

„iAIR – Lab-on-Chip VOC-Sensorik“

Modellprojekt zur Entwicklung und modellhaften Anwendung einer innovativen multiparametrischen Sensoriklösung für eine kostengünstige und flächendeckende Überwachung der durch anthropogene Umwelteinflüsse hervorgerufenen VOC-Belastung von national wertvollem Kulturgut

13. Januar 2021

Abschlussbericht AZ 34671/01

Antragsteller: Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernhard Wolf, Dr. Alexander Hahn
BioChip Systems GmbH
Maximilianstraße 47
80538 München
Tel.: +49 (0) 89 969 939 30
Mail: hahn@biochip-systems.com

Kooperationspartner: Dr. Elise Spiegel
CARE FOR ART
Maximilianstraße 31
80 539 München
Tel.: +49-89 46088598
Mail: e.spiegel@care-for-art.de

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Alexander W. Koch
Lehrstuhl für Messsystem- und Sensortechnik
Technische Universität München
Theresienstr. 90, Nordgelände, Rückgeb. N5
80333 München
Tel.: +49-89-28923344
Mail: a.w.koch@tum.de

Assoziierte Kooperationspartner: PD Dr. habil. Heike Stege, Prof. Dr. Andrea Funck (seit 2019 Professorin für Konservierung und Restaurierung und Prorektorin an der Staatlichen Akademie der Bildenden Künste Stuttgart)
Doerner Institut
Bayerische Staatsgemäldesammlungen
Barer Straße 29; D-80799 München
Tel.: +49-89-23 80 5-155
Mail: heike.stege@doernerinstitut.pinakothek.de

Ute Hack
Leiterin Restaurierung
Bayerisches Nationalmuseum
Prinzregentenstr. 3
80538 München
Tel.: +49-89-21124287
Mail: ute.hack@bnm.mwn.de

Inhalte

1. AUSGANGSSITUATION	2
PROJEKTZIELSETZUNG.....	2
PROBLEMSTELLUNG	4
STAND VON WISSENSCHAFT UND TECHNIK	9
<i>I Feinanalytische labortechnische Prüfverfahren</i>	14
<i>II VOC/ VVOC-Sammelmedien</i>	15
<i>III Gassensorik</i>	15
2. ZUSAMMENFASSUNG DER PROJEKTERGEBNISSE	16
3. PROJEKTERGEBNISSE	22
ARBEITSSCHRITT IA IDENTIFIZIERUNG GEEIGNETER TESTOBJEKTE	23
<i>I Vitrinen (Modellumgebungen)</i>	25
<i>II Depots</i>	28
ARBEITSSCHRITT IB: KLASSISCHE MESSUNGEN DER IN DEN MODELLUMGEBUNGEN VORHANDENEN VOC-VERBINDUNGEN	30
<i>Passive Raumluftmessung</i>	30
ARBEITSSCHRITT IIA: IDENTIFIZIERUNG GEEIGNETER AM MARKT ERHÄLTLICHER VOC-SENSOREN ZUR DETEKTION DER	
ERMITTELTEN LEITSUBSTANZEN	32
<i>I Kommerzielle Sensorik</i>	32
<i>II Marktübersicht MOX-Sensoren und Auswahl Testsensoren</i>	33
ARBEITSSCHRITT IIB: TEST DER AM MARKT ERHÄLTLICHER VOC-SENSOREN IN ALLEN MODELLUMGEBUNGEN	36
<i>I Testumgebung Vitrine im Bayerischen Nationalmuseum</i>	36
<i>II Labormessungen</i>	40
<i>III Zusammenfassung</i>	48
ARBEITSSCHRITT IIIA ANFORDERUNGSPROFIL UND DESIGNENTWURF EINES NEUEN VOC-SENSORARRAYS.....	49
<i>I Anwendungsfälle</i>	49
<i>II Messparameter</i>	50
<i>III Stromversorgung</i>	51
<i>IV Standzeiten</i>	51
<i>V Optische Gestaltung der Sensoreinheiten und Verbau</i>	51
ARBEITSSCHRITT IIIB: ENTWURF EIGENER SENSOREN UND PROTOTYPENTESTS.....	53
<i>I Zusammenschau Erkenntnisse aus den Messungen und Anforderungsprofil</i>	53
<i>II ISFET-Sensoren</i>	54
<i>III Impedanzsensoren</i>	56
<i>III Korrosionssensoren</i>	62
ARBEITSSCHRITT IV: ABLEITUNG ANPASSUNGSBEDARF FÜR EINEN OPTIMISIERTEN PROTOTYP UND DIE SERIENLÖSUNG	87

4. ÖFFENTLICHKEITSARBEIT & DISSEMINATION.....	88
5. AUSBLICK & WEITERFÜHRUNG.....	89
6. VERZEICHNISSE	91
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	91
TABELLENVERZEICHNIS.....	95
LITERATURVERZEICHNIS	95
7. ANHANG.....	100

1. Ausgangssituation

Projektzielsetzung

Ziel des Projektes ist die Entwicklung einer innovativen multiparametrischen „Smart-Sense“ Applikation - iAIR. Gegenüber den aktuell verfügbaren und angewandten Methoden soll eine deutlich kostengünstigere, schnellere und für die Anforderungen der Museen passende Lösung geschaffen werden. Die Gefährdung von Kunst- und Kulturgut durch schädigende, maßgeblich anthropogene Umgebungseinflüsse ist kein neues Phänomen, rückt jedoch aufgrund vermehrt bekannt gewordener Schadensphänomene verstärkt in das Bewusstsein von Entscheidungsträgern wie Restauratoren, Kuratoren und Architekten, die mit der Konzeption und Realisierung von Ausstellungen betraut sind.

Bekannt ist, dass nicht nur Umgebungsparameter wie Licht, Temperatur und relative Luftfeuchte großen Einfluss auf die Erhaltung musealer Objekte haben, sondern dass gerade die zur Präsentation, Lagerung und Aufbewahrung verwendeten Materialien eine entscheidende Rolle bei Schadensprozessen durch anthropogene Umwelteinflüsse spielen können. Diese Materialien sind, neben den aus dem Außenraum eingetragenen Schadgasen, häufig Emissionsquellen von Substanzen, die Verfallsprozesse initiieren oder die Korrosion empfindlicher Materialoberflächen vorantreiben.

Der präventive, also vorbeugende Schutz des national wertvollen Kunst- und Kulturgutes vor unerwünschten anthropogenen Einflüssen kann aber nur über eine möglichst frühzeitige Erkennung der Fremdstofflast erfolgen. In der Konsequenz bedeutet dies, dass eine objektspezifische und eng getaktete Überwachung der Objekte in den Ausstellungsvitrinen oder geschlossenen

Aufbewahrungsorten erforderlich ist. Als problematisch erweist sich dabei jedoch, dass es derzeit keine geeigneten labortechnisch einfachen und kostengünstigen Methoden gibt, mit denen die Verbindungen anthropogenen Ursprungs detektiert werden können.

Einer Behebung dieses Defizits widmete sich das hier vorgestellte Forschungsvorhaben. In einem Modellprojekt mit dem Doerner Institut und dem Bayerischen Nationalmuseum wurde am Beispiel klassischer musealer Umgebungen (Vitrinen, Depot, Ausstellungsraum) die Prüfung und Überwachung ausgewählter kritischer Schadstoffe (so genannte Hauptschädiger u.a. Essigsäure, Ameisensäure, Acetaldehyd, Formaldehyd) mit dem innovativen iAIR erforscht. Beide Einrichtungen verfügen über beste Voraussetzungen zum Test des iAIR Sensorkonzepts im Sinne eines Modellprojekts. Sie verfügen über eine hohe Anzahl von Exponaten unterschiedlicher Material- und Kunstgattungen, was die Auswahl geeigneter Testobjekte erleichtert. Beide Institutionen beschäftigen sich aufgrund ihrer Größe, fachlicher Schwerpunkte und personeller Ausstattung intensiv mit dem Thema Schadstoffbelastung. Die Einbindung beider Institutionen mit hohem Renommee und Bedeutung in der Museumslandschaft hat einen positiven Effekt auf die Bereitschaft für die Partizipation weiterer Museen in nachfolgenden Praxistests, bzw. für den Einsatz der fertigen Lösung.

Das iAIR System sollte entweder durch die Kombination von am Markt verfügbaren Sensoren oder durch – im Zuge des Projekts grundlegende neu für den Anwendungszweck entwickelte Sensoren aufgebaut werden.

Die Einsatzmöglichkeiten des innovativen iAIR sollen von Vortests im Zuge der Materialauswahl (Ersatz für museal etablierten Oddy-Test mit deutlich schnellerem Ergebnis) über die Überwachung der Schadstoffkonzentration in Räumen, Vitrinen oder Transportboxen bis hin zum Langzeitmonitoring in den unterschiedlichen Aufbewahrungssituationen in Lagern und Depots reichen.

Die Entwicklung des iAIR ermöglicht es damit, von einer punktuellen Überwachung der Kontamination in Museen zu einer flächendeckenden und kontinuierlichen Auswertung der Schadstoffverbreitung zu gelangen. Dadurch leistet das Projekt auch einen Beitrag zum übergreifend wertstiftenden Fernziel, aufgrund der erhöhten Transparenz ein Umdenken hin zu mehr Sensibilität im Umgang mit schädigenden Substanzen und zu mehr Willen zur Prävention bzw. zur frühen Vermeidung und Reduktion zu erreichen.

Im Zuge des Projektes wurde für diese Zielsetzung zunächst im Sinne einer „Machbarkeitsstudie“ a) die entsprechenden Grundlagen geschaffen und Referenzmessungen mit bestehender Technologie

bzw. Analytik geschaffen, b) das Design des neuen Sensorchips definiert. Im nächsten Schritt wurde c) der Prototyp eines Sensorarrays erstellt und in Zusammenarbeit mit Pilotpartnern, welche national wertvolle Sammlungen verwalten, getestet.

Die Weiterentwicklung zur Serienreife und die wettbewerbliche Vermarktung des iAIR-Systems sind nicht Teil des Projekts – ein Ausblick darauf wird in Kapitel 5 gegeben.

Problemstellung

Die Gefährdung von Kunst- und Kulturgut durch schädigende, maßgeblich anthropogene Umgebungseinflüsse ist kein neues Phänomen [Byne 1899; Koller 1994; Nockert 1978]. Es rückt jedoch aufgrund vermehrt bekannt gewordener Schadensphänomene verstärkt in das Bewusstsein von Entscheidungsträgern wie Restauratoren, Kuratoren und Architekten, die mit der Konzeption und Realisierung von Ausstellungen betraut sind. Bekannt ist, dass nicht nur Umgebungsparameter wie Licht, Temperatur und relative Luftfeuchte großen Einfluss auf die Erhaltung musealer Objekte haben [u.a. Brimblecombe 1990; Grzywacz 1994; Miles 1986; Tétreault 1994; 1998], sondern, dass gerade die zur Präsentation, Lagerung und Aufbewahrung verwendeten Materialien eine entscheidende Rolle bei Schadensprozessen durch anthropogene Umwelteinflüsse spielen können. Diese Materialien sind, neben den aus dem Außenraum eingetragenen Schadgasen (siehe Tab. 1.), häufig Emissionsquellen von Substanzen, die Verfallsprozesse initiieren oder die Korrosion empfindlicher Materialoberflächen vorantreiben [Blackshaw 1979; Cassar 1994; Hatchfield 2002]. Wenngleich es eine Vielzahl von Verbindungen gibt, die ein Schädigungspotenzial für Kunst- und Kulturgut beinhalten, so existiert in der Fachliteratur ein grundsätzlicher Konsens bezüglich der Hauptschädiger, der so genannten „*key pollutants*“, die eine schädigende oder korrosionsbeschleunigende Wirkung auf Materialien haben [Schieweck 2009; Spiegel 2012].

