert, um die Trocknungszeit bei hautbildenden Trocknungsgütern zu beschleunigen [22]. Durch die Bildung einer trockenen Grenzschicht steigt der flüssigseitige Stofftransportwiderstand an.

### Flüssigseitiger Stoffübergang

Ähnlich dem gaseitigen kinetischen Trennfaktor existiert ein *flüssigseitiger kinetischer Trennfaktor*  $K_L$ , der die Trocknungsselektivität aufgrund des flüssigen Stofftransports beschreibt [18]. Der Trennfaktor charakterisiert das Verhältnis von Verdunstungsgeschwindigkeit zu flüssigseitigem Stoffübergangskoeffizient. Erfolgt der Stofftransport zur Grenzschicht schneller als die Verdunstung, existiert kein Konzentrationsgradient zwischen dem Kern der Flüssigkeit und der Phasengrenze. Die Verdunstung der Lösungsmittel erfolgt selektiv. Ist die Verdunstungsgeschwindigkeit hoch gegenüber dem flüssigen Stofftransport, entsteht eine Austrocknung der Grenzfläche. Die Trocknung ist in diesen Fällen durch die Diffusion des Lösungsmittels durch eine poröse Schicht beschränkt [21]. Für poröse Schichten wurden insbesondere am Ende des Trocknungsvorgangs drastische Senkungen der Diffusionsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen gemessen [23]. Für polymerhaltige Trocknungsgüter wurde nachgewiesen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit eines Lösungsmittels veränderbar ist, wenn ein zweites Lösungsmittel zugesetzt wird [24]. Ebenso folgt ein Anstieg der Diffusionsgeschwindigkeit durch Anhebung der Trocknungstemperatur [25]. Die Selektivität der Trocknung wird von der Temperaturanhebung jedoch nur geringfügig beeinflusst [26]. Für den flüssigseitig dominierten Trocknungsvorgang wird aus Modellannahmen von unselektiver Verdunstung ausgegangen [21]. Hingegen wurde in Experimenten eine selektive Verdunstung aufgrund von Mikrokonvektion beobachtet [27]. Das Auftreten von Mikrokonvektion wird korreliert mit einer Inhomogenität im Trocknungsvorgang, wobei sich Oberflächentemperatur, chemische Zusammensetzung und Oberflächenspannung lokal unterscheiden [28]. Da die Kühlgrenztemperatur eine Funktion der relativen Feuchtigkeit darstellt, ist die Oberflächentemperatur abhängig vom Trocknungsverlauf und wird als Beharrungstemperatur bezeichnet [29].

### Beharrungstemperatur

Der zuvor beschriebene Mechanismus ist in Abbildung 2.1-2 schematisch dargestellt. Skizziert sind der Wärme- und Stoffstrom einer trocknenden Schicht sowie die schematische Darstellung des Temperaturprofils bei einer Überströmung mit Gas. Das ebenfalls skizzierte Konzentrationsprofil eines Lösungsmittels zeigt einen Versatz an der Phasengrenze. Die unterschiedlichen Anteile des Lösungsmittels in Gas- und Flüssigkeitsphase wurden anhand von Abbildung 2.1-1 bereits erläutert.

Unter der Annahme einer homogenen Temperierung des Kerns der Gasphase und des Substrats, stellt sich ein Temperaturprofil innerhalb der Schicht und der angrenzenden Gasphase ein. Infolge der Verdunstung des Lösungsmittels kühlt die Phasengrenze auf die *Beharrungstemperatur* des Systems ab. Bei dieser Temperatur sind der zugeführte Wärmestrom und die zur Verdampfung des Lösungsmittels benötigte Wärme gleich groß. Es handelt sich um einen stabilen Gleichgewichtspunkt. Bei einer Grenzflächentemperatur oberhalb des Beharrungspunkts steht ein verringerter Wärmetransport zur Grenzfläche einer erhöhten Verdampfungsrate gegenüber. Aufgrund des verstärkten Beitrags der Verdunstungskühlung existiert ein

Nettowärmestrom ausgehend von der Grenzfläche; die Grenzfläche kühlt ab. Im Gegensatz dazu führt eine gegenüber der Beharrungstemperatur niedrigere Grenzflächentemperatur zu einem Anstieg der Wärmezufuhr und einer verringerten Verdampfungsrate. In diesem Fall existiert ein Nettowärmestrom zur Grenzfläche, infolgedessen die Temperatur ansteigt.

Im Spezialfall einer Nassschicht auf einem adiabatischen Substrat erfolgt die Wärmezufuhr in die Schicht ausschließlich durch die Wärmeübertragung aus der Gasphase. In diesem Fall wird die Beharrungstemperatur *Kühlgrenztemperatur* genannt. Sie entspricht der minimalen Grenzflächentemperatur, die sich in Abhängigkeit von der relativen Feuchte der umgebenden Gasphase einstellt. Für Wasser ergibt sich unter Normaldruck und trockener Luft bei 60 °C eine Kühlgrenztemperatur von 20 °C (siehe Anhang 4E). Aufgrund der Zielsetzung dieser Arbeit ist eine weitere Vertiefung nicht zweckmäßig. Für die mathematische Herleitung dieses Zusammenhangs sowie weitere Grundlagen wird auf Lehrbücher der Wärme- und Stoffübertragung verwiesen [30].

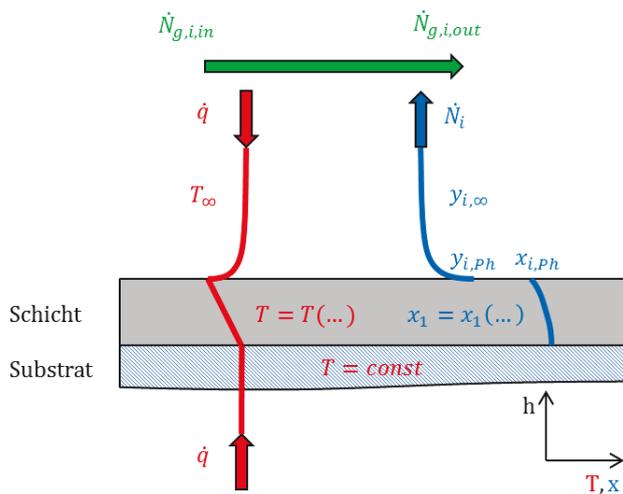


Abbildung 2.1-2: Schematische Darstellung eines Trocknungsvorgangs. Dargestellt sind der Wärme- und der Stofftransport (Pfeile). Zusätzlich ist der Verlauf der Stoffmengenanteile (blaue Linie) und der Temperatur (rote Linie) gezeigt.

### Trocknungsverlaufskurve

Die Trocknung von strukturbildenden Trocknungsgütern lässt sich in mehrere Abschnitte zusammenfassen, deren Gesamtheit als Trocknungsverlauf bezeichnet wird. Zunächst sind konstante Trocknungsraten zu beobachten. Dieser Trocknungsabschnitt wird als *erster Trocknungsabschnitt* bezeichnet. Durch den Anstieg des flüssigseitigen Stofftransportwiderstands sinken die Trocknungsraten. Dieser Abschnitt wird als *zweiter Trocknungsabschnitt* bezeichnet. Die graphische Darstellung dieses Trocknungsverlaufs wird als Trocknungsverlaufskurve oder Trocknungskurve

bezeichnet. Ein Teilziel der Arbeit – die Beobachtung der Trocknungsselektivität – muss in Übereinstimmung mit den beschriebenen Zusammenhängen stehen.

### 2.1.2 Elektrodentrocknung im Brennstoffzellenbereich

Über die Trocknung von Elektroden im Brennstoffzellenbereich wurde bis zum Anfertigungszeitpunkt der vorliegenden Arbeit wenig veröffentlicht. Der Siedepunkt und die Viskosität von Lösungsmitteln wurden mit dem Fließverhalten der Katalysator-Dispersion verknüpft. Die zuständige Arbeitsgruppe schlussfolgerte, dass die Trocknungsrate bei der Schichtherstellung einen Einfluss auf die Homogenität der Katalysatorverteilung hat. Daraus resultiere ein Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode [31]. Bei Hochtemperatur-Polymerbrennstoffzellen zeigte sich eine Verringerung der Start-Leistungsfähigkeit von Zellen, bei denen die Katalysatorschicht langsam getrocknet wurde. Der langsame Trocknungsprozess führte zu einer Ansammlung von PTFE an der Oberfläche der Katalysator-Schicht. Eine Beeinträchtigung der Leistung im späteren Betrieb wurde nicht beobachtet [32]. Simulationen zufolge begünstigt ein langsamer Trocknungsprozess die Bildung von geschlossenen Poren. Dasselbe Resultat ergab sich bei Dispersionen mit geringer Viskosität und hoher Oberflächenspannung. Im Gegensatz dazu ergaben sich aus der Simulation offene Poren, bei schneller Trocknung, geringer Oberflächenspannung und hoher Viskosität [33]. Aus den genannten Studien lässt sich ableiten, dass ein schneller Trocknungsprozess bevorzugt wäre. Die Untersuchung des Trocknungsvorgangs von Katalysator-Beschichtungen auf Gasdiffusionslagen für Direktmethanolbrennstoffzellen zeigte allerdings eine Neigung zur Rissbildung bei schneller Trocknung und mit zunehmender Schichtdicke. Die Rissbildung wurde auf die schneller ansteigenden Kräfte innerhalb der Schicht zurückgeführt. Es zeigten sich deutlich größere Schollen und breitere Risse. Aus langen Trocknungszeiten hingegen resultierten sowohl kleine Schollen als auch kleine Risse [34]. Zum Erreichen langer Trocknungszeiten wurde 1-Hexanol als Lösungsmittel verwendet. Kurze Trocknungszeiten wurden realisiert, indem ein Lösungsmittelgemisch aus 1-Propanol und 2-Propanol genutzt wurde. Für 1-Hexanol zeigte sich, dass Restlösungsmittel nach dem Trocknungsvorgang in der Probe verblieb. Dieses wurde erfolgreich mit Wasser ausgespült. Die Bildung von Rissen wurde ebenso bei der Beschichtung mit anschließender Trocknung auf Membranen beobachtet. Die Beschichtung der Membran führte zur schnellen Ausdehnung, wohingegen die Trocknung ein Zusammenziehen der Membran verursachte. Katalysator-Dispersionen mit schwerflüchtigen Lösungsmitteln (Diethylenglykol / Triethylenglykol) wiesen Lösungsmittelreste in der Katalysator-Schicht selbst nach mehreren Tagen auf [35]. Neben der Beschreibung der Rissbildung existieren Studien, die den Agglomerationsvorgang während der Trocknung beschreiben. Messungen mit Kleinwinkelneutronenstreuung mit Kontrastvariation ergaben eine Agglomeration von Kohlepartikel, die von einer Nafion-Hülle umgeben waren. Im Verlauf der Trocknung erfolgte eine Penetration von Nafion in das Agglomerat. Sowohl die Nafion-Hülle als auch der Kohle-Kern unterlagen in dieser Phase einer Schrumpfung [36]. Die Trocknung von Kohle-Dispersionen mit unterschiedlichem Kohlenstoffanteil ergab zudem voneinander unabhängige Agglomerations- und Trocknungszeiten. Für einen

Massenanteil des Kohlenstoffs von 5,4 % waren die Agglomerationszeit und die Trocknungszeit identisch. Bei einem Kohlenstoffanteil von 1,8 % wurde hingegen eine vier Mal längere Trocknungszeit gemessen. Die Trocknung erfolgte in diesem Fall durch eine bereits ausgebildete Schicht. In beiden Fällen ist das Verhältnis von Nafion zu Kohlenstoff 1:1, als Lösungsmittel wurde eine unbekannte Mischung aus 1-Propanol und Wasser genutzt [37]. Dieselbe Arbeitsgruppe schlussfolgerte in einer späteren Arbeit, dass unterschiedliche Trocknungstemperaturen zwar einen Einfluss auf die Porosität, nicht jedoch auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode hat [30]. In einer weiteren Arbeit wurde das Agglomerationsverhalten von Kohlenstoffpartikeln während der Trocknung unter Variation des Nafion-Anteils untersucht. Im Fokus der Arbeit standen Mikrokonvektionen, welche zur Ausbildung von Kaffeerändern bei Nafion-Gewichtsanteilen unter 25 % entstanden. Höhere Nafion-Anteile führten zu homogeneren Verteilungen [38].

## Diskussion

Es existieren nur wenige Veröffentlichungen, in denen die Trocknung im Rahmen der Elektrodenfertigung für Brennstoffzellen und Elektrolyseuren untersucht wurden. Die Dokumente beziehen sich zumeist auf das Agglomerationsverhalten der Feststoffanteile, auf die Rissbildung bei der Herstellung von Katalysator-Schichten und auf die Leistung von Zellen. Quantitative Beobachtungen von Trocknungsvorgängen sind nicht vorhanden. Insbesondere die thermodynamischen Einflüsse und die chemischen Eigenschaften des Systems während der Schichttrocknung wurden bislang nicht diskutiert.

An einigen Stellen finden sich Schlussfolgerungen wieder, die wichtige Aspekte nicht miteinbeziehen:

- Zu Quelle [34]: Die Schlussfolgerung, die Trocknungszeit mit der Rissbildung zu verknüpfen, ist kritisch zu bewerten. Die Resultate basieren auf einen Vergleich verschiedener Dispersionen bei denselben Trocknungsbedingungen. Auf diese Weise bleibt der Einfluss der chemischen Eigenschaften von 1-Hexanol und 1-Propanol bzw. 2-Propanol unberücksichtigt. Es ist nicht bewertbar, inwiefern diese die Rissbildung beeinträchtigen.
- Zu Quelle [37]: Der Entzug des Lösungsmittels aus der Dispersion mit niedrigem Kohlenstoffanteil entspricht einer Aufkonzentrierung. In beiden Dispersionen existiert unter Annahme eines azeotropen Gemischs zu einem bestimmten Zeitpunkt der Trocknung die gleiche Zusammensetzung. Aufgrund des unterschiedlichen Trocknungsverlaufs müsste die Struktur trotz gleicher Zusammensetzung verschieden sein. Dieser Punkt wurde in der Studie jedoch nicht diskutiert. Alternativ ist eine unterschiedliche Zusammensetzung des Lösungsmittels bei gleichem Feststoffanteil aufgrund eines selektiven Trocknungsvorgangs denkbar. Unter dieser Annahme ist der Zusammenhang zwischen Agglomerations- und Trocknungsverlauf nicht auf den

Kohlenstoffanteil zurückzuführen, sondern auf die Verschiedenheit des Lösungsmittelgemischs.

- Zu Quelle [30]: Eine Schlussfolgerung über den fehlenden Einfluss der Trocknung auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode erscheint übereilt. Die Trocknung der Proben erfolgte bei 20 °C und bei 40 °C unter trockener und feuchter Luft (20 % relative Feuchte). Die gewählten Trocknungsparameter decken daher nur einen kleinen Bereich ab, wobei der Einfluss der Gasphase gänzlich unbeachtet bleibt. Der Nachweis einer Strukturänderung hingegen weist den Einfluss der Trocknung auf die Elektrode nach.

### 2.1.3 Beobachtung der Trocknung kolloidaler Dispersionen

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, wurde Agglomeration, Mikrokonvektion und Rissbildung beobachtet. Mit Bezug auf Dispersionstrocknung muss das Ziel der Beobachtung definiert sein. Jeder Fokus nutzt entsprechende Methoden zur Analyse. Der Transfer von Methoden aus der Dünnschichttechnologie hin zur Brennstoffzellen-Forschung erfolgte bisher nur ansatzweise. Messungen im Rahmen der Brennstoffzellen-Forschung untersuchten das Agglomerationsverhalten durch einfache gravimetrische und elektrische Messungen [37] oder durch optische Analysen von Höhenprofilen [38]. Bei Messungen mit Kleinwinkelneutronenstreuung durch Variation des Kontrasts wurden Zustände des Trocknungsprozess nachgebildet, ohne einen zeitlichen Verlauf der Strukturbildung zu berücksichtigen [36]. Ferner handelt es sich nicht explizit um eine Trocknungsmethode, sondern lediglich um einen angenäherten Nachbildungsprozess von Trocknungszuständen. Über den Brennstoffzellenbereich hinausgehend wurden zahlreiche Methoden angewendet, um Trocknungsprozesse zu verfolgen. Untersuchungen bezüglich des Strukturbildungsvorgangs wurden mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie sowohl bei tiefen Temperaturen (Kryo-SEM) [39] als auch bei Umweltbedingungen (ESEM) [40] durchgeführt. Mikrokonvektion im kolloidalen System, die unter anderem den Kaffeerand-Effekt [41] hervorrufen, wurde mit optischer Mikrographie untersucht [42]. Die Untersuchungen legten keinen Fokus auf das Lösungsmittel. Zur Bestimmung der räumlichen Verteilung von Wasser wurde Magnetresonanztomographie [43] und kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie [44] genutzt. Beide Methoden bedingten Wasser als Lösungsmittel der Probe.

Mithilfe von FTIR-Spektroskopie wurde ein System entwickelt, welches für Lösungsmittelgemische und für die Aufnahme selektiver Trocknungsprozesse geeignet ist [45]. Die Implementierung der inversen Mikro-Raman-Spektroskopie (IMRS) in diese Methode ermöglichte darüber hinaus die Variation der Gasphasenzusammensetzung [22]. Mithilfe der verbesserten Methode ließ sich die Lösungsmittelkonzentration im Schichtdickenprofil und bei hoher räumlicher Auflösung direkt messen. Bei Zweikomponenten-Proben wurde eine mittlere erweiterte Messabweichung von 2 % [46], bei ternären Proben von 3 % ermittelt [47]. Es handelt sich um die einzige chemisch selektiv messende Methode mit Zeitauflösung. Aufgrund der hohen räumlichen Auflösung ist sie für großflächige chemische Analysen allerdings ungeeignet.

Dennoch kann sie als Maßstab für chemisch selektiv messende Trocknungsmethoden bezeichnet werden.

Ein erster Ansatz für eine zeitaufgelöste und chemisch selektiv arbeitende Methode ohne Ortsauflösung wurde in institutsseitigen Vorarbeiten zur vorliegenden Arbeit entworfen. Bei dieser Methode überströmte ein Gas eine Probe. Verdampftes 2-Propanol wurde katalytisch zu Kohlenstoffdioxid verbrannt. Ein entsprechender Sensor quantifizierte den Kohlenstoffdioxidgehalt im Gas im Nachhinein. Die Arbeit konzentrierte sich auf den Nachweis selektiver Trocknung unter verschiedenen Trocknungsbedingungen [48]. Nach dem gleichen Messprinzip erfolgte die Analyse des Gases mit einem Massenspektrometer ohne vorherige katalytische Verbrennung [34]. Beide Methoden wiesen die Funktionsfähigkeit eines indirekten Messprinzips nach.

## 2.2 FTIR-SPEKTROSKOPIE

Bei der *IR-Spektroskopie* wird die *Extinktion* durch ein Probenmaterial in der Gasphase gemessen. Die Extinktion quantifiziert alle Ursachen der Abschwächung von Strahlung. Bei der IR-Spektroskopie ist die Absorption die dominierende Messgröße. Die Messgröße ist auf molekularer Ebene auf eine Anregung der Schwingungsmoden zurückzuführen. Dafür ist ein IR-aktives Probenmaterial vorausgesetzt. Die IR-Aktivität ist für alle in der Anwendung genutzten Lösungsmittel gegeben. Aus der Verschiedenheit des molekularen Aufbaus, resultieren für jeden Stoff charakteristische, wellenzahlabhängige Absorptionsbanden. Dies ermöglicht die Unterscheidbarkeit von Stoffen während der Messung anhand der Extinktion. Die Extinktion ist eine lineare Funktion der Stoffmengenkonzentration und der Weglänge der Strahlung durch das Medium. Der material- und wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient verknüpft beide Seiten der Gleichung. Der Zusammenhang wird *Lambert-Beersches Gesetz* genannt [49]:

$$E_{\lambda} = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l \quad 2.2-1$$

$E_{\lambda}$ : Wellenlängenabhängige Extinktion  
 $I_0$ : Intensität der Strahlung ohne Absorption in  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$   
 $I$ : Intensität der Strahlung nach Absorption in  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$   
 $\epsilon_{\lambda}$ : Wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient in  $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $c$ : Stoffmengenkonzentration in  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $l$ : Weglänge der Strahlung durch das Medium in m

Bei konstanter Weglänge ermöglicht das Lambert-Beersche Gesetz die Quantifizierung der Stoffmengenkonzentration durch Messung der Extinktion. Statt der ursprünglichen IR-Spektroskopie, die eine Variation der Wellenlänge zum Erstellen von Spektren notwendig macht, wird heutzutage meist die FTIR-Spektroskopie verwendet. Bei der interferometrischen Messmethode dient ein schwarzer Strahler als Lichtquelle. Das emittierte Licht wird in einem Interferometer moduliert. Nach dem Durchgang durch die Probe wird das detektierte Interferogramm mittels Fourier-Transformation in ein Messspektrum umgewandelt. Im Vergleich der Methoden bietet die FTIR-Spektroskopie

bedeutende Vorteile bezüglich des Signal-zu-Rausch Verhältnisses, der Aufnahmegeschwindigkeit und der Frequenzgenauigkeit [50].

#### Nichtlinearität des Lambert-Beerschen Gesetzes

Das Lambert-Beersche Gesetz unterliegt in realen Systemen Abweichungen. Im Rahmen der Gasanalyse beschränken sich Abweichungen hauptsächlich auf den instrumentellen Aufbau. Durch Verwendung polychromatischen Lichts und einem endlichen Auflösungsvermögen des Analysators resultiert eine stoffspezifische Nichtlinearität zwischen Konzentration und Extinktion [51]. Diese Art der Nichtlinearität verursacht eine unterproportionale Steigung der Extinktion für wachsende Konzentrationen [52]. Eine Schätzung der Nichtlinearität zwischen zwei Referenzspektren ist für quantitative Auswertungen empfohlen [53]. Die Entwicklung der FTIR-Spektroskopie führte zu einer empfohlenen Methode partieller Analyse [54]. Bei diesem Verfahren werden nur Teile des Spektrums analysiert, um die Geschwindigkeit der Auswertung zu erhöhen und den benötigten Speicherplatz zu minimieren. Des Weiteren zeigten Analysen die besten Ergebnisse, wenn das originale Interferogramm auf jene Anteile des Spektrums reduziert wurde [55]. Eine Methode für die Auswertung dieser Spektralbereiche ist die Nutzung einer modifizierten, klassischen Methode kleinster Quadrate (CLS-Algorithmus) [56]. Zur Detektion von geringen Gaskonzentrationen ist eine Basislinien-Korrektur empfehlenswert [57]. Für die quantitative Analyse wurde nachgewiesen, dass eine geringe Auflösung eine Steigerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bietet. Aufgrund der geringeren Auflösung erfolgt ein Anstieg der Nichtlinearität bei höheren Konzentrationen. Diese hat den positiven Effekt, dass das Messgerät einen größeren Konzentrationsbereich abdeckt [52]. Das optimale Signal-zu-Rausch-Verhältnis ergibt sich für alle Auflösungen zu  $E = 0,434$ . Für eine Wellenzahl-Auflösung von  $8 \text{ cm}^{-1}$  beträgt die relative Unsicherheit weniger als 0,1 %. Sie steigt im Bereich 0 – 1,6 Absorptionseinheiten auf 0,3 % [52].

#### Auswertung von Spektren

In der Literatur finden sich verschiedene, stoffspezifische Analysebereiche. In diesem Abschnitt werden lediglich die Auswertungsbereiche von in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmitteln genannt. Die Auswertung von geringen Mengen 2-Propanol in Wasser wurde im Bereich der C-H-Streckschwingungen zwischen  $2850$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$  gezeigt [58]. Die Messung erfolgte mit einem Nicolet 800 FTIR-Spektrometer. Das gleiche Gerät wurde verwendet, um Wasser-Kontamination zu bestimmen. Eine andere Studie zeigt hingegen eine Auswertung im Bereich  $3800 - 3910 \text{ cm}^{-1}$  [59]. Ebenso wurde eine Auswertung um  $3300 \text{ cm}^{-1}$  mit einem MKS Multigas 2032 FTIR-Spektrometer genutzt [60]. Dieser Bereich stellt einen Kompromiss dar, wenn dadurch Überlappungen von Absorptionsbanden verhindert werden. In einer weiteren Arbeit wird empfohlen, Bereiche größerer Strahlungsintensität zu nutzen [61]. Bei Wasser ergeben sich zwei nahezu identische Absorptionsbanden mit Mittelpunkten bei  $1600$  und  $3800 \text{ cm}^{-1}$ . Der Bereich größerer Intensität ist bei dem verwendeten Gerät dieser Arbeit der Bereich um  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Für 1-Propanol wurde der Bereich

940 - 1180  $\text{cm}^{-1}$  und für 2-Propanol 1150 - 1270  $\text{cm}^{-1}$  verwendet [62]. Die Auswertung in diesem Bereich ist ebenfalls interessant, wenn die Absorption im Bereich der Streckschwingungen zu einer Zunahme der relativen Unsicherheit aufgrund hoher Absorption führt.

## Diskussion

Die Auswahl der Intervalle, innerhalb derer die Quantifizierung stattfindet, ergibt sich aus dem Anwendungsfall und dem genutzten Messinstrument. Es erscheint sinnvoll, Stoffe, welche in geringen Mengen vorliegen, im Bereich starker Absorptionsbanden auszuwerten. Starke Absorptionsbanden resultieren in der Regel aus Streckschwingungen. Andererseits sind bei simultaner Analyse ähnlicher Lösungsmittel Überlagerungen von Spektren zu erwarten. Diese führen zu einer sehr hohen Extinktion, wodurch der zuverlässige Messbereich des Spektrometers verlassen wird. Zum anderen führt die Überlagerung aus mathematischer Sicht zu einer Verringerung der Reliabilität. Dies ist damit zu begründen, dass der CLS-Algorithmus auf zwei Stoffe parallel angewendet wird. Aus diesen Gründen werden neben den starken Streckschwingungen der Moleküle die Deformationsschwingungen analysiert. Die Deformationsschwingungen werden als Fingerprint bezeichnet. Sie ermöglichen den qualitativen Nachweis von chemischen Stoffen und verbessern die Genauigkeit der quantitativen Auswertung. Die Überlagerung des Wassersignals um 1600  $\text{cm}^{-1}$  mit in dieser Arbeit verwendeten organischen Lösungsmitteln sollte dementsprechend vermieden werden. Für diese Arbeit erscheint eine Auswertung von Wasser um 3300  $\text{cm}^{-1}$  daher empfehlenswert.

## 2.3 METHODE ZUR BESTIMMUNG DER MESSUNSICHERHEIT

Das *Internationale Wörterbuch der Metrologie* definiert eine Messung als „process of experimentally obtaining one or more quantity values that can reasonably be attributed to a quantity“ [63]. Demnach wird einer *Messgröße* ein *Messwert* zugeordnet. Dieser Messwert kann durch Wiederholung der Messung nicht exakt reproduziert werden; die Messung ist unsicher. Aus diesem Grund muss jedem Messwert eine *Messunsicherheit* zugeordnet werden. Die Messunsicherheit gibt ein Intervall an, das den wahren Wert mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeit beinhaltet. Bei gekauften Messgeräten wird dieses Intervall vom Hersteller meist angegeben. In manchen Fällen ist die Messunsicherheit durch zusätzliche Angaben weiter spezifiziert. Hierfür dienen Begriffe wie *Genauigkeit* oder *Präzision*. Im alltäglichen Sprachgebrauch und vom Duden übernommen, handelt es sich bei den Begriffen um Synonyme [64]. Im wissenschaftlichen Sinne hingegen, müssen diese Begriffe klar differenziert werden. Dies erweist sich als schwierig, da Überarbeitungen und Neudefinitionen die Terminologie verändert haben. Das *National Institute of Standards and Technology* schlägt folgende Handhabung vor: „However, since it will take some time before the meanings of these terms become well known, they should be defined at the beginning of a paper or when first used“ [65]. Für die Terminologie in dieser Arbeit wird das

*Internationale Wörterbuch der Metrologie, 3. Auflage (2012)* genutzt [63]. Wichtige Punkte sind im folgenden Unterkapitel zusammengefasst.

### 2.3.1 Terminologie

Der Unterschied zwischen einem Messwert und dem wahren Wert oder einem Referenzwert wird als *Messabweichung* (Kurzform: Abweichung) bezeichnet. Dieser Abweichung liegen zwei Ursachen zugrunde, die durch Wiederholungsmessungen quantitativ aufgeklärt werden. Bei Wiederholungsmessungen treten beliebig kleine, von null verschiedene Abweichungen der Messwerte untereinander auf; die Messwerte streuen. Die Streuung der Messwerte wird durch eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion angegeben. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung einen bestimmten Messwert zu erhalten. Diese Abweichung wird als *zufällige Messabweichung* bezeichnet. Die zufällige Messabweichung wird durch die Standardabweichung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion quantifiziert. Der resultierende Wert ist die *Standardmessunsicherheit*. Aus experimenteller Sicht ist die Anzahl an durchführbaren Wiederholungen endlich. Statt der Standardabweichung muss die empirische Standardabweichung zur Schätzung der Standardmessunsicherheit genutzt werden. Aus diesem Grund führen zusätzliche Wiederholungsmessungen zu einer Verringerung der bestimmten Standardmessunsicherheit. Die in Relation zum Messwert gesetzte Standardabweichung wird als *relative Standardmessunsicherheit* bezeichnet. Eine zuverlässigere Variante ist die Bestimmung zufälliger Abweichungen durch Vergleichsmessungen. Im Gegensatz zu Wiederholungsmessungen werden Vergleichsmessungen mit verschiedenen Referenzwerten durchgeführt. Die Referenzwerte repräsentieren im Idealfall das vollständige Messintervall. Der daraus erzielte Wert der Standardmessunsicherheit übersteigt in der Regel den Wert, der sich aus Wiederholungsmessungen ergibt.

Neben der zufälligen Messunsicherheit können Messwerte konstant vom wahren Wert abweichen. Diese Abweichungen werden *systematische Abweichungen* genannt. Ist ein Referenzwert vorhanden, bezieht sich die Abweichung auf diesen Wert. In diesem Fall ist die systematische Abweichung die Differenz des Referenzwerts und des Mittelwerts der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Messwerte. Da die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion experimentell in einer Stichprobe ermittelt wird, ist die Bestimmung des Mittelwerts mit einer Unsicherheit belegt. Statistisch wird dies als Standardfehler bezeichnet. Der Standardfehler wird durch eine Vergrößerung der Stichprobe verringert. Eine Berücksichtigung des Werts zur Bestimmung der Standardmessunsicherheit wird in *Terminologie bei Analytischen Messungen – Eine Einführung in die VIM 3* vorgeschlagen [66].

Für den qualitativen Vergleich von Unsicherheiten eignen sich Umkehrbezeichnungen. Die Ausprägung der Streuung von Messwerten wird durch die *Messpräzision* erfasst. Messungen mit geringer Streuung sind *präzise*. Eine durch Wiederholungsmessungen bestimmte Messpräzision wird *Wiederholpräzision* genannt. Ist die Messpräzision aus Vergleichsmessungen bestimmt, heißt sie *Vergleichspräzision*.

Entsprechend wird das Maß der systematischen Abweichung qualitativ durch die *Messrichtigkeit* beschrieben. Linguistisch ist die Verwendung von „richtiger“ problematisch, weshalb auf diesen Ausdruck verzichtet wird. Eine Messung ist *richtig*, wenn die systematische Abweichung vernachlässigbar ist. Für die qualitative Bewertung der Messunsicherheit wird als Umkehrbezeichnung die *Messgenauigkeit* verwendet. Eine Messung gilt als *genau*, wenn sie richtig und präzise ist. Die Verwendung von *exakt* ist gültig, wenn ein Wert sowohl ohne zufällige als auch ohne systematische Abweichung bestimmbar ist. Dies ist nur für definierte Messgrößen möglich. Eine schematische Darstellung der Begriffe ist in Abbildung 2.3-1 dargestellt.

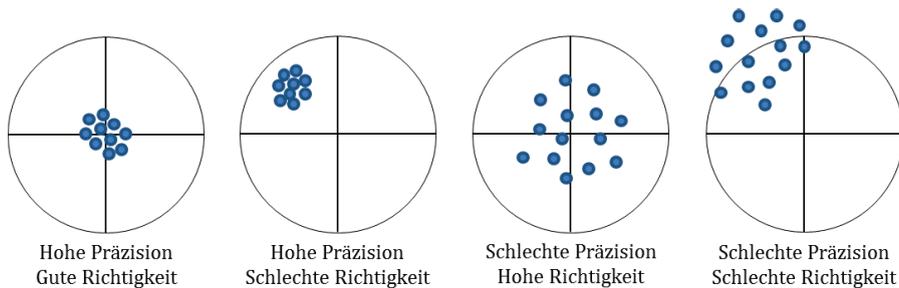


Abbildung 2.3-1: Schematische Darstellung von Präzision und Richtigkeit. Eine Messung ist genau, wenn sie sowohl eine hohe Präzision als auch eine gute Richtigkeit aufweist.

### 2.3.2 Fortpflanzung von Messunsicherheiten

Mit der *DIN 1319* [67] ersetzte der Begriff Messabweichung den Begriff *Messfehler*. Laut *Messunsicherheiten: Theorie und Praxis* [68] sind Messfehler „vermeidbare Messabweichungen“ und „sie haben ihre Ursache z.B. in Bedienungsfehlern von Messgeräten“ [68]. Aus diesem Grund ist der Begriff *Fehlerfortpflanzung* kritisch zu sehen und wird in dieser Arbeit durch *Fortpflanzung von Messunsicherheiten* ersetzt. Zur Berechnung wird der *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (GUM)* der JCGM genutzt [69].

Die Fortpflanzung von Messunsicherheiten beschreibt, den unbekanntem, wahren Wert einer Messgröße innerhalb eines *Überdeckungsintervalls*. Der wahre Wert ist die Ausgangsgröße der Messfunktion  $Y = Y(X_1, \dots, X_N)$ . Die wahren Eingangsgrößen  $X_1, \dots, X_N$  sind unbekannt. Sie werden durch die Werte  $x_1, \dots, x_N$  geschätzt. Im Experiment sind dies die eingestellten Soll-Werte. Sie entsprechen dem Erwartungswert der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Eingangsgröße. Jedem  $x_i$  ist eine Standardmessunsicherheit  $u(x_i)$  beigeordnet. Diese entstammen den Kalibrierzertifikaten oder sind experimentell selbst bestimmte Werte. Von diesem Punkt ausgehend, beschreibt die Fortpflanzung von Messunsicherheiten den Einfluss von  $u(x_i)$  auf die Standardmessunsicherheit der geschätzten Ausgangsgröße  $u(y)$ . Die Berechnung von  $u(y)$  ergibt sich aus einer *Fortpflanzung von Verteilungen*. Für diese Vorgehensweise muss die Empfindlichkeit der Ausgangsgröße  $Y$  gegenüber kleinen Änderungen von  $X$  abgeschätzt werden. Die Empfindlichkeitskoeffizienten  $e_1, \dots, e_N$  ergeben sich aus den

partiellen Ableitungen der Messfunktion nach den Eingangsgrößen für  $x$ :  $e_i = \partial Y(x)/\partial X_i$ . Für Normalverteilungen ist die Lösung analytisch durchführbar:

$$u(y) = \sqrt{e_1^2 \cdot u^2(x_1) + \dots + e_N^2 \cdot u^2(x_N)} \quad 2.3-1$$

$u(y)$ : Unsicherheit der Ausgangsgröße  
 $e_i$ : Empfindlichkeitskoeffizient  
 $u(x_i)$ : Unsicherheit der Eingangsgröße

Die Unsicherheit der Ausgangsgröße  $u(y)$  entspricht der Standardabweichung der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung von  $y$ . Die Angabe von Messunsicherheiten bezieht sich immer auf ein Überdeckungsintervall. Es wird durch den Erweiterungsfaktor  $k$  festgelegt.  $U = k \cdot u(y)$  wird *erweiterte Messunsicherheit* genannt. Unter Annahme einer Normalverteilung wird häufig  $k = 2$  gewählt, wodurch das Überdeckungsintervall 95,43 % beträgt. In diesem Fall ist die Ausgangsgröße  $Y$  mit einer Wahrscheinlichkeit von 95,43 % im Intervall  $[y - U; y + U]$  zu finden. Nach JCGM 102 ist die gezeigte Berechnung von  $u(y)$  identisch mit der Matrixschreibweise [70]:

$$u(y) = \sqrt{\text{diag}(U_y)} \quad 2.3-2$$

$$U_y = C_i(x) \cdot U_x \cdot C_i^T(x) \quad 2.3-3$$

$U_y$ : Kovarianzmatrix der Messunsicherheit  
 $C_i(x)$ : Empfindlichkeitskoeffizient  
 $U(x_i)$ : Unsicherheitsmatrix der Eingangsgröße

Die Empfindlichkeitskoeffizienten werden durch die Jacobi-Matrix  $C_i(x)$  dargestellt. Die Matrix  $U_x$  ist die *Varianz-Kovarianz-Matrix* und beinhaltet die Unsicherheitswerte. Die Varianz-Kovarianz-Matrix  $U_y$  beschreibt die Messunsicherheit. Wenn nur eine Ausgangsgröße existiert, ist  $U_y$  ein Skalar und  $u^2(y) = U_y$ . Der Ablaufplan zur Bestimmung des Überdeckungsintervalls  $y \pm U$  von  $Y$  ist in Abbildung 2.3-2 dargestellt. Für die Gültigkeit des vorgestellten Modells müssen die Eingangs- und Ausgangsgrößen normal- oder t-verteilt sein. Des Weiteren müssen die Unsicherheitsbeiträge  $|e_i|u(x_i)$  in der gleichen Größenordnung sein. Bei Abweichung von einer dieser Bedingung muss eine Monte-Carlo Methode zur Bestimmung der Messunsicherheit genutzt werden. Falls die Messfunktion stark nichtlinear ist, kann eine Anpassung der Empfindlichkeitskoeffizienten notwendig werden. Die Anpassung erfolgt durch Einbezug von partiellen Ableitungen höherer Ordnung. Die Berücksichtigung der Unsicherheit der Kalibrierung beziehungsweise systematischer Effekte wird im *Guidelines for Expressing the Uncertainty of Measurement Results Containing Uncorrected Bias* [71] beschrieben. In Übereinstimmung mit anderen Quellen, wird die Gesamtunsicherheit über die folgende Gleichung beschrieben, sofern die Unsicherheit der Kalibrierung kleiner ist als die Messpräzision [72, 73]:

$$u_K(y) = \sqrt{u_Z^2(y) + u_S^2(y)} \quad 2.3-4$$

$u_K$ : Kombinierte Messunsicherheit  
 $u_Z$ : Unsicherheit aufgrund zufälliger Abweichung ( $\equiv u(y)$ )  
 $u_S$ : Unsicherheit der systematischen Abweichung

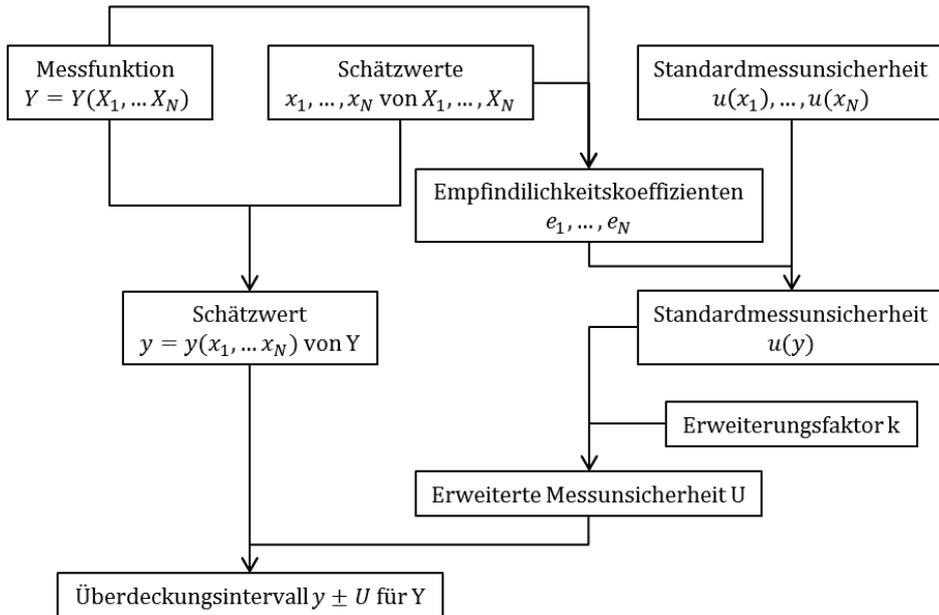


Abbildung 2.3-2: Schematischer Ablaufplan zur Fortpflanzung von zufälligen Messunsicherheiten.



### 3 TESTSTANDAUFBAU, GERÄTE UND MATERIAL

Dieses Kapitel gliedert sich in vier Unterkapitel. Im ersten Unterkapitel wird der Teststandaufbau beschrieben. Es folgt die Beschreibung der eingebauten Komponenten in Kapitel 3.2. Anschließend werden für die Arbeit relevante Geräte beschrieben. Das Kapitel schließt mit dem Unterkapitel 3.4 ab. In diesem werden die genutzten Chemikalien und Substrate aufgelistet.

#### 3.1 TESTSTANDAUFBAU

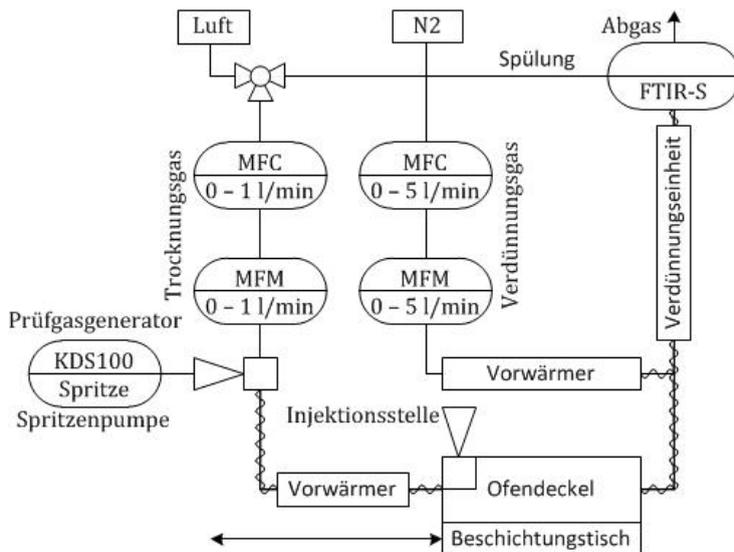


Abbildung 3.1-1: Schematische Darstellung des Teststandaufbaus. Das Gas wird in einen Trocknungsgasstrom und einen Verdünnungsgasstrom gesteuert. Die Trocknung findet unter dem Ofendeckel statt. Das verdünnte Gas wird in einem FTIR-Spektrometer analysiert.

Der Teststandaufbau ist in Abbildung 3.1-1 technisch und in Abbildung 3.1-2 schematisch gezeigt. Ein Realbild des Teststands befindet sich im Anhang 40. Der Aufbau basiert auf den Grundlagen vorheriger Arbeiten [48]. Der Aufbau ist an Gasleitungen für die Bereitstellung von Stickstoff und entfeuchteter Luft (Taupunkt  $-65 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) angeschlossen. Das Gas, unter dem die Trocknung abläuft, wird mithilfe eines Ventils gesteuert. Das Gas wird im Weiteren *Trocknungsgas* genannt. Der Trocknungsgasstrom wird mithilfe eines *Massenflussreglers* auf  $0 - 1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  geregelt. Der geregelte Gasstrom wird mithilfe eines *Massenflussmessers* ausgelesen. Das Gas durchströmt den *Prüfgasgenerator* und wird im Anschluss durch einen beheizten Schlauch in ein 12 mm Rohr geführt. Das Rohr – der *Vorwärmer* – ist mit einem Stahlgeflecht gestopft und von außen isoliert. Es wird durch ein Heizkabel von außen beheizt, sodass die Gastemperatur auf die gewünschte Zieltemperatur erwärmt wird. Die Temperatur wird mit Pt100 Temperatursensoren bestimmt und beträgt maximal  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Das Trocknungsgas wird anschließend in den *Trocknungsofen* geleitet. Der

Trocknungsöfen ist zweigeteilt, bestehend aus einem horizontal und vertikal verschiebbaren Deckel und einem horizontal verschiebbaren Boden. Das Bodenelement wird durch Heizkissen temperiert und ermöglicht das Ansaugen eines Substrats mittels Vakuumpumpe. Der Boden des Trocknungsöfens dient des Weiteren als Beschichtungstisch für die Anwendung des *Schlitzgussverfahrens*. Der Ofendeckel wird durch Heizpatronen beheizt. Zusätzlich existieren eine *Injektionsstelle* sowie ein weiterer Gyrolok-Anschluss für ein zusätzliches Bauteil. Die Schließung des Öfens wird durch eine pneumatische Hebe- und Senkvorrichtung am Deckel realisiert. Als Dichtungsmaterial zwischen beiden Elementen wird 400 µm dickes PTFE genutzt. Das Material ermöglicht eine zuverlässige Dichtung des Systems bei gleichzeitiger Minimierung von Adsorption, welche beispielsweise bei Silikondichtungen auftritt. Über ein Rohrsystem fließt das Trocknungsgas in Richtung des FTIR-Spektrometers, wobei die Temperatur zunächst beibehalten wird. Eine direkte Analyse der Substanz im Trocknungsgas ist nicht sinnvoll, da das FTIR-Spektrometer nur in einem beschränkten Konzentrationsbereich zuverlässig misst. Aus diesem Grund existiert ein zweiter Gasstrom, welcher nicht durch den Trocknungsöfen geleitet wird. Das Gas in diesem Abschnitt des Systems wird nachfolgend als *Verdünnungsgas* bezeichnet. Das Verdünnungsgas wird äquivalent zum Trocknungsgas geregelt und gemessen. Der Volumenstrombereich reicht von 0 - 5 l · min<sup>-1</sup>. Die vorgeschriebene Gastemperatur in der Messzelle des Spektrometers wird mit 180 °C angegeben. Um diese Temperatur zu erreichen, wird der Verdünnungsgasstrom zunächst vorgewärmt. Die Realisierung der Heizung ist identisch mit jenen des Vorwärmers des Trocknungsgasstroms. Das vorgewärmte Verdünnungsgas und das lösungsmittelbeladene Trocknungsgas werden anschließend zusammengeführt. Das Gasgemisch wird in einer *Verdünnungseinheit* durchmischt und auf die Zieltemperatur von 180 °C erhitzt. Dazu wurde der Aufbau des Vorwärmers kopiert. Über einen beheizten Schlauch wird das Gasgemisch in das Spektrometer geleitet und dort analysiert. Das Gas wird anschließend in das Abluftsystem des Labors geleitet. Das Spektrometer selbst ist an der Stickstoffleitung des Systems angeschlossen. Die Leitung dient der Spülung des Interferometers, um Änderungen der Gasphase in diesem zu verhindern.

Es existieren vier verschiedene Betriebsmodi, in denen das System genutzt wird, wobei die Gasanalyse in allen Fällen durch das FTIRS durchgeführt wird:

1. Kalibrierung des Spektrometers für gasförmige Substanzen:

Statt entfeuchteter Luft wird ein Gasdruckbehälter mit Prüfgas an das System angeschlossen.

2. Kalibrierung des Spektrometers für flüssige Substanzen:

Mithilfe des Prüfgasgenerators wird eine Flüssigkeit durch eine Injektionsstelle in den Gasstrom injiziert. Durch Verdampfung der Flüssigkeit entsteht ein Gasgemisch, das zur Kalibrierung des Spektrometers genutzt wird.

### 3. Tropfeninjektion:

Die Injektionsstelle im Trocknungssofen ermöglicht die Injektion von Flüssigkeitstropfen in den geschlossenen Trocknungssofen.

### 4. Trocknung von Nassschichten:

Eine hergestellte Nassschicht wird im offenen Trocknungssofen platziert und anschließend eingeschlossen. Die Analyse beginnt sobald der Ofen geschlossen ist.

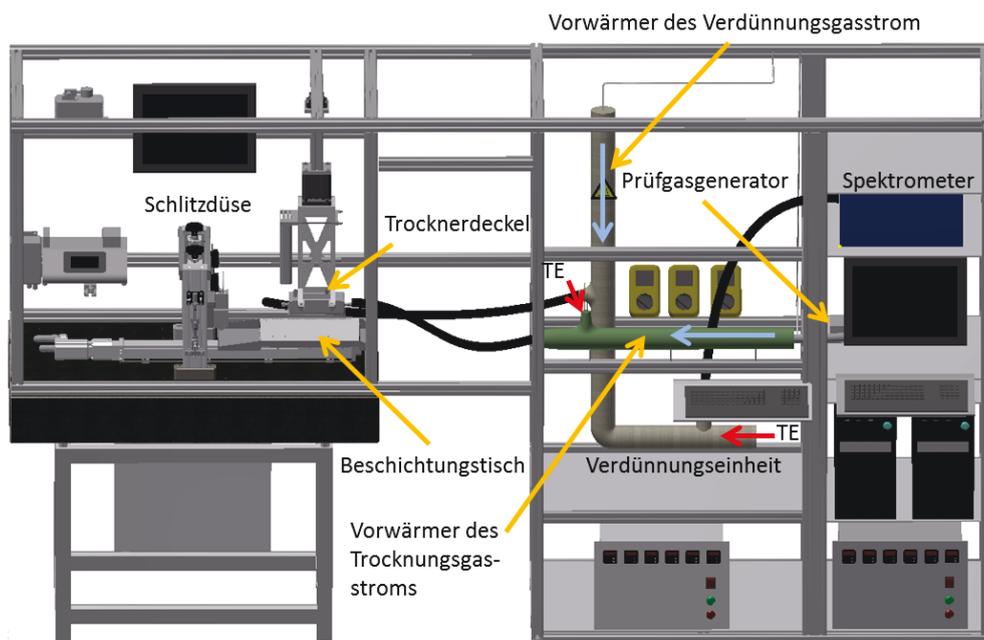


Abbildung 3.1-2: Schematische Darstellung des Teststandes. Die Messpunkte der Gastemperaturregelung (TE) sind mit roten Pfeilen markiert. Die Gasstromrichtung ist mit blauen Pfeilen gekennzeichnet.

## 3.2 TESTSTANDKOMPONENTEN

In diesem Kapitel werden die Komponenten und die genutzten Geräte, welche im Teststand verbaut sind, detaillierter beschrieben. Das erste Unterkapitel beschreibt den Trocknungssofen. Das Unterkapitel 3.2.2 befasst sich mit der Temperierung und dem Durchfluss des Gases. Im dritten Kapitel wird das verwendete Spektrometer und die zugehörige Software vorgestellt. In Kapitel 3.2.4 erfolgt die Beschreibung des Prüfgasgenerators.

### 3.2.1 Trocknungssofen

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, besteht der Trocknungssofen aus zwei Bauteilen. Das Bodenelement ist ein horizontal verschiebbarer Beschichtungstisch mit 320 mm Länge und 230 mm Breite. Die Verschiebungsgeschwindigkeit beträgt zwischen  $0,1$  und  $10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die Temperierung erfolgt über zwei Heizkissen, welche die gesamte Platte gleichmäßig erwärmt. Die Rauigkeit des Tisches beträgt  $R_a < 0,05 \mu\text{m}$ ,

wodurch die Proben mit wohldefinierten Schichtdicken generiert werden können. Die Vakuumfixierung des Substrats erfolgt durch kleine Öffnungen im Bodenelement, über die mittels Vakuumpumpe ein Unterdruck erzeugt wird. Die Lochdichte vergrößert sich im Beschichtungsbereich der Schlitzdüse.

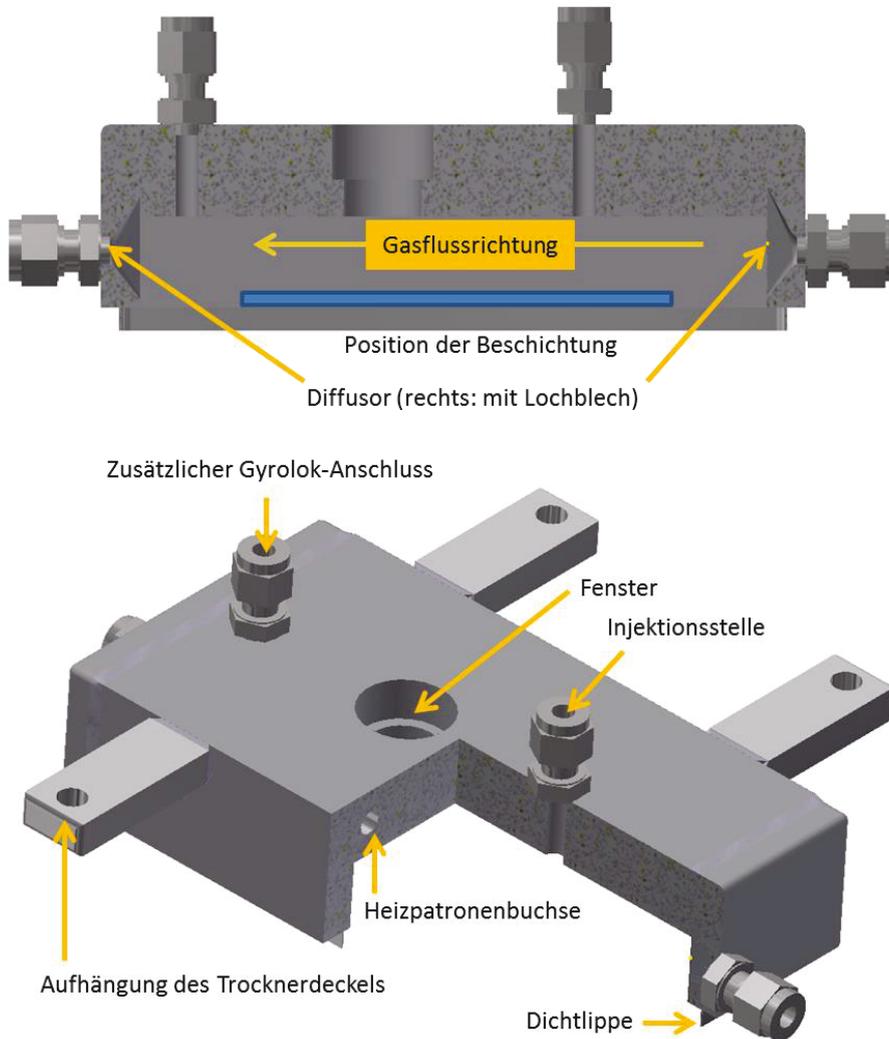


Abbildung 3.2-1: Darstellung des Trocknungsofens im Längsschnitt (oben) und in der isometrischen Ansicht (unten). Markiert sind die wichtigen Bauteile, die Position der Beschichtung und die Gasstromrichtung. Die Innenbemaßung (25 mm x 75 mm x 160 mm) und weitere Größen sind im Fließtext angegeben.

Der Deckel begrenzt die Maße des Trockners im Teststand. Die Innenlänge des Ofens beträgt 160 mm, seine Breite 75 mm und seine Höhe 25 mm. Die unteren 5 mm des Ofens bestehen aus einer metallischen Dichtlippe, welche sich bei Verschluss des Ofens in die PTFE-Dichtung drückt. Der anliegende pneumatische Druck beträgt 35 bar.

Auf der vorderen Oberseite befindet sich eine Injektionsstelle, welche über eine Gyrolok-Verbindung montiert ist. Die Injektionsstelle besitzt ein Septum aus Gummi, welches mithilfe einer Spritze gasdicht durchstoßen werden kann. Neben der Injektionsstelle befindet sich in mittlerer Position ein Fenster, welches einen Blick auf die Probe ermöglicht. Im hinteren Teil des Ofens befindet sich ein zweiter Gyrolok-Anschluss. Dieser wird optional verwendet, um weitere Bauteile oder Komponenten dem Ofen hinzuzufügen. Der Zu- und Abfluss des Ofens erfolgt über 6 mm Rohre, welche zentral an den längsseitigen Stirnflächen montiert sind. Die Zielsetzung dieser Arbeit, die Trocknung ortsun aufgelöst zu betrachten, erübrigt eine Diskussion über mögliche Turbulenzen im Ofen. Der Vollständigkeit halber seien folgende Informationen zum Ofen genannt. Der Übergang vom Rohrdurchmesser auf die Rechteckfläche des Ofens besitzt eine Diffusor-Form mit einem maximalen Öffnungswinkel von  $40^\circ$ . Zusätzlich ist ein Lochblech eingebaut, welches die Strömung homogenisieren soll. Die maximale Reynold-Zahl berechnet sich im Rohr auf  $Re < 135$  und im Ofen auf  $Re < 16$ . Der Einfluss der hydrodynamischen Kante aufgrund der Probenform wurde nicht betrachtet. Die Temperierung des Trocknerdeckels wird durch die Verwendung von zwei Heizpatronen realisiert. Die mögliche Betriebstemperatur beträgt maximal  $90^\circ\text{C}$ . Der Ofen ist in Abbildung 3.2-1 dargestellt.

### 3.2.2 Gastemperatur und -strom

Für die Temperierung der Gasphase sind 12 mm Rohre mit einem Metallgeflecht gestopft. Die Porosität wurde gravimetrisch ermittelt und beträgt 80 %. Die Rohre werden von außen mit einem Heizdraht erwärmt. Als Temperaturregler wurden *PID-Regler RD 3551* der Firma *ESK-Electronics* (Deutschland) verwendet. Die Temperatur wurde in der Gasphase an den Ausgängen der Elemente gemessen (siehe Abbildung 3.1-2). Aufgrund des Metallgeflechts wird die temperierte Metalloberfläche deutlich vergrößert. Dies trägt zu einer effizienteren Wärmeübertragung in die Gasphase bei. In Abhängigkeit der gewählten Zieltemperatur und dem eingestellten Gasstrom ergeben sich Temperaturunterschiede zwischen der Gasphase und dem geheizten Metall. Das System reagiert träge auf Änderungen der Einstellungen, wodurch sich 30-minütige Wartezeiten bei einer Änderung der Einstellungen ergeben können. Neben den gestopften 12 mm Rohren fließt das Gas über mehrere Meter durch 6 mm Rohre und 6 mm PTFE-Schläuche. Diese Komponenten tragen zu keiner signifikanten Temperaturanpassung bei. Sie dienen der Beibehaltung zuvor eingestellter Temperaturen.

Der Gasstrom im Trocknungs- und Verdünnungspfad wird entsprechend dem Kapitel 3.1 durch Massenflussregler eingestellt. Die Massenflussregler sind vom *Modell 5850S* der Firma *Brooks* (USA). Die Messunsicherheit ist nicht bekannt, da keine herstellerseitige Kalibrierung vorgenommen wurde. Die Geräte werden über *RS-232* mit *VBA* gesteuert. Als Anwärmzeit werden 45 Minuten empfohlen. Die Anwendung im Teststand zeigte eine sinnvolle Anwärmzeit des  $5\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  Reglers von ungefähr 90 Minuten. Die Messunsicherheit des Gasstroms wird gesenkt, indem Massenflussmesser der Firma *Analyt-MTC* (Deutschland) des Typs *358MLW* verwendet werden. Der

Hersteller gibt eine „Genauigkeit“ von  $\pm 0,4\%$  des Messwerts und  $\pm 0,2\%$  des Messbereichsendwerts an. Die Verwendung des Genauigkeitsbegriffs ist an dieser Stelle irreführend und wird als Unsicherheit interpretiert. Die Angabe bezieht sich auf eine Normalverteilung und einen Erweiterungsfaktor von  $k=2$ . Der Massenflussmesser ermittelt den Differenzdruck über ein Laminarflusselement in Abhängigkeit vom eingestellten Gas. Die Geräte werden über VBA mithilfe einer RS-232-Verbindung ausgelesen. Die Massenflussregler wurden gegen die Massenflussmesser kalibriert. Diese finden für die Einstellung eines Gasstroms Verwendung. Als betrachteter Gasstrommesswert wird hingegen die Anzeige des Massenflussmessers genutzt.

### 3.2.3 FTIR-Spektrometer

Das verwendete FTIR-Spektrometer *CX4000* wurde von der Firma *Gasmet* (Finnland) gebaut. Bei der IR-Quelle handelt es sich um eine SiC-Keramik, welche auf 1550 K geheizt wird. Die Strahlteiler und Spiegel des Interferometers sind aus BaF gefertigt, um im Bereich von  $900 - 4200 \text{ cm}^{-1}$  das Auftreten einer Extinktion durch den Messaufbau zu minimieren. Die verwendete Version des Spektrometers nutzt den einfachen Strahlengang durch die *Messzelle* und Reflexion. Die Weglänge des Strahls beträgt  $0,10 \text{ m}$  und das Volumen der vergoldeten Messzelle  $0,200 \text{ l}$ . Die Messzelle befindet sich auf einer Temperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  und erlaubt einen maximalen Betriebsdruck von 2 bar. Der Gasstrom durch die Messzelle muss für eine optimale Anwendung  $1 - 5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  betragen. Zusätzlich erfolgt eine Spülung des Interferometers mit  $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ , wodurch IR-aktive Gase im Interferometer entfernt werden. Die im Spektrometer gemessenen Werte werden andernfalls fälschlicherweise dem Messgas zugeschrieben. Laut Hersteller werden insbesondere Wassersignale aus Änderungen der relativen Feuchte der Laboratmosphäre verhindert. Der Aufbau des Interferometers erlaubt die Aufnahme von 10 Einzelspektren pro Sekunde, bei einer Auflösung von  $7,72 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Spektren werden mithilfe einer RS-232-Schnittstelle an den Computer übertragen. Für die Auswertung der Spektren wird die mitgelieferte *Software Calcmet™* (Version 12.16, Auswertemodul 4.42.2) genutzt. Mithilfe der Software können Spektren über verschiedene Zeitintervalle aufgenommen werden. Diese betragen standardmäßig 1, 5, 20, 60 und 180 s. Mit denselben Zeitintervallen sind zusätzlich kontinuierliche Messungen möglich. Innerhalb eines Zeitintervalls werden die gemessenen Einzelspektren gemittelt. Die Ausgabe der Messung erfolgt nach Abgleich mit einem vorher aufgenommenen *Nullspektrums* in Form eines *Absorptionsspektrums*. Die Auswertung erfolgt nach der zitierten, modifizierten klassischen Methode kleinster Quadrate unter konventioneller Annahme von *Lorentz-Peaks* [52]. Für das Nullspektrum wird das verwendete Trocknungsgas genutzt und über einen Zeitraum von 300 s aus den aufgenommenen Einzelspektren gemittelt. Die Quantifizierung des Ausgabewerts nutzt eine im Vorhinein erstellte Kalibrierfunktion für die ausgewählten Stoffe der Spektrenanalyse. Die Kalibrierfunktion ergibt sich aus den Spektren aufgenommener Referenzgasspektren. Die Referenzspektren werden aus 180 s dauernden Einzelmessungen von Prüfgasen erhalten. Der Ablauf der Kalibrierung erfolgt über eine

Software-interne Routine, welche *Linearisierung* genannt wird. Der Zugriff auf den Algorithmus oder die Funktionsweise der Linearisierung ist nicht möglich und wurde vom Hersteller nicht kommuniziert. Das Residuum der Analyse von Messspektren wird *Restspektrum* genannt. Dieses ist sichtbar, wobei als Ausgabewert ausschließlich der Maximalwert möglich ist. Als Unsicherheit der Ausgabe werden folgende Angaben gegeben:

- 2 % Nullpunkt
- 2 % Linearisierung
- 2 % pro 10 K Temperaturänderung
- 1 % pro 1 % Druckänderung

Die Unsicherheit der Temperaturänderung bezieht sich auf die Differenz der Messgastemperatur zur Messzellentemperatur. Die Messzellentemperatur wird mit jedem Spektrum gemessen. Abweichungen von 180 °C werden von der Software automatisch korrigiert. Eine Änderung der Gastemperatur bleibt unerkannt. Ebenso erfolgt keine Druckmessung im Messgas in der Messzelle, jedoch eine Messung des atmosphärischen Drucks. Änderungen des Umgebungsdrucks werden von der Software korrigiert. Bei den Angaben der Messunsicherheit bleibt unberücksichtigt, mit welcher Genauigkeit interferierende Absorptionsbanden verschiedenen Stoffen zugeordnet werden. Eine entsprechende Einstellung zur Berücksichtigung wird durch Calcmet™ bereitgestellt. Des Weiteren verfügt die Software über eine *Basislinienkorrektur*.

Die Ergebnisse einer Messung werden im \*.txt-Format gespeichert und können für eine weitere Bearbeitung genutzt werden. Eine Speicherung von Einzelspektren für eine manuelle Auswertung ist möglich. Diese erlaubt die Analyse von aufgenommenen Daten unter angepassten Einstellungen. Auf diese Weise können nachträglich fehlende Stoffe bei der Analyse hinzugefügt werden. Eine Ausgabe der gesamten Messunsicherheit der Analyse wird nicht ausgegeben, sodass eine eigene Routine hierfür entwickelt wurde.

#### 3.2.4 Dynamischer Prüfgasgenerator

Der *dynamische Prüfgasgenerator* besteht aus einer beheizten Injektionsstelle und einer Spritzenpumpe. Als Spritzenpumpe wird das Modell *KDS 100* von *KD Scientific* (USA) verwendet. Es erlaubt die kontinuierliche Dosierung von flüssigen Stoffen mittels Spritzen im Bereich 10 µl bis 60 ml. Die maximale Vorschubgeschwindigkeit beträgt 423 ml · h<sup>-1</sup>. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt im Rahmen dieser Arbeit maximal 5 ml · h<sup>-1</sup>. Der Hersteller gibt die Richtigkeit des Vorschubs mit ±1 % an. Die Wiederholbarkeit der Einstellung wird mit ±0,1 % quantifiziert. Als Spritzen werden *Hamilton*-Spritzen (USA) des Modells *Gastight* verwendet. Die zur Kalibrierung genutzte Spritze fasst 1 ml und hat den Kanülen-Typ 3. Die Messunsicherheit der Spritze beträgt 1 % bei 80 % Füllstand.

Die beheizte Injektionsstelle ist ein T-Rohrelement mit 4 mm Innendurchmesser. Dieses ist von einer Keramik umgeben, welche auf eine Temperatur bis 180 °C beheizt

werden kann. Für die Erzeugung von Prüfgasen wird vom Hersteller eine Temperatur knapp oberhalb des Siedepunkts des zu kalibrierenden Materials angegeben. An die Injektionsstelle schließt ein 2 m langer beheizter Schlauch an. Vom Hersteller ist der Anschluss dieses Schlauchs an den Eingangsschlauch des Spektrometers vorgesehen. Um systematische Effekte des Teststandes zu berücksichtigen, ist der Prüfgasgenerator in das Messsystem integriert. Die Injektionsstelle ist dadurch der erste beheizte Punkt im System.

### 3.3 EXTERNE GERÄTE

In diesem Kapitel werden weitere Geräte vorgestellt, welche im Rahmen der Arbeit Anwendung gefunden haben. In Kapitel 3.3.1 werden die Beschichtungsgeräte vorgestellt, in den Kapitel 3.3.2 die verwendete Analysenwaage. Sonstige Bauteile sind in Kapitel 3.3.3 beschrieben.

#### 3.3.1 Beschichtungsgeräte

Die Herstellung von Schichten erfolgte mit zwei verschiedenen Methoden. Zum einen wurde die Beschichtung mittels *Rakelverfahren* umgesetzt, zum anderen wird das *Schlitzgussverfahren* genutzt. Für das Rakelverfahren wurde der *Coatmaster 509 MC* der Firma *Ericksen* (Norwegen) verwendet. Das Gerät eigne sich laut Hersteller, um zuverlässige Informationen über den Zusammenhang von Nassschichtdicke zu Trockenschichtdicke zu erhalten. Die Beschichtung erfolgt automatisiert bei einer Rakelgeschwindigkeit von  $2,5 - 80 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Für die Herstellung von Schichten wurde in dieser Arbeit eine Geschwindigkeit von  $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  verwendet. Das verwendete Rakelmesser erzeugt Schichten mit einer Breite von 45 mm und einer Länge von 80 mm. Als Schichthöhe wurden  $130 \mu\text{m}$  gewählt. Um ein Verrutschen des Substrats auf dem Glastisch zu verhindern, wird das Substrat im nichtbeschichteten Bereich festgeklebt.

Für das Schlitzgussverfahren wird eine Schlitzdüse der Firma *TSE-Troller* (Schweiz) verwendet. Es handelt sich um ein individuell angefertigtes Gerät. Die Beschichtung erfolgt mit einer festen Breite von 50 mm. Die Dosierung erfolgt mithilfe einer vorgeschalteten Spritzenpumpe bei Dosierraten von  $1,5 - 4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die Düse verfügt über eine doppelte Verteilerkammer für eine optimierte Substanzverteilung im Spalt. Der Spalt hat eine Breite von  $200 \mu\text{m}$  und erlaubt den Einsatz von Fluiden mit einer Viskosität im Bereich  $0,3 - 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Die Spalthöhe beträgt zwischen  $700$  und  $900 \mu\text{m}$ . Aus den Einstellungen ergeben sich typische Nassschichtdicken von  $100$  bis  $200 \mu\text{m}$ .

### 3.3.2 Analysenwaage

In dieser Arbeit wurde die Analysenwaage *XSE205DU* von *Mettler Toledo* (USA) verwendet. Die Waage ermöglicht die Massenbestimmung bis 81 g im Feinanalysenbereich. Die Ablesbarkeit der Waage beträgt 0,01 mg. Ab 81 g und bis maximal 220 g beträgt die Ablesbarkeit 0,1 mg. Der Hersteller gibt eine tabellarische Übersicht über typische Messunsicherheiten bei der Verwendung der Waage. Diese sind in Standardabweichungen angegeben:

- Wiederholbarkeit: 0,01 mg + 0,0000012 % vom Bruttogewicht
- Linearität:  $\sqrt{20 \text{ pg} \cdot \text{Nettogewicht}}$
- Exzentrische Beladung: 0,00015 % vom Nettogewicht
- Sensitivität: 0,00006 % vom Nettogewicht
- Temperaturdrift: 0,00015 % pro °C
- Stabilität: 0,0002 % pro Jahr

Die Temperaturschwankungen im Labor betragen  $\pm 0,37 \text{ °C}$  (siehe Anhang J), die Unsicherheit der Referenzgewichte wird mit  $1,5 \text{ }\mu\text{g}$  angenommen. Mit diesen Daten wird die Messunsicherheit der Waage nach der Anleitung von *Mettler Toledo* bestimmt [74]. Das Ergebnis ist in Anhang G der Arbeit gezeigt. Für die im Verlauf der Arbeit gemessenen Massenwerte ist die Annahme einer Messunsicherheit von 0,04 mg sinnvoll.

### 3.3.3 Sonstige Bauteile und Geräte

Zur Abdeckung von Schichten, welche extern mittels Rakelverfahren hergestellt wurden, wurde eine *Abdeckvorrichtung* konstruiert, um unkontrollierte Verdunstung beim Transfer in den Teststand zu verhindern. Diese besteht aus einem Graphitboden mit eingelassener Nut. Der Rakelprozess findet direkt auf diesem Boden statt. Eine passgenaue Abdeckung ermöglicht anschließend den Einschluss einer Schicht bei einem minimalen Gasvolumen oberhalb der Schicht von 10 ml. Durch diesen Aufbau wird die unkontrollierte Verdunstung, welche außerhalb des Systems stattfindet, verringert.

