

Konzept für die applikationsspezifische Entwicklung von Gaschromatographen mit Halbleitergassensor (MOS)-Detektor

Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Ingenieurwissenschaften der
Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Universität des Saarlandes

Vorgelegt von
Maximilian Köhne, M.Sc.

Saarbrücken

2025

Tag des Kolloquiums:	24.04.2026
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre
Berichterstatter:	Priv. Doz. Dr. Tilman Sauerwald Prof. Dr.-Ing. Stefan Seelecke
Vorsitz:	Prof. Dr.-Ing. Georg Frey
Akad. Mitglied:	Dr.-Ing. Oliver Maurer

„Der aufregendste Ausspruch in der Wissenschaft, der neue Entdeckungen ankündigt, ist nicht ‚Eureka‘, sondern ‚Das ist aber komisch‘.“

Isaac Asimov (*ihm zugeschrieben*)

Inhaltsverzeichnis

Abstract	V
Kurzfassung	VI
1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen.....	5
2.1 Gaschromatographie	5
2.1.1 Mathematische Grundlagen	6
2.1.2 Probenaufgabe.....	8
2.1.3 Trennsäulen	11
2.1.4 Detektion.....	14
2.2 Halbleitersensoren (MOS-Sensoren)	19
2.2.1 Temperaturzyklischer Betrieb	21
2.2.2 Sensorsysteme für die Messung von Gerüchen.....	23
2.3 Charakterisierung von Sensoren	25
2.3.1 Gasmischanlagen (GMA).....	25
2.3.2 GC-SOMSA	29
2.4 MOS-Sensoren als Gaschromatographiedetektor	32
2.4.1 Medizinische Anwendungsfelder	33
2.4.2 Industrielle Produktüberwachung und Prozesskontrolle.....	35
2.4.3 Luftqualitätsüberwachung.....	37
2.4.4 Sensorcharakterisierung	38
2.4.5 GC-Sensorsysteme auf dem Markt	40
2.5 Anwendungsbeispiele.....	42
2.5.1 Rohmilch.....	42
2.5.2 Hackfleisch.....	44
2.5.3 Fruchtreife	45
2.6 Fazit und Forschungsziel.....	47

3. Ein Entwicklungskonzepts für sensorgekoppelte GC-Systeme.....	49
3.1 Effiziente Beschreibung der Messaufgabe mit Hilfe einer zielgerichteten Laboranalytik	49
3.2 Werkzeugkasten mit Gassensorsystemkomponenten	50
3.3 Testplattform und Sensorsystemaufbau.....	51
3.4 Kostengünstige GC-Sensorsysteme.....	52
3.5 Der Arbeitsfluss für die Entwicklung applikationsspezifischer Sensorsysteme.....	53
4. Zielgerichtete Laboranalytik für Gassensorsysteme.....	55
4.1 Validierung von Sensorsystemen durch die Analytik	55
4.1.1 Vorangehende Arbeiten zum GC-IMS/OCS	55
4.1.2 Entwicklung eines schnellen Analyseverfahrens.....	56
4.1.3. Rohmilchproben	57
4.1.4 GC-IMS	57
4.1.5 OCS	59
4.1.6 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung	60
4.2 Ausführliche Analytik.....	62
4.2.1. GC-MS und GC-FID/-O Messungen – Identifizierung.....	63
4.2.2. PTR-MS als Referenzmessungen – Quantifizierung.....	65
4.2.3 Sensorcharakterisierung	69
4.2.4 Sensormodellbildung.....	77
4.2.5 Zusammenfassung	81
4.2.6 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung	82
4.3 Kompakte Charakterisierung von MOS-Sensoren	83
4.3.1 Sensorkammer	84
4.3.2 GC-System-Setup und Restriktionen	89
4.3.3 GC-Messung.....	90
4.3.4 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung	104
4.4 Fazit.....	106

5. Beiträge zum hybriden Werkzeugkasten mit Gassensorsystemkomponenten	108
5.1 Sensorkammern.....	109
5.1.1 Anforderungen.....	109
5.1.2 Entwicklung	111
5.1.3 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung	113
5.2 Temperaturkompensationsalgorithmus	114
5.2.1 Modellentwicklung	115
5.2.2 Sorptionsparameterbestimmung.....	117
5.2.3 Testmessungen mit Ethen.....	119
5.2.4 Ethen-/Methanmessung.....	120
5.2.5 Störgasmessung.....	122
5.2.6 Realproben	124
5.2.7 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung	129
5.3 Anforderungsanalyse.....	130
5.3.1 Injektoren	131
5.3.2 Säulenbluten.....	139
5.3.3 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung	141
5.4 Fazit.....	142
 6. Testplattform und Sensorsystemaufbau.....	 145
6.1 Eine versatile Messplattform.....	145
6.1.1 Aufbau und Spezifikationen.....	147
6.1.2 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung	148
6.2 Entwicklung einer sensorischen Analysekammer	149
6.2.1 Messungen mittels kleiner Messzelle.....	150
6.2.2 Entwicklung einer sensorischen Analysekammer	154
6.2.3 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung	157
6.3 Demonstrator Ethen	159
6.3.1 Demonstratoraufbau.....	160
6.3.2 Demonstratormessungen	163

6.3.3 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung	169
6.4 Fazit.....	172
7. Zusammenfassung und Ausblick.....	174
8. Anhang	177
8.1 Ergänzende Hintergrundinformationen zu Gasmischanlagen (Kapitel 2.3.1)	177
8.2 Ergänzende Informationen zur ausführlichen Analytik (Kapitel 4.2)	179
8.3 Hintergrundinformationen zur kompakten Analytik (Kapitel 4.3)	182
8.4 Hintergrundinformationen zum Demonstrator – Fleischqualitätsüberwachung (Kapitel 6.2).....	187
8.5 Hintergrundinformationen Demonstrator – Ethen (Kapitel 6.3)	190
9. Literaturverzeichnis.....	191
Danksagung.....	VII
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XII
Publikationsverzeichnis.....	XIV
Abkürzungsverzeichnis	XVII

Abstract

For an automatic monitoring of processes and products in industry, cheap analytical systems are necessary, which fulfill demanding but regular measurement tasks. Application-specific sensor systems coupled with gas chromatography (GC) can combine low costs together with sufficient measurement reliability. Low costs can be achieved due to a reduced complexity compared to conventional GCs; a sufficient measurement reliability can be achieved due to chromatographic separation of analytes in contrast to common process sensors. However, to keep development costs low, application specific setups of such systems must be systematized.

Therefore, a four-step-concept, consisting of a laboratory analysis, a GC-toolbox, a test platform and the setup of demonstrators, is designed within this work. The first step involves an efficient description of the measurement task by using a targeted laboratory analysis. In the second step, a toolbox is filled with relevant components of a GC. In addition, an algorithm for peak detection is developed and a guideline for further requirements is designed. In the third and fourth step, a variable test-platform for the validation of GC-sensor systems is set up and tested with the construction of two demonstrators for two different applications. Finally, this proves general feasibility to save time and costs during the development of new application-specific GC-sensor systems in future.

Kurzfassung

Um die Zustände von Produkten und Prozessen in der Industrie automatisiert überwachen zu können, werden kostengünstige analytische Systeme benötigt, die anspruchsvolle, aber immer gleiche Messaufgaben erfüllen müssen. Applikationsspezifische, Gaschromatographie- (GC-) gekoppelte Sensorsysteme können niedrige Kosten durch eine reduzierte Komplexität im Vergleich zur konventionellen GC mit einer gleichzeitig zufriedenstellenden Erfüllung der Messanforderungen im Vergleich zu günstigen Prozesssensoren kombinieren. Um die Entwicklungskosten dabei gering zu halten, muss die applikationsspezifische Entwicklung systematisiert werden.

In dieser Arbeit wurde daher ein vierschrittiges Konzept bestehend aus einer vorgeschalteten Laboranalyse, einem Werkzeugkasten für GC-Elemente, einer Testplattform und dem Aufbau von Demonstratoren entworfen. Der erste Schritt beinhaltet eine effiziente Beschreibung der Messaufgabe mit Hilfe einer zielgerichteten Laboranalytik. Im zweiten Schritt, dem Werkzeugkasten, wurden die für ein GC-Sensorsystem notwendigen Bauteile und Algorithmen entwickelt und zusammengestellt. Im dritten und vierten Schritt wurde eine variable Testplattform zum Aufbau und zur Validierung von GC-Sensorsystemen für Messanforderungen aller Art entworfen und mit dem Aufbau zweier Demonstratoren erfolgreich getestet. Die dadurch geprüfte generelle Machbarkeit ermöglicht zukünftig eine schnellere und günstigere Entwicklung von applikationsspezifischen GC-Sensorsystemen.

1. Einleitung

Die Messung von Gasen und Gasgemischen spielt eine wichtige Rolle in wissenschaftlichen, wirtschaftlichen und öffentlichen Anwendungen. Sie findet von der chemischen Prozesskontrolle über die Luftqualitätskontrolle bis hin zur Umweltforschung Verwendung und kann damit zum Erkenntnisgewinn für die Grundlage zahlreicher Entscheidungen beitragen. In dieser Arbeit wird daher ein systematisches Entwicklungskonzept entworfen, welches die grundlegenden Komponenten analytischer Gasmessungen mit kostengünstigen Bauteilen verbindet und dabei jeweils eine anwendungsspezifische Entwicklung zu geringen Kosten und in geringer Zeit ermöglicht.

Grundsätzlich können in der Gasphase befindliche Marker, die Aufschluss über den Zustand eines Systems geben, detektiert werden und ggf. mit den Qualitäten und Zuständen des zu analysierenden Systems korreliert werden (Schaller et al., 1998; Janssen et al., 2014b). Dabei kann sowohl die Analyse des Volatiloms (der Gesamtheit an volatilen Stoffen in einer Probe) im Sinne von Mustern volatiler Stoffe im Kopfraum über einer Probe verwendet werden, als auch die Detektion einzelner Marker genutzt werden. Es können verschiedene Konzentrationsbereiche bis in den Bereich der Spurengasanalytik betrachtet werden, um Informationen über die Proben zu gewinnen. Die Gasanalyse bietet daher viel Potenzial für den Einsatz in verschiedensten Bereichen wie Gesundheit, Sicherheit, oder auch Lebensmittelkontrolle und Prozessmesstechnik (Yu et al., 2022).

So ist bspw. im Bereich der Gesundheit die Überwachung von bedenklichen Stoffen (bspw. BTEX; Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol) in der Innenraumluft wie in der Außenluft möglich (Weber et al., 2022; Spinelle et al., 2017; Zampolli et al., 2009). Auch in anderen gesundheitlichen Bereichen, wie im medizinischen Umfeld, ist eine solche Analytik einer Probe hinsichtlich bestimmter Charakteristika einer Krankheit von Interesse. So gibt es bspw. Arbeiten zur Identifikation von Asthma (Farraia et al., 2020), oder anderen Erkrankungen (Lourenço et al., 2014) mittels Gasanalytik der Atemgase. Auch wurden bereits erste Untersuchungen zur Zusammensetzung des Volatilenmusters im Kopfraum über einer Urinprobe von Patienten durchgeführt (Pleil et al., 2016), um eine schnelle und nichtinvasive Diagnostik zu ermöglichen. Die Krankheiten oder Erreger können dabei den menschlichen Metabolismus beeinflussen, oder durch den eignen Metabolismus das Volatilom charakteristisch ändern. Ein anderes Beispiel ist die Untersuchung der Gasphase über Stuhlproben, um in einem Schnellverfahren die Erkrankung an *Clostridioides difficile* (umgangssprachlich auch Clostridien) nachzuweisen (McGuire et al., 2014), oder auch um entzündliche Darmerkrankungen zu erkennen (Shepherd et al., 2014). In den sicherheitsrelevanten Branchen kann durch eine effiziente und günstige Analytik der Gasphase z.B. bei der Polizei (in der Forensik), beim Militär (im Kampfstoffdetektionsbereich) (Leary et

al., 2016; Leary et al., 2019), aber auch bei der Feuerwehr (in der Rauchgasdetektion) ein Mehrwert für die Sicherheit des Personals durch frühzeitige Gefahrstoffdetektion geschaffen werden (Fonollosa et al., 2018). Eine weitere Möglichkeit liegt hier z.B. auch in der frühzeitigen Detektion von Brandgasen, die eine Erkennung von rauchfreien Bränden und Schmelzbränden ermöglicht und so dazu beitragen kann, enormes Schadenspotenzial abzuwenden (Kohl et al., 2001a). Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist in der Prozessmesstechnik zu finden. So wird im Sinne der Nachhaltigkeit und der effizienten Ressourcennutzung das Recycling von Kunststoffen immer bedeutsamer (Pandey et al., 2023). Dabei können diese aus einer vorherigen Verwendung geruchsaktive Verbindungen als Kontamination beinhalten, die eine Wiederverwendung erschweren (Strangl et al., 2020). Beispielsweise ist die Verbraucherakzeptanz von Lebensmittelverpackungen, die einen Fehlgeruch aufweisen, eher gering (Di Cicco et al., 2024). Die Überwachung der Qualitäten spielt daher hier eine besonders große Rolle, um die nachhaltige Verwendung von Ressourcen zu fördern. Auch im Bereich der Lebensmittel ist die Überprüfung von Qualitäten mittels der Gasphase zur Identifikation von Fehleraromen besonders relevant (Nolvachai et al., 2017; Song et al., 2018). Lebensmittel können dabei während ihrer Herstellung *inline* und *online* und während ihrer Lagerung auf ihre Gasemissionen hin überwacht werden. Häufig hängt die Qualität der Lebensmittel mit einem chemisch/physikalischen Verderb (Oxidation durch Sauerstoff, Hitze, oder Lichteinfluss) zusammen (Beauchamp et al., 2014; Zardin et al., 2016), oder kann mikrobiell bedingt sein (Ledenbach et al., 2009; Hammond et al., 2015). So entstehen bspw. in Milch, die Licht ausgesetzt ist, Fehleraromen wie Hexanal, Pentanal, oder Dimethyldisulfid (DMDS), die einen kartonartig-metallischen Fehlgeruch auslösen (Zardin et al., 2016). In Reife- bzw. Verderbsprozessen kann bspw. der für die Fruchtreife charakteristische Marker Ethen (auch Ethylen genannt) überwacht werden, um eine Aussage über die Fruchtqualität zu erhalten (Janssen et al., 2014b; Lang W. et al., 2014). Durch einen mikrobiellen Befall von bspw. Garnelen kann unter anderem 3-Methyl-1-butanol als metabolischer Marker entstehen (Kuuliala et al., 2018).

Die Detektion von flüchtigen Komponenten spielt auch beim menschlichen Geruchssinn eine entscheidende Rolle. Er bestimmt mit, wie der Mensch seine Umwelt wahrnimmt und bewertet (Oleszkiewicz et al., 2021; Proserpio et al., 2017; Reed et al., 2010; Rolls, 2004). Gerüche können beispielsweise das Wohlbefinden beeinflussen, oder zu Kaufentscheidungen beitragen (Krishna, 2012; Knasko et al., 1990; Milotic, 2003). Die Bewertung kann dabei sowohl positiv als auch negativ ausfallen. So nutzt der Mensch beispielsweise häufig den Geruchssinn, um die Qualität von Lebensmitteln zu bewerten (Lawless, 1991) und eine Entscheidung darüber zu fällen, ob ein Produkt noch „gut“ im Sinne von verzehrbar ist, oder lieber verworfen werden sollte. Da es sich bei dem Geruch um flüchtige organische Komponenten (engl. *volatile organic compounds*; VOCs) handelt, kann eine Analytik der Gasphase auch hier dazu beitragen, die Qualität der Produkte zu überwachen. Leider ist der menschliche Geruchssinn subjektiv und ungenau, da es

zwischenmenschliche Unterschiede in der Wahrnehmung von Gerüchen, wie beispielsweise unterschiedlich starke, individuelle Empfindlichkeiten (im Sinne von konzentrationsabhängigen Geruchsschwellen), oder Anosmien gibt (Boesveldt et al., 2017; Keller et al., 2007; Czerny et al., 2008). Auch erfordern konzentrationsabhängige Geruchsschwellen unterschiedlicher Substanzen, wie bspw. Ethanol ($20 \times 10^5 \mu\text{g/L}$ Wasser) und Bis-(2-methyl-3-furyl)-disulfid ($7.6 \times 10^{-4} \mu\text{g/L}$ Wasser) (Czerny et al., 2008), einen hohen Konzentrationsbereich, der überwacht werden muss. Zusätzlich beinhaltet der Kopfraum über einem zu messenden System nicht nur geruchsaktive Moleküle und kann durch Störgrößen anderer Prozesse beeinflusst werden. Daher ist eine Unterscheidbarkeit von Zielgröße(n) und Störgröße(n) notwendig. Außerdem müssen zur Messung von Gerüchen physiologische Parameter, wie die Geruchsintensität, oder die Qualitätsbewertung eines Geruches, mit dem chemischen Parameter Konzentration des qualitätsanzeigenden Stoffes korreliert werden (näheres dazu in Kapitel 4.3).

Eine grundsätzliche Möglichkeit zur Analyse der Gasphase stellt dabei die Gaschromatographie (GC) dar. Sie besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: einer Injektion, einer Auftrennung und einer Detektion und ermöglicht so die Analyse von komplexen Gasgemischen. Neben den unterschiedlichsten Arten der Injektion (wie bspw. die Flüssiginjektion mit anschließender Verdampfung, oder die direkte Injektion einer Probe in der Gasphase) spielt vor allem die Auftrennung der Gasgemische meist entlang einer Kapillarsäule aus Quarzglas (engl. *fused silica*, *fs*), der sogenannten Trennsäule (oft auch einfach Säule genannt), eine zentrale Rolle. Dazu sind die Kapillarsäulen auf der Innenseite mit einem Film beschichtet, der sogenannten stationären Phase. Ein Trägergas, meist Helium, Stickstoff, oder Wasserstoff, bildet die sogenannte mobile Phase, mit der das Gasgemisch durch die Kapillarsäule geleitet wird. Aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen der einzelnen Substanzen mit der stationären Phase kommt es so zur Auftrennung des Gasgemisches entlang der Trennsäule und zur Elution sich chemisch zur stationären Phase ähnlich verhaltender Substanzen. Diese Fraktionen werden final an einem Detektor von einem chemischen Signal in ein elektrisches Signal gewandelt (Baugh, 1997). Dabei gibt es eine Vielzahl an möglichen Detektionsverfahren (siehe auch Kapitel 2.1.4, Detektion).

Obwohl die GC eine geeignete Methode darstellt, Proben in der Gasphase zu analysieren, ist sie dennoch ungeeignet, um einen flächendeckenden Einsatz in der industriellen Produktion gerade in kleineren Betrieben zu ermöglichen, da sie teuer, personal- und zeitintensiv ist, sowie eine laborbasierte Infrastruktur benötigt. Eine mögliche Alternative zur Überwachung der Gasphase stellen daher einfache Detektoren, wie bspw. kleine, kostengünstige und kommerziell verfügbare Gassensoren dar. Sie können je nach Detektionsprinzip einzelne Substanzen erkennen oder ein Summensignal aufnehmen (siehe auch Kapitel 2.1.4, Detektion). Dabei eignen sich die Metalloxidhalbleitergassensoren (engl. *metal oxide semiconductor*, MOS) besonders, da sie kommerziell erhältlich, kostengünstig (im Bereich weniger Euro) und äußerst sensitiv sind, sowie breitbandig eine Vielzahl von verschiedenen VOCs detektieren können. Diese Fähigkeit

breitbandig VOCs messen zu können erschwert jedoch die zeitaufgelöste Unterscheidung einzelner Gase im Vergleich zur konventionellen GC-Analytik. Kombiniert man daher gezielt Elemente der analytischen Gasmessung wie z.B. der Gaschromatographie mit breitbandig messenden Sensoren, kann eine ausreichende Auftrennung eines Gasgemisches erreicht werden, um einzelne Marker eines Produktes zu detektieren und dabei einen geringeren Gerätepreis im Vergleich zur konventionellen GC zu ermöglichen (Janssen et al., 2014b). Vereinzelt werden solche GC-Sensorsysteme bereits in der Forschung beschrieben. So gibt es beispielsweise Arbeiten in denen die Qualitäten von Lebensmitteln wie Äpfeln (Janssen et al., 2014b), Öl (García-González et al., 2010), Milch (Joppich et al., 2022), Kartoffeln (Costello et al., 2000), oder Getreide (Costello et al., 2003) überwacht wurden. Auch im Bereich der Luftqualitätskontrolle gibt es einzelne Arbeiten zu entwickelten GC-Sensorsystemen (Zampolli et al., 2009; Larin et al., 2018; Sun et al., 2018). All diese Systeme wurden für ihren jeweiligen Anwendungsfall neu konzipiert und entwickelt. Dies steigert die Entwicklungszeiten (und damit auch die Entwicklungskosten) und verhindert bisher meistens eine Kommerzialisierung.

Es fehlt also ein allgemeines, systematisches Entwicklungskonzept zur zeitsparenden und kostengünstigen Entwicklung anwendungsspezifischer Systeme (Zeh et al., 2022b). Im Besonderen ist dies für instrumentelle Geruchsmesssysteme (engl. *instrumental odor monitoring system*, IOMS) herausfordernd, da zunächst eine objektive Referenzierung von Geruchseindrücken erfolgen muss. Das Ziel der folgenden Arbeit besteht daher darin, ein solches Konzept zu entwickeln und zu testen, um final die GC-Sensorsystementwicklung deutlich vereinfacht und damit kommerzialisierbarer zu gestalten.

2. Grundlagen

2.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie gehört zu den Techniken der Chromatographie, also der Auftrennung von Stoffgemischen, und ist ein essenzielles Mittel zur Analyse von Gasgemischen. Sie bedient sich zweier nicht miteinander mischbarer Phasen, einer stationären und einer mobilen Phase. Die mobile Phase dient dabei als Träger für das aufzutrennende Stoffgemisch (daher bei Gasen oft auch Trägergas genannt), während die stationäre Phase durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit den einzelnen Analyten eine Retention, also eine Auftrennung, herbeiführt. Je höher dabei der Verteilungskoeffizient der einzelnen Analyten ist, desto länger wird ein Gas zurückgehalten. Die eluierenden Fraktionen werden final durch den Detektor in Form von Peaks in einem Chromatogramm erfasst. Dabei wird die am Detektor gemessene Signalintensität über die Zeit aufgetragen. Die Peakbreite eines Eluates hängt dabei von den Wechselwirkungen des Eluats mit der stationären Phase und der Geschwindigkeit des Trägergases ab. Die Peakfläche korreliert mit der Stoffmenge des Eluats (Kaltenböck, 2008).

Eine erste grundlegende Arbeit zur Gaschromatographie wurde 1951 Cremer und Müller an der Universität Innsbruck vorgestellt (Cremer et al., 1951). Mit der Veröffentlichung von Martin und James im Jahr 1952 am *National Institute for Medical Research* in London wurde ein Gerät realisiert, welches heutigen Gaschromatographen näherkommt. Ihnen gelang dabei die Trennung von volatilen Carbonsäuren (Methansäure – Dodecansäure) durch einen einfachen gaschromatographischen Aufbau. Dazu wurde eine Glaskapillare mit einer stationären Phase aus Kieselgur und Stearinsäure gefüllt und mit einem selbst entwickelten Detektor verbunden (James et al., 1951). Über die Zeit ist dieser Aufbau vielfach weiterentwickelt und verfeinert worden. Heute sind komplette Analysegeräte mit Injektor, Trennsäule, Säulenofen und Detektorsystemen ein analytischer Standard geworden und daher weit verbreitet. Ihre grundlegende Funktionsweise bleibt dabei gleich und soll in den folgenden Abschnitten (Kapitel 2.1) näher erläutert werden. Die dabei wiedergegebenen Informationen und Fakten stammen soweit nicht anders angegeben sämtlich aus dem Lehrbuch von Karl Kaltenböck „*Gaschromatographie für Einsteiger*“ (Kaltenböck, 2008), aus dem Lehrbuch von Peter J. Baugh „*Gaschromatographie – Eine Anwenderorientierte Darstellung*“ (Baugh, 1997) und aus dem Handbuch von Daniel Stauffer „*Chromatogramme richtig integrieren und bewerten: Ein Praxishandbuch für die HPLC und GC*“ (Daniel Stauffer, 2008).

2.1.1 Mathematische Grundlagen

In der Gaschromatographie ist eine grundsätzliche, mathematische Beschreibung einer chromatographischen Messung möglich. Eine Auswahl relevanter mathematischer Beschreibungen wird daher im Folgenden vorgestellt. Aus den typischen Messgrößen lassen sich abgeleitete Größen bestimmen, die der einfachen Darstellung eines chromatographischen Systems dienen. Eine erste und grundlegende Messgröße in der Gaschromatographie ist die Retentionszeit. Sie ist ein Maß für die Zurückhaltung (Retention) eines Analyten in der stationären Phase. Sie wird grundsätzlich in die gemessene Bruttoretentionszeit t_R (Zeit von der Probenaufgabe bis zur Detektion) und in die Nettoretentionszeit t'_R (Zeit, die ein Stoff durch Wechselwirkungen mit der stationären Phase länger im System bleibt, als ein Stoff ohne Wechselwirkungen) unterschieden. Zunächst gilt:

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (1)$$

wobei t_0 der Totzeit entspricht, also der Zeit, die ein Stoff ohne jegliche Wechselwirkung mit der stationären Phase (also ohne Retention) durch ein System benötigt. Sie kann näherungsweise als Quotient der Länge der Trennsäule L und der am GC-System eingestellten mittleren linearen Trägergasgeschwindigkeit v dargestellt werden:

$$t_0 = \frac{L}{v} \quad (2)$$

Aus der Retentionszeit kann mit Hilfe des konstanten Volumenstroms des Trägergases F das Retentionsvolumen V_R abgeleitet werden:

$$V_R = t_R * F \quad (3)$$

Analog zur Retentionszeit kann dabei ebenfalls zwischen Brutto- und Nettoretentionsvolumen unterschieden werden.

Ein weiteres theoretisches Maß für die Trennleistung einer Trennsäule ist die Anzahl der theoretischen Böden N einer Trennsäule (Anzahl gedachter Gleichgewichte eines Analyten zwischen den Phasen entlang der Trennsäule). Sie lässt sich theoretisch für ideal lösliche Substanzen und damit für gaußförmige Peaks in Abhängigkeit der Bodenhöhe H und der Länge der Trennsäule L ermitteln. Es gilt:

$$N = \frac{L}{H} \quad (4)$$

und

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{\omega} \right)^2 = 5,54 \left(\frac{t_R}{\omega_h} \right)^2 \quad (5)$$

wobei ω der Basispeakbreite und ω_h der Basispeakbreite auf halber Peakhöhe (entsprechend den Peaks im Chromatogramm) entspricht. Die Bodenhöhe H wird dabei in Abhängigkeit von v durch die van Deemter Gleichung näherungsweise beschrieben:

$$H = A + \frac{1}{v} * B + v * C \quad (\text{van Deemter Gleichung}) \quad (6)$$

$$H = \frac{1}{v} * B + v * C \quad (\text{Golay Gleichung; für Kapillarsäule mit } A=0) \quad (7)$$

wobei H der Bodenhöhe, A der Eddie-Diffusion, B der Longitudinaldiffusion und C dem Massenübergang zwischen den Phasen entspricht. Da bei Kapillarsäulen die Eddie Diffusion (A) entfällt, wird die van Deemter Gleichung zur Golay Gleichung vereinfacht. Die Flussgeschwindigkeit wird in beiden Gleichungen als Optimum der konkurrierenden Effekte Longitudinaldiffusion und Massenübergang ermittelt. Das bedeutet, je schneller der Strom der mobilen Phase ist, desto geringer ist die Longitudinaldiffusion (= hohe Effizienz). Je schneller jedoch die mobile Phase ist, desto geringer ist auch der Massenübergang zwischen den Phasen, und damit die Trennung (= niedrigere Selektivität). Das Optimum der Flussgeschwindigkeit wird somit in Abhängigkeit der Effizienz und der Selektivität bestimmt.

Ein weiteres relevantes Maß der Wanderungsgeschwindigkeit in einem chromatographischen System ist der dimensionslose Kapazitätsfaktor k . Er beschreibt die Nettoretentionszeit eines Eluenten in Anzahl an Totzeiten und kann als Quotient aus dem Verteilungskoeffizienten K und dem Phasenverhältnis β näherungsweise dargestellt werden. Der Kapazitätsfaktor kann auch über die Retentionszeit ausgedrückt werden. Es gilt:

$$k = \frac{K}{\beta} \quad (8)$$

und
$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (9)$$

mit:
$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (10)$$

$$\beta = \frac{V_m}{V_s} \quad (11)$$

wobei $C_{s/m}$ die Konzentration des Analyten in der stationären/mobilen Phase ist und $V_{s/m}$ das Volumen der stationären/mobilen Phase ist.

Die Auflösung R zwischen zwei Peaks (Maß der Trennung zwischen zwei Peaks) wird beschrieben durch:

$$R = \frac{1}{4} * (\alpha - 1) * \sqrt{N} * \frac{k'}{k' + 1} \quad (12)$$

und:

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{\omega_1 - \omega_2}{2}} \quad (13)$$

mit:

$$k' = \frac{k_1 + k_2}{2} \quad (14)$$

wobei der Index „2“ sich auf die später eluierende Substanz bezieht, der Index „1“ auf die früher eluierende Substanz. Der Trennfaktor α (auch Selektivitätsfaktor) wird durch das Verhältnis der Kapazitätsfaktoren und damit durch das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten beschrieben. Es gilt:

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_0}{t_{R1} - t_0} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_2}{K_1} \quad (15)$$

Diese Basisinformationen werden als Grundannahmen vorausgesetzt und dienen im Folgenden als Grundlage für weiterführende Überlegungen.

2.1.2 Probenaufgabe

Um Proben in einen Gaschromatographen überführen zu können ist ein Probenaufgabesystem, am GC der Injektor, notwendig. Je nach Anforderungen an die zu analysierende Probe (bspw. Aggregatzustand der Probe) und je nach Aufgabentechnik kann er unterschiedlich gestaltet sein. Meist besitzt er eine Art temperierbare und je nach Anforderungen geformte Kammer, den Liner. Durch ihn fließt der Trägergasstrom, der eine injizierte Probe auf die angeschlossene Trennsäule transportiert. Die Injektion erfolgt mittels Spritze durch ein Septum.

Der Injektor trägt mittels eines potenziell einstellbaren Splitstroms zur Probendosierung, also der Menge an Probe, die auf eine Trennsäule gelangt, bei. Auch dient er der Probenfokussierung, indem eine Gasprobe in einem sehr kurzen Zeitintervall auf die Trennsäule gegeben wird. Zudem kann er einen hohen Probendurchsatz mittels eines automatischen Aufgabesystems (Umgangssprachlich engl. oft *Autosampler* genannt) ermöglichen. Im Folgenden werden einige der gängigsten Injektionstechniken und -methoden vorgestellt. Diese Methoden sind einzeln beschrieben, können teilweise jedoch auch miteinander kombiniert werden.

Split/Splitlos-Injektion

Die Split-/Splitlos-Injektion (SSL) dient der Probenfokussierung und Probendosierung. Dabei wird ein konstant temperierter Liner mit einem Ventil zusätzlich zum Trennsäulenanschluss versehen. Dies ermöglicht so einen regulierbaren, zweiten Gasauslass aus dem Injektor. Werden bspw. besonders hohe Konzentrationen an Analyten in den Injektor gegeben, gelangt nur ein kleiner Ausschnitt auf die Trennsäule, während der Rest entsprechend einem eingestellten Splitverhältnis über das Ventil wieder aus dem System herausfließt. Dies verhindert ein Überladen der Trennsäule und sorgt für scharfe Peaks. Für besonders kleine Probenmenge eignet sich dagegen die splitlose Injektion, da hier sämtliches Probenvolumen durch den Trägergasstrom auf die Trennsäule gespült wird.

Temperaturprogrammierte Probenaufgabe (PTV)

Bei der temperaturprogrammierten Probenaufgabe (engl. *programmed temperature vaporising*, daher oft auch PTV-Injektor) wird die Temperatur des Liners über ein Temperaturprogramm spezifisch an die zu analysierende Probe angepasst. Dies erlaubt einen möglichst schonenden Umgang mit der Probe, da eine mögliche Probenzersetzung aufgrund eines zu heißen Liners vermieden wird. Durch einen Temperaturanstieg wird zudem eine zusätzliche Trennleistung entsprechend der Flüchtigkeit bei nicht gasförmigen Proben eingeführt. Zusätzlich kann der PTV mit einem SSL-System kombiniert werden.

Thermodesorption

Die Thermodesorption (TD) ist eine vorgeschaltete Falle. Zunächst wird dabei eine zu analysierende Probe durch ein Röhrchen mit einem Adsorbens geleitet, sodass die Zielmoleküle gesammelt, bzw. aufkonzentriert werden. Dieses Röhrchen kann dabei direkt an der Trennsäule angebracht sein, oder separat mit einem Probengas durchströmt und erst im Anschluss daran an die GC angeschlossen werden. Dies ist von Vorteil, da eine externe Probennahme ermöglicht wird. Zu Analyse wird dieses Röhrchen nun beheizt, sodass eine thermische Desorption, aus der sich Name herleitet, eintritt. Die Zielmoleküle gelangen so in die Gasphase und über eine Kryofokussierung anschließend mittels des Trägergasstroms auf die Trennsäule.

Headspace

Die Verwendung eines abgeschlossenen Kopfraumes (engl. *headspace*, HS) über einer Probe ist eine simple Injektionstechnik. Dabei wird eine Probe (meist fest oder flüssig) in ein gasdicht abgeschlossenes Behältnis gegeben und mit einer konstanten Temperatur über einen beliebigen Zeitraum inkubiert. Es entsteht ein Gleichgewicht der Analytkonzentrationen zwischen der Gasphase und der flüssigen bzw. festen Phase. In der statischen Variante wird anschließend eine zuvor definierte Menge an Gas mittels einer Spritze aus diesem Kopfraum entnommen und in den Liner injiziert. In der dynamischen Variante wird ein kontinuierlicher Fluss des Trägergases durch den Kopfraum geleitet. Er überführt die in der Gasphase befindlichen Analyten zu einem Adsorber, der zu einem definierten Zeitpunkt die gesammelten Analyten thermisch desorbiert und in das GC-System überführt (Kremser et al., 2016).

Die Gasdosierschleife stellt eine weitere HS-Methode dar. Dabei wird eine mit einem Eingangs- und einem Ausgangsventil versehene Schleife mit kalibrierter Gaskapazität mit einem zu analysierenden Gas durchspült. Durch Schließen der Ventile wird so eine definierte Probenmenge gefangen. Durch ein anschließendes Umschalten der Schleife in den Trägergasstrom kann ein Durchspülen der Schleife erfolgen und die Probe so direkt in die GC überführt werden. Um ein potenzielles Auskondensieren einzelner Zielanalyten zu vermeiden, kann die Schleife zudem beheizt werden. Ein Vorteil dieser HS-Methoden liegt darin, dass direkt auch komplexe Matrices ohne aufwendige vorherige Probenvorbereitung analysiert werden können.

Festphasenmikroextraktion (SPME)

Die Festphasenmikroextraktion (engl. *solid phase micro extraction*, SPME) ist eine Methode, bei der mittels einer adsorbierenden Faser eine Anreicherung an zu analysierenden Proben durchgeführt wird. Dabei wird die Probe analog zur HS-Methode in einem gasdicht abgeschlossenen Behältnis für eine beliebige Zeit bei einer entsprechenden Temperatur inkubiert. Eine Schutzkanüle sticht dann durch den Deckel in den gasdichten Kopfraum. Anschließend drückt der Stempel die Faser herunter, sodass diese Zielanalyten aus dem Kopfraum adsorbieren kann. Mittels Auswahl der Faser kann eine Vorselektion durch die Adsorptionseigenschaften erreicht werden, zudem können sehr geringe Mengen an der Faser aufkonzentriert werden. Durch zurückfahren des Stempels und anschließender Injektion und thermischer Desorption im Liner kann die Probe so in das GC-System überführt werden (Arthur et al., 1990).

Flüssiginjektion

Mittels einer Spritze kann zudem eine flüssige Probe direkt in einen Liner überführt werden (engl. oft auch *liquid injection* genannt). Durch eine entsprechende Erhitzung des Liners wird die Probe verdampft und so in die Gasphase überführt. Dabei ist bspw. die Verwendung von Glaswolle im Liner möglich, da sie die Oberfläche der flüssigen Phase durch Tröpfchenbildung stark erhöht und so für eine rasche Verdampfung sorgt. Diese Methode eignet sich bspw., um mittels Lösemittel extrahierte Proben und somit Konzentrate zu untersuchen. Auch werden im Gegensatz zu HS-Methode weniger flüchtige Verbindungen besser erfasst.

2.1.3 Trennsäulen

Das Herzstück der Gaschromatographie ist eine Trenneinheit, die Trennsäule, da sie für eine Auftrennung der Gasgemische sorgt. Generell besitzen die Trennsäulen eine feste Phase -die stationäre Phase- und werden vom Trägergas, der mobilen Phase, durchströmt. Eine Auftrennung des Gasgemisches wird entlang der Trennsäule aufgrund unterschiedlicher Verteilungskoeffizienten der Analyten erreicht. Auch unterschiedliche Molekülgrößen der Analyten können je nach Säulentyp zur Auftrennung beitragen. Die Trennsäule befindet sich meist in einem beheizbaren Raum, dem Säulenofen. Er dient der gleichmäßigen thermischen Kontrolle der Trennsäule, da der Verteilungskoeffizient einer Substanz stark temperaturabhängig ist. Es gibt dabei mehrere unterschiedliche Typen von Trennsäulen, die im Folgenden kurz näher beschrieben werden.

Gepackte Trennsäulen

Bei den gepackten Trennsäulen handelt es sich um die älteste Form der Trennsäule in der Gaschromatographie. Sie sind einfach herzustellen und bestehen meist aus einem harten/robusten Material wie Edelstahl oder Glas. Sie werden mit einer stationären Phase in Form eines Pulvers (häufig ein beschichtetes, poröses Trägermaterial) gepackt. Die stationäre Phase kann dabei durch Variation der Partikelgröße, oder auch durch die Beschaffenheit der porösen Partikeloberfläche, oder durch die entsprechende Beschichtung an die Anforderungen der Analyten angepasst werden. Gepackte Trennsäulen sind dabei oft wenige Meter lang und verfügen über vergleichsweise große Innendurchmesser (ID), üblicherweise einige wenige Millimeter. Diese Bauform erlaubt eine hohe Probenkapazität, was sie gerade für die Analyse stark konzentrierter Proben ideal macht. Durch ihre Robustheit sind sie zudem weniger anfällig für mechanische Belastungen. Aufgrund der gepackten Form muss jedoch auch das Trägergas durch die Partikel-Zwischenräume hindurchfließen. Dadurch ist kein gleichmäßiger Trägergasstrom möglich,

Wirbel können entstehen und erhöhen so die theoretische Bodenhöhe. Ein z.T. schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis und hohe Eingangsdrücke sind die Folge. Letztere limitieren dabei die mögliche Länge der Trennsäule (die Eingangsdrücke werden sonst zu hoch für einen realistischen Einsatz). Insgesamt ist die Auflösung gepackter Trennsäulen daher mittelmäßig, weshalb weitere Formen von Trennsäulen entwickelt wurden.

Kapillarsäulen

Die gängigste Form der Trennsäulen ist die Kapillarsäule. Ihr Name leitet sich vom geringen ID der Trennsäule ab (Kapillaren). Sie bestehen meist aus einem mit einer Polyimidschicht ummanteltem Quarz (mit SiO_2 , auch engl. *fused-silica* genannt) und besitzt äußerst geringe Wandstärken (von etwa 0,05 mm). Sie sind dadurch einigermaßen stabil und recht flexibel. Die stationäre Phase wird dabei, anders als in gepackten Trennsäulen, nicht durch Partikel in der Säule realisiert, sondern durch eine Fixierung einer wenige zehntel Mikrometer dicken stationären Phase an der Innenwand der Kapillare. Dabei werden grob drei Typen von Beschichtungen unterschieden. Der meist gebräuchliche Typ, die Filmkapillarsäulen (engl. *wall-coated open tubular*, WCOT), besitzt eine stationäre Phase in Form eines dünnen, mit der Kapillare oft chemisch vernetzten Films. Imprägnierte Schichtkapillarsäulen (engl. *support coated open tubular*, SCOT) besitzen eine flüssige stationäre Phase, die mittels eines festen Trägermaterials in der Kapillare befestigt wird. Beide Typen trennen Gasmische nach dem Prinzip der Verteilungschromatographie auf. Die Schichtkapillarsäulen (engl. *porous layer open tubular*, PLOT) sind auf der Innenwand mittels eines porösen, festen Adsorbens belegt und werden meist für die Analytik sehr leicht flüchtiger organischer Verbindungen und von Permanentgasen eingesetzt, da hier eine Adsorptionsschicht stattfindet. Allen Kapillaren ist dabei gemein, dass sie innen eine offene Kavität besitzen. Dadurch ist die Kapillarsäule deutlich permeabler als die gepackte Trennsäule und ermöglicht laminare Trägergasströme. Da dadurch zum einen Verwirbelungen und entsprechende Diffusionsprozesse entfallen und zum anderen aufgrund geringerer Eingangsdrücke deutlich höhere Trennsäulenlängen (üblicherweise 10 m – 60 m) realisierbar sind, steigt die Auflösung von Kapillarsäulen gegenüber der von gepackten Trennsäulen enorm.

Grundsätzlich kann bei Kapillarsäulen zudem noch nach dem ID unterschieden werden, da mit kleinerem ID die Auflösung und Empfindlichkeit steigt. Größere Durchmesser erlauben hingegen eine höhere Probenbeladung. Gebräuchlich sind dabei grobe Einteilungen in *micro-bore* ($\leq 0,1$ mm ID), *narrow-bore* (0.1 mm – 0.2 mm ID), *normal-bore* (0.2 mm – 0.32 mm ID) und *mega-bore* (≥ 0.5 mm ID). Je nach verwendeter stationärer Phase kann ein sogenanntes Säulenbluten auftreten. Dabei eluieren Fragmente der stationären Phase (meist Siloxanverbindungen) aufgrund von Depolymerisation z.B. durch Sauerstoffeinfluss, Alterung,

oder Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess und erhöhen so das Grundrauschen am Detektor. Das verwendete Trägergas sollte daher, wenn möglich, sauerstofffrei sein. Weitere Informationen zu den unterschiedlichen Säulentypen und den entsprechenden IDs, sowie zum Säulenbluten können den Herstellerangaben kommerzieller Trennsäulen und aus Lehrbüchern (besonders aus (Baugh, 1997)) entnommen werden.

Miniaturisierte Trennsäulen

Gerade für tragbare und kleine Geräte werden oft auch Trennsäulen auf Basis miniaturisierter Bauteile, den sogenannten mikroelektromechanischen Systemen (engl.: *micro-electro-mechanical systems*, MEMS) verwendet. Sie wurden erstmals 1979 von Terry et al. für GC-Systeme vorgeschlagen (Terry et al., 1979; Regmi et al., 2018). Diese miniaturisierten Trennsäulen (oft μ Säule genannt) werden auf Silizium-Wafer in Form kleiner Kanäle geätzt (Regmi et al., 2018). Eine hohe Bodenzahl kann dabei durch einen sehr kleinen Durchmesser ($100\text{ }\mu\text{m} - 800\text{ }\mu\text{m}$) im Verhältnis zur Länge der Trennsäule ($0.5\text{ m} - 6\text{ m}$) erzielt werden (Sun et al., 2009; Zampolli et al., 2009). Sie sind dabei sehr klein, so berichten beispielsweise Zampolli et al. von MEMS μ Säulen in der Größe eines 1 € Stücks (Zampolli et al., 2009). Neben gepackten μ Säulen und beschichteten μ Säulen gibt es hier auch die Möglichkeit, „halb gepackte“ (*semi packed*) μ Säulen zu verwenden. Dabei wird eine Reihe „Pfosten“ im Kanal stehen gelassen, sodass sich die Oberfläche stark erhöht. Dadurch können noch einmal deutlich höhere Bodenzahlen realisiert werden (Li et al., 2014). Die Gründe dafür liegen in einem konstanteren Fluss der mobilen Phasen und in einem verbesserten Massentransfer zwischen den Phasen (Ali et al., 2009). Durch das Anbringen von *micro-hotplates* mit geringer thermischer Masse lässt sich auf diesen μ Säulen außerdem ein Temperaturprogramm bei geringer Leistungsaufnahme realisieren (Agah et al., 2005; Agah et al., 2006). Die μ Säule kann dabei mehrere Formtypen aufweisen: „serpentinartig“, „kreisförmig“ und „eckig-spiral“. Ein Trennleistungsvergleich von Radadia et al. zeigte, dass sich aufgrund des besseren hydrodynamischen Flusses eine serpentinartige Form im Vergleich zur kreisförmigen und eckig-spiralen Form am besten eignet. Es wurden bis zu doppelt so viele theoretische Böden experimentell bestimmt ($N = 20.000$ bei Serpentina zu $N = 10.000$ bei kreisförmigen und eckig-spiralen Trennsäulen; mit einem Eingangsdruck von ca. 20 psi) (Radadia et al., 2010; Regmi et al., 2018). Auch gibt es bereits Forschungsarbeiten zu rekonfigurierbaren MEMS- μ Säulen, bei denen das Lösen einer stationären Phase in einer μ Säule und das Aufbringen einer neuen stationären Phase erfolgreich durchgeführt wurde (Shakeel et al., 2012). Ihre aufwendigen Herstellungsverfahren und die damit verbundenen hohen Kosten verhindern jedoch bisher eine kommerzielle Verbreitung dieses Säulentyps.

2.1.4 Detektion

Die Detektion am Ende einer Trennsäule soll eine eluierende Substanz erfassen und dabei grundsätzlich ein chemisches Signal in ein elektrisches Signal umwandeln. Sie dient damit der Detektion bzw. Identifizierung des in der Trennsäule aufgetrennten Analytgemisches bzw. den einzelnen Analyten.

Tabelle 1: Gängige Detektorsysteme und deren Funktionsprinzipien.

Detektor		Funktionsprinzip
Wärmeleitfähigkeitsdetektor	WLD	- ältester universaler Detektor - Detektion über eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit eines Drahtes - Nicht zerstörend
Photoionisationsdetektor	PID	- Detektion über Ionisation - Bestehend aus einer mit ultraviolettem (UV) Licht bestrahlten und mit Elektroden ausgestatteter Kammer - Nicht zerstörend
Elektroneneinfangdetektor	ECD	- engl. <i>electron capture detector</i> - Ein β-Strahler ionisiert einen konstanten Stickstoffstrom, der an einer Elektrode aufgefangen wird. - Elektrophile Analyte reduzieren den Konstantstrom - Nicht zerstörend
Ionenmobilitätsspektrometer*	IMS	- Ionisation der Analyten - Zusätzliche Separation entlang einer Driftstrecke durch Molekülstöße mit einem Neutralgas - Nicht zerstörend
Flammenionisationsdetektor	FID	- Ionisation durch Flamme aus Wasserstoffstrom - Detektion der Ionen an Elektroden - Äußerst empfindlich und robust - Zerstörend
Gepulster Entladungsdetektor*	PDD	- engl. <i>pulsed discharge detector</i> - Ionisierung durch Photonenemission - Zerstörend
Massenspektrometer*	MS	- Ionisation der Analyten - Zusätzliche Separation der Massen - Zerstörend
weitere Detektionsmethoden*	-	- Verschiedenste Funktionsprinzipien (s.u.) - Je nach Funktionsprinzip* zerstörend oder nicht zerstörend

*im Folgenden ausführlicher erläutert.

Es gibt eine Vielzahl an verschiedenen unterschiedlich sensitiv reagierenden Detektoren, die je nach den gestellten Anforderungen zum Einsatz kommen. Einige sind dabei spezifisch für bestimmte chemische Verbindungen konzipiert, andere reagieren breitbandig auf eine Vielzahl unterschiedlicher Moleküle. Auch ist eine Einteilung nach zerstörenden und nicht-zerstörenden Verfahren möglich. In zerstörenden Detektionsverfahren stehen die eluierenden Fraktionen anschließend nicht mehr zur Verfügung, während in nicht-zerstörenden Verfahren die eluierenden Komponenten anschließend weiter verwendet werden können. In Tabelle 1 ist eine kurze Auswahl gängiger Detektorsysteme dargestellt. Die im Folgenden verwendeten Detektoren werden anschließend ausführlicher beschrieben.

Gepulster Entladungsdetektor - PDD

Der gepulste Entladungsdetektor (engl. *pulsed discharge detector*, PDD) nutzt eine Entladung aus einer gepulsten Hochspannung zwischen zwei Platinelektroden in einem konstanten Heliumstrom. Dabei entsteht eine energiereiche Photonenemission bei kurzen Wellenlängen (60 – 100 nm), die als Ionisationsquelle für eine breitbandige Vielzahl an Molekülen und Elementen eingesetzt werden kann. In der universell betriebenen Art wird das Eluat der Trennsäule direkt durch die Photonenemission ionisiert und die freiwerdenden Elektronen durch eine Elektrode eingefangen und als Signal gemessen. Durch die Zugabe von Dotierstoffen in Form zusätzlicher Gase können analog zum ECD spezifisch elektrophile Verbindungen über freie Elektronen, die einen Konstantstrom erzeugen detektiert werden. Es können ebenfalls einzelne Elemente detektiert werden, wenn der PDD zusätzlich mit einem Monochromator und einem Photomultiplier betrieben wird. Diese messen die Emissionslinien einzelner Analyten, die aus der Trennsäule eluierend in die Ionisationskammer strömen (Forsyth, 2004).

Massenspektrometer - MS

Das Massenspektrometer (MS) ist einer der gängigsten Detektoren in der analytischen Gaschromatographie und sehr weit verbreitet. Im Grundprinzip werden dabei eluierende Analyten ionisiert und durch elektrische, oder magnetische Felder abgelenkt. Bei gleicher Ladung erfolgt aufgrund der Trägheit so eine Separation nach Masse. Um beeinflussende Molekülstöße zu verhindern, befindet sich das System meist im Vakuum (bzw. Niederdruckbereich von etwa um 10^{-7} mbar). Die Aufbau- und Detektionsmöglichkeiten sind jedoch so vielfältig, dass hier nur die gängigsten Prinzipien für den Einsatz in der Gaschromatographie beschrieben werden. Weiterführende Informationen können der entsprechenden Fachliteratur entnommen werden. Der standardmäßige Detektionsvorgang eines MS besteht aus drei Schritten, der Ionisation, einem Massenanalysator und dem eigentlichen Ionendetektor.

Im ersten Schritt werden die aus der Trennsäule eluierenden Moleküle für die spätere Unterscheidung ionisiert. Dies kann auf vielfältigem Wege geschehen, wie bspw. über die gängige Elektronenstoßionisation (EI). Dabei wird eine Elektronenstrahl mittels einer Glühkathode erzeugt und durch den Trägergasstrom geleitet. Eluierende Moleküle werden dann ionisiert und fragmentieren oft. Neben der EI gibt es viele weitere Ionisationsmethoden wie der chemischen Ionisation (CI) oder der Photoionisation (PI). Bei der CI erfolgt die Ionisation der Analyten über ein zuvor ionisiertes Reaktantgas und damit direkt über Ionen. Dadurch ist die Ionisation weicher, es bilden sich weniger Fragmente als in der EI. Bei der PI werden Photonen zum Ionisieren verwendet. Diese Ionisationsmethode ist äußerst schonend (Lossing et al., 1956). Das Protonentransferreaktions-Massenspektrometer (PTR-MS) stellt eine Methode dar, bei der die Analyten sanft durch einen Protonentransfer in einem Drift-Tube ionisiert werden. Dies verhindert eine allzu starke Fragmentierung und sorgt gleichzeitig für eine hohe Ionenausbeute. Dadurch ist das Detektieren einzelner Spurengase in einem Gasgemisch direkt aus dem Kopfraum heraus einfacher (Hansel et al., 1995).

Im zweiten Schritt, dem Massenanalysator, werden die entstandenen Ionen entsprechend ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) getrennt. Ein äußerst gängiges Beispiel für einen solchen Massenanalysator stellt der Quadrupolmassenfilter dar. Er besteht aus vier parallel zueinander und parallel zur Ionenflugbahn angeordneten Stäben. Die Ionen werden in der Ionisationskammer fokussiert und beschleunigt und treten dann in die Flugbahn zwischen den Stäben ein. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes werden die nun oszillierenden Ionen beim Scannen der Spannung aufgrund ihrer Masse aufgetrennt. Neben diesem Prinzip gibt es noch viele weitere Analysatoren, wie bspw. die Flugzeitanalyse (engl. *time-of-flight*, ToF).

Im dritten Schritt treffen die massenselektierten Ionen nun auf einen Detektor, der das Signal in ein elektrisches umwandelt. Dabei treffen die Ionen auf Dynoden, die Elektronen emittieren. Durch eine Kaskade kann so eine Verstärkung erzielt werden, die final von einem Vorverstärker aufgenommen werden kann. Auch hier gibt es noch viele weitere Detektoroptionen, wie u.a. Photomultiplier. MS-Systeme liefern damit nicht nur einen Peak mit entsprechender Retentionszeit, sondern haben hinter jeden Peak auch ein entsprechendes Massenspektrum liegen. Dadurch können Analyten mittels Datenbankabgleich leichter gefunden bzw. mit weiteren Messungen im Gegensatz zu vielen anderen Detektoren identifiziert werden (Baugh, 1997).

Ionenmobilitätsspektrometer – IMS

Im Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) werden die Analyten zunächst durch bspw. einen β -Strahler ionisiert und anschließend zu einem definierten Zeitpunkt durch ein elektrisches Feld auf eine mit einem inerten Gas gefüllte Driftstrecke geleitet. Durch die Kollisionen der Analyten mit

den Gasmolekülen des inerten Gases entstehen dabei je nach Struktur, Größe und Masse der Analyten unterschiedliche Zeiten, die zum Durchqueren der Driftstrecke nötig sind, bevor das Molekül durch Auftreffen auf den Detektor (bspw. eine Faraday-Platte) detektiert wird. Diese Zeiten werden auch die charakteristischen Driftgeschwindigkeiten genannt. Das Verfahren ermöglicht dabei eine Messung unter Atmosphärendruck, was es deutlich günstiger als ein vergleichbares GC-MS System macht. Da zudem keine aufwändige Probenvorbereitung notwendig ist und direkt aus dem Kopfraum gemessen werden kann, ist eine Analytik mittels GC-IMS zeitsparend durchführbar. Weitere Messungen, sowie ein Abgleich mit einer Datenbank können auch hier zu einer Identifikation der Analyten führen (Leonhardt, 2003; Kanu et al., 2008).

Weitere Detektionsmethoden

Weitere Detektionsmethoden können auch unter dem Begriff Sensoren zusammengefasst werden. Sensoren werden dabei üblicherweise als kleine und günstige Einheit zur Detektion der Messgrößen angesehen und eignen sich u.a. auch für die Messung von Gasen (VDI/VDE 3518 Blatt 1, 2011). Im Allgemeinen können sie als Elemente aufgefasst werden, die eine chemische oder physikalische Größe in eine elektrische Größe umwandeln (DIN 1319-2:2005-10). Sie sollen Parameter der Umgebung messtechnisch erfassen und aufzeichnen. Sie beruhen auf unterschiedlichsten Prinzipien, die bspw. chemischer Natur (z.B. Farbumschlag durch Reaktion mit einem Gas) oder physikalischer Natur (z.B. Messung von Strahlungsadsorption) sein können (Hering et al., 2012). Sensoren werden häufig für die Detektion von VOCs verwendet, um Echtzeitdaten über die Präsenz einzelner VOCs als Marker in diversen Anwendungen wie bspw. im Gesundheitsbereich, in der Umweltüberwachung, oder in der Sicherheit (siehe auch Kapitel 1) zu erhalten (Waqas Alam et al., 2025). Sie sind daher auch sehr vielversprechend für den Einsatz in der (kostengünstigen) Gaschromatographie. Früh wurde bereits an einem Einsatz von Gassensoren z.B. in der Geruchsstoffdetektion geforscht (Broda et al., 1998; Kohl et al., 2001b). Neben dem Einsatz einzelner Sensoren, können sie als Sensor-Array eingesetzt werden, um Signalmuster für einzelne Zustände oder Moleküle zu erhalten. Ein Sensor-Array kann dabei sowohl homogen (nur Sensoren einer Funktionsweise verwendet) also auch heterogen (Sensoren verschiedener Funktionsweisen verwendet) aufgebaut sein (Stetter et al., 2002). Durch den Einsatz mehrerer Sensoren können dann verschiedene Muster für ein Molekül bzw. für mehrere Moleküle detektiert und einem Zustand zugeordnet werden. Diese Muster, auch Fingerabdrücke genannt, können so einen spezifischen Zustand eines Produktes erkennbar machen und Aussagen über bspw. die Qualität zulassen (Wilson et al., 2009).

Es gibt viele unterschiedliche Funktionsweisen eines Gassensors, wie z.B. Infrarotsensoren, amperometrische Sensoren, kapazitive Sensoren, photoakustische Sensoren, oder chemoresistive Sensoren, die im Folgenden kurz erläutert werden:

- Infrarotsensoren:

Infrarotsensoren basieren auf der Messung von Infrarotlicht, welches eine Küvette mit Probengas durchstrahlt. Auftretende Änderungen während eines Messverlaufes können dabei einen Rückschluss auf das Vorhandensein von Analyten zulassen. Bei bspw. Nicht-Dispersiven Infrarot (NDIR) Sensoren wird eine mit Infrarotlicht durchstrahlte Probengasküvette genutzt, um die molekülspezifische Absorption in bestimmten Wellenlängen zu messen. Eine mit Zielgas gefüllte zweite Küvette wird parallel durchstrahlt und bildet dabei die Referenz (Tan et al., 2008).

- Amperometrische Sensoren:

Amperometrische Sensoren besitzen eine Arbeitselektrode, auf deren Oberfläche auftreffende Gasmoleküle katalytisch umgesetzt werden. Die dabei entstehenden Ströme werden direkt gemessen (Stetter et al., 2008).

- Kapazitive Sensoren:

Kapazitive Sensoren nutzen eine Änderung der elektrischen Kapazität eines Kondensators und werden daher häufig auch als Feuchtigkeitsmesser verwendet (Wang et al., 2012b).

- Photoakustische Sensoren:

Photoakustische Sensoren nutzen die Anregung der Schwingung von Molekülen unter Strahlungseinwirkung. Durch die Schwingung entsteht so ein akustisches Signal, welches wiederum von einem Mikrofon detektiert werden kann. Je nach eingesetzter Wellenlänge der Strahlen können so spezifisch Moleküle (bspw. CO₂) detektiert werden (Huber et al., 2016).

- Chemoresistive Sensoren:

Chemoresistive Sensoren detektieren Zielsubstanzen mittels einer Leitwertänderung der Sensoroberfläche durch Auftreffen eines oxidierenden oder reduzierenden Gases. Bspw. MOS-Sensoren können wie eingangs erwähnt VOCs breitbandig gut detektieren (Mirzaei et al., 2016), oder durch Dotierung teilweise selektiver auf verschiedene Gasarten reagieren (Wang et al., 2010). Durch den Einsatz mehrerer Sensoren können außerdem verschiedene Signalantworten als Fingerabdrücke für einen spezifischen Zustand eines

Produktes detektiert werden (Wilson et al., 2009). MOS-Sensoren bestehen dabei häufig aus halbleitenden Materialien wie bspw. SnO_2 (Zinnoxid), WO_3 (Wolframoxid), oder ZnO (Zinkoxid), die in Form von Metalloxid-Körnern die sensitive Schicht des Sensors bilden. Die Dotierung erfolgt mit weiteren Materialien wie bspw. Palladium oder Platin (Nadargi et al., 2023). Durch die Verwendung verschiedener Messmodi, wie dem *differential surface reduction* Modus (DSR Modus) kann zudem eine sehr hohe Empfindlichkeit bis in den ppb Bereich erreicht werden (Baur et al., 2017a; Baur et al., 2018a). Heute finden sie bereits eine breite Anwendung, wie z.B. in der Raumluftqualitätskontrolle, oder in Brandgasmeldern (Eberheim, 2003; Lee et al., 2017; Fonollosa et al., 2018). Nanosensoren messen ebenfalls eine Widerstandsänderung, wobei sie z.B. Kohlenstoff-Nano-Röhrchen (engl. *carbon nano tubes*; *CNTs*) anstelle eines klassisch körnigen Halbleitermaterials nutzen (Panes-Ruiz et al., 2018).

Neben den genannten Beispielen gibt es viele weitere Detektionsprinzipien, die hier jedoch nicht näher erläutert werden und in der entsprechenden Fachliteratur nachgelesen werden können. Zusätzlich zu diesen physischen Sensoren sind auch virtuelle Sensoren möglich, wobei hier keine einzelnen, haptisch existenten Elemente eine Messgröße aufnehmen, sondern ein digitales Modell Werte aus tatsächlichen Messungen berechnet. Ein Beispiel dafür ist der temperaturzyklische Betrieb von MOS-Sensoren (siehe auch Kapitel 2.2.3), der den Einsatz mehrerer Sensoren bei unterschiedlichen Temperaturen simuliert (Leidinger et al., 2014). Unter all diesen Wirkprinzipien wurden die MOS-Sensoren speziell für die Detektion von Gasen entwickelt (Seiyama et al., 1962; Nadargi et al., 2023). Im Folgenden soll daher näher auf MOS-Sensoren und deren Funktionsweise eingegangen werden.

2.2 Halbleitergassensoren (MOS-Sensoren)

Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften (siehe oben) wurden in dieser Arbeit MOS-Sensoren als ein Schwerpunkt für die Kopplung mit der Gaschromatographie gewählt, weshalb ihre Funktionsweise im Folgenden genauer erläutert werden soll. Bereits in den 1960er Jahren wurde der Einsatz von Halbleiteroxiden zur Detektion von Gasen von Seiyama und Kollegen vorgeschlagen. Dort wurde eine Leitwertänderung aufgrund von Adsorption und Desorption von Gasen an Metalloxidhalbleitern postuliert (Seiyama et al., 1962). Morrison und Madou beschreiben 1989 ein Modell für die Leitwertänderung des MOS-Sensors für n-leitende Materialien unter Einwirkung von reduzierenden und oxidierenden Gasen genauer. Es stellt die Leitwertänderung als Änderung der Energiebarriere an einer Korn-Korn-Grenze zwischen zwei Metalloxid-Körnern an der granularen Oberfläche des Sensors dar (Madou et al., 2012). Durch ein Gleichgewicht der Oberflächenbesetzung von ionosorbiertem Sauerstoff an den einzelnen

Metalloxid-Körnern des Sensors ist die Oberfläche der Sensoren stark an Elektronen verarmt, sodass eine Energiebarriere E_b zum Transport der Ladung über die Korngrenze überwunden werden muss. Die Energiebarriere ist abhängig von der Donatorendichte und der Oberflächenladungsdichte, die durch Auftreffen eines reduzierenden oder oxidierenden Gases verändert wird. Gleichzeitig variiert mit der Änderung der Energiebarriere die Leitfähigkeit des Sensors. Die Leitfähigkeit des Sensors kann dabei durch (Gl 16) mit E_b = Energiebarriere, G_0 = exponentieller Vorfaktor, k_b = Boltzmannkonstante und T = Temperatur beschrieben werden.

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E_b}{k_b T}\right) \quad (16)$$

Die Energiebarriere selbst wird beschrieben durch (Gl 17) mit der Elementarladung q , der Permittivität des Vakuums ϵ_0 und des Zinndioxides ϵ_r , sowie der Oberflächenladungsdichte N_s und der Donatorendichte N_d .

$$E_b = \frac{q^2 N_s^2}{2 \epsilon_r \epsilon_0 N_d} \quad (17)$$

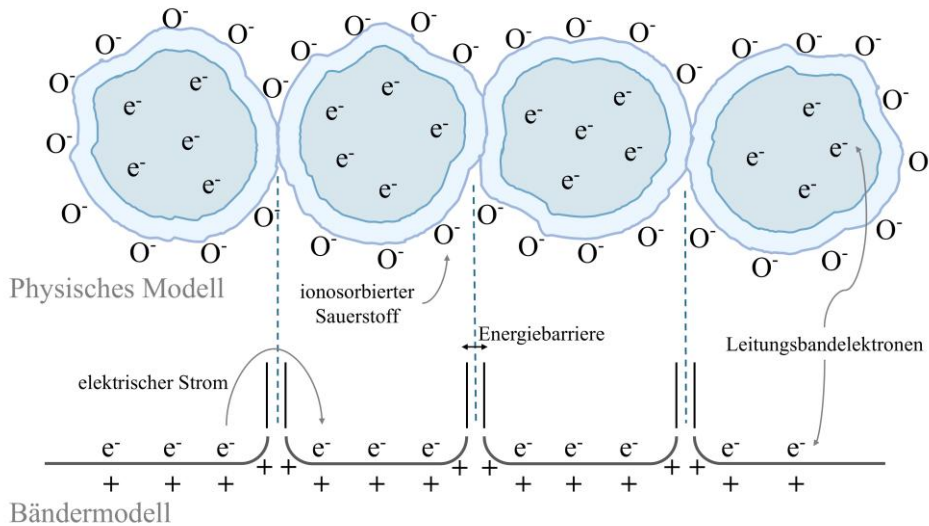


Abbildung 1: Modell einer Korn-Korn-Grenze. Postuliert von Morrison und Madou 1989. Gleichgewicht von ionosorbiertem Sauerstoff am Sensor mit Elektronenverarmung der Körner an der Kornoberfläche. An der Korn-Korn Grenze bildet sich eine Energiebarriere. Bild gezeichnet nach: (Madou et al., 2012; Sharma et al., 2012).

Die granulare Struktur der Metalloxidhalbleiteroberfläche erlaubt somit eine vereinfachte Form des Modells der Leitfähigkeit des Sensors, wobei die Betrachtung auf den Kontakt zwischen zwei einzelnen Körnern reduziert werden kann (Abbildung 1). Durch die Zudosierung verschiedener Metalle wie bspw. Palladium, Platin, Gold, Eisen, Kupfer u.v.m. können zudem unterschiedliche Reaktionseigenschaften aufgrund der katalytischen Wirkungen erzielt werden, sodass die Detektion einzelner chemischer Stoffklassen erleichtert wird (Nadargi et al., 2023).

2.2.1 Temperaturzyklischer Betrieb

Die geringe Selektivität breitbandig messender Gassensoren stellt bei der Überwachung einzelner Zielmarker eine Herausforderung dar. Um dieser zu begegnen kann bspw. die Oberflächentemperatur des Sensors variiert werden. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Analytmoleküle auf der Sensoroberfläche auch von der Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit abhängt, variiert diese ebenfalls mit der Temperatur der Sensoroberfläche. Bspw. reagieren Kohlenwasserstoffe bei bestimmten Temperaturen deutlich langsamer als Kohlenstoffmonoxid (CO), weshalb CO bei diesen Temperaturen auch in Präsenz von Kohlenwasserstoffen detektiert werden kann (Eicker, 1977). Durch die Variation der Temperatur eines Sensors erhält man letztlich einen eigenen Sensor in jeder Temperaturstufe und damit einen virtuellen Multisensor, dessen Daten über eine multivariate Statistik ausgewertet werden können (Reimann et al., 2014). Zahlreiche weitere Publikationen haben sich daher bereits mit dem Thema der Temperaturvariation beschäftigt (Lee, 1999; Heilig et al., 1997; Brauns et al., 2014; Martinelli et al., 2012).

Eine hervorzuhebende Arbeit ist das DSR-Verfahren, eine von Baur und Sauerwald entwickelte Methode um Sensoren bzgl. ihrer Eigenschaften, also des Sensorsignals, der Sensitivität und der Selektivität, zu optimieren. (Baur et al., 2015; Baur et al., 2018a) Sie greift das von Morrison und Madou entwickelte Modell der Korn-Korn Kontakte auf und überträgt es auf einen zyklischen Betrieb der Temperatur (also auf eine Änderung der Oberflächentemperatur des Sensors über die Zeit). Grundannahme ist wieder eine temperaturabhängige Besetzung der Oberfläche des granularen Metalloxidhalbleiters mit ionosorbiertem Sauerstoff (Schulze et al., 2017). Je nach Temperatur stellt sich ein spezifisches Gleichgewicht der Sauerstoffbesetzung ein. Bei einer erhöhten Temperatur liegt im Gleichgewicht eine höhere Besetzung der Sensoroberfläche durch Sauerstoff vor als bei einer niedrigeren Temperatur. Durch die Änderung der Temperatur wird das eingestellte Gleichgewicht gestört, da die Zeitkonstante einer Temperaturänderung viel kleiner als die Einstellung eines neuen Gleichgewichts ist. Dies ermöglicht die Entwicklung eines Verfahrens mit hoher Empfindlichkeit.

Dazu wird zunächst die Temperatur des Sensors von niedrig (bspw. 100°C) auf hoch (bspw. 400°C) variiert. (Baur et al., 2018b) Bei einer Variation von einer niedrigen auf eine hohe Temperatur liegt eine Unterbesetzung der Sensoroberfläche an Sauerstoff vor. Erst nach einiger Zeit stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Wird nun die Temperatur wieder von hoch auf niedrig gesetzt, liegt eine Überbesetzung an Sauerstoff vor. Die Einstellung eines neuen Gleichgewichtes bedarf nun einer relativ langen Zeit, von einige Sekunden bis hin zu mehreren Minuten (Baur et al., 2015).

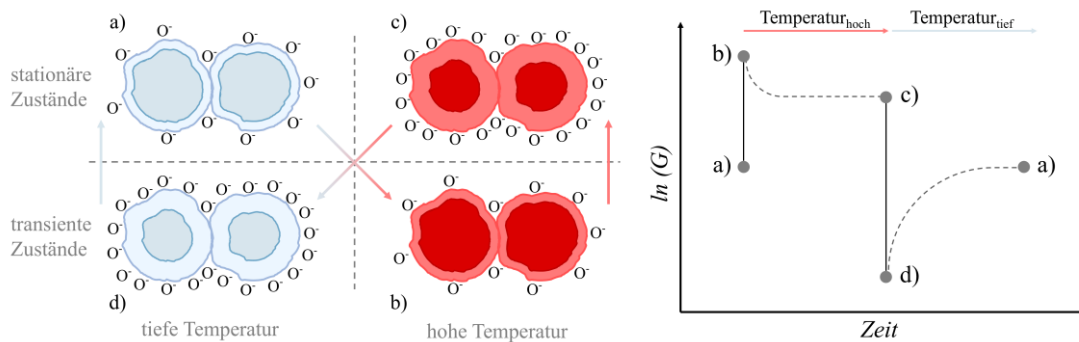


Abbildung 2: Funktion des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitergassensoren. Links, schematische Darstellung der stationären und transienten Zustände eines Korn-Kornüberganges im temperaturzyklischen Betrieb. Die hellen Bereiche der Körner symbolisieren die Verarmungszone nahe der Oberfläche, bedingt durch den ionosorbierten Sauerstoff (schematisch als $O^{\bullet}$ bezeichnet). Rechts, zeitlicher Verlauf des Sensorsignals eines Temperaturzyklus mit zwei Temperaturen. Bild gezeichnet nach: Baur et al. 2015 (Baur et al., 2015).

Der zyklische Temperaturverlauf führt dazu, dass sich kein Gleichgewicht einstellen kann. Die Änderung der Oberflächenladung resultierend aus der Änderung der Sauerstoffbesetzung kann durch Ratengleichungen beschrieben werden, die ihrerseits wieder proportional zur auftreffenden Gaskonzentration sind. Somit ist ein äußerst sensibler Rückschluss von der Leitwertänderung auf die Gaskonzentration im DSR-Verfahren möglich. Durch dieses Verfahren steigt die Empfindlichkeit des Sensors und liefert ein Sensorsignal, welches ein isothermes Sensorsignal um den Faktor 800 übertreffen kann (Baur et al., 2015). Zusätzlich können molekülspezifische Reaktionen je nach Sensortemperatur und Sauerstoffbesetzung unterschiedlich ausfallen, sodass in den Merkmalen der Sensorsignalantwort (bspw. Steigung oder Mittelwert über ein Zeitintervall) ein Rückschluss auf die Anwesenheit spezifischer Verbindungen getroffen werden kann (Leidinger et al., 2014). Eine schematische Darstellung des temperaturzyklischen Modells ist in Abbildung 2 zu sehen.

2.2.2 Sensorsysteme für die Messung von Gerüchen

Gerüche können eine Form der Zustandserkennung eines Produktes darstellen und werden durch den Menschen oft zur direkten Qualitätsbewertung genutzt (siehe auch Kapitel 1). Die maschinelle Messung des Geruchs ist jedoch komplex, da der Geruch als subjektive Interpretation chemosensorischer Stimuli in der menschlichen Nase definiert wird (VDI/VDE 3518 Blatt 3, 2018). Eine objektive Erfassung des Geruchs ist aufgrund interindividueller Wahrnehmungen und Geruchssensitivitäten, sowie potenzieller Anosmien (Lawless, 1991; Keller et al., 2007) einzelner Individuen quantitativ schwer möglich. Zusätzlich korrelieren Geruchsintensitäten nicht linear mit der chemischen Konzentration, sodass einzelne Verbindungen bereits in sehr geringer Konzentration einen starken Geruchseindruck auslösen können, während anderen Verbindungen in hohen Konzentrationen nur einen sehr geringen Geruchseindruck auslösen (Czerny et al., 2008). Eine Möglichkeit der objektiven Messung von Gerüchen zur Erkennung eines Produktzustandes stellt die Verbindung der chemischen Größen (wie bspw. der Konzentration) mit den physiologischen Geruchseindrücken dar.

Meist erfolgt die Messung von Gerüchen daher durch sensorische Panels, Olfaktometer und eine instrumentelle GC-MS / Olfaktometrie (GC-MS/O) Analytik (Song et al., 2018; Mahmoud et al., 2024; Damuchali et al., 2019; Wang et al., 2023). Da diese Methoden jedoch entweder nur Gesamteindrücke wiedergeben oder eine laborgebundene und teure Möglichkeit darstellen, eignen sie sich nur bedingt für kostengünstige *in-line* oder *on-line* Geruchsmessungen. Die Verwendung von Multigassensoren als miniaturisierte Systeme stellen dagegen eine Möglichkeit der Detektion von geruchsaktiven Gasen und VOCs dar. Die voll integrierten und sofort einsetzbaren Systeme werden dabei oft auch elektronische Nasen (eNasen, auch engl. *eNoses*) genannt. Meist wird dabei einfach mit einem Sensorarray, bestehend aus einer Mehrzahl unterschiedlicher sensitiver Schichten, im Kopfraum einer Probe gemessen. Dieses liefert dann das Verteilungsmuster an Signalen (den Fingerabdruck), welches mittels komplexer Datenanalyse ausgewertet und einem Zustand zugeordnet werden soll (Park et al., 2019). Da viele Informationen in den detektierten Daten verborgen sein können, werden oft multivariate Datenanalysetechniken, maschinelles Lernen, eine Signalverarbeitung und eine Mustererkennung eingesetzt. Dadurch soll die Komplexität der Fingerabdrücke reduziert und eine nutzbare Information aus den Sensordaten gewonnen werden (Scott et al., 2006; Bedoui et al., 2013; Yan et al., 2015).

Häufig wird in der Literatur der Begriff der eNase jedoch uneinheitlich gebraucht, da oft nicht zwischen der Messung physiologischer Größen („Geruch“) und anderer Zustandsgrößen oder gar Gasgemischen allgemein unterschieden wird. So wird bspw. von Boeker et al. der Begriff *eNase* als irreführend bezeichnet, da an ihn biomimetische Erwartung geknüpft seien, direkt Gerüche messen zu können. Darüber hinaus fiel auf, dass Messergebnisse oft unter idealen Bedingungen

in einem Labor entstünden, dagegen aber kaum *eNasen* außerhalb der Labore im industriellen Umfeld eingesetzt würden (Boeker, 2014). Auch sei die Wiederholbarkeit und Langzeitstabilität in vielen Studien nicht ausreichend berücksichtigt worden (Peris et al., 2009).

Ein Problem des Vorgehens der meisten Multigassensoren ist daher oft der ungerichtete Ansatz, ein Sensorarray ein Summensignal messen zu lassen und dieses dann direkt mit einem Produkt oder Zustand zu korrelieren. Dadurch findet eine reine Korrelation ohne eine entsprechende Kausalitätsprüfung statt. Durch potenziell auftretende Kreuzsensitivitäten oder Effekte unterschiedlicher Matrices des zu analysierenden Produktes können dann fehlerhafte Interpretationen der Messergebnisse entstehen (Wasilewski et al., 2019). Es könnte daher etwas anderes gemessen werden als das, was einen Zustand, wie bspw. einen Geruchseindruck tatsächlich verursacht (Gralapp et al., 2001). Der Vorteil der Gassensoren, breitbandig auf eine Vielzahl an VOCs reagieren zu können, ist in diesem Fall nachteilig, eine Kausalitätsprüfung ist vonnöten.

Nichtsdestotrotz gibt es eine Vielzahl an Publikationen, die sich mit dem Thema der Geruchsmessung durch Gassensoren beschäftigen. Die ersten Entwicklungen reichen dabei bis in die 1960er Jahre zurück, als Wilkens et al. den Einsatz unterschiedlicher Sensorelemente vorschlugen, um unterschiedliche Geruchsstoffe detektieren zu können (Wilkens et al., 1964). Später folgten weitere Arbeiten, in denen MOS-Sensoren als sensorisches Element vorgeschlagen wurden, oder der Begriff „eNase“ aufkam (Persaud et al., 1982; Gardner et al., 1994; Park et al., 2019). Seitdem sind eine Vielzahl an unterschiedlichen Systemen für verschiedenste Anwendungen entwickelt und Forschungsarbeiten dazu publiziert worden. Ein Beispiel stellt die Lebensmittelqualitätskontrolle dar (García-González et al., 2010; Luo et al., 2023; Anisimov et al., 2023; Ampuero et al., 2003; Loutfi et al., 2015). Weitere Einsatzfelder sind Diagnosesysteme im medizinischen Umfeld (Dragonieri et al., 2017; Farraia et al., 2019; Wilson, 2016; Sánchez et al., 2019), die Überwachung der landwirtschaftlichen und forstwirtschaftlichen Umwelt (Wilson, 2013), Sicherheitsanwendungen (Pobkrut et al., 2016; Giannoukos et al., 2016; Guaman et al., 2019), das Brauereiwesen (Ghasemi-Varnamkhasti et al., 2011), die Umweltanalyse (Capelli et al., 2014), oder sogar die Parfümindustrie (Gebicki et al., 2015). Auch sind einige solcher Systeme kommerziell erhältlich (Röck et al., 2008). Aufgrund der großen Menge an Arbeiten gibt dieser Abschnitt nur einen groben und allgemeinen Überblick über das Thema der Geruchsmessung durch Multigassensoren wieder. Weiterführende und tiefer gehende Informationen können in vielen weiteren Publikationen, u.a. in (Chiu et al., 2013; Cheng et al., 2021; Boeker, 2014; Patel, 2014; Wasilewski et al., 2019; Yan et al., 2015), und in den entsprechenden Zitationen (s.o.) gefunden werden.

2.3 Charakterisierung von Sensoren

Sensoren können für eine spezifische Anwendung auf die entsprechenden Zielmarker hin charakterisiert werden, um ihre Eignung entsprechend zu überprüfen. Dazu muss zunächst ein Sensor entsprechend seinen Spezifikationen in den Herstellerangaben ausgewählt werden. Da Hersteller meist keine Auskunft über die genaue Zusammensetzung der Sensorschichten liefern, sondern nur Anwendungsbereiche und Grenzwerte für die Sensoren nennen, können i.d.R. mehrere Sensoren ausgewählt werden. Diese müssen anschließend dann auf einem geeigneten Charakterisierungssystem getestet werden. Solche Charakterisierungssysteme können dabei vielfältig aufgebaut sein. Eine Möglichkeit besteht bspw. durch die Verwendung einer Gasmischanlage (GMA, engl. *gas mixing apparatus*, gelegentlich auch als Gasmischsystem, engl. *gas mixing system* GMS bezeichnet) (Souza et al., 2020; Helwig et al., 2014). Dabei wird ein oder es werden mehrere Zielmarker als Reinsubstanz in einem Trägergasstrom verdünnt und anschließend dem Gassensor in einem definierten Zeitraum präsentiert (Arendes et al., 2021; Arendes et al., 2022). Größere Zeiträume erlauben dabei die genaue Betrachtung des Ansprechverhaltens auf individuelle Marker und darauf aufbauend die Erstellung eines geeigneten Prognosemodells für die Zielmarker (Bastuck et al., 2018a).

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung eines GC-Systems. Dabei wird ein Sensor als Detektor einem Gaschromatographen nachgeschaltet. Durch die Verwendung von bekannten Mischungen kann nun der Sensor charakterisiert werden. Wird der Sensor parallel zu einem bestehenden Detektor wie bspw. einem MS geschaltet, ist zudem die Charakterisierung komplexer Gasmischungen direkt aus einer Zielprobe (bspw. über eine HS-Messung) möglich. Hierbei werden einzelne Peaks mit dem Sensor detektiert, parallel kann jedoch bei unbekannten Proben untersucht werden, ob und auf welche Bestandteile der Sensor wie reagiert. Die Kombination aus einem GC-MS/Sensor wird dabei *selective odorant measurement by multisensor array* (GC-SOMSA (Hofmann et al., 1997)), bzw. GC-SOMMSA (Schieberle et al., 1998), in dieser Arbeit im Folgenden mit GC-SOMSA abgekürzt) genannt. Im Folgenden wird nun näher auf diese beiden Möglichkeiten der Sensorcharakterisierung eingegangen.

2.3.1 Gasmischanlagen (GMA)

Eine GMA kann wie eine Verdünnungs- und Vermischungseinheit betrachtet werden, in der ein oder mehrere Zielmarker über eine oder mehrere Verdünnungsstufen in einem Trägergasstrom gemischt werden. Die Zielmarker können entweder aus einer Gasflasche mit Reinsubstanz direkt zugeführt werden (Arendes et al., 2021), durch Verdampfung aus einer Flüssigkeit zugeführt werden (McKelvey et al., 1957), oder mittels Permeationsröhrchen in einen Trägergasstrom

gegeben werden (Pascale et al., 2017). Zusätzlich wird bei einer GMA der Trägergasstrom über einen Massenflussregler (engl. *mass flow controller*, MFC) oder den Druck eingestellt, bei einigen Modellen können auch Temperatur und Feuchte eingestellt werden (Bastuck et al., 2018a; Richter et al., 2013; Endres et al., 1995; Souza et al., 2020). Grundsätzlich lassen sich alle GMAs in drei Kategorien entsprechend ihrer Flussregelungs- und Mischungseinheiten einordnen: Ventilbasierte GMAs, kapillarbasierte GMAs und MFC-basierte GMAs (Du et al., 2017). Ein Überblick über die selteneren ventilbasierten und kapillarbasierten GMAs ist im Anhang 8.1 zu finden, die moderneren MFC-basierten werden im Folgenden kurz beschrieben.

MFC-basierte Gasmischanlagen

Bei auf Massenflussregelung beruhenden GMAs sorgt die Zusammenführung unterschiedlich großer Probengasströme in den Trägergasstrom für die gewünscht Zielgaskonzentration. Dabei können je nach Anzahl der verwendeten MFCs auch mehrere Gase angeschlossen werden, um eine Gasmischung zu erstellen. Häufig werden zudem kurze Mischelemente zwischengeschaltet, um einen einheitlichen Zielgasstrom zu erreichen (Endres et al., 1995; Kennedy et al., 2003; Kalmani et al., 2009; Kneer et al., 2014; Du et al., 2017). Dabei können unterschiedliche und teilweise mehrere Detektoren gleichzeitig angeschlossen und charakterisiert werden (bspw. Kneer et al., 2014 mit bis zu 40 verschiedenen sensitiven Schichten). Auch kann teilweise eine Referenzanalytik nachgeschaltet werden (Endres et al., 1995). Zusätzlich diesen zur Charakterisierung von Detektoren entwickelten GMAs gibt es auch speziell nur für eine Anwendung (siehe Tabelle 2) entwickelte Systeme (Bei et al., 2014; Amoah et al., 2017; Honeycutt et al., 2019; Souza et al., 2020).

Besonders erwähnenswert sind außerdem die Arbeiten von Ruhland und Kollegen, die eine GMA zur Untersuchung und Nachstellung von industriellen Abgasen für deren Wiederverwendung konzipiert haben. Dabei besteht die Anlage aus vier Bauteilen. Zunächst gibt es zwei Mischeinheiten, die hier je zwei Verdünnungsstufen darstellen können, außerdem eine Verdampfungseinheit, die aus drei Kammern besteht und so Flüssigkeiten und Wasser zur Luftbefeuchtung verdampfen und in den Gasstrom einleiten kann. Das letzte Bauteil bildet eine Permeationseinheit, um Spurengase (auch aus Feststoffen) in den Trägergasstrom einbringen zu können. Um ein Auskondensieren zu vermeiden ist die GMA mit einem heizbaren Rohrsystem (30 °C – 250 °C) ausgestattet. Zusätzlich lässt sich auch hier eine Referenzanalytik (bspw. in Form von PTR-TOF MS, oder GC-MS) nachschalten (Gómez et al., 2020; Pollok et al., 2022). Schütze und Kollegen haben zur Charakterisierung von Sensoren ebenfalls mehrere komplexe, flexible und hoch adaptive GMAs entwickelt. Diese beruhen ebenfalls auf MFCs und besitzen eine zweistufige Verdünnung.

Tabelle 2: Übersicht von Veröffentlichungen MFC-basierter Gasmischanlagen.

Publikation	Anwendung	Beschreibung
(Endres et al., 1995)	Sensorcharakterisierung	• 2 Gase (aus 7 wählbar, Flaschenversorgung) • Bubbler • Diffusionsrohre • Nachgeschaltete Referenzanalytik mögl.
(Kennedy et al., 2003)	Sensorcharakterisierung	• 3 Gase (Flaschenversorgung) • Kein Mischelement (da Sensorkammer 120 cm³)
(Kalmani et al., 2009)	Detektorcharakterisierung	• 4 Gase • Diffusionsrohre
(Bei et al., 2014)	Wachstum von Zellkulturen	• Atmosphäregase (Flaschenversorgung) • Diffusionsrohre
(Helwig et al., 2014)	Sensorcharakterisierung	• (siehe Arendes 2022)
(Kneer et al., 2014)	Sensorcharakterisierung	• 4 Gase (Flaschenversorgung) • Variabler Trägergasstrom (Bubbler, O₂/N₂-Verhältnis) • Kein Mischelement
(Spinelle et al., 2013)	Sensorcharakterisierung (Ozonmessungen)	• Flaschenversorgung • Bubbler • Ringsystem (Regelkreis)
(Amoah et al., 2017)	Reifungszustandsbeobachtung	• 2 Gase (Flaschenversorgung) • Bubbler • Kein Mischelement
(Du et al., 2017)	Sensorcharakterisierung	• 3 Gase • runde Gasverwirbelungseinheit
(Leidinger et al., 2018)	Sensorcharakterisierung	• (siehe Arendes 2022)
(Honeycutt et al., 2019)	Sensorcharakterisierung (Vergleich)	• 2 Gase (Methan, CO₂, Flaschenversorgung). • Kein Mischelement
(Souza et al., 2020)	Formaldehydmessungen	• 1 Gas (Flaschenversorgung) • Kein Mischelement • Heizbare Rohre (80 °C; verhindern Polymerisierung)
(Gómez et al., 2020)	Analyse von Treibhausgasen und deren Nachstellung	• 2 Gasmischeinheiten (zweistufig) • Dreikammerige Verdampfungseinheit (Flüssigkeiten und Wasser) • Permeationsofen (Spurengasanalytik und Feststoffe) • Heizbare Rohre (30 °C – 250 °C)
(Arendes et al., 2021)	Sensorcharakterisierung	• (siehe Arendes 2022)
(Pollok et al., 2022)	Analyse von Treibhausgasen und deren Nachstellung	• (siehe Gomez et al. 2020)
(Arendes et al., 2022)	Sensorcharakterisierung	• 6-18 Gase (Flaschenversorgung) • Bubbler • Permeationsofen • Diffusionsrohre

Zusätzlich sind auch separat schaltbare Permeationsröhrchen für Spurengase und eine Befeuchtungseinheit für einen definierten Feuchtigkeitsstrom verbaut. Abhängig vom Aufbau

können 6 – 18 verschiedene Gase angeschlossen und bis in den sub-ppb Bereich verdünnt werden. Ein Mischrohr an jeder Verdünnungseinheit sorgt für ein homogenes Gasgemisch (Helwig et al., 2014; Leidinger et al., 2018; Arendes et al., 2021; Arendes et al., 2022). Final haben Spinelle et al. eine besondere Art der GMA entwickelt. Sie nutzen MFCs und eine Befeuchtungseinheit, um feuchte Probenluft in ein O-förmiges Ringsystem einzuleiten. Ein Wärmetauscher und ein Referenzanalysesystem ermöglichen dabei eine Betriebsweise in einem Regelkreis (Spinelle et al., 2013; Sauerwald et al., 2018b). Eine Übersicht über die verschiedenen Systeme ist in Tabelle 2 gegeben.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass die GMAs aus einigen Hauptbestandteilen bestehen. Zur Gasversorgung wird meist Flaschengas, oder eine evaporierte Flüssigkeit (verdampfungs-, oder permeationsinduziert) verwendet. Eine Flussregulationseinheit (Ventile, Kapillaren, oder MFCs) verdünnen die Zielgase in einen Trägergasstrom. Oft sind zudem noch Befeuchtungseinheiten (Bubblers) für eine Feuchte und Mischelemente für eine homogene Testgasbeschaffenheit verbaut. Teilweise sind die Rohrsysteme heizbar. Sensoren können so auf einzelne Gaskomponenten hin charakterisiert werden. Ein generelles Schema einer GMA ist in Abbildung 3 dargestellt.

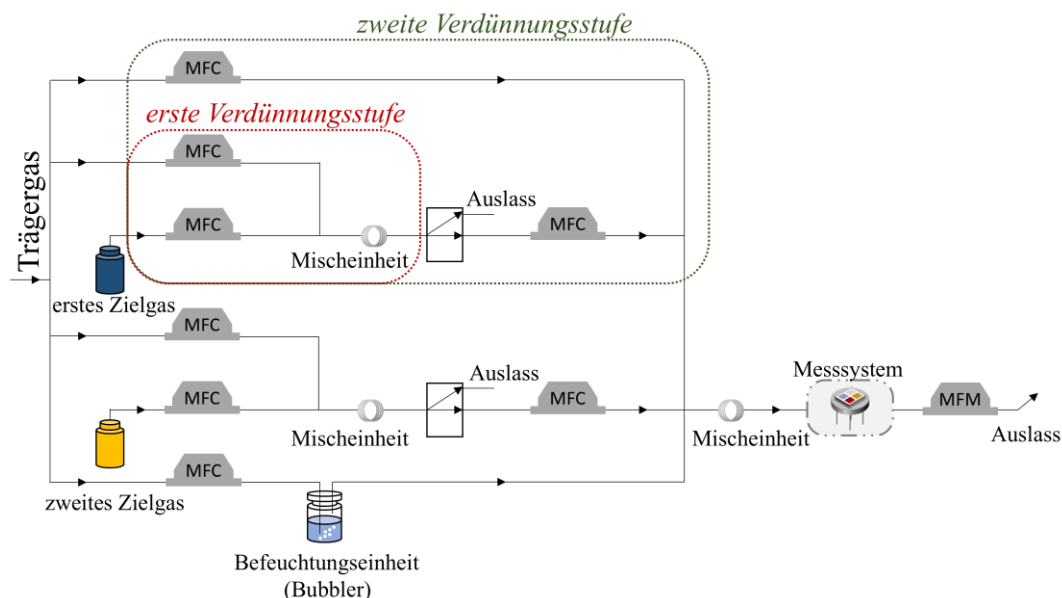


Abbildung 3: Generelles Schema eines funktionellen Aufbaus von Gasmischanlagen. MFC = engl. *mass flow controller* (Massenflussregler) und MFM = engl. *mass flow meter* (Massenflussmesser).

2.3.2 GC-SOMSA

Eine andere, bisher nicht ganz so weit verbreitete Möglichkeit, Sensoren zu charakterisieren, besteht in der Verwendung eines GC-SOMSA Systems. Vom Grundprinzip her wird dabei ein Sensor mithilfe eines Splits parallel zu einem Detektor wie bspw. einem MS (oder einem FID, WLD, etc.) hinter eine GC-Trennsäule geschaltet. Während der eine Anteil des Eluats der Trennsäule dann über den konventionellen Detektor fließt, kann der andere Teil des Eluats über den Sensor fließen. Bei gleichem Ausgangsdruck und gleicher Kapillarsäulendimension der Verbinder vom Split zum jeweiligen Detektor erfolgt die Detektion parallel. Der parallel geschaltete Sensor ermöglicht dann die zeitaufgelöste Einzelmoleküldetektion, und die Sensorsignale können mit der entsprechenden Molekülreferenz (Massenspektren im MS, Signalmuster im FID, oder WLD, etc.) korreliert werden (Hofmann et al., 1997; Kohl et al., 2000). Dadurch kann ein komplexes Stoffgemisch aufgetrennt werden, während gleichzeitig eine Charakterisierung der Sensorantwort auf die einzelnen Stoffkomponenten durchgeführt wird. Durch den Einsatz mehrerer Sensoren kann zudem eine gleichzeitige Charakterisierung aller Sensoren auf eine Probe hin viel Zeit sparen und damit den bestgeeigneten Sensor für eine Anwendung identifizieren. Eine allgemeine Skizze eines GC-SOMSA Aufbaus ist in Abbildung 4 zu sehen.