Die Hauptschädiger werden nach ihrer Herkunft in Innen- und Außenraumschadstoffe untergliedert (vgl. Tab. 1): Ozon, Schwefeloxide, Salpetersäure, sowie Stickoxide oder nitrose Gase haben ihre Quellen i.d.R. außerhalb des Museums, gebildet durch anthropogene, aber auch durch natürliche Prozesse. Schwefelwasserstoff und andere reduzierte Schwefelgase können sowohl von außen eingetragen, als auch im Innenraum generiert werden [Krause 1991].

Organische Säuren (Essigsäure und Ameisensäure) wie auch Aldehyde (Formaldehyd und Acetaldehyd), die Gegenstand dieses Forschungsvorhabens sind, sind hingegen klassische Innenraumschadstoffe. Diese so genannten „flüchtigen organischen Verbindungen“ (engl. Volatile

Organic Compounds, VOC) werden je nach Flüchtigkeitsklasse in VVOC (sehr flüchtig), flüchtig (VOC) und schwerflüchtig (SVOC) unterschieden.

VOCs (wie Essigsäure, Ameisensäure und Acetaldehyd) und VVOCs (wie Formaldehyd) sind häufig in Holzverbundwerkstoffen, Lacküberzügen, Dichtungsmaterialien und Textilien enthalten. Daneben können die zur Konservierung und zum Substanzerhalt in den letzten Jahrzehnten eingesetzten Werkstoffe und Materialien selbst schädigende Emissionen freisetzen – nämlich u.a. dann, wenn Klebstoffe, Biozide, Insektizide oder die Oberfläche veredelnde und vermeintlich schützende Substanzen z.B. durch einen Klimawechsel, evtl. in Kombination mit einer oder mehrerer der oben genannte Substanzen, aktiviert werden. [Camuffo 2000; Drewello 2002; Raffael 2006; Thomson 1985; Thomson 1986; Tétreault 2003a]

Auf diesem oder ähnlichem Weg kommt es in zahlreichen musealen Einrichtungen immer wieder zu irreversiblen Schäden an national wertvollem Kunst- und Kulturgut durch anthropogene Umwelteinflüsse (vgl. Abb. 1 und Abb.2). Diese ließen sich durch eine frühzeitige Detektion und entsprechende Präventionsmaßnahmen im Sinne eines nachhaltigen Erhalts von Kulturgütern vermeiden [Ryhl-Svendsen 2008; Schieweck 2006; Spiegel 2009; Spiegel 2012].



Abb. 1: Verfärbungen und Fremdbeläge auf einem Samowar; induziert durch Formaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, sowie Schwefelwasserstoff und Mikroben (Quelle: Labor des Germanischen Nationalmuseums, Nürnberg; Untersuchungsbericht: Umweltmessprogramm (Museums-Monitoring) (20.05.1999).



Abb.2: Kristallisierte Alkaliformiate und -acetate auf einer Edelsteinimitation (Glas); hervorgerufen durch Ameisensäure und Essigsäure aus Vitrinenmaterialien (Quelle: Labor Drewello und Weißmann, Untersuchungsbericht AN 1549 (15.05.2004)).

Je nachdem welche Gase und ob das Zusammentreffen schädigender Gase über einen Luft-Gasaustausch und luftgetragene Partikel oder durch eine unmittelbare Berührung mit dem Objekt verursacht wird, können die initiierten schädigenden Reaktionsmechanismen an Kunst- und Kulturgut vielfältig sein (vgl. Tab. 2). Sie reichen von Verfärbungen und Ausbleichung von Papier und Pigmenten, über die Korrosion von Metallen oder Gläsern bis zur Zersetzung von Papieren und Pergamenten. Synergetische Effekte müssen zudem einkalkuliert werden, denn nur selten kommen die einzelnen Gasverbindungen isoliert vor. Vielmehr überwiegen Substanzgemische unterschiedlicher Verbindungen bzw. Verbindungsklassen (u.a. Summe der VOCs (Σ VOC) mit einer jeweils eigenen Reaktionskinetik. Deshalb sind die am Kunst- und Kulturgut auftretenden Schäden eine Folge des Zusammentreffens von chemischen und physikalischen Wirkungsmechanismen.

Von außen eingetragene Schadstoffe	Im Innenraum generierte Schadstoffe
<p>Anorganische Verbindungen</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ozon^{i ii} ▪ Schwefeldioxid^{i ii} ▪ Stickstoffdioxid^{i ii} ▪ Salpetersäureⁱⁱ <p>Wasserdampf^{fi}</p>	<p>Anorganische Verbindungen</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Schwefelwasserstoff^{fi ii} <p>Org. Säuren</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Essigsäure^{i ii} ▪ Ameisensäureⁱⁱ <p>Aldehyde</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Formaldehydⁱⁱ ▪ Acetaldehydⁱⁱ <p>Summe der VOCs^{i ii}</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ ΣVOC <p>Feinpartikel (PM_{2.5})^{i ii}</p>

Tab. 1: Als Hauptschädiger definierte Schadstoffe, untergliedert nach Hauptquellen nach ⁱTétreault 2003a, S.26, 31 und ⁱⁱGrzywacz 2006, S. 109 f. (Quelle: Spiegel 2012, S. 28).

Die durch Hauptschädiger induzierten Schäden an Kunst- und Kulturgut weisen eine große Bandbreite auf. Eine Übersicht bekannter Schäden gibt die folgende Tabelle:

Schadstoffe	Summenformel	Materialien	Schäden
Acetaldehyd	CH ₃ CHO	siehe Formaldehyd	
Ameisensäure	HCOOH	Metall, kalkhaltige Materialien, Papier, Textil	Korrosion
Essigsäure	CH ₃ COOH	proteinhaltige Materialien	Korrosion
Feinpartikel* (PM _{2.5})		alle Materialien	mikrobieller Befall (org. Partikel) mechanische Schäden (anorg. Partikel)
Formaldehyd	HCHO	Papier, Pigmente (Metalloxide)	Verfärbungen, Ausbleichen
		Papier, Pergament, Leder, Wolle, Seide,	Zerfall

Schadstoffe	Summenformel	Materialien	Schäden
Ozon	O ₃	Textil, Papier, Gummi Metall fotografische Materialien	Versprödung Korrosion Schädigung
Salpetersäure	HNO ₃	Metall kalkhaltige Materialien proteinhaltige Materialien	Korrosion Zersetzung Hydrolyse
Schwefeldioxid	SO ₂	Metall Farbstoffe, fotografische Materialien, Leder Papier, Textil anorg. Materialien wie Glas, Stein, Gips	Anlaufen Zerfall Versprödung Verfärbung
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	Metall fotografische Materialien Bleipigmente Farben	Anlaufen Zerstörung Verschwärzung Ausbleichen
Stickstoffdioxid	NO ₂	Gummi fotografische Materialien, Metall, Plastik	Versprödung Zerstörung
ΣVOC* (µg/m ³)		abhängig vom Schadstoffgemisch (s.o.)	abhängig von der Zusammensetzung
Wasserdampf* zu hohe relative Feuchte	H ₂ O	anorg. Materialien org. Materialien	Beschleunigung schadstoffbedingter Reaktionen mikrobieller Befall
zu niedrige relative Feuchte		org. Materialien	Kompressionschwund

Tab. 2: Bekannte schadstoffinduzierte Schäden durch Hauptschädiger nach Bear/ Blanks (1985), Brimblecombe (1990), Pietsch (1994), zitiert nach Schieweck (2009), S. 9; mit eigenen Ergänzungen* (Quelle: Spiegel 2012, S. 29).

Die Aufbewahrung von Objekten in Ausstellungsräumen, Vitrinen, Depots, Regalen, Kartons und Schachteln, über einen Zeitraum von Jahren bis hin zu Jahrzehnten, stellt dabei eine Extremsituation dar. Durch die quasi in sich geschlossene Lagerung werden von der Umgebung autarke Zonen geschaffen, welche über einen auf das Minimalmaß reduzierten Austausch mit der Umgebung verfügen. Hintergedanke hierbei ist die Schaffung einer möglichst optimalen Umgebung, deren mikroklimatische Parameter (Licht, Temperatur, Luftfeuchte) auf die Bedürfnisse des jeweiligen Objektes und seiner Materialklasse (z.B. Holz, Glas, Metall, Stein) abgestimmt sind [DIN EN ISO15999, Spiegel 2012].

Die Generierung eines hermetisch geschlossenen Milieus und die damit einhergehende Erzeugung eines Mikroklimas, bringt allerdings auch erhebliche Nachteile mit sich. Stark verringerte Luftwechsel in geringen Raumvolumina bei großem Oberflächen-Volumen-Verhältnis tragen bekanntermaßen zu einer Anreicherung der im Inneren freigesetzten Verbindungen bei [u.a. Schieweck et al. 2006; Spiegel 2012; AgBB 2009]. Mögliche Schwankungen der Außentemperatur und der damit verbundenen Veränderung der Innentemperatur sowie der damit korrelierten relativen Luftfeuchte tragen ebenso zu einer Anreicherung bei. Somit wird, je nach klimatischen Begebenheiten, jede Vitrine, Depotschrank und Archivschachtel etc. zu einer „Black Box“: Unbekannte Inhaltsstoffe, die sich in dem kleinvolumigen Raum anreichern, können ein korrosives Binnenklima hervorrufen. Dieses in der Regel unbekanntes Binnenklima kann zu einer irreparablen Schädigung der Objekte führen.

Stand von Wissenschaft und Technik

Eine erste Verbindung zwischen der Korrosion von Gegenständen und dem Vorhandensein von Schadgasen wurde bereits im 1. Jahrhundert von Plinius beschrieben. Schriftlich wurde der Zusammenhang zwischen anthropogen verursachten Schadgasen und der Degradation von Kunst- und Kulturgegenständen jedoch erst Ende des 19. Jahrhunderts publiziert [Byne 1899].

Nur wenig später beschäftigte sich auch Rathgen (1905) mit dem Gefährdungspotential durch umweltbedingte Gase auf Kunst- und Kulturgüter. Schadensbilder wie ein schnelles Anlaufen bzw. Korrodieren von Silbermünzen durch ungeeignete Vitrinenmaterialien bzw. deren Ausgasungen (Gummi, verschiedene Hölzer, Farbstoffe in Textilien) wurden von Oddy (1973; 1975) beschrieben und analysiert. Seine Untersuchungen führten erstmalig zu einem Nachweisverfahren für korrosive Verbindungen, dem so genannten „Oddy-Test“. Seitdem folgten bis heute zahlreiche weitere Versuche, um den Oddy-Test weiterzuentwickeln und in seiner Interpretationsmöglichkeit zu vereinfachen [Green, Thickett 1995; H. Heine, Jeberien 2019]. Dieses Umstandes nahmen sich z.B. auch 2007 Forscher an und entwickelten im Rahmen des europäischen Forschungsprojektes „MUSECORR - Protection of cultural heritage by real-time corrosion monitoring“ [FP7/2007-2013, FKZ 226539] eine Sensoreinheit, welche das Korrosionsrisiko der Umgebungsluft anhand von dünnen Metallschichten (Sensor) messen kann. Der Sensor (AirCorr I, vgl. Abb.3) besteht aus einer dünnen Metallschicht (Kupfer, Silber, Blei, Eisen, Zink, Zinn, Bronze oder Messing), welche auf einer isolierenden Trägerplatte aufgebracht ist. Die Widerstandsänderungen, verursacht durch die Korrosion der Metallschicht, werden erfasst und dienen als Maß für den Korrosionsfortschritt. Der AirCorr Sensor ist damit ein Indikator für die Korrosivität der Umgebungsluft. Die Messung ist

entsprechend semi-quantitativ (korrosiv – nicht korrosiv) und nicht selektiv. Bislang hat sich der Sensor jedoch im Museumssektor nicht flächendeckend etablieren können. Ein Grund hierfür könnte sein, dass Bauform, Preis und Lieferzeit im Hinblick auf die Anforderungen der Museen (vgl. Arbeitsschritt IIIa Anforderungsprofil und Designentwurf eines neuen VOC-Sensorarrays) nicht passend sind. Mit Abmessungen von 100 x 65 x 50 mm ist der Logger relativ groß. Darüber hinaus ist der Anschaffungspreis für den AirCorr I (Logger 1625 €, USB Data-Pencil 464 €) sowie für die Verbrauchsmaterialien (Sensorelemente 104-235 €) hoch.