Als USB-Kamera zur Aufnahme von Schichtbildern wurde eine *DigiMicro Profi* von *DNT* (Deutschland) verwendet. Sie verfügt über eine Auflösung von 5 Megapixel (CMOS-Bildsensor) und einer 300-fachen Vergrößerung. Eine Software ermöglicht eine genaue Bemaßung von Aufnahmen. Durch 8 LEDs wird die Probe ausgeleuchtet.

### 3.4 CHEMIKALIEN UND MATERIAL

#### Gase

Druckluft (Taupunkt (-65 ± 5) °C)	Forschungszentrum Jülich (Deutschland)
Propan (0,5004 ± 0,0050) % in Stickstoff 5.0	Air Liquide (Frankreich)
Propan (1,002 ± 0,010) % in Stickstoff 5.0	Air Liquide (Frankreich)
Propan (1,995 ± 0,020) % in Stickstoff 5.0	Air Liquide (Frankreich)
Stickstoff 5.0	Air Liquide (Frankreich)

#### Flüssigkeiten

1-Propanol >99,5 %	Merck KGaA (Deutschland)
2-Propanol >99,8 %	Th. Geyer - Labor (Deutschland)
Aceton >99,8 %	VWR Chemicals (USA)
Propanal >98 %	Merck KGaA (Deutschland)
Propansäure >99,5 %	Sigma Aldrich (USA)
Vollentsalztes Wasser	Forschungszentrum Jülich (Deutschland)

#### Feststoffe und Dispersionen

HiSPEC Pt 60% on Carbon Black XC-72R (Katalysator)	Johnson Matthey Fuel Cell's (Vereintes Königreich)
Carbon Black Vulcan XC-72R (Kohlenstoff)	Cabot (USA)
D1021 Nafion® Dispersion (Nafion)	DuPont (USA)
Polytetrafluorethylen (PTFE) Folie 400 µm	RCT Reichelt Chemietechnik (Deutschland)

#### Substrate

Glasfaserverstärktes PTFE 200 µm	RCT Reichelt Chemietechnik (Deutschland)
Kapton®	Dr. D. Müller Ahlhorn GmbH (Deutschland)

## 4 ENTWICKELTE METHODEN

In diesem Kapitel werden die entwickelten Methoden vorgestellt. Dazu wird im ersten Kapitel das Messprinzip des aufgebauten Teststandes beschrieben. In 4.2 folgt der Kalibrierungsvorgang des Spektrometers. In Kapitel 4.3 wird das mathematische Modell zur Bewertung der Reliabilität der Methode aufgezeigt. Im Folgekapitel werden methodenspezifische Effekte hinzugezogen, wodurch die Validität der Methode modelliert wird. Im fünften Unterkapitel werden die Konzepte zur Reliabilität und Validität zusammengefasst. Es ergibt sich die Gesamtmessunsicherheit des aufgebauten Systems.

### 4.1 MESSPRINZIP

Die IR-Spektroskopie ermöglicht die indirekte und selektive Messung der Verdunstung von Lösungsmitteln. Der vorliegende Verdunstungsprozess in der Probe und die Messung sind durch das Messprinzip verknüpft.

Hinsichtlich der Kalibrierung des Spektrometers wird die Stoffmengenkonzentration in den Volumenanteil umgewandelt. Die Stoffmengenkonzentration wird für ideale Gase mit  $c_i = p_i / RT$  ausgedrückt. Unter derselben Annahme gilt für den Partialdruck  $p_i = p \cdot V_i / V = p \cdot \varphi_i$ . Das angepasste Lambert-Beersche Gesetz lautet:

$$E_\lambda = \underbrace{\frac{\varepsilon_\lambda \cdot p_{gas}}{RT_{gas}}}_{\varepsilon_\lambda^\#} \cdot \underbrace{\frac{V_{i,gas}}{V}}_{\varphi_i} \cdot l = \varepsilon_\lambda^\# \cdot \varphi_i \cdot l \quad 4.1-1$$

$E_\lambda$ : Wellenlängenabhängige Extinktion

$\varepsilon_\lambda$ : Wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient in  $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$p_{gas}$ : Gasdruck in  $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

R: Universelle Gaskonstante in  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T_{gas}$ : Gastemperatur in K

$V_{i,gas}$ : Volumen vom Messgas i in der Gasphase in  $\text{m}^3$

V: Gesamtvolumen der Gasphase in  $\text{m}^3$

$\varepsilon_\lambda^\#$ : Angepasster wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient in  $\text{m}^{-1}$

$\varphi_i$ : Volumenanteil von Stoff i

Der Volumenanteil beinhaltet das Volumen des gemessenen Stoffes in der Gasphase. Es wird bezogen auf den IR-inaktives Hintergrundgasstrom. Mathematisch ist der Gasstrom die erste Ableitung des Volumens nach der Zeit. Der Volumenanteil des Messgases muss folglich einer momentanen Größe entsprechen. Der beschriebene Zusammenhang führt zu zwei zentralen Gleichungen dieser Arbeit:

$$\varphi_i = \frac{\dot{V}_{i,gas}}{\dot{V}} = \frac{\dot{V}_{i,gas}}{\sum_j \dot{V}_{j,gas} + \dot{V}_0} \wedge \dot{V}_{i,gas} = \frac{\varphi_i}{1 - \sum_j \varphi_j} \cdot \dot{V}_0 \quad 4.1-2$$

$\varphi_i$ : Volumenanteil von Stoff i

$\dot{V}_{i,gas}$ : Gasförmiger Volumenstrom vom Messgas in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$\dot{V}$ : Gesamter Volumenstrom in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$\dot{V}_0$ : Volumenstrom des Hintergrundgases in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Da die Trocknung einen Phasenwechsel impliziert, wird der Volumenstrom in eine Erhaltungsgröße, den *Massenstrom* umgerechnet. Dies geschieht unter erneuter Annahme eines idealen Gases.

$$\dot{m}_i = \frac{\varphi_i}{1 - \sum_i \varphi_i} \cdot \dot{V}_0 \cdot \frac{M_i \cdot p_N}{R \cdot T_N} \quad 4.1-3$$

$\varphi_i$ : Volumenanteil von Stoff i

$\dot{m}_i$ : Massenstrom von Stoff i in  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$

$M_i$ : Molare Masse von Stoff i in  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$p_N$ : Normbedingung für den Druck (101325) in  $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

$R$ : Universelle Gaskonstante in  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T_N$ : Normbedingung für die Temperatur (273,15) in K

$\dot{V}_0$ : Volumenstrom des Hintergrundgases in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Der Massenstrom ist ein *indirekter Messwert* aus der IR-Spektroskopie. Er ist idealerweise äquivalent zum Massenstrom, mit dem ein Stoff die flüssige Phase verlässt. Mithilfe des Massenstroms ist eine zeitabhängige Berechnung der mittleren Probenzusammensetzung möglich. Für die Berechnung sind die Massen der verbliebenen Stoffe in der Probe zu bestimmen. Die Feststoffe in der Probe sind konstant und beeinflussen die Messung nicht. Die Lösungsmittel nehmen entsprechend der Massenströme über die Zeit ab. Zur Bestimmung der *Restmasse* wird die *gemessene Gesamtmasse* bestimmt. Die gemessene Gesamtmasse ergibt sich aus dem Integral der Massenströme über die Zeit. Sie entspricht der Probenmasse, die durch die Messzelle des Spektrometers geströmt ist. Aufgrund der zeitdiskreten Messwerte, wird die *Sehnentrapezregel* angewendet. Die Sehnentrapezregel approximiert die tatsächlich geströimte Gesamtmasse:

$$m_{a,b,i}(t) = \sum_{j=a}^b (t_{j+1} - t_j) \cdot \left( \frac{\dot{m}_{j+1,i} + \dot{m}_{j,i}}{2} \right) \quad 4.1-4$$

$m_{a,b,i}$ : Gesamtmasse von Stoff i im Messwerte – Intervall [a, b] in kg

$j$ : Messwert

$a$ : Erster betrachteter Messwert

$b$ : Letzter betrachteter Messwert

$t$ : Zeit in s

Die Berechnung der Restmasse bedingt die Kenntnis der Restmasse für mindestens einen Zeitpunkt. Diese Zeitpunkte sind theoretisch das Ende und der Beginn der Messung. Im ersten Fall kennzeichnet das Verschwinden von gemessenen Massenströmen das Ende des Trocknungsvorgangs. Als Restmasse wird jenes

Lösungsmittel definiert, welches am Trocknungsprozess teilnimmt und somit als *freie Flüssigkeit* vorliegt. Nach dieser Definition ist die Lösungsmittelmasse bekannt und beträgt null, sobald der Massenstrom null wird. Die in den Poren verbleibende flüssige Masse, kann gegebenenfalls mit Hilfe anderer Methoden bestimmt werden. Für die Gleichung der Gesamtmasse (4.1-5) bedeutet dies, dass der erste betrachtete Messwert dem letzten aufgezeichneten Wert entspricht. Die Auswertung der Gesamtmasse läuft dem Trocknungsprozess zeitlich entgegen. Der letzte betrachtete Messwert ist der erste aufgezeichnete Messwert. Die Restmasse als Funktion der Zeit ist:

$$m_{Rest,i} = m_{a,b,i} \quad 4.1-5$$

$m_{Rest,i}$ : Restmasse von Stoff i am Punkt b in kg  
 $m_{a,b,i}$ : Gesamtmasse von Stoff i im Messwerte – Intervall [a, b] in kg  
 a: Erster betrachteter Messwert(≡ Trocknungsende)  
 b: Letzter betrachteter Messwert(≡ Trocknungsanfang)

Sinken die Massenströme nur sehr langsam gegen null, wird ein Abbruchkriterium genutzt. Die Analyse eines vollständigen Verlaufs führt andernfalls zu einem Anstieg der Messunsicherheit, wodurch die Validität der Messung sinkt. Bei bekannter Startmasse ist eine alternative Auswertung nach Gleichung 4.1-6 möglich. Diese kennzeichnet den zweiten Fall der Auswertung entlang der Zeitachse der Messwerteaufzeichnung.

$$m_{Rest,i} = m_0 - m_{a,b,i} \quad 4.1-6$$

$m_0$ : Bekannte Startmasse in kg  
 $m_{Rest,i}$ : Restmasse von Stoff i am Punkt b in kg  
 $m_{a,b,i}$ : Gesamtmasse von Stoff i im Messwerte – Intervall [a, b] in kg  
 a: Erster betrachteter Messwert(≡ Trocknungsanfang)  
 b: Letzter betrachteter Messwert(≡ Trocknungsende)

Der Unterschied der Auswertungsrichtungen ist in Abbildung 4.1-1 dargestellt.

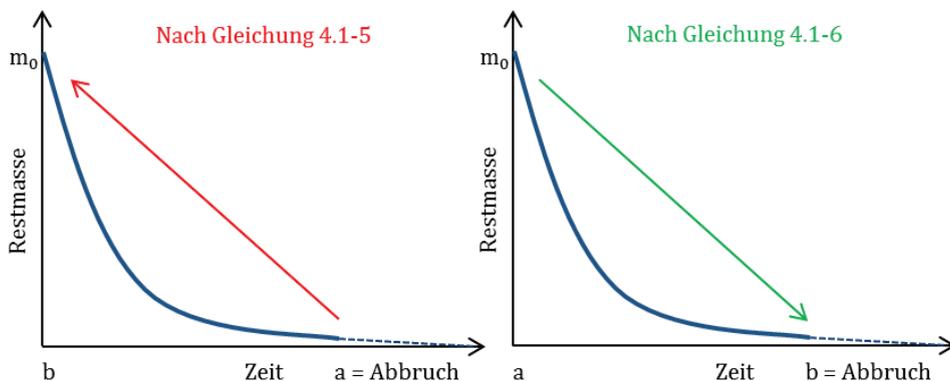


Abbildung 4.1-1: Dargestellt ist die Restmasse als qualitative Funktion der Zeit. Das Ende der Trocknung weist geringe Massenabnahmen auf. Die Pfeile markieren die Richtung der Summation nach Gleichung 4.1-4. Das linke Diagramm zeigt die Bestimmung der Masse nach Gleichung 4.1-5, das rechte Diagramm jene nach Gleichung 4.1-6. Die Aufzeichnung wird am Abbruchkriterium gestoppt.

Die Zusammensetzung der Probe wird angegeben in Massenanteilen. Als Spezialfall der Berechnung ist die Zusammensetzung des Lösungsmittels ermittelbar. Hierfür werden Feststoffanteile nicht berücksichtigt. Der Massenanteil ist bestimmt durch:

$$\omega_{Rest,i}(t) = \frac{m_{Rest,i}(t)}{\sum_j m_{Rest,j}(t)} \quad 4.1-7$$

$\omega_{Rest,i}$ : Massenanteil von Stoff i im Messwerte – Intervall [Ende, b]  
 $m_{Rest,i}$ : Restmasse von Stoff i im Messwerte – Intervall in kg  
 Ende: Erster betrachteter Messwert  
 b: Letzter betrachteter Messwert

Zusammenfassung von Kapitel 4.1:

- Zeitaufgelöste Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung mittels FTIR-Spektroskopie
- Berechnung des Massenstroms detektierter Substanzen
- Zwei Auswertungsrichtungen zur Bestimmung von Gesamt- und Restmasse
- Einführung eines Abbruchkriteriums um Messzeiten und Unsicherheiten zu verringern
- Berechnung der Zusammensetzung der Probe

## 4.2 KALIBRIERUNG DES SPEKTROMETERS

Nach Gleichung 4.1-1 verknüpft das Lambert-Beersche Gesetz die gemessene Extinktion mit dem Volumenanteil. Der angepasste Extinktionskoeffizient ist sowohl stoff- als auch systemspezifisch. Der wellenlängenabhängige molare Extinktionskoeffizient charakterisiert das Messgas. Die Gastemperatur und der Gasdruck stellen die systemspezifischen Parameter bei der Analyse von Gas dar. Diese Spezifizierung verhindert eine zuverlässige Nutzung von Literaturwerten. Aus diesem Grund wird das Spektrometer inklusive System kalibriert. Die Kalibrierung verknüpft die gemessene Extinktion mit dem zugehörigen Volumenanteil.

Die Kalibrierung startet mit der Aufnahme von *Referenzgasspektren*. Die Volumenanteile der Referenzgase werden gemäß Gleichung 4.1-2 vom Prüfgasgenerator erzeugt. Die Umrechnung des flüssigen in den gasförmigen Volumenstrom erfolgt unter Verwendung des idealen Gasgesetzes. Daraus folgt:

$$\dot{V}_{i,gas} = \frac{\rho_{i,fl,L} \cdot R \cdot T_N}{M_i \cdot p_N} \cdot \dot{V}_{i,fl,L} \quad 4.2-1$$

$\rho_{i,fl,L}$ : Flüssige Dichte des Stoffes i bei Laborbedingung in  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
 $M_i$ : Molare Masse von Stoff i in  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $p_N$ : Normbedingung für den Druck (101325) in  $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$   
 $R$ : Universelle Gaskonstante in  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $T_N$ : Normbedingung für die Temperatur (273,15) in K  
 $\dot{V}_{i,gas}$ : Gasförmiger Volumenstrom vom Messgas in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $\dot{V}_{i,fl,L}$ : Volumenstrom des Stoffes i bei Laborbedingung in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Der Volumenanteil ist sowohl eine Funktion des Hintergrundgasstroms als auch des Substanzgasstroms. Entsprechend der Gleichung 4.1-1 ist die Extinktion abhängig vom Gasdruck und von der Gastemperatur. Aus diesem Grund wird für alle Referenzgase ein fester Hintergrundvolumenstrom von  $1,5\text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  eingestellt. Dadurch werden Abweichungen aufgrund verschiedener Gastemperaturen oder Gasdrücken bei der Kalibrierung des Spektrometers ausgeschlossen. Durch den festen Hintergrundvolumenstrom wird der Volumenanteil als eine Funktion des Substanzvolumenstroms eingestellt. Eine genaue Beschreibung der Erzeugung von Referenzgasen findet sich im Anhang B.

Der Literatur entsprechend, werden nur Ausschnitte der Referenzspektren berücksichtigt und eine Basislinienkorrektur vorgenommen. In der vorliegenden Arbeit wird die FTIR-Spektroskopie zeitaufgelöst für verschiedene Proben genutzt. Die Konzentration schwankt im Zeitverlauf sehr stark und ist abhängig von der Lösungsmittelzusammensetzung. Aus diesem Grund werden sowohl die Streck- als auch die Deformationsschwingungen ausgewertet. Dabei wurde sich an Literaturwerten orientiert (siehe Kapitel 2.2). Bei der Wahl der Wellenzahlbereiche wurde zudem eine Reduzierung von Überlappungen nach Möglichkeit verhindert. Für Alkohole ist dies die C-H Streckschwingungen bei etwa  $2950\text{ cm}^{-1}$  [58] und bei Ketonen, Aldehyden und Carbonsäuren die C=O Streckschwingung bei etwa  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Zur Unterscheidbarkeit von Stoffen innerhalb dieser Gruppen wird der Fingerprint-Bereich zwischen  $900\text{ cm}^{-1}$  und  $1350\text{ cm}^{-1}$  hinzugezogen [62]. Die Auswertung von Wasser erfolgt zwischen  $3200\text{ cm}^{-1}$  und  $3510\text{ cm}^{-1}$  in qualitativer Übereinstimmung mit der Literatur [60]. Die Extinktion ist in diesem Bereich schwach, wird im Gegensatz zu stärkeren Absorptionsbanden im Fingerprint-Bereich allerdings nicht überlagert. Eine Auswertung bei höheren Wellenzahlen als der alkoholische O-H Peak bei  $3600\text{ cm}^{-1}$  ist nicht sinnvoll. Dies ist auf die schwache Nullintensität der IR-Quelle in diesem Bereich zurückzuführen. Die Spektren und die Auswertungsbereiche sind in Anhang 4A gezeigt.

Zusammenfassung von Kapitel 4.2:

- Aufnahme von Testgasen und Abspeicherung resultierender Referenzspektren
- Wahl der Wellenzahlbereiche für die quantitative Auswertung nach Literaturangaben

### 4.3 RELIABILITÄT VON MESSUNGEN

Nach der „*Goldenen Regel der Messtechnik*“ wird angenommen, dass von Herstellern angegebene Messunsicherheiten für Geräte einer Übertreibung unterliegen [75]. Dies ist dadurch begründbar, dass Gerätehersteller Sicherheitstoleranzen in der Fertigung einbauen. Diese garantieren, dass jedes verkaufte Gerät tatsächlich den genannten Spezifikationen entspricht. Bei der Nutzung eines Geräts fällt der Unterschied zwischen kommunizierter und tatsächlicher Unsicherheit unter Umständen nicht ins Gewicht. Die Kombination von mehreren Messgeräten hingegen, kann einen signifikanten Unterschied bedeuten. Dies resultiert aus der Fortpflanzung von Messunsicherheiten. Die Messung mit Hilfe des aufgebauten Teststandes ist ein Zusammenspiel mehrerer Messgeräte, Kalibrierungen und Umrechnungen von

Messgrößen. Dies macht die Ausarbeitung eines mehrstufigen Modells zur Bestimmung der Messunsicherheit notwendig. Im ersten Unterkapitel wird dieses Modell mathematisch erläutert. Nach der zusammenhängenden Darstellung werden im zweiten Unterkapitel die Einzelbeiträge näher beleuchtet und experimentelle Ansätze zur Quantifizierung dargelegt.

#### 4.3.1 Mathematisches Modell

In Abbildung 4.3-1 sind die Stufen des Modells zur Bestimmung der erweiterten Standardmessunsicherheit dargestellt. Um ein geschlossenes mathematisches Modell zu erhalten, werden die Stufen als *Top-Down Modell* diskutiert. In den Beschreibungen der Funktion sind die übrigen Eingangsgrößen der Messgröße für eine bessere Übersicht durch (...) abgekürzt.

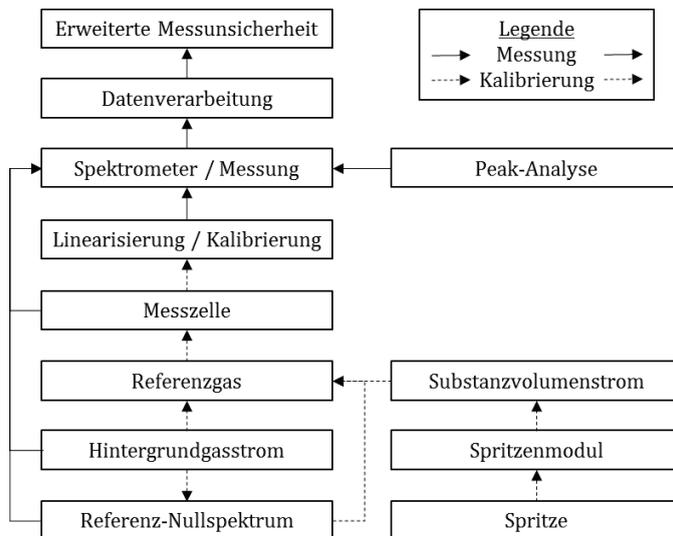


Abbildung 4.3-1: Übersicht über die Stufen des Modells zur Bestimmung der Messunsicherheit.

##### 4.3.1.1 Datenverarbeitung

Im letzten Schritt des Messprinzips wird die Probenzusammensetzung berechnet (siehe Gleichung 4.1-7). Entsprechend des *Leitfadens zur Angabe der Messunsicherheit beim Messen* aus Kapitel 2.3.2 wird die Unsicherheit berechnet durch:

$$u(\omega_{Rest}) = \sqrt{\sum_j \left[ \left( \frac{\partial \omega_{Rest,i}}{\partial m_{Rest,j}} \cdot u(m_{Rest,i}) \right)^2 \right]} \quad 4.3-1$$

$u(\omega_{Rest})$ : Unsicherheit des gemessenen Massenanteils  
 $u(m_{Rest,i})$ : Unsicherheit der gemessenen Masse von Stoff i in kg

Nach Gleichung 4.3-1 ist die Unsicherheit der Zusammensetzung eine Funktion der Unsicherheit der Restmasse der Stoffe. Die Restmasse eines Stoffes ergibt sich nach

einer der beiden Integrationsrichtungen des Massenstroms über die Zeit (siehe Gleichung 4.1-5 und Gleichung 4.1-6). Die Berechnung erfolgt mit der Sehnentrapezregel (siehe Gleichung 4.1-4). Die Unsicherheit des Verfahrens ist damit abhängig von der Messunsicherheit der Massenströme. Zusätzlich beeinflusst die Anzahl der aufgenommenen Messpunkte  $j$  die resultierende Unsicherheit. Die Anzahl der Messpunkte ist von der gesamten Messdauer  $\tau$  und des zeitlichen Abstandes zwischen zwei Messpunkten  $t'$  abhängig; es gilt:  $j = \tau/t'$ . Der zeitliche Abstand zwischen zwei Messpunkten beträgt  $t' = t + t_A$ .  $t_A$  ist eine konstante Zeit, die Calcmet™ zur Auswertung und Speicherung von Resultaten benötigt. Es ergibt sich:

$$u(m_{a,b,i}) = u(m_{a,b,i}(u(\dot{m}), u(t'), \dots)) \quad 4.3-2$$

$m_{a,b,i}$ : Gesamtmasse in kg  
 $u(m_{a,b,i})$ : Unsicherheit der Gesamtmasse in kg  
 $u(\dot{m})$ : Unsicherheit des Massenstroms in  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $u(t')$ : Unsicherheit der Zeit zwischen zwei Messpunkten in s

Das Verfahren wird in Abbildung 4.3-2 graphisch erläutert. Die Unsicherheit kann nicht analytisch berechnet werden und wird durch eine Simulation, beschrieben in Kapitel 4.3.2.6, approximiert.

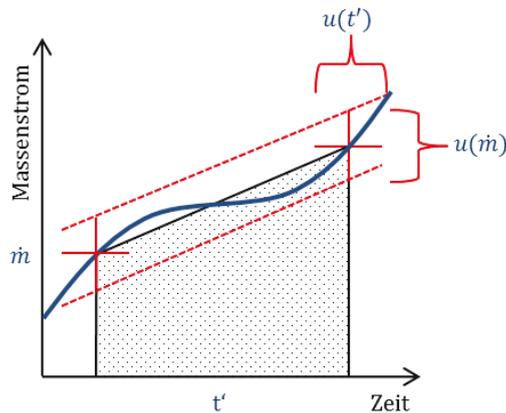


Abbildung 4.3-2: Sehnentrapezregel mit Unsicherheiten im Massenstrom und der Zeit.

Aus Gleichung 4.3-2 folgt, dass, neben der Unsicherheit bei der Bestimmung der Messzeit, die Unsicherheit im Massenstrom der Substanzen geschätzt werden muss. Für einen Reinstoff in Stickstoff berechnet sich diese Massenstromunsicherheit durch:

$$u(\dot{m}) = \sqrt{\left(\frac{\dot{m}}{\varphi_M \cdot (1 - \varphi_M)} \cdot u(\varphi_M)\right)^2 + \left(\frac{\dot{m}}{\dot{V}_0} \cdot u(\dot{V}_0)\right)^2} \quad 4.3-3$$

$\varphi_M$ : Ausgegebener Volumenanteil

$u(\varphi_M)$ : Unsicherheit des Volumenanteils

$\dot{m}$ : Massenstrom in  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$

$u(\dot{m})$ : Unsicherheit des Massenstroms in  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$

$\dot{V}$ : Volumenstrom des Hintergrundgases in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$u(\dot{V}_0)$ : Unsicherheit des Volumenstroms des Hintergrundgases in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Die Unsicherheit des Massenstroms ist auf mehrere Einflüsse zurückzuführen. Zum einen ist der Hintergrundgasstrom von begrenzter Genauigkeit. Dieser wird entsprechend der Ausführung in Kapitel 4.3.2.6 abgeschätzt. Der Labordruck hat keinen Einfluss auf die Gasdichte in der Messzelle. Druckänderungen werden von Calmet™ korrigiert. Ebenso beeinflusst die Labortemperatur das Ergebnis nicht. Im Gegensatz dazu liegt eine Unsicherheit der Volumenanteile vor, welche bei der Kalibrierung berücksichtigt werden.

Für die Abschätzung der Unsicherheit des detektierten Volumenanteils sind weitere Schritte notwendig. Dazu wird berücksichtigt, dass die Unsicherheit, mit der der Volumenanteil vom Spektrometer ausgegeben wird, durch zwei Einflüsse dominiert ist. Einerseits ist eine Auswertung der Messspektren mittels Ausgleichsrechnung fehlerbehaftet. Das Spektrum weist somit eine Unsicherheit in der Erklärung des Spektrums auf. Andererseits ist die Kalibrierung des Spektrometers von limitierter Genauigkeit. Die kombinierte Unsicherheit (siehe Gleichung 2.3-4) bei der Bestimmung von Volumenanteilen wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$u_K(\varphi_M) = \sqrt{u^2(\varphi_E) + u^2(\varphi_{Kal})} \quad 4.3-4$$

$u_K(\varphi_M)$ : Kombinierte Unsicherheit der Volumenanteilmessung

$u(\varphi_E)$ : Unsicherheit aus der Erklärung der Spektren

$u(\varphi_{Kal})$ : Unsicherheit aufgrund der Kalibrierung

#### 4.3.1.2 Auswertung von Messspektren

Bei einer Messung wird einer gemessenen Extinktion  $E$  ein Volumenanteil  $\varphi$  zugeordnet. Die *gemessene Extinktion* enthält einen erklärten  $\varphi_E$  und einen nichterklärten Anteil  $\varphi_R$ . Als *erklärte Extinktion* wird diese bezeichnet, welche zu einem Volumenanteil umgerechnet wird. Der Volumenanteil ist der indirekte Messwert der Messung. Die Auswertung des erklärten Messspektrums erfolgt durch eine Ausgleichsrechnung entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetzes (siehe Gleichung 4.1-1):

$$\varphi_E(E_{\lambda,E}, p_{gas}, T_{gas}) = \frac{E_{\lambda,E} \cdot R \cdot T_{gas}}{\varepsilon_{\lambda} \cdot p_{gas} \cdot l} \quad 4.3-5$$

$\varphi_E$ : Erklärter Volumenanteil  
 $E_{\lambda,E}$ : Erklärter Extinktion  
 $p_{gas}$ : Gasdruck in  $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$   
 R: Universelle Gaskonstante in  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $T_{gas}$ : Gastemperatur in K  
 l: Länge der Messzelle in m

Der erklärte Volumenanteil unterliegt folglich mehreren Unsicherheiten. Die Gastemperatur in der Zelle kann nicht beliebig genau bestimmt werden. Des Weiteren hängt der Gasdruck in der Messzelle vom gewählten Volumenfluss ab. Die Unsicherheit der Auswertung der Messspektren wird schließlich durch folgende Gleichung beschrieben:

$$u(\varphi_E) = \sqrt{\left(\frac{\varphi_E}{E_{\lambda,E}} \cdot u(E_{\lambda,E})\right)^2 + \left(\frac{\varphi_E}{T_{gas}} \cdot u(T_{gas})\right)^2 + \left(-\frac{\varphi_E}{p_{gas}} \cdot u(p_{gas})\right)^2} \quad 4.3-6$$

$\varphi_E$ : Erklärter Volumenanteil  
 $u(\varphi_E)$ : Unsicherheit des erklärten Volumenanteils  
 $E_{\lambda,E}$ : Erklärte Extinktion  
 $u(E_{\lambda,E})$ : Unsicherheit der erklärten Extinktion  
 $p_{gas}$ : Gasdrucks in  $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$   
 $u(p_{gas})$ : Unsicherheit des Gasdrucks in  $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$   
 $T_{gas}$ : Gastemperatur in K  
 $u(T_{gas})$ : Unsicherheit der Gastemeperatur in K

Zur Bestimmung der Unsicherheit des erklärten Volumenanteils muss zunächst die Unsicherheit der erklärten Extinktion berechnet werden. Die erklärte Extinktion selbst ist Teil der gemessenen Extinktion  $E_{\lambda,M}$ . Neben der erklärten Extinktion existiert eine *nicht-erklärte Extinktion*  $E_{\lambda,R}$ , welche als Restspektrum bezeichnet wird. Calcmet™ bietet keine Möglichkeit den wellenzahlabhängigen Verlauf der *Rest-Extinktion* zu extrahieren. Stattdessen wird der maximale Wert ausgegeben. Das Restspektrum beinhaltet das *Messrauschen*  $E_{\lambda,0M}$ . Im idealen System ist das Rauschen der Messung identisch mit dem Restspektrum. Werden die Fluktuationen des Nullspektrums das Restspektrum nicht erklärt, existiert ein *reales Residuum*  $E_{\lambda,Res}$ . Dieses weist auf eine ungenaue Auswertung hin, die beispielsweise durch Fremdstoffe verursacht wird. Weitere Gründe können Fluktuation der Laborgaskonzentrationen oder ungenau analysierte Peaks durch Interferenzen ähnlicher Stoffe sein. Für die qualitative Auswertung eines Spektrums zur Identifizierung von Fremdstoffen, beispielsweise von Reaktionsprodukten, erlaubt der Rest beziehungsweise das Residuum eine solide Bewertung.

Die quantitative Schätzung erweist sich aufgrund des unbekanntem Verlaufs als schwierig. Beobachtungen der Residuen zeigen, dass das Residuum-Spektrum einen

systematischen Einfluss auf die Ergebnisqualität hat. Neben dem erklärten und dem nichterklärten Spektrum existiert das *Referenzspektrum der Messung*  $E_{\lambda,0Ref}$ . Dieses besitzt für alle Wellenzahlen den Wert null. Da das Nullspektrum auf eine Messung zurückführbar ist, unterliegt es jedoch einer von null verschiedenen Unsicherheit. Eine schematische Darstellung des Zusammenhangs der Spektren ist in Abbildung 4.3-3 und in Abbildung 4.3-4 skizziert. Die Gleichungen 4.3-7 und 4.3-8 beschreiben die erklärte Extinktion und ihre Unsicherheit. Die Unsicherheit aufgrund des Nullspektrums  $E_{\lambda,0}$  wird im folgenden Kapitel behandelt. Die Unsicherheit des Residuums ergibt sich nach dem Modell in Kapitel 4.3.2.5:

$$E_{\lambda,E} = E_{\lambda,M} - \underbrace{(E_{\lambda,Res} + E_{\lambda,0M})}_{E_{\lambda,R}} - E_{\lambda,0Ref} \quad 4.3-7$$

$E_{\lambda,E}$ : Erklärte Extinktion  
 $E_{\lambda,M}$ : Gemessene Extinktion  
 $E_{\lambda,R}$ : Restextinktion  
 $E_{\lambda,Res}$ : Residuum – Extinktion  
 $E_{\lambda,0M}$ : Rauschen der Messung  
 $E_{\lambda,0Ref}$ : Extinktion aus dem Referenz – Nullspektrum

$$u(E_{\lambda,E}) = \sqrt{u^2(E_{\lambda,Res}) + u^2(E_{\lambda,0})} \quad 4.3-8$$

$u(E_{\lambda,E})$ : Unsicherheit der erklärten Extinktion  
 $u(E_{\lambda,Res})$ : Unsicherheit des Residuums der nichterklärten Extinktion  
 $u(E_{\lambda,0})$ : Unsicherheit des Nullgasspektrums

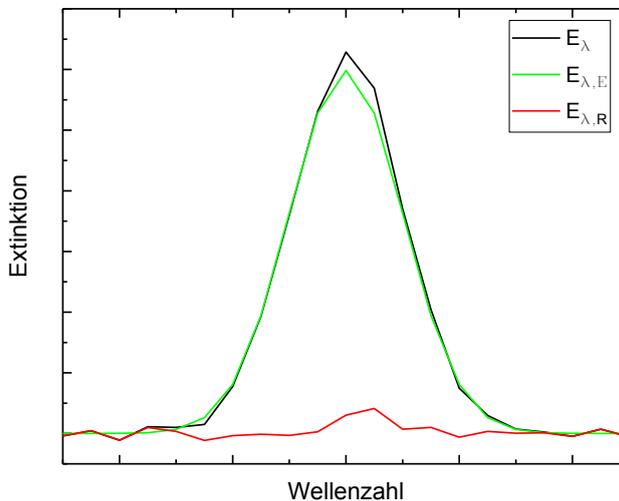


Abbildung 4.3-3: Die Abbildung zeigt eine schematisch dargestellte gemessene Extinktion (schwarz), die teilweise erklärt wird (grün). Die Differenz der beiden Kurven ergibt das Restspektrum (rot).

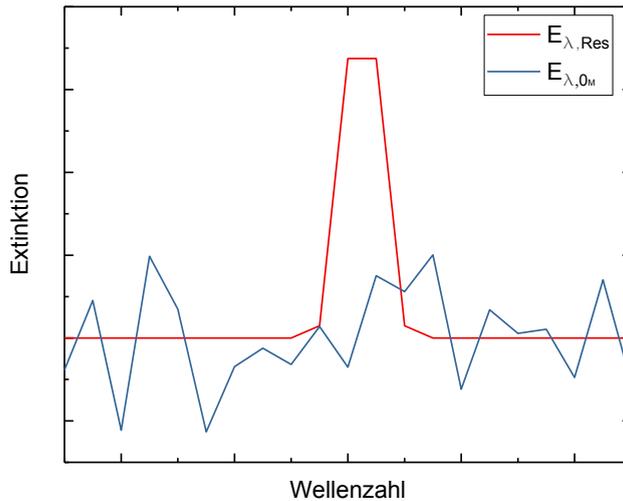


Abbildung 4.3-4: Dargestellt ist die schematische Zusammensetzung des Restspektrums  $E_{\lambda,R}$  für das Beispiel aus Abbildung 4.3-3. Eine Aufspaltung des Restspektrums in ein Residuum-Spektrum  $E_{\lambda,Res}$  und einem Rausch-Anteil  $E_{\lambda,OM}$  ist für reale Spektren nicht möglich. Das Hintergrundspektrum ist nicht dargestellt, da es der Nulllinie entspricht.

#### 4.3.1.3 Nullspektrum

Nach Gleichung 4.3-8 muss zur weiteren Bestimmung der Messunsicherheit die Unsicherheit des Nullspektrums diskutiert werden. Das Nullspektrum ist der Mittelwert der gemessenen Nullintensität über einen vorgegebenen Zeitraum. Es ist der Referenzwert der Messung. Calcm<sup>™</sup> speichert diesen ab, ignoriert allerdings die Unsicherheit, die dem Wert zugeordnet werden muss. Alle aufgenommenen Spektren unterliegen aus diesem Grund einer systematischen Abweichung. Die Streuung der systematischen Abweichung entspricht dem Standardfehler. Die Unsicherheit im Nullspektrum sinkt folglich mit der Anzahl der zugrundeliegenden Einzelmessungen.

Die Bestimmung des Standardfehlers des Nullspektrums setzt die Kenntnis der Standardabweichung einer Messung des Nullgases voraus. Diese Standardabweichung ist identisch mit dem Rauschen eines Messspektrums. Das Rauschen stellt den zweiten Teil der Messunsicherheit aufgrund des Nullspektrums dar. Es ist die zufällige Abweichung der Messwerte. Das *Signal-zu-Rausch-Verhältnis* steigt für längere Messzeiten pro Spektrum. Eine lange Messzeit pro Spektrum bedeutet hingegen eine Verringerung der Messwertanzahl. Dies führt zu einem Verlust des zeitlichen Auflösungsvermögens. Des Weiteren unterliegt die Sehnenrapezregel, beschrieben in Kapitel 4.3.1.1, einer größeren Unsicherheit, wenn weniger Messwerte verfügbar sind. Neben der Unsicherheit des Nullspektrums aufgrund des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, werden Schwankungen in der Zusammensetzung der Laboratmosphäre dem Nullspektrum zugeordnet. Zur Prävention findet die Spülung des Interferometers statt. Darüber hinaus unterliegt das Nullgasspektrum der zeitlichen Zusammensetzung des Hintergrundgases. Die Verwendung von Stickstoff 5.0 bedeutet eine Reinheit von 99,999 %. Die intern entfeuchtete Luft besitzt eine Reinheit in derselben

Größenordnung. Die Extinktion aufgrund variierender Hintergrundgas-Zusammensetzung wird als sonstiger Term eingeführt. Der Einfluss der sonstigen Terme kann im Verlauf mehrerer Stunden zu einer signifikanten systematischen Verschiebung des wellenzahlaufgelösten Nullspektrums führen. Die systematischen Abweichungen werden durch software-seitige Korrekturen verringert, werden schließlich jedoch nur durch regelmäßige Neuaufnahmen des Nullspektrums eliminiert.

In Kapitel 4.3.2.3 wird die Methode zur Bestimmung der Standardabweichung und des Standardfehlers für die Nullspektren erläutert. Die Berechnung findet in Einheiten der Extinktion statt, welche sich nach folgender Vorschrift berechnet:

$$u(E_{\lambda,0}) = \sqrt{u^2(E_{\lambda,0_{Ref}}) + u^2(E_{\lambda,0_M}) + u^2(E_{\lambda,sonstige})} \quad 4.3-9$$

$$\begin{aligned} u(E_{\lambda,0}): & \text{ Unsicherheit aufgrund des Nullspektrums} \\ u(E_{\lambda,0_{Ref}}): & \text{ Unsicherheit aufgrund des Referenz – Nullspektrums} \\ u(E_{\lambda,0_M}): & \text{ Unsicherheit aufgrund des Rauschens} \\ u(E_{\lambda,sonstige}): & \text{ Sonstige Unsicherheiten im Nullgas} \end{aligned}$$

Die Extinktion wird anschließend stoffspezifisch auf eine Unsicherheit im Volumenanteil umgerechnet. Daraus resultiert für die Unsicherheit des Volumenanteils auf Grund des Nullspektrums:

$$\begin{aligned} u(\varphi(E_{\lambda,0})) \\ = \sqrt{u^2(\varphi(E_{\lambda,0_{Ref}})) + u^2(\varphi(E_{\lambda,0_M})) + u^2(\varphi(E_{\lambda,sonstige}))} \end{aligned} \quad 4.3-10$$

$$\begin{aligned} u(\varphi(E_{\lambda,0})): & \text{ Unsicherheit des Volumenanteils aufgrund des Nullspektrums} \\ u(\varphi(E_{\lambda,0_{Ref}})): & \text{ Unsicherheit des Volumenanteils aufgrund des} \\ & \text{ Referenz – Nullspektrums} \\ u(\varphi(E_{\lambda,0_M})): & \text{ Unsicherheit des Volumenanteils aufgrund des Rauschens} \\ u(\varphi(E_{\lambda,sonstige})): & \text{ Sonstige Unsicherheiten des Volumenanteils im Nullgas} \end{aligned}$$

#### 4.3.1.4 Kalibrierung

Die Kalibrierung des Systems verbindet die gemessene Extinktion mit einem Volumenanteil. Ihr liegt die Linearisierung der gespeicherten Referenzspektren zu Grunde. Die Funktionsweise der Linearisierung durch Calcmet™ ist für den Nutzer nicht zugänglich. Der fehlende Zugriff erschwert die Bewertung der Qualität des Vorgangs. Prinzipiell liegt eine Interpolation der Daten vor. Hieraus resultiert eine nicht auslesbare Unsicherheit, welche vom Hersteller mit 2 % angegeben wird. Die gemessenen Volumenanteile basieren auf Extinktionen deutlich unter  $E = 1$ . Innerhalb dieses Bereiches existiert ein annähernd proportionales Verhältnis von Extinktion und Volumenanteil. Obwohl eine geringe Nichtlinearität selbst bei kleinen Extinktionen nachweisbar ist (siehe Anhang H), erscheinen die Herstellerangaben übertrieben. Die

Unsicherheit der Kalibrierung wird beschrieben als Unsicherheit der Linearisierung. Die Unsicherheit der Linearisierung steht im unbekanntem Zusammenhang mit den Referenzspektren und der Unsicherheit der Referenzspektren:

$$u(\varphi_{Kal}) = u\left(\varphi_{Lin}(E_{Ref}, u(E_{Ref}), \dots)\right) \quad 4.3-11$$

$u(\varphi_{Kal})$ : Unsicherheit der Kalibrierung  
 $E_{Ref}$ : Extinktion der Referenzspektren  
 $u(E_{Ref})$ : Unsicherheit der Extinktion der Referenzspektren  
 $u(\varphi_{Lin})$ : Unsicherheit der Linearisierung

Da das Verfahren zur Linearisierung nicht bekannt ist, wird ein experimenteller Ansatz zur Berechnung der Unsicherheit genutzt. Dieser wird in Kapitel 4.3.2.4 beschrieben.

#### 4.3.1.5 Referenzspektrum und Referenzgas

Aus der Gleichung 4.3-11 folgt die Notwendigkeit, die Unsicherheit bei der Aufnahme von Referenzspektren abzuschätzen. Die Aufnahme eines Referenzspektrums ist ähnlich der Aufnahme eines Messspektrums. Folglich sind die Einflüsse auf die Unsicherheit identisch. Im Gegensatz zur Messung wird die Extinktion als eine Funktion des Volumenanteils bestimmt. Durch Anwendung des Fortpflanzungsgesetzes zur Bestimmung von Messunsicherheiten ergibt sich die Unsicherheit der Extinktion bei Aufnahme eines Referenzspektrums. Dabei ist zu beachten, dass das Nullspektrum einen Einfluss auf die Unsicherheit bewirkt. Es gilt:

$$u(E_{Ref}) = \left[ \left( \frac{E_{Ref}}{\varphi_{Ref}} \cdot u(\varphi_{Ref}) \right)^2 + \left( -\frac{E_{Ref}}{T_{gas}} \cdot u(T_{gas}) \right)^2 + \left( \frac{E_{Ref}}{p_{gas}} \cdot u(p_{gas}) \right)^2 + u^2(E_{\lambda,0}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 4.3-12$$

$E_{Ref}$ : Extinktion der Referenzspektren  
 $u(E_{Ref})$ : Unsicherheit der Extinktion der Referenzspektren  
 $\varphi_{Ref}$ : Volumenanteil der Referenzspektren  
 $u(\varphi_{Ref})$ : Unsicherheit des Volumenanteils der Referenzspektren  
 $p_{gas}$ : Gasdruck in  $N \cdot m^{-2}$   
 $u(p_{gas})$ : Unsicherheit des Gasdruck in  $N \cdot m^{-2}$   
 $T_{gas}$ : Gastemperatur in K  
 $u(T_{gas})$ : Unsicherheit der Gastemperatur in K  
 $u(E_{\lambda,0})$ : Unsicherheit aufgrund des Nullspektrums

Nach Gleichung 4.3-12 muss die Unsicherheit des Volumenanteils im erzeugten Referenzgas bekannt sein. Die Erzeugung des Referenzgases ist identisch mit der Erzeugung von Testgasen im Allgemeinen:  $\varphi_{Ref} = \varphi_{i,tg}$  (siehe Gleichung 4.1-2). Die Unsicherheit ist auf den ungenauen Hintergrundgasstrom und auf einen ungenauen Volumenstrom des dosierten Stoffes zurückzuführen. Für den Hintergrundgasstrom wird auf das Kapitel 4.3.2.2 verwiesen. Die Dosierung des Stoffstroms wird in

Kapitel 4.3.1.5 behandelt. Die Unsicherheit mit der ein bestimmter Volumenanteil eines Stoffes in der Gasphase generiert wird, folgt durch Anwendung des Fortpflanzungsgesetzes auf die Formel zur Bestimmung des Gasphasen-Volumenanteils eines Stoffes (Gleichung 4.1-2):

$$u(\varphi_{Ref}) = \sqrt{\left(\frac{\dot{V}_0}{\dot{V}_{i,gas} + \dot{V}_0} \cdot u(\dot{V}_{i,gas})\right)^2 + \left(-\frac{\varphi_{Ref}}{\dot{V}_{i,gas} + \dot{V}_0} \cdot u(\dot{V}_0)\right)^2} \quad 4.3-13$$

$\varphi_{Ref}$ : Volumenanteil der Referenzspektren

$u(\varphi_{Ref})$ : Unsicherheit des Volumenanteils der Referenzspektren

$\dot{V}_{i,gas}$ : Gasförmiger Volumenstrom vom Messgas in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$u(\dot{V}_{i,gas})$ : Unsicherheit eines Stoffstroms in der Gasphase

$\dot{V}_0$ : Volumenstrom des Hintergrundgases in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$u(\dot{V}_0)$ : Unsicherheit des Volumenstroms des Hintergrundgases in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Der gasförmige Volumenstrom des Stoffes resultiert aus einem flüssigen Volumenstrom.

Das befüllte Volumen der Spritze ist  $V(t) = V_0 - \int \dot{V}_{Spritze} dt$ , wobei  $\dot{V}_{Spritze}$  die Volumenänderung der Spritzenfüllung ist. Für eine konstante Dichte ist dieser Wert identisch mit dem Volumenstrom, mit dem die Flüssigkeit in den Heizkörper injiziert wird. Bei einer Erhöhung der Dichte resultiert ein verringerter Volumenstrom, da sich die Substanz zusammenzieht. Bei einer Verringerung der Dichte erfolgt ein Anstieg des Volumenstroms aufgrund der thermischen Ausdehnung der Substanz. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient des Spritzenmaterials zwei Größenordnungen kleiner ist als der der verwendeten Flüssigkeit, wird die thermische Ausdehnung nicht berücksichtigt. Der Substanzvolumenfluss ist:  $\dot{V}_{i,fl} = \dot{V}_{Spritze} + \dot{V}_{Dichte}$ . Für die Erzeugung von Testgasen bedeutet dies, dass das Erreichen einer konstanten Temperatur abgewartet werden muss. Andernfalls darf der eingestellte Volumenstrom nicht als konstant angenommen werden. Eine Methode zur Abschätzung der Schwankungen der Substanztemperatur und der resultierenden Dichteunsicherheit findet sich in Kapitel 4.3.2.2.

Zur Bestimmung der Unsicherheit bei der Umrechnung vom flüssigen in den gasförmigen Volumenfluss (siehe Gleichung 4.2-1) wird erneut das Fortpflanzungsgesetz zur Bestimmung von Messunsicherheiten genutzt:

$$u(\dot{V}_{i,gas}) = \sqrt{\left(\frac{\dot{V}_{i,gas}}{\rho_{i,fl}} \cdot u(\rho_{i,fl})\right)^2 + \left(\frac{\dot{V}_{i,gas}}{\dot{V}_{i,fl,S}} \cdot u(\dot{V}_{i,fl,S})\right)^2} \quad 4.3-14$$

$\rho_{i,fl}$ : Flüssige Dichte eines Stoffes i in  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$u(\rho_{i,fl})$ : Unsicherheit der flüssigen Dichte eines Stoffes i in  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$\dot{V}_{i,gas}$ : Gasförmiger Volumenstrom vom Messgas in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$u(\dot{V}_{i,gas})$ : Unsicherheit eines Stoffstroms in der Gasphase in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$\dot{V}_{i,fl,S}$ : Flüssiger Standardvolumenstroms von Stoff i in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$u(\dot{V}_{i,fl,S})$ : Unsicherheit des flüssigen Standardvolumenstroms von Stoff i in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Die Methode, mit der die Unsicherheit des flüssigen Substanzstroms bestimmt wird, wird in Kapitel 4.3.2.1 vorgestellt.

Zusammenfassung des mathematischen Modells:

- Die Bestimmung der Zusammensetzung einer Probe ist mit einer Unsicherheit verbunden
- Die Unsicherheit der Zusammensetzung geht auf eine Unsicherheit des Massenstrom zurück
- Der Massenstrom ist unsicher, da das Messspektrum einer Unsicherheit unterliegt
- Die Unsicherheit des Spektrums resultiert aus:
  - Der Unsicherheit des Nullgasspektrums
  - Der Unsicherheit der Kalibrierung
- Die Unsicherheit des Spektrums resultiert aus:
  - Dem systematischen Einfluss des Nullspektrums
  - Dem zufälligen Einfluss des Rauschens im Nullspektrum beim Messvorgang
  - Der Verunreinigung des Nullgases
- Die Unsicherheit der Kalibrierung ist zurückzuführen auf:
  - Die Unbekanntheit der Interpolationsroutine von Referenzspektr
  - Die begrenzte Genauigkeit des Nullgasstroms
  - Die begrenzte Genauigkeit des Substanzvorschubs
- Die begrenzte Genauigkeit des Substanzvorschubs ergibt sich aus der Unsicherheit der:
  - Spritzenpumpe
  - Genutzten Spritzen

### 4.3.2 Methoden zur Quantifizierung

Während die Unsicherheitseinflüsse sowie das mathematische Grundkonzept zur Behandlung dieser Unsicherheiten im vorherigen Kapitel behandelt wurden, konzentriert sich dieses Unterkapitel auf die Beschreibung verwendeter Methoden zur Quantifizierung dieser Einflüsse. Die genutzten Modelle und experimentellen Methoden werden in diesem Unterkapitel nach dem *Bottom-Up-Prinzip* dargestellt. Ein wichtiges Mittel der Methodik ist die Schätzung der Werte für Eingangs- und Ausgangsgrößen. Da die wahren Werte dieser Größen nicht bekannt sind, ist eine Aussage über die Erwartungstreue der Schätzer nicht möglich.

#### 4.3.2.1 Zur Unsicherheit des Substanzvolumenstroms

Die Unsicherheit des Substanzvolumenstroms wird in Kapitel 4.3.1.5 formuliert. Ein Schätzwert dieser Unsicherheit wurde mit dem Aufbau in Abbildung 4.3-5 experimentell ermittelt: Ein Plastikrohr ist mit Bruchstücken einer Glasfilterplatte befüllt. Die Porenweite des Materials beträgt 40 – 250  $\mu\text{m}$  und die Porositätsklasse 0 – 2. Die Größe der Bruchstücke beträgt 3 – 7 mm. Das Plastikrohr ist 35 mm hoch und hat einen Innendurchmesser von 20 mm. Auf halber Höhe befindet sich eine 2,5 mm breite Bohrung. Die Analysenwaage wiegt das befüllte Rohr im dynamischen Messmodus. Die Daten werden mittels VBA über die RS-232-Schnittstelle der Waage ausgelesen. Das Zeitintervall zwischen zwei Messpunkten beträgt  $t = (0,24 \pm 0,01)$  s. Die Spritzenpumpe ist mit einer ausgewählten Spritze bestückt. Die Spitze der Kanüle ist durch die Bohrung in unmittelbarer Nähe zum porösen Medium platziert. Für die Messung ist die Kontaktfreiheit der Kanüle sicherzustellen. Durch den Vorschub der Spritzenpumpe entsteht ein Massenfluss von der Kanüle in das poröse Medium. Zwischen der Kanüle und dem Glasfilter muss sich eine Flüssigkeitsbrücke ausbilden. Eine sichtbare Tropfenentwicklung am Kanülenausgang führt zu merklichen Schwankungen in den Ergebnissen der Wiegung.

Die Messung erfolgt für eine ausgewählte Spritze bei konstanten Vorschüben. Die Vorschübe orientieren sich an der späteren Verwendung der Spritze. Die zur Kalibrierung des Trocknungsteststands genutzte 1 ml Spritze wird bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von  $3,6 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$  kalibriert. Zur Erzeugung der Kalibriergeraden werden drei verschiedene Vorschübe genutzt. Die Spritze wird vom Spritzenmodul vollständig entleert, die Prozedur wird fünf Mal wiederholt. Durch die vollständige Entleerung werden Abweichungen im Spritzeninnendurchmesser und im Gewindegang der Spritzenpumpe berücksichtigt. Diese Abweichungen sind systematischer Natur. Durch die Wiederholung der Prozedur wird die Unsicherheit in der Systematik minimiert. Das Ziel ist die Bestimmung der Unsicherheit im Substanzstrom während der Aufnahme eines Referenzspektrums. Das Referenzgasspektrum ist eine Mittelung über 180 s. Die Messwerte der Wiegung werden ebenfalls in 180 s Intervalle unterteilt. Effekte, die innerhalb dieses Zeitraums auftreten, werden nicht interpretiert. Ihr Einfluss ist in der Verteilung der Messwerte im Intervall enthalten. Die einzelnen Intervalle entsprechen einer Funktion  $m_{gem}(t)$ . Diese entspricht im Idealfall einer linearen Funktion. Der Ausgangsgröße ist die Messunsicherheit  $u(m_{gem}(t))$  zugeordnet. Andere Einflüsse auf die Massenzunahmen und -abnahmen müssen ausgeschlossen

werden. Als signifikanten Einfluss steht die Massenabnahme aufgrund von Verdunstung der dosierten Flüssigkeiten durch die Bohröffnung zur Diskussion. Die Signifikanz dieses Einflusses wird durch eine Messung bewertet. Zur Orientierung in den nachfolgenden Schritten empfiehlt sich das Flussdiagramm in Abbildung 4.3-7.

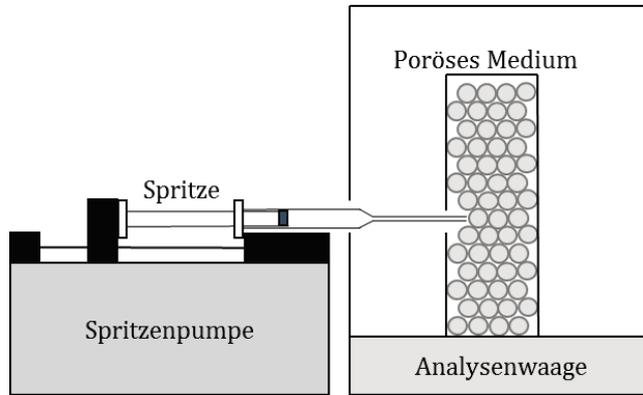


Abbildung 4.3-5: Schematische Zeichnung eines experimentellen Aufbaus zur Ermittlung der Genauigkeit einer Flüssigkeitsstromes. Der Flüssigkeitsstrom wird eine Kombination aus Spritzenpumpe und verwendete Spritze ermittelt.

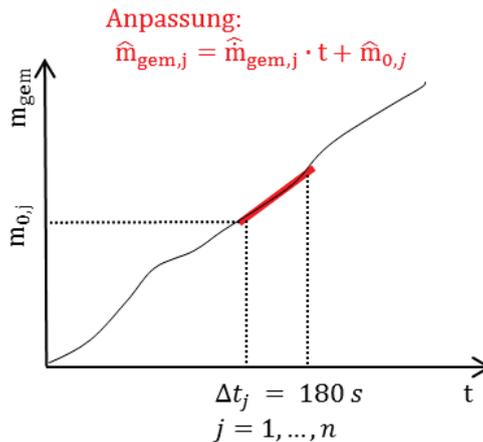


Abbildung 4.3-6: Dargestellt ist die Messunsicherheit des Substanzvolumen als Funktion der Zeit. Die Nichtlinearität der Messung (schwarz) ist anschaulichkeitshalber übertrieben dargestellt. Die Anpassung wird innerhalb von  $n$  180s-Intervallen durchgeführt.

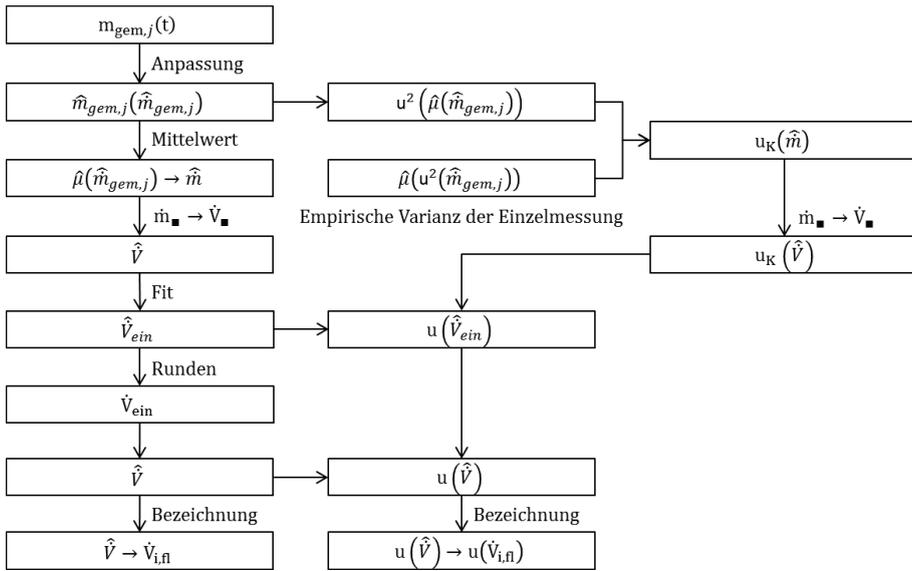


Abbildung 4.3-7: Ablaufplan zur Ermittlung des wahren Volumenstroms einer Flüssigkeit. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.

Eine Anpassung (Prozedur beschrieben in [76]) beschreibt die Funktion  $m_{gem}(t)$  eines Messintervalls durch:

$$\hat{m}_{gem,j}(t; \hat{m}_{gem,j}, \hat{m}_{0,j}) = \hat{m}_{gem,j} \cdot t + \hat{m}_{0,j} \tag{4.3-15}$$

$\hat{m}_{gem,j}$ : Schätzung der Ausgangsgröße in g  
 $t$ : Zeit in s

$\hat{m}_{gem,j}$ : Schätzung des Substanzstroms in  $g \cdot s^{-1}$

$\hat{m}_{0,j}$ : Schätzung des Offsetparameters in g

Die Anpassung und die graphische Darstellung des Sachverhalts ist in Abbildung 4.3-6 dargestellt. Die Anpassung geht mit einer berechenbaren Unsicherheit einher:

$$u(\hat{m}_{gem,j}) = \left[ \left( t \cdot u(\hat{m}_{gem,j}) \right)^2 + \left( \hat{m}_{gem,j} \cdot u(t) \right)^2 + u^2(\hat{m}_{0,j}) + t \cdot 2 \cdot \text{Cov}(\hat{m}_{gem,j}, \hat{m}_{0,j}) \right]^{\frac{1}{2}} \tag{4.3-16}$$

$u(\hat{m}_{gem,j})$ : Unsicherheit in der Schätzung der gemessenen Masse in g

$u(\hat{m}_{gem,j})$ : Unsicherheit der Schätzung des Substanzstroms in  $g \cdot s^{-1}$   
 $t$ : Zeit in s

$u(t)$ : Unsicherheit der Zeitbestimmung in s

$u(\hat{m}_{0,j})$ : Unsicherheit in der Schätzung des Offsetparameters in g

$\text{Cov}(\hat{m}_{gem,j}, \hat{m}_{0,j})$ : Kovarianz der geschätzten Fitparameter

In Gleichung 4.3-15 entspricht der Steigungsparameter  $\hat{m}_{gem,j}$  einem Substanzstrom. Für diesen Schätzer muss eine Unsicherheit geschätzt werden. Die Unsicherheit wird durch die Varianz des Steigungsparameters aus Gleichung

4.3-16 bestimmt. Aus der beschriebenen Prozedur ergibt sich für jede Vorschubgeschwindigkeit ein Satz aus n Substanzströmen mit beieordneter Unsicherheit  $\hat{m}_{gem,1} \pm u(\hat{m}_{gem,1}), \dots, \hat{m}_{gem,n} \pm u(\hat{m}_{gem,n})$ . Der empirische Mittelwert dieser Schätzer entspricht dem Schätzer für den gemessenen Vorschub:

$$\hat{m} = \hat{\mu}(\hat{m}_{gem,j}) \text{ mit } j = 1, \dots, n \quad 4.3-17$$

$\hat{m}$ : Schätzer des Vorschubs in  $g \cdot s^{-1}$   
 $\hat{\mu}(\hat{m}_{gem,j})$ : Empirischer Mittelwert des Substanzstroms in  $g \cdot s^{-1}$

Der zugehörige Stichprobenfehler ist:

$$u(\hat{m}) = \sqrt{\text{Var}(\hat{\mu}(\hat{m}_{gem,j}))} \quad 4.3-18$$

$u(\hat{m})$ : Stichprobenfehler des Vorschubs in  $g \cdot s^{-1}$   
 $\text{Var}(\hat{\mu}(\hat{m}_{gem,j}))$ : Varianz des empirischen Mittelwerts  
 des Substanzstroms in  $g^2 \cdot s^{-2}$

Aus den Unsicherheiten des Steigungsparameters  $u(\hat{m}_{gem,j})$  ergibt sich eine mittlere Varianz für eine Einzelmessung  $\hat{\mu}(u^2(\hat{m}_{gem,j}))$ . Die kombinierte Messunsicherheit, mit der ein Massenstrom bestimmbar ist, ergibt sich aus dieser mittleren Unsicherheit der Einzelmessung und der Unsicherheit aufgrund des Stichprobenfehlers des Vorschubs nach Gleichung für kombinierte Messunsicherheit (siehe Gleichung 2.3-4):

$$u_K(\hat{m}) = \sqrt{\underbrace{u^2(\hat{m})}_{\text{Stichprobenfehler}} + \underbrace{\hat{\mu}(u^2(\hat{m}_{gem,j}))}_{\text{empirische Varianz der Einzelmessung}}} \quad 4.3-19$$

$u_K(\hat{m})$ : Kombinierten Unsicherheit des Substanzstroms in  $g \cdot s^{-1}$   
 $u(\hat{m})$ : Stichprobenfehler des Vorschubs in  $g \cdot s^{-1}$   
 $\hat{\mu}(u^2(\hat{m}_{gem,j}))$ : Empirische Varianz einer Einzelmessung in  $g^2 \cdot s^{-2}$

Die gemessenen Werte werden mit den eingestellten Vorschüben verglichen. Die Geräteeinstellung erfolgt als Volumenstrom. Da die Testgaserzeugung in Volumenanteilen quantifiziert wird, werden die Massenströme in Volumenströme umgerechnet. Die Indizes und Bezeichnungen werden dabei übernommen. Es gilt:

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho_{fl}(\vartheta)} \quad \text{mit}$$

$$u_K(\dot{V}) = \sqrt{\left(\frac{1}{\rho_{fl}(\vartheta)} \cdot u_K(\dot{m})\right)^2 + \left(-\frac{\dot{m}}{\rho_{fl}^2(\vartheta)} \cdot u(\rho_{fl}(\vartheta))\right)^2} \quad 4.3-20$$

- $\dot{V}$ : Volumenstrom des Vorschubs in  $\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $u_K(\dot{V})$ : Kombinierte Unsicherheit des Vorschubs in  $\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $\dot{m}$ : Massenstrom des Vorschubs in  $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $u_K(\dot{m})$ : Kombinierte Unsicherheit des Vorschubs in  $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $\rho_{fl}(\vartheta)$ : Dichte der Flüssigkeit in  $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$   
 $u(\rho_{fl}(\vartheta))$ : Unsicherheit der Dichte der Flüssigkeit in  $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

Die Dichte  $\rho_{fl}(\vartheta)$  ist temperaturabhängig, wobei die Unsicherheit des Wertes aus der Schwankung der Temperatur im Labor während der Durchführung des Experiments resultiert. Der Erwartungswert des Vorschubs ist eine Funktion des eingestellten Vorschubs der Form  $\dot{V}(\dot{V}_{ein})$ . Die Kalibrierfunktion ist die Inverse dieser Messfunktion. Der anvisierte Vorschub wird durch  $\hat{V} \pm u_K(\hat{V})$  geschätzt und ergibt sich aus dem eingestellten Vorschub  $\dot{V}_{ein}$ . Daraus folgt für die Vorschubeinstellung eine Funktion der Form  $\dot{V}_{ein}(\hat{V})$ . Aus einer Anpassung der Wertepaare folgen die Gleichungen 4.3-21 und 4.3-22:

$$\hat{V}_{ein}(\hat{V}; \hat{a}, \hat{b}) = \hat{V} \cdot \hat{a} + \hat{b} \quad 4.3-21$$

- $\hat{V}_{ein}$ : Schätzung des einzustellenden Vorschubs in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$   
 $\hat{V}$ : Erwartung des Vorschubvolumenstroms in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$   
 $\hat{a}$ : Schätzung des Steigungsparameters  
 $\hat{b}$ : Schätzung des Offsetparameters in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$

$$u(\hat{V}_{ein}) = \left[ \left(\hat{a} \cdot u_K(\hat{V})\right)^2 + \left(\hat{V} \cdot u(\hat{a})\right)^2 + u^2(\hat{b}) + \hat{V} \cdot 2 \cdot \text{Cov}(\hat{a}, \hat{b}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 4.3-22$$

- $u(\hat{V}_{ein})$ : Unsicherheit des erwarteten Vorschubs in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$   
 $\hat{V}$ : Erwartung des Vorschubvolumenstroms in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$   
 $u_K(\hat{V})$ : Kombinierte Unsicherheit des Vorschubs in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$   
 $\hat{a}$ : Schätzung des Steigungsparameters  
 $u(\hat{a})$ : Unsicherheit der Schätzung des Steigungsparameters  
 $\hat{b}$ : Schätzung des Offsetparameters in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$   
 $u(\hat{b})$ : Unsicherheit der Schätzung des Offsetparameters in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$   
 $\text{Cov}(\hat{a}, \hat{b})$ : Kovarianz der geschätzte Fitparameter

Die Unsicherheiten  $u_K(\hat{V})$  sind im interpolierten Bereich zwischen zwei Referenzeinstellungen nicht ermittelbar. Daher wird die Homogenität von  $u_K(\hat{V})$  für die gewählten Referenzeinstellungen geprüft. Bei Vorliegen von Homogenität wird der gleiche Wert für den interpolierten Bereich übernommen. Andererseits erfolgt eine konservative Abschätzung durch die maximal auftretende Unsicherheit.

Die Spritzenpumpe ermöglicht Einstellungen in  $10 \mu\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$  Schritten. Der aus Gleichung 4.3.20 ermittelte Wert ist mit begrenzter Genauigkeit einstellbar. Aus diesem Grund wird zunächst der einzustellende Wert aus Gleichung 4.3-21 ermittelt. Dieser wird auf  $10 \mu\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$  genau gerundet. Der Wert wird als exakter Wert  $\dot{V}_{\text{ein}}$  angenommen. Dieser wird in die Messfunktion 4.3-23 eingesetzt.

$$\hat{V}(\dot{V}_{\text{ein}}, \hat{a}, \hat{b}) = \frac{\dot{V}_{\text{ein}} - \hat{b}}{\hat{a}} \quad 4.3-23$$

$\hat{V}$ : Erwartung des Vorschubvolumenstroms in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$   
 $\dot{V}_{\text{ein}}$ : Eingestellter Vorschub in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$   
 $\hat{a}$ : Schätzung des Steigungsparameters  
 $\hat{b}$ : Schätzung des Offsetparameters in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$

Aus dieser Rechnung folgt der Schätzwert des Volumenstroms, der die Spritze verlässt. Da der Wert von  $\dot{V}_{\text{ein}}$  als exakt angenommen wird, liefert er keinen Beitrag zur Erhöhung der Unsicherheit. Im Gegensatz dazu, erhöhen die Unsicherheiten der Schätzparameter des Fits die Unsicherheit von  $\hat{V}$ . Die Unsicherheit des kombinierten, empirisch geschätzten Werts für den Vorschub errechnet sich mit Gleichung 4.3-24:

$$u(\hat{V}) = \left[ u_K^2(\hat{V}) + \left( \frac{\hat{b} - \dot{V}_{\text{ein}}}{\hat{a}} \cdot u(\hat{a}) \right)^2 + \left( -\frac{1}{\hat{a}} \cdot u(\hat{b}) \right)^2 + 2 \cdot \left( -\frac{\hat{b} - \dot{V}_{\text{ein}}}{u^3(\hat{a})} \cdot \text{Cov}(\hat{a}, \hat{b}) \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 4.3-24$$

$u(\hat{V})$ : Unsicherheit des Erwartungswert des eingestellten Volumenstroms in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$

$u_K^2(\hat{V})$ : Kombinierte Unsicherheit des Erwartungswert bei der Ermittlung des eingestellten Volumenstroms in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$

$\dot{V}_{\text{ein}}$ : Eingestellter Vorschub in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$

$\hat{a}$ : Schätzung des Steigungsparameters

$u(\hat{a})$ : Erwartungswert der Unsicherheit des Steigungsparameters

$\hat{b}$ : Schätzung des Offsetparameters in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$

$u(\hat{b})$ : Erwartungswert der Unsicherheit des Offsetparameters in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$

$\text{Cov}(\hat{a}, \hat{b})$ : Kovarianz der erwarteten Fitparameter

Für die weiteren Rechnungen und bezüglich bisheriger Gleichungen werden die Bezeichnungen angepasst. Der Schätzwert des Vorschubs wird als identisch mit dem flüssigen Volumenstrom eines Stoffs  $i$  unter Laborbedingungen angenommen. Seine zugehörige Unsicherheit berechnet sich aus Gleichung 4.3-24. Es gilt somit:  
 $\dot{V}_{i,fl,L} = \hat{V}$  und  $u(\dot{V}_{i,fl,L}) = u(\hat{V})$ .

Zusammenfassung der Methode zur Bestimmung des Substanzvolumenstroms:

- Die Spritzenpumpe und die Spritze werden als eine Unsicherheitsquelle behandelt
- Die Entleerung der Spritze mittels Spritzenpumpe wird per Waage zeitaufgelöst gemessen
- Die Messung wird in 180 s – Intervalle unterteilt und linear angepasst
- Der empirische Mittelwert der Steigungsparameter ist der Schätzer des Vorschubs
- Die Unsicherheit des Vorschubs ist der Stichprobenfehler der Steigungsparameter
- Die mittlere Unsicherheit der Steigungsparameter ist die Unsicherheit der Einzelmessung
- Die kombinierte Messunsicherheit ergibt sich aus der Unsicherheit der Einzelmessung und
  - dem Stichprobenfehler
- Der Volumenstrom ist die einstellbare Größe und unterliegt Dichteschwankungen
- Die Ermittlung Kalibrier- und Messfunktion ist für die Einstellung des Vorschubs notwendig

### 4.3.2.2 Zur Unsicherheit der Testgaserzeugung

Die Vorgehensweise in diesem Unterkapitel wird durch das Fließschema in Abbildung 4.3-8 veranschaulicht. Der Volumenanteil einer Substanz in einem Testgas wird entsprechend Gleichung 4.1-2 berechnet. Der flüssige Volumenstrom ist aus Kapitel 4.3.2.1 mitsamt seiner Unsicherheit bekannt. Die Umrechnung in den gasförmigen Volumenstrom der Substanz erfolgt nach Gleichung 4.2-1. Technisch wird der flüssige Volumenstrom durch die Kalibriereinheit eingestellt. Ein Querschnitt ist in Abbildung 4.3-9 gezeigt.