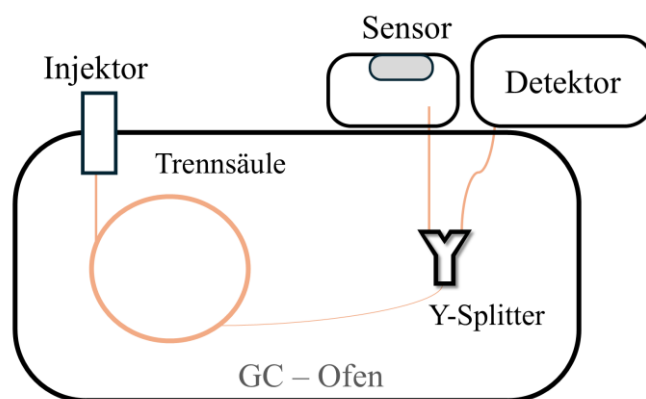


Abbildung 4: Skizze eines GC-SOMSA Aufbaus. Schema entnommen wie in der Literatur (Hofmann et al., 1997; Schieberle et al., 1998; Kohl et al., 2000) beschrieben, Detektor kann variieren (bspw. Flammenionisationsdetektor, Wärmeleitfähigkeitsdetektor, oder Massenspektrometer), siehe Tabelle 3.

Das erste GC-SOMSA System wurde in den späten 1990er Jahren von Hofmann et al. entwickelt. Dabei ging es um die Charakterisierung eines Sensors bezüglich frischer und ranziger Butter. Im Einzelnen sollten Rekombinanten des Geruchs ranziger Butter für eine schnelle Sensorcharakterisierung getestet werden. Dazu wurde ein bestehendes GC-MS/O System genommen und ein Sensorarray auf den Olfaktometrieport montiert (Hofmann et al., 1997). Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit den Back- und Röstprozess während der Brotproduktion. Dabei sollten geeignete Aromastoffe identifiziert und als Qualitätsmarker während des Brotbackens herangezogen werden. Ein damit als geeignet charakterisierter Sensor könnte so

anschließend den Prozess automatisch überwachen (Schieberle et al., 1998; Kohl et al., 2001b). Ähnliche Prozesse wurden auch während des Kaffeeröstens betrachtet (Hofmann et al., 2002). Gleichzeitig ermöglichte die Verwendung unterschiedlicher Halbleitermetalloxide die Charakterisierung des Ansprechverhaltens der Sensorschichten auf unterschiedliche chemische Molekülklassen (Kohl et al., 2000). Eine weitere Arbeit bezieht sich auf die Untersuchung von Insektenpheromonen und die verschiedenen Sensorreaktionen darauf, um eine *in-situ* Analyse der Pheromone für eine Schädlingsbekämpfung im Weinbau zu ermöglichen (Wehrenfennig et al., 2012). Einen Überblick über die verschiedenen GC-SOMSA Systeme ist in Tabelle 3 dargestellt.

Neben dem klassischen GC-SOMSA System gibt es zudem auch weitere Systeme, die einen oder mehrere Sensoren mit einer GC und einem weiteren Detektor koppeln können, um die Sensoren zu charakterisieren. So kann bspw. die Arbeit von Bauersfeld und Kollegen zur Fruchtreifeüberwachung auch als Sensorcharakterisierungssystem betrachtet werden. Dabei wurden selbstentwickelte Sensorarrays in einer 4 mL Sensorkammer auf verschiedene Fruchtqualitätsmarker wie Ethylacetat, Ethen und Aceton charakterisiert (Bauersfeld et al., 2008; Bauersfeld et al., 2009; Bauersfeld et al., 2011; Bauersfeld et al., 2019). Wichtig ist hierbei zu erwähnen, dass kein paralleler zweiter Detektor geschaltet wurde und sich die Charakterisierung auf die Betrachtung der Sensorantwort auf die Fruchtqualitätsmarker bezieht. Da jedoch mehrere Sensoren charakterisiert und miteinander verglichen wurden und ein zweiter Detektor nachrüstbar scheint, ist eine Erwähnung in diesem Kontext dennoch sinnvoll. Ein System von Povarov et al. nutzte dagegen einen konventionellen GC mit einem FID und einer parallel geschalteten Sensorkammer, um selbst entwickelte Sensoren mit klassischen Detektoren vergleichen zu können (Povarov et al., 2016). Für die Aromaanalyse von nativem Olivenöl wurde ein GC-FID System entwickelt, in dem ein kommerzielles Sensorarray (18 MOS-Sensoren, verteilt auf drei Kammern) parallel zum FID geschaltet wurde (García-González et al., 2010). Auch wenn hier nur ein kommerzielles Sensorarray mit dem Ziel einer Dateninterpretation aller Sensorantworten erforscht wurde, kann das System durch den Vergleich der einzelnen Sensorantworten, oder durch den Einbau einzelner Sensoren anstelle des kommerziellen Sensorarrays auch als Sensorcharakterisierungssystem gewertet werden. Mit dem Ziel, Sensoren für eine medizinische, nichtinvasive Diagnostik testen zu können, entwickelten Gould et al. ein GC-MS System, bei dem parallel zum MS eine Sensorkammer angebracht ist. Dabei wurden humane Proben wie Atemgas, Stuhl-, oder Urinproben auf Krankheitsmarker wie bspw. Ethanol, Aceton, oder Disulfid untersucht (Gould et al., 2017). Auch Brieger et al. nutzten ein klassisches GC-SOMSA System zur Charakterisierung von Sensoren. Dazu wurde ein GC-MS mit separat entwickelten Flussrestriktionen ausgestattet, um einen parallelen Probenstrom an beiden Detektoren zu gewährleisten (Brieger et al., 2022). Eigene Arbeiten zum GC-SOMSA sind in Kapitel 4.3 näher beschrieben, eine Übersicht ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Arbeiten zu GC-SOMSA und ähnlichen Systemen.

Publikation	Anwendung	GC-SOMSA Systemaufbau
(Hofmann et al., 1997)	Sensorcharakterisierung Aromadetektion (Butter)	GC-FID und 1:1 Split auf Sensorkammer aus Messing (1,8 mL Volumen und 7 Sensoren)
(Schieberle et al., 1998)	Sensorcharakterisierung Aromadetektion Brotröstaromen	(siehe Hofmann et al. 1997)
(Kohl et al., 2000)	Sensorcharakterisierung Einfluss chemischer Gruppen auf Sensorsignalantworten	(siehe Hofmann et al. 1997)
(Hofmann, 2000)	Populärwissenschaftlicher Übersichtsartikel zur Geruchsdetektion mit Sensoren	(siehe Hofmann et al. 1997)
(Kohl et al., 2001b)	Aromaverlaufsdetektion von Brotröstaromen	(siehe Hofmann et al. 1997)
(Hofmann et al., 2002)	Aromadetektion während des Kaffeeröstens	(siehe Hofmann et al. 1997)
(Bauersfeld et al., 2008)	Lebensmittelüberwachung	➤ Kein klassisches GC-SOMSA System ➤ Kombination eines GCs mit Sensorarray (4 Sensoren, 4 mL Volumen) ➤ Pumpengesteuerte Ansauginjektion
(Bauersfeld et al., 2009)	Lebensmittelüberwachung	(siehe Bauersfeld et al. 2008)
(García-González et al., 2010)	Lebensmittelüberwachung	➤ GC-FID und 1:1 Split auf Sensorarray ➤ Kommerzielles Sensorarray (18 Sensoren in drei Kammern) ➤ Make-Up Strom schaltbar
(Bauersfeld et al., 2011)	Lebensmittelüberwachung	(siehe Bauersfeld et al. 2008)
(Wehrenfennig et al., 2012)	Sensorcharakterisierung Insektenpheromonmessung	➤ GC-MS mit 1:1 Split auf Sensorkammer (siehe Hofmann et al. 1997). ➤ Make-Up Strom schaltbar ➤ Einbau einer EAD*.
(Povarov et al., 2016)	Sensorcharakterisierung	➤ GC-FID oder GC-WLD mit 3-Wegeventil auf Sensorkammer (4 Sensoren; zwei 8 cm Quarzrohre mit 11 mm ID** am Sensor und 3 mm ID** an der Trennsäule). ➤ Vergleich einer Kapillarsäule mit einer gepackten Trennsäule
(Gould et al., 2017)	Sensorcharakterisierung (Medizinische Diagnostik)	➤ GC-MS mit 1:1 Split auf Sensorkammer (1 Sensor, 5 mL) ➤ Synthetische Luft als Spülgas in der Kammer
(Bauersfeld et al., 2019)	Lebensmittelüberwachung	(siehe Bauersfeld et al. 2008)
(Brieger et al., 2022)	Sensorcharakterisierung	➤ GC-MS mit Split auf Sensorkammer (1 Sensor, Volumen unbekannt) ➤ Make-Up Strom schaltbar
(Koehne et al., 2024d) (Koehne et al., 2025)	Sensorcharakterisierung	➤ GC-MS/O mit 1:1:1 Split auf Sensorkammer (2 Sensoren auf je 25 mm³) ➤ Make-Up Strom schaltbar ➤ Sensorkammer heizbar

*EAD = elektro-antennographische Detektion (engl.: electro-antennographic detection)

**ID = Innendurchmesser

Abschließend kann daher festgehalten werden, dass das GC-SOMSA System eine Kombination aus konventioneller GC mit entsprechendem Detektor (meist MS) und einer Sensorkammer mit einem oder mehreren Sensoren ist. Es dient der schnellen Charakterisierung von Gassensoren und deren Reaktion auf komplexe Proben.

2.4 MOS-Sensoren als Gaschromatographiedetektor

Aufgrund der immer wichtiger werdenden automatisierten Überwachung von Prozessen und Produktzuständen gewinnen MOS-Sensoren als Detektoren zunehmend an Bedeutung (siehe Kapitel 1). So wurde die Kombination aus GC und MOS-Sensoren daher bereits in den verschiedensten wissenschaftlichen Veröffentlichungen erforscht und publiziert. Ein Überblick der verschiedenen Publikationen ist in Tabelle 4 gegeben. Grob können dabei vier Anwendungsfelder für solche GC-Sensorsysteme ausgemacht werden: die medizinische Diagnostik, die industrielle Produktüberwachung bzw. Prozesskontrolle, die Luftqualitätskontrolle und im erweiterten Sinne die Sensorcharakterisierung. Die Entwicklung der GC-Sensorsysteme erfolgte dabei meist spezifisch auf die jeweilige Anwendung hin.

Tabelle 4: Übersicht verschiedener Publikationen mit GC-Sensorsystemen unter Verwendung von MOS-Sensoren nach Anwendungsgebiet sortiert.

Trennsäulentyp	Anwendungsgebiet			
	Medizinisch	Lebensmittel- /Prozessindustrie	Luftqualität	Charakterisierung von Sensoren
<i>Kapillarsäule</i>		(Bauersfeld et al., 2008)		(Meng et al., 2015)
	(Aggio et al., 2016)			(Gao et al., 2020)
	(Dobrokhotov et al., 2019)	(Bauersfeld et al., 2009)		(Brieger et al., 2022)
	(Shepherd et al., 2014)	(Bauersfeld et al., 2011)	(Dobrokhotov et al., 2019)	(Povarov et al., 2016)
	(Khalid et al., 2013)	(García-González et al., 2010)	(Larin et al., 2018)	(Hofmann et al., 1997)
	(Gould et al., 2017)			(Gould et al., 2017)
	(McGuire et al., 2014)	(Köhne et al., 2021; Koehne et al., 2023)		(Bauersfeld et al., 2008) (Bauersfeld et al., 2009) (Bauersfeld et al., 2011)
<i>MEMS-Säule*</i>	(Gregis et al., 2018)	(Sklorz et al., 2013)		
	(Tzeng et al., 2016)	(Sklorz et al., 2010)	(Zampolli et al., 2009)	
	(Han et al., 2023)	(Janssen et al., 2013)	(Sun et al., 2018)	
		(Janssen et al., 2014b)		
<i>Gepackte Säule</i>		(Lee et al., 2020)		
	(Jung et al., 2018) (Jung et al., 2022)	(Lucklum et al., 2015) (Zaidi et al., 2016)		(Povarov et al., 2016)
<i>Multikapillarsäule</i>	(McGuire et al., 2014)		(Alinoori et al., 2018)	

*MEMS = mikroelektromechanische Systeme

Grundsätzlich können alle publizierten Systeme ähnlich einem konventionellen GC-System in drei verschiedene Komponenten entlang der Analysekette unterteilt werden. Dabei handelt es sich um die Injektion (hier meist mit einem Präkonzentrator oder mit einer Probenschleife realisiert), die Trennung (über chromatographische Trennsäulen) und die in diesen Fällen sensorbasierte Detektion (siehe auch Kapitel 2.1). Zusätzlich kann nach der Art der Trennsäule unterschieden werden. So können Komponenten wie bspw. geätzte Trennsäulen (MEMS-Komponente), gepackte Trennsäulen, oder μ s-Kapillarsäulen verwendet werden. Teilweise existieren auch Mischsysteme. Im Folgenden soll daher näher auf die bereits publizierten Arbeiten entsprechend ihrer Anwendungsfelder und ihres Aufbaus eingegangen werden (Tabelle 4).

2.4.1 Medizinische Anwendungsfelder

Eine sehr häufig berichtete Anwendung ist die nicht-invasive, medizinische Diagnostik. Sie stellt eine risikoarme und schnelle Methode zu Erkennung menschlicher Krankheiten aus Urin-, Stuhl-, oder Atemgasproben dar. Beispielsweise wurden daher GC-Sensorsysteme entwickelt, bei denen unter Verwendung einer gepackten Trennsäule der Blutholesteringehalt über Isopren im Atem bestimmt werden kann (Jung et al., 2022), oder metabolische Erkrankungen über Aceton im Atem detektiert werden (Jung et al., 2018). Auch kann die Isoprendetektion dazu verwendet werden, Erkrankungen der Leber über den Atem zu erkennen (Han et al., 2023). Lungenkrebs kann frühzeitig über geeignete Krebsmarker mit einem auf MEMS-Technik beruhenden GC-Sensorsystem detektiert werden (Tzeng et al., 2016; Gregis et al., 2018). Dabei weisen die für diese Anwendungen entwickelten Geräte kurze Analysezeiten (<160 s) auf. Neben diesen speziell entwickelten Geräten gibt es unter Verwendung einer Kapillarsäule und eines PC auch ein allgemeiner entwickeltes System, bei der neben Atemgasen auch Erdgas und die Luftqualität überwacht werden können (Dobrokhoto et al., 2019). Dabei werden jedoch höhere Analysezeiten von 12,5 min notwendig.

Ratcliff, Costello und Kollegen haben dagegen GC-Sensorsysteme vor allem für die Diagnostik aus Stuhl- und Urinproben entwickelt (Shepherd et al., 2014; Khalid et al., 2013; Gould et al., 2017; McGuire et al., 2014; Aggio et al., 2016). Dabei werden jedoch überwiegend längere Analysezeiten (40 – 65 min) benötigt. Diese Systeme bestehen aus Kapillarsäulen, klassischen GC-Öfen und konventionellen Injektionssystemen (gasdichte Spritze/Autosampler). Zusätzlich wurden selbst entwickelte Sensoren verbaut und getestet. Neben der Erkennung von Blasenkrebs (Khalid et al., 2013; Aggio et al., 2016) wurde auch die Eignung der Systeme zur Diagnose von gastrointestinalen Erkrankungen (Shepherd et al., 2014; McGuire et al., 2014) untersucht. Eine Besonderheit besteht dabei in der Arbeit von McGuire, der zusätzlich zu einer konventionellen Kapillarsäule auch eine Multikapillarsäule (leicht schlechteres Ergebnis bei dafür kürzeren

Analysezeiten) untersucht hat. Eine Übersicht der jeweils entwickelten Geräte und deren Spezifikationen ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Überblick verschiedener GC-MOS Systeme für medizinische Anwendungen.

Publikation	Anwendung	Injektion	Trennsäule	Sensor	Analysezeit
(Jung et al., 2022)	Isopren, (Blutcholesterol)	Probenschleife	Gepackte Säule (90 cm Länge, 0.4 cm ID ^a)	Eigenanfertigung (In ₂ O ₃)	160 sec
(Jung et al., 2018)	Aceton (Atem)	Probenschleife	Gepackte Säule (20 cm Länge, 0.15 cm ID ^a)	Eigenanfertigung (ZnO)	110 sec
(Han et al., 2023)	Isopren (Atem für Lebererkrankungen)	Injektionsport / gasdichte Spritze; μ PC ^b , mit Probenbeutel kombinierbar	μ Säule (3 m Länge, 200 x 100 μ m)	Eigenanfertigung (In ₂ O ₃)	20 min (ohne Probennahmezeit beim PC ^b)
(Tzeng et al., 2016)	Lungenkrebsdetektion (Atem)	μ PC ^b	μ Säule (3 m Länge, 100 x 250 μ m)	Eigenanfertigung, Sensorarray (4 Sensoren)	300 sec
(Gregis et al., 2018)	Lungenkrebsdetektion (Atem)	μ PC ^b	μ Säule (5 m Länge, 100 x 100 μ m)	SGX SENSORTECH (MICS-5524)	75 sec (plus Probennahmezeit, 5-30 min)
(Gould et al., 2017)	Sensor-validierung Atemgasanalyse, Stuhlprobenanalyse and <i>E. coli</i> HS ^c	SPME ^d	Kapillarsäule (60 m Länge, 0.52 mm ID ^a)	Eigenanfertigung (ZnO/SnO ₂)	30 min (GC-Lauf), 30 min (Probennahme), 3 min (Desorption)
(Khalid et al., 2013)	Blasenkrebsdetektion	Injektionsport / gasdichte Spritze	Kapillarsäule (30 m Länge, 0.32 mm ID ^a)	Eigenanfertigung (ZnO/SnO ₂)	42 min
(Aggio et al., 2016)	Blasen- und Prostatakrebsdetektion	Injektionsport / gasdichte Spritze	Kapillarsäule (30 m Länge, 0.32 mm ID ^a)	Eigenanfertigung (ZnO/SnO ₂)	42 min
(Shepherd et al., 2014)	Stuhlprobenanalyse (Darmrentzündung)	Injektionsport / Autosampler	Kapillarsäule (30 m Länge, 0.32 mm ID ^a)	Eigenanfertigung (ZnO/SnO ₂)	65 min
(McGuire et al., 2014)	Stuhlprobenanalyse (<i>Clostridium Difficile</i>)	Injektionsport	a) Kapillarsäule (30 m Länge, 0.32 mm ID ^a)	Eigenanfertigung (ZnO/SnO ₂)	a) 55 min
			b) Multikapillarsäule (1 m Länge, 1200 Kapillaren, 40 μ m ID ^a)		b) 40 min
(Dobrokhotov et al., 2019)	Gasanalytik (Atemgas, Erdgas, Innenraumluft)	PC ^b	Kapillarsäule (30 m Länge, ID unbekannt)	Eigenanfertigung, Sensorarray (4 Sensoren)	12.5 min

^aID = Innendurchmesser

^bPC = Präkonzentrator (engl. pre-concentrator; μ bedeutet auf Siliziumwafer geätzt)

^cHS = headspace (Probennahme aus dem Kopfraum über einer Probe)

^dSPME = Festphasenmikroextraktion (engl. solid phase micro extraction)

2.4.2 Industrielle Produktüberwachung und Prozesskontrolle

Neben der Anwendung im medizinischen Bereich wird vor allem von einer industriellen Produktüberwachung und Prozesskontrolle mittels GC-Sensorsystemen berichtet, um ressourcenschonend arbeiten zu können. So haben Lang und Kollegen bspw. an der Ethenüberwachung geforscht, um die Reifung klimakterischer Früchte zu überwachen und Abfälle durch fehlerhafte Lagerungen/Transporte zu vermeiden (Sklorz et al., 2010; Sklorz et al., 2013; Janssen et al., 2013; Janssen et al., 2014b; Lucklum et al., 2015; Zaidi et al., 2016). Neben einer gasdichten Spritze wurde dabei eine geätzter μ PC verwendet, um das nur in geringen Konzentrationen vorliegende Ethen ausreichend aufzukonzentrieren. Eine ebenfalls geätzte μ Säule diente der Auftrennung vor allem von Feuchtigkeit als störender Größe bei gleichzeitig sehr geringem Platzverbrauch. Ziel war die Entwicklung eines Messsystems für Container, um den Transport der Früchte zu überwachen („intelligenter Container“). Außerdem wurden zum Vergleich zu den μ Säulen auch stereolithographisch gefertigte und entsprechend gepackte Trennsäulen getestet (Lucklum et al., 2015; Zaidi et al., 2016). Zur Detektion wurde jeweils ein kommerzieller SnO_2 MOS-Sensor verwendet. Ein weiteres eigenes System entstand im Laufe dieser Arbeit und wird in Kapitel 5.2 und 6.3 dargestellt (Köhne et al., 2021; Koehne et al., 2023).

Wöllenstein und Kollegen haben dagegen einige Systeme für die Detektion von Aromastoffen während der Lebensmittelverarbeitung entwickelt. Da hier in kontinuierlichen Prozessen eine klassische Injektion über eine gasdichte Spritze nicht möglich ist, wurde eine Art pumpengesteuerter Ansaugmechanismus mittels einer Probenschleifen realisiert. Nachgeschaltet einer f_s -Kapillarsäule wurde ein Sensorarray bestehend aus kommerziellen und selbst entwickelten Sensoren für die Detektion verwendet. Aromastoffe konnten so in 10 min bis in den ppb-Bereich hinein detektiert werden (Bauersfeld et al., 2008; Bauersfeld et al., 2009; Bauersfeld et al., 2011). Es gibt ebenfalls eine Arbeit zu Aromastoffe aus Olivenöl, die mittels eines eigens dafür entwickelten GC-Sensorsystems auf Basis kommerzielle Bauteile detektiert wurden (García-González et al., 2010). Im Bereich der Prozesskontrolle wurde ein miniaturisiertes System zur Überwachung des in Transformatorenöl gelösten Acetylgehaltes in Echtzeit entwickelt (Lee et al., 2020). Eine Übersicht der einzelnen Veröffentlichungen mit deren speziell entwickelten Geräte und deren Spezifikationen ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Übersicht über die verschiedenen GC-MOS Systeme im Lebensmittelumfeld.

Publikation	Anwendung	Injektion	Trennsäule	Sensor	Analysezeit
(Sklorz et al., 2010)	Ethen (Fruchtreife)	Gasdichte Spritze / μ PC ^a	μ Säule (75 cm Länge, 1 mm x 820 μ m)	Kommerzieller SnO ₂ Sensor	100 min
(Janssen et al., 2013)	Ethen (Fruchtreife)	Gasflaschen – MFC ^b / μ PC ^a	a) μ Säule, gepackt mit CSII (50 cm Länge, 1 x 0.9 mm) b) μ Säule gepackt mit C1000 (75 cm Länge, 1 x 0.9 mm)	Feuchtesensor MOS-Sensor (SnO ₂)	22 min (Probennahme) 10 min (Desorption) 20 min* (GC-Lauf) *(Zeit nicht näher genannt, bei 12 000 Proben und einer Abtastrate von 100 ms geschätzt)
(Janssen et al., 2014b)	Ethen (Fruchtreife)	Gasflaschen – MFC ^b / μ PC ^a	a) μ Säule gepackt mit CSII (50 cm Länge, 1 x 0.9 mm) b) μ Säule gepackt mit C1000 (75 cm Länge, 1 x 0.9 mm)	Feuchtesensor MOS-Sensor (SnO ₂)	22 min (Probennahme) 10 min (Desorption) 20 min* (GC-Lauf) *(Zeit nicht näher genannt, bei 12 000 Proben und einer Abtastrate von 100 ms geschätzt)
(Sklorz et al., 2013)	Ethen (Fruchtreifung), niedermolekulare Kohlenwasserstoffe	Gasdichte Spritze	μ Säule (75 cm Länge, 1 mm x 0.8 mm)	SnO ₂ Sensor (AS-MLK; Applied Sensors) und ein Temp. / Feuchte-Sensor (SHT 15, Sensirion)	20 °C GC: 50 min 65 °C GC: 8.3 min.
(Lucklum et al., 2015)	Ethen (Fruchtreife)	Septum/Injektion (gasdichte Spritze) / μ PC ^a	Gepackte, 3D-gedruckte Säule a) 36 cm Länge, 1 mm ID ^c b) 45 cm Länge, 1 mm ID ^c	SnO ₂ Sensor	Bis zu 2000 sec
(Zaidi et al., 2016)	Ethen (Fruchtreife)	PC ^a	Wie Lucklum 2015	SnO ₂ Sensor	3750 sec
(Koehne et al., 2023)	Ethen (Fruchtreife)	Gasdichte Spritze	Kapillarsäule (30 m Länge, 0.32 mm ID ^c)	SGP 40 (Sensirion) Flow Evo F3 (smartGAS)	8 min
(Bauersfeld et al., 2008)	Lebensmittelüberwachung (Aromen)	Probenschleife	Kapillarsäule	Kommerzieller Sensor (Figaro, TGS 2620); Eigenanfertigung: SnO ₂ , WO ₃ , SnO ₂ /Pt, CTO	5-10 min
(Bauersfeld et al., 2009)	Lebensmittelüberwachung (Aromen)	Probenschleife	Kapillarsäule	Kommerzieller Sensor (Figaro, TGS 2620); Eigenanfertigung: SnO ₂ , WO ₃ , SnO ₂ /Pt, CTO	5-10 min
(Bauersfeld et al., 2011)	Lebensmittelüberwachung (Aromen)	Probenschleife	Kapillarsäule	Eigenanfertigung: SnO ₂ , WO ₃ , SnO ₂ /Pt, CTO	5-10 min
(García-González et al., 2010)	Qualitätskontrolle (Olivenöl)	Tenax und Thermodesorptions-einheit	Kapillarsäule (60 m Länge, 0.25 mm ID ^c)	Alpha MOS Fox 4000 Sensor array	90 min

(Lee et al., 2020)	Acetylendetektion (Prozessüberwachung)	Probenschleife	Gepackte Säule (90 cm Länge, 0.1 mm ID ^c)	Eigenanfertigung: SnO ₂ -nanorod Sensor	2 min
--------------------	---	----------------	---	--	-------

^aPC = Präkonzentrator (engl. pre-concentrator; μ bedeutet auf Siliziumwafer geätzt)

^bMFC = Massenflussregler (engl. mass flow controller)

^cID = Innendurchmesser

2.4.3 Luftqualitätsüberwachung

Eine weitere klassische Anwendung für GC-Sensorsysteme ist die Luftüberwachung, innen wie außen. Dabei sollen vor allem toxische VOCs bereits in geringen Dosen detektiert werden, um gesundheitliche Beeinträchtigungen zu vermeiden. In der Innenraumlufte geht es dabei besonders um Stoffe wie Formaldehyd, welche u.a. aus Möbeln emittieren. Bei der Außenluft sind vor allem Abgase aus Verbrennungsprozessen, wie BTEX, die im Straßenverkehr, oder auch in der Industrie entstehen, von Interesse. So nutzte Zampolli et al. μ PCs und μ Säulen, um ein autonomes System zur Überwachung der Außenluft zu entwickeln. Selbst gebaute Sensoren ermöglichen so im Zusammenspiel mit den anderen Komponenten ein Detektionslimit von 0,1 ppb BTEX (Zampolli et al., 2009).

Tabelle 7: Überblick über die verschiedenen Publikationen zu GC-MOS Systemen in der Luftqualitätskontrolle.

Publikation	Anwendung	Injektion	Trennsäule	Sensor	Analysezeit
					55 min (Probennahme)
(Zampolli et al., 2009)	Außenluftqualitätskontrolle (BTEX)	μ PC ^a	μ Säule (50 cm Länge, 0.8 mm ² Querschnitt)	Eigenanfertigung: vier gleiche SnO ₂ Sensoren	5 min (Injektion) 12 min (GC-Lauf)
(Sun et al., 2018)	Umweltgase (Benzol)	Probenröhrchen (1 mL)	μ Säule (1.6 m Länge, 1.2 mm x 0.6 mm)	Eigenanfertigung: Sensorarray aus vier SnO-SnO ₂ Sensoren	100 min
(Larin et al., 2018)	Innenraumluftequalitätskontrolle (BTEX)	PC ^a	Kapillarsäule (30 m Länge, 0.53 mm ID ^b)	Eigenanfertigung: SnO ₂ , SnO ₂ /Pd, SnO ₂ /Au, SnO ₂ /Pd/Au	11 min
(Dobrokhotov et al., 2019)	Gasanalyse (Atemgas, Erdgas, Innenraumlufte)	PC ^a	Kapillarsäule (30 m Länge, ID ^b unbekannt)	Eigenanfertigung: Sensorarray mit vier Sensoren	12,5 min
(Alinoori et al., 2018)	Innenraumluftequalitätskontrolle	Probenkammer (2.5 mL)	Multikapillarsäule (1200 Kapillaren; 10 cm Länge, 40 μ m ID ^b)	Kommerzielle Sensoren (acht) für selbst- entwickeltes Sensorarray	5 min

^aPC Präkonzentrator (engl. pre-concentrator; μ bedeutet auf Siliziumwafer geätzt)

^bID = Innendurchmesser

Statt eines μ PCs kann auch eine Probenschlaufe für die Injektion verwendet werden. Mithilfe eines Sensorarrays bestehend aus vier selbst entwickelten Sensoren konnten so in einer anderen Arbeit bis zu 5 ppb Benzol nachgewiesen werden (Sun et al., 2018). Unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen Systems (Vaporlab 700 GC Analyzer, MSA, USA) mit μ PC und Kapillarsäule, sowie selbst entwickelter Sensoren gelang es Larin et al. bis zu 0.3 ppb BTEX nachzuweisen (Larin et al., 2018). Für die Innenraumluftkontrolle wurde die Verwendung einer Multikapillarsäule (1200 Kapillaren) im Zusammenspiel mit einer Probennahmekammer (2.5 mL) für die Injektion und kommerziell erhältlichen Sensoren berichtet (Alinoori et al., 2018). Ein Überblick über die hier genannten Systeme und deren Spezifikationen ist in Tabelle 7 zu finden.

2.4.4 Sensorcharakterisierung

Final ist besonders das Anwendungsfeld der Sensorcharakterisierung interessant, da hier nicht ein System auf eine einzelne Anwendung hin entwickelt wird, sondern ein System für viele verschiedene Sensoren und deren Charakterisierung geeignet sein soll. Einige Arbeiten nutzen dazu konventionelle GCs mit Kapillarsäulen, die mit selbst entwickelten Sensoren gekoppelt werden. Die Charakterisierung erfolgt dann durch Testen verschiedener Parameter wie Sensortemperatur, oder Make-Up Gasfluss (Meng et al., 2015; Gao et al., 2020). Neben der Verwendung eines einzelnen Sensors gibt es auch Ansätze, ein ganzes Sensorarray auf einmal zu testen, wie bspw. beim GC-SOMSA Verfahren (Hofmann et al., 1997). Aufbauend auf diesen Arbeiten wurden weitere ähnliche Systeme entwickelt und veröffentlicht. Sie beruhen auf ebenfalls einem GC-MS System, welches parallel mit Sensoren gekoppelt wurde (Brieger et al., 2022; Koehne et al., 2024d; Koehne et al., 2025). In Kapitel 4.3 sind eigene Arbeiten zu diesem Thema dargestellt (Koehne et al., 2024d; Koehne et al., 2025). Da die Arbeiten zum GC-SOMSA bereits unter 2.3.2 und Tabelle 3 ausführlicher beschrieben sind, wird hier nicht näher darauf eingegangen. Für die GC-SOMSA spezifischen Eigenschaften sei daher auf Tabelle 3 verwiesen, während Tabelle 8 im Folgenden die einzelnen Bauteile des GC-Sensorsystems (unabhängig ob mit SOMSA-Funktion, oder lediglich GC-MOS) zusammenfasst.

Neben Kapillarsäulen wurden auch gepackte Trennsäulen zur Sensorcharakterisierung getestet (Povarov et al., 2016). An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass prinzipiell jedes GC-System, welches mit Sensoren verbunden wird, zur Charakterisierung der Sensoren verwendet werden kann. So kann das von Gould et al. entwickelte System neben den medizinischen Anwendungsfeldern auch für die Sensorcharakterisierung genutzt werden (Gould et al., 2017), genau wie die von Bauersfeld et al. entwickelten Systeme zur Aromastoffdetektion von Lebensmitteln auch Sensoren allgemein charakterisieren können (Bauersfeld et al., 2011).

Tabelle 8: Überblick über verschiedene Arbeiten zu GC-Systemen für die Sensorcharakterisierung.

Publikation	Anwendung	Injektion	Trennsäule	Sensor	Analysezeit
(Hofmann et al., 1997)	Sensor-charakterisierung	Kaltaufgabe („on-column“)	Kapillarsäule (30 m Länge, 0.32 mm ID ^a)	Verschiedenste für Charakterisierung	42 min
(Meng et al., 2015)	Sensor-charakterisierung	Kommerzieller split/splitlos Injektor	Kapillarsäule (30 m Länge, 0.53 mm ID ^a)	Eigenanfertigung: In ₂ O ₃ Nano-partikelsensor	6 min
(Gao et al., 2020)	Sensor-charakterisierung	Kommerzieller split/splitlos Injektor	Kapillarsäule (30 m Länge, 0.32 mm ID ^a)	Eigenanfertigung: 2D-ZIF abgeleitete ZnO Nanoblätter	12 min
(Brieger et al., 2022)	Sensor-charakterisierung	Autosampler, split/splitlos Injektor	Kapillarsäule (60 m Länge, 0.32 mm ID ^a)	AS-MLV-P2 (ScioSense)	35 min
(Povarov et al., 2016)	Sensor-charakterisierung	Injektion und Evaporation	a) Gepackte Säule (3 m Länge, 3 mm ID ^a)	Eigenanfertigung: SnO ₂ ; SnO ₂ /ZnO;	10 min – 40 min (je nach Analyse)
			b) Kapillarsäule (30 m Länge, 0.55 mm ID ^a)	SnO ₂ /CuO; SnO ₂ /V ₂ O ₅	
(Gould et al., 2017)	Sensorvalidierung (Atemgas, Stuhlproben und <i>Escherichia Coli</i>)	SPME ^b	Kapillarsäule (60 m Länge, 0.52 mm ID ^a)	Eigenanfertigung: ZnO/SnO ₂ Sensor	30 min (GC-Lauf), 30 min (Probennahme) 3 min (Desorption)
(Bauersfeld et al., 2011)	Sensorvalidierung Lebensmittel-überwachung (Aromen)	Probenschleife	Kapillarsäule	Eigenanfertigung: SnO ₂ , WO ₃ , SnO ₂ /Pt, CTO	5-10 min

^aID = Innendurchmesser^bSPME = Festphasenmikroextraktion (engl. solid phase micro extraction)

Abschließend kann daher zusammengefasst werden, dass die Charakterisierung der Sensoren mittels Kopplung an ein GC-System unter Verwendung bekannter Proben durchgeführt wurde. Ebenso wurde ein Sensor parallel zu einem bestehenden GC-Detektorsystem (wie bspw. ein MS oder FID) geschaltet werden, um ihn direkt auf komplexe Proben und unbekannte Gasgemische hin zu charakterisieren. Neben einem einzelnen Sensor wurden zudem ganze Sensorarrays verwendet werden, um mehrere Sensoren gleichzeitig zu Charakterisieren. Eine Übersicht über die Systeme und ihren Aufbau ist in Tabelle 8 gegeben.

2.4.5 GC-Sensorsysteme auf dem Markt

Bei den meisten der oben genannten Systeme handelt es sich jedoch nur um Forschungsarbeiten, eine Kommerzialisierung ist meist nicht erfolgt. Das System von Zampolli et al wurde zwar kommerzialisiert, allerdings scheint so wie nach Herstellerangaben ersichtlich der MOS-Sensor durch einen PID ersetzt worden zu sein (Zampolli et al., 2009; Pollution, 2025). Betrachtet man daher kommerziell verfügbare GC-Systeme in einer allgemeinen Marktrecherche sind neben den konventionellen laborgestützten GCs der großen Tech-Firmen wie z.B. Shimadzu (Japan), Siemens AG (Deutschland), Thermo Fisher Scientific Inc. (USA), oder Perkin Elmer Inc. (USA), auch einige Gaschromatographen für den mobilen Gebrauch auf den Markt gebracht worden. Im Gegensatz zu den individuellen Einzellösungen aus der Forschung wird in der Industrie oft eine Gesamtlösung angestrebt, um einen möglichst breiten Markt abzudecken. Diese reichen jedoch aus Mobilitäts- und Kostengründen meist nicht an die spezifischen Fähigkeiten der konventionellen, laborgestützten GC heran. Meistens handelt es sich bei diesen Systemen auch um immer noch recht teure und eher große GC-MS oder -FID, -PID und -WLD Systeme, auf die daher hier nicht näher eingegangen wird. Ein paar kleinere, nennenswerte Beispiele seien jedoch im Folgenden kurz erwähnt. Zum einen handelt es sich dabei um einen tragbaren und automatisierten, von der Bentekk GmbH (inzwischen zugehörig zu Drägerwerk AG & Co. KGaA, Deutschland, Stand Dez. 2024) entworfenen Gaschromatograph für die Gefahrstoffdetektion von Benzol und anderen toxischen Substanzen in industriellen Großanlagen. Dieses GC-System arbeitet ebenfalls mit einem PID (Bentekk, 2020; Dräger, 2024).

Tabelle 9: Überblick einer allgemeinen Marktlage zu GC-Sensorsystemen. *

Hersteller	Modell(e)	Gewicht	Trennsäule	Trärgas	Anwendung
QMicro (Sensirion)	- DynamiQ-X NG2210	< 15 kg	fs-Kapillarsäulen, bis zu vier Stück parallel	Helium	C ₁ – C ₆ und H ₂
	- DynamiQ-X NG2220				
	- DynamiQ-X				
	- DynamiQ-S				
	- DynamiQ-R				
Seacoast Science	- SeaPORT Mini GC	1.4 kg	X (vermutlich wie Vernier)	Extern (nicht näher genannt)	VOCs, Explosiva, Chemikalien
Vernier	- Go Direct Mini GC	1.3 kg	Eine Metallkapillarsäule	Luft	C ₁ – C ₁₂ , Lehre
	- Mini GC Plus				
Froston Labs	- Mini Gas Chromatograph	X**	fs-Kapillarsäule	Luft	Chemikalien (Trennung nach Substanzklassen)

*Da es sich hierbei um eine allgemeine Marktrecherche handelte, wird keine Vollständigkeit vorausgesetzt, zudem handelt es sich hierbei nur um ein Abbild der momentanen Marktlage aus den Jahren 2020 – 2024.

**X bedeutet keine Angabe

Ein weiteres vergleichbares Gerät bietet Agilent (USA) an. Es besteht aus einem Tragbaren GC und wurde mit einem μ WLD gekoppelt und soll durch die Verwendung von bis zu vier GC-Trennsäulen für alle Anwendung geeignet sein (Agilent Technologies, 2024). Das Unternehmen Inficon Holding AG (Schweiz) vertreibt eine stationäre Mini-GC, die ebenfalls mit einem μ WLD gekoppelt ist. Dieses System setzt vor allem auf zeitsparende Analysen mittels parallel geschalteter Trennsäulen (Inficon, 2024). Bezieht man jedoch Sensorsysteme in die Marktrecherche ein, lassen sich u.a. Firmen wie die Smart Nanotubes Technologies GmbH (Deutschland), oder die 3S Technologies GmbH (Deutschland) finden. Diese setzen dabei auf Gassensoren, die entweder in einem Array (Smart Nanotubes, 2025) oder in einem temperaturzyklischen Modus (3S GmbH, 2024) betrieben werden, um Luftqualitäten zu überprüfen. Ein Trennelement wie eine Säule kommt dabei bisher nicht zum Einsatz. Bei der gezielten Marktrecherche nach der Kopplung von Sensoren mit Gaschromatographen sind nur wenige Systeme zu finden (Tabelle 9). Dabei lassen sich im Wesentlichen zwei aktive Hersteller identifizieren (Stand Jan. 2025). Die Firma Sensirion AG (Schweiz) bietet mehrere kleine Sensor-Gaschromatographen unter dem Namen QMicro mit bis zu vier verschiedenen, parallel geschalteten Trennsäulen u.a. für die on-line Analyse in der Industrie an (Sensirion, 2024). Ebenfalls tragbar und mit MOS-Sensoren ausgestattet ist eine Mini GC des Unternehmens Seacoast Science INC (USA), welches für die allgemeine VOC-Detektion entwickelt wurde (Seacoast Science, 2024). Für die Weiterentwicklung des Systems scheinen Sie sich mit der Firma Vernier zusammengeschlossen zu haben und neue Gerät auf den Markt gebracht zu haben (Vernier, 2024), wobei diese Systeme jedoch überwiegend für Lehrzwecke angeboten werden. Zusätzlich gab es mit dem Mini Gas Chromatograph von Forston Labs noch einen dritten Anbieter. Dieser kombinierte einen MOS-Sensor mit einer konventionellen Kapillarsäule und sollte vor allem der Erkennung verschiedener Stoffklassen dienen. Er war wie ein konventionelles System mit einem Injektor, der Trennsäule und dem Sensor als Detektor aufgebaut und nutzte Raumluft als Trägergas. Weiterführende Informationen sind jedoch nicht mehr vorhanden, da das System abgekündigt wurde und nicht mehr verfügbar ist (Stand Dez. 2024; (Forston Labs, 2024)). Zusammenfassend lässt sich die Marktlage somit in drei Kategorien einteilen: gut verfügbare konventionelle und komplexe, aber mobile GC-Systeme; ebenfalls gut verfügbare, aber ohne Trennsäule ausgestattete Sensorsysteme; und mit nur zwei aktiven Anbietern eher selten bis kaum verfügbare GC-Sensorsysteme.

2.5 Anwendungsbeispiele

Da GC-Sensorsysteme meist auf eine bestimmte Anwendung hin entwickelt werden, um eine Überinstrumentierung und damit unnötige Kosten zu vermeiden (Kapitel 2.4), wurden einige anwendungsnahe Beispiele für diese Arbeit gewählt. Im Fokus steht dabei das Feld der Lebensmittelüberwachung (siehe auch Kapitel 1). Dazu wurden die Qualitätskontrolle von Rohmilch (siehe auch Kapitel 4), sowie die Qualitätskontrolle von Hackfleisch (Kapitel 6.2) und die Überwachung der Fruchtreife (Kapitel 6.3) näher betrachtet. Die Relevanz dieser Themen und die Hintergründe sind im folgenden Kapitel kurz erläutert.

2.5.1 Rohmilch

Grundlagen

Der folgende Abschnitt entstammt aus den in Kapitel 4.1 ausführlich beschriebenen eigenen Arbeiten von (Koehne et al., 2024c). Er gibt die wichtigsten grundlegenden Informationen zur bovinen Rohmilch wieder. Rohmilch ist ein sehr nahrhaftes (Vor-) Produkt, das zu vielen weiteren Produkten, wie beispielsweise, Trinkmilch, Käse, Butter, oder auch Milchpulver für die Süßwarenindustrie weiterverarbeitet wird (MIV - Milch Industrie Verband, 2023). Sie wird auf Milchhöfen produziert, in speziellen Transportwagen eingesammelt und in Molkereien verarbeitet. Als tierisches Rohprodukt ist sie dabei besonders anfällig für Verderbsprozesse, wie Oxidationen durch Sauerstoff oder Licht (Zardin et al., 2016; Beauchamp et al., 2014) und mikrobiellen Befall (Neubeck et al., 2015; Rashid et al., 2019), welche die Sicherheit (beim Konsumieren), aber auch die Qualität beeinträchtigen können (Forss, 1979). Besonders bei der Lagerung auf den Milchhöfen, oder während des Transportes kann es durch Kühlkettenunterbrechungen oder Verunreinigungen zu solchen Verderbsprozessen kommen (Roberts, 1993; Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, 2021). Darüber hinaus kann das Vermischen von qualitativ guten und sicheren unbedenklichen Proben mit verdorbenen Proben in den Lagertanks dazu führen, dass gesamte Chargen kontaminiert und verworfen werden müsse. Dies wäre sowohl ökologisch als auch ökonomisch von Nachteil. Durch die Verderbsprozesse entstehen häufig Fehlgerüche, die eine Detektion dieser Prozesse erlauben (Azzara et al., 1992; Rashid et al., 2019; Roberts, 1993; Gürsoy et al., 2002). Um frühzeitig den Beginn des Verderbs zu erkennen und um zu verhindern, dass verdorbene Chargen mit konsumierbaren Chargen vermischt werden, sind daher Sensorsysteme geeignet, die an den entsprechenden Stellen auf den Milchhöfen, oder beim Wareneingang der Molkereien installiert werden können und eine Aussage über die Qualität bzw. den Zustand der Probe durch eine HS-Messung treffen (Toso et al., 2002; Friedrich et al., 1998). Darüber hinaus ließen sich während

der Verarbeitung auch Abfälle vermeiden, indem Produktseitenströme mit qualitativ minderwertigen, aber dennoch sicheren (im Sinne der Konsumierbarkeit) Chargen genutzt werden. So könnte beispielsweise Milch oder Milchpulver mit leichten Fehlgerüchen aber unbedenklicher mikrobieller Belastung für den Einsatz in der Kosmetik, oder ähnlichem eignen. Ein entsprechendes Sensorsystem muss daher in der Lage sein, die Qualität der Milch anhand von Fehlgerüchen detektieren zu können.

Rohmilchproben

Die in der folgenden Arbeit (siehe Kapitel 4) verwendeten Rohmilchproben wurden von einer lokal ansässigen Molkerei zur Verfügung gestellt. Sie stammten aus kleinen, alpinen Milchhöfen. Proben wurden als Gutmilchproben und als Schlechtmilchproben gesammelt. Im Fall der Gutmilchproben waren dies reine Stichproben, im Fall der Schlechtmilchproben zufällig im regulären Betriebsablauf gefundene schlechte Proben. Die Unterteilung in Gut- und Schlechtmilchproben erfolgte anhand der gemessenen mikrobiologischen Belastung (in der Molkerei) und der auftretenden Geruchseindrücke. Gute Milchproben wurde dabei definiert als sensorisch (geruchlich) unauffällig und mit einer mikrobiellen Belastung von unter 1 000 000 KbE/mL (Kolonien bildende Einheiten pro Milliliter). Schlechte Milchproben wurden definiert als sensorisch (geruchlich) auffällig und mit einer mikrobiellen Belastung von über 1 000 000 KbE/mL. Die Definition der Gesamtkeimzahl entspricht der des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft in Deutschland (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, 2021). Grenzfälle, wie eine sensorische Auffälligkeit bei geringer mikrobieller Belastung, oder eine hohe mikrobielle Belastung bei keinem besonderen sensorischen Eindruck wurden der Einfachheit halber hier nicht weiter untersucht. Für die mikrobielle Untersuchungen am Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV (Kapitel 4.2.2) wurde das Plattengussverfahren angewendet. Dazu werden die Proben mit Nährmedium inkubiert und ausgezählt. Die Auszählung der Gesamtkeimzahl (GKZ) erfolgte nach 48 h und wurde nach weiteren 48 h wiederholt. Der final angegebene Wert entspricht dem nach 96 h. Die Auszählung der Pseudomonaden erfolgte ebenfalls nach 48 h und die der Enterobakterien nach 24 h.

2.5.2 Hackfleisch

Grundlagen

Die Fleischproduktion stellt in Deutschland immer noch einen beträchtlichen Beitrag zur Lebensmittelproduktion dar (Statistisches Bundesamt, 2025). Ein nachhaltiger und ethisch verantwortungsvoller Umgang mit der tierischen Ressource gewinnt daher zunehmend an Bedeutung. Die Überwachung der Qualität und Sicherheit von rohen Fleischerzeugnissen kann dabei Hinweise für den gezielten Verbrauch dieser Erzeugnisse liefern und so die Abfallmenge noch verbrauchbaren Fleisches reduzieren. Als Produkt ist rohes Fleisch, vor allem Hackfleisch, besonders anfällig für den oxidativen und mikrobiellen Verderb (Bekbölet, 1990; Doulgeraki et al., 2012). Dabei können spezifische, sensorische Merkmale entstehen, wie bspw. die Ranzigkeit aus der Fettoxidation, oder die Fauligkeit aus dem Proteinabbau (Casaburi et al., 2015). Als Markersubstanzen dienen sie so einer organoleptischen Beurteilung der Probe durch den Endverbraucher. Der dabei zugrunde liegende menschliche Sinneseindruck ist der Geruch, also die Erfassung geruchsaktiver Moleküle.

Darüber kann auch eine chemische Größe, die Konzentration der Moleküle, erfasst werden. Dies bedeutet wiederum, dass eine Chemosensorik in der Lage sein kann, spezifische Markersubstanzen zu detektieren und so einen Rückschluss auf den Probenzustand zu liefern. Bspw. kann der Einsatz von Sensorarrays genutzt werden, um Muster an volatilen Komponenten über der Probe zu messen, die dann mit einzelnen Zuständen der Probe korreliert werden können. So kann eine schnelle Qualitätsbestimmung, bzw. Sicherheitsbestimmung erfolgen (Amaro et al., 2018). Durch die Verwendung weiterer Sensoren zur Messung von Feuchte- und CO₂-Parametern könnten zudem zusätzliche Informationen gewonnen werden, um Proben qualitativ zu überprüfen. Der Einsatz von Sensoren kann also dazu beitragen, eine Schnellmethode für die Überprüfung von Fleischproben anhand flüchtiger Verbindungen zu entwickeln. Solche Schnellmethoden können wiederum eingesetzt werden, um die Qualitätsentwicklung von einzelnen Proben mittels geeigneter Modelle vorherzusagen (Kapitel 6.2). Dazu wurden umfassende Analysen von Hackfleischproben untersucht, um die Fleischqualität anhand mittels Schnellmethoden gemessener Einflussparameter (wie bspw. die Temperatur, Feuchte, oder ein VOC-Profil) prognostizieren zu können. Durch die mikrobiellen Emissionen und durch die Produktveränderungen aufgrund von bspw. Oxidation kann so der Zustand des Fleischproduktes mittels einfacher Messmethoden wie über die MOS-Sensoren ermittelt werden. Dies ermöglicht dann eine unaufwändige Vorhersage der Qualitätsentwicklung einer Charge, ohne dass ein direkter Eingriff für überprüfende Messungen in einzelnen Produkten notwendig ist (Wimmer et al., 2023; Koehne et al., 2024e).

Fleischproben

Um die Entwicklung einzelner Fleischproben zu überwachen und zu messen wurden im Gesamtprojekt je Messung gleiche Chargen aus einer Schlachtung unter kontrollierten Bedingungen verwendet. Die Schlachtung und Verteilung der Proben wurde vom Max-Rubner-Institut (MRI) in Kulmbach durchgeführt. Dazu wurden die Fleischproben je Messreihe nach der Schlachtung für einen Tag abgehangen, anschließend gewolft und standardmäßig bei 2 °C in einer modifizierten Atmosphärenverpackung (engl. *modified atmosphere packaging*, MAP-Verpackung) unter a) 30 % O₂ und 70 % CO₂ oder unter b) 30 % N₂ und 70 % CO₂ eingeschweißt, gekennzeichnet, gelagert und an die einzelnen Forschungsinstitutionen versandt. Einzelne Proben wurden aus der Industrie (Firmen namentlich aufgrund des Datenschutzes nicht genannt) bezogen und gleichartig behandelt und verpackt (30 % O₂ und 70 % CO₂). Die weitere Probenverarbeitung erfolgte an den einzelnen Forschungsinstitutionen. Durch Variation der Lagertemperatur (2 °C, 10 °C, 14 °C), oder durch eine Simulation einer Kühlkettenunterbrechung mittels kurzfristigen Lagerns der Proben bei erhöhten Temperaturen (6 h, oder 12 h bei je 14 °C), oder durch eine längere Abhängperiode der Fleischproben (eine Woche) wurden zudem unterschiedliche Ausgangsqualitäten simuliert. Je Messreihe wurde dann eine Probe aus der Charge am entsprechend festgelegten Messtagen untersucht (siehe Kapitel 6.2).

2.5.3 Fruchtreife

Der hier folgende Abschnitt stammt aus den in Kapitel 5.2 und 6.3 vorgestellten eigenen und publizierten Arbeiten zum Thema der Fruchtreife (Koehne et al., 2023; Köhne et al., 2021). Die Untersuchung der Fruchtreife spielt dabei eine zentrale Rolle in der Vermeidung von Lebensmittelabfällen in der Logistik. Diese Verluste können durch eine unterschiedliche Behandlung bei der Ernte, aber auch durch verschiedene Lagerbedingungen (wie Temperatur, Feuchtigkeit und Luftzusammensetzung), die sich auf die Qualität und Haltbarkeit der Früchte auswirken, entstehen und machen dabei bis zu einem Drittel der weltweit geernteten Früchte aus (Paul et al., 2014; Lang W. et al., 2014; Jedermann R. et al., 2014; Porat R. et al., 2018; Eberhardt A. et al., 2020; Thyberg K. L. et al., 2016; Gustavsson J. et al., 2011; Elik A. et al., 2019; Janssen et al., 2014b). Eine Überwachung der Früchte bzw. der Fruchtreife nach der Ernte bis hin zum Verkauf kann daher als eine Lösung betrachtet werden, um diese Verluste zu verringern. Eine gezielte Überwachung ermöglicht es das bisher übliche „*first-in-first out*“ Prinzip (Engl. für: was zuerst rein kommt geht zuerst raus) durch das sinnvollere „*first expired-first-out*“ Prinzip (Engl. für: was zuerst reif ist, geht zuerst raus) zu ersetzen (Janssen et al., 2014a; Lang W. et al., 2014).

Eine Überwachung ist bspw. in der Gasphase über den betreffenden Früchten möglich. Das leicht flüchtige organische Phytohormon Ethen, entsteht während der Reifung von Früchten und fungiert gleichzeitig auch als Verstärker der Reifung bei anderen Früchten (Hu B. et al., 2019). Zusätzlich induziert es die Seneszenz, weshalb es sich ideal als Markersubstanz für die Fruchtqualität eignet (De Biasio M. et al., 2016; Paul et al., 2014). Stellt ein System einen Anstieg der Ethenkonzentration fest, so kann es direkt ein Signal abgeben, dass die betreffende Charge reif ist und bald verbraucht werden muss. Ein solches System muss daher in der Lage sein, die Ethenkonzentration zuverlässig messen zu können. Die standardmäßig verwendete Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) wäre ein solches Gerät (Pereira L. et al., 2017), kann jedoch aus Kosten- und Ressourcengründen nicht in den Logistikprozessen wie bspw. in Containern flächendeckend eingesetzt werden. Daher werden kleine und kostengünstige Messgeräte benötigt, wie sie z.B. auch in Detektion von verdorbenen Lebensmitteln zur Anwendungen kamen, um die Kontamination weiterer Lebensmittel frühzeitig zu unterbinden und die Qualität zu bestimmen (Caprioli F. et al., 2014; Costello et al., 2003; Costello et al., 2000).

Auch für die Überwachung von Ethen gibt es bereits erste Ansätze. So haben Lang und Kollegen unter dem Einsatz von MEMS-Systemen ein komplett miniaturisiertes GC entwickelt und getestet. Dabei wurde ein MEMS-Injektionssystem mit einer MEMS-Säule und einem PID kombiniert und getestet (Sklorz A. et al., 2008; Sklorz et al., 2010; Sklorz et al., 2013; Lang W. et al., 2014; Janssen et al., 2013; Janssen et al., 2014a; Janssen et al., 2014b; Zaidi et al., 2016). Einen anderen Weg haben Wöllenstein und Kollegen gewählt. Ihr Focus lag in der Entwicklung von optischen Detektionssystemen für Ethen, die IR-Quellen nutzen. So wurde bspw. ein Filterrotationsspektrometer, oder ein photoakustischer Sensor zur Ethendetektion eingesetzt (Hildenbrand J. et al., 2008; Fonollosa J. et al., 2009; Schmitt K. et al., 2011; Sandfort et al., 2018; Eberhardt A. et al., 2020). Auch wenn beide Gruppen dabei sehr vielversprechende Ergebnisse zeigen, sind die Systeme bisher nicht flächendeckend eingesetzt worden. Ein Grund dafür liegt in der fehlenden kommerziellen Verfügbarkeit von MEMS-Komponenten, ein anderer Grund im Komplexen Aufbau der Detektoren. Beides macht ein finales Sensorsystem wieder recht teuer und verhindert damit den Feldeinsatz (Azzouz et al., 2018). Eine mögliche und kostengünstige Alternative besteht daher im Einsatz von GC-MOS Systemen, die kostengünstige und äußerst sensitive MOS-Sensoren mit der hohen Trennleistung einer kommerziell erhältlichen GC-Säule vereinen.

2.6 Fazit und Forschungsziel

Die Kombination aus GC und MOS-Sensoren bildet einen vielversprechenden Ansatz für die automatisierte Überwachung von Produkten und Prozessen. Sie bietet das Potenzial kostengünstiger und ggf. kleiner mobiler als die konventionelle, laborgestützte GC zu sein. So gibt es in Wissenschaft und Forschung bereits einige hervorragende Einzellösungen, die solche Systeme realisiert haben (Kapitel 2.4.3 und 2.4.4). Die kommerzielle Verfügbarkeit von GC-Sensorsystemen ist dabei aktuell (Stand Jan. 2025) jedoch noch immer begrenzt, lediglich zwei aktive Hersteller bieten ein solches System an. Das liegt möglicherweise zum einen daran, dass diese Systeme in der Wissenschaft bisher nur als Einzellösungen entwickelt werden. Das treibt die Entwicklungskosten hoch und schränkt die Verfügbarkeit solcher Systeme für verschiedenste Anwendungen ein. Zum anderen versuchen rein kommerzielle Anbieter ein Komplettsystem anzubieten, um einen möglichst breiten Markt abzudecken. Dabei kann jedoch aus Mobilitäts- und Kostengründen nicht die gleiche analytische Leistung wie bei konventionellen, laborgestützten Systemen erreicht werden, sodass die Marktverfügbarkeit insbesondere für spezielle Nischenanwendungen gering ist.

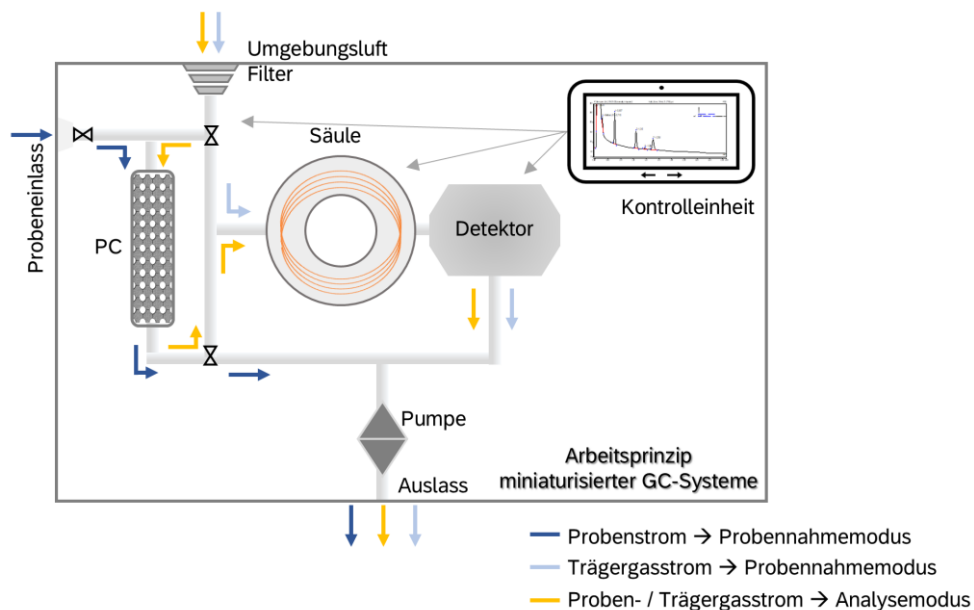


Abbildung 5: Allgemein möglicher Aufbau eines GC-Sensorsystems. PC = Präkonzentrator.

Es fehlt also eine systematische Möglichkeit, generell GC-Sensorsysteme kosteneffizient auf eine spezifische Anwendung hin zu entwickeln. Da sämtliche vorgestellten Systeme auf den gleichen Grundbausteinen beruhen (Injektion, Trennung, Detektion), lässt sich daraus theoretisch ein standardisiertes Entwicklungskonzept ableiten. Oft dient bspw. ein Präkonzentrator (o.ä.) als Injektor, eine temperierbare Trennsäule und ein günstiger Detektor sind ebenfalls verbaut. Eine Pumpe erzeugt häufig einen Trärgas- und Probengasstrom, je nach Messmodus. Dieser ist meist in einen Probennahmemodus und einen Analysemodus unterteilt (Abbildung 5). Zusätzlich kann

noch zwischen der Art der verwendeten Bauteile (MEMS-Bauteilen und klassischen Bauteilen) unterschieden werden. Chromatographische, MEMS-basierte Bauteile haben dabei einige Vorteile, wie eine sehr geringen Leistungsaufnahme, oder eine bessere Handhabbarkeit und Mobilität (Kim et al., 2007).

Die zentrale Forschungsfrage dieser Arbeit lautet daher: „Ist es möglich ein allgemeines, grundsätzliches Konzept zu entwickeln, auf dessen Basis kostengünstig GC-Sensorsysteme bzw. Gasmesssysteme zielgerichtet entwickelt werden können?“ Ziele dieser Forschungsfrage sind also eine Einsparung des Entwicklungsaufwandes, eine zuverlässige Funktionsweise der speziell entwickelten Sensorsysteme und ein Aufbau solcher Systeme aus einem generalisierbaren Konzept heraus. Im Folgenden wird daher zunächst ein solches Konzept für die Entwicklung sensorgekoppelte GC-Systeme entworfen (Kapitel 3). Anschließend wird das Konzept getestet, indem zunächst eine systematische Laboranalytik im Sinne einer Validierung bzw. Referenzierung von Sensoren und Sensorsystemen entwickelt und getestet wird (Kapitel 4). Es folgt die Zusammenstellung eines Werkzeugkastens an haptischen Bauteilen und Algorithmen, um zukünftig eine Auswahl relevanter Bauteile in kurzer Zeit zur Verfügung zu haben (Kapitel 5). Nach einer Anforderungsanalyse für weitere Bauteile (ebenfalls Kapitel 5) wird eine Testplattform entwickelt und aufgebaut, mit deren Hilfe Demonstratoren für gezielte Anwendungsbeispiele zusammengestellt werden können. Damit wird dann ein Demonstrator für die Überwachung der Fleischqualität und ein Demonstrator für die Überwachung der Fruchtreife aufgebaut (siehe Kapitel 2.5 und Kapitel 6).

3. Ein Entwicklungskonzept für sensorgekoppelte GC-Systeme

Um die zentrale Fragestellung der vereinfachten Entwicklung von Gassensorsystemen anzugehen, wurde die konventionelle Vorgehensweise der Gasanalytik aus dem bisherigen Stand der Technik (siehe Kapitel 2) systematisiert und ein Konzept für eine strukturierte Sensorsystementwicklung aufgebaut. Dieses Konzept wurde dann anhand konkreter Fragestellungen evaluiert und weiterentwickelt. Da die Gassensorsysteme applikationsspezifisch entwickelt werden, wurde in einem ersten Schritt eine effiziente Beschreibung der Messaufgabe mit Hilfe einer zielgerichteten Laboranalytik eingesetzt, um geeignete Marker für eine Probe auszuwählen. In einem zweiten Schritt wurden dann für die Detektion der entsprechenden Marker geeignete Bauteile in einem Werkzeugkasten zusammengestellt. In einem dritten Schritt muss es die Möglichkeit geben, die einzelnen, vorher gewählten Systemkomponenten zusammen zu bauen und den so erstellten Demonstrator zu Testen und zu Validieren. Dazu wurde eine flexible Testplattform ähnlich einer GMA für die Charakterisierung bzw. Validierung konzipiert (siehe auch Kapitel 2.3.1 und 6.1), die gleichzeitig die Integration der verschiedensten Systemkomponenten erlaubt. Final konnte so von der Beschreibung der Messaufgabe bis zur vollständigen Integration eines Funktionsmusters eine systematisierte Vorgehensweise aufgestellt werden. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte näher erläutert und zu einem Gesamtkonzept weiterentwickelt.

3.1 Effiziente Beschreibung der Messaufgabe mit Hilfe einer zielgerichteten Laboranalytik

Vor jeder Messung muss die Messaufgabe beschrieben werden. Die Laboranalytik sollte, um Kosten zu sparen, standardisiert und verallgemeinerbar gestaltet werden. Eine Überinstrumentierung i.S. einer kompletten Laboranalytik kann dabei unnötige Wiederholungen an Vorversuchen verhindern. Daher wurden systematisch analytische Methoden auf die Entwicklung von Gassensorsystemen übertragen, um die Detektion von geeigneten Zielmarkern und deren auftretenden Konzentrationen für einen entsprechenden Anwendungsfall zu ermitteln (siehe Kapitel 4). Der Fokus im ersten Schritt liegt somit auf der Erarbeitung von allgemeinen Laborkonzepten, mit deren Hilfe man die entsprechenden Parameter als Systemanforderungen ermittelt (Abbildung 6).

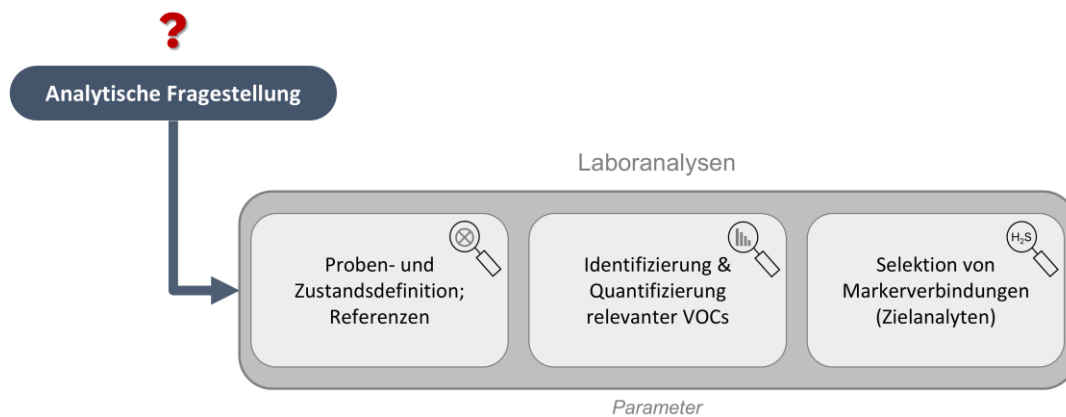


Abbildung 6: Erster Schritt des GC-Sensorsystementwicklungskonzeptes. Vorarbeiten im Labor zur Bestimmung der erforderlichen Systemparameter (Zeh et al., 2022a).

3.2 Werkzeugkasten mit Gassensorsystemkomponenten

Als Entwicklungsbasis wurde ein Werkzeugkasten konzipiert. Er entspricht einer Ansammlung der wichtigsten Bauteile eines GC-Systems. Zusätzlich liefert er eine rudimentäre mathematische Beschreibung der Teile, sodass eine schnelle, modellhafte Zusammenstellung der einzelnen Bauteile virtuell möglich ist. Dies ermöglicht eine erste Abschätzung der Leistungsfähigkeit des aufzubauenden Systems. Dazu wurde ein konventionelles GC-System entlang seiner Messkette in seine drei prinzipiellen Hauptkomponenten mit den entsprechenden Bauteilen (Probenaufgabesystem, Trenneinheit und Detektor, siehe auch Kapitel 2.1 und 2.4, Abbildung 5) untergliedert. Aufgrund des hybriden Charakters und der Anforderung automatisiert Messungen und Auswertungen durchführen zu können, wurde dem Werkzeugkasten eine vierte Kategorie hinzugefügt, die der Analyse. Dort können Software, Algorithmen und Programme (bspw. für eine Peakvorhersage) angesammelt werden. Anschließend wurden die einzelnen Kategorien mit Bauteilen wie Sensorkammern (siehe Kapitel 5.1), oder einem Temperaturkompensationsalgorithmus gefüllt (siehe Kapitel 5.2), sowie eine Anforderungsanalyse für weitere Bauteile durchgeführt (siehe dazu Kapitel 5.3).

Damit besitzt der Werkzeugkasten entsprechend den Anforderungen an kostengünstige GC-Sensorsysteme die nötigen Komponenten, um entsprechende Bauteile aus den vier Kategorien für den Aufbau zu ermitteln und damit die Minimalanforderungen des Analysezwecks zu erfüllen („so komplex wie nötig, so günstig wie möglich“). Durch die aus der Laboranalytik erhaltenen Parameter kann dann jeweils das einfachste (simpler aufgebaut) und kostengünstigste Bauteil entsprechend ausgewählt werden, eine Überinstrumentierung und damit eine Kostensteigerung des GC-Sensorsystems wird vermieden (Abbildung 7).

Hybrider Werkzeugkasten

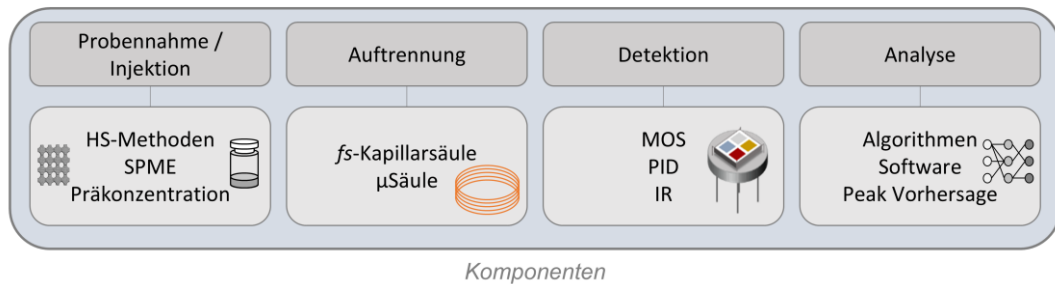


Abbildung 7: Zweiter Schritt des GC-Sensorsystementwicklungskonzeptes, ein hybrider Werkzeugkasten. Er dient zur Auswahl der notwendigen Komponenten entsprechend den zuvor ermittelten Systemparametern. HS = Kopfraum (engl. *headspace*), SPME = Festphasenmikroextraktion (engl. *solid phase micro extraction*), fs = Quarzglaskapillare (engl. *fused silica*), MOS = Metalloxidhalbleiter (engl. *metal oxide semiconductor*), PID = Photoionisationsdetektor, IR = Infrarot (-Detektor), siehe auch (Zeh et al., 2022a).

3.3 Testplattform und Sensorsystemaufbau

Als nächstes wurde eine Plattform geschaffen, die die Grundlage für verschiedenste Aufbauten von Gasmesssystemen ermöglicht, um einzelne Elemente einer (z.B. gaschromatographischen) Apparatur gesondert betrachten und verändern zu können. So können u.a. verschiedene Sensorkammern angeschlossen und miteinander verglichen werden. Auch ein Umbau eines Systems ist problemlos möglich, um die Flexibilität für andere Systemzusammensetzungen zu erhalten. Um den dazu notwendigen flexiblen Charakter der Testplattform zu gewährleisten, wurde besonders auf das Konzept der MFC-basierten GMAs zurückgegriffen (siehe Kapitel 2.3.1, Abbildung 3 und Tabelle 2). Im Fokus stehen dabei die Massenflussregler und Massenflussmesser. Sie stellen analog zur GMA eine konstante Gaszufuhr und so bspw. den Strom der mobilen Phase (Trärgas) sicher. Zudem ermöglicht diese Konstellation aufgrund des direkten Vergleichs der Massenflussströme von einem MFC und einem Massenflussmesser (engl. *mass flow meter*, MFM) die Detektion von Undichtigkeiten in einem aufgebauten Sensorsystem (siehe Kapitel 6.1).

Durch die Verwendung einer Schienenplatte, sowie modulierbaren und variierbaren Rohrverschraubungen lassen sich die verschiedenen Elemente der GC und weitere Bauteile wie Ventile, Schalter o.ä. variabel einbauen. So kann bspw. auch die Flussrichtung geändert und angepasst werden kann, um das Spülen einzelner Komponenten bzw. des gesamten Systems zu ermöglichen. Im Gegensatz zur GMA wurde anstelle der konstanten Testgaszufuhr jedoch eine Injektionseinheit (wechselbar) verbaut. Ein zweiter MFC dient hier vor allem dem Zuschalten eines ggf. notwendigen Makeup-Gasstromes, um Sensoren je nach gewähltem Trärgas mit Sauerstoff zu versorgen. Ebenfalls analog zur GMA wird eine Mischeinheit, wie in der konventionellen Gaschromatographie durch einen Liner realisiert, verbaut (vgl. Kapitel 2.1.2). An diese kann dann eine Trennsäule angeschlossen werden. Final resultiert damit ein Aufbau

ähnlich dem einer einzelnen Verdünnungsstufe der MFC-basierten GMAs (vgl. Kapitel 2.3.1 Abbildung 3 mit Abbildung 8).

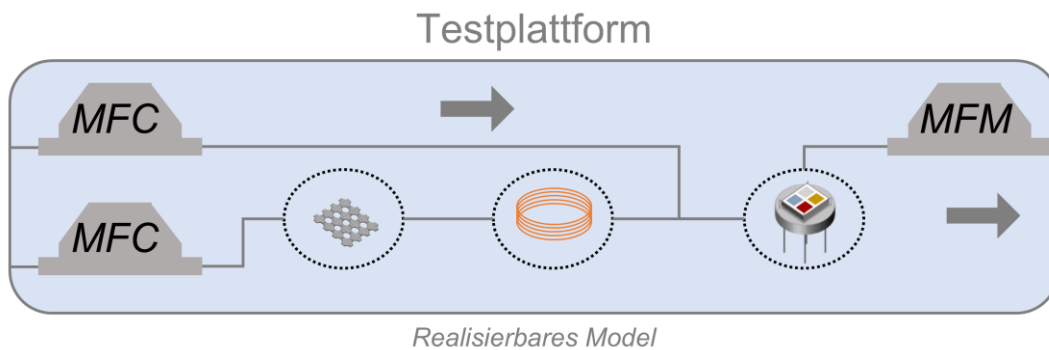


Abbildung 8: Dritter Schritt des GC-Sensorsystementwicklungskonzeptes, eine Testplattform. Sie ist konzipiert als basales GC-System zum variablen Einbau der zuvor gewählten notwendigen Komponenten. MFC = Massenflussregler (engl. *mass flow controller*), MFM = Massenflussmesser (engl. *mass flow meter*). Siehe auch (Zeh et al., 2022a).

3.4 Kostengünstige GC-Sensorsysteme

Der Aufbau eines Demonstrators resultiert aus der vorherigen Stufe, der Testplattform. Der Demonstrator ist dabei als ein anwendungsspezifischer Aufbau der Plattform (Kapitel 3.3), unter Zuhilfenahme der Bauteile des Werkzeugkastens (Kapitel 3.2) definiert. Je nach Anwendungsfall sieht der Aufbau des Demonstrators daher unterschiedlich aus (siehe auch Kapitel 2.5). Bspw. erfordert ein spezifischer Aufbau für die Fruchtreifeüberwachung eine Injektionseinheit, eine Kapillarsäule mit definierter Länge (Trennung) und einem MOS-Sensor (Detektion) als Kombination (siehe auch Kapitel 6.3). Dagegen reicht für die Qualitätskontrolle von Fleischproben lediglich ein Sensorsystem im HS der Proben aus, wobei anstelle einer Injektionseinheit lediglich ein Aufbewahrungsbehältnis erforderlich ist. Ein temperaturzyklischer Betrieb ist hier ausreichend, um Qualitätsunterschiede erkennen zu können. Eine Trennsäule ist nicht vonnöten (siehe auch Kapitel 6.2). Für die Demonstratoren wurden nun genau diese Teile mit der Plattform zusammen aufgebaut, sodass ein vollständiges Funktionsmuster erhalten wird (Kapitel 6). Dadurch ermöglichten die Demonstratoren Probemessungen, sowie eine Validierung der gewählten Systemkomponenten für ihren spezifischen Anwendungsfall. Final resultierten daraus dann funktionierende Systeme (Abbildung 9).

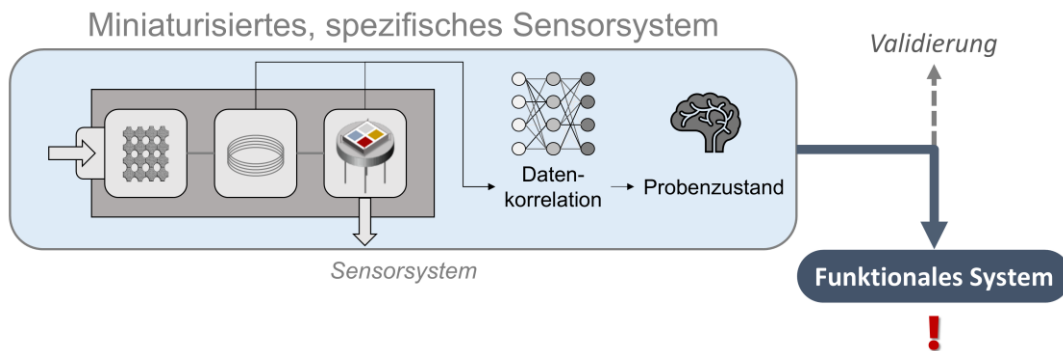


Abbildung 9: Vierter und letzter Schritt des GC-Sensorsystementwicklungskonzeptes, Validierung und Datenauswertung des Sensorsystems. Bei Funktionalität wäre so ein neues GC-Sensorsystem entwickelt worden (Zeh et al., 2022a).

3.5 Der Arbeitsfluss für die Entwicklung applikationsspezifischer Sensorsysteme

In dieser Arbeit wurde ein vierschrittiges Gesamtkonzept für die Entwicklung von sensorgekoppelten GC-Systemen entwickelt, um eine Kostensenkung und eine Zeitersparnis bei der Entwicklung neuer, applikationsspezifischer Sensorsysteme zu realisieren. Zur effizienten Beschreibung der Messaufgabe ist daher im ersten Schritt eine Überinstrumentierung im Sinne einer vorgeschalteten Laboranalytik relevant. Sie hilft der Detektion von für einen spezifischen Anwendungsfall relevanten Markern, wie bspw. für schlechte Milch (siehe dazu Kapitel 4.1 und 4.2). Mithilfe der aus dem ersten Schritt resultierenden Marker werden dann Anforderungen an die Bauteile ermittelt. Diese sind im zweiten Schritt, dem Werkzeugkasten, zusammengestellt. Dabei fällt die Wahl der Komponenten so aus, dass die minimal nötigen Anforderungen an das Messsystem gleichzeitig die minimal anfallenden Bauteilkosten ergeben. Der Werkzeugkasten besteht aus haptischen Bauteilen und besitzt zudem einen hybriden Charakter mit softwaregestützten Elementen (Kapitel 5).

Die so zusammengestellten Komponenten werden im nächsten Schritt auf einer flexiblen Testplattform (siehe Kapitel 6.1) für den spezifischen Anwendungsfall verbaut. Man erhält so ein realisierbares Funktionsmuster, welches in Testmessungen auf seine Eignung hin charakterisiert und validiert werden kann. Eine Übersicht über den Ablauf des gesamten Konzeptes ist in Abbildung 10 dargestellt. Um dieses Entwicklungskonzept zu erproben, werden in den nächsten Kapiteln (4 – 6) die einzelnen Schritte anhand von konkreten Beispielen (aus Kapitel 2.5) näher betrachtet. Dies ermöglicht das Kreieren und Testen systemischer Lösungsansätze für konkrete Anwendungsfälle (Kapitel 6).

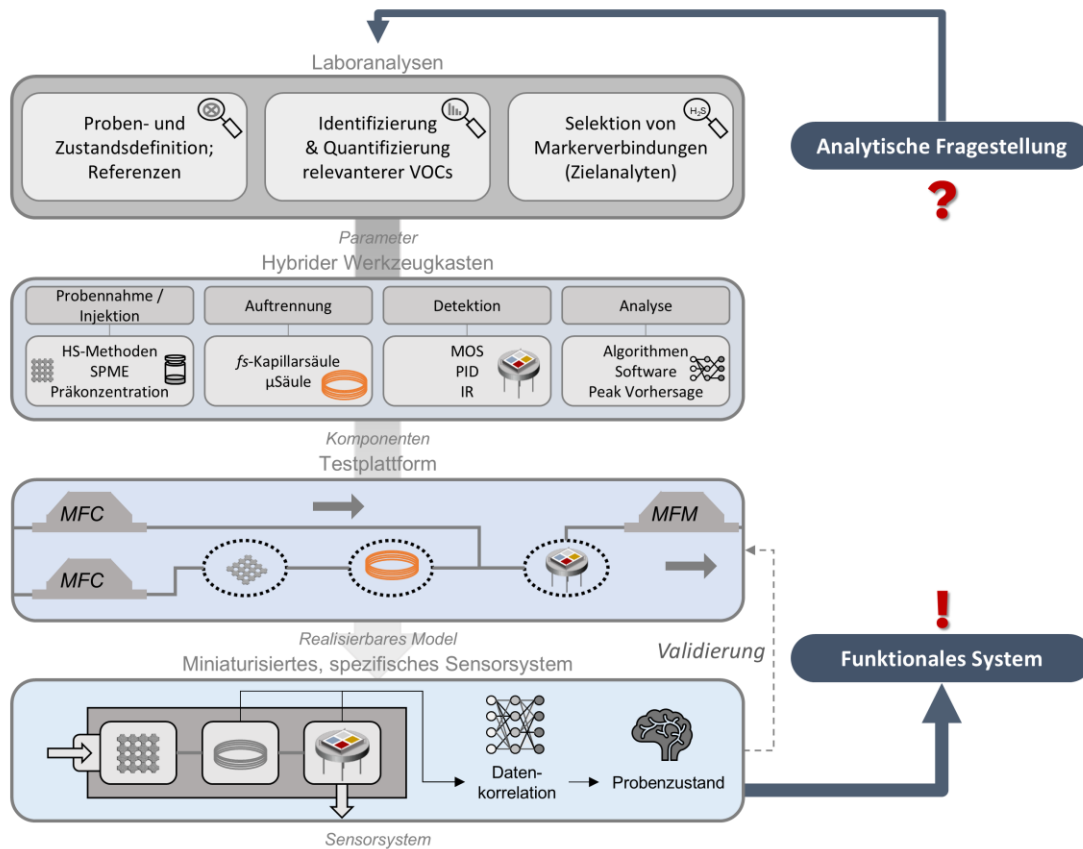


Abbildung 10: Gesamtkonzept zur Entwicklung kostengünstiger, sensorgekoppelter Gaschromatographen. HS = Kopfraum (engl. *headspace*), SPME = Festphasenmikroextraktion (engl. *solid phase micro extraction*), fs = Quarzglaskapillare (engl. *fused silica*), MOS = Metalloxidhalbleiter (engl. *metal oxide semiconductor*), PID = Photoionisationsdetektor, IR = Infrarot (-Detektor), MFM = Massenflussmesser (engl. *mass flow meter*), MFC = Massenflussregler (engl. *mass flow controller*). Entnommen und weiterentwickelt aus der ersten Veröffentlichung nach (Zeh et al., 2022a).

4. Zielgerichtete Laboranalytik für Gassensorsysteme

Das folgende Kapitel bezieht sich auf den ersten Abschnitt des Entwicklungskonzeptes für GC-Sensorsysteme, den Laboranalysen. Ziel dieses Abschnittes ist die Aufklärung relevanter Zielmarker für eine Messaufgabe standardisiert, strukturiert und verallgemeinerbar zu gestalten. Dies trägt zur Zeit- und somit auch zur Kosteneinsparung während der Systementwicklung bei. In einem ersten Schritt (Kapitel 4.1) wird dazu eine Validierung bereits bestehender Sensorsysteme durch Referenzmessungen vorgeschlagen (Koehne et al., 2024b). Im zweiten Schritt (Kapitel 4.2) folgt eine ausführliche Betrachtung der idealen Vorgehensweise zur Detektion und Quantifizierung von Zielmarkern (Koehne et al., 2024c; Köhne et al., 2022). Abschließend folgt im letzten Schritt (Kapitel 4.3) der Vorschlag für eine kompakte Analytik, um die Zeitersparnis zu optimieren (Koehne et al., 2024d; Koehne et al., 2025).

4.1 Validierung von Sensorsystemen durch die Analytik

Die „günstigste Entwicklung“ eines Sensorsystems besteht in der Verwendung bereits existierender Systeme, da keine Entwicklungskosten anfallen. Häufig beruhen kommerzielle Sensorsysteme ohne Trenneinheit jedoch meist auf einer Korrelation des Produktzustandes zu den gemessenen Fingerprints, ohne eine entsprechende Kausalitätsprüfung durchzuführen (siehe auch Kapitel 2). Eine Referenzierung der Sensormessungen eines bereits fertigen Systems mittels geeigneter Referenzmethoden könnte dieser Ungenauigkeit entgegenreten und das Vorhandensein spezifischer Marker über einer Probe an deren Zustand knüpfen. Die Sensormodelle würden dazu spezifisch auf das Vorhandensein der Marker trainiert. Eine Möglichkeit zur Referenzierung stellt dabei die im Vergleich zum GC-MS günstigere und zeitlich schnellere GC-Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) dar. Um eine Referenzierung eines Sensorsystems mittels GC-IMS testen zu können wurde der Odor Checker Spot (OCS, 3S GmbH, Deutschland) als bereits bestehendes und auf dem Markt kommerziell erhältliches Sensorsystem gewählt und anhand von Realproben trainiert. Das hier verwendete Sensorsystem muss daher final in der Lage sein, die Qualität von Realproben anhand von Fehlgerüchen als potenzielle Verderbsmarker detektieren zu können.

4.1.1 Vorangehende Arbeiten zum GC-IMS/OCS

Die unter „4.1 Validierung Analytik“ im folgenden vorgestellten Arbeiten sind in einem peer-reviewed Tagungsbeitrag in Form eines Vortrages auf der *International Instrumentation and*

Measurement Technology Conference (I²MTC) 2024 in Glasgow präsentiert und veröffentlicht worden (Koehne et al., 2024b). Die Konzeptionierung, Verschriftlichung und Präsentation dieser Publikation wurden im Wesentlichen vom Autor dieser Arbeit durchgeführt. Die Labormessungen wurden im Rahmen einer Masterarbeit von Martin Schöllner durchgeführt (Schoellner, 2022) und für das GC-IMS von Ervienatasia Djaw bzw. für den OCS von Maximilian Köhne begleitet (Koehne et al., 2024b). Die im Folgenden dargestellten Arbeiten wurden der gemeinsamen Publikation entnommen. Ergänzende Informationen zur Rohmilch sind in Kapitel 2.5 zu finden.

4.1.2 Entwicklung eines schnellen Analyseverfahrens

Für die Validierung bestehender Sensorsysteme wurde eine zweistufige Herangehensweise gewählt. Das Verfahren kann entlang folgenden Ablaufs dargestellt werden: Die erste Stufe besteht aus der Erarbeitung einer Referenzierung. Dazu werden Proben entsprechend ihrer Zustände, welche die unterschiedlichen Ausprägungen einer Probe definieren, eingeteilt. Anschließend erfolgen die eigentlichen Referenzmessungen der Proben, mit denen relevante Marker in den entsprechenden Konzentrationen bestimmt werden. Im Fokus sind dabei Peaks, die in den einzelnen Zuständen der Proben einen Unterschied in der Gasphase über der Probe ausmachen.

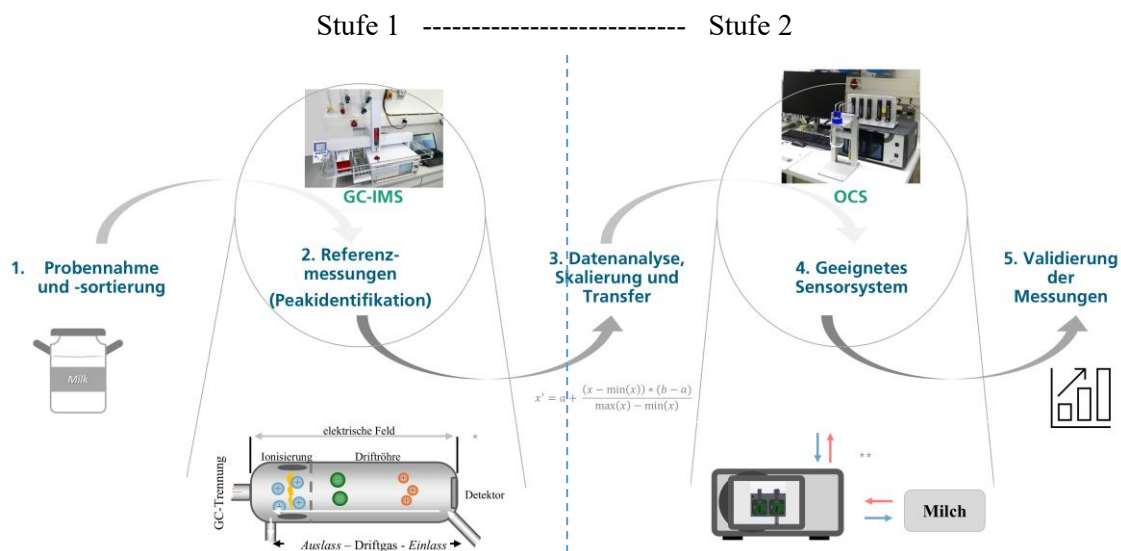


Abbildung 11: Beispiel für validierende Laboranalytik von bereits existierenden Sensorsystemen. GC-IMS = Gaschromatographie-Ionenmobilitätsspektrometer, OCS = Odor Checker Spot. GC-IMS Bild ©2022 Fraunhofer IVV, Funktionsskizze GC-IMS frei nach (G.A.S., 2025), Funktionsskizze OCS frei nach (3S GmbH, 2024).

Abschließend werden die erhaltenen Daten mittels eines geeigneten Analyseverfahrens, hier einer Hauptkomponentenanalyse (engl. *principle component analysis*, PCA) aufbereitet. In der zweiten Stufe müssen diese Daten dann mittels eines geeigneten Transfers auf eine für das jeweilige Sensorsystem passende Skala umgerechnet werden. Dadurch können die referenzierten Daten im

Sensorsystem eingelernt und von diesem für den zukünftigen Einsatz verwendet werden. Durch die parallele Messung der Proben am gewählten Sensorsystem und am Referenzsystem wird der jeweilige Probenzustand direkt mit den entsprechenden Daten verknüpft. Abschließend muss das System nur noch an unbekannten (im Sinne von nicht für das Einlernen verwendeten) Proben validiert werden. Eine Übersicht über den gesamten Ablauf ist in Abbildung 11 dargestellt.

4.1.3. Rohmilchproben

Die Proben (siehe Kapitel 2.5) wurden literweise in der Molkerei bei -20 °C tiefgefroren und für den Transport, die Unterteilung der Proben und für die Lagerung bis zur Analyse bei dieser Temperatur gehalten. Bei der Unterteilung der Proben wurden die Litergebinde auf 100 mL Gebinde aufgeteilt. Das Auftauen der Proben erfolgte jeweils nach einer standardisierten Prozedur. Die Proben wurden in einem Wasserbad bei 30 °C für 45 min. erwärmt und anschließend bei 20 °C weiterverarbeitet.

4.1.4 GC-IMS

Die 44 verschiedenen Rohmilchproben (Gut- und Schlechtmilchproben) wurden am GC-IMS vermessen. Die Chromatogramme der vorher als Gutmilch definierten Proben wurden mit den Chromatogrammen der vorher als Schlechtmilch definierten Proben verglichen und sich in der Signalintensität zwischen gut und schlecht stark unterscheidende Peaks manuell markiert, wobei 25 Peaks entsprechend zu 13 verschiedenen VOCs gefunden wurden (Schoellner, 2022). Die 25 Peaks ergaben sich aus den Monomeren und Dimeren für 12 der Substanzen, nur für Dimethylsulfid gab es kein Dimer. Alle Peaks wurde mit der Messung der einzelnen Reinsubstanz validiert. Eine Übersicht der gefundenen Substanzen und ihrer dazu bekannten Geruchseindrücke nach der Fraunhofer IVV internen Datenbank ist in Tabelle 10 dargestellt (Koehne et al., 2024b). Anschließend wurde eine PCA auf Basis der Peakintensitäten erstellt (Abbildung 12, Schoellner und Djaw aus (Koehne et al., 2024b)). Dabei konnte eine Auftrennung der Milchqualitäten entlang der ersten Hauptkomponente (engl. *principle component*, PC) festgestellt werden. Lediglich die Milchproben 33 (keine hohe mikrobielle Belastung und kein Fehlgeruch, aber hier als schlecht genannt), 2 (hohe mikrobielle Belastung, aber hier als gut genannt) und 27 (malziger Fehlgeruch, aber hier als gut genannt) waren nicht mit der vorher gesetzten Einteilung von gut und schlecht übereinstimmend, alle andere 41 der 44 Proben jedoch schon (entspricht 93 % Übereinstimmung).

Tabelle 10: Liste der detektierten VOCs (Koehne et al., 2024b) und deren Geruchseindruck nach Fraunhofer IVV interner Datenbank.

Verbindung	Geruchseindruck (nach Fraunhofer IVV interner Datenbank)
3-Methylbutanal	malzig
2-Methylbutanal	malzig
Butanal	malzig, schweißig
Butan-1-ol	malzig, lösemittelartig
3-Methylbutan-1-ol	malzig
2-Methylbutan-1-ol	malzig, lösemittelartig
Ethylacetat	Lösemittelartig
2-Methylpropan-1-ol	Malzig
Butan-2-on	ätherisch, fruchtig
Pentan-2-on	fruchtig, bananenartig
Dimethylsulfid	nach gekochtem Spargel, faulig
Propanal	frisch, fruchtig, malzig
Pentanal	grün, fettig, muffig

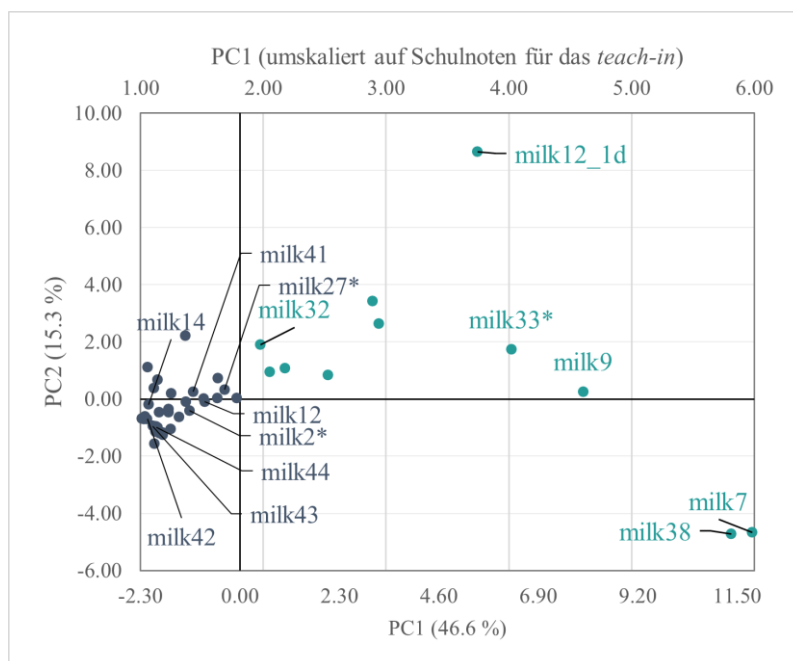


Abbildung 12: Hauptkomponentenanalyse der 25 gefundenen Peakintensitäten. Aus (Schoellner, 2022; Koehne et al., 2024 - 2024) nach Djaw und Schoellner. Grün = Schlechtmilchproben, Blau = Gutmilchproben, PCx = Hauptkomponente Nummer x. Die mit einem * markierten Proben sind falsch klassifiziert worden. Die Eingabe (teach-in) der Messergebnisse in das OCS erfolgt mittels Schulnoten, weshalb die Werte umskaliert wurden. ©2024 IEEE.

