

Charakterisierung der Absorption von Luftschadstoffen durch gesättigte Salzlösungen zum Schutz wertvoller Kulturgüter

Oliver Brieger, Robin Alexander Pfeifer, Andreas Schütze, Christian Bur

Lehrstuhl für Messtechnik, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Deutschland

Kontakt: o.brieger@lmt.uni-saarland.de

Einleitung

Gesättigte Salzlösungen bieten eine effektive und nachhaltige Methode zur Klimatisierung von Ausstellungsstücken in Vitrinen [1]. Sie ermöglichen die Aufrechterhaltung einer konstanten relativen Luftfeuchtigkeit, was für die Konservierung empfindlicher Exponate unerlässlich ist. Darüber hinaus können diese Salzlösungen Schadstoffe absorbieren, die für Exponate schädlich sind [2]. Der Ursprung einiger dieser Schadstoffe lässt sich auf das Exponat selbst zurückführen, während andere mit Reinigungsmitteln, Dichtmaterialien, der Nähe zum Straßenverkehr sowie weiteren Quellen in Verbindung stehen können. Die Minimierung potenziell schädlicher Gase im Ausstellungsraum ist entscheidend für den langfristigen Erhalt wertvoller Kulturgüter.

Zur Bewertung der Absorptionsfähigkeit verschiedener Salzlösungen gegenüber Schadstoffen werden üblicherweise aufwendige und kostenintensive Analysemethoden wie die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) eingesetzt. Diese Verfahren ermöglichen jedoch keine Echtzeitüberwachung der Absorptionsprozesse. Metalloxid-Halbleitersensoren (MOS-Gassensoren) im temperaturzyklischen Betrieb (engl. Temperature Cycled Operation, TCO) bieten hingegen eine Echtzeitanalyse und zeigen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber einer Vielzahl von Gasen, die für wertvolle Kulturgüter schädlich sein können [3]. Da sie zudem günstig, energieeffizient und klein sind, werden sie in laufenden Forschungsarbeiten zur Beurteilung der Innenraumluftqualität und vielen weiteren Anwendungen untersucht. In [4] wurde bereits der Absorptionsprozess nach einmaliger Injektion eines Schadstoffes untersucht, mit dem Ergebnis, dass die gesättigten Salzlösungen die Schadstoffe vollständig absorbieren. In dieser Arbeit werden weitere Schadstoffe untersucht und eine tiefgehende Analyse mit MOS-Gassensoren durchgeführt, um die Absorptionsfähigkeit von gesättigten Salzlösungen genauer zu untersuchen.

Methoden und Materialien

Experimenteller Aufbau

Drei gesättigte Salzlösungen (Kaliumcarbonat, Magnesiumnitrat und Magnesiumchlorid) sowie Squalan als alternatives Absorbens für nicht polare Substanzen werden auf ihre Absorptionsfähigkeit gegenüber neun Schadstoffen untersucht. Der Messaufbau ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Im Test wird mit Hilfe einer Gasmischanlage (GMA) die Gaszusammensetzung und Luftfeuchtigkeit im Headspacevolumen der Duranflaschen präzise gesteuert [5]. In den Duranflaschen befinden sich jeweils etwa 300 mL gesättigte Salzlösung sowie etwa 200 mL Headspacevolumen, der mit dem Gasgemisch aus der GMA bei einem Fluss von 500 mL/min gespült wird. Sensorarray 2 auf der Auslassseite misst die Wirksamkeit des Absorbens. Ein Massenflussmesser an der Abluft prüft die Dichtigkeit, während Sensorarray 1 den fehlerfreien Messablauf kontrolliert.

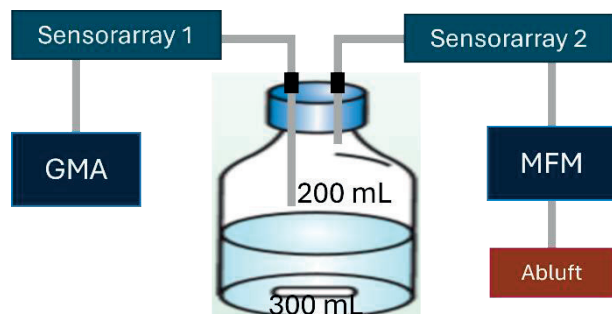


Abb. 1: Schematische Darstellung des Messaufbaus.