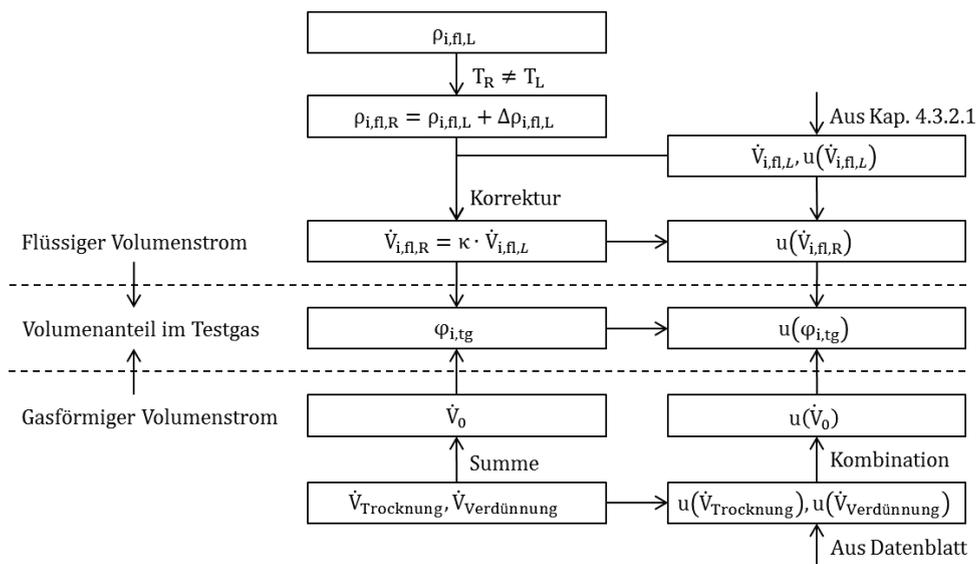


Abbildung 4.3-8: Ablaufplan zur Ermittlung der Unsicherheit eines Testgases. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.

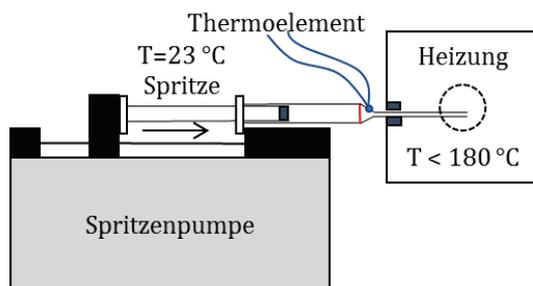


Abbildung 4.3-9: Schematische Darstellung der Injektionsstelle. Zwischen Spritzenkanüle und Umgebung liegt ein hoher Temperaturunterschied von 157 °C vor. Die Kanüle wird vom Hintergrundgas umströmt.

Die Spritzenpumpe befindet sich im Betrieb. Der rote Strich innerhalb der Spritze kennzeichnet den Füllbereich, ausgehend von der Kanüle, der zum Abgleich des aufgeklebten Thermoelements mit einem zweiten Thermoelement dient.

Nach Kapitel 4.3.1.5 unterliegt der Volumenstrom einer Änderung der Dichte der zu kalibrierenden Flüssigkeit. Die Dichteänderung resultiert aus einem

Temperaturunterschied zwischen dem Heizelement der Kalibriereinheit und der Labortemperatur. Dadurch erwärmt sich der Inhalt der Spritze über die Zeit. Gleichung 4.3-25 berücksichtigt die Dichteänderung:

$$\dot{V}_{i,gas,R} = \frac{(\rho_{i,fl,L} + \Delta\rho_{i,fl,L}) \cdot R \cdot T_N}{M_i \cdot p_N} \cdot \dot{V}_{i,fl,L} \quad 4.3-25$$

$\dot{V}_{i,gas,R}$ : Realer gasförmiger Volumenstrom der Substanz i in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-3}$

$\rho_{i,fl,L}(\vartheta)$ : Dichte der Flüssigkeit i unter Laborbedingung in  $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

$\Delta\rho_{i,fl,L}(\vartheta)$ : Abweichung der Dichte der Flüssigkeit i unter Laborbedingung in  $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

R: Universelle Gaskonstante in  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T_N$ : Normtemperatur in K

$\dot{V}_{i,fl,L}$ : Flüssiger Volumenstrom der Substanz i unter Laborbedingungen in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-3}$

$\Delta\rho_{i,fl,L}$ : Abweichung der Flüssigkeitsdichte unter Realbedingungen in  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Um diesen Effekt abschätzen zu können, wird ein Thermoelement am vorderen Ende der Spritze von außen angeklebt. Die Temperatur wird als Funktion der Zeit  $T(t)$  ausgelesen. Als Testflüssigkeit wird Wasser genutzt. Die Temperatur der Heizung beträgt 100 °C, 140 °C und 180 °C. Die Werte entsprechen den eingestellten Temperaturen bei der Erzeugung von Testgasen für organische Lösungsmittel und Wasser. Als Vorschubgeschwindigkeit der Spritze werden  $2,4 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$  genutzt, was der mittleren Vorschubgeschwindigkeit entspricht. Für andere Vorschübe ergaben sich dieselben Änderungen der Temperatur. Gemessen wird die Zeit bis zum Erreichen einer konstanten Temperatur am Thermoelement. Bei der Erzeugung von Testgasen entspricht sie der Wartezeit bis zur Aufnahme von Spektren. Darüber hinaus wird der Einfluss der Dichteänderung auf den gasförmigen Volumenstrom bestimmt und korrigiert. Für das Verhältnis des Volumenstroms unter Realbedingung und Laborbedingung wird ein Korrekturfaktor  $\kappa$  eingeführt. Dieser verknüpft die Gleichungen 4.3-25 mit der Gleichung zur Berechnung des Spritzenvorschub für einen Soll-Volumenanteil eines Stoffs (siehe Gleichung 4.2-1):

$$\dot{V}_{i,gas,R} = \kappa \cdot \dot{V}_{i,gas,L} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\rho_{i,fl,L} + \Delta\rho_{i,fl,L}}{\rho_{i,fl,L}} \quad 4.3-26$$

$\kappa$ : Korrekturterm

$\dot{V}_{i,gas,L}$ : Gasstrom unter Laborbedingungen in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-3}$

$\dot{V}_{i,gas,R}$ : Gasstrom unter realen Bedingungen in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-3}$

$\rho_{i,fl,L}$ : Flüssigkeitsdichte unter Laborbedingungen in  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$\Delta\rho_{i,fl,L}$ : Abweichung der Flüssigkeitsdichte unter Realbedingungen in  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Die Vorgehensweise bei der Messung der Flüssigkeitstemperatur unterliegt folgenden Annahmen. Aufgrund der Montage des Thermoelements in der Nähe der Heizung muss eine Beeinflussung der Wärmestrahlung auf das Messergebnis ausgeschlossen werden. Da Glas ein schlechter Wärmeleiter ist, wird daher überprüft, ob die Außentemperatur des Glases der Flüssigkeitstemperatur im Inneren entspricht.

Dazu wurde die Spritze nach Erreichen der Gleichgewichtstemperatur aus der Injektionsstelle gezogen und der Spritzeninhalt sofort auf ein weiteres Thermoelement (0,13 mm Fühlerstärke) dosiert. Die dosierte Flüssigkeitsmenge entsprach dabei der von der Kanüle ausgehenden Füllhöhe, die sich bis zur Position des angeklebten Thermoelements in der Spritze befand (siehe Abbildung 4.3-9). Bei dieser Messung konnte kein signifikanter Unterschied zwischen der Flüssigkeits- und der Glastemperatur ermittelt werden. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Temperaturbestimmung durch Aufkleben des Thermoelements von außen eine valide Messung darstellt. Zur Bestimmung des Korrekturterms muss daher lediglich beachtet werden, dass sich die Kanüle im heißen Hintergrundgas befindet. Daraus folgt ein Wärmetransport vom Gas durch die Kanülenwand in die Flüssigkeit. Der Prozess wird durch den Wärmeübergang Luft – Stahl begrenzt. Eine Abschätzung wird in Kapitel 5.3.2 durchgeführt. Die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Stahl ( $\gamma_{Stahl} \cong 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) und Wasser ( $\gamma_{Wasser} \cong 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) werden nicht berücksichtigt, da jener von Stahl um eine Größenordnung kleiner ist. Unter diesen Annahmen ergibt sich die Unsicherheit des gasförmigen Volumenstroms einer Substanz mit Formel 4.3-27:

$$u(\dot{V}_{i,gas,R}) = \left[ \left( \frac{\dot{V}_{i,gas,R}}{\dot{V}_{i,fl,L}} \cdot u(\dot{V}_{i,fl,L}) \right)^2 + \left( \frac{\dot{V}_{i,gas,R}}{\Delta\rho_{i,fl,L}} \cdot u(\Delta\rho_{i,fl,L}) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 4.3-27$$

$\dot{V}_{i,gas,R}$ : Realer, gasförmiger Volumenstroms von Stoff i in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-3}$

$u(\dot{V}_{i,gas,R})$ : Unsicherheit des realen, gasförmigen Volumenstroms eines Stoffs i in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-3}$

$\dot{V}_{i,fl,L}$ : Flüssigkeitsstrom des Stoffs i unter Laborbedingungen in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-3}$

$u(\dot{V}_{i,fl,L})$ : Unsicherheit des Flüssigkeitsstroms von Stoff i unter Laborbedingungen in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-3}$

$\Delta\rho_{i,fl,L}$ : Dichteänderung einer Flüssigkeit i unter dem Einfluss der Laborbedingung in  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$u(\Delta\rho_{i,fl,L})$ : Unsicherheit der Dichteänderung von Stoff i aufgrund der Laborbedingung in  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Neben dem gasförmigen Volumenstrom der Substanz müssen der Volumenstrom des Hintergrundgases und die zugehörige Unsicherheit bekannt sein. Dieser Volumenstrom wird mithilfe eines Massenflussreglers eingestellt und durch ein Massenflussmesser ausgelesen. Eine Verbesserung der Genauigkeit ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Stattdessen werden die vom Hersteller genannten Angaben zur Genauigkeit angenommen. Da keine weiteren Informationen über die Richtigkeit des Geräts vorliegen, wird in der vorliegenden Arbeit davon ausgegangen, dass die Messunsicherheit durch zufällige Abweichungen dominiert ist. Die Standardmessunsicherheit ergibt sich aus Kombination der beiden verwendeten Massenflussmesser im Trocknungs- und Verdünnungsstrom:

$$\begin{aligned} \dot{V}_0 &= \dot{V}_{Trocknung} + \dot{V}_{Verdünnung} \\ u(\dot{V}_0) &= \left[ (0,0021 \cdot \text{min}^{-1} + 0,004 \cdot \dot{V}_{Trocknung})^2 \right. \\ &\quad \left. + (0,010 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1} + 0,004 \cdot \dot{V}_{Verdünnung})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad 4.3-28$$

$\dot{V}_{Trocknung}$ : Trocknungsgasvolumenstrom in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$\dot{V}_{Verdünnung}$ : Verdünnungsvolumenstrom in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$\dot{V}_0$ : Gesamtvolumenstrom des Hintergrundgases durch das Spektrometer in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$u(\dot{V}_0)$ : Unsicherheit des Gesamtvolumenstroms in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Unter Verwendung der Unsicherheiten des Substanzvolumenstroms (Gleichung 4.3-27) und des Hintergrundgasstroms (Gleichung 4.3-28) ergibt sich die Unsicherheit des erzeugten Volumenanteils eines Testgases:

$$\begin{aligned} u(\varphi_{i,tg}) &= \left[ \left( \frac{-\dot{V}_0}{(\dot{V}_{i,gas} + \dot{V}_0)^2} \cdot u(\dot{V}_{i,gas}) \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{\dot{V}_{i,gas}}{(\dot{V}_{i,gas} + \dot{V}_0)^2} \cdot u(\dot{V}_0) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad 4.3-29$$

$\dot{V}_0$ : Gesamtvolumenstrom des Hintergrundgases durch das Spektrometer in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$u(\dot{V}_0)$ : Unsicherheit des Gesamtvolumenstroms in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$u(\varphi_{i,tg})$ : Unsicherheit des Volumenanteils eines Testgases  $\equiv u(\varphi_i)$

$u(\dot{V}_{i,gas})$ : Unsicherheit des Substanzvolumenstroms in  $\text{ml} \cdot \text{h}^{-3}$   
 $\equiv u(\dot{V}_{i,gas,R})$

Zusammenfassung der Unsicherheitsschätzung bei der Testgaserzeugung:

→ Wärmeübergang vom heißen Hintergrundgas durch die Kanüle in die flüssige Substanz

→ Anpassung des flüssigen Volumenstroms durch Korrekturfaktor der Dichteänderung

→ Unsicherheit des realen, gasförmigen Volumenstrom unter Normbedingung abhängig von:

- Genauigkeit der Injektion mittels Spritzenpumpe
- Genauigkeit der Massenflussmesser

→ Unsicherheit des Testgases ist eine Kombination aus den Unsicherheiten der Werte des:

- Hintergrundgasstroms
- Substanzstroms

## 4.3.2.3 Zur Unsicherheit der Referenzspektren

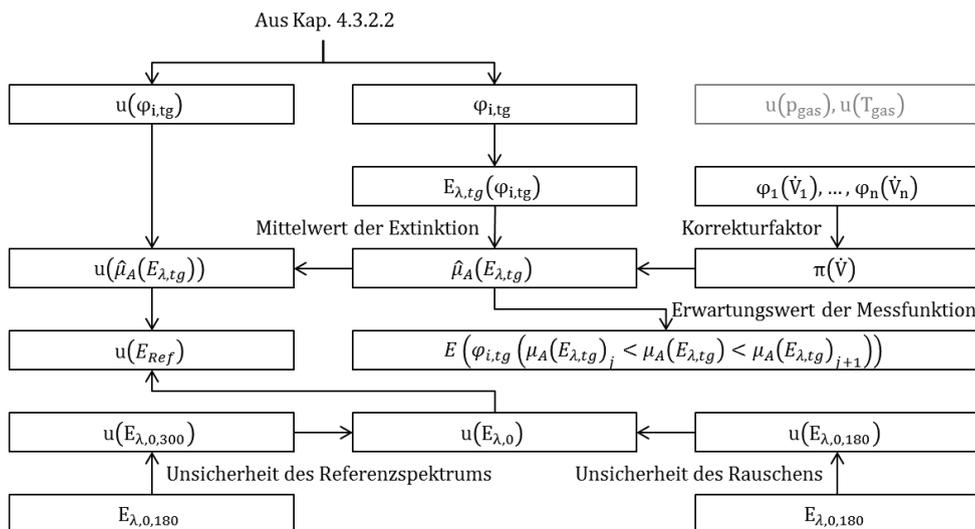


Abbildung 4.3-10: Ablaufplan nach dem ein Zusammenhang zwischen Extinktion und Volumenanteil hergestellt wird. Zusätzlich ist der Prozess dargestellt, nach dem die Schätzung der Messfunktion und ihre Unsicherheit geschätzt werden. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.

Die Abschätzung der Unsicherheit bei der Aufnahme von Referenzspektren erfolgt nach Abbildung 4.3-10 und Gleichung 4.3-11, welche die Unsicherheit der Kalibrierung beschreibt. Die Unsicherheiten der Extinktionswerte müssen geschätzt werden. Entsprechend Gleichung 4.3-29 ist die Erzeugung des Testgases mit einer Unsicherheit behaftet. Diese muss in Einheiten der Extinktion geschätzt werden. Die daraus resultierende Unsicherheit der Extinktion ist abhängig von der aufgenommenen Substanz. Aus diesem Grund werden für jeden Stoff Referenzspektren gespeichert. Aus den Referenzspektren werden die Extinktionswerte ermittelt und mit dem zugehörigen Volumenanteil des Referenzspektrums verknüpft. Sie werden mit  $E_{\lambda,tg}(\varphi_{i,tg})$  bezeichnet. Für die Interpolation zwischen zwei Referenzgasen werden nur ausgewählte Bereiche des Spektrums berücksichtigt (vergleiche Kapitel 2.2). Das gewählte Intervall wird mit dem Index A bezeichnet. Der CLS-Algorithmus bestimmt prinzipiell eine mittlere Extinktion. Diese wird für jedes Referenzspektrum geschätzt; die Mittelwertschätzung wird mit  $\hat{\mu}_A(E_\lambda)$  deklariert. Es ergeben sich Wertepaare  $(\varphi_{i,tg}, \hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg}))$ , welche den Extinktionskoeffizienten im Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 4.1-1) quantifizieren. Die Gleichung beinhaltet den statischen Gasdruck und die Gastemperatur in der Messzelle.

Der statische Gasdruck in der Messzelle ist nicht direkt messbar. Stattdessen wird ein Testgas mit bestimmtem Volumenanteil, aber bei verschiedenem Gesamtvolumenstrom ( $1 - 5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ), erzeugt. Die Änderungen der angezeigten Volumenanteile aufgrund der Druckänderung in der Messzelle werden als Funktion

$\pi(\dot{V})$  berücksichtigt. Die Druckänderung aufgrund des Durchflusses ist ein systematischer Effekt, welcher näherungsweise quantifizierbar ist. Die Streuung des Gasdrucks ist nicht nachweisbar und wird aufgrund der geringen Schwankung des Gasflusses als vernachlässigbar klein angenommen. Die zugehörige Unsicherheit  $u(\pi)$  hat aus diesem Grund keinen signifikanten Einfluss. Schwankungen des atmosphärischen Drucks werden von Calmet™ gemessen und in der Auswertung korrigiert. Mögliche Abweichungen bei der Messung werden nicht berücksichtigt. Eine Verbreiterung der Absorptionsbanden wird aufgrund der geringen Druckänderungen ausgeschlossen.

Die Gastemperatur ist nicht in der Messzelle bestimmbar, wird jedoch am Ausgang der Verdünnungseinheit auf  $T \cong 453 \text{ K}$  geregelt. Diese Regelschwankungen werden als normalverteilt behandelt. Durch eine Änderung der Temperatur ändert sich der Gasdruck in der Messzelle. Es ist zu erwarten, dass  $\pi = \pi(\dot{V})$  ebenfalls eine Funktion der Temperatur ist:  $\pi = \pi(\dot{V}, T)$ . Der Einfluss der Temperatur wird ermittelt, indem die Gastemperatur auf einen niedrigeren Wert ( $T \cong 413 \text{ K}$ ) eingestellt wird. Die Temperatur wird anschließend während der Messung um  $40 \text{ K}$  erhöht. Für einen konstanten Volumenanteil eines Testgases sinkt die gemessene Extinktion nach Gleichung 4.1-1, wodurch der ausgegebene Volumenanteil ebenso sinken muss. Das Auftreten heißer Peaks wird für kleine Änderungen ausgeschlossen.

Die Überlegungen dieses Abschnitts führen zu einer angepassten Schätzung für ein Wertepaar  $(\varphi_{i,tg}, \hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg}))$ , das dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Es gilt zu beachten, dass der Extinktionskoeffizient eine Funktion des Volumenanteils ist. Da die Veränderung von  $\varepsilon_\lambda$  für kleine Änderungen in  $\varphi_{i,tg}$  unbedeutend ist, wird lokal Linearität angenommen. Die Unsicherheit im Punkt  $(\varphi_{i,tg}, \hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg}))$  berechnet sich mit Gleichung 4.3-31.

$$\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg}) = \frac{\hat{\mu}_A(\varepsilon_{\lambda,tg})(\varphi_{i,tg}) \cdot 101325 \text{ Pa}}{R \cdot 453 \text{ K}} \cdot 0,1 \text{ m} \quad 4.3-30$$

$$\cdot [\varphi_{i,tg} \cdot \pi(\dot{V}, T)]$$

$\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})$ : Mittelwertschätzung der Extinktion als Funktion von  $\varphi_{i,tg}$   
 $\hat{\mu}_A(\varepsilon_{\lambda,tg})$ : Mittelwertschätzung des Extinktionskoeffizienten in  $\text{m}^2 \cdot \text{mol}$   
 $\varphi_{i,tg}$ : Volumenanteil von Stoff i im Testgas  
 $\pi(\dot{V}, T)$ : Korrekturfaktor des Messzellendrucks und der Temperatur

$$u(\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})) = \left[ \left( \frac{\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})}{\varphi_{i,tg}} \cdot u(\varphi_{i,tg}) \right)^2 + \left( \frac{\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})}{453 \text{ K}} \cdot u(T_{gas}) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 4.3-31$$

$u(\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg}))$ : Unsicherheit der Mittelwertsschätzung der Extinktion

$\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})$ : Mittelwertsschätzung der Extinktion

$\varphi_{i,tg}$ : Volumenanteil von Stoff i im Testgas

$u(\varphi_{i,tg})$ : Unsicherheit des Volumenanteils von Stoff i im Testgas

$u(T_{gas})$ : Unsicherheit der Gastemperatur

Zusätzlich zur Unsicherheit aus Gleichung 4.3-31 nimmt das Nullgasspektrum des Spektrometers Einfluss auf die Unsicherheit bei der Aufnahme von Referenzspektr. Die zugeordnete Unsicherheit basiert auf dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Spektrometers. Die Unsicherheit im Nullgasspektrum wird ermittelt, indem Messspektr. des Hintergrundgases für unterschiedliche Messzeiten aufgenommen werden. Für die Messung betragen die Messzeiten 1, 5, 20, 60, 180 und 300 Sekunden. Die Streuung des Signals ist normalverteilt. Für die gewählten Aufnahmen wird die empirische Standardabweichung der gemessenen mittleren Extinktion im betrachteten Intervall von 2700 - 3600  $\text{cm}^{-1}$  ermittelt. Dies entspricht dem Hauptintervall der Auswertung der genutzten Stoffe. Der resultierende Wert wird mit  $u(E_{\lambda,0,t})$  bezeichnet. Der Index  $t$  symbolisiert die Messzeit. Neben der Streuung des Mittelwerts sind systematische Verschiebungen beobachtbar. Diese systematischen Abweichungen erzeugen eine Verschiebung der Nulllinie im Spektrum. Die Berechnung der mittleren Extinktion wird dadurch unter Umständen massiv verfälscht. Aus diesem Grund wird das Nullspektrum bei sichtbarem Offset erneuert. Darüber hinaus wird die Basislinienkorrektur von Calmet™ verwendet. Im Weiteren wird die Systematik nicht mehr berücksichtigt, da es sich um eine vermeidbare systematische Abweichung handelt. Das Nullspektrum basiert auf einer 300 s Messung, während das Referenzspektrum einer 180 s Messung entspricht. Darüber hinaus treten durch Änderungen der Zusammensetzung der Laboratmosphäre zusätzliche Extinktion auf. Es ergibt sich eine kombinierte Unsicherheit in der Extinktion entsprechend Gleichung 4.3-32:

$$u(E_{\lambda,0}) = \left[ \left( u(E_{\lambda,0,300s}) \right)^2 + \left( u(E_{\lambda,0,180s}) \right)^2 + \left( u(E_{\lambda,sonstige}) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 4.3-32$$

$u(E_{\lambda,0})$ : Unsicherheit aufgrund des kombinierten Rauschens

$u(E_{\lambda,0,180s})$ : Unsicherheit durch das Rauschen des Nullgases bei einer Messung

$u(E_{\lambda,0,300s})$ : Unsicherheit aufgrund des Referenz – Nullgases

$u(E_{\lambda,sonstige})$ : Sonstige Unsicherheiten im Nullgas

Die Unsicherheit der Extinktion bei der Aufnahme von Referenzspektren wird durch Gleichung 4.3-33 beschrieben. Sie resultiert aus der Kombination von Gleichung 4.3-30 und Gleichung 4.3-32 und stellt eine kombinierte Messunsicherheit für die Extinktion bei Aufnahme von Referenzgasen dar:

$$u(E_{Ref}) = \left[ u^2(E_{\lambda,0}) + u^2(\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 4.3-33$$

$u(E_{Ref})$ : Unsicherheit der Extinktion des Referenzgases

$u(E_{\lambda,0})$ : Unsicherheit aufgrund des kombinierten Rauschens

$u(\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg}))$ : Unsicherheit der Mittelwertsschätzung der Extinktion

Gleichung 4.3-30 beschreibt die Referenzpunkte einer unbekanntem Kalibrierfunktion. Die Unbekanntheit resultiert aus der unbekanntem Funktion  $\varepsilon_{\lambda}(\varphi_{i,tg})$ . Wie in Kapitel 4.3.5 beschrieben, erfolgt die Interpolation zwischen Referenzpunkten für den Nutzer unzugänglich. Dies ist im Rahmen der Messdatenerhebung problematisch. Auch unter Voraussetzung einer exakten Kalibrierfunktion seitens der Software, ist es dem Nutzer nicht möglich die genannte Gleichung als Volumenanteil auszudrücken. Dies ist jedoch notwendig, um einem gemessenen Volumenanteil eine Unsicherheit beizuordnen. Ein Ansatz, die Messfunktion zu schätzen, geht von der Annahme eines annähernd linearen Zusammenhangs aus (siehe Anhang H). Darauf basierend werden lineare Schätzfunktionen mit Erwartungswerten  $E(\varphi_{i,tg}(\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})))$  zwischen benachbarten Referenzspektren angenommen. Diese Vorgehensweise impliziert  $\hat{\mu}_A(\varepsilon_{\lambda,tg}(\varphi_{i,tg})) = \text{const}$  und es folgt Gleichung 4.3-34:

$$\begin{aligned}
 \varphi_{Lin} &\approx \hat{\varphi} \left( \hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})_j < \hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg}) < \hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})_{j+1} \right) && 4.3-34 \\
 &= \frac{\varphi \left( \hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})_{j+1} \right) - \varphi \left( \hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})_j \right)}{\underbrace{\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})_{j+1} - \hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})_j}_{=\hat{\mu}_A(\varepsilon_{\lambda,tg})}} \cdot \hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg}) \\
 &\quad + \varphi_{i,tg} \left( \hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})_j \right)
 \end{aligned}$$

$\varphi_{Lin}$ : Volumenanteil nach Linearisierung der Extinktion

$\hat{\varphi}$ : Erwartungswert des Volumenanteils

Index  $j$ : Schrittnummer

$\hat{\mu}_A(E_{\lambda,tg})$ : Mittelwertschätzung Extinktion über das Intervall

$\varphi_{i,tg}$ : Volumenanteil von Stoff  $i$  im Testgas

Gleichung 4.3-34 ermöglicht die Schätzung der übergeordneten Kalibrierfunktion des Spektrometers (siehe 4.3-11).

Zusammenfassung der Unsicherheitsevaluation von Referenzspektren:

→ Verknüpfung der geschätzten mittleren Extinktion mit dem Volumenanteil von Testgasen

→ Unsicherheit von Referenzspektren aus Unsicherheit des Testgases und dem Nullspektrum

→ Linearisierte Schätzung für Erwartungswert des Volumenanteils als Funktion der Extinktion

#### 4.3.2.4 Zur Unsicherheit in der Kalibrierung

In Kapitel 4.3.2.3 wurde eine eigene Linearisierung zur Interpolation eingeführt. Diese Funktion wird genutzt, um Unsicherheiten der Extinktion in eine Schätzung der Unsicherheit des Volumenanteils umzurechnen. Eine Abschätzung der Unsicherheit der Interpolation über Gleichung 4.3-34 ist nicht sinnvoll, da die Schätzfunktion eine unbekannte Abweichung von der tatsächlichen Interpolation hat. Aus diesem Grund wird eine Methode genutzt, die die Unsicherheit der Kalibrierung  $u(\varphi_{Kal})$  direkt schätzt. Der Ablauf ist in Abbildung 4.3-11 dargestellt.

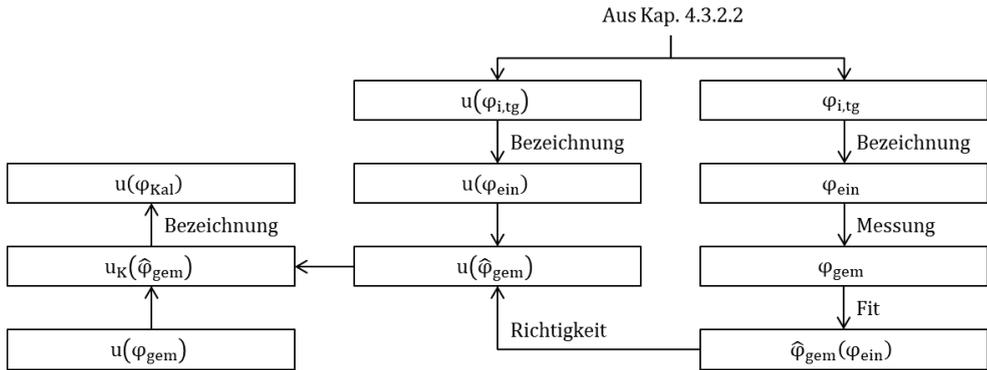


Abbildung 4.3-11: Ablaufplan zur Bestimmung der kombinierten Unsicherheit bei des Volumenanteils bei Erzeugung von Testgasen. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.

Für die Methode werden 2-Propanol-Testgase verwendet. Der C-H - Valenzschwingungen bei ungefähr  $2950 \text{ cm}^{-1}$  liegt der größte in dieser Arbeit auftretende Extinktionskoeffizient zugrunde. Aus diesem Grund ist der Einfluss von Unsicherheiten der Extinktion, die nicht auf die Testgaserzeugung zurückführbar sind, gering. Der in dieser Arbeit gemessene Volumenanteil beträgt im Durchschnitt einer Messung ungefähr 0,7 Vol.-%. Für die verwendete Validierungsmethode für die Interpolationsroutine wurden zehn Testgase im Intervall 0,3 – 1,3 Vol.-% erzeugt. Der Hintergrundgasfluss betrug  $1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . Referenzspektren wurden bei 1 und 2 Vol.-% gespeichert. Die Linearisierung von Calcmet™ wurde angewendet. Zu jedem Testgas wurden Messwerte im 5-Sekunden-Intervall für mindestens 250 Sekunden aufgenommen. Auf diese Weise wurden für das Testgas mit 1,3 Vol.-% 2-Propanol 50 Messwerte aufgenommen. Bei geringeren Volumenanteilen wurden bis zu 175 Messwerte (bei 0,3 Vol.-%) aufgezeichnet.

Die Auswertung der Methode erfolgt durch einen Vergleich der Eingangs- mit den Ausgangsgrößen. Die Eingangsgröße ist der eingestellte Volumenanteil mit zugehöriger berechneter Unsicherheit. Die Ausgangsgröße ist der gemessene Volumenanteil. Als Unsicherheit der Ausgangsgröße wird der Standardfehler der Messwerte genutzt. Der Standardfehler drückt in diesem Fall die Wiederholpräzision der Messung aus. Der Standardfehler der Messwerte ist aus diesem Grund kleiner als die Unsicherheit der

Ausgangsgröße. Es ergeben sich Wertepaare  $(\varphi_{ein} \pm u(\varphi_{ein}), \varphi_{gem} \pm u(\varphi_{gem}))$ . Die Serie an Wertepaaren wird anschließend mit einem linearen Fit approximiert:

$$\hat{\varphi}_{gem}(\varphi_{ein}; \hat{a}, \hat{b}) = \hat{a} \cdot \varphi_{ein} + \hat{b} \quad 4.3-35$$

$\hat{\varphi}_{gem}$ : Schätzung des gemessenen Volumenanteils

$\varphi_{ein}$ : Eingestellter Volumenanteil

$\hat{a}$ : Schätzung des Steigungsparameters

$\hat{b}$ : Schätzung des Offsetparameters

$$u(\hat{\varphi}_{gem}) = \left[ (\varphi_{ein} \cdot u(\hat{a}))^2 + (\hat{a} \cdot u(\varphi_{ein}))^2 + u^2(\hat{b}) + 2 \cdot \varphi_{ein} \cdot \text{Cov}(\hat{a}, \hat{b}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 4.3-36$$

$u(\hat{\varphi}_{gem})$ : Unsicherheit der Richtigkeit des gemessenen Volumenanteils

$\varphi_{ein}$ : Eingestellten Volumenanteil

$u(\varphi_{ein})$ : Unsicherheit des eingestellten Volumenanteils

$u(\hat{a})$ : Unsicherheit des Steigungsparameters

$u(\hat{b})$ : Unsicherheit des Offsetparameters

$\text{Cov}(\hat{a}, \hat{b})$ : Kovarianz der geschätzten Fitparameter

Unter der Annahme einer fehlerfreien Kalibrierung sind ein Steigungsparameter von 1 und ein Offsetparameter von 0 zu erwarten. Darüber hinaus darf keine Systematik in den Residuen vorliegen. Die Prüfung auf Normalverteilung der Residuen wird mittels *Chi-Quadrat-Test* vollzogen [77]. Abweichungen von den erwarteten Fitparametern bedingen eine zukünftige Anpassung der gemessenen Werte mithilfe des ermittelten Fits. Die Gleichung 4.3-36 beschreibt die Unsicherheit der Richtigkeit des Fits. Dieser Wert und die Unsicherheit  $u(\varphi_{gem})$  werden zur kombinierten Unsicherheit fortgepflanzt. Als Optimierungsmethode ist die Unsicherheit der automatischen Linearisierung nicht größer als die kombinierte Unsicherheit der vorgeschlagenen Prozedur:

$$u(\varphi_{Kal}) = u(\varphi_{Lin}) \leq u_K(\varphi_{gem}) = \left[ u^2(\varphi_{gem}) + u^2(\hat{\varphi}_{gem}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad 4.3-37$$

$u(\varphi_{Kal})$ : Unsicherheit der Kalibrierung

$u(\varphi_{Lin})$ : Unsicherheit der Linearisierungsprozedur

$u_K(\varphi_{gem})$ : Kombinierte Unsicherheit des gemessenen Volumenanteils

$u(\varphi_{gem})$ : Unsicherheit des gemessenen Volumenanteils

$u(\hat{\varphi}_{gem})$ : Unsicherheit der Richtigkeit des gemessenen Volumenanteils

Die Unsicherheit der Kalibrierung  $u(\varphi_{Kal})$  basiert auf der Unsicherheit des Fits, der Testgaserzeugung und der Wiederholpräzision der Testgasmessung. Der ermittelte Wert ist aus diesem Grund eine Schätzung der Linearisierungsunsicherheit von oben.

Zusammenfassung des Modells zur Bestimmung der Unsicherheit bei der Kalibrierung:

- Softwareseitig existiert keine Ausgabe der Kalibrierunsicherheit
- Erzeugung von Testgasen zur Ermittlung einer eigenen Linearisierung
- Unsicherheit der Linearisierung ist mindestens so groß wie die Softwareoptimierte

#### 4.3.2.5 Zur Unsicherheit der Analyse von Spektren

Entsprechend bisheriger Ausführungen existiert ein Restspektrum  $E_{\lambda,R}$  zwischen gemessenem  $E_{\lambda,M}$  und erklärtem Messspektrum  $E_{\lambda,E}$ . Das maximale Residuum wird als Rest-Extinktion  $E_{R,max}$  quantifiziert, es ist nicht auf eine Wellenzahl zurückzuführen. Nach Abzug des Messsignal-Rauschens ergibt sich das Residuum  $E_{\lambda,Res}$ . Ähnlich der Schätzung des Beitrags vom Nullspektrum zur Messunsicherheit, muss die Unsicherheit aufgrund der Residuen geschätzt werden. Es wird angenommen, dass der Mittelwert der Residuen über ein Wellenzahlintervall null ist:  $\hat{\mu}_A(E_{\lambda,Res}) = 0$ . Die Unsicherheit der Residuen entspricht dem Standardfehler des geschätzten Mittelwerts  $u(\hat{\mu}_A(E_{\lambda,Res}))$ . Zur Vereinfachung der Berechnung, wird der Standardfehler als Funktion des angezeigten maximalen Restwerts bestimmt:

$$u(\hat{\mu}_A(E_{\lambda,Res})) = u(\hat{\mu}_A(E_{\lambda,Res}(E_{R,max}))) \quad 4.3-38$$

$u(\hat{\mu}_A(E_{\lambda,Res}))$ : Unsicherheit der geschätzten mittleren Residuum – Extinktion

$u(\hat{\mu}_A(E_{\lambda,Res}(E_{R,max})))$ : Unsicherheitsfunktion zur Schätzung der mittleren Residuum – Extinktion als Funktion der maximalen Rest – Extinktion

Es wird angenommen, dass die Residuen gleichverteilt sind. Dies ist die konservativste Form der Schätzung einer unbekanntenen Verteilung. Das Wellenzahlintervall entspricht einem minimalen Auswertungsbereich von  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Aus der Auflösung des Spektrometers ( $7,72 \text{ cm}^{-1}$ ) ergeben sich 25 Gleichverteilungen auf dem Intervall  $[-E_{R,max}; E_{R,max}]$ . Insgesamt werden 2.500.000 Zufallszahlen  $X_i$  generiert. Zu jeweils 25 Zufallszahlen werden 100.000 Mittelwertschätzungen  $\hat{\mu}_j(X_i, \dots, X_{i+25})$  ermittelt. Die empirische Standardabweichung  $\hat{\sigma}_j$  der Verteilung entspricht dem Standardfehler des Mittelwerts. Es werden Schätzwerte der Rest-Extinktion im Intervall  $[0; 0,01]$  berechnet. Die Verteilung der Mittelwerte ist nach dem zentralen Grenzwertsatz für 25 Gleichverteilungen in guter Näherung normalverteilt. Dadurch bleibt die analytische Lösbarkeit der Fortpflanzung von Unsicherheiten erhalten. Das Flussdiagramm in Abbildung 4.3-12 skizziert den Ablauf dieser Vorgehensweise.

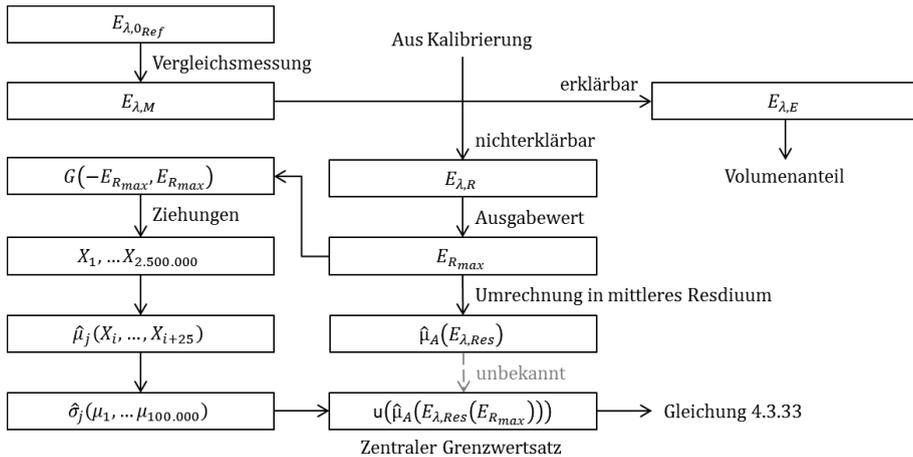


Abbildung 4.3-12: Ablaufplan zur Ermittlung des nicht-erklärten Anteils der Spektren. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.

Zusammenfassung des Modellansatzes zur Bewertung von Restunsicherheiten:

- Die Rest-Extinktion wird konservativ als Gleichverteilung angenommen
- Mittelwertschätzung für jeweils 25 Zufallszahlen, die das Wellenzahlintervall nachbilden
- Wegen des zentralen Grenzwertsatzes ergibt sich eine genäherte Normalverteilung
- Die Unsicherheit des Verfahrens wird durch die empirische Standardabweichung ausgedrückt

#### 4.3.2.6 Zur Unsicherheit der Datenverarbeitung

Die Bestimmung der Restmasse des Lösungsmittels erfolgt unter Zuhilfenahme der Sehnenrapezregel (Gleichung 4.1-4). Nach Kapitel 4.3.1.1 muss die Unsicherheit der Methode durch ein Modell approximiert werden. Im ersten Schritt wird eine Funktion erzeugt, die den Verlauf einer Trocknungskurve grob nachzeichnet. Die Anforderungen an die Nachbildung richten sich an den Eigenschaften realer Trocknungskurven aus. Die realen Kurven weisen einen starken Anstieg der Trocknungsrate zu Beginn der Trocknung auf. Nach Erreichen der maximalen Trocknungsrate sinken die Trocknungsraten. Das Absinken der Trocknungsraten ist dabei asymmetrisch zum Anstieg. Eine einfache Möglichkeit diese Kurvenform nachzubilden, ist die Erzeugung einer rechtsschiefen Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung. Für diesen Zweck wurde eine logarithmische Normalverteilung verwendet. Es handelt sich um eine Zahlenwertfunktion, wobei der Massenstrom dem Ausgabewert der Funktion entspricht und die Zeit zwischen zwei Messpunkten durch die Variable  $t'$ . Die standardisierte Dichtefunktion lautet:

$$\dot{m}_{sim}(t') = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot \sigma \cdot t'} e^{\left(\frac{(\ln(t') - \mu)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right)} \quad 4.3-39$$

$\dot{m}_{sim}(t')$   $\triangleq$  Simulierter Massenstrom  
 $t'$   $\triangleq$  Zeit zwischen zwei Messpunkten  
 $\sigma$ : Standardabweichung der Verteilung  
 $\mu$ : Mittelwert der Verteilung

Die Standardabweichung steuert die Schiefe der Verteilung. Für  $\sigma \rightarrow 0$  wird die Verteilung symmetrisch. Größere Werte erzeugen eine Rechtsschiefe, wodurch das Abflachen der Trocknung nach Erreichen des Peaks nachgebildet wird. Der Parameter  $\mu$  steuert die Breite der Verteilung, und somit die Gesamtdauer der Messung  $\tau$ . Die Zeit zwischen zwei Messpunkten berechnet sich mit:  $t' = t + 0,68$ , wobei  $t$  die einstellbare Messzeit zur Bestimmung eines Messwerts ist. Dieser Wert wird bei der Messung auf volle Sekunden gerundet angegeben und muss in dieser Simulation folglich eine natürliche Zahl darstellen. Der wahre Wert von  $t'$  befindet sich gleichverteilt in einem Intervall  $[t' - 0,5; t' + 0,5]$ . Dies wird in der Simulation berücksichtigt. Des Weiteren ist der Massenfluss unsicher. Dies wird berücksichtigt, indem eine Zufallszahl aus der Normalverteilung  $N(0; u^2(\dot{m}))$  zum Massenfluss addiert wird. Es gilt zu beachten, dass ausschließlich die zufällige Komponente der Unsicherheit des Massenstroms berücksichtigt wird. Unter Einfluss dieser Unsicherheiten und der verwendeten Parameter wird mithilfe der Sehnentrapezregel die kumulierte Häufigkeit der Dichtefunktion (Gleichung 4.3-39) berechnet. Diese bildet Gleichung 4.1.4 nach, welche der gesamten Lösungsmittelmasse entspricht. Der Wert wird mit dem Erwartungswert verglichen, welcher aufgrund der Standardisierung 1 beträgt. Das Ergebnis hat die Form einer relativen Abweichung  $\Delta_{rel}(\dot{m}_{sim})$ . Als Ausgabewert dient der Standardfehler aus 1000 Wiederholungen pro Einstellung. Darüber hinaus kann der simulierte Wert zeitabhängig mit dem Erwartungswert verglichen werden. Es resultiert eine Aussage über die zeitliche Entwicklung der Unsicherheit aufgrund der Datenauswertung. Der Ablauf ist als Flussdiagramm in Abbildung 4.3-13 gezeigt.

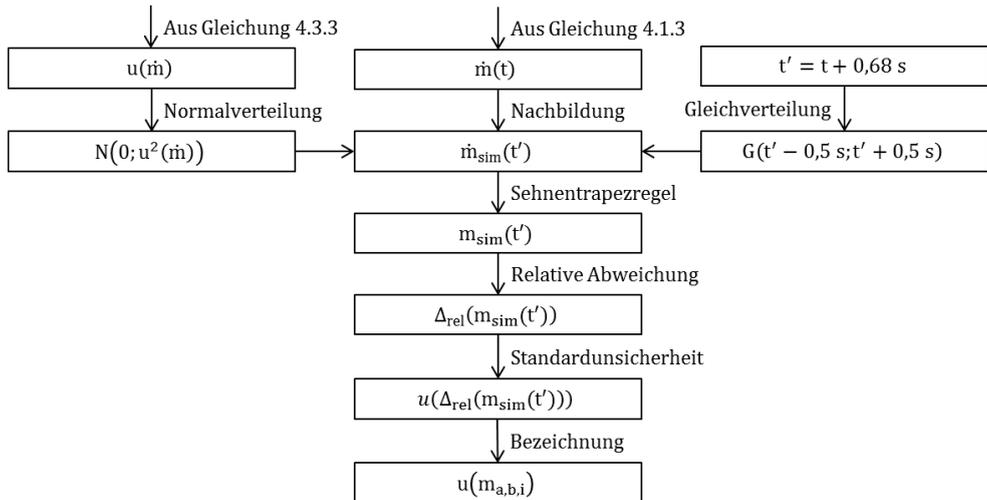


Abbildung 4.3-13: Ablaufplan zur Bestimmung der Unsicherheit aufgrund der Sehnentrapezregel. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.

#### Zusammenfassung des Modells zur Sehnentrapezregel:

- Nachbildung einer Trocknungskurve durch normierte logarithmische Normalverteilung
- Massenströmen wird eine normalverteilte Streuung zugewiesen
- Die Zeitunsicherheit ist gleichverteilt
- Bestimmt wird die relative Abweichung aufgrund der Sehnentrapezregel

#### 4.4 VALIDITÄT DES MESSPRINZIPS

Die Reliabilität misst die Zuverlässigkeit, mit der ein Ergebnis bestimmt wird. Im Rahmen einer Betrachtung von Unsicherheiten beschreibt sie die Streuung von Ergebnissen. Eine Betrachtung von Messunsicherheiten, welche bei der Kalibrierung des Spektrometers, der Datenaufzeichnung und der Datenauswertung auftreten, wurde in Kapitel 4.3 durchgeführt. Die Reliabilität ist ein Maß für die Reproduzierbarkeit von Ergebnissen. Sie beantwortet hingegen nicht die Frage, ob das Ergebnis den tatsächlich ablaufenden Prozess abbildet. Dies geschieht durch Angabe der Validität. Die Validität ist von zentraler Bedeutung für eine Methode und setzt eine hohe Reliabilität voraus. Die Güte eines Messinstruments wird von der Validität und Reliabilität mitbestimmt.

In diesem Kapitel werden Einflussfaktoren auf die Validität diskutiert. Es sind jene Faktoren, durch die die Reproduzierbarkeit von Messungen nicht gestört wird. Die Effekte charakterisieren die systematische Beeinflussung von Messungen:

- Genauigkeit der Gastemperatureinstellung
- Genauigkeit der Ofenbodentemperatur
- Einfluss des Gasdrucks auf die Trocknung
- Zeitliche Verzögerung zwischen Trocknung und Gasanalyse
- Stoffdiffusion im System insbesondere im Trocknungs-ofen
- Sorption im System
- Probenveränderung durch chemische Reaktionen
- Dichtigkeit des Systems
- Probenpräparationseffekte

Das Kapitel ist entsprechend in vier Unterkapiteln unterteilt. Diese Einflüsse sind in Abbildung 4.4-1 dargestellt. Das Unterkapitel 4.4.1 behandelt den Einfluss der Einstellungen auf den ablaufenden Trocknungsprozess. In Unterkapitel 4.4.2 sind die Einflüsse des Teststandaufbaus auf das Messsignal dargelegt. Die Abweichungen und Fehler, welche die Probenpräparation hervorruft, werden in Unterkapitel 4.4.3 diskutiert. Die Ansätze, mit denen die Einflüsse quantitativ geschätzt werden, sind in den einzelnen Unterkapiteln beigefügt.

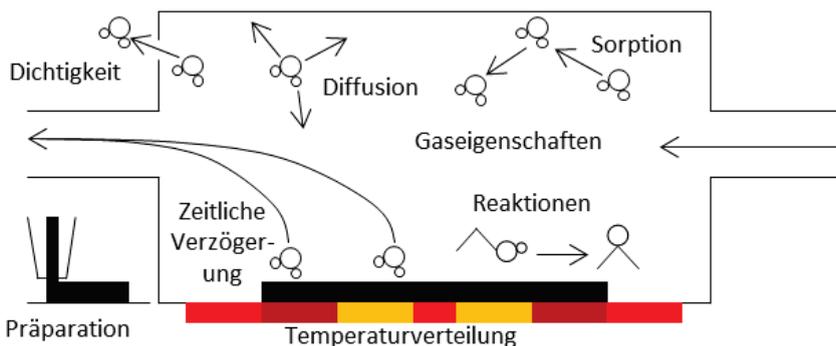


Abbildung 4.4-1: Skizzierung der Unsicherheiten, welche eine systematische Abweichung der Messdaten hervorrufen können. Systematische Abweichungen stören die Validität der Messung.

#### 4.4.1 Validität der Temperatur und des Gasdrucks

Die Einstellung der Temperatur ist ein erstes Kriterium der Methodengültigkeit. Die Gastemperatur wird im Vorwärmer auf einen Wert mit  $\pm 1^\circ\text{C}$  geregelt. Sie wird unmittelbar vor dem Übergang vom Vorwärmer in den TrocknungsOfen bestimmt. Bei einer gültigen Messung muss der gemessene Wert dem eingestellten Wert entsprechen. Auftretende Systematiken werden durch eine entsprechende Kalibrierung eliminiert. Des Weiteren ist es notwendig zu prüfen, ob die Gastemperatur in der Messzelle des Spektrometers für alle Volumenströme identisch ist.

Dieser Test erfolgt durch einen Vergleich der Temperatur des Gases unmittelbar vor dem Eintritt in die Messzelle mit der eingestellten Temperatur der Verdünnungseinheit. Neben dem Wärmeeintrag aus der Gasphase, wird die Probe durch eine Kontaktheizung temperiert. Die Kontaktheizung wird durch Heizmatten im Ofenboden realisiert. Eine Überprüfung der Temperaturhomogenität ist notwendig, da die eingestellten Trocknungsbedingungen Einfluss auf den Trocknungsvorgang nehmen. Insbesondere durch eine inhomogene Beheizung des Ofens beschleunigt oder verlangsamt sich die Trocknung lokal. Aufgrund des Messprinzips ist dies nicht im Messsignal erkennbar. Die Messung wäre reliabel, besitzt jedoch eine begrenzte Gültigkeit. Es wird nicht unter den Einstellungen gemessen, unter denen gemessen werden soll.

Um dies zu vermeiden, wird ein Thermoelement an verschiedenen Positionen auf der Bodenplatte befestigt. Im Gegensatz zum Einsatz einer Wärmebildkamera ermöglicht die Methode die Schließung des Ofens. Die Messung erfolgt unter Realbedingungen. Gemessen wird einerseits im thermodynamischen Gleichgewicht, andererseits während der Heizphase der Bodenplatte. Während eine gleichmäßige systematische Abweichung durch eine Kalibrierung behoben wird, ist eine Inhomogenität in der Bodentemperatur ohne einen Systemumbau nicht ausgleichbar. Es ist aus diesem Grund ein nicht korrigierbarer systematischer Effekt der Messmethode zum gegenwärtigen Zeitpunkt. Dieser Effekt muss bei der Bewertung von Ergebnissen berücksichtigt werden.

Auf gleiche Weise stellt sich der Gasdruck als eine Funktion des Volumenstroms ein. Der Druck hat einen Einfluss auf das thermodynamische Gleichgewicht von Flüssigkeits- und Gasphase während des Verdampfungsprozesses. Der Trocknerdeckel bietet die Möglichkeit ein Manometer zu installieren. Auf diese Weise wird eine Volumenstrom-Druck-Kennlinie erzeugt.

#### 4.4.2 Einflüsse aufgrund des Teststandes

Manche Einflüsse auf die Gültigkeit von Messsignalen lassen sich bei Verwendung des vorgestellten Messprinzips nicht vermeiden. Ihr Einfluss ist nicht exakt quantifizierbar. Die Quantifizierung basiert auf Indizien und Schätzungen. Aufgrund des Weges zwischen TrocknungsOfen und Spektrometer wird der Prozess nicht direkt beobachtet. Die Messdaten beschreiben immer einen in der Vergangenheit liegenden Prozess. Dieser Prozess unterliegt weiteren physikalischen Vorgängen, die sich im

Zeitraum zwischen der Verdampfung und der Detektion eines Stoffes ereignen. Das Messprinzip basiert auf der Annahme, dass der gemessene Stoffstrom identisch mit dem Stoffstrom ist, der durch die Trocknung hervorgerufen wird. Die Annahme muss bestätigt werden, damit Gleichung 4.1-4, die Bestimmung der Gesamtmasse, zeitvalid ist. Abweichungen müssen korrigierbar oder quantifizierbar sein.

#### 4.4.2.1 Mittlere zeitliche Verzögerung

Unter der Annahme, dass ein Teilchen zwischen dem Verdampfungsort und dem Detektor den kürzesten Weg zurücklegt, kann eine ideale mittlere zeitliche Verzögerung in erster Näherung abgeschätzt werden. Die ideale mittlere zeitliche Verzögerung wird im Weiteren nur noch mittlere zeitliche Verzögerung genannt. Aufgrund der bekannten Ofengeometrie, wäre eine präzisere Abschätzung durch eine Strömungssimulation möglich. Eine solche ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit.

Die mittlere zeitliche Verzögerung wird zum einen durch den eingestellten Volumenstrom – der Advektionsursache – bestimmt. Zum anderen beeinflusst der Verdampfungsort im Ofen den Weg zum Spektrometer. Teilchen, die am Ofenausgang verdampfen, werden wesentlich schneller detektiert als jene, die am Ofeneingang verdampfen. Das im Ofen relevante Volumen, das ein Teilchen bis zum Ausgang durchqueren muss, wird als partielles Ofenvolumen bezeichnet. Die einzelnen Bauelemente sind schematisch in Abbildung 4.4-2 skizziert.

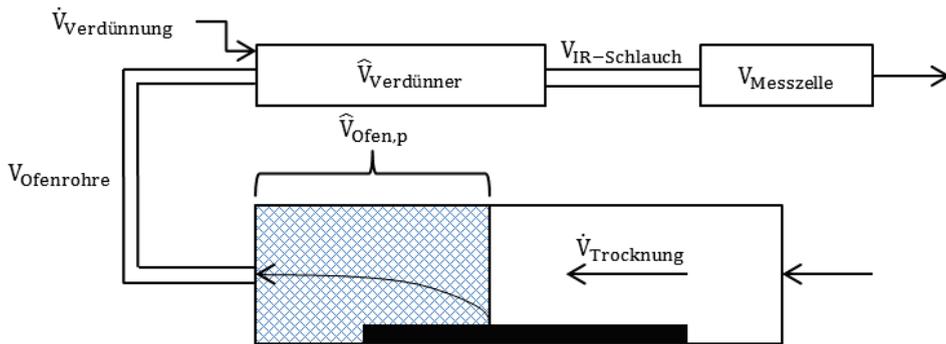


Abbildung 4.4-2: Trocknungsgas strömt von rechts nach links mit bekanntem Volumenstrom durch den Ofen. Das partielle Ofenvolumen, das ein Teilchen durchqueren muss, ist kariert dargestellt. Im Anschluss sind die weiteren Volumina skizziert, die das Gas durchfließt. Vor der Verdünnungseinheit kommt der Verdünnungsstrom hinzu.

Die geschätzte mittlere zeitliche Verzögerung berechnet sich mit Gleichung 4.4.1. Der linke Summand der rechten Seite der Gleichung beschreibt die geschätzte mittlere Verzögerung, eines Teilchens unter dem Einfluss des Trocknungsgasstroms durch den restlichen Teil des Ofens und dem anschließenden Rohrsystem. Der rechte Summand bestimmt die mittlere Zeit, die ein Teilchen unter dem Einfluss des Gesamtgasstroms durch die Verdünnungseinheit, den Schläuchen und die Messzelle des Spektrometers benötigt. Die zur Berechnung der mittleren geschätzten zeitlichen Verzögerung benötigten Größen werden aus dem Aufbau abgeleitet.

$$\Delta \hat{t} = \frac{\hat{V}_{\text{Ofen,p}} + V_{\text{Ofenrohre}}}{\dot{V}_{\text{Trocknung}}} + \frac{V_{\text{Verdünner}} + V_{\text{IR-Schlauch}} + V_{\text{Messzelle}}}{\dot{V}_{\text{Trocknung}} + \dot{V}_{\text{Verdünnung}}} \quad 4.4-1$$

$\hat{t}$ : Mittlere zeitliche Verzögerung in s

$\hat{V}_{\text{Ofen,p}}$ : Partielles Ofenvolumen in m<sup>3</sup>

$V_{\text{Ofenrohre}}$ : Volumen des Rohrsystems nach Ofen und vor Verdünner in m<sup>3</sup>

$V_{\text{Verdünner}}$ : Schätzung des Volumens der Verdünnungseinheit in m<sup>3</sup>

$V_{\text{IR-Schlauch}}$ : Volumen des Schlauchs zum IR – Spektrometer in m<sup>3</sup>

$V_{\text{Messzelle}}$ : Volumen der Messzelle in m<sup>3</sup>

#### 4.4.2.2 Diffusion von Gasteilchen

Neben der Idealisierung, dass Teilchen nur den kürzesten Weg nehmen, unterliegt die mittlere geschätzte zeitliche Verzögerung weiteren Abweichungen. Die Diffusion verdampfter Teilchen in der Gasphase verursacht zwei Effekte. Einerseits ergibt sich eine statistisch bedingte Streuung, die aus der Brownschen Molekularbewegung der Teilchen resultiert. Neben dieser zufälligen Komponente der Bewegung, besitzen Teilchen eine bevorzugte Bewegung entlang des Konzentrationsgradienten; es tritt ein Stoffdiffusionsstrom auf. Dies ist explizit der Fall, in Phasen schnell ändernder Trocknungsraten und der damit einhergehenden Änderung des Konzentrationsgradienten im Ofen. Im Verlauf der Trocknung sind diese Phasen insbesondere zu Beginn der Trocknung und am Ende des ersten Trocknungsabschnitts zu beobachten, sind jedoch auf jeden Zeitpunkt des Trocknungsvorgangs ausdehnbar. Zu Trocknungsbeginn ist die Konzentration oberhalb der Schicht temporär größer, als die Konzentration am Ofenausgang. Dies führt zu einem Diffusionsstrom parallel zur Gasstromrichtung. Umgekehrt zeigt sich oberhalb des Trocknungsguts eine temporär geringere Konzentration als am Ausgang, wenn die Trocknung abgeschlossen ist. Die Teilchen strömen der Gasrichtung in diesem Fall entgegen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 4.4-3 dargestellt. Prinzipiell handelt es sich um einen Stoffübergang, bei dem das Verhältnis von advektivem zu diffusivem Stoffstrom durch die Péclet-Zahl (Pe) ausgedrückt wird. Wie im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigt wird, überwiegt im Ofen der advektive Anteil. Da die Strömungsgeschwindigkeit in den Rohren bis zu zwei Größenordnungen höher ist als im Ofen, wird auf eine Betrachtung der Diffusion in diesen verzichtet.

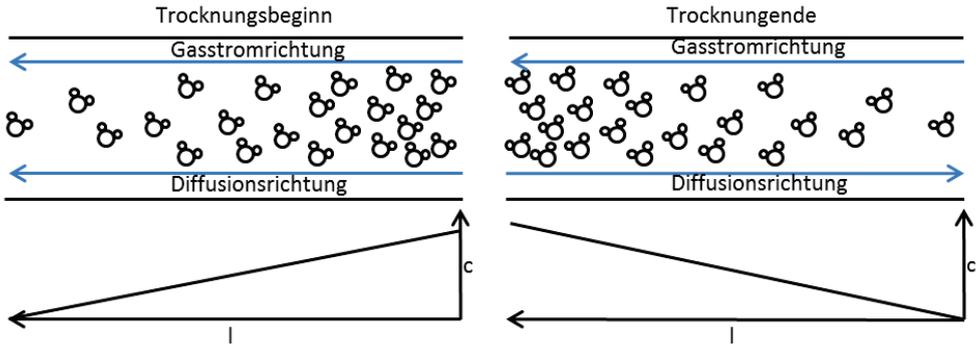


Abbildung 4.4-3: Situation der Stoffmengenkonzentration zum zeitlichen Beginn und am Ende der Trocknung. Die Gasstromrichtung (von rechts nach links) und die Richtung des Diffusionsstroms sind eingetragen.

Eine Abschätzung des systematischen Effekts erfolgt über das Erste Fick'sche Gesetz:

$$\dot{m}_D = \hat{j} \cdot A \cdot M_i = -D_i \cdot \frac{\Delta c_i}{\Delta l} \cdot A \cdot M_i \quad 4.4-2$$

$\dot{m}_D$ : Diffusiver Massenstrom in  $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$

$\hat{j}$ : Stoffstromdichte in  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

$A$ : Projizierte Fläche in  $\text{m}^2$

$M_i$ : Molare Masse in  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$D_i$ : Diffusionskoeffizient von Stoff i in Luft in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$\frac{\Delta c_i}{\Delta l}$ : Konzentrationsgradient von Stoff i in  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$

Der aus Gleichung 4.4-2 ermittelte Schätzwert wird entsprechend des idealen Gasgesetzes in den Volumenstrom  $\dot{V}_D$  umgerechnet. Der Volumenstrom wird zum Volumenstrom in den Nennern von Gleichung 4.4-1 addiert. Es resultiert die korrigierte zeitliche Verzögerung. Bei dieser Abschätzung bleibt die Korrelation von zeitlichen und räumlichen Konzentrationsgradienten, welche im Zweiten Fick'schen Gesetz beschrieben ist, unberücksichtigt. Qualitativ beschrieben, erzeugt ein diffusiver Stofftransport zwischen zwei Orten eine zeitliche Konzentrationserhöhung des Ortes niedrigerer Konzentration. Im Prozess pflanzt sich dieser Effekt fort. Zum einen führt dies dazu, dass speziell Zeitpunkte hoher Konzentrationsgradienten fehlerbehaftet sind. Zum anderen resultiert aus der kontinuierlichen Fortpflanzung, dass die Konzentration am Ende der Trocknung nur sehr langsam auf null absinkt.

Die Behandlung dieses Effekts stellt eine Herausforderung für die Berechnung der restlichen Lösungsmittelmassen nach Gleichung 4.1-4 dar. Des Weiteren resultiert aus den verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten von Stoffen eine falsche Information über die Selektivität.

Ein experimentelles Indiz für die Signifikanz von diffusiven Stofftransporten liefert die Beobachtung des Trocknungsverlaufs bei verringertem Ofenvolumen. Eine

Einlage reduziert dazu das Volumen des Ofens um 90%. Zusätzlich wird der Einfluss der Geometrie des Ofens reduziert. Die Geometrie entspricht ohne Einlage einem rechteckigen Diffusor (siehe Abbildung 3.2-1). Die Form begünstigt die Entstehung von Wirbeln und die Speicherung von verdampftem Material in Reservoirs. Die Nutzung der Einlage und die Deutung von Ergebnissen erfolgt durch eine Vergleichsmessung. Bei gleicher Durchströmungsgeschwindigkeit des Ofens bedeuten vergleichbare Messsignale, dass keine Reservoirs signifikant nachweisbar sind. Bei verschiedenen Durchströmungsgeschwindigkeiten ist, unter Annahme eines signifikanten diffusiven Netto-Stofftransports im Trocknungsofen, eine bedeutende Änderung des Signalverlaufs zu erwarten. Bei höherer Geschwindigkeit konvergiert das Messsignal schneller gegen null als bei geringerer Geschwindigkeit. Aus den gewonnenen Daten muss eine Abschätzung des Effekts gefunden werden. Die Untersuchung wird in Kapitel 5.4.4 vorgenommen.

#### 4.4.2.3 Sorption

Über den Einfluss der Diffusion hinausgehend wird der Einfluss von Adsorption und Absorption von Gasteilchen am und im Material des Teststands überprüft. Bei konstanten Bedingungen stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphasenkonzentration eines Stoffes und seiner Konzentration im beziehungsweise am Material ein. Wird das System aus dem Gleichgewicht gebracht, indem eine Änderung der Gaskonzentration herbeigeführt wird, resultiert eine verzögerte Änderung der Konzentration am und im umliegenden Material. Im Fall einer steigenden Gaskonzentration, wie zu Beginn eines Trocknungsprozesses, bedeutet dies eine Anlagerung beziehungsweise Einlagerung von Teilchen aus dem Gasstrom an und im Material. Die Analyse der Gaszusammensetzung führt infolgedessen zu einem geringen Wert für den absorbierenden beziehungsweise adsorbierenden Stoff, als dies ohne Sorptionseinfluss der Fall wäre. Für die Trocknung bedeutet dies, dass bei zunehmender Stoffkonzentration im Gas der ermittelte Wert des Spektrometers unterhalb des tatsächlichen Wertes liegt. Umgekehrt steigt das Messsignal in Folge sinkender Gaskonzentration über den richtigen Wert. Der Effekt wirkt in entgegengesetzter Richtung wie der Einfluss der Diffusion.

In einem Versuch werden Testgase bei kleiner Konzentration erzeugt. Nach Erreichen der konstanten Zielkonzentration wird die Temperatur komponentenweise von 40 °C auf 80 °C verändert. Durch die Temperaturänderung verschiebt sich das Absorptions/Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht. Der gemessene Volumenanteil des Testgases erhöht oder verringert sich. Nach Erreichen der Zieltemperatur stellt sich der ursprünglich gemessene Volumenanteil wieder ein. Mit der Temperaturerhöhung geht eine Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit einher. Da die Konzentration im gesamten System konstant ist, existiert kein zusätzlicher diffusiver Netto-Stoffstrom. In einem weiteren Versuch wird ein konstanter Substanzstrom bei 40 °C erzeugt. Der Stoffstrom wird nach Erreichen des konstanten Werts für 30 Minuten abgeschaltet. Anschließend wird die Temperatur auf 80 °C erhöht. Mit dieser Methode wird geprüft, ob eine vollständige Desorption aufgrund der gaseitigen Konzentration erfolgt oder ob die Desorption thermische Energie benötigt. Die Messung von absoluten Massen, welche

den Gasstrom beeinflussen, ist nicht zuverlässig möglich. Eine Berechnung ist nicht reliabel durchführbar, aufgrund der begrenzten Möglichkeit das System zu heizen beziehungsweise zu kühlen. Ziel muss die Reduzierung der adsorbierenden und absorbierenden Flächen im System sein. Für die Schätzung des Sorptionsstroms wird eine lineare Sorptionsisotherme angenommen. Die Annahme der linearen Sorptionsisothermen entspricht einer Überschätzung des realen Prozesses und wird durch Gleichung 4.4-3 formuliert:

$$m_s = \frac{\dot{m}(t)}{\dot{m}_{max}} \cdot m_{s,max} \quad 4.4-3$$

$m_s$ : Masse nach Berücksichtigung von Sorption in g

$\dot{m}(t)$ : Massenstrom in  $g \cdot s^{-1}$

$\dot{m}_{max}$ : Maximaler Massenstrom in  $g \cdot s^{-1}$

$m_{s,max}$ : Maximal adsorbierte und absorbierte Masse in g

#### 4.4.2.4 Chemische Reaktionen

Der Ablauf von chemischen Reaktionen in der Probe hat einen direkten Einfluss auf die Auswertung der Daten. Die Berechnung des Massenstroms eines Stoffs (siehe Gleichung 4.1-3) ist sowohl für Reaktionsprodukte als auch für die Edukte beziehungsweise für die Ausgangsstoffe der Probe gültig. Die an die Massenstrombestimmung anschließenden Gleichungen 4.1-4 – 4.1-7 (Massenbestimmung und Berechnung der Massenanteile) sind ungültig, da der Zeitpunkt der chemischen Reaktion unbekannt ist. Die Beobachtung von chemischen Reaktionen beschränkt aus diesem Grund die Interpretierbarkeit von Trocknungsvorgängen. Die einzig valide Information ergibt sich folglich in der detektierten Gesamtmasse eines Systems. Die Lösungsmittelanteile berechnen sich zeitunabhängig aus den gemessenen Gesamtmassen. Alle unter Sauerstoff ablaufende Reaktionen finden an der Grenzfläche der Probe zum Gas statt. Für flüchtige Stoffe und bei geringen Trocknungsraten wird geschätzt, dass diese direkt nach ihrer Entstehung verdampfen. Die Lösungsmittelkonzentration der Stoffe in der Probe ist somit vernachlässigbar. Dadurch wird die Bestimmung der zeitabhängigen Konzentration von Ausgangsstoffen in der Probe abschätzbar. Die formulierte Vermutung muss mit großer Vorsicht behandelt werden. Im Fall schwerflüchtiger Stoffe wird diese Annahme gar falsch. Neben Reaktionen in der Probe, sind Reaktionen in der Gasphase denkbar aufgrund der seltenen Kollision zwischen zwei Gasteilchen bei Umgebungsdruck jedoch sehr unwahrscheinlich. Darüber hinaus können sich verdampfte Stoffe in der Gasphase zersetzen. Für beide Effekte liegen jedoch keine Hinweise aus der Literatur oder den gemachten Beobachtungen vor.

#### 4.4.2.5 Dichtigkeit

Aus Gründen der Sicherheit müssen Lecks soweit möglich ausgeschlossen werden. Zusätzlich haben sie einen messtechnischen Einfluss. Von Bedeutung ist der Ort des Lecks, wobei ein Leck vor den Massenflussmessern messtechnisch keinen Einfluss auf das Ergebnis hat, da der eingestellte Gasstrom unbeeinflusst bleibt. Eine Undichtigkeit zwischen dem Massenflussmesser des Trocknungsgasstroms und dem

Trocknungsöfen verringert den Hintergrundgasstrom. Die Schicht wird dadurch mit verringertem Fluss überströmt, wodurch die Messung des Trocknungsvorgangs nicht valide ist. Darüber hinaus verringert sich der Gesamtvolumenstrom durch das Spektrometer um den Wert des Volumenstroms durch das Leck. Dieser Umstand verfälscht die Auswertung bezüglich der Validität. Diese Verringerung tritt ebenfalls ein, wenn ein Leck im Verdünnungsgasstrom oder zwischen Trocknungsöfen und Verdünnungsgasstrom existiert. Der Bereich zwischen Trocknungsöfen und Spektrometer ist des Weiteren von besonderer Bedeutung, da aufgenommenes Lösungsmittel ebenfalls entweichen kann. Aufgrund der unterschiedlichen Größen der Moleküle existieren selektive Stoffverluste durch Leckagen. Dadurch sind die gemessenen Stoffströme sowohl in absoluten Werten als auch in relativen Wert zueinander falsch. Die Leckraten stellen ihrerseits eine Funktion des Gasdrucks dar. Sie sind aus diesem Grund ebenfalls eine Funktion des eingestellten Gasvolumenstroms. Für eine mathematische Korrektur erscheinen die genannten Einflüsse nicht zuverlässig genug bestimmbar. Folglich muss die technische Dichtigkeit soweit wie möglich erreicht werden. Dies ist vor allem durch die Konstruktion des Trocknungsöfens beschränkt, welcher aus zwei Teilen besteht. Es ist sicherzustellen, dass beide Teile mit hoher Präzision parallel angeordnet sind. Abweichungen führen zu einer einseitigen Kompression der PTFE-Dichtung, wodurch Lecks auf der gegenüberliegenden Seite begünstigt werden. Darüber hinaus sind die Positionierung und die Abmessungen des Substrats bedeutend. Diese wird per Vakuum angesaugt. Das Substrat muss daher gasundurchlässig sein. Zusätzlich muss das Substrat bis unter die Dichtlippe verlaufen wie Vorversuche verdeutlicht haben.