Eine Zunahme des PC1 Wertes kann damit mit einer Verschlechterung der Milchqualität auf Basis der detektierten Marker gewertet werden. Durch eine einfache Umrechnung (Schoellner, 2022; Singh et al., 2020) kann der Wert der PC1 nun in einen entsprechenden Wert für das Sensorsystem transkribiert und eingegeben werden. Die Eingabe (*teach-in*) der Messergebnisse in das OCS erfolgt mittels Schulnoten, weshalb die Werte entsprechend umskaliert wurden (Abbildung 12).

4.1.5 OCS

Der OCS ist ein kommerziell erhältliches Sensorsystem bestehend aus vier MOS-Sensoren, die über einen firmeninternen Algorithmus eine Zuordnung von gemessenen Zuständen zu einer hinterlegten Notenskala erlaubt (3S GmbH, 2024). Durch das Vermessen aller Milchproben wird daher ein Profil jeder einzelnen Probe hinterlegt. Diese Profile werden genutzt, um den Algorithmus anzulernen und zukünftig unbekannte Proben beurteilen zu können. Fünf der Proben wurden für das Training nicht mit vermessen, um diese später als unbekannten Proben testen und die Ergebnisse zwischen beiden Geräten vergleichen zu können. Für diesen Vergleich wurde außerdem Probe artifiziell (bei 20 °C für 24 h) gealtert und getestet. Alle Tests erfolgten in Triplikaten. Um eine Unterbrechung der Kühlkette zu simulieren, wurden anschließend zwei zufällig gewählte Gutmilchproben dreimal im Abstand von je 3 h bei einer Lagertemperatur von 20 °C vermessen (Schoellner, 2022). Die Ergebnisse beider Messungen sind in Abbildung 13 zu sehen.

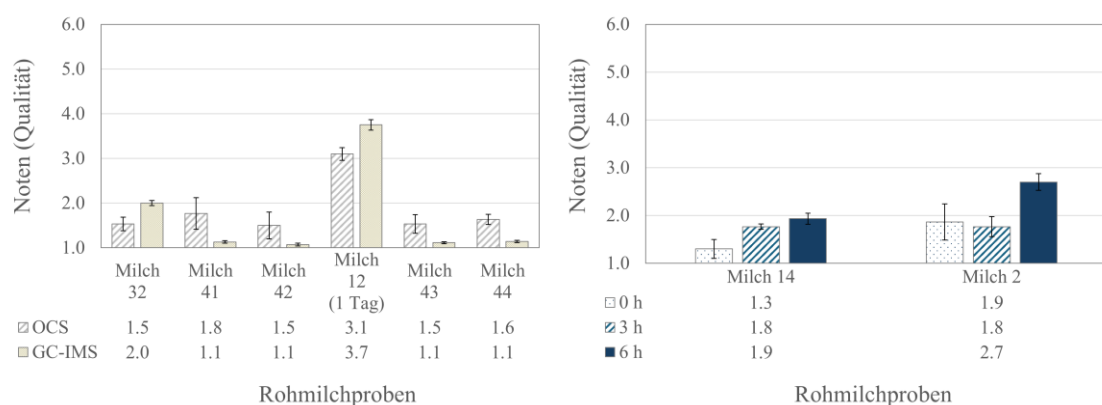


Abbildung 13: Vergleich des Odor Checker Spot (OCS) und der Gaschromatographie-Ionenmobilitätsspektroskopie (GC-IMS). Links: OCS-Messungen mit unbekannten Proben; rechts: Messungen mit einer simulierten Kühlkettenunterbrechung, nach (Schoellner, 2022; Koehne et al., 2024b).

Der OCS weist gerade bei den höheren Qualitäten eine größere Streuung auf. Dies kann jedoch darauf zurückzuführen sein, dass für eine entsprechende Äquilibration des Kopfraumes über der Probe die Milch in einer temperierten Umgebung für die Äquilibrationzeit stehen muss. In dieser kann ein Mikrobielles Wachstum einsetzen und ggf. zu leichten Änderungen führen. Davon abgesehen weist der OCS ähnliche Werte wie das IMS auf. Beim Vergleich der OCS-Messung einer simulierten Kühlkettenunterbrechung kann für die beiden Proben tatsächlich ein eine Zunahme der Note (Änderung in der Qualität) festgestellt werden. Nach einer Unterbrechung von 3 h ist diese noch nicht so deutlich, wie nach 6 h. Der OCS ist damit in der Lage die Milchqualität zu beobachten und einen Trend zu erkennen.

4.1.6 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung

Es wurde eine Methode entwickelt, die bereits bestehende Sensorsysteme mittels einer analytischen Messung referenziert. Dazu wurde anhand des Beispiels der Rohmilchproben eine zweistufige Herangehensweise (Referenzierung und Sensorsystemmessungen) auf Basis einer GC-IMS Messung von bekannten Proben und Probenzuständen gewählt. Das GC-IMS misst unter Atmosphärendruck direkt aus dem Kopfraum, was es deutlich günstiger und zeitsparender als ein vergleichbares GC-MS System mit entsprechend notwendiger Probenvorbereitung macht. So konnten mittels GC-IMS 13 verschiedene VOCs in den schlechten Rohmilchproben detektiert werden. Auf Grundlage dieser 13 VOCs und deren Peakintensitäten wurde anschließend eine PCA durchgeführt, die es erlaubte eine Qualitätsunterscheidung der Milchproben entlang der PC1 zu treffen. Durch ein Transkribieren der Daten in die geeignete Skalenform für den OCS konnte dieser eingelernt werden und erfolgreich eine Qualitätsbeurteilung einzelner Milchproben durchführen, sowie eine Kühlkettenunterbrechung detektieren. Er kann daher als fertiges System an Molkereien unter realen Bedingungen zur Qualitätsbeurteilung getestet werden.

Diese zweistufige Herangehensweise kann dabei generell für bekannte, heißt vorher klassifizierte Proben und eine Vielzahl bereits bestehender Sensorsysteme getestet werden, um eine zeitliche Einsparung bei der Validierung zu erhalten. Sie stellt daher einen alternativen Baustein im Gesamtkonzept für eine generalisierbare Entwicklung applikationsspezifischer Sensorsysteme im vorgeschalteten Laborschritt dar. Sie übernimmt dabei die Identifikation und überspringt aufgrund des direkten Tests an Realproben und der Verwendung der Peakintensitäten für eine Probenbewertung den einzelnen Quantifizierungsschritt. Da dazu ein bereits bestehendes Sensorsystem genutzt wird und kein neues Sensorsystem entwickelt wird, kann die Einordnung nur in der Laboranalyse des Gesamtkonzepts erfolgen (Abbildung 14).

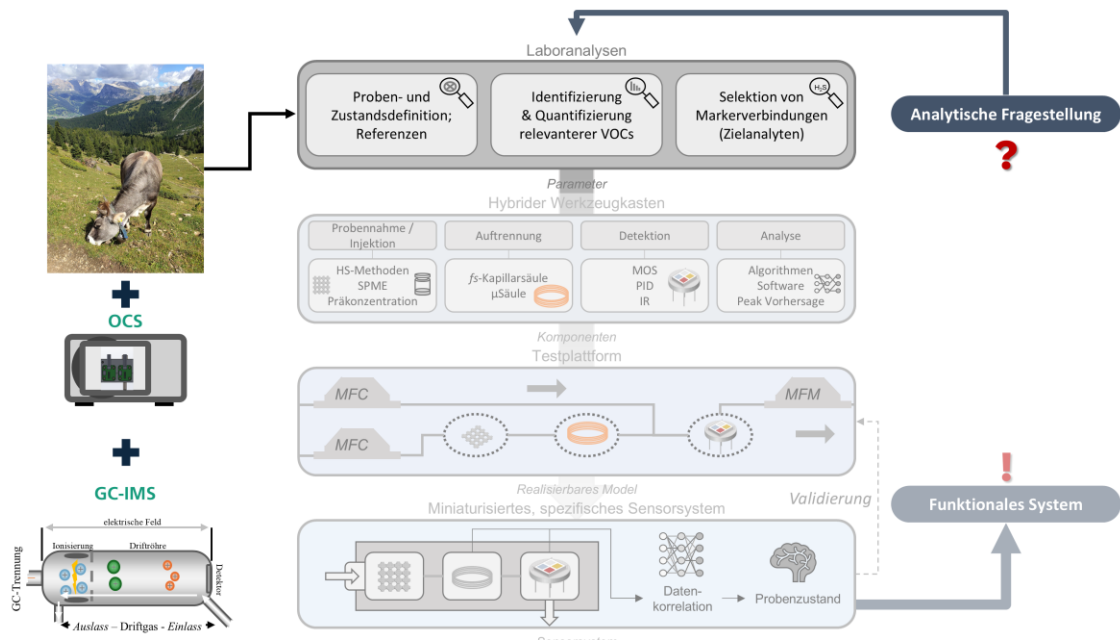


Abbildung 14: Einordnung des Schnellverfahrens in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung in den Bereich der Laboranalytik. OCS = Odor Checker Spot, GC-IMS = Gaschromatographie - Ionenmobilitätsspektrometrie.

4.2 Ausführliche Analytik

Für die Entwicklung neuer Sensorsysteme, die gezielt einzelne Marker messen können, ist jedoch eine einfache Referenzmethode nur unzureichend, eine ausführliche vorgeschaltete Laboranalytik dagegen essenziell. Daher muss zunächst festgelegt werden, wie man grundsätzlich ein Problem bzgl. einer Produktqualität bzw. Produktqualitätsüberwachung in der Gasphase in eine wissenschaftliche Fragestellung überführt. Das Ziel ist es, potenzielle Marker zu finden, die mittels Gasanalytik im Kopfraum charakteristisch für den Zustand einer Probe sind, bzw. mit diesen im Zusammenhang stehen. Dazu wurde in vorangehenden Arbeiten eine vollumfängliche, dreischrittige und generalisierbare Methode entwickelt, auf dem das Kapitel 4.2 grundsätzlich beruht (Köhne et al., 2022; Koehne et al., 2024c). Bei der ersten Arbeit (2022) handelt es sich um einen veröffentlichten Tagungsbandbeitrag mit einer Posterpräsentation auf dem 16. Dresdener Sensorsymposium, bei der zweiten Arbeit (2024) um eine darauf aufbauende, originale Forschungsarbeit, die im *Journal of Sensors and Sensor Systems - JSSS* veröffentlicht wurde. Die einzelnen Beiträge von Co-Autoren werden im Kapitel soweit nicht vom Autor dieser Schrift stammend entsprechend markiert und benannt. Im Folgenden wird nun zunächst das Vorgehen der drei Schritte kurz erläutert, bevor anhand eines Anwendungsbeispiels weitere Details deutlich gemacht werden.

Im ersten Schritt werden zunächst potenzielle (und geruchsaktive) Marker anhand einer GC-MS und GC-FID/O Analyse identifiziert. Im zweiten Schritt erfolgt eine Quantifizierung der betreffenden Marker im Kopfraum mittels PTR-MS, um einen relevanten Konzentrationsbereich für die späteren Sensorcharakterisierungen zu bestimmen. Im dritten Schritt gilt es geeignete Sensoren zu finden. Dazu werden verschiedene Sensoren hinter einem Charakterisierungssystem (bspw. einer Gasmischanlage) geschaltet. Die zuvor gefundenen relevanten Marker werden mit ihren entsprechenden Konzentrationsbereichen den Sensoren über einen längeren Zeitraum präsentiert, um das Antwortverhalten der Sensoren zu analysieren, bzw. die verschiedenen Sensoren untereinander zu vergleichen (Köhne et al., 2022). Außerdem erfolgt eine Modellbildung aus der Sensorantwort, um eine zukünftige Verwendung in Sensorsystemen zu ermöglichen (Koehne et al., 2024c). Eine Übersicht über dieses Vorgehen ist in Abbildung 15 dargestellt. Um diese Methode zur Auswahl relevanter Markerverbindungen als Zielanalyten zu testen, wurde als Beispielprobe Rohmilch (Kuh), mit dem Ziel langfristig ein Sensorsystem zur Überwachung der Rohmilch entwickeln zu können, untersucht.

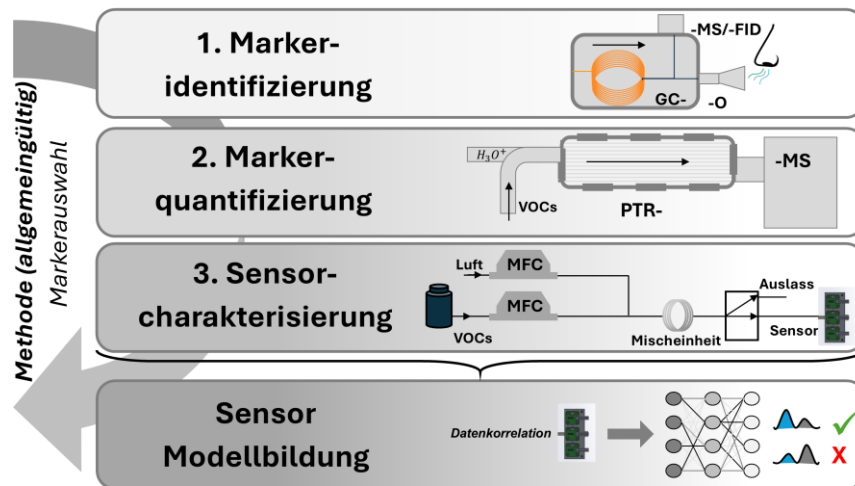


Abbildung 15: Übersicht der allgemeinen Methode zur Auswahl relevanter Markerverbindungen als Zielanalyten. GC = Gaschromatographie, MS = Massenspektrometrie, FID = Flammenionisationsdetektor, O = Olfaktometrie, PTR = Protonentransferreaktion, MFC = Massenflussregler (engl. *mass flow controller*), VOC = flüchtige organische Verbindung (engl. *volatile organic compound*). Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

4.2.1. GC-MS und GC-FID/-O Messungen – Identifizierung

Die 44 verschiedenen Rohmilchproben (Gut- und Schlechtmilchproben) wurden wie in Kapitel 2.5 ausführlich beschrieben von einer lokalen Molkerei bei -20 °C zur Verfügung gestellt und entsprechend als schlecht definiert, wenn sie sensorisch auffällig waren und eine mikrobielle Belastung von über 1 000 000 KbE/mL aufwiesen (Gutmilchproben entsprechend umgekehrt). Die Messungen zur Identifizierung der potenziellen Marker mittels GC-MS und GC-FID/-O wurden von Partnern der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) durchgeführt und werden daher hier nicht weiter beschrieben. Die Markerauswahl wurde von beiden Parteien gemeinsam durchgeführt und ist unten beschrieben. Für weitere und detaillierte Informationen, auch die GC-MS und GC-FID/-O Messungen betreffend, wird an dieser Stelle auf den gemeinsam publizierten Tagungsbeitrag (Köhne et al., 2022) und die gemeinsame Publikation (Koehne et al., 2024c) verwiesen. Weitere Publikationen seitens der FAU bzgl. der Rohmilchanalytik sind in Vorbereitung, aber zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit noch nicht veröffentlicht, weshalb an dieser Stelle direkt die Ko-Autorin Kristina Amtmann (FAU) als Urheberin der GC-MS und GC-FID/-O Daten genannt wird.

Marker Selektion

Das Chromatogramm mit den von Kristina Amtmann (FAU) identifizierten Verbindungen ist der gemeinsamen Publikation zu entnehmen (Koehne et al., 2024c). Die entsprechenden Verbindungen sind über das gesamte Chromatogramm verteilt zu finden und repräsentieren damit sowohl flüchtige, als auch weniger flüchtige Verbindungen. Weniger flüchtige Verbindungen (und damit Verbindungen mit einer höheren Retentionszeit) sind in diesem Fall jedoch nur von geringem Interesse, da aufgrund ihrer geringen Volatilität die Konzentration im Kopfraum über der späteren Probe entsprechend sehr gering sein wird und ein Sensorsystem eine viel höhere Auflösung und Sensitivität aufweisen müsste. Daher wurde ein Bereich von Minute 5 bis Minute 14 des Chromatogramms gewählt und genauer betrachtet. Der Bereich vor Minute 5 wurde nicht gewählt, da er vom Lösemittelpeak resultierend aus der vorverarbeiteten Probe stark überlagert ist.

Die identifizierten Aromakomponenten mussten für den weiteren Messverlauf zudem die Anforderungen „nicht-explosiv“ und „verdampfbar“ erfüllen, damit sie in der hier verwendeten GMA verdampft und in die entsprechenden Konzentrationen gebracht werden und dem Sensor präsentiert werden können. Mit einem Literaturabgleich wurden daher 3-Methylbutan-1-ol, Pentan-1-ol, Hexan-1-ol und Essigsäure als potenzielle Marker aus den gefundenen Aromakomponenten gewählt (Azzara et al., 1992; Rashid et al., 2019). Da einige der sehr leicht flüchtigen Marker aufgrund von Ko-Elution unter dem Lösemittelpeak des Chromatogramms verdeckt sein könnten, wurden zusätzlich die literaturbekannten potenziellen Verderbsmarker Ethanol und Ethylacetat gewählt (Natrella et al., 2020; Rashid et al., 2019; Azzara et al., 1992; Toso et al., 2002). Eine Übersicht über die identifizierten und final gewählten Marker ist in Tabelle 11 gegeben.

Tabelle 11: Liste der final gewählten Marker für die Quantifizierung und Sensorcharakterisierung.

Komponente	Geruchseindruck (IVV interne Datenbank)
3-Methylbutan-1-ol	malzig, nach Lösemittel
Pentan-1-ol	malzig, nach Mandel, nach Lösemittel
Hexan-1-ol	nach grünem Apfel, grün, nach Mandel
Essigsäure	nach Essig
Ethanol	ethanolisch
Ethylacetat	nach Kleber, nach Lösemittel

4.2.2. PTR-MS als Referenzmessungen – Quantifizierung

Vorarbeiten

Wie in Kapitel 4.1 bereits genannt sind Referenzmessungen für die Sensormessungen nötig, um eine Kausalitätsprüfung der Marker (auch hinsichtlich der jeweiligen Konzentrationen) durchzuführen. Daher wurde das Kapitel 4.2.2 mit in diese Schrift aufgenommen. Die folgenden Messungen (4.2.2) wurden vom Autor dieser Arbeit konzipiert und inhaltlich ausgewertet. Zur Umsetzung der Laborarbeit und der Aufarbeitung der Rohdaten vom PTR-MS haben Stephanie Fechner (Messung) und Andreas Stenzel (Aufbereitung Daten) beigetragen. Die mikrobiologischen Untersuchungen der Proben wurden durch die Molkerei bzw. durch Sandra Duschl am Fraunhofer IVV durchgeführt. Der detaillierte Material- und Methodenanteil vom PTR-MS kann in der dazugehörigen Publikation nachgelesen werden (Koehne et al., 2024c). Die hier dargestellten Teile dienen der Referenzierung der Sensormessung und damit der Vollständigkeit bzw. dem Verständnis der gesamten Methode (siehe auch Abbildung 15).

Zur Vermessung der Rohmilchproben am PTR-MS wurden 5.00 g (± 0.05 g) der Milchproben in ein 20 mL HS-Gefäß gefüllt und für 30 min bei 20 °C äquilibriert. Als Kontrollprobe wurde ein leeres Gefäß verwendet, vor jeder Messung wurde zudem gefilterter Luft als Blankprobe vermessen. Für eine Messung wurden 5 mL des Kopfraumes injiziert. Jede Milchprobe wurde 5fach bestimmt und als Mittelwert dargestellt. Jede Messung, die unterhalb des Detektionslimits war, wurde nicht mit in den Mittelwert einbezogen ($> \text{limit of detection}$, engl.; LOD). Der LOD wurde dabei von Andreas Stenzel durch Multiplikation der mittleren Standardabweichung der Blankmessungen in einer 5-fach-Bestimmung ermittelt. Die Bestimmungsgrenze der Quantifizierung (engl. *limit of quantification*, LOQ) wurde durch Multiplikation der LOD mit 3,3 berechnet (Koehne et al., 2024c).

Ergebnisse

Die PTR-Messungen wurden an zwei verschiedenen Tagen durchgeführt, da zunächst die generelle Machbarkeit mit einer kleineren Probenmenge überprüft werden sollte, bevor eine größere Anzahl an Proben vermessen wurde. Aufgrund von gerätespezifischen Fluktuationen konnten die Aspirationsraten dabei nicht einheitlich gehalten werden. An Tag eins lag die Aspirationsrate bei 20 sccm und bei 50 sccm, an Tag zwei lag sie durchgehend bei 65 sccm. Insgesamt wurden 8 Gutmilchproben und 5 Schlechtmilchproben vermessen, wobei die Gutmilchprobe 1 an beiden Tagen vermessen wurde. Auffällig ist dabei, dass für Gutmilchprobe 1 am zweiten Tag deutlich erhöhte Werte der Schlechtmilchmarker Ethanol und Ethylacetat gefunden wurden. Ein weiterer Ausreißer wurde für die Schlechtmilchprobe 4 bei der Essigsäure

gefunden. Für die anderen Proben ist ein eindeutiger Unterschied zwischen der Gutmilch und der Schlechtmilch nicht sofort klar zu erkennen (Abbildung 16).

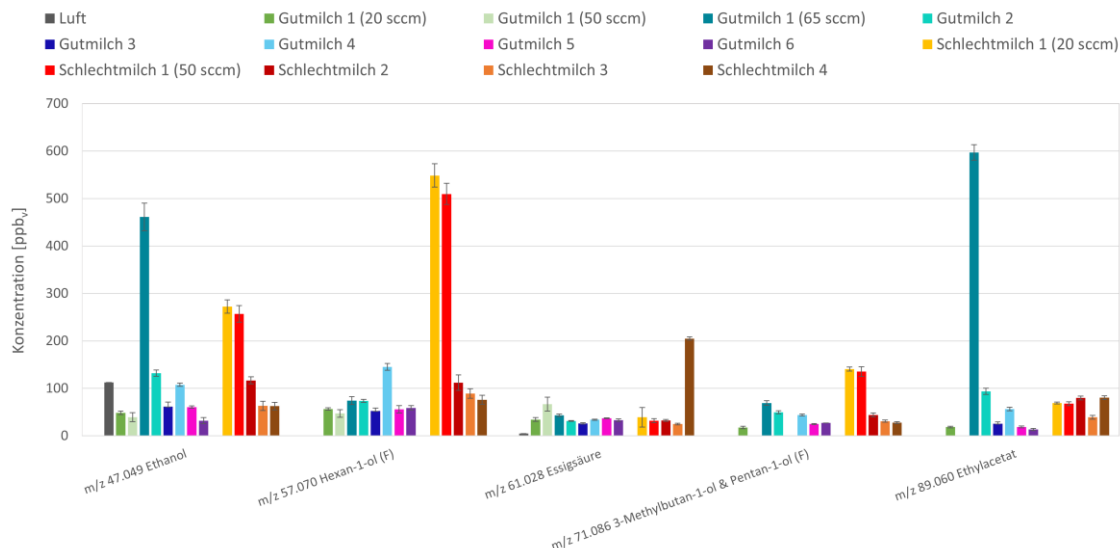


Abbildung 16: PTR-MS Messungen eines leeren Probenfläschchens und Quintetts aller Rohmilchprobenmessungen. Hier sind die Mittelwerte der Quintetts mit der entsprechenden Standardabweichung für jede Probe gezeigt. Die Aspirationsrate lag bei 20 sccm und 50 sccm für die Messungen am ersten Tag und bei 65 sccm für die Messungen am zweiten Tag. Bei nicht explizit genannten Aspirationsraten lag der Standard von 65 sccm an. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

Beim Ethanol liegen die gemessenen Konzentrationen in den Schlechtmilchproben teilweise höher als die der Gutmilchproben, teilweise weisen sie ähnliche Werte auf. Beim Hexan-1-ol ist ein Unterschied zwischen den Gutmilchproben und den Schlechtmilchproben erkennbar, auch wenn einzelne Proben der Gutmilch hohe Werte wie in der Schlechtmilch aufweisen. Für die Essigsäure und für das Ethylacetat ist abgesehen des Ausreißers kein Unterschied in den Proben zu erkennen. Für die 3-Methylbutan-1-ol und Pentan-1-ol Signale lässt sich eine leichte Tendenz erkennen. Die gemessenen Konzentrationen sind innerhalb der Schlechtmilchproben gegenüber den Gutmilchproben teilweise erhöht. Vereinzelt weisen die Gutmilchproben jedoch auch recht hohe Konzentrationen auf. Eine Übersicht ist in Abbildung 16 gegeben, wobei rot-bräunliche Färbungen für Schlechtmilch stehen und grün-bläuliche Färbungen für Gutmilch stehen. Die entsprechend gemittelten Messwerte sind in Tabelle A3 im Anhang 8.2 aufgeführt.

Diskussion

Die hohe Streuung der gemessenen Markerkonzentrationen innerhalb der Gutmilch und der Schlechtmilch könnte sich durch mehrere Faktoren erklären lassen. Zum einen wäre dies die Komplexität der Matrix „Milch“. Als biologisches (Roh-) Produkt unterliegt die Zusammensetzung der Milch sehr vielen Einflussfaktoren, wie z.B. dem individuellen

Metabolismus des einzelnen Tieres, dem Gesundheitszustand des Tieres, oder auch dem gefressenen Futter des Tieres (Palmquist et al., 1993; Bendall, 2001). Zum anderen könnte die geringfügige Änderung der Aspirationsrate des PTR-MS (65 sccm statt 20 sccm und 50 sccm, bedingt durch geräteimmanente Schwankungen) einen Einfluss auf die gefundenen Konzentrationen aufweisen. Um diese Schwankungen auszugleichen, wurde zu Beginn der Messungen die Injektionsraten der Proben entsprechend angepasst, um rechnerisch immer eine vergleichbare Menge und damit ähnliche Konzentration im PTR-MS zu erhalten. Der Einfluss der Aspirationsrate wird daher gering eingeschätzt. Eine dritte mögliche Ursache besteht vor allem in einer sich während des Experiments verändernden Mikrobiologie der Rohmilchproben. Dabei könnten Lagerprobleme im Sinne einer Kühlkettenunterbrechung zu einem Wachstum der Mikrobiologie innerhalb der Gutmilchproben und damit zu einem Einsetzen der Verderbsprozesse geführt haben. Lagerprobleme konnten jedoch nicht identifiziert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht daher in der sich ändernden mikrobiologischen Belastung während des Auftau- oder Einfrierprozesses der Proben. So können sich bspw. Pseudomonaden bereits bei sehr geringen Temperaturen (2 °C) vermehren und so Verderbsprozesse in den eigentlichen Gutmilchproben auslösen (Jonghe et al., 2011).

Tabelle 12: Vergleich der Mikrobiologischen Untersuchung der Molkerei zur Untersuchung am Fraunhofer IVV.

Keimzahlen an der Molkerei				Keimzahlen am IVV			
Probe	GKZ [KbE/ml]	Enterobakterien [KbE/ml]	Pseudomonaden [KbE/ml]	Probe	GKZ [KbE/ml]	Enterobakterien [KbE/ml]	Pseudomonaden [KbE/ml]
2	24E+03	1.16E+03	0.5E+03	2	2.1E+06	0.6E+03	881.5E+03
3	14E+03	1.07E+03	1.4E+03	3	3.63E+06	0.5E+03	845E+03
4	10E+03	0.15E+03	1.5E+03	4	2.43E+06	0.7E+03	17E+03
5	24E+03	0.08E+03	7.6E+03	5	850E+03	< 1E+01	41E+03
6	- ^a	0.48E+03	- ^a	6	1.97E+06	< 1E+01	8.1E+03
7	- ^a	2.85E+03	- ^a	7	6.17E+06	7.7E+03	527E+03
8	- ^a	- ^a	- ^a	8	157E+03	< 1E+01	17.5E+03
9	44E+03	2.6E+03	1.8E+03	9	5.5E+06	0.5E+03	1.35E+06
11	1.47E+06	263E+03	0.2E+03	11	379.3E+03	0.62E+030	522E+03
18	33E+03	4.1E+03	1E+03	18	101E+03	< 1E+01	36.5E+03
31	19E+03	0.46E+03	2.6E+03	31	13.27E+06	0.3E+03	7.1E+06
33	6E+03	- ^a	22E+03	33	12.3E+03	< 1E+01	0.02E+03
41	36E+03	0.22E+03	2.2E+03	41	15.3E+03	< 1E+01	0.01E+03
16	55E+03	13E+03	4.5E+03	16	159E+03	< 1E+01	48.5E+03
56	75E+04	284E+03	220E+03	56	82.3E+03	< 1E+01	21E+03
38	> 3E+06	73E+03	4E+03	38	8.77E+06	0.05E+03	1E+03

^a Keimzahl wurde vor Ort nicht erfasst.

Um den Einfluss der Mikrobiologie zu überprüfen, wurde daher für einzelne zufällig ausgewählte Stichproben der Gutmilchproben und der Schlechtmilchproben eine Analyse der Gesamtkeimzahl, der Enterobakterien und der Pseudomonaden am Fraunhofer IVV (durch Sandra Duschl) durchgeführt und mit den ursprünglichen Werten der Molkerei verglichen (Tabelle 12). Dabei fällt auf, dass sich die Proben teils stark geändert haben und von der mikrobiologischen Belastung nicht mehr mit den Untersuchungen der Molkerei vergleichbar sind. Vermutlich haben daher einsetzende Verderbsprozesse zu der recht hohen Streuung der gemessenen Markerkonzentrationen geführt. Da dennoch Tendenzen innerhalb der einzelnen Marker zu erkennen sind, wurde der gesamte Mittelwert der entsprechenden Konzentrationen einmal für die Gutmilch und einmal für die Schlechtmilch für jeden Marker gebildet, um den zu messenden Konzentrationsbereich zu ermitteln. Die drei eingangs genannten Ausreißer (Ethanol und Ethylacetat in der Gutmilchprobe 1 und Essigsäure in der Schlechtmilchprobe 4) wurden dabei zunächst mit einbezogen, anschließend einmal herausgelassen und die Ergebnisse miteinander verglichen. Eine Übersicht beider Ergebnisse ist in Abbildung 17 zu finden. Die entsprechenden Einzelwerte inklusive und exklusive der Ausreißer sind in Tabelle 13 aufgeführt.

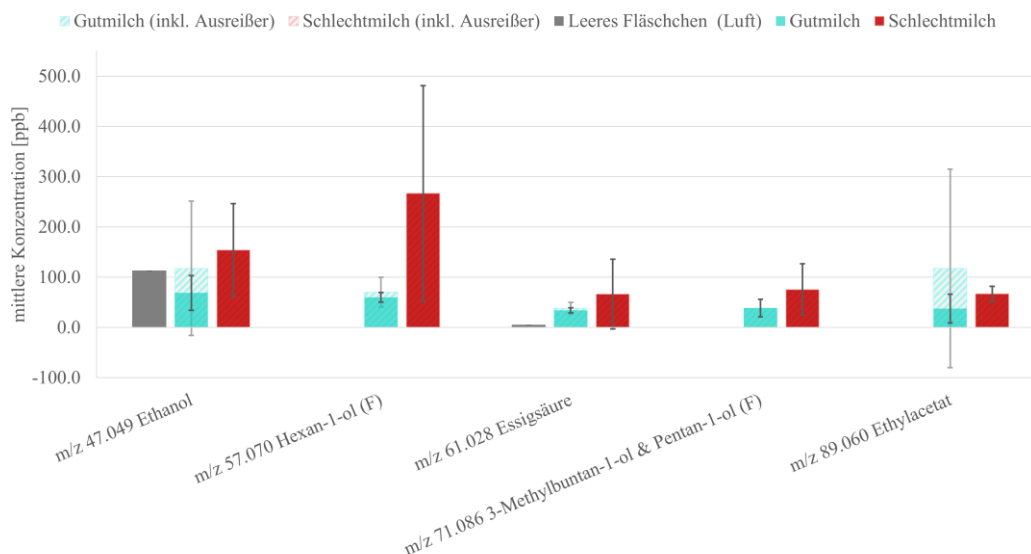


Abbildung 17: Mittlere Konzentrationen potenzieller Verderbsmarker der Rohmilch. Messungen erfolgten im Kopfraum mit dem Protonentransferreaktions-Massenspektrometer (PTR-MS). Türkis = Gutmilchproben, rot = Schlechtmilchproben, gestreifte Balken = inklusive Ausreißer, einfarbige Balken = exklusive Ausreißer, Fehlerbalken in grau = inklusive Ausreißer, Fehlerbalken in schwarz = exklusive Ausreißer, F = Fragment. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

Für die alkoholischen Marker Ethanol, Pentan-1-ol, Hexan-1-ol und 3-Methylbutan-1-ol konnte eine deutliche Tendenz festgestellt werden, wenn die Ausreißer exkludiert sind. Vor allem für Hexan-1-ol kann ein Unterschied zwischen der Gutmilchprobe und der Schlechtmilchprobe erkannt werden ($131.5 \text{ ppb} \pm 31.3 \text{ ppb}$ im Mittelwert Gutmilchprobe zu $225.6 \text{ ppb} \pm 92.3 \text{ ppb}$ im Mittelwert Schlechtmilchprobe). Für Essigsäure wurde unter Exklusion des Ausreißers kein

Unterschied festgestellt. Ethylacetat weist ebenfalls nur einen sehr geringen Unterschied zwischen der Gutmilchprobe und der Schlechtmilchprobe auf. Daher scheinen sich die alkoholischen Marker im Kopfraum über der Probe besonders für eine Qualitätsbeurteilung zu eignen. Sie liegen in einem groben Konzentrationsbereich von ca. 50 ppb bis ca. 350 ppb.

Tabelle 13: Mittlere Konzentrationen und entsprechende Standardabweichungen der Markerverbindungen bzw. deren Fragmente (F). Entnommen aus (Koehne et al., 2024b).

Sample	m/z 47.049		m/z 57.070		m/z 61.028		m/z 71.086		m/z 89.060	
	Ethanol		Hexan-1-ol (F)		Essigsäure		3-Methylbutan-1-ol & Pentan-1-ol (F)		Ethylacetat	
	MW [ppb]	SD [ppb]	MW [ppb]	SD [ppb]	MW [ppb]	SD [ppb]	MW [ppb]	SD [ppb]	MW [ppb]	SD [ppb]
Luft	112.4	0.0	- ^a	- ^a	4.7	0.0	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
Gutmilch (exklusive Ausreißer)	68.9	34.4	59.9	9.6	34.2	5.0	38.7	17.5	37.7	28.7
Gutmilch (inklusive Ausreißer)	117.9	133.7	70.6	29.6	38.3	11.8	- ^b	- ^b	117.6	197.6
Schlechtmilch (exklusive Ausreißer)	154.4	92.3	267.1	214.6	66.7	69.3	75.8	51.2	67.2	15.0
Schlechtmilch (inklusive Ausreißer)	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b

^aWerte unterhalb LOD (engl. *limit of detection*, Detektionslimit)

^bes wurden keine Ausreißer beobachtet

4.2.3 Sensorcharakterisierung

Vorarbeiten

Die anschließend durchgeführte Sensorcharakterisierung basiert ebenfalls auf zuvor genannten Veröffentlichungen und wurde vom Autor dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit Michael Henfling vom Fraunhofer EMFT erstellt. Die Arbeitsteile zur Gasmischanlage entstanden dabei gemeinsam am EMFT und sind hier mit entsprechendem Vermerk aufgeführt, wobei eine detaillierte Beschreibung den gemeinsamen Publikationen zu entnehmen ist (Köhne et al., 2022; Koehne et al., 2024c). Die weiteren Arbeitsteile stammen vom Autor dieser Arbeit.

Gassensoren

Um einen geeigneten Sensor für die Rohmilchüberwachung zu finden, wurden kommerzielle Gassensoren charakterisiert und ihr Antwortverhalten auf die entsprechenden Verderbsmarker untersucht. Dazu wurde der VOC Sensor SGP40 (Sensirion, Schweiz) zusammen mit dem VOC Sensor ZMOD 4410 (Renesas, Japan) betrachtet. Der SGP40 verfügt dabei über vier verschiedene Sensorschichten und kann so vier differente Antwortsignale erzeugen, die miteinander verglichen werden können. Darüber hinaus wurde ein BME688 (Bosch, Deutschland) verwendet, um Druck, Feuchte und Temperatur während der Messung zu überwachen. Die Sensoren waren auf separaten Platinen integriert, die über eine Steuereinheit basierend auf den Arbeiten von (Baur et al., 2018b) mit einem PC verbunden waren. Der SGP40 und der ZMOD4410 wurden dabei mit einer von Baur und Kollegen entwickelten Temperaturmodulation betrieben, dem Sauerwald-Baur Modell, um die Empfindlichkeit der Sensoren gegenüber den Markern zu erhöhen (Baur et al., 2015). Dazu wurde eine Hochtemperatur von 400 °C für 15 Sekunden im Wechsel mit einer Niedertemperatur von Abwechselnd 150 °C, 200 °C, 250 °C und 300 °C für je 21 Sekunden bei den Sensoren eingestellt und so eine Temperaturzykluslänge von 144 Sekunden gesetzt. Um störende Effekte bei den Messungen durch das Einlaufen der Sensoren zu verhindern, wurden diese vor Beginn der Experimente für 24 h unter synthetischer Luft im selben Temperaturzyklus betrieben.

Testgaserzeugung

Die Testgaserzeugung fand am Fraunhofer EMFT in Zusammenarbeit mit Michael Henfling statt und ist entsprechend auch in der gemeinsamen Publikation zu finden (Koehne et al., 2024c). Entsprechend der zuvor mittels PTR-MS ermittelten Konzentration der Marker wurde für die Generierung der Testgase ein Konzentrationsbereich von 50 ppb bis 500 ppb (in den Schritten 50 ppb; 100 ppb; 200 ppb und 500 ppb) gewählt. Abweichend davon wurde für Essigsäure ein kleinerer Konzentrationsbereich gewählt (5 ppb; 10 ppb, 20 ppb und 50 ppb), da die mittels PTR-MS ermittelten Konzentrationen bei der Essigsäure mit ca. 33 ppb für Gutmilch und für Schlechtmilch ebenfalls sehr gering ausgefallen sind.

Zu Erzeugung der Testgase wurde ein HovaCAL® 7836-VOC (IAS GmbH, Deutschland) als Gasmischanlage (GMA) verwendet. Dabei werden die flüssigen Reinsubstanzen mittels Spritzenpumpen über ein Kapillarsystem in einen Verdampfer (65 °C) geleitet und verdampft. Synthetische Luft (1500 mL/min) diente als Trägergas. Durch mehrfache Stufen, bei denen die verdampften Proben jeweils mit synthetischer Luft verdünnt wurden, konnte die entsprechenden Zielkonzentrationen erreicht werden. Auf 100 °C beheizte Rohrsysteme innerhalb der GMA verhindern ein Auskondensieren der Zielanalyten. Zusätzlich wurde eine Befeuchtungseinheit genutzt, um den Gasstrom auf 50 % relative Feuchte (engl. *relative humidity*; RH) einzustellen. Aufgrund der Spezifikationen der Gasmischanlage konnte so eine konstante Konzentration der

Marker in einem Trägergas mit 1500 mL/min bei einer konstanten Luftfeuchtigkeit erzeugt werden.

Sensorkammer

Die Sensorkammer wurde aus Aluminium und Polytetrafluorethylen (PTFE) gefertigt. Sie beruht auf Arbeiten von Baur und Kollegen (Baur et al., 2018b) und besteht prinzipiell aus 3 Segmenten, einer Basiskammer aus Aluminium, einer 3 mm dicken Dichtungsschicht aus PTFE mit eingefräster Aussparung für die eigentliche Kammer und dem Sensor samt seiner Platine selbst. Der Sensor wird dabei auf die PTFE-Schicht montiert, die wiederum auf dem Basissegment aus Aluminium befestigt ist. Um die Totvolumina so gering wie möglich und das Ansprechverhalten damit so schnell wie möglich zu gestalten, wurden die Strömungskanäle in den Maßen 1 x 1 mm entworfen, die Aussparungen für die Sensoren war 4 x 4 x 1.2 mm groß gehalten (bei einer Sensorgröße von 2.44 x 2.44 x 0.85 mm für den SGP40 (Sensirion) und 3 x 3 x 0.7 mm für den ZMOD4410 (Renesas) und 3 x 3 x 0.93 mm für den BME688 (Bosch)). Die drei Sensoren waren in Reihe geschaltet (Abbildung 18, rechts). (Für weitere Informationen zur Sensorkammer und den Vorarbeiten siehe auch Kapitel 5.1 Sensorkammern und (Baur et al., 2018b)).

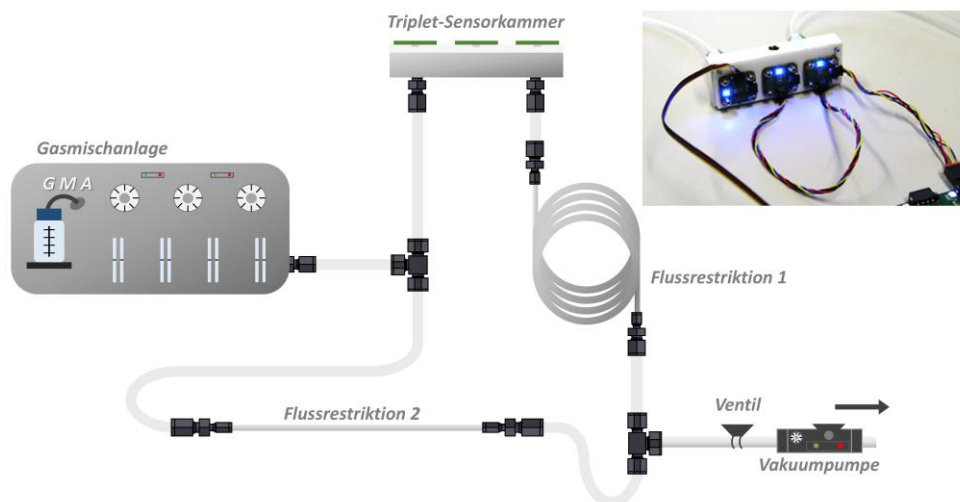


Abbildung 18: Gassensorcharakterisierung und Sensorkammer. Schematische Skizze des Aufbaus mit einer Fotografie der angeschlossenen Sensorkammer mit Sensoren. Entnommen aus: (Köhne et al., 2022).

Der Druck innerhalb der Sensorkammer wurde mittels einer nachgeschalteten Vakuumpumpe auf 1013,25 hPa eingestellt, um reale Messbedingungen unter Atmosphärendruck nachzustellen. Um den Gesamtfluss der GMA von 1500 NmL/min auf 200 NmL/min am Sensor zu reduzieren, wurden zwei entsprechende Flussrestriktionen aus 1/16 Zoll Edelstahlrohren (Swagelok, USA)

mit der Sensorkammer verschaltet. Kommerziell erhältliche 1/8 Zoll PTFE Schläuche (Swagelok, USA) wurden verwendet, um die Sensorkammer mit der GMA zu verbinden. Eine Übersicht über den gesamten Aufbau ist in Abbildung 18 zu sehen.

Flussrestriktionen

Um den durch die GMA bereitgestellten konstanten Fluss von 1500 NmL/min auf einen Fluss von 200 NmL/min durch die Sensorkammer zu reduzieren, wurden eine parallel geschaltete Flussrestriktion und eine der Sensorkammer nachgeschaltete Flussrestriktion entsprechend der Arbeiten (Bastuck et al., 2018a; Richter et al., 2013) verwendet. Um die entsprechend benötigten Längen eines 1/16 Zoll Edelstahlrohres zu berechnen wurde ein fünfstufiger Ansatz basierend auf dem Gesetz von Hagen-Poiseuille gewählt. Aufgrund des eingestellten Atmosphärendruckes und der damit auftretenden geringen Druckdifferenzen kann in einer ersten Näherung davon ausgegangen werden, dass die Gase keiner großen Kompressibilität unterliegen und daher die vereinfachte Gleichung für inkompressible Fluide (Gl 18) ausreicht. Die modifizierte Form des Gesetzes für kompressible Fluide wurde daher nicht betrachtet.

Für die Berechnung der Restriktionen wird zunächst die bisher höchste Flussrestriktion aus dem Systemaufbau benötigt, da diese vernachlässigbar klein gegenüber den eigentlichen Restriktionen sein muss. Dazu kann die Hagen-Poiseuille Gleichung mit einem Flusswiderstand analog zum Ohm'schen Gesetz für den elektrischen Widerstand betrachtet werden (Gl 18 und Gl 19). Die Druckdifferenz zwischen dem Eingangsdruck und dem Ausgangsdruck Δp entspricht dabei der Spannung U , der Fluss F dem Strom I . Der Widerstand lässt sich demnach über die Länge l und den Radius r ausdrücken. Er hängt zudem von der dynamischen Viskosität η des Trägergases ab. Da Stickstoff als Trägergas verwendet wurde, wurden für η in einer einfachen Näherung die Werte für Stickstoff bei einer Temperatur von 22 °C angenommen. Die Temperatur entspricht der eingestellten Umgebungstemperatur des Labors.

$$\Delta p = \frac{8 * \eta}{\pi * r^4} * l * F \quad (18)$$

$$U = R * I \quad (19)$$

Die im hier gewählten Aufbau höchste Flussrestriktion stellt die Sensorkammer mit den Steckplätzen für die Sensoren dar, da sie das geringste Volumen im Vergleich zu den anderen Bauteilen und Anschlüssen besitzt. Daher muss der Flusswiderstand der Sensorkammer vernachlässigbar klein gegenüber den anderen Flussrestriktionen sein, damit der berechnete Zielstrom von 200 mL/min über die Sensoren fließt. Dazu sollte der durch die Sensorkammer gegebene Widerstand mindestens um dem Faktor 10 niedriger liegen als die tatsächliche

Durchflussbegrenzung R_{res} . Über die Hagen-Poiseuille Gleichung kann dann im nächsten Schritt die mindestens benötigte Länge der Restriktion für einen gegebenen Durchmesser berechnet werden (Gl 20). Da hier ein Edelstahlrohr (Swagelok, USA) mit einem Durchmesser von 1/16 Zoll (entspricht einem Radius von 0.54 mm) verwendet wurde, ergibt sich eine Länge von 798.49 mm für den benötigten Durchflusswiderstand.

$$R_{res} = \frac{8 * \eta}{\pi * r^4} * l \quad (20)$$

Um potenzielle Verschleppungen einzelner Messungen in darauffolgende Messungen zu vermeiden, wurde die Durchflussrestriktion hinter die Sensorkammer gesetzt. Im vierten Schritt muss der Eingangsdruck bestimmt und das angestrebte Splitverhältnis definiert werden. Dazu wurde (Gl 21) verwendet. Das Splitverhältnis sollte so gesetzt sein, dass 200 mL/min durch die Sensorkammer fließen. Der verbleibende Rest sollte durch eine Bypassrestriktion parallel zur Sensorkammer fließen. Dies entspricht einer Restriktion, die einen Fluss von 1300 mL/min durchlässt. Da das System zum Ende hin offen gestaltet wurde, kann von einem Atmosphärendruck entsprechend 1013.25 hPa als Ausgangsdruck (Näherung für den Umgebungsdruck) ausgegangen werden. Der so berechnete Eingangsdruck lag bei 1027.36 hPa.

$$\Delta p = p_{in} - p_{out} \quad (21)$$

Im fünften und finalen Schritt wird dann die Länge der entsprechenden Bypassrestriktion berechnet. Dazu wird erneut ein 1/16 Zoll Edelstahlrohr (Swagelok, USA) verwendet. Die Länge der Restriktion kann über (Gl 20) bestimmt werden. Final wurde eine Länge von 122.85 mm für die Bypassrestriktion berechnet.

Messungen zur Sensorcharakterisierung

Um die temperaturzyklischen Daten auszuwerten, wurde zunächst ein quasistatisches Signal erzeugt, um einen Überblick über das generelle Antwortverhalten der Sensoren auf die einzelnen Marker zu bekommen. Dazu wird ein Punkt im Temperaturzyklus für alle Zyklen während der gesamten Messungen gewählt und graphisch dargestellt. Beispielfhaft wurde dafür zufällig der Punkt nach 105 s der Signalantwort von Schicht zwei des SGP40 in einem Zyklus betrachtet (Abbildung 19 und Abbildung 20a). Die Sensorantwort ist dabei entsprechend den Herstellerangaben proportional zum Logarithmus des Widerstands vom Sensorsubstrat und damit auch zur Leitfähigkeit und wird in *Ticks* ausgegeben (Sensirion, 2023).

Der zyklische eingestellte Temperaturverlauf ist am Rohsignal der Sensorantwort zu erkennen, da das Hochtemperaturplateau von 400 °C ein hohes Antwortsignal liefert, während die Niedertemperaturplateaus entsprechend ihrer unterschiedlichen Temperaturen von 150 °C bis 300 °C (in 50 °C Schritten) eine verschiedene Signalintensität aufzeigen (Abbildung 20a, links). Zieht man einen Vergleich der Sensorantwort zwischen den einzelnen Schichten des SGP40, weist Schicht 2 die höchste Signalintensität (Abbildung 19, unten links und Anhang 8.2, Abbildung A.1) auf, weshalb hier im Folgenden nur die Schicht zwei exemplarisch dargestellt wird.

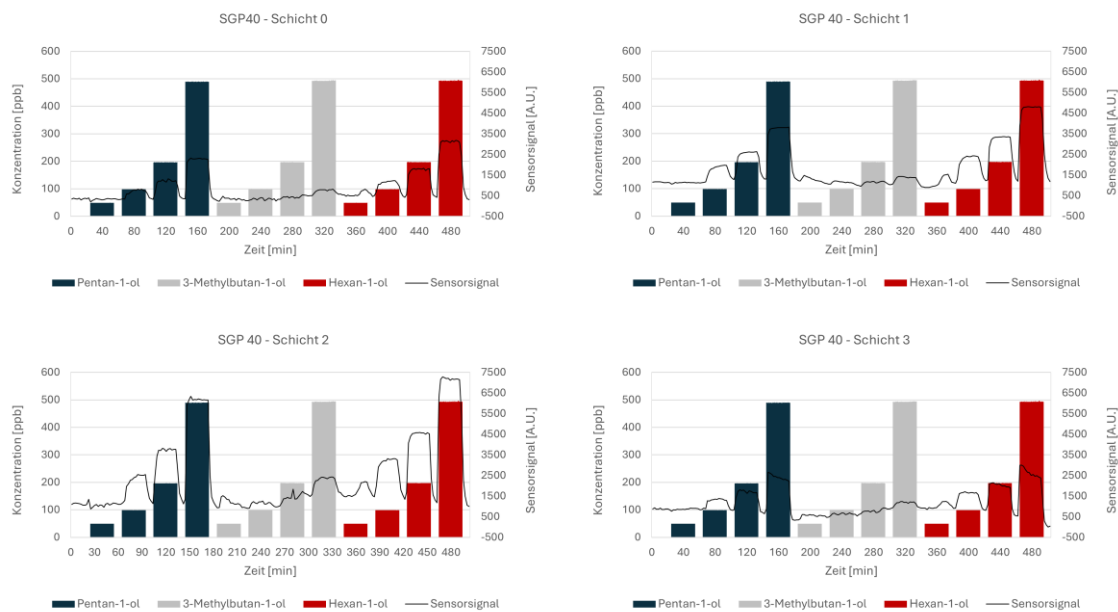


Abbildung 19: Vergleich der einzelnen Sensorschichten des SGP40 für die drei gewählten Marker Propan-1-ol, Hexan-1-ol und 3-Methylbutan-1-ol. Entnommen aus: (Koehe et al., 2024b).

Diese Schicht zeigt eine eindeutig Konzentrationsabhängige Sensorantwort für die verschiedenen getesteten Marker im ppb Bereich (Abbildung 20a, mittig und rechts). Um einen Überblick über die Sensorsignalantwort im gesamten Messverlauf zu erhalten, wird der Mittelwert eines vorher gemessenen Betriebs in Nullluft für 8 h berechnet und vom gemessenen Wert der Markermessung subtrahiert. Da das Signal logarithmisch ist, gilt es (Gl 22) zu beachten:

$$\log(R) - \log(R_0). \quad (22)$$

Es fällt auf, dass an diesem zufällig gewählten Zeitpunkt im Temperaturzyklus die Signalantwort für 3-Methylbutan-1-ol sehr schwach ausfällt und zwischen den verschiedenen Konzentrationen nicht gut unterschieden werden kann. Nur bei einer Konzentration von 500 ppb kann ein eindeutiges, aber schwaches Signal erkannt werden. Bei 50 ppb, 100 ppb und 200 ppb kann keine Unterscheidung in der Intensität erkannt werden. Im Gegensatz dazu zeigt Hexan-1-ol je nach

Konzentration eine sehr hohe Signalintensität auf und liefert daher eine deutliche Signalantwort. Gleichzeitig gibt es eine gute Unterscheidbarkeit der einzelnen Konzentrationen. Vergleicht man die Signalantwort von Hexan-1-ol mit der von Pentan-1-ol so fällt auf, dass die Signalantwort von Pentan-1-ol, obwohl ebenfalls sehr deutlich, leicht schwächer ausfällt. Zusätzlich ist für die Konzentration von 50 ppb nur ein sehr schwaches Signal detektierbar. Ab einer Konzentration von 100 ppb stellt dies jedoch kein Problem mehr dar, zusätzlich sind die einzelnen Konzentrationsstufen gut voneinander unterscheidbar.

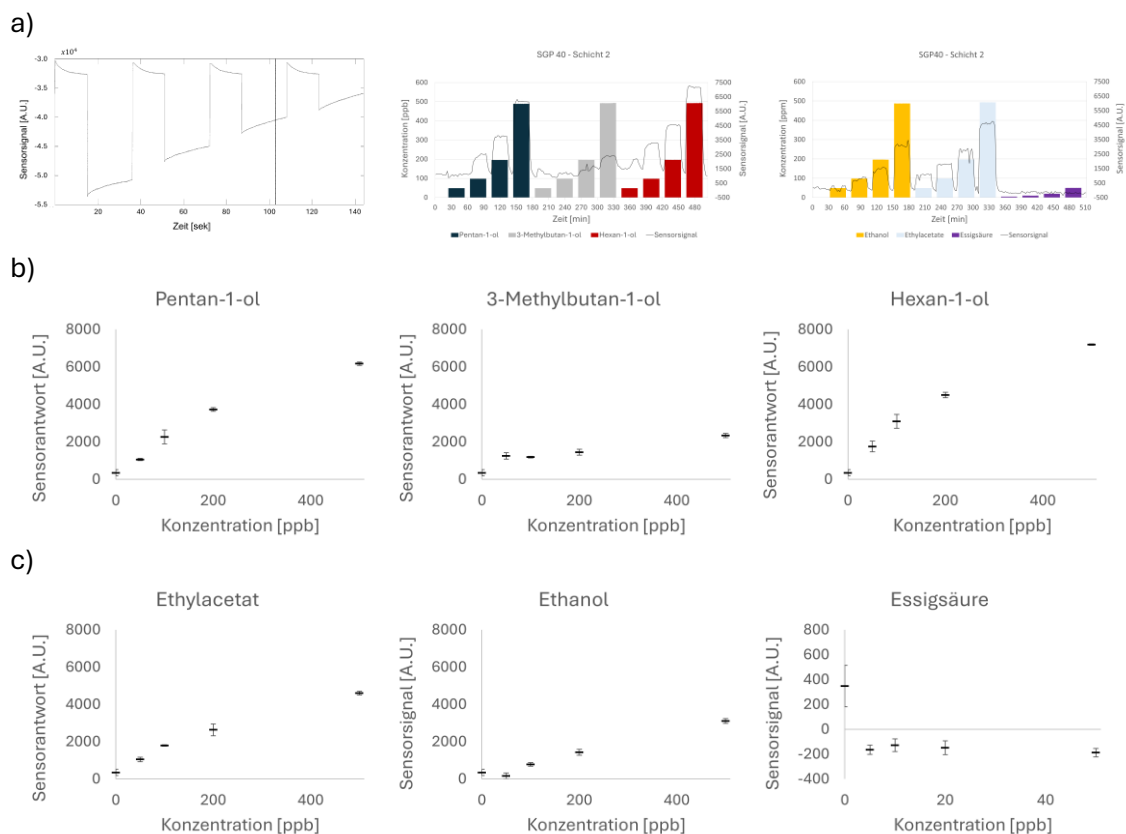


Abbildung 20: Sensorantwort des SGP40 Sensors der Milchmarkermessungen. a) beispielhaft gezeigte Rohdaten. Links: zufällig gewählter Punkt (nach 105 s) im Temperaturzyklus, gekennzeichnet durch den schwarzen Strich. Mitte und rechts, quasistatisches Signal am Setzpunkt 105 s von Sensorschicht zwei verglichen mit den dem Sensor präsentierten Markern; b) Sensorantwort ($\log(R)-\log(R_0)$) von Pentan-1-ol (links), 3-Methylbutan-1-ol (mittig) und Hexan-1-ol (rechts); c) Sensorantwort ($\log(R)-\log(R_0)$) von Ethylacetat (links), Ethanol (mittig) und Essigsäure (rechts). Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

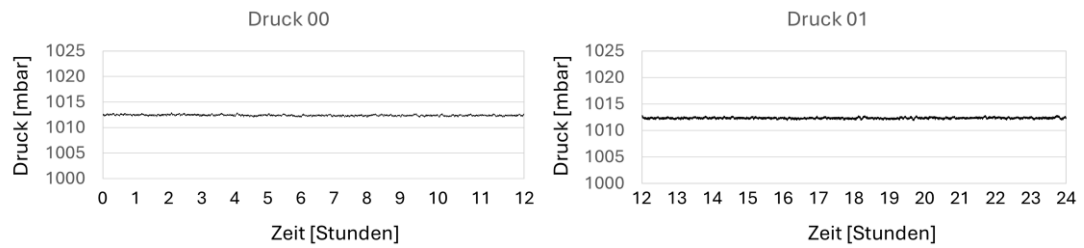
Ethanol kann erst ab einer Konzentration von 100 ppb unterschieden werden, davor kann das Signal nicht erkannt werden (Abbildung 20c mittig). Generell ist die Signalintensität bei Ethanol geringer als bei Pentan-1-ol und Hexan-1-ol. Die Essigsäure wurde entsprechend den PTR-MS Messungen mit dem Faktor 10 verdünnt gemessen. Dabei fällt auf, dass keine eindeutige Signalantwort für jede der Konzentrationsstufen erzielt werden konnte, sodass Essigsäure in diesen Konzentrationsbereichen kaum mit dem hier verwendeten Sensor detektierbar scheint. Ein Überblick über die entsprechenden Sensorantworten ist in Abbildung 20 und Tabelle 14 zu finden.

Tabelle 14: Sensorantwort in [A.U.] angegeben als Mittelwert (MW) mit entsprechender Standardabweichung (SD) zu den einzelnen an der Gasmischanlage (GMA) eingestellten Konzentrationen der Markerverbindungen. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024b).

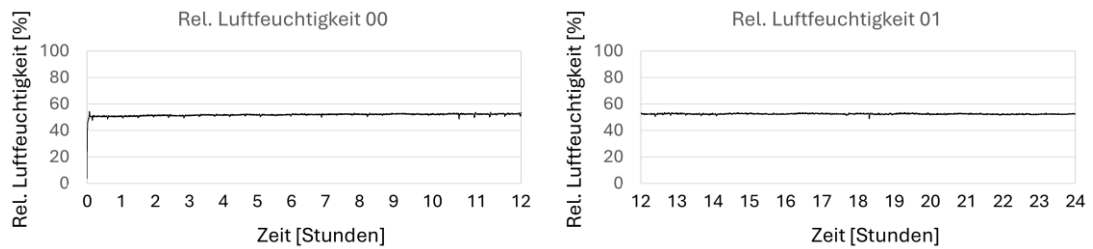
Konzentration GMA	Pentan-1-ol		3- Methylbutan- 1-ol		Hexan-1-ol		Ethanol		Ethylacetat		Essigsäure	
	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD	MW	SD
0	347	167	347	167	347	167	347	167	347	167	347	167
50	1056	61	1250	173	1749	286	156	156	1047	121	-164	37
100	2259	372	1183	47	3092	367	776	98	1791	35	-128	51
200	3725	101	1444	159	4496	142	1432	155	2635	318	-150	55
500	6167	92	2335	108	7187	45	3104	128	4610	98	-189	33

Das individuelle Antwortverhalten der anderen Sensorschichten des SGP40 zu den anderen Zeitpunkten im Temperaturzyklus wird nicht weiter dargestellt, da in der nachfolgenden multivariaten Datenauswertung automatisch alle Daten für eine Modellbildung berücksichtigt werden. Der ZMOD4410 lieferte in diesem Fall keine auswertbare Antwort auf die verschiedenen Konzentrationen. Da ständig der Maximalwert des Sensors über die gesamte Messdauer angezeigt wurde, konnte hier von einem Hardwaredefekt des verwendeten Sensors ausgegangen werden. Der ZMOD4410 wurde daher nicht weiter berücksichtigt. Der BME688 zeigte einen konstanten Verlauf der eingestellten Feuchte (50 %), Temperatur (23 °C) und des Drucks (1013 °mbar) während der gesamten Messung. Ein Ausschnitt des Messverlauf der Umweltparameter ist in Abbildung 21 dargestellt, der gesamte Verlauf befindet sich im Anhang 8.2, Abbildung A.2 – A.4.

a)



b)



c)

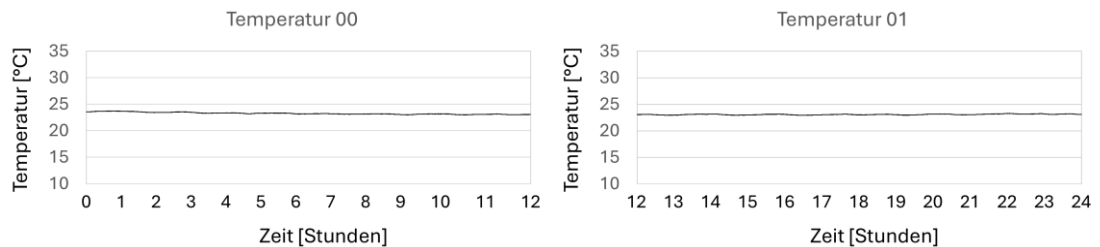


Abbildung 21: Ausschnitt der ersten 24 h der gemessenen Parameter des BME688. a) Druck, b) Feuchte und c) Temperatur. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

4.2.4 Sensormodellbildung

Vorarbeiten

Die Sensorcharakterisierungsmessung und die anschließende Modellbildung für ein potenzielles zukünftiges Sensorsystem wurde vom Autor dieser Arbeit ausgewertet und erstellt. Für die Erstellung des Modells wurde eine Regressionsanalyse mit der speziell für temperaturzyklische Daten geeigneten *open source* Software DAV³E (Bastuck et al., 2018b) von der Universität des Saarlandes durchgeführt, um den gesamten Datensatz des SGP40 zu analysieren. Dieser Abschnitt beruht ebenfalls auf der Publikation (Koehne et al., 2024c).

Alkoholische Marker

Da die einzelnen Ergebnisse der Messung mit Essigsäure nicht unterscheidbar und kaum detektierbar waren, wurde die Essigsäure als Marker nicht weiter bei der Modellbildung berücksichtigt. Darüber hinaus ist bekannt, dass MOS-Sensoren spezifisch auf funktionelle

Gruppen von Molekülen reagieren (Baur et al., 2021). Da Hexan-1-ol und Pentan-1-ol sehr hohe Intensitäten aufwiesen wurde die Bildung eines Modells unter Berücksichtigung aller Sensorantworten der Alkohole (3-Methylbutan-1-ol, Ethanol, Pentan-1-ol und Hexan-1-ol) in Betracht gezogen. Zu diesem Zweck wurden die Rohdaten aller vier Sensorschichten des SGP40 mit dem Faktor -1 multipliziert, um den Leitwert des Sensors angezeigt zu bekommen (siehe auch (Baur et al., 2015)). Nach der entsprechenden Zuordnung der GMA-Konzentrationen zu den Sensorsignalen über die jeweiligen Zeitstempel konnte eine Feature-Extraktion durchgeführt werden. Dazu wurden die Niedertemperaturplateaus in fünf Intervalle von je vier Sekunden unterteilt und jeweils die Steigung und der Mittelwert in jedem Intervall bestimmt. Durch die vier Sensorschichten mit je vier Niedertemperaturplateaus und deren Unterteilung in fünf Intervalle ergibt sich für die Berechnung von je zwei Features (Steigung und Mittelwert) eine Gesamtanzahl von 160 Features. Die Niedertemperaturplateaus wurden gewählt, da das Einlaufverhalten des Signals nach den Hochtemperaturplateaus eine sensitivere Detektion der VOCs aufgrund der sich im Ungleichgewicht befindenden Sauerstoffüberbedeckung der Sensorschichten ermöglicht (Baur et al., 2017b; Baur et al., 2017a; Baur et al., 2015). Im nächsten Schritt wurde eine Regression der partiellen kleinsten Quadrate (engl. *partial least squares regression*, PLSR) für eine variable Anzahl von 1 - 20 an Hauptkomponenten durchgeführt.

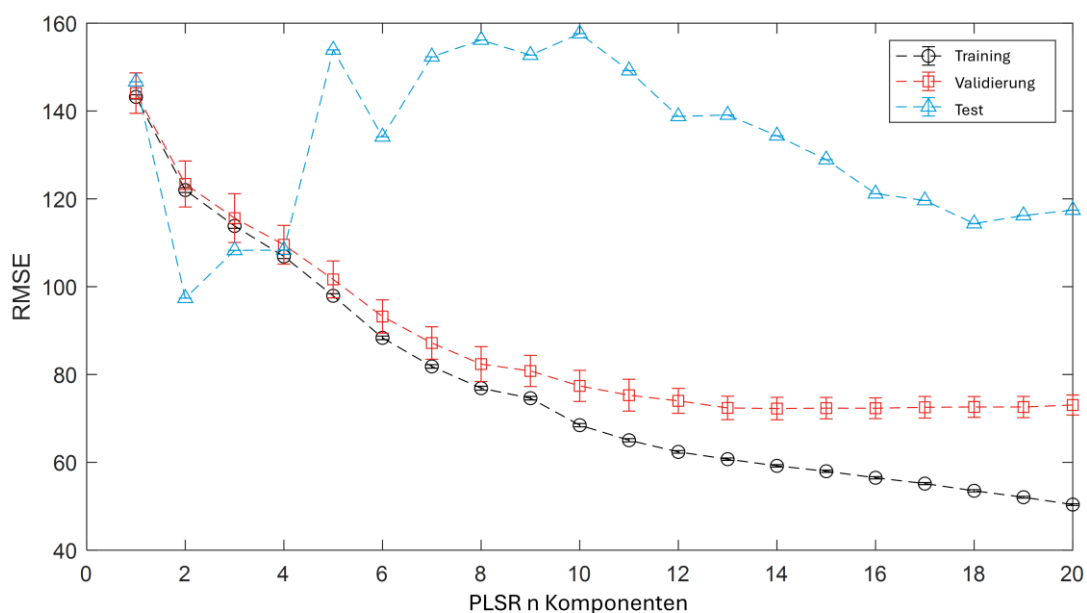


Abbildung 22: Modellbildung mit allen alkoholischen Markern. Durchgeführt für $n = 1-20$ Hauptkomponenten mittels einer Regression der partiellen kleinsten Quadrate (engl. *partial least square regression*, PLSR) und dem entsprechenden mittleren quadratischen Fehler (engl. *root mean squares error*, RMSE). Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

Die daraus erhaltenen Daten wurden anschließend mit einer k -fach Kreuzanalyse (engl. *k-fold*, mit 10 Intervallen und 2 Wiederholungen) validiert. Um das Modell zu testen, wurde das „Holdout“-Verfahren (engl. für heraushalten) mit 20 % herausgehaltenen Daten und einer einfachen Wiederholung durchgeführt. Die für dieses Testverfahren ausgewählten Daten wurden

von der Software nach dem Zufallsprinzip gewählt. Sie wurden somit vorher nicht zum Aufbau des Modells verwendet. Näherungsweise ergab die Verwendung von vier Hauptkomponenten das beste Verhältnis der einzelnen mittleren quadratischen Fehler (engl. *root mean square error*, RMSE), wie in Abbildung 22 dargestellt, weshalb das Ergebnis der PLSR für vier Hauptkomponenten weiter betrachtet wird (Abbildung 23).

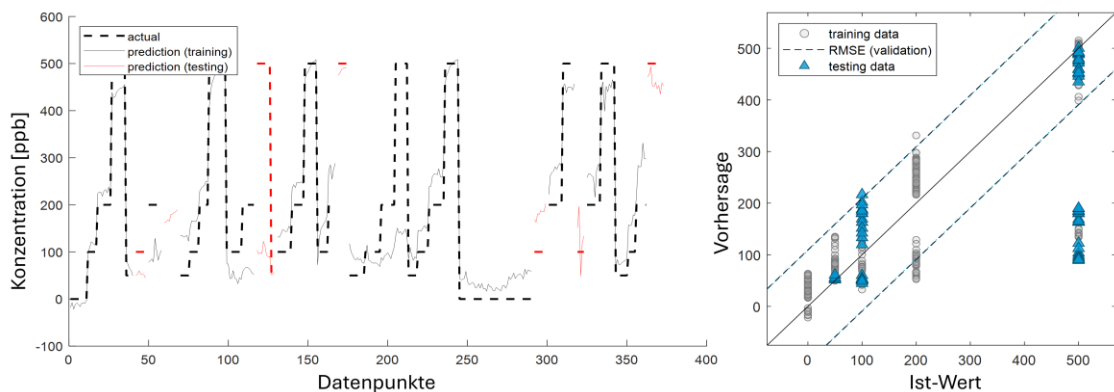


Abbildung 23: Modell der alkoholischen Marker. Links, vorhersage der Konzentrationen der Marker. Modell erstellt mit $n = 4$ Hauptkomponenten; *actual* = gemessener Wert, *prediction (training)* = Vorhersagewert nach dem Training, *prediction (testing)* = Vorhersagewert nach dem Test. Rechts, Regressionsmodell der Vorhersage, *training data* = für Modellbildung verwendete Daten, *RMSE (validation)* = mittleren quadratischen Fehler der Validierung, *test data* = zum Testen des Modells verwendete Daten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

Die Regression und das Vorhersagemodell besitzen jedoch eine sehr schlechte Auflösung (RMSE > 100 ppb für $n = 4$ PCs; Abbildung 22). Besonders für eine Gruppe gesetzter Vorhersagepunkte bei 500 ppb zeigt das Modell eine sehr starke Abweichung und prognostiziert eine Zielkonzentration von eher 50 bis 200 ppb. Ebenfalls zeigt eine Gruppe bei 200 ppb eine starke Abweichung gegenüber den anderen Punkten (Abbildung 23). Das Modell bestehend aus den verwendeten alkoholischen Markern ist also nicht geeignet, um die Marker für schlechte Milch messen zu können.

Ein Grund dafür könnte in der Berücksichtigung des Markers 3-Methylbutan-1-ol liegen, der selbst im Rohsignal eine schwache Antwort für die eingestellten Konzentrationen zeigte (siehe Abbildung 20a und 20b jeweils mittig, sowie Tabelle 14). Eine mögliche Ursache für diese starke Abweichung könnte im Sensor selbst begründet sein. Der hier verwendete SGP40 verfügt zum Schutz vor Schmutz und vor Siloxanen (also zum Schutz vor einer Vergiftung) über eine Membran am Sensoreingang, die solche störenden Stoffe abhalten soll und so die Lebensdauer und Zuverlässigkeit des Sensors erhöhen (Sensirion, 2023). Diese Membran könnte jedoch auch den Marker 3-Methylbutan-1-ol bei der Diffusion zur Sensoroberfläche behindern, da dieser durch die Methylgruppe leicht sterisch gehindert ist. Die im Sensorgehäuse gemessene Konzentration könnte daher deutlich geringer ausfallen als die vor dem Sensorgehäuse befindliche tatsächliche Konzentration (Schultealbert et al., 2021). Um diesen Effekt zu überprüfen und das Modell

dadurch ggf. verbessern zu können wird daher in einem nächsten Schritt eine Modellbildung vorgenommen, die zwar die Alkohole berücksichtigt, nicht jedoch das sterisch verzweigte 3-Methylbutan-1-ol.

Alkoholische Marker exklusive 3-Methylbutan-1-ol

Die für die zweite Modellbildung verwendeten Parameter entsprachen mit Ausnahme des ausgelassenen Markers 3-Methylbutan-1-ol genau den Einstellungen der ersten Modellbildung. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Abbildungen 24 und 25 dargestellt, das Ergebnis für die vierte Hauptkomponente ist mit 42.9 ppb deutlich besser als beim ersten Modell (Abbildung 24).

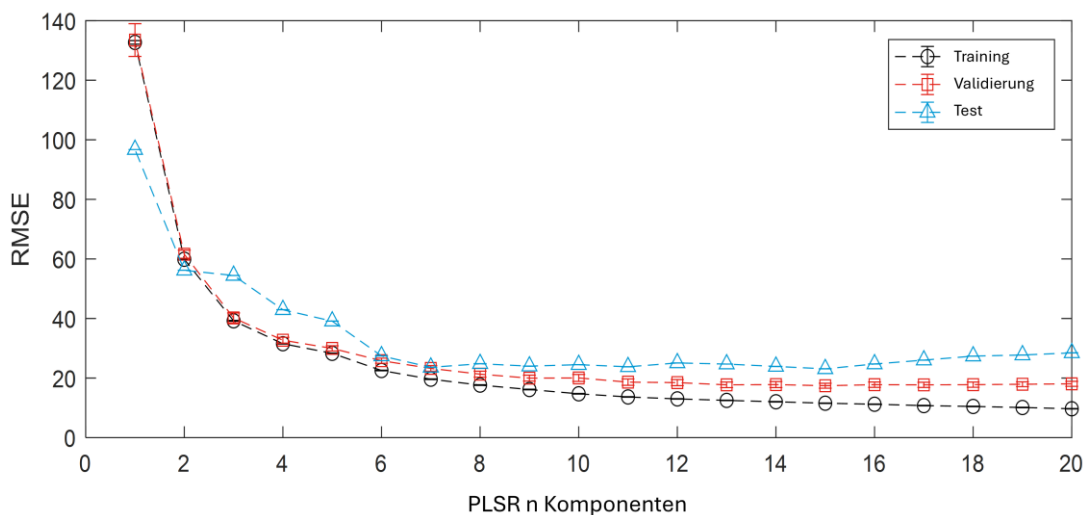


Abbildung 24: Modellbildung mit allen alkoholischen Markern außer 3-Methylbutan-1-ol. Durchgeführt für $n = 1 - 20$ Hauptkomponenten mittels einer Regression der partiellen kleinsten Quadrate (engl. *partial least squares regression*, PLSR) und dem entsprechenden mittleren quadratischen Fehler (engl. *root mean square error*, RMSE). Entnommen aus: (Koehe et al., 2024c).

Betrachtet man das Prognosemodell und die entsprechende Regression so fällt auf, dass vor allem bei 50 ppb und teilweise bei 100 ppb einige Ausreißer zu sehen sind (Abbildung 25). Dies kann eine Prognose speziell in geringeren Konzentrationen zukünftig erschweren. Nichtsdestotrotz ist auf diese Art ein Modell und damit eine Vorhersage der ausgewählten alkoholischen Schlechtmilchmarker realisierbar, um zukünftig die Milchqualität bewerten zu können.

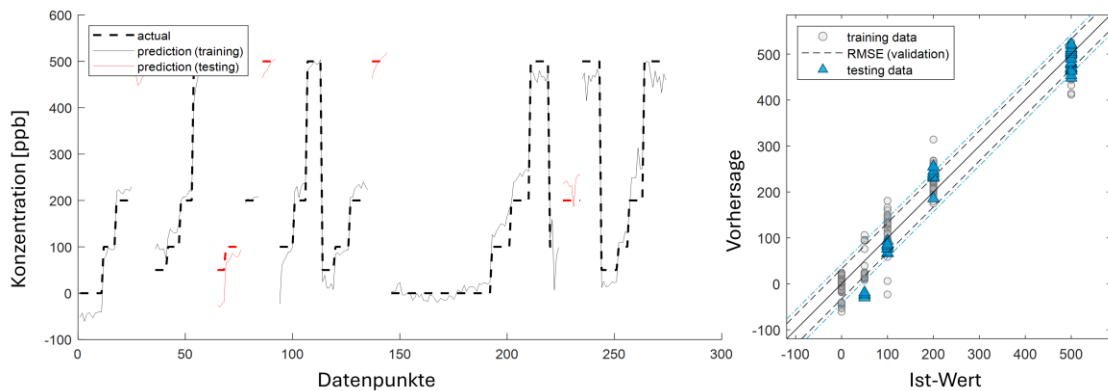


Abbildung 25: Modell der alkoholischen Marker exklusive 3-Methylbutan-1-ol. Links, vorhersage der Konzentrationen der Marker. Modell erstellt für $n = 4$ Hauptkomponenten; *actual* = gemessener Wert, *prediction (training)* = Vorhersagewert nach dem Training, *prediction (testing)* = Vorhersagewert nach dem Test. Rechts, Regressionsmodell der Vorhersage, *training data* = für Modellbildung verwendete Daten, *RMSE (validation)* = mittleren quadratischen Fehler der Validierung, *test data* = zum Testen des Modells verwendete Daten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

4.2.5 Zusammenfassung

Eine Identifizierung mittels GC-MS/O hat in Kombination mit einer parallelen Literaturrecherche Essigsäure, 3-Methylbutan-1-ol, Ethylacetat, Hexan-1-ol Pentan-1-ol und Ethanol als potenzielle Schlechtmilchmarker für die Rohmilchqualität ergeben. Mittels einer PTR-MS Messung konnte eine relevante Zielkonzentration im ppb-Bereich ermittelt werden. Eine anschließende Charakterisierung eines kommerziellen Sensors an einem dafür entwickelten System bestehend aus einer GMA und entsprechenden Restriktionen vor und parallel zur Sensorkammer ermöglichte final das Testen des Sensors auf seine Eignung für die Rohmilchqualitätsüberwachung. Durch die Erstellung eines Regressionsmodells mit den Schlechtmilchmarkern Ethanol, Hexan-1-ol und Pentan-1-ol kann eine Konzentration im ppb Bereich (50 – 500 ppb) erkannt werden.

Das Modell kann zukünftig generell durch einen größeren Stichprobenumfang an Milchproben verbessert werden, da dadurch individuelle Einflüsse des Milchviehs, wie bspw. Stoffwechsel oder Futtergabe, verringert werden können. Außerdem kann die Untersuchung eines membranlosen SGP40 Sensors, oder anderer Sensoren die Eignung von 3-Methylbutan-1-ol als Schlechtmilchmarker überprüfen. Prinzipiell ist es möglich, den Sensor für die Überwachung von Rohmilchqualitäten einzusetzen. Dazu müssten zukünftig noch einige weitere Schritte beachtet werden. Zunächst muss die Messung mit potenziell störenden Einflussgrößen wiederholt werden, da auf einem Milchhof beispielsweise Abgase von Landmaschinen, oder Geruchsfaktoren aus der Tierhaltung selbst in die Umgebungsluft vorhanden sein können. Ggf. kann eine Störgröße den Markerpeak überlagern, sodass ein Trennelement (bspw. in Form einer chromatographischen Trennsäule) nötig sein könnte. Nach erfolgreicher Untersuchung dieser Störeinflüsse können dann

in einem weiteren Schritt reale Milchproben auf dem Sensor vermessen werden und die Funktionalität des Modells so überprüft und validiert werden, bevor der Sensor in realen Bedingungen bspw. am Milchhof oder in der Molkerei getestet werden kann.

4.2.6 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung

Das Ziel dieses Kapitels war die Entwicklung einer universellen Methode, mit der die grundsätzliche Aufklärung relevanter Zielmarker für eine Messaufgabe von Sensorsystemen standardisiert, strukturiert und generalisierbar ist. Dazu wurde eine vollumfängliche, dreischrittige und generalisierbare Sensorcharakterisierungsmethode bestehend aus einem Identifizierungsschritt, einem Quantifizierungsschritt und einem Charakterisierungsschritt entwickelt. Es stellt einen essenziellen Baustein in dem Gesamtkonzept für eine generalisierbare Entwicklung applikationsspezifischer Sensorsystem dar und fasst den vorgeschalteten Laborschritt (Abbildung 26) durch Identifikation und Selektion von Markern zusammen. Auch leistet es einen kleinen Beitrag zum hybriden Werkzeugkasten, da es die Berechnung von Flussrestriktionen und die entsprechenden Restriktionen mitliefert. Durch das Testen am Beispiel der Rohmilchqualitätskontrolle konnte gezeigt werden, dass diese Herangehensweise funktioniert und zukünftig eine Erleichterung in der Entwicklung von Sensorsystemen durch den zielgerichteten schematischen Ablauf ermöglicht.

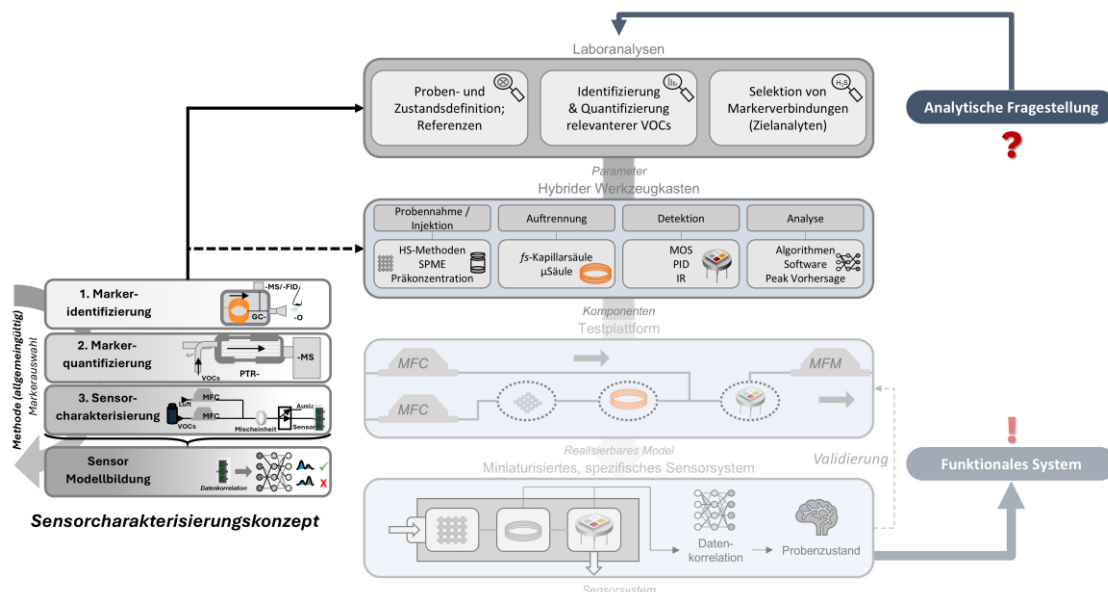


Abbildung 26: Ausführliche Methode der Sensorcharakterisierung und seine Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung in den Bereich der Laboranalysen und teilweise in den Bereich des hybriden Werkzeugkastens.

4.3 Kompakte Charakterisierung von MOS-Sensoren

Die zuletzt vorgestellten Schritte der Evaluierung von Sensoren und deren Eignung auf bestimmte Anwendungen sind zwar ausführlich gestaltet und ermöglichen eine komplette Charakterisierung, sie sind allerdings auch recht zeitaufwändig. Daher ist eine weitere Verkürzung der Entwicklungszeit und damit der Entwicklungskosten von Vorteil. Zu diesem Zweck kann ein GC-SOMSA verwendet werden (Kapitel 2.3). Es parallelisiert die Detektion des MS mit der eines Sensors. Ein zusätzlicher, parallel angeordneter *Odor-Detection-Port* (ODP, engl. für Geruchsdetektionsport) kann zudem die organoleptische Überprüfung der geruchsaktiven Komponenten (vorgeschlagen durch (Hofmann, 2000)) ermöglichen. Dadurch kann das GC-SOMSA auch als Plattform zur Entwicklung von IOMS dienen.

Um daher auch die Möglichkeit der Entwicklung von IOMS zu berücksichtigen, wurde in einer Vorarbeit ein GC-SOMSA System mit ODP aufgebaut, getestet und in einem Tagungsbandbeitrag mit anschließender Publikation veröffentlicht (Koehne et al., 2024d; Koehne et al., 2025). Die Arbeiten des folgenden Abschnittes beruhen dabei im Wesentlichen auf den beiden genannten Veröffentlichungen. Die maßgeblichen Anteile der Arbeit wurden dabei vom Autor dieser Schrift erbracht. Die Berechnung der potenziellen HS-Konzentrationen des Testmixes erfolgte durch Omar Tarek Penagos Carrascal, zudem unterstützte er bei der Erstellung der CAD-Zeichnungen zum Entwurf der Sensorkammer. Die ODP-Messungen wurden durch Dr. Michael Czerny (trainierte Person des Fraunhofer IVV internen Sensor-Panels) durchgeführt.

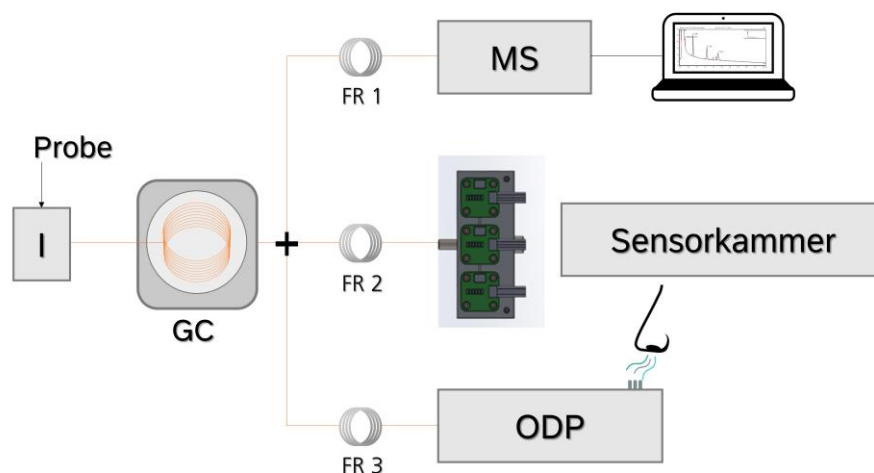


Abbildung 27: Skizze des GC-SOMSA Aufbaus. Mit ODP = Geruchsdetektionsport (engl. *odor detection port*), MS = Massenspektrometer, FR = Flussrestriktion, I = Injektor und GC = Gaschromatographie. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024d).

Das Ziel der Arbeiten war der Aufbau und Test des GC-SOMSA Systems als integraler Bestandteil der Sensorsystementwicklungsplattform, durch die Kopplung mit einem ODP spezifisch geeignet für die Entwicklung von IOMS. Die Tests erfolgten anhand von geruchsaktiven flüchtigen Verbindungen oxidierter Fettsäuren. Die Oxidation von Fetten wurde gewählt, da sie oft die Qualität von fetthaltigen Lebensmitteln und Produkten wie bspw. Nüssen, Schokolade, Cremes oder Ölen beeinträchtigt. Sie wird ausgelöst durch bspw. Licht, Luftsauerstoff oder Autooxidation und vermittelt oft den bekannten ranzigen Geruch alternder Fette und stellt daher ein Problem während der Verarbeitung oder Lagerung dar (Gama et al., 2018). Beispiele der entstehenden geruchsaktiven Komponenten sind Hexanal (grasig), Octanal (zitrusartig), oder auch Nonanal (seifig). Zusätzlich können weitere, nicht geruchsaktive Komponenten wie Pentan auch in größeren Mengen entstehen (Belitz et al., 2012). (Die Zuordnung der Geruchseindrücke erfolgte nach der Fraunhofer IVV internen Datenbank). Geht man nun auf den Geruch ein, kann dies ein Problem darstellen, da das Pentansignal die Signale der anderen geruchsaktiven Verbindungen überlagern könnte und eine Qualitätsbestimmung nach dem Geruch erschwert. Die Charakterisierung des Sensors auf die einzelnen Marker ist daher essenziell. Die Überwachung dieser geruchsaktiven Komponenten ist relevant, wenn man die Qualität der fetthaltigen Produkte kontinuierlich bestimmen möchte, um eine optimale Verwertung der Rohstoffe zu gewährleisten und Abfälle durch lagerbedingte schlechte Qualitäten zu minimieren. Dadurch können qualitative, materielle und finanzielle Verluste verringert werden.

Da ein GC-MS System mit ODP kommerziell erhältlich ist, wird es im Folgenden zunächst um die Entwicklung und Realisierung der Sensorkammer mit ihren speziellen Anforderungen wie Heizbarkeit und geringe Totvolumina gehen, bevor folgend der Anschluss der verschiedenen Detektoren über Restriktionen an das GC-System beschrieben wird. Abschließend werden die Charakterisierungsmessungen des Systems am Beispiel der Fettsäureoxidation beschrieben. Für den ODP erfolgte eine zusätzliche zweite Charakterisierung mit Dimethyltrisulfid (DMTS), um auch das Verhalten für mindestens eine weitere Substanzklasse mit hoher Geruchsaktivität zu beschreiben.

4.3.1 Sensorkammer

Damit ein Sensorport am GC-System eingerichtet werden kann, muss zunächst eine geeignete Sensorkammer entwickelt werden. Die Kammer muss dabei mehrere spezifische Anforderungen erfüllen, um für die GC geeignet zu sein. Sie muss ein geringes Totvolumen aufweisen, über eine Sauerstoffzufuhr verfügen, im inneren beheizbar sein, gleichzeitig über eine Kühlungseinheit für die Elektronik verfügen und sollte final prüfbar dicht sein.

- Das **geringe Totvolumen** ist notwendig, damit es nicht zu einer zeitlichen Verschleppung einer eluierenden Fraktion und somit zu einer Peakverbreiterung kommt.
- Der **Sauerstoff** ist notwendig, da das GC-System mit Helium operiert, um ein Bluten der Trennsäule (heißt oxidativen Abbau der festen Phase) bei hohen Analysetemperaturen von bspw. bis zu 250 °C möglichst zu minimieren. Da der Sensor jedoch eine ionosorbierte Sauerstoffschicht auf dem Metalloxid benötigt, um eine Degradation des Oxides zu verhindern und damit die Langlebigkeit des Sensors zu erhöhen muss eine externe Sauerstoffzufuhr eingerichtet werden. Dafür bietet sich die Form eines Make-Up Stromes aus synthetischer Luft an, da dieser neben der Sauerstoffzufuhr auch eine Beschleunigung der mobilen Phase bewirkt und somit einer Peakverbreiterung in der Sensorkammer entgegensteht und den Peak staucht.
- Eine **Heizbarkeit** ist notwendig, um auch schwerer flüchtige Verbindungen analysieren zu können. Sollte die Temperatur der Kammer weit unter der Temperatur des GC-Ofens liegen, kann diese sonst wie eine Art Kühlfalle wirken und schwerer flüchtige Verbindungen auskondensieren lassen. Neben der Tatsache, dass diese Verbindungen dann nicht analysiert werden, können sie als Verunreinigung in der Kammer das Hintergrundrauschen erhöhen.
- Damit die **Elektronik** bei den erhöhten Temperaturen keine Fehlfunktion erleidet, sollte diese in ausreichendem Maße gekühlt werden, bspw. über eine Luftkühlung mittels darüber befestigten Rotors.
- Die **Dichtigkeit** des Systems ist relevant, damit keine Verunreinigungen von außen in die Kammer eindringen können, oder die Konzentration der Analyten durch Leckage deutlich verringert wird. Sie kann bspw. über einen der Sensorkammer nachgeschalteten MFM überprüft und überwacht werden.

Um eine solche Sensorkammer zu entwickeln, wurde aufbauend auf den Arbeiten von (Baur et al., 2018b) ein System entwickelt, welches aus drei verschiedenen Lagen besteht, einem Unterbau als Basiseinheit zur Befestigung, einer Dichtungsschicht aus PTFE für die eigentliche Sensoreinhausung und einem Rahmen zum Anpressen der drei Lagen. Der Unterbau besteht aus Aluminium (relativ inert und leichter zu bearbeiten als bspw. Edelstahl) und bietet die Anschlussmöglichkeiten für den Make-Up Strom. Dieser ist regulierbar über einen MFC (mks Instruments, USA) auf der einen Seite und wird über den MFM (mks Instruments, USA) auf der anderen Seite zur Dichtigkeitskontrolle geprüft. Über eine zylindrische Anschlussstelle kann die Trennsäule aus dem GC-Ofen mittels eines Ferrules (Thermo Scientific, USA) und einer anpressenden Hohlschraube dicht an die Kammer angeschlossen werden. Zudem ermöglicht die

Anschlussstelle auch das Aufstecken eine heizbare Transferline (Heizelement von RCF 200, Acim Jouanin, Frankreich und Fühler als handelsüblicher Pt100 Widerstand). Zwei Aussparungen in der Kammer bieten Platz für die Befestigung von Heizpatrone (RS Pro 860 7139, RS Components GmbH, Deutschland) und Fühler (handelsüblicher Pt100 Widerstand), damit eine Temperaturregelung der Kammer ermöglicht wird. Alle Temperaturregelungen erfolgen über eine zentrale Regleinheit (UR3274S1, Wachendorff GmbH, Deutschland).