Jedes Sensorarray besteht aus fünf digitalen MOS-Gassensoren mit insgesamt elf Sensorschichten (SGP40 und ENS160 jeweils 4 Schichten) sowie einem Temperatur- und Feuchtesensor:

- SGP40, Sensirion, Stäfa ZH, Schweiz
- ENS160, ScioSense, Eindhoven, Niederlande
- BME688, Bosch Sensortec GmbH, Reutlingen, Deutschland
- ZMOD4410, Renesas, Tokio, Japan

- ZMOD4510, Renesas, Tokio, Japan
- SHT35, Sensirion, Stäfa ZH, Schweiz

Angesteuert werden die Sensoren über eine haus-eigene Elektronik und Software, die in [6] im Detail beschrieben ist.

Betriebsweise und Messvorgang

Die Schadgase werden mit einem konstanten Fluss von 500 mL/min mit jeweils drei Konzentrationen in den Headspace der Duran-flasche geleitet, um so mit der Oberfläche der gesättigten Salzlösung zu interagieren:

1. Schwefelwasserstoff 50/150/300 ppb
2. Stickstoffdioxid 100/500/1000 ppb
3. Schwefeldioxid 100/500/1000 ppb
4. Essigsäure 100/600/1000 ppb
5. Ameisensäure 100/600/1000 ppb
6. Salzsäure 100/600/1000 ppb
7. Formaldehyd 200/1200/2000 ppb
8. Acetaldehyd 200/1200/2000 ppb
9. Carbonylsulfid 100/600/1000 ppb

Die relative Luftfeuchte wird entsprechend der Deliquescenzfeuchte der jeweiligen gesättigten Salzlösung innerhalb der Messung von der GMA eingestellt. Die Deliquescenzfeuchten bei 20 °C der gesättigten Salzlösungen sind: Magnesiumchlorid (33 % r.H.), Kaliumcarbonat (43 % r.H.) und Magnesiumnitrat (53 % r.H.).

Bei den Behältern mit Squalan und der leeren Referenz wird eine 43 %ige Luftfeuchte bei 20 °C aufgegeben. Jede gesättigte Salzlösung wird jedem

Schadstoff für mindestens 120 Minuten bei einer Konzentration ausgesetzt. Zwischen den einzelnen Konzentrationen und Schadstoffen wird der Headspace der Duranflasche mindestens 30 Minuten mit feuchter Nullluft gespült.

Sensorarray 2 misst die Auswirkungen der Salzlösungen auf die Schadstoffkonzentrationen. Die MOS-Gassensoren werden in beiden Sensorarrays temperaturzyklisch betrieben (siehe Abb. 2), die Signalmuster werden mittels maschinellem Lernen und komplexer Kalibrierung ausgewertet und liefern Konzentrationswerte für jeden Schadstoff [7]. Die Temperaturzyklen erlauben somit eine selektive Quantifizierung der Schadstoffe alle 144 s. Abb. 3 zeigt beispielhaft die Änderung der Sensorreaktion für Schicht 2 des SGP40 bei 600 ppb Essigsäure, Ameisensäure und Salzsäure.

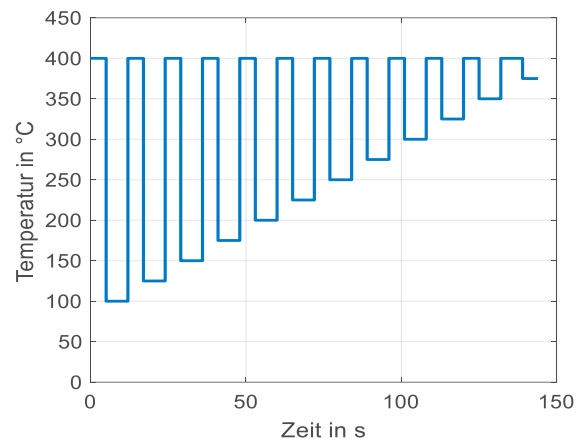


Abb. 2: Verwendeter TCO für alle MOS-Gassensoren.