Der Test auf Dichtigkeit erfolgt durch das Verschließen des Systems vor dem Spektrometer. Um die Messzelle nicht zu beschädigen, wird das Spektrometer nicht in den Test einbezogen. Mithilfe der Massenflussregler wird ein Überdruck von einigen hundert Millibar erzeugt. Unter der Bedingung von Gasdichtigkeit und einem konstanten Volumenstrom folgt ein konstanter Anstieg des Drucks über die Zeit:

$$\frac{d}{dt}p(t) = k_p \cdot \dot{V}_0 \quad 4.4-4$$

$p(t)$ : Druck als Funktion der Zeit in  $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

$k_p$ : Systematische Konstante in  $\text{N} \cdot \text{m}^{-5}$

$\dot{V}_0$ : Gesamtgasstrom durch das Spektrometer in  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Nach Erreichen des Zieldrucks wird der Gasstrom abgeschaltet. Der Druck sinkt infolgedessen, was als Undichtigkeit angenommen wird. Die Änderung des Drucks kann mit Gleichung 4.4-4 umgerechnet werden in einen Volumenstrom. Dieser Volumenstrom entspricht der Leckrate des Systems. Dies muss mit dem Stofftransport infolge der Trocknung ins Verhältnis gesetzt und bewertet werden. Die Leckrate relativiert sich, wenn der eingestellte Volumenstrom bei der Kalibrierung und bei der Messung identisch ist. Die Kalibrierung beziehungsweise die Referenzspektren enthalten in diesem Fall den Stoffverlust.

#### 4.4.3 Probenpräparation

Als Teil der Validität eines Messprinzips muss die Probenpräparation betrachtet werden. Im ersten Schritt der Herstellung einer lösungsmittelhaltigen Probe steht die Einwaage der Lösungsmittel. Die Herstellung ist durch die Genauigkeit der genutzten Waage begrenzt. In der Praxis unterliegt die Einwaage Verdunstungseffekten. Im Beispiel eines Zweistoffgemischs verdampft der zuerst eingewogene Stoff bei der Einwaage des zweiten Stoffes. Die Masse des zweiten Stoffes wird unterschätzt, während die Masse des ersten Stoffes überschätzt wird. Dieser Effekt verringert sich mit der Gesamtmasse, welche eingewogen wird. Die Herstellung von Lösungsmittelgemischen ist die Grundlage der Dispersionsherstellung. Da die genutzten Dispersionen für diese Arbeit bereitgestellt wurden, ist nur eine qualitative Beschreibung der Unsicherheit möglich.

Die Unsicherheit der Zusammensetzung der Dispersion pflanzt sich bei der Herstellung von Schichten fort. Während des Prozesses befindet sich die Schicht an der Atmosphäre und unterliegt folglich einer Verdunstung. Dieser Vorgang ist selektiv und aufgrund des großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses von ungefähr  $5 \text{ m}^{-1}$  stark ausgeprägt. Eine Halbkugel gleichen Volumens wie eine Katalysatorschicht besitzt ein Verhältnis von ungefähr  $0,5 \text{ m}^{-1}$ . Der Effekt weitet sich signifikant aus, wenn eine Luftbewegung oberhalb der Schicht vorliegt. Dies ist insbesondere der Fall, wenn eine im Abzug erzeugte Schicht zum Messsystem bewegt wird. Um die ungewollte Verdunstung hierbei zu vermeiden, wird beim Rakelprozess eine Abdeckvorrichtung verwendet. Dieses Bauteil begrenzt das Gasvolumen oberhalb der Schicht. Nach Sättigung des Gasvolumens verharrt die produzierte Schicht im Gleichgewicht; es gibt keine weitere Verdunstung. Die nach Gleichung 4.1-5 - 4.1-7 ermittelten Gesamtmassen stellen somit einen erwartungstreuen Schätzer dar. Zu beachten ist, dass der Rakelprozess kein vollständig automatisierter Prozess ist. Der menschliche Einfluss muss bei der Bewertung von Ergebnissen berücksichtigt werden. Diese zusätzliche Unsicherheit kann andere Effekte deutlich übersteigen. Die Ausprägung der resultierenden Individualität der hergestellten Schichten wird durch Wiederholungsmessung ermittelt.

Im Gegensatz zum Rakelprozess stellt die Herstellung von Schichten mittels Schlitzgussverfahren einen automatisierten Prozess da. Aufgrund des Aufbaus der Methode ist eine Abdeckung der Schicht bei der Herstellung nicht möglich. Ebenso kann die Schichtmasse nicht bestimmt werden, ohne den automatisierten Prozess zu stoppen. Aus diesen Gründen trocknet die Schicht unkontrolliert bis sie im Trocknungsteststand eingeschlossen wird. Die Resultate, welche sich aus den Gleichungen 4.1-5 - 4.1-7 ergeben, sind aus diesem Grund nicht erwartungstreu, sondern weichen erheblich von realen Werten ab. Durch Wiederholungsmessungen wird geprüft, ob die Automatisierung der Schichtherstellung bessere Wiederholbarkeit ermöglicht und inwieweit die unkontrollierte Verdunstung ausgeprägt ist.

Darüber hinausgehend muss beachtet werden, dass bei der Schließung des Ofens Luftfeuchte eingeschlossen wird. Der Anteil der Luftfeuchte am Wassersignal muss bei

der Auswertung von Messdaten berücksichtigt werden. Er wird ermittelt, indem für unterschiedliche Trocknungsgasflüssen und Öffnungszeiten der Massenstrom als Funktion der Zeit aufgenommen wird. Bei einer Messung wird den Rohdaten dieser Massenstrom, welcher aus der Luftfeuchte resultiert, abgezogen. Es gilt zu beachten, dass das Messsignal des zusätzlichen Wassereinschlusses stark von der Diffusion beeinflusst ist. Es stellt daher kein exaktes Abbild des zusätzlichen Wassersignals bei der Trocknung von Schichten dar. Das Verfahren wird dennoch angewendet, da es die bestverfügbare Schätzung des realen Prozesses darstellt.

Zusammenfassung zu Kapitel 4.4:

→ Die Validität ist nicht in der Streuung oder der Wiederholbarkeit von Messungen sichtbar

→ Die Validität behandelt die Frage, ob die Messung unter den angenommenen Einstellungen

durchgeführt wurde oder nicht. Sie behandelt die Richtigkeit der Ergebnisse

→ Einflüsse auf die Validität ergeben sich aus:

- Der Richtigkeit mit der Temperaturen eingestellt werden

  - Kalibrierung

- Der Homogenität des Ofenbodens

  - lokale Vergleichsmessungen mit Thermoelementen

- Druckänderungen im Trocknungsofen aufgrund verschiedener Gasströme

  - Messung einer Druck-Volumenstrom-Kennlinie

- Der mittleren zeitlichen Verzögerung mit der ein Stoff nach der Verdampfung registriert wird

- Der Beeinflussung des Detektionsverlaufs aufgrund von Diffusion im System

  - Der quantitative Einfluss wird durch das 1. Ficksche Gesetz abgeschätzt

- Der Beeinflussung des Detektionsverlaufs aufgrund von Sorption im System

  - Der quantitative Einfluss wird mit einer Sorptions-Isothermen nach Henry

abgeschätzt

- Dem Einfluss von chemischen Reaktionen:

  - Es wird angenommen, dass Produkte nach ihrer Entstehung sofort verdampfen

- Der Dichtigkeit des System

  - Mithilfe einer Leckrate lässt sich der Einfluss auf das Messsignal abschätzen

- Der Unsicherheit der Probenzusammensetzung nach der Präparation

  - Reduzierung der Unsicherheit durch eine Abdeckung beim Rakelverfahren

#### 4.5 WIEDERHOLPRÄZISION UND GESAMTMASSENBESTIMMUNG

Durch Quantifizierung der Einzelunsicherheiten nach den Methoden aus Kapitel 4.3 und 4.4 kann eine Messunsicherheit berechnet werden. In diesem Kapitel wird die mathematische Vorschrift zur Kombination dieser Einzelunsicherheiten zur kombinierten Messunsicherheit beschrieben. Im ersten Schritt wird die Methode zur Bestimmung der Wiederholpräzision erläutert. In Unterkapitel 4.5.2 folgt die Methode zur Schätzung der Messunsicherheit. Das Unterkapitel 4.5.3 beschreibt die Methode der experimentellen Validierung, welche als Bilanzierungsmethode bezeichnet wird.

#### 4.5.1 Wiederholpräzision bei der Bestimmung eines Messwerts

Die Wiederholpräzision beschreibt die Messung unter folgenden Kriterien:

- dieselben Proben
- zeitlich direkt aufeinanderfolgend
- dieselben Versuchsbedingungen
- derselbe Ort
- dieselben Messinstrumente

Die Bestimmung der Wiederholpräzision eines Messwerts erfordert das Lösen der Gleichungen zur Reliabilität des System (siehe Kapitel 4.3) unter der Voraussetzung, dass lediglich die zufälligen Wiederholungsunsicherheiten berücksichtigt werden. Die Unsicherheit bei der Bestimmung des Massenstroms eines Stoffs (siehe Gleichung 4.3-3) bezieht demzufolge die zufällige Unsicherheit des Hintergrundgasstroms bei wiederholter Einstellung eines Wertes ein. Eine experimentelle Behandlung der Unsicherheit des Hintergrundgases erfolgt in Kapitel 5.2.1. Andererseits geht Gleichung 4.3-4, welche die kombinierte Messunsicherheit des gemessenen Volumenanteils beschreibt, in die Berechnung ein.

Der erste Term in Gleichung 4.3-4 ist die Unsicherheit der erklärten Extinktion (siehe Gleichung 4.3-6). Die erklärte Extinktion beinhaltet sowohl systematische Abweichungen als auch zufällige Abweichungen. Beobachtungen zeigen, dass das Residuum-Spektrum systematischer Natur ist. Das Referenznullspektrum beinhaltet ebenso keine zufällige Abweichung, da es einem Messprozess entspringt, dessen Ergebnis als Vergleichspunkt festgelegt wird. Durch diese Festlegung verschwinden die zufälligen Komponenten. Der zweite Term von Gleichung 4.3-4 behandelt die Unsicherheit der Kalibrierung des Spektrometers. Diese resultiert ebenfalls aus einem Messprozess. Der Ausgabewert dieses Vorgangs unterliegt zufälligen Unsicherheiten. Während der Mittelwert dieser Messung dokumentiert und in der Datenbank abgespeichert wird, ist eine Messung und Dokumentation der zugehörigen Unsicherheit nicht möglich. Folglich stellt das gespeicherte Spektrum einen verzerrten Schätzer dar, dessen systematische Unsicherheit unbekannt ist. Für die Wiederholpräzision bedeutet dies, dass der diskutierte Term keinen Einfluss nimmt. Zusammengefasst vereinfacht sich Gleichung 4.3-4 zu Gleichung 4.3-6, welche die Unsicherheit der erklärten Volumenanteile ausgibt. Es gilt bei Wiederholungsmessungen zu Gleichung 4.5-1. Das Ergebnis von Gleichung 4.5-1 und die Unsicherheit des Hintergrundgases ergeben die Wiederholungsunsicherheit des Massenstroms (analog zu Gleichung 4.3-3). Diese Unsicherheit wird durch Gleichung 4.5-2 beschrieben.

$$u_W(\varphi_{M_{i,j}}) = \left[ \frac{\varphi_{E_{i,j}}^2}{E_{\lambda,E}^2} \cdot [u^2(E_{\lambda,0M}) + u^2(E_{\lambda,sonstiges})] + \left( \frac{\varphi_{E_{i,j}}}{T_{gas}} u(T_{gas}) \right)^2 + \left( \frac{\varphi_{E_{i,j}}}{p_{gas}} u(p_{gas}) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 4.5-1$$

$u_W(\varphi_{M_{i,j}})$ : Wiederholunsicherheit des gemessenen Volumenanteils von Stoff i bei Messpunkt j

$\varphi_{E_{i,j}}$ : Erklärter Volumenanteil von Stoff i bei Messpunkt j

$E_{\lambda,E}$ : Erklärte wellenlängenabhängige Extinktion

$u(E_{\lambda,0M})$ : Unsicherheit des Messrauschens

$u(E_{\lambda,sonstiges})$ : Unsicherheit sonstiger Einflüsse

$T_{gas}$ : Gastemperatur in K

$u(T_{gas})$ : Unsicherheit der Gastemperatur in K

$p_{gas}$ : Gasdruck in  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$u(p_{gas})$ : Unsicherheit des Gasdrucks in  $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$$u_W(\dot{m}_{i,j}) = \left[ \left( \frac{\dot{m}_{i,j}}{\varphi_{M_{i,j}} \cdot (1 - \varphi_{M_{i,j}})} \cdot u_W(\varphi_{M_{i,j}}) \right)^2 + \left( \frac{\dot{m}_{i,j}}{\dot{V}_0} \cdot u(\dot{V}_0) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 4.5-2$$

$\dot{m}_{i,j}$ : Massenstrom von Stoff i bei Messpunkt j in  $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$

$u_W(\dot{m}_{i,j})$ : Wiederholunsicherheit des Massenstroms von Stoff i bei Messpunkt j in  $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$

$\varphi_{M_{i,j}}$ : Gemessener Volumenanteil von Stoff i bei Messpunkt j

$u_W(\varphi_{M_{i,j}})$ : Wiederholunsicherheit des gemessenen Volumenanteils

$\dot{V}_0$ : Gesamtgasstroms durch das Spektrometer in  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$

$u(\dot{V}_0)$ : Unsicherheit des Gesamtgasstroms durch das Spektrometer in  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Gleichung 4.5-1 gilt für die Analyse eines Reinstoffs. Bei mehreren Stoffen existiert eine Querbeeinflussung der Unsicherheiten. Diese ergibt sich aus dem Summenzeichen im Nenner der Gleichung zur Berechnung des Massenstroms (4.1-3). Die Abweichung, die sich aus dieser Querbeeinflussung ergibt wird vernachlässigt. Die Abweichung zwischen der verwendeten Näherung und dem tatsächlichen Verlauf ist im Anhang C gezeigt. Für den relevanten Bereich bis 10 Vol.-% tritt kein signifikanter Unterschied auf.

### 4.5.2 Zeitabhängige Unsicherheit der Gesamtmassenbestimmung

Die Messunsicherheit der Gesamtmassenbestimmung berechnet sich unter folgenden Kriterien:

- verschiedene Proben
- verschiedene Zeitpunkte
- verschiedene Versuchsbedingungen
- derselbe Ort
- dieselben Messinstrumente

Die Berechnung erfolgt im ersten Schritt unter Berücksichtigung der Einflüsse auf die Reliabilität, nicht jedoch unter Berücksichtigung der Analyse der Validität.

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, besitzen sowohl das Referenz-Nullspektrum als auch die Kalibrierung eine Systematik bei der wiederholten Auswertung eines Spektrums. Diese entstammen dem Messprozess bei der Aufnahme dieser Vergleichsstellen. Darüber hinaus wurde die Systematik der Ausgleichsrechnung zur Erklärung der Messspektren genannt. Diese ergeben eine systematische Abweichung, welche im Residuum-Spektrum sichtbar ist. Wie in Kapitel 5.2.1 hervorgehen wird, ist dem Hintergrundgasstrom ebenso eine unbekannt systematische Abweichung zuzuordnen.

Für die Berechnung der Unsicherheit im zeitlichen Verlauf ist von zentraler Bedeutung, dass diese Unsicherheitsterme als systematisch betrachtet werden. Gleichzeitig muss hingegen beachtet werden, dass die systematische Abweichung über die Gesamtheit möglicher Parametersätze zufällig ist. Zur Veranschaulichung ist in Anhang 4L eine schematische Darstellung einer Kalibrierkurve gezeigt. Aus der systematischen Natur bei Wiederholung eines Messwerts folgt, dass keine Fortpflanzung von Verteilungen zwischen zwei Messpunkten stattfindet. Die Fortpflanzung der Unsicherheiten erfolgt stattdessen linear. Eine längere Messzeit reduziert die Unsicherheit aus diesem Grund nur im Rahmen der zufälligen Messunsicherheiten, welche bei der Bestimmung der Wiederholpräzision auftreten. Die zeitabhängige Fortpflanzung der systematischen Unsicherheit erfolgt durch die lineare Kombination der Massenströme und ihren Unsicherheiten. Da alle Messwerte mit demselben zeitlichen Abstand zueinander aufgenommen werden, ist die relative Unsicherheit der Massenbestimmung durch Gleichung 4.5-3 beschreibbar:

$$\frac{u(m_{a,b,i})}{m_{a,b,i}} = \frac{u(m_{sys}) + \sum_a^b u(\dot{m}_i)}{\sum_a^b \dot{m}_i} \quad 4.5-3$$

$m_{a,b,i}$ : Massenbestimmung von Stoff  $i$  im Zeitintervall  $[a, b]$  in g  
 $u(m_{a,b,i})$ : Unsicherheit der Massenbestimmung in g  
 $u(m_{sys})$ : Systematische Unsicherheit der Massenbestimmung in g  
 $u(\dot{m}_i)$ : Unsicherheit des Massenstroms von Stoff  $i$  in  $g \cdot s^{-1}$

Durch Umstellen von Gleichung 4.5-3 ergibt sich die Unsicherheit der gemessenen Gesamtmasse  $u(m_{a,b,i})$  beziehungsweise der Restmasse eines Lösungsmittels  $i$ . Die

Implementierung der Unsicherheit von Sorptions-, Diffusions- und Temperatureffekten erfolgt durch den Term  $u(m_{sys})$ .

Mithilfe von Gleichung 4.5-3 wird die Unsicherheit der Gesamtmasse berechnet. Die Gleichung beinhaltet nicht den zeitlichen Verlauf der Gesamtmassenberechnung. Im zeitlichen Verlauf kann das Messsignal aufgrund von  $u(m_{sys})$  deutlich stärker abweichen, als aus dem Modell nach Kapitel 4.3 hervorgeht. Der Sachverhalt basiert auf Sorptions- und Diffusionsprozesse, welche sich im Gesamtverlauf einer Trocknung ausgleichen. Für den zeitlichen Verlauf ist es daher empfehlenswert den Term  $m_{a,b,i}$  durch die korrigierte Gesamtmasse  $m_{a,b,i,k}$  zu ersetzen. Der korrigierte Term berücksichtigt den Einfluss systematischer Abweichungen, die für inerte und gasdichte Systeme auf den Einfluss von Sorption und Diffusion zurückzuführen sind. Nach Kapitel 4.4.2.2 (Diffusion) und 4.4.2.3 (Sorption) wirken die Einflüsse in entgegengesetzter Richtung. Im Modell wird der Einfluss der Diffusion mit Gleichung 4.4-1 beschrieben. Für die Sorption wird das lineare Modell nach Gleichung 4.4-2 angenommen. Die korrigierte zeitabhängige Gesamtmasse (siehe Gleichung 4.1-4) wird durch Gleichung 4.5-4 beschrieben:

$$m_{a,b,i,k}(t) = \left[ \sum_{j=a}^b (t_{j+1} - t_j) \cdot \left( \frac{(\dot{m}_{j+1,i} + \dot{m}_{D_{j+1,i}}) + (\dot{m}_{j,i} + \dot{m}_{D_{j,i}})}{2} \right) \right] + m_{s,i} \quad 4.5-4$$

$m_{a,b,i,k}$ : Korrigierte Gesamtmasse von Stoff i im Messwert – Intervall [a, b] in g  
 $\dot{m}_{D_{j,i}}$ : Diffusiver Massenstrom i im Messwert – Intervall [a, b] in  $g \cdot s^{-1}$   
 $m_{s,i}$ : Sorbierte Masse von Stoff i im Messwert – Intervall [a, b] in g  
 t: Zeit in s

Die eingeführten Terme zur Berücksichtigung von Diffusion und Sorption bleiben zunächst frei von zufälligen Unsicherheiten. Die Trocknungskurve verschiebt sich folglich unter dem Einfluss systematischer Einflüsse.

### 4.5.3 Bilanzierungsmethode

Die Validierung der gemessenen Gesamtmasse wird in dieser Arbeit als *Massenbilanzierung* (kurz: Bilanzierung) bezeichnet. Die Bilanzierung vergleicht eine gemessene Gesamtmasse mit einer bekannten injizierten Gesamtmasse. Die injizierte Gesamtmasse wird ermittelt, indem eine befüllte Spritze mithilfe einer Analysenwaage gewogen wird. Der Spritzeninhalt wird im nächsten Schritt durch die Injektionsstelle des Trocknungsofens in das System injiziert. Durch die anschließende Wiegung der leeren Spritze ergibt sich eine Massendifferenz, die der injizierten Gesamtmasse entspricht. Aus der Einwaage des Lösungsmittelgemisches ist die Zusammensetzung der Probe bekannt. Mit der Information der Massenanteile werden die dosierten Massen der Einzelsubstanzen berechnet. Die Ergebnisse unterliegen den Unsicherheiten der Waage

und der unbestimmbaren Unsicherheit bei der Einwaage. Eine Validierung der zeitlichen Entwicklung ist mit dieser Methode nicht möglich.

Ohne die Messunsicherheit des Teststands an dieser Stelle zu spezifizieren, ist diese, bei Injektion mehrerer hundert Milligramm eines Lösungsmittels, viel größer als jene der Analysenwaage (siehe Anhang G: 0,04 mg). Aus diesem Umstand folgt, dass die Unsicherheit der Waage unbedeutend im Vergleich zur Messung mithilfe des aufgebauten Messsystems ist. Das Ergebnis der Wiegung stellt aus diesem Grund einen erwartungstreuen Schätzer der injizierten Masse dar. Dies impliziert, dass der Erwartungswert des Schätzers innerhalb der Messunsicherheit dem wahren Wert der injizierten Masse entspricht. Die Bilanzierungsmessung stellt diesbezüglich eine Möglichkeit dar, die Erwartungstreue der Messmethode zu beurteilen. Aus diesem Umstand resultiert die Möglichkeit die systematische Abweichung des Systems mit hoher Genauigkeit zu quantifizieren. Aus messtechnischer Sicht ist dies hervorzuheben, da das Auffinden und Quantifizieren systematischer Abweichungen für gewöhnlich mit erheblichen Herausforderungen einhergeht. Im vorliegenden Fall ist eine Determinierung der systematischen Abweichung mit einer Genauigkeit bis in die Größenordnung der Analysenwaage als Vergleichsinstrument möglich. Aufgrund des großen Unterschieds der Genauigkeiten sind hierfür jedoch eine nicht durchführbare Menge (> 10.000) an Experimenten notwendig. Die Unsicherheit der Waage kann daher lediglich als theoretischer Grenzfall erreicht werden.

Die Messunsicherheit nach Gleichung 4.5-3 beschreibt die Unsicherheit der Gesamtmasse im weitesten Sinne und stellt somit eine obere Grenze der Messunsicherheit dar. Die zu dieser Unsicherheit gehörende Dichteverteilung entspricht der Verteilung der Messergebnisse, welche aus der Gesamtmenge aller Versuchsparametersätzen besteht. Durch Eingrenzen einzelner oder mehrerer Versuchsparameter reduziert sich die Messunsicherheit und erreicht im Grenzwert die Wiederholpräzision für einen expliziten Parametersatz. Für diesen Parametersatz lässt sich eine systematische Abweichung innerhalb des Standardfehlers der Mittelwertschätzung bestimmen. Unter den Parametern, welche die Messung beeinträchtigen, fallen neben Temperatur- und Gasstromeinstellungen auch die Kalibrierung des Spektrometers und die Zusammensetzung der Probe.

In Abbildung 4.5-1 sind die beschriebenen Dichteverteilungen für die Gesamtunsicherheit der Methode und der Unsicherheit unter Wiederholbedingungen dargestellt. Die systematischen Abweichungen sind beispielhaft skizziert. Die Abbildung zeigt zudem einen Vergleich zwischen den Mittelwertverteilungen der Methode (alle Parametersätze) und von Wiederholungsmessungen (ein Parametersatz) bei 15 Wiederholungen. Durch die Bestimmung der Messunsicherheiten in Kapitel 5 und nach Validierung der Methode in Kapitel 6 ist eine Quantifizierung des Modells möglich.

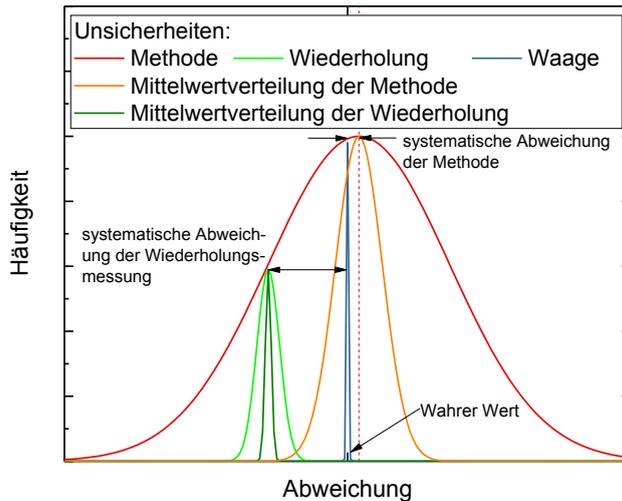


Abbildung 4.5-1: Dargestellt sind die Dichtefunktionen der Ausgabewerte für Messungen unter verschiedenen Parametersätzen (rot) und unter einem Parametersatz (hellgrün). Zusätzlich eingetragen sind die Mittelwertverteilungen (orange und dunkelgrün) sowie die Unsicherheit der Waage (blau) und der wahre Wert.

#### Zusammenfassung zu Kapitel 4.5.3:

- Die Wiederholpräzision ergibt sich aus:
  - Rauschen des Messspektrums
  - Gastemperatur- und Gasdruckunsicherheiten
  - Angezeigten Fluktuationen der Massenflussmesser
- Die Messunsicherheit eines einzelnen Messpunkts ergibt sich nach Kapitel 4.3
- Die Unsicherheit zwischen zwei Messpunkten ist dominiert von systematischen Einflüssen
- Die Fortpflanzung zur Bestimmung der Gesamtmassenunsicherheit erfolgt linear
- Der zeitliche Verlauf der Messunsicherheit muss Diffusion und Sorption berücksichtigen
- Eine Bilanzierungsmethode wurde verwendet
- Die Bilanzierungsmethode ermöglicht:
  - Validierung der Gesamtmassenbestimmung
  - Quantifizierung der systematischen Abweichung des Systems (theoretisch)
  - Validierung der Wiederholpräzision
  - Quantifizierung der systematischen Abweichung der Wiederholpräzision



## 5 BESTIMMUNG DER MESSUNSICHERHEIT

Die in Kapitel 4 vorgestellten Methoden werden in diesem Kapitel genutzt, um die Gesamtmessunsicherheit der entwickelten Methode zu berechnen. In Kapitel 5.1 werden die Ergebnisse der Messung von Temperaturen im Teststand vorgestellt. Das zweite Unterkapitel behandelt einerseits Messungen bezüglich der Gasphase im Messsystem, andererseits werden die Eigenschaften des Messgases und deren Auswirkung auf die Gasanalyse beschrieben. In Unterkapitel 5.3 folgt die Bestimmung des Einflusses der Kalibrierung des Spektrometers. Der Einfluss der Spektrenauswertung und der Datenverarbeitung wird in Kapitel 5.4 behandelt.

### 5.1 TEMPERATUR

Abbildung 5.1.1a:  
40 °C ohne Trocknungsgasstrom

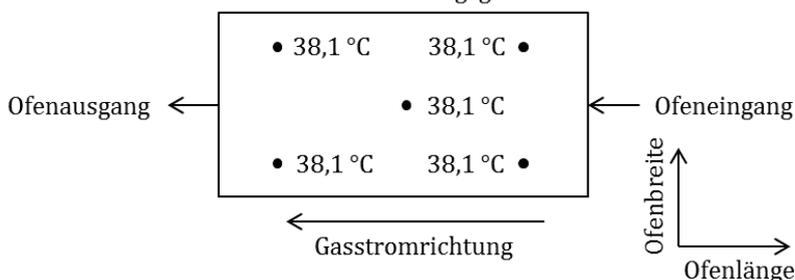


Abbildung 5.1.1b:  
50 °C Trocknungsgasstrom von rechts

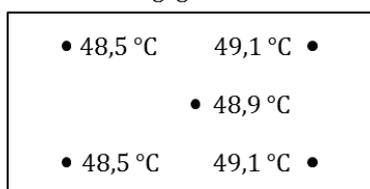


Abbildung 5.1.1c:  
60 °C Trocknungsgasstrom von rechts

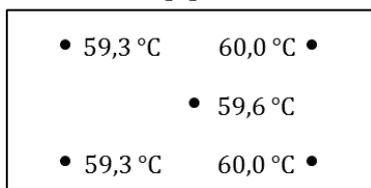


Abbildung 5.1.1d:  
70 °C Trocknungsgasstrom von rechts

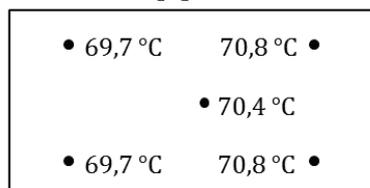


Abbildung 5.1-1: Darstellung der gemessenen Temperatur auf dem Trocknerboden bei verschiedenen eingestellten Trocknungstemperaturen und verschiedenen Kontrollpunkten. In (a) liegt kein Trocknungsgasstrom vor, in (b) - (d) wird das Ergebnis durch einen Gasstrom beeinflusst. In (a) sind die Gasstromrichtung, der Ofeneingang, -ausgang sowie die Orientierung des Ofens stellvertretend für alle Abbildungen dargestellt.

Die Temperatur nimmt Einfluss auf die Verdunstungsrate der Lösungsmittel. Eine von der Soll-Temperatur abweichende Temperatur verursacht dadurch eine Veränderung der Trocknung. Für die Validität der Methode ist es daher wichtig, die Homogenität und die Genauigkeit der Temperatur zu ermitteln.

In vier Versuchen wird das Gas vor Eintritt in den Ofen auf verschiedene Temperaturen (40 °C, 50 °C, 60 °C und 70 °C) geregelt. Der Boden des Ofens ist auf dieselbe Temperatur eingestellt. Nach dem Eintritt in den Ofen wird das Trocknungsgas zum Großteil von der Ofendeckeltemperatur beheizt. Die Richtigkeit der Temperatur ist im Anhang E nachgewiesen. Die Temperatur des Ofenbodens kann unter verschiedenen Bedingungen gemessen werden. Die genutzte Methode ist im Kapitel zur Validität der Temperatur, 4.4.1, erläutert, wonach an verschiedenen Stellen mittels Thermoelement die Bodenplatte nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts bestimmt wird. In Abbildung 5.1-1a ist die Temperaturverteilung im Ofen bei einer vorgegebenen Temperatur von 40 °C dargestellt, wobei der Trocknungsgasstrom ausgeschaltet ist. Den Einfluss eines eingeschalteten Trocknungsgasstroms wird in den Abbildung 5.1-1b - 5.1.1d gezeigt. Der Trocknungsgasstrom beträgt in diesen Versuchen  $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ , wobei sich das System im Gleichgewicht befindet.

Aus den Darstellungen in Abbildung 5.1-1 geht eine Beeinflussung der Ofenbodentemperatur durch den Trocknungsgasstrom hervor. Die Bodentemperatur wird im gasstromfreien Fall auf einen zu geringen Wert geregelt. Bei eingeschaltetem Gasstrom entsteht ein Temperaturunterschied auf dem Ofenboden. Die Temperatur am Trocknereingang ist in den gezeigten Fällen höher als am Trocknerausgang. Dies ist durch eine niedrigere Temperatur des Bodens im Vergleich zum Gas zu erklären, wodurch sich der Trocknereingang stärker erwärmt als der Trocknerausgang. Eine bessere Justierung ist im aktuellen Aufbau nicht möglich, da die Kalibrierung des Reglers von der Zieltemperatur, der Gastemperatur, der Überströmungsgeschwindigkeit und dem Ort der Messung beeinflusst wird. Aufgrund der Anzahl der Parameter kann der Ofenboden daher lediglich auf eine Kombination von Einstellungen kalibriert werden, die jedoch zu Abweichungen bei anderen Einstellungen führt. Für die durchgeführten Messungen wurde eine Kalibrierung bei 70 °C und  $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  verwendet. Aus Abbildung 5.1-1a geht hervor, dass diese Kalibrierung im statischen Betrieb zu geringen Abweichungen von weniger als 1 °C zwischen Kontrollmessung und vom Regler ausgegebener Temperatur führt.

In Abbildung 5.1-2 ist der zeitliche Temperaturverlauf der Heizphase an jeweils einem Messpunkt am Trocknereingang und -ausgang als Funktion der Zeit gezeigt. Die Anfangstemperatur beträgt 37 °C, die Zieltemperatur 60 °C. Der Trocknungsgasstrom beträgt  $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . Das einströmende Gas ist bereits auf die Zieltemperatur geregelt. Während der Aufheizphase zeigt sich ein bedeutender Temperaturgradient von bis zu 5 °C innerhalb des Trocknerbodens. Des Weiteren ist ein starkes Überschwingen von 7 °C am Ausgang und 12 °C am Eingang des Trockners mit einem Pt100 nachweisbar. Es ist aus diesen Gründen empfehlenswert, die Methode im aktuellen Aufbau bei konstanten Temperaturen zu nutzen. Unterliegt das System einem dynamischen

Temperaturverlauf wie beispielsweise einer Aufheizphase, müssen Einschränkungen der Validität der Methode bezüglich der Trocknungstemperatur hingenommen werden.

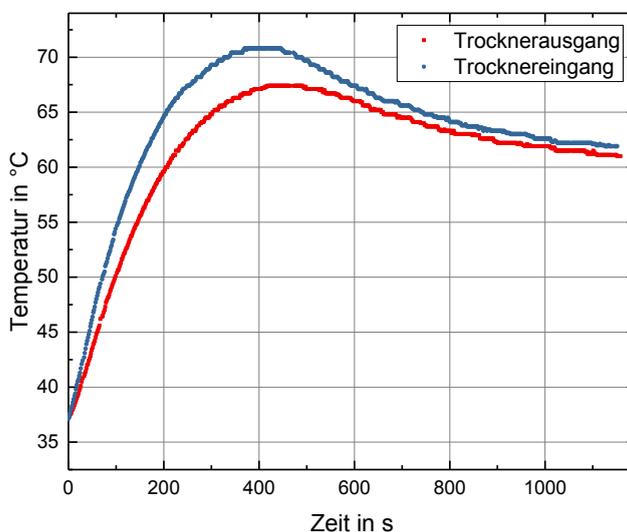


Abbildung 5.1-2: Temperatur des Trocknerbodens im zeitlichen Verlauf eines Aufheizvorgangs an jeweils einem Messpunkt am Trocknereingang und Trocknerausgang. Das Trocknungsgas strömt auf der Trocknereingangsseite in den Ofen und verlässt diesen am Ausgang.

#### Zusammenfassung zu Kapitel 5.1:

- Der eingeschaltete Gasstrom verursacht eine geringe Inhomogenität der Bodentemperatur
- Während der Aufheizphase des Bodenelements entsteht ein deutlicher Temperaturgradient

## 5.2 GAS

Nach Kapitel 4.4 beeinflusst die Gasphase die Validität des Teststands. Im ersten Unterkapitel werden der Gasdruck im Ofen, die Dichtigkeit und die Gasflussreglung diskutiert. Das zweite Kapitel behandelt die Gaseigenschaften in der Messzelle.

### 5.2.1 Druck im Ofen, Dichtigkeit und Gasflussreglung

Der Gasdruck im Trocknungsofen hat wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben einen Einfluss auf die Trocknung. Der Druck wird als Funktion des Gesamtvolumenstroms gemessen. Der Zusammenhang ist in Abbildung 5.2.1 abgebildet. Der Druckanstieg entspricht im betrachteten Bereich bis zu 15% gegenüber dem Umgebungsdruck im Labor. Der für die meisten Anwendung relevante Bereich von  $1 - 2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  weist einen Druckanstieg um 15 – 35 mbar auf. Im Vergleich zu den Schwankungen des atmosphärischen Drucks ist dieser Effekt in vergleichbarer Größenordnung. Es ist daher

angenommen, dass keine signifikante Beeinflussung des Trocknungsprozesses bei der Bewertung der Validität berücksichtigt werden muss.

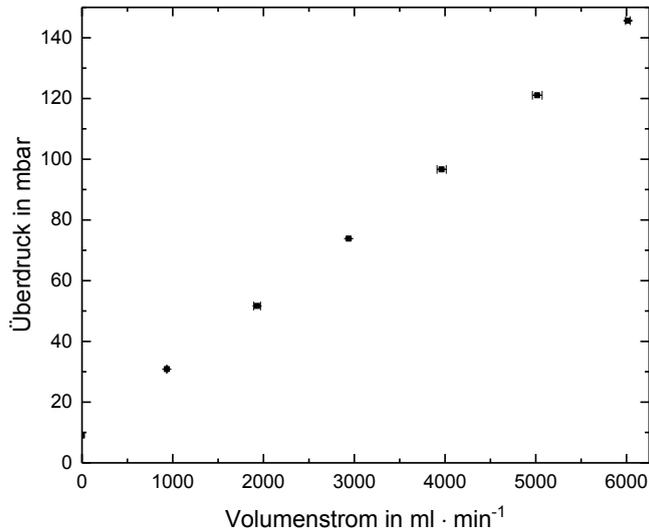


Abbildung 5.2-1: Der Überdruck gegen den Atmosphärendruck im Ofen als Funktion des eingestellten Volumenstroms mitsamt der zugehörigen Messunsicherheit. Von den Messwerten wird der Offset (15 mbar) abgezogen, da ohne eingeschalteten Volumenstrom Umgebungsdruck herrschen sollte.

Entsprechend dem Kapitel 4.4.2.5 wird die Dichtigkeit des Systems getestet, indem ein Überdruck aufgebaut wird. Der genutzte Gasstrom betrug  $0,100 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ , der Zieldruck 300 mbar. Aus der Aufzeichnung des zeitabhängigen Druckanstieg und durch Umstellen der zugehörigen Gleichung 4.4-4 folgt für die Druckkonstante  $k$  der Wert  $1,212 \text{ mbar} \cdot \text{ml}^{-1}$ . Das Volumen des Systems beträgt folglich ungefähr 0,836 l. Nach Abschaltung des Gasstroms verringert sich der Druck. Auf einen anfänglich größeren Druckabfall folgt ein lokal linearer Druckabfall. Die Phase des linearen Druckabfalls ist in Abbildung 5.2-2 dargestellt. Der Steigungsparameter des linearen Fits durch die gezeigten Messpunkte hat den Wert  $-0,012 \text{ mbar} \cdot \text{s}^{-1}$ . Einsetzen dieses Wertes in die Gleichung 4.4-4 ergibt einen Verlustvolumenstrom des Hintergrundgases von ungefähr  $0,60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die minimale Unsicherheit des Massenflussmessers des Trocknungsgasstroms beträgt  $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . In Kombination mit dem Verdünnungsgasstrom ergibt sich eine minimale Unsicherheit des Hintergrundgases von  $12 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Insbesondere weil der Druck bei Anwendung der Methode (siehe Abbildung 5.2-1) deutlich geringer ist als in diesem Test, nehmen Undichtigkeiten keinen nennenswerten Einfluss auf die Messergebnisse.

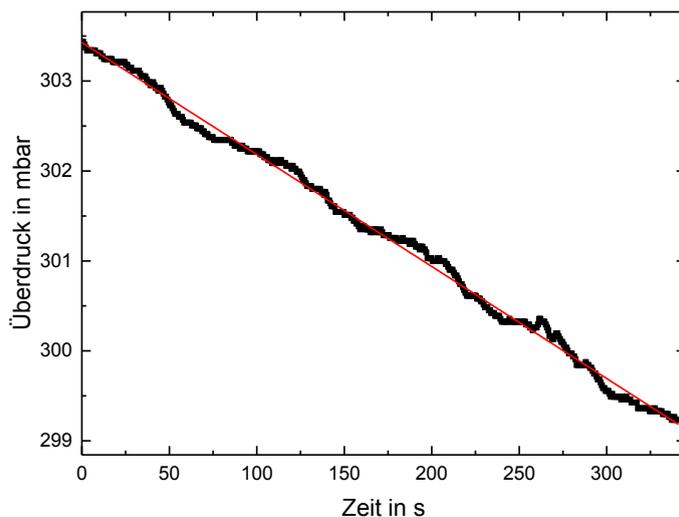


Abbildung 5.2-2: Druckverlust im System als Funktion der Zeit. Die Ausgleichsgerade ist in rot dargestellt.

Für den Massenflussmesser wurde im Kapitel 4.3.2.2, bei der Beschreibung der Unsicherheit von Testgasen, angenommen, dass die Richtigkeit der Anzeige im Rahmen der angegebenen Messunsicherheit streut. Die Streuung der Richtigkeit wurde durch Aufzeichnen über einen langen Zeitraum getestet. Es wird angenommen, dass der angezeigte Wert einer unbekannt, allerdings konstanten systematischen Messunsicherheit unterliegt. Die Auswertung der Daten ergibt, dass die angezeigten Werte einer Streuung von  $\pm 1,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  unterliegen. Dieser Wert wird als Präzision der Richtigkeit des Massenstroms angenommen und ist signifikant kleiner als die gesamte Unsicherheit der Einstellung ( $\pm 7,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Die zugehörige Messung befindet sich in Anhang D.

## 5.2.2 Gaseigenschaften in der Messzelle

Die Gastemperatur (Kapitel 5.2.2.1), der Gasdruck (5.2.2.2) und der Wasseranteil an der Laboratmosphäre (Kapitel 5.2.2.3) beeinflussen die Reliabilität des Systems. Die Einflüsse werden im Folgenden untersucht.

### 5.2.2.1 Temperatur

Aus dem Lambert-Beerschen Gesetz, Gleichung 4.1-1, der Gleichung zur Berechnung der Unsicherheit des erklärten Volumenanteils, Gleichung 4.3-6, und der Mittelwertschätzung für die Auswertung von Extinktionen, Gleichung 4.3-30, geht hervor, dass die Gastemperatur in der Messzelle das Messergebnis beeinflusst.

In einem ersten Versuch wurde untersucht, inwieweit die Gastemperatur im Verdünnern bei einer Änderung des Gesamtvolumenstroms beeinflusst wird. Dazu wurde die Gastemperatur geregelt und am Eingang der Messzelle bei einem Durchfluss von  $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  die Temperatur aufgezeichnet. Diese Messung ergab eine Gastemperatur von  $180 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Eine Änderung des Gasstroms auf  $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  erzeugte eine Störung der

Reglung um 3 °C, deren Einfluss nach 15 Minuten nicht mehr quantitativ nachweisbar war.

In einem zweiten Versuch wurde entsprechend der vorgestellten Methode im Kapitel zur Unsicherheit von Referenzspektren, 4.3.2.3, ein Vergleich des gemessenen Volumenanteils bei 403 K und 453 K Gastemperatur durchgeführt. Entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz für Gase und dem idealen Gasgesetz existiert folgende Relation:  $E \sim p \cdot T^{-1}$ . Daraus folgt, dass eine Temperaturerhöhung gleichzeitig eine Druckerhöhung bewirken muss. Eine Änderung um 50 K entspräche daher einer Druckänderung um den Faktor 1,124. Dies ist in dem vorliegenden offenen System nicht plausibel, weshalb eine geringere Extinktion beziehungsweise Volumenanteil erwartet wird. Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit den Herstellerangaben [78].

Im Versuch wurde ein Volumenanteil von 0,50 Vol.-% 2-Propanol in einem Stickstoffstrom mithilfe des Prüfgasgenerators erzeugt. Aus dieser sollte sich eine Änderung des gemessenen Volumenanteils auf 0,445 Vol.-% ergeben. Statt des erwarteten Absinkens des Messsignals ergab sich die Messkurve, welche in Abbildung 5.2-3 dargestellt ist.

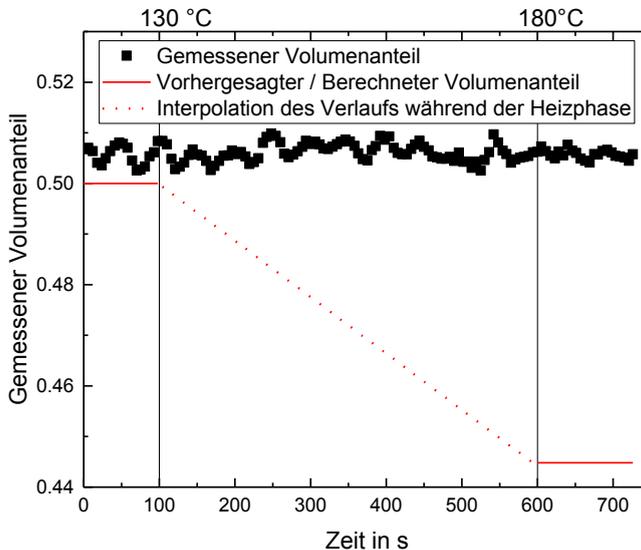


Abbildung 5.2-3: Der gemessene Volumenanteil 2-Propanol als Funktion der Zeit während der Aufheizphase von 403 K auf 453 K. Der Aufheizvorgang beginnt bei 100 s, wobei ein Abfallen um 0,055 Vol.-% innerhalb von 500 s auftreten sollte.

Die Erhöhung der Gastemperatur in der Messzelle bei 100s führt zu keiner signifikanten Änderung des gemessenen Volumenanteils. Basierend auf der Gleichung zur Berechnung der mittleren Extinktion von Testgasen (Gleichung 4.3-30), bedeutet dies, dass der Korrekturterm für die Gasphase in der Messzelle keine Funktion der Temperatur ist:  $\pi(\dot{V}, T) = \pi(\dot{V})$ . Zur Berechnung der Unsicherheit der Mittelwertschätzung für die Auswertung von Extinktionen, Gleichung 4.3-31, wird

$u(T_{gas}) = 0$  angenommen, wodurch der Einfluss auf die Messunsicherheit formal verschwindet.

Das Ausbleiben einer Abweichung ist durch zwei Möglichkeiten zu erklären:

1. Der statische Gasdruck in der Messzelle steigt in der Größenordnung von 100 mbar gegenüber dem Umgebungsdruck an. Dies entspricht einem Druckabfall von  $10 \text{ mbar} \cdot \text{cm}^{-1}$  hinter der Messzelle.
2. Das Messgas wird bei Eintritt in die Messzelle nahezu unverzüglich um 50 K erwärmt.

Eine Bewertung, welcher Vorgang vorliegt, kann im Aufbau experimentell nicht getestet werden und entzieht sich daher einer abschließenden Bewertung.

### 5.2.2.2 Druck

Nach der Gleichung zur Berechnung der erklärten Volumenanteils an einer Messung, Gleichung 4.3-5, und der Gleichung zur Berechnung der mittleren Extinktion eines Analysebereiches, Gleichung 4.3-30, beeinflusst der Gasdruck in der Messzelle das Messergebnis. Der Einfluss wird nach der Methode, welche im Kapitel 4.3.2.3 zur Unsicherheit von Referenzgasen beschrieben wird, gemessen und wird als eine Funktion  $\pi(\dot{V})$  ausgedrückt. Die Funktion gibt eine relative Änderung der gemessenen Extinktion in Abhängigkeit vom eingestellten Volumenstrom an. Diese Änderung entspricht dem Quotienten aus dem erwarteten zum gemessenen Volumenanteil. Der Erwartungswert von  $\pi$  beträgt für den eingestellten Volumenstrom bei der die Kalibrierung des Stoffes durchgeführt wurde 1. Dieser wurde für alle Referenzgasaufnahmen auf  $1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  festgelegt. Im Experiment wurde bei unterschiedlichen Gasströmen 2-Propanol mit einem Volumenanteil von 1,5 Vol.-% erzeugt. Die Resultate sind in Abbildung 5.2-4 gezeigt. Aufgetragen sind die Wertepaare  $(\dot{V}, \pi')$ , deren Zusammenhang durch eine quadratische Funktion  $\hat{\pi}'(\dot{V})$  geschätzt wird. Aus dieser Schätzung ergibt sich eine Abweichung am Punkt  $\hat{\pi}'(1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}) \neq 1$ . Unter der Annahme einer hohen Wiederholbarkeit wird eine Konstante  $c$  eingeführt, um die systematische Verschiebung zwischen Messwert und Erwartungswert zu korrigieren, sodass  $\hat{\pi}'(1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}) + c = \hat{\pi}(1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}) = 1$  gilt. Es ergibt sich die folgende Schätzung  $\hat{\pi}(\dot{V})$  für den Korrekturterm  $\pi(\dot{V})$ :

$$\hat{\pi}(\dot{V}) = 5,24311 \cdot 10^{-4} \cdot \dot{V}_0^2 + 0,00257 \cdot \dot{V}_0 + 0,99497 \quad 5.2-1$$

$\hat{\pi}(\dot{V}_0)$ : Schätzung der Funktion  $\pi(\dot{V}_0)$   
 $\dot{V}_0$ : Hintergrundgasstrom in  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Während Messungen bei geringem Hintergrundgasstrom den Erwartungswert innerhalb der Messunsicherheit bestätigen, widersprechen Messungen bei hohen Strömen dieser Annahme. Entsprechend der Bernoulli-Gleichung resultiert aus dem steigenden dynamischen Druck des Gases ein Absinken des statischen Drucks. Die gemessene Extinktion sinkt, wodurch ein zu geringer Volumenanteil ausgegeben wird. Dies wird durch die Funktion  $\hat{\pi}(\dot{V})$  korrigiert. Im gesamten Messbereich des Systems

beträgt die Abweichung zwischen (-0,5 – 2,5) % im Vergleich zu den Einstellungen bei Kalibrierung des Spektrometers.

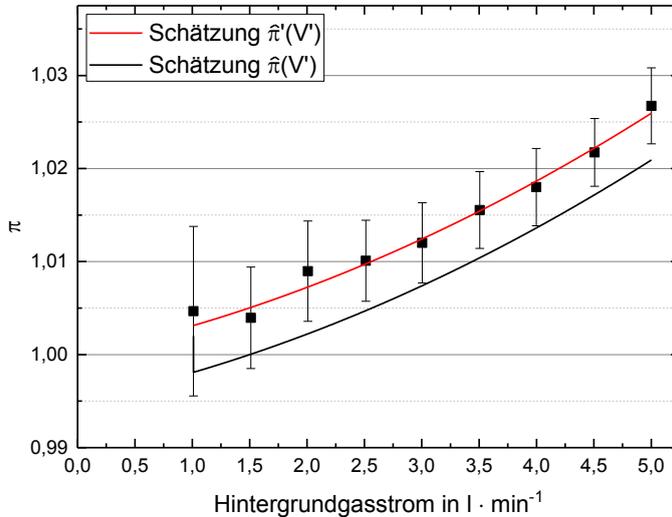


Abbildung 5.2-4: Dargestellt ist der Verlauf der Korrekturterme  $\hat{\pi}$  und  $\hat{\pi}'$  als Funktion des Hintergrundgasstroms. Aus den Messergebnissen (schwarze Quadrate) ergibt sich die quadratische Schätzung  $\hat{\pi}'$  (rot). Unter der Annahme hoher Wiederholbarkeit wird diese durch eine Konstante  $c$  korrigiert, sodass bei einem Volumenstrom von  $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  die Kurve den Wert  $\hat{\pi}' + c = \hat{\pi} = 1$  schneidet. Die Kurve  $\hat{\pi}$  ist die korrigierte Schätzung (schwarz)

### 5.2.2.3 Volumenanteil Wasser aus der Laboratmosphäre

Der gemessene Volumenanteil des Wassers in der Laboratmosphäre ist in Abbildung 5.2-5 dargestellt. Die Standardabweichung des Signals beträgt 0,05 Vol.-%. Dieser Wert ist signifikant für die Auswertung, sofern die Spülung des Spektrometers fehlerhaft ist. Zur Überprüfung wurde die Messzelle für mehrere Stunden mit intern entfeuchteter Luft durchströmt und der gemessene Wasseranteil vom Spektrometer aufgezeichnet. Das Resultat ist in Abbildung 5.2-6 graphisch dargestellt. Die Fluktuationen dieser Messung sind in derselben Größenordnung wie der Wasseranteil in der entfeuchteten Luft (ungefähr 0,001 Vol.-%). Dieser errechnet sich aus dem Taupunkt, welcher institutsseitig mit  $(-65 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}$  angegeben wird.

Obwohl diese Fluktuation gering erscheint, zeigt sich, dass die Spülung einen Einfluss auf die Messung nimmt. Eine Änderung des mittleren Wasseranteils im Hintergrund um 0,001 Vol.-% entspricht für eine halbstündige Wassermessung einer Abweichung von 0,36 mg. Für nicht unübliche Wasseranteile in Proben von einigen Dutzenden Milligramm ergeben sich Unsicherheiten aus der institutsinternen Entfeuchtung in der Größenordnung von einigen Promille. Bei der Messung und Kalibrierung von Wasser wird daher  $u(\varphi_{\text{sonstige}}) = 0,001 \text{ Vol.-%}$  berücksichtigt.

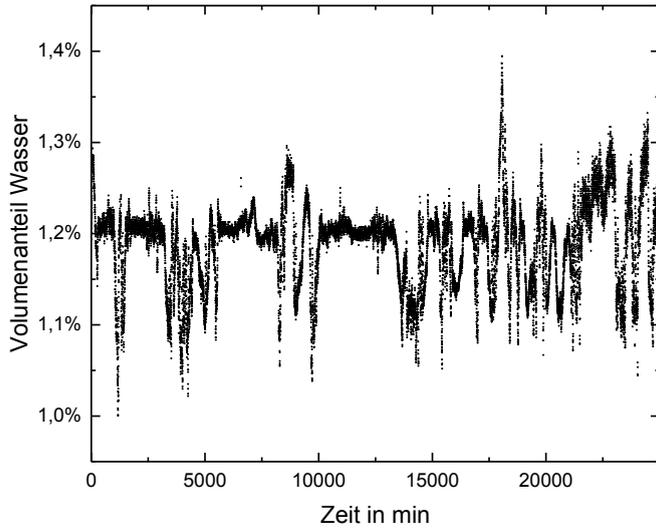


Abbildung 5.2-5: Der Volumenanteil des Wassers an der Laboratmosphäre aufgetragen gegen die Zeit. Der Wert stimmt mit dem berechneten Wert aus der relativen Luftfeuchtigkeit überein.

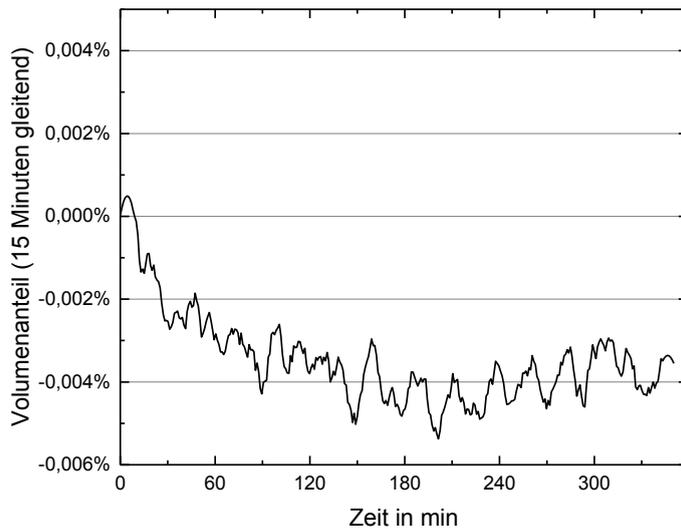


Abbildung 5.2-6: Gemessener Volumenanteil von Wasser in der institutsintern entfeuchteten Luft durch das Spektrometer als Funktion der Zeit. Negative Werte entsprechen einer gegenüber der Kalibrierung verminderten Wassermenge im Gas.

Zusammenfassung zu Kapitel 5.2:

- Bei üblichen Volumenströmen existiert ein geringer Druckanstieg im Trocknungssofen
- Die vorliegende Undichtigkeit im System nimmt keinen signifikanten Einfluss
- Die Präzision der Massenflussmesser ist fast sechs Mal kleiner als laut Herstellerangaben
  - Angegebene Unsicherheit wird auf eine schwache Richtigkeit zurückgeführt
- Einfluss der Gastemperatur in der Messzelle zeigt keine Beeinflussung des Messsignals
- Einfluss des Gasdrucks in der Messzelle zeigt eine Abweichung im Messbereich von 2,5 %
  - Einführung des Korrekturfaktors  $\pi$
- Schwankungen im Volumenanteil des Wasser bei Aufnahme einer leeren Messzelle sichtbar
  - Schwankungen wesentlich geringer als Luftfeuchte im Labor
  - Schwankungen entstehen durch Fluktuation in der bereitgestellten entfeuchteten Luft

### 5.3 KALIBRIERUNG DES SPEKTROMETERS

Dieses Kapitel beinhaltet die Bestimmung der Messunsicherheit, die auf die Kalibrierung des Spektrometers zurückzuführen ist. Im Unterkapitel 5.3.1 wird die Unsicherheit hergeleitet, welche sich bei der Einstellung eines Substanzvolumenstroms ergibt. Das Unterkapitel 5.3.2 behandelt den Einfluss der Beheizung der Injektionsstelle. In Kapitel 5.3.3 wird die Unsicherheit bei der Aufnahme von Referenzgasspektren berechnet. Das Kapitel 5.3.4 schätzt den Zusammenhang von Extinktion und Volumenanteil. Das Kapitel schließt mit der Überprüfung der Linearisierung von Referenzspektren ab.

#### 5.3.1 Substanzvolumenstrom

Dieses Unterkapitel zeigt die Bestimmung der Unsicherheit von eingestellten Substanzvolumenströmen (siehe Kapitel 4.3.2.1). Nach dieser wird eine Spritze in ein poröses Medium entleert, wobei die Massenzunahme gravimetrisch gemessen wird. Für diverse Abbildungen und Rechnungen wird eine Beispielmessung mit einer Beispielspritze herangezogen. Genutzt wird eine 1 ml Spritze, welche mit Wasser bei Raumtemperatur befüllt ist. Die eingestellte Vorschubgeschwindigkeit der Spritzenpumpe beträgt im gezeigten Beispiel  $1,2 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Die Bestimmung der Unsicherheit beginnt mit der Aufnahme der Massenzunahme eines Gefäßes durch die Dosierung eines flüssigen Stoffes bei Raumtemperatur. Diese Zunahme ist als Funktion der Zeit in Abbildung 5.3-1 gezeigt und bestätigt die Erwartung eines linearen Verlaufs. Des Weiteren wird nachgewiesen, dass sich der Massenverlust nach Abschaltung des Massenstroms innerhalb der Unsicherheit der Waage bewegt. Die Vergrößerung eines Ausschnitts linearer Steigung weist auf lokal systematische Abweichungen hin. Es ist zu berücksichtigen, dass die Unsicherheit der Waage in der dynamischen Anwendung schlechter ist, als für statische

Messungen angenommen wird. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass Luftbewegungen die Wiegung beeinträchtigen können, da die Waage nicht komplett verschlossen werden kann. Zusätzlich sind Fluktuationen im Wasserstrom zwischen Kanüle und porösem Medium sichtbar, welche die Messwerte beeinflussen. Aus der genutzten Methode resultiert folglich eine Überschätzung der Unsicherheit.

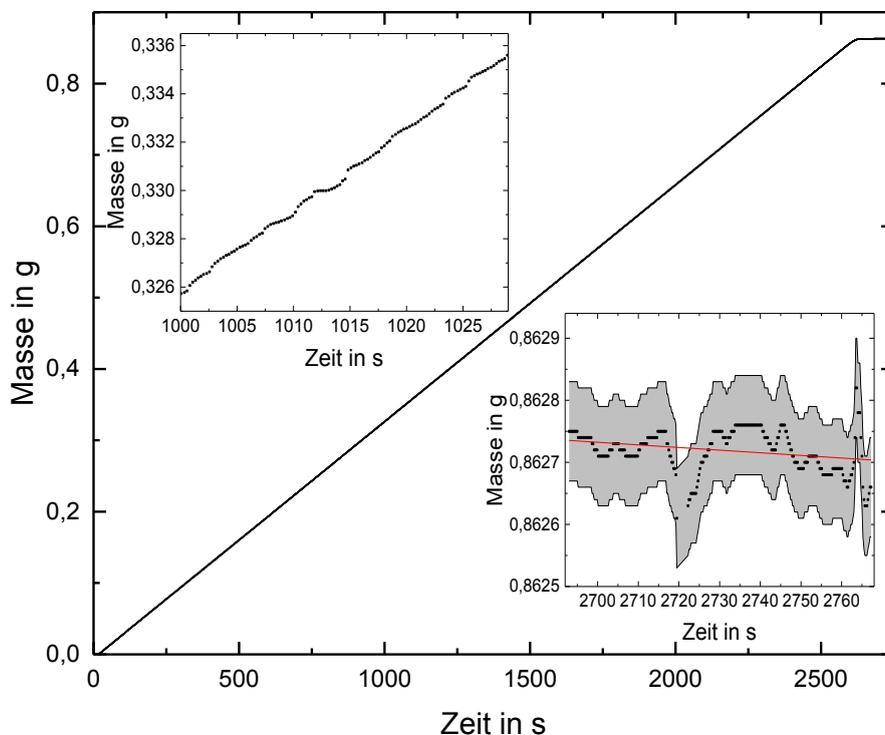


Abbildung 5.3-1: Aufgezeichnete Massenzunahme des Gefäßes bei Dosierung von Wasser mittels Spritzenmodul. Über die gesamte Messzeit zeigt sich ein linearer Verlauf, für hohe Auflösungen ergeben sich Unregelmäßigkeiten (Vergrößerung oben rechts). Die Vergrößerung unten rechts zeigt keine signifikante Massenabnahme, nach Ende des Massenstroms.

Die Abweichungen werden in dieser Arbeit als die Unsicherheit des Substanzstroms gewertet. Betrachtet man die Residuen zur Ausgleichsgeraden der Massenzunahme, ist kein signifikanter systematischer Effekt erkennbar. Die Residuen bewegen sich innerhalb der Messunsicherheit der Waage annähernd normalverteilt. Sie sind in Abbildung 5.3-2 dargestellt. Bei der Erzeugung von Referenzspektren wird die Substanz für 180 s aufgenommen. In diesem Kontext wird das Messsignal aus Abbildung 5.3-1 in 180 s Intervalle aufgeteilt. Die Intervalle werden separat voneinander mithilfe einer Anpassung, wie in den Gleichungen 4.3-15 und 4.3-16 beschrieben, ausgewertet. Der Schätzwert des Massenstroms (siehe Gleichung 4.3-17) und die zugehörige Unsicherheit (siehe Gleichung 4.3-18) werden berechnet. Im Beispielerperiment folgt aus 50 Intervallen der Schätzwert  $\hat{m} = 1,193706 \pm 0,002015 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ . Gleichung 4.3-19 beschrieb die kombinierte Unsicherheit des Substanzvorschubs, welche mit

$\hat{\mu}(u(\hat{m}_{gem,j})) = 0,000284 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$  eine kombinierte Messunsicherheit von  $u_K(\hat{m}_{gem,j}) = 0,002035 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$  ergibt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3-3 dargestellt. Unter Ausschluss der Ausreißer bei  $1,198 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$  und dem Ausreißer bei  $1,188 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$  ergibt sich eine Normalverteilung. Diese wird für die weitere Berechnung angenommen.

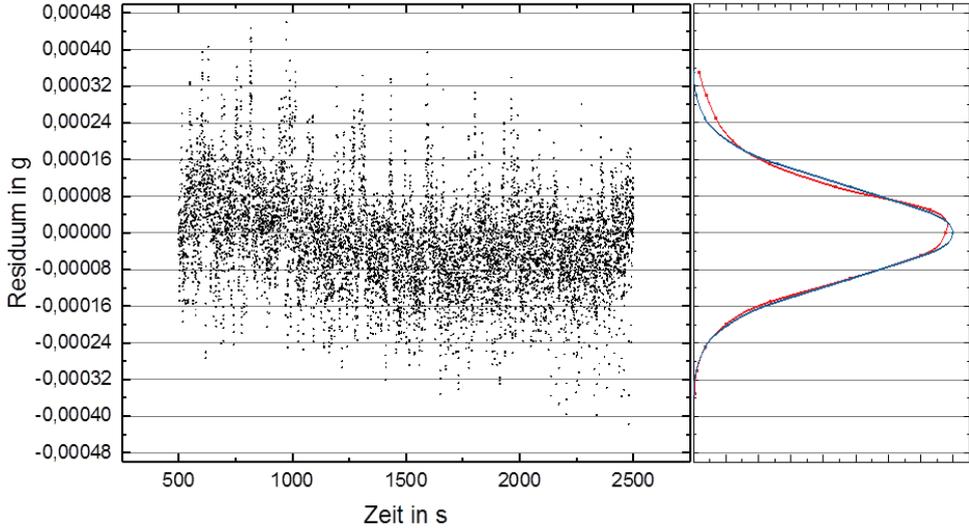


Abbildung 5.3-2: Residuum bei Anwendung eines linearen Fits auf die Messdaten aus Abbildung 5.3-1 als Funktion der Zeit. Es zeigt sich eine nicht signifikante Verschiebung innerhalb der Messunsicherheit der Waage im Verlauf der Zeit. In der rechten Abbildung ist die Dichteverteilung der Residuen aufgetragen (rot). Im Vergleich zur Normalverteilung zeigt sich eine geringfügige Linksschiefe.

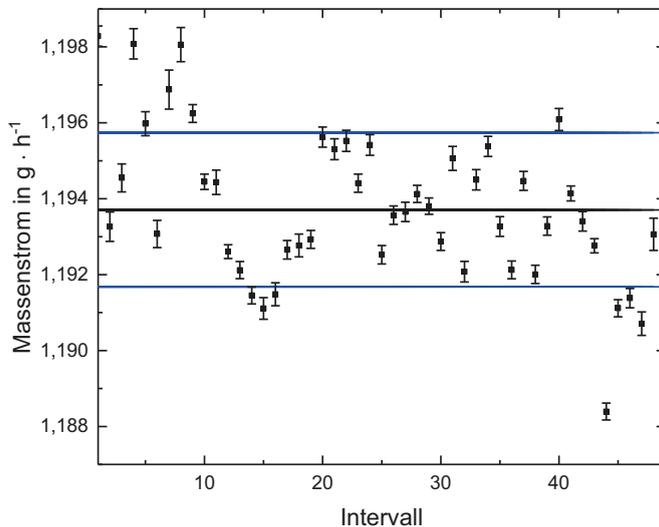


Abbildung 5.3-3: 180 s - Intervalle gemessener Massenströme für wiederholende Messungen des tatsächlichen Massenstroms von Wasser bei Verwendung der Spritzenpumpe. Der Mittelwert (schwarz) und die Standardmessunsicherheit (blau,  $k = 1$ ) sind dargestellt.

Zur Konsistenz der Methode werden die Massenströme in Volumenströme umgerechnet, sodass die Angabe von Volumenanteilen möglich ist. Die Umrechnung unterliegt der Schwankung der Dichte der dosierten Substanz. Der Einfluss der Dichte wurde in Gleichung 4.3-20 formuliert. Die mittlere Labortemperatur beträgt  $(23,0 \pm 0,1)$  °C. Die Dichte von Wasser beträgt für diese Werte  $\rho = 0,997751 \pm 0,00023$  Kg · m<sup>3</sup>. Aus Gleichung 4.3-20 folgt für das Beispiel ein geschätzter Volumenstrom von  $\hat{V} = 1,19640 \pm 0,00204$  ml · h<sup>-1</sup>. Der Einfluss der Dichteänderung, die durch eine Temperaturänderung von 0,1 °C resultiert, ist daher eine Größenordnung kleiner als die Unsicherheit der Spritzenpumpe und wird daher vernachlässigt.

Entsprechend dem gezeigten Beispiel werden für verschiedene Vorschubeinstellungen der Spritzenpumpe Vorschubschätzungen ermittelt. Die Kalibriergerade errechnet sich aus einer Anpassung (siehe Gleichung 4.3-21). Die zur Kalibrierung des Spektrometers genutzte 1 ml Spritze folgt der Schätzfunktion:

$$\hat{V}_{ein}(\hat{V}; \hat{a}, \hat{b}) = \hat{V} \cdot 1,00224 + 0,00125 \quad 5.3-1$$

Die Unsicherheit des eingestellten Wertes folgt aus Gleichung 4.3-22. Im interpolierten Bereich herrscht Homoskedastizität (vereinfacht: gleiche Varianz). Für die kombinierte Unsicherheit ergibt sich  $u_K(\hat{V}) = 0,00204$  ml · h<sup>-1</sup>. Statt der Unsicherheit des eingestellten Werts, ist die Unsicherheit des tatsächlichen Vorschubs entscheidend. Diese entspricht der Unsicherheit der inversen Kalibrierfunktion. Die Funktion ist bedeutend für die Anwendung zur Erzeugung von Testgasen zur Kalibrierung des Spektrometers. Ihre Ausgangsgröße ist der Schätzwert des mittleren Vorschubs zu einer vorgenommenen Einstellung. Die zugehörige Unsicherheit ist in Abbildung 5.3-4 dargestellt. Die Unsicherheit steigt im linken, extrapolierten Bereich an. Aufgrund der geringen Änderung der Unsicherheit und den allgemeinen Problemen von Extrapolationen wird in der Anwendung ein konstanter Unsicherheitswert für alle Werte von  $u(\dot{V}_{i,fl}) \equiv u(\hat{V}) = 0,00206$  ml · h<sup>-1</sup> angenommen.

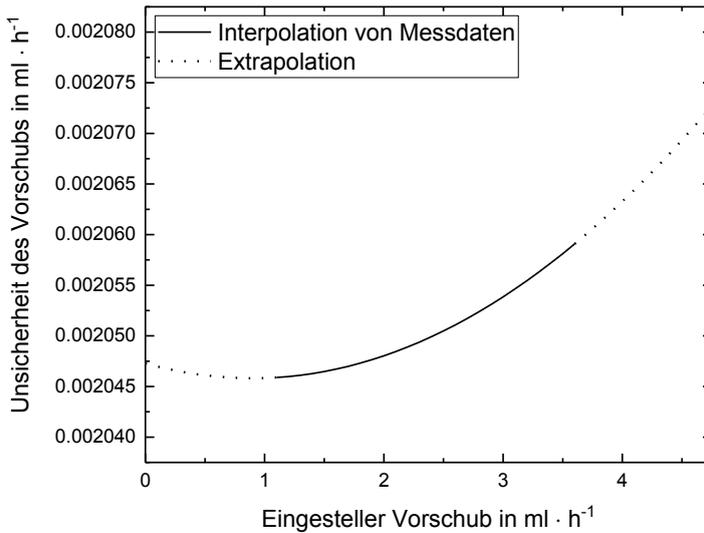


Abbildung 5.3-4: Berechnete Unsicherheit des flüssigen Volumenstroms als Funktion des eingestellten Vorschubs der Spritzenpumpe.