Die DBU hat von Dezember 2015 bis März 2019 ein Projekt zur Weiterentwicklung des „Oddy-Tests“ mit dem Titel „Entwicklung eines vereinfachten Indikatortests für anthropogene Schadstoffe in Museen sowie dessen modellhafte Erprobung am Beispiel dreier national wertvoller naturkundlicher Museen und Sammlungen“ (AZ 33160/01) gefördert. Da das Vorhaben auf dem bestehenden Oddy-Testprinzip beruht, zielt auch dieses System auf eine integrative Aussage über das Korrosionspotential von Materialien oder Aufstellungssituationen.



Abb.3: Auslesen eines AirCorr I Sensor mittels Data-Pencil in einer Museumsvitrine (Quelle: www.institut-corrosion.fr/wp-content/uploads/2018/03/AirCorr-brochure-v2016.pdf)

Durch eine kritische Änderung der Wahrnehmung in der Bevölkerung gegenüber anthropogen verursachten Schadgasen (wie z.B. Formaldehyd) rückte in den letzten zwanzig Jahren zunehmend auch die Erkenntnis um das Gefährdungspotential für Kunst- und Kulturgut dieser Gase in den Fokus der Wissenschaftler. Dabei wurden die Ausgasungen von Bau- und Ausstellungsmaterialien zur Präsentation, Lagerung und Aufbewahrung von Objekten im Museum, sowie die Gase aus anderen Quellen untersucht. Eine Schlüsselerkenntnis aus den genannten Studien war, dass kurz- und

mittelfristig freigesetzte Schadstoffe irreversible und z. T. auch autokatalytische Schadensprozesse in Gang setzen können, welche durch präventive Maßnahmen verhindert worden wären. [Padfield 1982; Tétreault 1994; Tétreault 2003; Drewello et al. 2002, 2008; Hatchfield 2002; Spiegel 2012].

Ein zweiter wichtiger Erkenntnisgewinn der erwähnten Studien war die Identifikation der bereits in der Einleitung erwähnten Hauptschädiger („key pollutants“) [Spiegel 2012]. Um das Kriterium der Emissionsarmut als Zielgröße für die notwendige Analyseempfindlichkeit näher zu spezifizieren, werden im Folgenden ergänzend museale Grenzwerte zur Beurteilung der stofflichen Emissionen aufgezeigt, die sich explizit auf das externe Schutzziel – Bewahrung von Kunst- und Kulturgut – beziehen.

Schadstoff	Summenformel	CCI-Konzept (Tétreault 2003)				GCI-Richtwerte (Grzywacz 2006)				BEMMA (Hahn 2018)
		Maximale Durchschnittskonzentration für angezeigte Erhaltungsziele ^{a)/b)} (ppb)				SPL ^{c)} (ppb)		AL ^{d)} (ppb)		Grenzwert ^{e)} (ppb)
		1	10	100	SensibleMaterialien	SensibleMaterialien	Sammlungen im Allgemeinen	Hoch	Extremhoch	
Acetaldehyd	CH ₃ CHO	-	-	-			<1-20	-	-	
Ameisensäure	HCOOH	-	-	-	200	< 5	5-20	20-120	150-450	13
Essigsäure	CH ₃ COOH	400	40	40	400	<5	224 40-280	200-480	600-1000	33
Feinpartikel (PM _{2,5}) in µg/m ³		10	1	0,1		-	-	-	-	-
Formaldehyd	HCHO	-	-	-	600	<0,1-5	10-20	16-120	160-480	2
Ozon	O ₃	5	0,5	0,05	0,005	<0,05	0,5-5	25-60	75-250	
Saure Stickstoffgase Salpetersäure Salpetrige Säure	HNO ₃ , HNO ₂	-	-	-	-	<0,1	<1	-	-	
Schwefeldioxid	SO ₂	3,8	0,38	0,038	10	<0,04-0,4	0,4-2	8-15	15-57	
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	0,71	0,071	0,0071	0,1	<0,010	0,100	0,4-1,4	2,0-20	
Stickstoffdioxid	NO ₂	5,2	0,52	0,052	1	<0,05-2,6	2-10	26-104	>260	
Σ VVOC		-	-	-	-	k.A.	-	-	-	100
Σ VOC							<375	2499	6069	500 ^{f)}
Σ SVOC (µg/m ³)							-	-	-	100
Wasserdampf	H ₂ O	< 60% rF				< 60% rF < 50% rF (optimal)				
Anmerkungen:										
- keine Angaben										
* TVOC-Werte wurden in µg/m ³ umgerechnet (ppb-Wert x 3,75 (wie n-Hexan)), da die meisten Quellen Summenwerte in µg/m ³ angeben.										
^{a)} Das Erhaltungsziel gibt die Länge der Zeit (in Jahren) an, in welcher das Objekt bei der angezeigten Schadstoffkonzentration einem minimalen Schädigungsrisiko unterliegt. Die Zielwerte basieren auf dem LOAED (engl. Lowest Observed Adverse Effect Dose ⇒ geringste Dosis eines Stoffes, bei der eine Schädigung beobachtet wurde.) der meisten Objekte und setzen zudem die Einhaltung von rF- (50-60%) und T- (20-30 °C) Bereichen, sowie ein sauberes Umfeld voraus.										
^{b)} Zielwerte gelten nicht für sensible Materialien.										
^{c)} SPL: Suggested Pollution Limits										
^{d)} AL: Action Limits										
^{e)} BEMMA: Bewertung von Emissionen aus Materialien für Museums-Ausstattungen.										
^{f)} Mit Ausnahme von Dichtungsmaterialien Σ VOCs: 2000 µg/m ³ wegen der deutlich geringeren Einsatzoberfläche.										

Tab. 3: Richt-/Grenzwerte für die Luftqualität im musealen Umfeld nach Tétreault [Tétreault 2003a, S. 33], Grzywacz [Grzywacz 2006, S. 109f.] und Hahn [Hahn 2018].

Richtwerte für den musealen Bereich basieren analog zum Humanbereich auf Erkenntnissen zum Schädigungs- bzw. Korrosionspotenzial und zur Dosis-Wirkungs-Beziehung des jeweiligen Stoffes. Um sensible Objektgruppen bzw. Materialien zu schützen, werden für bestimmte Stoffe in Bezug auf diese Materialien zusätzliche, niedrigere Richtwerte angegeben (vgl. Tab. 3).

Das erste umfassende Richtwertkonzept für den musealen Bereich wurde vom Canadian Conservation Institut (CCI) im Jahr 2003 herausgegeben [Tétreault 2003a]. Die Abschätzung der Auswirkung eines Luftschadstoffes orientiert sich an Bewertungsschemen aus dem toxikologischen Bereich und wird anhand von Dosen (*Lowest Observed Adverse Effect Dose* „LOAED“¹) beschrieben. Die Erhaltungsziele (Conservation Limit „CL“) werden auf Basis der LOAED festgelegt:²

- *CL*: Beschreibt die Länge der Zeit (in Jahren), in welcher das Objekt bei der angezeigten Schadstoffkonzentration mit minimalem Schädigungsrisiko ausgesetzt werden kann. Die Zielwerte basieren auf dem LOAED der meisten Objekte und setzen zudem die Einhaltung von Luftfeuchte (50-60%) und Temperaturspannbreiten (20-30°C), sowie ein sauberes Umfeld voraus.

Ein weiteres Richtwertkonzept wurde vom Getty Conservation Institut (GCI) entwickelt [Grzywacz 2006]. Unterschieden wird dabei zwischen einem Einschreitwert, bei dem Handlungsbedarf besteht (*Action Limits* „AL“) und einem Zielwert, der als Empfehlungswert (*Suggested Pollution Limits* „SPL“) zu verstehen ist.³

- *AL*: gibt die Konzentration eines Stoffes an, bei dessen Überschreiten Handlungsbedarf besteht, da dieser eine Gefährdung von Kunst- und Kulturgut darstellen kann. Maßnahmen zur Schadstoffminimierung sind einzuleiten.
- *SPL*: ist ein wirkungsbezogener Wert und beruht auf Kenntnissen zum Korrosionspotenzial einzelner Stoffe. Der *SPL* gibt die maximal zulässige Konzentration eines Stoffes im musealen Bereich (Innenraum) an, um ein minimales Risiko für sensible Objekte sicherzustellen.

Parallel hierzu existiert seit 2013 das Schema „Bewertung von Emissionen aus Materialien für Museums-Ausstattungen“ (BEMMA-Schema [Hahn 2018]), das zur Beurteilung und Zertifizierung

¹ *LOAED*: Gibt die geringste Dosis eines Stoffes an, bei der eine Schädigung beobachtet wurde.

² Tétreault 2003a, S. 33.

³ Grzywacz 2006, S 109 f.

von emissionsarmen Materialien für den Bau von Vitrinen entwickelt wurde. Die Grenzwerte basieren auf dem aktuellen Stand der Technik und Erkenntnissen im Vitrinenbau und bilden die Voraussetzung für die Auswahl geeigneter Materialien für möglichst schadstoffarme Vitrinen.

Festzuhalten ist damit, dass für Museen bereits umfangreiche Richt- und Grenzwerte definiert wurden, die als Zielgröße für die notwendige Analyseempfindlichkeit herangezogen werden können.

Nach einer internationalen Studie [Spiegel 2011] messen 56% der befragten Museen (n=84) bereits Schadstoffe in Depots (27%), Ausstellungsräumen (18%), Vitrinen (15%), sowie in Aufbewahrungsboxen (3%) und Klimarahmen (1%). Grundsätzlich werden im musealen Bereich zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: **Effektmessungen** (55,6%), bei denen die Auswirkung eines oder mehrere Schadstoffe auf ein Indikatormaterial ermittelt wird, sowie **quantitative und qualitative Analysemethoden** zur Bestimmung spezifischer Schadstoffe (77,8%).

Im Folgenden werden Methoden zur quantitativen Bestimmung von Schadgasen (selektiver Nachweis von Einzelgasen und summarische Nachweisverfahren) aufgeführt, die zur Überwachung der Innenraumluftqualität im musealen Bereich Verwendung finden und zu denen grundsätzlich auch der im vorliegenden Forschungsvorhaben zu entwickelte innovative VOC-Demonstrator zählt.

I Feinanalytische labortechnische Prüfverfahren

Um spezifische Schadstoffe (u.a. Essigsäure, Ameisensäure, Acetaldehyd und Formaldehyd) und deren Summenwerte (Σ VOC / Σ VVOC) zu bestimmen, werden feinanalytische labortechnische Prüfverfahren eingesetzt. Diese Analyseverfahren generieren zwar reproduzierbare qualitative und quantitative Messwerte, sind aber labortechnisch aufwändig und demzufolge kostenintensiv. Die Gerätschaften, Verbrauchsmaterialien sowie das benötigte Fachpersonal führen zu Analysekosten von ca. 350 € pro Probe. Die labortechnische Bestimmung von VOC-Verbindungen erfolgt nach Thermodesorption über Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) durch Abgleich mit Spektrenbibliotheken. Neben chromatographischen Methoden werden z.B. zur Bestimmung von Formaldehyd photometrische Verfahren verwendet [ECA 1997; DIN EN ISO 16000:2006]. Diese Methoden erfordern fachkundiges Personal zur Probenahme, Probenaufbereitung, Analyse, wie auch zur Interpretation der Messwerte. Diese Fachkompetenz ist i.d.R. in den Museen nicht durchgängig vorhanden, weshalb die Untersuchungen an externe chemisch-technische Labore

vergeben werden. Aus diesem Grund und verbunden mit dem beschränkten Budget⁴ der Museen für derartige Analysen wird häufig von eigentlich erforderlichen Untersuchungen der Raum- bzw. Vitrinenluft auf Schadgase abgesehen.