Die PTFE-Dichtungsschicht verfügt über eine Aussparung, den Sensorsteckplatz, die passend für den zu testenden Sensor bemaßt ist, um das Totvolumen am Sensor so klein wie möglich zu halten (hier 5 x 5 x 1 mm). Je nach Form und Beschaffenheit der zu testenden Sensoren kann daher ein Austausch der entsprechenden Dichtungsschicht notwendig sein. Um mehrere Sensoren parallel testen zu können, können mehrere solcher Aussparungen eingebaut werden. Zunächst sind hier lediglich zwei Sensorsteckplätze vorgesehen, um das Totvolumen nicht zu stark zu erhöhen. Der direkt über der Trennsäule befindliche Steckplatz wird dabei mit dem VOC-Sensor bestückt, der in Reihe nachgeschaltete Steckplatz wird zunächst mit einem Sensor für Temperatur und Feuchte bestückt, um die klimatischen Parameter zu überwachen. Darüber hinaus verfügt die Dichtungsschicht über kleine gefräste Kanäle (1 x 1 mm), um die mobile Phase und den Make-Up Strom Totvolumenarm von den Anschlüssen zu den Sensoren zu bringen.

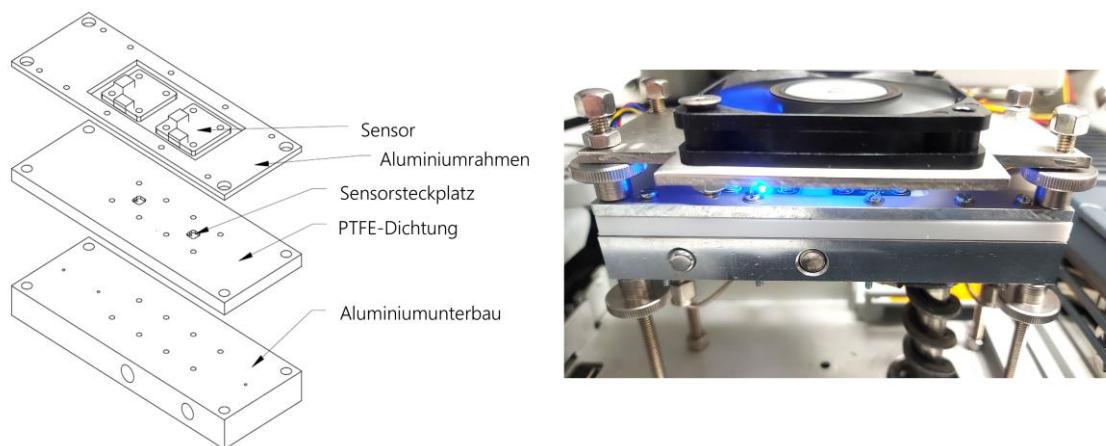


Abbildung 28: Sensorkammer des GC-SOMSA Systems. Links, Explosionsskizze der Sensorkammer, mit zwei Sensoren, Polytetrafluorethylen (PTFE)-Dichtungsschicht mit Sensorsteckplätzen und dem Aluminiumunterbau. Rechts, Fotografie der realisierten Sensorkammer mit zusätzlich montierter Kühleinheit (Lüfter) der Elektronik und sichtbarer beheizter Transferline mit spiralförmigem Heizelement aus dem GC-Ofen. Abbildung nach: (Koehne et al., 2024d; Koehne et al., 2025).

Der Rahmen besteht ebenfalls aus Aluminium und ist mit einer Aussparung für die Sensorsteckplätze vorgesehen. Durch mit Muttern angezogene Schrauben gibt er den nötigen Anpressdruck, um das System abzudichten und so Messungenauigkeiten durch Leckagen zu verhindern. Final wird eine Ventilationseinheit (9GA0612G9001, Sanyo Denki Germany GmbH,

Deutschland) über den Sensorsteckplätzen montiert, um eine Luftkühlung der Sensoren bei beheizter Kammer zu ermöglichen. Eine CAD-Explosionsskizze der gesamten Kammer ist in Abbildung 28 (links) dargestellt, eine Fotografie des sich im betrieb befindenden Systems ist in Abbildung 28 (rechts) zu sehen.

Messung der Temperatur der Sensorkammer

Abschließend wurde zudem getestet, wie sich die Temperatur innerhalb der Sensorkammer zu der eingestellten Temperatur an der Sensorkammer verhält, da die PTFE-Dichtungsschicht auch einen isolatorischen Effekt mit sich bringt. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Temperatur, die der Sensor selbst innerhalb der Sensorkammer (also dem PTFE-Steckplatz) misst, auch maximal der Temperatur entspricht, der die Elektronik ausgesetzt ist. Diese kann bei der in der gaschromatographisch oft verwendeten Temperatur von 230 °C die Funktion der Elektronik beeinträchtigen und so zu Fehlern führen. Die Temperatur, die an dem Unterbau der Sensorkammer selbst eingestellt ist, kann höher ausfallen und ist relevant, um ein Auskondensieren der eluierenden Fraktionen auf dem Weg zum Sensor zu verhindern. Dies erhöht die am Sensor auftreffende Probenmenge und verhindert gleichzeitig ein erhöhtes Grundrauschen in Folgemessungen. Daher muss eine maximale Temperatur gefunden werden, bei der die Elektronik der verwendeten digitalen Sensoren zuverlässig arbeitet, eine Auskondensation der Eluate jedoch minimiert wird. Dazu wurde die Temperatur der Sensorkammer bei verschiedenen Temperaturstufen für je 20 min betrieben und die Temperatur mittels des SHT35 geloggt. Zunächst wurden bei 35 °C eingestellt und auf 40 °C erhöht, um sich von der Raumtemperatur abzuheben. Anschließend wurde jede weitere Temperaturstufe um 10 °C erhöht, bis 120 °C Kammertemperatur eingestellt waren. Zur Detektion der Temperatur innerhalb der Kammer wurde ein SHT35 (Sensirion, Schweiz) verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 zusammengefasst.

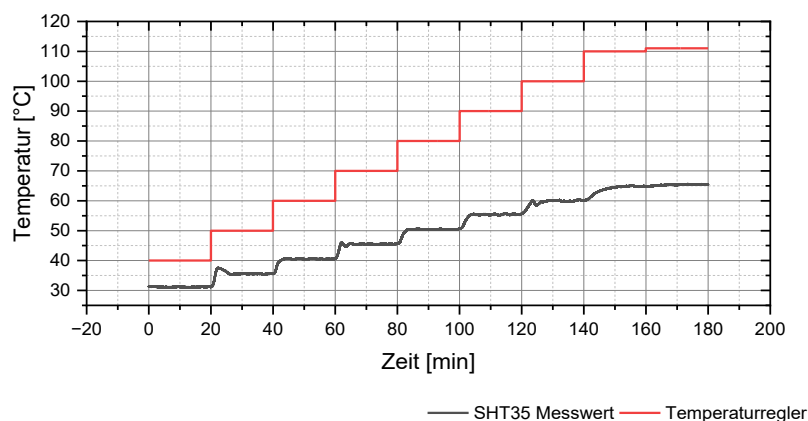


Abbildung 29: Temperaturreampe der Sensorkammer. Schwarz = Messwert des SHT35 (Sensirion) in der Sensorkammer, rot = abgelesener Messwert der Temperaturregelung.

Die Temperatureinstellung von 35 °C konnte nicht innerhalb der gemessenen Zeitspanne erreicht werden, die Kammer behielt eine Temperatur nach Anzeige von 40 °C. Daher werden 40 °C als untere Betriebstemperatur der Sensorkammer angesetzt. Ab einer eingestellten Temperatur von 120 ° wurde in der vorgegebenen Zeit nur eine Kammertemperatur von 111 °C erreicht. Als obere Betriebstemperatur kann daher die Einstellung von 110 °C verwendet werden. Alle weitere Temperaturstufen konnte mit einem kleinen Einlaufeffekt problemlos binnen weniger Minuten erreicht werden. Vergleicht man die angezeigten Messwerte der Temperaturregelung mit den vom SHT35 in der Kammer gemessenen Werten fällt auf, dass die Diskrepanz (beginnend bei ca. 8 °C) zwischen den beiden Kurven mit jeder Temperaturstufe grob um etwa 5 °C zunimmt. Das bedeutet, dass die Kühlung der Elektronik funktioniert und überschüssige Wärme ableitet. Damit sinkt das Risiko für ein Auskondensieren der eluierenden Fraktionen innerhalb der Sensorkammern, bei gleichzeitiger Funktionsfähigkeit der Elektronik. Zudem sind leichte Einlaufeffekte beim Heizen binnen der ersten Minuten zu beobachten, sodass bei einer Temperaturumstellung eine kurze Zeitspanne von bspw. 10 min zum Einlaufen der Temperaturregelung berücksichtigt werden sollte. Da die Temperatureinstellung der Sensorkammer ebenfalls einen Einfluss auf den Halbleitersensor haben, muss zukünftig das Antwortverhalten des Sensors bei verschiedene Temperaturstufen untersucht werden. Zunächst wurde die folgenden Messungen daher bei einer eingestellten Kammertemperatur von 35 °C betrieben.

4.3.2 GC-System-Setup und Restriktionen

Als Basis für das GC-SOMSA wurde ein GC-MS (Trace 1610 Gas Chromatograph; ISQ 7610 Single Quadrupol Mass Spectrometer, Thermo Scientific, USA) mit einem OPD und einer freien Anschlussstelle verwendet. Die freie Anschlussstelle wurde für den Aufbau des Sensorports genutzt. Zur Betrachtung und Auswertung der Signale des MS wurde standardmäßig Chromeleon Version 7.3.2 (Thermo Scientific, USA) verwendet. An den Sensorsteckplätzen wurden zunächst ein SGP40 (Sensirion, Schweiz) für die Detektion der VOCs und ein SHT35 (Sensirion, Schweiz) für die Überwachung der Umweltparameter Feuchte und Temperatur montiert. Die notwendige Elektronik für die Ansteuerung der Sensoren und für das Auslesen der Sensordaten beruht dabei auf Arbeiten von (Baur et al., 2018b). Eine desaktivierte Vorsäule (3 m Länge, 0.25 mm ID, Agilent, USA) verbindet den Injektor mit der Hauptsäule und dient als Auffangelement potenzieller Verunreinigungen. Als Hauptsäule wurde eine eher polare FFAP-Kapillarsäule (15 m Länge, 0.25 mm ID, Agilent, USA) für die Analysen verwendet und mittels eines geraden UniFit Verbinders (Chromatographie Handel Müller GmbH, Deutschland) mit der Vorsäule verbunden. Ein Vierwegeglassplitter (CZT, Deutschland) wurde verwendet, um die Hauptsäule mit den jeweiligen Restriktionen zu den Detektoren zu verbinden. Er trennt dabei den Helium-Trärgasstrom mit 2.1 mL/min in drei gleich große Fraktionen von je 0.7 mL/min auf, was durch Messen am MFM bei ausgeschaltetem Make-Up Strom (MFC-Strom = 0) ermittelt werden kann. Wegen Undichtigkeiten des Vierwegesplitters wurde dieser nach der ersten Messung der gewählten Fettoxidationsmarker durch zwei Y-Splitter (CZT, Deutschland) für alle weiteren Messungen ersetzt und der gesamte Trärgasstrom auf 1.7 mL/min eingestellt. Durch den leicht veränderten Aufbau betrug der Strom an den Sensorport 0.35 mL/min, analog dazu muss der Strom Richtung ODP ebenfalls bei 0.35 mL/min liegen. Am MS kommt dementsprechend etwa 1 mL/min an. Standardmäßig wird der Make-Up Strom aus synthetischer Luft für alle Messungen auf 10 mL/min eingestellt. Als Restriktionen wurden ebenfalls desaktivierte fused-silica-Kapillarsäulen verwendet. Ihre Dimensionen lassen sich mittels der Hagen-Poiseuille Gleichung für kompressible Fluide (Gl 23) analog zum Ohm'schen Gesetz für den elektrischen Widerstand berechnen (Brieger, 2020; Brieger et al., 2025).

$$Q_{out} = \frac{\pi r^4 (p_{in} - p_{out})}{8 \mu(T) L} * \frac{p_{in} + p_{out}}{2 p_{out}} \quad (23)$$

Der Fluss am Ende einer Restriktion entspricht dabei dem Q_{Out} , der Radius einer Restriktion wird mit r angegeben, p_{in} bzw. p_{out} entsprechen dem Ein- bzw. Ausgangsdruck, $\mu(T)$ bildet die Viskosität des durchströmenden Gases in Abhängigkeit der Temperatur T ab und L ist die Länge der zu verwendenden Restriktion. Die Restriktionen müssen dabei so gewählt werden, dass der Flusswiderstand in der Sensorkammer vernachlässigbar klein gegenüber den Widerständen der

Restriktionen ist, damit der Einfluss des Bauteils auf das Elutionsverhalten der Analyten aus der GC minimal ist und eine möglichst synchrone Peakdetektion erlaubt. Da sich die Ausgangsdrücke der drei verschiedenen Detektoren unterscheiden (Vakuum am MS und Umgebungsdruck am ODP und am Sensorport), müssen die Restriktionen entsprechend unterschiedlich ausfallen, um hier ebenfalls eine Synchronität der eluierenden Fraktionen zu gewährleisten. Daher wurden folgende Werte für die Restriktionen berechnet und anschließend als desaktivierte β s-Kapillaren entsprechend verbaut:

- Die Restriktion vor dem MS mit Vakuum als Ausgangsdruck betrug 4 m Länge bei einem ID von 0.1 mm.
- Die Restriktionen vor dem ODP und vor dem Sensorport sind aufgrund des gleichen Ausgangsdrucks (Umgebungsdruck) gleich dimensioniert. Sie maßen 5 m Länge, bei einem ID von 0.2 mm.

4.3.3 GC-Messung

Zur Überprüfung der Funktionalität des Systems wurde eine Analyse anhand der gewählten Fettoxidationsmarker Pentan, Hexanal, Octanal und Nonanal durchgeführt. Die Auswahl der Marker erfolgte, um den Sensor für den beispielhaft gewählten Anwendungsfall ‚Ranzigkeit‘ zu charakterisieren. Dazu wurden nach Herstellung des Testgemisches zunächst einfache Testmessungen für die optimale Sensorsignalverarbeitung durchgeführt. Anschließend wurde die Synchronität der drei Detektoren inkl. zweier Messungen am ODP betrachtet. Dazu wurden einmal die gewählten Marker für Ranzigkeit und einmal das geruchsaktive DMTS (Geruchsqualität nach Knoblauch) gemessen. Final wurde mit den gleichen Markern das Antwortverhalten des Sensors bei verschiedenen Sensortemperaturen um im DSR-Modus untersucht. Die einzelnen Experimente dazu sind im Folgenden jeweils aufgeführt.

Herstellung eines künstlichen Testgemisches von Fettoxidationsmarkern

Pentan, Hexanal, Octanal und Nonanal wurden entsprechend (Belitz et al., 2012) als teils geruchsaktive Marker oxidierten Fettsäuren gewählt und für Herstellung einer artifiziellen Testmischung verwendet. Nach Ortner et al. wurde neutrales Sonnenblumenöl (Thomy, Nestlé; Schweiz) als Grundlage verwendet (Ortner et al., 2016), da es eine vernachlässigbare VOC-Emission besitzt, die Matrix ‚Fett‘ ideal darstellt und nur eine sehr geringe Eigenoxidation zu erwarten war. Dies konnte in den folgenden Messungen bestätigt werden, da keine unerwarteten Peaks detektiert wurden und keine deutlichen Geruchseindrücke wahrgenommen werden konnte.

Das Sonnenblumenöl ist selbst nur schwer flüchtig und verfügt über ähnliche Matrixeigenschaften wie die späteren fetthaltigen Zielprodukte des zu entwickelnden Sensorsystems. Aufgrund der geringen Polarität der Triglyceride im Öl ist die exakte Zusammensetzung des Öls irrelevant für die Berechnung der Konzentration der Markerverbindungen im Kopfraum, weshalb Glycerintrilinoleat als häufig vorkommende Komponente für die Berechnung gewählt wurde (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, 2024). Dazu wurden 4 µL Pentan, 1.4 µL Hexanal, 8.2 µL Octanal und 31 µL Nonanal (sämtlich Sigma Aldrich, USA) bei 20 °C in 100 mL des Sonnenblumenöls gelöst. Anschließend wurden je 2 mL der Testmischung in ein 20 mL HS-Vial gefüllt und dieses wurde verschlossen. Eine Übersicht der verwendeten Substanzen und deren Konzentrationen ist in Tabelle 15 gegeben. Die Konzentrationen der Marker in der flüssigen Phase wurden dabei entsprechend (Belitz et al., 2012) so gewählt, dass Pentan eine deutlich höhere Konzentration im Kopfraum gegenüber den anderen Markerverbindungen aufweist.

Tabelle 15: Testgemisch mit geruchsaktiven Oxidationsmarkern. Die Konzentration im Kopfraum (engl. *headspace*, HS) wurde mittels des UNIFAC-Modells für Glycerintrilinoleat bestimmt. Neu berechnet für Glycerintrilinoleat nach: (Koehne et al., 2024c).

Marker	Geruchseindruck (intern)	Konzentration HS [ppm]	Konzentration in ÖL [µL/100 mL]
Pentan	-	112.61	4
Hexanal	grasig	1.55	1.4
Octanal	zitrusartig	1.67	8.2
Nonanal	seifig	1.71	31

Eine modifizierte Raoult-Gleichung (Gl 24) mit konzentrationsabhängigem Aktivitätskoeffizienten, ermittelt durch das UNIFAC-Modell, diente dabei der durchgeführten Berechnung der Konzentrationen (Penagos Carrascal et al., 2024; Schultealbert et al., 2017; Koehne et al., 2024d; Koehne et al., 2025).

$$z_A * p_A = x_A * \gamma_A * p_{sat,A} \quad (24)$$

Dabei entspricht p_A dem partialdruck der Fraktion A in der Gasphase, x_A dem molaren Anteil in der flüssigen Phase, z_A dem Anteil in der Gasphase, $p_{sat,A}$ dem Dampfdruck der Spezies A als Reinsubstanz und γ_A dem konzentrationsabhängigem Aktivitätskoeffizienten der Fraktion A.

Erste Messung der Fettoxidationsmarker

Die entsprechend vorbereiteten Vials wurden anschließend für 5 min bei 40 °C inkubiert. Folgend wurden 2 mL des Kopfraumes injiziert und vermessen. Die Aufnahme des Sensors wurde parallel mit der Injektion gestartet. Durch einen Abgleich der Zeitstempel wurden die Signale miteinander korreliert. Das Splitverhältnis beim Injektor wurde auf 1:10 eingestellt. Der GC-Ofen startete mit einer konstanten Temperatur von 40 °C für 2 min, bevor anschließend eine Rampe von 3 °C/min über 20 min auf 100 °C Zieltemperatur gefahren wurde. Zum Ausheizen wurde darauffolgend eine Rampe von 20 °C/min über 3 min auf eine Zieltemperatur von 160 °C gefahren, die final für 2 min gehalten wurde. Die Messungen der Probe erfolgte in Triplikaten und wurde mit einem leeren Vial (Laborluft) als Referenzmessung verglichen. Der VOC-Sensor wurde statisch bei 400 °C betrieben. Die Ergebnisse der Messungen des Sensors und des MS sind in Abbildung 30 übersichtlich dargestellt. Dabei wurde jede detektierende Schicht des vierschichtigen SGP40 Sensors (0-3) mit dem MS-Signal einzeln verglichen. Das Sensorsignal wurde zunächst einer Vorverarbeitung unterzogen, um die Darstellung übersichtlicher zu halten. Das Rohsignal des Sensors ist dabei nach Herstellerangaben proportional zum Logarithmus des Widerstands des Sensormaterials und wird in *Ticks* ausgegeben (Sensirion, 2023). Durch Subtraktion des Messwertes vom Maximalwert $n = 2^{16}$ und durch eine weitere Subtraktion der Werte vom jeweils ersten Grundwert wurde das Rohsignal einheitlich skaliert (schwarze Kurve). Anschließend erfolgt eine Glättung mittels des gleitenden Durchschnitts über 200 Punkte (rote Kurve).

Im MS-Signal der Messung lassen sich vier Peaks erkennen, die nach Abgleich mit der NIST Massenspektrendatenbank als Argon, Pentan, Hexanal und Octanal vorläufig bestimmt werden konnten. Der dem Argon zugeordnete Peak trat dabei in den Blankmessungen als Doppelpeak auf, der von Pentan in den Testgemischmessungen überlagert wurde. Dies konnte mit dem Chromatogramm der Massenspur des Pentans ($m/z = 72$) bestätigt werden (siehe Anhang 8.3, Abbildung A.5). Keiner der gemessenen Peaks konnte Nonanal zugeordnet werden. Das Argon stammt vermutlich aus der Umgebungsluft und ist mit der HS-Probennahme in die GC gelangt. Nonanal konnte aus unbekannten Gründen nicht detektiert werden. Weitere Peaks sind nicht zu erkennen, was eine Beeinflussung des VOC-Profiles durch die Matrix ausschließt. Die Sensorantwort des SGP40 zeigt generell eine Detektion von drei Peaks mit unterschiedlicher Peakintensität, je nach Sensorschicht. Da Argon ein Edelgas ist und somit nicht reduzierend oder oxidierend wirkt, kann der Argonpeak auf den Sensorschichten nicht detektiert werden.

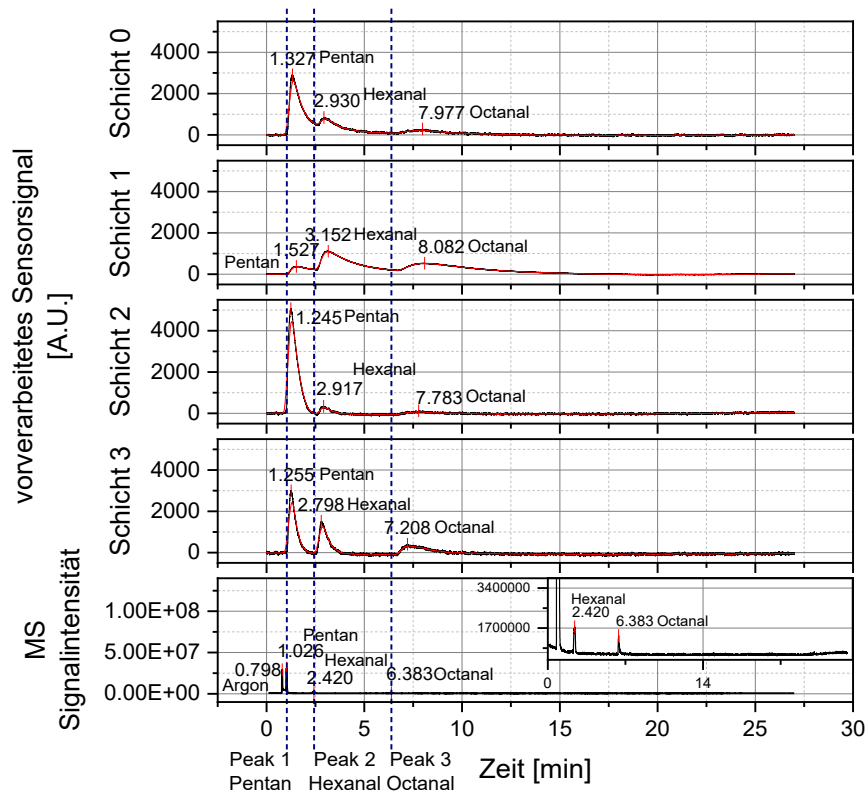


Abbildung 30: Erste Messung am GC-SOMSA mit dem ranzigen Testgemisch. Schwarz = Rohsignal, rot = um 200 Punkte mittels des gleitenden Durchschnitts geglättet. Die Peakzuordnung für die vier Schichten des verwendeten SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz) erfolgte mittels des Chromatogramms aus dem Massenspektrometer (MS) und der hinterlegten NIST-Datenbank. Das Sensorsignal ist proportional zum Logarithmus des Leitwerts. Nach: (Koehne et al., 2024d).

Die anderen drei Peaks lassen sich vermutlich ebenfalls Pentan (Peak 1), Hexanal (Peak 2) und Octanal (Peak 3) analog dem MS-Signal zuordnen. Nonanal ist auch hier nicht detektiert worden. Zwischen den Schichten sind für die übrigen Peaks jedoch deutliche Unterschiede zu erkennen. In Schicht 0 sind die drei Peaks nicht basisliniengetrennt. Der Pentanpeak besitzt die höchste Intensität und zeigt ein leichtes, sog. Tailingverhalten (Abfall des Peaks langsamer als Anstieg) auf. Der Hexanalpeak besitzt eine deutlich geringere Intensität und sitzt auf der Schulter des Pentanpeaks auf. Der Octanalpeak zeigt die geringste Intensität. Schicht 1 zeigt ebenfalls drei nicht komplett basisliniengetrennte Peaks. Im Unterschied zu Schicht 0 zeigt hier der Hexanalpeak die höchste Intensität, gefolgt vom Octanalpeak. Der Pentanpeak hingegen besitzt hier trotz der 100fachen Konzentration im HS die geringste Intensität (vgl. 100 ppm zu 1 ppm). Schicht 1 scheint damit besonders für die Detektion der geruchsaktiven Aldehyde vor störendem Pentanhintergrund geeignet zu sein. Schicht 2 zeigt hingegen für Pentan eine sehr hohe, für Hexanal nur eine deutlich geringere und für Octanal eine sehr geringe (hier die geringste) Peakintensität auf. Der Octanalpeak besitzt eine besonders große Peakbreite. Schicht 3 zeigt den Pentanpeak mit der höchsten, den Hexanalpeak mit einer mittleren und den Octanalpeak mit der geringsten Intensität. Auch wenn dies der Schicht 2 ähnelt, sind die Unterschiede in der Intensität jedoch deutlich geringer. Zudem sind alle Peaks scheinbar basisliniengetrennt. Schicht 3 scheint

sich damit in diesem Fall vor allem für die übersichtliche Detektion aller einzelnen Marker zu eignen. Betrachtet man die einzelnen Retentionszeiten, lassen sich deutliche Unterschiede sowohl zwischen dem Sensor und dem MS erkennen als auch zwischen einzelnen Sensorschichten (Tabelle 16). Im Folgenden soll daher zunächst die Sensorsignalverarbeitung weiter betrachtet werden, um diese Abweichungen zu untersuchen.

Tabelle 16: Retentionszeiten der Sensorschichten und des Massenspektrometers für das Testgemisch im Vergleich.

	Pentan (Peak 1)	Hexanal (Peak 2)	Octanal (Peak 3)
	[min]	[min]	[min]
Schicht 0	1.327	2.930	7.977
Schicht 1	1.527	3.152	8.082
Schicht 2	1.245	2.917	7.783
Schicht 3	1.255	2.798	7.208
MS-Signal	1.026	2.420	6.383

Sensorsignalvergleiche in zweiter Messung der Fettoxidationsmarker

Um zu erkennen, ob eine weitere Signalverarbeitung bspw. im Sinne einer Ableitung die Trennleistung weiter erhöhen kann und die Retentionszeitabweichungen beeinflusst, wurden von allen vier Sensorschichten in einer weiteren Messung des gleichen Testgemisches mit den gleichen GC-Einstellungen die Ableitungen gebildet (Abbildung 31). Aufgrund leichter Undichtigkeiten des Vierwegesplitters wurde hier und für alle weiteren folgenden Messungen ein Aufbau aus zwei Y-Splittern gewählt. Für die Vorverarbeitung wurde das Signal erneut vom Maximalwert $n = 2^{16}$ abgezogen und um 200 Punkte im gleitenden Durchschnitt geglättet. Um potenzielle Artefakte aus der Ableitung beim Messbeginn bzw. Messende auszuschließen, wurde für beide Darstellungen die erste und die letzte Sekunde abgeschnitten. Das MS-Signal wurde direkt aus der Software Chromeleon übernommen.

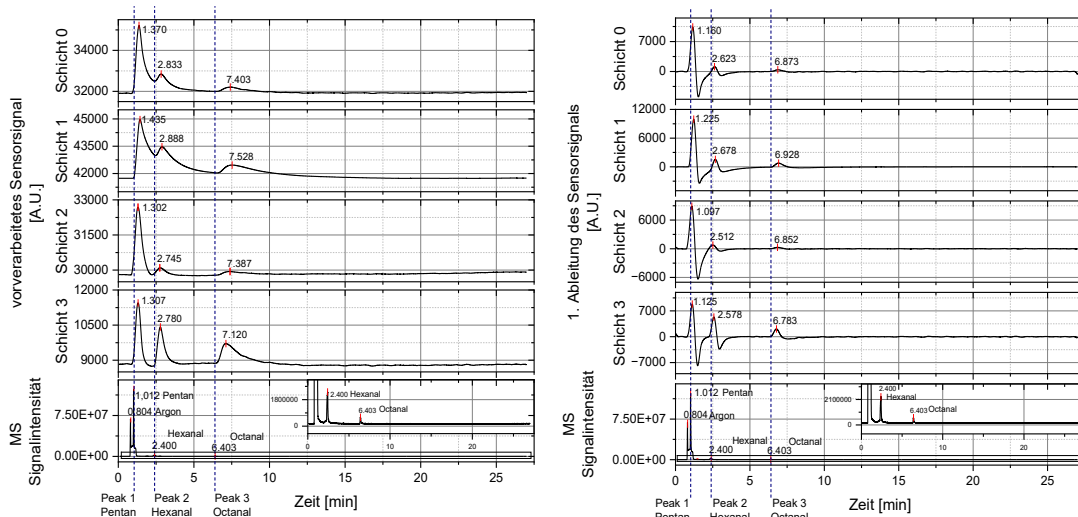


Abbildung 31: Sensorsignal aller vier Sensorschichten des bei 400 °C betriebenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz). Links, vorverarbeitetes Rohsignal im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

Zunächst fällt auf, dass für Schicht 1 entgegen der ersten Messung der Pentanpeak eine höhere Intensität besitzt als der Hexanalpeak. Dies kann auf eine Kontamination der Injektionsspritze am GC aus vorherigen Messungen zurückzuführen sein. Das restliche Sensorantwortverhalten ist dagegen konstant. In der Ableitung sieht man, dass für alle Schichten ein Unterschwinger nach dem jeweiligen Peak zu beobachten ist. Für die Peaks mit einer hohen Intensität, bspw. für Pentan in den Schichten 0, 2 und 3 zeigt sich der Unterschwinger besonders deutlich, im Gegensatz zu den Peaks mit geringerer Intensität wie bspw. Hexanal und Octanal in Schicht 1. Das kann daran liegen, dass aufgrund der hohen Sensortemperatur von 400 °C die Reaktionsraten entsprechend stark beeinflusst werden und so beim steilen Abfall des ursprünglichen Peaks die Ableitung negativ wird. Eine Änderung der Sensortemperatur könnte dies verringern und dabei für klarere, basisliniengetrennte Peaks sorgen. Des Weiteren fällt auf, dass die Signalintensität besonders für den Octanalpeak deutlich gegenüber den vorverarbeiteten Rohdaten abgenommen hat. Die Ableitung verbessert in diesem Fall daher nicht die Trennleistung. Dies kann jedoch für weitere Betriebstemperaturen des Sensors anders ausfallen und muss daher im Folgenden separat untersucht werden.

Vergleicht man nun die einzelnen Retentionszeiten der Peaks im Rohsignal, mit denen im abgeleiteten Signal und denen vom MS-Signal so fällt auf, dass generell eine Diskrepanz zwischen den einzelnen Zeiten besteht. Das Rohsignal zeigt über alle Peaks und Schichten eine spätere Retentionszeit als das abgeleitete Signal. Dieses wiederum zeigt eine leichte Verzögerung gegenüber dem MS-Signal (Tabelle 17).

Tabelle 17: Retentionszeiten der einzelnen Peaks im Rohsignal und in der Ableitung (Abl.) im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Frei nach: (Koehne et al., 2025).

	Pentan (Peak1)	Hexanal (Peak 2)	Octanal (Peak 3)
	[min]	[min]	[min]
Schicht 0 (roh)	1.370	2.833	7.403
Schicht 1 (roh)	1.435	2.888	7.528
Schicht 2 (roh)	1.302	2.745	7.387
Schicht 3 (roh)	1.307	2.780	7.120
MS Signal	1.012	2.400	6.403
Schicht 0 (Abl.)	1.160	2.623	6.873
Schicht 1 (Abl.)	1.225	2.678	6.928
Schicht 2 (Abl.)	1.097	2.512	6.852
Schicht 3 (Abl.)	1.125	2.578	6.783

Zunächst kann das auf eine zu hoch dimensionierte Restriktion vor dem Sensor hindeuten. Da sich jedoch auch die einzelnen Schichten sowohl im Rohsignal als auch im abgeleiteten Signal voneinander stark unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass Reaktionseffekte auf der Sensoroberfläche eine starke Rolle spielen. D.h., aufgrund der Dotierung der jeweiligen Schicht könnte die Reaktion, die zur Veränderung des Leitwertes führt, mit einer anderen (geringeren) Geschwindigkeitskonstante ablaufen. So zeigt bspw. Schicht 1 eine deutlich verzögerte Retention gegenüber den anderen Schichten. Dieser Effekt ist zudem im Rohsignal stärker als im abgeleiteten Signal. Betrachtet man nun den geringsten Unterschied eines Sensorsignals zum MS-Signal, so fällt der Unterschied mit 0.041 min (entspricht 2.46 s) zwischen Schicht 2, Peak 1 und dem MS-Signal für Peak 1 sehr gering aus. Da alle Schichten parallel zueinander liegen, treffen eluierende Fraktionen zeitgleich beim Sensor auf. Spätere Retentionszeiten in den einzelnen Schichten sind daher auf Oberflächenreaktionseffekte zurückzuführen.

Die geringe Abweichung zwischen dem Sensor und dem MS kann aus einem Diffusionseffekt aufgrund einer Schutzmembran des Sensors resultieren (Sensirion 2023), da eine eluierende Substanz durch die Schutzmembran zur Sensoroberfläche diffundieren muss. Sterisch gehinderte Moleküle haben durch die Membrandiffusion einen größeren Verzögerungseffekt, was die Zunahme der Diskrepanz zwischen dem MS und den Sensorschichten mit zunehmender Teilchengröße und daher auch mit zunehmender Retentionszeit erklären kann. Um diese Effekte weiter zu untersuchen, wird im Folgenden die Synchronität mittels des ODPs (bei gleicher vorgeschalteter Restriktion wie zum Sensor) überprüft.

Messung der Synchronität mit dem Testgemisch am ODP

In einem nächsten Schritt wurde gezielt die Synchronität aller drei Detektoren (MS, Sensorport und ODP) untersucht. Dazu notierte eine trainierte Person des Fraunhofer IVV internen Sensor-Panels (im Folgenden Experte genannt) die Retentionszeiten der Geruchseindrücke anhand des MS-Signals. Die Geruchseindrücke werden in Form der Geruchsqualität und der Geruchsintensität notiert. Die Intensität reicht dabei von 1 (schwach) bis 4 (intensiv). Es wurden eine Luftprobe, eine Probe mit dem Testgemisch, eine Probe mit einem 10-fach konzentriertem Testgemisch und ein Duplikat einer Probe mit 100-fach konzentriertem Testgemisch gemessen. Die erhöhten Konzentrationen resultieren aus der schlechten Wahrnehmbarkeit der Geruchseindrücke in den niedrigeren Konzentrationsstufen. So konnten erst bei 100-facher Konzentration deutliche Geruchseindrücke wahrgenommen werden (Tabelle 18).

Tabelle 18: ODP-Messungen. Geruchseindrücke wahrgenommen als Geruchsqualität und Geruchsintensität (Int.) notiert zur entsprechenden Retentionszeit. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

Marker	Blank	Probe 1 (berechnete Zielkonzentration)	Probe 2 10-fach höhere Zielkonzentration	Probe 3 100-fach höhere Zielkonzentration	Probe 3 Duplikat 100-fach höhere Zielkonzentration
Pentan	^a	^a	^a	^a	^a
Hexanal	^b	2.43 min (grasig, Int. 1)	2.38 min (grasig, Int. 1-2)	2.38 min (grasig, Int. 2)	2.38 min (grasig, Int. 2)
Octanal	^b	6.50 min (^c , Int. 1)	6.40 min (zitronig, Int. 1)	6.42 min (zitronig, Int. 2-3)	6.41 min (zitronig, Int. 2)
Nonanal	^b	^b	^b	^b	^b

^aPentan ist nicht aromaaktiv.

^bnicht detektiert.

^cGeruchseindruck nicht wahrgenommen.

Die aufgenommenen Retentionszeiten der Geruchseindrücke sind für die berechneten Zielkonzentrationen leicht verschieden, verglichen mit der 10-fachen und den 100-fachen Zielkonzentrationen. Da auch nur eine sehr geringe Intensität (1) wahrgenommen werden konnte und zugleich für Octanal keine Geruchsqualität wahrnehmbar war, hat der Experte die eluierenden Fraktionen möglicherweise erst mit einer ausreichenden Ansammlung an Geruchsmolekülen für seine individuelle Geruchsschwelle in der Nase wahrgenommen. Bei den höheren Konzentrationen kann diese Geruchsschwelle schneller erreicht werden, was den kleinen Zeitversatz erklären würde. Pentan konnte nicht detektiert werden, da es kein Geruchsstoff ist. Nonanal konnte wie zuvor aus unbekannten Gründen nicht detektiert werden. Da nach Aussage des Experten ein zuverlässiger Geruchseindruck erst bei der 100-fachen Zielkonzentration

möglich war, wurde im Folgenden nur die Messung der 100-fach erhöhten Zielkonzentration für die Synchronität betrachtet. Die Chromatogramme wurden wie bereits zuvor beschrieben erstellt (Abbildung 32). Um Artefakte aus der Ableitung zu vermeiden wurden jeweils die ersten zwei und die letzten zwei Sekunden des Sensorsignals abgeschnitten.

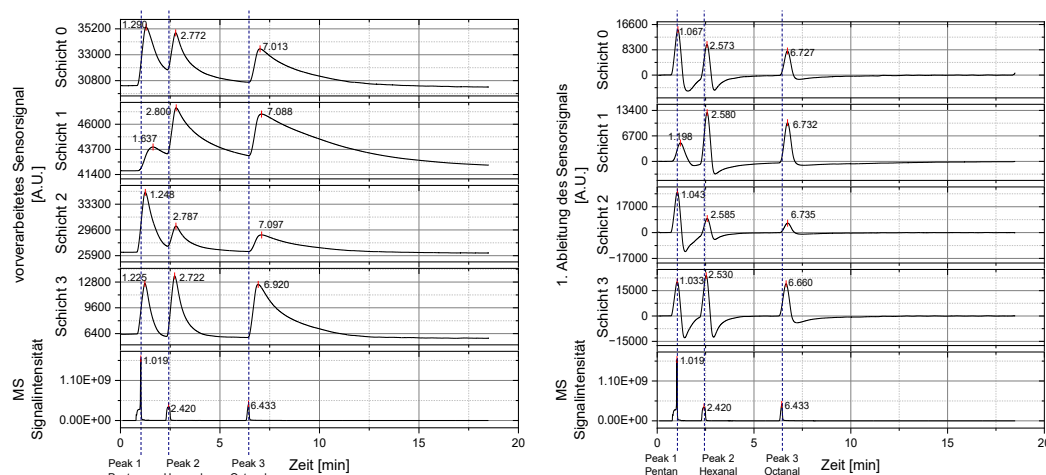


Abbildung 32: Sensorsignal aller vier Sensorschichten des bei 400 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz). Links, vorverarbeitetes Rohsignal im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Die Signale wurde für die 100-fache Konzentration des Ranzigkeitsgemisches (Pentan, Hexanal, Octanal, Nonanal in Sonnenblumenöl, siehe Tabelle 18) detektiert. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

Aufgrund der nun deutlich erhöhten Konzentration ist ein starkes Tailingverhalten der Peaks in allen vier Sensorschichten im Rohsignal zu beobachten. Es gibt einen zeitlichen Versatz sowohl zwischen den einzelnen Sensorschichten als auch zwischen dem Sensor und dem MS. Dieser Versatz steigt mit der Molekülgröße, respektive mit der Retentionszeit. Die erste Ableitung des Sensorsignals nach der Zeit mildert das Tailingverhalten und verringert den zeitlichen Versatz leicht. Vergleicht man in Tabelle 19 die Retentionszeiten des MS-Signals mit denen des ODPs lässt sich kaum ein zeitlicher Versatz feststellen (0.04 min Differenz für Peak 2 und 0.01 min Differenz für Peak 3). Da die menschliche Geruchsfrequenz deutlich niedriger ist als die Detektionsfrequenz des MS, können beide Detektoren als parallel betrachtet werden. Da die Flussrestriktionen vor der Sensorkammer und vor dem ODP gleich dimensioniert sind und außerdem die Eigenrestriktion der Sensorkammer im Vergleich zur vorgeschalteten Restriktion verschwindend gering ist, sind der ODP und die Sensorkammer ebenfalls parallelgeschaltet. Damit liegen beide Detektoren parallel zum MS.

Tabelle 19: Retentionszeiten der detektierten Peaks vom SGP40 Sensor (statisch bei 400 °C betrieben) im Vergleich mit dem Signal des Massenspektrometers und des am Geruchsdetektionsport (engl. *odor detection port*, ODP) wahrgenommenen Signals. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

Signal	Peak 1 (Pentan) [min]	Peak 2 (Hexanal) [min]	Peak 3 (Octanal) [min]
Schicht 0 (<i>vorverarbeitet</i>)	1.290	2.772	7.013
Schicht 1 (<i>vorverarbeitet</i>)	1.637	2.800	7.088
Schicht 2 (<i>vorverarbeitet</i>)	1.248	2.787	7.097
Schicht 3 (<i>vorverarbeitet</i>)	1.225	2.722	6.920
Schicht 0 (<i>1. Ableitung</i>)	1.067	2.537	6.727
Schicht 1 (<i>1. Ableitung</i>)	1.198	2.580	6.732
Schicht 2 (<i>1. Ableitung</i>)	1.043	2.585	6.735
Schicht 3 (<i>1. Ableitung</i>)	1.033	2.530	6.660
MS	1.019	2.420	6.433
ODP	– ^a	2.38	6.42

^aPentan ist nicht aromaaktiv.

Messung mit Dimethyltrisulfid

Zur Kontrolle der Synchronität wurde eine Messung mit dem geruchsaktiven DMTS als Beispiel für eine Schwefelverbindung durchgeführt. Dazu wurden 97.5 µg des reinen DMTS (Merck, Deutschland) in 1 mL Ethanol gelöst und anschließend von dieser Mischung 0.1 mL in 20 mL Vial gefüllt und mit 2 mL Wasser aufgefüllt. Der HS wurde via SPME vermessen. Der GC-Ofen wurde mit einem Temperaturprogramm beginnend bei 40 °C mit 8 °C/min auf 230 °C gefahren. Die Sensoren wurden erneut statisch bei 400 °C betrieben und parallel mit der Injektion gestartet. Die Signale des MS und des Sensors wurden mittels der Zeitstempel miteinander korreliert. Die organoleptischen Messergebnisse am OPD wurden schriftlich bei geruchlich auftretenden Fraktionen durch denselben Experten wie in der Messung zuvor notiert. Die Auswertung der Sensormessdaten erfolgte mit Hilfe des Programmes OriginPro (Version 2022b, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA). Die Daten wurden wie zuvor beschrieben vorverarbeitet und das Signal wurde anschließend mit der jeweiligen Ableitung und dem MS-Signal verglichen (Abbildung 33). Die abgeleiteten Daten wurden erneut mittels des gleitenden Durchschnitts geglättet (150 Punkte). Um potenzielle Artefakte aus der Ableitung beim Messbeginn bzw. beim Messende auszuschließen, wurde für beide Darstellungen die erste und die letzte Sekunde abgeschnitten. Die einzelnen Retentionszeiten sind in Tabelle 20 dargestellt.

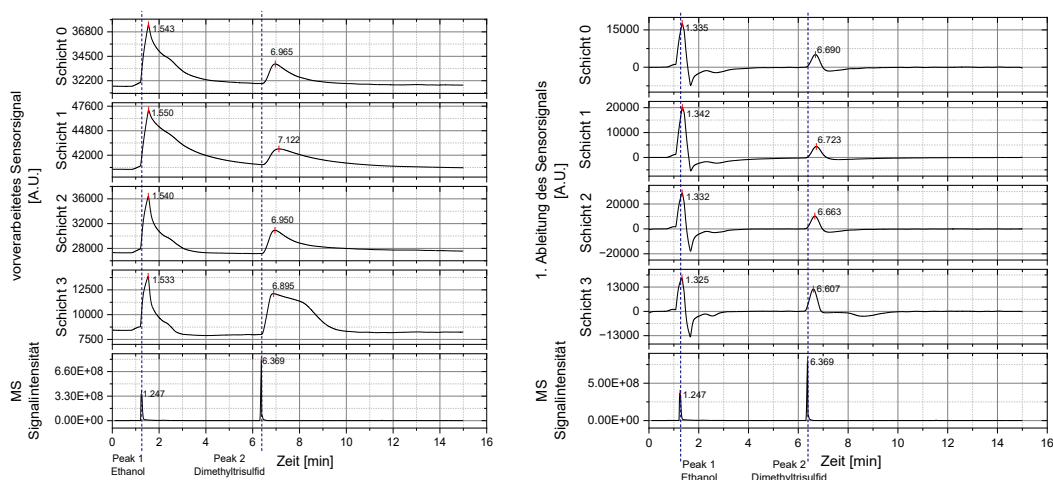


Abbildung 33: GC-SOMSA – Synchronitätsmessung mit Dimethyltrisulfid (DMTS). DMTS in Ethanol gelöst. Links, vorverarbeitetes Rohsignal aller vier Sensorschichten des bei 400 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz) im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten.

Zunächst fällt auf, dass generell zwei breite Peaks (Peakbreite > 1 min) im Rohsignal erkennbar sind. Der erste Peak zeigt eine höhere Intensität für alle Schichten, sowohl im Rohsignal als auch im abgeleiteten Signal. Vermutlich handelt es sich dabei um den Lösemittelpeak (Ethanol), während es sich beim zweiten Peak um das DMTS handelt. Im abgeleiteten Signal fällt auf, dass beide Peaks für alle Schichten schmäler sind (Peakbreite < 1 min) als im Rohsignal. Beide Peaks zeigen zudem wieder einen leichten Versatz gegenüber dem MS. Jedoch fällt dieser Versatz deutlich geringer aus, als es bei den lediglich vorverarbeiteten Rohdaten der Fall war (Abbildung 33). So ist bspw. der geringste Abstand zwischen zwei Peaks in Peak 1 im abgeleiteten Signal der Schicht 3 (1.325 min) und dem entsprechenden Peak 1 im MS Signal (1.247 min) zu erkennen. Die Differenz beträgt damit 0.078 min. Die organoleptisch aufgenommenen Daten des ODP stimmen zudem erneut mit den Retentionszeiten des MS überein (Tabelle 20).

Final kann daher festgehalten werden, dass alle Detektoren synchron miteinander verschaltet sind. Ein Zeitversatz im Sensorsignal wird zum einen aufgrund unterschiedlicher Ratenkonstanten der Sensoroberflächenreaktionen entstehen. Die Ursache dafür kann dabei sowohl in der Dotierung des Sensormaterials als auch in den chemischen Eigenschaften der eluierenden Fraktion liegen. Zum anderen führt ggf. die Schutzmembran des Sensors zu einer zeitlichen Verzögerung, die für die untersuchten Substanzen scheinbar mit der Retentionszeit zunimmt.

Tabelle 20: Retentionszeiten der Synchronitätsmessung, MS-Signal, Sensorsignal und ODP-Retentionszeit.

	Peak 1 (Ethanol) [min]	Peak 2 (Dimethyltrisulfid) [min]
Schicht 0 (roh)	1.543	6.965
Schicht 1 (roh)	1.550	7.122
Schicht 2 (roh)	1.540	6.950
Schicht 3 (roh)	1.533	6.895
Schicht 0 (Abl.)	1.335	6.690
Schicht 1 (Abl.)	1.342	6.723
Schicht 2 (Abl.)	1.332	6.663
Schicht 3 (Abl.)	1.325	6.607
MS-Signal	1.247	6.369
ODP	- ^a	6.38

^akein Geruchseindruck wahrgenommen.

Sensortemperaturvariation

Um die Einflüsse der Sensortemperatur auf die Sensorsignalantwort zu untersuchen, wurde die Messung des Testgemisches am GC-SOMSA erneut wiederholt. Dazu wurden die Temperaturstufen 100 °C, bis 400 °C in 50 °C Schritten in Duplikaten mit je 1 h Einlaufzeit je Temperaturstufe betrachtet und erneut mit einer Referenz (Laborluft) gemessen. Da für 100 °C ein recht starkes Einlaufverhalten beobachtet werden konnte (siehe Anhang 8.3 Abbildung A.6), wurde für diese Temperaturstufe eine Messung mit 15 h Einlaufzeit durchgeführt (Abbildung 34).

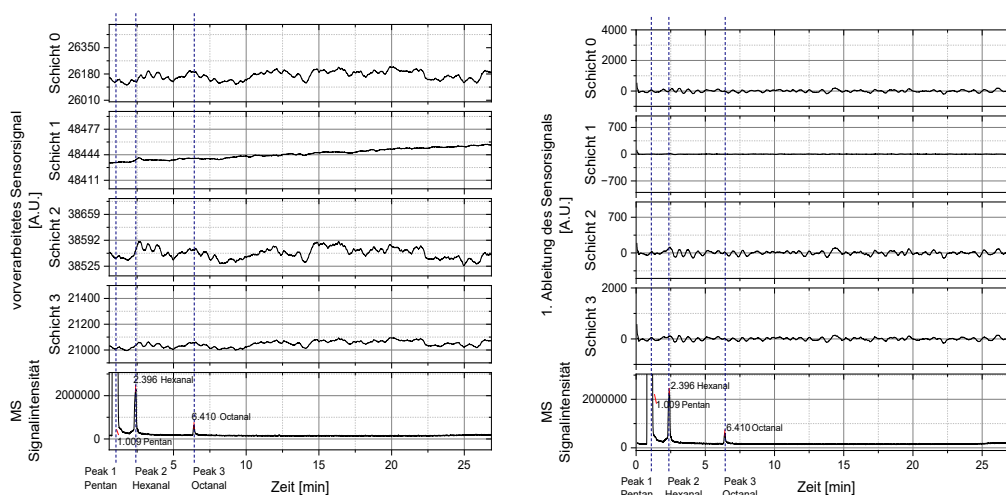


Abbildung 34: Sensorsignal aller vier Sensorschichten des bei 100 °C betriebenen und für 15 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz). Links, vorverarbeitetes Rohsignal im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

Hier konnten ebenfalls keine stabile Nulllinie erreicht werden, sodass die 100 °C Messung mit diesem Sensor grundsätzlich nicht geeignet scheint. Für 150 °C und 200 °C konnten einige, aber nicht alle zu erwartenden Peaks beobachtet werden, weshalb diese Temperaturstufen nicht weiter betrachtet werden. Erst ab 250 °C konnte ein Chromatogramm mit allen Peaks aufgezeichnet werden (Abbildung 35). Eine Übersicht mit allen Temperaturstufen bei je 1 h Einlaufzeit ist im Anhang 8.3 (Abbildung A.6 – A.12) zu finden.

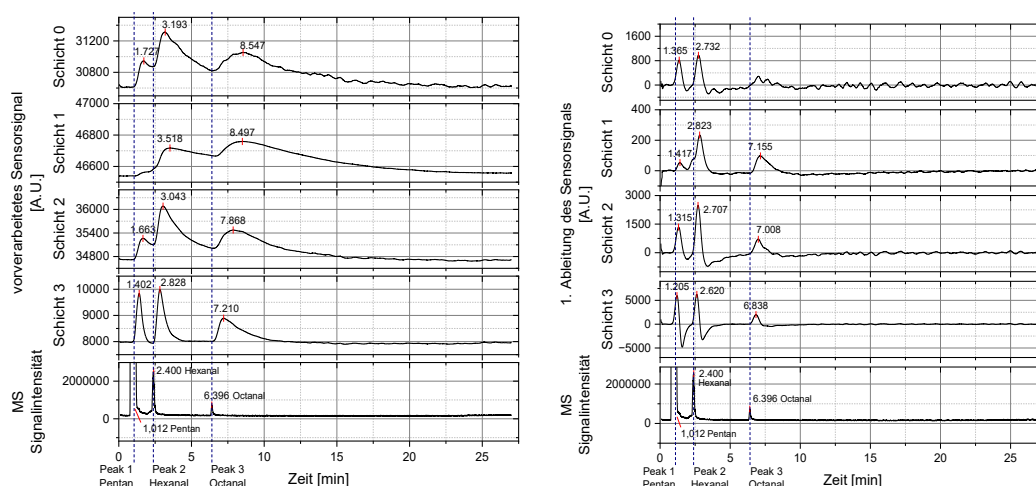


Abbildung 35: Sensorsignal aller vier Sensorschichten des bei 250 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz). Links, vorverarbeitetes Rohsignal im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

Im vorverarbeiteten Rohsignal konnten drei Peaks entsprechend des Testgemisches detektiert werden. Schicht 1 bildet dabei eine Ausnahme, da hier lediglich zwei Peaks gefunden werden konnten. Bei genauerer Betrachtung der linken Schulter des zweiten Peaks kann man jedoch einen Absatz erkennen, der auf einen Peak für das Pentan hindeutet. Schicht 1 zeigte in den vorherigen Messungen eine geringe Sensitivität gegenüber dem Pentan. Sie zeigte jedoch eine hohe Signalintensität für das Hexanal. Dies findet sich hier in noch deutlicherer Form wieder. Zum einen verstärkt das die Hypothese, dass in Abbildung 31 eine Kontamination mit Pentan vorlag und so zu einer starken Signalantwort geführt hatte. Zum anderen hat die Sensortemperatur hier einen Einfluss auf die Selektivität der Signalantwort gegenüber dem Pentan. So zeigt Schicht 2 im Rohsignal hier eine ebenfalls geringe Peakintensität für Pentan, im Gegensatz zur Peakintensität von Hexanal. Dies steht im Kontrast zu den Messungen bei 400 °C. Daher kann durch eine Variation der Temperatur eine Messung von Hexanal vor einem erhöhten Pentanhintergrund durch niedrigere Temperaturen des Sensors durchgeführt werden, ohne dass eine Trenneinheit diese beiden Analyten zuvor auftrennen müsste.

Nichtsdestotrotz kann durch das Bilden der ersten Ableitung der Pentanpeak auch in Schicht 1 sichtbar gemacht werden. Dafür geht in Schicht 0 des abgeleiteten Signals der Octanalpeak im Rauschen unter. Ein Grund dafür ist seine hohe Peakbreite (> 3 min) und damit nur geringe Änderung der Steigung. Schicht 3 dagegen zeigt fast das gleiche Verhalten des Sensorsignals, wie bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ Messungen. Für die Sensortemperaturen von $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ fällt kein Unterschied zu den Messungen bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ mehr auf. Dies bedeutet, dass eine Sensortemperatur von $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ für einen maskierenden Effekt des nicht geruchsaktiven Pentans genutzt werden könnte, während gleichzeitig alle weiteren geruchsaktiven Marker des Testgemisches detektiert werden. Nonanal konnte erneut nirgends detektiert werden, sodass ein Mischungsfehler vermutet wird.

DSR-Modus

Da für 100°C keine eindeutige Signalantwort des Sensors erzielt werden konnte, wurde der DSR-Modus getestet (Baur et al., 2018a). Dazu lief der Sensor für 1 h bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein, bevor er direkt im Anschluss bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ für die Messung eingesetzt wurde (Abbildung 36). Im Gegensatz zur statischen Messung bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ können hier im abgeleiteten Signal einzelne Peaks erkannt werden. Dies gilt vor allem für Schicht 3, wo sowohl für Pentan als auch für Hexanal ein Peak detektiert wird. In Schicht 2 kann lediglich der Hexanalpeak mit einer geringen Intensität beobachtet werden. Beide Peaks zeigen dabei in beiden Schichten einen deutlichen Zeitversatz zum MS-Signal. Der Octanalpeak ist dagegen in keiner Schicht erkennbar. Nonanal lässt sich erneut nicht detektieren, was die These eines Mischungsfehlers stärkt. Im Rohsignal kann kein Peak als solcher erkannt werden, lediglich das Einlaufverhalten des Sensors ist deutlich in allen Schichten zu erkennen. In den Schichten 2 und 3 sind kleine Schultereinbuchtungen zu erkennen, die sich im abgeleiteten Signal als die detektierten Peaks erweisen. Da hier ebenfalls keine weiteren Peaks beobachtet werden konnten, scheint dieser Sensor auch im DSR-Modus für diese Anwendung nicht geeignet zu sein. Nichtsdestotrotz kann der DSR-Modus für andere Sensoren zukünftig eine alternative Betriebsweise zur Peakdetektion sein und sollte bei einer Sensorcharakterisierung mit betrachtet werden.

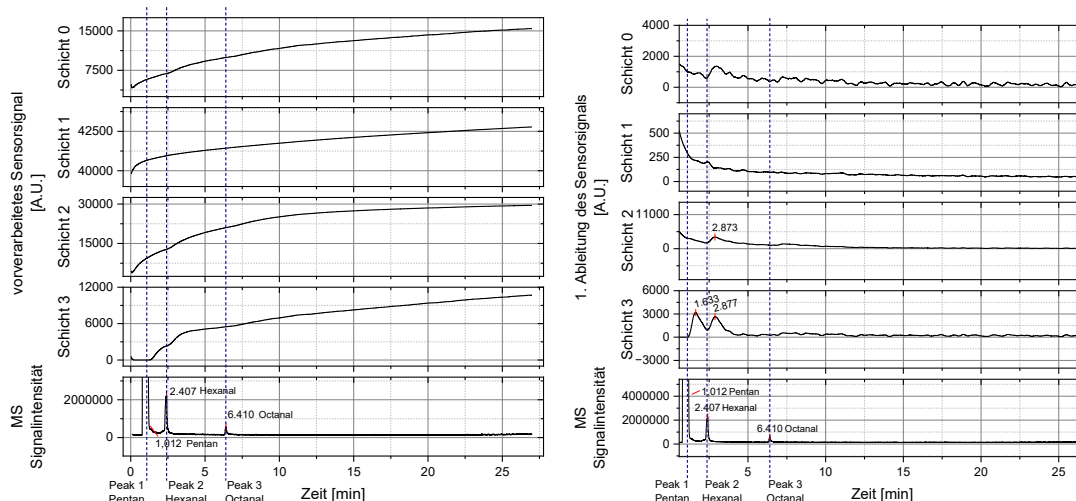


Abbildung 36: Sensorsignal aller vier Sensorschichten des im DSR-Modus (Baur et al., 2018a) betriebenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz). Links, vorverarbeitetes Rohsignal im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

4.3.4 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung

Das Ziel, das GC-SOMSA als Teil einer Entwicklungsplattform für IOMS zu implementieren, konnte erreicht werden. Dazu wurde zunächst eine beheizbare Sensorkammer mit geringerem Totvolumen als bisher in der Literatur berichtet für das GC-System entwickelt (siehe Tabelle 3, Kapitel 2.3.2 und vgl. bspw. 1.8 mL mit 0.025 mL (Kohl et al., 2000; Koehne et al., 2025)). Die Überprüfung der Temperaturen in der Sensorkammer und an der Sensorelektronik ergaben dabei eine maximal fahrbare Betriebstemperatur von 40 °C bis 110 °C. Um ein Auskondensieren jedoch sicher ausschließen zu können, muss die Sensorkammer dieselbe Temperatur haben, wie die Maximaltemperatur im GC-Lauf. Da dabei bis zu 230 °C standardmäßig anfallen können, muss für die Messung von schwerer flüchtigen Verbindungen zukünftig eine bessere Kühlung der Elektronik realisiert werden. Alternativ kann zudem auf andere, bspw. analoge Sensoren zurückgegriffen werden. Letztere besitzen den Vorteil, dass die Verstärker nicht direkt am Sensor selbst integriert, sondern nachgeschaltet sind, wodurch sich deutlich höhere Temperaturen realisieren lassen. Außerdem können sie durch sehr hohe Abtastraten temperaturzyklisch betrieben werden, wodurch die Detektionseigenschaften verbessert werden können (Brieger et al., 2022). Außerdem muss mit der erhöhten Kammertemperatur zukünftig auch das Antwortverhalten des verwendeten Sensors untersucht werden, da die Temperatur einen Einfluss auf die Reaktion an der Sensoroberfläche haben kann (siehe Anhang 8.3, Abbildung A.13).

In den ersten Messungen am Beispiel von Markern der Fettoxidation konnte eine einfache Sensorcharakterisierung erfolgreich durchgeführt werden. Dabei zeigten die unterschiedlichen Schichten des Sensors ein unterschiedliches Ansprechverhalten auf die einzelnen Marker bzw. Molekülklassen der Marker. So konnte bspw. die Schicht 1 als besonders geeignet für die Detektion der Marker Hexanal und Octanal vor einem deutlich höher konzentrierten Pentan hintergrund detektiert werden. Schicht 1 eignet sich damit im Besonderen für die Entwicklung eines Sensorsystems, das geruchsaktive Verbindungen (hier die Aldehyde) aus der Fettoxidation detektieren kann. Da die dabei detektierten Peaks eine große Peakbreite besaßen, wurde die Möglichkeit einer Datenaufbereitung im Sinne einer Ableitung evaluiert. Diese hat ergeben, dass das abgeleitete Signal deutlich schmalere Peaks aufzeigt und somit besser für die Datenbetrachtung geeignet ist. Aufgrund der hohen Temperatur von 400 °C auf der Sensoroberfläche kommt es dabei jedoch zu Unterschwingern nach dem eigentlichen Peak im Chromatogramm.

Dennoch sind unterschiedliche Retentionszeiten zu beobachten. Daher erfolgte anschließend ein Test der Synchronität unter Einbezug des ODPs sowohl anhand der Testmarker als auch am geruchsaktiven DMTS. Während der ODP synchron zum MS lief, war der Versatz im Sensorsignal deutlich zu erkennen. Da die Restriktionen vor dem ODP und vor dem Sensor jedoch gleich dimensioniert sind, und die Eigenrestriktion der Sensorkammer im Vergleich zur vorgeschalteten Restriktion vernachlässigbar klein ist, liegt der Grund des Zeitversatzes wahrscheinlich im Sensor selbst. Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Ratenkonstanten der Reaktionen der eluierenden Fraktionen auf der Sensoroberfläche zurückzuführen. Dabei kann von zwei Gründen ausgegangen werden, warum sich diese Konstanten unterscheiden. Zum einen tragen unterschiedliche Dotierungen der Sensoroberfläche zu den unterschiedlichen Reaktionen bei. Zum anderen beeinflussen auch unterschiedliche chemische Eigenschaften die Ratenkonstanten, sodass der Sensor auch auf jede Fraktion unterschiedlich schnell anspricht. Dies bedeutet, dass die Detektoren im abgeleiteten Signal synchron laufen und die Reaktionseigenschaften einzelner Sensoren diesbezüglich zukünftig berücksichtigt werden müssen.

Um diese Einflüsse weiter zu untersuchen und eine verbesserte Signalanzeige zu erhalten, wurden zudem Messungen bei verschiedenen Sensortemperaturen mit den gleichen Testmarkern durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass auch hier je nach Sensorschicht unterschiedliche Reaktionen möglich waren. So war bspw. für die Schichten 0 und 1 eine hohe Sensortemperatur von 400 °C von Vorteil für eine optimale Darstellung, für die Schichten 2 und 3 hingegen war eine niedrigere Temperatur vorteilhaft. Für die Temperatur von 250 °C konnte sogar ein maskierender Effekt für Pentan gefunden werden, bei dem Hexanal deutlich besser zu detektieren war. Für Messungen der lediglich geruchsaktiven Verbindungen bedeutet dies, dass eine Auftrennung von Pentan und Hexanal nicht zwingend nötig ist und die Unterscheidung lediglich über die Sensortemperatur

getroffen werden kann. Temperaturen unter 250 °C konnten dagegen nicht mehr alle Peaks detektieren. Auch im DSR-Modus konnte keine verbesserte Detektionseigenschaft festgestellt werden. Der hier verwendete Sensor eignet sich somit nicht für Messungen unter einer Sensorbetriebstemperatur von 250 °C. Alles in allem ist die Charakterisierung der Sensoren mit der verwendeten Testmischungen jedoch leicht möglich und kann zukünftig auch für reale Proben, wie bspw. nach einer definierten Alterung ranzige Fettproben verwendet werden.

Das GC-SOMSA Verfahren eignet sich somit hervorragend für die schnelle und kompakte Charakterisierung von Sensoren und ermöglicht somit eine effiziente Entwicklung neuer Sensorsysteme. Es ordnet sich dabei in den Bereich der Laboranalytik und in den Bereich des Werkzeugkastens aus dem Gesamtkonzept für Sensorsystementwicklungen ein (Abbildung 37). Im Bereich der Laboranalytik ermöglicht es die Zusammenführung der Laborschritte in einen einzigen Schritt, um geeignete Markerverbindungen als Zielanalyten in messbaren Konzentrationen zu detektieren. So kann schnell überprüft werden, ob und wie der gewählte Sensor in der Lage ist, eine analytische Fragestellung zu messen. In den Werkzeugkasten ordnet es sich insofern ein, als dass gleichzeitig untersucht wird, ob z.B. eine trennende Einheit für ein zu entwickelndes Sensorsystem zukünftig notwendig werden kann, oder ob weitere Anforderungen erfüllt werden müssen.

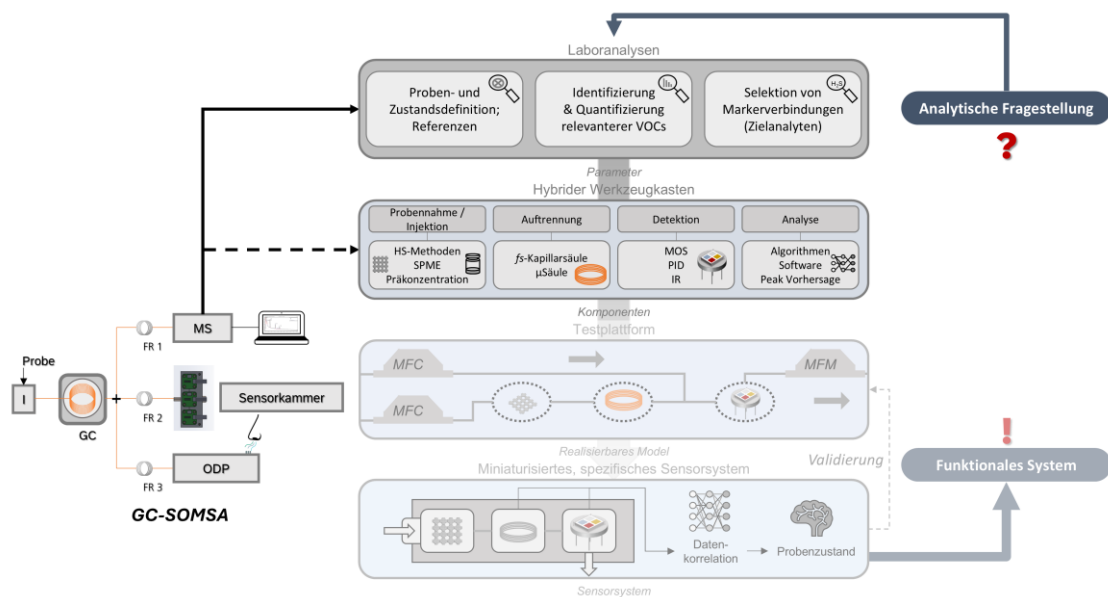


Abbildung 37: Einordnung des GC-SOMSA Systems in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung.

4.4 Fazit

Kapitel 4 bezog sich auf den ersten Abschnitt des Entwicklungskonzeptes für GC-Sensorsysteme, den zielgerichteten Laboranalysen. Dabei sollte eine Standardisierung und Strukturierung der Analytik eine Identifikation und Quantifizierung relevanter Zielparameter für potenzielle

Messsysteme zeitsparend gestalten. Dazu wurde zunächst eine Methode entwickelt, welche die Validierung bereits bestehender Sensorsysteme erlaubt, da die „günstigste Herangehensweise“ in der Verwendung bereits bestehender Systeme liegt. Viele klassische Sensorsysteme ohne Trennelemente arbeiten jedoch ohne vorherige Kausalitätsprüfung (Kapitel 2.2.2), was u.a. zu fehlerhaften Interpretation führen kann (Wasilewski et al., 2019; Boeker, 2014). Durch die Referenzierung mit relevanten Markerverbindungen sollte dieses Problem verringert werden. Dazu wurde beispielhaft ein Sensorsystem (OCS) für die Analytik von Rohmilchproben gewählt. Mittels eines zweistufigen Vorgehens konnte auf Basis einer GC-IMS Analytik eine Referenz für das Sensorsystem gefunden und erfolgreich getestet werden (Koehne et al., 2024b). Die Quantifizierung wurde hierbei jedoch übersprungen, da lediglich Peakintensitäten relevanter Marker als Näherung der Qualität verwendet wurden. Darüber hinaus ist dieser Ansatz zwar für Rohmilch erfolgreich getestet, kann sich jedoch für andere Matrices als ungeeignet erweisen. Er eignet sich somit vor allem für bereits bestehende Sensorsysteme, ersetzt jedoch nicht die Entwicklung neuer, kompakter GC-Sensorsysteme.

Anschließend wurde daher eine ausführliche Methode vorgeschlagen, welche die grundsätzlichen und bisher nur separat betrachteten Vorgehensweisen der chemischen Analytik und der Charakterisierung von Gassensoren miteinander vereint (Schütze et al., 2017; Koehne et al., 2024c). Die Methode ist generalisierbar gehalten und soll aufzeigen, wie bei der Entwicklung neuer GC-Sensorsysteme prinzipiell vorgegangen werden sollte. Sie geht von der Identifikation und Quantifizierung geeigneter Marker zur Charakterisierung der Sensoren an einer GMA. An der GMA können zukünftig zudem Störeinflüsse zeitgleich untersucht werden. Das verringert die Auswirkungen unbekannter Effekte, potenzieller Kreuzsensitivitäten, oder von Störeinflüsse erheblich gegenüber der einfachen Referenzmessung.

Abschließend wurde eine kompakte Analytik auf Basis des GC-SOMSA Systems vorgeschlagen. Sie kombiniert mehrere Schritte der ausführlichen Methode und ermöglicht so eine weitere Zeit- und damit Kostenersparnis während der Entwicklung neuer GC-Sensorsysteme. Durch die Realisierung geringerer Totvolumina in der Sensorkammer (Hofmann et al., 1997; Kohl et al., 2000; Koehne et al., 2025) und den Anschluss eines parallelen ODPs wurde ein verbessertes System entwickelt. Darüber hinaus ist hier die Sensorkammer gegenüber den anderen Veröffentlichungen heizbar gestaltet (soweit genannt, siehe Kapitel 2.3.2), um ein Auskondensieren der Analyten zu vermeiden. Das hier weiterentwickelte GC-SOMSA System eignet sich daher hervorragend für die schnelle und kompakte Charakterisierung von MOS-Sensoren auch hinsichtlich geruchsaktiver Substanzen. Final konnte so der erste Abschnitt des Entwicklungskonzeptes für GC-Sensorsysteme –die vorgeschaltete Laboranalytik– in der Praxis umgesetzt werden.

5. Beiträge zum hybriden Werkzeugkasten mit Gassensorsystemkomponenten

Das nun folgende Kapitel bezieht sich auf den zweiten Abschnitt des Entwicklungskonzeptes für GC-Sensorsysteme, dem Werkzeugkasten. Ziel dieses Abschnittes ist eine Zusammenstellung an haptischen Bauteilen und mathematischen Modellen, um Komponenten für den Aufbau eines GC-Sensorsystems analog zur Methodenauswahl in der konventionellen Laborpraxis auswählen zu können. Dazu können sowohl bereits existierenden Bauteile und Modelle wie bspw. grundlegende MOS-Sensorkammern (Baur et al., 2018b), das Sauerwald-Bauermodell (Baur et al., 2015; Baur et al., 2018a), oder auch sonstige kommerziell erhältliche Teile verwendet und auch weiterentwickelt werden. Ebenso können neue Bauteile und Komponenten entwickelt werden. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, orientiert sich die Einteilung des Werkzeugkastens vor allem an den klassischen Komponenten eines Gaschromatographens. Er muss daher Komponenten zu Injektion, zur Trennung und zur Detektion beinhalten. Darüber hinaus kann zudem ein vierter Teil unter dem Oberbegriff Analyse eingefügt werden, da die Ansteuerung und (automatisierte) Auswertung von GC-Sensorsystemen, sowie Modelle zur theoretischen Betrachtung einzelner Prozesse und Prognosen von Messungen notwendig sind. So kann bspw. ein Sensorsystem so gestaltet werden, dass kein fachlich geschultes Personal mehr nötig ist, um die Daten zu betrachten und auszuwerten (Haug et al., 2021; Grasskamp et al., 2023; Singh et al., 2024). Auch sind automatische Kalibrierungen im Sinne einer Altersbestimmung der Systemkomponenten regelmäßig notwendig, um ein zuverlässiges Funktionieren zu gewährleisten (Baur et al., 2020; Sauerwald et al., 2018a). Durch Bestimmung einer mindestens notwendigen Trennsäulenlänge zur Auftrennung relevanter Marker kann bspw. die Trennsäule als Meterware zur weiteren Kostenreduktion betrachtet werden. Der Werkzeugkasten ist dabei grundsätzlich offen gestaltet und kann zukünftig um jedes beliebige Bauteil ergänzt werden. Daher werden im Folgenden nur grundlegend relevante Bauteile, sowie einige Beispiele vorgestellt.

Im ersten Schritt (Kapitel 5.1) werden dazu die MOS-Sensorkammern auf Basis der Arbeiten von (Baur et al., 2018b) genommen und für verschiedenste Anwendungen ausgebaut. Im nächsten Schritt (Kapitel 5.2) wird ein Temperaturkompensationsalgorithmus entwickelt, um Bauteile wie die Säulenheizung einsparen zu können (Köhne et al., 2021). Im abschließenden Schritt (Kapitel 5.3) erfolgt eine Anforderungsanalyse, um weitere notwendige, in dieser Arbeit aber nicht mehr realisierte Komponenten des Werkzeugkastens zu benennen und Leitfäden für die Auswahl solcher Bauteile zu erstellen.

5.1 Sensorkammern

Sensoren, wie z.B. die MOS-Sensoren sind häufig als Diffusionssensoren konzipiert und verfügen herstellerseitig über keine Messkammer, oder einen potenziellen Trennsäulenanschluss. Etwas in dieser Art muss daher für den Einsatz der Sensoren als GC-Detektor konzipiert werden. Im Folgenden werden für zufällig ausgewählte, kommerziell erhältliche Sensoren entsprechende Sensorkammern entwickelt, mit denen möglichst viele Sensoren nach ähnlichem Prinzip generell eingehaust und an eine GC angeschlossen werden können. Zusätzlich sollen sie so gestaltet sein, dass weitere Sensortypen ohne großen Aufwand und Neugestaltung direkt verwendet werden können. Die Arbeiten beruhen dabei im Wesentlichen auf den Vorarbeiten von Baur et al. und wurden für diesen Werkzeugkasten leicht modifiziert. Sie orientieren sich hauptsächlich an dessen Design, bestehend aus einem Edelstahlanschlussblock mit Pressfit-Konnektoren für die Gasleitungen und einer PTFE-Dichtung am Sensor (Baur et al., 2018b).

5.1.1 Anforderungen

Damit die Kammern der Sensoren an ein GC-System angeschlossen werden können, müssen sie zunächst einige Anforderungen erfüllen. Zum einen muss die Kammer ein möglichst geringes Totvolumen aufweisen, damit keine Peakverbreiterung nach der chromatographischen Trennung stattfinden kann. Zum anderen muss die Kammer nach innen wie nach außen dicht sein, damit entweder keine Verunreinigungen eindringen, oder eluierenden Fraktionen aus der Kammer austreten können. Darüber hinaus sollte die Kammer möglichst inert sein, um eine Verschleppung der Analyten aus vorhergehenden Messungen zu verhindern. Aus demselben Grund sollten die Kammern bei schwerer flüchtigen Verbindungen ggf. auch beheizbar sein, um ein Auskondensieren verhindern zu können. Daher wurde auf Basis von Baur et al. ein prinzipieller Aufbau aus mehreren Schichten verwendet (Baur et al., 2018b).

Es besteht aus einem einheitlichen Unterbau aus Aluminium, welches über handelsübliche Verschraubungen (bspw. Swagelok) mit der Trennsäule aus dem GC-System verbunden werden kann. Klassische *fused-silica* Kapillarsäulen können dabei über geeignete Ferrule direkt angeschlossen werden, gepackte Trennsäulen können in einheitlichen Größen über die Klemmringverschraubung angebracht werden, sodass die Kammer universell und unabhängig vom Säulentyp einsetzbar ist. Darauf setzt sich eine PTFE-Dichtungsschicht, die wiederum einen eingefrästen Kanal und eine Passstelle für den jeweiligen Sensor besitzt. Durch eine Bohrung in der PTFE-Dichtungsschicht können Schrauben die Sensorplatinen als abschließende Schicht auf den Unterbau anbringen und gasdicht anziehen. Durch die verwendeten Materialien ist die Kammer inert, geringe Bohrgrößen minimieren das Totvolumen. Eine schematische

Übersichtsskizze zum generellen Aufbau ist in Abbildung 38 gegeben. Der Vorteil des schichtartigen Aufbaus liegt in der PTFE-Dichtungsschicht. Sie kann je nach Anforderung der Sensoren individuell angepasst werden. Damit kann der Unterbau aus Aluminium vereinheitlicht werden und muss nicht neugestaltet werden, wenn Sensoren ausgetauscht werden sollen.

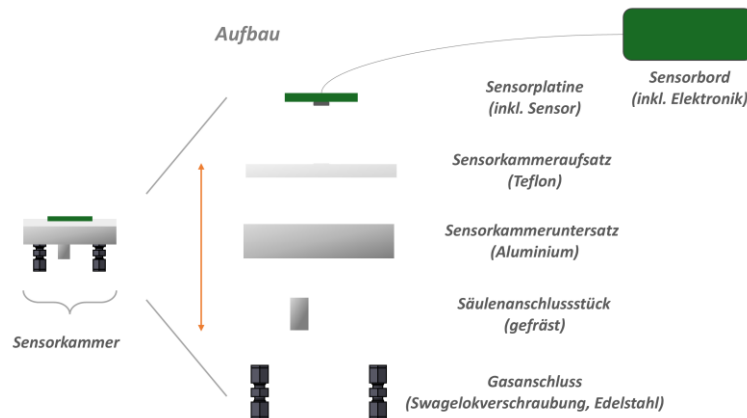


Abbildung 38: Grundschemata des Aufbaus der Sensorkammern. Der Aufbau basiert auf den Arbeiten von (Baur et al., 2018b).

Die PTFE-Schicht soll dabei so gestaltet sein, dass sie zumindest für form- und größenähnliche Sensoren einheitlich ausgelegt werden kann. Dies erspart ein erneutes Design bei wechselnden Sensoren. Dazu wurde eine Übersichtstabelle, der zunächst für die Verwendung geplanten Sensoren erstellt, um diese nach Herstellerangaben grob einteilen zu können (Tabelle 21). Dabei fällt auf, dass mit einer Ausnahme alle Sensoren eine ähnliche Baugröße aufweisen. Diese beträgt in ihrer größten Dimension 3 x 3 x 0,93 mm. Bezieht man etwas Sicherheitsabstand ein, ist eine Ausfräsung aus dem Teflon in den Maßen 4 x 4 x 1 mm ausreichend, um allen Sensortypen einen ausreichenden Platz bieten zu können und gleichzeitig das Totvolumen nicht unnötig steigern zu müssen. Lediglich der Sensor SCD41 (Sensirion, Schweiz) hat als PAS-Sensor deutlich größere Abmaße wie die anderen Sensoren. Daher muss für diesen Sensortypen eine eigene PTFE-Schicht entworfen werden.

Um die Dichtigkeit der Sensorkammern zu prüfen wurde ein einfacher Aufbau bestehend aus einem MFC und einem MFM (auf Basis der in 6.1 entwickelten Plattform) gewählt. Dabei wird der MFC mit einem Gas, hier Stickstoff, versorgt. Zunächst wird dann der MFC direkt mit dem MFM über einen PTFE-Schlauch verbunden. Anschließend folgt eine Messung bei geringen Strömen (im Bereich 0-5 mL/min), dann bei mittleren Strömen (im Bereich 100-200 mL/min) und abschließend bei hohen Strömen (500 mL/min). Sind die Werte beim MFM wie bei MFC eingestellt, ist das System dicht. Final wird nun die zu testende Sensorkammer erneut eingebaut und mit denselben drei Strömungsgrößen beaufschlagt. So kann die Dichtigkeit überprüft werden.

Tabelle 21: Auflistung der zunächst zur Verwendung geplanten Digitalsensoren. Die einzelnen Spezifikationen entsprechen den Herstellerangaben.

Hersteller	Sensor	Messfunktion (laut Hersteller)	Verwendung (laut Hersteller)	Größe
Sensirion (Schweiz)	SHT35	Luftfeuchtigkeit	Feuchtigkeitssensor	2x2x0.75 mm ³
		VOCs (total)		
	SGP30	Ethanol	Innenraumluft- qualität	2.45x2.45x0.9 mm ³
		CO ₂ eq (H2 basiert)		
	SGP40	VOCs (breitband)	Innenraumluft- qualität	2.44x2.44x0.85 mm ³
	SCD41	CO ₂	Innenraumluft- qualität	10.1x10.1x6.5 mm ³
Bosch (Deutschland)	BME280	Feuchtigkeitssensor	Feuchtigkeitssensor	2.5x2.5x0.93 mm ³
		Feuchtigkeitssensor		
	BME680	Drucksensor	Luftqualität	3x3x0.93 mm ³
		Temperatursensor		
		VOCs		
	BME688	Drucksensor	Luftqualität	3x3x0.93 mm ³
		Feuchtigkeitssensor		
		Temperatursensor		
Renesas (Deutschland)	ZMOD4410	VOCs (total)	Innenraumluft- qualität	3x3x0.7 mm ³
		CO ₂ eq		
		Ethen		
	ZMOD4450	Amine	Fruchtreife	3x3x0.7 mm ³
		Volatile		
		Schwefelkomponenten		
	ZMOD4510	NO ₂	Außenluftqualität	3x3x0.7 mm ³
		O ₃		
Sciosense (Deutschland)	ENS160	VOCs	Innenraumluft- qualität	3x3x0.9 mm ³

5.1.2 Entwicklung

Eine im Erstentwurf zunächst geplante seitliche Anbringung der Verschraubung für die Säulenanschlüsse führte zu keinem passenden Ergebnis. Die Totvolumina waren zu groß, ebenso waren die Verschraubungen undicht. Daher wurde eine direkt auf der Rückseite liegende Verschraubung vorgesehen. Mittels eines PTFE-Bandes am Gewinde und der Wahl eines NPT-Anschlussgewindes konnte eine zufriedenstellende Dichtigkeit erreicht werden. Dafür wurden Swagelok-Rohrverschraubungen (Swagelok, USA) der Größen 1/8 Zoll und 1/16 Zoll gewählt. Häufig im Gewinde des Unterbaus abbrechende Schrauben wurden durch eine durchgehende

Bohrung durch den Unterbau hindurch ersetzt, bei der eine Schraube geeigneter Länge auf der Rückseite mittels Muttern festgezogen wurde. Die Kammer konnte so wiederverwendbar ausreichend gedichtet werden.

Zunächst sind prinzipiell zwei verschiedene Kammergrößen aufgrund der zur Verwendung geplanten Sensoren notwendig (siehe Tabelle 21), Typ I entspricht dabei einer Kammer mit den Größen 4 x 4 x 1 mm, Typ II entspricht einer Sensorkammer mit den Größen 12 x 12 x 7 mm. Je nach Notwendigkeit einer geplanten Anwendung können diese Typen miteinander kombiniert werden (Beispiel siehe Abbildung 39b und c), um durch ein Sensorarray eine breitere Anzahl an VOCs zu detektiert. Außerdem kann durch die Verwendung von bspw. kapazitiven, oder resistiven Sensoren die Temperatur, die Feuchte und der Druck parallel vermessen werden. Durch die Überprüfung dieser Umweltparameter kann zukünftig ggf. eine automatische Korrektur des Sensorsignals erfolgen, da dieses von diesen Umweltparametern beeinflusst wird. Ein bspw. photoakustischer Sensor (wie der SCD41) ermöglicht zudem die Überwachung des CO₂-Anteils im Probenstrom. Zur Befestigung der *fs*-Kapillarsäulen wurde zudem der Swagelok-Anschluss für die Rohrverschraubungen mit einer Edelstahl M4-Hohlschraube getauscht. Durch die Verwendung von Carbon-Ferrules konnte so eine Trennsäule direkt an die Sensorkammer angeschlossen werden. Da die Trennsäule dabei bis an das Ende des Unterbaus geschoben wird, kann das Totvolumen hier weiter reduziert werden. Ein Steckplatz in der Mitte der Sensorkammern kann entweder zur Befestigung der Kammer an weiteren Bauelementen verwendet werden, oder zukünftig mit einem Heizelement der Sensorkammern analog zu Kapitel 4.3.1 versehen werden.

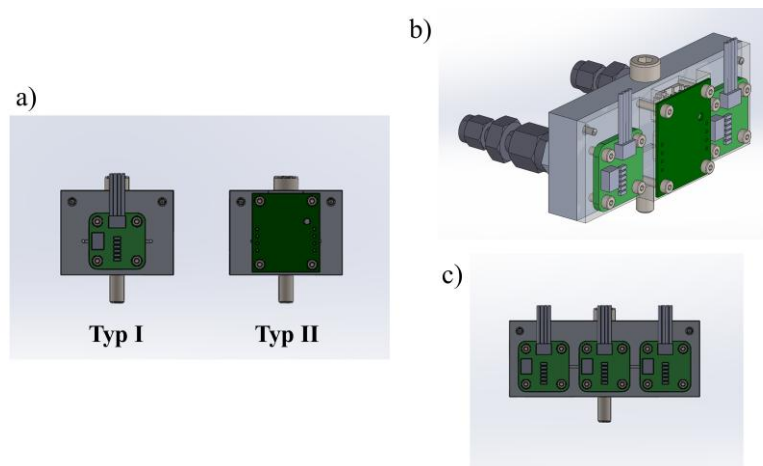


Abbildung 39: Aufbau verschiedener Sensorkammern. a) Aufsicht mit den beiden nach Größe verschiedenen Typen; b) Schrägsicht mit einer beispielhaften Zusammenstellung aus zwei Typ I und einem Typ II; c) Aufsicht aus einer beispielhaften Zusammenstellung von drei Typ I Größen.

5.1.3 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung

Ziel dieses Teils der Arbeit war die grundlegende Entwicklung geeigneter Sensorkammern, um Sensoren ohne Durchflusszelle an die gaschromatographischen Elemente anschließen zu können. Auf Basis der Arbeiten von Baur. et al. konnte dabei ein mehrschichtiges System aufgebaut werden (Baur et al., 2018b). Es besteht aus einem Unterbau aus Aluminium und dient der Befestigung der Dichtung, des Sensors und der Anschlüsse der Gasleitungen. Die darauf liegende PTFE-Dichtung ist der je nach Sensorgröße variabel zu gestaltende Teil. Abschließend folgt die Sensorplatine, bzw. je nach Größe der Gesamtkammer ein Oberbau ebenfalls aus Aluminium, um die Aufbauten gasdicht zusammen zu drücken (siehe auch Kapitel 4.3.1). Das diese Herangehensweise universell und vielseitig ist, haben dabei die Entwicklungen der GC-SOMSA Kammer mit ihren speziellen Anforderungen (Kapitel 4.3.1), die Messkammer für die Sensorcharakterisierung (Kapitel 4.2.3) und der Aufbau eines Demonstrators mit dem besonderen Design der verwendeten Sensoren (Kapitel 6.2.2) gezeigt.

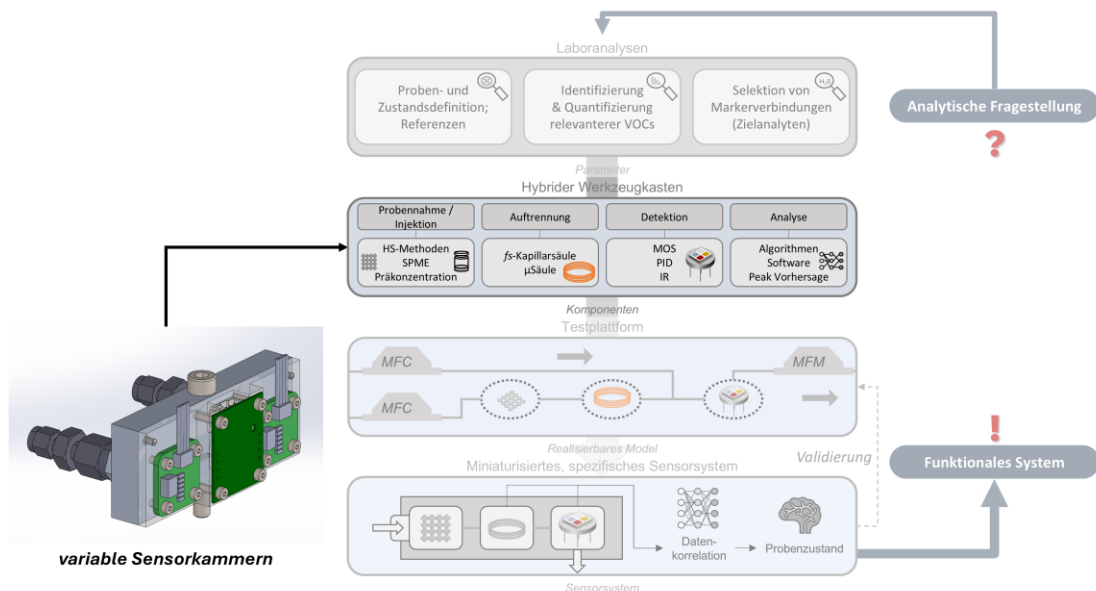


Abbildung 40: Einordnung des variablen Aufbaus der Sensorkammern in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung in den Bereich des Werkzeugkastens.

Zukünftig kann damit für jeden Sensor nach Bedarf eine Kammer in kurzer Zeit erstellt werden. Die Aussparung in der Kammermitte des Unterbaus kann zudem für eine Beheizbarkeit verwendet werden, falls Analysen großer Raumtemperatur gefahren werden sollen. Ggf. kann für eine weitere Minimierung der Totvolumina zukünftig noch eine Anpassung der Säulenverschraubung erfolgen. So könnte die Trennsäule direkt unterhalb des ersten Sensors enden. Auch kann zukünftig die Verwendung weiterer Dichtmaterialien geprüft werden. Dies kann bei Hochtemperaturmessungen notwendig werden, da PTFE nur bis ca. 260 °C einsetzbar ist und anschließend zu fließen beginnt. Des Weiteren kann zukünftig der Einsatz analoger Sensoren in Betracht gezogen werden, da diese Temperaturstabiler sind als die direkt mit der Elektronik

verbauten Digitalsensoren. Im Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung ordnet sich der Aufbau der Sensorkammern in die Stufe des Werkzeugkastens ein. Sie ermöglichen als haptisches Bauteil die Verwendung verschiedenster Sensoren als Detektoren und sind damit in den Bereich der Detektion einzuordnen (Abbildung 40).

5.2 Temperaturkompensationsalgorithmus

Die Verwendung von „Werkzeugen“ in der zweiten Stufe des Sensorsystementwicklungskonzeptes umfasst nicht nur haptische Bauteile wie die in 5.1 beschriebenen Sensorkammern, sondern auch theoretische Modelle für Prognosen, Entwicklungszwecke und die Kalibrierung. Sie wird daher auch als hybrider Werkzeugkasten beschrieben (siehe Kapitel 3.2). So kann beispielsweise eine Prognose von Peaks in einem Chromatogramm anhand solcher theoretischen Modelle erfolgen. Dies kann bei der automatisierten Überwachung und damit der maschinellen Erkennung einzelner, zustandsbestimmender Marker, wie Methan in der (Erd-) Gasanalytik, oder Ethen in der Fruchtreifeüberwachung (siehe dazu auch Kapitel 6.3), relevant sein. Solche überwachende GC-Systeme sollten dabei robust, klein und kostengünstig gestaltet werden, um einen flächendeckenden Einsatz zu ermöglichen. Um diese Ziele zu erreichen, können die Bauteilkosten der GC-basierte Sensorsysteme reduziert werden, indem zum einen günstige Komponenten wie bspw. die Sensoren anstelle teurer laborgestützter Analytik verwendet werden, zum anderen kann aber auch auf komplette Bauteile verzichtet werden. So ist z.B. bei der Überwachung von Permanentgasen keine erhöhte Temperatur der GC-Säule nötig, da die Permanentgase unter den zu erwartenden Umweltbedingungen nicht auskondensieren. Die daher sonst nötige präzise Temperaturregelung der Trennsäule wird überflüssig und kann wegrationalisiert werden, wodurch sich das Bauteil selbst und damit Materialkosten einsparen lassen. Zusätzlich kann durch die verringerte Temperatur die Säulenlänge verkürzt werden, da die retardierende Sorption bei niedrigeren Temperaturen höher ausfällt als bei hohen Temperaturen (siehe Kapitel 2). Da sich jedoch die schwankenden Einflüsse der Umgebungstemperatur auf die Trennsäule ohne ein Heizsystem auswirken und die Analysen somit beeinträchtigen, muss eine Kompensation dieser Einflüsse erfolgen. Dazu ist jedoch ein Modell zur Temperaturkompensation nötig.