### 5.3.2 Einfluss der Injektionsstelle

Die Dichteänderung aufgrund der Temperaturänderung einer dosierten Substanz durch den Injektionspunkt wurde bereits in Kapitel 4.3.1.5 genannt. Die Methode zur Messung des Werts erfolgt mithilfe eines Thermoelements, das während der Nutzung des Prüfgasgenerators an die verwendete Spritze geklebt ist (siehe Kapitel 4.3.2.2). Die Injektion mithilfe der Spritzenpumpe erfolgt am Injektionspunkt in den Trocknungsgasstrom bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $1 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ . Es ist ein zeitabhängiger Temperaturanstieg zu erwarten, da ein Wärmeübergang von der beheizten Injektionsstelle zur Spritze vorliegt. Dieser hängt von der Temperatur der Injektionsstelle ab. Die hierbei ermittelte Unsicherheit der Temperaturbestimmung fließt über die Dichte in die Unsicherheit des erzeugten Referenzgases (Gleichung 4.3-29) ein. Der Korrekturterm  $\kappa$  (siehe Gleichung 4.3-26) korrigiert den systematischen Effekt der Erwärmung.

Das Ergebnis der Messung bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 5.3.5 dargestellt. Die Temperatur ist als Funktion der Zeit aufgetragen. Mit höherer Temperatur an der Injektionsstelle steigt die Wartezeit, bis sich eine konstante Temperatur einstellt. Damit einhergeht eine längere Wartezeit bis zuverlässige Referenzgase erzeugbar sind. Bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  empfiehlt sich eine Wartezeit von 10 Minuten, bei  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Wartezeit von 15 Minuten und für  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Wartezeit von 20 Minuten.

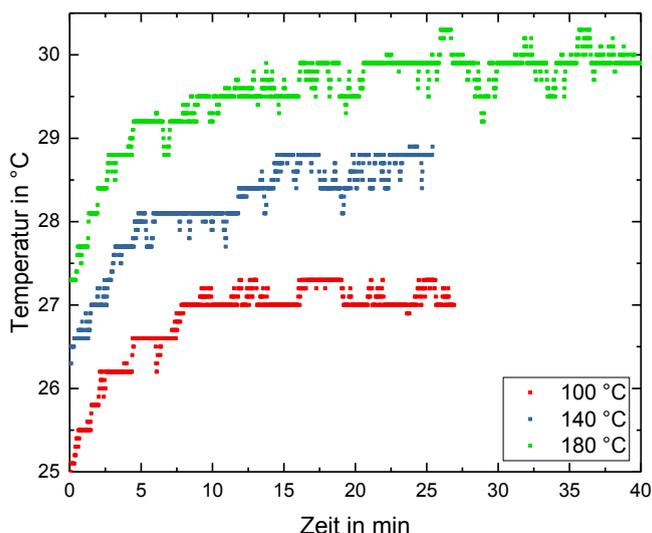


Abbildung 5.3-5: Temperaturerhöhung der zu kalibrierenden Flüssigkeit als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen der Injektionsstelle. Der Vorschub beträgt in allen Fällen  $0,278 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Tabelle 5.3-1: Änderung des Korrekturfaktors  $\kappa$ , in Abhängigkeit von der Temperatur der Injektionsstelle.

$\vartheta_{\text{gas}}$ in °C	$\Delta\vartheta_{i,fl}$ in °C	$\Delta\rho_{i,fl}$ in $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\kappa$
23	-	0,997541	1
100	27,3	0,996461	0,998917
140	28,9	0,995976	0,998431
180	30,2	0,99559	0,998044

Die Kurven in Abbildung 5.3-5 zeigen eine Temperaturänderung der Substanz vor Eintritt in das System. Dort findet ein Wärmetransport vom Hintergrundgas über die Kanüle in die Substanz statt. Dieser Effekt wird durch den Wärmeübergang Luft – Stahl begrenzt. Der Wärmeübergangskoeffizient wird mit  $h = 20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  abgeschätzt. Die Oberfläche der Kanüle im Gasstrom beträgt  $A = 68 \text{ mm}^2$  und der minimal eingestellte Wasserstrom durch die Kanüle  $\dot{V}_K = 1 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1} = 0,278 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Mit der Dichte, der Wärmekapazität und dem Temperaturunterschied zwischen Kanüle und Hintergrundgas ergibt sich ein Temperaturanstieg nach Gleichung 5.3.2:

$$\Delta\vartheta_{i,fl} = \frac{h \cdot \Delta T_{GK} \cdot A_K}{\rho_{i,fl} \cdot c_{i,fl} \cdot \dot{V}_K} \quad 5.3-2$$

- $\Delta\vartheta_{i,fl}$ : Anstieg der Substanztemperatur in K
- $h$ : Wärmeübergangskoeffizient in  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\Delta\vartheta_{GK}$ : Temperaturunterschied zwischen Kanüle und Gas in K
- $A_K$ : Außenoberfläche der Kanüle in  $\text{m}^2$
- $c_{i,fl}$ : Spezifische Wärmekapazität der Flüssigkeit  $i$  in  $\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\dot{V}_K$ : Volumenstrom durch die Kanüle in  $\text{mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Der maximale Temperaturunterschied zwischen Kanüle und Hintergrundgas beträgt für Wasser 150 °C. In dieser konservativen Schätzung resultiert ein Temperaturanstieg von 0,17 K der zu kalibrierenden Flüssigkeit aufgrund des Wärmeübertrags aus dem Hintergrundgas. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3-1 gelistet. Die Unsicherheit der Dichte wird nicht berücksichtigt, da eine Änderung der Flüssigkeitstemperatur um 0,1 K, keinen signifikanten Beitrag zur Vorschubunsicherheit leistet. Dies wurde bereits im vorigen Kapitel für Wasser gezeigt. Die relative Abweichung der Dichteänderung durch den Wärmeeintrag aus dem Hintergrundgas beträgt weniger als 0,2 %. Der Betrag wird in der Schätzung der Gesamtunsicherheit berücksichtigt. Ein experimenteller Nachweis ist aufgrund des geringen Unterschieds nicht möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wird in einem ersten Ansatz angenommen, dass sich der Wert von  $\kappa$  auf beliebige Stoffe übertragen lässt.

### 5.3.3 Aufnahme von Referenzgasspektren

Aus den Ergebnissen der beiden vorigen Unterkapitel und unter Berücksichtigung der Gaseigenschaften in der Messzelle (Kapitel 5.2.2) lassen sich die Unsicherheiten bei der Aufnahme von Referenzgasspektren berechnen. Die in diesem Kapitel genutzten Werte  $\dot{V}_{Trocknung} = 0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\dot{V}_{Verdünnung} = 1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\kappa = 1$  stellen keine Einschränkung der Allgemeingültigkeit der formulierten Gleichungen dar. Sie dienen der Darstellbarkeit von Ergebnissen.

Die Unsicherheit des Substanzvolumenstroms wurde in Abbildung 5.3-4 dargestellt. Dieser wird mit  $u(\dot{V}_{i,fl}) = 0,00206 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$  angenommen. Der gasförmige Substanzstrom wird aus Gleichung 4.3-26 mit der Unsicherheit aus Gleichung 4.3-27 berechnet. In Abbildung 5.3-6 sind die gasförmigen Substanzflüsse als Funktion des flüssigen Volumenstroms für unterschiedliche zu kalibrierende Substanzen dargestellt. Der Unterschied von Wasser und Kohlenwasserstoffen ist deutlich erkennbar. Der Unterschied ist insbesondere dadurch gegeben, dass zur Erzeugung des gleichen Volumenanteils von Wasser in Stickstoff ein geringerer Vorschub nötig ist. Die Kohlenwasserstoffe werden in Abbildung 5.3-7 und im Weiteren durch Isopropanol repräsentiert.

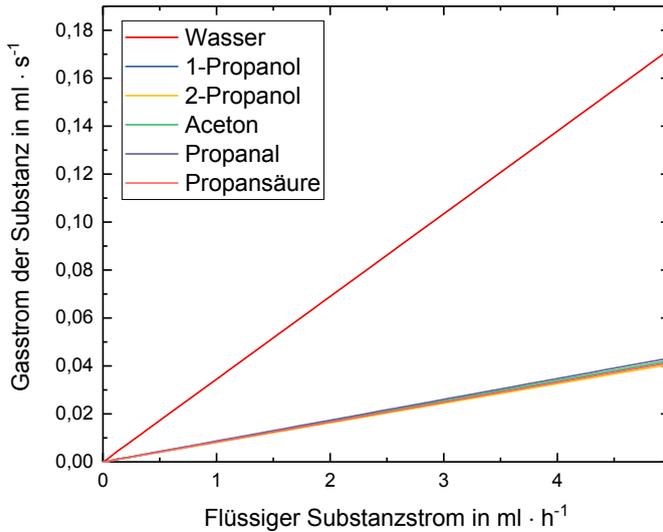
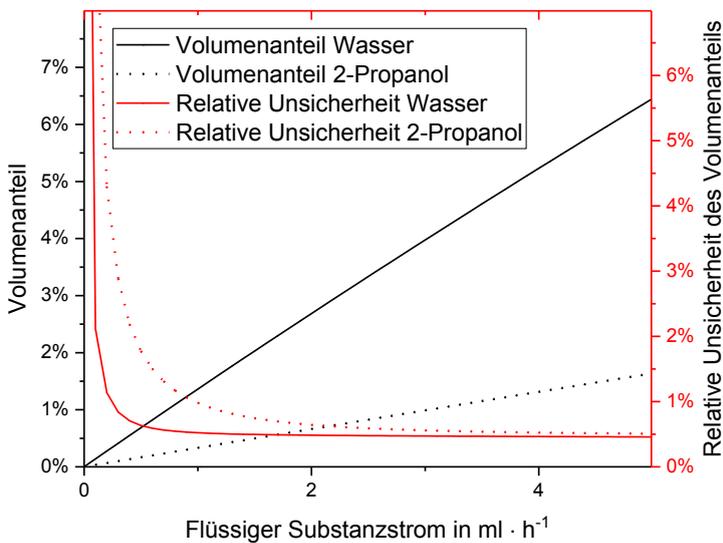


Abbildung 5.3-6: Gasstrom der Substanz als Funktion des flüssigen Substanzstroms.

Abbildung 5.3-7: Volumenanteil eines generierten Substanzstroms als Funktion des flüssigen Substanzstroms für Wasser und 2-Propanol. Für die Berechnung wurde als Hintergrundgasstrom  $1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  angenommen. Auf der Sekundär-Achse ist die relative Unsicherheit aufgetragen.

Die Unsicherheit der Referenzgasspektren besteht nach Gleichung 4.3-12 neben der Unsicherheit in der Testgaserzeugung aus der Unsicherheit der Gastemperatur in der Messzelle. Die Existenz einer zufälligen Unsicherheit  $u(T_{gas})$  konnte nicht nachgewiesen werden und wurde deshalb zu null definiert (siehe Kapitel 5.2.2.1). Die ermittelten empirischen Standardabweichungen des Hintergrundrauschens sind in Tabelle 5.3-2 gelistet:

Tabelle 5.3-2: Empirische Standardabweichung des Spektrometer-Rauschens  $u(E_{\lambda,0,t})$ 

Messzeit t/s	$u(E_{\lambda,0,t})$
1	0,00014
5	0,00006
20	0,00004
60	0,00004
180	0,00004
300	0,00003

Aus den bestimmten empirischen Standardabweichungen wird der Standardfehler des Mittelwerts berechnet. Für die Aufnahme von Referenzspektren ergibt sich die Unsicherheit aufgrund des Nullspektrums (siehe Gleichung 4.3-32).

$$u(E_{\lambda,0}) = \left[ \left( \frac{0,00003}{\sqrt{\frac{900 \text{ cm}^{-1}}{7,72 \text{ cm}^{-1}}}} \right)^2 + \left( \frac{0,00004}{\sqrt{\frac{900 \text{ cm}^{-1}}{7,72 \text{ cm}^{-1}}}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0,000005 \quad 5.3-3$$

$u(E_{\lambda,0})$ : Unsicherheit des Nullspektrums

Bei der Aufnahme von Referenzgasspektren von Wasser muss zusätzlich der Term  $\varphi_{sonstige} = 0,001 \%$  berücksichtigt werden. Dieser wurde in Kapitel 5.2.2.3 gemessen. Gleichung 4.3-33, welche die Unsicherheit der Extinktion von Referenzgasen beschreibt, vereinfacht sich zu Gleichung 5.3-4:

$$u(E_{Ref}) = \left[ 0,000005^2 + 19,9050 \cdot \mu_A \left( \varepsilon^{\#2}(\varphi_{i,tg}) \right) \cdot \left( u(\varphi_{i,tg}) + \varphi_{sonstige} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad 5.3-4$$

$u(E_{Ref})$ : Unsicherheit der Extinktion von Referenzspektren  
 $\mu_A \left( \varepsilon^{\#2}(\varphi_{i,tg}) \right)$ : Mittlerer angepasster Extinktionskoeffizient im Analysenbereich für einen Testgasvolumenanteil von Stoff  $i$   
 $\varphi_{i,tg}$ : Volumenanteil von Stoff  $i$  im Testgas  
 $\varphi_{sonstige}$ : Korrekturterm für Wasserreferenzgase

Die Lösung von Gleichung 5.3-4 erfordert die Kenntnis des molaren Extinktionskoeffizients.

#### 5.3.4 Zusammenhang von Extinktion und Volumenanteil

In Kapitel 4.3.2.3 wurde der Zusammenhang zwischen der geschätzten mittleren Extinktion in einem Analysebereich  $\mu_A(E)$ , dem mittleren geschätzten Extinktionskoeffizient in diesem Bereich  $\mu_A(\varepsilon)$  und dem Volumenanteil  $\varphi_{i,tg}$  hergestellt (Gleichung 4.3-30). Nach Gleichung 4.3-34 (lineare Interpolation zwischen Referenzgasen) ist der Steigungsparameter einer linearen Interpolation zwischen den

geschätzten mittleren Extinktionen zweier Referenz-Volumenanteilen eine Schätzung des mittleren Extinktionskoeffizients  $\mu_A(\varepsilon)$  im beschriebenen Auswertungsbereich.

In Tabelle 5.3-3 sind die mittleren Extinktionen aus den genutzten Referenzspektren gelistet. Die Qualität der Schätzung ist aus der Linearität des Extinktionskoeffizients über verschiedene Konzentrationsbereiche hinweg bewertbar. Die Unsicherheit des Extinktionskoeffizients ist in Tabelle 5.3-3 nicht angegeben. Aufgrund der Linearität von Extinktion und Extinktionskoeffizient ergibt sich der Wert der Unsicherheit aus der Multiplikation der relativen Unsicherheit der Extinktion und dem zugehörigen Extinktionskoeffizienten. Die Unsicherheit befindet sich in der Größenordnung von  $0,005 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  für organische Lösungsmittel. Für Wasser beträgt die Unsicherheit der molaren Extinktionskoeffizients  $0,0002 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ein geringerer molarer Extinktionskoeffizient bedeutet bei demselben Volumenanteil eine geringere gemessene Extinktion. Daraus folgt ein größerer Einfluss der Extinktion vom Hintergrundgas auf die Auswertegenauigkeit, weshalb Stoffe mit kleinen molaren Extinktionskoeffizienten quantitativ unpräziser bestimmbar sind als jene mit hohem. Für diese Arbeit bedeutet dies, dass die Auswertung von Wasser weniger präzise ist als die Auswertung von organischen Lösungsmitteln. In dieser Ursache begründet steigt die relative Unsicherheit von Wasser bei 1 Vol.-% von 0,61 % auf 0,70 %, während jene von organischen Lösungsmitteln lediglich von 0,47 % auf 0,48 % anwächst. Über alle Stoffe hinweg sind keine unerwarteten Abweichungen festzustellen. Insbesondere für organische Stoffe ist daher nicht davon auszugehen, dass die Abweichung von linearisierten Daten im Bereich von 2 % zu erwarten ist.

Tabelle 5.3-3: Mittlere Extinktion und die daraus ergebende Extinktion für die verwendeten Stoffe und verschiedene Volumenanteile. Des Weiteren sind die absolute und die relative Unsicherheit der Extinktion angegeben.

Stoff	$\varphi/\%$	$\mu_A(E)$	$\mu_A(\varepsilon)/\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$u(\mu_A(E))$	$u_{rel}(\mu_A(E))$	
1-Propanol	1 %	0.054049	1.211458	0.000262	0.48 %	
	2 %	0.108100	1.211470	0.000515	0.48 %	
	3 %	0.161752	1.208500	0.000762	0.47 %	
2-Propanol	1 %	0.047944	1.074615	0.000232	0.48 %	
	2 %	0.096010	1.075980	0.000458	0.48 %	
	3 %	0.143715	1.073743	0.000677	0.47 %	
	4 %	0.191557	1.073388	0.000893	0.47 %	
Aceton	1 %	0.055214	1.237569	0.000268	0.49 %	
Propan	1 %	0.044788	1.003868	0.000217	0.48 %	
Propanal	1 %	0.041088	0.920951	0.000199	0.48 %	
Propansäure	1 %	0.100154	2.244860	0.000485	0.48 %	
	Wasser	1 %	0.001958	0.043893	0.000014	0.70 %
		2 %	0.003457	0.038748	0.000019	0.56 %
	4 %	0.006484	0.036332	0.000032	0.50 %	

Als Folge der Quantifizierung des molaren Extinktionskoeffizienten sind lineare Gleichungen für den Zusammenhang von Extinktion und Volumenanteil formulierbar. Die Gleichungen sind in Tabelle 5.3-4 gelistet.

Tabelle 5.3-4: Schätzungen des Volumenanteils als Funktion der Extinktion für verschiedene Stoffe.

Stoff	Bereich	Gleichung
1-Propanol	0 – 4 %	$\varphi(E) \approx E \cdot (\pi \cdot 5,40)^{-1}$
2-Propanol	0 – 4 %	$\varphi(E) \approx E \cdot (\pi \cdot 4,80)^{-1}$
Aceton	<=1%	$\varphi(E) \approx E \cdot (\pi \cdot 5,52)^{-1}$
Propan	<=1%	$\varphi(E) \approx E \cdot (\pi \cdot 4,48)^{-1}$
Propanal	<=1%	$\varphi(E) \approx E \cdot (\pi \cdot 4,11)^{-1}$
Propansäure	<=1%	$\varphi(E) \approx E \cdot (\pi \cdot 10,02)^{-1}$
Wasser	<=1 %	$\varphi(E) \approx E \cdot (\pi \cdot 0,20)^{-1}$
	1 – 2 %	$\varphi(E) \approx E \cdot (\pi \cdot 0,17)^{-1}$
	2 – 4 %	$\varphi(E) \approx E \cdot (\pi \cdot 0,16)^{-1}$

### 5.3.5 Linearisierung von Referenzspektren

Die Prüfung der Linearisierung von Referenzspektren erfolgt über eine Messung erzeugter Prüfgase mit anschließender Ausgleichsrechnung wie sie in Kapitel 4.3.2.4 beschrieben wurde.

Aus Tabelle 5.3-3 geht hervor, dass insbesondere die Linearität von Wasser im Bereich von weniger als 1 Vol.-% geprüft werden muss. Für Wasser ist eine Linearisierung mit Calmet vom Hersteller jedoch nicht empfohlen und wurde nicht angewendet. Im Rahmen dieser Arbeit beschränkt sich die Methode daher auf die Überprüfung der Linearität von Alkoholen.

Als Testgase wurde 2-Propanol verwendet. Die experimentell bestimmten Werte (siehe Anhang I) werden einer Anpassung unterzogen (siehe Gleichung 4.3-35). Es ergibt sich ein linearer Verlauf mit dem Steigungsparameter  $\hat{a} = 0,9988 \pm 0,0046$  und mit dem Verschiebungsparameter  $\hat{b} = 1,8297 \cdot 10^{-5} \pm 2,8780 \cdot 10^{-5}$ . Dieser Verlauf entspricht innerhalb der Unsicherheit dem erwarteten Verlauf ( $\hat{a} = 1, \hat{b} = 0$ ). Der Chi-Quadrat-Test ergibt den Wert  $\chi^2 = 1,83 < \chi_{krit}^2$ . Die Residuen besitzen keine Systematik. In Folge dieser Resultate wird davon ausgegangen, dass die Linearisierung keinen nennenswerten Beitrag zur Messunsicherheit beisteuert. Für die Unsicherheit der Kalibrierung gilt infolgedessen:  $u(\varphi_{Kal}) \approx u(\varphi_{i,tg})$ . Als Schätzwert der Unsicherheit  $u(\varphi_{Lin})$  aus Gleichung 4.3-37 wird der Standardfehler der gemessenen Volumenanteile genutzt. Dieser beträgt 0,00026 % bei  $\varphi = 0,500$  %.

Zusammenfassung zu Kapitel 5.3:

- Unsicherheit des Substanzvolumenstroms zu  $0,002 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$  bestimmt
- Temperatur der Injektionsstelle hat einen Einfluss auf die Kalibrierung des Spektrometers
  - Wartezeiten müssen eingehalten werden
- Unsicherheit von Referenzgasen beträgt ungefähr 0,5 % bei Volumenanteilen  $> 1 \%$
- Unsicherheit der Referenzspektren ergibt sich als Funktion des:
  - Extinktionskoeffizientens
  - eingestellten Soll-Volumenanteils
- Bestimmung des Extinktionskoeffizienten durch Auswertung von Referenzspektren
- Formulierung individueller Gleichungen, welche Extinktion und Volumenanteil verknüpfen
- Unsicherheit der automatischen Linearisierung in Calcmet™ kaum nachweisbar
- Unsicherheit der Kalibrierung ist ungefähr gleich zur Unsicherheit der Testgaserzeugung

## 5.4 ERGEBNIS UND AUSWERTUNG VON MESSDATEN

Im Kapitel 4.3.2.5 wurde ein Modell zur Bewertung von Restspektren und in Kapitel 4.3.2.6 ein Modell zur Integration zwischen Messpunkten formuliert. Das Kapitel 4.4.2 zeigte die Einflüsse des aufgebauten Teststandes auf die Validität der Messergebnisse. In diesem Kapitel sollen die Einflüsse dieser Vorgehensweisen simuliert werden. Darüber hinaus werden experimentelle Indizien für die genannten Effekte, soweit zugänglich, herausgearbeitet. Die Unsicherheit bei der Auswertung von Spektren ist im ersten Unterkapitel gezeigt. Die Unsicherheit, welche der Sehnentrapezregel entstammt, ist in Unterkapitel 5.4.2 gezeigt. Im dritten Unterkapitel wird die mittlere zeitliche Verzögerung berechnet. In Unterkapitel 5.4.4 wird der Einfluss von Diffusion behandelt. Abschließend wird der Einfluss der Sorption abgeschätzt.

### 5.4.1 Bewertung von Residuum-Spektrums

Entsprechend der mathematischen Beschreibung zur Auswertung von Messspektren aus Kapitel 4.3.1.2 und der Nullspektren aus Kapitel 4.3.1.3 resultiert aus der Auswertung ein nichterklärtes Spektrum. Die Aufteilung von gemessenen Spektren in den erklärten Teil und dem Rest-Spektrum wurde durch Gleichung 4.3-7 beschrieben. Das Maximum des wellenlängenabhängigen Restspektrums wird als Rest-Extinktion ausgegeben. Vom Rest-Spektrum wird das Messrauschen abgezogen. Dieses wurde in Kapitel 5.3.3 quantifiziert. Der Einfluss auf die Unsicherheit wird nach dem Modell zur Beschreibung der Unsicherheit bei der Analyse von Spektren aus Kapitel 4.3.2.5 geschätzt. Für dieses Modell wird eine Messzeit pro Datenpunkt von 5 s genutzt. Dadurch ergibt sich als Resultat der Simulation eine lineare Funktion, welche vom angezeigten maximalen Restwert abhängt:

$$u\left(\hat{\mu}_A\left(E_{\lambda,Res}(E_{R_{max}})\right)\right) = 0,05771 \cdot E_{R_{max}} \quad 5.4-1$$

$u\left(\hat{\mu}_A\left(E_{\lambda,Res}(E_{R_{max}})\right)\right)$ : Unsicherheitsfunktion zur Schätzung der mittleren  
Residuum – Extinktion als Funktion der maximalen Rest – Extinktion  
 $E_{R_{max}}$ : Maximale Rest – Extinktion

Der Steigungsparameter weist keine Unsicherheit im angegebenen Dezimalbereich auf, weshalb Gleichung 5.4-1 eine präzise Schätzung darstellt. Aufgrund stoffspezifischer Funktionen, welche in Tabelle 5.3-4 gelistet sind, resultieren bei derselben Rest-Extinktion stoffspezifisch verschiedene Volumenanteile. Auf diese Weise ermittelte Volumenanteile entsprechen der Unsicherheit der Rest-Extinktion  $u(\varphi_{Rest})$ .

Der ermittelte Wert der Rest-Extinktion muss auf jene Gleichung bezogen werden, für die der gemessene Volumenanteil gültig ist. Andernfalls werden Nichtlinearitäten der Referenzspektren missachtet. In Abbildung 5.4-1 ist der Vergleich von Wasser und 1-Propanol dargestellt. Die Gerade für Wasser bezieht sich auf einen gemessenen Volumenanteil von weniger als 1 %. Es ist ersichtlich, dass der Einfluss unbekannter Extinktionen auf die Messunsicherheit für Wasser von wesentlich größerer Bedeutung ist. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ausführungen im vorherigen Kapitel, wonach Referenzgase für Wasser mit schlechterer Genauigkeit aufgezeichnet werden.

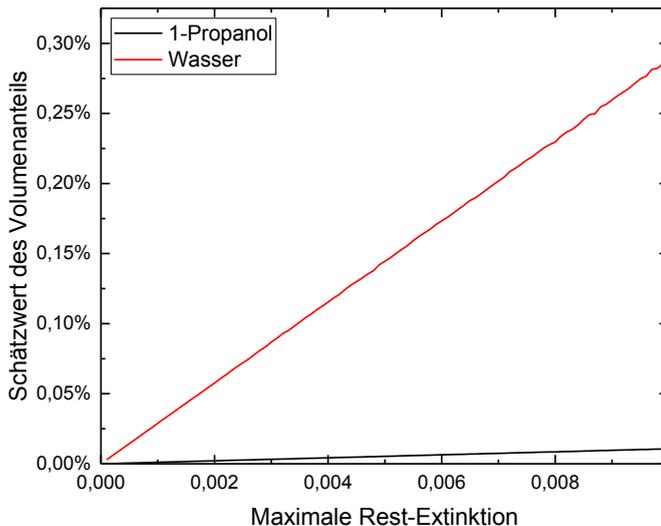


Abbildung 5.4-1: Schätzwert des Volumenanteils als Funktion der maximalen Rest-Extinktion für 1-Propanol und Wasser, die von Calcm<sup>™</sup> ausgegeben wird.

#### 5.4.2 Unsicherheit der Sehnentrapezregel

Das Modell zur Beschreibung der Unsicherheit der Gesamtmasse aufgrund der Sehnentrapezregel basiert auf eine Zahlenwertfunktion der Form einer logarithmisch normalverteilten Zufallsvariablen (siehe Kapitel 4.3.1.1). Für die Simulation wurde die beschriebene logarithmische Normalverteilung mit Mittelwert  $\mu = 5$  und

Standardabweichung  $\sigma = 0,5$  genutzt. Die Messunsicherheit des Massenstroms wurde auf 1 Gew.-% für alle Massenströme festgelegt. Die Unsicherheit aufgrund des Hintergrundspektrums wurde berücksichtigt. In Abbildung 5.4-2 ist das Ergebnis der Simulation für eine Messzeit von 1 s pro Messpunkt dargestellt. Abbildung 5.4-3 zeigt die gleiche Simulation für eine Messzeit von 5 s pro Messpunkt. Das Zeitintervall von ungefähr 600 s entspricht der Dauer eines typischen Trocknungsprozesses. Der Wert der relativen Unsicherheit ist für die Varianten in vergleichbarer Größe. Es ist zu beachten, dass die Berechnung von rechts nach links erfolgt. Im gezeigten Fall beträgt die maximale Unsicherheit ungefähr 0,5%. Die Gesamtmasse lässt sich mit einer Unsicherheit von 0,17 % beziehungsweise 0,18 % richtig berechnen. Es ist daher für die Auswertung unerheblich, mit welcher Messzeit pro Datenpunkt aufgenommen wird. Der Abbildung 5.4-2 ist ein stärkeres Rauschen des Signals zu entnehmen. Wengleich das Rauschen keinen Einfluss auf die Unsicherheit hat, bringt es andererseits keinen Mehrerwerb an Informationen. Zur Verringerung der Rechenleistung und des Speicherplatzes ist die Messzeit pro Messpunkt auf 5 s festgelegt.

Mit  $\mu = 4$  und Beibehaltung der anderen Parameter ergibt sich eine kürzere simulierte Trocknungszeit von ungefähr 250 s. Der Verlauf des Massenstroms ist in Abbildung 5.4-4 gezeigt. Die Messzeit zwischen zwei Messpunkten beträgt 5 s. Der Vergleich mit Abbildung 5.4-3 legt einen deutlichen Anstieg der relativen Unsicherheit offen. In der Spitze erreicht die relative Unsicherheit der Auswertung einen Wert von ungefähr 1 %. Die Gesamtmasse kann mit einer Unsicherheit von 0,37 % gemessen werden. Das Ergebnis ist unabhängig von der gewählten Messzeit pro Datenpunkt.

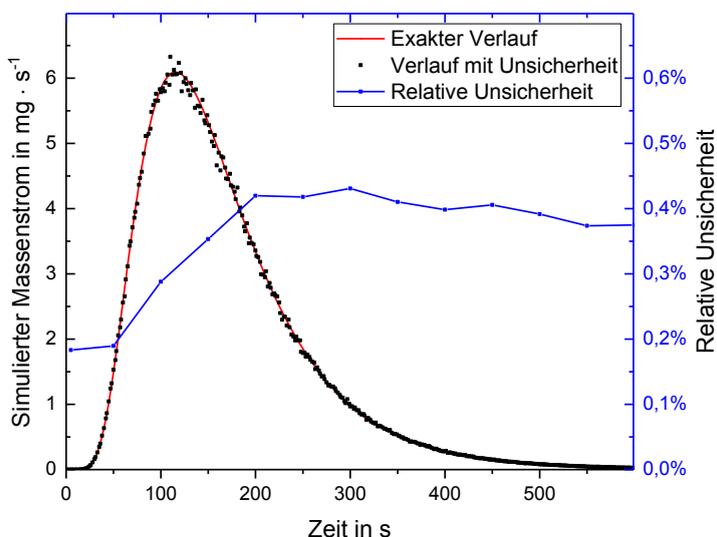


Abbildung 5.4-2: Simulierte relative Unsicherheit der Sehnentrapezregel als Funktion der Zeit (blau).  
Parameter:  $\mu = 5$ ,  $\sigma = 0,5$ ,  $u = 1 \%$ ,  $\Delta t = 1 \text{ s}$

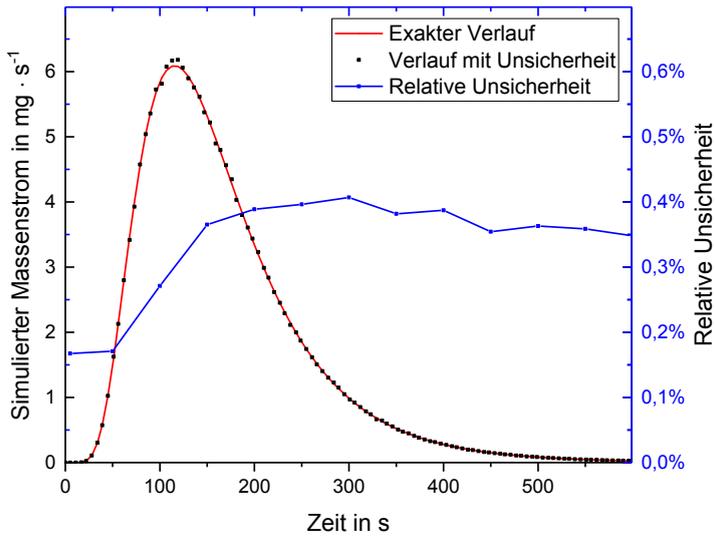


Abbildung 5.4-3: Simulierte relative Unsicherheit der Sehntrapezregel als Funktion der Zeit (blau).  
Parameter:  $\mu = 5$ ,  $\sigma = 0,5$ ,  $u = 1\%$ ,  $\Delta t = 5\text{ s}$

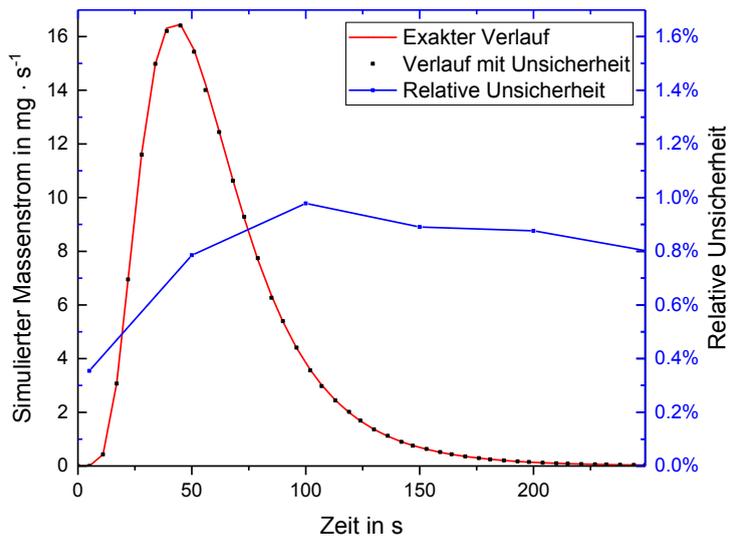


Abbildung 5.4-4: Simulierte relative Unsicherheit der Sehntrapezregel als Funktion der Zeit (blau).  
Parameter:  $\mu = 4$ ,  $\sigma = 0,5$ ,  $u = 1\%$ ,  $\Delta t = 5\text{ s}$

### 5.4.3 Abschätzung der mittleren zeitlichen Verzögerung

In diesem Kapitel wird nach Gleichung 4.4-1 die mittlere zeitliche Verzögerung berechnet, welche ein Teilchen benötigt, um durch das System zu strömen. Die dafür getroffenen Annahmen wurden im zugehörigen Kapitel über die zeitliche Verzögerung (Kapitel 4.4.2.1) beschrieben.

Die Volumina der einzelnen Abschnitte (siehe Abbildung 4.4-2) sind in Tabelle 5.4-1 angegeben. Es wird angenommen, dass die Verdunstung in der Mitte des Ofens abläuft.

Tabelle 5.4-1: Auflistung der einzelnen Volumenabschnitte im Teststand. Angegeben ist das Volumen des Bauteils ( $V$ ) sowie der Gasstrom ( $\dot{V}$ ), der dieses Volumen durchströmt. Aus diesen Werten ergibt sich die Zeit ( $t$ ), die zum Durchströmen des Bauteils im idealen Fall benötigt wird. Zusätzlich zu diesen Werten ist in der rechten Spalte die Durchströmungsgeschwindigkeit angegeben.

Bauteil	$V$ in ml	$\dot{V}_0$ in ml $\cdot$ s $^{-1}$	$t$ in s	$v$ in mm $\cdot$ s $^{-1}$
partielles Trocknervolumen: $\hat{V}_{Ofen,p}$	150	500	18,0	4
Rohrsystem nach dem Ofen: $V_{Ofenrohre}$	14	500	1,7	641
Verdünnungseinheit: $\hat{V}_{Verdünnner}$	39	1500	2,5	200
Spektrometerschlauch: $V_{IR-Schlauch}$	13	1500	0,5	1923
Messzelle: $V_{Messzelle}$	200	1500	8	13
			30,7	

In Summe ergibt sich eine geschätzte mittlere zeitliche Verzögerung von  $\Delta \hat{t} \cong 30$  s. Aufgrund der Größe der Messzelle benötigen die Teilchen mindestens 8 s für eine Durchströmung dergleichen. Aufgrund der Mittelungszeit von 5 s pro Messpunkt wird jedes Teilchen daher mindestens zwei Mal detektiert. Das Messsignal erfährt dadurch eine Glättung. Die Glättung des Signals wird in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Bei der Trocknung von Schichten ist das partielle Trocknervolumina sehr unscharf bestimmbar. Eine 80 mm lange Probe verdunstet über die gesamte Länge aufgrund der durchlaufenden Trocknungsfront ungleichmäßig. Der räumliche Ursprung der analysierten Teilchen ist dabei mit der vorgestellten Methode unbestimmbar. Die mittlere zeitliche Verzögerung beträgt in Abhängigkeit vom Ort der Verdunstung  $\sim 30 \pm 9$  s. Inwiefern Abweichungen von der als ideal angenommenen Strömung eine weitere Unsicherheit beitragen, wurde nicht erörtert. Für die Auswertung von selektiven Stofftransporten bedeutet dieser Sachverhalt weiterhin, dass von einer homogenen Verteilung der Stoffe in der Probe ausgegangen werden muss.

Die Betrachtung der Strömungsgeschwindigkeit weist ein Minimum im Trocknungsöfen auf. Das Verhältnis von Advektion zu Diffusion ist an dieser Stelle daher am niedrigsten und muss abgeschätzt werden. Da das Gesamtvolumen des Ofens zugleich größer ist als die Summe der übrigen Volumina, wird, wie in Kapitel 4.4.2.2 geschrieben, auf eine Betrachtung von Diffusionseinflüssen im übrigen Teststand verzichtet.

#### 5.4.4 Einfluss von Diffusion

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, wird die mittlere zeitliche Verschiebung von der Stoffdiffusion beeinflusst. Wegen des zeitabhängigen Gradienten im Volumenanteil entsteht ein systematischer Effekt auf das Messsignal, der in Kapitel 4.4.2.2 beschrieben wurde.

Der Massenstrom aufgrund von Diffusion wird nach dem Fickschen Gesetz (siehe Gleichung 4.4-2) berechnet. Es wird ein Volumenstrom des Trocknungsgasstroms von  $0,500 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  trockener Luft ( $\varphi_i = 0$ ) und eine Zeit zwischen den Messpunkten von 5 s angenommen. Die Massendiffusion für 2-Propanol ( $D_{2\text{-Propanol/Luft bei } 60^\circ\text{C}} \cong 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) und Wasser ( $D_{\text{Wasser/Luft bei } 60^\circ\text{C}} \cong 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ist, abhängig vom Anstieg des Volumenanteils  $\Delta\varphi_{\text{gem}}$  gegenüber der trockenen Luft, in Abbildung 5.4-5 dargestellt. Es wird angenommen, dass sich der Diffusionskoeffizient bei steigender Konzentration nicht ändert, was für kleine Differenzen der Volumenanteile näherungsweise gilt.

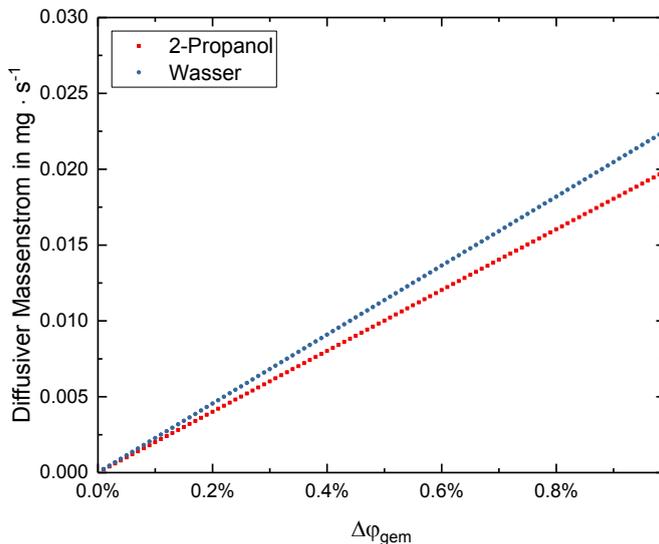


Abbildung 5.4-5: Schätzung des diffusiven Massenstroms als Funktion der Differenz des Volumenanteils zwischen zwei Messpunkten für Wasser und 2-Propanol aus einer Berechnung nach Gleichung 4.4-2

Von weiterem Interesse ist das Verhältnis von advektivem zu diffusivem Massenstrom in Abhängigkeit von der Änderung des Volumenanteils. Es wird erneut ein Trocknungsgasstrom von  $0,500 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  trockene Luft und eine Zeit von 5 s zwischen den Messpunkten angenommen. Das Advektion-Diffusions-Verhältnis ergibt im Bereich  $0 \leq \Delta\varphi_{\text{gem}} \leq 1 \%$  für Wasser 3,35. Für 2-Propanol ist das Verhältnis 9,85. Die Werte bedeuten, dass der Stofftransport primär auf advektiven Stofftransport zurückzuführen ist. Die Diffusion der Teilchen im Gasstrom sollte dennoch beachtet werden.

Ein experimentelles Indiz, dass Diffusion in signifikanter Weise vorliegt, wird durch eine Variation des Trocknervolumens erzielt. Hierzu wird eine angefertigte

Einlage im Ofen platziert, sodass das mit Gas befüllte Ofenvolumen um 90 % geringer ausfällt. In zwei Experimenten wird der Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit ( $v = 4,2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $v = 42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) über einen im Ofen platzierten Wassertropfen beobachtet. Dabei liegt der Fokus der Beobachtung auf den zweiten Trocknungsabschnitt. Durch den abfallenden Volumenanteil des Wassers entsteht ein diffusiver Massenstrom entgegen der Advektion. Durch eine deutliche Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit vergrößert sich das Advektion-Diffusion-Verhältnis. Als Resultat sollte das Messsignal bei größerer Überströmungsgeschwindigkeit schneller sinken als bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit. Eine schematische Skizze dieses Versuchs ist in Abbildung 5.4-6 gezeigt.

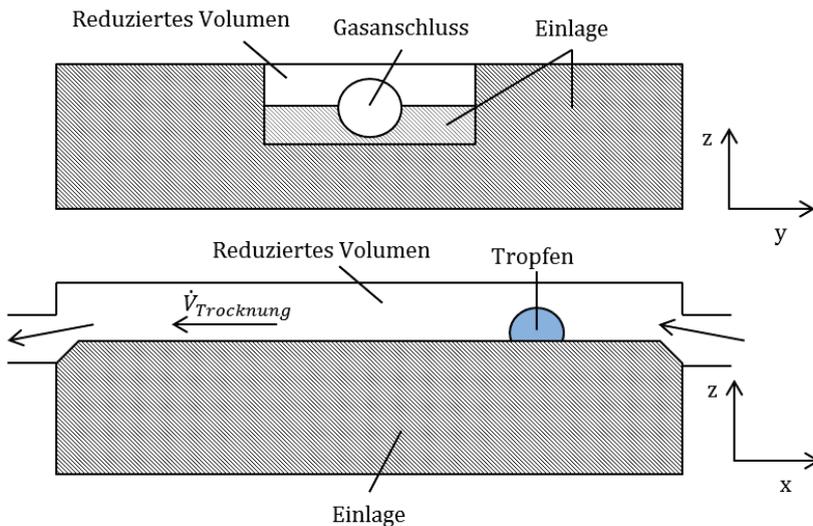


Abbildung 5.4-6: In der oberen Grafik ist ein Querschnitt durch den Trockner in Strömungsrichtung gezeigt. Die untere Skizze zeigt einen Querschnitt senkrecht zu dieser Ansicht. Die weiße Fläche skizziert das reduzierte Volumen des Ofens bei Nutzung der Einlage (schraffiert).

Zunächst wird dieselbe Strömungsgeschwindigkeit ( $v = 4,2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) für eine Messung mit und eine ohne Einlage genutzt. Der Massenstrom Wasser ist in Abbildung 5.4-7 als Funktion der Zeit gegen Ende der Trocknung des Tropfens dargestellt. Es zeigt sich hierbei keine Änderung des Messsignals. Die Einlage beeinflusst das Verhalten des Systems zum späten Zeitpunkt somit nicht. Des Weiteren wird auf diese Weise ausgeschlossen, dass Totvolumina in signifikanter Größenordnung vorliegen.

Im folgenden Experiment wurde die Überströmungsgeschwindigkeit bei Verwendung der Einlage auf  $v = 42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  erhöht. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 5.4-8 gezeigt. Die Kurven weisen 28 s vor Ende der Trocknung den gleichen Massenstrom auf. Bei höherer Überströmungsgeschwindigkeit ist ein schnellerer Abfall des detektierten Massenstroms zu beobachten ist. Ein willkürlich gewählter Abfall des Massenstroms auf  $0,20 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$  wird beim Versuch mit  $v = 42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  21 s vor der

Parität der Massenströme erreicht. Bei geringerer Überströmungsgeschwindigkeit dauert dies 174 s.

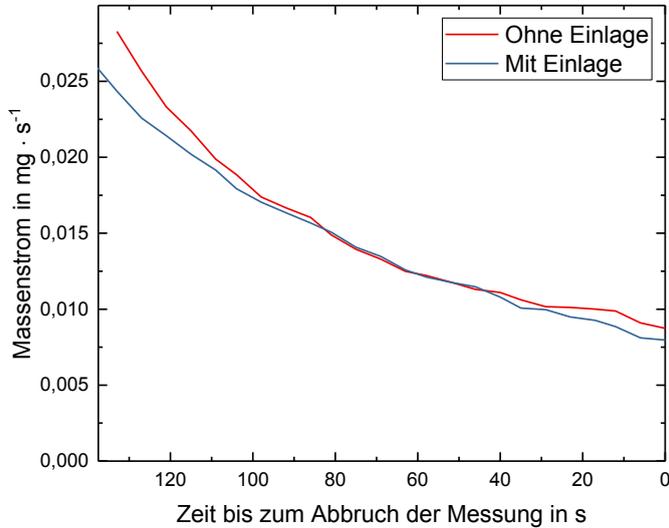


Abbildung 5.4-7: Vergleich der Massenströme am Ende der Trocknung mit und ohne Einlage als Funktion der Zeit bevor die Messung abgebrochen wurde. Dargestellt sind die Kurven für Wasser bei  $4,2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  Überströmungsgeschwindigkeit. Der Beginn der Messung ist nicht gezeigt.

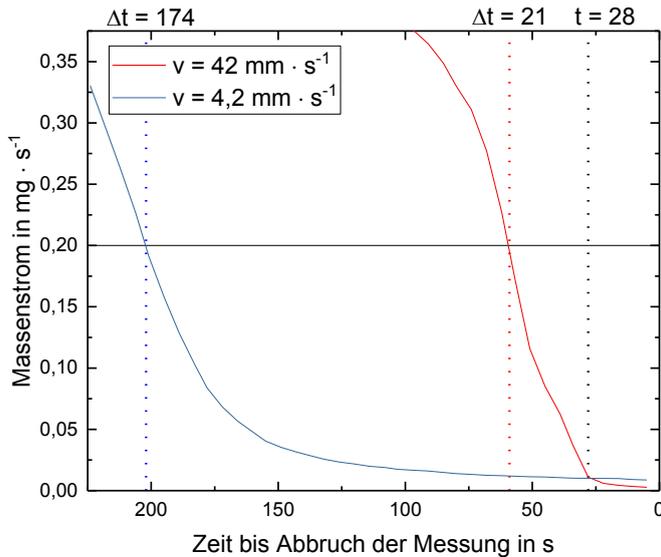


Abbildung 5.4-8: Vergleich der Massenströme am Ende der Trocknung mit Einlage als Funktion der Zeit bevor die Messung abgebrochen wurde. Dargestellt sind die Kurven für Wasser bei unterschiedlicher Überströmungsgeschwindigkeit. Der Beginn der Messung ist nicht dargestellt.

Durch Erhöhung des Volumenstroms sinkt die Bedeutung des diffusiven Massenstroms entgegen der erzwungenen Strömung um eine Größenordnung.

Infolgedessen beschleunigt sich das Sinken des gemessenen Massenstroms. Dieser Sachverhalt bekräftigt die Annahme steigenden Einflusses durch Massendiffusion für geringere Gasströme im Trägergas, quantifiziert diesen Effekt jedoch nicht. Die Abbildung zeigt zudem einen unerwarteten Verlauf bei höherer Gasgeschwindigkeit ab 28 s vor Ende der Messung. Die Änderung des Massenstroms sinkt hierbei sichtbar. Die Ausbildung des Massenstrom-Plateaus wird mit der Desorption von Lösungsmittel von Oberflächen in Verbindung gebracht.

#### 5.4.5 Einfluss von Sorption

Eine Beeinflussung des gemessenen Massenstroms durch Diffusion muss hinsichtlich möglicher Einflüsse von Sorptionsvorgängen geprüft werden. Der entsprechende Ansatz zum Nachweis ist in Kapitel 4.4.2.3 zur Sorption beschrieben. Für Wasser wurde bei Experimenten kein Einfluss von Sorption gefunden. Im Gegensatz dazu zeigt 2-Propanol als Vertreter von organischen Lösungsmitteln das Auftreten abflachender Signale wie in Abbildung 5.4-9 dargestellt.

Der anvisierte Volumenanteil eines Testgases 2-Propanol in Stickstoff von 0,500 % wurde mithilfe des Prüfgasgenerators erzeugt. Die komponentenweise Aufheizung des Teststandes von 40 °C auf 80 °C führte, mit Ausnahme der Trocknerelemente, zu keiner Veränderung des gemessenen Volumenanteils. Da auf Trocknungstemperatur befindliche Metall-Oberflächen keine Veränderung des gemessenen Volumenanteils zeigen, wird angenommen, dass ein Desorptionsvorgang von der PTFE-Dichtung im Trocknungssofen ursächlich ist.

Die Quantifizierung dieses Effekts erfolgt durch Auswertung der gemessenen Massenströme. Die Massenströme werden in Abbildung 5.4-9 als Funktion der Zeit beschrieben. Der Anstieg des Massenstroms bei 340 s korreliert zeitlich mit der Beheizung des Bodens. Bei 700 s ist die Regelung auf 80 °C abgeschlossen, sodass sich ein neues Gleichgewicht einstellt. Die Massenbestimmung im betrachteten Bereich von 340 s bis 700 s ergibt nach Abzug des Hintergrundrauschens eine gemessene Gesamtmasse von  $m_{gem,VP} = (1,15 \pm 1,17)$  mg. Auf Basis dieser Auswertung ist die Desorption als nicht signifikant zu bewerten. Durch Verwendung der Wiederholpräzision zeigt sich hingegen eine Verringerung der Standardmessunsicherheit, sodass die bestimmte Masse mit  $m_{gem,Wp} = (1,15 \pm 0,44)$  mg angegeben werden kann. Das Ergebnis befindet sich somit innerhalb von 2,6 Standardabweichungen. Das Zustandekommen der angegebenen Unsicherheit erfolgt im späteren Verlauf der Arbeit und ist an dieser Stelle nicht relevant. Basierend auf der Wiederholpräzision liegt daher ein signifikanter Befund vor, zumal zu beachten ist, dass die gemessene Masse die Gesamtmasse adsorbierten Materials voraussichtlich übersteigt. Hierfür wäre eine weitere Aufheizung notwendig, welche technisch jedoch nicht durchführbar ist.

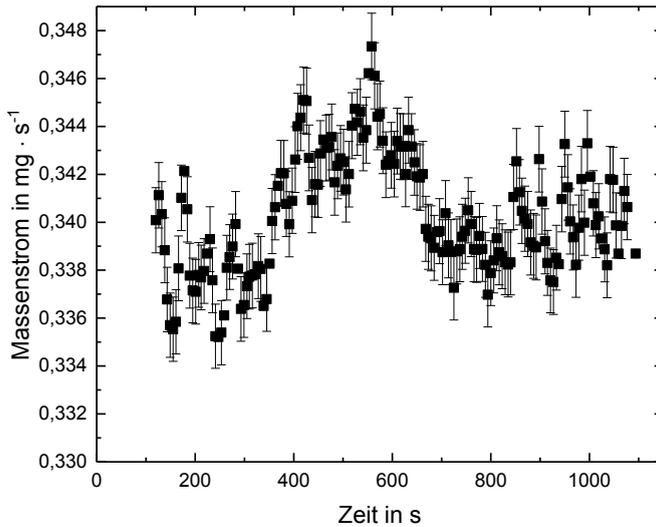


Abbildung 5.4-9: Massenstrom 2-Propanol als Funktion der Zeit. Die Beheizung des Ofenbodens erfolgte im Zeitraum von 300 s bis 600 s von 40 °C auf 80 °C. Die Regelung befindet sich bei 700 s im neuen Gleichgewicht. Der Signalanstieg ist signifikant bezogen auf die Wiederholpräzision.

Im zweiten Teil der Untersuchung des Einflusses von Sorption auf das Messsignal wurde derselbe Substanzstrom benutzt, um eine Adsorption bei 40 °C hervorzurufen. Nach Erreichen des stabilen Zielwerts wurde der Substanzstrom unterbrochen und das System für 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Im Anschluss konnte kein 2-Propanol bei Aufheizung des Systems auf 80 °C nachgewiesen werden. Infolgedessen wird davon ausgegangen, dass eine vollständige Desorption stattfindet, wenn die Konzentration der Gasphase null beträgt. Daraus folgt, dass adsorbierendes Material während eines Trocknungsprozesses desorbiert. Es findet keine Beeinflussung der messbaren Gesamtmasse einer Substanz statt.

#### 5.4.6 Umgang mit Sorption und Diffusion

Entsprechend dem Messprinzip (siehe Kapitel 4.1) basiert die Berechnung von Restmassen auf der Annahme, dass am Ende der Trocknung kein Lösungsmittel vorhanden ist. Der Einfluss von Sorption, und speziell von Diffusion, weicht die Gültigkeit dieser Annahme auf. Wie der Abbildung 5.4-8 zu entnehmen ist, fällt der Massenstrom nicht unverzüglich auf null, sobald die Trocknung beendet ist. Das Ende der Trocknung ist folglich unscharf bestimmbar. Optische Beobachtungen (siehe Anhang 4M) stützen diese Annahme, da Messsignale selbst einige Minuten nach dem optisch bestimmten Trocknungsende detektiert werden. Die Ermittlung des Trocknungsendes ist von mehreren Parametern abhängig, sodass eine Schätzung vorgenommen werden muss.

Die Schätzung basiert auf der mittleren zeitlichen Verschiebung. Zur experimentellen Überprüfung wird der Trocknungsofen ohne injizierte Substanz verschlossen. Hierdurch gelangt Luftfeuchte aus der Raumluft in das System, deren

Menge mittels Hygrometer quantifizierbar ist. Diese befindet sich gleichverteilt im Trocknungsöfen. Unter Ausschluss von Diffusion und Desorption entsteht ein Rechtecksignal über die Zeit. Der Massenstrom und die Zeit sind dann von der Strömungsgeschwindigkeit im System abhängig. Sofern Diffusion und Desorption von signifikanter Bedeutung sind, zeigen sich unter anderem langsam abfallende Signale am Ende der Trocknung, wie sie in Abbildung 5.4-8 bei  $4,2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  zu sehen sind. Der Vergleich der Massenstromverläufe von eingeschlossener Luftfeuchtigkeit mit dem realen Trocknungsverlauf eines Wassertropfens hilft bei der Bewertung der Validität des Messsignals. Bei Übereinstimmung beider Kurvenverläufe ist davon auszugehen, dass die späten Messsignale nicht mit einem Verdunstungsvorgang im Ofen zu korrelieren sind. Im diesem Fall ist das langsame Abfallen von Messsignalen lediglich als Artefakt zu werten, welches aufgrund des Messprinzips nicht verhindert werden kann.

In Abbildung 5.4-10 sind für drei verschiedene Tests bei unterschiedlichem Trocknungsgasstrom ( $250, 500$  und  $1000 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ) die gemessenen Massenströme dargestellt. Es zeigt sich eine hohe Wiederholbarkeit bei gleicher Einstellung des Trocknungsgasstroms auf  $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Bei diesen Wiederholungsmessungen wurde der Verdünnungsgasstrom variiert und betrug  $1000, 2000, 3000$  und  $4000 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , sodass eine Beeinträchtigung aufgrund des Verdünnungsstroms ausgeschlossen wird. In allen Fällen zeigt sich kein Rechtecksignal, weshalb davon auszugehen ist, dass Desorption und Diffusion einen signifikanten Einfluss auf das Messsignal nehmen. Weiter zeigt sich, dass das Messsignal ähnlich dem Messsignalverlauf eines real trocknenden Wassertropfens am Ende der Trocknung ist. Diese Übereinstimmung lässt darauf schließen, dass am Ende eines realen Trocknungsversuchs ausschließlich eine lösungsmittelbeladene Gasphase existiert, jedoch keine Flüssigphase wie aus dem Messsignal gedeutet werden würde. Es handelt sich daher um eine signifikante Beeinträchtigung der Validität des Messprinzips.

Aufgrund des langsam abfallenden Messsignals ist es sinnvoll, ein zeitliches Kriterium zu definieren, an welchem von einer vollständigen Trocknung ausgegangen wird. An diesem Stoppkriterium wird die Aufzeichnung von Messsignalen bei Trocknungsversuchen beendet. Durch diesen Vorgang abgeschnittene Messsignale werden im Rahmen von Bilanzierungsmessungen der ermittelten Masse pauschal hinzugerechnet. Dieser Wert wird im Weiteren als Fehlmasse bezeichnet. Zugleich wird diese Fehlmasse als grundsätzliche Unsicherheit bei der Massenbestimmung nach Gleichung 4.1-5 (Integration von Massenströmen entgegen der Zeitachse) aufgefasst. Dies bedeutet, dass die Fehlmasse dem ersten Messpunkt (ausgehend vom Trocknungsende) als Unsicherheit beiwohnt. Dadurch wird die Unsicherheit der Gesamtmassenbestimmung sowie die Berechnung der Zusammensetzung einer Probe maßgeblich durch diesen Wert mitbestimmt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit erklärt dieses Vorgehen den Anstieg der Messunsicherheit im hinteren Teil der Trocknung.

Die Bestimmung des Abbruchkriteriums erfolgt durch Verwendung der mittleren zeitlichen Verzögerung, mit der Messsignale gegenüber dem Trocknungsvorgang aufgezeichnet werden. Im idealen System, mit rechteckiger Trocknungsverlaufskurve,

müsste die Trocknung zu einem berechenbaren Zeitpunkt sofort auf null sinken. Dieser Zeitpunkt wird als Stoppkriterium genutzt. In Abbildung 5.4-10 wird deutlich, dass der Massenstrom zum Zeitpunkt des erwarteten Signalendes für alle Einstellungen ungefähr  $7 \mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$  beträgt. Dieser Wert wird als Stoppkriterium gewählt. Unter Berücksichtigung der getesteten Volumenströme ergeben sich Fehlmassen von bis zu  $500 \mu\text{g}$ , wenn die Messung am Stoppkriterium beendet wird.

Die Einführung eines Stoppkriteriums ist neben der Validität des Messsignals zugleich für die Reliabilität der Messung sinnvoll. Gegen Ende der Trocknung steigt die relative Unsicherheit deutlich an. Bei Nutzung der Bilanzierungsmethode wird daher die Trocknung beendet, sobald das Stoppkriterium erreicht wird und eine Fehlmasse von  $500 \mu\text{g}$  pauschal hinzugerechnet.

Bei der Berechnung von Zusammensetzungen ist hingegen die größtmögliche Validität zu sichern, sodass hierfür eine konservative Schätzung der Fehlmasse von  $1 \pm 0,5 \text{ mg}$  veranschlagt wird.

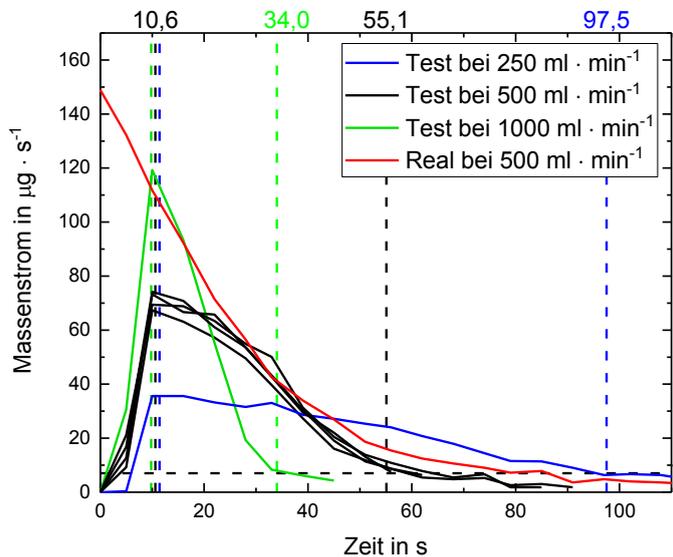


Abbildung 5.4-10: Gezeigt ist der gemessene Massenstrom von Wasserdampf, welcher zu Messbeginn homogen verteilt im Trocknungs-ofen vorlag. Die Kurven entstanden unter verschiedenen Trocknungsgasströmen und sind aufgetragen gegen die Zeit. Die Testversuche stehen im Vergleich zu einem realen Trocknungsverlauf eines Wassertopfes (rot). Auf der Zeitachse sind die Zeitpunkte markiert, welche die im Fließtext beschriebene Rechteckverteilung eingrenzen (vertikal gestrichelt). Angenommen ist die mittlere Verschiebung der Teilchen im System unter idealen Bedingungen. Nahezu unabhängig vom gewählten Trocknungsgasstrom liegt zum Zeitpunkt, an dem das Signal verschwinden müsste, ein Restmassenstrom von  $7 \mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$  vor (horizontal gestrichelt).

Als weiteres Resultat des Versuchs kann die eingeschlossene Luftfeuchte bei Öffnung und Schließung des Ofens auf  $2,5 \pm 0,1 \text{ mg}$  bestimmt werden. Dieser Wert ist unabhängig von der Öffnungszeit des Ofens und den eingestellten Trocknungsparametern, allerdings abhängig von der Raumtemperatur und der relativen Feuchtigkeit. Die Wassermenge im Volumen der Raumluft, welches gleich dem Volumen

des Ofens ist, beträgt für 50 % relative Luftfeuchtigkeit bei  $T = 23 \text{ °C}$  ungefähr 3,3 mg. Dieser Wert wird vom Messergebnis leicht unterschritten. Dies ist dadurch zu erklären, dass der Trocknungs- und Verdünnungsgasstrom das System bei geöffnetem Trocknungsöfen über eben diesen verlässt. Infolgedessen verdrängt der eingestellte Gasstrom beim Schließvorgang Raumluft aus dem Trockner und ein geringerer als der berechnete Wert wird ermittelt.

Zusammenfassung zu Kapitel 5.4:

- Entwicklung der Residuum-Extinktion als Funktion des maximalen Rest-Extinktionswerts
- Unsicherheit der Sehnentrapezregel ist nicht signifikant abhängig vom Messintervall
- Unsicherheit der Sehnentrapezregel wird beeinflusst durch die Messzeit der Trocknung
- Mittlere zeitliche Verzögerung zwischen Verdunstung und Detektion beträgt 27 s
- Nachweis von Massendiffusion durch Verwendung einer Einlage
- Nachweis von Sorption im System, welche unter Wiederholbedingung signifikant ist
- Schätzung Quantifizierung des Einflusses von Sorption und Diffusion auf die Gesamtmasse
  - Konservative Schätzung:  $1 \pm 0,5 \text{ mg}$



## 6 VALIDIERUNG

---

Im folgenden Kapitel, 6.1, wird die Bilanzierungsmethode, welche in Kapitel 4.5.3 beschrieben wurde, genutzt. Mithilfe der Bilanzierungsmethode wird die gemessene Gesamtmasse mit einer vorgegebenen, bekannten Masse verglichen. Diese Vorgehensweise kontrolliert die Annahmen zur Reliabilität und Validität des Messprinzips. Das zweite Unterkapitel nimmt Bezug auf den zeitlichen Verlauf von Messwerten. Es beinhaltet den Einfluss von Sorption und Diffusion und beschreibt dadurch die zeitliche Validität der Methode.

### 6.1 RELIABILITÄT DER METHODE

Im ersten Teil des Kapitels wird die Reliabilität der Methode analysiert sowie die Bilanzierung von Gesamtmassen diskutiert. Das Vorgehen wird in Kapitel 6.1.2 auf Stoffgemische ausgedehnt. In Kapitel 6.1.3 folgt die Bestimmung der Wiederholbarkeit.

#### 6.1.1 Anwendung der Methode zur Bilanzierung der Gesamtmasse

Für den Nachweis, dass das aufgebaute Testsystem reliabel und bezogen auf die Gesamtmasse valide arbeitet, werden Flüssigkeitstropfen in den Ofen injiziert und getrocknet. Das Spektrometer rechnet die gemessene Extinktion in die Ausgabe des Volumenanteils um.

In Abbildung 6.1-1 sind die Ausgabewerte des Spektrometers als Funktion der Zeit für einen 2-Propanol-Tropfen, der bei 50 °C und einem Trocknungsgasstrom von  $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  getrocknet wurde, dargestellt. Für die gemessenen Tropfen zeigt sich in der Regel nicht die beschriebene Trocknungsverlaufskurve aus Kapitel 2.1.1. In der Trocknungskurve des Tropfens ist eine Zunahme des ausgegebenen Volumenanteils zwischen 25 und 75 s zu erkennen. In dieser Phase existierte ein Nettowärmetransport in den Tropfen, wodurch sich die Temperatur erhöhte und die Verdunstung verstärkte. Das Signal dreht ohne Ausbildung eines statischen Trocknungsabschnitts in eine Phase sinkender Trocknungsrate um. Die sinkende Trocknungsrate ist auf die Verkleinerung der Tropfenoberfläche zurückzuführen. Diese Beobachtung wird im Anhang M nachgewiesen. Für die Trocknung aus Abbildung 6.1-1 lag kein zweiter Trocknungsabschnitt aufgrund eines Anstiegs des flüssigseitigen Stoffübergangswiderstands vor, da keine Feststoffe beteiligt waren. Dadurch bildete sich kein Porennetzwerk aus, infolgedessen der flüssigseitige Stofftransport gehemmt werden würde. Ab 150 s erfolgt ein Abflachen des Signals. Dieser Verlauf deutet auf den zunehmenden Einfluss der Diffusion in der Gasphase und der Desorption von Teststandmaterial hin. Das bestimmte Stoppkriterium war nach 440 s erreicht.

Durch Anwendung der Integration entlang der Zeitachse (nach Gleichung 4.1-6) wird die Gesamtmasse des präsentierten Versuchs berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.1-2 gegen die Zeit aufgetragen. Das berechnete einfache und erweiterte Konfidenzband sind beigefügt. Die Abbildung zeigt, dass die gemessene Gesamtmasse bis zum Abbruchkriterium ( $0,1992 \pm 0,0030$ ) g betrug. Unter Berücksichtigung der

Fehlmasse beträgt das Messergebnis  $(0,2002 \pm 0,0031)$  g. Das Ergebnis weist die tatsächlich injizierte Masse von  $0,1996$  g innerhalb der Messunsicherheit nach. Das gezeigte Konfidenzband beinhaltet nicht den Einfluss von Sorption und Diffusion. Es beschreibt den zeitlichen Verlauf daher nur eingeschränkt. Die erweiterte relative Unsicherheit, mit der die Gesamtmasse bestimmt wurde, beträgt  $\pm 1,55\%$ .

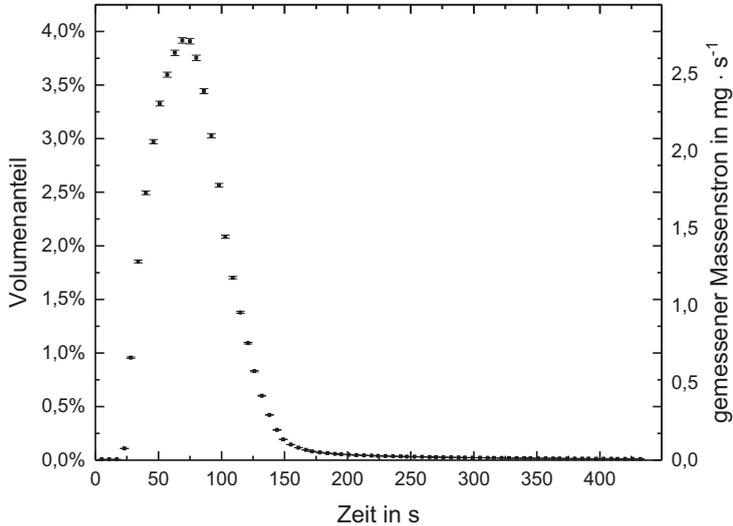


Abbildung 6.1-1: Gemessener Volumenanteil eines Trocknungsverlaufs als Funktion der Zeit.

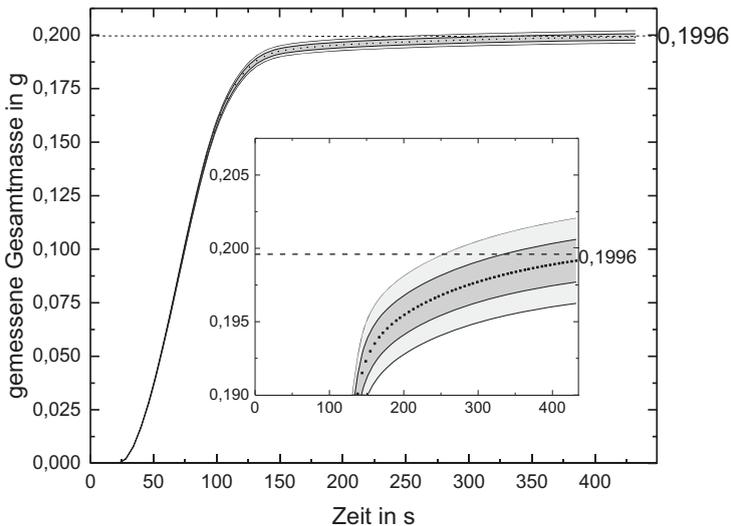


Abbildung 6.1-2: Gemessene Gesamtmasse als Funktion der Zeit. Eingetragen ist die injizierte Masse von  $0,1996$  g 2-Propanol. Der vergrößerte Bereich zeigt, dass die durchgeführte Messung innerhalb des berechneten Konfidenzbandes den wahren Wert erreicht.

In Abbildung 6.1-3 sind die relativen Abweichungen von gemessener zu tatsächlicher Masse für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bilanzierungsmessungen grafisch dargestellt. Die rechnerische Messunsicherheit betrug maximal  $\pm 2,18\%$ . Die Messungen fanden unter Variation des Trocknungsgasstroms, des Verdünnungsgasstroms, der Trocknungsofen- und Gastemperatur und der zu messenden Gesamtmasse statt. Insgesamt wurden 218 Messungen nach diesem Schema durchgeführt. Der arithmetische Mittelwert über alle Messungen beträgt  $(-0,09 \pm 0,14)\%$ . Die erweiterte Messunsicherheit des Messergebnisses ist  $\pm 1,98\%$ . Das Ergebnis des Mittelwerts zeigt, dass die Messmethode erwartungstreue und konsistente Schätzungen der injizierten Gesamtmasse liefert. Aufgrund des zentralen Grenzwertsatzes ist eine Normalverteilung der relativen Abweichung zu erwarten. Diese Verteilung kann hinsichtlich Abbildung 6.1-4 nicht direkt bestätigt werden. Diese Tatsache ist durch die Neuaufnahmen von Referenzspektren während der laufenden Arbeiten zu erklären. Die Neuaufnahmen sind in Abbildung 6.1-3 durch vertikale Linien gekennzeichnet. Aus dieser Abbildung ist zu entnehmen, dass die Neu-Kalibrierung des Spektrometers zu einer Veränderung der Richtigkeit führte. Die Ergebnisse der Bilanzierungsmessungen streuten mit einer geringen Unsicherheit um diesen Wert. Dieses Ergebnis ist ein Indiz für die Formulierung der Wiederholpräzision. Entsprechend bisheriger mathematischer Formulierungen (vergleiche Gleichung 4.5-1) ist die Wiederholpräzision keine Funktion der Kalibrierung. Die Kalibrierung entspricht einem systematischen Effekt, der durch einen vom Zufall dominierten Prozess erzeugt wird. Für die Kalibrierung, die zwischen der 78. und 100. Messung aus Abbildung 6.1-3 verwendet wurde, ergibt sich als Stichprobenmittelwert  $(-0,97 \pm 0,14)\%$  bei einer doppelten empirischen Standardabweichung der Einzel-Messergebnisse von  $0,74\%$ . Daraus folgt eine erweiterte kombinierte Messunsicherheit bei Verwendung der genannten Kalibrierung von  $0,76\%$ . Die Wiederholpräzision wird in Kapitel 6.1.3 untersucht, muss jedoch wie bereits beschrieben (siehe Kapitel 4.5.1) geringer sein als die ermittelten  $0,76\%$ . Dies ist darauf zurückzuführen, dass zum Erstellen der gezeigten Ergebnisse Hintergrundgasströme, injizierte Massen, Trocknungstemperaturen und weitere Parameter geändert wurden. Es lagen somit keine Wiederholbedingungen vor. Dennoch ermöglicht die Bestimmung der systematischen Abweichung eine Korrektur der Kalibrierung, um den ermittelten Wert von  $-0,97\%$  für Wasser im genannten Zeitraum. Durch diese Vorgehensweise verringert sich die Gesamtmessunsicherheit erheblich, da sie um den systematischen Effekt bereinigt ist.