II VOC/ VVOC-Sammelmedien

In Aufbau und Funktionsweise ähneln die Sammelmedien (Prüfröhrchen, Farbindikatorpapiere, etc.) den aktiven und passiven Probenahmeverfahren zum Nachweis von luftgetragenen Verbindungen im Innenraum. Summenkonzentrationen oder Mittelwerte längerer Zeitspannen werden durch passive Probenahme generiert, während die Erfassung von Kurzzeitwerten über eine aktive Probenahme erfolgt. Dabei wird zwischen direktanzeigenden Systemen und Sammlern unterschieden, die zur Auswertung in ein Fachlabor geschickt werden müssen [Schieweck/Salthammer 2009].

III Gassensorik

Bereits heute existiert eine Vielzahl von Sensoren zur Messung von flüchtigen, organischen Verbindungen. Diese sind typischerweise als Einzelsensoren zur Messung spezifischer Substanzen wie Essigsäure, Ameisensäure oder Formaldehyd ausgelegt.⁵ Hersteller sind u.a. Alphasense, Figaro und Unitronic. Üblicherweise werden diese Sensoren als Einzelkomponenten vertrieben, die dann durch Systemintegratoren in die Module und Prozesse des Endkunden integriert werden. Ein Aufbau für die unter dem Gesichtspunkt der Erhaltung national wertvollen Kulturguts priorisierten VOCs könnte wie folgt realisiert werden: Am Markt erhältliche Einzelsensoren mit der jeweils erforderlichen Messgenauigkeit werden auf einer diskreten Sensorplattform kombiniert – ergänzt um die dazugehörige Elektronik, Verstärker, Rechner sowie Mess- und Auslesesoftware. Ein solcher Versuchsaufbau wäre geeignet, um Test- oder Einmalmessungen an konkreten Messpunkten vor Ort vorzunehmen und auszuwerten. Die marktgängigen VOC-Sensorelemente haben eine große

⁴ Ausgaben der Museen für Schadstoffanalysen im Jahr liegen laut einer internationalen Studie [Spiegel 2012] bei 500 € pro Jahr, bezogen auf den Lagemittelwert (Median), wobei kleiner Museen in der Studie nicht berücksichtigt sind.

⁵ In Abhängigkeit von der Komplexität der Sensorik sowie der Bauform und Größe bestehen signifikante Unterschiede hinsichtlich Messgenauigkeit und Trennschärfe der Sensoren und Analysemethoden.

Bandbreite der Abmessungen von 0,1-5 cm und verfügen über keine übergeordnete Steuer- oder Übertragungselektronik. Die Auslese erfolgt üblicherweise über ein dediziertes Ausgabesystem (inklusive Bildschirm) oder drahtlos zu einer zentralen Einheit. Viele marktgängige VOC-Sensoren sind für die Messung in großen offenen Räumen (z.B. in der chemischen Industrie) entwickelt und weisen damit eine andere Auslegung und Messbereiche auf als dies beispielsweise für die Schadstoffdetektion in engen, geschlossenen Behältern wie etwa Vitrinen erforderlich ist.

Kleinere, integrierte Geräte mit mehreren Gassensoren sind für andere Anwendungsbereiche (z.B. Arbeitsschutz in der Chemieindustrie) auf dem Markt erhältlich, allerdings nur bedingt für Fragen der präventiven Konservierung anwendbar. So sind diese in der Regel sehr teuer, nur eingeschränkt für die für den Museums- / Kulturgutbereich erforderlichen VOCs geeignet (Fokus ist in der Regel die Schadstoffexposition von Industriearbeitsplätzen), verfügen oft nicht über die erforderliche Empfindlichkeit und Messgenauigkeit und sind vor allem nicht in der Lage, Matrixeffekte zu isolieren. Im Ergebnis ersetzen sie damit nicht einen mit Fokus auf für die Anforderung von Museen maßgeschneiderten Messaufbau.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass keines der heute existierenden Verfahren und Produkte die musealen Anforderungen vollumfänglich erfüllt. Zur Bewahrung und Sicherung durch anthropogene Umwelteinflüsse im Erhalt gefährdeter national wertvoller Kunst- und Kulturgüter, bedarf es im musealen Umfeld im Sinne eines nachhaltigen und langfristigen Schutzes daher einer innovativen Weiterentwicklung der bestehenden Analysemethoden zur frühzeitigen und des Schädigungspotentials.

2. Zusammenfassung der Projektergebnisse

Die Projektzielsetzungen konnten vollumfänglich erreicht werden. Auf Basis der Anforderungen der assoziierten Kooperationspartnern Doerner Institut und Bayerisches Nationalmuseum wurde ein Sensorsystem spezifisch für den Anwendungsfall entwickelt und umfassend getestet. Das favorisierte Sensordesign ist kostengünstig und in der Lage, mit hoher Sensitivität zu messen und damit frühzeitig potentielle und drohende Schädigung durch Korrosion zu erkennen.

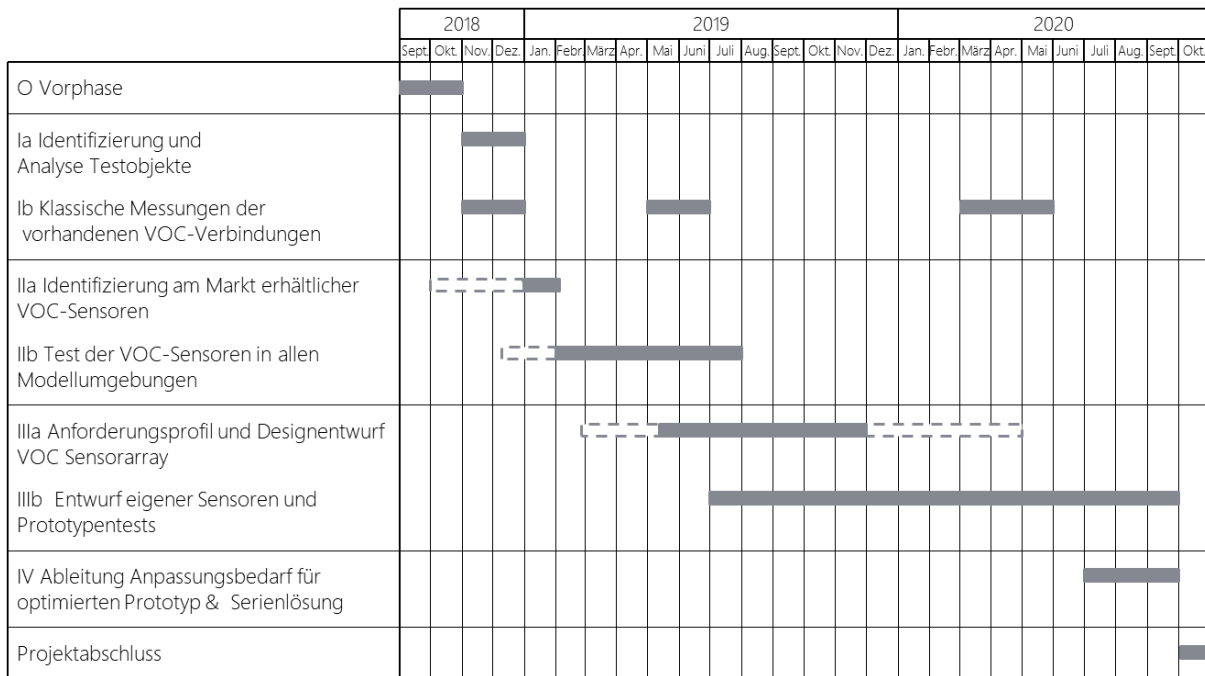


Abb. 4: Übersicht zum Zeitplan des iAIR-Projekts.

Das Projekt lief über einen Zeitraum von 27 Monaten, die ursprünglich angestrebten 24 Monate wurden um 3 Monate verlängert, da aufgrund der Corona-Pandemie Messungen in der TU München nicht fristgerecht durchgeführt werden konnten, da die Labore geschlossen waren.

Das Projekt war zweistufig ausgelegt. In einem ersten empirischen Schritt sollte getestet werden, ob eine Sensorlösung auch aus am Markt verfügbaren Sensoren aufgebaut werden könnte (Arbeitsschritte I und II). Nach einer Analyse des Marktes wurden Tests mit MOX-Sensoren aufgebaut. Diese wurden unter Realbedingungen, u.a. in einer Ausstellungsvitrine im Bayerischen Nationalmuseum durchgeführt. Die Ergebnisse waren nicht zufriedenstellend. Die MOX-Sensoren zeigten über die Messdauer einen kontinuierlichen Anstieg des Widerstands an (von 1.000 kOhm auf über 2.500 kOhm). Nach Referenzmessungen im Labor bestätigte sich die Theorie, dass aus den Silikondichtungen der Vitrine Siloxane ausgasen, die sich in Form von Quarz auf dem beheizten Sensorelement ablagern. Damit findet eine Verglasung statt, die zu einer Erhöhung des Widerstands führt. Da Silikondichtungen im Vitrinenbau weit verbreitet sind, scheidet die Anwendung von MOX-Sensoren für den iAir aus. Daher wurden in einem zweiten Schritt Sensoren komplett neu entwickelt (Arbeitsschritte II bis IV).

Es wurden drei alternative Technologien für eine eigene Sensorentwicklung betrachtet:

- ISFETs: Dabei handelt es sich um ionensensitive Feldeffekttransistoren, die auf extrem engem Raum Möglichkeiten der chemischen Spektroskopie bieten. Mit einem großen Halbleiter-Hersteller hat die BioChip Systems ISFETs entwickelt. Diese könnten prinzipiell auch in der Lage sein, die definierten Anforderungen zu erfüllen. Da sich die Serienproduktion seitens des Herstellers jedoch verzögerte, standen die Sensoren im Projektzeitraum nicht für weitergehende Tests zur Verfügung.
- Impedanzsensoren: Sensoren nach diesem Messprinzip können über die Messung der kapazitiven Eigenschaften (und des Widerstands) direkte Rückschlüsse auf die Eigenschaften von Medien gezogen werden. Es wurden Prototypen auf Impedanzbasis aufgebaut und getestet.
- Korrosionssensoren: Das Funktionsprinzip der Sensoren ist die Messung der Wirkung einer korrosiven Umgebung auf eine extrem dünne Metallschicht. Gemessen wird die Widerstandsänderung als Maß die Korrosivität der schädigen Substanzen und bietet somit eine realistische Frühindikation für die zu erwartende Schädigung von Exponaten.

In Workshops mit den beteiligten Museen wurde herausgearbeitet, dass für den Anwendungsfall eine Aussage über potentielle Schädigungen an den Exponaten im Zentrum stand. Selektive Messungen von schädigenden Einzelsubstanzen haben aufgrund von Wechselwirkungen und der begrenzten Aussage über Schädigungspotenzial für einzelne Objekte (Unikate) aus Sicht der Museen einen nachrangigen Stellenwert verglichen mit einer summarische Betrachtung der möglichen Schadenswirkung im Sinne einer direkten Frühwarnung. Für eine solche summarische Betrachtung waren sowohl Impedanz- als auch Korrosionssensoren geeignet.

Da die Ergebnisse der Impedanzsensoren nicht die gewünschten Sensitivitäten und hohe Abhängigkeiten von Störgrößen wie Luftfeuchtigkeit aufwiesen, fokussierten sich die Arbeiten für den weiteren Verlauf des Projekts auf die Entwicklung eigener Korrosionssensoren.