Im Folgenden soll daher die Entwicklung eines solchen Modells in Form eines Temperaturkompensationsalgorithmus (engl. *temperature compensation algorithm*; TCA) gezeigt werden. Dieser wurde in der Arbeit von Koehne et al. 2021 entwickelt und auf dem 15. Dresdener Sensorsymposium vorgestellt, sodass der folgende Abschnitt maßgeblich auf dieser Veröffentlichung beruht (Köhne et al., 2021). Weiterführende Informationen wurden außerdem in (Koehne et al., 2023) veröffentlicht. Dabei wurde der TCA im Rahmen einer Entwicklung eines

GC-basierten, miniaturisierten Ethenmessgerätes für die Überwachung der Fruchtreife anhand des reifeinduzierenden Phytohormons Ethen (Paul et al., 2014) entwickelt (Koehne et al., 2023). Er beruht auf der Detektion zweier Gase, einem eindeutig identifizierbaren Referenzgas und einem (oder theoretisch auch mehreren) Testgas(en). Die Retentionszeiten des Referenz- und des Testgases ändern sich dabei beide je nach Umgebungstemperatur. Ist die Totzeit des verwendeten GC-Systems bekannt, kann daher auf Basis des eindeutig identifizierbaren Referenzgases ein (mehrere) Testgas(e) prognostiziert, bzw. identifiziert werden. Da sich je nach molekularen Eigenschaften der beiden Gase die Retentionszeiten auf der gewählten Trennsäule bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich stark ändern, muss zudem das Sorptionsverhalten der Gase auf der im GC-Sensorsystem zu verwendenden Trennsäule im Vorfeld bestimmt werden. Final kann so der Testgaspeak anhand des Referenzgaspeaks auch unter mehreren unbekannten Störgaspeaks ermittelt werden. Im Folgenden wird daher zunächst die Entwicklung des TCAs vorgestellt, bevor anschließend die Sorptionsparameter am Beispiel der Fruchtreifeüberwachung und damit Ethenmessung ermittelt werden (zur Fruchtreifeüberwachung siehe auch Kapitel 2.5). Danach folgt der Test des TCAs an einem stationären Labor-GC mit einem artifiziellen Gasgemisch aus erstens einem Test- und Referenzgas; zweitens einem artifiziellen Gasgemisch aus Test-, Referenz- und einem Störgas; drittens aus einem artifiziellen Gasgemisch aus Test-, Referenzgas und mehreren Störgasen und abschließend viertens mit einer Vermessung realer Fruchtproben am Beispiel von Äpfeln und Avocados.

5.2.1 Modellentwicklung

Um die Abhängigkeit der Retentionszeit eines Gases von der Temperatur zu lösen, wird die Abhängigkeit der Retentionszeit zweier Gase voneinander an die gleiche Stelle gesetzt. Damit wird die Berechnung eines von der Säulentemperatur unabhängigen Parameters ermöglicht. D.h., dass die Retentionszeit eines Testgases ($R_{t\text{Test}}$) abhängig von der Retentionszeit eines Referenzgases ($R_{t\text{Ref}}$) ist. Diese Abhängigkeit wird aus Messdaten der beiden Gase auf der zu verwendenden Trennsäule im Vorfeld bestimmt. Die Berechnung erfolgt dabei über ein van't Hoff Diagramm, mit welchem die den Sorptionsprozess beschreibenden Parameter bestimmt werden. Bei den Sorptionsparametern handelt es sich dabei um die Entropie S und die Enthalpie H . Sie werden mit Hilfe des temperaturabhängigen Gleichgewichtskoeffizienten K berechnet (Gl 25).

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln(K(T)) \quad (25)$$

Dabei entspricht T der Temperatur und R der allgemeinen Gaskonstante. Die Parameter S und H lassen sich dann als Koeffizienten der Geradengleichung $\ln\left(K\left(\frac{1}{T}\right)\right)$ aus dem van't Hoff Plot bestimmen (26).

$$\ln\left(K\left(\frac{1}{T}\right)\right) = -\frac{\Delta H^0}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (26)$$

Es gilt dabei:

$$K \sim V_r' \sim t_r' \text{ (wenn } F = \text{konstant)} \quad (27)$$

Wobei V_r' dem Nettoretentionsvolumen entspricht, t_r' der Nettoretentionszeit und ϑ dem Fluss. Die Nettoretentionszeit ist dabei die Differenz aus der gemessenen Bruttoretentionszeit t_r und der Totzeit t_0 . Die Totzeit wiederum entspricht der Zeit, die eine Fraktion ohne Retention durch das System benötigt. Je nach Detektor kann sie beispielsweise durch den Luftpeak der Injektion ermittelt oder durch die Totvolumina V_0 des Systems berechnet werden (siehe dazu auch 2.1.1). Es folgt (28):

$$K = \frac{V_r'}{V_S} = \frac{F * t_r'}{V_S} = \frac{F * (t_r - t_0)}{V_S} \quad (28)$$

Die Testmessungen ermöglichen damit die Bestimmung der jeweiligen Sorptionsparameter im Sinne der Adsorptionsenthalpie und Entropie des Testgases und des Referenzgases auf der ausgewählten Trennsäule. Durch Auflösen von (Gl 26) nach $\frac{1}{T}$ können anschließend die jeweiligen Terme für das Testgas und das Referenzgas gleichgesetzt werden (Gl 29).

$$-\frac{\ln(K_{Test})R}{\Delta H_{Test}^0} + \frac{\Delta S_{Test}^0}{\Delta H_{Test}^0} = -\frac{\ln(K_{Ref})R}{\Delta H_{Ref}^0} + \frac{\Delta S_{Ref}^0}{\Delta H_{Ref}^0} \quad (29)$$

Die jeweiligen Indizes stehen dabei für Ref = Referenzgas und Test = Testgas. Löst man anschließend (Gl 29) nach K_{Test} auf, erhält man die Abhängigkeit des Gleichgewichtskoeffizienten des Testgases von den Sorptionsparametern und dem Gleichgewichtskoeffizienten des Referenzgases (Gl 30).

$$K_{Test} = \exp.\left(\left[\ln\left(t_{rRef}' \frac{F}{V_S}\right) - \frac{\Delta S_{Ref}^0}{R}\right] \frac{\Delta H_{Test}^0}{\Delta H_{Ref}^0} + \frac{\Delta S_{Test}^0}{R}\right) \quad (30)$$

Betrachtet man nun die Zusammenhänge aus Gleichung 3 und setzt diese in Gleichung 5 ein, erhält man die direkte Abhängigkeit der Retentionszeit des Testgases von den Sorptionsparametern der gewählten Trennsäule und der Retentionszeit des Referenzgases. Damit lässt sich mit bekannten Sorptionsparametern die Retentionszeit des Testgases in Abhängigkeit der Retentionszeit des Referenzgases bestimmen. Man erhält den TCA (Gl 31).

$$t'_{rTest} = \frac{V_S}{F} \exp. \left(\left[\ln \left(t'_{rRef} \frac{F}{V_S} \right) - \frac{\Delta S_{Ref}^0}{R} \right] \frac{\Delta H_{Test}^0}{\Delta H_{Ref}^0} + \frac{\Delta S_{Test}^0}{R} \right) \quad (31)$$

Damit nun eine direkte Abhängigkeit der Retentionszeiten der beiden Gase voneinander ermittelt werden kann und das Prinzip von (Gl 31) in der Praxis überprüft werden kann, wird im Folgenden eine Charakterisierung der Trennsäule, heißt die Bestimmung der Sorptionsparameter anhand eines konkreten Beispiels durchgeführt.

5.2.2 Sorptionsparameterbestimmung

Für die Bestimmung der Sorptionsparameter wird zunächst Ethen als Markergas für die Fruchtreifeüberwachung gewählt und damit als Testgas definiert (siehe Kapitel 2.5). Als Referenzgas wird natürlich vorkommendes Kohlenstoffdioxid (CO₂) gewählt, da es leicht detektierbar und ubiquitär ist. Zudem entsteht zusätzliches CO₂ durch die Zellatmung der Früchte (Biale et al., 1954), sodass es im Anwendungsfall der Fruchtreifeüberwachung als Referenzgas in ausreichender Menge vorliegt. Für die chromatographische Analytik wird eine *porous layer open tubular* (engl. für *poröse Schicht, offenes Rohr*; PLOT) -Säule (GS-Q Megabore, 0.53 mm ID, J&W Scientific, Agilent Technologies, USA) verwendet, da sie besonders zur Auftrennung von Permanentgasen geeignet ist. Sie wird an einem GC (GC 8000 series, Fisons Instruments, UK) mit *pulsed discharge detector* (PDD; VICI – Valco Instruments Co. Inc., USA) zur Ermittlung der Sorptionsparameter charakterisiert. Die Signalausgabe des Detektors erfolgt dabei als Wandlersignal im mV Bereich. Die Software Chromeleon Version 7.2.10 ES (Thermo Scientific, USA) wurde zur Auswertung der Chromatogrammdaten und Bestimmung der Retentionszeiten verwendet. Als Trägergas wird Helium mit einem Eingangsdruck von 55 kPa (~8 psi) verwendet. Zur Bestimmung der Totzeit wurde der Stickstoffpeak verwendet, da er über die HS-Probennahme aus der Luft mit aufgenommen wird, wie das Helium dabei kaum durch die PLOT-Säule retendiert wird und am PDD detektierbar ist. Da kleine Schwankungen des Stickstoff- / Luftpeaks während der Messungen auftraten, wurde für die Totzeit der Mittelwert gebildet, sodass $t_0 = 0.581$ min beträgt.

Zur Probenherstellung wurde eine Gasmesszelle mit 4 L Volumen aus Glas und einem septumsgedichteten Verschluss verwendet. Mittels einer gasdichten Spritze (Hamilton, *gastight*, 100 µL, USA) wurden 400 µL Ethen injiziert und mittels eines mit einem Segel (Aluminiumfolie, 50 x 50 mm) versehenen Magnetrührers bei 1200 rpm für 7 min gleichmäßig durchmischt. Die Finale Konzentration lag damit bei 100 µL/L Ethen in Luft. Da die Luft natürlicherweise ca. 400 ppm CO₂ enthält, brauchte kein weiteres Referenzgas hinzugefügt werden. Für die Injektion in den Gaschromatographen wurde ein Probenvolumen von 5 mL mittels einer angeschlossenen Probenschleife automatisch aus der Gasmesszelle entnommen.

$$t'_r = k' t_0 \quad (32)$$

$$t'_r = \frac{K}{\beta} t_0 = \frac{K}{\frac{V_m}{V_s}} t_0 \quad (33)$$

$$V'_r = \frac{K}{\frac{V_m}{V_s}} V_0 = K * V_s \quad \text{mit } K = \frac{V'_r}{V_s} \quad (34)$$

Die Messungen erfolgten in Triplikaten bei 32 °C (als betriebsbedingtes Minimum des verwendeten GC-Ofens), 35 °C, 40 °C, 45 °C und final 50 °C. Anschließend wurde die inverse Temperatur in °K gegen ln(K), ermittelt über die Retentionszeiten aus den Zusammenhängen in (Gl 32 – 34), für das Testgas Ethen und das Referenzgas CO₂ aufgetragen. Das so erhaltene van't Hoff Diagramm für die beiden Gase ist in Abbildung 41 dargestellt.

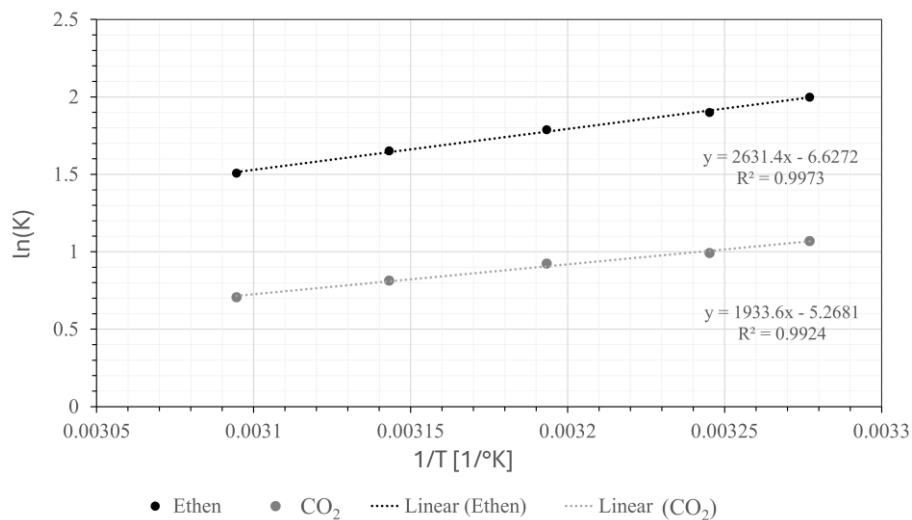


Abbildung 41: van't Hoff Diagramm mit entsprechenden Geradengleichungen zur Bestimmung der Sorptionsparameter. Ethen (schwarz) und CO₂ (grau) vermessen auf der PLOT-Säule. Entnommen aus: (Köhne et al., 2021).

In der Auftragung für Ethen lässt sich ein linearer Fit gut realisieren, alle Messpunkte liegen an der ermittelten Geradengleichung, das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt bei ca. 0.997. Der Graph steigt mit zunehmender inverser Temperatur an, was eine Abnahme der Sorption und damit eine geringere Retention auf der Trennsäule bedeutet. Aus der Steigung lässt sich nun der Wert für die Enthalpie ermitteln, er beträgt $\Delta H_{Test}^0 = 21\,877.46 \frac{J}{mol}$. Die Entropie kann aus dem Ordinatenabschnitt der linearen Gleichung ermittelt werden. Sie beträgt $\Delta S_{Test}^0 = -55.10 \frac{J}{mol \cdot K}$. Die Entropie und Enthalpie werden dabei als grobe mathematische Näherung betrachtet, da nur der hier abgebildete Temperaturbereich mit einem vertretbaren Messaufwand abgebildet werden konnte. Weitere Messungen bis zum Nullpunkt sind schwerlich mit geringem Aufwand realisierbar. Für CO_2 ist ebenfalls ein linearer Fit durchführbar, das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt mit 0,992 nur leicht unter dem der Ethen-Kurve. Auch hier ist ein erwartbarer Anstieg des Graphens mit zunehmender inverser Temperatur und damit einhergehend eine Abnahme der Sorption bzw. Retention zu beobachten. Die Enthalpie des Referenzgases CO_2 beträgt dabei $\Delta H_{Ref}^0 = 16\,075.95 \frac{J}{mol}$, die Entropie beträgt $\Delta S_{Ref}^0 = -43.80 \frac{J}{mol \cdot K}$. Die so für diese Trennsäule ermittelten Sorptionsparameter lassen sich nun im Folgenden verwenden, um Retentionszeiten des Ethens anhand der Retentionszeiten des CO_2 's zu berechnen.

5.2.3 Testmessungen mit Ethen

Zunächst wurde dazu der Test mit der Messung vom selben Ethen/Luft-Gemisch bei anderen, nicht zur Erstellung des van't Hoff Diagramms verwendeten Temperaturstufen getestet. Das waren 37 °C, 60 °C und 70 °C, die ebenfalls in Triplikaten angefertigt wurden. Ein Beispielchromatogramm ist in Abbildung 42 gegeben.

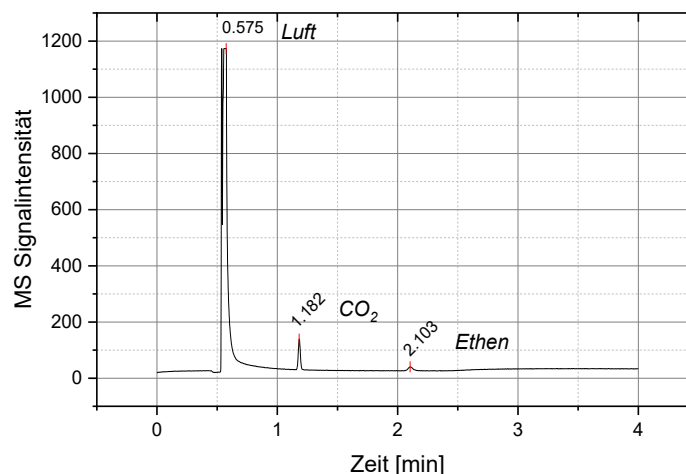


Abbildung 42: Beispielhafte Ethen/Luft-Gemisch Messung bei 37 °C.

Die gemessenen mittleren Retentionszeiten des CO₂'s und des Ethens sind je nach Temperatur in Tabelle 22 dargestellt, zusätzlich befinden sich neben den gemessenen Retentionszeiten des Ethens auch die prognostizierten Retentionszeiten. Da erneut kleine Schwankungen des Luftpeaks während der Messungen auftraten, wurde für die Totzeit ebenfalls der Mittelwert von $t_0 = 0.581$ min verwendet. Es fällt auf, dass die Abweichungen äußerst klein sind, die mittlere Abweichung liegt bei nur ± 0.042 min (entspricht 2.52 s) von der jeweils gemessenen Retentionszeit. Die Inter- bzw. Extrapolation ist mit dem gegebenen TCA also problemlos zu bewerkstelligen. Da der Prognosewert nicht exakt der gemessenen Retentionszeit entspricht kann dabei zum einen an der lediglich mathematischen Näherung der Sorptionsparameter und nicht dessen exakten Bestimmung liegen. Zum anderen wurde die zur Berechnung der Nettoretentionszeiten notwendige Totzeit aus dem Mittelwert der Stickstoffpeaks ermittelt. Die Stickstoffpeaks schwankten im Messverlauf leicht, was vermutlich auf die Messungenauigkeit des Messgerätes selbst zurückzuführen ist. Die so entstandene minimale Abweichung der experimentellen Totzeit von der realen Totzeit verursacht damit möglicherweise den kleinen Fehler in der Prognose der Ethenpeaks. Nichtsdestotrotz eignet sich der Algorithmus, um den Ethenpeak ausreichend genau vorherzusagen. Im nächsten Schritt wird daher geprüft, inwiefern die Prognose auch bei Anwesenheit von Störungen wie Methangas zur Identifizierung des Ethenpeaks geeignet ist.

Tabelle 22: Gemessene und prognostizierte mittlere Ethenretentionszeiten in verschiedenen Temperaturstufen.

Messwerte				Prognosen			
Temperatur [°C]	tr Ethen [min]	Abweichung [min]	tr' Ethen [min]	tr Ethen [min]	tr' Ethen [min]	Abweichung [min]	Mittlere Abweichung [min]
37	2.097	0.004	1.531	2.093	1.527	0.004	0.042
60	1.379	0.007	0.813	1.410	0.844	0.031	
70	1.254	0.008	0.688	1.235	0.669	0.091	

5.2.4 Ethen-/Methanmessung

In einem nächsten Schritt wurde nun die Messung mit demselben Ethen/Luft-Gemisch wiederholt und mit einem Störer, Methan, versehen. Dazu wurden zusätzlich 100 µL Methan mittels einer Spritze in die Gasmesszelle injiziert. Das restliche Vorgehen bliebe gleich, wie unter 5.2.3 beschrieben. Die Messung erfolgte jeweils in Triplikaten bei 32 °C und ab 35 °C in 5 °C Schritten bis 50 °C. Ein Beispielchromatogramm ist für 40 °C in Abbildung 43 dargestellt. Es fällt auf, dass der Methanpeak deutlich früher eluiert als der Ethenpeak. Er befindet sich bei den

Temperaturstufen $< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ kurz hinter dem eigentlichen Luftpeak, bei den Stufen $> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf der Schulter des Luftpeaks. Der CO_2 -Peak und der Ethenpeak verhalten sich wie in der ersten Messung unter 5.2.3 getestet. Eine Übersicht der einzelnen mittleren Retentionszeiten der Triplikate je Temperaturstufe ist in Tabelle 23 dargestellt. Da die mittlere Retentionszeit des Luftpeaks leicht anders war als in den ersten Messungen, wurde hier ebenfalls der entsprechende Mittelwert mit $t_0 = 0,650\text{ min}$ als Totzeit gewählt und für die Peakprognose verwendet. Die Sorptionsparameter wurden aus dem van't Hoff Diagramm der ersten Messung übernommen, da es sich um die gleiche Trennsäule handelt.

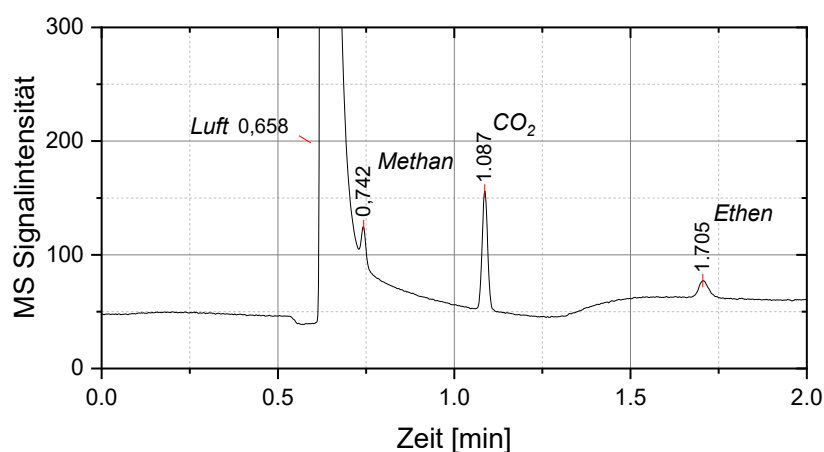


Abbildung 43: Beispielhaftes Chromatogramm einer Ethen- / Methanmessung bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabelle 23: Gemessene mittlere Retentionszeiten und prognostizierte Retentionszeiten der Methanstörmessung.

Messwerte				Prognosen		
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	tr Methan [min]	tr CO ₂ [min]	tr Ethen [min]	tr Ethen [min]	Abweichung [min]	mittlere Abweichung [min]
32	0.748	1.360	2.499	2.541	0.043	0.041
35	0.752	1.308	2.336	2.355	0.020	
40	0.751	1.098	1.719	1.661	0.058	
45	0.756	1.018	1.477	1.422	0.054	
50	0.760	0.968	1.313	1.283	0.030	

Bei der Betrachtung der einzelnen Retentionszeiten des Ethens und deren Prognose ist nur ein sehr geringer Unterschied festzustellen. Die mittlere Abweichung liegt mit 0.041 min in einem ähnlichen Rahmen, wie zuvor bei der Messung mit einzig Ethen (vgl. 5.2.3 mit 0.042 min). Die Ermittlung des Ethenpeaks ist damit einwandfrei auch unter Anwesenheit eines Störgases

möglich. Die einzige Auffälligkeit ist die Schwankung der Totzeit, die durch das Gerät selbst und die unterschiedlichen Umwelteinflüsse auf das Gerät bedingt sein kann. Zudem ist es möglich, dass Stickstoff bzw. Luft dennoch einer geringen Retention unterliegt und daher eine eher ungenaue Näherung an die Totzeit darstellt. Dennoch ist die Prognose unter Verwendung dieser Totzeit möglich. Im nächsten Schritt wird daher geprüft, inwiefern die Prognose auch bei Anwesenheit von mehreren Störgasen zu Identifizierung des Ethenpeaks geeignet ist.

5.2.5 Störghasmessung

Um die Identifikationsfähigkeit des TCA von Ethen zwischen mehreren möglichen Störghasen zu ermitteln, wurden zusätzlich zu den 400 µL Ethen 16 mL einer Gasmischung geeigneter (ähnliche Molekülgröße, ähnliche chemische Eigenschaften) Gase (Westfalen AG, Deutschland; siehe Tabelle 24) injiziert und ebenfalls für 7 min bei 1200 rpm mittels eines Magnetrührers mit angebrachtem Segel (Aluminium, 50 mm x 50 mm) vermischt. Die weiteren Messeinstellungen waren exakt die gleichen wie vorher (siehe 5.2.2). Die Messungen erfolgten ebenfalls in Triplikaten bei jeweils 32 °C und ab 35 °C in 5 °C Schritten bis 50 °C, dann 60 °C und 70 °C (einzige Einzelmessung zum Testen). Die Sorptionsparameter wurden aus auch hier dem van't Hoff Diagramm der ersten Messung übernommen, da es sich um die gleiche Trennsäule handelt. Für die Totzeit wurde erneut der Mittelwert der Luftpeaks berechnet, er betrug hier $t_0 = 0.609$ min. Ein Beispielchromatogramm bei 70 °C ist in Abbildung 44 dargestellt.

Tabelle 24: Zusammensetzung des Störghasgemisches für die Testmessungen. Entnommen aus: (Köhne et al., 2021; Koehne et al., 2023).

Gas-Komponente		Menge
O ₂	Sauerstoff	5000 Vol. ppm
C ₂ H ₂	Ethin (Acetylen)	5000 Vol. ppm
CO	Kohlenstoffmonoxid	5 Vol. %
CH ₄	Methan	5 Vol. %
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	5 Vol. %
C ₂ H ₄	Ethen	5 Vol. %
C ₂ H ₆	Ethan	5 Vol. %
N ₂	Stickstoff	5 Vol. %
He	Helium	Rest

Insgesamt sind fünf unterschiedliche Peaks, neben dem Luftpeak durch die Injektion festzustellen. Vergleicht man dies mit der Liste der Störghase so fällt auf, dass diese mit neun Bestandteile größer ist. Die fehlenden Peaks lassen sich jedoch dadurch erklären, dass zum einen

Helium als Trägergas verwendet und damit nicht separat vom PDD detektiert wird. Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO) liegen aufgrund ihrer geringen Molekülgröße zusammen im Luftpeak und sind daher nicht separat detektierbar. Erst ab der Molekülgröße von Methan findet eine deutliche Abtrennung der Fraktionen von der restlichen Luft statt. Die Peakzuordnung erfolgte dabei nach den vorherigen Messungen bei den jeweils gleichen Temperaturen und dem Datenblatt der PLOT-Säule (Agilent Technologies, 2022).

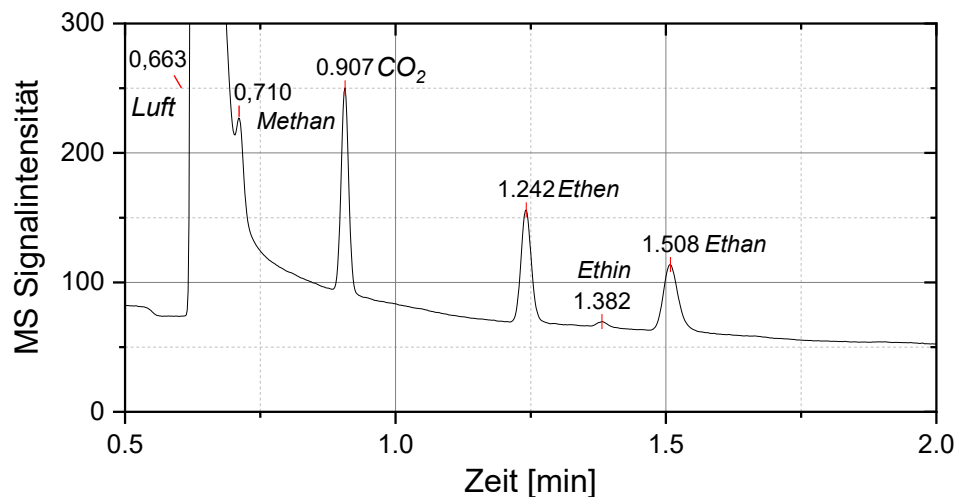


Abbildung 44: Beispielhaftes Chromatogramm einer einzelnen Störgasmessung bei 70 °C. Entnommen aus: (Köhne et al., 2021).

Tabelle 25: Retentionszeiten im Störgasgemisch (vermutliche Ethenzeiten in kursiv) und vorhergesagt Ethenretentionszeiten (*kursiv*).

Messwerte						Prognosen		
Temperatur [°C]	tr Methan [min]	tr CO_2 [min]	<i>tr Ethen</i> [min]	tr Ethin [min]	tr Ethan [min]	<i>tr Ethen</i> [min]	Abweichung [min]	mittlere Abweichung [min]
32	0.752	1.367	2.513	n.a.	3.598	2.740	0.227	
35	0.672	1.203	2.185	2.959	3.103	2.074	0.111	
40	0.692	1.146	1.983	2.575	2.743	1.911	0.072	
45	0.677	1.062	1.761	2.219	2.382	1.638	0.123	0.100
50	0.678	1.008	1.603	1.956	2.119	1.480	0.123	
60	0.713	0.967	1.414	1.636	1.785	1.409	0.005	
70	0.710	0.907	1.242	1.382	1.508	1.203	0.039	

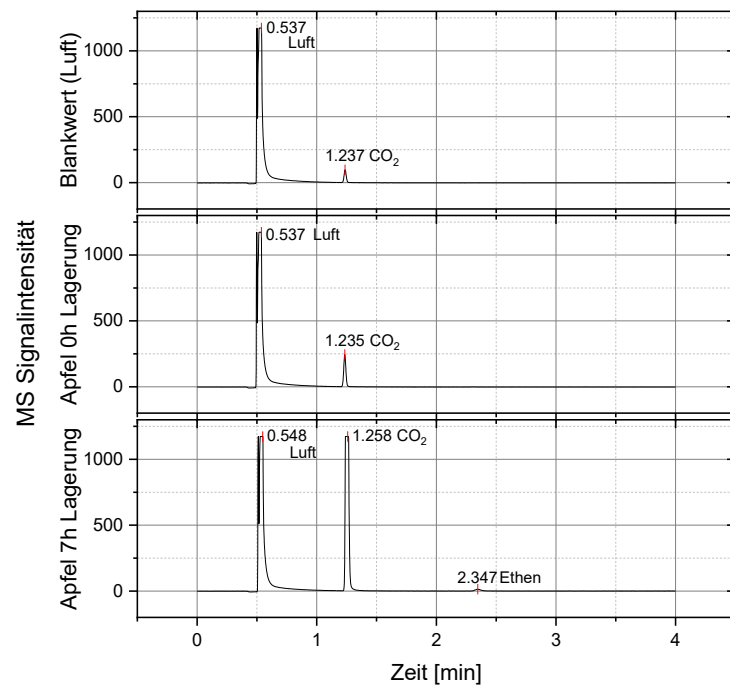
Der Methanpeak sitzt dabei als kleiner Peak auf der Schulter des Luftpeaks und ist bei 70 °C gerade noch so zu erkennen. Bei geringeren Temperaturen trennt er sich deutlicher vom Luftpeak. Als nächstes folgt der recht hohe CO₂-Peak, der hier besonders deutlich ausfällt, da neben den 400 ppm Luft-CO₂ außerdem noch 5 Vol. % in der Störgasmischung vorhanden waren. Es folgen basisliniengetrennt die Peaks Ethen, Ethin und Ethan. Der Ethinpeak ist aufgrund der deutlich geringeren Beimischung von Ethin in der Störgasmischung von 5000 Vol. ppm deutlich weniger intensiv, als es der Ethen- und der Ethanpeak sind. Die einzelnen Retentionszeiten der Peaks und die auf Basis der CO₂-Retentionszeiten prognostizierten Ethenpeaks sind in Tabelle 25 dargestellt.

Beim Vergleich der prognostizierten mit den gemessenen Ethen Retentionszeiten ist eine leichte Abweichung in den einzelnen Temperaturstufen zu beobachten. Besonders auffällig ist dabei, dass die Abweichung für die erste Messung besonders hoch ist, während sie für die weiteren Messungen eher klein ist. Da dies spezifisch bei der Temperaturstufe von 32 °C auftritt, kann ein Fehler in den Messungen dieser Stufe vorliegen. Ein weiteres Indiz dafür ist der fehlende Ethinpeak in dieser Temperaturstufe. Für zukünftige Tests müsste die Messung daher zunächst wiederholt werden. Die weiteren kleineren Abweichungen sind vermutlich wie zuvor auf die Schwankungen der Totzeit zurückzuführen, da diese im Vergleich zur ersten Messung mit einzig Ethen und im Vergleich zur Störmessung mit Ethen und Methan erneut leicht variiert und damit die Prognose relativ stark beeinflusst. Eine exakte Bestimmung der Totzeit ist daher zukünftig für die Verwendung des TCA unerlässlich. Auch könnte die lediglich mathematische Näherung der Sorptionsparameter aus 5.2.2 eine Ursache der leichten Schwankungen sein. Nichtsdestotrotz ist die Identifizierung des Ethanpeaks selbst gegenüber den Störgasen Methan, Ethan und Ethin problemlos möglich. Die entsprechenden Retentionszeiten unterscheiden sich selbst unter Einbezug der mittleren Abweichung deutlich von denen für Ethen. Da die prognostizierten Ethenzeiten mit den gemessenen Zeiten ausreichend genau übereinstimmen, ist sogar eine Identifizierung des Ethenpeaks unter theoretisch unbekannten Peaks bei ausreichender Auftrennung möglich. Der TCA ist damit auch in der Lage, den Testgaspeak unter Anwesenheit von Störgasen zu ermitteln.

5.2.6 Realproben

Da bisher nur artifizielle Gasgemische vermessen wurden, jedoch auch eine Anwendung an realen Proben wie bspw. Lebensmitteln mit dem TCA erfolgen sollen, wird abschließend eine Messung mit Obstproben für die Fruchtreifeüberwachung untersucht. Dazu wurden zunächst drei unbehandelte Äpfel (Einwaage 322 g) in der Gasmesszelle gelagert und in regelmäßigen Abständen vermessen (Abbildung 46, rechts).

a)



b)

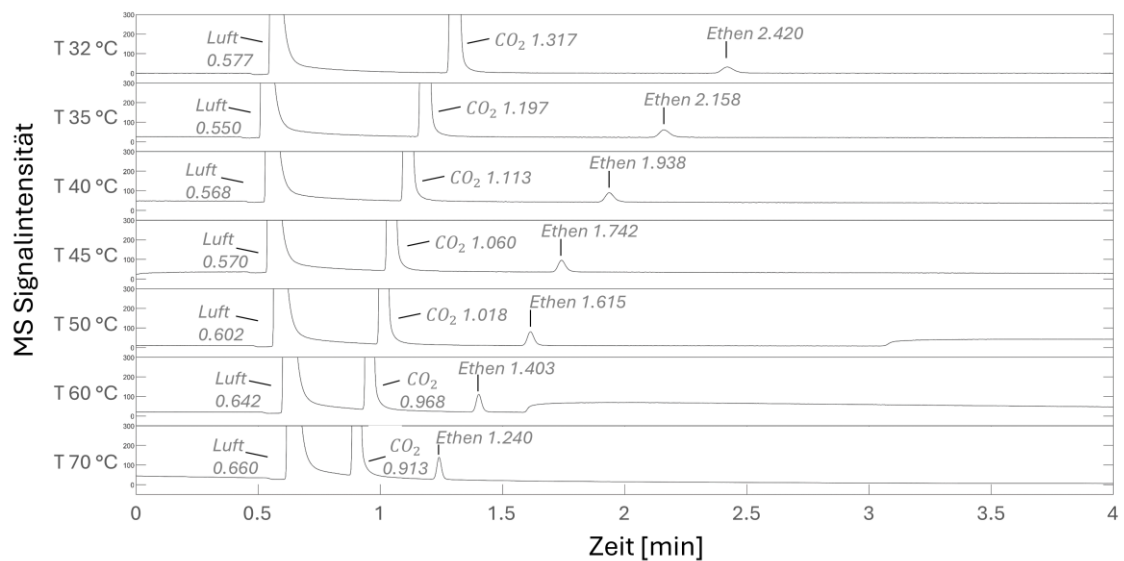


Abbildung 45: Chromatogramme einer Realprobe (Äpfel). a) Chromatogramme zu Beginn der Lagerzeit und nach 7 h Lagerzeit. b) Vergleich der Apfelmessungen bei verschiedenen Temperaturstufen des GCs am zweiten Tag der Lagerzeit, entnommen aus: (Koehne et al., 2023).

Die Äpfel müssen dabei zwingend unbehandelt sein, da sonst bei handelsüblicher Konservierung keine bzw. nur sehr geringe Emissionen auftreten, um die Haltbarkeit der Früchte zu verlängern. Es wurde zu Beginn der Lagerung dreimal eine Probe entnommen und bei 32 °C Ofentemperatur vermessen. Nach weiteren 7h Lagerzeit erfolgte eine erneute Probennahme in Triplikaten und Vermessung mit einer Ofentemperatur von erneut 32 °C (Abbildung 45a). Zudem wurde am

zweiten Tag der Lagerung eine Temperaturreihe wie in 5.2.3 von 32 °C, 35 °C, in 5 °C Schritten bis 50 °C, 60 °C und 70 °C in Triplikaten gefahren. Insgesamt wurde die Probe für sechs Tage gelagert. Die Variation der Messtemperatur ist in Abbildung 45b zu sehen.

Beim Vergleich der Chromatogramme mit verschiedenen Messtemperaturen fällt auf, dass wie erwartet die Peaks bei höherer Temperatur mit geringeren Retentionszeiten detektiert wurden als bei niedrigeren Temperaturen. Dabei sinkt die Retentionszeit des Ethens schneller mit steigender Temperatur als die Retentionszeit des CO₂'s. Dies entspricht den erwarteten Ergebnissen aus 5.2.2, in denen die Steigung des van't Hoff Plots für Ethen stärker ausfällt als für CO₂. Ebenfalls gut zu erkennen ist hier die Schwankung des Luftpeaks und damit die zuvor schon beschriebene Ungenauigkeit der Totzeit. Für die 50 °C und 60 °C Messung ist zudem ein Shift in der Basislinie zu sehen. Dieser ist vermutlich auf Feuchtigkeit zurückzuführen, die aus den gelagerten Früchten emittiert (Janssen et al., 2013) und bei den erhöhten Temperaturen mit eluiert. Da weiter keine unerwarteten Unterschiede für die verschiedenen Temperaturstufen auftraten, wir für die Folgemessung mit Avocados keine weitere Variation der Messtemperatur durchgeführt.



Abbildung 46: Gasmesszelle für verschiedene Proben. Beispiel einer Lagerung von Äpfeln und Avocados in der Gasmesszelle (rechts) mit nebenstehendem Beispiel einer Gasmesszelle mit artifiziellem Gasgemisch und sich drehendem Magnetrührer mit Segel (links). Entnommen aus: (Köhne et al., 2021).

Das gleiche Verfahren wurde anschließend mit drei Avocados (Einwaage 837 g) in der Gasmesszelle durchgeführt. Die Lagerung erfolgte dabei über insgesamt 11 Tage, es wurden Proben in Triplikaten an Tag 6, 8 und 11 entnommen und jeweils bei 32 °C Ofentemperatur vermessen. Die geringste der Temperaturstufen wurde für alle Messungen gewählt, um an einem potenziell späteren Einsatzszenario bei Raumtemperaturbedingungen möglichst nah zu sein und zusätzlich, um eine möglichst gute Auftrennung zu erzielen. Für die Prognosen wurden wiederum dieselben Sorptionsparameter verwendet, wie unter 5.2.2 ermittelt. Jeweils ein Beispielchromatogramm ist in Abbildung 47a (Apfel) und 47b (Avocado) dargestellt. Die

Darstellung der Äpfel bezieht sich auf eine Messung nach 7 h, die Darstellung des Chromatogramms der Avocado auf eine Messung an Tag 8 (beide bei 32 °C Ofentemperatur gemessen).

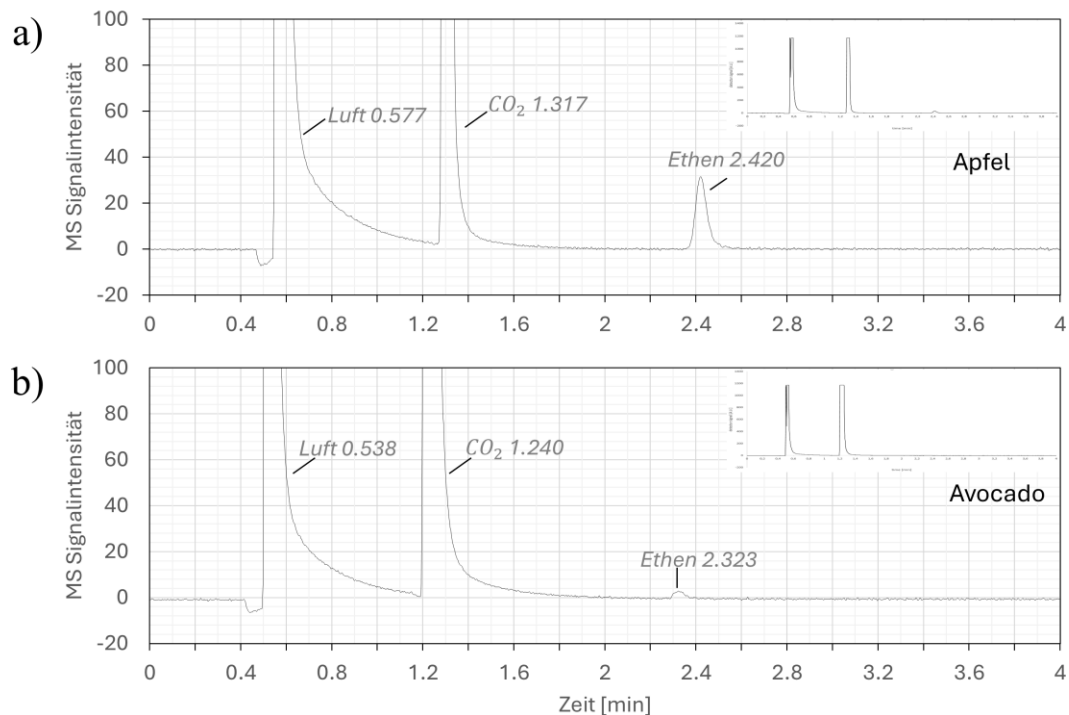


Abbildung 47: Apfel- und Avocadomessung im Vergleich. a) Bsp. Chromatogramm der Apfelmessung, b) Chromatogramm der Avocadomessung. Entnommen aus: (Koehne et al., 2023).

Es fällt auf, dass der Ethenpeak deutlich kleiner im Avocado-Chromatogramm ist als im Apfel-Chromatogramm. Nichtsdestotrotz lassen sich beide Ethenpeaks detektieren. Für CO₂ fällt dabei auf, dass es in beiden Messungen deutlich gestiegen ist und den PDD sogar überlädt. Vergleicht man die frühen Apfelmessungen direkt nach Lagerbeginn miteinander, so kann man bereits zu Beginn der Lagerung einen deutlichen Anstieg an CO₂ aufgrund der Zellrespiration beobachten. Dies erleichtert die Verwendung von CO₂ als Referenzgas, da es nicht nur eindeutig detektiert werden kann, sondern auch bei einer Verwendung von Luft als Trägergas die ubiquitäre Konzentration von 400 ppm deutlich überschreitet und damit in der Probe eine eigene Fraktion mit klarem Peak darstellt. Es müsste also kein separates CO₂ hinzugegeben werden um einen Referenzpeak bei Luft als Trägergas zu erhalten.

Tabelle 26: Fruchtretentionszeiten und Prognosen. Frei nach: (Köhne et al., 2021).

Messwerte				Prognosen		
Messung	Temperatur [°C]	tr CO ₂ [min]	tr Ethen [min]	tr Ethen [min]	Abweichung [min]	mittlere Abweichung [min]
Apfel gelagert	32	1.320	2.430	2.562	0.132	0.053
	35	1.207	2.178	2.153	0.024	
	40	1.139	1.964	1.922	0.042	
	45	1.077	1.776	1.719	0.057	
	50	1.025	1.626	1.555	0.07	
	60	0.966	1.401	1.377	0.024	
	70	0.932	1.260	1.279	0.019	
Apfel 7h	32	1.258	2.347	2.559	0.212	-
Avocado	32	1.248	2.324	2.576	0.215	-

Vergleicht man nun die einzelnen Retentionszeiten des Ethens mit den auf Basis der CO₂-Retentionszeiten prognostizierten Ethenretentionszeiten (Tabelle 26) so fällt auf, dass diese für die Messreihe des gelagerten gut miteinander übereinstimmen (mittlere Abweichung 0.053 min). Jedoch ist eine größere Abweichung der prognostizierten Zeiten zu den gemessenen Zeiten vor allem für die Einzelmessung der Äpfel nach 7 h und der Avocados zu beobachten. Dies kann vermutlich an der Überladung des Detektors bei der CO₂-Fraktion liegen, bei der kein klares Peakmaximum vorliegt. Die Software muss die CO₂-Retentionszeiten daher näherungsweise bestimmen. Dadurch kann die tatsächliche Retentionszeit von der für die Prognose verwendeten Retentionszeit leicht abweichen und zu einer entsprechenden Abweichung der prognostizierten Ethenpeaks von den gemessenen Ethenpeaks führen. Zukünftig sollte daher in realen Anwendungen der Frucht reife ein Detektor verwendet werden, der die entstehenden CO₂-Konzentrationen komplett messen kann. Das gleiche Problem tritt auch im Zusammenhang mit dem Luftpeak auf und kann daher die verwendete Näherung der Retentionszeit des Luftpeaks für die Totzeit ungenauer gestalten. Daher muss auch hier zukünftig auf eine exakte Bestimmung der Totzeit, bzw. der daraus berechneten Flussgeschwindigkeiten erfolgen. Nichtsdestotrotz war es mit dem TCA möglich, die Retentionszeiten des Ethens abzuschätzen und daher eine Prognose auch unter realen Umständen zu treffen.

5.2.7 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung

Um für die Messung von Permanentgasen mit Sensorsystemen Kosten einzusparen, soll die Säulenheizung eingespart werden. Da die Trennsäule dadurch den Temperatureinflüsse der Umgebung ausgesetzt ist, sollte ein Modell entwickelt werden, welches diese kompensieren kann. Dazu wurde der TCA entwickelt. Er setzt die Retentionszeit eines Testgases (oder theoretisch auch mehrerer Testgase) in Abhängigkeit der Retentionszeit eines eindeutig detektierbaren Referenzgases anstelle der Temperatur (Köhne et al., 2021). Dazu wurden die Sorptionsparameter der beiden Gase (Test- und Referenzgas) auf der zu verwendenden Trennsäule bestimmt. Als Referenzgas wurde dabei CO₂ gewählt, da es natürlich vorkommt und ubiquitär ist. In Abhängigkeit der CO₂-Retentionszeit konnte dann mittels der Sorptionsparameter und der Säulenparameter die Retentionszeit ohne Einbezug der Temperatur bestimmt werden. Dies wurde anhand von einer artifiziellen Gasmischung aus Luft / Ethen, sowie aus Luft / Ethen / Methan, aus einer Störgasmischung mit Luft / Ethen / Störgasen und aus einer natürlichen Ethenquelle (Apfel / Avocado) erfolgreich getestet.

Dabei fällt auf, dass die prinzipielle Messbarkeit gegeben ist und teilweise nur Abweichungen der Prognose von der Messung von 0.041 min zu beobachten sind. Diese können schon allein dadurch entstehen, dass die Messungen pro Temperaturstufe in Triplikaten erfolgte und für die Berechnung jeweils der Mittelwert verwendet wurde. Teilweise treten jedoch auch höhere Abweichungen von bis zu 0,215 min auf. Diese Abweichungen lassen sich auf drei weitere, mutmaßliche Gründe zurückführen. Erstens sind dies die nur näherungsweise bestimmbaren Sorptionsparameter. Da Messungen für den van't Hoff Plot nur in einem kleinen Temperaturfenster mit realisierbarem Aufwand notwendig sind, kann die Kurvenfunktion zur Bestimmung der Sorptionsparameter nur näherungsweise für dieses Fenster abgebildet werden. Da die Parameter jedoch in sämtlichen Messungen in der gleichen Trennsäule verwendet wurden und die Abweichung teilweise nur sehr gering ausfiel, scheint dieser Grund weniger stark ins Gewicht zu Fallen. Zweitens, zur Berechnung der Prognose wird die Totzeit benötigt, um daraus den Fluss im GC-System und damit eine Maßgebliche Einflussgröße auf die Retentionszeit zu bestimmen. Die Totzeit ist jedoch nur näherungsweise bestimmbar [GC-Buch] und wurde hier daher über die mittlere Retentionszeit des Luftpeaks gewählt. Dieser besitzt theoretisch eine vernachlässigbar geringe Retention in der Trennsäule. Der Luftpeak führt jedoch zu einer Überladung des Detektors, weshalb die Retentionszeit des Peaks von der Software näherungsweise bestimmt wird. Über die Messungen hinweg schwankt die so ermittelte Totzeit bei gleichem Gerät und Aufbau recht stark (vgl. geringste Totzeit in der Avocadomessung 0.535 min mit höchster Totzeit Ethen- / Methanmessung 0.650 min). Daher können die entsprechenden Abweichungen durch die hier ungenau bestimmbare Totzeit erklärt werden. Diese sollte daher zukünftig bei dem Bau eines GC-Sensorsystems berücksichtigt werden und im Vorfeld mit geeigneten Methoden bestimmt werden (Wu et al., 2013). Drittens ist zudem die Detektion des CO₂-Peaks bei der Fruchtlagerung

ungenauer, da CO₂ aufgrund der Zellrespiration in solchen Mengen gebildet wird, dass der Detektor hier ebenfalls überladen ist. Zukünftig sollte daher ein Detektor mit ausreichend hohem Detektionslimit gewählt werden.

Berücksichtigt man eine zukünftige exakte Totzeitbestimmung und einen CO₂-Detektor mit ausreichendem Detektionslimit, ist der TCA jedoch ein gutes Modell zur Kompensation der Temperatureinflüsse auf die Trennsäule bei isothermen Bedingungen während der Messung. Die konstante Umgebungstemperatur kann dabei bspw. über ein günstiges Polystyrolgehäuse der Trennsäule realisiert werden. Zudem kann zukünftig die Alterung der Trennsäule mittels eines vordefinierten Gasgemisches aus Referenzgas und Testgas bestimmt werden, indem die Abweichung des prognostizierten Testgaspeaks vom tatsächlich gemessenen Testgaspeak bestimmt wird. Sie gibt somit Aufschluss über die sich leicht verändernden Sorptionsparameter aufgrund der Säulenalterung. Der TCA ist damit ein anwendungsfähiges Werkzeug und kann als Modell in den Bereich des hybriden Baukastens einsortiert werden (Abbildung 48).

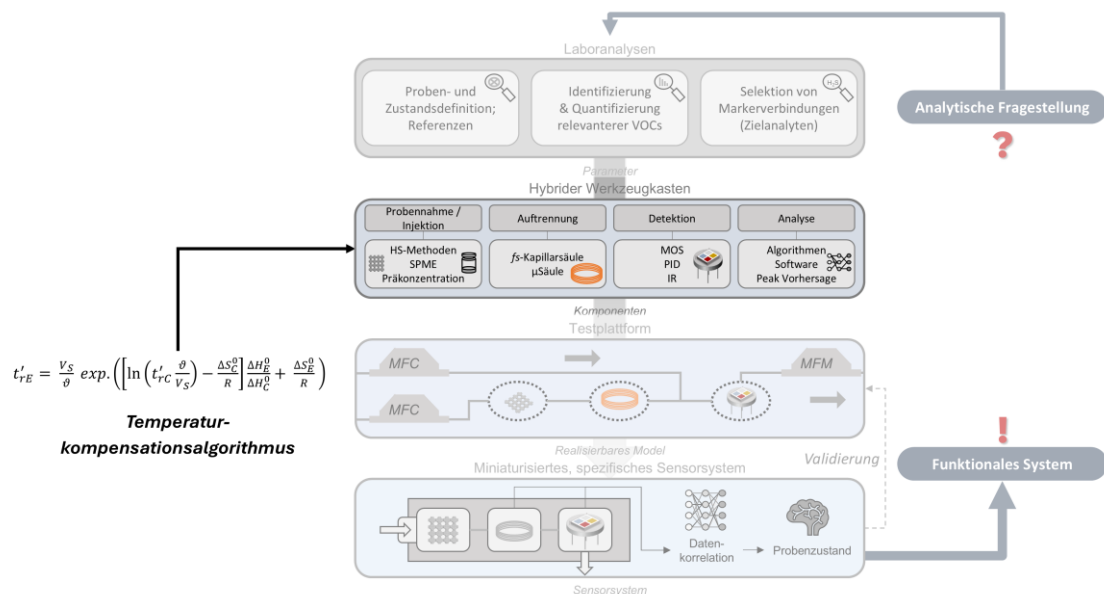


Abbildung 48: Einordnung des Temperaturkompensationsalgorithmus in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung in den hybriden Werkzeugkasten.

5.3 Anforderungsanalyse

Im folgenden Kapitel werden theoretische Überlegungen vor allem für mögliche Injektoren, aber auch für die Trennsäule bzw. für das Säulenbluten vorgestellt. Die theoretische Ausarbeitung dieser Ideen konnte durchgeführt werden, die praktische Umsetzung der einzelnen Ideen konnte aus Zeit- und vor allem aus Aufwandsgründen nicht mehr als Teil dieser Arbeit realisiert werden. Da diese Grundkonzepte dennoch als Leitfaden für zukünftige Entwicklungen dienen können,

werden Sie im Folgenden ausführlich dargestellt. Sie sind damit ein fester Bestandteil des hybriden Werkzeugkastens.

5.3.1 Injektoren

Eine große Herausforderung für den Aufbau von GC-Sensorsystemen ist die Entwicklung einer effizienten Probennahme und Injektion. Sie muss alle relevanten Zielgase extrahieren können und dennoch die nachgeschalteten Bauteile wie die Trennsäule vor schädlichen Komponenten wie z.B. Feuchtigkeit, sehr schwerflüchtigen Kondensaten, oder Aerosolen schützen. Zudem muss eine Injektion zeitlich punktgenau erfolgen, um eine Peakverbreiterung zu verhindern und die bestmögliche Auftrennung zu erzielen. In zukünftigen, kleinen und automatisierten Systemen ergeben sich daher zusätzliche Herausforderungen. Es muss z.B. eine vollständige Automatisierung (keine manuellen Arbeitsschritte) verwirklicht werden, um die Systeme auch für Laien benutzbar zu gestalten. Außerdem dürfen keine bzw. nur sehr wenige (und kostengünstige) zusätzlichen Verbrauchsmaterialien verwendet werden, um die Komplexität und damit die Gesamtkosten des Injektors gering zu halten. Auch kann die Verwendung von Luft als Trägergas Herausforderungen mit sich bringen, da bspw. zusätzliche Filtersysteme notwendig werden können. Diese verhindern eine Kontamination des Trägergases und damit der Trennsäule mit anderen VOCs, oder mit Staub und Aerosolen aus der Umgebungsluft. Um einen schnellen Aufbau der Injektoren zu gewährleisten, werden lediglich kommerziell erhältliche Bauteile genutzt. Eine grobe Übersicht lautet wie folgt:

- Filtersysteme
- Präkonzentratoren
- Peltierelemente
- (μ -) Heizelemente
- Ventile
- (μ -) Pumpen

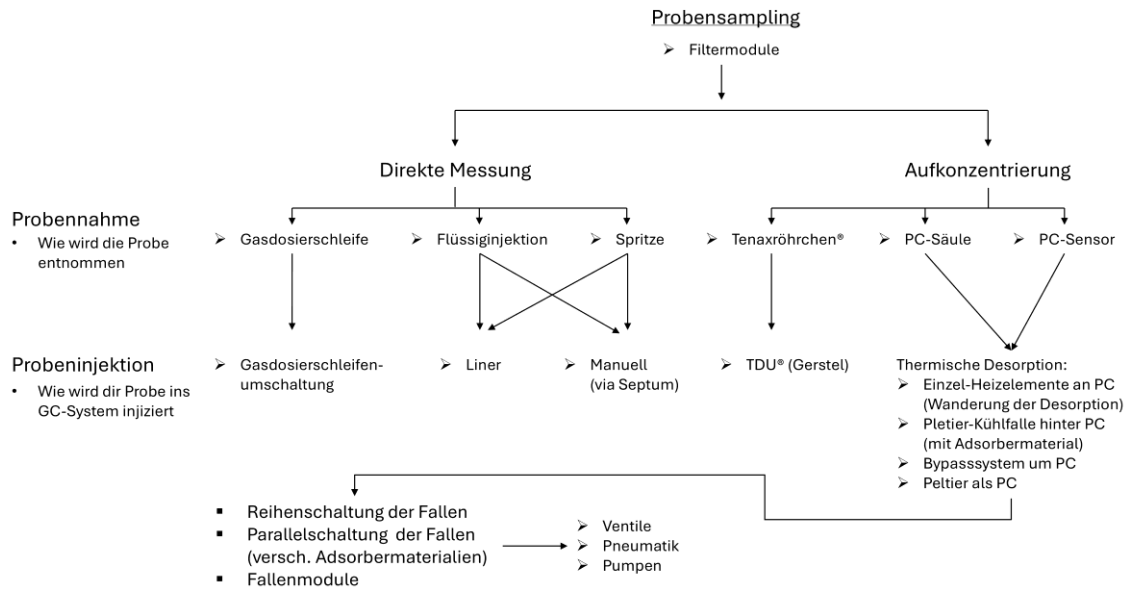


Abbildung 49: Grobe Übersicht zu Aufbau und Möglichkeiten eines Injektormoduls zur Probenahme und zur Injektion. Punkte = beschreibende Erklärung; Pfeile = mögliche Bauteile; Rechtecke = mögliche Verschaltungen. PC = Präkonzentrator (engl. *pre-concentrator*).

Damit daraus ein schneller Aufbau eines Injektors je nach Anwendung erfolgen kann, eignet sich eine stufige Herangehensweise. Zunächst werden dazu die nötigen Komponenten in Anhängigkeit der Zielanwendung ausgewählt und entsprechend zusammengestellt. Anschließend wird die Verschaltung der einzelnen Komponenten berücksichtigt. So kann je nach Anwendungsfall eine Aufkonzentrierung mit vorherigem Staubfilter notwendig sein. Dazu kann ein kommerzielles System, oder ein selbst entwickeltes System der thermischen Desorption eingesetzt werden. Ein Leitfaden für eine mögliche Auswahl an Einzelteilen und der Zusammenstellung eines Injektors ist in Abbildung 49 dargestellt.

Filtersysteme

Zunächst stellt sich die Frage, ob je nach Anwendungsfall Filterelemente vorweggeschaltet werden können, um Störfaktoren zu minimieren und eine Analyse so einfacher zu gestalten. Die Filter können dabei unterschiedlichste Aufgaben übernehmen. So können bspw. ein Molekularsieb oder ein Edelstahlsieb als Partikelfilter für große Verunreinigungen in der Probenluft dienen. Durch ein Ausheizen können sie sogar regenerativ gestaltet werden. Z.B. haben Kalmani et al. ein Stück heizbare Trennsäule mit einem Molekularsieb befüllt und einem Spülventil versehen, um Verunreinigungen wie Feuchte oder Ölsuren aus dem Messsystem herauszuhalten und den Filter in regelmäßigen Abständen zu reinigen (Kalmani et al., 2009). Auch ein Stofffilter kann Stäube und ähnliches vom Messsystem fernhalten. Er fungiert dabei als einfache Wegwerfware und wird bei Bedarf ausgetauscht. Ähnlich funktioniert ein kommerziell

erhältlicher Spritzenfilter. Eine weitere störende Einflussgröße besteht in der Feuchte. Ein möglicher Feuchteabscheider kann durch z.B. mesoporöses Silica, Zeolithe, oder auch Calciumchlorid realisiert werden. Auch Glaswolle kann aufgrund seiner hohen Oberfläche Feuchte auffangen (Arendes et al., 2021), ggf. kann dies mit einer Kühleinheit wie bspw. einem Peltierelement unterstützt werden. Ein Peltierelement kann zusätzlich als Filter für weitere VOCs verwendet werden, wenn bspw. nur leichtflüchtige Substanzen vermessen werden sollen. Schwerflüchtige Substanzen kondensieren dann aufgrund der geringen Temperatur in einer mit Peltierelementen versehenen Falle aus. Desweiteren können gezielte störende VOCs aus den Messungen ferngehalten werden, indem bspw. metallorganische Gerüstverbindungen (engl. *metal organic frameworks*, MOFs), oder selektiv katalysierende Substrate in einer vorgeschalteten Falle verwendet werden. Sie fangen dann spezifische Komponenten ab und lassen nur die Zielkomponenten durch (Weber et al., 2020; Güntner et al., 2020; van den Broek et al., 2021).

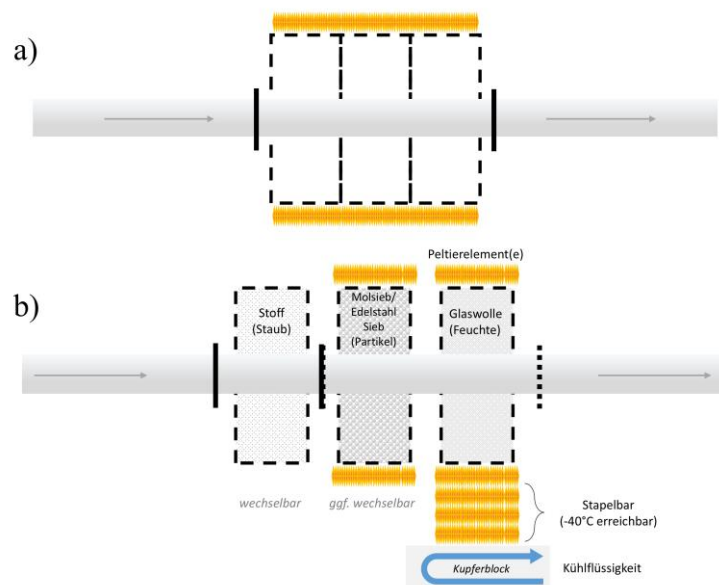


Abbildung 50: Potenzieller Aufbau von Filtermodulen. a) Ausheizbares Filtermodul (kompakt) mit heizbaren Filtereinsätzen; b) Vorschaltbarer und flexibler Filtersatz für härtere Umgebungen (Staub, Aerosole) mit dreistufiger Filterung. 1 – Einwegstaubfilter, 2 – Molsieb oder Edelsieb als Partikelfilter, Molsieb ausheizbar, 3 – Glaswolle für Feuchte- und Aerosolabscheidung, ggf. Kühlung.

Zur Verbesserung der katalytischen Umsetzung störender VOCs können weitere Katalysatoren z.B. Platin, Palladium zugegeben werden. Aktivkohle kann hingegen verwendet werden, um generell VOCs aus der Umgebungsluft herauszufiltern. Während solche Systeme durch Ausheizen ebenfalls regenerativ sind, kann auch eine Vorsäule wie in der konventionellen Gaschromatographie als Filter für sehr schwerflüchtige Substanzen fungieren. Alle Filtereinheiten können einzeln, oder auch als Kombination entweder fest verbaut, oder durch Verschraubungen austauschbar eingesetzt werden. Die Ausführung der Filterelemente kann als dünnes (Keramik-, Edelstahl-) Röhrchen mit Heizdraht/Heizmanschette/sonstigem Heizelement, oder als kurzer PTFE-Schlauch (heizbar bis ca. 200°C), erfolgen. Da bei der thermischen

Regeneration des Filterelementes Asche entstehen kann, muss zusätzlich verhindert werden, dass diese in das Messsystem gelangen kann, oder dass diese den Filter verschließt. Die Asche kann z.B. über ein entsprechend passendes Substrat (bspw. natrium-, kaliumhaltige Asche auf Silicat oder Aluminiumsilikatkeramik) fixiert werden, oder mechanisch durch eine Gegenstromspülung (mit Luft oder Wasser) entfernt werden.

Die Überwachung der Filterstandzeit kann mittels einer Druckmessung mittels eines Differenzdrucksensor über dem Filter als Selbsttest, oder über Messungen der Basislinie des Detektors und langzeitigem Vergleich dieser realisiert werden. Beispiele für solche Filtereinheiten sind in Abbildung 50 dargestellt. Abbildung 50a zeigt bspw. eine generelle Skizze eines kompakten, nicht austauschbaren Filterblocks, bestehend aus hier drei Filterelementen. Abbildung 50b hingegen zeigt eine Skizze einzeln vorschaltbarer und damit flexibel einsetzbarer Filtereinheiten. Sie bestehen aus einem wechselbaren Einwegstofffilter, um Stäube aus dem System fernzuhalten. Alternativ kann auch ein Molekularsieb bzw. ein Edstahlsieb als regenerierbarer Partikelfilter fungieren. Dahinter kann dann ein Feuchteabscheider verbaut werden, der hier als Glaswolle-Filter mit Peltierkühlung dargestellt ist. Durch die Verwendung mehrerer Peltierelemente kann die Temperatur dabei zusätzlich reduziert werden. Die entstehende Abwärme kann über einen wasserdurchflossenen Kupferblock realisiert werden (Abbildung 50b). Die Filterelemente werden vor einen potenziellen Präkonzentrator geschaltet.

Probennahme und Injektion

Die Probennahme und Injektion können anschließend entweder direkt, oder über eine Präkonzentrierung des zu analysierenden Gases erfolgen. Dabei sollte je nach Anwendung die Materialbeschaffenheit des PCs berücksichtigt werden. So eignen sich bspw. Glasfritten, Sintermetalle, Keramiken, meso- oder mikroporöse Materialien. Als Sorptionsmaterialien können bspw. Tenax®, Carbosieve™, Zeolithe, oder MOFs u.ä. eingesetzt werden (Leidinger et al., 2016). Dazu kann der PC durch Befüllung einzelner Rohrelemente realisiert werden, auch sind Kühlfallen, Vorsäulen und PCs kommerziell erhältlich.

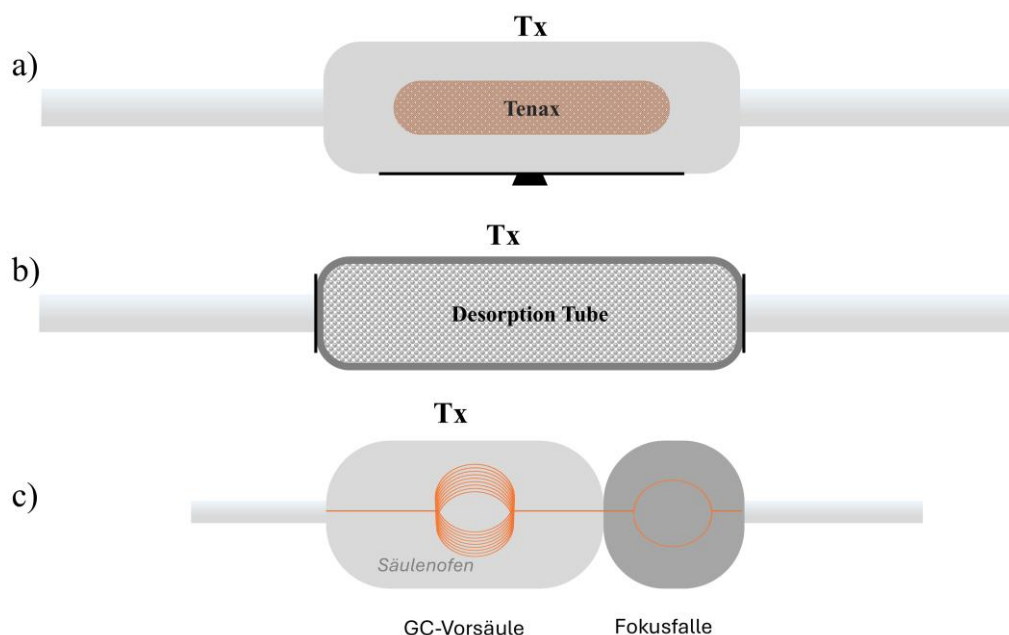


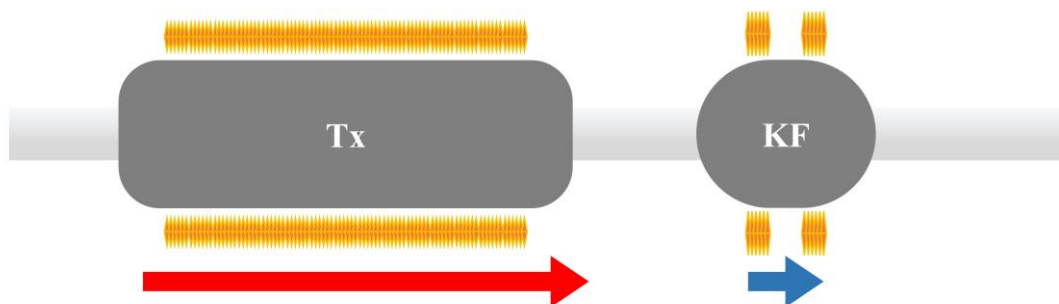
Abbildung 51: mögliche Sorptionsfallen (engl. trap, Nummer x; Tx). a) – entweder als (entnehmbares) Tenax®röhrchen, oder b) – als (selbst) gefülltes Röhrchen/Desorptionstube, das ggf. komplett entnommen werden kann. c) Auch möglich ist ein Säulenelement, welches mittels Peltierelement (Säulenofen) gekühlt wird (Probennahme), bzw. geheizt wird (Probenaufgabe). Dazu ist eine anschließende Fokusfalle nötig, um den Peak bei längeren Vorsäulen entsprechend zu schärfen.

Die Probennahme kann dann entweder bei Raumtemperatur oder bei einer durch die Zielsubstanz bestimmten Temperatur (z.B. -40 °C bis 100 °C) erfolgen. Dabei kann entweder eine Probe durch Diffusion auf die Oberfläche angereichert werden, oder eine Pumpe zieht einen Probenstrom über den PC. Dieser kann entweder fest installiert oder als austauschbare Einheit aufgebaut sein. Eine Skizze ist in Abbildung 51 zu sehen. Zur Desorption und damit zur Injektion, sowie zur thermischen Regeneration ist anschließend eine Heizbarkeit des Probensammlers erforderlich. Die Heizleistung kann dabei über mehrere Elemente, wie bspw. eine Heizplatte, einen Heizdraht für resistives Heizen (Wang et al., 2012a), eine Heizmanschette, eine Heizpatrone, eine Heizmatte, ein Peltierelement, oder sonstige Heizelemente erbracht werden. Dazu sollten auch die erforderliche Heizleistung, Maximaltemperatur, Temperaturgenauigkeit und Abwärme berücksichtigt.

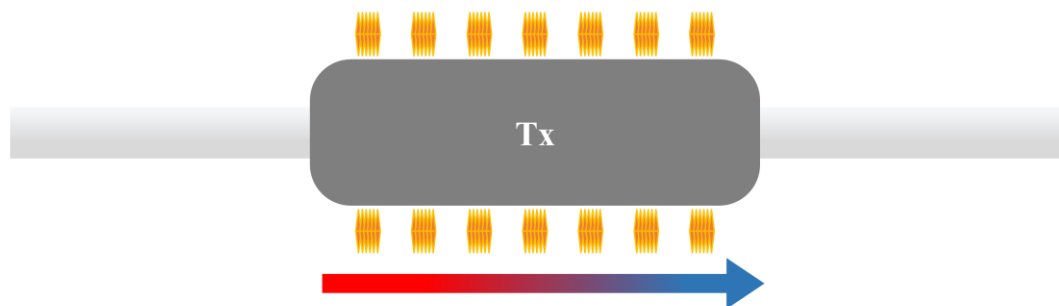
Um einen für die Gaschromatographie geeignet scharfen Injektionspeak zu bekommen, sind unterschiedliche Lösungen möglich. Eine Variante besteht in einem Aufheizen des PCs und einer nachgeschalteten Kühlfalle. Diese fängt die Analyten erneut ab und konzentriert sie dadurch auf einen kleinen Punkt, statt über die gesamte Breite des PCs. Eine thermische Umschaltung von Kühlfalle auf heiß sorgt für eine schnelle Verdampfung des Analyten in den Trägergasstrom und damit für eine punktuelle Injektion in das GC-System (Abbildung 52a). Eine weitere Möglichkeit besteht in einer gradientenartigen Erhitzung des PCs durch einzelne, nacheinander schaltbare Heizelemente. Dabei werden die Analyten theoretisch zu Beginn der PC-Einheit desorbiert und

adsorbieren im Verlauf des PCs erneut, wenn die Temperatur wieder geringer ist, bis sämtliche Analyten auf einen Punkt am Ende des PCs konzentriert sind. Wird dieser final erhitzt, werden die Analyten zeitgleich durch den Trägergasstrom in das GC-System injiziert (Abbildung 52b).

a)



b)



c)

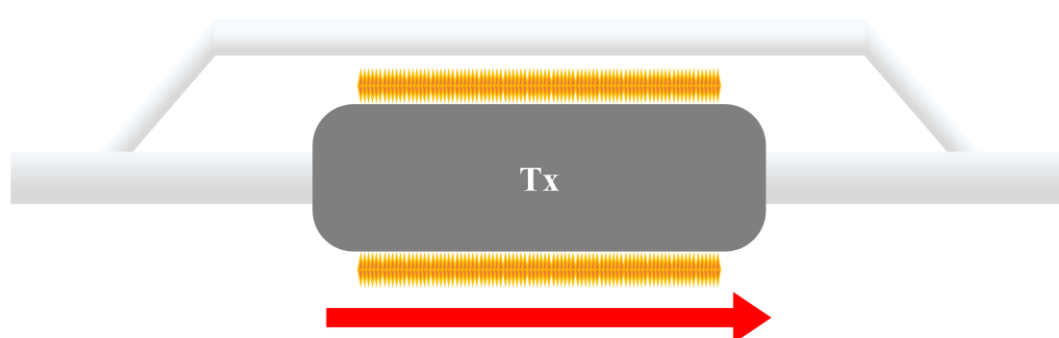


Abbildung 52: Ausheizsysteme für die Thermodesorption zur Peakschärfung. a – Eine Kühlfalle (KF) fokussiert die aus dem Präkonzentrator (Tx, engl. *Trap*, Nummer x) ausgeheizten Proben und sorgt so für einen scharfen Injektionspeak. b – Einzelheizelemente schieben die Desorption entlang des Röhrchens durch ein zeitverzögertes Aufheizen in einen scharfen Peak. c – Ein durch einen Bypass umgehbares Röhrchen wird komplett aufgeheizt, bis alle Proben in Gasphase sind, bevor der Trägergasstrom aufgeschaltet wird.

Eine dritte Möglichkeit besteht in der Funktion eines Bypasssystems (Janssen et al., 2014a). Dabei wird eine Probe durch den PC für eine vorher definierte Sammelzeit gezogen, bevor Ventile den Trägergasstrom durch einen Bypass leiten. Da der PC zu diesem Zeitpunkt quasi verschlossen ist, kann die thermische Desorption bei einer bestimmten, durch den Zielanalyten festgelegten Temperatur über einen Zeitraum gefahren werden, bei dem davon ausgegangen werden kann, dass

das Gleichgewicht so stark auf der desorbierten Seite liegt, dass nahezu sämtliche gesammelte Analyten desorbiert sind. Durch anschließendes Rückschalten des Trägergasstroms vom Bypass auf den PC wird die gesammelte Probe vom Trägergas entlang des PCs erfasst und so nahezu zeitgleich in das GC-System injiziert (Abbildung 52c). Eine Übersicht dieser drei möglichen Präkonzentrations- und Injektionsmethoden ist in Abbildung 52 dargestellt.

Verschaltungsmöglichkeiten

Während die Filterelemente vor allem zu Beginn der Probennahme direkt in Reihe geschaltet werden, um einen Verschleiß der einzelnen Bauteile zu verringern, sind die Fallenelemente (engl. *trap*, T) und unterschiedlicher Anzahl nachgeschaltet. Die Verwendung mehrerer Fallenelemente kann dabei darauf abzielen, Analyten mit unterschiedlichsten chemischen Eigenschaften aus einem komplexen Gemisch heraus zu präkonzentrieren. So kann bspw. ein Gasgemisch aus leicht und schwerflüchtigen Komponenten Zielanalyten i.S.v. Markern beinhalten, die sowohl leicht als auch schwerflüchtig sind und ggf. sogar vor störenden VOCs in höherer Konzentration begleitet werden. Ein Herausfiltern und Aufkonzentrieren dieser Marker ist für eine Analyse daher unerlässlich. Dabei sind grundsätzlich zwei unterschiedliche Verschaltungen der Fallenelemente möglich, eine Reihenschaltung (Reimringer et al., 2024b; Reimringer et al., 2024a), oder eine Parallelschaltung.

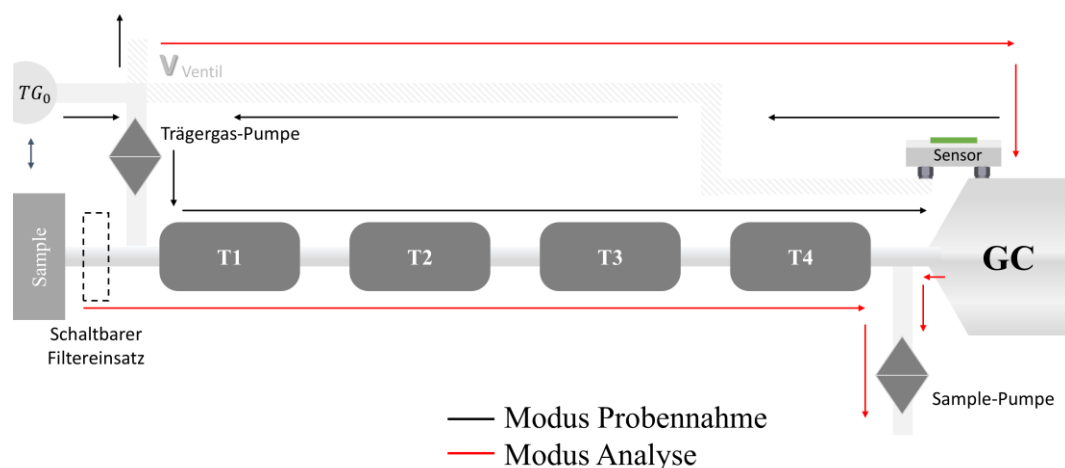


Abbildung 53: Mögliche Reihenschaltung einer Probennahme. Geeignet für unterschiedlich flüchtige Substanzen durch Verwendung verschiedener Fallenelemente (engl. Trap; Tx, x=1-4) in Reihenschaltung. Das kann sowohl ein selbst befülltes Rohr sein als auch ein Tenaxröhrchen. Messmodi: Rote Pfeile = Probennahmemodus, schwarze Pfeile = Analysemodus.

Bei der Reihenschaltung wird der Probengasstrom nacheinander durch eine Reihe beliebig vieler Fallenelemente (Tx) gezogen. Je nach Fallenelemente bleiben dabei unterschiedliche Fraktionen in jeder Falle zurück. Durch unterschiedliches Ausheizen ist dabei sogar eine Vortrennung einzelner Fraktionen möglich. Das System besitzt dabei zwei Messmodi, einen Sammelmodus

und einen Messmodus (siehe Kapitel 2.4.6, Abbildung 5). Während des Sammelmodus wird der Probengasstrom durch den Filtereinsatz und die Fallenelemente gezogen und so gesammelt. Ein möglicher Durchbruchsensor am Gasausgang kann anzeigen, wann die Fallenelemente komplett befüllt sind. Über einen Bypass an der GC-Säule kann dies auch mit dem Hauptsensor erfolgen, sodass ein zweiter Sensor überflüssig ist (Janssen et al., 2014a). Das Trägergas läuft entgegen der Analyserichtung durch Sensorkammer und Trennelemente und spült so die Bauteile. Während des Analysemodus wird das Trägergas durch die Fallenelemente, das Trennelement und die Sensorkammer gepumpt. Ein Vorteil der Reihenschaltung liegt in einem geringeren konstruktiven Aufwand. Eine Übersicht über eine solche Verschaltung mehrerer Fallenelemente und die entsprechenden Messmodalitäten ist in Abbildung 53 dargestellt.

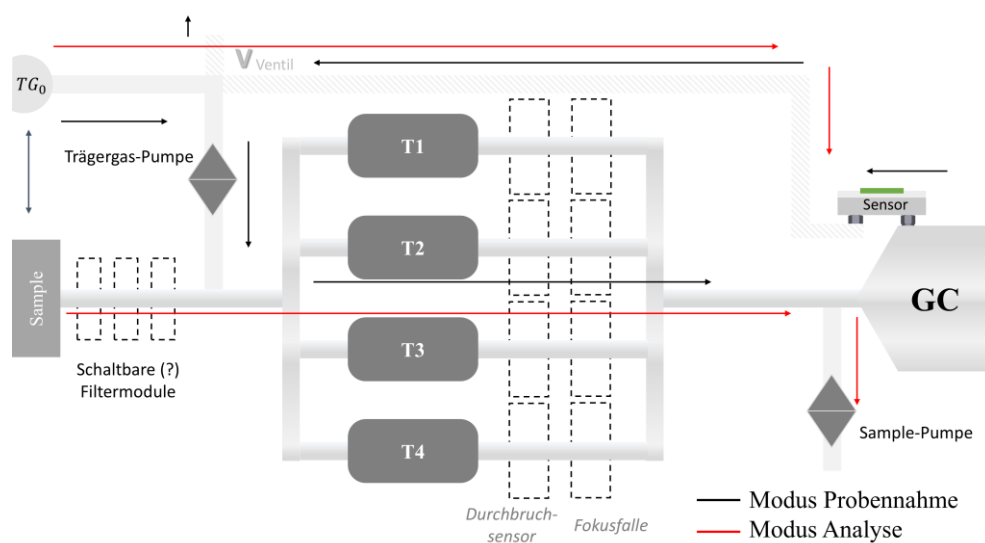


Abbildung 54: Mögliche Parallelschaltung einer Probennahme. Messmodi. Rote Pfeile = Probennahmemodus, schwarze Pfeile = Analysemodus. Probennahme unterschiedlich flüchtiger Substanzen durch Verwendung verschiedener Sorptionsmaterialien (Tx, x=1-4) in Parallelschaltung. Das kann sowohl ein selbst befülltes Rohr sein als auch ein Tenaxröhrchen.

Ein Nachteil dieser Anordnung liegt jedoch darin begründet, dass einzelne Fraktionen als Nebeneffekt beim Ausheizen einzelner Fallenelemente in den anderen Fallenelementen hängen bleiben können. Um dies zu verhindern, oder um je nach Falle eine komplett eigene Analyse durchlaufen zu lassen, kann man die Fallenelemente auch parallel verschalten. Dabei muss beim Ausheizen der einzelnen Fallen nicht befürchtet werden, dass zuvor gesammelte Fraktionen einer Falle teilweise auf einer anderen hängen bleiben. Dadurch, dass die anderen fallen aktiv bleiben, muss auch kein zusätzliches Ventil verbaut werden, um einzelne Fallen anzusteuern. Auch hier kann entweder am Gasausgang, oder ein hinter jeder Falle ein Durchbruchsensor montiert werden, um eine vollständige Befüllung der Falle mit der Zielfraktion anzuzeigen. Eine Fokusfalle kann zudem die Fraktionen aus den Fallen bündeln und punktuell injizieren. Ebenfalls gibt es hier einen Probensammelmodus, bei dem das Probengas über Filterelemente und die Fallen gezogen wird, während das Trägergas den Sensor und die Trenneinheit im Rückfluss spült. Im Analysemodus

wir das Trägergas durch die Fallenelemente und die Trenneinheit auf den Sensor gezogen. Ein Nachteil dieser Anordnung besteht jedoch im erhöhten apparativen Aufwand bei der Realisierung. Eine Übersicht über die parallele Verschaltung von Fallenelementen und die Messmodi ist in Abbildung 54 gegeben.

5.3.2 Säulenbluten

Ein generelles Problem in der sensorgekoppelten Gaschromatographie stellt die Alterung i.S.d. Vergiftung von Sensoren dar. Halbleitergassensoren sind besonders anfällig für Silikate, da diese auf der Oberfläche des MOS-Sensors bei den erhöhten Betriebstemperaturen (100 °C bis 400 °C) verglasen, also eine feste Schicht bilden (Schultealbert, 2021; Staerz et al., 2022). Diese ist dann nur noch für Wasserstoff durchlässig, sodass sich der Sensor nur noch zu Detektion von Wasserstoff eignet, nicht jedoch zur Detektion anderer potenziell relevanter VOCs. Gerade bei gaschromatographischen Messungen stellt dies jedoch ein besonders großes und regelmäßig auftretendes Problem dar. Der Grund liegt in den klassischerweise verwendeten β s-Kapillarsäulen. Diese enthalten Silikate, die bei den erhöhten Temperaturen einer gaschromatographischen Messung (meist bis zu 250 °C) als sogenanntes Säulenbluten auftreten. Das bedeutet, das Silikate unterschiedlicher Strukturen aus der Trennsäule herausgelöst werden und auf den Detektor auftreffen. Ein MOS-Sensor hat damit ein erhöhtes Risiko schnell zu altern und zu vergiften.

Ein Zusätzliches Problem stellt dabei der Sauerstoffbedarf der MOS-Sensoren bzw. die Verwendung eines kostengünstigen Trägergases wie Umgebungsluft dar. Der MOS-Sensor benötigt für seine Detektionsweise den ionosorbierten Sauerstoff auf der Sensoroberfläche, sodass eine Zufuhr von Sauerstoff bspw. aus der Luft notwendig ist (siehe auch Kapitel 2.2). Zudem ist die Verwendung eines Trägergases wie bspw. Stickstoff oder Helium für kleine und vor allem tragbare Geräte aufwändig und teuer, da eine externe Gaskartusche mitgeführt werden muss. Daher wird für solche Systeme häufig die Umgebungsluft als Trägergas vorgeschlagen (siehe Kapitel 2.4.2). Bei den erhöhten Temperaturen einer GC-Analyse unter dem Vorhandensein von Sauerstoff im Trägergas altert die Trennsäule deutlich schneller, es entstehen deutlich mehr Silikate (das Säulenbluten nimmt zu), womit der Sensor deutlich schneller vergiftet. Dies würde damit einen schnellen Verschleiß sowohl des Sensors als auch der Trennsäule bedeuten (siehe auch Kapitel 2.1 & 2.2, sowie (Baugh, 1997)).

Es gibt jedoch einige Möglichkeiten, dieses Problem zu umgehen. Ein Lösungsansatz ist z.B. die Verwendung nicht silikathaltiger stationärer Phasen in Kapillarsäulen, wie in PLOT-Säulen (bspw. die GS-Q-Säule), oder wie in den gepackten Trennsäulen. Die GS-Q Säule bspw. besitzt poröses Divinylbenzol-Homopolymer als nicht silikathaltige stationäre Phase, lediglich die

Trennsäule selbst besteht aus silikathaltigem Material (Wagner & Munz, 2025). Auch hier kann ein Säulenbluten durch eluieren von Fragmenten der stationären Phase auftreten, jedoch vergiftet dies den Sensor nicht, sondern erhöht lediglich das Grundrauschen. Ähnlich verhält es sich bei gepackten Trennsäulen. Durch die Auswahl verschiedenster Trennmaterialien für die stationäre Phase kann ein nicht silikathaltiges Material gewählt werden. Da diese Trennsäulen zudem häufig aus Edelstahl bestehen, kann jede Form von Restsilikat aus dem Säulenmaterial selbst ausgeschlossen werden. Daneben gibt es außerdem den Vorteil, dass dies Trennsäulen sehr robust sind und über eine hohe Kapazität verfügen. Dies bedingt jedoch auch die Trennleistung, die daher in den β -Kapillarsäulen meist besser ist. Sollte daher eine erhöhte Trennleistung notwendig sein, kann auch auf andere Methoden zur Vermeidung der Sensorvergiftung zurückgegriffen werden. So besteht bspw. die Möglichkeit des Einsatzes von Filterelementen. Diese sind so strukturiert, dass sie die recht großen, komplexen silikathaltigen Verbindungen aus dem Säulenbluten abfangen, und nur die kleineren VOCs durchlassen (Sensirion, 2023). So hat z. B. Sensirion auf ihren Sensoren einen Filter angebracht. Dieser kann jedoch je nach Zielgröße auch Marker herausfiltern, die man erhalten will (Schulthealbert et al., 2021; Schulthealbert, 2021; Koehne et al., 2024c). Eine weitere Möglichkeit besteht daher in einer geringeren thermischen Belastung der Trennsäule selbst. Können Messungen von bspw. Permanentgasen, oder sehr leicht flüchtigen Verbindungen auch bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden, kann das Säulenbluten und damit die Vergiftung des Sensors selbst reduziert werden. Da dennoch eine Belastung mit Silikaten auftreten kann, sollte hierzu parallel die Sensorstandzeit überwacht werden und der Sensor bei Bedarf ausgetauscht werden. Eine Übersicht über die Möglichkeiten und Risiken der jeweiligen Lösungsansätze ist in Abbildung 55 als Leitfaden zusammengefasst.

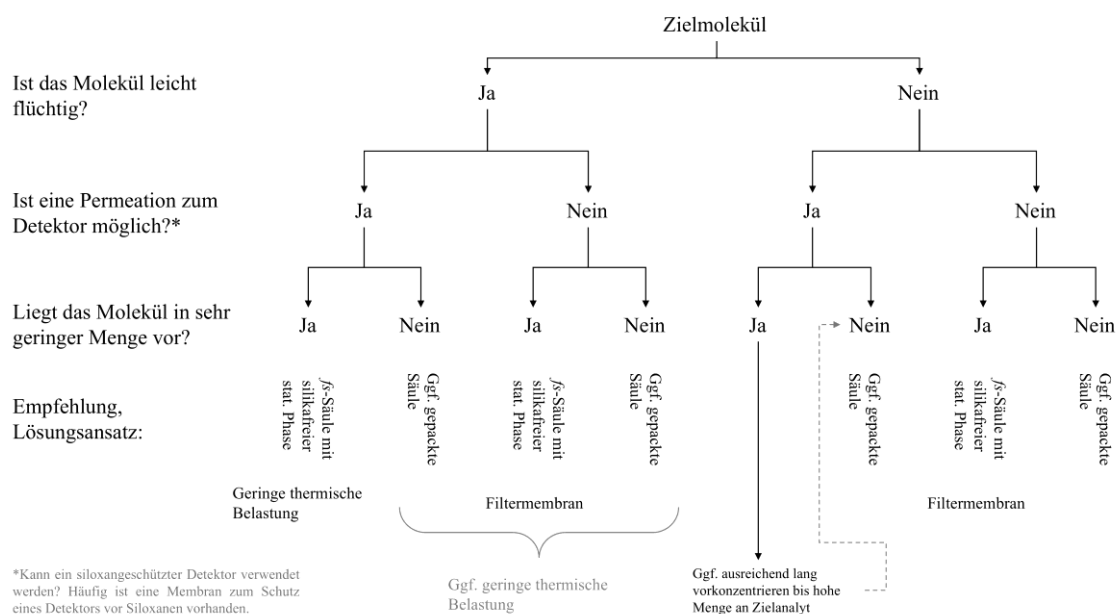


Abbildung 55: Entscheidungsbaum zum Säulenbluten. Gezeigt ist ein theoretisches Vorgehen, um Sensorvergiftungen im GC-Sensorsystem vorzubeugen.

5.3.3 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung

Die Probennahme und die Probeninjektion sind damit essenzielle Herausforderungen für die Realisierung von Injektormodulen. Je nach Probenanforderung können sie recht simple aufgebaut sein (bspw. die Gasdosierschleife, oder die manuelle Spritzeninjektion via Septum), aber auch einen sehr komplexen Aufbau benötigen (bspw. die Parallelschaltung unterschiedlicher Fallenelemente mit Fokusfalle und Durchbruchsensor). Viele Bauteile bis hin zu kompletten Lösungen sind bereits kommerziell erhältlich, einige Injektorarten, gerade zum Aufkonzentrieren müssen jedoch noch entwickelt werden. Hier konnte ein Leitfaden für die Auswahl einzelner Injektoreinheiten aufgezeigt und anhand von Beispielen für verschiedene Bauteilmöglichkeiten und Verschaltungen konkretisiert werden. Dieser Leitfaden ist damit ebenfalls ein Bestandteil des Werkzeugkastens und kann für die Entwicklung einzelner Injektoren verwendet werden (Abbildung 56). Da aus Aufwandsgründen ein Injektor der komplexeren Art in dieser Arbeit jedoch nicht mehr realisiert werden konnte, muss zukünftig eine konkrete Fragestellung für eine Injektion getestet werden. Damit ist der grundsätzliche Aufbau von Injektoren für kostengünstige und sensorgekoppelte Gaschromatographiesysteme möglich.

Die theoretische Untersuchung des Säulenblutens hat gezeigt, dass den Sensor vergiftende, silikathaltige Verbindungen bei der sensorgekoppelten Gaschromatographie ein besonderes Problem darstellen. Aufgrund der Natur der *fs*-Kapillarsäulen und des Sauerstoffvorkommens in Luft als Trägergas ist die Anfälligkeit für Vergiftungen hier besonders hoch. Einige Lösungsmöglichkeiten bestehen in der Anwendung gepackter Trennsäulen, oder bei Verwendung von *fs*-Kapillarsäulen mit nicht silikathaltigen stationären Phasen. Auch kann je nach Zielmolekülgröße die Verwendung von Schutzmembranen vor dem Sensor eine Möglichkeit sein, der Vergiftung entgegenzuwirken. Je nach Flüchtigkeit der zu analysierenden Verbindungen kann zusätzlich auch eine geringere Temperatur der Messung zur Verringerung der Silikatbelastung am Sensor beitragen. In diesem Fall sollte jedoch die Sensorstandzeit zwingend regelmäßig überprüft werden. Da auch hier aus Aufwandsgründen das Säulenbluten in dieser Arbeit praktisch nicht mehr untersucht werden konnte, muss zukünftig eine konkrete Umsetzung anhand des erstellten Leitfadens getestet werden. Dennoch ist damit eine grundsätzliche Vorgehensweise zum Säulenbluten bei sensorgekoppelten Gaschromatographiesystemen erstellt worden und kann als Teil des Werkzeugkastens zukünftig verwendet werden (Abbildung 56).