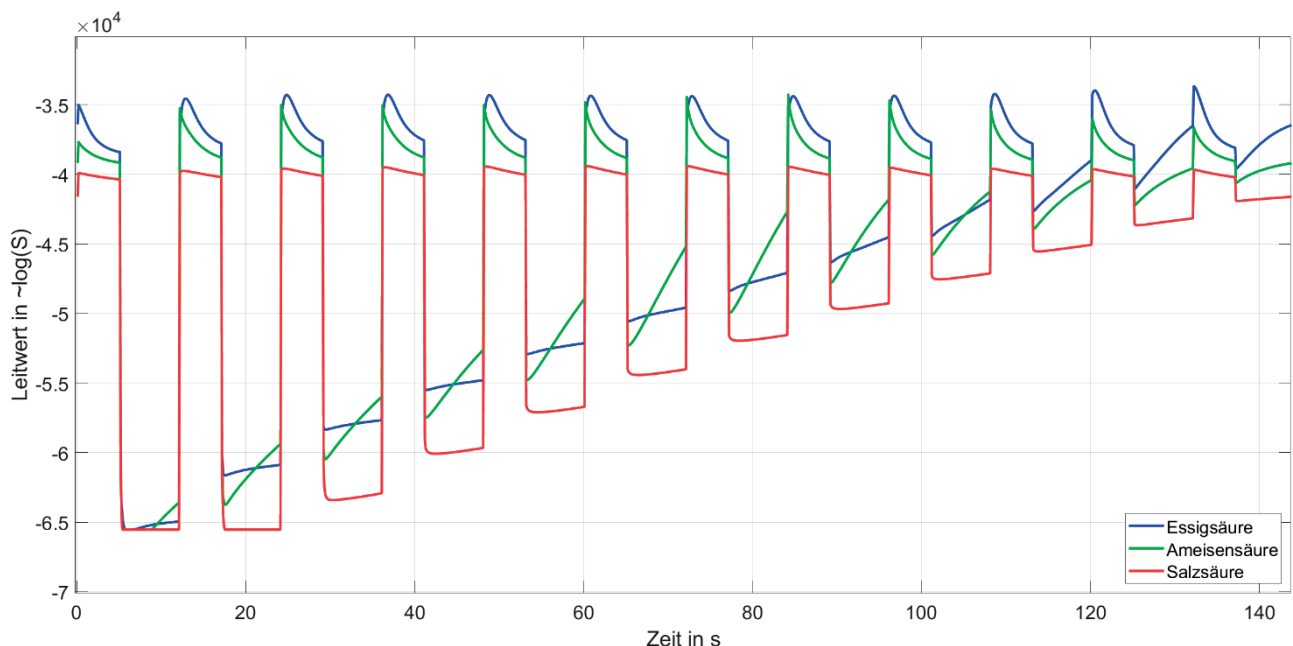


Abb. 3: Dynamische Sensorreaktion des SGP40 Schicht 2 im Temperaturzyklus für jeweils 600 ppb Essigsäure, Ameisensäure und Salzsäure bei 43 % r.H..

Datenverarbeitung

Ein Temperaturzyklus wird in 144 Abschnitte mit jeweils einer Sekunde geteilt und für jeden Abschnitt werden Mittelwert und Steigung berechnet. Damit ergeben sich 288 Merkmale für jede Sensorschicht und insgesamt 3168 für jeden Messpunkt (elf Schichten á 288 Merkmale). Mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) werden diese Features auf 50 reduziert und anschließend mit einer partial least squares regression (PLSR) für jedes Gas in ein Modell überführt, das aus den Sensordaten einen Konzentrationswert bestimmt. Jeder Schadstoff erzeugt bei der Reaktion auf der sensitiven Schicht ein charakteristisches Muster (im Prinzip eine Formänderung), was sich in den Features in der Datenverarbeitung niederschlägt.