Bezüglich des Indikatormaterials wurde Kupfer ausgewählt. Kupfer weist eine ausreichende Empfindlichkeit gegenüber korrosiven Umgebungen aus und ist aufgrund des weit verbreiteten Einsatzes in der Elektronik günstig und verfügbar. Weiter ist die Verarbeitung und Verwendung von Kupfer ohne weitgehende Umwelt- und Gesundheitsrisiken (im Gegensatz zu z.B. Blei).

Im Laufe des Projekts wurden insgesamt drei Generationen von Korrosionssensoren entworfen, entwickelt und getestet.

Generation 1

In einer ersten Generation wurde das Messprinzip getestet. Es wurde Leiterbahnen mit einer Breite von 0,25 mm eingesetzt, die einen hohen Widerstand aufweisen. Die verwendete Bauart war jedoch zu unempfindlich für die für den Anwendungsfall notwendige hohe Sensitivität. Die generelle Eignung des Messprinzips konnte mit der Generation 1 nachgewiesen werden.

Generation 2

Auf Basis der Erkenntnisse der vorherigen Generation, wurde das Design modifiziert. Die Leiterbahn wurde sehr breit ausgelegt, um eine hohe Zuverlässigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber lokaler Korrosion zu erreichen. Gleichzeitig wurde die Materialdicke deutlich gesenkt was in Summe zu einem deutlich geringeren Widerstand führte. Die Sensorelemente wurden zunächst im Labor getestet. Die Tests wurden mit verdünnter Essigsäure durchgeführt. Die ersten indikativen Messergebnisse waren positiv. Das Korrosionssignal reagierte innerhalb weniger Stunden auf die Essigsäure.

Auf Basis dieser positiven Erkenntnisse wurde der Sensor für einen Einsatz im Museum modifiziert. Als Testumgebung wurde eine große Vitrine mit Beuys Multiple „O.T.“ 1971 der Sammlung Moderne Kunst in der Pinakothek der Moderne, sowie ein Depotschrank mit Beuys Multiples (ebenfalls Sammlung Moderne Kunst in der Pinakothek der Moderne) ausgewählt.



Abb.5: Installation Demonstrator Korrosionssensor der Generation 2 in die J.Beuy's Multiples Vitrine in der Pinakothek der Moderne, München. © VG Bild-Kunst, Bonn 2020.

In der Ausstellungsvitrine (gefasstes Holz) befinden sich verschiedenste Materialien, u.a. Metalle, Filz, Weich-PVC (inkl. Weichmacher), Schmierfett, Ölfarbe (Braunkreuz), sowie Bindfaden und ein Tonbandgerät inkl. Tonband. Im Depotschrank kommt zusätzlich Verpackungsmaterial (Wellpappe, PE-/PP-Schäume) verzinkte Filmspulen, Papier, Pappe, diverse unbekannte Kunststoffe, Bienenwachs, Schmierfett, gehärtete Butter, diverse Farben u.v.m. hinzu.

Es ist allgemein bekannt, dass die diversen organischen Materialien der Beuys Multiples, die sowohl in der Vitrine als auch im Depotschrank vorliegen, im Rahmen einer normalen Alterung unspezifische Abbau- und Oxidationsprodukte freisetzen, demnach wurde in beiden Modellumgebungen mit einer signifikanten Schadstoffkonzentration gerechnet.

Da die Vitrine keine Möglichkeit der externen Stromversorgung zuließ, wurde der Sensor auf Batteriebetrieb umgerüstet. Ein Datenlogger wurde entwickelt, der die Funktion und die Messergebnisse über einen Zeitraum von mehreren Wochen aufzeichnen konnte. Die Sensoren wurden dann in beide Objekte (Vitrine / Depotschrank) eingebracht, jeweils ein weiterer Sensor wurde außerhalb als Referenz aufgebaut.

Um die Schadstoffbelastung exakt zu detektieren wurden parallel hierzu in der Vitrine und im Depotschrank Passivsammler⁶ (Expositionszeit 7 Tage) ausgelegt. Die Objekte wurden wieder verschlossen und die Sensoren waren insgesamt 98 Tage im Einsatz.

Nach Entnahme der Sensoren wurden die Korrosionsdaten für die einzelnen Bereiche bestimmt. Während die Referenzsensoren im Ausstellungsraum und im Depot keine signifikante Korrosionsrate aufwiesen, konnten in der Vitrine und im Depotschrank jeweils eine hohe Korrosionsraten von 0,1nm/Tag bzw. 0,05nm/Tag nachgewiesen werden.

Mit der Generation 2 des iAIR-Sensors konnte damit klar potentiell Korrosionsrisiko nach den von den Museen definierten Anforderungen nachgewiesen werden. Der Sensor der Generation 2 wurde bereits komplett als Applikation aufgebaut, die nach Abschluss des Projekts für weitere Modellversuche eingesetzt werden wird.

Generation 3

Als Weiterentwicklung wurde ein weiterer Korrosionssensor auf Basis einer ultradünnen Kupferfolie neu entwickelt. Die Erwartung an dieses Konzept war, dass aufgrund der sehr dünnen reagierenden Schicht, die Empfindlichkeit des Sensors noch weiter gesteigert werden könnte. Darüber hinaus handelt es sich bei der eingesetzten Technologie um sehr günstige Komponenten. Daher bestand

⁶ Angewendete Prüfverfahren: Untersuchung von Raumluft auf Flüchtige Organische Verbindungen, nach Probenahme auf Aktivkohle. Analyse mittels Kapillargaschromatographie und Massenspektrometrie (GC/MS). Analoge Untersuchung von Raumluft auf Aldehyde und Ketone, nach Probenahme mittels Radiello®-Passivsammler auf Dinitrophenylhydrazin, Standardsammeldauer: 7 Tage. Desorption mit Acetonitril. Analyse mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie und UV-Detektion (HPLC/UV).

die Hoffnung, dass sich mit diesem Konzept ein noch empfindlicher und kostengünstiger Sensor entwickelt werden könne. Die Messungen, die mit diesem Sensor auf dem an der TU München aufgebauten Gastteststand durchgeführt wurden, zeigten jedoch bis Ende des Projekts noch keine aussagekräftigen Ergebnisse hinsichtlich der Früherkennung von Korrosion.

Einordnung

Im Rahmen des Projektes konnte damit klar nachgewiesen werden, dass mit dem Ansatz der entwickelten iAIR Korrosionssensorik ein wertvoller Beitrag zur Einschätzung des Luftqualitätsrisikos für die Anwendung in Museen geboten wird.

Aufgrund des kostengünstigen Aufbaus und der multiparametrischen Kombination der Sensorik mit einer parallelen Erfassung von Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Luftgüte ist der iAIR-Sensor klar differenzierend zum Stand der Technik.

Die Kostenbasis – bereits im Vorserienaufbau – wird einen breiten Zugang auch für kleinere Museen und kulturelle Institutionen mit engen Budgetrestriktionen ermöglichen.

3. Projektergebnisse

Es wird von den Museen eine entsprechende Lösung gewünscht, da es keine Alternativen gibt und existierende Lösungen aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nicht zu einem flächendeckenden Monitoring geeignet sind. Das große Interesse an der Thematik drückt sich durch eine Reihe weiterer Projekte (APACHE und SensMat – beide Horizon 2020) aus. Während in der Laboranalytik der quantitative Nachweis spezifischer Stoffe oder Stoffgruppen von Interesse ist, ist für die Konservatoren im Museum wichtig, für Kunstwerke schädliche Umgebungsbedingungen möglichst frühzeitig zu identifizieren.

Anforderungen an Museumssensorik

Als Grundlage für eine zielgerichtete Entwicklung eines VOC-Museumssensors wurden die Anforderungen der Museen, gemeinsam mit den Kooperationspartnern und externen Experten erfasst und nachfolgend spezifiziert. Dazu wurden in mehreren Workshops, Expertengesprächen und Ortsbegehungen die Situation ermittelt und in Anforderungen umgesetzt. Grundlegende Informationen zu den wichtigsten Anforderungen und der darauf aufbauende Designentwurf sind in

Arbeitsschritt IIIa zu finden. Eine detaillierte Übersicht zu den gemeinsam erarbeiteten Anforderungen findet sich im Anhang.

Arbeitsschritt Ia Identifizierung geeigneter Testobjekte

Zusammenfassung: In enger Zusammenarbeit mit dem Doerner Institut und dem Bayerischen Nationalmuseum wurden Umgebungen für die Tests der Sensoren in den Museen definiert. Die Auswahl erfolgte nach den potentiellen Hauptanwendungsgebieten der iAIR-Sensorik, dabei wurden Vitrinen und Depotumgebungen definiert. Vitrinen sind als geschlossene Objekte besonders anfällig für die Aufkonzentration von korrosiven Belastungen, verwendete Materialien beim Vitrinenbau (wie Lacke, Farben, Holzwerkstoffe, sowie Dichtungssilikon) und die ausgestellten dreidimensionale Objekte selbst bringen durch Ausgasung Schadstoffe in das Binnenklima ein. Depotumgebungen, insbesondere Depotschränke und Kisten weisen eine ähnliche Problematik auf und haben daher ebenfalls eine sehr hohe Relevanz für die Exposition von Objekten zu korrosiven Umgebungen, da Museen einen sehr hohen Teil ihrer Sammlungen hier einlagern.

Mit den assoziierten Kooperationspartnern Doerner Institut und Bayerisches Nationalmuseum wurde in einer Reihe von Workshops die Zielsetzung der iAIR-Sensorapplikation weiter geschärft. Der Fokus liegt auf der objektspezifischen und eng getakteten Überwachung von Ausstellungs- und Lagerungssystemen auf schädigende Substanzen. Die Lösung soll dabei die folgenden Kriterien erfüllen:

- Passend für die Anforderungen der Museen (u.a. Bauform, Visibilität, Handling)
- kostengünstig und innovativ, dauerhafte Überwachung mit zeitnahen Messergebnissen (keine aufwändigen Probenentnahmen), Alarmfunktion

Als Testobjekte wurden Vitrinen (I) und Depots (II) identifiziert. In Rücksprache mit den Museumspartnern wurden Vitrinen in den Fokus gestellt, da sie aus musealer Sicht das Hauptanwendungsgebiet mit dem größten Handlungsdruck repräsentieren. Flankierend zur Überwachung von Vitrinen muss das iAIR-System auch in der Lage sein, die Ausstellungsräume auf VOC-Belastung zu überprüfen. Dies ermöglicht eine Referenzierung der Messungen in den Vitrinen und bietet Transparenz über mögliche Anreicherungen von in der Umgebungsluft vorhandenen Schadstoffen in den Vitrinen.

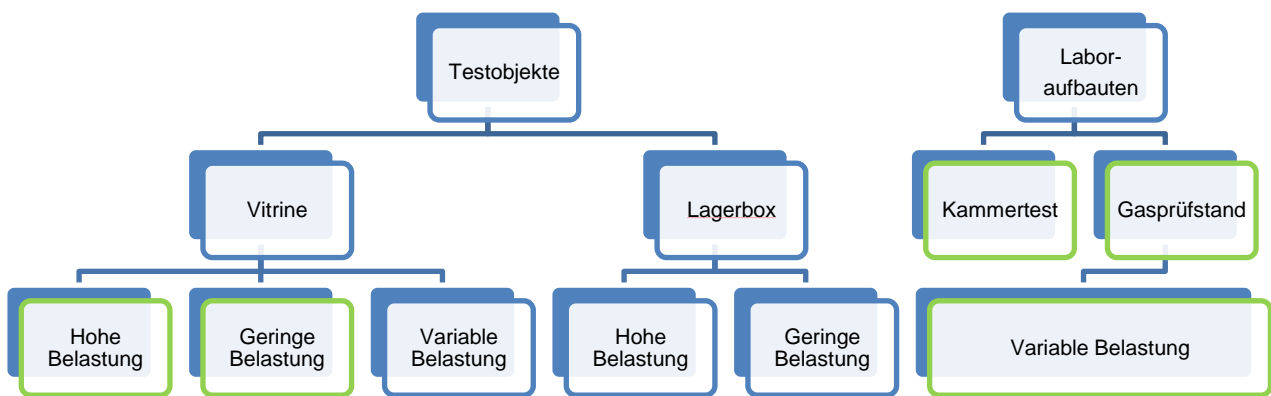


Abb.6: Testumgebungen zur Durchführung der Referenzmessungen. Grün markiert sind die Testumgebungen, die bereits getestet werden.