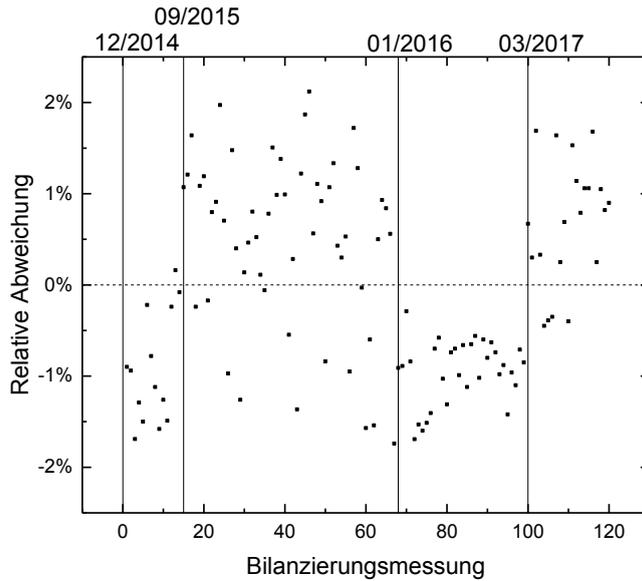


Abbildung 6.1-3: Relative Abweichung durchgeführter Bilanzierungsmessungen in zeitlicher Reihenfolge der Aufnahme.

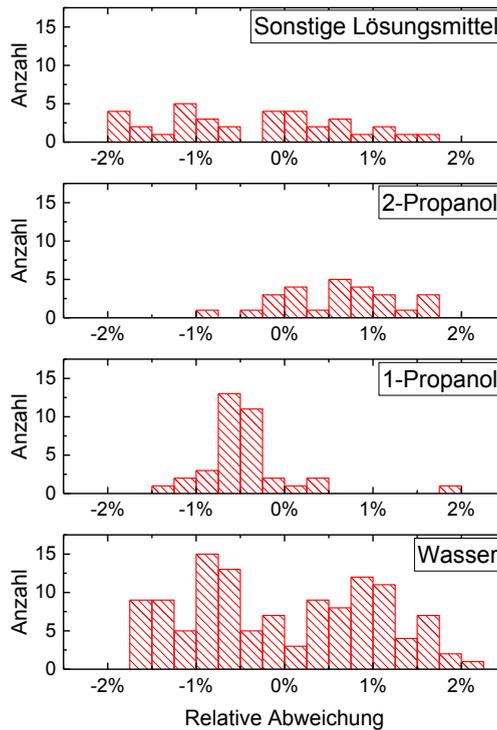


Abbildung 6.1-4: Dichteverteilung der relativen Messunsicherheit verschiedener Stoffe.

### 6.1.2 Mehrstoffgemische

Für die vorliegende Arbeit wurden 41 Bilanzierungsmessungen unter verschiedenen Einstellungen für Gemische durchgeführt. In Abbildung 6.1-5 ist die positivste und die negativste relative Abweichung der Einzelstoffe im Stoffgemisch gezeigt. Der arithmetische Mittelwert der Differenz dieser Abweichung beträgt  $(1,38 \pm 0,31)$  %. Die doppelte empirische Standardabweichung der Differenz beträgt 1,92 %. Bei Mehrstoffgemischen ist die Abweichung des Hintergrundgasstroms für alle Stoffe gleich. Im Gegensatz dazu tragen die Kalibrierungen aller Stoffe zur Differenz der Abweichung bei. Zusätzlich führt die Analyse von Mehrstoffgemischen zu einer Überlagerung von Banden im Messspektrum. Die Auswertung der Messspektren unterliegt dadurch einem zusätzlichen Unsicherheitsterm. Dieser spiegelt sich in einem größeren Verhältnis von gemessener Extinktion und maximaler Rest-Extinktion wider. Die Messunsicherheit steigt aus diesen Gründen an. Eine Pauschalisierung des Messunsicherheitswerts kann aufgrund der Individualität der Stoffsysteme nicht eindeutig bestimmt werden. Eine Untergrenze wird unter Annahme der minimalen relativen erweiterten Unsicherheit der Kalibrierung auf 1,63 % geschätzt. Diese Schätzung beinhaltet außerdem keinen Anstieg der Rest-Extinktion bei der Analyse von Stoffgemischen. Ebenso wird die Genauigkeit der Probenpräparation vernachlässigt. Aus der Verteilung der ermittelten Ergebnisse folgt, dass diese Effekte nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Dieses Ergebnis spiegelt sich durch einen Anstieg der empirischen Standardabweichung der Bilanzierung wider. Im Vergleich zur Analyse von Reinstoffe steigt die erweiterte Messunsicherheit von 1,98 % auf 2,13 % an. Das arithmetische Mittel der Bilanzierung der Stoffe im Mehrstoffgemisch betrug  $(0,15 \pm 0,12)$  %, wodurch eine schwach signifikante systematische Abweichung vorliegt.

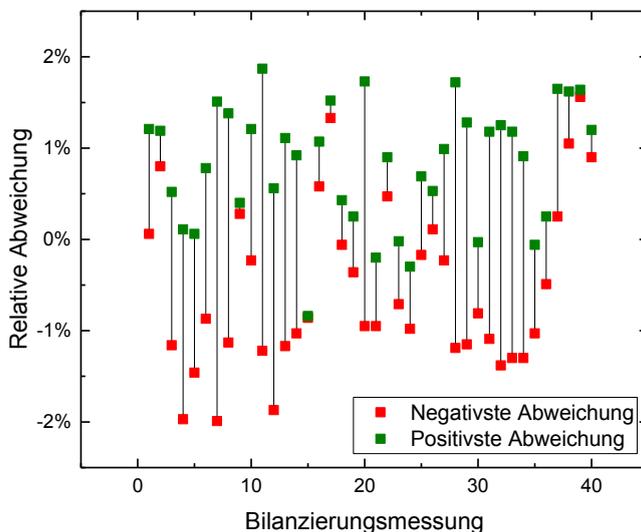


Abbildung 6.1-5: Relative Abweichung von 41 Bilanzierungsmessungen an Mehrstoffgemischen. Dargestellt sind die positivste (grün) und die negativste (rot) Abweichung vom wahren Wert. Die restlichen verwendeten Lösungsmittel sind innerhalb dieses Intervalls nicht aufgetragen. Die Grafik unterscheidet nicht die Anzahl der Lösungsmittel.

### 6.1.3 Wiederholpräzision

Aus Kapitel 4.5 ist bekannt, dass die Wiederholpräzision signifikant besser ist als die Messpräzision. Entsprechend der mathematischen Beschreibung der Wiederholpräzision, siehe Gleichung 4.5-1, resultiert die gesamte Wiederholpräzision aus der Wiederholpräzision der Gasstromeinstellung und dem Messsignalrauschen. Die Wiederholbarkeit der Gasstromeinstellung wird bei  $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  Trocknungsgasstrom und  $1000 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  Verdünnungsgasstrom mit  $\pm 1,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  geschätzt (siehe Kapitel 5.2.1). Die Rest-Extinktion aufgrund von Messsignalrauschen wurde durch Auswertung eines erzeugten Testgases für den festen Volumenanteil eines Stoffes zu 0,00025 bestimmt. Dieser Wert wird von der maximalen Rest-Extinktion abgezogen und mit Gleichung 5.4-1 in die mittlere Residuum-Extinktion im Auswertungsbereich umgerechnet. Mithilfe von Tabelle 5.3-4 wird dieser Wert zur Berechnung der Unsicherheit des Volumenanteils genutzt. Es ergibt sich eine Wiederholunsicherheit für einen einzelnen Messwert in der Größenordnung von ungefähr  $\pm 0,1 \%$  in Abhängigkeit des Volumenstroms (Berechnung nach Gleichung 4.5-1). Die Fortpflanzung dieses Werts über die Sehnentrapezregel (siehe Kapitel 5.4.2) ergibt schließlich eine rechnerisch bestimmte Unsicherheit von  $\pm 0,08 \%$ .

Zur experimentellen Bestätigung dieses Werts wird dasselbe Gemisch wiederholt bilanziert. Als Gemisch wurde 78,19 Gew.-% 2-Propanol in Wasser gewählt. Die Trocknungstemperatur betrug  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , der Trocknungsgasstrom  $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  und der Verdünnungsgasstrom  $1000 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die injizierte Masse betrug  $(0,42293 \pm 0,00189) \text{ g}$ . Aus den Ergebnissen dieser Messungen, dargestellt in Abbildung 6.1-6, geht eine qualitativ hohe Übereinstimmung der Kurvenverläufe hervor. Der maximale Massenstrom weist die größte absolute Abweichung auf. Der Vergleich mit Abbildung 6.1-1 zeigt, dass die Unsicherheit an diesem Punkt ihr Maximum erreicht. Das Maximum kann nicht mit der injizierten Masse korreliert werden. Ebenso ist kein Trend in der Reihenfolge der Messungen zu erkennen. Die Abweichung wird auf die unterschiedlichen Tropfengrößen zurückgeführt.

Abbildung 6.1-7 zeigt die relative Abweichung von vier verschiedenen Proben und dem Erwartungswert der Messung. Die Einstellungen waren in allen Versuchen dieselben wie im zuvor beschriebenen Versuch. Die Wiederholungsmessungen, welche den Kurven in Abbildung 6.1-6 entsprechen (78,19 Gew.-% 2-Propanol in Wasser), zeigten zwei Häufungspunkte. Diese entwickelten sich nacheinander und innerhalb der jeweiligen Messreihe, wodurch der Schluss naheliegt, dass ein nicht bekannter systematischer Effekt nach den ersten vier Messungen auftrat. Die restlichen Messreihen zeigen jeweils nur einen Häufungspunkt der Abweichungen. Die Messreihe mit 75,43 % Massenanteil 1-Propanol in Wasser wurde an zwei Tagen aufgenommen und zeigt eine größere Streuung der relativen Abweichung. Es wurde kein signifikanter Unterschied der Richtigkeit der beiden Tage gemessen. Die Streuung der genannten Messreihe beträgt  $0,47 \%$  für Wasser und  $0,24 \%$  für 1-Propanol. Für die Messung des 2-Propanol / Wasser – Gemischs ermittelt sich eine Streuung der relativen Abweichung von jeweils  $0,29 \%$  für Wasser und 2-Propanol. Werden die beiden Häufungspunkte separat untersucht, ergeben sich Werte, die kleiner als  $0,10 \%$  sind. Die beiden anderen

Trocknungsversuche von 1-Propanol in Wasser zeigten eine Streuung von (0,10 - 0,15) % für beide Stoffe.

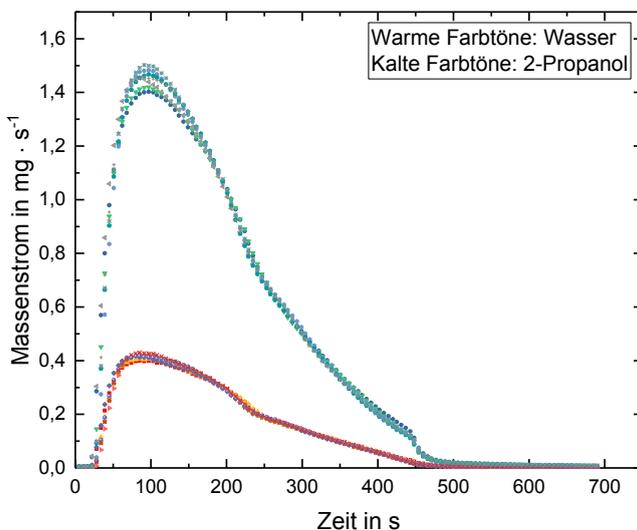


Abbildung 6.1-6: Wiederholpräzision eines Wasser / 1-Propanol Gemischs. Gezeigt ist der gemessene Massenstrom als Funktion der Zeit.

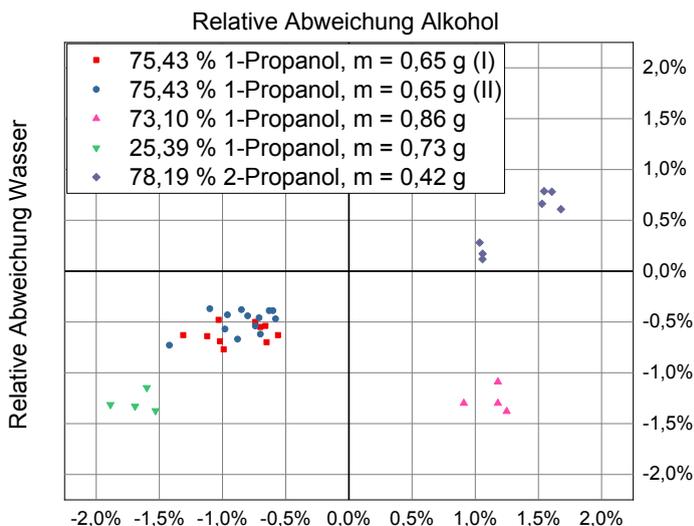


Abbildung 6.1-7: Wiederholpräzision verschiedener Proben. Dargestellt ist die relative Abweichung von Wasser aufgetragen gegen die relative Abweichung des Alkohols.

Für sehr schnell nacheinander ausgeführte Messungen ergibt sich somit ein Wert nahe dem erwarteten Wert. Die Wiederholpräzision verschlechtert sich im Laufe eines Tages, bleibt jedoch deutlich besser als die Vergleichspräzision. Der Wert der Streuung im Wiederholfall, bezogen auf ein Gemisch zu beliebiger Zeit, wird konservativ mit

$\pm 0,30$  % angenommen. Sowohl die konservative Annahme als auch die enger gefasste Wiederholpräzision von  $\pm(0,10 - 0,15)$  % liegen deutlich unter der erweiterten Messunsicherheit nach Korrektur der systematischen Abweichung der Kalibrierung. Diese wurde im Beispiel von Kapitel 6.1.1 auf  $\pm 0,76$  % bestimmt.

Zusammenfassung zu Kapitel 6.1:

- Absolute Messunsicherheit steigt mit der Trocknungsrate
- Maximale berechnete Messunsicherheit der Messungen betrug  $\pm 2,18$  %
- Ermittelte erweiterte Messunsicherheit der Messungen betrug  $\pm 1,98$  %
  - gute Übereinstimmung mit Vorhersage
- Arithmetischer Mittelwert der Abweichungen aller Reinstoffmessungen betrug  $-0,09 \pm 0,14$  %
  - Erwartungstreue und konsistente Schätzungen der wahren injizierte Gesamtmasse
- Systematische Abweichung von Kalibrierungen ist korrigierbar
  - Führt zu einer Reduzierung der Gesamtunsicherheit
- Maximale Differenz von Stoffbilanzierungsunsicherheit im Mehrstoffgemisch bei  $\pm 1,63$  %
  - $\pm 1,92$  % Abweichung wurde gemessen
  - Nichtbetrachtete Terme beeinflussen das Ergebnis vermutlich signifikant
- Arithmetischer Mittelwert der Abweichung bei Mehrstoffgemischen  $(0,15 \pm 0,12)$  %
  - Erwartungswert innerhalb von drei empirischen Standardabweichungen
- Anstieg der ermittelten erweiterten Messunsicherheit bei Mehrstoffgemischen auf  $\pm 2,13$  %
- Enggefasste Wiederholpräzision bei  $\pm(0,10 - 0,15)$  %
  - Konservative Annahme für Wiederholung im Tagesverlauf bei  $\pm 0,30$  %

## 6.2 VALIDITÄT DER METHODE

Im vorigen Kapitel wurde das aufgebaute System zur Massenbestimmung genutzt. In diesem Kapitel wird die zeitliche Komponente bezüglich der Validität von Massenströmen und Unsicherheiten betrachtet. Zunächst wird die zeitaufgelöste Auswertung von Messdaten in Unterkapitel 6.2.1 gezeigt. Es folgt eine Analyse der Einzelbeiträge zur Messunsicherheit im zeitlichen Verlauf in Unterkapitel 6.2.2. In Kapitel 6.2.3 wird abschließend die Validität des Teststands unter Berücksichtigung von Diffusion und Sorption diskutiert.

### 6.2.1 Zeitaufgelöste Auswertung

Die Berechnung einer Restmasse ist grundlegend für die weitere Berechnung der zeitabhängigen Zusammensetzung einer Probe. Für die Restmassenbestimmung stehen zwei Auswertungsrichtungen zur Verfügung. Diese waren in Abbildung 4.1-1 dargestellt und ergeben sich durch Anwendung von Gleichung 4.1-5 (Integration gegen die Zeitachse) oder Gleichung 4.1-6 (Integration entgegen der Zeitachse). Die Wahl der Richtung hängt vom Ziel der Untersuchung ab und wird im Folgenden erläutert.

### Integration entlang der Zeitachse

Für eine Integration nach Gleichung 4.1-6 ist es notwendig, die Anfangsmasse zu kennen. Intuitiv erscheint sie daher sinnvoll für die Bestimmung der Restmasse, wenn nach der Bilanzierungsmethode ein injizierter Tropfen gemessen wird. Durch Abzug der zeitabhängig bestimmten Masse aus dem Massenstrom von der zuvor mit der Waage bestimmten Gesamtmasse ergibt sich die zeitabhängige Restmasse. Da jeder Integrationsschritt eine Vergrößerung der absoluten Messunsicherheit bewirkt, vergrößert sich die Messunsicherheit entlang der Zeitachse. Aufgrund der Messunsicherheit kann die Gesamtmassenbestimmung größer werden als die tatsächlich injizierte Masse. Dies widerspricht den physikalischen Gesetzen, was sich insbesondere bei der Berechnung der Zusammensetzung zeigte. Diese Richtung der Auswertung ist dennoch von Bedeutung, wenn Zusammensetzungen zu Beginn einer Messung bestimmt werden sollen. Die Auswertung verspricht dann die höchste Genauigkeit.

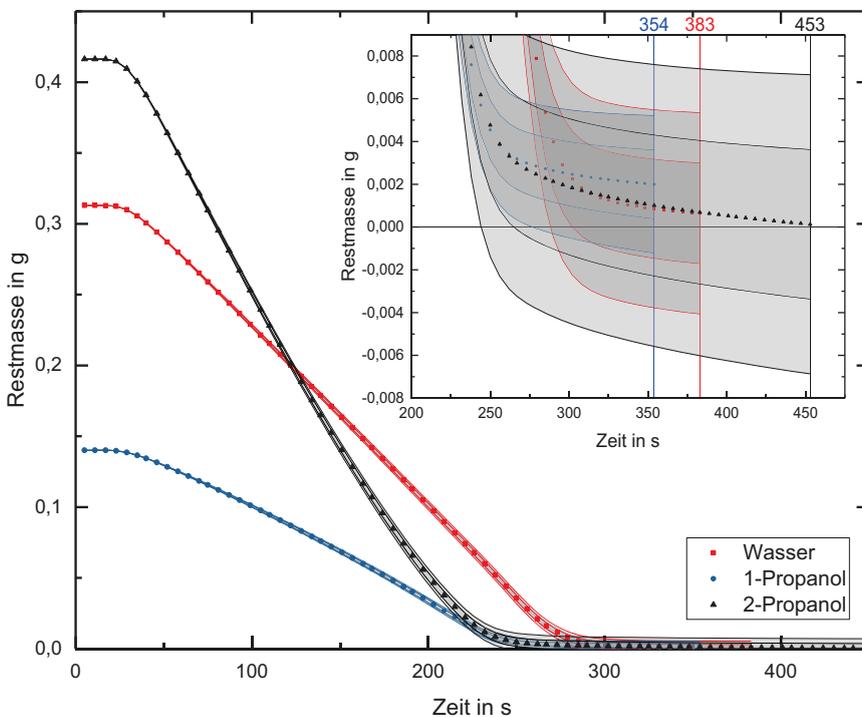


Abbildung 6.2-1: Gemessene Restmasse als Funktion der Zeit für Wasser (rot), 1-Propanol (blau) und 2-Propanol (schwarz) nach Gleichung 4.1-6. Die Vergrößerung zeigt die berechnete Restmasse zum Zeitpunkt des Abbruchkriteriums. Die genutzte Methode zur Bestimmung der Messunsicherheit ermöglicht das Vorhandensein negativer Massen. Die frühe Phase der Trocknung wird hingegen sehr präzise bestimmbar.

Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen wurde ein Lösungsmitteltropfen eines bekannten Gemischs aus Wasser (36 Gew.-%), 1-Propanol (16 Gew.-%) und 2-Propanol (48 Gew.-%) in das System injiziert. Die Trocknungstemperatur betrug 80 °C

und der Trocknungsgasstrom  $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die nach Gleichung 4.1-6 berechnete Restmasse ist in Abbildung 6.2-1 dargestellt. Das konstante Signal zu Beginn der Trocknung geht auf die mittlere zeitliche Verzögerung zurück. Für die unterschiedlichen Stoffe zeigen sich verschiedene Trocknungszeiten. Es liegt folglich eine selektive Trocknung vor. Es ist zu erkennen, dass die Auswertung der Restmasse am Ende nicht für alle Stoffe auf null fällt. Die Differenz entspricht dem Unterschied von injizierter und gemessener Masse. Auffallend ist das Auffächern des Konfidenzbandes, welches am Ende der Trocknung theoretisch negative Massen zulässt.

### Integration entgegen der Zeitachse

Die Berechnung entgegen der Zeitachse, das heißt beginnend mit dem letzten Messpunkt, wird nach Gleichung 4.1-5 durchgeführt. Nach dieser Methode ist der Zeitpunkt größter Restmassenunsicherheit identisch mit dem Zeitpunkt größter Restmasse. Äquivalent sinkt die Unsicherheit mit Abnahme der Restmasse. Die Restmasse kann keine negativen Werte besitzen, da sie als null definiert ist. Die Methode ist daher geeignet, um die Zusammensetzung am Ende einer Trocknung präzise zu bestimmen. Ebenso ist sie notwendig, wenn die Bestimmung der Anfangsmasse nicht möglich ist. Das Ergebnis dieser Auswertungsrichtung ist in Abbildung 6.2-2 dargestellt und steht im Vergleich zu Abbildung 6.2-1.

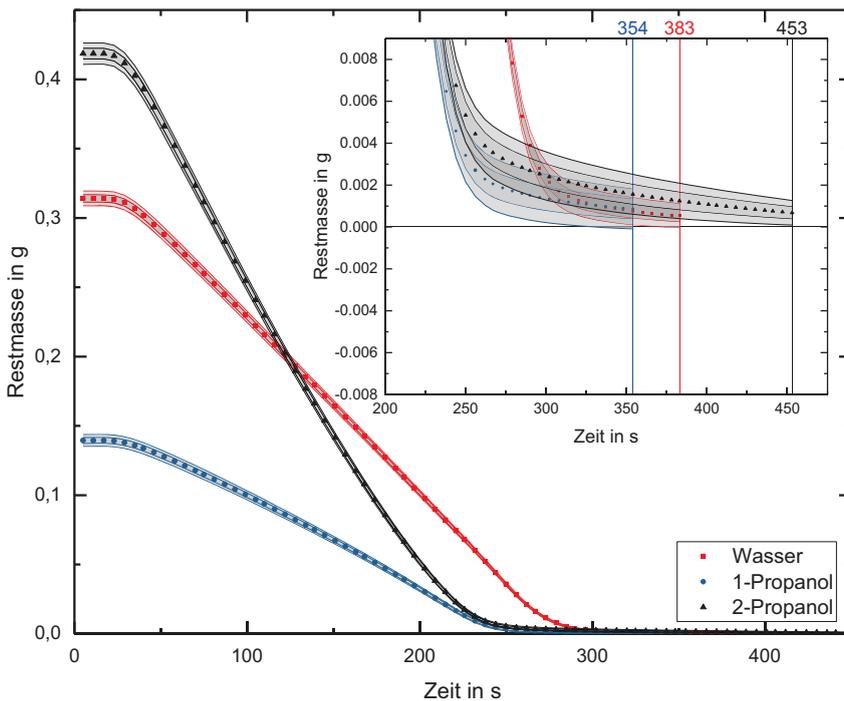


Abbildung 6.2-2: Gemessene Restmasse als Funktion der Zeit für Wasser (rot), 1-Propanol (blau) und 2-Propanol (schwarz) nach Gleichung 4.1-5. Die Vergrößerung zeigt die berechnete Restmasse zum Zeitpunkt des Abbruchkriteriums. Diese entspricht der in dieser Arbeit bestimmten Fehlmasse und zugehöriger Unsicherheit. Die größte Unsicherheit findet sich bei dieser Methode am Trocknungsanfang.

Idealerweise werden die Vorteile beider Methoden bezüglich der Genauigkeit am jeweiligen Anfang der Auswertrichtung zusammengeführt. Eine Verbesserung der Genauigkeit ist durch Implementierung einer Brownschen Brücke [79] in das Modell zur Bestimmung der Messunsicherheit möglich. Für bekannte Anfangs- und Endwerte der Restmasse ergibt sich dadurch, vor allem im mittleren Trocknungsabschnitt, eine Senkung der Messunsicherheit. Da auf absehbare Zeit nicht die Möglichkeit besteht den Startwert bei der Schichtherstellung exakt zu bestimmen, handelt es sich um ein hypothetisches Werkzeug. Die formale Ausarbeitung dieses Prinzips ist daher nicht Bestandteil dieser Arbeit, jedoch notwendig anzumerken.

Ein Vergleich der Auswertungsrichtung bezogen auf die Evolution der Messunsicherheit ist in Abbildung 6.2-3 dargestellt. Da bei der Trocknung von Schichten die Anfangsmasse bislang nicht bestimmt werden kann, werden die übrigen Auswertungen in dieser Arbeit, wenn nicht anders geschrieben, nach Gleichung 4.1-5 durchgeführt.

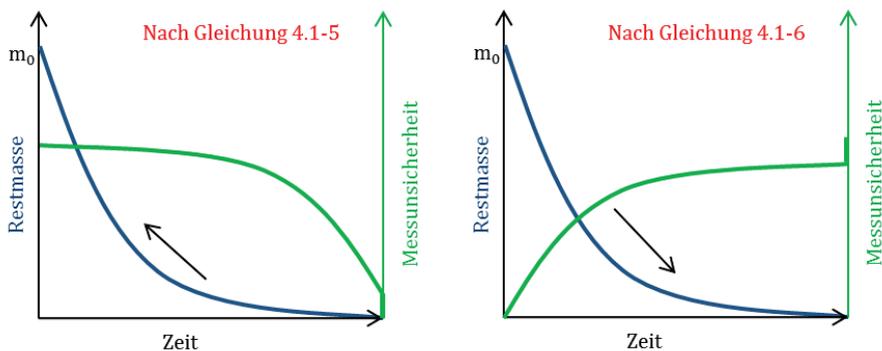


Abbildung 6.2-3: Schematischer Verlauf der Messunsicherheit bei Verwendung der Auswertung nach Gleichung 4.1-5 (links) und Gleichung 4.1-6 (rechts) über die Zeit. Markiert ist die Richtung (schwarz) nach der die Restmasse aus dem Massenstrom berechnet wird. Im der linken Skizze beginnt die Berechnung am Trocknungsende, sodass die Unsicherheit in Richtung des Trocknungsanfangs wächst. In der rechten Skizze ist dies umgekehrt der Fall.

Mithilfe des Ergebnisses des zuvor genannten Versuchs (siehe Abbildung 6.2-2) wurde die zeitliche Zusammensetzung der Probe berechnet. Das Resultat ist in Abbildung 6.2-4 gezeigt. Trotz der deutlich reduzierten Messunsicherheit für späte Messzeitpunkte im Vergleich zur vorwärts gerichteten Auswertung ist eine deutliche Zunahme der Unsicherheit am Trocknungsende nicht zu verhindern. Dies geht auf die nicht verschwindende Unsicherheit bei der Bestimmung der Fehlmasse zurück, welche für geringe Restmassen zu größeren relativen Unsicherheiten führt.

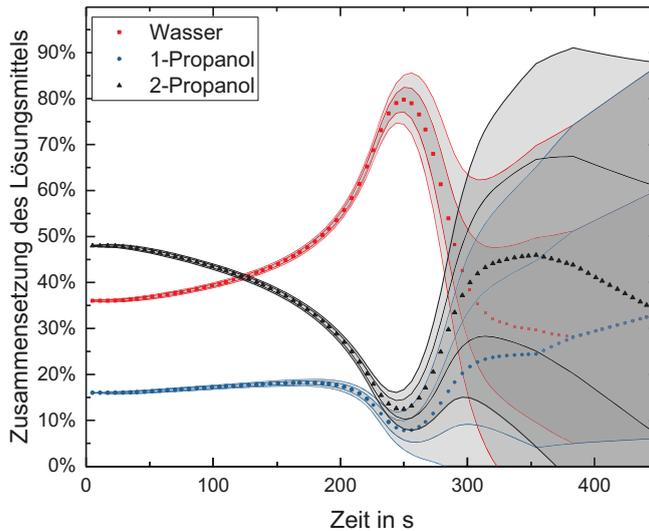


Abbildung 6.2-4: Lösungsmittelanteile als Funktion der Zeit von Wasser (rot), 1-Propanol (blau) und 2-Propanol (schwarz). Die Auswertung erfolgte entgegen der Zeitachse.

Der deutliche Anstieg der Messunsicherheit steht in direktem Zusammenhang mit der Unsicherheit der Einzelmesspunkte. Dadurch besteht die Notwendigkeit der Durchführung einer umfassenden Betrachtung der Messunsicherheit. Zum Zeitpunkt der Anfertigung der vorliegenden Arbeit lag die relative Messunsicherheit der einzelnen Messpunkte bei durchschnittlich 0,8 Gew.-%. Die Verwendung von Herstellerangaben bedeutet an dieser Stelle eine Messunsicherheit von mehr als 2,0 Gew.-% ohne Berücksichtigung laborspezifischer Unsicherheiten. Dies führt zu einem deutlichen Anstieg der Messunsicherheit im zeitlichen Verlauf, der in Abbildung 6.2-5 gezeigt ist.

Der Vergleich bei  $t = 250$  s zeigt eine Erhöhung der Unsicherheit der Zusammensetzung von 2,6 Gew.-% auf 6,7 Gew.-%. Das Unsicherheitsniveau von 2,6 Gew.-% wird rund 30 s früher erreicht. Dies entspricht einer 12 Gew.-% verkürzten Messzeit unter zuverlässigen Bedingungen bei der Auswertung. Die Restlösungsmittelmasse beträgt zum Zeitpunkt  $t = 250$  s statt 5,2 Gew.-% noch 13,2 Gew.-% der Ausgangsmasse. Unter der Annahme, dass die Unsicherheit auf 0,4 Gew.-% sänke, ergäbe sich eine Unsicherheit der Zusammensetzungsberechnung von 1,3 Gew.-% bei  $t = 250$  s. Das 2,6 Gew.-% Niveau wird rund 20 s später erreicht. Die Restlösungsmittelmasse beträgt lediglich 2,4 Gew.-%. Von diesem Punkt ausgehend, ist eine weitere Verbesserung der Genauigkeit der Methode sinnvoll.

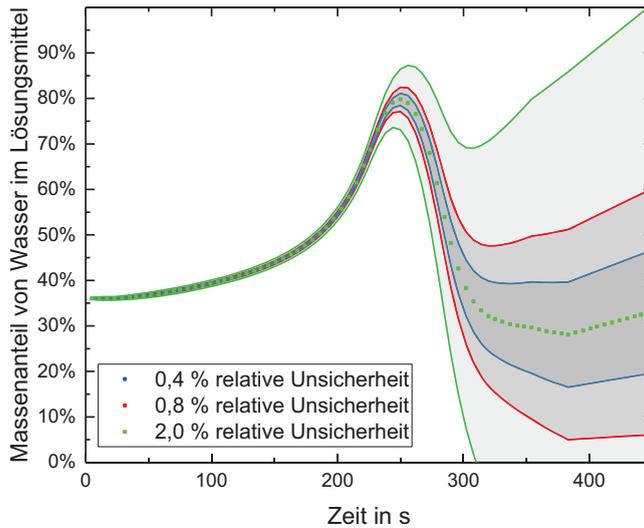


Abbildung 6.2-5: Lösungsmittelanteil von Wasser als Funktion der Zeit für verschiedene Annahmen relativer Unsicherheit pro Datenpunkt.

### 6.2.2 Analyse der Unsicherheitsbeiträge

Für die entwickelte Methode kann der Großteil der Messunsicherheit auf vier Haupteinflüsse zurückgeführt werden. Neben der Genauigkeit der Hintergrundgaseinstellung beschränken die Genauigkeit der Kalibrierung und die Auswertung der Spektren die Reliabilität des Systems. Diese werden als gerätebedingte Unsicherheiten bezeichnet. Die Unsicherheit der Kalibrierung ist mitbestimmt durch die Unsicherheit der Hintergrundgaseinstellung. Zusätzlich ergibt sich die Unsicherheit aus der Schätzung der Restmasse am Abbruchkriterium. Durch Zerlegung der Unsicherheit ergeben sich die Einzelbeiträge. Für die gezeigte Messung in Abbildung 6.2-4 sind die Einzelbeiträge zur Unsicherheit von Wasser im zeitlichen Verlauf in Abbildung 6.2-6 veranschaulicht. Mit Bezug auf Abbildung 6.2-4 zeigt sich, dass die Auffächerung des Konfidenzbandes aus der Unschärfe der Restmassenbestimmung am Abbruchkriterium resultiert. Die frühe Phase der Trocknung wird durch die Unsicherheit im Hintergrundgasstrom dominiert. Aufgrund des hohen Restmassenwerts bleibt die relative Unsicherheit jedoch gering. Bei rund 260 s befinden sich die gerätebedingten Unsicherheiten auf einem Niveau. Als Resultat der Einzelbeitragsanalyse muss primär die Unsicherheit am Abbruchkriterium verringert werden. Explizit bei einer Auswertung entgegen der Zeitachse, ist die Unsicherheit maßgeblich durch das Abbruchkriterium bestimmt. Bei der zukünftigen Verbesserung des Systems sollte daher eine Minimierung von Sorption und Diffusion fokussiert werden.

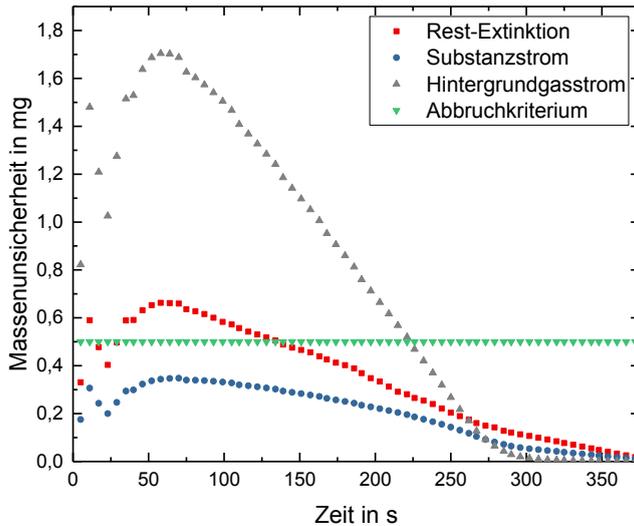


Abbildung 6.2-6: Massenunsicherheit als Funktion der Zeit für die Einzelbeiträge zur gesamten Messunsicherheit.

### 6.2.3 Einfluss von Sorption und Diffusion

Der Einfluss von Sorption und Diffusion wurde in diesem Kapitel bislang nicht berücksichtigt, jedoch als dominierende Ursache hoher Unsicherheiten am Ende der Trocknung charakterisiert. Der Einfluss wurde in den Kapiteln 5.4.4 (Diffusion) und 5.4.5 (Sorption) nachgewiesen und wurde in erster Näherung quantifiziert. Die Auswertung erfolgt nach der Fortpflanzung der Unsicherheit im zeitlichen Verlauf, welche in Kapitel 4.5.2 beschrieben wurde. Die Berechnung der korrigierten Gesamtmasse eines Stoffes (siehe Gleichung 4.5-4) stellt eine grobe Schätzung dar, weil die adsorbierte und absorbierte Gesamtmasse nicht bekannt ist.

In Abbildung 6.2-7 ist eine beliebige gemessene Trocknungskurve mit zugehörigem Konfidenzband dargestellt. Darüber hinaus sind Trocknungskurven eingetragen, welche den Einfluss von Sorption und Diffusion mithilfe der formulierten Gleichungen berücksichtigen. Abhängig von der Menge angenommenen Sorbats zeigen sich unterschiedlich starke Auswirkungen auf die Trocknungskurve. Die Schätzung der adsorbierten und absorbierten Gesamtmasse auf 1 mg erlaubt die Vernachlässigung bezüglich der gemessenen Gesamtmasse im Rahmen von Bilanzierungsmessungen. Da die adsorbierte und absorbierte Gesamtmasse nicht exakt bekannt ist, ist eine Korrektur der Daten jedoch nicht abschließend valide möglich. Zur Verbesserung der Versuchsanordnung ist eine zuverlässigere Einschränkung der Sorption empfehlenswert. Diese ist nur durch einen Umbau der Trocknerkonstruktion möglich. Entsprechend Abbildung 6.2-6 ist ein Überqueren des Konfidenzbandes jedoch nur bei übermäßiger Absorption eines Stoffes (5 mg) wahrscheinlich. Entsprechend der bislang durchgeführten Versuche zur Ermittlung der sorbierten Menge (siehe Kapitel 5.4.5) ist diese Menge für die verwendeten Lösungsmittel unwahrscheinlich. Im Rahmen dieser

Arbeit ist eine mögliche Beeinträchtigung durch Sorption und Diffusion bei den gewählten Stoffen daher nicht notwendig und wird im Folgenden nicht berücksichtigt.

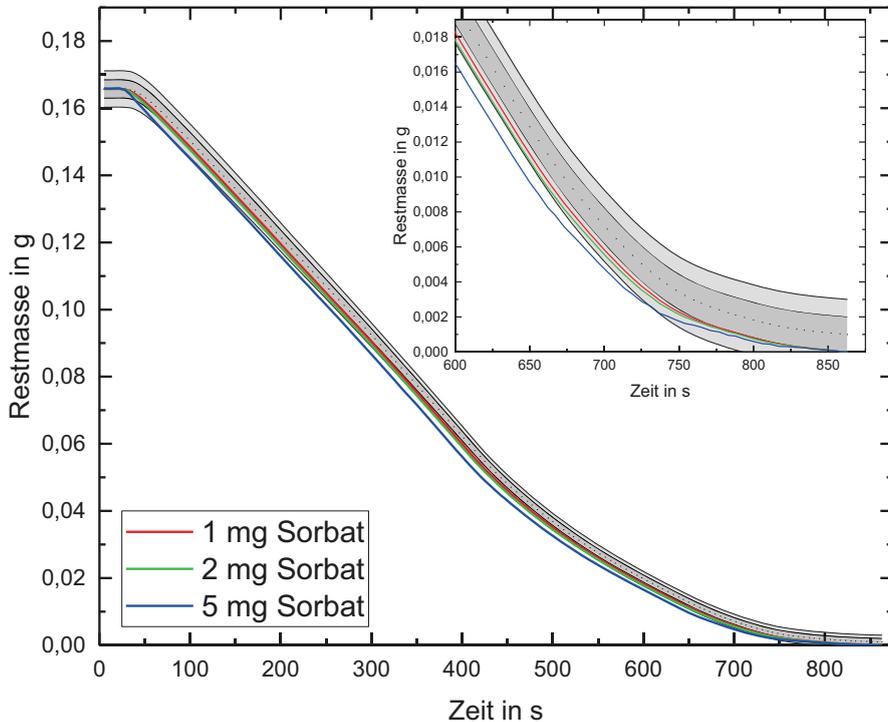


Abbildung 6.2-7: Restmasse als Funktion der Zeit unter Annahme verschiedener Adsorptions-/ Desorptionsmengen.

#### Zusammenfassung zu Kapitel 6.2:

- Auswertung der Daten für Trocknungsbeginn nach Gleichung 4.1-6 empfehlenswert
- Auswertung der Daten für Trocknungsende nach Gleichung 4.1-5 empfehlenswert
- Messunsicherheit durch Optimierung von 2,0 % auf 0,8 % gesenkt.
  - 12 % längere Messzeit im Vertrauensbereich der Methode
  - Verringerung der zuverlässig bestimmbaren Masse von 86,8 % auf 96,8 %
- Analyse der Messunsicherheitsursachen:
  - Unsicherheit bei der Bestimmung des Hintergrundgasstroms dominiert erste Phase
  - Unsicherheit bei der Festlegung des Abbruchkriteriums dominiert späte Phase
- Validität der Methode bleibt erhalten, sofern keine Sorption > 5 mg stattfindet
  - Es existieren keine Hinweise auf eine solche Sorption



## 7 TROCKNUNG VON BESCHICHTUNGEN

---

In Kapitel 3 wurde eine Methode vorgestellt, die die Beobachtung der chemischen Abläufe bei der Trocknung von Katalysatorschichten ermöglicht. Aufgrund der Neuheit und der Indirektheit der Methode wurden im Kapitel 4 Methoden zur Charakterisierung der Messmethode formuliert. Durch die Ergebnisse in Kapitel 5 wurde die Berechnung der Messunsicherheit ermöglicht, welche grundlegend für die Validierung in Kapitel 6 war. Die Entwicklung der Methode schließt mit dem Nachweis ihrer Anwendungsmöglichkeiten in diesem Kapitel ab.

Im ersten Unterkapitel wird der Einfluss des Beschichtungsverfahrens auf die Trocknung vorgestellt. In Unterkapitel 7.2 wird die Probenzusammensetzung variiert, um die Einflussfaktoren der Schichttrocknung zu charakterisieren. In Unterkapitel 7.3. folgt die Variation von Trocknungsbedingungen. Die Berechnung der Schichtzusammensetzung erfolgt in Kapitel 7.3.4.

### 7.1 EINFLUSS DES BESCHICHTUNGSVERFAHRENS

Der Umgang mit der Probe unterscheidet sich, je nachdem ob der Rakelprozess oder das Schlitzgussverfahren verwendet wird. Ebenso wirken verschiedene Einflüsse auf die Probe, wodurch unterschiedliche Trocknungsverlaufskurven zu erwarten sind.

#### Schlitzgussverfahren

Die Bilanzierung der Gesamtmasse an Schichten, welche durch das Schlitzgussverfahren hergestellt werden, ist im gegenwärtigen Aufbau nicht möglich. Der automatisierte Prozess müsste unterbrochen werden, wodurch der Vorteil des Verfahrens deutlich beeinträchtigt wird. Beim Schlitzgussverfahren befindet sich das Substrat bereits bei der Herstellung auf dem Ofenboden. Die Verdunstung der Schicht außerhalb des Systems erfährt damit eine Abhängigkeit von der eingestellten Bodentemperatur. Für eine Beschichtung bei Raumtemperatur verdunstet ungefähr 15 - 25 % des Lösungsmittels vor Analysebeginn.

Die Beschichtung mittels Schlitzdüse ist sowohl bei vorgeheiztem als auch bei nichtvorgeheiztem Bodenelement möglich. Zur Veranschaulichung beide Verfahren wurde eine Katalysatorschicht mit einem Wasser / 1-Propanol - Gemisch auf einem PTFE-Substrat hergestellt. Die Trocknung erfolgte in beiden Versuchen beim gleichen Trocknungsvolumenstrom von  $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Zur besseren Übersicht, was den Vergleich der Kurven vereinfacht, wurde lediglich der Trocknungsverlauf des Wassers in Abbildung 7.1-1 dargestellt. Bei einer voreingestellten Ofenbodentemperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ergab sich ein linkssteiler Verlauf des Massenstroms als Funktion der Zeit. Dieser Verlauf ähnelt qualitativ dem Trocknungsverlauf eines Tropfens (vergleiche Abbildung 6.1-1). Im Gegensatz dazu zeigt das Signal eine Rechtssteilheit des Massenstroms über die Zeit, wenn der Heizvorgang erst nach der Beschichtung erfolgte. In diesem Fall ist der Anstieg des

Massenstroms auf den Anstieg der Temperatur zurückzuführen, welche bei der Untersuchung der Ofentemperatur in Kapitel 5.1 beschrieben wurde. Es zeigt sich, dass die Zieltemperatur, bei Verwendung der Methode mit nichtvorgeheiztem Boden, nicht erreicht wurde. Die Ofenbodentemperatur zum Zeitpunkt des maximalen Massenstroms betrug ungefähr 67 °C. Des Weiteren ist zu beachten, dass unter identischen Einstellungen, die gemessene Gesamtmasse bei vorgeheiztem Boden um 39 % geringer war. Dadurch war ein Großteil des frühen Trocknungsvorgangs nicht beobachtbar. Als Resultat dieser Messungen ergeben sich für beide Vorgehensweisen Einschränkungen der Methodengültigkeit. Aufgrund der Resultate wurde entschieden, dass Katalysatorschichten bei Raumtemperatur hergestellt werden und der Aufheizvorgang erst im Ofen gestartet wird. Alle folgenden Experimente werden nach dieser Vorgehensweise getrocknet. Die Temperaturangaben entsprechen daher nicht der tatsächlichen Temperatur bei der getrocknet wurde, sondern sind Angaben zur Zieltemperatur.

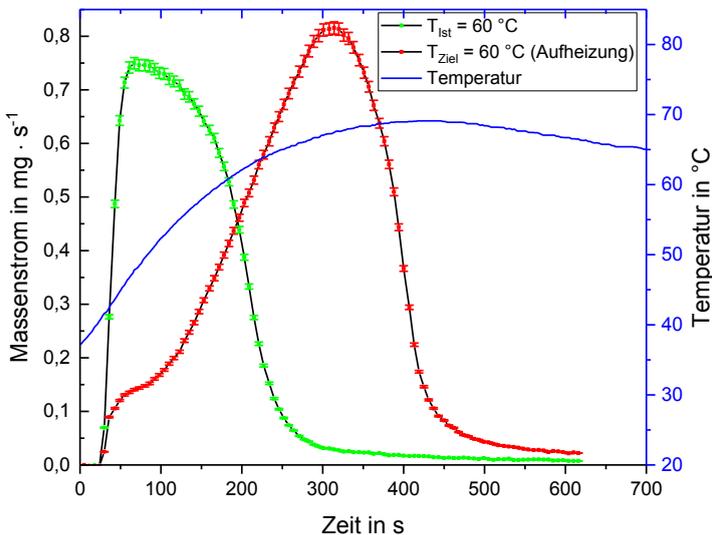


Abbildung 7.1-1: Gemessener Massenstrom von Wasser als Funktion der Zeit. Aufgetragen sind die Trocknungsverläufe von Katalysatorschichten bei vorgeheiztem Ofen (grün) und bei einem aufheizenden Ofen (rot). Blau zeigt die Temperatur des Ofens in der Mitte der Trocknerbodenoberfläche.

### Rakelverfahren

Bei Verwendung des Rakelprozesses kann der Ofen separat vom Beschichtungstisch geheizt werden, was den Vorteil bietet, dass Trocknungstemperaturen genauer angegeben werden können. Um ungewollte Verdampfung vor Beginn der Analyse zu verhindern, werden die erzeugten Nassschichten mit einer Abdeckung eingeschlossen. Die Abdeckung reduziert die Unsicherheit zwischen dem Wiegen und dem Einschließen der Probe ins System. Dadurch wird eine Bilanzierung der Stoffe bei Nutzung des Rakelprozesses ermöglicht. Die Unsicherheit der Gesamtmasse reduziert sich bei diesem Verfahren auf ungefähr 1,9 mg bei typischen Gesamtmassen der Schicht von ungefähr 800 mg. Der Wert kann

den Lösungsmitteln nicht zugeteilt werden, da es sich um einen selektiven Trocknungsvorgang handelt. Bezogen auf die Gesamtmasse einer Schicht entspricht die fehlende Masse einer relativen Unsicherheit unter 0,5 %. Bei Nichtverwendung der Abdeckung beträgt der relative Wert zwischen 5 und 10 %.

#### Wiederholbarkeit der Methoden

Neben der Bilanzierung von Gesamtmassen und der Einstellbarkeit von Temperaturen ist die Zuverlässigkeit, mit der eine Beschichtung erzeugt wird, von großer Bedeutung. Die hohe Reliabilität der entwickelten Methode zur Analyse von Trocknungsprozessen wurde in Kapitel 6.1 experimentell nachgewiesen.

Die zum Vergleich der Wiederholbarkeit der Methoden verwendete Dispersion bestand aus Kohlenstoff, Nafion, 1-Propanol und Wasser. Die Trocknungstemperatur lag bei 80 °C und der Trocknungsgasstrom bei 500 ml · min<sup>-1</sup>. Es wurden sechs Schichten mittels Rakelverfahren und vier Proben mittels Schlitzgussverfahren hergestellt. Die Ofentemperatur war im Fall des Rakelprozesses voreingestellt, während im Fall der schlitzgegossenen Schichten eine Aufheizung erst nach Einschluss in den Ofen stattfand. Die in dieser Arbeit bereits gezeigten Messungen zur Wiederholbarkeit von Trocknungsversuchen am Tropfen (Abbildung 6.1-6) zeigen, dass mithilfe der verwendeten Methode reproduzierbare Ergebnisse zu erwarten sind, sofern die Schichten identisch hergestellt werden. Die Trocknungsverlaufskurven für Schichten, welche mit dem Rakelverfahren hergestellt wurden, sind in Abbildung 7.1-2 dargestellt. Es zeigt sich deutliche Abweichung der Massenströme trotz identisch hergestellter Proben. Aufgrund der hohen Reliabilität des Teststands können diese Abweichungen auf den Beschichtungsprozess zurückgeführt werden.

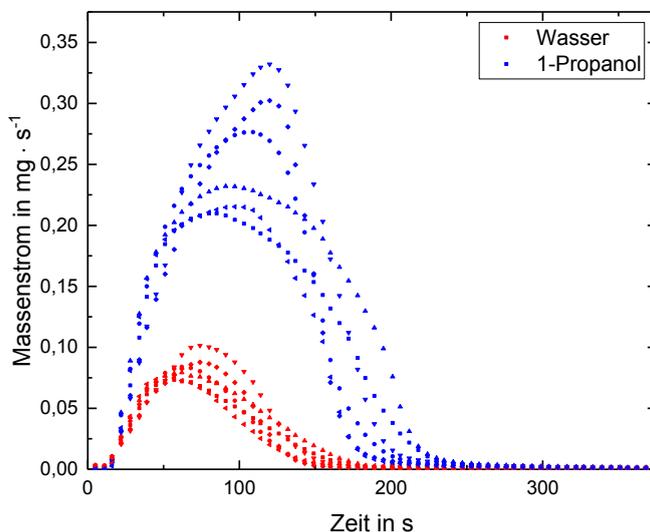


Abbildung 7.1-2: Gemessener Massenströme als Funktion der Zeit für wiederholende Rakelbeschichtungen. Die Unsicherheiten der Messdaten sind aufgrund der geringen Ausprägung nicht darstellbar, die schwache Wiederholbarkeit hingegen eindeutig.

Die Trocknungsverlaufskurven der Schichten, welche mittels Schlitzgussverfahrens hergestellt wurden, sind in Abbildung 7.1-3 gezeigt. Da die Beschichtung mithilfe der Schlitzdüse erzeugt wurde, war die nasse Schicht zunächst für 30 s der Atmosphäre ausgesetzt. Ebenso wurden die Daten von der Temperierung des Ofenbodens beeinflusst. Trotz der unkontrollierten Umgebung und dem Einfluss der Temperaturregelung zeigt sich eine optisch sichtbare Verbesserung der Wiederholpräzision.

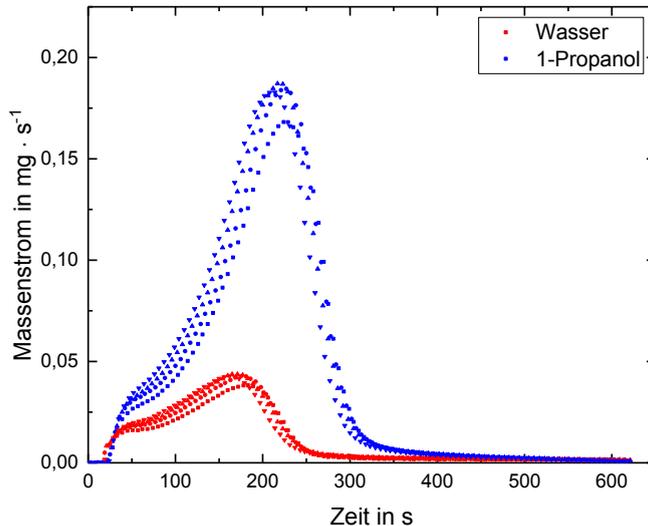


Abbildung 7.1-3: Gemessener Massenströme als Funktion der Zeit für wiederholende Schlitzdüsenbeschichtung. Die Unsicherheiten der Messdaten sind aufgrund der geringen Ausprägung nicht darstellbar.

Die bessere Wiederholbarkeit wird insbesondere durch Darstellung der Massenanteile deutlich. Die zeitliche Entwicklung des Massenanteils des Lösungsmittels ist in Abbildung 7.1-4 dargestellt. Das 1-Propanol-Signal bezieht sich auf die Wiederholbarkeit des Rakelprozesses, das Wasser-Signal auf die Wiederholbarkeit der Schlitzdüsenbeschichtung. Die Signale sind über die Beziehung  $\omega_1 = 1 - \omega_2$  miteinander verbunden. Die angezeigten Konfidenzintervalle beziehen sich auf die einfache und erweiterte Messunsicherheit der Methode bezogen auf den mittleren Trocknungsverlauf. Für den Rakelprozess zeigen sich über das Konfidenzband hinausgehende Abweichungen, was auf deutliche Abweichungen der Schichten untereinander schließen lässt. Bei den hergestellten Schichten mittels Schlitzdüse ist eine deutlich erkennbare Wiederholpräzision feststellbar. Eine Unterscheidung der Schichten mithilfe der Methoden war nicht möglich.

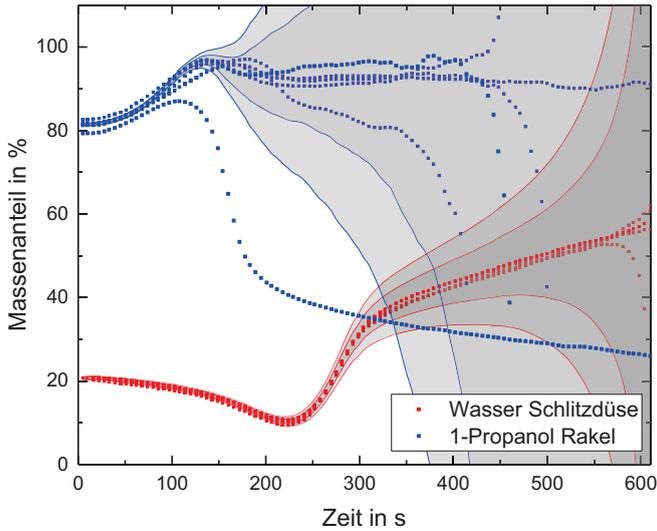


Abbildung 7.1-4: Vergleich der Zusammensetzung des Lösungsmittels im zeitlichen Verlauf für wiederholende Beschichtungen verschiedener Methoden. Es gilt der Zusammenhang  $\omega_{H_2O} = 1 - \omega_{1-Propanol}$ . Grau hinterlegt sind die Konfidenzintervalle der einfachen und erweiterten Messunsicherheit dargestellt.

Die Annahme einer besseren Wiederholbarkeit der Schichten wird durch Abbildung 7.1-5 bekräftigt. Im Rahmen einer Schichtdickenanalyse von getrockneten Kohle-Dispersionen trat bei Beschichtungen eine Inhomogenität auf, die per Rakelverfahren erzeugt wurden. Dabei entstanden Unterschiede der Schichtdicke, die in Beschichtungsrichtung zu größeren Schichtdicken führten. Im Mittel wurde eine Verdickung um den Faktor 2,5 festgestellt. Gleichzeitig existierte eine schwache Inhomogenität quer zur Beschichtungsrichtung. Im Gegensatz dazu war für getrocknete Schichten, welche im Schlitzgussverfahren erzeugt wurden, bei einer Dickenmessunsicherheit von  $\pm 4 \mu\text{m}$  keine Inhomogenität nachweisbar.

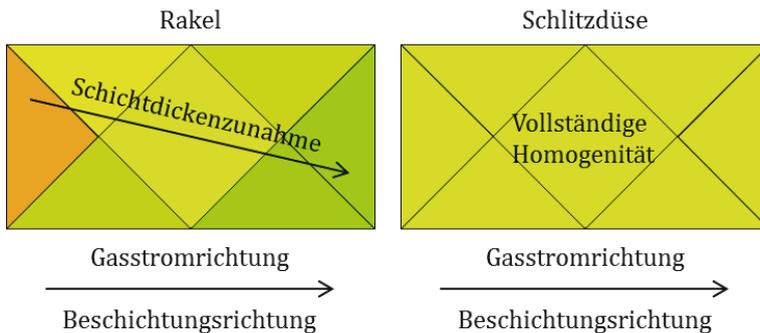


Abbildung 7.1-5: Vergleich des qualitativen Ergebnisses der Schichtdickenanalyse von Beschichtungen.

### Bewertung und Vergleich der Beschichtungsmethoden

Aus dem Vergleich der Methoden resultiert, dass mittels Rakelverfahren erzeugte Schichten mit geringeren Abweichungen bei der Bilanzierung messbar sind. Ebenso ermöglicht das Verfahren ein vorheriges Beheizen des Trocknungsteststands auf Trocknungstemperatur. Beschichtungen, welche durch Verwendung der Schlitzdüse erzeugt werden, sind im frühen Stadium der Trocknung nicht analysierbar. Insbesondere ist eine Bestimmung der tatsächlichen Beschichtungsmasse nicht möglich. Im Gegensatz zum Rakelverfahren liefert die Schlitzdüsenbeschichtung eine sehr hohe Wiederholbarkeit. Die Schichten können im Rahmen der Messunsicherheit nicht mehr unterschieden werden. Die Analyse der Schichtdickenverteilung zeigt, dass die gewünschten Schichteigenschaften beim Schlitzgussverfahren mit größerer Zuverlässigkeit erzeugt werden können. Für die Bewertung qualitativer Merkmale infolge quantitativer Einstellungen ist die Schlitzdüse dem Rakelprozess deshalb vorzuziehen. Während zur Untersuchung später Trocknungsphasen das Schlitzgussverfahren vorteilhaft ist, wird in der frühen Trocknungsphase eine höhere Validität der Trocknungsanalyse durch den Rakelprozess erreicht.

#### Zusammenfassung zu Kapitel 7.1:

- Einstellung der Ofenbodenheizung beeinflusst die Trocknungskurven sehr stark
  - Hohe Lösungsmittelverluste vor Analysebeginn bei vorgeheiztem Boden (39 %)
  - Bei Beheizung des Ofens nach der Beschichtung ergibt sich kein

#### Gleichgewichtszustand

- Durch das Rakelverfahren lassen sich die Gesamtmassen des Lösungsmittels bilanzieren

- Das Schlitzgussverfahren ermöglicht einen automatisierten Schichtherstellungsprozess

- Im Rakelverfahren hergestellte Schichten weisen geringe Zuverlässigkeit auf bezüglich der:

- Schichtdickeninhomogenität
- Wiederholbarkeit von Trocknungskurven

- Im Rakelverfahren hergestellte Schichten weisen hohe Zuverlässigkeit auf bezüglich der:

- Schichtdickenhomogenität
- Wiederholbarkeit von Trocknungskurven

## 7.2 EINFLUSS DER PROBENZUSAMMENSETZUNG

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Probenzusammensetzung auf den Trocknungsverlauf diskutiert. Im ersten Unterkapitel wird ein Phasendiagramm für einen bestimmten Satz von Trocknungsparametern erstellt. Die Verwendung eines Phasendiagramms bietet eine graphisch gute Möglichkeit Einflüsse von Zusammensetzung zu bestimmen und zu diskutieren. Im Unterkapitel 7.2.2 werden qualitative Änderungen der Trocknungsverlaufskurven bei Variation der Probenzusammensetzung gezeigt. Das Unterkapitel 7.2.3 verknüpft die

Lösungsmittelzusammensetzung und das Substrat mit dem makroskopischen Schichtbild.

### 7.2.1 Erzeugung eines Phasendiagramms

Der entwickelte Teststand erlaubt die Bestimmung von Phasengleichgewichten zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase während der Trocknung. Diese können dazu genutzt werden, um Änderungen der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Proben zu indizieren. Des Weiteren ist es möglich, diese Daten für die Erzeugung von Phasendiagrammen zu nutzen. Dazu wurden für verschiedene Proben Wertepaare aus den gemessenen Massenanteilen in der Gasphase und den berechneten Massenanteilen des freien Lösungsmittels in der Schicht gebildet. Berücksichtigt wurden die Daten des frühen ersten Trocknungsabschnitts, da die konstanten Trocknungsraten dieses Abschnitts ein quasi-statisches Gleichgewicht implizieren.

#### Wechselwirkung der Komponenten

Für die Versuche war die Trocknungstemperatur auf 50 °C bei einem Trocknungsgasvolumenstrom von 500 ml · min<sup>-1</sup> Stickstoff und einem Verdünnungsgasstrom von 1000 ml · min<sup>-1</sup> eingestellt. Getrocknet wurden drei Arten von Proben:

1. Wasser / 1-Propanol – Mischungen
2. Wasser / 1-Propanol – Mischungen mit Nafion (2,5 Gew.-%)
3. Wasser / 1-Propanol – Mischungen mit Nafion und Kohlenstoff (2,3 Gew.-% Nafion, 4,6 Gew.-% Kohlenstoff)

Für Versuche an der ersten und zweiten Probe wurde ein Tropfen in das System injiziert. Für die dritte Probe wurde eine Schicht hergestellt, da eine Injektion mittels Spritze aufgrund der hohen Viskosität unmöglich war. Um den frühen ersten Trocknungsabschnitt möglichst genau messen zu können, wurde die Rakelmethode zur Schichtherstellung genutzt. Die Spalthöhe des Rakelmessers betrug 130 µm und die Vorschubgeschwindigkeit 5 mm · s<sup>-1</sup>. Als Substrat wurde 120 µm glasfaserverstärktes PTFE genutzt. Die erzeugten Schichten waren 85 mm lang und 45 mm breit. Die Nassschichthöhe stellte sich als eine Funktion der Zusammensetzung ein und wurde nicht gemessen. Zusätzlich zu den genannten Messungen wurde das Phasendiagramm von 1-Propanol in Wasser mittels UNIFAC-Modell erzeugt. Das Ergebnis dieser Durchführungen ist für ein Lösungsmittelgemisch aus 30 Gew.-% 1-Propanol in Wasser in Abbildung 7.2-1 gezeigt.

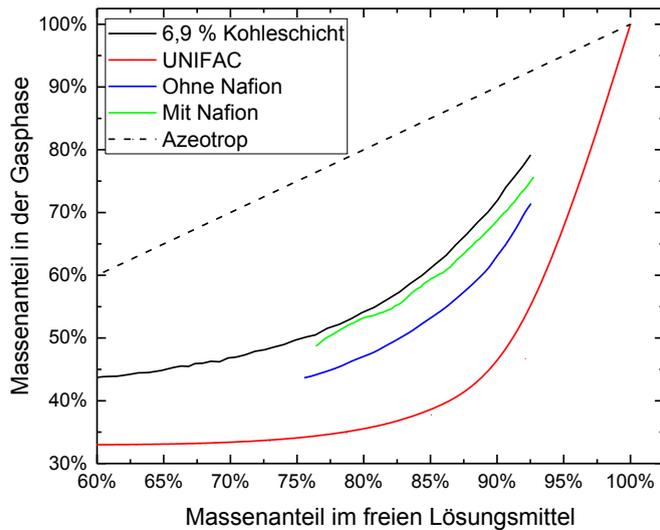


Abbildung 7.2-1: Massenanteil von Wasser in der Gasphase als Funktion des Massenanteils von Wasser im Lösungsmittel. Verglichen werden ein Ausschnitt des simulierten thermodynamischen Gleichgewichts mit gemessenen Gleichgewichten bei der Trocknung von Tropfen ohne und mit Nafion sowie mit und ohne Kohlenstoff. Die Unsicherheiten aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

Es zeigt sich eine Abweichung des simulierten thermodynamischen Phasengleichgewichts aus dem UNIFAC-Modell vom experimentell ermittelten Phasengleichgewicht für das Wasser/1-Propanol-Gemisch. Aus dem Vergleich der beiden Kurven ist erkennbar, dass Wasser bei gleichem Massenanteil schneller aus der Schicht transportiert wird. Die vorhandene Abweichung steht in qualitativer Übereinstimmung mit der Literatur. Demnach resultiert aus der Überströmung des Tropfens mit Gas, eine Vergrößerung des gaseitigen kinetischen Trennfaktors  $K_G$ . Durch die Vergrößerung des Trennfaktors verschiebt sich der azeotrope Punkt des Gemisches hin zum Stoff größerer Diffusionsgeschwindigkeit. Für das gezeigte Wasser/1-Propanol-Gemisch ist dies in Richtung des Wassers zu beobachten, wodurch die Kurve des Phasengleichgewichts nach rechts verschoben ist.

Die Beimischung von Nafion beeinflusste die Massenbilanz des Tropfens aus Nafion, 1-Propanol und Wasser nicht, verursachte jedoch eine Verschiebung des Phasengleichgewichts nach rechts. Dieser Sachverhalt indiziert, dass massenbezogen mehr Alkohol vom Nafion gebunden wurde als Wasser. Ein Anstieg des flüssigseitigen Stofftransports, welcher für Alkohol als größeres Molekül stärker ausfallen könnte, wird ausgeschlossen. Dies ist damit zu begründen, dass die Messdaten aus Trocknungsphasen entnommen wurden, bei denen der Nafion-Anteil weniger als 5 Gew.-% betrug, womit ein newtonsches Fluid vorlag.

Im dritten Teil musste die Rakelmethode genutzt werden, um die Wirkung von Kohlenstoff auf das Phasengleichgewicht zu untersuchen. Die Änderung der Durchführung muss bei dieser Art des Versuchs berücksichtigt werden. Unter dieser Randbedingung zeigt das Phasendiagramm keine signifikante Abweichung von jenem

eines Nafion-Tropfens. Ein Nachweis über mögliche Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoff und Lösungsmittel sind daher mithilfe der durchgeführten Messungen nicht möglich.

### Erzeugung eines Phasendiagramms

Die Messmethode wurde im Weiteren dazu genutzt, ein Phasendiagramm für Kohlenstoff-Dispersionen unter oben genannten Trocknungsparameter zu erstellen. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.2-2 dargestellt. Das Phasendiagramm steht im Vergleich zum UNIFAC-Modell und der azeotropen Achse, also jenen Punkten, in denen Flüssigkeits- und Gasphase jeweils die gleiche Zusammensetzung haben. Wie im Literaturteil beschrieben, führte die Trocknung von lösungsmittelhaltigen Proben zu einer selektiven Trocknung, sofern kein stabiles Azeotrop vorliegt (siehe Kapitel 2.1.1). Das gezeigte Phasendiagramm gibt daher Aufschluss darüber, welches Lösungsmittel sich im Trocknungsverlauf anreichert. Es beschreibt hingegen nicht den Einfluss auf die Trocknungsraten der einzelnen Lösungsmittel.

Wie im Teil zur Wechselwirkung zwischen Dispersionsbestandteilen zeigt sich beim Phasendiagramm eine Verschiebung des azeotropen Punkts in Richtung des Alkohols. Der qualitative Verlauf der Kurven zeigt große Übereinstimmung mit dem Verlauf im thermodynamischen Gleichgewicht. Wie im vorigen Unterpunkt angemerkt, ist die Verschiebung auf Wechselwirkung zwischen Feststoffen und Lösungsmittel sowie auf die Trocknungskinetik zurückzuführen.

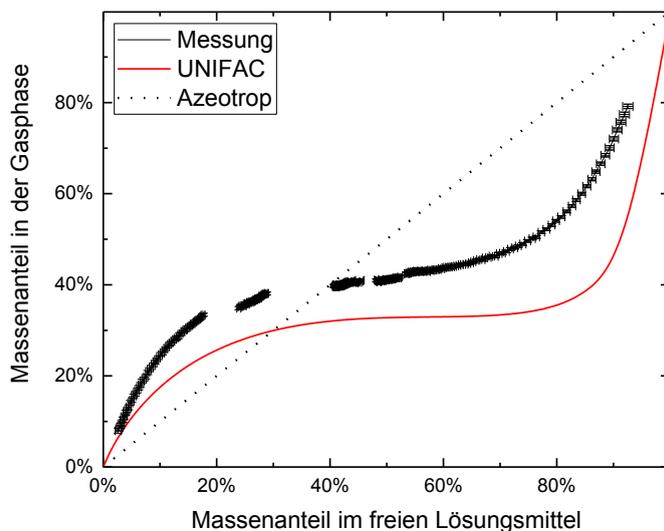


Abbildung 7.2-2: Massenanteil von Wasser in der Gasphase als Funktion des Massenanteils von Wasser im Lösungsmittel. Verglichen werden das simulierte thermodynamische Gleichgewicht des Lösungsmittels und das Phasendiagramm für Kohlenstoff-Dispersionen.

### 7.2.2 Selektivität bei Änderung der Probenzusammensetzung

Die Änderung der Probenzusammensetzung hat entsprechend dem Kapitel 7.2.1 Auswirkungen auf das Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel- und Gasphase. Die gezeigten Phasengleichgewichte entstammen quasi-statischen Messdaten. Der zeitliche Verlauf des Trocknungsvorgangs ist dem Phasendiagramm nicht zu entnehmen. Unterschiede der absoluten Trocknungsverläufe zwischen verschiedenen Proben bleiben unbekannt. Es lässt sich infolgedessen nicht quantifizieren, ob Massenströme bei Änderung der Zusammensetzung zu- oder abnehmen. Für diese Aussagen werden die Massenströme als Funktion der Zeit und als Funktion der Probenzusammensetzung betrachtet.