Als Trainingsdaten (Datensatz zur Modellbildung) wird die Messung mit der Duranflasche ohne Absorbens verwendet. In der Referenzmessung wird keine signifikante Adsorption an Oberflächen und Absorption in Materialien erwartet, was durch die schnelle Einstellung einer konstanten Konzentration in Sensorarray 2 bestätigt wird. Zusätzlich werden aus jeder Messungen Abschnitte ohne Schadstoffangebot als zusätzliche Trainingsdaten genommen, um so gezielt Sensordrift sowie die Baselines der verschiedenen Absorbens mit unterschiedlichen Deliqueszenzfeuchten einzutrainieren. Als Testdaten werden anschließend 30-40 Temperaturzyklen jeder aufgegebenen Konzentration ausgewertet.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4 ist das Training (leere Duranflasche) sowie die Modellausgabe für die Messreihe mit Ameisensäure abgebildet. In der Abbildung sind fünf identische Konzentrationsprofile in den verschiedenen Absorbens dargestellt. Das erste Profil in der Referenzflasche wird für das Modelltraining verwendet, zusammen mit den schadstofffreien Gasangeboten aus den Messreihen des jeweiligen Absorbens (dargestellt in Schwarz). Die vom Modell berechneten Konzentrationen für die drei gesättigten Salzlösungen liegen signifikant unter den eingestellten Ausgangskonzentrationen, was auf eine deutliche Absorption durch die jeweilige Salzlösung hinweist. Im Gegensatz dazu zeigt Squalan, keine messbare Absorption, was aufgrund der Polarität auch zu erwarten ist.

Die Ergebnisse dieser und aller weiteren Messreihen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Während die Messreihe mit Ameisensäure ein sehr gutes Kalibriermodell und einfach zu deutende Ergebnisse liefert, sind Messungen mit anderen Schadstoffen schwieriger zu beurteilen, da die Modellbildung häufig schwierig ist (z.B. Salzsäure) und zudem nicht auszuschließen ist, dass die Gase bei Absorption in der gesättigten Salzlösung zu Reaktionen führen. Mögliche Reaktionsprodukte erzeugen nicht trainierte Signalmuster, die die Konzentrationsbestimmung beeinflussen und Werte liefern können, die