Vitrinen sind eine weit verbreitete Ausstellungsvariante für dreidimensionale Objekte. Die Generierung eines hermetisch geschlossenen Milieus und die damit einhergehende Erzeugung eines Mikroklimas bringt jedoch erhebliche Nachteile mit sich. Stark verringerte Luftwechsel in geringen Raumvolumina bei großem Oberflächen-Volumen-Verhältnis tragen bekanntermaßen zu einer Anreicherung der im Inneren freigesetzten Verbindungen bei (vgl. Kapitel 1. Ausgangssituation). Mögliche Schwankungen der Außentemperatur und der damit verbundenen Veränderung der Innentemperatur sowie der damit korrelierten relativen Luftfeuchte tragen ebenso zu einer Anreicherung bei. Inhaltsstoffe, die sich in dem kleinvolumigen Raum anreichern, können ein korrosives Binnenklima hervorrufen. Dieses in der Regel unbekannte Binnenklima kann zu einer irreparablen Schädigung der Objekte führen [Tétreault 2003; Grzywacz 2006; Spiegel 2012].

I Vitrinen (Modellumgebungen)

Potentiell emissionsarme Vitrine

Konkret wurde eine große freistehende Vitrine (SV-92-03) im Bayerischen Nationalmuseum identifiziert, die als eine der Testumgebungen für geringe VOC-Belastungen sehr gut geeignet ist. Sie beherbergt eine Reihe korrosionsempfindlicher historischer Glas-Objekte. Die freistehende Vitrine ist vierseitig verglast und verfügt im Sockelbereich sowie im Deckel über ein Technikfach für die Filterung, die Klimatisierung und die LED-Beleuchtung.

Der Exponat-/ Luftraum der Vitrine weist bei einer Größe von ca. 298 x 78 x 140 cm ein Volumen von ca. 3,25 m³ mit 3250 l Luft auf. Die Konditionierung der Innenraumluft der Vitrine erfolgt mittels Miniklimagerät PMCG (Fa. Perservatec) mit einer Fördermenge von ca. 2,5 m³/h und einem Frischluftanteil von ca. 20 %.

In der folgenden Auflistung sind die Eckdaten der ausgewählten Modellvitrine SV-92-03 zusammengefasst:

Außenmaße:

Vitrine insgesamt: L x T x H 300 cm x 80 cm x 250 cm

Exponatraum: ca. 298 cm x 78 cm x 140 cm

Volumen:

Exponatraum: 3,25 m³ = 3250 l

Luftwechselrate (n): 0,15 Luftwechsel 1/h \approx 3,7 Luftwechsel/Tag



Abb.7: Freistehende Vitrine (rechts außen im Bild) im Bayerischen Nationalmuseum als ausgewählte Testumgebung. Die Vitrine enthält eine Reihe von Glaskaraffen und -objekten (Quelle Grafik: © designposition, München)

Über die Technikfächer kann ein guter Zugang zur Vitrine gewährleistet und eine externe Energieversorgung sichergestellt werden. Es handelt sich bei der ausgewählten freistehenden Vitrine um einen klassischen Aufbau, bei dem überwiegend emissionsarme Materialien wie Glas, pulverbeschichtetes Metall und essigsäurefreie Silikonklebstoffe eingesetzt wurden. Die Vitrine weist sehr niedrige VOC-Belastungen auf (vgl. Messungen in Abb. 8). Damit ist die Modellvitrine repräsentativ für emissionsarme Vitrinen im musealen Bereich. Es ist davon auszugehen, dass die überwiegende Mehrheit, der in deutschen Museen eingesetzten Vitrinen nicht eine vergleichbare hohe Qualität haben und folglich deutlich höhere VOC-Belastungen aufweisen.



Abb.8: In der Decke der Testvitrine ist die LED-Beleuchtung verbaut. Hier ist auch das Test-Sensorarray montiert und mit Strom versorgt.

Potentiell emissionsstarke Vitrine (Beuys)

Als Testobjekt mit einer deutlich höheren VOC-Belastung wurde eine Vitrine mit s.g. Multiples von Joseph Beuys in der Pinakothek der Moderne in München ausgewählt („O.T.“, 1971).

Konkret wurde eine große freistehende Vitrine (BStGS Inv.-Nr. 16063) der Sammlung Moderne Kunst in der Pinakothek der Moderne ausgewählt, die als eine der Testumgebungen für potentiell hohe VOC-Belastungen sehr gut geeignet ist. Der Exponatraum besteht aus weiß gefasstem Holz. In der Vitrine befinden sich verschiedenste Materialien. U.a. Holz, Metalle, Filz, Multiples aus Weich-PVC (inkl. Weichmacher), Schmierfett, Ölfarbe (Braunkreuz), sowie Bindfaden und ein Tonbandgerät inkl. Tonband. Im Depotschrank kommt zusätzlich Verpackungsmaterial (Wellpappe, PE-/PP-Schäume) verzinkte Filmspulen, Papier, Pappe, diverse unbekannte Kunststoffe, Bienenwachs, Schmierfett, gehärtete Butter, diverse Farben u.v.m. Die freistehende Vitrine ist Teil des Objekts und verfügt weder über Technikfach, Filterung, Klimatisierung oder interne Beleuchtung.

In der folgenden Auflistung sind die Eckdaten der ausgewählten Modellvitrine BStGS Inv.-Nr. 16063 zusammengefasst:

Außenmaße:

Vitrine insgesamt: H x B x T 206,5 cm x 230 cm x 50 cm

Exponatraum: ca. 150 cm x 225 cm x 45 cm

Volumen:

Exponatraum: ca. 1,52 m³ = TBD I

Luftwechselrate (n): ⁷ unbekannt (Öffnen zur konservatorischen Kontrolle)

II Depots

Als weitere Testumgebung wurden Aufbewahrungsmöglichkeiten in den Depots identifiziert. Da Museen einen großen Teil ihrer Sammlung nicht in Ausstellungen zeigen, sondern diese einlagern, sind Lagerboxen und Schränke ein weiterer Anwendungsfall für die Überwachung von Schadgasen. Während in Schränken und Transportboxen, die aus Holzwerkstoffen gefertigt sind, insbesondere organischen Säuren (Essigsäure) und Aldehyde (Formaldehyd) zu erwarten sind, wird das Spektrum der Schadstoffe in modernen, emissionsarmen pulverbeschichteten Depotschränken durch die Emissionen der Ausstellungsobjekte selbst dominiert.

⁷ Es handelt sich um eine dicht schließende Holzvitrine ohne Dichtungen.



Abb.9: Archiv- / Lagerboxen zur langfristigen Einlagerung von Exponaten.

Darüber hinaus sind Untersuchungen in Anlehnung an Prüfkammertests durchgeführt worden. Diese bieten die Möglichkeit, das Emissionspotenzial von Bau- und Ausstellungsmaterialien unter reproduzierbaren Bedingungen zu analysieren, die ihrem tatsächlichen Einsatz im Museum nahekommen. In Anlehnung an die geltende Norm DIN ISO 16000-9, die die Prüfbedingungen der Standard-Produktprüfung beschreibt, können die verschiedenen Analyseverfahren unter reproduzierbaren Bedingungen miteinander verglichen werden.

Arbeitsschritt Ib: Klassische Messungen der in den Modellumgebungen vorhandenen VOC-Verbindungen

Zusammenfassung: Als Referenzmessung zu den Messungen mit der iAIR-Sensorik wurden aktive Raumlufmessungen herangezogen, sowie ergänzend passive Raumlufmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen wurden den Analysenergebnissen der iAIR-Sensoren gegenübergestellt und finden sich in den entsprechenden Kapiteln.

Der Fokus bei der Analytik liegt auf der Identifizierung relevanter „flüchtiger organischer Verbindungen“ (engl. Volatile Organic Compounds, (VOC)). Gegenstand der Forschung sind ausgewählte Innenraumschadstoffe, die als so genannte Hauptschädiger („Key Pollutants“) für Kunst- und Kulturgut gelten:

- Organische Säuren (Essigsäure und Ameisensäure)
- Aldehyde (Formaldehyd und Aldehyde)

Als Grundlage für die Erstellung der Messstrategie wurden Referenzmessungen der ausgewählten Modell-Vitrine (SV-92-03) begutachtet und ausgewertet. Die Referenzmessungen zeigen eine Anwesenheit der relevanten Gruppen der Hauptschädiger in relevanten (wenn auch niedrigen) Konzentrationen (vgl. Abb.10). Ergänzend zu den Referenzmessungen wurden in der potentiell emissionsstarken Beuys-Ausstellungsvitrine und im Depotschrank mit Beuys Multiples passive Raumlufmessungen durchgeführt. Der Einsatz von Passivsammlern hat sich im Kulturgutschutz bereits zum Nachweis von Hauptschädigern in Vitrinen bewährt. Hierzu wurde folgende Messstrategie festgelegt.

Passive Raumlufmessung

Angewendete Prüfverfahren

Untersuchung von Raumluf auf Flüchtige Organische Verbindungen (u.a. Essigsäure/ Ameisensäure):

- Nach Probenahme auf Aktivkohle in Anlehnung an VDI 2100, BI 2. Standardsammelvolumen 100 L (entspricht 1-3 Tagen Sammeldauer) für unpolare VOC (nVOC) bzw. für polare VOC (pVOC). Desorption mit Schwefelkohlenstoff für unpolare VOC (nVOC)

- Desorption mit Dichlormethan / Methanol für polare VOC (pVOC). Analyse mittels Kapillargaschromatographie und Massenspektrometrie (GC/MS)
- Kalibration und Gehaltsbestimmung über interne und externe Standards.

Untersuchung von Raumlufte auf Aldehyde (Formaldehyd/ Acetaldehyd) und Ketone:

- Nach Probenahme mittels Radiello®-Passivsammler auf Dinitrophenylhydrazin, Standardsammeldauer: 7 Tage
- Desorption mit Acetonitril. Analyse mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie und UV-Detektion (HPLC/UV)
- Kalibration und Gehaltsbestimmung über externe Standards.