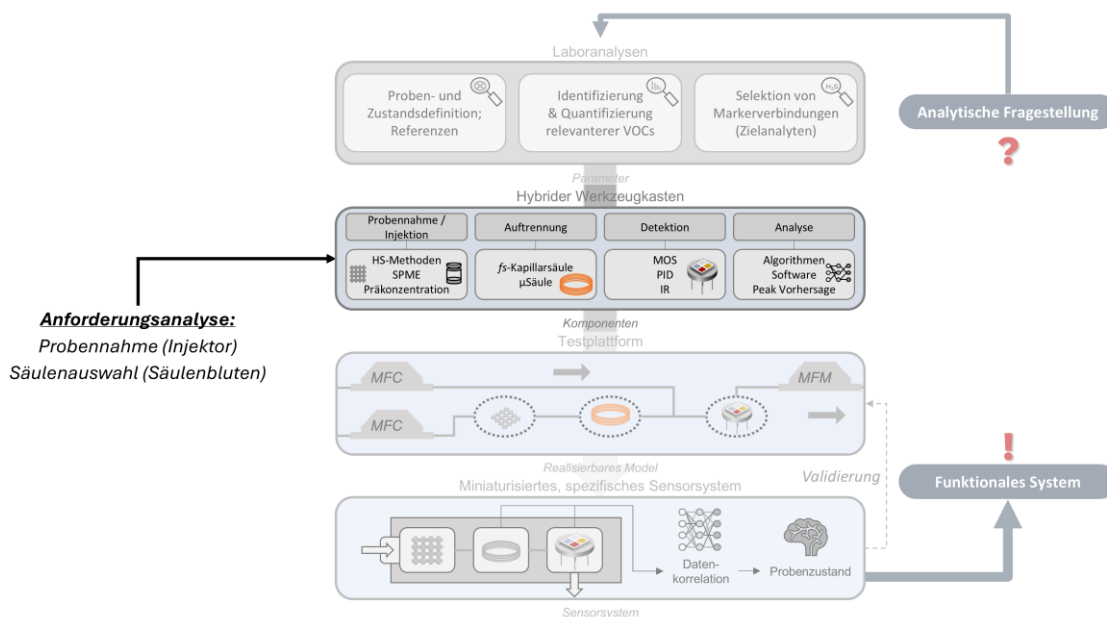


Abbildung 56: Einordnung der Anforderungsanalyse in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung.

5.4 Fazit

Das Kapitel 5 bezog sich auf den zweiten Abschnitt des Entwicklungskonzeptes für GC-Sensorsysteme, den Werkzeugkasten. Das Ziel lag auf der Zusammenstellung einer Sammlung an haptischen Bauteilen und mathematischen Modellen, aus denen ein komplettes GC-Sensorsystem aufgebaut werden kann. Der Werkzeugkasten soll somit analog zur Parameterauswahl in der konventionellen Laborpraxis stehen und anstelle einzelner Parameter Bauteile zur optimalen Erfüllung der Messaufgabe bereitstellen. Dieses Kapitel soll dabei aufgrund der offenen Gestaltung des Werkzeugkastens als Beitrag zu eben diesem verstanden werden. D.h., es können sowohl bereits bestehende Teile und Modelle verwendet werden als auch Bestehendes weiterentwickelt, oder Neues hinzugefügt werden. Daher wurde zunächst ein elementares Grundgerüst für Sensorkammern auf der Basis der Arbeiten von Baur und Kollegen näher betrachtet und aufgestellt (Baur et al., 2018b). Dies ermöglicht die schnelle Anpassung an verschiedenste Sensortypen und -größen und vermeidet den immer neuen Aufbau verschiedener Kammern, wie bisher oft üblich (siehe Kapitel 2.4).

Anschließend wurde ein Beispiel für ein mathematisches Modell entworfen, der TCA. Er kompensiert die Temperatureinflüsse der Umgebung eines GC-Sensorsystems auf die Trennsäule und ermöglicht so ein Einsparen der Säulenheizung. Der apparative Aufbau wird dadurch einfacher und kostengünstiger. Auch lässt sich der TCA prinzipiell für alle Permanentgase anwenden. Zudem ermöglicht er zukünftig eine automatische Kalibrierung auf Basis (mindestens) zweier bekannter Gase und deren Sorptionsparametern und kann analog zur Eigenkalibration von MOS-Sensoren verwendet werden (Schultheil et al., 2017). Dabei kann die Alterung der

Trennsäule durch Veränderung der Sorptionsparameter bestimmt werden und somit als ein Indikator für den Säulenwechsel oder auch für die Sensorbelastung herangezogen werden. Zusätzlich kann er theoretisch als Grundlage einer Abschätzung der mindestens notwendigen Säulenlänge zur Auftrennung von Zielmarkern und Störmarkern verwendet werden. Dabei wird je nach Temperatureinfluss die Peakdistanz zwischen zwei Peaks betrachtet und durch Festlegen eines ausreichenden Peakabstandes die dazu mindestens benötigte Säulenlänge ermittelt. Somit liegt mit dem TCA ein einfaches Modell im Werkzeugkasten, welches als Grundlage für weitere Modelle herangezogen werden kann.

Final wurde eine Anforderungsanalyse durchgeführt, um offene Kernthemen, die zur Realisierung von GC-Sensorsystemen notwendig sind zu identifizieren und potenzielle Leitfäden zur Erarbeitung einer Lösung zu entwickeln. Dabei wurden vor allem die Injektion und das Säulenbluten identifiziert. Zur Injektion konnte ein Anwendungsleitfaden erstellt werden, der erste Hinweise zwischen direkter Injektion durch bspw. ansaugen einer Gasprobe mittels einer einfachen Pumpe, oder durch Aufkonzentrierung mittels eines PCs liefert. Erste Arbeiten dazu sind literaturbekannt, so haben Janssen und Kollegen mittels eines Bypass μ PCs die Injektion in Ihren Arbeiten gesteuert ((Janssen et al., 2014b; Janssen et al., 2014a; Janssen et al., 2013; Lucklum et al., 2015) siehe auch Kapitel 2.4). Bauersfeld und Kollegen haben dagegen in ihren Arbeiten eine Gasprobe direkt angesogen und mittels einer Gasdosierschleife in ihr GC-System injiziert ((Bauersfeld et al., 2008; Bauersfeld et al., 2009; Bauersfeld et al., 2011), siehe auch Kapitel 2.4).

Allen diesen Arbeiten gemein ist jedoch die spezielle Entwicklung einzelner Probenaufgabesysteme, sodass anhand des Leitfadens die zukünftige Entwicklung weiter beschleunigt werden kann. Zudem wurden Möglichkeiten besprochen, wie das punktuelle Injizieren durch thermische Einwirkung des Injektors ermöglicht werden kann. Das Säulenbluten bildet ein weiteres Kernproblem in der zukünftigen Entwicklung neuer Systeme, da das Bluten häufig aus Siloxanverbindungen besteht, die wiederum den Sensor vergiften (Baugh, 1997; Schultealbert et al., 2017). Eine mögliche, bereits kommerziell angebotene Lösung (Sensirion, 2023) durch eine Schutzmembran vor dem Sensor beinhaltet jedoch weitere Nachteile, da diese Schutzmembran auch größere Zielmoleküle von der Sensoroberfläche fernhält (Schultealbert et al., 2021; Schultealbert, 2021; Koehne et al., 2024c). Daher wurde hier ebenfalls ein Anwendungsleitfaden zur Minimierung des Säulenblutens erstellt. Kombiniert mit Möglichkeiten der Eigenkontrolle des Vergiftungszustandes des verwendeten Sensors (Schultealbert et al., 2017) kann der Effekt des Säulenblutens und dessen Einfluss auf GC-Sensorsysteme besser abgeschätzt werden. Zukünftig sollten zudem nicht blutende Trennsäulen (wie bspw. gepackte Trennsäulen, oder weitere siloxanfreie, stationäre Phasen) ergänzt werden.

Final konnte so ein grundlegendes Gerüst an Werkzeugen zusammengetragen werden, um grundsätzlich den Aufbau von GC-Sensorsystemen zu ermöglichen. Durch die Erarbeitung von Anwendungsleitfäden und offenen Kernthemen wurde zudem der Ausblick auf den nächsten Handlungsbedarf gelegt. So kann zukünftig an diesen Themen weitergearbeitet werden, um den Werkzeugkasten zu einem umfassenderen und damit auch wirkungsvolleren Baustein zu gestalten.

6. Testplattform und Sensorsystemaufbau

Das nun folgende Kapitel bezieht sich auf den dritten und vierten Abschnitt des Entwicklungskonzeptes für GC-Sensorsysteme, der Testplattform und dem daraus resultierenden Aufbau neuer Systeme. Das Ziel der beiden Abschnitte ist die Zusammenstellung eines realisierbaren Modells und damit einhergehend der Aufbau eines komplett neuen GC-Sensorsystems, um ein Funktionsmuster zu erhalten. Dieses kann dann von den kommerziellen Unternehmen anschließend genutzt werden, um daraus ein Prototyp zu entwickeln. Sollte ein System nicht den Anforderungen gerecht werden, die an es gestellt sind, kann hier eine neue Kombination an Bauteilen getestet werden, bis das Funktionsmuster einsatzfähig ist. Dazu soll auf Basis einer Testplattform und der zuvor (Kapitel 5) gewählten Werkzeuge ein gesamtes System in Form eines Demonstrators aufgebaut werden. Die Plattform muss dabei so gestaltet sein, dass sie einem GC-System ähnlich ist (Zampolli et al., 2020), und den Einbau verschiedenster Detektoren erlaubt (Schütze et al., 2017).

Im ersten Schritt (Kapitel 6.1) wird dazu eine flexible Testplattform als grundlegend notwendiges Element aufgebaut. Im zweiten Schritt (Kapitel 6.2) erfolgt ein erster Systemaufbau für eine sensorische Analysekammer mit dem Anwendungsbeispiel der Fleischqualitätsdetektion. Dabei wird ein Aufbau ohne chromatographische Trenneinheit angestrebt, um die Vielfältigkeit des Entwicklungskonzeptes zu testen. Im letzten Schritt (Kapitel 6.3) erfolgt ein zweiter Systemaufbau für einen Demonstrator mit chromatographischer Trenneinheit zur Überwachung des Reifegases Ethen (Koehne et al., 2023). Dieser soll die Reife klimakterischer Früchte beobachten und überwachen können.

6.1 Eine versatile Messplattform

Zum Aufbau eines Demonstrators wird eine flexible und vielseitig einsetzbare Basisplattform benötigt, die die grundlegenden Charakteristika eines GC-Systems imitieren kann. Das bedeutet, dass sie über einen Trägergasstrom verfügt, und einen Platz für eine Injektionseinheit hat, sowie für einen Platz für eine Trennsäule mit ggf. temperierbarer Ofeneinheit, sowie für einen Detektor unterschiedlichster Beschaffenheit. Analog zu den MFC-basierten GMAs (siehe Kapitel 2.3.1, Abbildung 3) wurde dazu in Kapitel 3.2 ein grundsätzlicher Aufbau entworfen. Eine darauf basierende Skizze zur Realisierung der Testplattform ist in Abbildung 57 dargestellt. Die Legende zur Skizze sind der Tabelle 27 zu entnehmen.

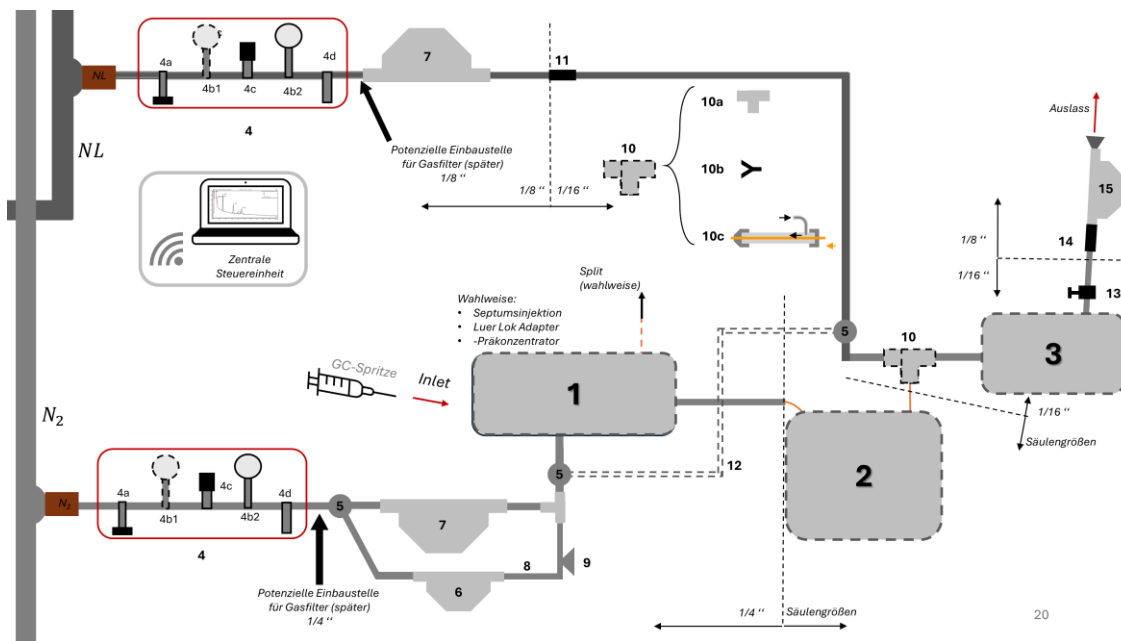


Abbildung 57: Geplante Systemskizze Vorversuchs-GC als Plattform. NL = Nullluft; N₂ = Stickstoff; Nummern in Tabelle 27, Legende, erklärt.

Tabelle 27: Legende zur Plattformskizze.

Nummer	Beschreibung	Nummer	Beschreibung
	Injektor	7	MFC (500 sccm)
1	Septumsinjektion	8	Wahlmöglichkeit
(wahlweise)	Luer-Lok-Injektion	9	Flussgeschwindigkeit
	Präkonzentration	10	Rückschlagventil
2	Säulensteckplatz		Make-Up Verbinder
3	Detektorsteckplatz	10a	T-Stück
4	Druckminderer	10b	Y-Splitter
4a	T-Filter	10c	Make-Up Adapter
4b	Manometer	11	Reduzierstück
4c	Druckregler	12	Spülleitung
4d	Überstromventil	13	Drucksensor
5	3-Zweige Hahn	14	Reduzierstück
6	MFC (5 sccm)	15	MFM (wechselbar)
		NL / N ₂	Nullluft / Stickstoff

6.1.1 Aufbau und Spezifikationen

Die Plattform verfügt über zwei Zuleitungen an Gasen, eine für Stickstoff und eine für Nullluft. Stickstoff wurde dabei gewählt, um zunächst eine sauerstofffreie Trägergasvariante zur Verfügung zu haben, um ein Säulenbluten bzw. eine vorschnelle Säulenalterung zu minimieren und so die Trennsäule zu schonen. Die Nullluft kann alternativ verwendet werden, sollte ein sauerstoffhaltiges Trägergas erforderlich sein. Über die handelsüblichen Gasanschlüsse kann zudem jedes weitere Trägergas je nach Zielanwendung angeschlossen werden. Im hiesigen Aufbau wird der Nullluftanschluss zunächst als Make-Up Gas verwendet, um den Sensor mit ausreichend Sauerstoff zu versorgen und aus der Trennsäule eluierende Fraktionen zu stauchen und damit schmale Peaks zu realisieren.

Beide Gaszufuhren sind zunächst an einen Druckminderer angeschlossen. Sie bestehen aus einem T-Filter mit wechselbarem Einsatz, einem Eingangsdruckmanometer, der Regeleinheit, einem Ausgangsdruckmanometer und einem Überdruckventil (alle Swagelok, USA). Letzteres öffnet sich ab einem Druck von 4 bar und dient dem Schutz der nachgeschalteten MFCs. Standardmäßig wird der Druck auf 2.5 bar Vordruck für die MFCs eingestellt. In der Make-Up Gasleitung findet sich nun ein MFC mit einem Regelbereich von 0 – 500 sccm (mks Instruments, Mexico). In der Trägergasleitung finden sich dagegen zwei parallel, über 3/2-Wegehähne wechselseitig schaltbare MFCs. Der erste verfügt dabei ebenfalls über einen Regelbereich von 0 – 500 sccm. Um auch sehr kleine Trägergasströme zuverlässig zu realisieren, wurde der zweite MFC mit einem Regelbereich von 0 – 5 sccm gewählt (beide mks Instruments, Mexico). Anschließend ist mittels T-Stücke eine Spülleitung zwischen der Make-Up Gasleitung und der Trägergasleitung gelegt, um potenzielle Verunreinigungen vorheriger Messungen bei Bedarf im Gegenstrom ausspülen zu können. Diese ist ebenfalls über 3/2-Wegehähne schaltbar. Die Make-Up Gasleitung verfügt final über einen Make-Up Gasadapter (Valco Instruments, USA) und kann so bei Bedarf an eine Sensorkammer geschaltet werden.

Sämtliche Gasleitungen bestehen bis zu dieser Stelle aus polierten Edelstahlrohren (Swagelok, USA). Die Trägergasleitung verfügt als nächstes über einen freien Montageplatz für die zu testenden Einheiten. Dafür kann ein beliebiger Injektor an die Trägergasleitung angeschlossen werden. Dasselbe gilt für die Trenneinheit. Dies kann abschließend über den wahlweise einbaubaren Make-Up-Stromadapter an die entsprechende Sensorkammer angeschlossen werden. Von der Sensorkammer kann dann eine Gasleitung an einen MFM (mks Instruments, Mexico) gelegt werden. Dies ermöglicht einen Vergleich des Eingangsstrom am MFC mit dem Ausgangsstrom am MFM. Dadurch kann die Dichtigkeit des Systems überprüft werden. Da je nach eingestelltem Strom auch hier sehr geringe Ströme messbar sein sollen, sind zwei MFMs parallel verbaut. Der erste verfügt erneut über einen Regelbereich von 0 – 500 sccm, der zweite verfügt über einen Regelbereich von 0 – 5 sccm. Beide MFMs verfügen zudem über eine

Anschlussmöglichkeit für eine Abgasleitung, sodass bei der Analyse potenziell toxischer Substanzen diese in die reguläre Laborabluft geleitet werden können.

Die Gasleitungen bestehen im Bereich der Montageplätze für die drei GC-Komponenten aus flexiblen PTFE-Schläuchen, um eine Kontamination aus vorherigen Messungen möglichst zu minimieren. Die gesamte Montage der Aufbauten erfolgt auf Nutenplatten, da diese einen individuellen und flexiblen Aufbau, sowie falls erforderlich Umbau, ermöglichen. Die Platte kann damit zum Testen einzelner Baukomponenten eingesetzt werden (Abbildung 58).

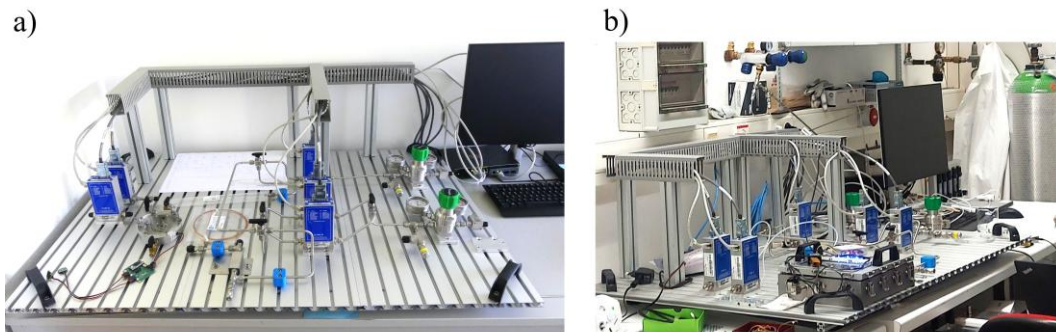


Abbildung 58: a - Realisierung der Plattform und b – Beispiel der Plattform im Einsatz mit Demonstrator verschaltet.

6.1.2 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung

Um ein potenzielles Sensorsystem schnell zu entwickeln und dabei vielseitigste Komponenten testen zu können, wurde eine Art Messstand mit den Grundfunktionen eines GC-Systems auf Basis der MFC-basierten GMAs entwickelt. Dazu wurde auf Grundlage einfacher Nutenplatten MFCs und MFMs in geeigneter Weise verschaltet, um einen Trägergasstrom und einen Make-Up-Gasstrom zu realisieren. Es soll für den Aufbau und Tests gesamter Sensorsysteme verwendet werden. Im Gegensatz zu (Schütze et al., 2017) werden hierbei außerdem nicht nur die Sensoren selbst, sondern alle Charakteristika eines GC-Systems betrachtet, um die Selektivität durch die zusätzlichen Trenneinheiten (wie die Trennsäule) weiter zu erhöhen. Im Gegensatz zu (Zampolli et al., 2020) bietet sie darüber hinaus nicht nur MEMS-Bauteilen einen Platz, sondern ist flexibel genug gestaltet, um alle möglichen Bauteile testen zu können.

Zukünftig kann die Plattform für die Messung weiterer Gase oder für die Messung bei bestimmten Luftfeuchten zudem mit weiteren MFCs und eine Befeuchtungseinheit ausgerüstet werden (Pichlmaier, 1991). Im Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung stellt sie einen eigenen Zwischenschritt zwischen dem Werkzeugkasten und der Realisierung von GC-Sensorsystemen dar und kann entsprechend dort eingeordnet werden (Abbildung 59).

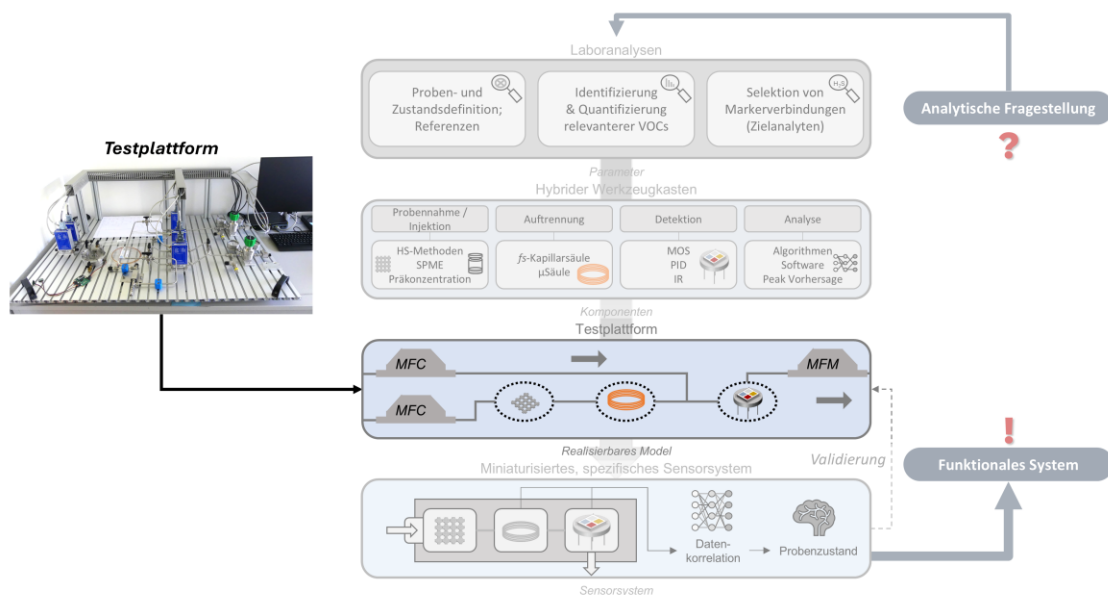


Abbildung 59: Einordnung der Messplattform in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung.

6.2 Entwicklung einer sensorischen Analysekammer

Um ein erstes, rudimentäres Sensorsystem anhand der Plattform und einigen basisartig vorhandenen Werkzeugen aufzubauen und das Gesamtkonzept so zu testen, wurde die Überwachung der Qualität von Hackfleisch als Anwendungsfall gewählt (Abbildung 60), da Hackfleisch als tierische Ressource einen besonders nachhaltigen und verantwortungsvollen Umgang erfahren sollte (siehe auch Kapitel 2.5).

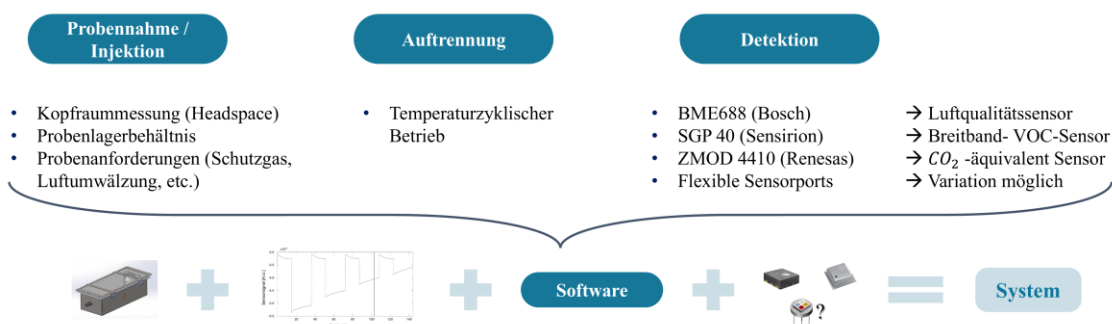


Abbildung 60: Aufbau des Demonstrators zur Detektion der Fleischqualität anhand des Werkzeugkastens.

Die im Folgenden Kapitel vorgestellten Arbeiten stammen daher aus dem Projekt Zukunftslabor 2030 und bilden den Aufbau der Gassensorik mittels MOS-Sensoren ab. Soweit nicht anders erwähnt, wurden die Arbeiten an Gassensorsystemen vom Autor dieser Schrift durchgeführt. Sonstige Arbeiten, wie bspw. die Erhebung der Keimzahlen einzelner Fleischproben stammen von Projektpartnern, wie dem Max-Rubner-Institut (MRI) in Kulmbach und werden an

entsprechender Stelle separat genannt. Diese Arbeiten werden nur aufgeführt, wenn sie für die Erstellung eines Demonstrators zur Überwachung der Fleischqualität notwendig sind. Darüber hinaus wurden Teile dieser Arbeit auf dem 17. Dresdener Sensorsymposium und in der Zeitschrift Amtstierärztlicher Dienst und Lebensmittelkontrolle veröffentlicht (Koehne et al., 2024e; Koehne et al., 2024a). Die Gesamtergebnisse in diesem Kapitel (6.2) beruhen daher maßgeblich auf diesen beiden Publikationen. Zudem sind zukünftig weitere Publikationen seitens der Projektpartner aus dem Zukunftslabor 2030 geplant, die jedoch zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit noch nicht realisiert wurden und daher nicht weiter genannt werden können.

6.2.1 Messungen mittels kleiner Messzelle

Um den Kopfraume über einzelnen Fleischproben zu messen, wurde eigens eine geeignete Messzelle entworfen. Sie diente den ersten Messungen, während parallel im Verlauf des Projektes eine optimierte Messkammer (siehe 6.2.2) entwickelt wurde. Die Messzelle wurde aus Aluminium gefertigt und besitzt einen ID von 90 mm (Außendurchmesser (AD) = 118 mm) und eine Innenhöhe von 2.3 mm (Außenhöhe (AH) = 25 mm). Ein Plexiglasdeckel (Durchmesser = 123 mm, Dicke 10 mm) mit den entsprechend befestigten Sensoren (SGP40, Sensirion AG, Schweiz; ZMOD 4410, Renesas, Japan; BME688, Bosch, Deutschland) schließt die Messzelle oberhalb ab. Die Dichtung erfolgt mittels eines Teflonringes (19 mm Breite, 1 mm dick) und sechs Flügelmutter (M5), die den Deckel über in der Messzelle verankerte Gewindestangen (M5) an die Kammer fest andrücken. Zwei Zweiwege-Swagelokventile (1/8“) wurden seitlich und sich gegenüberstehend an die Messzelle angebracht, um einen Spülfluss, oder ggf. eine gezielte Atmosphäre innerhalb der Messzelle zu ermöglichen (Abbildung 61).

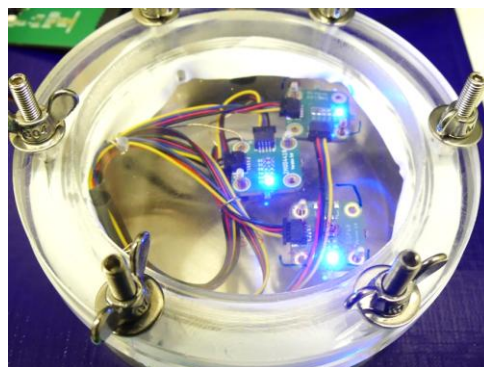


Abbildung 61: Foto der Messzelle mit aktiven Sensoren bestückt.

Probenvorbereitung

Zur Messung wurde je Messtag eine Probe des gleichen Ursprungs aus dem Kühllager entnommen. Es wurden 20 g (± 0.1 g) gleichmäßig in einer Petrischale verteilt. Anschließend wurde die verschlossene Messzelle für 10 min mit trockener Nullluft gespült, um eine konstante Basislinie zu erhalten. Es folgte die Messung für 45 min im Kopfraum der Probe. Dazu wurden die verwendeten Sensoren temperaturzyklisch betrieben (siehe unten, je nach Probenart). Final wurde die Messzelle für 15 min mit Nullluft gespült. Zwischen den einzelnen Messungen wurde die Messzelle bei abgeschalteten Sensoren mittels Acetons und destilliertem Wasser gereinigt und anschließend über Nacht unter dem Abzug abdampfen gelassen, um etwaige durch das Aceton verursachte Reaktionen auf den Sensor zu vermeiden. Zur anschließenden Prognosemodellentwicklung wurde die frei verfügbare Software Dav³e verwendet (Bastuck et al., 2018b). Für die gewählten Merkmale wurden alle Daten im Niedertemperaturplateau in je zwei gleichmäßige Intervalle unterteilt und ein Hochtemperaturplateau mit einem Intervall betrachtet. Die einzelnen Merkmale wurden dann mit den vom Max-Rubner-Institut zur Verfügung gestellten Gesamtkeimzahlen ($\log_{10}$) korreliert. Zur Modellerstellung wurden heuristisch mehrere Modelle betrachtet. Final wurde eine *Partial Least Square Regression* (PLSR) mit $n = 1 - 20$ Hauptkomponenten durchgeführt. Eine gruppenbasierte Kreuzvalidierung (10 Gruppen, zwei Iterationen) wurde für die Validierung verwendet, eine *Houldout*-Analyse (20 % herausgehaltene Daten, eine Iteration) für den Test. Nach Betrachtung mehrerer Merkmale wurde der Mittelwert als der geeignetste für die Modellerstellung gewählt. Die Daten des ZMOD4410 und die des BME688 wurde nicht berücksichtigt, vom SGP40 wurden die Sensorschichten 0 und 1 wegen der deutlichsten Signalantwort gewählt.

Stickstoffatmosphärenengelagerte Proben

Zunächst wurden die Messungen für stickstoffatmosphärenverpackte Proben durchgeführt. Dazu wurde der Sensor mit einem Hochtemperaturplateau von 400 °C für je 10 s betrieben. Die dazu alternierenden Niedertemperaturplateaus waren auf je 14 s eingestellt und gingen in 50 °C Schritten von 100 °C bis 300 °C. Die Messungen erfolgten für sieben Messreihen. Eine weiterführende Betrachtung wurde mangels einer vorhandenen Praxisrelevanz nicht in Erwägung gezogen, da die Proben meist unter Sauerstoff zur Erhaltung der roten Farbe des Fleisches verpackt werden. Der Sauerstoff führt durch Oxidation des Myoglobins zu der roten Farbe und suggeriert damit eine entsprechende frische beim Endverbraucher (Jakobsen et al., 2000; Djenane et al., 2018; Kandeepan et al., 2022). Eine Übersicht über das erstellte Regressionsmodell ist in Abbildung 62 dargestellt.

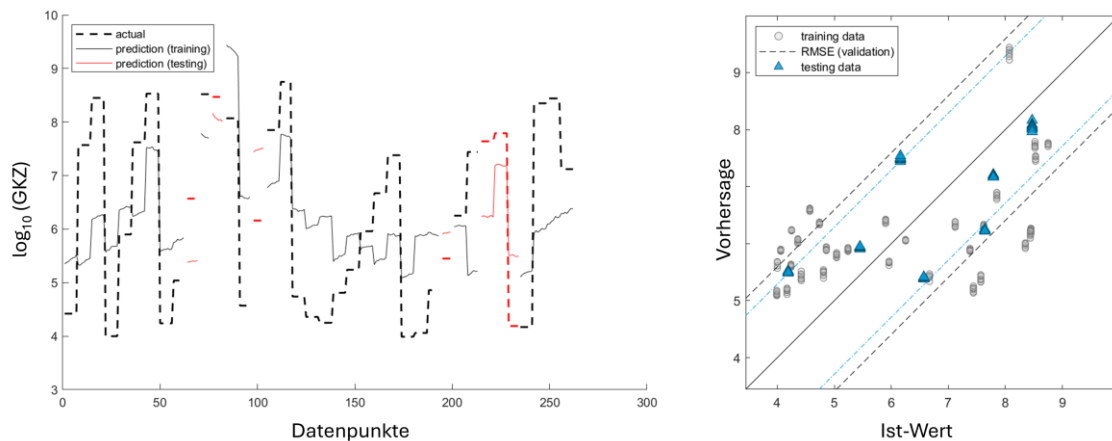


Abbildung 62: Sensormodell für stickstoffatmosphäengelagerte Proben in der Messzelle. Links, Prognose über die Zeit mittels einer PLSR ($n = 2$ Hauptkomponenten). Rechts, Prognose der Keimzahl. Beide Abbildungen wurden mit DAV³E erstellt (Bastuck et al., 2018b). Die Proben stammen aus den Messreihen 03-09, in die Modellbildung flossen die sensitiven Schichten 0 und 1 des SGP40 Sensors ein. Als Merkmal wurde der Mittelwert gewählt.

Das Regressionsmodell besitzt für $n = 2$ Hauptkomponenten (bestes Gesamtverhältnis zwischen Validierung und Test) einen RMSE von 1.291 (Testdaten, siehe Anhang 8.4, Abbildung A.14) und zeigt somit eine leichte Korrelation des Sensorsignals zum $\log_{10}$ der GKZ. Betrachtet man jedoch die Daten in dem Bereich von $\log_{10}(\text{GKZ}) = 4.0$ bis etwa 7.0 so fällt auf, dass gerade hier eine Korrelation nur sehr schwach ausfallen kann, da die Datenwolke mit Ausnahme eines Ausreißers bei 6,0 fast horizontal liegt (Abbildung 62, rechts). Werte mit kleiner 6,0 werden darüber hinaus im Modell alle für schlechter prognostiziert, als sie eigentlich sind. Dies spiegelt sich auch in der zeitlichen Prognose wider (Abbildung 62, links). Weiterführende Untersuchungen mit einem größeren Datensatz wären hier für ein genaueres Modell notwendig. Da Stickstoff wie oben genannt als MAP-Gas nur eine untergeordnete Rolle spielt, wurde dies jedoch nicht weiterverfolgt. Ein eindeutiges Sensormodell für stickstoffverpackte Fleischproben konnte daher nicht realisiert werden.

Sauerstoffatmosphäengelagerte Proben

Es folgte die Betrachtung der sauerstoffatmosphärenverpackten Proben. (Abbildung 63). Im Auswertungsmodell wurden 13 Messreihen verwendet. Der Sensor wurde mit einem Hochtemperaturplateau von 400 °C für je 10 s betrieben. Die dazu alternierenden Niedertemperaturplateaus waren auf je 14 s eingestellt und gingen in 50 °C Schritten von 100 °C bis 300 °C. Für $n = 4$ Hauptkomponenten (bestes Gesamtverhältnis zwischen Validierung und Test) besitzt das Modell einen RMSE von 1.241 (Testdaten, siehe Anhang 8.4, Abbildung A.15) und zeigt somit eine leichte Korrelation der Sensordaten zu den $\log_{10}(\text{GKZ})$ -Daten. Dabei fällt jedoch auf, dass hier ebenfalls vor allem für die kleineren Datenbereiche von $\log_{10}(\text{GKZ}) = 3.0$ bis 5.0 die prognostizierten Daten im Vergleich zu den gemessenen Daten meistens höher

vorhergesagt werden (Abbildung 63, rechts). Die GKZ wird also überschätzt. Dies spiegelt sich ebenfalls in der zeitlichen Prognose wider (Abbildung 63, links). Für spätere Messungen nimmt dies jedoch ab und scheint sich eher in eine leichte Unterschätzung umzukehren.

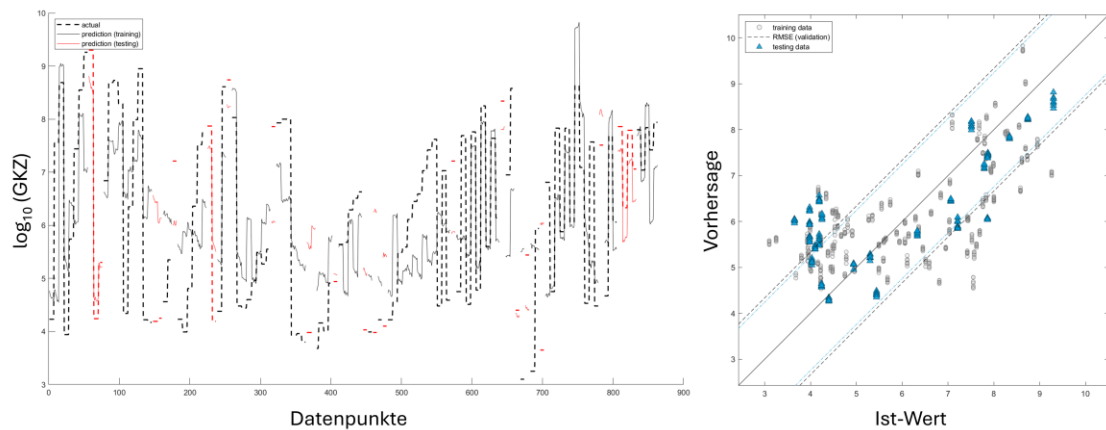


Abbildung 63: Sensormodell für sauerstoffatmosphäengelagerte Proben in der Messzelle. Links, Prognose über die Zeit mittels einer PLSR ($n = 4$ Hauptkomponenten). Rechts, Prognose der Keimzahl. Beide Abbildungen wurden mit DAV³E erstellt (Bastuck et al., 2018b). Die Proben stammen aus den Messreihen 03-16, in die Modellbildung flossen die sensitiven Schichten 0 und 1 des SGP40 Sensors ein. Als Merkmal wurde der Mittelwert gewählt.

Ein Grund dafür könnte sein, dass aus Hackfleisch eine Menge volatiler Verbindungen emittieren, auch wenn sich die Proben in einem frischen Zustand befinden. Durch das Zerwollen werden die Gewebsstrukturen zerstört, sodass flüchtige Moleküle leichter aus der Matrix in den Kopfraum übergehen können. Darüber hinaus ist die Matrix Hackfleisch sehr heterogen, da je nach Stoffwechsel oder individueller Genetik des geschlachteten Tieres unterschiedliche Metabolite vorliegen können. Da die Sensoren nur ein Summensignal messen und keine Unterscheidung einzelner Marker für bspw. die schlechter werdende Qualität zulassen, kann dadurch eine Fehleinschätzung im Modell resultieren. Da die Proben zusätzlich bei unterschiedlichen Temperaturen ($2\text{ °C} - 14\text{ °C}$) gelagert wurden, kann dies einen Einfluss auf die Entwicklung des entsprechenden Mikrobioms und auch damit auf die volatilen Verbindungen im Kopfraum ausüben. Nichtsdestotrotz ist trotz der stark heterogenen Matrix eine grundsätzliche Korrelation erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass sich die Zusammensetzung der flüchtigen Komponenten im Kopfraum mit der Alterung der Probe entsprechend stark ändert, sodass das Reaktionsverhalten der Moleküle auf der Sensoroberfläche verschieden abläuft. Das bedeutet, dass die Gassensoren grundsätzlich dazu in der Lage sind, die Fleischqualität zu beobachten.

Eine weitere, bisher noch nicht in Betracht gezogene Möglichkeit liegt jedoch auch in der Messzelle selbst begründet. So ist es unter Umständen möglich, dass das recht geringe Kammervolumen in Kombination mit dem Spülen mittels Nullluft zu einem leichten Abkühleffekt der Sensoren führt, was wiederum die Sensorreaktion beeinflusst. Dadurch könnte die Modellbildung ebenfalls beeinträchtigt sein. Im Folgenden wird daher die Entwicklung einer besseren sensorischen Analysekammer angestrebt.

6.2.2 Entwicklung einer sensorischen Analysekammer

Aufgrund der positiven ersten Ergebnisse wurde parallel zu den vorangehenden Messungen eine sensorische Analysekammer (SEAN) entwickelt. Um dabei Nachteile der bisherigen Messzelle zu vermeiden, um einzelne Messungen (einzelne Proben an einzelnen Tagen) und auch um potenzielle zukünftige Lagermessungen (eine Probe über mehrere Tage) zu ermöglichen, müssen ein paar Grundanforderungen erfüllt sein:

- Eine wählbare MAP-Atmosphäre sollte einstellbar sein.
- Verschiedene Fleischproben müssen messbar sein.
- Verschiedene Gassensoren müssen integrierbar sein.
- Eine Sichtmöglichkeit soll potenzielle optische Messungen ermöglichen.
- Die Kammer muss einfach zu reinigen und unanfällig für die Mikrobiologie sein.
- Die zu analysierende Probe muss temperiert lagerbar sein.

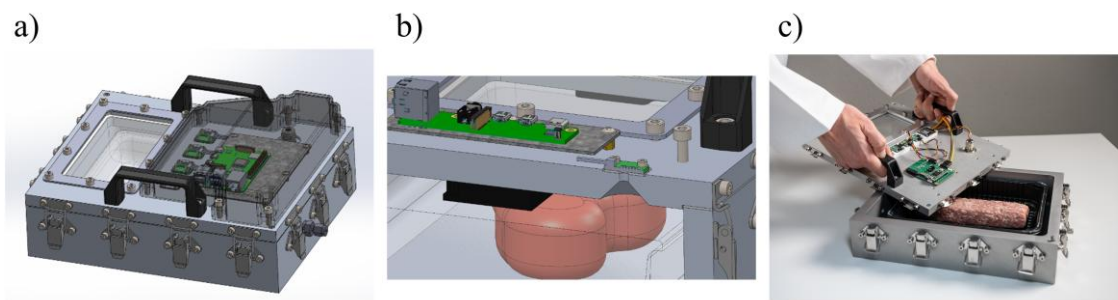


Abbildung 64: sensorischen Analysekammer (SEAN). a) Schema von SEAN; b) Ausschnitt eines Sensorsteckplatzes; c) Foto der sensorischen Analysekammer mit Fleischprobe und Sensoren. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024a), Foto ©2023 Fraunhofer IVV.

Dazu wurde eine eckige Messkammer aus Aluminium gefertigt. Diese verfügt über zwei 1/8“ Zwei-Zweiwege-Swagelokanschlüsse, um die Atmosphäre beliebig variieren können. Sie wurde so dimensioniert, dass ein handelsübliches Tray eingelegt werden kann. Es dient damit gleichzeitig dem Schutz vor aus der Probe austretendem Wasser. Zusätzlich verfügt die Messkammer über ein Sichtfenster, um potenzielle Optische Messungen durchführen zu können. Auch ist so eine humane Beobachtung der Probe in potenziellen Lagermessungen möglich. Die Dichtung erfolgte mittels extrudierten PTFE (KWO Dichtungstechnik GmbH, Deutschland). Gleichmäßig verteilte Schnellspanner sorgen für einen gleichmäßigen Anpressdruck. Zwei sich an den Ecken gegenüberliegenden Zylinderstiften sorgen für eine gleichmäßige Führung des Deckels beim Aufsetzen. Der kompakte Aufbau ermöglicht die Lagerung der Probe in einem Kühlraum o.ä., um einen gleichbleibenden Temperatureinfluss zu gewährleisten. Durch die Integration verschiedenster Sensoren, kann so ein umfassendes Bild der Gasemissionen erstellt werden. Also Sensoren wurden für die VOCs ein SGP40, ZMOD4410 und ein BME688 integriert, ein SCD41 lieferte die CO₂-Konzentrationen, ein SHT35 die Parameter Temperatur, Feuchte, Druck. Die Dichtung erfolgt mittels eines eigens dafür gefertigten PTFE-Blocks. Ein Radiallüfter (SEPA HY45T05A-830, Conrad, Deutschland) dient der einheitlichen Verteilung der Gase im Kopfraum. Ein CAD-Schema und ein Foto des realisierten Messaufbaus sind in Abbildung 64 dargestellt.

Messergebnisse

Um die Entwicklung einzelner Fleischproben mittels SEAN zu messen, wurden erneut je Messreihe gleiche Chargen aus einer Schlachtung unter kontrollierten Bedingungen verwendet. Vier einzelne Messreihen wurden mittels SEAN vermessen. Die Probenbereitstellung erfolgte auch hier vom Max-Rubner-Institut in Kulmbach. Zusätzlich wurde eine Messreihe mit Industrieproben (zwei namentlich nicht genannte Schlachtereien mit zufällig ausgewählten Proben) durchgeführt, um eine Inter-Messreihenvergleichbarkeit zu prüfen. Diese Probe wurde auf dieselbe Weise vorbereitet wie die Proben vom Max-Rubner-Institut. Um die jeweils gleiche Fleischprobe mit der Messzelle und SEAN zu messen, wurden die oben beschriebenen 20 g aus dem Tray mit der Fleischprobe entnommen. Die restliche Probe wurde im Tray etwas flachgedrückt und anschließend mittels SEAN vermessen. Der Sensor wurde dazu mit einem Hochtemperaturplateau von 350 °C für je 10 s betrieben. Die dazu alternierenden Niedertemperaturplateaus waren auf je 14 s eingestellt und gingen in 50 °C Schritten von 50 °C bis 250 °C. Für die Sensordatenauswertung wurde zunächst ebenfalls nur der SGP40 mit den Schichten 0 und 1 betrachtet, die Modellerstellung erfolgte auf die gleiche Weise (Abbildung 65).

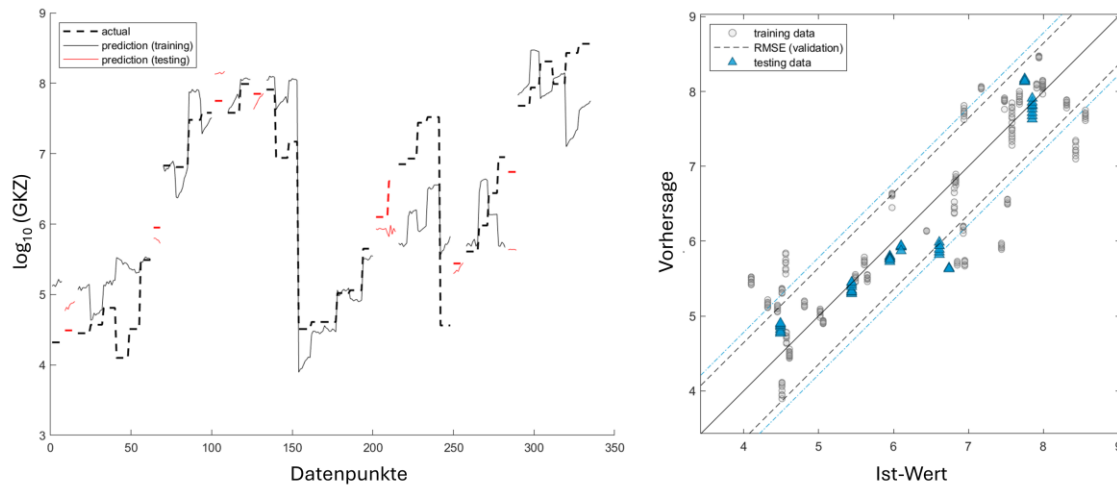


Abbildung 65: Sensormodell für sauerstoffatmosphärenlagerte Proben in der sensorischen Analysekommer (SEAN), inklusive einer Industrieprobe. Links, Prognose über die Zeit mittels einer PLSR ($n = 3$ Hauptkomponenten). Rechts, Prognose der Keimzahl. Beide Abbildungen wurden mit DAV³E erstellt (Bastuck et al., 2018b). Die Proben stammen aus den Messreihen 18-21, in die Modellbildung flossen die sensitiven Schichten 0 und 1 des SGP40 Sensors ein. Als Merkmal wurde der Mittelwert gewählt.

Um ein geeignetes Modell zu erstellen, wurde eine Regression mit $n = 3$ Hauptkomponenten durchgeführt. Dies ergab das beste Gesamtverhältnis zwischen Validierung und Test. Der RMSE der Testdaten lag bei 0.783 (siehe Anhang 8.4, Abbildung A.16). Eine Korrelation ist deutlich zu erkennen. Auch wenn einige Ausreißer immer noch vorhanden sind, kann eine Veränderung der Qualität eindeutig beobachtet werden (Abbildung 66, rechts). Die vorher beobachtete Prognose hoher Vorhersagewerte bei eigentlich geringeren Ist-Werten und die Prognose geringerer Vorhersagewerte bei eigentlich höheren Ist-Werten ist hier nicht mehr gegeben. Dabei sind hier lediglich vier unterschiedliche Messreihen eingeflossen, eine entstammt einer zufälligen Industrieprobe. Dies deutet darauf hin, dass die Änderung der Messzelle zu SEAN einen deutlichen Vorteil mit sich bringt. Auch die zeitliche Vorhersage bestätigt dies (Abbildung 66, links). Betrachtet man nur die vom MRI bereitgestellten Proben (also unter Exklusion der Industrieproben), fällt das Ergebnis ähnlich aus (Abbildung 66).

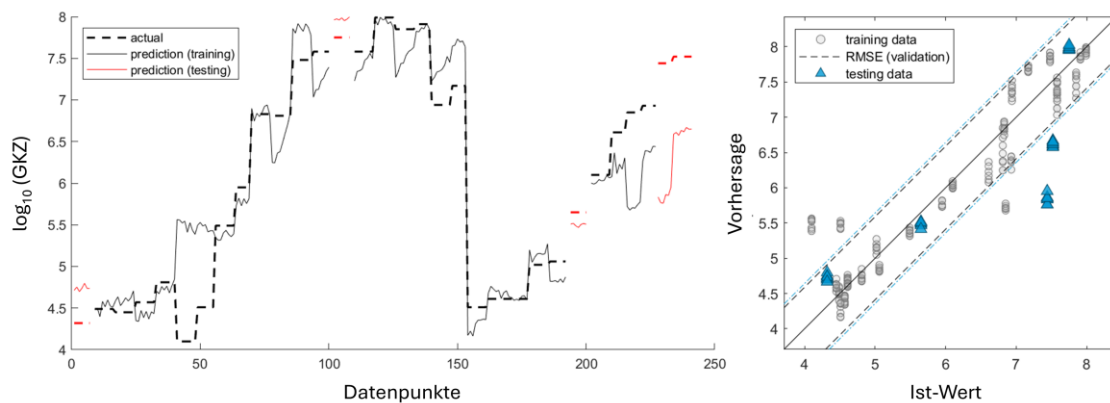


Abbildung 66: Sensormodell für sauerstoffatmosphärenbelagte Proben in der sensorischen Analysekammer (SEAN), exklusive der Industrieprobe. Links, Prognose über die Zeit mittels einer PLSR ($n = 4$ Hauptkomponenten). Rechts, Prognose der Keimzahl. Beide Abbildungen wurden mit DAV³E erstellt (Bastuck et al., 2018b). Die Proben stammen aus den Messreihen 18-20, in die Modellbildung flossen die sensitiven Schichten 0 und 1 des SGP40 Sensors ein. Als Merkmal wurde der Mittelwert gewählt.

Hier wurde ein Regressionsmodell mit $n = 4$ Hauptkomponenten erstellt, da es das beste Gesamtverhältnis zwischen Validierung und Test ergab. Es zeigt einen RMSE von 0.641 für die Testdaten (siehe Anhang 8.4, Abbildung A.17). Auch wenn hier noch einzelne Ausreißer bei den höheren Ist-Werten zu beobachten sind, ist das Modell insgesamt zuverlässiger. Ein Grund für diese Ausreißer könnte wie bereits oben geschildert die Komplexität der Matrix und die gleichzeitige Erfassung des Summensignals sein. Die Evaluation weiterer Sensoren kann daher zukünftig dazu beitragen, das Modell weiter zu verbessern.

6.2.3 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung

In diesem Kapitel sollte ein erster Demonstrator anhand eines Sensorsystems aufgebaut werden. Dazu wurde die Qualität von Hackfleischproben während der Lagerung unter verschiedenen Temperatureinflüssen beobachtet. Zunächst wurde eine einfache Messzelle mit drei Sensoren bestückt. Diese haben das Summensignal im Kopfraum über der Fleischprobe an einzelnen Messtagen gemessen. Eine Trennsäule stand hier als trennendes Element noch nicht zur Verfügung, daher wurde ein Temperaturzyklus gewählt, um die unterschiedlichen Reaktionseigenschaften einzelner chemischer Gruppen von VOCs aus dem Fleisch zu detektieren. Eine grundlegende Korrelation war dabei möglich, jedoch war diese nicht sehr gut. Eine Möglichkeit dafür kann in der komplexen Matrix Fleisch begründet sein. Je nach geschlachtetem Individuum kann durch unterschiedliche Fütterung, oder durch einen unterschiedlichen Metabolismus auch ein anderes Profil an VOCs freigesetzt werden. Zusätzlich ist die Besiedlung der Proben mit Keimen nicht immer gleich, sodass unterschiedliche Keime auch unterschiedlich zum VOC-Profil beitragen können. Eine weitere Möglichkeit für das mäßige

Abschneiden kann jedoch auch in der verwendeten Sensorkammer begründet liegen. Diese ist sehr klein gehalten, die Sensoren sind nur wenige Millimeter direkt über der Fleischprobe platziert. Der Spülvorgang vor bzw. nach der Messung kann daher in Kombination mit dem geringen Kammervolumen zu einem Abkühleffekt der Sensoroberfläche führen, was wiederum die Sensorreaktion beeinträchtigen kann. Parallel wurde daher eine sensorische Analysekammer, SEAN, als Demonstrator entwickelt, um Qualitätsmessungen während der Lagerung durchführen zu können. Das Kammervolumen war dabei auf die entsprechende Verpackungsgröße angepasst. Die Ergebnisse mit SEAN waren deutlich vielversprechender als die mit der kleinen Messzelle. Dies deutet auf einen hohen Einfluss des Kammerdesigns hin. Diese Resultate zeigen zudem, dass die Sensoren einen vielversprechenden Ansatz für die Entwicklung einer Schnellmethode für die Überwachung der Fleischqualität darstellen. Die Entwicklung von SEAN kann daher in die Kategorie der Demonstratoren im Gesamtkonzept eingeordnet werden (Abbildung 67).

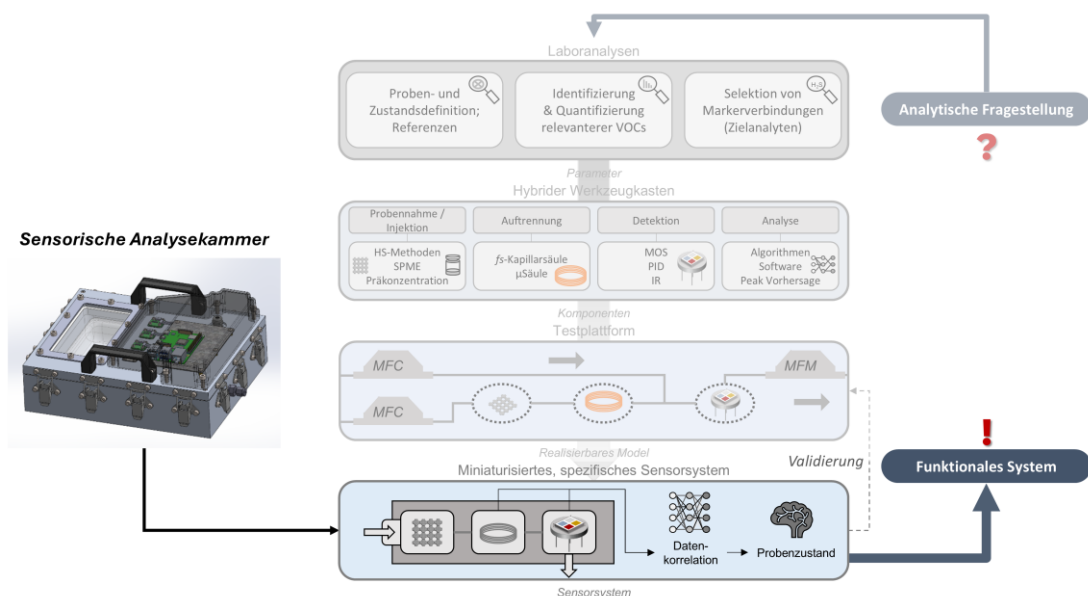


Abbildung 67: Einordnung SEAN in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung.

In Zukunft kann das System daher verbessert werden, in dem weitere Sensoren betrachtet und zur Modellerstellung hinzugezogen werden. Dies kann bspw. die Sensorantwort auf die VOC-Zusammensetzung im Kopfraum verbessern. So besitzt der SGP40 eine Schutzmembran gegen Silikate (Sensirion, 2023), die einen zusätzlichen Einfluss haben könnte, da sterisch verzweigte und größere Moleküle die Membran nicht, oder nur in geringeren Konzentrationen passieren können (Schultealbert et al., 2021; Schultealbert, 2021; Koehne et al., 2024c). So könnten potenzielle Marker einen viel zu geringen Einfluss auf die Modellerstellung haben. Durch die Entfernung der Schutzmembran, oder durch die Verwendung weiterer Sensoren kann dieser Einfluss untersucht werden. Eine weitere Möglichkeit, um vor allem einzelne, spezifische Marker zu detektieren, besteht in der Verwendung einer Trennsäule als Trennelement, anstelle des hier verwendeten temperaturzyklischen Betriebs, da eine Vielzahl an Markern in der komplexen

Matrix Fleisch auftreten können (Kosowska et al., 2017). Dazu müssen jedoch im Vorfeld spezifische Marker wie in Kapitel 4.2 beschrieben im Laborschritt identifiziert werden. Zudem steht eine detaillierte Analyse der Übertragbarkeit des Modells zwischen verschiedenen Proben mit größeren Unsicherheiten in der Probenvorbereitung wie sie im Handel vorkommen noch aus. Zusätzlich muss die Alterung des Sensorsystems in Abhängigkeit der Umgebungsparameter, wie bspw. der Betrieb in Kühlräumen zur Fleischlagerung und des erhöhten Feuchteaufkommens durch die Fleischproben untersucht werden. Durch diese Methoden kann die Genauigkeit von SEAN weiter verbessert werden. Zudem ist eine Verwendung für andere Lebensmittel in Zukunft denkbar. SEAN stellt damit einen universell einsetzbaren Demonstrator dar.

6.3 Demonstrator Ethen

Um einen weiteren Demonstrator aufzubauen, wurde in der Arbeit von Koehne et al. 2023 ein Sensorsystem als Beispiel für die Überwachung der Fruchtreife entwickelt. Bei dieser Arbeit handelt es sich um eine originale Forschungsarbeit die im *Journal of Sensors and Sensor Systems* - JSSS veröffentlicht wurde (Koehne et al., 2023). Der folgende Abschnitt (Kapitel 6.3) beruht maßgeblich auf dieser Veröffentlichung. Zum Demonstratoraufbau wurde eine manuelle Spritzeninjektionseinheit auf der Plattform an der Injektorstelle verbaut. Um eine geeignete und notwendige Trennung des Zielmarkers von potenziellen Störmarkern vorzunehmen, wurde zudem eine Trennsäule als Separationseinheit verbaut. Da eine kosteneffiziente Systemlösung eine Maßgabe war, wurde zudem auf ein Heizelement der Trennsäule verzichtet und diese unter Zuhilfenahme des TCA (Kapitel 5.2 und (Köhne et al., 2021)) isotherm mit Polystyrol verpackt bei Umgebungstemperatur von 20 °C betrieben. Als Detektionseinheit wurden zwei Sensoren in Reihe geschaltet, ein Halbleitersensor für die Detektion von VOCs und ein IR-Sensor für die Detektion von Luft-CO₂. Nachgeschaltet befand sich der MFM, um die Dichtigkeit des Gesamten Aufbaus überprüfen zu können. Eine Übersicht des Demonstratoraufbaus auf Basis der Entwicklungsplattform ist in Abbildung 68 zu sehen. Als Zielanwendung wurde die Messung von Ethen als Fruchtreifemarker untersucht. Die Grundlagen zur Fruchtreifeüberwachung sind in Kapitel 2.5 zu finden.

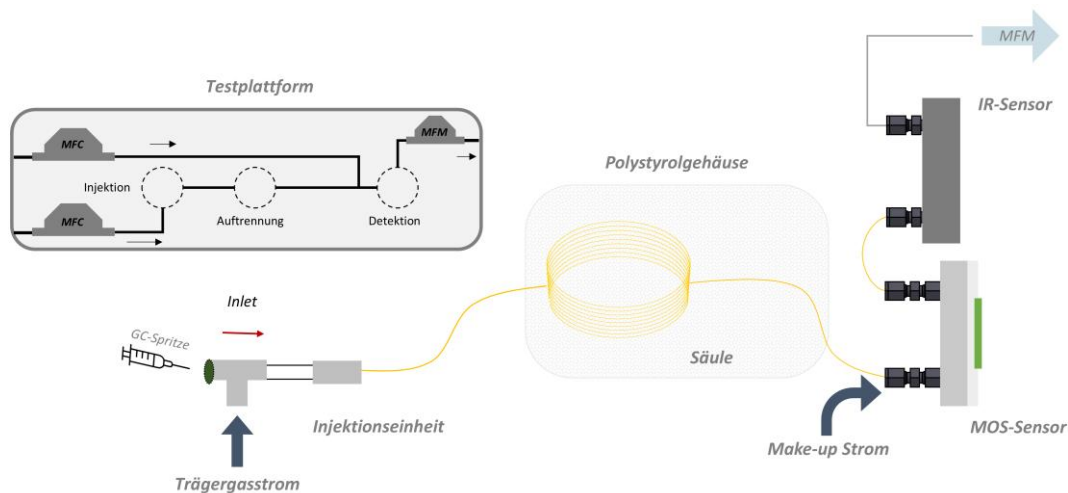


Abbildung 68: Aufbau des Ethendemonstrators. IR-Sensor = Infrarotsensor, MOS-Sensor = Metalloxid-Halbleitersensor (engl. *metal oxide semiconductor*), MFC = Massenflussregler (engl. *mass flow controller*), MFM = Massenflussmesser (engl. *mass flow meter*). Entnommen aus: (Köhne et al., 2023).

6.3.1 Demonstratoraufbau

Da das Zielgas Ethen unter Standardbedingungen ein Permanentgas ist, kann das Heizsystem der Trennsäule eingespart werden, um die Systemkosten weiter zu senken. Dadurch wird jedoch der Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Trennsäule deutlich höher, weshalb eine Kompensation der Temperatur auf die Trennsäule notwendig wird. Eine mögliche Realisierung einer solchen Kompensation besteht in der parallelen Messung eines zweiten, eindeutig detektierbaren Referenzpeaks, wie bspw. ubiquitär vorkommendes CO₂, wie Kapitel 5.2 durch den TCA realisiert. Das Verhältnis der beiden Peaks ändert sich dabei immer in Abhängigkeit der Temperatur, sodass nur über die Lage des Referenzpeaks der Peak des Zielgases bestimmt werden kann (Köhne et al., 2021). CO₂ eignet sich dabei im Besonderen, da es zusätzlich durch die Zellatmung der Früchte produziert wird und daher in erhöhter Konzentration über den Proben messbar ist. Außerdem gibt es eine Vielzahl kommerziell erhältlicher, günstiger CO₂-spezifischer Sensoren. Im Folgenden wird daher zunächst die Integration der Testplattform und notwendiger Bauteile, wie dem TCA, beschrieben. Anschließend erfolgt die Charakterisierung der GC-Säule, um die für den TCA notwendigen Sorptionsparameter zu bestimmen. Damit soll final ein Demonstrator für die Anwendung der Ethenüberwachung aufgebaut werden können.

Integration der Testplattform

Aus dem hybriden Werkzeugkasten wird eine manuelle Spritzeninjektionseinheit für die Injektion, aufgrund des Leitfadens (Kapitel 5.3) eine PLOT-Säule (GS-Q, 0.32 mm ID, Agilent Technologies, USA) für die Trennung, ein MOS-Sensor (SGP40, Sensirion, Schweiz) und ein IR-Sensor (FLOWEVO F3 series; smartGAS, Mikrosensorik GmbH, Deutschland) für die Detektion gewählt und auf der Testplattform verbaut. Die Sensoren werden mit dem MOS-Sensor an erster Stelle in Reihe hinter die Trennsäule geschaltet. Wie in Kapitel 5.1 beschrieben wurde der Sensor auf eine Aluminiumkammer mit einer PTFE-Dichtung montiert. Die Ansteuerungseinheit und das prinzipielle Design der Sensorkammer beruhen dabei auf den Arbeiten von (Baur et al., 2018b). Die Sensorkammer war über einen Make-Up Gasadapter (VICI, USA) mit der PLOT-Säule verbunden. Eine 100 mm langes Stück desaktivierte Verbindungssäule (desaktiviert mit diphenyl tetramethyldisiloxan; 0.53 mm ID; Agilent Technologies, USA) wurde zwischen den MOS-Sensor und den IR-Sensor geschaltet. Swagelok Fittinge (1/4“ und 1/8“, Swagelok, USA) wurden zum Verbinden der einzelnen Bauelemente verwendet. Bei Säulenanschlüssen wurde anstelle der Swagelokklemmringe Graphitferrule (VICI, USA) zum Abdichten genutzt. Als Trägergas wurde ein Strom von Stickstoff mit 3 sccm eingestellt, als Make-Up Gas wurde ein Strom aus synthetischer Luft mit 10 sccm eingestellt. Er dient der Versorgung des MOS-Sensors mit Sauerstoff und erhöht die Durchflussgeschwindigkeit der Analyten durch die Sensorkammern und soll so den Einfluss des Totvolumens verringern. Um die isothermen Messbedingungen zu realisieren, wurde die PLOT-Säule in eine Polystyrolschaum-Box (Länge: 325 mm; Breite: 265 mm, Höhe: 200 mm; wand- und Deckeldicke: 44 mm) eingebaut.

Für die gesamten Messungen wurde der Sensor bei einer statischen Temperatur von 400 °C betrieben. Der SGP40 verfügt über vier unterschiedliche Sensorschichten (die Schichten 0-3) und liefert daher vier verschiedene Signale. Dabei wurde Schicht 3 für alle weiteren Betrachtung gewählt, da sie bei einer Betrachtung der Rohsignale die deutlichsten Signale auch in der Störgasmessung zeigte (siehe Anhang 8.5, Abbildung A.18). Die genaue Zusammensetzung der Sensorschichten ist dabei nicht vom Hersteller veröffentlicht. Nach dem Datenblatt ist das Sensorsignal jedoch direkt proportional zum logarithmierten Widerstand des Sensors, was auf ein n-typisches Verhalten des halbleitenden Materials hindeutet (Sensirion, 2023). Dies bedeutet, dass reduzierende Gase wie Ethen auf der Sensoroberfläche reagieren, was zu einer Elektronenverarmung auf der Sensoroberfläche und damit zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führt. Daher ist die Schicht zwei aufgrund des deutlichen Signalverhaltens für Ethen besonders geeignet. Potenzielle Verzögerungseffekte in der Retentionszeit aufgrund der Schutzmembran (siehe auch Kapitel 4.3) wurden nicht beachtet, da die vermessenen Gase allesamt äußerst kleine Moleküle sind. Zur Betrachtung der Chromatogramme wurde das Rohsignal der Schicht 2 mit dem Rohsignal des IR-Sensors verglichen.

Charakterisierung der GC-Säule

Um eine Temperaturkompensation zu realisieren, wird der TCA aus dem hybriden Werkzeugkasten gewählt und auf der Testplattform integriert. Wie in Kapitel 5.2 und in (Köhne et al., 2021) beschrieben muss dazu die gewählte Trennsäule für den TCA im Vorfeld mit Ethen als Testgas und CO₂ als Referenzgas auf einem konventionellen GC charakterisiert werden. Dabei werden die Säulenspezifischen Parameter S und H bestimmt. Dazu wurden 100 µL/L Ethen mittels einer Gasdichten Spritze (Hamilton, gastight, 100 µL, USA) in eine Gasmesszelle (4 L, Glas) injiziert und mittels eines Magnetrührers mit Segel (Plastik, 50 x 50 mm) bei 1200 rpm für 10 min gleichmäßig verteilt. Luft-CO₂ (400 ppm) reichte aus, sodass kein zusätzliches Referenzgas hinzugefügt wurde. Die Charakterisierung erfolgte an einem GC (Fisons Instruments, GC 8000 series) mit *pulsed discharge detector* (PDD; VICI – Valco Instruments Co. Inc., USA), einem Probenvolumen von 5 mL und Helium als Trägergas (55 kPa/8 psi Eingangsdruck).

Zur Auswertung der Daten wurde die Software Chromeleon (Version 7.2.10, Thermo Scientific, USA) verwendet. Die Charakterisierungsmessungen wurden in Triplets isotherm bei 32 °C (Minimaltemperatur des GCs), 35 °C und in 5 °C-Schritten bis 50 °C durchgeführt (Tabelle 28). Die theoretische Totzeit wurde dabei über den Eingangsdruck und das Totvolumen der Trennsäule (Gl 2) mittels der Hagen–Poiseuille Gleichung (Gl 18) bestimmt (siehe Kapitel 5.2). Dabei wurde der Mittelwert der einzelnen Retentionszeiten von Ethen und CO₂ bei den entsprechenden Temperaturen genutzt, um den Logarithmus des Verteilungskoeffizienten $\ln(K)$ zu berechnen. Diese wurden gegen die inverse Temperatur aufgetragen, um den van 't Hoff Plot zu erstellen (Abbildung 69).

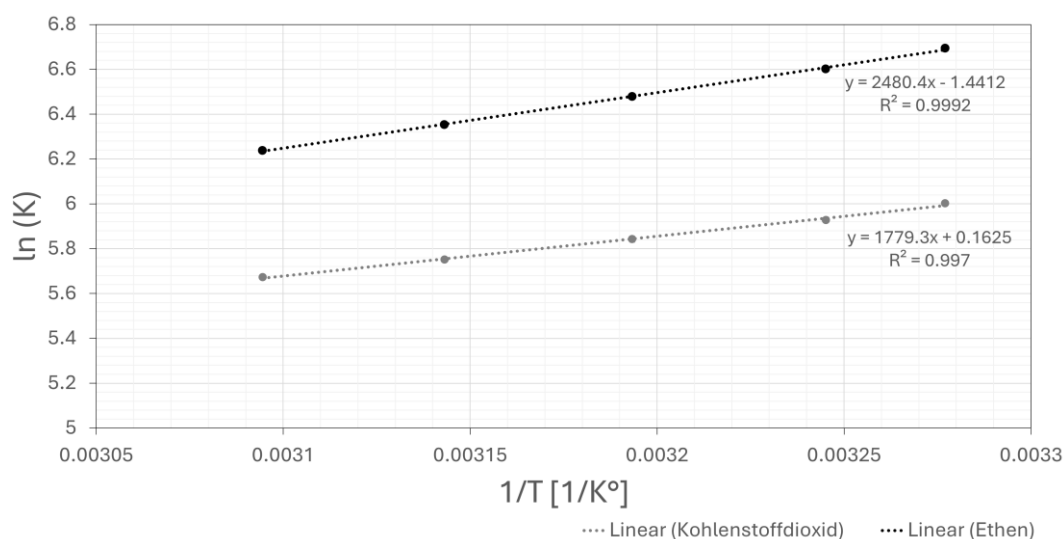


Abbildung 69: van't Hoff Plot der Säulencharakterisierungsmessung. Entnommen aus: (Koehe et al., 2023).

Tabelle 28: Retentionszeiten der Säulencharakterisierung. Entnommen aus: (Koehne et al., 2023).

Temperatur [°C]	Temperatur [°K]	$t_r \text{ CO}_2$ [min]	$t'_r \text{ CO}_2$ [min]	$t_r \text{ Ethen}$ [min]	$t'_r \text{ Ethen}$ [min]
32	305.15	3.388	1.708	5.085	3.405
32	305.15	3.377	1.697	5.072	3.392
32	305.15	3.373	1.693	5.063	3.383
35	308.15	3.245	1.565	4.760	3.080
35	308.15	3.253	1.573	4.768	3.088
35	308.15	3.270	1.590	4.793	3.113
40	313.15	3.110	1.430	4.392	2.712
40	313.15	3.128	1.448	4.415	2.735
40	313.15	3.148	1.468	4.438	2.758
45	318.15	3.005	1.325	4.095	2.415
45	318.15	3.000	1.320	4.090	2.410
45	318.15	3.002	1.322	4.093	2.413
50	323.15	2.892	1.212	3.817	2.137
50	323.15	2.905	1.225	3.832	2.152
50	323.15	2.910	1.230	3.842	2.162

Die Steigung der jeweiligen Geraden und der zugehörige Ordinatenabschnitt wurden genutzt, um die Sorptionsparameter H und S nach Kapitel 5.2 für jedes Gas zu berechnen. Die berechneten Entropien betrugen $\Delta S_{\text{Ethen}}^0 - 11.982 \frac{J}{\text{mol K}}$ und $\Delta S_{\text{CO}_2}^0 1.351 \frac{J}{\text{mol K}}$. die berechneten Enthalpien betrugen $\Delta H_{\text{Ethen}}^0 20.622 \frac{kJ}{\text{mol}}$ und $\Delta H_{\text{CO}_2}^0 14.792 \frac{kJ}{\text{mol}}$. Da die Entropie als Ordinatenabschnitt der linearen Gleichung betrachtet wird, muss theoretisch der gesamte Temperaturbereich ab 0 °K berücksichtigt werden. Da Messungen in diesem Bereich jedoch nur sehr schwer durchführbar sind und den Aufwand nicht gerechtfertigten, kann die Entropie hier als grobe mathematische Näherung betrachtet werden (siehe auch Kapitel 5.2.2).

6.3.2 Demonstratormessungen

Die Testgasgemische von einmal Ethen in Umgebungsluft und einmal Störgasen mit Ethen in Umgebungsluft wurden in der Gasmesszelle vorbereitet. Dazu wurden für die Ethenmessung 400 µL Ethen in die 4 L Gasmesszelle geleitet und mittels des Segel-Magnetrührers bei 1200 rpm für 10 min gleichmäßig verteilt. Für die Störgasmessung wurden 9.5 mL des Störgasgemisches

(siehe Tabelle 24, Kapitel 5.2.5) in die Gasmesszelle geleitet und mittels des Segel-Magnetrührers bei 1200 rpm für 10 min durchmischt. In beiden Fällen wurden zusätzlich 2 mL reines CO₂ vor der Durchmischung mit hinzugegeben. Dies soll das CO₂-Level im Gas erhöhen und simuliert dadurch zum einen die Respiration der Früchte, zum anderen wird so ein CO₂- Peak deutlich, da der Demonstrator mit synthetischer Luft betrieben wurde und daher ein Grundrauschen an 400 ppm CO₂ immer zu detektieren ist. Mittels einer gasdichten Spritze (Hamilton gastight, 2 mL, USA) wurden anschließend 150 µL der Gasmesszelle entnommen und über eine Septumseinheit in den Demonstrator injiziert. Die Sensormessungen wurden in beiden Fällen je 1 min nach Injektion gestartet. Alle Messungen wurden je dreimal pro Tag an drei verschiedenen Tagen wiederholt. Die in zuvor bestimmten Sorptionsparameter wurden anschließend genutzt, um den Ethen-Peak mittels des TCAs zu bestimmen. Die dazu notwendigen Totzeiten des Demonstrators wurden über den Fluss und die entsprechenden Totvolumina der einzelnen Bauteile nach (Gl 35) bestimmt:

$$t_0 = \frac{V_0}{F} \quad (35)$$

Das gesamte Totvolumen ergibt sich aus dem Totvolumen der Trennsäule und der Verbindungseinheiten (3 mL/min) und dem Totvolumen des Detektors (13 mL/min), die aufgrund des Make-Up-Gases mit unterschiedlichen Massenflüssen durchströmt sind. Eine Übersicht über die entsprechenden Bauteile und deren Flussraten, sowie Totvolumina und daraus berechnet deren Totzeiten ist daher in Tabelle 29 zu finden.

Tabelle 29: Berechnete Totvolumina des Demonstrators unter Berücksichtigung der Flussraten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2023).

Bauteil	Flussrate [ml/min]	Totvolumina [ml]	Totzeiten [min]
Liner / Säule / Make-Up Adapter	3	2.611	0.870
Detektionskammer (SGP 40)	13	0.529	0.041
Detektionskammer (Flow EVO)	13	6.776	0.521
Gesamt	- ^a	9.916	1.432

^ader Gesamtfluss ist spezifisch in den einzelnen Bauteilen und kann daher nicht aufaddiert werden.

Ethen-Luftmessungen

Ein aus der Ethen-Luftmessung entstandenes Chromatogramm (Messung Nummer 7) ist in Abbildung 70 dargestellt. Die schwarze Kurve bildet dabei den Verlauf des SGP40s ab und stellt somit die VOC-Messung dar (hier nur Ethen im Gasgemisch). Die graue Kurve bildet den IR-Sensor und somit die CO₂-Konzentration ab. Die beiden Sensorsignale wurden anhand des Zeitstempels in einem Chromatogramm zusammen dargestellt und zur besseren Übersicht aneinandergelagert. Die jeweiligen Totzeiten (0.911 min für die VOC-Signale und 1.432 min für CO₂) wurden ebenfalls eingezeichnet. Diese unterscheiden sich, da die beiden Sensoren in Reihe geschaltet waren. Die gemessene Bruttoretentionszeit von CO₂ lag bei 2.675 min, die Nettoretentionszeit bei 1.243 min. Die gemessene Bruttoretentionszeit von Ethen lag bei 3.090 min, die Nettoretentionszeit bei 2.179 min. Die jeweils einzelnen gemessenen Bruttoretentionszeiten von CO₂ und Ethen und die dazugehörige TCA-Prognose der Retentionszeit von Ethen sind in Tabelle 30 dargestellt. Die mittlere gemessene Ethenretentionszeit beträgt 3.031 min, die mittlere Prognostizierte Retentionszeit beträgt 3.683 min.

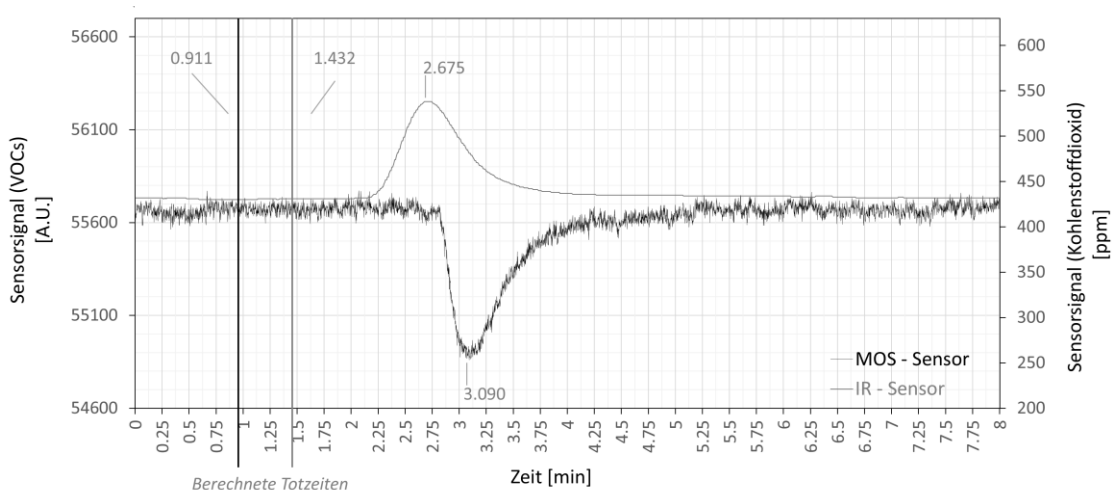


Abbildung 70: Chromatogramm der Ethen/Luft Messung. Entnommen aus: (Koehe et al., 2023).

Es fällt auf, dass die gemessene Retentionszeit von Ethen nicht mit der Prognose übereinstimmt (Tabelle 30). Die Abweichungen der berechneten zu den gemessenen Bruttoretentionszeiten wurden bestimmt und zusätzlich eingetragen. Dabei fällt auf, dass die Abweichungen selbst zwischen 0.533 min und 0.759 min lagen. Die berechnete mittlere Abweichung lag bei 0.652 min. Eine mögliche Ursache dieser Abweichung kann in den berechneten Totvolumina (Tabelle 29) liegen. Diese beruhen auf den Angaben der Hersteller der einzelnen Bauteile. Dabei ist es jedoch möglich, dass das tatsächliche Totvolumen aufgrund von Fertigungstoleranzen vom theoretischen Totvolumen abweicht und sich dies für die einzelnen Teile aufsummiert. Auch kann eine Ungenauigkeit in der Massenstromberechnung zu solchen Abweichungen beitragen. Eine exakte

Ursache konnte hier nicht identifiziert werden und muss zukünftig angegangen werden. Nichtsdestotrotz kann die Abweichung als systemspezifisch betrachtet werden und muss für zukünftige Prognosen dieses Systems berücksichtigt werden. Daher wurde für die weitere Messung der systemspezifische Korrekturterm $\gamma = 0.652$ min hinzugefügt.

Tabelle 30: Gemessene und prognostizierte Ethen Retentionszeiten mit entsprechender Abweichung. Entnommen aus: (Koehne et al., 2023).

Messung	Messwert tr CO ₂ [min]	Prognosewert tr ethene [min]	Messwert tr ethene [min]	Abweichung [min]
1	2.625	3.697	2.938	0.759
2	2.600	3.616	2.952	0.664
3	2.592	3.590	3.035	0.555
4	2.667	3.835	3.115	0.720
5	2.625	3.697	3.020	0.677
6	2.583	3.562	3.027	0.535
7	2.675	3.861	3.090	0.771
8	2.617	3.671	3.042	0.629
9	2.600	3.616	3.058	0.558

Des Weiteren fällt auf, dass die Peakbreite des Sensor-GCs trotz des verwendeten Make-Up-Stromes von 10 sccm deutlich höher ist (~60 s) als die Peakbreite im GC-PDD (~10 s). Der Einfluss der Trennsäule kann dabei vernachlässigt werden, da es sich in beiden Systemen um exakt dieselbe Trennsäule handelt. Eine mögliche Ursache könnte daher im hohen Totvolumen der Konnektoren im System und der Küvette des IR-Sensors liegen. Die hohen Totvolumina führen dabei aufgrund einer langsameren Durchströmung der Bauteile zu einer Peakverbreiterung. Ein entweder höherer Strom an Trägergas oder Make-Up-Gas kann dieses Problem ebenso wie eine Verringerung der Totvolumina der einzelnen Bauteile bspw. durch den Einsatz maßgefertigter Konnektoren zukünftig beheben. Eine weitere mögliche Ursache gerade für das VOC-Signal kann im Ansprechverhalten des Sensors selbst liegen. Um dies zu überprüfen, kann man entweder zukünftig die Ratenkonstanten des hier verwendeten Sensors messen und ggf. die Oberflächentemperatur des Sensors optimieren, oder einen anderen VOC-Sensor mit schnellerem Rücklaufen verbauen (Brieger et al., 2022; Koehne et al., 2025).

Störgasmessung

Ein aus den Störgasmessungen entstandenes Chromatogramm (Beispiel aus Messung Nummer 7) ist in Abbildung 71 dargestellt. Die schwarze Kurve bildet hier ebenfalls das Signal des SGP40-VOC-Sensors und damit die Peaks der Störgase und des Ethens ab. Die graue Messkurve bildet erneut das Signal des IR-Sensors und damit die CO₂-Konzentration ab. Auch hier wurden die beiden Sensorsignale anhand des Zeitstempels in einem Chromatogramm zusammen dargestellt und zur besseren Übersicht aneinandergelegt und mit den jeweiligen Totzeiten (0.911 min für die VOC-Signale und 1,432 min für CO₂) markiert. Im VOC-Signal sind drei Peaks zu erkennen. Der erste Peak liegt bei einer Bruttoretentionszeit von 1,680 min und einer Nettoretentionszeit von 0.769 min. Der zweite Peak liegt bei einer Bruttoretentionszeit von 3.133 min und einer Nettoretentionszeit von 2.222 min. Der dritte Peak liegt bei einer Bruttoretentionszeit von 3.625 min und einer Nettoretentionszeit von 2.714 min. Im IR-Signal ist ein Peak bei 2.675 min zu erkennen. Eine Übersicht aller Retentionszeiten der einzelnen Messungen ist in Tabelle 31 zu finden.

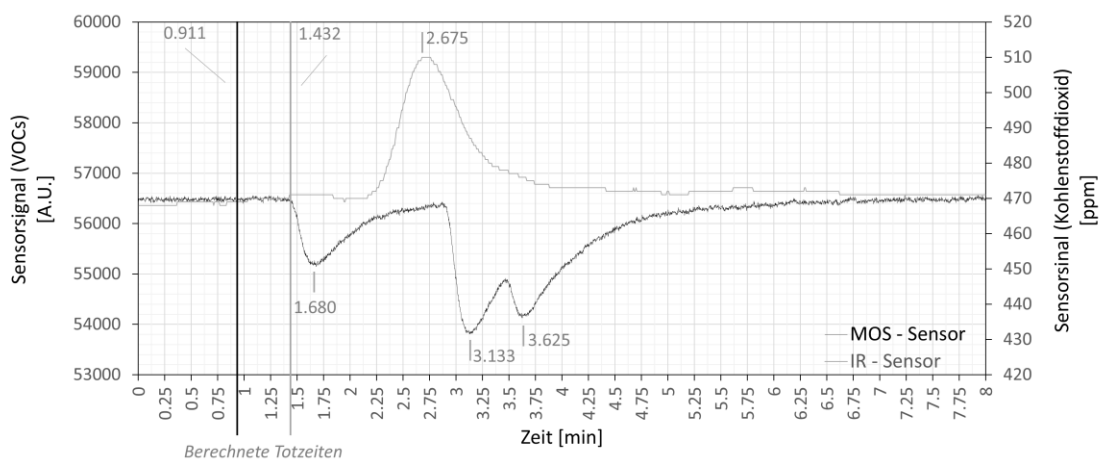


Abbildung 71: Chromatogramm der Störgasmessung. Entnommen aus: (Koehne et al., 2023).

Zunächst fällt auch hier auf, dass die Peakbreiten des Sensor-GCs (~60 s) im Vergleich zum GC-PDD (hier ~10 s; siehe Kapitel 5.2) deutlich höher sind. Die Ursache wird genau wie bei der ersten Messung an den hohen Totvolumina (vor allem in der Küvette des IR-Sensors und in den Konnektoren) und an den Ratenkonstanten des VOC-Sensors liegen. Dennoch lassen sich im Signal des VOC-Sensors einzelne Peaks unterscheiden. Die Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Störgasen kann durch einen Vergleich mit dem Benutzerhandbuch des Herstellers Agilent Technologies der PLOT-Säule erfolgen. Demnach sollte der Sensor ein Signal für Methan, Ethan, Ethen und Ethin liefern. Störgase aus der Mischung wie Helium, Stickstoff und zusätzliches CO₂ ausgeschlossen werden, da sie auf den Sensoroberflächen nicht reagieren. Ethin liegt auf der PLOT-Säule zwischen Ethen und Ethan. Da die Ethinkonzentration viel geringer ist als die Ethan- und Ethenkonzentration (siehe Kapitel 5.2.5, Tabelle 24), ist der Ethin-Peak hier

möglicherweise nicht sichtbar, weil er sich mit anderen Peaks überschneidet. Infolgedessen sind hier nur Methan, Ethen und Ethan zu sehen. Der erste Peak kann daher vermutlich nach den PLOT-Säuleneigenschaften des Herstellers Methan zugeordnet werden. Der zweite Peak kann vermutlich nach den Herstellerangaben und den Konzentrationen der Störgasmischung Ethen zugeordnet werden und der dritte Peak kann vermutlich Ethan zugeordnet werden (Agilent Technologies, 2022).

Die gemessenen Ethen-Retentionszeiten wurden mit den berechneten Retentionszeiten und den berechneten und um den Korrekturterm aus der vorherigen Messung angepassten Retentionszeiten verglichen. Die mit dem TCA berechneten Retentionszeiten weichen wieder von den gemessenen Retentionszeiten von Peak zwei, dem vermeintlichen Ethen-Peak, ab. Bei einer mittleren berechneten Retentionszeit von 3.751 min und einer mittleren gemessenen Retentionszeit von 3.093 min beträgt die mittlere Abweichung 0.658 min und liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung wie in der vorhergehenden Messung.

Tabelle 31: berechnete und prognostizierte Retentionszeiten mit systemspezifischem Korrekturterm aus der Störgasmessung. Entnommen aus: (Koehne et al., 2023).

Messung	tr CO ₂ [min] (gemessen)	tr Ethen [min] (berechnet)	tr Ethen Kor. [min] (berechnet mit Kor.)	Peak 1 [min] (gemessen)	Peak 2 [min] (gemessen)	Peak 3 [min] (gemessen)	Abweichung zu Peak 2 mit Kor. [min]
1	2.608	3.642	2.990	1.608	3.002	3.460	0.012
2	2.592	3.590	2.938	1.648	3.008	3.457	0.070
3	2.417	3.044	2.392	1.643	2.963	3.447	0.571
4	2.625	3.697	3.045	1.707	3.097	3.567	0.052
5	2.642	3.753	3.101	1.675	3.072	3.488	0.029
6	2.658	3.805	3.153	1.663	3.080	3.555	0.073
7	2.675	3.861	3.209	1.680	3.133	3.625	0.076
8	2.833	4.397	3.745	1.723	3.317	3.852	0.428
9	2.708	3.971	3.319	1.687	3.168	3.690	0.151

Wenn man daher nun den systemspezifischen Korrekturterm γ mit in den TCA einfließen lässt, erhält man eine Vorhersage, die den Retentionszeiten von Peak zwei entspricht. Die mittlere berechnete Retentionszeit liegt dann bei 3.099 min, die mittlere gemessene Retentionszeit liegt bei 3.093 min. Die Differenz der beiden mittleren Peaks liegt damit bei lediglich 0.006 min. Die durchschnittliche Abweichung der berechneten Retentionszeit von der gemessenen Retentionszeit liegt bei 0.162 min (Tabelle 31).

Es fällt jedoch auf, dass die Abweichungen für die Messungen drei und acht deutlich stärker sind als die Abweichungen der übrigen Messungen. So beträgt die Abweichung für Messung drei

0.571 min und für Messung acht 0.428 min und damit mehr als doppelt so viel, wie die anderen Abweichungen. Diese starken Abweichungen fallen auch bei den gemessenen CO₂-Retentionszeiten auf, die für diese beiden Messungen gegenüber den übrigen Werten sehr stark schwanken. Für Messung drei beträgt der Wert 2.417 min und für Messung acht 2.833 min, bei einer mittleren Retentionszeit des CO₂'s von 2.640 min. Es scheint also eine Art Überkompensation vorzuliegen, bei der die Kompensation stärker ist als etwaige zugrundeliegende physikalische Effekte. Da diese Werte als Grundlage für die Retentionszeitberechnung im TCA herangenommen werden, kann bereits ein kleinerer Fehler bei der CO₂-Retentionszeit zu einer größeren Abweichung in der Peakprognose führen. Zukünftig sind daher weitergehende Untersuchungen erforderlich, um solche Überkompensationseffekte bei kleinen CO₂-Retentionszeitfehlern zu vermeiden und den Algorithmus entsprechend anpassen zu können.

Nichtsdestotrotz kann mithilfe des TCA die Retentionszeit des Zielanalyten Ethen vorhergesagt werden. Es kann sogar eine Unterscheidung von Ethen zu Ethan und Methan im Sensorsystem getroffen werden, da die retentionszeitgebenden Peakspitzen eindeutig getrennt sind. Dazu muss im TCA lediglich ein systemspezifischer Korrekturterm berücksichtigt werden, der die einzelnen Totvolumina des Systems im Gesamten korrigiert. Für weitere Anwendungen sollte daher (Gl 36) verwendet werden.

$$t'_{rE} = \frac{V_S}{v} \exp. \left(\left[\ln \left(t'_{rc} \frac{\vartheta}{V_S} \right) - \frac{\Delta S_C^0}{R} \right] \frac{\Delta H_E^0}{\Delta H_C^0} + \frac{\Delta S_E^0}{R} \right) - \gamma \quad (36)$$

Zukünftig kann für weitere Anwendungen also in einem zweischrittigen Ansatz zunächst eine Trennsäule charakterisiert werden, um die säulenspezifischen Sorptionsparameter zu bestimmen und anschließend der systemspezifische Korrekturterm des Demonstrators bestimmt werden.

6.3.3 Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung

Um einen Demonstrator aus dem Werkzeugkasten und der Plattform zusammen aufzubauen und die grundsätzliche Machbarkeit aufzuzeigen, wurde in dieser Arbeit als Beispiel ein Sensorsystem für die Überwachung der Fruchtreife entwickelt (Koehne et al., 2023). Dabei wurde eine Kombination aus zwei Sensoren, dem TCA und einer PLOT-Säule gewählt, um einen möglichst kostengünstigen Aufbau zu realisieren. Der TCA ermöglicht im Zusammenspiel mit dem IR-Sensor und CO₂ als Referenzgas ein Einsparen des GC-Ofens. Dazu wurden die Sensoren in Reihe hinter die in Polystyrol eingehauste PLOT-Säule geschaltet und mit einem Stickstoffstrom als

Trärgas und einem Luftstrom aus synthetischer Luft als Make-Up-Gas versorgt. Die Polystyroleinhausung sorgte dabei für eine isotherme Operabilität der Messung. Mit einer Charakterisierung der Trennsäule an einem GC-PDD System konnten die Sorptionsparameter bestimmt werden, die für den TCA und damit für die Kompensation notwendig sind. So wurde aufgrund der CO₂-Retentionszeit die Ethenretentionszeit prognostiziert.

Dabei trat eine regelmäßige Abweichung der gemessenen Retentionszeit von der prognostizierten Retentionszeit auf, weshalb ein systemspezifischer Korrekturterm notwendig war. Dieser wird vermutlich aufgrund von Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Totzeit über die Totvolumina und die Massenflüsse durch die einzelnen Bauteile notwendig. Unter Einbezug des systemspezifischen Korrekturterms war es dann möglich, Ethen in einer Störgasmischung zu detektieren und die Retentionszeiten trotz einzelner Überkompensationen vorherzusagen. Damit war es alles in allem möglich, einen Demonstrator auf Basis kommerziell erhältlicher und günstiger Bauteile für das spezifische Anwendungsbeispiel der Ethen- und damit der Fruchtreifeüberwachung zu entwickeln. So konnte die Realisierung eines Demonstrators unter Zuhilfenahme des Werkzeugkastens für einen spezifischen Anwendungsfall erfolgreich gezeigt werden. Dies stellt einen essenziellen Baustein in dem Gesamtkonzept für eine generalisierbare Entwicklung applikationsspezifischer Sensorsystem dar und umfasst die Schritte der Plattformnutzung und des Systemaufbaus (Abbildung 72).