Dazu wurden vier Schichten aus Katalysatordispersionen getrocknet. Alle Proben enthielten 7,4 Gew.-% Katalysator, 2,5 Gew.-% Nafion und 13 Gew.-% 1-Propanol. Der Wasseranteil wurde zwischen 16,5 Gew.-% und 28,6 Gew.-% variiert. Die fehlenden Anteile sind 2-Propanol. Für die Beschichtung wurde die Schlitzdüse verwendet. Die Proben wurden bei einer Zieltemperatur von 60 °C und einem Trocknungsstrom von 500 ml · min<sup>-1</sup> Stickstoff getrocknet. Die Ofenbodentemperatur zu Beginn der Trocknung betrug 28 °C. Das Ergebnis der Messreihe ist in Abbildung 7.2-3 dargestellt.

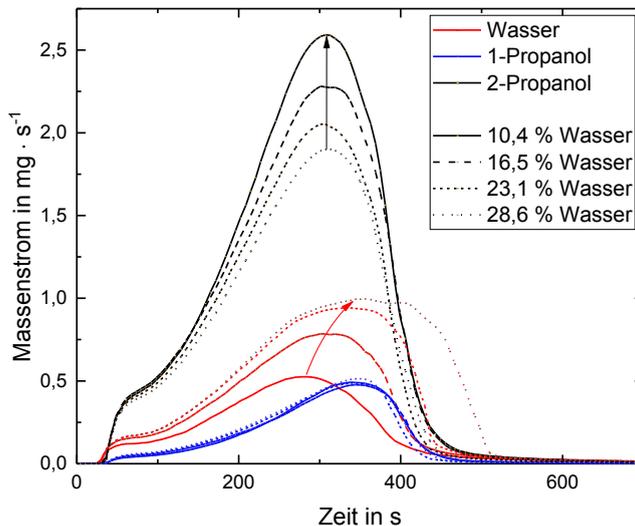


Abbildung 7.2-3: Vergleich der gemessenen Massenströme bei Variation der Zusammensetzung. Die Unsicherheiten der Kurven sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

Es zeigt sich ein von der Probenzusammensetzung unabhängiger Verlauf des 1-Propanol-Signals. Ebenso existiert keine signifikante zeitliche Verschiebung des 2-Propanol-Signals. Die Verringerung dieses Stoffs in der Probenzusammensetzung führt ausschließlich zu einer Verringerung des maximalen Massenstroms. Entgegen dieser Beobachtung zeigt sich für Wasser sowohl eine zeitliche als auch eine quantitative Veränderung des Massenstroms. Für die gezeigten Proben ist es demnach möglich, die Trocknung von Wasser, ohne zeitliche Beeinflussung der übrigen

Lösungsmittel, selektiv zu steuern. Bei 10,4 Gew.-% Wasser in der Dispersion zeigt sich eine primäre Verarmung von Wasser in der Schicht. Eine Erhöhung auf 16,5 Gew.-% führt zu einer azeotropen Verdunstung von Wasser und 1-Propanol. Durch eine weitere Anhebung des Massenanteils auf 23,1 Gew.-% ergibt sich ein Azeotrop mit 2-Propanol. Schließlich wurde durch einen Wasseranteil von 28,6 Gew.-% eine Anreicherung des Wassers in der Schicht erzielt. Die Anpassung eines Stoffanteils ist ein bekanntes und probates Mittel zur Steuerung der Selektivität. Wie gezeigt, erlaubt die verwendete Methode das Einstellen eben dieser Prozesse.

### 7.2.3 Einfluss der Selektivität und des Substrats auf das Schichtbild

Aus Abbildung 7.2-3 ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Selektivität durch Zu- oder Entnahme von Wasser aus der Dispersion steuerbar ist. Die Bedeutung der Selektivität auf das Schichtbild wurde untersucht, indem verschiedene kohlenstoffhaltige Proben ohne Katalysator unterschiedlicher Zusammensetzung getrocknet wurden. Die Schichtherstellung erfolgte mittels Rakelmethode. Als Lösungsmittel wurde 1-Propanol und Wasser genutzt. Die Zusammensetzung orientierte sich an dem zuvor ermittelten Phasendiagramm, sodass einmal eine Anreicherung von 1-Propanol und einmal eine von Wasser erfolgt. Zudem wurde ein azeotropes Gemisch hergestellt. Der Kohlenstoffanteil wurde leicht verringert, um Schichten mit höherem Wasseranteil dünner zu gestalten. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass dünnere Schichten weniger Risse im Schichtbild zeigen [34]. Es ergaben sich folgende Proben:

1. 68 Gew.-% 1-Propanol und 9,7 Gew.-% Kohlenstoff in Wasser
2. 61 Gew.-% 1-Propanol und 8,4 Gew.-% Kohlenstoff in Wasser
3. 45 Gew.-% 1-Propanol und 7,6 Gew.-% Kohlenstoff in Wasser

Getrocknet wurde unter Luft bei einer Gasströmung von  $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  und einer Trocknungstemperatur von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Abbildung 7.2-4 zeigt einen signifikanten Einfluss der Dispersionszusammensetzung auf das makroskopische Schichtbild. Während des Trocknungsprozesses entstanden Adhäsions- und Kohäsionsschäden. Aus diesen folgten eine Entnetzung des Substrats und die Bildung von Schollen. Parallel zur vorliegenden Arbeit laufende Aktivitäten im Institut zeigen, dass die Größe der gebildeten Schollen auf den Wasseranteil in der Schicht zurückgeführt werden könnten. Durch Vergleich der Selektivität mit dem Schichtbild ergibt sich ein Indiz dafür, dass eine Wasseranreicherung mit einer starken Rissbildung einhergehen kann. Durch die Zunahme des Wasseranteils steigen die polaren Wechselwirkungskräfte in der Dispersion an. Aufgrund der dispersen Oberfläche des Substrats sinkt die Benetzbarkeit mit Fortschreiten des Trocknungsprozesses. Auf der anderen Seite führte eine weitere Verringerung des Wasseranteils zu keiner signifikanten Änderung des Schichtbilds. Die Trocknungszeit war in beiden Trocknungsvorgängen identisch. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass wässrige Dispersionen zu mindestens zwei Zuständen führen können, deren Auftreten von der Selektivität abhängt. Ebenso zeigt sich, dass die Trocknungszeit nicht primär für die Bildung von Schollen verantwortlich ist.

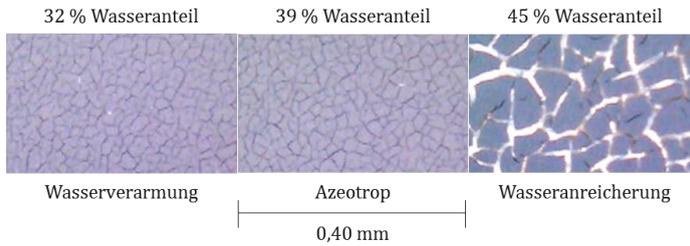


Abbildung 7.2-4: Vergleich der Schichtbilder getrockneter Beschichtungen. Die Schichtdicke sinkt von 25 µm im linken auf 22 µm im rechten Bild. Das Aufplatzen der Schicht geht daher nicht auf ein Dickenwachstum zurück.

Ein Indiz für den Zusammenhang von Benetzbarkeit und Rissbildung ergibt sich aus einer Vergleichsmessung zweier Schichten auf PTFE und Kapton. Für den Test wurde die dritte Probe (siehe oben) verwendet. Die Trocknungsverläufe beider Kurven unterscheiden sich nicht. Der Vergleich der Schichtbilder in Abbildung 7.2-5 zeigt eine Verkleinerung der Schollengröße bei Verwendung von Kapton. Die Schollenbildung wurde jedoch nicht verhindert. Dies stützt die Vermutung, dass die Rissbildung im Zusammenhang mit der Oberflächenenergie des Substrats steht.

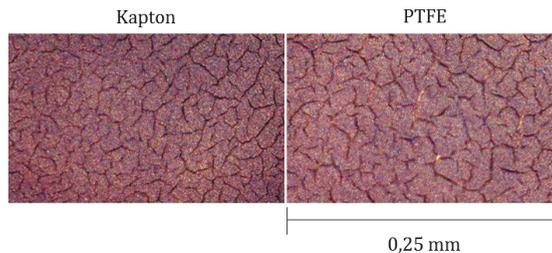


Abbildung 7.2-5: Vergleich der Schichtbilder derselben getrockneten Beschichtung auf unterschiedlichen Substraten.

#### Zusammenfassung zu Kapitel 7.2:

- Erzeugung eines Flüssigkeits-Gas-Phasendiagramm für 1-Propanol / Wasser
  - Verschiebung des azeotropen Punkts im Vergleich zum UNIFAC-Modell
  - Verschiebung in Richtung des Wassers
  - Übereinstimmung mit der Literatur
- Anwesenheit von Nafion verschiebt das Gleichgewicht zum Wasser
  - Nafion bindet massenbezogen mehr Alkohol als Wasser in der flüssigen Phase
- Auftreten von Adhäsions- und Kohäsionsschäden in Form von Rissbildung
  - Stärkere Rissbildung bei Anstieg des Wasseranteils während der Trocknung
  - Verringerte Rissbildung bei Substraten höherer Oberflächenenergie
- Rissbildung ist nicht primär von der Trocknungszeit abhängig

### 7.3 EINFLUSS VON TROCKNUNGSPARAMETERN

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Trocknungsparametern untersucht. Dazu wurden Katalysatordispersionen genutzt, welche für die Kathodenseite von Elektrolysezellen genutzt werden. Sie wurden mithilfe des Schlitzgussverfahrens zu Schichten verarbeitet. Die Schlitzdüse bietet den Vorteil einer zuverlässigeren Schlussfolgerung bei Auftreten von Abweichungen. Das Lösungsmittelgemisch der genutzten Katalysatordispersion bestand aus Wasser, 1-Propanol und 2-Propanol. Als Feststoffe wurden Nafion und Kohlenstoff-geträgertes Platin (Katalysator) genutzt. Im ersten Unterkapitel wird die Trocknung unter Stickstoff und Luft miteinander verglichen. In Kapitel 7.3.2 wird der Einfluss der Temperatur auf den Trocknungsvorgang untersucht. Im dritten Teil wird die Überströmungsgeschwindigkeit des Gases über die Schicht untersucht. Abschließend wird der Einfluss der Gasbefeuchtung untersucht.

#### 7.3.1 Einfluss des Trocknungsgases

Für Alkohole ist die katalytische Oxidation beziehungsweise die Dehydrierung unter Sauerstoff bekannt und in diversen Lehrbüchern beschrieben [80-82]. Aus 1-Propanol wird im ersten Schritt unter Abspaltung von Wasser Propanal, im zweiten Schritt Propansäure. Für 2-Propanol stoppt die Reaktion nach dem ersten Schritt zu Aceton. Die Reaktionen treten bei Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius und unter Einfluss von Katalysatoren auf. Darüber hinaus ist die Reaktion von 2-Propanol zu Propan bekannt [83].

In zwei Versuchen sollte untersucht werden, inwieweit sich die Trocknung von katalysatorhaltigen Proben unter dem Einfluss von Stickstoff und Luft unterscheiden. Hierzu wurden zwei identische Proben mittels Schlitzdüse auf PTFE hergestellt und bei einer Zieltemperatur von 60 °C und 500 ml · min<sup>-1</sup> Trocknungsgasstrom getrocknet. Die Proben bestanden aus 7,4 Gew.-% Katalysator, 2,5 Gew.-% Nafion, 13 Gew.-% 1-Propanol, 16,5 Gew.-% Wasser und 60,6 Gew.-% 2-Propanol.

Die Abbildung 7.3-1 stellt die signifikant quantifizierbaren Stoffe dar. Die Oxidation von 1-Propanol zu Propanal und von 2-Propanol zu Aceton benötigt Sauerstoff. Dieser wird während des Beschichtungsprozesses an der Atmosphäre bereitgestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in dieser Phase schneller als die Trocknungsgeschwindigkeit. Dadurch reichern sich die Stoffe in der Probe an. Der Einschluss der Probe in das System führt infolgedessen zu einem schnellen Anstieg der Produkte im Messsignal. Dieser Vorgang ist sowohl unter Luft als auch unter Stickstoff identisch. Im Trocknungsöfen hängt das Fortschreiten der Oxidation unmittelbar mit dem Trocknungsgas zusammen. In reiner Stickstoffatmosphäre sinken die Massenströme der Produkte. Die Anwendung von entfeuchteter Luft als Trocknungsgas hingegen, stellt kontinuierlich Sauerstoff zur Verfügung. Es resultiert ein Anstieg der Produktsignale. Durch die Erzeugung von Propanal und Aceton wird parallel Wasser erzeugt. Ein entsprechender Anstieg des Wassersignals ist durch Vergleich der beiden Kurven weder nachweisbar noch widerlegbar. Entgegengesetzt sinkt der Massenstrom

sowohl für 1-Propanol als auch für 2-Propanol. In beiden Fällen verschiebt sich der Zeitpunkt maximaler Trocknung nach links. Durch die Verschiebung entsteht eine Veränderung des selektiven Trocknungsverlaufs.

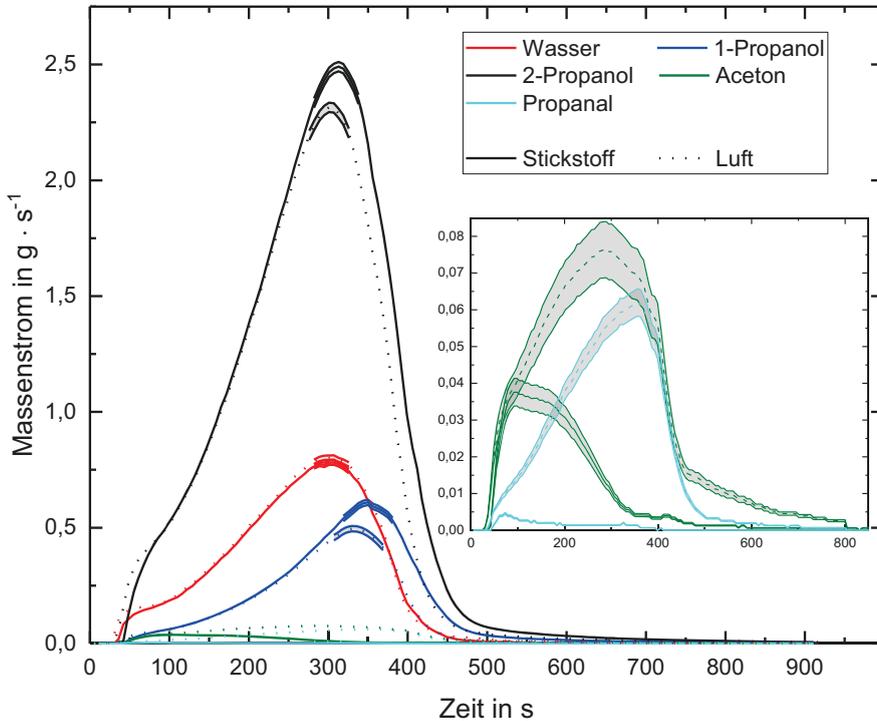


Abbildung 7.3-1: Gemessene Massenströme als Funktion der Zeit. Dargestellt ist der Einfluss des verwendeten Trocknungsgases. In der Vergrößerung sind die Massenströme von Aceton und Propanal gezeigt. Die Unsicherheit ist aus Gründen der Übersicht nur für das maximale Signal gezeigt.

Die Berechnung der zeitabhängigen Zusammensetzungskurve der Schichten während der Trocknung erfolgte unter den bereits beschriebenen Randbedingungen. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 4.4.2.4 (Chemische Reaktionen) wurde angenommen, dass die Entstehung und die Verdunstung eines Reaktionsprodukts im Ofen simultan ablaufen. Für die Berechnung der Masse der Edukte wurde die detektierte Masse der Produkte in Einheiten der Stoffmenge umgerechnet. Diese wurden anschließend in Massenangaben der Edukte umgewandelt und diesen hinzugerechnet. Nach diesem Verfahren wurde das entstandene Propanal in den ursprünglichen 1-Propanolgehalt und das entstandene Aceton in das ursprüngliche 2-Propanol umgerechnet. Die Berechnung ist als Flussdiagramm in Abbildung 7.3-2 dargestellt.

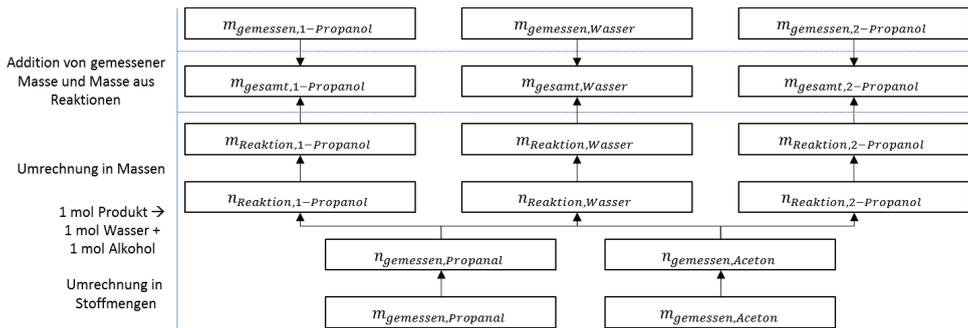


Abbildung 7.3-2: Flussdiagramm zur Umrechnung der gemessenen Masse Aceton und Propanal zu den ursprünglichen Massen von Wasser, 1-Propanol und 2-Propanol. Die Umrechnung bedingt Umrechnungen zwischen Stoffmengen und Massenangaben der Stoffe.

Der Einfluss des Trocknungsgases auf die Zusammensetzungskurve wird durch einen Vergleich von Abbildung 7.3-3 und Abbildung 7.3-4 bewiesen. Der Erwartungswert der Zusammensetzungskurve legt einen Anstieg des Wasseranteils auf einen Wert oberhalb des 1-Propanol-Anteils am Ende der Trocknung nahe. Diese Entwicklung ist den Daten entsprechend bei rund 450 s als signifikant zu bewerten. Aus dem späteren Ausschneiden des Wassersignals bei der Trocknung unter Luft wird die Berechnung der Zusammensetzung insgesamt genauer. In den Abbildungen zeigt sich dies durch ein späteres Öffnen des Konfidenzbands.

Bei Betrachtung der Ausgangszusammensetzung der Dispersion zeigt sich eine Abweichung zwischen den beiden Experimenten. Während der zurückgerechnete Massenanteil von 1-Propanol bei der Trocknung unter Luft kleiner ist als der Wasseranteil, dreht sich dieser Sachverhalt bei Trocknung unter Stickstoff um. Für den Massenanteil des 2-Propanols zeigt sich das gleiche Verhalten wie für 1-Propanol. Eine unterschiedliche Ausgangszusammensetzung ist auszuschließen, da dieselbe Dispersion genutzt wurde. Die Ursache für die veränderte Zusammensetzung ist der Reaktion zu weiteren messbaren Produkten zuzuschreiben. Zu diesen Reaktionen gehören die Oxidation von Propanal zu Propansäure und die Reduktion von 2-Propanol zu Propan. Beide Stoffe konnten qualitativ eindeutig dem Spektrum zugeordnet werden, aufgrund der Messunsicherheit des Verfahrens jedoch nicht signifikant quantifiziert werden. Zusätzlich zu den genannten Stoffen wurde die Entstehung von Kohlenstoffdioxid beobachtet. Die nachgewiesenen Reaktionsprodukte bestätigen die möglichen Reaktionspfade, welche sich aus der Literatur ergeben, siehe Anhang 4K. Die Entstehung weiterer Stoffe wird auch aus dem Restspektrum der Messung ersichtlich.

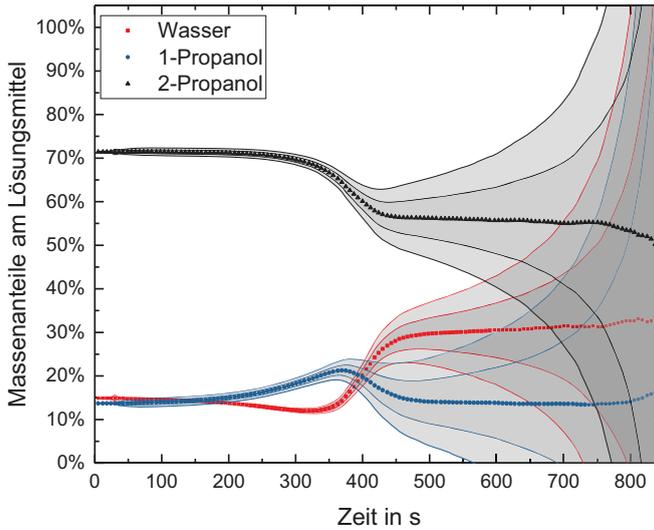


Abbildung 7.3-3: Lösungsmittelanteile am restlichen Lösungsmittel als Funktion der Zeit. Die Trocknung erfolgte unter Luft.

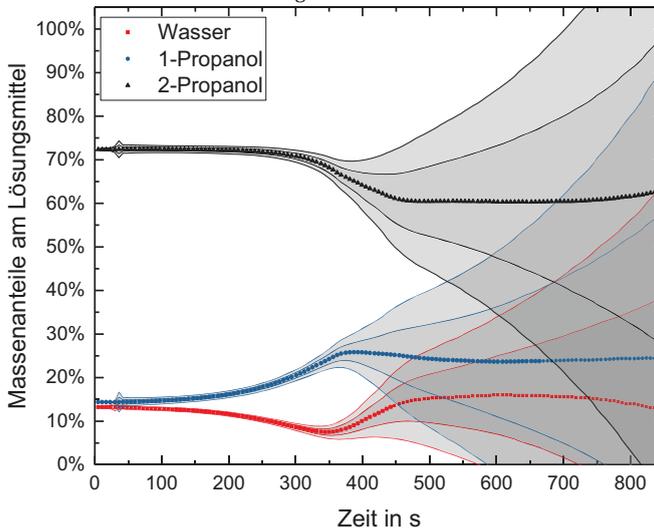


Abbildung 7.3-4: Lösungsmittelanteile am restlichen Lösungsmittel als Funktion der Zeit. Die Trocknung erfolgte unter Stickstoff.

Das Restspektrum für die vorgestellte Messung ist in Abbildung 7.3-5 gezeigt. Aus diesem sind insbesondere Streck- und Deformationsschwingungen von  $C_x-H$ -Bindungen und  $C=O$ -Streckschwingungen zu erkennen. Das Spektrum weist auf eine Reihe weiterer Reaktionen hin, deren Aufklärung nicht Teil der Motivation dieser Arbeit ist. Die Umrechnung des Restspektrums in die Größenordnung eines Volumenanteils erfolgt nach der Methode zur Bewertung von Residuum-Spektren (siehe Gleichung 5.4-1 in Kapitel 5.4.1). Es ergibt sich, dass der unbekannte Volumenanteil für das gezeigte Spektrum unterhalb von 0,004 % liegt. Durch Integration dieser Abweichung über den

gesamten Zeitraum ergibt sich eine Unsicherheit von weniger als 3 mg, was im betrachteten Fall einer Abweichung von 0,4 % der Gesamtmasse entspricht. Diese Abweichung erklärt den Unterschied in der berechneten Ausgangsdispersion in den oberen Abbildungen.

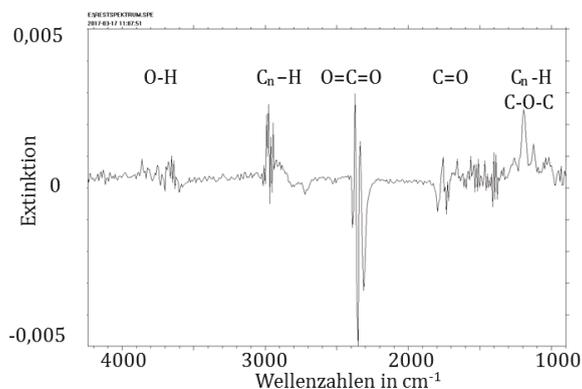


Abbildung 7.3-5: Typisches Restspektrum bei Trocknung einer Katalysatordispersion.

### 7.3.2 Einfluss der Temperatur

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Trocknungskurve wurde eine Simulation des thermodynamischen Trennfaktors mithilfe des UNIFAC-Modells für ein 1-Propanol / Wasser - Gemisch bei 60 und 80 °C durchgeführt. Diese sagt einen geringen Einfluss der Temperatur auf die Trocknungsselektivität voraus (siehe Anhang N). Abseits der Trocknungsselektivität ist jedoch mit einer Beschleunigung der Trocknung bei höheren Temperaturen zu rechnen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Trocknungstemperatur auf den Trocknungsverlauf wurden drei Proben bei unterschiedlichen Temperaturen (60 °C, 70 °C und 80 °C) getrocknet. Alle Proben enthielten 7,4 Gew.-% Katalysator, 2,5 Gew.-% Nafion, 13 Gew.-% 1-Propanol, 28,5 Gew.-% Wasser und 48,6 Gew.-% 2-Propanol. Die Proben wurden mit der Schlitzdüse hergestellt und bei einem Trocknungsgasstrom von 500 ml · min<sup>-1</sup> Luft getrocknet.

In Abbildung 7.3-6 ist der Einfluss der Trocknungstemperatur auf den Trocknungsverlauf dargestellt. Übersichtshalber sind die Reaktionsprodukte nicht graphisch dargestellt. Es zeigte sich eine Temperaturunabhängigkeit in der Ausprägung der Trocknungsraten. Die Trocknungszeit verkürzte sich um etwa 30 s pro 10 °C. Die Verkürzung der Trocknungszeit ist durch einen höheren Sättigungsdampfdruck eines Lösungsmittels in der Gasphase zu erklären. Bei gleicher Beladung ergibt sich dadurch ein größerer Konzentrationsgradient, der zu einer Verstärkung der Trocknungsrate aus der Schicht führt. Die Selektivität zeigt eine sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur. Dies steht in Übereinstimmung mit den Resultaten aus UNIFAC-Simulationen.

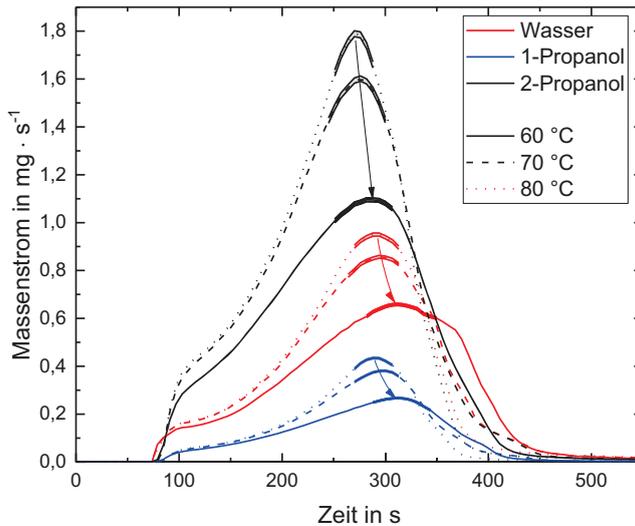


Abbildung 7.3-6: Gemessene Massenstrom als Funktion der Zeit. Dargestellt ist der Einfluss der Temperatur. Die Messunsicherheit ist für den Bereich um das Massenstrommaximum eingetragen. Die Messunsicherheit bei geringen Massenströmen kann in der Grafik nicht mehr aufgelöst werden.

Die Temperatur bietet schlussfolgernd in diesem Beispiel die Möglichkeit die Trocknungszeit anzupassen, ohne die Selektivität wesentlich zu ändern. Eine Veränderung des Schichtbildes bei unterschiedlichen Trocknungszeiten wurde in dieser Versuchsreihe nicht beobachtet.

### 7.3.3 Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit

Die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit über die Schicht stellt einen Parameter dar, mit dem der Trocknungsverlauf beeinflusst wird. Die Überströmungsgeschwindigkeit bestimmt den kinetischen Trennfaktor  $K_G$  der Schicht. Entsprechend dem Stand der Technik sollten Stoffe mit höherem Stoffübergangskoeffizienten bei höheren gaseitigen kinetischen Trennfaktoren bevorzugt verdunsten. Zugleich sollten die Schichten bei hoher Gasstromrate schneller trocknen.

Zur Bestimmung des Einflusses wurden Schichten mittels Schlitzgussverfahren aus Katalysatordispersion hergestellt. Die Dispersion war identisch mit jener aus der Untersuchung der Trocknungstemperatur im vorigen Unterkapitel. Im betrachteten System war daher eine schleichende Verarmung von Wasser in der Schicht zu erwarten. Die Trocknungstemperatur wurde für beide Versuche auf 60 °C geregelt. Die Überströmungsgeschwindigkeit wurde zwischen 100 und 1000 ml · min<sup>-1</sup> variiert. Als Trocknungsgas wurde Luft verwendet.

Das Ergebnis ist in Abbildung 7.3-7 und in Abbildung 7.3-8 dargestellt. Gezeigt ist die Zusammensetzung der flüssigen Phase als Funktion der Zeit. Der Vergleich der Abbildungen zeigt bei der geringeren Strömungsgeschwindigkeit eine deutliche

Anreicherung von Wasser im Lösungsmittel der Probe. Im Gegensatz dazu resultiert aus einer hohen Überströmungsgeschwindigkeit ein nahezu azeotroper Verlauf der Zusammensetzung in den ersten 300 s. Das Wasser verdunstet in diesem Fall schneller, wodurch der Massenanteil keinem signifikanten zeitlichen Anstieg unterliegt. Parallel zur Änderung der Selektivität geht eine Verkürzung der Trocknungszeit mit einem größeren Volumenstrom einher. In den Abbildungen dieses Unterkapitels sind die Zeitpunkte markiert bei denen 95 % vom ursprünglich ins System injizierten Lösungsmittel verdampft waren. Beim Vergleich dieser Zeitpunkte wird eine leichte Verbesserung der Unsicherheit bei der Messung mit  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  festgestellt.

Die Ergebnisse entsprechen bezüglich der Trocknungszeit und dem Einfluss auf die Selektivität der Trocknung den Erwartungen. Durch Anpassung der Überströmungsgeschwindigkeit kann die Selektivität deutlich beeinflusst werden. Ebenso zeigte sich eine deutliche Verlängerung der Trocknungszeit, wenn die Überströmung verringert wurde. Die Verbesserung der Unsicherheit für einen langsameren Gasstrom ist überraschend, da die relative Unsicherheit im Gasstrom für kleine Gasströme zunimmt. Im gezeigten Fall ging die Absenkung der relativen Unsicherheit des Gasstroms mit einem starken Absinken der gemessenen Extinktion einher. Dadurch nahm der bestimmte Wert für die Unsicherheit der Kalibrierung und des Rest-Spektrums überproportional stark zu. Die Berechnung des optimalen Verdünnungsgasstroms ist im Vorhinein nicht möglich, da hierfür das Messergebnis selbst bekannt sein muss. Praktisch erfolgt die Einstellung daher nach empirischen Erfahrungswerten. Eine Optimierung sollte immer mit Hinblick auf die Anforderung der Messung stattfinden. Eine genaue Messung hoher Konzentrationen geht somit immer mit einer ungenauen Messung geringer Konzentrationen und umgekehrt einher.

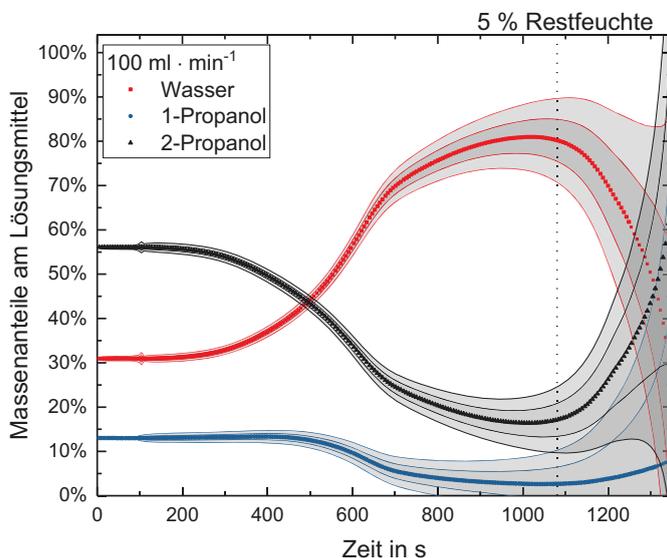


Abbildung 7.3-7: Lösungsmitteleanteile am restlichen Lösungsmittel als Funktion der Zeit für einen Trocknungsgasstrom von  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

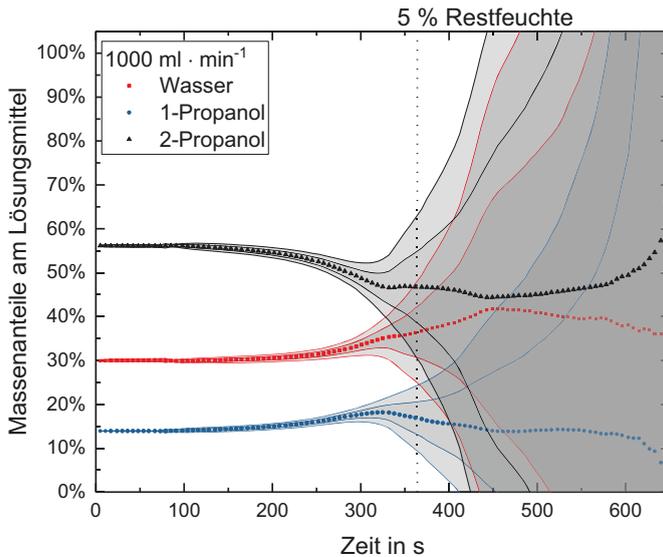


Abbildung 7.3-8: Lösungsmitteanteile am restlichen Lösungsmittel als Funktion der Zeit für einen Trocknungsgasstrom von  $1000 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### 7.3.4 Einfluss einer vorbeladenen Gasphase

Es ist zu erwarten, dass durch eine Vorbeladung des Trocknungsgases mit einem Lösungsmittel die Verdampfungsraten dieses Stoffes aus der Schicht abnehmen. Durch die Verschiebung der Selektivität sollte daher eine Anreicherung beziehungsweise die Verarmung eines Stoffes beeinflusst werden können.

Für einen Nachweis dieses Sachverhalts wurden drei identische Schichten getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch bestand aus 65 Gew.-% 1-Propanol in Wasser. Die Kohlenstoffdispersion hatte einen Feststoffanteil von 10 Gew.-% (30 Gew.-% Nafion und 70 Gew.-% Kohlenstoff) und wurde mithilfe der Schlitzdüse auf PTFE aufgetragen. Die Ofentemperatur wurde auf  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  geregelt und der Trocknungsgasstrom auf  $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  eingestellt. Als Trocknungsgas wurde befeuchte Luft mit geregelttem Wasserdampfpartialdruck genutzt. Zur Gasbefeuchtung wurde der Prüfgasgenerator genutzt. Die Trocknung wurde bei den folgenden Partialdrücken beobachtet:

- $0 \text{ mbar}$  (trockene Luft)
- $14 \text{ mbar}$  ( $\cong 50 \text{ \%}$  relative Feuchte bei  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1013,25 \text{ mbar}$  oder  $20 \text{ \%}$  relative Feuchte bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1013,25 \text{ mbar}$ )
- $27 \text{ mbar}$  ( $\cong 95 \text{ \%}$  relative Feuchte bei  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1013,25 \text{ mbar}$  oder  $36 \text{ \%}$  relative Feuchte bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1013,25 \text{ mbar}$ )

Der gemessene Massenstrom ist in Abbildung 7.3-9 dargestellt. Der Anstieg des Wasserdampfpartialdrucks im Trocknungsgas führt zu einer Reduzierung der maximalen Massenströme beider Stoffe. Die Maxima verschieben sich für stärkere Vorbefeuchtung zu früheren Zeitpunkten für 1-Propanol und zu späteren Zeitpunkten für Wasser. Die Trocknung dauerte insgesamt länger. Gleichzeitig zeigt sich eine Verschiebung der

Selektivität, wobei eine verlangsamte Verdunstung von Wasser feuchter Luft auftritt, wodurch die Wasserverarmung gehemmt wird. Bei einem Wasserdampfpartialdruck von 27 mbar im Trocknungsgas ergibt sich eine quasi-azeotrope Verdunstung. Es zeigt sich eine in Übereinstimmung mit der Literatur ergebende Verschiebung der Selektivität. Bezüglich der Trocknung von Schichten ergibt sich ein Werkzeug zur Anpassung der Trocknungselektivität in beliebige Richtung. Auf diese Weise werden die chemischen Eigenschaften der generierten Schicht vom physikalischen Trocknungsvorgang teilweise entkoppelt.

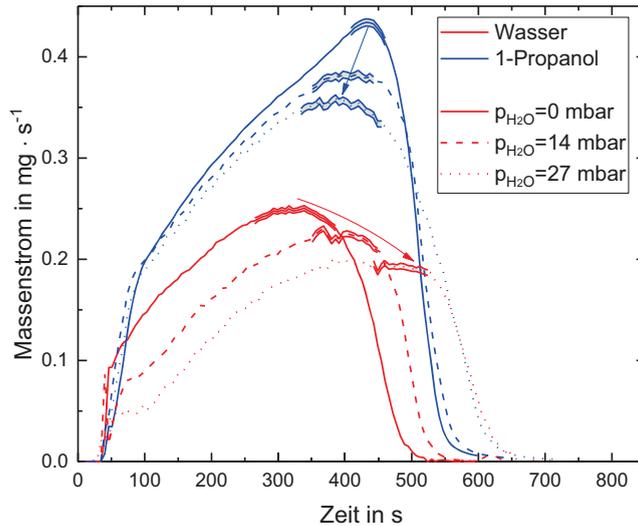


Abbildung 7.3-9: Gemessener Massenstrom als Funktion der Zeit für gleiche Schichten unter verschiedenen Partialdrücken Wasser in Luft bei 40 °C. Um die Lesbarkeit zu ermöglichen, sind die Unsicherheiten nur für die maximalen Massenströme gezeigt.

#### Zusammenfassung zu Kapitel 7.3:

- Unter Trocknung mit Luft ist die Oxidation alkoholischer Lösungsmittel zu messen
  - Das existierende Restspektrum deutet auf weitere Reaktionen hin
- Erhöhung der Trocknungstemperatur:
  - Reduziert die Trocknungszeit
  - Verändert die Selektivität nicht
- Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit:
  - Verändert den thermodynamischen Trennfaktor in Richtung des Wasser
  - Verkürzt die Trocknungszeit
- Vorbeladung des Trocknungsgases verschiebt die Trocknungselektivität

#### 7.4 BESTIMMUNG DER SCHICHTZUSAMMENSETZUNG

Die bisherigen Unterkapitel beschränkten sich auf die Berechnung der Lösungsmittelzusammensetzung. Die Lösungsmittelzusammensetzung ist hinsichtlich des Einflusses auf den Schichtbildungsprozess interessant. Dies wurde in Kapitel 7.2 durch Variation der Zusammensetzung gezeigt. Im Kapitel 7.3 wurde durch Abbildungen die zeitliche Entwicklung der Unsicherheit bei der Bestimmung der Lösungsmittelzusammensetzung graphisch dargestellt. Aus diesen ging hervor, dass eine Auffächerung der Konfidenzbänder bei geringen Restlösungsmittelanteilen erfolgte. In Kapitel 6.2.1 wurde diese Aufspaltung auf die unbekannte Restlösungsmittelmenge bei Annäherung an das Abbruchkriterium zurückgeführt. In diesem Kapitel werden die Feststoffanteile berücksichtigt.

Die genutzte Dispersion bestand für die beispielhafte Berechnung der Schichtzusammensetzung aus 44,2 Gew.-% Wasser, 38,0 Gew.-% 1-Propanol, 5,3 Gew.-% Nafion und 12,4 Gew.-% Kohlenstoff. Das Lösungsmittelverhältnis war somit 53,8 Gew.-% Wasser / 46,2 Gew.-% 1-Propanol. Die Trocknungstemperatur betrug 60 °C bei einem Trocknungsgasvolumenstrom von 500 ml · min<sup>-1</sup> Luft.

In Abbildung 7.4-1 ist der zeitliche Verlauf der Lösungsmittelzusammensetzung zu sehen. Der Kurvenverlauf steht in qualitativer Übereinstimmung mit bisherigen Darstellungen. Durch das Auffächern der Konfidenzbänder ab etwa 370 s sind Aussagen über die Zusammensetzung nur mit erheblicher Unsicherheit zu treffen. Ab diesem Punkt ist unklar, ob sich mehr Wasser oder mehr 1-Propanol im System vorliegt. Wenngleich die genaue Lösungsmittelzusammensetzung nur mit eingeschränkter Genauigkeit bestimmt werden kann, liefert die Methode belastbare Informationen über die mittlere Dispersionszusammensetzung.

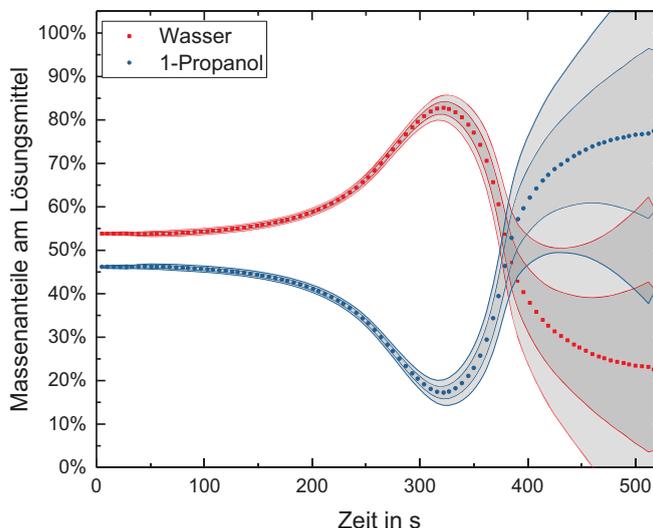


Abbildung 7.4-1: Lösungsmittelanteile am restlichen Lösungsmittel als Funktion der Zeit.

Nach Abbildung 7.4-2 ist die Zusammensetzung der Dispersion, bestehend aus vier verschiedenen Stoffen, mit einer maximalen Unsicherheit von  $\pm 1\%$  pro Stoff bestimmbar. Hinsichtlich des diskutierten Einflusses von Sorption und Diffusion auf die Validität von Ergebnissen, ist dieses Ergebnis selbst bei großzügigen Abschätzungen valide. Durch den Vergleich der beiden Abbildungen zeigt sich, dass bei 370 s der Feststoffanteil in der Schicht 85 % beträgt. Es bleibt zukünftig zu evaluieren, ob die Zusammensetzung des verbliebenen Lösungsmittelgemischs einen Einfluss auf die Schichtbildung hat.

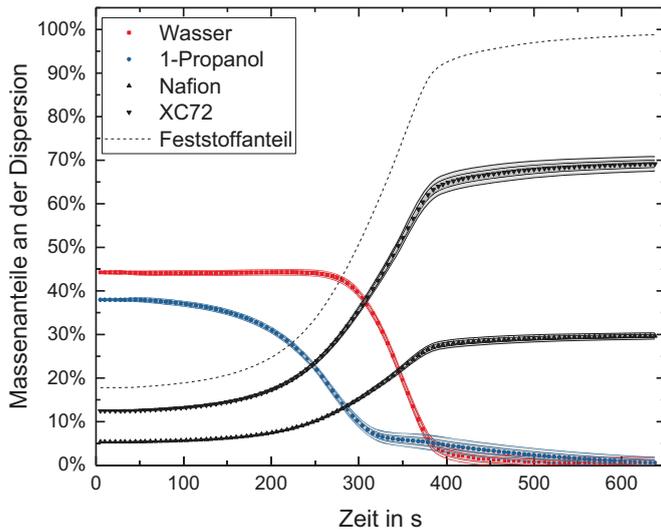


Abbildung 7.4-2: Massenanteile der Dispersionsbestandteile als Funktion der Zeit.

Zusammenfassung zu Kapitel 7.4:

→ Die Unsicherheit der Bestimmung von Dispersionszusammensetzungen ist  $\pm 1\%$  pro Stoff



---

## 8 DISKUSSION

---

### Vergleich mit IMRS

Das entwickelte Modell zur Bestimmung der Messunsicherheit der Methode ergibt eine starke Abhängigkeit der Unsicherheit von der Probenzusammensetzung und den Trocknungseinstellungen. Dies verhindert eine allgemeingültige und präzise Aussage über die relative Messunsicherheit durch einen Wert. In der Regel ist eine Unsicherheit von weniger als 1 % für ein System aus zwei Feststoffkomponenten und beliebiger Anzahl von Lösungsmitteln anzunehmen. Die IMRS-Methode als einziger relevanter Vergleichsmaßstab zeigt für ein ternäres System eine Unsicherheit von mindestens 1,5 % [47]. Bezüglich der zeitaufgelösten chemischen Analyse von Probenzusammensetzungen ist die entwickelte Methode daher äußerst konkurrenzfähig. Ebenso zeigt sich eine einfachere Handhabung der Methode, da die Kalibrierung des Raman-Spektrometers für direkte quantitative Analysen den untersuchten Feststoff beinhalten muss. Dies ist für indirekte IR-Spektroskopie nicht notwendig, weil die Feststoffe nicht zum Messspektrum beitragen. Da der Fokus der IMRS-Methode jedoch auf räumliche Tiefenauflösung liegt, ist ein direkter, konkurrierender Vergleich nicht zielführend. Unter Einbezug der Verschiedenheit von Raman- und IR-Spektroskopie und dem Unterschied von direkter und indirekter Messmethode ergeben sich komplementär arbeitende Systeme. Die Komplementarität ist darüber hinaus mit diversen anderen Methoden, die Strukturänderungen, Rissbildung, Agglomeration oder Höhenprofile behandeln, gegeben. Die Methode bietet daher die Möglichkeit bislang fehlende Informationen bei der Betrachtung von Trocknungsvorgängen bereitzustellen. Sie erlaubt die Beschreibung des chemischen Ablaufs der Trocknung.

### Einsatzgebiet der vorgestellten Methode

Die bisherigen Arbeiten zeigen die große Bedeutung der Unsicherheit der Messmethode bei der Berechnung der Probenzusammensetzung. Das Modell zur Messunsicherheit veranschaulicht, dass die Genauigkeit der Kalibrierung entscheidend für die gemessene Richtigkeit der Messung ist. Infolgedessen ergibt sich eine sehr hohe Wiederholpräzision. Sowohl die Wiederholpräzision als auch die Richtigkeit der Messung und die Messunsicherheit im Allgemeinen wurden experimentell nachgewiesen. Die hohe Übereinstimmung von Modell und Experiment beweist eine hohe Reliabilität und Vorhersagekraft des Systems. Die große Zuverlässigkeit, mit der Ergebnisse erzielt werden, ermöglicht die Unterscheidung verschiedener Systeme mit geringem Messaufwand. Das Messsystem ist daher ideal geeignet, um Einflüsse der Probenzusammensetzung sowie Beschichtungs- und Trocknungsvorgänge zu charakterisieren.

### Rakel gegen Schlitzdüse

Der Vergleich von Rakel- und Schlitzgießbeschichtung (siehe Abbildung 7.1-4) weist eine hohe Reliabilität bei der Herstellung von Beschichtungen per Schlitzdüse nach. Die fehlende Wiederholbarkeit des Rakelprozesses ist sowohl in den Trocknungskurven als auch in der Schichtdickenverteilung (siehe Abbildung 7.2-4) erkennbar. Der Nachweis der Inhomogenität über den Trocknungsverlauf bietet ein effizientes Mittel zur Qualitätsbewertung des Schichtherstellungsprozesses. Abweichungen vom präzisen Trocknungsverlauf bei aufeinanderfolgenden Schichten weisen diesbezüglich einen Produktionsfehler nach. Die entsprechenden Schichten können infolgedessen bei der weiteren Verarbeitung oder Analyse aussortiert werden. Wenngleich die Schlitzdüse bezüglich der Zuverlässigkeit Vorteile bietet, ist die Nutzung beider Methoden empfehlenswert. Das Rakelverfahren bietet neben einer technisch einfacher durchführbaren Schichtherstellung die Möglichkeit, den frühen Trocknungsprozess zu beobachten. Bei der Untersuchung des frühen Trocknungsprozesses minimiert eine Auswertung nach Gleichung 4.1-6 die Messunsicherheit. Im Gegensatz dazu ist eine Auswertung nach Gleichung 4.1-5 für den späten Trocknungsvorgang oder bei Notwendigkeit hoher Reliabilität empfehlenswert. Er wird aus diesem Grund für die Schlitzdüsenbeschichtung angewendet. Die Analyse der Unsicherheitsquellen zeigt, dass weitere Verbesserungen des Systems auf einer Verringerung von Sorption und Diffusion basieren. Für konstante Stoffströme ist der Einfluss von Sorption und Diffusion vernachlässigbar. Für diese Systeme ist die Unsicherheit der Hintergrundgasstromreglung dominant. Darüber hinaus ist Potential in der Beheizung des Ofenbodens und dem Transport der Probe zwischen Schlitzdüse und Ofen gegeben.

### Beeinflussung von Trocknungsverläufen

Diese Arbeit zeigt, dass eine Beeinflussung der Trocknungsverläufe durch Anpassung von Trocknungsparametern möglich ist. Aus der Variation des Gasstroms ergibt sich eine Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht, das mit dem modifizierten UNIFAC-Modell ermittelt wird. In Übereinstimmung mit der Theorie tritt eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des Stoffes höherer Diffusionsgeschwindigkeit ein [18]. Dies wurde in Kapitel 7.3.3 gezeigt. In selber Übereinstimmung ergibt sich nach Kapitel 7.3.2 keine signifikante Änderung des thermodynamischen Trennfaktors bei Änderung der Temperatur [26]. Das Ergebnis dieser Messungen weist nach, dass die Temperatur im Beispiel lediglich die Trocknungszeit steuert. Mithilfe der Gasstromgeschwindigkeit besteht die Möglichkeit sowohl die Selektivität als auch die Trocknungszeit anzupassen. Das gleiche Resultat zeigt sich für eine Vorbeladung der Gasphase (siehe Kapitel 7.3.4). Diese Beobachtung stimmt mit der Theorie überein [20]. Für wässrige Dispersionen ergibt sich aus diesen Einflüssen ein effizientes Werkzeug, die Trocknung zu kontrollieren, ohne die Zusammensetzung der Probe zu verändern. Eine Hemmung der Wasserverdunstung ist durch eine Vorbeladung möglich, ein Anstieg ist durch höhere Gasströme möglich. Daraus ergibt sich die Möglichkeit ohne Änderung der chemischen Eigenschaften der

Schicht, den Trocknungsprozess zu verändern. Entgegen der Änderung der Selektivität, ausgehend von den Trocknungsbedingungen, erlaubt die Variation der Lösungsmittelzusammensetzung (Kapitel 7.2) eine Änderung der Selektivität.

Es wird geschlussfolgert, dass für jede Probe ein Trocknungsverlaufsraum aufgespannt werden kann. Ausgehend von einem Satz von vier Eingangsparametern (Trocknungstemperatur, Überströmungsgeschwindigkeit, Vorbefeuchtung und Lösungsmittelzusammensetzung) führen Änderungen dieser Parameter zu einer Änderung des Trocknungsverlaufs. Die Änderung des Trocknungsverlaufs wird maßgeblich durch zwei Ausgangsparameter bestimmt: Trocknungsdauer und relativer Lösungsmittelanteil. Der relative Lösungsmittelanteil ist als Wirkung der Selektivität zu verstehen, welche zu einer Verarmung oder Anreicherung des Stoffes führt. Die Parameter lassen sich in einer Vektorform (Trocknungsdauer, relativer Lösungsmittelanteil) schreiben. Dabei bleibt in erster Näherung unberücksichtigt, dass Korrelationen zwischen den Parametern auftreten. Durch Verknüpfung der Vektoren der Eingangsparameter ergibt sich ein Ausgangsvektor, der den Trocknungsverlauf beschreibt. Für wässrig-alkoholische Lösungen sind die Einflüsse der Parameter auf die Ausgangsvektoren im linken Teil von Abbildung 8-1 gezeigt. Der rechte Teil der Abbildung zeigt beispielhaft wie eine Verlängerung der Trocknungsdauer bei gleichzeitiger Verarmung von Wasser über den Trocknungsverlauf mithilfe der Vektorkombination möglich ist. Hierzu sind entsprechend der Ergebnisse dieser Arbeit eine Verringerung der Trocknungstemperatur, eine Erhöhung des Trocknungsgasstroms, eine Verringerung des Wasseranteils in der Ausgangsdispersion und eine Erhöhung der Wasserdampfbeladung im Gas vorzunehmen. Es gilt zu beachten, dass die Änderung des Trocknungsverhaltens von Wasser direkten Einfluss auf das Trocknungsverhalten von Alkohol hat. Eine Anpassung im genannten Beispiel ergibt daher zugleich eine Anreicherung der Schicht mit Alkohol, welche quantitativ mit der Verarmung von Wasser übereinstimmen muss. Darüber hinaus zeigt sich, dass sich die Trocknungsdauer des Alkohols zwar verlängert, jedoch nicht im gleichen Maße wie dies auf Wasser zutrifft. Die unterschiedliche Wirkung auf die Trocknungsdauer induziert eine weitere Verschiebung der Selektivität, die im Diagramm nicht berücksichtigt wird.

Wie in Kapitel 7.2.2 gezeigt, hat der Verlauf der Trocknung einen Einfluss auf das Schichtbild. Ohne den Beweis zu erbringen, geht der Autor dieser Arbeit davon aus, dass Elektroden mit unterschiedlichen makroskopischen Schichtbildern ebenso unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften aufweisen sollten. Die verfügbare Literatur zeigt, dass die Elektrodenentwicklung bislang durch Modifikation der Katalysatordispersion und ihren Bestandteilen oder durch Änderung des Beschichtungsverfahrens erfolgt. Der Vergleich mit Abbildung 8-1 verdeutlicht, dass die Änderung der Dispersionszusammensetzung lediglich eine Vektorrichtung beschreibt, in welche der Übergang von nasser zu trockener Schicht erfolgen kann. Dies schränkt das System signifikant auf eindimensionale Anpassungen ein. Die vorliegende Arbeit verdeutlicht, dass weitere bislang nicht berücksichtigte Übergänge von nasser zu trockener Schicht existieren. Sie legt damit den Grundstein für mögliche neue Forschungsrichtungen in der Elektrodenfertigung.

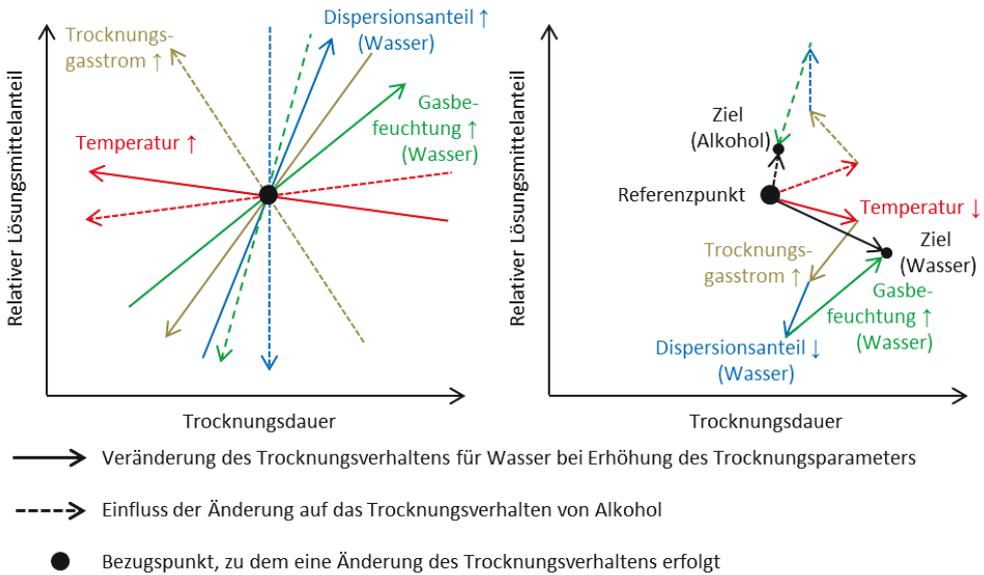


Abbildung 8-1: Darstellung des Trocknungsverhaltens bei Änderung von Trocknungsparametern für eine wässrig-alkoholische Dispersion. Im linken Bild sind die Eingangsparameter dargestellt. Eine Erhöhung des gewählten Parameters wird in Pfeilrichtung markiert. Die Orientierung im Raum skizziert, in welche Richtung sich die Trocknungsdauer und der relative Lösungsanteil verändern, wenn ein Eingangsparameter angepasst wird. Der Ausgangspunkt eines durchgezogenen Pfeils ist immer mit dem Ende des gleichfarbigen gestrichelten Pfeils verknüpft. Das rechte Bild zeigt ein Beispiel, bei dem relativ zu einem Referenzversuch eine Verlängerung der Trocknungsdauer und eine Verringerung der relativen Lösungsmitteleinheit im Verlauf der Trocknung für Wasser auftreten sollen. Dieses Ziel wird erreicht, indem die Trocknungstemperatur gesenkt, der Trocknungsgasstrom erhöht, der Dispersionsanteil des Wassers gesenkt und die Vorbefeuchtung des Gases mit Wasser erhöht wird. Aus den Einstellungen resultiert ein äquivalent zur Verringerung des relativen Lösungsanteils von Wasser auftretender Anstieg des Alkoholanteils sowie eine leichte Verlängerung der Trocknungsdauer.

### Phasendiagramm und Wechselwirkung

Eine Möglichkeit die Selektivität im Vorfeld zu schätzen, ergibt sich aus der Anfertigung von Phasendiagrammen. Phasendiagramme sind aus der Kombination verschiedener Probenzusammensetzungen erstellbar (Kapitel 7.2.1). Darüber hinaus sind sie geeignet, um mögliche Wechselwirkungen von Lösungsmittel und Feststoffen oder anderen Lösungsmitteln auf makroskopischer Ebene anzudeuten. Bei der Erstellung ist zu beachten, dass konstante Massenströme vorliegen, da sich andererseits die Validität der Methode verringert. Abbildung 7.2-1 indiziert, dass Nafion mehr 1-Propanolmasse bindet als Wasser. Eine Wechselwirkung von 2-Propanol mit Nafion wird von der Literatur bestätigt [84]. Eine Beeinflussung des Gleichgewichts durch Kohlenstoff ist mit der genutzten Methode nicht signifikant nachweisbar.

## Rissbildung von Schichten

Eine primär auf die Schichtdicke zurückgeführte Rissbildung wird durch die erzielten Ergebnisse nicht bestätigt. Eine Veränderung des Schichtbildes ist bei einer Anpassung der Trocknungszeit um eine Minute durch Änderung der Trocknungstemperatur nicht nachweisbar (siehe Kapitel 7.3.2). Größere Änderungen der Trocknungszeit sind nur durch Anpassung der Überströmungsgeschwindigkeit oder der Probenzusammensetzung möglich. Eine Veränderung der Überströmungsgeschwindigkeit oder der Probenzusammensetzung führt hingegen zu überlagerten Einflüssen. Ein zuverlässiger Rückschluss auf den Einfluss der Trocknungszeit ist in diesem Fall nicht möglich, weshalb existierende Aussagen [34] nicht bestätigt werden können. Die Schichtbildaufnahmen aus Abbildung 7.2-4 verdeutlichen hingegen, dass die Schollen- und Rissgröße mit der Zusammensetzung im Trocknungsverlauf korrelieren. Ein hoher Wasseranteil führt trotz dünnerer Schicht zu größeren Adhäsions- und Kohäsionsschäden. Folglich begünstigen dicke Schichten lediglich die Rissbildung, sind jedoch von nachrangiger Bedeutung. Die Trocknung von Schichten auf verschiedenen Substraten zeigt zudem, dass ein Einfluss zwischen Rissbildung und Substrat besteht.

## Chemische Reaktionen

Ein zukünftig zu diskutierendes Ergebnis aus dieser Arbeit ist das Auftreten chemischer Reaktionen während des Trocknungsvorgangs. Die Oxidation von Alkoholen an Katalysatoren ist ein bekannter Vorgang, welcher in Kapitel 2.2 beschrieben wurde. Aufgrund der Komplexität des Reaktionsmechanismus ist eine Frage, ob eine kontrollierte Herstellung von Elektroden mit reaktiven Lösungsmitteln möglich ist. Methodisch stellt das Auftreten von Reaktion mit dem entwickelten Teststand eine Herausforderung dar, weil die Annahme spontan verdampfender Reaktionsprodukte nur für flüchtige Produkte zutreffend ist.



---

## 9 ZUSAMMENFASSUNG

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Messmethode entwickelt, die die Möglichkeit bietet, Trocknungsverläufe selektiv und ohne Ortauflösung zu messen. Die Methode gibt Auskunft über die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung im Trocknungsverlauf und steht damit in guter Komplementarität mit existierenden Methoden zur Analyse. Zusätzlich zeigten sich weitere Anwendungsbereiche.

- Die Berechnung der Messunsicherheit erfolgte über ein entsprechendes Modell. Dazu wurden Einzelkomponenten des Messsystems und der Messvorgang analysiert. Mit geeigneten Methoden wurden Unsicherheitsterme bestimmt und schließlich in eine geschlossene Form gebracht. Diese ermöglichte die individuelle Berechnung von Messunsicherheiten in Abhängigkeit von der Probe und dem Trocknungsverlauf. Validierungsmessungen waren in der Lage das formulierte Modell zur Berechnung der Messunsicherheit zu bestätigen. Das Messsystem ermöglicht die Analyse von Einzelkomponenten, Mehrstoffgemischen und Dispersionen. Aus der Analyse der Messungen folgte, dass die Richtigkeit der Messung von der Kalibrierung abhängt. Dies bestätigt die Annahmen der Betrachtung von Messunsicherheiten. Aus der Bestätigung geht hervor, dass eine hohe Messpräzision vorliegen muss. Dies bestätigen Wiederholungsmessungen. Als Richtwert für die einfache Messunsicherheit wurde ein Wert von 1 % für Dispersionen ermittelt.
- Aus einer Analyse der Zusammensetzung von Unsicherheitstermen im zeitlichen Verlauf wurde die Unsicherheit des Hintergrundgasstroms als bestimmend evaluiert. Eine Verbesserung der Messunsicherheit wurde darüber hinaus an einer Verbesserung der Restmassenbestimmung am Ende der Trocknung geknüpft. Diese wird maßgeblich durch den Einfluss von Sorption und Diffusion am Ende der Trocknung bestimmt. Der Einfluss von Sorption und Diffusion stellt darüber hinaus im zeitlichen Verlauf eine leichte Einschränkung der Validität der Methode dar. Die Signifikanz dieses Einflusses wurde als vernachlässigbar nachgewiesen.
- Mithilfe der Methode wurden die Beschichtungsverfahren mit Rakelmesser und Schlitzdüse verglichen. Es zeigten sich wiederholpräzise Trocknungsverläufe bei Verwendung des Schlitzgussverfahrens. Dieses Ergebnis wurde durch Schichtdickenmessungen bestätigt. Methodisch ergaben sich aus dem Schlitzgussverfahren zukünftige Herausforderungen, da nur ein Teil der Trocknung im System aufgezeichnet wurde. Der Informationsverlust umfasste hierbei einen Großteil des frühen Trocknungsabschnitts. Der Rakelprozess hingegen erlaubte eine vollständige Aufnahme von Trocknungsprozessen sowie eine Bilanzierung der Probe. Jedoch ergab sich eine geringe Wiederholpräzision. Diese wurde durch eine inhomogene Schichtdickenverteilung begleitet. Aus den Ergebnissen wurde geschlussfolgert, dass der Trocknungsteststand ein Instrument zur Qualitätskontrolle darstellt.

- Durch Veränderung der Probenzusammensetzung ergab sich eine unterschiedliche Selektivität der Trocknung. Der Einfluss der Zusammensetzung entsprach qualitativ den Erwartungen. Der Teststand wurde zusätzlich als Instrument zur Erzeugung von Phasendiagrammen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts und mit Feststoffanteilen genutzt. Aus dem Phasendiagramm des Lösungsmittelgemischs aus Wasser und 1-Propanol ging das Indiz hervor, dass Nafion massenbezogen mehr Alkohol bindet. Darüber hinaus zeigte sich, dass Trocknungsverläufe, die eine Anreicherung von Wasser in der Schicht nach sich ziehen, zu größerer Riss- und Schollenbildung neigen. Es wurde zudem gezeigt, dass die Dicke der Schicht nicht primär entscheidend für diese Art der Schäden ist. Darüber hinaus wurde ein Einfluss des Substrats auf die Rissbildung gemessen, ohne dass eine signifikante Veränderung der Trocknungskurven vorliegt.
- Die Variation von Trocknungsparametern zeigte, dass die Trocknungszeit maßgeblich von der Temperatur, der Überströmungsgeschwindigkeit und der Vorbeladung der Gasphase abhängt. Während die Gasgeschwindigkeit einen Einfluss auf die Selektivität ausübte, wurde dies für Temperaturänderungen nicht festgestellt. Während die Gasgeschwindigkeit eine bevorzugte Verdunstung des Stoffs höherer Diffusionsgeschwindigkeit verursacht, zeigt sich eine Hemmung des Stoffs bei Vorbeladung der Gasphase mit jenem. Die Variation dieser Parameter ermöglicht es, Übergänge zwischen nasser und trockener Schicht zu realisieren, welche durch eine Anpassung der Dispersion alleine nicht möglich sind.
- Durch Verwendung von Luft als Trocknungsgasstrom wurden Reaktionen beobachtet. Die Reaktionsprodukte entsprachen den Erwartungen bekannter Reaktionsmechanismen. Auffällig war das Auftreten von Reaktionen unter Bedingungen, welche bisweilen ausgeschlossen wurden. Die Reaktionen traten sowohl bei Trocknungstemperatur als auch bei Raumtemperatur außerhalb der Kammer auf. Eine zu diskutierende Reaktion bleibt die dissoziative Reaktion zu Kohlenstoffdioxid. Entsprechend der Literatur zeigten Resultate infolgedessen eine Deaktivierung des Katalysators bei Anwesenheit von 1-Propanol in der Dispersion, was auf die Bildung von Kohlenstoffmonoxid als Zwischenprodukt hinweist.

### Kurzdarstellung der wesentlichen Errungenschaften dieser Arbeit

- Aufbau vom ersten System zur zeitabhängigen und chemisch selektiven Beobachtung der Elektrodentrocknung im Bereich Brennstoffzelle und Elektrolyse
- Es handelt sich um die quantitativ präziseste in der Literatur beschriebene Methode zur Beobachtung chemischer Zusammensetzungen während eines Trocknungsverlaufs
- Nachweise über den Zusammenhang zeitabhängiger chemischer Zusammensetzung und dem makroskopischem Schichtbild sowie der Nachweis über die signifikante Existenz von chemischen Reaktionen in Katalysatordispersionen, der Bindung von Alkohol an Nafion und der fehlenden Wiederholbarkeit der Rakelmethode zur Schichtherstellung
- Variation der Trocknungsparameter ermöglicht neue Pfade bei der Elektrodenherstellung zwischen nasser und trockener Schicht



## LITERATURVERZEICHNIS

1. Sadhasivam, T., Dhanabalan, K., Jung, H.-Y., Roh, S.-H., Kim, T.-H., Park, K.-W., Jung, S., and Kurkuri, M.D., *A comprehensive review on unitized regenerative fuel cells: Crucial challenges and developments*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(7): p. 4415-4433.
2. Mehta, V. and Cooper, J.S., *Review: Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*. Journal of Power Sources, 2003. **114**(1): p. 32-53.
3. Zamel, N., *Review article: The catalyst layer and its dimensionality – A look into its ingredients and how to characterize their effects*. Journal of Power Sources, 2016. **309**: p. 141-159.
4. Tsotsas, E., *Influence of Drying Kinetics on Particle Formation: A Personal Perspective*. Drying technology, 2012. **30**(11-12).
5. Huang, D.-C., Yu, P.-J., Liu, F.-J., Huang, S.-L., Hsueh, H.-L., Chen, Y.C., Wu, C.-H., Chang, W.C., and Tsau, F.H., *Effect of Dispersion Solvent in Catalyst Ink on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance*. International Journal of Electrochemical Science, 2011. **6**(7): p. 2551-2565.
6. Ignatowitz, E., *Chemietechnik*. 6. Aufl. ed. Europa-Lehrmittel. 1997, Haan-Gruiten: Verl. Europa-Lehrmittel. 456 S.
7. Freund, H.J. and Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 6., vollst. überarb. u. aktual. Aufl. ed. 2012, Weinheim: Wiley-VCH. 306f.
8. Wilson, G.M., *Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing*. J. Am. Chem. Soc., 1964. **86** (2): p. 127 - 130.
9. Renon, H. and Prausnitz, J.M., *Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*. AIChE, 1968. **14**(1): p. 135-144.
10. Fredenslund, A., Jones, R.L., and Prausnitz, J.M., *Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures*. AIChE, 1975. **21**(6): p. 1086-1099.
11. Gmehling, J., Li, J., and Schiller, M., *A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties*. Ind. Eng. Chem. Res., 1993. **32**: p. 178-193.
12. Constantinescu, D. and Gmehling, J., *Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 6*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016. **61**: p. 2738-2748.
13. Lohmann, J., Joh, R., and Gmehling, J., *From UNIFAC to modified UNIFAC (Dortmund)*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(3): p. 957-964.
14. Lewis, W.K. and Squires, L., *Evaporation of Mixed Lacquer Solvents*. Industrial and Engineering Chemistry, 1937. **29**(1): p. 109-114.
15. Schlünder, E.U., *Selektives Trocknen gemischhaltiger Produkte*. Chem.-Ing.-Tech, 1987. **59**(11): p. 823-833.
16. Läng, H., *Über das Siedegleichgewicht des Systems Methanol-Aceton-Chloroform*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1950. **196**(1): p. 278-297.
17. Thurner, F. and Schlünder, E.U., *Progress towards understanding the drying of porous materials wetted with binary mixtures*. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 1986. **20**(1): p. 33-41.
18. Krebs, C., Tunte, P., and Schlünder, E.U., *Der Einfluß der Diffusion auf die Selektivität der Desorption in einer Rieselfilmsäule*. Heat and Mass Transfer, 1982. **16**(4): p. 243-250.
19. Fullarton, D. and Schlünder, E.U., *Diffusion distillation — a new separation process for azeotropic mixtures part II: Dehydration of isopropanol by diffusion distillation*. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 1986. **20**(5): p. 265-270.
20. Riede, T. and Schlünder, E.U., *Selective evaporation of a binary mixture into dry or humidified air*. 2008.
21. Riede, T. and Schlünder, E.U., *Selective Durchstroemungstrocknung im Festbett*. 2008.
22. Krenn, J., Scharfer, P., Kind, M., and Schabel, W., *Drying of solvent-borne coatings with pre-loaded drying gas*. European Physical Journal Special Topics, 2009. **166**: p. 45-48.