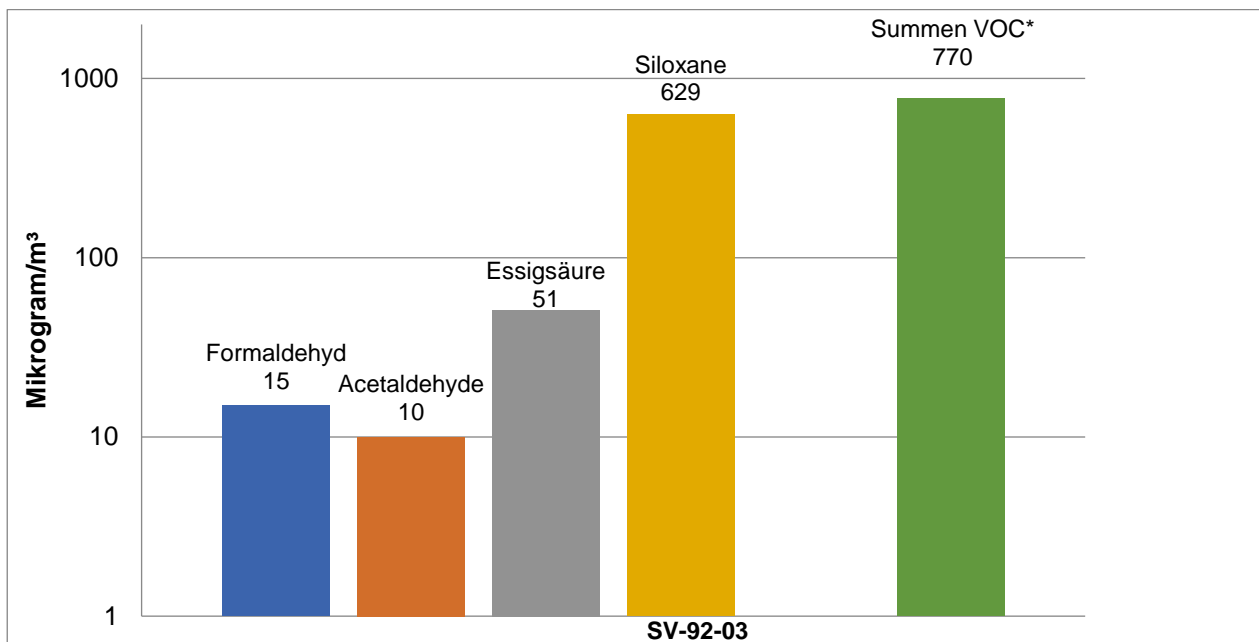


Abb.10: Analyseergebnisse der ausgewählten Referenzvitrine (SV-92-03) am BNM.

Arbeitsschritt IIa: Identifizierung geeigneter am Markt erhältlicher VOC-Sensoren zur Detektion der ermittelten Leitsubstanzen

Zusammenfassung: Für erste Tests in den definierten Testumgebungen wurden am Markt erhältliche Einzelsensoren auf einer diskreten Sensorplattform kombiniert und um die dazugehörige Elektronik, Verstärker, Rechner sowie Mess- und Auslesesoftware ergänzt. Dazu wurden in einer Vorstudie die relevantesten erhältlichen Sensoren katalogisiert, beschrieben und nach einem definierten Kriterienkatalog bewertet. Als Ergebnis wurden drei Sensoren ausgewählt. Vorgeschaltete Labortests haben gezeigt, dass zwei dieser Sensoren nicht für den Einsatz in der Testvitrine geeignet waren, so dass am Ende ein passender Sensor (Bosch) ausgewählt und verbaut werden konnte.

I Kommerzielle Sensorik

Die in der Öffentlichkeit zunehmende Sensibilisierung für das Thema Luftqualität im Hinblick auf die gesundheitlichen Auswirkungen hat im Bereich Gas-Sensorik vermehrt zur Entwicklung neuer, kostengünstiger Sensoren geführt. Die Technologie wird seit Jahren in verschiedensten Bereichen zur Steuerung von Lüftungsanlagen (z.B. in der Automobilindustrie und Gebäudetechnik) eingesetzt. Während bei Innenraumluftgüte bis vor einigen Jahren im Wesentlichen anthropogenes Kohlendioxid (CO₂) als Indikator gemessen worden ist, werden nun vermehrt preiswerte VOC-Sensoren zur Messung der Raumluftqualität („iAQ“ = indoor Air-Quality) angeboten.

Für die allgemeine Innenraum-Luftgütemessung werden neben CO₂-Sensoren aus Kostengründen nahezu ausschließlich preiswerte Metall-Oxid-Sensoren (MOX-Sensoren auch als MOS- oder Halbleiter-Sensoren bezeichnet) eingesetzt.

Für spezielle Anwendungen kommen Photoionisationsdetektoren (PID) zum Einsatz, die aufgrund der Kosten von mehreren 100 € pro Sensorelement, bzw. mehreren 1000 € pro Messgerät für die Anwendung in diesem Projekt nicht in Frage kommen, da der iAIR-Sensor eine kostengünstige Lösung mit breitem Anwendungsspektrum darstellen soll.

Elektrochemische Sensoren (EC), welche im professionellen Bereich z.B. in Luftgüte-Messstationen eingesetzt werden, sind von den Kosten im Allgemeinen etwas niedriger als die PID-Sensoren anzusetzen. Hier wurden in den letzten Jahren vermehrt neue, preiswertere Sensoren auf den Markt gebracht, die ebenfalls auf eine breite Anwendung im Bereich der Innenraum-Luftgütemessung abzielen.

Generell sind für die Auswahl eines geeigneten Sensors folgende Kriterien entscheidend:

- Hinreichende Empfindlichkeit auf die zu detektierenden Stoffe
- Ausreichende Stabilität des Sensorsignals oder hinreichend kurze Kalibrierintervalle
- Ausreichende Nachweisgrenze unter Anwendungsbedingungen
- Akzeptable Querempfindlichkeiten

Die messtechnischen Herausforderungen bei MOX- und EC-Sensoren sind vergleichbar. Beide Sensor-Typen reagieren auf eine Teilmenge der VOCs und sind somit prinzipiell für den Einsatz geeignet. In Bezug auf die Stabilität des Sensorsignals ist bei beiden Typen mit einer Drift⁸ des Sensorsignals und der Empfindlichkeit zu rechnen. Die Nachweisgrenze wird bei den beiden Typen durch Signalrauschen und der Querempfindlichkeit gegenüber schwankender Umgebungsbedingungen (Temperatur und insbesondere Luftfeuchtigkeit) begrenzt.

II Marktübersicht MOX-Sensoren und Auswahl Testsensoren

MOX-Sensoren werden seit 1968 in der Gasmesstechnik verwendet und wurden in diversen Applikationen zur Luftqualität bereits 1980 erfolgreich von Prof. Wolf (BioChip Systems) eingesetzt. Diese Sensoren basieren auf einem beheizten Metalloxid-Widerstand. Das Oxid steht dabei mit dem Umgebungssauerstoff in einem dynamischen Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht wird durch die Anwesenheit von Gasen gestört, die oxidiert (verbrannt) oder reduziert werden können. Diese Störung des Gleichgewichts kann man in Form einer Änderung des elektrischen Widerstands messen, aus dem die Konzentration des Gases bestimmt werden kann. Die Größe der Änderung des Widerstandes hängt auch von dem Gas selbst ab, so dass im Allgemeinen die gleiche Konzentration zweier verschiedener Gase zu unterschiedlichen Widerstandsänderungen führt – die Empfindlichkeit der Sensoren auf verschiedene Gase ist unterschiedlich. Somit ist es in einem Gasgemisch nicht möglich, die Konzentration mit einem Sensor anzugeben. Stattdessen wird eine Äquivalenzkonzentration oder Summenkonzentration angegeben oder aber mit speziell konfektionierten Sensorarrays gemessen.

Seit der Einführung der MOX-Sensoren hat insbesondere in den letzten Jahren eine Miniaturisierung stattgefunden. Die kleinsten kommerziell verfügbaren Sensoren erreichen aktuell (2019) Abmessungen von 2,45 mm x 2,45 mm x 0,9 mm (Sensirion, SGP 30). Neben der Verkleinerung der Baugröße konnte die Leistungsaufnahme reduziert werden, wodurch mobile Anwendungen mit

⁸ Eine sich kontinuierliche verändernde systematische Abweichung.

unabhängiger Stromversorgung ermöglicht wurden. Im Wesentlichen sind hier die Produkte der Firmen ams AG (AT), Bosch Sensortec GmbH (DE), Figaro Engineering Inc. (JP), Sensirion AG (CH) und SGX (UK) zu nennen. Darüber hinaus gibt es kleinere Firmen, die ebenfalls miniaturisierte MOX-Sensoren herstellen – wie z.B. UST Umweltsensortechnik GmbH (DE). Alle Sensorelemente benötigen eine angepasste elektronische Schaltung zur Messung des Widerstandes. Einige Hersteller haben diese Schaltung mit einem Mikroprozessor bereits im Sensor integriert und stellen verschiedene Messwerte über eine digitale Schnittstelle bereit. Dies bedeutet für den Anwender eine erhebliche Reduzierung des Entwicklungsaufwands, da keine an den Sensor angepasste Schaltung entwickelt werden muss. Diese als „digitale Sensoren“ bezeichneten Bauteile sind von der AMS (CCS811), Bosch (BME680) und Sensirion (SGP) verfügbar.

Die übrigen Hersteller bieten Sensorelemente an, welche zusätzlich eine angepasste Ansteuerung benötigen. Die Firma SGX bietet einige Sensoren an, die in einem Gehäuse über bis zu drei verschiedene Sensorelemente verfügen. Diese reagieren unterschiedlich auf zum Teil dieselben Gase und ermöglichen es so recht einfach, ein Sensorarray aufzubauen mit dem im begrenzten Umfang eine gewisse Selektivität erreicht werden kann.

Die Messeigenschaften der Sensoren in Bezug auf die in dem Vorhaben definierten Zielsubstanzen sind i.d.R. nicht vom Hersteller nicht spezifiziert, sondern als chemische Gruppe (VOCs) angegeben. Weiter sind die zu erwartenden Querempfindlichkeiten unter Anwendungsbedingungen ebenfalls noch nicht ausreichend bekannt. Für einen ersten Versuch ist es somit sinnvoll, möglichst breitbandig und applikationsnah zu testen. Hierfür stellen Sensoren von AMS und Bosch sowie SGX mit drei Sensorelementen eine gute Möglichkeit dar.

- Bosch BME680: Dieser Sensor erfasst neben einem Gassignal auch Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftdruck.
- AMS CCS811: Hier handelt es sich um einen reinen Gassensor.
- SGX MICs 6814: Ein analoger 3-fach-MOX-Sensor, der auf unterschiedliche Gase optimiert ist.

Für alle drei Sensoren sind Entwicklungsschaltungen erhältlich, die den Entwicklungsaufwand für einen Prototypen erheblich reduzieren. Alle drei Sensoren bieten die Möglichkeit, auch die Rohsignale auszulesen. Zusätzlich bietet der Sensor von Bosch die Möglichkeit, die Umgebungsparameter (Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit) zu detektieren.

Die drei ausgewählten Sensoren wurden vor dem Einsatz in den definierten Modellumgebungen vorgelagerten Tests unterzogen. Dabei erwiesen sich die Sensoren der Hersteller AMS und SGX

als nicht geeignet, die Anforderungen zu erfüllen. Diese wurden daher für die weiterführenden Tests in den Modellumgebungen nicht eingesetzt.

Der Sensor der Firma AMS (CCS811) ist nicht zum Einsatz gekommen, da der Sensor den Nullpunkt selbständig durch den im Sensor integrierten Prozessor verändert, was sich durch Sprünge im Signal bemerkbar macht und für den Anwendungsfall unbrauchbar ist.

Der 3-fach-Sensor der Firma SGX mit der Entwicklungsplatine zeigte im Rahmen der vorgelagerten Labortests ebenfalls, dass der Messbereich im Vergleich zu den vorhergehenden Sensoren wesentlich schlechter ist und im Bereich geringer Konzentrationen keine Daten gemessen werden konnten.

Arbeitsschritt IIb: Test der am Markt erhältlichen VOC-Sensoren in allen Modellumgebungen

Zusammenfassung: Um die Leistungsfähigkeit der am Markt erhältlichen Sensoren zu prüfen, wurden die ausgewählten Sensoren über einen Zeitraum 6 Monaten getestet. Es wurden in folgenden Testaufbauten getestet: Vitrine im Bayerischen Nationalmuseum, Labor-Testvitrine, Emissionsprüfkammer, Kammertest (Exsikkator), Gasprüfstand. Grundsätzlich konnte ein positiver Nachweis von VOCs erzielt werden. Darüber hinaus konnte die Ausgangsthese belegt werden, dass die neuste Generation der getesteten MOX-Sensoren weder die für Museen notwendige, extrem hohe Sensitivität abbilden können, noch über ausreichend lange Standzeiten verfügen. Wie im Projektkonzept angelegt, wurden daher eigene VOC-Sensorarray Designs entwickelt, welche die musealen Anforderungen besser erfüllen können.