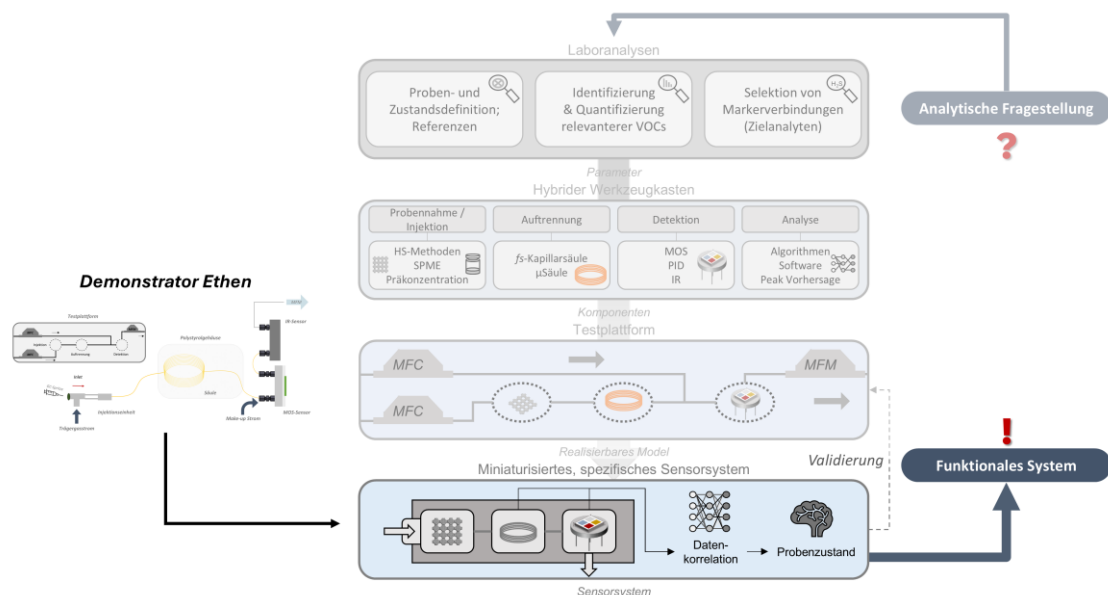


Abbildung 72: Einordnung des Ethendemonstrators in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung.

Zukünftig muss eine genauere mathematische Modellierung der Totzeit erfolgen, um den systemspezifischen Korrekturterm im Idealfall überflüssig werden zu lassen. Eine weitere Möglichkeit, das System zukünftig zu verbessern, besteht in der Reduktion der Totvolumina.

Neben dem dadurch geringer werdenden Einfluss auf die Peakprognose wird die Ansprechzeit geringer und dadurch der Peak schmaler. Dies dürfte vor allem auf den CO₂-Sensor zutreffen, da die Küvette (ca. 10 cm Länge; vgl. Flow Evo3) sehr groß ist und zu entsprechenden Verzögerungen führt. Ggf. kann ein PAS-Sensor hier eine bessere Alternative darstellen. Für den VOC-Sensor kann ebenfalls eine bessere Auflösung erreicht werden, indem die Totvolumina der Bauteile wie bspw. der Konnektoren verringert werden. Hier kann jedoch auch der Einfluss der Sensortemperatur auf die Ratenkonstanten untersucht werden, da bei geringerer Temperatur ggf. ein schnelleres Rücklaufen möglich ist. Eine weitere Möglichkeit die Auftrennung zu verbessern, besteht in einer nachgeschalteten Signalverarbeitung (Eberheim, 2003; Drix et al., 2021). Eine dadurch realisierte bessere Auflösung kann dann sogar dazu beitragen, die Säulenlänge zu verringern werden, um auf diese Art weiter Material einzusparen. Zusätzlich muss zukünftig der Effekt der Überkompensation bei stark schwankenden CO₂-Retentionszeiten genauer betrachtet und berücksichtigt werden. Weitere Messungen mit verringertem systemischen Totvolumen, anderen Make-Up-Strom-Konnektoren und ggf. anderen Säulentypen können zukünftig dazu beitragen, diese Faktoren zu verbessern. Bis dies gelöst ist, ist noch eine zweistufige Herangehensweise notwendig, bei der eine Charakterisierung der Trennsäule und ein systemspezifischer Korrekturterm notwendig sind.

Dieser Ansatz kann nun nicht nur für Ethen verwendet werden, sondern theoretisch auf alle Permanentgase ausgeweitet werden und so für ein breites Spektrum an Anwendungen zum Einsatz kommen. Dabei kann bspw. auch CO₂ als Referenzgas durch ein anderes, spezifisch detektierbares Gas ersetzt werden und so möglicherweise sogar der zweite Sensor komplett eingespart werden. Das Referenzgas muss dabei lediglich zwei Kriterien erfüllen. Erstens sollte die Retentionszeit auf der gewählten Trennsäule in etwa in einer ähnlichen Größenordnung liegen, wie die Retentionszeit des Zielgases, um sehr lange Messabläufe zu vermeiden. Gleichzeitig muss eine Ko-Elution ausgeschlossen sein. Zweitens muss das Referenzgas spezifische Detektionsmerkmale aufweisen und so eindeutig erkennbar sein. Diese Detektionsmerkmale können entweder im Sensorsignal selbst zu finden sein (wie bspw. eine charakteristische Steigung, oder Signalintensität), oder aber durch eine Art Filtersystem (wie bspw. H₂ bei siloxanbesetzten Sensoroberflächen, (Schultealbert et al., 2021) realisiert werden. Dies würde nicht nur einen zweiten Sensor einsparen, sondern zusätzlich das Problem mit den Totvolumina verringern.

6.4 Fazit

Kapitel 6 bezog sich auf den dritten und vierten Abschnitt des Entwicklungskonzeptes für GC-Sensorsysteme, der Testplattform und dem Aufbau möglicher Demonstratoren. Das Ziel der beiden Abschnitte lag dabei auf der Realisierbarkeit einer schnellen Zusammenstellung für neue GC-Sensorsysteme. Durch die Auswahl einzelner Komponenten aus dem Werkzeugkasten in Kapitel 5 sollte so ein Demonstrator zusammengestellt und getestet werden können. So haben bspw. Schütze und Kollegen eine grundlegende Arbeit für die Auswahl geeigneter MOS-Sensoren erstellt (Schütze et al., 2017). Allerdings wird hier die GC als zusätzliche Trenneinheit nicht berücksichtigt. Zampolli und Kollegen haben eine Arbeit zum Aufbau einer Plattform für GC-Systeme veröffentlicht (Zampolli et al., 2019; Zampolli et al., 2020). Dabei fokussieren sie sich allerdings auf MEMS-Bauteile und die elektronische Integration, lassen so anderen Bauteile aber außen vor. Auch wenn die MEMS-Bauteile gerade durch ihre geringe Größe und geringe Energieaufnahme Vorteile ausweisen, sind Sie aufgrund ihrer Herstellungskosten bislang limitiert und haben nur eine geringe Verbreitung in der Analytik (Azzouz et al., 2018). Daher wurde hier zunächst eine Testplattform auf Basis der MFC-basierten GMAs entworfen (siehe Kapitel 2.3.1) und aus Nutzenplatten gefertigt. Sie ist das Grundgerüst einer GC und kann verschiedenste Parameter, wie Trägergasart und -geschwindigkeit imitieren. Durch die Verwendung der Nutzenplatten bietet die hier präsentierte Testplattform den Vorteil nicht nur MEMS-Bauteile, sondern sämtliche nur denkbare Bauteile in verschiedensten Größen verwenden zu können.

Anschließend wurde die Testplattform genutzt, um anhand von Anwendungsbeispielen Demonstratoren aufzubauen. Zunächst wurde dazu ein System für die Überwachung der Fleischqualität entworfen. Die Detektion erfolgte direkt im Kopfraum über den Fleischproben, ein separate Injektionseinheit war daher nicht notwendig. Um dennoch eine Unterscheidbarkeit der Fleischzustände detektieren zu können wurde das Sauerwald-Baur Modell (Baur et al., 2015) als Quasi-Trenneinheit gewählt. Eine zunächst verwendete Messzelle konnte die Qualitäten nur unzureichend unterscheiden, weshalb eine sensorische Analysekammer (SEAN) aufgebaut und getestet wurde. Dieser gelang es Modelle für die Fleischqualität anhand der als Referenz genutzten Gesamtkeimzahl (MRI-Daten) zu entwickeln. Eine zukünftige Verbesserung des Modells hinsichtlich der Übertragbarkeit zwischen verschiedenen Proben unter realen Bedingungen sowie hinsichtlich der Alterung des Sensorsystems durch den Einfluss der Temperatur und der aus den Fleischproben austretenden Feuchtigkeit kann die Genauigkeit weiter verbessern und SEAN universell einsetzbar gestalten.

Um einen weiteren Demonstrator mit einem gänzlich anderen Anwendungsfall aufzubauen wurde ein System für die Überwachung der Fruchtreife und damit für die Überwachung des Phytohormons Ethen gewählt. Dazu wurde der im Werkzeugkasten entwickelte TCA (Kapitel 5.2) für das Permanentgas Ethen gewählt, um die Säulenheizung einsparen und durch thermisch

isolierende Umhausung ersetzen zu können. Die verwendete PLOT-Säule eignet sich nach dem Entscheidungsbaum (Kapitel 5.3) zudem für Sensoren, da die Siloxanfreisetzung aufgrund der stationären Phase hier besonders gering ist (Agilent Technologies, 2022). Zudem konnte ein Sensor mit einer Schutzmembran verwendet werden, da Ethen äußerst klein ist und somit die Membran ohne sterische Hinderung passieren kann. Im Vergleich zu den bisherigen Messsystemen konnte damit ein Demonstrator zur Messung von Ethen aufgebaut werden, der gänzlich ohne Säulenheizung auskommt (Bauersfeld et al., 2011; Lucklum et al., 2015). Dieses Prinzip lässt sich dabei auch auf andere Bauteile wie bspw. die von Janssen und Kollegen genutzten MEMS-Säulen ausweiten.

Final konnten so auf Basis der Testplattform zwei Demonstratoren aufgebaut und untersucht werden. Durch die flexible Gestaltung der Testplattform sind eine Vielzahl weiterer Aufbauten von Demonstratoren möglich. Durch den zukünftigen Einbau einer Befeuchtungseinheit oder das Anschließen einer GMA könnten zeitgleich viele weitere Parameter wie bspw. Störgase für einzelne Aufbauten untersucht werden. Damit lässt sich die Testplattform und Ihre Möglichkeit des Demonstratorzusammenbaus als Grundlage für die Entwicklung neuer GC-Sensorsysteme erfolgreich einsetzen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Kostengünstige gaschromatographische Systeme könnten die Nische der Produktzustandsuntersuchung in preissensitiven Märkten füllen. Bspw. könnten solche Systeme in der Überwachung von Lebensmittelqualitäten, in der Sicherheitstechnik, oder in der Kontrolle von Produktionsprozessen und Produktzuständen allgemein eingesetzt werden (siehe Kapitel 1). Kommerziell werden solche Systeme bisher jedoch kaum angeboten (siehe Kapitel 2.4.5). Dies liegt zum einen am Ziel industrieller Anbieter, mit einem einzelnen Messsystem einen möglichst breiten Markt abzudecken. Aufgrund von Mobilitäts- und Kostengründen kann dabei jedoch nicht die gleiche analytische Leistungsfähigkeit wie bei konventionellen, laborgestützten Messsystemen erreicht werden. Zum anderen werden in der bisherigen akademischen Entwicklung individuelle Einzellösungen für einen Anwendungsfall entwickelt, wie in der Übersicht in Kapitel 2.4 dargestellt. So konnten 29 Publikationen mit Einzellösungen für verschiedene Anwendungsgebiete gefunden werden (Tabelle 4-8). Dadurch steigen jedoch die Entwicklungskosten (je Anwendung), was die Verfügbarkeit dieser Systeme insbesondere für Nischenanwendungen einschränkt. In beiden Fällen fehlt ein systemischer Ansatz, der eine applikationsspezifische Entwicklung in kurzer Zeit und zu geringen Kosten erlaubt. Der Ansatz muss dabei so flexibel gestaltet sein, dass ein System unabhängig der Art der Applikation entwickelt werden kann. Dadurch wird zusätzlich eine breite Marktabdeckung erzielt (siehe Kapitel 2.6). Die Entwicklung eines solchen Ansatzes wurde daher als zentrale Forschungsfrage in dieser Arbeit definiert.

Grundsätzlich bauen die Messsysteme der gefundenen Publikationen auf strukturell ähnlichen Grundprinzipien auf (siehe Abbildung 5, Kapitel 2.6). Daher ließ sich daraus ein allgemeines, systematisiertes Entwicklungskonzept für applikationsspezifische GC-Sensorsysteme bzw. Gasmesssysteme ableiten. Es besteht aus vier Schritten:

- (1) einer effizienten Beschreibung der Messaufgabe mit Hilfe einer zielgerichteten Laboranalytik (Kapitel 3.1),
- (2) einem Werkzeugkasten für die Auswahl der passenden Bauteile entsprechend der Zielanalyten (Kapitel 3.2),
- (3) einer alle GC-Funktionen imitierenden Testplattform (Kapitel 3.3)
- (4) und dem Aufbau, Testen bzw. Validieren eines anhand einer spezifischen Fragestellung entwickelten Demonstrators (siehe Kapitel 3.4 und (Zeh et al., 2022a)).

Dieses Konzept wurde anschließend anhand konkreter Anwendungsbeispiele (Kapitel 2.5) realisiert und getestet. Der Fokus der verwendeten Detektoren lag dabei auf den MOS-Sensoren, da diese besonders klein, kostengünstig und kommerziell in großer Stückzahl verfügbar sind, sowie eine äußerst hohe Sensitivität aufweisen und breitbandig auf eine Vielzahl an

unterschiedlichen VOCs reagieren. Weitere miniaturisierte und/oder tragbare Systeme, wie bspw. mit einem PID gekoppelt GCs wurden aufgrund der recht hohen Preise der Detektoren in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

Zunächst wurde für die effiziente Beschreibung der Messaufgaben eine zielgerichtete Laboranalytik entworfen. Dazu konnte eine Referenzierung bereits existierender Sensorsysteme erarbeitet werden, sodass eine Kausalitätsprüfung der Korrelation eines Produktzustandes und der gemessenen Sensorantwort möglich ist (siehe auch Kapitel 2.2.2 und (Boeker, 2014; Koehne et al., 2024b)). Parallel wurde für die Neuentwicklung von Sensorsystemen eine ausführliche Methode mit entsprechenden Referenzmessungen entworfen und anhand des Beispiels einer Rohmilchanalyse getestet (Köhne et al., 2022; Koehne et al., 2024c). Außerdem konnte mittels des GC-SOMSA Systems eine kompakte Analytik vor allem auch für geruchsaktive Verbindungen aufgebaut werden (Koehne et al., 2025). Der Einbau eines ODPs parallel zu einem MS und einer Sensorkammer mit äußerst geringem Totvolumen ermöglichte dabei die Charakterisierung einzelner Sensoren auf geruchsaktive Komponenten, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Systemen (vgl. auch Kapitel 2.3.2 und Kapitel 4.3.4). Insgesamt kann damit eine schnelle Identifikation von relevanten Zielanalyten durchgeführt werden.

Für den Aufbau eines Werkzeugkastens wurden zunächst einige grundlegende Baueinheiten gesammelt. So konnten Sensorkammern für verschiedenste Anwendungen auf Basis literaturbekannter Systeme (Baur et al., 2015; Baur et al., 2018a, 2018b) zusammengestellt werden. Auch konnte ein Temperaturkompensationsalgorithmus für die Auftrennung von Permanentgasen bei unbeheizter Trennsäule entwickelt und getestet werden (Köhne et al., 2021). Darüber hinaus wurde eine weiterführende Anforderungsanalyse für den Aufbau von Injektormodulen, Filtersystemen und für die optimale Säulenauswahl erstellt (Kapitel 5.3).

Der Aufbau einer allgemeinen, alle GC-Funktionen imitierenden Basisplattform erfolgte anhand des Grundprinzips von GMAs (Kapitel 2.3.1, Abbildung 3) mittels MFCs und MFMs und diente so dem Aufbau und Testen aller möglichen Demonstratoren (Kapitel 6.1). Zunächst wurde dazu ein simpler Aufbau am Beispiel der Überwachung von Fleischqualitäten gewählt und erfolgreich getestet. Die Trennleistung wurde dabei jedoch noch nicht mittels einer Trennsäule realisiert, sondern erfolgte mittels des temperaturzyklischen Betriebs (siehe Kapitel 6.2 und (Koehne et al., 2024a)). Ein *fs*-Kapillarsäulen integriertes System für die Überwachung der Furchtreife konnte abschließend unter Einbezug des TCA realisiert und erfolgreich getestet werden (Kapitel 6.3 und (Koehne et al., 2023)). Damit wurden für alle vier Schritte des Konzeptes Arbeiten erfolgreich durchgeführt, und für zukünftige Entwickler von GC-Sensorsystemen eine Anleitung mit entsprechenden Grundbausteinen konzipiert.

Die hier erzielten Ergebnisse sind aufgrund ihrer direkten Umsetzbarkeit vielversprechend für die Entwicklung neuer GC-Sensorsysteme. Trotzdem sind zukünftig weitere Arbeiten notwendig, um das Konzept im Gesamten wirkungsvoller zu gestalten. Dies liegt vor allem an der offenen Natur des zweiten Schrittes, dem Werkzeugkasten. Dieser ist bewusst so offen angelegt, dass immer neue Bauteile hinzugefügt werden können. Das ermöglicht eine Systemkonzeptionierung auf dem jeweils neusten Stand der Technik bei zunehmender Vielfältigkeit. Gleichzeitig gibt es dadurch viele Möglichkeiten, den Werkzeugkasten zu füllen. Je mehr Arbeiten zukünftig hinzugenommen werden, desto umfangreicher und damit wirkungsvoller wird der Werkzeugkasten.

Darüber hinaus gibt es noch einen Forschungsbedarf an Injektormodulen. Diese sind bisher kaum kommerziell erhältlich. In der Literatur lassen sich vor allem System mit einer Präkonzentrationseinheit finden (siehe Kapitel 2 und Abbildung 6). Je nach Analysebedarf sind ggf. auch andere Injektions- bzw. Probenaufgabemethoden relevant (Kapitel 5.3.1). Außerdem könnte zukünftig die Auswahl und der Aufbau der Trennsäulen weiter optimiert werden. So kann bspw. eine Kapillarsäule auf das jeweils mindestens notwendige Maß entsprechend gekürzt, oder durch gepackte Alternativen ersetzt werden. Die hier vorgestellten Arbeiten sind daher eine Basis für weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet.

Nichtsdestotrotz konnte demonstriert werden, dass Systementwicklungen für verschiedene Anwendungsbereiche bereits möglich sind (Kapitel 6). Aus diesen funktionierenden Systemen kann zukünftig ein Prototyp durch einen potenziellen Auftraggeber/Lizenznehmer in kurzer Zeit zusammengebaut werden und eine Messung im Anwenderumfeld ermöglichen. Applikationsspezifische Entwicklungen sind somit strukturierter, zeitsparender und allgemein anwendbar und damit deutlich im Kostenvorteil gegenüber den bisher existierenden jeweiligen Einzellösungen (Kapitel 2.4). Gleichzeitig sind sie spezifisch auf eine Anwendung hin maßgeschneidert und somit im Vorteil gegenüber den breit aufgestellten bisherigen kommerziellen Lösungen (Kapitel 2.4.5). Langfristig kann das dazu beitragen, dass kleine analytische Systeme die Marktnische der *in-line* und *on-line* Überwachung und Bewertung von Produktzuständen bzw. Produktionsprozessen erschließen und eine kostengünstige Analytik auch dort zugänglich machen, wo bisher aus ökonomischen Gründen keine kontinuierliche Analytik möglich war.

8. Anhang

8.1 Ergänzende Hintergrundinformationen zu Gasmischanlagen (Kapitel 2.3.1)

Im Folgenden ist eine kurze Zusammenstellung zu den eher selteneren ventilbasierten und kapillarbasierten GMAs gegeben.

Ventilbasierte Gasmischanlagen

Ein einfaches, aber eher inakkurates System besteht aus ventilbasierten GMAs (Tabelle A1). Dabei wird die gewünschte Zielgasmischung durch Zudosieren des Zielmoleküls mittels eines Ventils in einen Trägergasstrom hergestellt (Bultman et al., 1967). Auch gab es ein System, bei dem eine Gasbombe evakuiert und durch eine zeitliche Schaltung der Ventile mit einer Zielgasmischung wieder gefüllt wurde (DeGrazio et al., 1968). Ebenfalls möglich ist eine gepulste Variation einzelner Gaskomponenten mit anschließender Glättung der Pulse in einer Art Reservoir (Palayiwa et al., 1986). Eine Sensorkammer, bestehend aus zwei Kammern, die mittels Ventile mit temperiertem Trägergas aus einem Bubbler zugeführt wird, ermöglichten Harvey et al. zudem eine kontrollierte Luftfeuchtigkeit. Die Mischung erfolgte hier noch mittels manueller Gasinjektion (Harvey et al., 1989).

Tabelle A1: Übersicht von Veröffentlichungen ventilbasierter Gasmischanlagen.

Publikation	Anwendung	Beschreibung
(Bultman et al., 1967)	CO ₂ Regulation für Pflanzenwachstum	• 2 Gase (Flaschenversorgung) • Spezielle Mischkammer (Gasbombe) aus gebogenem Kupferrohr • Kontinuierliche Bereitstellung variabler CO₂ Konzentrationen
(DeGrazio et al., 1968)	Vergleich (Qualitätsbestimmung) kommerzieller Gasmischungen	• Evakuierung eines Mischsystems Gasbombe) durch Vakuumpumpen und Einlass der (2) Zielgase mittels Ventilschaltung und Druckmessung.
(Palayiwa et al., 1986)	Herstellung von Narkosegasen (Anästhesie).	• 2 Gase werden über gepulste Magnetventile zusammengespeist (Pulsrate = Mischverhältnis). • Eine zylindrische Stoßdämpferkammer glättet den Gasstrom anschließend.
(Harvey et al., 1989)	Sensorcharakterisierung	• Trockene Kompressorluft wird via eines Bubblers befeuchtet und in die Sensorkammer geleitet. • Die Sensorkammer ist hier gleich der Mischkammer, Zielgase werden über eine Injektionseinheit zugegeben.

Kapillarbasierte Gasmischanlagen

Ein weiteres System zum Aufbau von GMAs besteht in der Verwendung von Kapillaren mit definierten Flussraten (McKelvey et al., 1957). Durch einen definierten Eingangsdruck und die bekannten Größenordnungen der verwendeten Kapillare kann der resultierende Zielfluss über die Hagen-Poiseuille Gleichung (Gl 18, Kapitel 4) berechnet und angepasst werden (Richter et al., 2013; Bastuck et al., 2018a; Koehne et al., 2024c). Durch die Verwendung permeabler Kapillaren kann mithilfe der Temperatur die Diffusionsrate beeinflusst und so die Gaskonzentration eingestellt werden. Meist werden hierzu eigene Permeationsöfen verbaut, die auch mehr als ein Permeationsröhrchen beherbergen können (Pascale et al., 2017). Daneben gibt es auch Mischformen, die zusätzlich zu den Permeationskapillaren bereits MFCs benutzen, um einen konstanten Trägergasfluss (Martin et al., 2012), oder Feuchtigkeitsstrom zuzuführen (Röck et al., 2010). Oft werden hier auch Gasmischkammern verbaut, um einen einheitlichen Zielgasstrom zu gewährleisten (Tabelle A2).

Tabelle A2: Übersicht von Veröffentlichungen kapillarbasierter Gasmischanlagen.

Publikation	Anwendung	Beschreibung
(McKelvey et al., 1957)	Testgasgenerierung aus flüssigen Quellen	• Befüllung eines Rundkolbens mit der Zielflüssigkeit und exakte Temperierung über ein Wasserbad • Verbinden des Kolbens durch eine Diffusionskapillare mit einem Mischkolben
(Röck et al., 2010)	Formaldehydmessungen	• 4 MFCs regeln den Gasstrom • Bubbler für Befeuchtung des Stroms • Permeationsröhrchen für gezielte Diffusion des Zielstoffes in den Trägergasstrom
(Martin et al., 2012)	Verdünnung für Permeationsmischungen	• Gasversorgung via 1 MFC mit zwei gleichen Kapillaren • Gleichartiger Switch zwischen reinem Trägergas und Zielgas (aus einem Permeationsofen). • Spezielle Gasmischkammer nachgeschaltet, um Turbulenzen im Gasstrom durch den Switch auszugleichen • 1 Gas für eine Einheit (theoretisch sind mehrere Einheiten möglich).
(Richter et al., 2013)	Testgas- und Kalibriergas-generierung in ppb	• Berechneter Gasfluss und eine Flussrestriktion sorgen bei einer eingestellten Temperatur (via Verdampfungsdruck der jeweiligen Substanz für Zielgasgemisch. • Gasmischkammer für einheitlich gemischtes Zielgas • Befeuchtungseinheit (kommerziell via MFC)
(Pascale et al., 2017)	Tragbare GMA für die Innenraumluft-Qualitätskontrolle	• Permeationsofen mit fünf Permeationsröhrchen und entsprechenden Zielsubstanzen. • MFCs für Verdünnungsstufen (2) und Mischverhältnis mit dem Analytgasstrom

8.2 Ergänzende Informationen zur ausführlichen Analytik (Kapitel 4.2)

Einzelkonzentrationen der PTR-MS Messungen

In der folgenden Tabelle A3 sind die einzelnen gemittelten Messwerte der PTR-MS Messung der Gutmilchproben und der Schlechtmilchproben aus Abbildung 16 (Kapitel 4.2.2) dargestellt.

Tabelle A3: Mit dem PTR-MS gemessene Konzentrationen in ppb der Marker bzw. deren Fragmente (F) in Quintetts für jede Milchprobe mit Mittelwerten (MW) und Standardabweichungen (engl. *standard deviation*, SD). Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

Sample	m/z 47.049 Ethanol		m/z 57.070 Hexan-1-ol (F)		m/z 61.028 Essigsäure		m/z 71.086 3-Methylbutan-1-ol & Pentan-1-ol (F)		m/z 89.060 Ethylacetat	
	MW [ppb]	SD [ppb]	MW [ppb]	SD [ppb]	MW [ppb]	SD [ppb]	MW [ppb]	SD [ppb]	MW [ppb]	SD [ppb]
Luft	112.4	0.0	-	-	4.7 ^a	0.0	-	-	-	-
Gutmilch 1 (20 sccm)	48.6 ^a	3.5	56.7 ^a	2.5	34.4	4.0	17.6 ^a	2.7	18.4 ^a	1.7
Gutmilch 1 (50 sccm)	39.2 ^{a,b}	9.4	47.2 ^a	8.1	66.9	14.8	-	-	-	-
Gutmilch 1 (65 sccm)	461.1	29.2	74.4 ^a	8.4	43.4	2.8	69.1 ^a	4.8	597.1	16.2
Gutmilch 2 (65 sccm)	132.1	6.6	73.9 ^a	3.2	31.3	0.6	49.7 ^a	3.3	93.6	6.5
Gutmilch 3 (65 sccm)	61.7 ^a	9.2	52.4 ^{a,b}	6.2	25.9	1.8	-	-	25.8 ^a	3.7
Gutmilch 4 (65 sccm)	107.7 ^a	3.5	145.2 ^a	7.2	34.0	1.1	43.9 ^a	2.2	56.3 ^a	3.7
Gutmilch 5 (65 sccm)	60.6 ^a	2.8	55.8 ^a	7.8	37.2	0.8	24.8 ^{a,b}	1.3	18.6 ^a	1.9
Gutmilch 6 (65 sccm)	32.1 ^a	6.2	59.0 ^a	4.5	33.2	2.7	27.1 ^{a,b}	-	13.4 ^a	2.2
Schlechtmilch 1 (20 sccm)	272.5	14.0	548.6	24.6	39.1	20.4	140.8	4.3	69.3	2.1
Schlechtmilch 1 (50 sccm)	256.8 ^a	17.4	509.6	22.3	31.9	4.1	135.3 ^a	10.3	67.7 ^a	3.9
Schlechtmilch 2 (65 sccm)	116.8	7.4	112.1 ^a	16.5	32.4	2.1	44.1 ^a	4.1	79.7	4.0
Schlechtmilch 3 (65 sccm)	63.2 ^a	9.9	89.2 ^a	10.1	25.0	1.7	31.0 ^a	2.1	39.2 ^a	4.0
Schlechtmilch 4 (65 sccm)	62.6 ^a	8.2	75.9 ^a	9.4	205.1	3.6	27.8 ^a	2.0	80.4	3.9

^amindestens eine Messung der fünffachen Bestimmung lag unterhalb des LOQ (engl. *limit of quantification*, Quantifizierungslimit)

^bmindestens eine Messung der fünffachen Bestimmung lag unterhalb des LOD (engl. *limit of detection*, Detektionslimit) und wurde daher nicht berücksichtigt

- Werte wurden nicht berücksichtigt, da alle Werte unterhalb des LOD lagen

sccm = standard Kubikzentimeter (engl. *standard cubic centimeter*)

Sensorsignalantworten des SGP40 auf Milchmarker

Sensorsignalantwort aller vier Sensorschichten des SGP40 für die weiteren gewählten Marker Ethanol, Ethylacetat und Essigsäure (Abbildung A1).

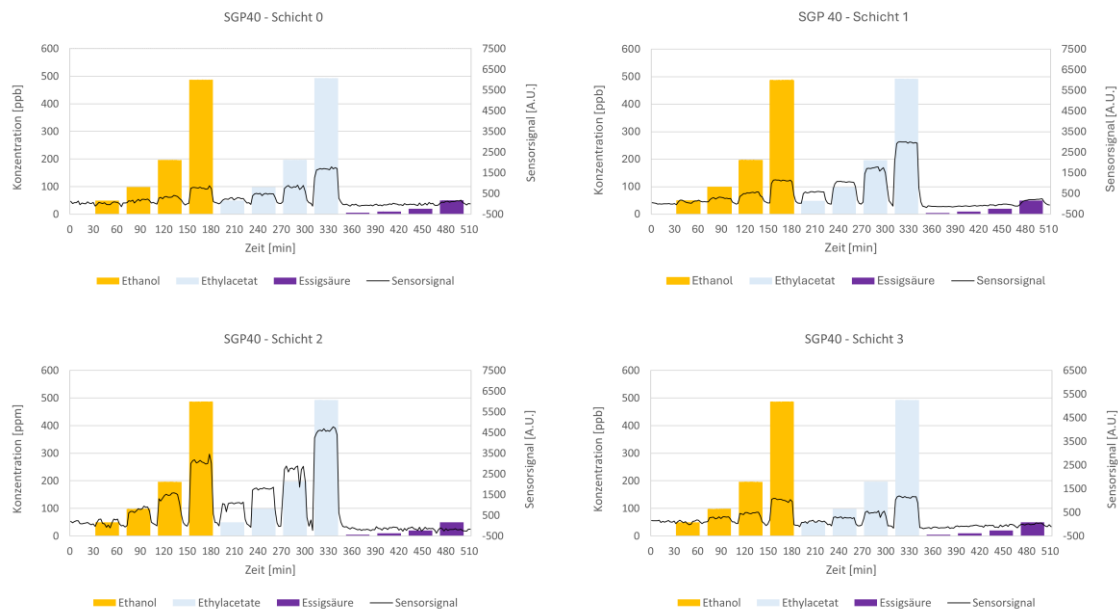
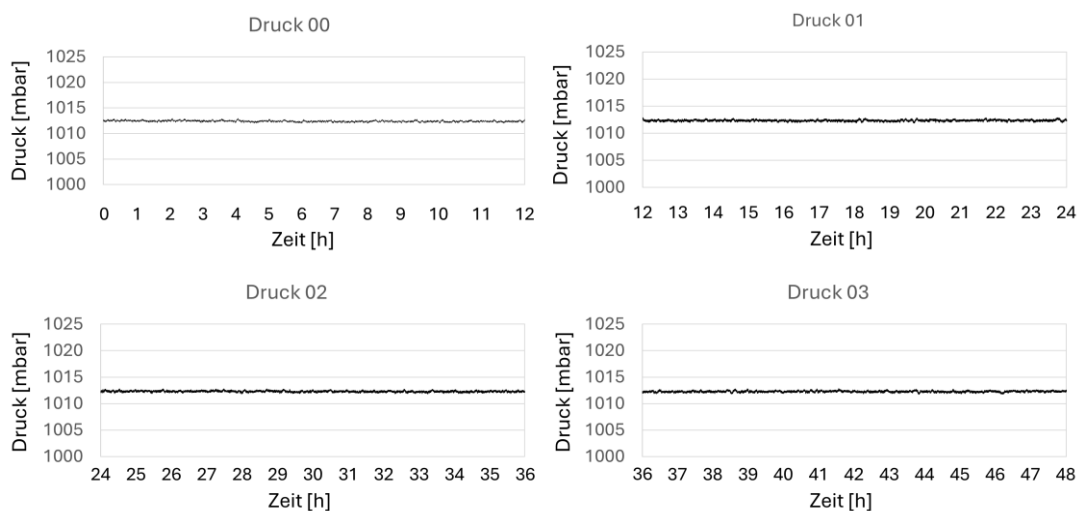


Abbildung A.1: Vergleich der einzelnen Sensorschichten des SGP40 für die drei weiteren Marker Ethanol, Ethylacetat und Essigsäure; siehe auch Kapitel 4.2. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

Messungen der Umweltparameter über die gesamte Versuchszeit

Messung des BME688 zur Überwachung der Umweltparameter Temperatur, Feuchte und Druck (Abbildung A2 – A4).



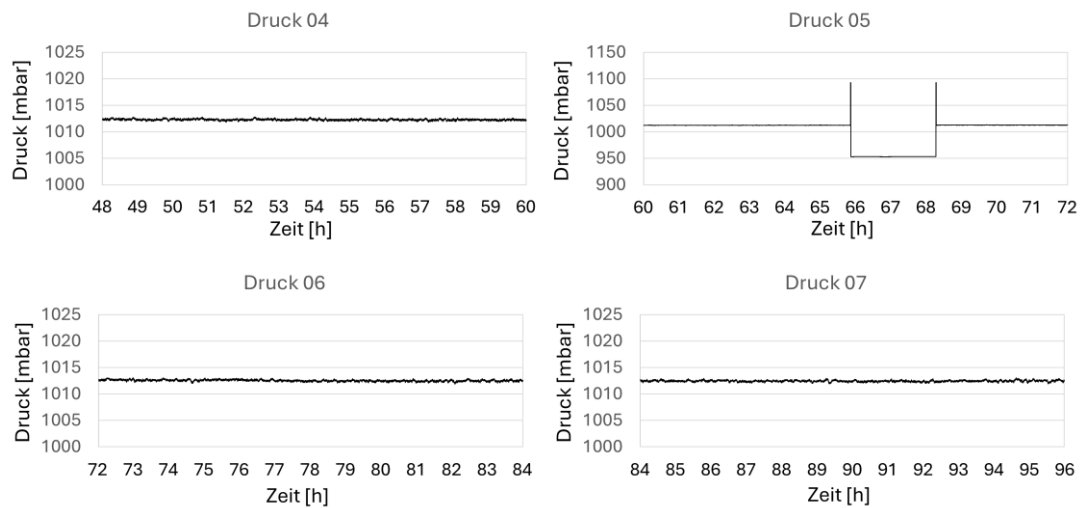


Abbildung A.2: Druckmessung über die gesamte Versuchszeit. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

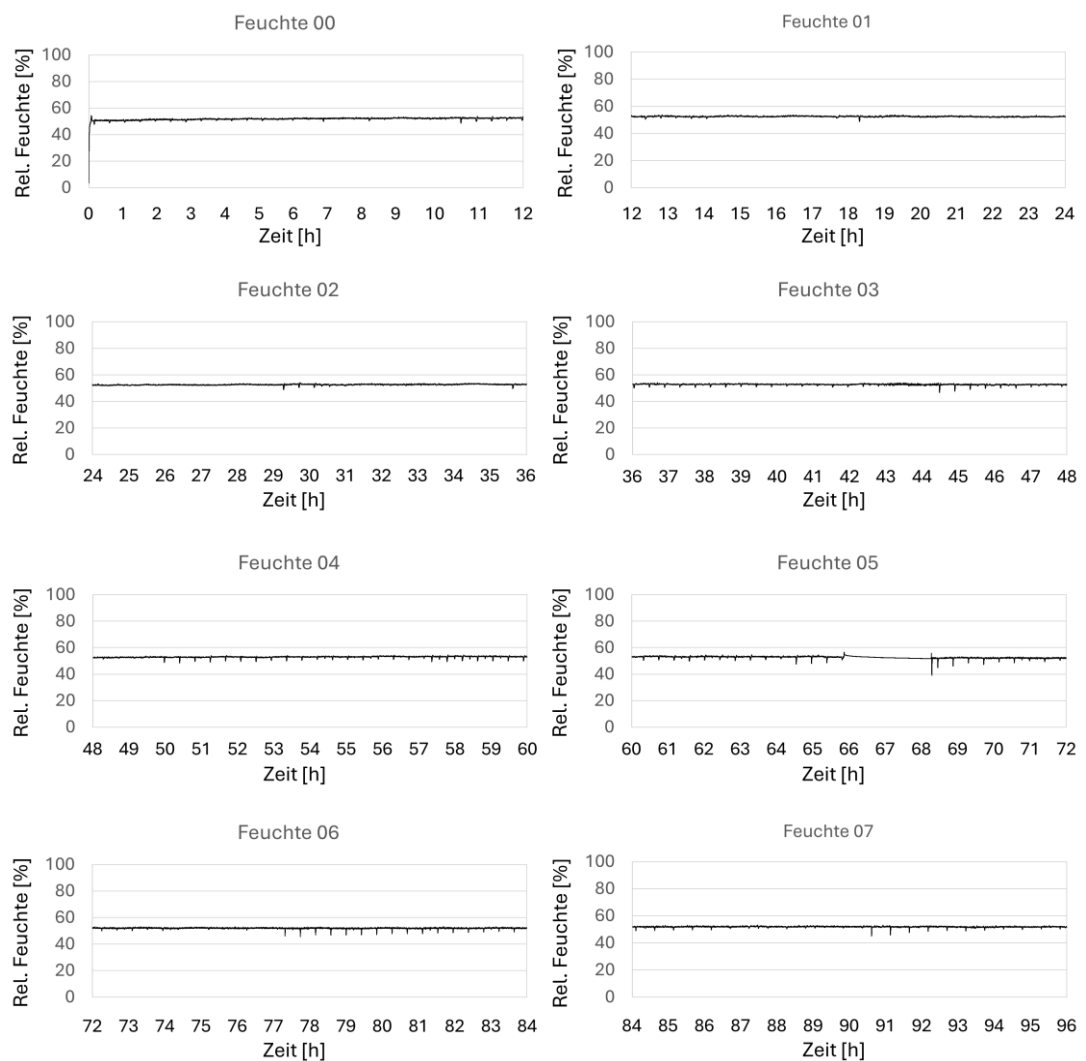


Abbildung A.3: Feuchtemessung über die gesamte Versuchszeit. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

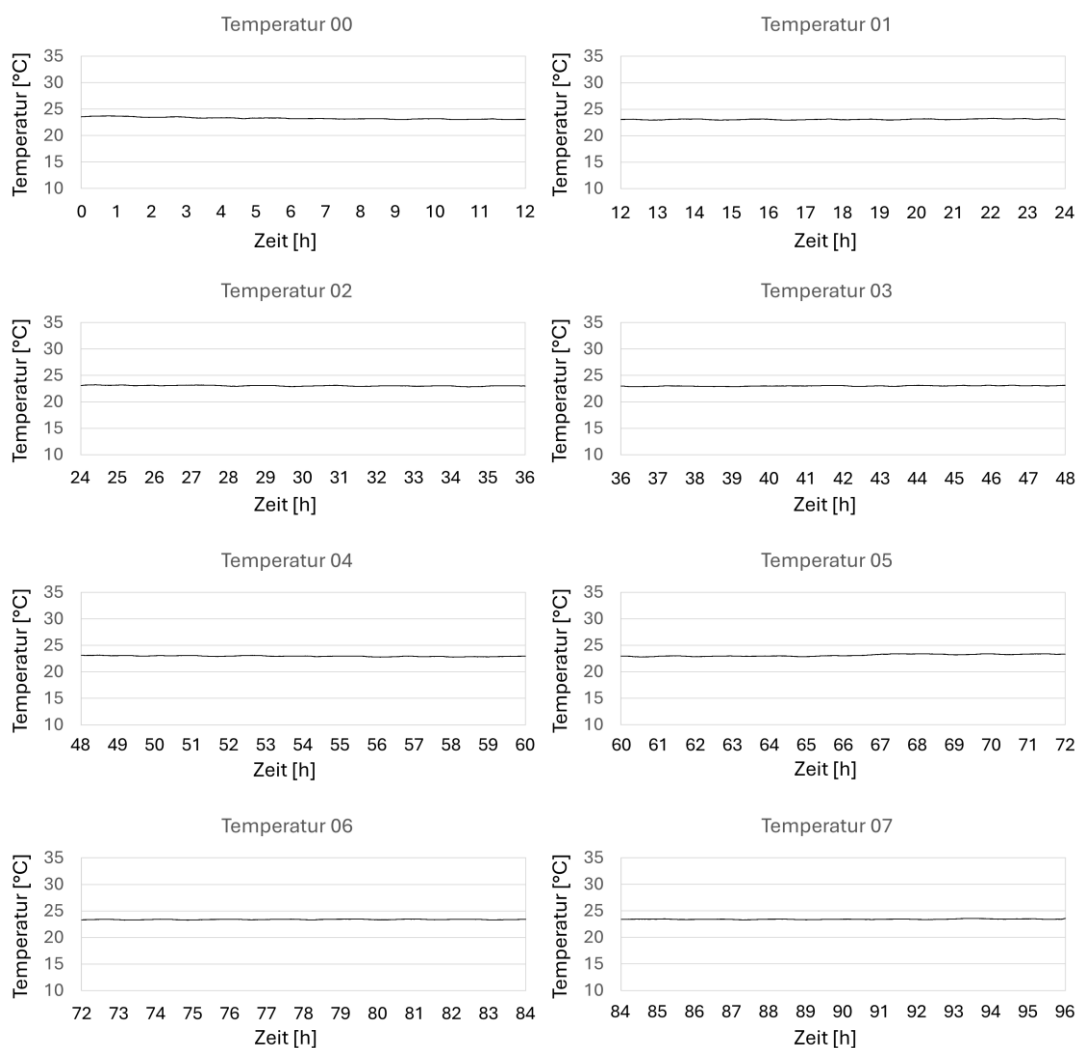


Abbildung A.4: Temperaturmessung über die gesamte Versuchszeit. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024c).

8.3 Hintergrundinformationen zur kompakten Analytik (Kapitel 4.3)

Peakzuordnung via Massenspur

Durch den Vergleich der Chromatogramme der Blank Messung mit Luft und der Pentan-haltigen Messungen scheint der Pentan-Peak mit dem zweiten Luftpeak identisch zu sein. Durch den Abgleich der Massenspur des Pentans (72) kann jedoch Pentan von weiteren koeluierenden Fraktionen eindeutig unterschieden werden (Abbildung A.5). Da Fragmente vom Hexanal und vom Octanal ebenfalls eine gleiche Masse aufweisen können, sind beide Peaks im Chromatogramm hier ebenfalls sehr leicht sichtbar.

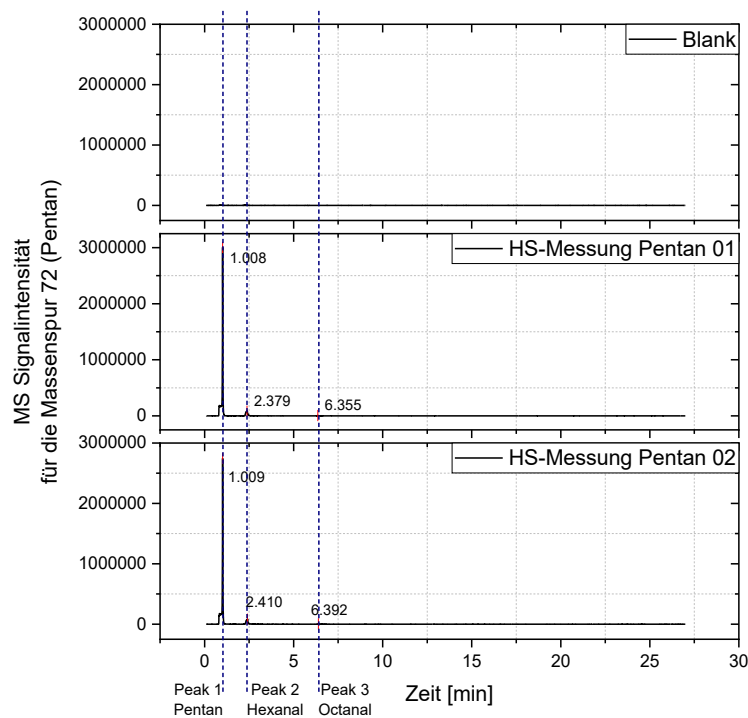


Abbildung A.5: Vergleich der Massenspektrometer (MS) Signals für Pentan (72). Oben: Messung mit Luft. Mittig: *headspace* (HS) -Messung von Pentan (4 µL/100 mL). Unten: Replikat der HS-Messung von Pentan (4 µL/100 mL). Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

Sensortemperaturvariation

Im Folgenden sind die Antworten des Sensorsignals bei den einzelnen Temperaturstufen von 100 °C bis 400 °C in jeweils 50 °C-Schritten dargestellt. Die Datenverarbeitung erfolgte, wie zuvor in Kapitel 4.3 beschrieben (Abbildung A.6 – A.12).

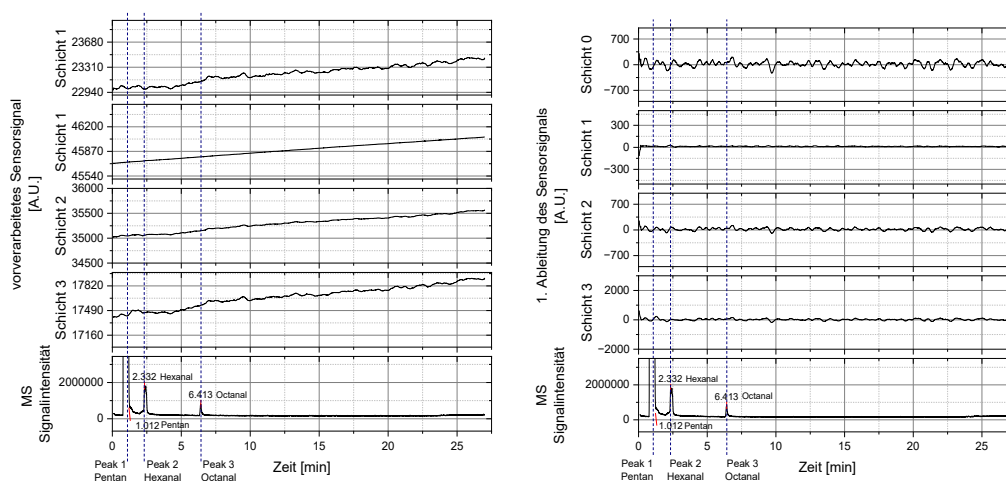


Abbildung A.6: Links, vorverarbeitetes Rohsignal aller vier Sensorschichten des bei 100 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz) im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

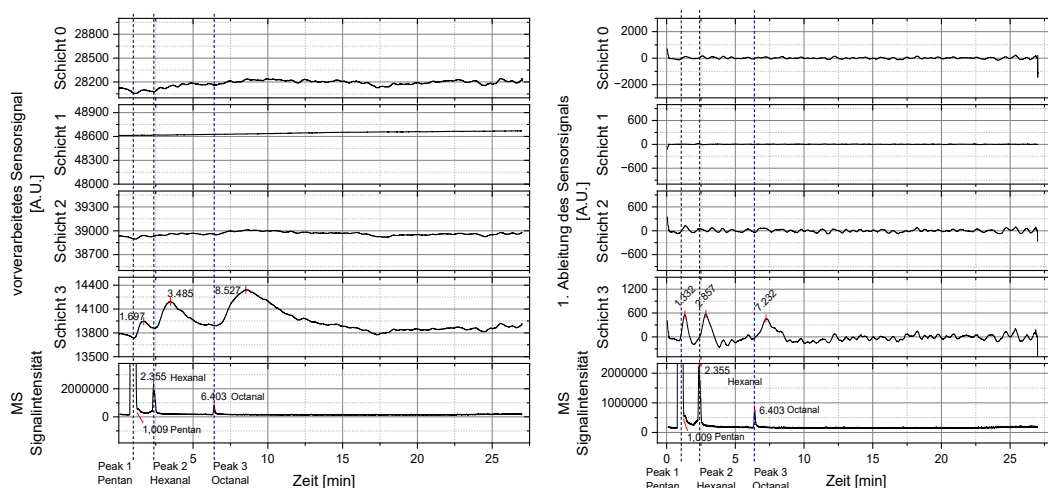


Abbildung A.7: Links, vorverarbeitetes Rohsignal aller vier Sensorschichten des bei 150 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz) im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

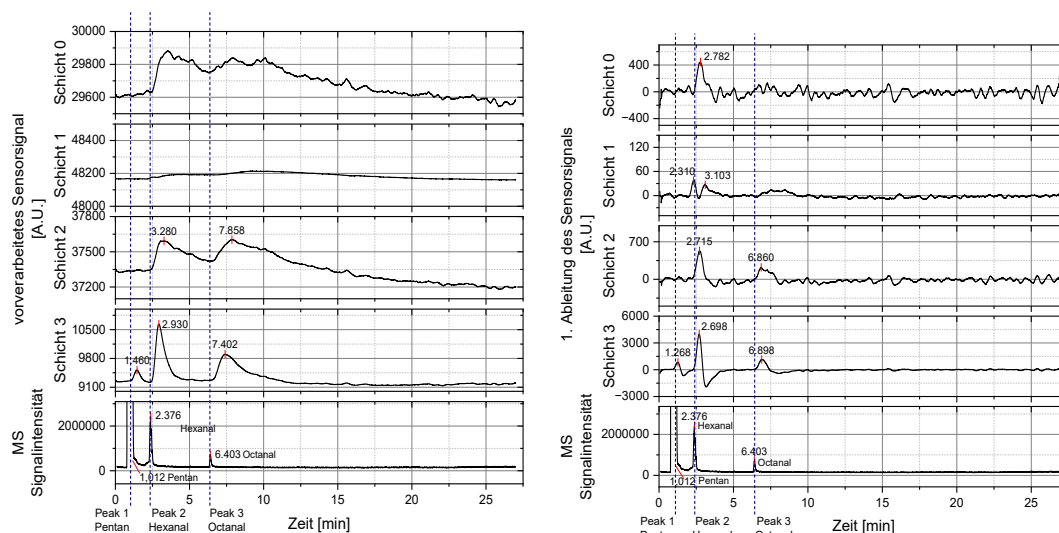


Abbildung A.8: Links, vorverarbeitetes Rohsignal aller vier Sensorschichten des bei 200 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz) im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

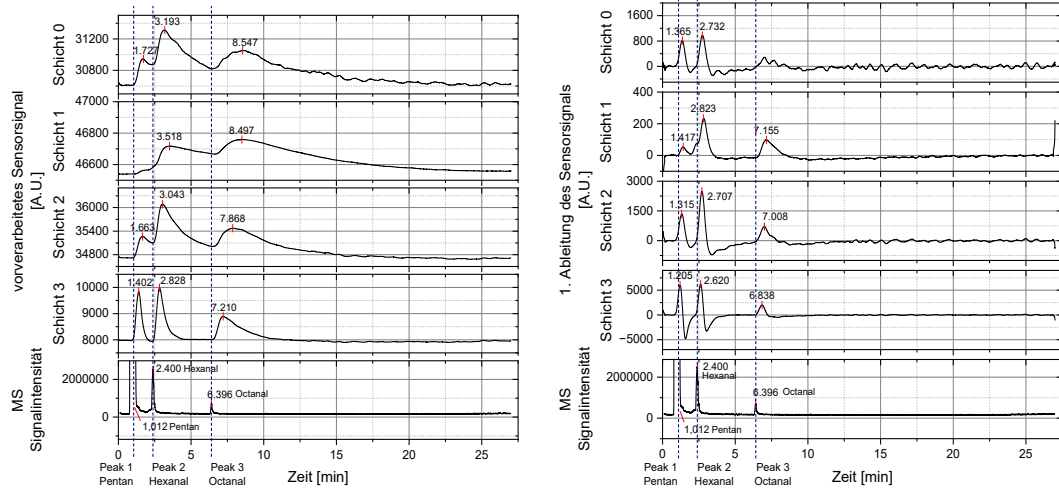


Abbildung A.9: Links, vorverarbeitetes Rohsignal aller vier Sensorschichten des bei 250 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz) im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

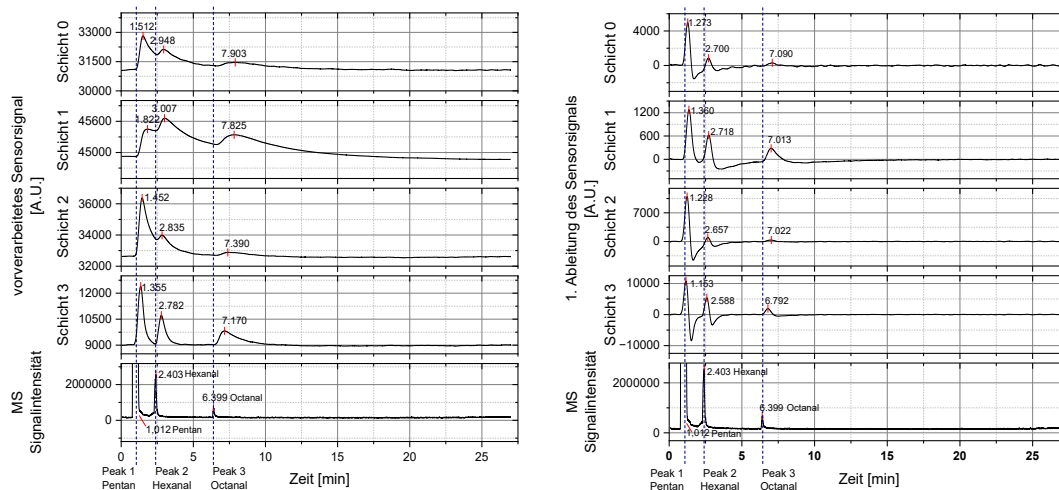


Abbildung A.10: Links, vorverarbeitetes Rohsignal aller vier Sensorschichten des bei 300 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz) im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

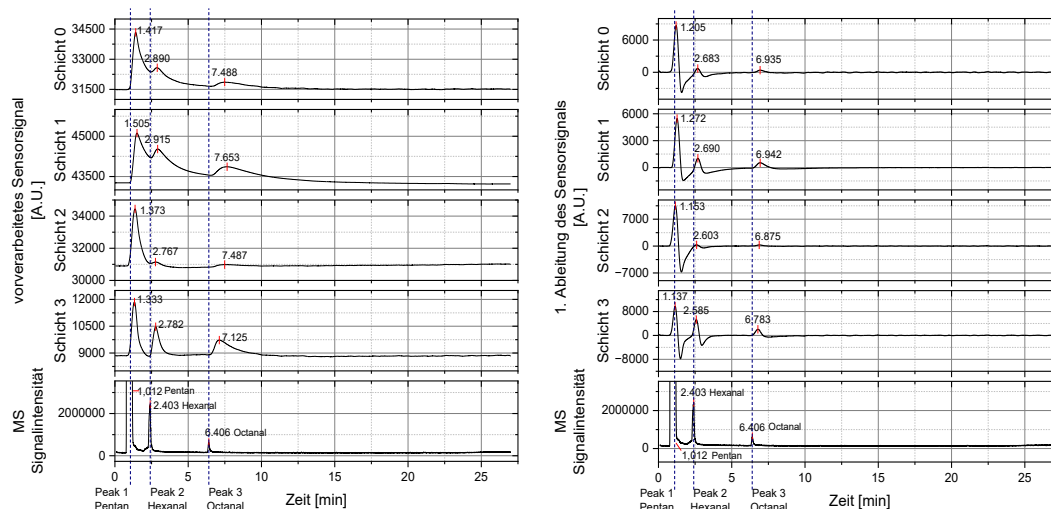


Abbildung A.11: Links, vorverarbeitetes Rohsignal aller vier Sensorschichten des bei 350 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz) im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

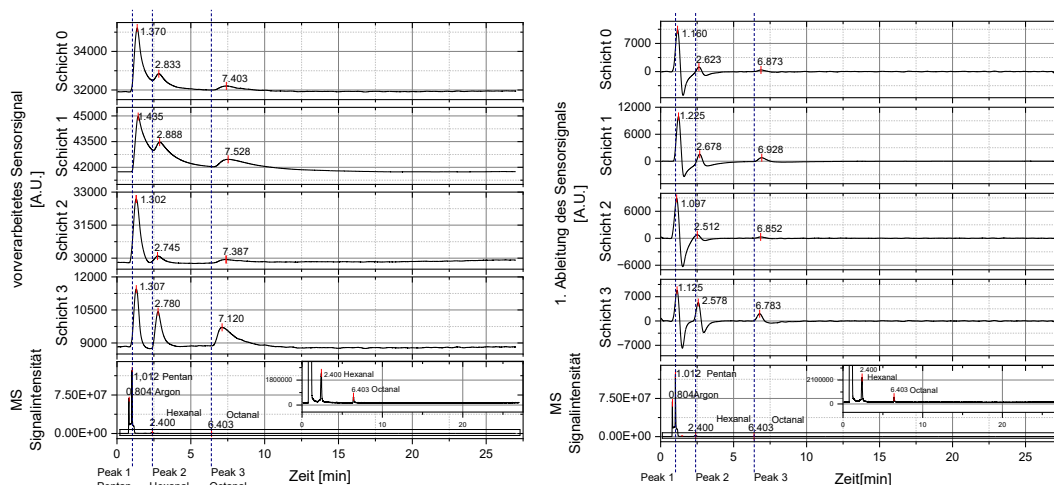


Abbildung A.12: Links, vorverarbeitetes Rohsignal aller vier Sensorschichten des bei 400 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz) im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Rechts, Ableitung der Sensorsignale nach der Zeit für alle vier Sensorschichten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).

Sensorantwortverhalten bei unterschiedlicher Sensorkammertemperatur

Für die Untersuchung des Antwortverhaltens des VOC-Sensors wurde dieser bei Änderung der Temperatur der Sensorkammer bei 400 °C und 1 h Einlaufzeit laufen gelassen. Das Rohsignal wurde vom Maximalwert $n = 2^{16}$ abgezogen und das Signal im gleitenden Durchschnitt um 200 Punkte geglättet. Die Ableitung nach der Zeit wurde um 150 Punkte geglättet. Um Artefakte zu

vermeiden, wurden in beiden Fällen jeweils die ersten zwei Sekunden und die letzte Sekunde des Signals abgeschnitten. Im Rohsignal ist eine deutliche Änderung des Antwortverhaltens auf unterschiedliche Sensorkammertemperaturen zu sehen, trotz der 400 °C Sensortemperatur. Im Abgeleiteten Signal sind hingegen nur die Änderungen der Sensorkammertemperatur in Form kleiner Peaks sichtbar (Abbildung A.13). Zukünftig muss daher das Antwortverhalten des Sensors auf unterschiedliche Substanzen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden, um den Einfluss des Sensorkammertemperatur zu bestimmen.

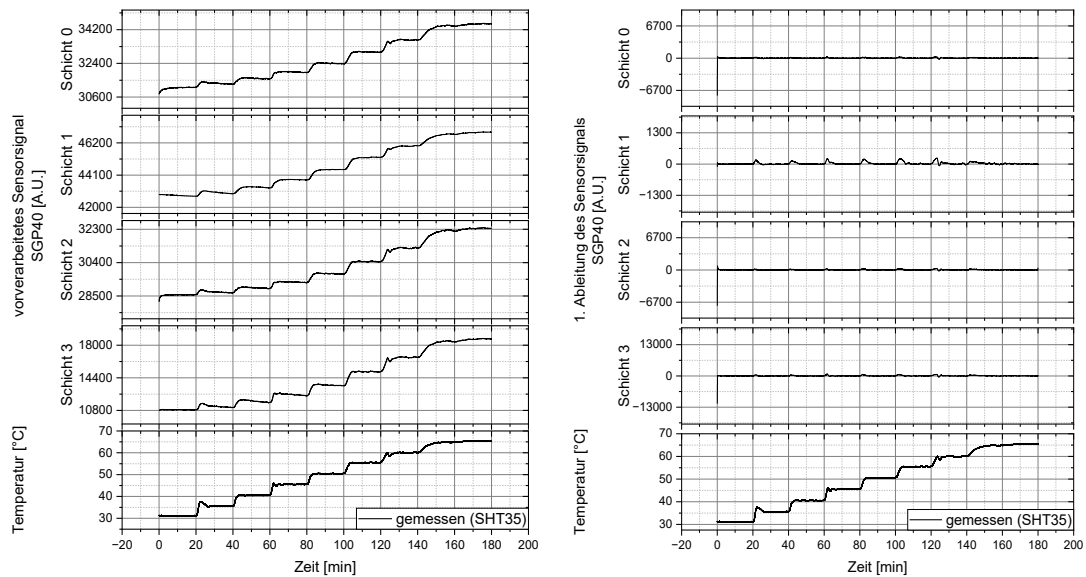


Abbildung A.13: Antwortverhalten des SGP40 auf verschiedene Sensorkammertemperaturen. Links, vorverarbeitetes Rohsignal aller vier Sensorschichten des bei 400 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz) im Vergleich zur Temperaturmessung des SHT35 (Sensirion, Schweiz). Rechts, Ableitung der Sensorsignale des SGP40 nach der Zeit für alle vier Sensorschichten im Vergleich zur Temperaturmessung.

8.4 Hintergrundinformationen zum Demonstrator – Fleischqualitätsüberwachung (Kapitel 6.2)

PLSR-Ergebnisse nach Anzahl unterschiedlicher Hauptkomponenten

Im Folgenden sind die einzelnen Ergebnisse der PLSR nach Anzahl der unterschiedlichen Hauptkomponenten ($n = 1 - 20$) aufgeführt (Abbildung A14 – A17).

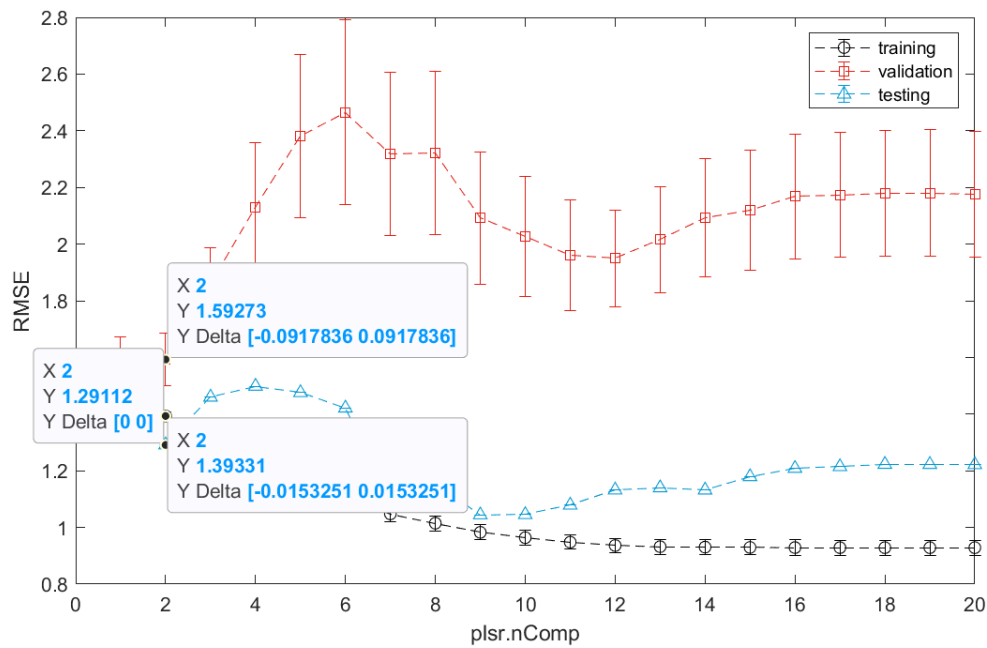


Abbildung A.14: Modellbildung für die stickstoffgelagerten Proben der Messreihen 03 – 09. Durchgeführt für $n = 1-20$ Hauptkomponenten mittels einer Regression der partiellen kleinsten Quadrate (engl. *partial least squares regression*, PLSR) und dem entsprechenden mittleren quadratischen Fehler (engl. *root mean square error*, RMSE). Angezeigt wird das Modell für $n = 2$ Hauptkomponenten. Als Merkmale wurden die Mittelwerte verwendet, nur Sensorschicht 0 und 1 wurden berücksichtigt. Es wurde in der Messzelle gemessen.

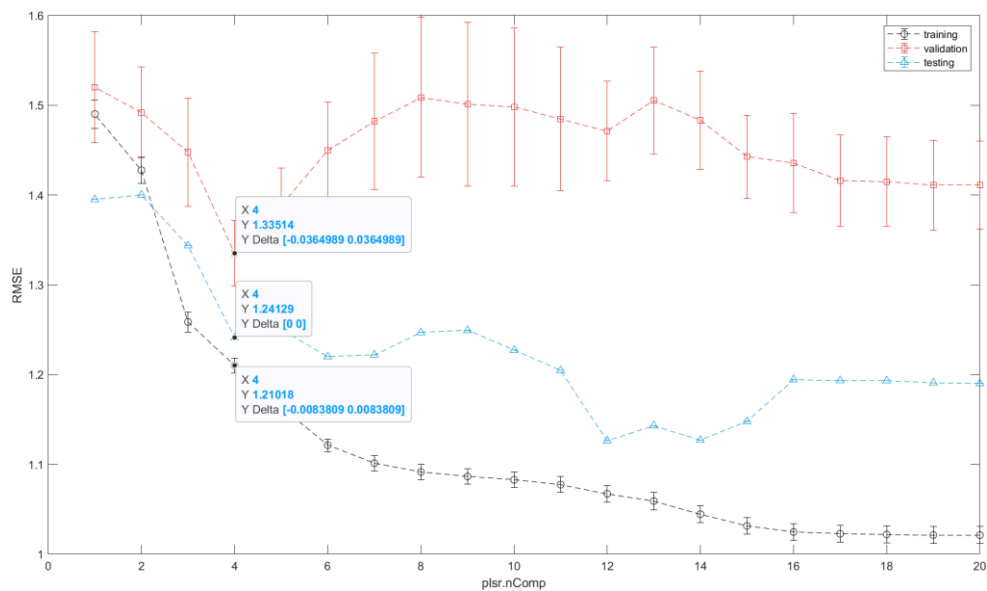


Abbildung A.15: Modellbildung für die sauerstoffgelagerten Proben der Messreihen 03 – 16. Durchgeführt für $n = 1-20$ Hauptkomponenten mittels einer Regression der partiellen kleinsten Quadrate (engl. *partial least squares regression*, PLSR) und dem entsprechenden mittleren quadratischen Fehler (engl. *root mean square error*, RMSE). Angezeigt wird das Modell für $n = 4$ Hauptkomponenten. Als Merkmale wurden die Mittelwerte verwendet, nur Sensorschicht 0 und 1 wurden berücksichtigt. Es wurde in der Messzelle gemessen.

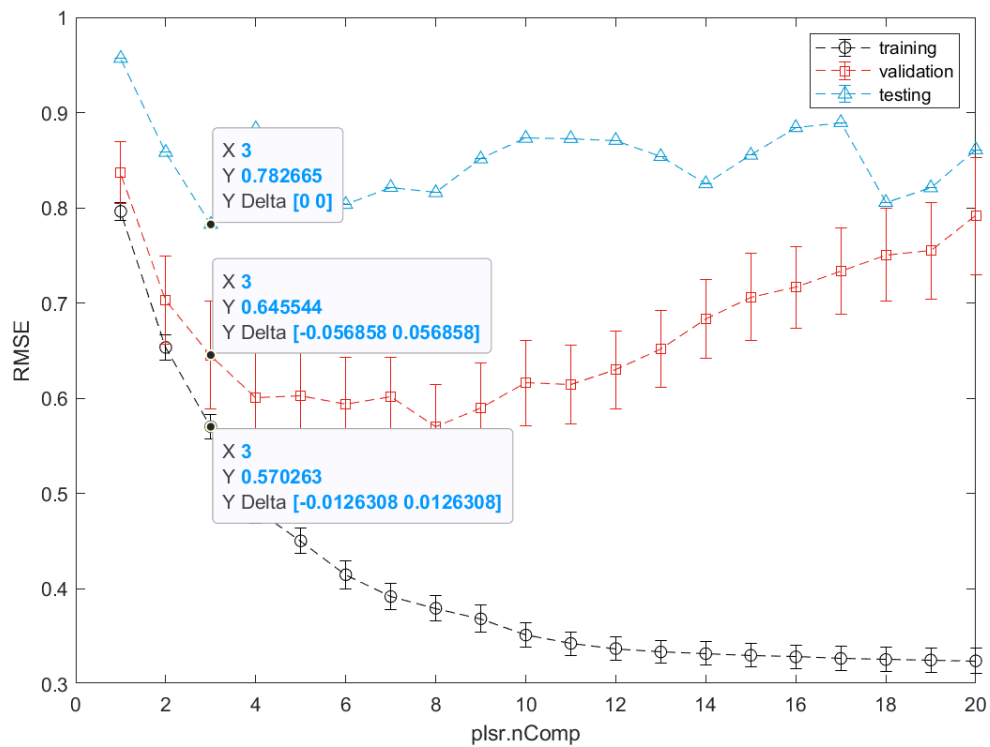


Abbildung A.16: Modellbildung für die sauerstoffgelagerten Proben der Messreihen 18 – 21. Durchgeführt für $n = 1-20$ Hauptkomponenten mittels einer Regression der partiellen kleinsten Quadrate (engl. *partial least squares regression*, PLSR) und dem entsprechenden mittleren quadratischen Fehler (engl. *root mean square error*, RMSE). Angezeigt wird das Modell für $n = 3$ Hauptkomponenten. Als Merkmale wurden die Mittelwerte verwendet, nur Sensorschicht 0 und 1 wurden berücksichtigt. Die Messung erfolgt mittels SEAN.

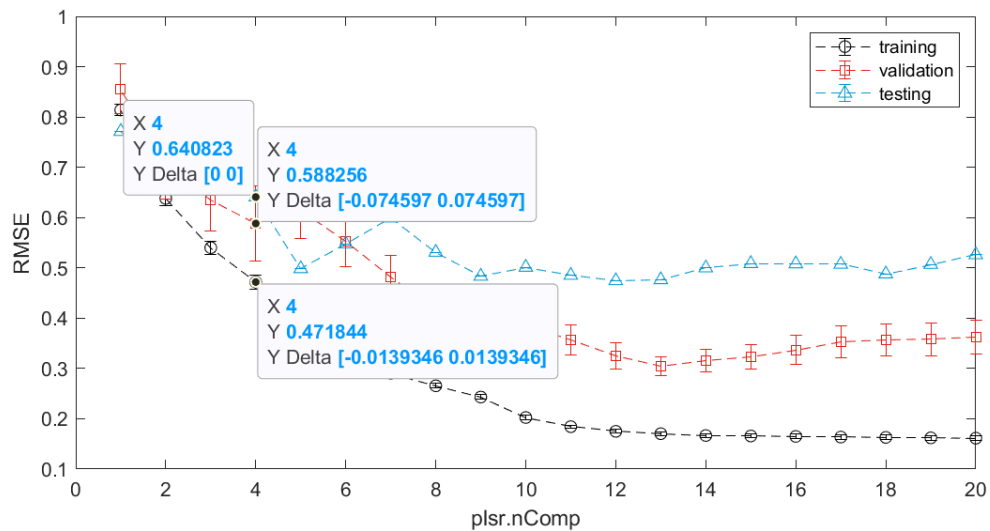


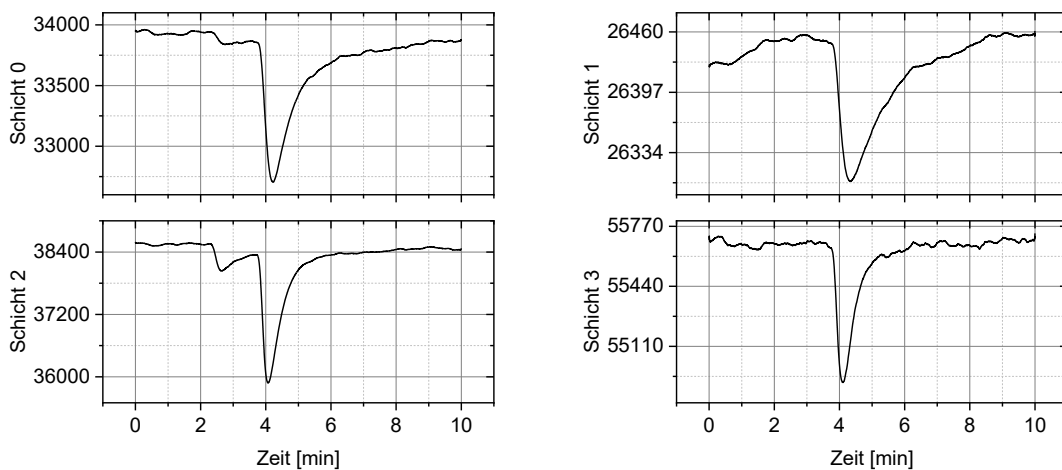
Abbildung A.17: Modellbildung für die sauerstoffgelagerten Proben der Messreihen 18 – 20. Durchgeführt für $n = 1-20$ Hauptkomponenten mittels einer Regression der partiellen kleinsten Quadrate (engl. *partial least squares regression*, PLSR) und dem entsprechenden mittleren quadratischen Fehler (engl. *root mean square error*, RMSE). Angezeigt wird das Modell für $n = 4$ Hauptkomponenten. Als Merkmale wurden die Mittelwerte verwendet, nur Sensorschicht 0 und 1 wurden berücksichtigt. Die Messung erfolgt mittels SEAN.

8.5 Hintergrundinformationen Demonstrator – Ethen (Kapitel 6.3)

Sensorsignalantworten

Um die weitere Datenbearbeitung des Ethen-Demonstratoraufbaus zu untersuchen, wurde Schicht 3 als Chromatogramm gewählt. Sie zeigt für alle Gase, auch für potenzielle weitere Störgase eine ähnlich gute Selektivität. Darüber hinaus zeigt Schicht 2 einen nicht näher erklärbaren Störpeak. Für gezielte Überwachungen kann später auch Schicht 0 für einen gezielten Ethenpeak verwendet werden, jedoch sollte hier vor allem die Machbarkeit der Unterscheidung mittels des TCA untersucht werden. Daher wurde Schicht 3 mit dem deutlichsten Chromatogramm aller Peaks für die weitere Datenverarbeitung gewählt. Eine Übersicht ist in Abbildung A18 dargestellt.

a)



b)

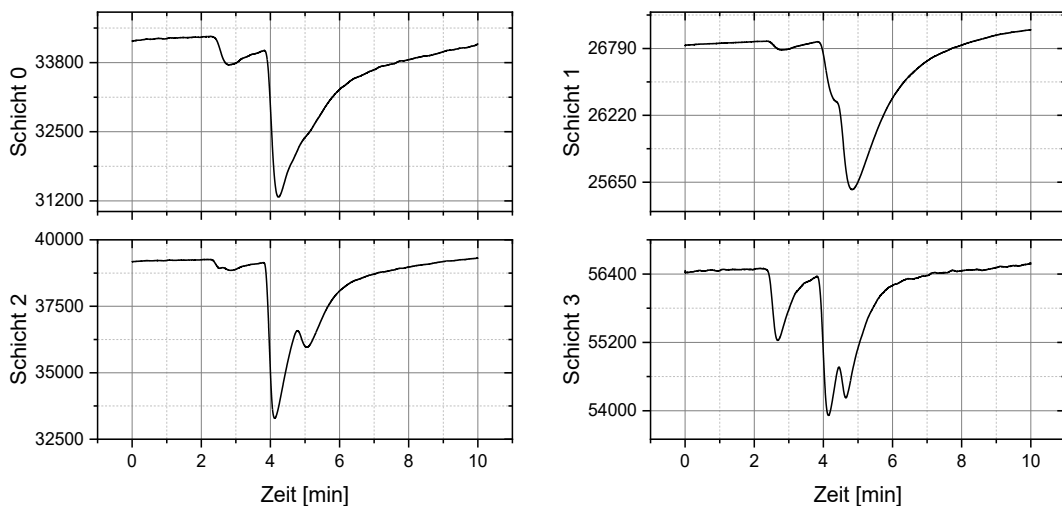


Abbildung A.18: Vergleich der Sensorantworten der einzelnen Schichten. a) Messung mit Ethen; b) Messung mit Störgasen.

9. Literaturverzeichnis

- 3S GmbH: ECO, <https://www.3s-ing.de/produkte/> (letzter Zugriff: 18. Dezember 2024), 2024.
- Agah, M., Lambertus, G. R., Sacks, R., and Wise, K.: High-Speed MEMS-Based Gas Chromatography, *J. Microelectromech. Syst.*, 15, 1371–1378, <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2006.879708>, 2006.
- Agah, M., Potkay, J. A., Lambertus, G., Sacks, R., and Wise, K. D.: High-performance temperature-programmed microfabricated gas chromatography columns, *J. Microelectromech. Syst.*, 14, 1039–1050, <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2005.856648>, 2005.
- Aggio, R. B. M., Costello, B. P. J. D. L., White, P., Khalid, T., Ratcliffe, N. M., Persad, R., and Probert, C. S. J.: The use of a gas chromatography-sensor system combined with advanced statistical methods, towards the diagnosis of urological malignancies, *Journal of breath research*, 10, 017106, <https://doi.org/10.1088/1752-7155/10/1/017106>, 2016.
- Agilent Technologies: Mobile Micro-GC System, <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/gc-systems/990-micro-gc-system/990-micro-gc-express> (letzter Zugriff: 18. Dezember 2024), 2024.
- Agilent Technologies: GS-Q: Specifications, https://www.agilent.com/store/en_US/Prod-113-3432/113-3432 (letzter Zugriff: 30. January 2023), 2022.
- Ali, S., Ashraf-Khorassani, M., Taylor, L. T., and Agah, M.: MEMS-based semi-packed gas chromatography columns, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141, 309–315, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.022>, 2009.
- Alinoori, A. H. and Masoum, S.: Multicapillary Gas Chromatography-Temperature Modulated Metal Oxide Semiconductor Sensors Array Detector for Monitoring of Volatile Organic Compounds in Closed Atmosphere Using Gaussian Apodization Factor Analysis, *Analytical chemistry*, 90, 6635–6642, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00426>, 2018.
- Amaro, A. L., Spadafora, N. D., Pereira, M. J., Dhorajiwala, R., Herbert, R. J., Müller, C. T., Rogers, H. J., and Pintado, M.: Multitrait analysis of fresh-cut cantaloupe melon enables discrimination between storage times and temperatures and identifies potential markers for quality assessments, *Food Chemistry*, 241, 222–231, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.050>, 2018.
- Amoah, R. S., Landahl, S., and Terry, L. A.: Design and construction of a flexible laboratory-scale mixing apparatus for continuous ethylene supplementation of fresh produce, *Biosystems Engineering*, 157, 86–91, <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2017.02.010>, 2017.
- Ampuero, S. and Bosset, J. O.: The electronic nose applied to dairy products: a review, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 94, 1–12, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00321-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00321-6), 2003.
- Anisimov, D. S., Abramov, A. A., Gaidarzhi, V. P., Kaplun, D. S., Agina, E. V., and Ponomarenko, S. A.: Food Freshness Measurements and Product Distinguishing by a Portable Electronic Nose Based on Organic Field-Effect Transistors, *ACS omega*, 8, 4649–4654, <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06386>, 2023.
- Arendes, D., Amann, J., Brieger, O., Bur, C., and Schütze, A.: P35 - Qualification of a Gas Mixing Apparatus for Complex Trace Gas Mixtures, 16. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, Deutschland, 05.-07. Dezember 2022, Poster, 183–188,

- <https://doi.org/10.5162/16dss2022/P35>, erhältlich unter: <https://www.ama-science.org/proceedings/details/4282>, 2022.
- Arendes, D., Lensch, H., Amann, J., Schütze, A., and Baur, T.: P13.1 - Modular design of a gas mixing apparatus for complex trace gas mixtures, 15. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, Deutschland, 06.-08. Dezember 2021, Poster, 326–331, <https://doi.org/10.5162/15dss2021/P13.1>, erhältlich unter: <https://www.ama-science.org/proceedings/details/4133>, 2021.
- Arthur, C. L. and Pawliszyn, J.: Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal. Chem.*, 62, 2145–2148, <https://doi.org/10.1021/ac00218a019>, 1990.
- Azzara, C. D. and Campbell, L. B.: Off-Flavors of Dairy Products, in: *Developments in Food Science*, Vol. 28, Off-Flavors in Foods and Beverages, Elsevier, 329–374, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-88558-6.50018-0>, 1992.
- Azzouz, I. and Bachari, K.: MEMS Devices for Miniaturized Gas Chromatography, in: *MEMS Sensors: Design and Application*, IntechOpen, 149–169, ISBN: 978-1-78923-395-7, <https://doi.org/10.5772/intechopen.74020>, 2018.
- Bastuck, M., Baur, T., Richter, M., Mull, B., Schütze, A., and Sauerwald, T.: Comparison of ppb-level gas measurements with a metal-oxide semiconductor gas sensor in two independent laboratories, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 273, 1037–1046, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.097>, 2018a.
- Bastuck, M., Baur, T., and Schütze, A.: DAV³E – a MATLAB toolbox for multivariate sensor data evaluation, *J. Sens. Sens. Syst.*, 7, S. 489–506, <https://doi.org/10.5194/jsss-7-489-2018>, erhältlich unter: <https://jsss.copernicus.org/articles/7/489/2018/>, 2018b.
- Bauersfeld, M.-L., Bücking, M., Bruckert, J., and Wöllenstein, J.: Miniaturised gas chromatographic system with metal oxide gas sensor array for fast detection of off-flavors, in: 2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, Beijing, China, 05.-09. Juni 2011, IEEE, 2086–2089, <https://doi.org/10.1109/TRANSDUCERS.2011.5969262>, 2011.
- Bauersfeld, M.-L., Peter, C., Wöllenstein, J., Bücking, M., Bruckert, J., and Steinhanses, J.: B5.4 - Gas sensor array for low-cost gas chromatography in food industry processes, in: *SENSOR+TEST Conferences 2009*, Congress Center Nürnberg, Nürnberg, Deutschland, 26.–28. Mai 2009, *Proceedings SENSOR 2009*, 1, 245–250, <https://doi.org/10.5162/sensor09/v1/b5.4>, 2009.
- Bauersfeld, M.-L., Seiberlich, I., and Hespos, Y.: Entwicklung und Charakterisierung von low-power Gas-sensorarrays für die Lebensmittelüberwachung: Messung und Kontrolle der Reifezustände frischer Früchte in Lagerhallen, Schlussbericht im Rahmen des Eurostars Projekts - E! 9860 FRESHFRUITLAB, Förderkennzeichen: 01QE1535B, Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, 2019.
- Bauersfeld, M.-L., Peter, C., Wöllenstein, J., Bücking, M., Bruckert, J., and Steinhanses, J.: Low-cost gas chromatography with gas sensor array for rapid tests in food industry processes, in: *2008 IEEE Sensors*, Lecce, Italien, 26.-29. Oktober 2008, 10.1109/ICSENS.2008.4716649, 2008.
- Baugh, P. J.: *Gaschromatographie: Eine anwenderorientierte Darstellung*, 1. Auflage, Springer Berlin, ISBN: 978-3-642-63862-6, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-59135-8>, 1997.

- Baur, T., Schütze, A., and Sauerwald, T.: A4.2 - Detection of short trace gas pulses, AMA Conferences 2017, in: Proceedings Sensors 2017, Nürnberg, Deutschland, 30. Mai - 01. Juni 2017, 87–91, <https://doi.org/10.5162/sensor2017/A4.2>, 2017a.
- Baur, T., Amann, J., Schultealbert, C., and Schütze, A.: Field Study of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Temperature Cycled Operation for Selective VOC Monitoring in Indoor Air, *Atmosphere*, 12, 647, <https://doi.org/10.3390/atmos12050647>, available at: <https://www.mdpi.com/2073-4433/12/5/647>, 2021.
- Baur, T., Bastuck, M., Schultealbert, C., Sauerwald, T., and Schütze, A.: Random gas mixtures for efficient gas sensor calibration, *J. Sens. Sens. Syst.*, 9, 411–424, <https://doi.org/10.5194/jsss-9-411-2020>, 2020.
- Baur, T., Schultealbert, C., Schütze, A., and Sauerwald, T.: Novel method for the detection of short trace gas pulses with metal oxide semiconductor gas sensors, *J. Sens. Sens. Syst.*, 7, 411–419, <https://doi.org/10.5194/jsss-7-411-2018>, 2018a.
- Baur, T., Schultealbert, C., Schütze, A., and Sauerwald, T.: Device for the detection of short trace gas pulses, *tm - Technisches Messen*, 85, 496–503, <https://doi.org/10.1515/teme-2017-0137>, 2018b.
- Baur, T., Schütze, A., and Sauerwald, T.: Detektion von kurzen Gaspulsen für die Spurengasanalytik, *tm - Technisches Messen*, 84, 88–92, <https://doi.org/10.1515/teme-2017-0035>, available at: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/teme-2017-0035/html>, 2017b.
- Baur, T., Schütze, A., and Sauerwald, T.: Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitergassensoren, *tm - Technisches Messen*, 82, 187–195, <https://doi.org/10.1515/teme-2014-0007>, 2015.
- Beauchamp, J., Zardin, E., Silcock, P., and Bremer, P. J.: Monitoring photooxidation-induced dynamic changes in the volatile composition of extended shelf life bovine milk by PTR-MS, *Journal of Mass Spectrometry*, 49, 952–958, <https://doi.org/10.1002/jms.3430>, available at: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jms.3430>, 2014.
- Bedoui, S., Faleh, R., Samet, H., and Kachouri, A.: Electronic nose system and principal component analysis technique for gases identification, in: 10th International Multi-Conferences on Systems, Signals & Devices 2013 (SSD13), Hammamet, Tunisia, 18.-21. März 2013, 1–6, <https://doi.org/10.1109/SSD.2013.6564152>, 2013.
- Bei, A. K., Patel, S. D., Volkman, S. K., Ahouidi, A. D., Ndiaye, D., Mboup, S., and Wirth, D. F.: An adjustable gas-mixing device to increase feasibility of in vitro culture of *Plasmodium falciparum* parasites in the field, *PLOS ONE*, 9(3): e90928, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0090928>, available at: <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0090928>, 2014.
- Bekbölet, M.: Light Effects on Food, *Journal of food protection*, 53, 430–440, <https://doi.org/10.4315/0362-028X-53.5.430>, 1990.
- Belitz, H.-D., Grosch, W., and Schieberle, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 6., vollst. überarb. Aufl., Nachdruck, Springer-Lehrbuch, Springer, Berlin, 1118 S., 2012. ISBN: 978-3-540-73201-3, 2012.
- Bendall, J. G.: Aroma compounds of fresh milk from New Zealand cows fed different diets, *Journal of agricultural and food chemistry*, 49, 4825–4832, <https://doi.org/10.1021/jf010334n>, available at: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11600029/>, 2001.

- Bentekk: Portable Mini-GC, <https://www.bentekk.com/> (letzter Zugriff: 16. Dezember 2020), 2020.
- Biale, J. B., Young, R. E., and Olmstead, A. J.: Fruit Respiration and Ethylene Production, *Plant physiology*, 29, 168–174, <https://doi.org/10.1104/pp.29.2.168>, 1954.
- Boeker, P.: On ‘Electronic Nose’ methodology, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204, 2–17, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.087>, available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514009277>, 2014.
- Boesveldt, S., Postma, E. M., Boak, D., Welge-Luessen, A., Schöpf, V., Mainland, J. D., Martens, J., Ngai, J., and Duffy, V. B.: Anosmia-A Clinical Review, *Chem Senses*, 42, 513–523, <https://doi.org/10.1093/chemse/bjx025>, available at: <https://academic.oup.com/chemse/article/42/7/513/3844730?login=true>, 2017.
- Brauns, E., Morsbach, E., Kunz, S., Baeumer, M., and Lang, W.: Temperature modulation of a catalytic gas sensor, *Sensors*, 14, 20372–20381, <https://doi.org/10.3390/s141120372>, 2014.
- Brieger, O., persönliche Mitteilung: Konzeption und Aufbau einer GC-MS-Erweiterung zur synchronen Gassensormessung, Masterarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Deutschland, 14. Februar 2020, 2020.
- Brieger, O., Bur, C., Schuetze, A., and Sauerwald, T.: Setup for Characterization of Mos Gas Sensors as Gc-Detector, SSRN, erhältlich unter: <https://ssrn.com/abstract=5133709> (letzter Zugriff: 15. Juli 2025), <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.5133709>, 2025.
- Brieger, O., Joppich, J., Schultealbert, C., Baur, T., Bur, C., and Schutze, A.: Microstructured MOS Gas Sensor as GC detector, in: 2022 IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN), Aveiro, Portugal, 29. May - 01. Juni 2022, <https://doi.org/10.1109/ISOEN54820.2022.9789597>, 2022.
- Broda, S. and Schnitzler, W. H.: Chemische Sensorsysteme für die Aromastoffanalyse bei Lebensmitteln, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 94, 13-16, ISSN: 0012-0413, 1998.
- Bultman, J. D. and Hannan, P. J.: A continuous gas-mixing apparatus, *J. Chem. Educ.*, 44, 424, <https://doi.org/10.1021/ed044p424>, 1967.
- Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft: Leitsätze für Speisefette und Speiseöle: Leitsätze des Deutschen Lebensmittelbuchs für Speisefette und Speiseöle, erhältlich unter: https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/DE/_Ernaehrung/Lebensmittel-Kennzeichnung/LeitsaetzeSpeisefette.html (letzter Zugriff: 14. März 2025), 2024.
- Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft: Verordnung zur Förderung der Güte von Rohmilch (Rohmilchgüteverordnung - RohmilchGütV): RohmilchGütV, erhältlich unter: https://www.gesetze-im-internet.de/rohmilchg_tv/BJNR004710021.html (letzter Zugriff 15. Juli 2025), 2021.
- Capelli, L., Sironi, S., and Del Rosso, R.: Electronic noses for environmental monitoring applications, *Sensors*, 14, 19979–20007, <https://doi.org/10.3390/s141119979>, 2014.
- Caprioli F. and Quercia L.: Ethylene detection methods in post-harvest technology: A review, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203, 187–196, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.109>, available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514007989>, 2014.
- Casaburi, A., Piombino, P., Nychas, G.-J., Villani, F., and Ercolini, D.: Bacterial populations and the volatilome associated to meat spoilage, *Food microbiology*, 45, 83–102, <https://doi.org/10.1016/j.fm.2014.02.002>, 2015.

- Cheng, L., Meng, Q.-H., Lilienthal, A. J., and Qi, P.-F.: Development of compact electronic noses: a review, *Meas. Sci. Technol.*, 32, 62002, <https://doi.org/10.1088/1361-6501/abef3b>, 2021.
- Chiu, S.-W. and Tang, K.-T.: Towards a chemiresistive sensor-integrated electronic nose: a review, *Sensors*, 13, 14214–14247, <https://doi.org/10.3390/s131014214>, available at: <https://www.mdpi.com/1424-8220/13/10/14214>, 2013.
- Costello, B. P. J. d. L., Ewen, R. J., Gunson, H., Ratcliffe, N. M., Sivanand, P. S., and Spencer-Phillips, P. T. N.: A prototype sensor system for the early detection of microbially linked spoilage in stored wheat grain, *Meas. Sci. Technol.*, 14, 397–409, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/14/4/301>, available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/14/4/301/meta>, 2003.
- Costello, B. P. J. d. L., Ewen, R. J., Gunson, H. E., Ratcliffe, N. M., and Spencer-Phillips, P. T. N.: The development of a sensor system for the early detection of soft rot in stored potato tubers, *Meas. Sci. Technol.*, 11, 1685–1691, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/11/12/305>, available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/11/12/305/meta>, 2000.
- Cremer, E. and Miller, R.: Trennung und quantitative Bestimmung kleiner Gasmengen durch Chromatographie, *Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta*, 36, 553–560, <https://doi.org/10.1007/BF01427474>, erhältlich unter: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF01427474.pdf>, 1951.
- Czerny, M., Christlbauer, M., Christlbauer, M., Fischer, A., Granvogl, M., Hammer, M., Hartl, C., Hernandez, N. M., and Schieberle, P.: Re-investigation on odour thresholds of key food aroma compounds and development of an aroma language based on odour qualities of defined aqueous odorant solutions, *Eur Food Res Technol*, 228, 265–273, <https://doi.org/10.1007/s00217-008-0931-x>, 2008.
- Damuchali, A. M. and Guo, H.: Evaluation of a field olfactometer in odour concentration measurement, *Biosystems Engineering*, 187, 239–246, <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.09.007>, 2019.
- Daniel Stauffer: Chromatogramme richtig integrieren und bewerten: Ein Praxishandbuch für die HPLC und GC, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31774-5, <https://doi.org/10.1002/9783527622221>, 2008.
- De Biasio M., Leitner R., Krall C., Krivec M., Wilk A., Mizaikoff B., Waldner R., Starmans F., and Maier D.: Ethylene gas sensing using non-dispersive infrared spectroscopy, 2016 IEEE Sensors, Orlando, FL, USA, 30. Oktober - 03 November 2016, 1–3, <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2016.7808682>, 2016.
- DeGrazio, R. P. and Auge, R. G.: Evaluation of a gas mixing system, Office of Scientific and Technical Information (OSTI), RFP-1143, erhältlich unter: <https://www.osti.gov/servlets/purl/4505602> (letzter Zugriff: 15. Juli 2025), 1968.
- Di Cicco, F., Loos, M., Vos, I., Gibson, R., Naidoo, Y., Gifford, S., and Smeets, M. A. M.: The Smell of Sustainability: Understanding Consumers' Acceptability of Recycled Plastic Packaging with an Off-Odor, *Sustainability*, 16, 4896, <https://doi.org/10.3390/su16124896>, 2024.
- DIN 1319-2:2005-10, Deutsches Institut für Normung, Grundlagen der Messtechnik_ - Teil_2: Begriffe für Messmittel, DIN Media GmbH, Berlin, <https://doi.org/10.31030/9638814> (letzter Zugriff: 18. Dezember 2024), 2005.