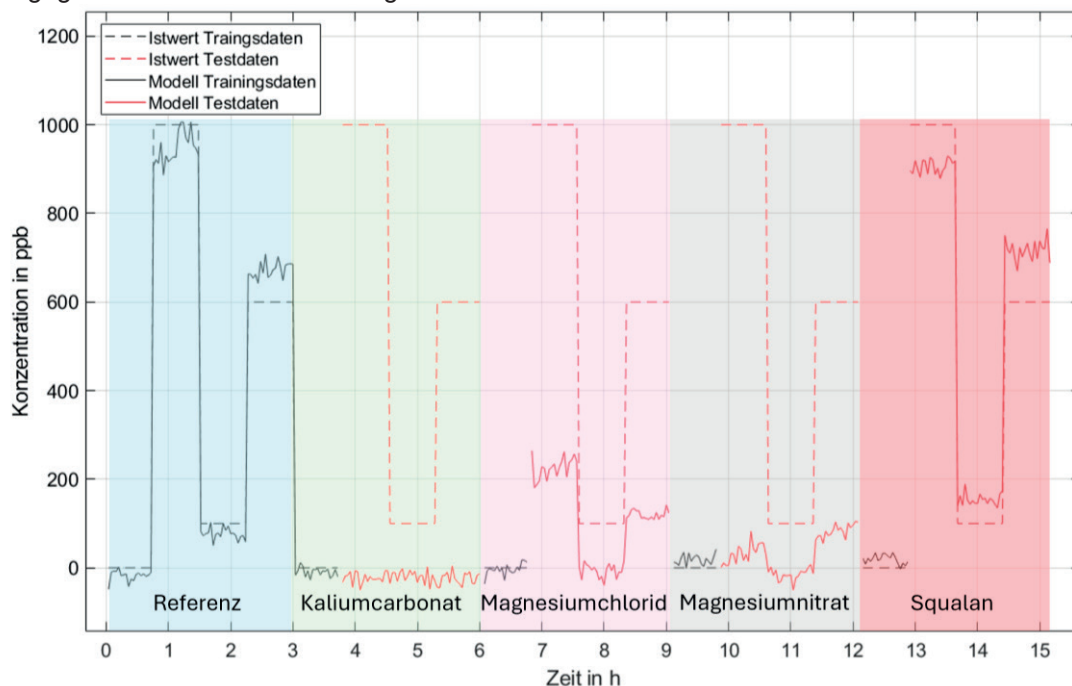


Abb. 4: Gestrichelt schwarz/rot: Setpointkonzentrationen der Gasmischanlage. Schwarz: Modellausgabe für Ameisensäure der Trainingsdaten. Rot: Modellausgabe der Testdaten bei verschiedenen Ameisensäurekonzentrationen in Anwesenheit von gesättigten Salzlösungen.

Tab. 1: Zusammenfassung der Absorptionsbeurteilung aller getesteten Absorbentien.

- ++ Schadstoffabsorption auf weniger als 30 % der angegebenen Konzentration
 + Schadstoffabsorption ist sichtbar
 - Keine sichtbare Schadstoffabsorption
 x Modellausgabe ist nicht eindeutig oder hardwarebedingter Messabbruch

Messreihe	Schadstoff	Kaliumcarbonat	Magnesiumnitrat	Magnesiumchlorid	Squalan
1	Schwefelwasserstoff	++	+	+	-
	Stickstoffdioxid	+	X	+	+
	Schwefeldioxid	++	+	+	X
2	Essigsäure	++	++	++	-
	Ameisensäure	++	++	++	-
	Salzsäure	X	X	X	X
3	Formaldehyd	++	+	++	-
	Acetaldehyd	++	++	++	X
	Carbonylsulfid	-	-	-	X

über der eigentlich vorgegebenen Konzentration liegen oder sogar negativ sind (z.B. Schwefeldioxid in Squalan). Damit ist die Absorption nicht grundlegend ausgeschlossen, aber mit der durchgeführten Messreihe nicht belegbar.

Nicht zu vernachlässigen ist, dass die durchgeführten Versuchsreihen viel extremere Bedingungen für die Salzlösung schaffen, als dies in der Anwendung der Fall wäre. Das Headspacevolumen der Duranflasche wird permanent mit neuem Schadgas versorgt, welches über mehrere Stunden konstant von der Salzlösung absorbiert werden muss, um einen kontinuierlichen Konzentrationsunterschied an Sensorarray 2 sichtbar zu machen. Es ist davon auszugehen, dass selbst eine kleine sichtbare Absorption in den durchgeführten Messreihen im echten Vitrineneinsatz einer substanziellen Reduzierung der Schadstoffbelastung entspricht. Hier ist die Herausforderung eher, wie man die Salzlösung gut mit dem Ausstellungsraum koppelt, um optimale Bedingungen für die Klimatisierung und Schadstoffabsorption zu schaffen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse zeigen, dass die gesättigten Salzlösungen Schadstoffe signifikant absorbieren konnten, wobei Kaliumcarbonat die besten Absorptionseigenschaften aufweist. Magnesiumchlorid und Magnesiumnitrat weisen zwar eine geringere Absorptionsleistung auf, stellen jedoch dennoch sinnvolle Alternativen dar, da jede erkennbare Schadstoffabsorption in der Vitrine einen positiven Beitrag leistet. Zudem könnten bestimmte Exponate eine spezifische Luftfeuchtigkeit erfordern, die besser

zur Deliqueszenzfeuchte von Magnesiumchlorid oder Magnesiumnitrat passt. Im Gegensatz dazu zeigt Squalan nahezu keine Absorption und lässt auch keine passive Klimatisierung zu. In vorangegangenen Arbeiten zeigte sich Squalan als gutes Absorbens für nicht polare Gase wie Toluol [8], weshalb es als zusätzliches Absorbens für die ausschließlich unpolaren Schadstoffe untersucht wurde.