23. Müller, M., Scharfer, P., Kind, M., and Schabel, W., *Influence of non-volatile additives on the diffusion of solvents in polymeric coatings*. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2011. **50**(5): p. 551-554.
24. Schabel, W., Scharfer, P., Kind, M., and Mamaliga, I., *Sorption and diffusion measurements in ternary polymer-solvent systems by means of a magnetic suspension balance—Experimental methods and correlations with a modified Flory-Huggins and free-volume theory*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(8): p. 2254-2266.
25. Wagner, G.R., Schabel, W., and Schlünder, E.U., *Enhancing the drying rate of polymeric solvent coatings using a pre-loaded gas phase*. 1999.
26. Schwarzbach, J. and Schlünder, E.U., *Selektive Trocknung in der Wirbelschicht*. 2008.
27. Schwarzbach, J., Nilles, M., and Schlünder, E.U., *Microconvection in porous media during pervaporation of a liquid mixture—an experimental study*. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 1987. **22**(3): p. 163-175.
28. Cavadini, P., Krenn, J., Scharfer, P., and Schabel, W., *Investigation of surface deformation during drying of thin polymer films due to Marangoni convection*. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2013. **64**: p. 24-30.
29. Thurner, F. and Schlünder, E.U., *Wet-bulb temperature of binary mixtures*. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 1985. **19**(6): p. 337-343.
30. Suzuki, T., Tsushima, S., Shohji, T., Tanaka, H., Hayase, M., and Hirai, S., *Investigation of porous structure formation of catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells and their effect on cell performance*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(44): p. 20326-20335.
31. Therdthianwong, A., Ekdharmasuit, P., and Therdthianwong, S., *Fabrication and Performance of Membrane Electrode Assembly Prepared by a Catalyst-Coated Membrane Method: Effect of Solvents Used in a Catalyst Ink Mixture*. Energy & Fuels, 2010. **24**: p. 1191-1196.
32. Kramer, D., Mack, F., Zeis, R., Klages, M., Scholta, J., Joerissen, L., Morawietz, T., and Hiesgen, R., *Morphology studies on high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources, 2014. **255**: p. 431-438.
33. Munekata, T., Suzuki, T., Yamakawa, S., and Asahi, R., *Effects of viscosity, surface tension, and evaporation rate of solvent on dry colloidal structures: A lattice Boltzmann study*. Physical Review E, 2013. **88**(5).
34. Hürter, S., Wannek, C., Müller, M., and Stolten, D., *1-Hexanol Based Catalyst Inks for Catalyst Layer Preparation for a DMFC*. 2013.
35. Manthiram, A., Li, W., and Park, I.-S., *Fabrication of catalyst-coated membrane-electrode assemblies by doctor blade method and their performance in fuel cells*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(20): p. 7078-7082.
36. Kusano, T., Hiroi, T., Amemiya, K., Ando, M., Takahashi, T., and Shibayama, M., *Structural evolution of a catalyst ink for fuel cells during the drying process investigated by CV-SANS*. Polymer Journal, 2015. **47**(8): p. 546-555.
37. Suzuki, T., Kobayashi, M., Tanaka, H., Hayase, M., and Tsushima, S., *Investigation of Solvent and Carbon Particles Behavior during Drying Process from Catalyst Ink to Catalyst Layer*. 2015.
38. Wang, J., *Formation and Characteristics of Microstructures from PEM Fuel Cell Catalyst Ink Drying*, 2015, UWSpace.
39. Luo, H., Scriven, L.E., and Lorraine, F., *Cryo-SEM studies of latex/ceramic nanoparticle coating microstructure development*. Journal of Colloid And Interface Science, 2007. **316**(2): p. 500-509.
40. Keddie, J.L., Meredith, P., Jones, R.A.L., and Donald, A.M., *Film Formation of Acrylic Latices with Varying Concentrations of Non-Film-Forming Latex Particles*. Langmuir, 1996. **12**(16): p. 3793-3801.
41. Yunker, P.J., Lohr, M.A., Still, T., Borodin, A., Durian, D.J., and Yodh, A.G., *Effects of Particle Shape on Growth Dynamics at Edges of Evaporating Colloidal Drops*. 2012.
42. Weon, B.M. and Je, J.H., *Capillary force repels coffee-ring effect*. Physical Review E, 2010. **82**(1).

43. Salamanca, J.M., Ciampi, E., Faux, D.A., Glover, P.M., McDonald, P.J., Routh, A.F., Peters, A.C.I.A., Satguru, R., and Keddie, J.L., *Lateral Drying in Thick Films of Waterborne Colloidal Particles*. Langmuir, 2001. **17**(PART 11): p. 3202-3207.
44. Glover, P.M., Aptaker, P.S., Bowler, J.R., Ciampi, E., and McDonald, P.J., *A Novel High-Gradient Permanent Magnet for the Profiling of Planar Films and Coatings*. Journal of Magnetic Resonance, 1999. **139**(1): p. 90-97.
45. Saure, R., Wagner, G.R., and Schlünder, E.U., *Drying of solvent-borne polymeric coatings: II. Experimental results using FTIR spectroscopy*. Surface & Coatings Technology, 1998. **99**(3): p. 257-265.
46. Schabel, W., Scharfer, P., Muller, M., Ludwig, I., and Kind, M., *Measurement and Simulation of Concentration Profiles in the Drying of Binary Polymer Solutions*. Chemie Ingenieur Technik, 2003. **75**(PART 9): p. 1336-1344.
47. Schabel, W., *Inverse Mikro-Raman-Spektroskopie - Eine neue Messmethode zur Untersuchung lokaler Stofftransportvorgänge in dünnen Filmen, Folien und Membranen*. Chemie Ingenieur Technik (CIT), 2005. **77**(12): p. 1915-1926.
48. Burdzik, A., *Fertigung von Brennstoffzellenelektroden - Untersuchung des Trocknungsverlaufes wässrig-alkoholischer Katalysatorschichten*, 2013, FH Aachen, Jülich. p. 67 p.
49. Günzler, H. and Gremlich, H.-U., *IR-Spektroskopie : eine Einführung*. 4., vollst. überarb. u. aktual. Aufl. ed. 2003, Weinheim: Wiley-VCH. XIII, 352 S.
50. Griffiths, P.R. and De Haseth, J.A., *Fourier transform infrared spectrometry*. 2nd ed. ed. Chemical analysis ; Vol. 83. 2007, New-York, NY: Wiley. XVII, 529 S.
51. Ahro, M. and Kauppinen, J., *Nonlinearity of Beer's law in gas-phase FT-IR spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 2001. **55**(1): p. 50-54.
52. Jaakkola, P., Tate, J.D., Paakunainen, M., Kauppinen, J., and Saarinen, P., *Instrumental Resolution Considerations for Fourier Transform Infrared Gas-Phase Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 1997. **51**(8): p. 1159-1169.
53. Bak, J., *Quantitative gas analysis with FT-IR: Method for CO calibration using partial least-squares with linearized data*. 1995.
54. Haaland, D.M. and Easterling, R.G., *Application of new least-squares methods for the quantitative infrared analysis of multicomponent samples*. Applied Spectroscopy, 1982. **36**:6: p. 665.
55. Saarinen, P., Kauppinen, J., and Partanen, J., *NEW METHOD FOR SPECTRAL-LINE SHAPE FITTING AND CRITIQUE ON THE VOIGT LINE-SHAPE MODEL*. APPLIED SPECTROSCOPY, 1995. **49**(10): p. 1438-1453.
56. Saarinen, P. and Kauppinen, J., *Multicomponent Analysis of FT-IR Spectra*. Applied Spectroscopy, 1991. **45**(6): p. 953-963.
57. Haaland, D.M. and Easterling, R.G., *Improved sensitivity of infrared spectroscopy by the application of least squares methods*. Applied Spectroscopy, 1980. **34**:5: p. 539.
58. Haaland, D.M., Han, L., and Niemczyk, T., *Use of CLS to understand PLS IR calibration for trace detection of organic molecules in water*. Applied Spectroscopy, 1999. **53**(4): p. 390.
59. Ferguson, F.T., Johnson, N.M., and Nutz, J.A., *On the Use of Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy and Synthetic Calibration Spectra to Quantify Gas Concentrations in a Fischer-Tropsch Catalyst System*. Applied Spectroscopy, 2015. **69**(10): p. 1157-1169.
60. Stephenson, S., Pollard, M., and Boit, K., *Continuous Online Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry Analysis of Hydrogen Chloride (HCl), Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>), and Water (H<sub>2</sub>O) in Nitrogen-Rich and Ethylene-Rich Streams*. Applied Spectroscopy, 2013. **67**(9): p. 1019-1028.
61. Stallard, B.R., *Trace water vapor determination in corrosive gases by infrared spectroscopy*. 2010.
62. Wang, J., Clench, M.R., Chen, Z., Luo, Y., and Mowthorpe, D.J., *The Quantitative Analysis of Multicomponent Gaseous Mixtures of Organic Compounds by FT-IR*. Spectroscopy Letters, 1997. **30**(1): p. 99-106.
63. Mesures, B.I.d.P.e., *International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated Terms*, in *VIM3: International Vocabulary of Metrology* 2012. p. 16.

64. Drosdowski, G., *Duden 'Das große Wörterbuch der deutschen Sprache' : in acht Bänden. Band 7. Sil - Urh.* Duden 'Das große Wörterbuch der deutschen Sprache' : in acht Bänden. Band 7. Sil - Urh, 1995.
65. Taylor, B.N. and Kuyatt, C.E., *Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results.* NIST Technical Note 1297, 1994: p. 16.
66. Barwick, V.J. and Prichard, E., *Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement - Introduction to VIM 3 (2011)*, 2011. p. 32.
67. DIN, D.I.f.N., *DIN 1319-1:1995-01*, in *Grundlagen der Meßtechnik - Teil 1: Grundbegriffe* 1995.
68. Adunka, F., *Messunsicherheiten : Theorie und Praxis.* 2. Aufl. ed. 2000, Essen: Vulkan Verl. Getr. Pag.
69. Mesures, B.I.d.P.e., *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*, 2008.
70. Mesures, B.I.d.P.e., *Evaluation of measurement data – Supplement 2 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Extension to any number of output quantities*, 2011.
71. P., S.D., Keith, R.E., and Parry, B., *Guidelines for Expressing the Uncertainty of Measurement Results Containing Uncorrected Bias.* 2009.
72. Hässelbarth, W., *Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results*, E.T. Report, Editor 2006. p. 27.
73. O'Donnell, G.E. and Hibbert, D.B., *Pragmatic Strategies for the Treatment of Bias in the Estimation of Uncertainty of Measurement in Analytical Chemistry*, in *Faculty of Science, School of Chemistry* 2011, University of New South Wales. p. 20.
74. Reichmuth, A., *Estimating Weighing Uncertainty From Balance Data Sheet Specifications*, 2000. p. 21.
75. Berndt, G., Hultzs, E., Weinhold, H., *Funktionstoleranz und Meßunsicherheit.* Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universität Dresden, 1968. **17/2**: p. 465-471.
76. Press, W.H., *Numerical recipes [Compact Disc] : the art of scientific computing : source code CD-ROM v3.0.* 3rd ed. ed. 2007, Cambridge: Cambridge Univ. Press. 1 CD-ROM.
77. Müller, F., *Schätzen und Testen. Eine Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und schließende Statistik. (Heidelberger Taschenbücher, Band 177).* Vol. 192. 1977.
78. Gasmel, *CX-Series FTIR Gas Analyser - Instruction and Operating Manual (Version E1.11, 6. November 2014).* 2014.
79. Bass, R.F., *Stochastic processes [E-Book].* Cambridge series in statistical and probabilistic mathematics ;. Vol. 33. 2011, Cambridge, UK ; New York: Cambridge University Press. 1 online resource (xv, 390 p.) : ill.
80. Nadège, L.G., Uziel, J., and Evelyne, C., *Organische Chemie im Überblick : Grundwissen in Lerneinheiten.* 1. Aufl. ed. 2012, Heidelberg: Spektrum Akad. Verl. 192 S.
81. Atkins, P.W. and Jones, L., *Chemie : einfach alles. 2.,* vollst. überarb. u. erw. Aufl. ed. 2006, Weinheim: Wiley-VCH. XXV, G1-89, 991 S.
82. Hoinkis, J., *Chemie für Ingenieure. 14.,* vollst. überarb. u. aktual. Aufl. ed. 2016, Weinheim: Wiley-VCH. XV, 650 S.
83. Farkas, A. and Farkas, L., *The Catalytic Interaction of Acetone and Isopropyl Alcohol with Deuterium on Platinum.* Journal of the American Chemical Society, 1939. **61(6)**: p. 1336-1341.
84. Welch, C., Labouriau, A., Orler, B., Hjelm, R., Jonhnston, C., and Kim, Y.S., *Nafion in Dilute Solvent Systems: Dispersion or Solution?* ACS Macro Letters, 2012. **1(12)**: p. 1403-1407.
85. Camara, G., Martins, C., and Reis, R.G.C.S., *The Electrooxidation of 2-Propanol: An Example of an Alternative Way to Look at In Situ FTIR Data.* Electrocatalysis, 2010. **1(2-3)**: p. 116-121.
86. Gonçalves, R.S., Legér, J.-M., and Lamy, C., *Electrochemical studies of the adsorption of 1-propanol on smooth platinum electrodes.* Electrochimica Acta, 1988. **33(11)**: p. 1581-1587.

## ANHANG

### A. AUSWERTUNGSBEREICHE VON STOFFSPEKTREN

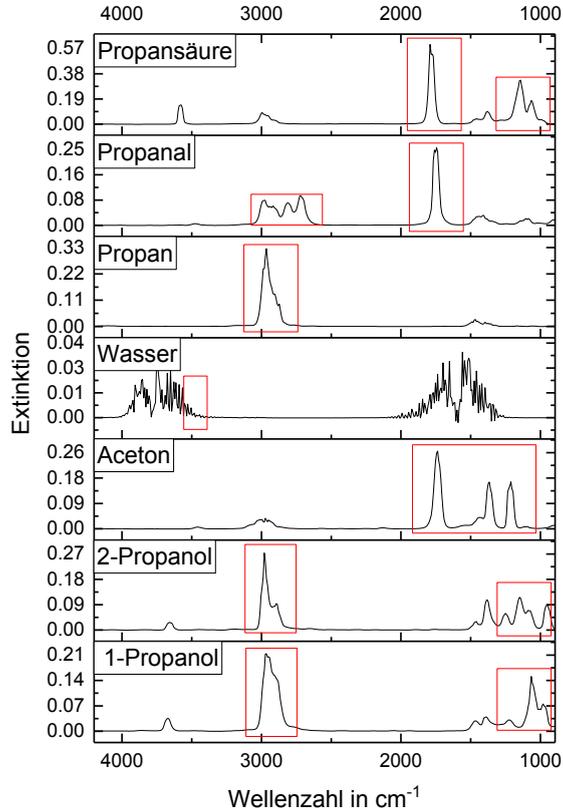


Abbildung A-1: IR-Spektren verschiedener Stoffe. In rot dargestellt sind die Bereiche, die in dieser Arbeit zur quantitativen Auswertung genutzt werden.

### B. ERZEUGUNG VON REFERENZGASEN

Vor jeder Aufnahme eines Referenzgases wird das System mindestens 30 Minuten mit Hintergrundgas gespült. Das Hintergrundgas bei Kalibrierungen ist Stickstoff 5.0. Für die Erstellung des Nullgasspektrums werden die Spektren des Hintergrundgases über fünf Minuten gemittelt. Die Temperatur des Injektionsblocks übersteigt den Siedepunkt der zu kalibrierenden Flüssigkeit um etwa 30 K. Für die Kalibrierung von Wasser beträgt die Temperatur 453 K. Diese Werte basieren auf empirischen Erfahrungswerten. Der vom Injektionsblock abführende PTFE-Heizschlauch wird auf dieselbe Temperatur eingestellt. Die Temperatur des Teststandes bis zum Eintritt in die Verdünnungseinheit beträgt 353 K. Dies verhindert die Kondensation der Messsubstanz. Die Referenzgastemperatur ist bis zur Messzelle des

Spektrometers auf 453 K geregelt. Die Temperatur der Messzelle ist vom Messgerät auf denselben Wert eingestellt.

Die zu kalibrierenden Substanzen werden als Flüssigkeiten in das System injiziert. Die Überführung in die Gasphase entspricht dem Prinzip einer Trocknung. Das Gleichgewicht dieses Prozesses ist erreicht, wenn die Verdunstungsrate äquivalent zur Dosierrate ist. Bis zum Erreichen des Gleichgewichts können mehrere Minuten vergehen. Dies kann anhand des Messsignals beobachtet werden. Es ist sicherzustellen, dass die gewählte Spritze über ausreichendes Volumen verfügt. Das Erreichen des Gleichgewichts wird angenommen, wenn für die Dauer von 2 Minuten weder ein neues Minimum noch ein neues Maximum im Messsignal gemessen wird. Als Orientierungshilfe können Referenzgasspektren desselben Stoffes bei anderen Volumenanteilen dienen.

### C. UNSICHERHEIT DES KUMULIERTEN VOLUMENANTEILS

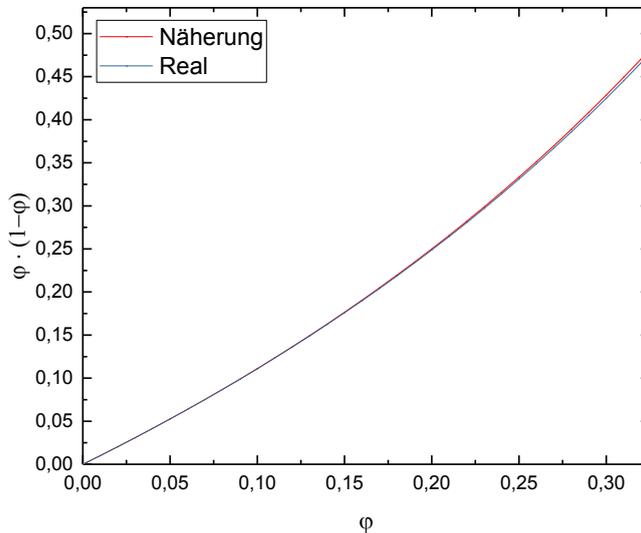


Abbildung C-1: Vergleich des realen zum genäherten Volumenanteil bei der Berechnung der Unsicherheit.

## D. PRÄZISION DER RICHTIGKEIT DES GASSTROMS

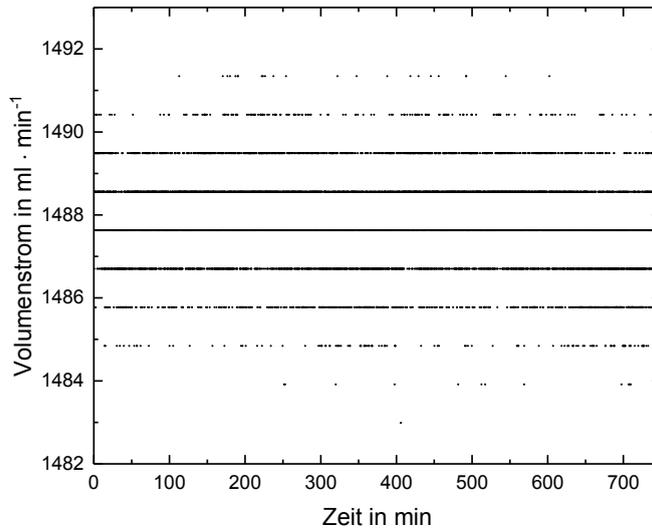


Abbildung D-1: Kombiniert, gemessener Volumenstrom als Funktion der Zeit.

## E. KÜHLGRENZTEMPERATUR

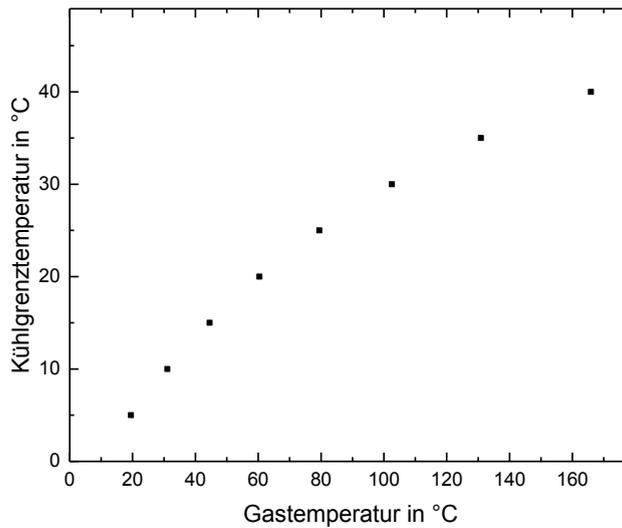


Abbildung E-1: Kühlgrenztemperatur von Wasser als Funktion der Temperatur von trockener Luft bei Normaldruck.

## F. RICHTIGKEIT DER GASTEMPERATUR IM OFEN

Für Gastemperaturen zwischen 70 °C und 90 °C wurden die Ergebnisse in Tabelle 5.1.1 erzielt. Die Referenztemperaturen wurden mit einem PT100 Widerstandsthermometer gemessen. Die angezeigten Werte entsprechen den Werten des Temperaturreglers. Die Temperatur im Ofen schwankt unbedeutend mehr als die Gastemperatur bei Ofeneintritt. Als Unsicherheit der Gastemperatur wird 0,1 °C angenommen.

Eintrittstemperatur in den Ofen			
$T_{\text{angezeigt}}/^{\circ}\text{C}$	$u(T_{\text{angezeigt}})/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Referenz}}/^{\circ}\text{C}$	$u(T_{\text{Referenz}})/^{\circ}\text{C}$
70,01	0,04	69,42	0,03
75,04	0,04	74,43	0,02
80,00	0,04	79,38	0,02
85,00	0,06	84,36	0,02
90,01	0,04	89,39	0,02

Temperatur im Ofen			
$T_{\text{angezeigt}}/^{\circ}\text{C}$	$u(T_{\text{angezeigt}})/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Referenz}}/^{\circ}\text{C}$	$u(T_{\text{Referenz}})/^{\circ}\text{C}$
69,99	0,08	69,29	0,03
75,00	0,09	74,22	0,03
80,00	0,09	79,21	0,04
85,02	0,08	84,22	0,02
90,00	0,10	89,18	0,04

### G. PRÄZISION DER ANALYSENWAAGE

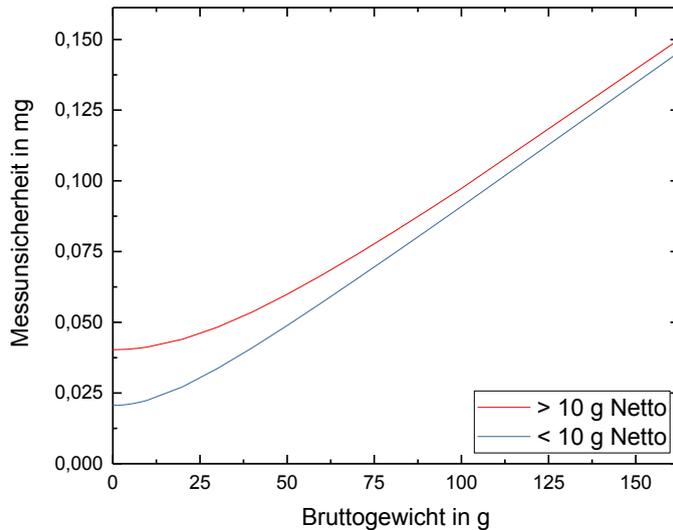


Abbildung G-1: Messunsicherheit der verwendeten Analysenwaage dargestellt als Funktion des Bruttogewichts des gemessenen Probe.

### H. LINEARITÄT ZWISCHEN EXTINKTION UND VOLUMENANTEIL

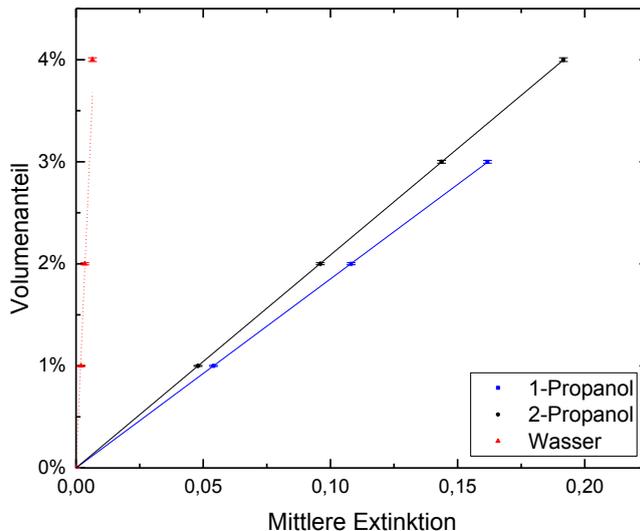


Abbildung H-1: Gezeigt ist der Volumenanteil des Referenzspektrums verschiedener Stoffe als Funktion der mittleren Extinktion im Auswertungsbereich. Der lineare Zusammenhang der Alkohole wird nachgewiesen. Der Zusammenhang des Wassers zeigt eine Abweichung von der linearen Regression, die bei 4 % deutlich sichtbar ist. Gasmets schlägt für Wasser-Referenzspektren vor, keine automatische Linearisierung zu nutzen. Stattdessen erfolgt die Auswertung durch Strecken zwischen benachbarten Referenzspektren. Die Methode ist äquivalent zum in der Arbeit genutzten geschätzten Zusammenhang.

## I. PRÜFUNG DER LINEARITÄT FÜR 2-PROPANOL

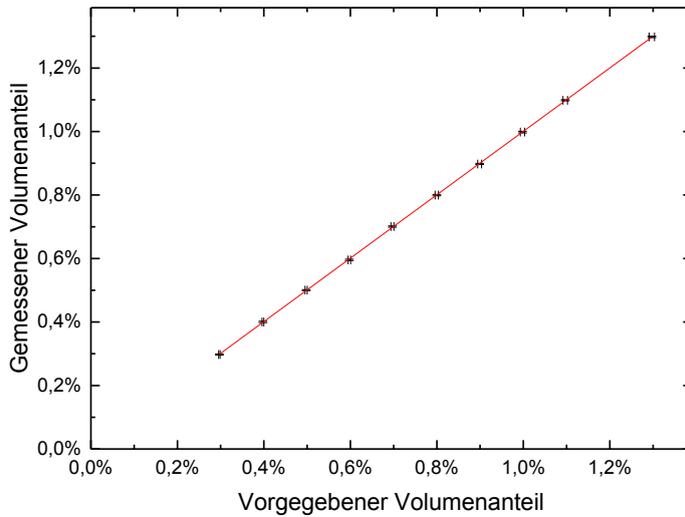


Abbildung I-1: Geprüft wurde der vorgegebene Volumenanteil von 2-Propanol durch eine Messung. Es zeigt sich ein innerhalb der Messunsicherheit befindlicher linearer Zusammenhang.

## J. LABORTEMPERATUR

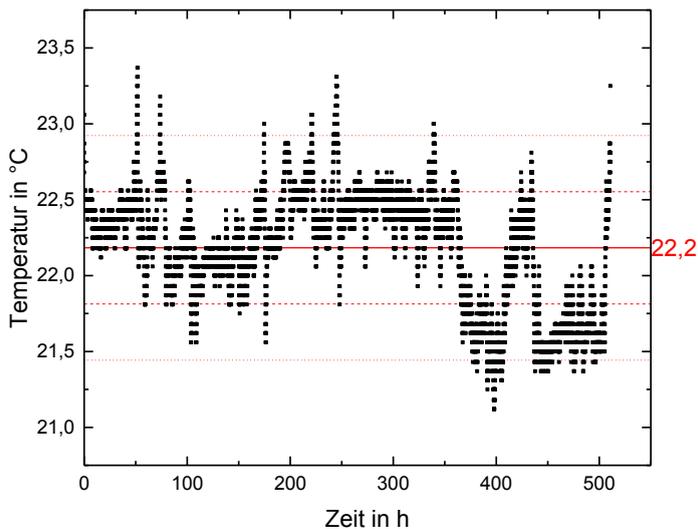


Abbildung J-1: Aufzeichnung der Labortemperatur als Funktion der Zeit. Aus einer 21-tägigen Messung ergab sich  $T_{\text{Lab}} = 22,18 \pm 0,37 \text{ °C}$ .

### K. DEUTUNGSANSÄTZE ZUR KLÄRUNG DER RESTSPEKTREN IN KAPITEL 7.3.1

Das Restspektrum deutet auf Ketone hin. Der Verlauf zwischen  $2700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  deutet auf ein weiteres Aldehyd oder eine sehr ungenaue Auswertung von Propanal hin. Diese zusätzlichen Banden und das Auftreten von Kohlenstoffdioxid deuten auf eine Dissoziation des Lösungsmittels auf dem Katalysator hin. Infolgedessen entstehen kürzere Alkyl-Reste, welche weitere Reaktionen hervorrufen. Eine Dissoziationsreaktion zu Kohlenstoffdioxid wurde bislang lediglich bei einem Elektroden-Potential von  $0,6 \text{ V}$  an Platin festgestellt [85].

Bei der Trocknung einer Katalysator-Dispersion aus 2-Propanol und Wasser wurden bei  $80 \text{ °C}$  und  $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  Trocknungsgasstrom rund  $33 \%$  des 2-Propanols in Aceton umgewandelt. Die Trocknungskurve ist in Abbildung K-1 dargestellt. Die Zugabe von  $15 \%$  Massenanteil 1-Propanol am Lösungsmittel führte zu einem Gesamtmassenanteil von Reaktionsprodukte von  $4 - 5 \%$  bei gleichen Einstellungen. Der Anteil umgewandelten 2-Propanols betrug bei diesen Messungen nur  $4 \%$ . Die Trocknungskurven waren in Abbildung 7.3-1 dargestellt. Dies weist eine Deaktivierung des Katalysators unter dem Einfluss von 1-Propanol nach. In einer elektrochemischen Untersuchung [86] wurde die Bildung von Kohlenmonoxid bei Adsorption von 1-Propanol auf Platin nachgewiesen. Die Entstehung von Kohlenstoffmonoxid ging auf die Dissoziation von C-C Bindungen bei Chemisorption von 1 Propanol auf Platin zurück. Kohlenstoffmonoxid wurde als Zwischenprodukt bei der Bildung von Kohlenstoffdioxid beobachtet. Durch die Anwesenheit weiterer Feststoffe in der verwendeten Dispersion ist nicht zweifelsfrei zu klären, ob die Beobachtung ausschließlich auf die Wechselwirkung von Platin und 1-Propanol zurückgeht.

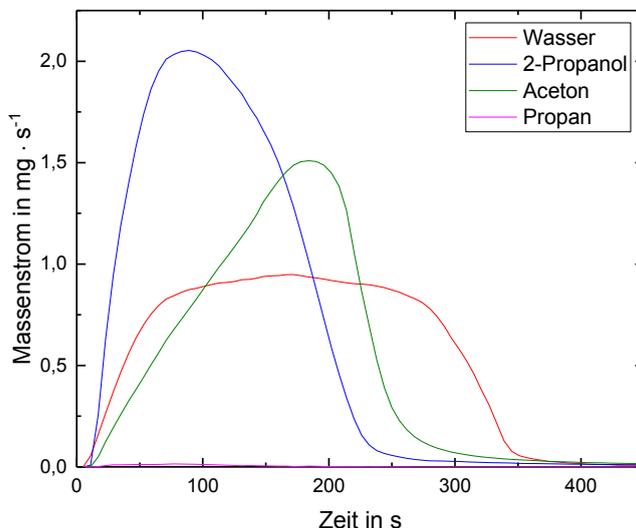


Abbildung K-1: Gemessener Massenstrom als Funktion der Zeit. Aus Berechnung der Gesamtmasse folgt, dass  $33 \%$  der Anfangsmasse Isopropanol zu Aceton umgesetzt wird. Die Messung von Propan ist qualitativ und quantitativ signifikant. Die relative Unsicherheit beträgt jedoch rund  $50 \%$ .

## L. KALIBRIERKURVE GEGEN WAHREN WERT

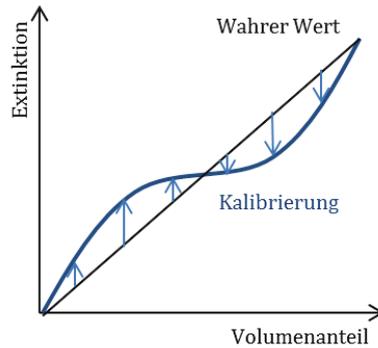


Abbildung L-1: Dargestellt ist schematisch die Extinktion gegen den Volumenanteil. Die schwarze Gerade symbolisiert den wahren Wert / wahren Zusammenhang. Die blaue Kurve zeigt eine vereinfachte Kalibrierkurve zwischen zwei Referenzpunkten. Jeder Volumenanteil ist fest mit einer Extinktion verknüpft. Zwischen Kalibrierung und wahren Wert existiert eine systematische Abweichung in diesem Punkt. Die Variation des Volumenanteils hingegen bewirkt eine Veränderung der systematischen Abweichung. Durch die Unkenntnis des Zusammenhangs muss die Kurve für wechselnde Volumenanteile als zufällig angenommen werden.

## M. TROCKNUNGSRATE GEGEN TROPFENKONTUR

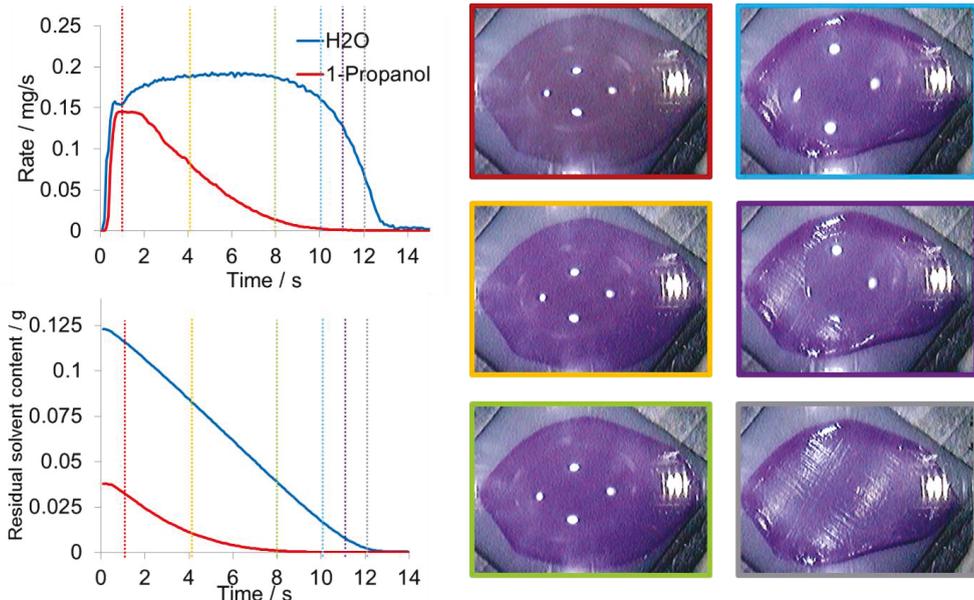


Abbildung M-1: Oben links ist die Massenstromrate als Funktion der Zeit eines eingefärbten Wasser / 1-Propanol Tropfens gezeigt. Im unteren linken Teil ist die zugehörige Restmasse als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Senkrechten Linien stehen für Zeitpunkte der Messung, in denen Realbilder des Tropfens aufgenommen wurden. Nach rund 10 Minuten verringern sich die Trocknungsraten. Durch Vergleich mit den Bildern auf der rechten Seite ist ein Zusammenziehen des Tropfens sichtbar. Der Tropfen verschwindet, bevor das Messsignal auf null fällt. Dieser Sachverhalt veranschaulicht, die

Herausforderung des indirekten Messens, bei der die gemessenen Werte zeitlich versetzt zum Trocknungsprozess auftreten.

## N. UNIFAC-SIMULATION DES THERMODYNAMISCHEN TRENNFAKTORS

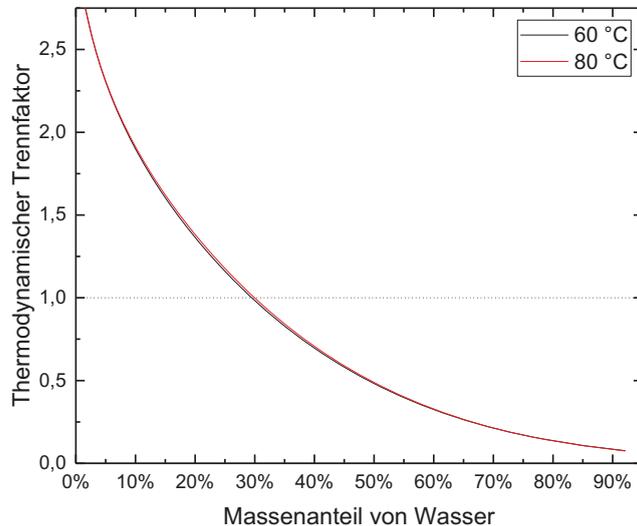


Abbildung N-1: Mit UNIFAC simulierter thermodynamischer Trennfaktor als Funktion der Zusammensetzung. Gezeigt ist das Diagramm für das Lösungsmittelgemisch Wasser / 1-Propanol.

## O. REALBILD DES TROCKNUNGSTESTSTANDS

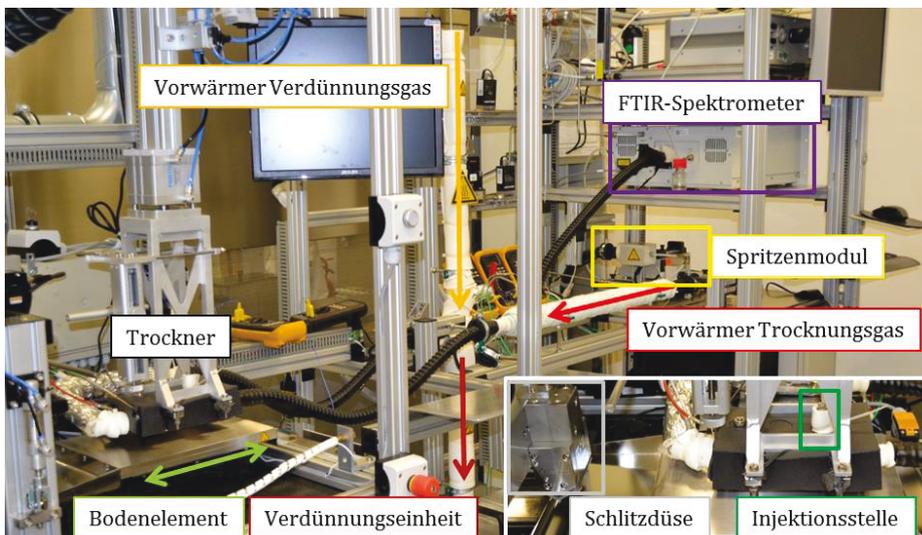


Abbildung O-1: Bildaufnahme des aufgebauten Trocknungsteststands. Im unteren rechten Abschnitt ist der Trockner in einer vergrößerten Aufnahme gezeigt. Die Gasstromreglung ist im Hintergrund erkennbar, jedoch nicht eingezeichnet.



## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2.1-1: Mit UNIFAC berechneter Massenanteil von Wasser in der Flüssigkeit und in der Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht für Mischungen mit 1-Propanol. Zusätzlich ist die Achse eingezeichnet, bei der ein Azeotrop vorliegt sowie eine Beispielzusammensetzung. Die Werte wurden für eine Temperatur von 50 °C berechnet. Der Pfeil zeigt die Verschiebungsrichtung des thermodynamischen Gleichgewichts bei kontinuierlichem Gasaustausch.....	4
Abbildung 2.1-2: Schematische Darstellung eines Trocknungsvorgangs. Dargestellt sind der Wärme- und der Stofftransport (Pfeile). Zusätzlich ist der Verlauf der Stoffmengenanteile (blaue Linie) und der Temperatur (rote Linie) gezeigt. ....	7
Abbildung 2.3-1: Schematische Darstellung von Präzision und Richtigkeit. Eine Messung ist genau, wenn sie sowohl eine hohe Präzision als auch eine gute Richtigkeit aufweist.....	15
Abbildung 2.3-2: Schematischer Ablaufplan zur Fortpflanzung von zufälligen Messunsicherheiten.....	17
Abbildung 3.1-1: Schematische Darstellung des Teststandaufbaus. Das Gas wird in einen Trocknungsgasstrom und einen Verdünnungsgasstrom gesteilt. Die Trocknung findet unter dem Ofendeckel statt. Das verdünnte Gas wird in einem FTIR-Spektrometer analysiert.....	19
Abbildung 3.1-2: Schematische Darstellung des Teststandes. Die Messpunkte der Gastemperaturregelung (TE) sind mit roten Pfeilen markiert. Die Gasstromrichtung ist mit blauen Pfeilen gekennzeichnet.....	21
Abbildung 3.2-1: Darstellung des Trocknungsofen im Längsschnitt (oben) und in der isometrischen Ansicht (unten). Markiert sind die wichtigen Bauteile, die Position der Beschichtung und die Gasstromrichtung. Die Innenbemaßung (25 mm x 75 mm x 160 mm) und weitere Größen sind im Fließtext angegeben.....	22
Abbildung 4.1-1: Dargestellt ist die Restmasse als qualitative Funktion der Zeit. Das Ende der Trocknung weist geringe Massenabnahmen auf. Die Pfeile markieren die Richtung der Summation nach Gleichung 4.1-4. Das linke Diagramm zeigt die Bestimmung der Masse nach Gleichung 4.1-5, das rechte Diagramm jene nach Gleichung 4.1-6. Die Aufzeichnung wird am Abbruchkriterium gestoppt.....	31
Abbildung 4.3-1: Übersicht über die Stufen des Modells zur Bestimmung der Messunsicherheit.....	34
Abbildung 4.3-2: Sehnentrapezregel mit Unsicherheiten im Massenstrom und der Zeit.....	35
Abbildung 4.3-3: Die Abbildung zeigt eine schematisch dargestellte gemessene Extinktion (schwarz), die teilweise erklärt wird (grün). Die Differenz der beiden Kurven ergibt das Restspektrum (rot).....	38
Abbildung 4.3-4: Dargestellt ist die schematische Zusammensetzung des Restspektrums $E_{\lambda,R}$ für das Beispiel aus Abbildung 4.3-3. Eine Aufspaltung des Restspektrum in ein Residuum-Spektrum $E_{\lambda,Res}$ und einem Rausch-Anteil $E_{\lambda,OM}$ ist für reale Spektren nicht möglich. Das Hintergrundspektrum ist nicht dargestellt, da es der Nulllinie entspricht.....	39

Abbildung 4.3-5: Schematische Zeichnung eines experimentellen Aufbaus zur Ermittlung der Genauigkeit einer Flüssigkeitsstromes. Der Flüssigkeitsstrom wird eine Kombination aus Spritzenpumpe und verwendete Spritze ermittelt.....	45
Abbildung 4.3-6: Dargestellt ist die Massenzunahme bei Anwendung der vorgestellten Methode zur Bestimmung der Messunsicherheit des Substanzvolumen als Funktion der Zeit. Die Nichtlinearität der Messung (schwarz) ist anschaulichkeitshalber übertrieben dargestellt. Die Anpassung wird innerhalb von n 180s-Intervallen durchgeführt.....	45
Abbildung 4.3-7: Ablaufplan zur Ermittlung des wahren Volumenstroms einer Flüssigkeit. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.....	46
Abbildung 4.3-8: Ablaufplan zur Ermittlung der Unsicherheit eines Testgases. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.....	51
Abbildung 4.3-9: Schematische Darstellung der Injektionsstelle. Zwischen Spritzenkanüle und Umgebung liegt ein hoher Temperaturunterschied von 157 °C vor. Die Kanüle wird vom Hintergrundgas umströmt. Die Spritzenpumpe befindet sich im Betrieb. Der rote Strich innerhalb der Spritze kennzeichnet den Füllbereich, ausgehend von der Kanüle, der zum Abgleich des aufgeklebten Thermoelements mit einem zweiten Thermoelement diente.....	51
Abbildung 4.3-10: Ablaufplan nach dem ein Zusammenhang zwischen Extinktion und Volumenanteil hergestellt wird. Zusätzlich ist der Prozess dargestellt, nach dem die Schätzung der Messfunktion und ihre Unsicherheit geschätzt werden. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.....	55
Abbildung 4.3-11: Ablaufplan zur Bestimmung der kombinierten Unsicherheit bei des Volumenanteils bei Erzeugung von Testgasen. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.....	60
Abbildung 4.3-12: Ablaufplan zur Ermittlung des nicht-erklärten Anteils der Spektren. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.....	63
Abbildung 4.3-13: Ablaufplan zur Bestimmung der Unsicherheit aufgrund der Sehnentrapezregel. Das Schema dient als Unterstützung zum Verständnis dieses Kapitels. Bezeichnungen werden im Fließtext eingeführt.....	65
Abbildung 4.4-1: Skizzierung der Unsicherheiten, welche eine systematische Abweichung der Messdaten hervorrufen können. Systematische Abweichungen stören die Validität der Messung.....	66
Abbildung 4.4-2: Trocknungsgas strömt von rechts nach links mit bekanntem Volumenstrom durch den Ofen. Das partielle Ofenvolumen, das ein Teilchen durchqueren muss, ist kariert dargestellt. Im Anschluss sind die weiteren Volumina skizziert, die das Gas durchfließt. Vor der Verdünnungseinheit kommt der Verdünnungsstrom hinzu.....	68

Abbildung 4.4-3: Situation der Stoffmengenkonzentration zum zeitlichen Beginn und am Ende der Trocknung. Die Gasstromrichtung (von rechts nach links) und die Richtung des Diffusionsstroms sind eingetragen. .... 70

Abbildung 4.5-1: Dargestellt sind die Dichtefunktionen der Ausgabewerte für Messungen unter verschiedenen Parametersätzen (rot) und unter einem Parametersatz (hellgrün). Zusätzlich eingetragen sind die Mittelwertverteilungen (orange und dunkelgrün) sowie die Unsicherheit der Waage (blau) und der wahre Wert. .... 81

Abbildung 5.1-1: Darstellung der gemessenen Temperatur auf dem Trocknerboden bei verschiedenen eingestellten Trocknungstemperaturen und verschiedenen Kontrollpunkten. In (a) liegt kein Trocknungsgasstrom vor, in (b) - (d) wird das Ergebnis durch einen Gasstrom beeinflusst. In (a) sind die Gasstromrichtung, der Ofeneingang, -ausgang sowie die Orientierung des Ofens stellvertretend für alle Abbildungen dargestellt. .... 83

Abbildung 5.1-2: Temperatur des Trocknerbodens im zeitlichen Verlauf eines Aufheizvorgangs an jeweils einem Messpunkt am Trocknereingang und Trocknerausgang. Das Trocknungsgas strömt auf der Trocknereingangsseite in den Ofen und verlässt diesen am Ausgang. .... 85

Abbildung 5.2-1: Der Überdruck gegen den Atmosphärendruck im Ofen als Funktion des eingestellten Volumenstroms mitsamt der zugehörigen Messunsicherheit. Von den Messwerten wird der Offset (15 mbar) abgezogen, da ohne eingeschalteten Volumenstrom Umgebungsdruck herrschen sollte. .... 86

Abbildung 5.2-2: Druckverlust im System als Funktion der Zeit. Die Ausgleichsgerade ist in rot dargestellt. .... 87

Abbildung 5.2-3: Der gemessene Volumenanteil 2-Propanol als Funktion der Zeit während der Aufheizphase von 403 K auf 453 K. Der Aufheizvorgang beginnt bei 100 s, wobei ein Abfallen um 0,055 Vol.-% innerhalb von 500 s auftreten sollte. .... 88

Abbildung 5.2-4: Dargestellt ist der Verlauf der Korrekturterme  $\pi$  und  $\pi'$  als Funktion des Hintergrundgasstroms. Aus den Messergebnissen (schwarze Quadrate) ergibt sich die quadratische Schätzung  $\pi'$  (rot). Unter der Annahme hoher Wiederholbarkeit wird diese durch eine Konstante  $c$  korrigiert, sodass bei einem Volumenstrom von  $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  die Kurve den Wert  $\pi' + c = \pi = 1$  schneidet. Die Kurve  $\pi$  ist die korrigierte Schätzung (schwarz) .... 90

Abbildung 5.2-5: Der Volumenanteil des Wassers an der Laboratmosphäre aufgetragen gegen die Zeit. Der Wert stimmt mit dem berechneten Wert aus der relativen Luftfeuchtigkeit überein. .... 91

Abbildung 5.2-6: Gemessener Volumenanteil von Wasser in der institutsintern entfeuchteten Luft durch das Spektrometer als Funktion der Zeit. .... 91

Abbildung 5.3-1: Aufgezeichnete Massenzunahme des Gefäßes bei Dosierung von Wasser mittels Spritzenmodul. Über die gesamte Messzeit zeigt sich ein linearer Verlauf, für hohe Auflösungen ergeben sich Unregelmäßigkeiten (Vergrößerung oben rechts). Die Vergrößerung unten rechts zeigt keine signifikante Massenabnahme, nach Ende des Massenstroms. .... 93

Abbildung 5.3-2: Residuum bei Anwendung eines linearen Fits auf die Messdaten aus Abbildung 5.3-1 als Funktion der Zeit. Es zeigt sich eine nicht signifikante

Verschiebung innerhalb der Messunsicherheit der Waage im Verlauf der Zeit. In der rechten Abbildung ist die Dichteverteilung der Residuen aufgetragen (rot). Im Vergleich zur Normalverteilung zeigt sich eine geringfügige Linksschiefe. ....	94
Abbildung 5.3-3: 180 s – Intervalle gemessener Massenströme für wiederholende Messungen des tatsächlichen Massenstroms von Wasser bei Verwendung der Spritzenpumpe. Der Mittelwert (schwarz) und die Standardmessunsicherheit (blau, $k = 1$ ) sind dargestellt. ....	94
Abbildung 5.3-4: Berechnete Unsicherheit des flüssigen Volumenstroms als Funktion des eingestellten Vorschubs der Spritzenpumpe. ....	96
Abbildung 5.3-5: Temperaturerhöhung der zu kalibrierenden Flüssigkeit als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen der Injektionsstelle. Der Vorschub beträgt in allen Fällen $0,278 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . ....	97
Abbildung 5.3-6: Gasstrom der Substanz als Funktion des flüssigen Substanzstroms. ....	99
Abbildung 5.3-7: Volumenanteil eines generierten Substanzstroms als Funktion des flüssigen Substanzstroms für Wasser und 2-Propanol. Für die Berechnung wurde als Hintergrundgasstrom $1,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ angenommen. Auf der Sekundär-Achse ist die relative Unsicherheit aufgetragen. ....	99
Abbildung 5.4-1: Schätzwert des Volumenanteils als Funktion der maximalen Rest-Extinktion für 1-Propanol und Wasser, die von Calcmet™ ausgegeben wird. ....	104
Abbildung 5.4-2: Simulierte relative Unsicherheit der Sehnentrapezregel als Funktion der Zeit (blau). Parameter: $\mu = 5$ , $\sigma = 0,5$ , $u = 1 \%$ , $\Delta t = 1 \text{ s}$ . ....	105
Abbildung 5.4-3: Simulierte relative Unsicherheit der Sehnentrapezregel als Funktion der Zeit (blau). Parameter: $\mu = 5$ , $\sigma = 0,5$ , $u = 1 \%$ , $\Delta t = 5 \text{ s}$ . ....	106
Abbildung 5.4-4: Simulierte relative Unsicherheit der Sehnentrapezregel als Funktion der Zeit (blau). Parameter: $\mu = 4$ , $\sigma = 0,5$ , $u = 1 \%$ , $\Delta t = 5 \text{ s}$ . ....	106
Abbildung 5.4-5: Schätzung des diffusiven Massenstroms als Funktion der Differenz des Volumenanteils zwischen zwei Messpunkten für Wasser und 2-Propanol aus einer Berechnung nach Gleichung 4.4-2. ....	108
Abbildung 5.4-6: In der oberen Grafik ist ein Querschnitt durch den Trockner in Strömungsrichtung gezeigt. Die untere Skizze zeigt einen Querschnitt senkrecht zu dieser Ansicht. Die weiße Fläche skizziert das reduzierte Volumen des Ofens bei Nutzung der Einlage (schraffiert). ....	109
Abbildung 5.4-7: Vergleich der Massenströme am Ende der Trocknung mit und ohne Einlage als Funktion der Zeit bevor die Messung abgebrochen wurde. Dargestellt sind die Kurven für Wasser bei $4,2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ Überströmungsgeschwindigkeit. ....	110
Abbildung 5.4-8: Vergleich der Massenströme am Ende der Trocknung mit Einlage als Funktion der Zeit bevor die Messung abgebrochen wurde. Dargestellt sind die Kurven für Wasser bei unterschiedlicher Überströmungsgeschwindigkeit. ....	110
Abbildung 5.4-9: Massenstrom 2-Propanol als Funktion der Zeit. Die Beheizung des Ofenbodens erfolgte im Zeitraum von 300 s bis 600 s von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Regelung befindet sich bei 700 s im neuen Gleichgewicht. Der Signalanstieg ist signifikant bezogen auf die Wiederholpräzision. ....	112

Abbildung 5.4-10: Gezeigt ist der gemessene Massenstrom von Wasserdampf, welcher zu Messbeginn homogen verteilt im Trocknungsofen vorlag. Die Kurven entstanden unter verschiedenen Trocknungsgasströmen und sind aufgetragen gegen die Zeit. Die Testversuche stehen im Vergleich zu einem realen Trocknungsverlauf eines Wassertopfers (rot). Auf der Zeitachse sind die Zeitpunkte markiert, welche die im Fließtext beschriebene Rechteckverteilung eingrenzen (vertikal gestrichelt). Angenommen ist die mittlere Verschiebung der Teilchen im System unter idealen Bedingungen. Nahezu unabhängig vom gewählten Trocknungsgasstrom liegt zum Zeitpunkt, an dem das Signal verschwinden müsste, ein Restmassenstrom von  $7 \mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$  vor (horizontal gestrichelt). .....114

Abbildung 6.1-1: Gemessener Volumenanteil eines Trocknungsverlaufs als Funktion der Zeit. ....118

Abbildung 6.1-2: Gemessene Gesamtmasse als Funktion der Zeit. Eingetragen ist die injizierte Masse von 0,1996 g 2-Propanol. Der vergrößerte Bereich zeigt, dass die durchgeführte Messung innerhalb des berechneten Konfidenzbandes den wahren Wert erreicht. ....118

Abbildung 6.1-3: Relative Abweichung durchgeführter Bilanzierungsmessungen in zeitlicher Reihenfolge der Aufnahme. ....120

Abbildung 6.1-4: Dichteverteilung der relativen Messunsicherheit verschiedener Stoffe. ....120

Abbildung 6.1-5: Relative Abweichung von 41 Bilanzierungsmessungen an Mehrstoffgemischen. Dargestellt sind die positivste (grün) und die negativste (rot) Abweichung vom wahren Wert. Die restlichen verwendeten Lösungsmittel sind innerhalb dieses Intervalls nicht aufgetragen. Die Grafik unterscheidet nicht die Anzahl der Lösungsmittel. ....121

Abbildung 6.1-6: Wiederholpräzision eines Wasser / 1-Propanol Gemischs. Gezeigt ist der gemessene Massenstrom als Funktion der Zeit. ....123

Abbildung 6.1-7: Wiederholpräzision verschiedener Proben. Dargestellt ist die relative Abweichung von Wasser aufgetragen gegen die relative Abweichung des Alkohols. ....123

Abbildung 6.2-1: Gemessene Restmasse als Funktion der Zeit für Wasser (rot), 1-Propanol (blau) und 2-Propanol (schwarz) nach Gleichung 4.1-6. Die Vergrößerung zeigt die berechnete Restmasse zum Zeitpunkt des Abbruchkriteriums. Die genutzte Methode zur Bestimmung der Messunsicherheit ermöglicht das Vorhandensein negativer Massen. Die frühe Phase der Trocknung wird hingegen sehr präzise bestimmbar. ....125

Abbildung 6.2-2: Gemessene Restmasse als Funktion der Zeit für Wasser (rot), 1-Propanol (blau) und 2-Propanol (schwarz) nach Gleichung 4.1-5. Die Vergrößerung zeigt die berechnete Restmasse zum Zeitpunkt des Abbruchkriteriums. Diese entspricht der in dieser Arbeit bestimmten Fehlmasse und zugehöriger Unsicherheit. Die größte Unsicherheit findet sich bei dieser Methode am Trocknungsanfang. ....126

Abbildung 6.2-3: Schematischer Verlauf der Messunsicherheit bei Verwendung der Auswertung nach Gleichung 4.1-5 (links) und Gleichung 4.1-6 (rechts) über die Zeit. Markiert ist die Richtung (schwarz) nach der die Restmasse aus dem Massenstrom

berechnet wird. Im der linken Skizze beginnt die Berechnung am Trocknungsende, sodass die Unsicherheit in Richtung des Trocknungsanfangs wächst. In der rechten Skizze ist dies umgekehrt der Fall. ....	127
Abbildung 6.2-4: Lösungsmittelanteile als Funktion der Zeit von Wasser (rot), 1-Propanol (blau) und 2-Propanol (schwarz).....	128
Abbildung 6.2-5: Lösungsmittelanteil von Wasser als Funktion der Zeit für verschiedene Annahmen relativer Unsicherheit pro Datenpunkt. ....	129
Abbildung 6.2-6: Massenunsicherheit als Funktion der Zeit für die Einzelbeiträge zur gesamten Messunsicherheit. ....	130
Abbildung 6.2-7: Restmasse als Funktion der Zeit unter Annahme verschiedener Adsorptions- / Desorptionsmengen. ....	131
Abbildung 7.1-1: Gemessener Massenstrom als Funktion der Zeit. Aufgetragen sind die Trocknungsverläufe von Katalysatorschichten bei vorgeheiztem Ofen (grün) und bei einen aufheizenden Ofen (rot). Blau zeigt die Temperatur des Ofens in der Mitte der Trocknerbodenoberfläche. ....	134
Abbildung 7.1-2: Gemessener Massenströme als Funktion der Zeit für wiederholende Rakelbeschichtungen. Die Unsicherheiten der Messdaten sind aufgrund der geringen Ausprägung nicht darstellbar. ....	135
Abbildung 7.1-3: Gemessener Massenströme als Funktion der Zeit für wiederholende Schlitzdüsenbeschichtung. Die Unsicherheiten der Messdaten sind aufgrund der geringen Ausprägung nicht darstellbar. ....	136
Abbildung 7.1-4: Vergleich der Zusammensetzung des Lösungsmittels im zeitlichen Verlauf für wiederholende Beschichtungen verschiedener Methoden. Es gilt der Zusammenhang $\omega_{H_2O} = 1 - \omega_1 - \text{Propanol}$ . Grau hinterlegt sind die Konfidenzintervalle der einfachen und erweiterten Messunsicherheit dargestellt. ....	137
Abbildung 7.1-5: Vergleich des qualitativen Ergebnisses der Schichtdickenanalyse von Beschichtungen.....	137
Abbildung 7.2-1: Massenanteil von Wasser in der Gasphase als Funktion des Massenanteils von Wasser im Lösungsmittel. Verglichen werden ein Ausschnitt des simulierten thermodynamischen Gleichgewichts mit gemessenen Gleichgewichten bei der Trocknung von Tropfen ohne und mit Nafion sowie mit und ohne Kohlenstoff. Die Unsicherheiten aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.....	140
Abbildung 7.2-2: Massenanteil von Wasser in der Gasphase als Funktion des Massenanteils von Wasser im Lösungsmittel. Verglichen werden das simulierte thermodynamische Gleichgewicht des Lösungsmittels und das Phasendiagramm für Kohlenstoff-Dispersionen. ....	141
Abbildung 7.2-3: Vergleich der gemessenen Massenströme bei Variation der Zusammensetzung. Die Unsicherheiten der Kurven sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.....	142
Abbildung 7.2-4: Vergleich der Schichtbilder getrockneter Beschichtungen. Die Schichtdicke sinkt von 25 $\mu\text{m}$ im linken auf 22 $\mu\text{m}$ im rechten Bild. Das Aufplatzen der Schicht geht daher nicht auf ein Dickenwachstum zurück. ....	144
Abbildung 7.2-5: Vergleich der Schichtbilder derselben getrockneten Beschichtung auf unterschiedlichen Substraten.....	144

Abbildung 7.3-1: Gemessene Massenströme als Funktion der Zeit. Dargestellt ist der Einfluss des verwendeten Trocknungsgases. In der Vergrößerung sind die Massenströme von Aceton und Propanal gezeigt. Die Unsicherheit ist aus Gründen der Übersicht nur für das maximale Signal gezeigt.....	146
Abbildung 7.3-2: Flussdiagramm zur Umrechnung der gemessenen Masse Aceton und Propanal zu den ursprünglichen Massen von Wasser, 1-Propanol und 2-Propanol. Die Umrechnung bedingt Umrechnungen zwischen Stoffmengen und Massenangaben der Stoffe.....	147
Abbildung 7.3-3: Lösungsmittelanteile am restlichen Lösungsmittel als Funktion der Zeit. Die Trocknung erfolgte unter Luft. ....	148
Abbildung 7.3-4: Lösungsmittelanteile am restlichen Lösungsmittel als Funktion der Zeit. Die Trocknung erfolgte unter Stickstoff. ....	148
Abbildung 7.3-5: Typisches Restspektrum bei Trocknung einer Katalysatordispersion.....	149
Abbildung 7.3-6: Gemessene Massenstrom als Funktion der Zeit. Dargestellt ist der Einfluss der Temperatur. Die Messunsicherheit ist für den Bereich um das Massenstrommaximum eingetragen. Die Messunsicherheit bei geringen Massenströmen kann in der Grafik nicht mehr aufgelöst werden. ....	150
Abbildung 7.3-7: Lösungsmittelanteile am restlichen Lösungsmittels als Funktion der Zeit für einen Trocknungsgasstrom von $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .....	151
Abbildung 7.3-8: Lösungsmittelanteile am restlichen Lösungsmittels als Funktion der Zeit für einen Trocknungsgasstrom von $1000 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .....	152
Abbildung 7.3-9: Gemessener Massenstrom als Funktion der Zeit für gleiche Schichten unter verschiedenen Partialdrücken Wasser in Luft bei $40^\circ\text{C}$ . Um die Lesbarkeit zu ermöglichen, sind die Unsicherheiten nur für die maximalen Massenströme gezeigt. ....	153
Abbildung 7.4-1: Lösungsmittelanteile am restlichen Lösungsmittel als Funktion der Zeit.....	154
Abbildung 7.4-2: Massenanteile der Dispersionsbestandteile als Funktion der Zeit.....	155
Abbildung A-1: IR-Spektren verschiedener Stoffe. In rot dargestellt sind die Bereiche, die in dieser Arbeit zur quantitativen Auswertung genutzt werden. ....	171
Abbildung C-1: Vergleich des realen zum genäherten Volumenanteil bei der Berechnung der Unsicherheit.....	172
Abbildung D-1: Kombiniert, gemessener Volumenstrom als Funktion der Zeit. ....	173
Abbildung E-1: Kühlgrenztemperatur von Wasser als Funktion der Temperatur von trockener Luft bei Normaldruck. ....	173
Abbildung G-1: Messunsicherheit der verwendeten Analysenwaage dargestellt als Funktion des Bruttogewichts des gemessenen Probe. ....	175
Abbildung H-1: Gezeigt ist der Volumenanteil des Referenzspektrums verschiedener Stoffe als Funktion der mittleren Extinktion im Auswertungsbereich. Der lineare Zusammenhang der Alkohole wird nachgewiesen. Der Zusammenhang des Wassers zeigt eine Abweichung von der linearen Regression, die bei 4 % deutlich sichtbar ist. Gasmet schlägt für Wasser-Referenzspektrums vor, keine automatische	

- Linearisierung zu nutzen. Stattdessen erfolgt die Auswertung durch Strecken zwischen benachbarten Referenzspektren. Die Methode ist äquivalent zum in der Arbeit genutzten geschätzten Zusammenhang.....175
- Abbildung I-1: Geprüft wurde der vorgegebene Volumenanteil von 2-Propanol durch eine Messung. Es zeigt sich ein innerhalb der Messunsicherheit befindlicher linearer Zusammenhang.....176
- Abbildung J-1: Aufzeichnung der Labortemperatur als Funktion der Zeit. Aus einer 21-tägigen Messung ergab sich  $T_{\text{Lab}} = 22,18 \pm 0,37 \text{ °C}$ .....176
- Abbildung K-1: Gemessener Massenstrom als Funktion der Zeit. Aus Berechnung der Gesamtmasse folgt, dass 33 % der Anfangsmasse Isopropanol zu Aceton umgesetzt wird. Die Messung von Propan ist qualitativ und quantitativ signifikant. Die relative Unsicherheit beträgt jedoch rund 50 %. .....177
- Abbildung L-1: Dargestellt ist schematisch die Extinktion gegen den Volumenanteil. Die schwarze Gerade symbolisiert den wahren Wert / wahren Zusammenhang. Die blaue Kurve zeigt eine vereinfachte Kalibrierkurve zwischen zwei Referenzpunkten. Jeder Volumenanteil ist fest mit einer Extinktion verknüpft. Zwischen Kalibrierung und wahren Wert existiert eine systematische Abweichung in diesem Punkt. Die Variation des Volumenanteils hingegen bewirkt eine Veränderung der systematischen Abweichung. Durch die Unkenntnis des Zusammenhangs muss die Kurve für wechselnde Volumenanteile als zufällig angenommen werden.....178
- Abbildung M-1: Oben links ist die Massenstromrate als Funktion der Zeit eines eingefärbten Wasser / 1-Propanol Tropfens gezeigt. Im unteren linken Teil ist die zugehörige Restmasse als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Senkrechten Linien stehen für Zeitpunkte der Messung, in denen Realbilder des Tropfens aufgenommen wurden. Nach rund 10 Minuten verringern sich die Trocknungsraten. Durch Vergleich mit den Bildern auf der rechten Seite ist ein Zusammenziehen des Tropfens sichtbar. Der Tropfen verschwindet, bevor das Messsignal auf null fällt. Dieser Sachverhalt veranschaulicht, die Herausforderung des indirekten Messens, bei der die gemessenen Werte zeitlich versetzt zum Trocknungsprozess auftreten.....178
- Abbildung N-1: Mit UNIFAC simulierter thermodynamischer Trennfaktor als Funktion der Zusammensetzung. Gezeigt ist das Diagramm für das Lösungsmittelgemisch Wasser / 1-Propanol. ....179
- Abbildung O-1: Bildaufnahme des aufgebauten Trocknungsteststands. Im unteren rechten Abschnitt ist der Trockner in einer vergrößerten Aufnahme gezeigt. Die Gasstromreglung ist im Hintergrund erkennbar, jedoch nicht eingezeichnet. ....179

---

## TABELLENVERZEICHNIS

---

Tabelle 5.3-1: Änderung des Korrekturfaktors $\kappa$ , in Abhängigkeit von der Temperatur der Injektionsstelle. ....	97
Tabelle 5.3-2: Empirische Standardabweichung des Spektrometer-Rauschens $u_{E\lambda, 0, t}$ .....	100
Tabelle 5.3-3: Mittlere Extinktion und die daraus ergebende Extinktion für die verwendeten Stoffe und verschiedene Volumenanteile. Des Weiteren sind die absolute und die relative Unsicherheit der Extinktion angegeben. ....	101
Tabelle 5.3-4: Schätzungen des Volumenanteils als Funktion der Extinktion für verschiedene Stoffe.....	102
Tabelle 5.4-1: Auflistung der einzelnen Volumenabschnitte im Teststand. Angegeben ist das Volumen des Bauteils ( $V$ ) sowie der Gasstrom ( $V'$ ), der dieses Volumen durchströmt. Aus diesen Werten ergibt sich die Zeit ( $t$ ), die zum Durchströmen des Bauteils im idealen Fall benötigt wird. Zusätzlich zu diesen Werten ist in der rechten Spalte die Durchströmungsgeschwindigkeit angegeben. ....	107



## Danksagung

Die vorliegende Dissertation wäre ohne Hilfestellungen Dritter nicht möglich gewesen, weshalb ich diesen im Folgenden danken möchte:

Für die Möglichkeit der Promotion im *Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-3)* bedanke ich mich bei dessen Leiter *Herr Prof. Dr. Ing. Detlef Stolten* vom *Forschungszentrum Jülich* und dem *Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie* für die Finanzierung des Vorhabens.

Ich danke *Herrn Prof. Dr. Ing. Frank Flemisch* für den Prüfungsvorsitz sowie *Herrn Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Garcke* für die Prüfung. Einen besonderen Dank möchte ich *Herrn Prof. Dr. rer. nat. Werner Lehnert* zukommen lassen, der als Prüfer und Doktorvater meine Arbeit begleitete und mich sowohl fachlich als auch persönlich auf herausragende Weise unterstützte.

Ebenso möchte ich *Frau Dr. rer. nat. Wiebke Lüke* für die freundliche Aufnahme in ihre damalige Abteilung sowie ihrem Nachfolger *Herrn Dr. rer. nat. Marcelo Carmo* danken. Darüber hinaus bedanke ich mich bei *Herrn Dr. rer. nat. Markus Stähler* für die Eingliederung in seine Arbeitsgruppe, die zahlreichen Hilfestellungen und die vielen produktiven Diskussionen. Mein spezieller Dank gilt *Frau Dr. rer. nat. Anne Schulz* für die vielen anregenden fachlichen, aber auch privaten Gesprächen. Zusätzlich möchte ich meinen Arbeitskollegen *Frau Irene Friedrich, Frau Andrea Stähler, Herrn Philipp Roy* und *Herrn Thomas Pütz* für ihre Unterstützung und die schöne Zeit danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich das ganze Leben über in allen Bereichen unterstützt hat. Ohne sie wäre meine Promotion nicht möglich gewesen.



Band / Volume 438

**Lattice Boltzmann Simulation in Components of  
Polymer Electrolyte Fuel Cell**

J. Yu (2018), ii, 173 pp

ISBN: 978-3-95806-360-0

Band / Volume 439

**Quantitative Luminescence Imaging of Solar Cells**

V. Huhn (2018), 155 pp

ISBN: 978-3-95806-363-1

Band / Volume 440

**Characterization of Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole  
Membranes**

Y. Lin (2018), II, IV, 140 pp

ISBN: 978-3-95806-364-8

Band / Volume 441

**Degradation Study of SOC Stacks with Impedance Spectroscopy**

Y. Yan (2018), 135 pp

ISBN: 978-3-95806-367-9

Band / Volume 442

**Future Grid Load of the Residential Building Sector**

L. Kotzur (2018), xxi, 213 pp

ISBN: 978-3-95806-370-9

Band / Volume 443

**Yttriumoxid-Dünnschichten als Tritium-Permeationsbarriere**

J. Engels (2018), 252 pp

ISBN: 978-3-95806-371-6

Band / Volume 444

**Inverse conditioning of a high resolution integrated terrestrial  
model at the hillslope scale: the role of input data quality and  
model structural errors**

S. Gebler (2018), xxii, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-372-3

Band / Volume 445

**Cathode Stability and Processing in Inert Substrate-Supported  
Solid Oxide Fuel Cells**

E. Matte (2018), viii, 178 pp

ISBN: 978-3-95806-373-0

Band / Volume 446

**Aging and Degradation Behavior of Electrode Materials  
in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)**

X. Yin (2018), x, 103 pp

ISBN: 978-3-95806-374-7

Band / Volume 447

**TRENDS 2017**

**Transition to Renewable Energy Devices and Systems**

D. Stolten, R. Peters (Eds.) (2018), 206 pp

ISBN: 978-3-95806-376-1

Band / Volume 448

**3D simulation of impurity transport in a fusion edge plasma using a  
massively parallel Monte-Carlo code**

J. Romazanov (2018), xvi, 149 pp

ISBN: 978-3-95806-377-8

Band / Volume 449

**Projektbericht Adelheid – aus dem Labor heraus in die Lüfte**

D. Stolten, R. Peters (Eds.) (2018), xxi, 321 pp

ISBN: 978-3-95806-378-5

Band / Volume 450

**Microstructure and Thermomechanical Properties of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-5}$   
Oxygen Transport Membranes and Supports**

R. Oliveira Silva (2019), vi, 148 pp

ISBN: 978-3-95806-381-5

Band / Volume 451

**Sodium Ion Conducting Ceramics for Sodium Ion Batteries**

S. Naqash (2019), vii, 134 pp

ISBN: 978-3-95806-382-2

Band / Volume 452

**Quantitative Analyse der Trocknungsverläufe von  
Katalysatordispersionen**

F. Scheepers (2019), VIII, 191 pp

ISBN: 978-3-95806-384-6



Energie & Umwelt / Energy & Environment  
Band / Volume 452  
ISBN 978-3-95806-384-6

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