- Djenane, D. and Roncalés, P.: Carbon Monoxide in Meat and Fish Packaging: Advantages and Limits, *Foods* (Basel, Switzerland), 7, 12, <https://doi.org/10.3390/foods7020012>, 2018.
- DobrokhotoV, V. and Larin, A.: Multisensory Gas Chromatography for Field Analysis of Complex Gaseous Mixtures, *ChemEngineering*, 3, 13, <https://doi.org/10.3390/chemengineering3010013>, 2019.
- Doulgeraki, A. I., Ercolini, D., Villani, F., and Nychas, G.-J. E.: Spoilage microbiota associated to the storage of raw meat in different conditions, *International journal of food microbiology*, 157, 130–141, <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2012.05.020>, 2012.
- Dräger: X-PID, https://www.draeger.com/de_de/Safety/Portable-Gas-Detectors/X-Pid-9000-9500 (letzter Zugriff: 18. Dezember 2024), 2024.
- Dragonieri, S., Pennazza, G., Carratu, P., and Resta, O.: Electronic Nose Technology in Respiratory Diseases, *Lung*, 195, 157–165, <https://doi.org/10.1007/s00408-017-9987-3>, 2017.
- Drix, D. and Schmuker, M.: Resolving Fast Gas Transients with Metal Oxide Sensors, *ACS Sensors*, 6, 688–692, <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c02006>, 2021.
- Du, Z., Yang, X., Li, J., Yang, Y., and Qiao, C.: Highly efficient evaluation of a gas mixer using a hollow waveguide based laser spectral sensor, *Rev Sci Instrum*, 88, 53109, <https://doi.org/10.1063/1.4981895>, available at: <https://pubs.aip.org/aip/rsi/article/88/5/053109/953225>, 2017.
- Eberhardt A., Bauersfeld M. L., Schmitt K., and Wöllenstein J.: Filterrotationsspektrometer für den Nachweis von Ethen im ppb-Bereich, *tm - Technisches Messen*, 87, 164–176, <https://doi.org/10.1515/teme-2019-0141>, 2020.
- Eberheim, A.: Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten, Dissertation, Institut für angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, Deutschland, 302 S., 2003.
- Eicker, H.: Method and apparatus for determining the concentration of one gaseous component in a mixture of gases, erhältlich unter: <https://patents.google.com/patent/US4012692A/en> und <https://patentimages.storage.googleapis.com/d9/87/0e/5de083ff2efb44/US4012692.pdf> (letzter Zugriff: 15. Juli 2025), 1977.
- Elik A., Yanik D. K., Istanbul Y., Guzelsoy N. A., Yavuz A., and Gogus F.: Strategies to Reduce Post-Harvest Losses for Fruits and Vegetables, *JSTR*, 5, 29–39, <https://doi.org/10.7176/jstr/5-3-04>, erhältlich unter: <http://www.postharvestproject.com/uploads/outputs/8fa991f1-6260-45e4-95b0-438127a4deb0.pdf>, 2019.
- Endres, H.-E., Jander, H. D., and Göttler, W.: A test system for gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 23, 163–172, [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01272-J](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01272-J), erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092540059401272J>, 1995.
- Farraia, M., Cavaleiro Rufo, J., Paciência, I., Castro Mendes, F., Rodolfo, A., Rama, T., Rocha, S. M., Delgado, L., Brinkman, P., and Moreira, A.: Human volatilome analysis using eNose to assess uncontrolled asthma in a clinical setting, *Allergy*, 75, 1630–1639, <https://doi.org/10.1111/all.14207>, 2020.
- Farraia, M. V., Cavaleiro Rufo, J., Paciência, I., Mendes, F., Delgado, L., and Moreira, A.: The electronic nose technology in clinical diagnosis: A systematic review, *Porto biomedical journal*, 4, e42, <https://doi.org/10.1097/j.pbj.0000000000000042>, 2019.

- Fonollosa, J., Solórzano, A., and Marco, S.: Chemical Sensor Systems and Associated Algorithms for Fire Detection: A Review, *Sensors*, 18, 553, <https://doi.org/10.3390/s18020553>, erhältlich unter: <https://www.mdpi.com/1424-8220/18/2/553>, 2018.
- Fonollosa J., Halford B., Fonseca L., Santander J., Udina S., Moreno M., Hildenbrand J., Wöllenstein J., and Marco S.: Ethylene optical spectrometer for apple ripening monitoring in controlled atmosphere store-houses, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 136, 546–554, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.12.015>, 2009.
- Forss, D. A.: Mechanisms of formation of aroma compounds in milk and milk products, *Journal of Dairy Research*, 46, S. 691–706, <https://doi.org/10.1017/s0022029900020768>, 1979.
- Forston Labs: Mini Gas Chromatograph, <https://www.labwrench.com/equipment/10859/forston-labs-mini-gas-chromatograph> (letzter Zugriff: 18. Dezember 2024), 2024.
- Forsyth, D. S.: Pulsed discharge detector: theory and applications, *Journal of Chromatography A*, 1050, 63–68, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.07.103>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967304013111>, 2004.
- Friedrich, J. E. and Acree, T. E.: Gas Chromatography Olfactometry (GC/O) of Dairy Products, *International Dairy Journal*, 8, 235–241, [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(98\)80002-2](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(98)80002-2), erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958694698800022>, 1998.
- G.A.S.: Arbeitsprinzip der GC-IMS Technologie, https://www.gas-dortmund.de/Technologie/IMS-Arbeitsprinzip/0_388.html (letzter Zugriff: 10. März 2025), 2025.
- Gama, T., Wallace, H. M., Trueman, S. J., and Hosseini-Bai, S.: Quality and shelf life of tree nuts: A review, *Scientia Horticulturae*, 242, 116–126, <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.07.036>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423818305429>, 2018.
- Gao, J., Meng, H., Hu, Q., Chang, J., and Feng, L.: 2D ZIF-derived ZnO nanosheets—an example for improving semiconductor metal oxide detector performance in gas chromatography through material design strategy, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 307, 127580, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127580>, 2020.
- García-González, D. L. and Aparicio, R.: Coupling MOS sensors and gas chromatography to interpret the sensor responses to complex food aroma: Application to virgin olive oil, *Food Chemistry*, 120, 572–579, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.097>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814609012199>, 2010.
- Gardner, J. W. and Bartlett, P. N.: A brief history of electronic noses, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 18, 210–211, [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87085-3](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87085-3), 1994.
- Gebicki, J., Szulczynski, B., and Kaminski, M.: Determination of authenticity of brand perfume using electronic nose prototypes, *Meas. Sci. Technol.*, 26, 125103, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/26/12/125103>, 2015.
- Ghasemi-Varnamkhasti, M., Mohtasebi, S. S., Rodriguez-Mendez, M. L., Lozano, J., Razavi, S. H., and Ahmadi, H.: Potential application of electronic nose technology in brewery, *Trends in Food Science & Technology*, 22, 165–174, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.12.005>, 2011.

- Giannoukos, S., Brkić, B., Taylor, S., Marshall, A., and Verbeck, G. F.: Chemical Sniffing Instrumentation for Security Applications, *Chemical Reviews*, 116, 8146–8172, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00065>, 2016.
- Gómez, J. I. S., Takhtehfouladi, E. S., Schlögl, R., and Ruland, H.: Design and Implementation of a Gas Generating System for Complex Gas Mixtures and Calibration Gases, *Chemie Ingenieur Technik*, 92, 1574–1585, <https://doi.org/10.1002/cite.202000110>, 2020.
- Gould, O., Wieczorek, T., Lacy Costello, B. de, Persad, R., and Ratcliffe, N.: Assessment of a combined gas chromatography mass spectrometer sensor system for detecting biologically relevant volatile compounds, *J. Breath Res.*, 12, 16009, <https://doi.org/10.1088/1752-7163/aa8efe>, 2017.
- Gralapp, A. K., Powers, W. J., and Bundy, D. S.: Comparison of Olfactometry, Gas Chromatography, and Electronic Nose Technology for Measurement of Indoor Air from Swine Facilities, *Transactions of the ASAE*, 44, 1283, <https://doi.org/10.13031/2013.6433>, 2001.
- Grasskamp, A. T., Singh, S., Haug, H., and Sauerwald, T.: Assisting the automated analysis of chemical–analytical measurements in spirits using validated algorithms and an intuitive user interface, *J. Sens. Sens. Syst.*, 12, 93–101, <https://doi.org/10.5194/jsss-12-93-2023>, 2023.
- Gregis, G., Sanchez, J.-B., Bezverkhyy, I., Guy, W., Berger, F., Fierro, V., Bellat, J.-P., and Celzard, A.: Detection and quantification of lung cancer biomarkers by a micro-analytical device using a single metal oxide-based gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 391–400, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.056>, 2018.
- Guaman, A. V., Lopez, P., and Torres-Tello, J.: Multivariate Discrimination Model for TNT and Gunpowder Using an Electronic Nose Prototype: A Proof of Concept, in: Rocha, Á., Ferrás, C., Paredes, M. (eds) *Information Technology and Systems, ICITS*, Quito, Ecuador, 06.-08. Februar 2019, *Advances in Intelligent Systems and Computing*, Springer, 918, 284–293, https://doi.org/10.1007/978-3-030-11890-7_28, 2019.
- Güntner, A. T., Weber, I. C., and Pratsinis, S. E.: Catalytic Filter for Continuous and Selective Ethanol Removal Prior to Gas Sensing, *ACS Sensors*, 5, 1058–1067, <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b02572>, 2020.
- Gürsoy, O. and Kinik, Ö.: Off-Flavours in Milk and Milk Products, *Journal of Engineering Science*, 9, 79–88, erhältlich unter: https://jag.journalagent.com/pajes/pdfs/PAJES_9_1_79_88.pdf, 2002.
- Gustavsson J., Cederberg C., Sonesson U., Van Otterdijk R., and Meybeck A.: Global food losses and food waste, Swedish Institute for Food and Biotechnology, https://www.madr.ro/docs/ind-alimentara/risipa_alimentara/presentation_food_waste.pdf (letzter Zugriff: 15. Juli 2025), 2011.
- Hammond, S. T., Brown, J. H., Burger, J. R., Flanagan, T. P., Fristoe, T. S., Mercado-Silva, N., Nekola, J. C., and Okie, J. G.: Food Spoilage, Storage, and Transport: Implications for a Sustainable Future, *BioScience*, 65, 758–768, <https://doi.org/10.1093/biosci/biv081>, erhältlich unter: <https://academic.oup.com/bioscience/article/65/8/758/240222?login=true>, 2015.
- Han, B., Zhang, X., Wang, Y., Wang, W., Wang, B., Li, S., Wang, H., Yan, Y., Han, J., Wang, C., and Wang, C.: Real-time detection of isoprene marker gas based on micro-integrated

- chromatography system with GOQDs-modified μ GC column and metal oxide gas detector, *Nanotechnology*, 34, 455501, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aced10>, 2023.
- Hansel, A., Jordan, A., Holzinger, R., Prazeller, P., Vogel, W., and Lindinger, W.: Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 149-150, 609–619, [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04294-U](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04294-U), 1995.
- Harvey, I., Coles, G., and Watson, J.: The development of an environmental chamber for the characterization of gas sensors, *Sensors and Actuators*, 16, 393–405, [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(89\)85009-7](https://doi.org/10.1016/0250-6874(89)85009-7), 1989.
- Haug, H., Singh, S., Grasskamp, A., and Sauerwald, T.: P5.1 - Automatisierte Auswertung chromatographischer Daten für die Bewertung von Whisky, 15. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, Deutschland, 06.-08. Dezember 2021, Poster, 245–250, <https://doi.org/10.5162/15dss2021/P5.1>, 2021.
- Heilig, A., Bârsan, N., Weimar, U., Schweizer-Berberich, M., Gardner, J. W., and Göpel, W.: Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 43, 45–51, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00096-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00096-8), 1997.
- Helwig, N., Schüler, M., Bur, C., Schütze, A., and Sauerwald, T.: Gas mixing apparatus for automated gas sensor characterization, *Meas. Sci. Technol.*, 25, 55903, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/25/5/055903>, erhältlich unter: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/25/5/055903/meta>, 2014.
- Hering, E. and Schönfelder, G.: Sensorsysteme, in: *Sensoren in Wissenschaft und Technik*, 1. Auflage, editiert von: Hering, E. and Schönfelder, G., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1–2, https://doi.org/10.1007/978-3-8348-8635-4_1, 2012.
- Hildenbrand J., Wöllenstein J., Hartwig S., Eberhardt A., Halford B., Moreno M., Fonollosa J., Fonseca L., Santander J., Rubio R., Gràcia I., and Cané C.: A compact optical multichannel system for ethylene monitoring, *Microsyst Technol*, 14, 637–644, <https://doi.org/10.1007/s00542-007-0475-1>, 2008.
- Hofmann, T., Bock, J., Heinert, L., Kohl, C.-D., and Schieberle, P.: Development of Selective Chemosensors for the On-Line Monitoring of Coffee Roasting by SOMMSA and COTA Technology, *ACS Symposium Series*, 826, 328–344, <https://doi.org/10.1021/bk-2002-0826.ch021>, 2002.
- Hofmann, T., Schieberle, P., Krummel, C., Freiling, A., Bock, J., Heinert, L., and Kohl, D.: High resolution gas chromatography/selective odorant measurement by multisensor array (HRGC/SOMSA): a useful approach to standardise multisensor arrays for use in the detection of key food odorants, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 41, 81–87, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80280-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80280-8), erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400597802808>, 1997.
- Hofmann, T.: Neue Chemosensoren zur Aromastoffmessung, *Nachr Chem*, 48, 938–941, <https://doi.org/10.1002/nadc.20000480715>, 2000.
- Honeycutt, W. T., Ley, M. T., and Materer, N. F.: Precision and Limits of Detection for Selected Commercially Available, Low-Cost Carbon Dioxide and Methane Gas Sensors, *Sensors*, 19, 3157, <https://doi.org/10.3390/s19143157>, erhältlich unter: <https://www.mdpi.com/1424-8220/19/14/3157>, 2019.

- Hu B., Sun D. W., Pu H., and Wei Q.: Recent advantages in detecting and regulating ethylene concentrations for shelf-life extension and maturity control of fruit: A review, *Trends in Food Science & Technology*, 91, 66–82, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.06.010>, 2019.
- Huber, J., Weber, C., Eberhardt, A., and Wöllenstein, J.: Photoacoustic CO₂-Sensor for Automotive Applications, 30th Eurosensors Conference, Eurosensors 2016, Budapest, Hungary, 04.-07. September 2016, *Procedia Engineering*, 168, 3–6, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.111>, 2016.
- Inficon: Micor-GC Fusion, <https://www.inficon.com/de/produkte/chemische-detektion-und-ueberwachung/micro-gc-fusion-externer-probenaufbereiter> (letzter Zugriff: 18. Dezember 2024), 2024.
- Jakobsen, M. and Bertelsen, G.: Colour stability and lipid oxidation of fresh beef. Development of a response surface model for predicting the effects of temperature, storage time, and modified atmosphere composition, *Meat science*, 54, 49–57, [https://doi.org/10.1016/s0309-1740\(99\)00069-8](https://doi.org/10.1016/s0309-1740(99)00069-8), 2000.
- James, A. T. and Martin, A.: Gas-liquid Partition Chromatography: the Separation and Micro-estimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Dodecanoic Acid, *Biocem J.*, 50, 679–690, <https://doi.org/10.1042/bj0500679>, 1952.
- Janssen, S., Tessmann, T., and Lang, W.: High sensitive and selective ethylene measurement by using a large-capacity-on-chip preconcentrator device, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 197, 405–413, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.001>, 2014a.
- Janssen, S., Schmitt, K., Blanke, M., Bauersfeld, M. L., Wöllenstein, J., and Lang, W.: Ethylene detection in fruit supply chains, *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 372, 20130311, <https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0311>, 2014b.
- Janssen, S., Tessmann, T., Niessen, M., Sklorz, A., and Lang, W.: Large-capacity-on-chip preconcentrator device for selective ethylene measurement below 400 PPBV, in: 2013 Transducers & Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII), Barcelona, Spain, 16.-20. Juni 2013, 2771–2774, <https://doi.org/10.1109/Transducers.2013.6627380>, 2013.
- Jedermann R., Poetsch T., and Lang W.: Smart Sensors for the Intelligent Container, in: *Smart SysTech 2014; European Conference on Smart Objects, Systems and Technologies*, Dortmund, Deutschland, 01.-02. Juli 2014, 1–2, <https://doi.org/10.1109/SmartSysTech.2014.7155752>, 2014.
- Jonghe, V. de, an Coorevits, van Hoorde, K., Messens, W., van Landschoot, A., Vos, P. de, and Heyndrickx, M.: Influence of storage conditions on the growth of *Pseudomonas* species in refrigerated raw milk, *Applied and environmental microbiology*, 77, 460–470, <https://doi.org/10.1128/AEM.00521-10>, 2011.
- Joppich, J., Su, Z., Marschibois, M., Karst, K., Bur, C., and Schütze, A.: 2.3 - MOS Sensors for Spoilage Detection of Milk using GC-MS and Human Perception as Reference, 16. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, Deutschland, 05.-07- Dezember 2022, Vorträge, 17–22, <https://doi.org/10.5162/16dss2022/2.3>, erhältlich unter: <https://www.ama-science.org/proceedings/details/4251>, 2022.
- Jung, H., Min, H., Hwang, J., Kim, J., Choe, Y.-S., Lee, H.-S., and Lee, W.: Selective detection of sub-1-ppb level isoprene using Pd-coated In₂O₃ thin film integrated in portable gas

- chromatography, *Applied Surface Science*, 586, 152827, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152827>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433222004056>, 2022.
- Jung, H., Cho, W., Yoo, R., Lee, H.-S., Choe, Y.-S., Jeon, J. Y., and Lee, W.: Highly selective real-time detection of breath acetone by using ZnO quantum dots with a miniaturized gas chromatographic column, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 274, 527–532, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.144>, 2018.
- Kalmani, S. D., Mondal, N. K., Satyanarayana, B., Verma, P., and Joshi, A.: On-line gas mixing and multi-channel distribution system, 9th International Workshop on Resistive Plate Chambers and Related Detectors, RPC08, Mumbai, India, 13.-16. Februar 2008, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 602, 845–849, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.153>, 2009.
- Kaltenböck, K.: *Chromatographie für Einsteiger*, 1. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32119-3, 2008.
- Kandeeban, G. and Tahseen, A.: Modified Atmosphere Packaging (MAP) of Meat and Meat Products: A Review, *J Package Technol Res*, 6, 137–148, <https://doi.org/10.1007/s41783-022-00139-2>, 2022.
- Kanu, A. B. and Hill, H. H.: Ion mobility spectrometry detection for gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1177, 12–27, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.10.110>, 2008.
- Keller, A., Zhuang, H., Chi, Q., Vossahl, L. B., and Matsunami, H.: Genetic variation in a human odorant receptor alters odour perception, *Nature*, 449, 468–472, <https://doi.org/10.1038/nature06162>, erhältlich unter: <https://www.nature.com/articles/nature06162>, 2007.
- Kennedy, M. K., Kruis, F. E., Fissan, H., and Mehta, B. R.: Fully automated, gas sensing, and electronic parameter measurement setup for miniaturized nanoparticle gas sensors, *Rev Sci Instrum*, 74, 4908–4915, <https://doi.org/10.1063/1.1619552>, 2003.
- Khalid, T., White, P., Lacy Costello, B. de, Persad, R., Ewen, R., Johnson, E., Probert, C. S., and Ratcliffe, N.: A pilot study combining a GC-sensor device with a statistical model for the identification of bladder cancer from urine headspace, *PloS one*, 8, e69602, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0069602>, 2013.
- Kim, H., Steinecker, W. H., Reidy, S., Lambertus, G. R., Astle, A. A., Najafi, K., Zellers, E. T., Bernal, L. P., Washabaugh, P. D., and Wise, K. D.: A Micropump-Driven High-Speed MEMS Gas Chromatography System, in: *TRANSDUCERS 2007 - 2007 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, Lyon, Frankreich, 10.-14. Juni 2007, 1505–1508, <https://doi.org/10.1109/SENSOR.2007.4300430>, 2007.
- Knasko, S. C., Gilbert, A. N., and Sabini, J.: Emotional State, Physical Well-Being, and Performance in the Presence of Feigned Ambient Odor 1, *J Applied Social Psychol*, 20, 1345–1357, <https://doi.org/10.1111/j.1559-1816.1990.tb01476.x>, 1990.
- Kneer, J., Eberhardt, A., Walden, P., Ortiz Pérez, A., Wöllenstein, J., and Palzer, S.: Apparatus to characterize gas sensor response under real-world conditions in the lab, *Rev Sci Instrum*, 85, 55006, <https://doi.org/10.1063/1.4878717>, 2014.

- Koehne, M., Zeh, G., and Sauerwald, T.: P33-Aufbau eines Sensorsystems für die Detektion von Fleischqualität, 17. Dresdner Sensor Symposium, Dresden, Deutschland, 25.-27. November 2024, Poster, 2024a.
- Koehne, M., Penagos Carrascal, O. T., Czerny, M., Zeh, G., and Sauerwald, T.: A versatile development platform for odor monitoring systems, *J. Sens. Sens. Syst.*, 14, 75–88, <https://doi.org/10.5194/jsss-14-75-2025>, 2025.
- Koehne, M., Djaw, E., Schoellner, M., Sauerwald, T., and Zeh, G.: Development of a Quality Control Method for Raw Cow Milk Using Gas Chromatography –Ion Mobility Spectrometry and Gas Sensor Measurements, in: 2024 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC), IEEE, Glasgow, UK, 20.-23. Mai 2023, 1–6, <https://doi.org/10.1109/I2MTC60896.2024.10561210>, 2024b.
- Koehne, M., Henfling, M., Amtmann, K., Stenzel, A., Buettner, A., Trupp, S., Zeh, G., and Sauerwald, T.: A concept for sensor system developments using raw-milk monitoring as a case study, *J. Sens. Sens. Syst.*, 13, 263–275, <https://doi.org/10.5194/jsss-13-263-2024>, 2024c.
- Koehne, M., Penagos Carrascal, O. T., Zeh, G., and Sauerwald, T.: C2.3-Entwicklungsplattform für Geruchsmesssysteme, 22. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme, Nürnberg, Deutschland, 11.-12. Juni 2024, Vorträge, 230-235, <https://doi.org/10.5162/sensoren2024/C2.3>, 2024d.
- Koehne, M., Djaw, E., Schröer, I., Boeckelmann, S., Brunner, M., Wurm, C., and Zeh, G.: Mettigel meets KI-Überwachung von Gerüchen als Qualitätsmarker am Beispiel Hackfleisch, Amtstierärztlicher Dienst und Lebensmittelkontrolle, ISSN: 0945-3296, 2024e.
- Koehne, M., Schmidt, C., Singh, S., Grasskamp, A., Sauerwald, T., and Zeh, G.: Development of a gas chromatography system coupled to a metal-oxide semiconductor (MOS) sensor, with compensation of the temperature effects on the column for the measurement of ethene, *J. Sens. Sens. Syst.*, 12, 215–223, <https://doi.org/10.5194/jsss-12-215-2023>, erhältlich unter: <https://jsss.copernicus.org/articles/12/215/2023/>, 2023.
- Kohl, D., Kelleter, J., and Petig, H.: Detection of Fires by Gas Sensors, *Sensors Update*, 9, 161–223, [https://doi.org/10.1002/1616-8984\(200105\)9:1<161:AID-SEUP161>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1616-8984(200105)9:1<161:AID-SEUP161>3.0.CO;2-A), 2001a.
- Kohl, D., Heinert, L., Bock, J., Hofmann, T., and Schieberle, P.: Gas sensors for food aroma during baking and roasting processes based on selective odorant measurements by an array (HRGC/SOMMSA), *Thin Solid Films*, 391, 303–307, [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(01\)01000-8](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(01)01000-8), 2001b.
- Kohl, D., Heinert, L., Bock, J., Hofmann, T., and Schieberle, P.: Systematic studies on responses of metal-oxide sensor surfaces to straight chain alkanes, alcohols, aldehydes, ketones, acids and esters using the SOMMSA approach, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 70, 43–50, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00552-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00552-9), 2000.
- Köhne, M., Zeh, G., Sauerwald, T., Henfling, M., Amtmann, K., Büttner, A., and Trupp, S.: P28 - Charakterisierung kommerzieller Gassensoren zur Detektion von Verderbsmarkern in Kuhmilch, 16. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, Deutschland, 05.-07. Dezember 2022, Poster, 160–165, <https://doi.org/10.5162/16dss2022/P28>, erhältlich unter: <https://www.ama-science.org/proceedings/details/4294>, 2022.

- Köhne, M., Zeh, G., Schmidt, C., and Sauerwald, T.: P13.4 - Entwicklung eines kostengünstigen Gaschromatographie-Systems für die Messung von Reifegas mit Kompensation der Temperatureinflüsse auf die Säule, 15. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, Deutschland, 06.-08. Dezember 2021, Poster, 338–342, <https://doi.org/10.5162/15dss2021/P13.4>, erhältlich unter: <https://www.ama-science.org/proceedings/details/4136>, 2021.
- Kosowska, M., Majcher, M. A., and Fortuna, T.: Volatile compounds in meat and meat products, *Food Sci. Technol*, 37, 1–7, <https://doi.org/10.1590/1678-457x.08416>, 2017.
- Kremser, A., Jochmann, M. A., and Schmidt, T. C.: Systematic comparison of static and dynamic headspace sampling techniques for gas chromatography, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 408, 6567–6579, <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9843-y>, 2016.
- Krishna, A.: An integrative review of sensory marketing: Engaging the senses to affect perception, judgment and behavior, *J Consum Psychol*, 22, 332–351, <https://doi.org/10.1016/j.jcps.2011.08.003>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1057740811000830>, 2012.
- Kuuliala, L., Abatih, E., Ioannidis, A.-G., Vanderroost, M., Meulenaer, B. de, Ragaert, P., and Devlieghere, F.: Multivariate statistical analysis for the identification of potential seafood spoilage indicators, *Food Control*, 84, 49–60, <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.07.018>, 2018.
- Lang W., Janßen S., and Jedermann R. (Eds.): The Intelligent Container: A Cognitive Sensor Net for Fruit Logistics, in: *Proceedings of the 3rd International Conference on Sensor Networks*, 07.-09. Januar 2014, Lissabon, Portugal, Volume 1, SENSORNETS, 351–359, <https://doi.org/10.5220/0004705703510359>, 2014.
- Larin, A., Womble, P. C., and Dobrokhotov, V.: Novel highly-integrated mems based solid state detectors for analytical gas chromatography, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 256, 1057–1068, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.046>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517319445>, 2018.
- Lawless, H.: The sense of smell in food quality and sensory evaluation, *Journal of Food Quality*, 14, 33–60, <https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.1991.tb00046.x>, 1991.
- Leary, P. E., Kammrath, B. W., Lattman, K. J., and Beals, G. L.: Deploying Portable Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) to Military Users for the Identification of Toxic Chemical Agents in Theater, *Applied spectroscopy*, 73, 841–858, <https://doi.org/10.1177/0003702819849499>, 2019.
- Leary, P. E., Dobson, G. S., and Reffner, J. A.: Development and Applications of Portable Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Emergency Responders, the Military, and Law-Enforcement Organizations, *Applied spectroscopy*, 70, 888–896, <https://doi.org/10.1177/0003702816638294>, 2016.
- Ledenbach, L. H. and Marshall, R. T.: Microbiological Spoilage of Dairy Products, 1. Auflage, in: *Compendium of the Microbiological Spoilage of Foods and Beverages*, editiert von: Sperber, W. H. and Doyle, M. P., Springer New York, New York, NY, 41–67, https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0826-1_2, 2009.
- Lee, A.: Temperature modulation in semiconductor gas sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 60, 35–42, [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00241-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00241-5), 1999.
- Lee, J. H., Park, M. S., Jung, H., Choe, Y.-S., Kim, W., Song, Y. G., Kang, C.-Y., Lee, H.-S., and Lee, W.: Selective C₂H₂ detection with high sensitivity using SnO₂ nanorod based gas

- sensors integrated with a gas chromatography, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 307, 127598, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127598>, 2020.
- Lee, K., Shim, Y.-S., Song, Y. G., Han, S. D., Lee, Y.-S., and Kang, C.-Y.: Highly Sensitive Sensors Based on Metal-Oxide Nanocolumns for Fire Detection, *Sensors*, 17, 303, <https://doi.org/10.3390/s17020303>, 2017.
- Leidinger, M., Sauerwald, T., Reimringer, W., Ventura, G., and Schütze, A.: Selective detection of hazardous VOCs for indoor air quality applications using a virtual gas sensor array, *J. Sens. Sens. Syst.*, 3, 253–263, <https://doi.org/10.5194/jsss-3-253-2014>, 2014.
- Leidinger, M., Schultealbert, C., Neu, J., Schütze, A., and Sauerwald, T.: Characterization and calibration of gas sensor systems at ppb level—a versatile test gas generation system, *Meas. Sci. Technol.*, 29, 15901, <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa91da>, 2018.
- Leidinger, M., Rieger, M., Sauerwald, T., Alépée, C., and Schütze, A.: Integrated pre-concentrator gas sensor microsystem for ppb level benzene detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 236, 988–996, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.064>, 2016.
- Leonhardt, J. W.: A new ppb-gas analyzer by means of GC-ion mobility spectrometry (GC-IMS), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 257, 133–139, <https://doi.org/10.1023/A:1024765814585>, 2003.
- Li, Y., Du, X., Wang, Y., Tai, H., Qiu, D., Lin, Q., and Jiang, Y.: Improvement of column efficiency in MEMS-Based gas chromatography column, *RSC Adv*, 4, 3726–3731, <https://doi.org/10.1039/C3RA44255A>, 2014.
- Lossing, F. P. and Tanaka, I.: Photoionization as a Source of Ions for Mass Spectrometry, *The Journal of Chemical Physics*, 25, 1031–1034, <https://doi.org/10.1063/1.1743092>, 1956.
- Lourenço, C. and Turner, C.: Breath analysis in disease diagnosis: methodological considerations and applications, *Metabolites*, 4, 465–498, <https://doi.org/10.3390/metabo4020465>, erhältlich unter: <https://www.mdpi.com/2218-1989/4/2/465>, 2014.
- Loutfi, A., Coradeschi, S., Mani, G. K., Shankar, P., and Rayappan, J. B. B.: Electronic noses for food quality: A review, *Journal of Food Engineering*, 144, 103–111, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.07.019>, 2015.
- Lucklum, F., Janssen, S., Lang, W., and Vellekoop, M. J.: Miniature 3D Gas Chromatography Columns with Integrated Fluidic Connectors Using High-resolution Stereolithography Fabrication, *Procedia Engineering*, 120, 703–706, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.761>, 2015.
- Luo, J., Zhu, Z., Lv, W., Wu, J., Yang, J., Zeng, M., Hu, N., Su, Y., Liu, R., and Yang, Z.: E-Nose System Based on Fourier Series for Gases Identification and Concentration Estimation From Food Spoilage, *IEEE Sensors J.*, 23, 3342–3351, <https://doi.org/10.1109/JSEN.2023.3234194>, 2023.
- Madou, M. J. and Morrison, S. R.: *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Elsevier Science, Saint Louis, ISBN: 9780323139854, 2012.
- Mahmoud, M. A. A. and Zhang, Y.: Enhancing Odor Analysis with Gas Chromatography-Olfactometry (GC-O): Recent Breakthroughs and Challenges, *Journal of agricultural and food chemistry*, 72, 9523–9554, <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.3c08129>, 2024.

- Martin, N. A., Goody, B. A., Wang, J., and Milton, M. J. T.: Accurate and adjustable calibration gas flow by switching permeation and diffusion devices, *Meas. Sci. Technol.*, 23, 105005, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/23/10/105005>, 2012.
- Martinelli, E., Polese, D., Catini, A., D'Amico, A., and Di Natale, C.: Self-adapted temperature modulation in metal-oxide semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161, 534–541, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.072>, 2012.
- McGuire, N. D., Ewen, R. J., Lacy Costello, B. de, Garner, C. E., Probert, C. S. J., Vaughan, K., and Ratcliffe, N. M.: Towards point of care testing for *C. difficile* infection by volatile profiling, using the combination of a short multi-capillary gas chromatography column with metal oxide sensor detection, *Meas. Sci. Technol.*, 25, 65108, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/25/6/065108>, erhältlich unter: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/25/6/065108/meta>, 2014.
- McKelvey, J. M. and Hoelscher, H. E.: Apparatus for Preparation of Very Dilute Gas Mixtures, *Analytical chemistry*, 29, 123, <https://doi.org/10.1021/ac60121a036>, 1957.
- Meng, H., Yang, W., Yan, X., Zhang, Y., Feng, L., and Guan, Y.: A highly sensitive and fast responsive semiconductor metal oxide detector based on In₂O₃ nanoparticle film for portable gas chromatograph, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216, 511–517, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.068>, 2015.
- Milotic, D.: The impact of fragrance on consumer choice, *J of Consumer Behaviour*, 3, 179–191, <https://doi.org/10.1002/cb.131>, 2003.
- Mirzaei, A., Leonardi, S. G., and Neri, G.: Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review, *Ceramics International*, 42, 15119–15141, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.145>, 2016.
- MIV - Milch Industrie Verband: Fakten Milch: Milch und mehr - die deutsche Milchwirtschaft auf einen Blick, Informationsbroschüre des Milchindustrie-Verbandes e.V., Berlin, <https://milchindustrie.de/marktdaten/produktion/> (Letzter Zugriff: 08. Oktober 2023), 2023.
- Nadargi, D. Y., Umar, A., Nadargi, J. D., Lokare, S. A., Akbar, S., Mulla, I. S., Suryavanshi, S. S., Bhandari, N. L., and Chaskar, M. G.: Gas sensors and factors influencing sensing mechanism with a special focus on MOS sensors, *J Mater Sci*, 58, 559–582, <https://doi.org/10.1007/s10853-022-08072-0>, 2023.
- Natrella, G., Gambacorta, G., and Faccia, M.: Volatile organic compounds throughout the manufacturing process of Mozzarella di Gioia del Colle PDO cheese, *Czech J. Food Sci.*, 38, 215–222, <https://doi.org/10.17221/129/2020-CJFS>, erhältlich unter: https://www.agriculturejournals.cz/web/cjfs.htm?type=article&id=129_2020-CJFS, 2020.
- Neubeck, M. von, Baur, C., Krewinkel, M., Stoeckel, M., Kranz, B., Stressler, T., Fischer, L., Hinrichs, J., Scherer, S., and Wenning, M.: Biodiversity of refrigerated raw milk microbiota and their enzymatic spoilage potential, *International journal of food microbiology*, 211, 57–65, <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2015.07.001>, 2015.
- Nolvachai, Y., Kulsing, C., and Marriott, P. J.: Multidimensional gas chromatography in food analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 96, 124–137, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.05.001>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993617300973>, 2017.
- Oleszkiewicz, A., Heyne, L., Sienkiewicz-Oleszkiewicz, B., Cuevas, M., Haehner, A., and Hummel, T.: Odours count: human olfactory ecology appears to be helpful in the

- improvement of the sense of smell, *Sci Rep*, 11, 16888, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96334-3>, erhältlich unter: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-96334-3>, 2021.
- Ortner, E., Granvogl, M., and Schieberle, P.: Elucidation of Thermally Induced Changes in Key Odorants of White Mustard Seeds (*Sinapis alba* L.) and Rapeseeds (*Brassica napus* L.) Using Molecular Sensory Science, *Journal of agricultural and food chemistry*, 64, 8179–8190, <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b03625>, 2016.
- Palayiwa, E., Hahn, C. E., Sugg, B. R., Lindsay-Scott, D., and Tyrrell, P. J.: A microprocessor-controlled gas mixing device, *British Journal of Anaesthesia*, 58, 1041–1047, <https://doi.org/10.1093/bja/58.9.1041>, 1986.
- Palmquist, D. L., Beaulieu, A. D., and Barbano, D. M.: Feed and animal factors influencing milk fat composition, *Journal of Dairy Science*, 76, 1753–1771, [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(93\)77508-6](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(93)77508-6), erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022030293775086>, 1993.
- Pandey, K. P., Jha, U. R., Kushwaha, J., Priyadarsini, M., Meshram, S. U., and Dhoble, A. S.: Practical ways to recycle plastic: current status and future aspects, *J Mater Cycles Waste Manag*, 25, 1249–1266, <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01611-0>, 2023.
- Panes-Ruiz, L. A., Shaygan, M., Fu, Y., Liu, Y., Khavrus, V., Oswald, S., Gemming, T., Baraban, L., Bezugly, V., and Cuniberti, G.: Toward Highly Sensitive and Energy Efficient Ammonia Gas Detection with Modified Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature, *ACS Sensors*, 3, 79–86, <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00358>, 2018.
- Park, S. Y., Kim, Y., Kim, T., Eom, T. H., Kim, S. Y., and Jang, H. W.: Chemoresistive materials for electronic nose: Progress, perspectives, and challenges, *InfoMat*, 1, 289–316, <https://doi.org/10.1002/inf2.12029>, 2019.
- Pascale, C., Guillevic, M., Ackermann, A., Leuenberger, D., and Niederhauser, B.: Two generators to produce SI-traceable reference gas mixtures for reactive compounds at atmospheric levels, *Meas. Sci. Technol.*, 28, 124002, <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa870c>, 2017.
- Patel, H. K.: The electronic nose: Artificial olfaction technology, 1. Auflage, Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering, Springer New Delhi, ISBN: 978-81-322-1547-9, <https://doi.org/10.1007/978-81-322-1548-6>, 2014.
- Paul, V. and Pandey, R.: Role of internal atmosphere on fruit ripening and storability-a review, *Journal of food science and technology*, 51, 1223–1250, <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0583-x>, 2014.
- Penagos Carrascal, O., Zeh, G., and Sauerwald, T. (Eds.): A4.3 - PC-MOS-Sensorsysteme zur Detektion von flüchtigen organischen Verbindungen in Luft, 22. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme, Nürnberg, Deutschland, 11.-12. Juni 2024, Vorträge, <https://doi.org/10.5162/sensoren2024/A4.3>, 2024.
- Pereira L., Pujol M., Garcia-Mas J., and Phillips M. A.: Non-invasive quantification of ethylene in attached fruit headspace at 1 p.p.b. by gas chromatography-mass spectrometry, *The Plant Journal*, 91, 172–183, <https://doi.org/10.1111/tpj.13545>, erhältlich unter: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/tpj.13545>, 2017.
- Peris, M. and Escuder-Gilabert, L.: A 21st century technique for food control: electronic noses, *Analytica chimica acta*, 638, 1–15, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.02.009>, 2009.

- Persaud, K. and Dodd, G.: Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose, *Nature*, 299, 352–355, <https://doi.org/10.1038/299352a0>, 1982.
- Pichlmaier, J.: Befeuchtung von Prüfgas für die Kalibrierung von Gas- und Feuchtesensoren / Humidification of test gas for the calibration of gas sensors and humidity sensors, *tm - Technisches Messen*, 58, 471–477, <https://doi.org/10.1524/teme.1991.58.jg.471>, 1991.
- Pleil, J. D. and Isaacs, K. K.: High-resolution mass spectrometry: basic principles for using exact mass and mass defect for discovery analysis of organic molecules in blood, breath, urine and environmental media, *J. Breath Res.*, 10, 12001, <https://doi.org/10.1088/1752-7155/10/1/012001>, erhältlich unter: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1752-7155/10/1/012001/meta>, 2016.
- Pobkrut, T., Eamsa-ard, T., and Kerdcharoen, T.: Sensor drone for aerial odor mapping for agriculture and security services, 2016 13th International Conference on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), Chiang Mai, Thailand, 28. Juni - 01. Juli 2016, 1–5, <https://doi.org/10.1109/ECTICon.2016.7561340>, 2016.
- Pollok, C. H., Göbel, C., Gómez, J. I. S., Schlögl, R., and Ruland, H.: A Gas Generating System for Complex Gas Mixtures – Multifunctional Application in PTR Method Optimization and Downstream Methanol Synthesis, *Chemie Ingenieur Technik*, 94, 1438–1451, <https://doi.org/10.1002/cite.202200033>, 2022.
- Pollution: Pyxis GC BTEX, <https://www.pollution.it/product/pyxisgc-btex> (letzter Zugriff: 10. März 2025), 2025.
- Porat R., Lichter A., Terry L. A., Harker R., and Buzby J.: Postharvest losses of fruit and vegetables during retail and in consumers' homes: Quantifications, causes, and means of prevention, *Postharvest Biology and Technology*, 139, 135–149, <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2017.11.019>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521417309559>, 2018.
- Povarov, V. G. and Lopatnikov, A. I.: A simple multisensor detector based on tin dioxide in capillary gas chromatography, *J Anal Chem*, 71, 901–906, <https://doi.org/10.1134/S1061934816090136>, 2016.
- Proserpio, C., Graaf, C. de, Laureati, M., Pagliarini, E., and Boesveldt, S.: Impact of ambient odors on food intake, saliva production and appetite ratings, *Physiology & Behavior*, 174, 35–41, <https://doi.org/10.1016/j.physbeh.2017.02.042>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031938416305613>, 2017.
- Radadia, A. D., Salehi-Khojin, A., Masel, R. I., and Shannon, M. A.: The effect of microcolumn geometry on the performance of micro-gas chromatography columns for chip scale gas analyzers, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150, 456–464, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.002>, 2010.
- Rashid, A., Javed, I., Rasco, B., Sablani, S., Ayaz, M., Ali, M., Abdullah, M., Imran, M., Gondal, T., Afzal, M., Atif, M., Salehi, B., Rodrigues, C., Sharifi-Rad, J., and Martins, N.: Measurement of Off-Flavoring Volatile Compounds and Microbial Load as a Probable Marker for Keeping Quality of Pasteurized Milk, *Applied Sciences*, 9, 959, <https://doi.org/10.3390/app9050959>, erhältlich unter: <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/5/959/htm>, 2019.

- Reed, D. R. and Knaapila, A.: Chapter 8 - Genetics of Taste and Smell: Poisons and Pleasures, in: Progress in Molecular Biology and Translational Science, Band 94: Genes and Obesity, editiert von: Bouchard, C., Academic Press, 213–240, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375003-7.00008-X>, 2010.
- Regmi, B. P. and Agah, M.: Micro Gas Chromatography: An Overview of Critical Components and Their Integration, Analytical chemistry, 90, 13133–13150, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b01461>, 2018.
- Reimann, P. and Schütze, A.: Sensor Arrays, Virtual Multisensors, Data Fusion, and Gas Sensor Data Evaluation, in: Gas Sensing Fundamentals, 1. Auflage, Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, editiert von: Kohl, C.-D. and Wagner, T., Springer, Berlin, Heidelberg, 15, 67–107, ISBN: 978-3-642-54518-4, https://doi.org/10.1007/5346_2013_52, 2014.
- Reimringer, W., Haug, H., and Sauerwald, T.: P05 - Entwicklung einer automatisierten Probennahme zur Online-Störstoffüberwachung im Polyolefinrecycling, 17. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, Deutschland, 25.-27. November 2024, Poster, 95–100, <https://doi.org/10.5162/17dss2024/P05>, 2024a.
- Reimringer, W., Haug, H., Seifert, L., and Sauerwald, T.: Sampling Apparatus for the Process Monitoring of Contaminants in Polyolefin Recycling, 2024 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC), Glasgow, U.K., 20.-23. Mai 2024, <https://doi.org/10.1109/I2MTC60896.2024.10560580>, 2024b.
- Richter, M., Jann, O., Horn, W., Pyza, L., and Wilke, O.: System to generate stable long-term VOC gas mixtures of concentrations in the ppb range for test and calibration purposes, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft = Air quality control, 73, 103–106, ISSN: 0949-8036, 2013.
- Roberts, H. A.: Raw milk quality - milk flavor, Kansas Agricultural Experiment Station Research Reports, 0, 57–60, <https://doi.org/10.4148/2378-5977.2966>, erhältlich unter: <https://newprairiepress.org/kaesrr/vol0/iss2/41>, 1993.
- Röck, F., Barsan, N., and Weimar, U.: System for dosing formaldehyde vapor at the ppb level, Meas. Sci. Technol., 21, 115201, <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/11/115201>, 2010.
- Röck, F., Barsan, N., and Weimar, U.: Electronic nose: current status and future trends, Chemical Reviews, 108, 705–725, <https://doi.org/10.1021/cr068121q>, 2008.
- Rolls, E. T.: The functions of the orbitofrontal cortex, Brain and Cognition, 55, 11–29, [https://doi.org/10.1016/S0278-2626\(03\)00277-X](https://doi.org/10.1016/S0278-2626(03)00277-X), erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027826260300277X>, 2004.
- Sánchez, C., Santos, J. P., and Lozano, J.: Use of Electronic Noses for Diagnosis of Digestive and Respiratory Diseases through the Breath, Biosensors, 9, 35, <https://doi.org/10.3390/bios9010035>, 2019.
- Sandfort, V., Goldschmidt J., Wöllenstein J., and Palzer S.: Cavity-Enhanced Raman Spectroscopy for Food Chain Management, Sensors, 18, 709, <https://doi.org/10.3390/s18030709>, erhältlich unter: <https://www.mdpi.com/1424-8220/18/3/709>, 2018.
- Sauerwald, T., Schütze, A., Schultealbert C., Brieger, O., Diener, R., Leidinger, M., Conrad, T., and Reimringer, W.: Verfahren und Vorrichtung zum Kalibrieren eines Fluiddetektors mit Präkonzentrator: Europäische Patentanmeldung vom 22. Juni 2018,

- <https://patentimages.storage.googleapis.com/35/05/7c/84bf90cfffcb5f/EP3588081A1.pdf> (letzter Zugriff: 15. Juli 2025), 2018a.
- Sauerwald, T., Baur, T., Leidinger, M., Reimringer, W., Spinelle, L., Gerboles, M., Kok, G., and Schütze, A.: Highly sensitive benzene detection with metal oxide semiconductor gas sensors – an inter-laboratory comparison, *J. Sens. Sens. Syst.*, 7, 235–243, <https://doi.org/10.5194/jsss-7-235-2018>, erhältlich unter: <https://jsss.copernicus.org/articles/7/235/2018/>, 2018b.
- Schaller, E., Bosset, J. O., and Escher, F.: ‘Electronic Noses’ and Their Application to Food, *LWT - Food Science and Technology*, 31, 305–316, <https://doi.org/10.1006/fstl.1998.0376>, 1998.
- Schieberle, P., Hofmann, T., Kohl, D., Krummel, C., Freiling, A., Heinert, L., Bock, J., and Traxler, A.: HRGC/Selective odorant measurement by multisensor array (SOMMSA) - A useful technique to develop tailor-made chemosensor arrays for food flavor analysis, in: *Flavor Analysis – Developments in Isolation and Characterization*, 705, 359–374, American Chemical Society, <https://doi.org/10.1021/bk-1998-0705.ch029>, 1998.
- Schmitt K., Müller A., Huber J., Busch S., and Wöllenstein J.: Compact photoacoustic gas sensor based on broadband IR source, *Procedia Engineering*, 25, 1081–1084, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.266>, 2011.
- Schoellner, M., persönliche Mitteilung: Betrachtung sensorgestützter Analytik für die Beurteilung der lager- und transportbedingten Qualität von Rohmilch, Masterarbeit, Hochschule Anhalt, Köthen, Deutschland, 10. Dezember 2022, 2022.
- Schulthealbert, C.: Siloxanvergiftung von Metalloxid-Gassensoren im temperaturzyklischen Betrieb – Effekte, Erkennung, Optimierung, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Deutschland, <http://dx.doi.org/10.22028/D291-35481>, 2021.
- Schulthealbert, C., Amann, J., Baur, T., and Schütze, A.: Measuring Hydrogen in Indoor Air with a Selective Metal Oxide Semiconductor Sensor, *Atmosphere*, 12, 366, <https://doi.org/10.3390/atmos12030366>, erhältlich unter: <https://www.mdpi.com/2073-4433/12/3/366>, 2021.
- Schulthealbert, C., Baur, T., Schütze, A., Böttcher, S., and Sauerwald, T.: A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 390–396, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.002>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516312278>, 2017.
- Schütze, A., Baur, T., Leidinger, M., Reimringer, W., Jung, R., Conrad, T., and Sauerwald, T.: Highly Sensitive and Selective VOC Sensor Systems Based on Semiconductor Gas Sensors: How to?, *Environments*, 4, 20, <https://doi.org/10.3390/environments4010020>, 2017.
- Scott, S. M., James, D., and Ali, Z.: Data analysis for electronic nose systems, *Microchim Acta*, 156, 183–207, <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0623-9>, 2006.
- Seacoast Science: SeaPort Mini GC, <https://www.cbrnetechindex.com/p/3465/Seacoast-Science-Inc/SeaPORT-Mini-GC> und <https://www.seacoastscience.com/productminigc.html> (letzter Zugriff: 18. Dezember 2024), 2024.
- Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K., and Nagatani, M.: A new detector for gaseous components using semiconductive thin films, *Analytical chemistry*, 34, 1502–1503, erhältlich unter: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac60191a001>, 1962.
- Sensirion: Q-Micro, <https://www.qmicro.com/> (letzter Zugriff: 18. Dezember 2024), 2024.

- Sensirion: SGP40 – VOC sensor for HVAC and air quality applications: Datasheet SGP40, <https://sensirion.com/products/catalog/SGP40> (letzter Zugriff: 30. August 2023), 2023.
- Shakeel, H., Rice, G., and Agah, M.: First reconfigurable MEMS separation columns for micro gas chromatography, in: 2012 IEEE 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), Paris, Frankreich, 29. Januar - 02. Februar 2012, 823–826, <https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2012.6170312>, 2012.
- Shepherd, S. F., McGuire, N. D., Lacy Costello, B. P. J. de, Ewen, R. J., Jayasena, D. H., Vaughan, K., Ahmed, I., Probert, C. S., and Ratcliffe, N. M.: The use of a gas chromatograph coupled to a metal oxide sensor for rapid assessment of stool samples from irritable bowel syndrome and inflammatory bowel disease patients, *J. Breath Res.*, 8, 26001, <https://doi.org/10.1088/1752-7155/8/2/026001>, erhältlich unter: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1752-7155/8/2/026001/meta>, 2014.
- Singh, D. and Singh, B.: Investigating the impact of data normalization on classification performance, *Applied Soft Computing*, 97, 105524, <https://doi.org/10.1016/j.asoc.2019.105524>, 2020.
- Singh, S., Schicker, D., Haug, H., Sauerwald, T., and Grasskamp, A. T.: Odor prediction of whiskies based on their molecular composition, *Communications chemistry*, 7, 293, <https://doi.org/10.1038/s42004-024-01373-2>, 2024.
- Sklorz, A., Janssen, S., and Lang, W.: Application of a miniaturised packed gas chromatography column and a SnO₂ gas detector for analysis of low molecular weight hydrocarbons with focus on ethylene detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 180, 43–49, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.110>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400512000044>, 2013.
- Sklorz, A., Miyashita, N., Scha, A., and Lang, W.: Low level ethylene detection using preconcentrator/sensor combinations, in: *Sensors, 2010 IEEE*, Waikoloa, HI, USA, 01.-04. November 2010, 2494–2499, <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2010.5690105>, 2010.
- Sklorz A., Alamin Dow A. B., Mrugala D., Jedermann R., Benecke W., and Lang W. (Eds.): *In-Situ Ethylen Konzentrationsmesssysteme für die Qualitätsüberwachung in der Fruchthandlogistik*, 10. DFMRS Fachtagung, Bremen, Deutschland, 27.-28. Februar 2008, 50–71, ISSN 0944-694X, 2008.
- Smart Nanotubes: smell.ix16, <https://www.smart-nanotubes.com/> (letzter Zugriff: 15. Juli 2025), 2025.
- Song, H. and Liu, J.: GC-O-MS technique and its applications in food flavor analysis, *Food research international*, 114, 187–198, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.07.037>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996918305751>, 2018.
- Souza, M. d. O., Sánchez, B., Fuentes, M., Gilaranz, J., and Canela, M. C.: Analytical validation using a gas mixing system for the determination of gaseous formaldehyde, *Analytical methods, advancing methods and applications*, 12, 5247–5256, <https://doi.org/10.1039/D0AY01363C>, erhältlich unter: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/ay/d0ay01363c>, 2020.
- Spinelle, L., Gerboles, M., Kok, G., Persijn, S., and Sauerwald, T.: Performance Evaluation of Low-Cost BTEX Sensors and Devices within the EURAMET Key-VOCs Project,

- Proceedings, 1, 425, <https://doi.org/10.3390/proceedings1040425>, erhältlich unter: <https://www.mdpi.com/2504-3900/1/4/425>, 2017.
- Spinelle, L., Gerboles, M., and Aleixandre, M.: Report of laboratory and in-situ validation of micro-sensor for monitoring ambient air pollution, European Commission, Joint Research Center, Technical Reports, Publications Office of the European Union, ISBN: 978-92-79-34920-1, <https://doi.org/10.2788/4975>, 2013.
- Staerz, A., Seo, H. G., Defferriere, T., and Tuller, H. L.: Silica: ubiquitous poison of metal oxide interfaces, *J. Mater. Chem. A*, 10, 2618–2636, <https://doi.org/10.1039/D1TA08469K>, 2022.
- Statistisches Bundesamt: Pressemitteilung Nr. 050 vom 7. Februar 2025, https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2025/02/PD25_050_413.html (letzter Zugriff: 12. März 2025), 2025.
- Stetter, J. R. and Penrose, W. R.: Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensor Arrays (Electronic Noses): Past, Present, and Future, *Sensors Update*, 10, 189–229, [https://doi.org/10.1002/1616-8984\(200201\)10:1<189:AID-SEUP189>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1616-8984(200201)10:1<189:AID-SEUP189>3.0.CO;2-N), 2002.
- Stetter, J. R. and Li, J.: Amperometric gas sensors--a review, *Chemical Reviews*, 108, 352–366, <https://doi.org/10.1021/cr0681039>, 2008.
- Strangl, M., Ortner, E., Fell, T., Ginzinger, T., and Buettner, A.: Odor characterization along the recycling process of post-consumer plastic film fractions, *Journal of Cleaner Production*, 260, 121104, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121104>, 2020.
- Sun, J., Geng, Z., Xue, N., Liu, C., and Ma, T.: A Mini-System Integrated with Metal-Oxide-Semiconductor Sensor and Micro-Packed Gas Chromatographic Column, *Micromachines*, 9, 408, <https://doi.org/10.3390/mi9080408>, erhältlich unter: <https://www.mdpi.com/328500>, 2018.
- Sun, J., Cui, D., Li, Y., Zhang, L., Chen, J., Li, H., and Chen, X.: A high resolution MEMS based gas chromatography column for the analysis of benzene and toluene gaseous mixtures, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141, 431–435, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.047>, 2009.
- Tan, Q., Zhang, W., Xue, C., Xiong, J., Ma, Y., and Wen, F.: Design of mini-multi-gas monitoring system based on IR absorption, *Optics & Laser Technology*, 40, 703–710, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2007.10.011>, erhältlich unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030399207001831>, 2008.
- Terry, S. C., Jerman, J. H., and Angell, J. B.: A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer, *IEEE Trans. Electron Devices*, 26, 1880–1886, <https://doi.org/10.1109/T-ED.1979.19791>, 1979.
- Thyberg K. L. and Tonjes D. J.: Drivers of food waste and their implications for sustainable policy development, *Resources, Conservation and Recycling*, 106, 110–123, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.11.016>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344915301439>, 2016.
- Toso, B., Procida, G., and Stefanon, B.: Determination of volatile compounds in cows' milk using headspace GC-MS, *Journal of Dairy Research*, 69, 569–577, <https://doi.org/10.1017/S0022029902005782>, 2002.
- Tzeng, T.-H., Kuo, C.-Y., Wang, S.-Y., Huang, P.-K., Huang, Y.-M., Hsieh, W.-C., Huang, Y.-J., Kuo, P.-H., Yu, S.-A., Lee, S.-C., Tseng, Y. J., Tian, W.-C., and Lu, S.-S.: A Portable Micro

- Gas Chromatography System for Lung Cancer Associated Volatile Organic Compound Detection, IEEE J. Solid-State Circuits, 51, 259–272, <https://doi.org/10.1109/JSSC.2015.2489839>, 2016.
- van den Broek, J., Weber, I. C., Güntner, A. T., and Pratsinis, S. E.: Highly selective gas sensing enabled by filters, Materials horizons, 8, 661–684, <https://doi.org/10.1039/d0mh01453b>, 2021.
- VDI/VDE 3518 Blatt 1: Multigassensoren - Begriffe, Aufbau und Arbeitsweise, Klassifizierung, Mess- und Automatisierungstechnik, Düsseldorf, <https://www.vdi.de/richtlinien/details/vdivde-3518-blatt-1-multigassensoren-begriffe-aufbau-und-arbeitsweise-klassifizierung> (letzter Zugriff: 15. Juli 2025), 2011.
- VDI/VDE 3518 Blatt 3: Multigassensoren - Geruchsbezogene Messungen mit elektronischen Nasen und deren Prüfung, Mess- und Automatisierungstechnik, Düsseldorf, <https://www.vdi.de/richtlinien/details/vdivde-3518-blatt-3-multigassensoren-geruchsbezogene-messungen-mit-elektronischen-nasen-und-deren-pruefung> (letzter Zugriff: 18. Dezember 2024), 2018.
- Vernier: Mini GC und Go Direct Mini GC, <https://www.vernier.com/product/go-direct-mini-gc/> bzw. mit Seacoast zusammen https://www.vernier.com/product/vernier-mini-gc-plus/?srsltid=AfmBOopEkkgU3xZ6WDXVSJoXH-KM3_H-QJB0gBB-9qLXucXDP6Y44S4B (letzter Zugriff: 18. Dezember 2024), 2024.
- Wagner & Munz: GS-Q Säule, <https://b2b.wagnermunz.com/wmShop/de/go/agilent/agil-113-3432> (letzter Zugriff: 12. März 2025), 2025.
- Wang, A., Tolley, H. D., and Lee, M. L.: Gas chromatography using resistive heating technology, Journal of chromatography. A, 1261, 46–57, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.021>, 2012a.
- Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., and Gao, R.: Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors, Sensors, 10, 2088–2106, <https://doi.org/10.3390/s100302088>, 2010.
- Wang, W. C. and Wang, L.: Design of Moisture Content Detection System, Physics Procedia, 33, 1408–1411, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.05.230>, erhältlich unter: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187538921201543X>, 2012b.
- Wang, Y., Shao, L., Kang, X., Zhang, H., Lü, F., and He, P.: A critical review on odor measurement and prediction, Journal of environmental management, 336, 117651, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117651>, 2023.
- Waqas Alam, M., Sharma, A., Sharma, A., Kumar, S., Mohammad Junaid, P., and Awad, M.: VOC Detection with Zinc Oxide Gas Sensors: A Review of Fabrication, Performance, and Emerging Applications, Electroanalysis, 37, e202400246, <https://doi.org/10.1002/elan.202400246>, 2025.
- Wasilewski, T., Migoń, D., Gębicki, J., and Kamysz, W.: Critical review of electronic nose and tongue instruments prospects in pharmaceutical analysis, Analytica chimica acta, 1077, 14–29, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.05.024>, 2019.
- Weber, I. C., Rüedi, P., Šot, P., Güntner, A. T., and Pratsinis, S. E.: Handheld Device for Selective Benzene Sensing over Toluene and Xylene, Advanced Science, 9, e2103853, <https://doi.org/10.1002/advs.202103853>, erhältlich unter: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/advs.202103853>, 2022.

- Weber, I. C., Braun, H. P., Krumeich, F., Güntner, A. T., and Pratsinis, S. E.: Superior Acetone Selectivity in Gas Mixtures by Catalyst-Filtered Chemoresistive Sensors, *Advanced Science*, 7, 2001503, <https://doi.org/10.1002/adv.202001503>, 2020.
- Wehrenfennig, C., Schott, M., Gasch, T., Sauerwald, T., Düring, R.-A., Vilcinskas, A., and Kohl, C.-D.: Laboratory characterization of metal-oxide sensors intended for in situ analyses of pheromones - SOMMSA approach, *Phys. Status Solidi A*, 209, 935–939, <https://doi.org/10.1002/pssa.201100586>, 2012.
- Wilkens, W. F. and Hartmann, J. D.: An electronic analog for the olfactory processes, *Journal of Food Science*, 29, 372–378, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1964.tb01746.x>, 1964.
- Wilson, A. D.: Diverse applications of electronic-nose technologies in agriculture and forestry, *Sensors*, 13, 2295–2348, <https://doi.org/10.3390/s130202295>, 2013.
- Wilson, A. D. and Baietto, M.: Applications and advances in electronic-nose technologies, *Sensors*, 9, 5099–5148, <https://doi.org/10.3390/s90705099>, 2009.
- Wilson, A. D.: Recent progress in the design and clinical development of electronic-nose technologies, *NDD*, 5, 15–27 <https://doi.org/10.2147/NDD.S66278>, 2016.
- Wimmer, C., Hanifi, N., Roth, K., Wenning, M., Pavlovic, M., Bretschneider, N., Huber, I., and Busch, U.: „Zukunftslabor 2030“ - Analyse von Fleischverderb am aktuellen Beispiel von Hackfleisch, *Lebensmittelchemie*, 77, 3–31, <https://doi.org/10.1002/lemi.202359027>, 2023.
- Wu, L., Chen, M., Chen, Y., and Li, Q. X.: Determination and evaluation of gas holdup time with the quadratic equation model and comparison with nonlinear models for isothermal gas chromatography, *Journal of chromatography. A*, 1297, 196–203, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.078>, 2013.
- Yan, J., Guo, X., Duan, S., Jia, P., Wang, L., Peng, C., and Zhang, S.: Electronic Nose Feature Extraction Methods: A Review, *Sensors*, 15, 27804–27831, <https://doi.org/10.3390/s151127804>, 2015.
- Yu, Z., Jung, D., Park, S., Hu, Y., Huang, K., Rasco, B. A., Wang, S., Ronholm, J., Lu, X., and Chen, J.: Smart traceability for food safety, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62, 905–916, <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1830262>, 2022.
- Zaidi, N. A., Tahir, M. W., Vinayaka, P. P., Lucklum, F., Vellekoop, M., and Lang, W.: Detection of Ethylene Using Gas Chromatographic System, *Procedia Engineering*, 168, 380–383, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.140>, 2016.
- Zampolli, S., Elmi, I., Mancarella, F., Betti, P., Dalcanale, E., Cardinali, G. C., and Severi, M.: Real-time monitoring of sub-ppb concentrations of aromatic volatiles with a MEMS-enabled miniaturized gas-chromatograph, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 141, 322–328, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.021>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400509004985>, 2009.
- Zampolli, S., Elmi, I., Cardinali, G. C., Masini, L., Bonafè, F., and Zardi, F.: Compact-GC platform: A flexible system integration strategy for a completely microsystems-based gas-chromatograph, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 305, 127444, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127444>, 2020.
- Zampolli, S., Mengali, S., Liberatore, N., Elmi, I., Masini, L., Sanmartin, M., and Viola, R.: A MEMS-Enabled Deployable Trace Chemical Sensor Based on Fast Gas-Chromatography and

Quartz Enhanced Photoacoustic Spectroscopy, *Sensors*, 20, 120, <https://doi.org/10.3390/s20010120>, erhältlich unter: <https://www.mdpi.com/602776>, 2019.

Zardin, E., Silcock, P., Siefarth, C., Bremer, P. J., and Beauchamp, J.: Dynamic changes in the volatiles and sensory properties of chilled milk during exposure to light, *International Dairy Journal*, 62, 35–38, <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2016.07.005>, erhältlich unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958694616302175>, 2016.

Zeh, G., Köhne, M., Sauerwald, T., Haug, H., and Lok, B.: P38 - Entwicklung instrumenteller Geruchsmessung, 16. Dresdner Sensor-Symposium, Dresden, Deutschland, 05.-07. Dezember 2022, Poster, 199–204, <https://doi.org/10.5162/16dss2022/P38>, erhältlich unter: <https://www.ama-science.org/proceedings/details/4290>, 2022a.

Zeh, G., Koehne, M., Grasskamp, A., Haug, H., Singh, S., and Sauerwald, T. (Eds.): Towards Artificial Intelligent Olfactory Systems, in: 2022 IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN), Aveiro, Portugal, 29. Mai - 01. Juni 2022, 1-2, <https://doi.org/10.1109/ISOEN54820.2022.9789600>, 2022b.

Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit bleibt mir als Autor noch das Vergnügen einer Danksagung. Denn auch, wenn eine solche Arbeit als Einzelleistung gewertet wird, so ist im Hintergrund doch immer etwas Hilfe vorhanden. Das beginnt bei alltäglichen Kleinigkeiten, geht über die Unterstützung im Labor und in der Wissenschaft bis hin zur moralischen Unterstützung. Besonders da ich die Möglichkeit hatte unser Labor zunächst aufzubauen, um anschließend darin zu forschen, erforderte Unterstützung der Vielfältigsten Art. Da ich Laufe meiner Arbeit viele sehr liebe Menschen kennen lernen durfte, möchte ich einigen hier ein Wort des Dankes aussprechen.

Zunächst sei da mein Doktorvater Tilman genannt, der trotz (oder gerade wegen) mancher politischer Diskussionen immer mit Rat und Tat zur Seite stand und nach bestem Wissen und Gewissen mich unterstützt und gefördert hat. Dem in nichts nachstehend sei Gina gedankt, die immer ein offenes Ohr für alle meine Fragen hatte und in der Praxis gern zur Seite stand (sei es bezogen auf das Labor, Dienstreisen, oder beim Esbolòn...).

Natürlich darf auch meine Büroche Helen nicht fehlen, mit der ich von Anfang an erst den Arbeitsplatz und dann das Büro teilen durfte und die (fast) immer für meine Späße zu haben war. Später durften wir außerdem Tarek bei uns im Büro begrüßen, der mit seiner technischen Praxis und seinen CAD-Kenntnissen immer aushelfen konnte, vielen Dank dafür. Dann sei auf jeden Fall noch Christopher gedankt, ohne den die Idee der ersten Publikation wahrscheinlich eine Idee geblieben wäre. Vielen Dank ebenfalls an Michael („MC Mike“), der mit seiner Expertise in der Aromaforschung bei der Erstellung des dritten Papers sehr gut unterstützen konnte. Darüber hinaus sei Andreas („Andy G“) für eine immer schnelle Unterstützung bei komplexer Datenauswertung gedankt, Steffi die im Labor einspringen konnte, wenn ich verhindert war und das PTR gezähmt hat, Hans, der für Notfälle in der Hardware von GC- und Rohrsystemen immer das passende Teil parat hatte, sowie Birgit, Satnam und Andreas („Andy S.“), die bei Organisatorischem, Python, bei den PTR-Daten und vielem mehr unterstützen konnten.

Auch Sabine, Luise und dem Team um die Doktorandenvertreter sei für ein immer offenes Ohr und die schöne Atmosphäre gedankt. Tobi und dem Team der Haustechnik sei gedankt, da durch dessen „Rohre-Verlegen-Aktivitäten“ unser neues Gaslabor überhaupt erst einen Anschluss an die Hausleitungen bekam und wir mit der eigentlichen Arbeit beginnen konnten. Vielen lieben Dank gilt auch dem Kantineam, die trotz meiner regelmäßigen verspäteten Nachmeldung immer dafür gesorgt haben, dass ich im Alltagsstress nicht verhungert bin. Der Werkstatt sei ein Wort des Dankes gegeben, die teilweise trotz, teilweise wegen der Verarbeitung von PTFE meine nötigen Bauteile immer anfertigen konnten. Auch dem Einkauf und dem IT-Team sei für die regelmäßige Unterstützung sowohl bei der Beschaffung als auch bei der Implementierung neuer

Geräte und Programme gedankt, ebenso wie dem Team um die Mikrobiologie, die manch ein gemessenes Phänomen später erklären konnten.

Mein Dank gilt darüber hinaus auch meinen Studenten, die ich im Laufe der Zeit als HiWis, Praktikanten und Abschlussarbeiter betreuen durfte und die verschiedensten Aufgaben im Arbeitsalltag für mich übernahmen. Außerdem sei den Kollegen vom LMT in Saarbrücken herzlich gedankt, die maßgeblich bei der Implementierung der Sensortechnik und feuchtfrohlichen Dienstreisen beteiligt waren. Vielen Dank euch. Auch dem Team am EMFT sei gedankt für die schöne Zusammenarbeit, meine Erfahrungen an der Bundeswehruniversität und die Möglichkeit immer einen Gasmessplatz nutzen zu können.

Zu guter Letzt haben mich natürlich auch privat viele liebe Menschen im Laufe der Erstellung dieser Arbeit vor allem moralisch unterstützt. Da sei insbesondere Gabriel, Frank und meiner Familie gedankt. Auch wenn die Liste bis hierher schon recht lang ist, gibt es sicherlich noch immer die Gefahr, jemanden vergessen zu haben. Daher sei auch allen anderen gedankt, die in irgendeiner Art und Weise mal ausgeholfen und unterstützt haben. Ohne euch alle wäre diese Arbeit sicherlich nicht das geworden, was sie jetzt ist, vielen lieben Dank!

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Modell einer Korn-Korn-Grenze.	20
Abbildung 2: Funktion des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitergassensoren.	22
Abbildung 3: Generelles Schema eines funktionellen Aufbaus von Gasmischanlagen.	28
Abbildung 4: Skizze eines GC-SOMSA Aufbaus.	29
Abbildung 5: Allgemein möglicher Aufbau eines GC-Sensorsystems.	47
Abbildung 6: Erster Schritt des GC-Sensorsystementwicklungskonzeptes.	50
Abbildung 7: Zweiter Schritt des GC-Sensorsystementwicklungskonzeptes, ein hybrider Werkzeugkasten.	51
Abbildung 8: Dritter Schritt des GC-Sensorsystementwicklungskonzeptes, eine Testplattform.	52
Abbildung 9: Vierter und letzter Schritt des GC-Sensorsystementwicklungskonzeptes, Validierung und Datenauswertung des Sensorsystems.	53
Abbildung 10: Gesamtkonzept zur Entwicklung kostengünstiger, sensorgekoppelter Gaschromatographen.	54
Abbildung 11: Beispiel für validierende Laboranalytik von bereits existierenden Sensorsystemen.	56
Abbildung 12: Hauptkomponentenanalyse der 25 gefundenen Peakintensitäten.	58
Abbildung 13: Vergleich des Odor Checker Spot (OCS) und der Gaschromatographie-Ionenmobilitätsspektroskopie (GC-IMS).....	59
Abbildung 14: Einordnung des Schnellverfahrens in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung in den Bereich der Laboranalytik.	61
Abbildung 15: Übersicht der allgemeinen Methode zur Auswahl relevanter Markerverbindungen als Zielanalyten.	63
Abbildung 16: PTR-MS Messungen eines leeren Probenfläschchens und Quintetts aller Rohmilchprobenmessungen.	66
Abbildung 17: Mittlere Konzentrationen potenzieller Verderbsmarker der Rohmilch.	68
Abbildung 18: Gassensorcharakterisierung und Sensorkammer.	71
Abbildung 19: Vergleich der einzelnen Sensorschichten des SGP40 für die drei gewählten Marker Propan-1-ol, Hexan-1-ol und 3-Methylbutan-1-ol.	74
Abbildung 20: Sensorantwort des SGP40 Sensors der Milchmarkermessungen.	75
Abbildung 21: Ausschnitt der ersten 24 h der gemessenen Parameter des BME688.	77
Abbildung 22: Modellbildung mit allen alkoholischen Markern.	78
Abbildung 23: Modell der alkoholischen Marker.	79
Abbildung 24: Modellbildung mit allen alkoholischen Markern außer 3-Methylbutan-1-ol.	80
Abbildung 25: Modell der alkoholischen Marker exklusive 3-Methylbutan-1-ol.	81

Abbildung 26: Ausführliche Methode der Sensorcharakterisierung und seine Einordnung in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung in den Bereich der Laboranalysen und teilweise in den Bereich des hybriden Werkzeugkastens.	82
Abbildung 27: Skizze des GC-SOMSA Aufbaus.	83
Abbildung 28: Sensorkammer des GC-SOMSA Systems.	86
Abbildung 29: Temperaturrampe der Sensorkammer.	88
Abbildung 30: Erste Messung am GC-SOMSA mit dem ranzigen Testgemisch.	93
Abbildung 31: Sensorsignal aller vier Sensorschichten des bei 400 °C betriebenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz).	95
Abbildung 32: Sensorsignal aller vier Sensorschichten des bei 400 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz).	98
Abbildung 33: GC-SOMSA – Synchronitätsmessung mit Dimethyltrisulfid (DMTS).	100
Abbildung 34: Sensorsignal aller vier Sensorschichten des bei 100 °C betriebenen und für 15 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz).	101
Abbildung 35: Sensorsignal aller vier Sensorschichten des bei 250 °C betriebenen und für 1 h eingelaufenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz).	102
Abbildung 36: Sensorsignal aller vier Sensorschichten des im DSR-Modus (Baur et al., 2018a) betriebenen SGP40 Sensors (Sensirion, Schweiz).	104
Abbildung 37: Einordnung des GC-SOMSA Systems in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung.	106
Abbildung 38: Grundschemata des Aufbaus der Sensorkammern.	110
Abbildung 39: Aufbau verschiedener Sensorkammern.	112
Abbildung 40: Einordnung des variablen Aufbaus der Sensorkammern in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung in den Bereich des Werkzeugkastens.	113
Abbildung 41: van't Hoff Diagramm mit entsprechenden Geradengleichungen zur Bestimmung der Sorptionsparameter.	118
Abbildung 42: Beispielhafte Ethen/Luft-Gemisch Messung bei 37 °C.	119
Abbildung 43: Beispielhaftes Chromatogramm einer Ethen- / Methanmessung bei 40 °C.	121
Abbildung 44: Beispielhaftes Chromatogramm einer einzelnen Störgasmessung bei 70 °C.	123
Abbildung 45: Chromatogramme einer Realprobe (Äpfel).	125
Abbildung 46: Gasmesszelle für verschiedene Proben.	126
Abbildung 47: Apfel- und Avocadomessung im Vergleich.	127
Abbildung 48: Einordnung des Temperaturkompensationsalgorithmus in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung in den hybriden Werkzeugkasten.	130
Abbildung 49: Grobe Übersicht zu Aufbau und Möglichkeiten eines Injektormoduls zur Probennahme und zur Injektion.	132
Abbildung 50: Potenzieller Aufbau von Filtermodulen.	133

Abbildung 51: mögliche Sorptionsfallen (engl. trap, Nummer x; Tx).	135
Abbildung 52: Ausheizsysteme für die Thermodesorption zur Peakschärfung.	136
Abbildung 53: Mögliche Reihenschaltung einer Probennahme.	137
Abbildung 54: Mögliche Parallelschaltung einer Probennahme.	138
Abbildung 55: Entscheidungsbaum zum Säulenbluten. Gezeigt ist ein theoretisches Vorgehen, um Sensorvergiftungen im GC-Sensorsystem vorzubeugen.	140
Abbildung 56: Einordnung der Anforderungsanalyse in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung.	142
Abbildung 57: Geplante Systemskizze Vorversuchs-GC als Plattform.	146
Abbildung 58: a - Realisierung der Plattform und b – Beispiel der Plattform im Einsatz mit Demonstrator verschaltet.	148
Abbildung 59: Einordnung der Messplattform in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung....	149
Abbildung 60: Aufbau des Demonstrators zur Detektion der Fleischqualität anhand des Werkzeugkastens.	149
Abbildung 61: Foto der Messzelle mit aktiven Sensoren bestückt.	150
Abbildung 62: Sensormodell für stickstoffatmosphärenengelagerte Proben in der Messzelle.	152
Abbildung 63: Sensormodell für sauerstoffatmosphärenengelagerte Proben in der Messzelle.	153
Abbildung 64: sensorischen Analysekammer (SEAN).	154
Abbildung 65: Sensormodell für sauerstoffatmosphärenengelagerte Proben in der sensorischen Analysekammer (SEAN), inklusive einer Industrieprobe.	156
Abbildung 66: Sensormodell für sauerstoffatmosphärenengelagerte Proben in der sensorischen Analysekammer (SEAN), exklusive der Industrieprobe.	157
Abbildung 67: Einordnung SEAN in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung.	158
Abbildung 68: Aufbau des Ethendemonstrators.	160
Abbildung 69: van't Hoff Plot der Säulencharakterisierungsmessung.	162
Abbildung 70: Chromatogramm der Ethen/Luft Messung.	165
Abbildung 71: Chromatogramm der Störgasmessung.	167
Abbildung 72: Einordnung des Ethendemonstrators in das Gesamtkonzept der Sensorsystementwicklung.	170

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gängige Detektorsysteme und deren Funktionsprinzipien.	14
Tabelle 2: Übersicht von Veröffentlichungen MFC-basierter Gasmischanlagen.	27
Tabelle 3: Arbeiten zu GC-SOMSA und ähnlichen Systemen.	31
Tabelle 4: Übersicht verschiedener Publikationen mit GC-Sensorsystemen unter Verwendung von MOS-Sensoren nach Anwendungsgebiet sortiert.	32
Tabelle 5: Überblick verschiedener GC-MOS Systeme für medizinische Anwendungen.	34
Tabelle 6: Übersicht über die verschiedenen GC-MOS Systeme im Lebensmittelumfeld.	36
Tabelle 7: Überblick über die verschiedenen Publikationen zu GC-MOS Systemen in der Luftqualitätskontrolle.	37
Tabelle 8: Überblick über verschiedene Arbeiten zu GC-Systemen für die Sensorcharakterisierung.	39
Tabelle 9: Überblick einer allgemeinen Marktlage zu GC-Sensorsystemen. *	40
Tabelle 10: Liste der detektierten VOCs (Koehne et al., 2024b) und deren Geruchseindruck nach Fraunhofer IVV interner Datenbank.	58
Tabelle 11: Liste der final gewählten Marker für die Quantifizierung und Sensorcharakterisierung.	64
Tabelle 12: Vergleich der Mikrobiologischen Untersuchung der Molkerei zur Untersuchung am Fraunhofer IVV.	67
Tabelle 13: Mittlere Konzentrationen und entsprechende Standardabweichungen der Markerverbindungen bzw. deren Fragmente (F). Entnommen aus (Koehne et al., 2024b).	69
Tabelle 14: Sensorantwort in [A.U.] angegeben als Mittelwert (MW) mit entsprechender Standardabweichung (SD) zu den einzelnen an der Gasmischanlage (GMA) eingestellten Konzentrationen der Markerverbindungen. Entnommen aus: (Koehne et al., 2024b).	76
Tabelle 15: Testgemisch mit geruchsaktiven Oxidationsmarkern. Die Konzentration im Kopfraum (engl. headspace, HS) wurde mittels des UNIFAC-Modells für Glycerintrilinoleat bestimmt. Neu berechnet für Glycerintrilinoleat nach: (Koehne et al., 2024c).	91
Tabelle 16: Retentionszeiten der Sensorschichten und des Massenspektrometers für das Testgemisch im Vergleich.	94
Tabelle 17: Retentionszeiten der einzelnen Peaks im Rohsignal und in der Ableitung (Abl.) im Vergleich zum Signal des Massenspektrometers (MS). Frei nach: (Koehne et al., 2025).	96
Tabelle 18: ODP-Messungen. Geruchseindrücke wahrgenommen als Geruchsqualität und Geruchsintensität (Int.) notiert zur entsprechenden Retentionszeit. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).	97
Tabelle 19: Retentionszeiten der detektierten Peaks vom SGP40 Sensor (statisch bei 400 °C betrieben) im Vergleich mit dem Signal des Massenspektrometers und des am Geruchsdetektionsport (engl. odor detection port, ODP) wahrgenommenen Signals. Entnommen aus: (Koehne et al., 2025).	99
Tabelle 20: Retentionszeiten der Synchronitätsmessung, MS-Signal, Sensorsignal und ODP-Retentionszeit.	101
Tabelle 21: Auflistung der zunächst zur Verwendung geplanten Digitalsensoren. Die einzelnen Spezifikationen entsprechen den Herstellerangaben.	111

Tabelle 22: Gemessene und prognostizierte mittlere Ethenretentionszeiten in verschiedenen Temperaturstufen.	120
Tabelle 23: Gemessene mittlere Retentionszeiten und prognostizierte Retentionszeiten der Methanstörmessung.	121
Tabelle 24: Zusammensetzung des Störgasgemisches für die Testmessungen. Entnommen aus: (Köhne et al., 2021; Koehne et al., 2023).	122
Tabelle 25: Retentionszeiten im Störgasgemisch (vermutliche Ethenzeiten in kursiv) und vorhergesagt Ethenretentionszeiten (kursiv).	123
Tabelle 26: Fruchtretentionszeiten und Prognosen. Frei nach: (Köhne et al., 2021).	128
Tabelle 27: Legende zur Plattformskizze.	146
Tabelle 28: Retentionszeiten der Säulencharakterisierung. Entnommen aus: (Koehne et al., 2023).	163
Tabelle 29: Berechnete Totvolumina des Demonstrators unter Berücksichtigung der Flussraten. Entnommen aus: (Koehne et al., 2023).	164
Tabelle 30: Gemessene und prognostizierte Ethen Retentionszeiten mit entsprechender Abweichung. Entnommen aus: (Koehne et al., 2023).	166
Tabelle 31: berechnete und prognostizierte Retentionszeiten mit systemspezifischem Korrekturterm aus der Störgasmessung. Entnommen aus: (Koehne et al., 2023).	168

Publikationsverzeichnis

Peer-Reviewed Paper:

Koehne, M., Schmidt, C., Singh, S., Grasskamp, A., Sauerwald, T., & Zeh, G. (2023). Development of a gas chromatography system coupled to a metal-oxide semiconductor (MOS) sensor, with compensation of the temperature effects on the column for the measurement of ethene. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 12(2), 215-223, <https://doi.org/10.5194/jsss-12-215-2023>, 2023.

Koehne, M., Henfling, M., Amtmann, K., Stenzel, A., Buettner, A., Trupp, S., Zeh, G. & Sauerwald, T. (2024). A concept for sensor system developments using raw-milk monitoring as a case study. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 13(2), 263-275, <https://doi.org/10.5194/jsss-13-263-2024>, 2024.

Koehne, M., Penagos Carrascal, O. T., Czerny, M., Zeh, G., and Sauerwald, T.: A versatile development platform for odor monitoring systems, *J. Sens. Sens. Syst.*, 14, 75–88, <https://doi.org/10.5194/jsss-14-75-2025>, 2025.

Peer-Reviewed Konferenz-Paper:

Koehne, M., Djaw, E., Schoellner, M., Sauerwald, T., & Zeh, G. (2024). Development of a quality control method for raw cow milk using gas chromatography-ion mobility spectrometry and gas sensor measurements. In *2024 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC)*, IEEE, Glasgow, UK, 20.05.-23.05.2023, pp. 1-6, DOI: 10.1109/I2MTC60896.2024.10561210, 2024.

Konferenz-Paper:

Köhne, M., Zeh, G., Schmidt, C., & Sauerwald, T. (2021). P13. 4-Entwicklung eines kostengünstigen Gaschromatographie-Systems für die Messung von Reifegas mit Kompensation der Temperatureinflüsse auf die Säule. *15. Dresdener Sensor-Symposium*, Dresden, Deutschland, 06.12.-08.12.2021, *Poster*, S. 338-342, DOI: 10.5162/15dss2021/P13.4, 2021.

Köhne, M., Zeh, G., Sauerwald, T., Henfling, M., Amtmann, K., Büttner, A., & Trupp, S. (2022). P28-Charakterisierung kommerzieller Gassensoren zur Detektion von Verderbsmarkern in Kuhmilch. *16. Dresdener Sensor-Symposium*, Dresden, Deutschland, 05.12.-07.12.2022, *Poster*, S. 160-165, DOI: 10.5162/16dss2022/P28, 2022.

Koehne, M., Penagos Carrascal, O. T., Zeh, G., and Sauerwald, T.: C2.3-Entwicklungsplattform für Geruchsmesssysteme, *22. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme*, Nürnberg, Deutschland, 11.06.-12.06.2024, *Vorträge*, S. 230-235, <https://doi.org/10.5162/sensoren2024/C2.3>, 2024.

Konferenz-Poster:

Koehne, M., Zeh, G., & Sauerwald, T. (2024). P33-Aufbau eines Sensorsystems für die Detektion von Fleischqualität. *17. Dresdener Sensor-Symposium*, Dresden, Deutschland, 25.11.-27.11.2024, *Poster*, 2024.

Koehne, M., Sauerwald, T., & Zeh, G. (2024). Gezielte Entwicklung neuer Sensorsysteme für die Qualitätsüberwachung. *Lebensmittelchemie*, 78, S3-221, <https://doi.org/10.1002/lemi.202459195>, 2024.

Köhne, M., Penagos Carrascal, T.P., Haug, H., Zeh, G., & Sauerwald, T. (2024). P2.7-Development and validation of instrumental odor monitoring systems to improve sustainability through a smart industrial process control. *DECHEMA Forum*, Friedrichshafen, Deutschland, 11.09.-13.09.2024, *Poster*, 2024.

Koehne, M., Tybussek, T., Sauerwald, T., & Zeh, G. (2024). P478-Development of automated food quality monitoring systems based on low cost sensors. *38th EFFoST International Conference 2024*, Bruges, Belgium, 12.11.-14.11.2024, *Poster*, 2024.

Koehne, M., Wohlt, D., & Zeh, G. (2025). PX-Smart Farming und biogene Wertschöpfung am Beispiel der sensorgestützten Rapsqualitätskontrolle – ein Anwendungsversuch. *Lebensmittelverfahrenstechnik – LVT 2025*, Freising, Deutschland, 25.02.-26.02.2025, *Poster*, 2025.

Weitere Publikationen und Beiträge:

Köhne, M., Djaw, E., Schröer, I., Boeckelmann, S., Brunner, M., Wurm, C., & Zeh, G. (2024). Mettigel meets KI-Überwachung von Gerüchen als Qualitätsmarker am Beispiel Hackfleisch. *Amtstierärztlicher Dienst und Lebensmittelkontrolle*, ISSN 0945-3296, 2024.

Reprint des zuvor genannten Artikels im Lebensmittelbrief: Köhne, M., Djaw, E., Schröer, I., Boeckelmann, S., Brunner, M., Wurm, C., & Zeh, G. (2024). Mettigel meets KI-Überwachung von Gerüchen als Qualitätsmarker am Beispiel Hackfleisch. *Der Lebensmittelbrief – Ernährung aktuell*, Ausgabe 03/2024, Lebensmittel-Informations-Dienst GmbH, 2024.

Zeh, G., Koehne, M., & Sauerwald, T. (2024). Efficient Methods for Training and Validation of Odor Sensors. *XXXV EUROSENSORS Conference*, Lecce, Italy, 10–13 September 2023, In *Proceedings* (Vol. 97, No. 1, p. 37). MDPI, <https://doi.org/10.3390/proceedings2024097037>, 2023.

Zeh, G., Haug, H., Koehne, M., Grasskamp, A. T., & Sauerwald, T. (2024). PT2. 77-Comprehensive Odor Measurement with AI-Supported Chemical Analytics and a Transition to Sensor Systems. *EUROSENSORS XXXVI*, Debrecen, Hungary, 01-04 September 2024, *Poster*, 261-262, DOI: 10.5162/EUROSENSORSXXXVI/PT2.77, 2024.

Zeh, G., Köhne, M., Carrascal, O. P., & Sauerwald, T. (2024). PT5. 285-The right nose for electronic noses. *EUROSENSORS XXXVI*, Debrecen, Hungary, 01-04 September 2024, *Poster*, 409-410, DOI: 10.5162/EUROSENSORSXXXVI/PT5.285, 2024.

Zeh, G., Köhne, M., Sauerwald, T., Haug, H., & Lok, B. (2022). P38-Entwicklung instrumenteller Geruchsmessung. *16. Dresdener Sensor-Symposium*, Dresden, Deutschland, 05.12.-07.12.2022, *Poster*, 199-204, DOI: 10.5162/16dss2022/P38, 2022.

Zeh, G., Koehne, M., Grasskamp, A., Haug, H., Singh, S., & Sauerwald, T. (2022). Towards Artificial Intelligent Olfactory Systems. In *2022 IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)*, Aveiro, Portugal, 29 May – 01 June 2022, (pp. 1-2). IEEE. DOI: 10.1109/ISOEN54820.2022.9789600, 2022.

Amtmann, K., Koehne, M., Vierbauch, S. (2024). Nachhaltige und resiliente Versorgung durch Qualitätssicherung und Regionalität. *Lebensmittelchemie*, Vol. 74, Issue 4, DOI <https://doi.org/10.1002/lemi.202400404>, 2024.

Zeh, G., Köhne, M., Penagos Carrascal, O., Haug, H., Grasskamp, A., & Sauerwald, T. (2024). 5.4-Methoden für die instrumentelle Geruchsmessung. *17. Dresdener Sensor-Symposium*, Dresden, Deutschland, 25.11.-27.11.2024, *Vortrag*, 54-59, DOI: 10.5162/17dss2024/5.4, 2024.

Abkürzungsverzeichnis

AD	Außendurchmesser
AH	Außenhöhe
BTEX	Benzol / Toluol / Ethylbenzol / Xylol
CAD	engl. <i>computer aided design</i> (computergestütztes Konstruieren)
CI	chemische Ionisation
CNT	engl. <i>carbon-nano-tubes</i> (Kohlenstoffröhrchen)
DMDS	Dimethyldisulfid
DMTS	Dimethyltrisulfid
DSR	engl. <i>differential surface reduction</i> (differenzielle Oberflächenreduktion)
ECD	engl. <i>electron capture detector</i> (Elektroneneinfangdetektor)
EI	Elektronenstoßionisation
eNase / eNose	elektronische Nase
F	Fragment
FID	Flammenionisationsdetektor
fs	engl. <i>fused silica</i> (Kapillarsäule aus Quarzglas)
GMA	Gasmischanlage
GMS	Gasmischsystem
GC	Gaschromatograph
GC-MS/O	GS-MS / Olfaktometrie
GC-SOMMSA	siehe GC-SOMSA

GC-SOMSA	engl. <i>selective odorant measurement by multisensor array</i> (selective Geruchsmessung mittels Multisensorarray)
GKZ	Gesamtkeimzahl
HS	engl. <i>headspace</i> (Kopfraum)
ID	Innendurchmesser
IOMS	engl. <i>instrumental odor monitoring systems</i> (Geruchsmesssysteme)
IMS	Ionenmobilitätsspektrometer
IR	Infrarot
IVV	(Fraunhofer) Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung
JSSS	<i>Journal of Sensors and Sensor Systems</i>
KbE	Kolonien bildende Einheiten
LOD	engl. <i>limit of detection</i> (Detektionslimit)
LOQ	engl. <i>limit of quantification</i> (Quantifizierungslimit)
MAP	engl. <i>modified atmosphere packaging</i> (modifizierte Atmosphärenverpackung)
MEMS	engl. <i>micro-electro-mechanical systems</i> (mikroelektromechanische Systeme)
MFC	engl. <i>mass flow controller</i> (Massenflussregler)
MFM	engl. <i>mass flow meter</i> (Massenflussmesser)
MOF	engl. <i>metal organic framework</i> (metallorganische Gerüstverbindungen)
MOS	engl. metal oxide semiconductor (Metalloxidhalbleiter)
MRI	Max-Rubner-Institut
MS	Massenspektrometer
MW	Mittelwert

NDIR	Nicht-Dispersives Infrarot
O ⁻	ionosorbierter Sauerstoff
OCS	Odor Checker Spot (Messgerät der 3S GmbH)
ODP	engl. <i>odor-detection-port</i> (Geruchsdetektionsport)
PC	engl. <i>pre-concentrator</i> (Präkonzentrator)
PCA	engl. <i>principle component analysis</i> (Hauptkomponentenanalyse)
PCx	engl. <i>principle component</i> (Hauptkomponente, wenn in Verbindung mit einer Zahl x)
PDD	engl. <i>pulsed discharge detector</i> (gepulster Entladungsdetektor)
PI	Photoionisation
PID	Photoionisationsdetektor
PLSR	engl. <i>partially least square regression</i> (Regression der partiellen kleinsten Quadrate)
PLOT	engl. <i>porous layer open tubular</i> (besondere Form einer Schichtkapillarsäule)
ppb	engl. <i>parts per billion</i> (Teile pro Milliarde)
ppm	engl. <i>parts per million</i> (Teile pro Millionen)
PTR	Protonentransferreaktion
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTV	engl. <i>programmed temperature vaporizing</i> (temperaturprogrammierte Probenaufgabe)
RH	engl. <i>relative humidity</i> (relative Luftfeuchtigkeit)
RMSE	engl. <i>root mean square error</i> (mittlerer, quadratischer Fehler)
SCOT	engl. <i>support coated open tubular</i> (Form einer Schichtkapillarsäule)
SD	engl. <i>standard deviation</i> (Standardabweichung)
SEAN	Sensorische Analysekammer

SPME	engl. <i>solid phase micro extraction</i> (Festphasenmikroextraktion)
SSL	Split / Splitlos (Injektion)
TD	Thermodesorption
TCA	engl. <i>temperature compensation algorithm</i> (Temperaturkompensationsalgorithmus)
ToF	engl. <i>time of flight</i> (Flugzeitanalyse)
Tx	engl. <i>trap</i> (Fallenelemente, x = Nummer des Elements).
VOC	engl. <i>volatile organic compound</i> (flüchtige organische Verbindung)
WCOT	engl. <i>wall -coated open tubular</i> (Typ einer Filmkapillarsäule)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
(m/z)	Masse zu Ladungsverhältnis
μ	miniaturisiert (in Kombination mit einem Bauteil dahinter)