Die vorgestellte Versuchsanordnung und die Modellierungsmethoden zur Analyse der Sensordaten ermöglichen eine erste Bewertung der Absorptionsfähigkeit in Echtzeit, zumindest für die meisten Schadstoffe. Diese Erkenntnisse liefern wertvolle Ansätze für die Verbesserung der Klimatisierung und Schadstoffabsorption in Ausstellungsvitrinen und tragen zur nachhaltigen Konservierung empfindlicher und wertvoller Kulturgüter bei.

Diese Ergebnisse ersetzen keine hochwertige Analytik durch die GC-MS oder ähnlichen Methoden, können aber eine erste Aussage über die Absorptionsfähigkeit von gesättigten Salzlösungen geben. Ein möglicher nächster Schritt zur Validierung besteht darin, das Headspacevolumen nach einer längeren Expositionsdauer zu analysieren. Dabei soll untersucht werden, ob die gesättigte Salzlösung einen Teil der absorbierten Schadstoffe wieder freisetzt und welche potenziellen Reaktionsprodukte entstehen. Reaktionsprodukte könnten ebenfalls eine Gefahr für die Exponate darstellen und müssen daher berücksichtigt werden.

Literatur

- [1] G. Thomson, *The Museum Environment*, London: Butterworth-Heinemann., 1986.
- [2] G. Eggert, O. Brieger, M. S. Marschibois, D. Becker, C. Bur, K. F. Siebel und H. Grieb, „Sustainable and Beneficial: Pollutant Absorption and Relative Humidity Control in Display Cases by Saturated Salt Solutions,“ *Studies in Conservation*, pp. 72-80, 2024. doi: 10.1080/00393630.2024.2339727
- [3] A. Schütze und T. Sauerwald, „Dynamic operation of semiconductor sensors,“ in *Semiconductor Gas Sensors (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 2020, pp. 385-412.
- [4] O. Brieger, M. S. Marschibois, G. Eggert, A. Schütze und C. Bur, „MOS Sensors Characterizing Gas Absorption Dynamics for Art Conservation,“ *IEEE SENSORS, Conference 2023, Vienna, Austria, October 29 - November 1, 2023*, doi: 10.1109/SENSORS56945.2023.10324921
- [5] N. Helwig, M. Schüler, C. Bur, A. Schütze und T. Sauerwald „Gas mixing apparatus for automated gas sensor characterization,“ *Measurement Science Technology*, Bd. 25, Nr. 5, 2014, doi: 10.1088/0957-0233/25/5/055903.
- [6] C. Fuchs, H. Lensch, O. Brieger, T. Baur, C. Bur und A. Schütze, "Concept and realization of a modular and versatile platform for metal oxide semiconductor gas sensors," *tm - Technisches Messen*, vol. 89, no. 12, pp. 859-874, 3 Nov. 2022 , doi: 10.1515/teme-2022-0046.
- [7] J. Amann , T. Baur , C. Schultealbert und A. Schütze „Bewertung der Innenraumlufthqualität über VOC-Messungen mit Halbleitergassensoren - Kalibrierung, Feldtest, Validierung " *tm - Technisches Messen*, vol. 88, no. s1, pp. 859-874, 2021 , doi: 10.1515/teme-2021-0058.
- [8] C. Schultealbert, T. Baur, A. Schütze, S. Böttcher und T. Sauerwald, „A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors,“ *Sensors and Actuators B: Chemical*, Bd. 239, pp. 390-396, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.002

Danksagung

Diese Arbeiten wurden im Rahmen des Projekts 38338/01 („Schutz national wertvoller Kulturgüter durch Einsatz gesättigter Salzlösungen in Vitrinen zur Absorption anthropogener Luftschadstoffe“) von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert. Wir danken dem Geldgeber und unserem Projektpartner Veste Coburg für ihre Unterstützung und die ausgezeichnete Zusammenarbeit. Ein besonderer Dank gilt Prof. em. Gerhard Eggert, ABK Stuttgart, für die Projektinitiierung und Beratung.