I Testumgebung Vitrine im Bayerischen Nationalmuseum

Wie in Arbeitsschritt IIa beschrieben, stellt die Nachweisgrenze der ausgewählten Sensoren für die Schlüsselsubstanzen eine der größten Unbekannten dar. Um die Nachweisgrenze unter Realbedingungen zu bestimmen, wurde die oben beschriebene Vitrine (Vitrine SV-92-03) im Bayerischen Nationalmuseum, welche die geringste VOC-Belastung in vom Museum durchgeführten vorhergehenden Messungen gezeigt hat, mit einem Sensor bestückt. Neben der geregelten Raumtemperatur wird diese Vitrine klimatisiert und weist eine sehr konstante Luftfeuchtigkeit auf. Dies sorgt aufgrund des Luftfeuchtigkeitseinflusses auf die Sensoren für eine sehr geringe Auswirkung der sonst vorhandenen Störeinflüsse. Weiter sind die Ausstellungsstücke aus inerten Materialien, so dass hier keine weiteren Emissionen zu erwarten sind.

Der Testaufbau besteht aus zwei Komponenten – dem Sensormodul auf Basis eines kommerziell erhältlichen Sensorarrays (Bosch BME680) zur Messung von Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Gas, welches in die Testumgebung eingebracht wird und einem Controller, der sich außerhalb befindet. Die Sensormodule wurden per Kabel mit einem Controller verbunden, der die Messdaten von den Sensoren kontinuierlich ausliest und aufzeichnet. Zusätzlich werden die Daten in regelmäßigen Abständen über das vorhandene WLAN-Netzwerk verschickt und ermöglichen so eine zeitnahe Auswertung.

Durch das eingesetzte Klimagerät wird die Luft in der Vitrine ca. einmal pro sechseinhalb Stunden umgewälzt, so dass eine gute Durchmischung stattfindet und der Ort der Probennahme im oberen Technikfach unkritisch ist. Eine genaue Beschreibung der ausgewählten Modellvitrine SV-92-03 mit den wichtigsten Eckdaten findet sich in der Beschreibung zu Arbeitsschritt Ia.

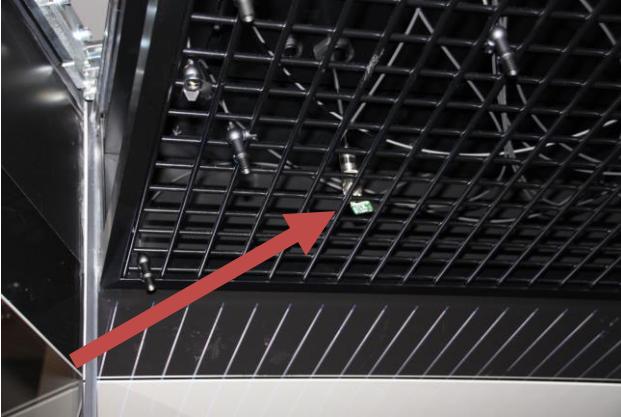


Abb.11: Installierte Sensorik im Technikfach der Vitrinendecke. Die Daten können in Echtzeit über WLAN ausgelesen werden.

Unter diesen Bedingungen wurden über einen Zeitraum von 6 Monaten kontinuierlich Messdaten aufgezeichnet. Die Messergebnisse deuten auf eine erwartungsgemäß niedrige VOC-Konzentration in der Vitrine hin.

In Abb.13 sind die Rohdaten aus der Vitrine des BNM über den erfassten Zeitraum dargestellt. Das Einlaufverhalten der Sensoren sowie der Einfluss von Luftfeuchteschwankungen sind deutlich erkennbar und entsprechen weitgehend den Erwartungen. Das Gassignal wird in Form des elektrischen Widerstandes (R) des Sensorelementes ausgelesen und zeigt das für MOX-Sensoren typische Einlaufverhalten, welches über einen Zeitraum von 10 - 20 min sich einem Plateau bei ca. 1M Ω annähert. Darüber hinaus wurde über einen Zeitraum von knapp 1 Monat ein stetiger Anstieg auf einen Wert von über 2,5 M Ω beobachtet. Zum Vergleich wurden bei Referenzmessungen in einem Büroraum hingegen lediglich Werte von einigen 100k Ω erreicht.

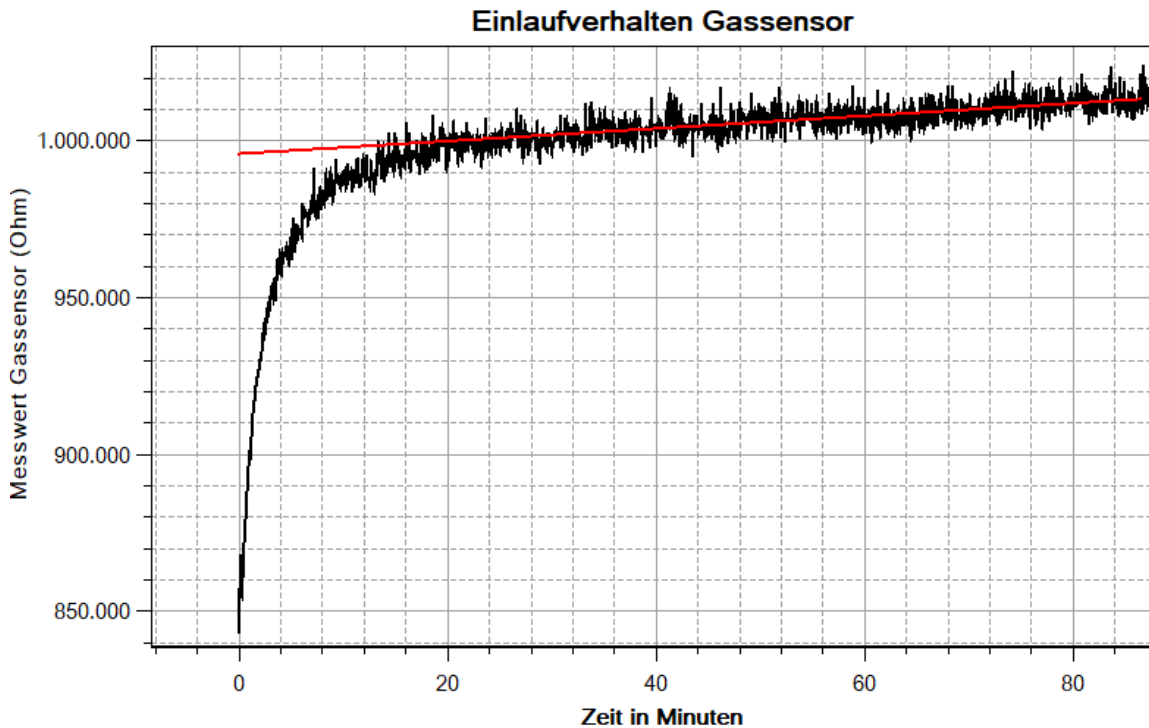


Abb.12: Das Einlaufverhalten der MOX-Sensoren äußert sich in einem raschen Anstieg des Sensorwiderstand über eine Dauer von ca. 20min. Nach dieser Zeit ist ein deutlich langsamerer stetiger Anstieg des Signales für ca. 1 Monat sichtbar. Dieser langsame Anstieg wurde nur in den aus Vitrinen bestehenden Testumgebungen (BNM und Laborvitrine) beobachtet und resultiert mit hoher Sicherheit aus der fortschreitenden „Verglasung“ der Sensoroberfläche durch emittierende Siloxane.

Im Temperatursignal erkennt man deutlich die Tagesschwankungen, denen eine langsame Temperaturänderung überlagert ist. Ebenso sind in den Messwerten für Luftdruck die Tageszeit- und wetterbedingten Schwankungen erkennen.

Die relative Luftfeuchtigkeit ist, mit einer Ausnahme im März 2019, abgesehen von kleineren Schwankungen weitgehend konstant. Im März wurde für einen Zeitraum von mehreren Wochen ein zusätzlicher Filter in die Klimatisierung der Vitrine eingebaut. Dies führte in erster Linie zu einem leichten Anstieg der relativen Luftfeuchtigkeit von 2%, welcher sich ebenfalls im Gassignal zeigt.

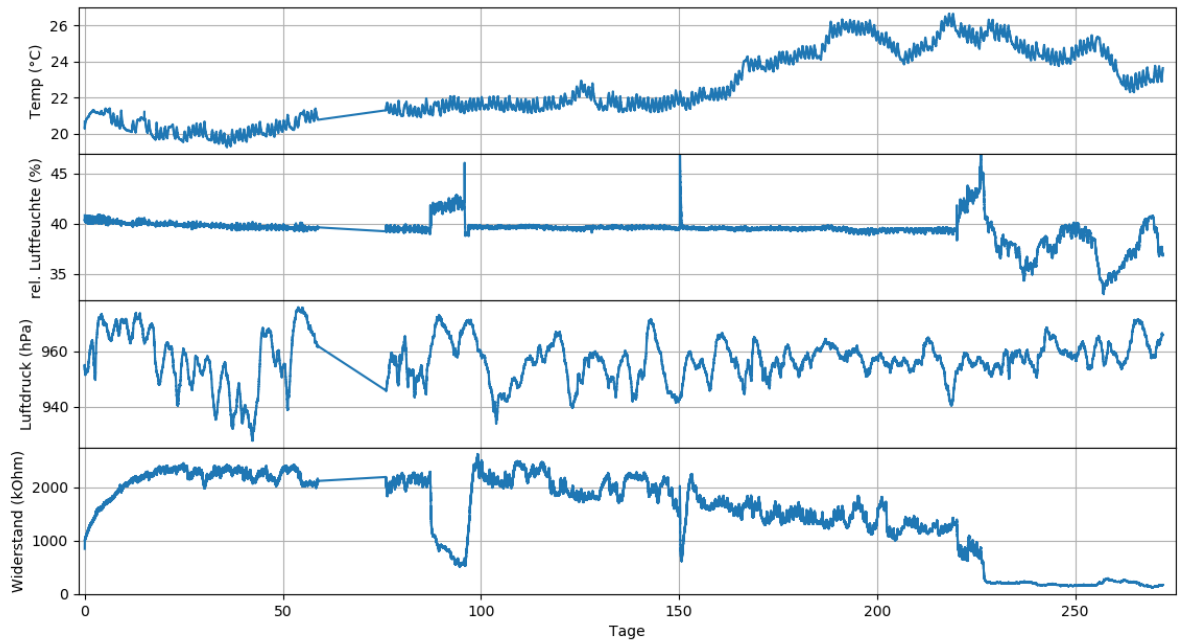


Abb.13: Messdaten des Demonstrators im BNM über die gesamte Messkampagne mit einer ca. zweiwöchigen Unterbrechung der Aufzeichnung ab Tag 60.

Bei der Verwendung von MOX-Sensoren besteht aufgrund des beheizten Sensorelementes ein „Vergiftungsrisiko“ des Sensors. Die Anwesenheit von Siloxanen in der Umgebungsluft führt dazu, dass diese am beheizten Sensorelement zersetzt werden und eine Passivierungsschicht aus SiO_2 bilden, die den Sensor passiviert und dadurch die Empfindlichkeit dauerhaft ändert und im Extremfall den Sensor unbrauchbar macht. Dieses Szenario ist aus vielen Anwendungsbereichen bekannt und auch im musealen Bereich aufgrund der Verwendung silikonhaltiger Materialien, wie z.B. die Dichtungsmasse zur Verklebung der Glasscheiben, relevant.

Der langsame Anstieg über ca. 1 Monat zu Beginn der Messung wurde nur in den aus Vitrinen bestehenden Testumgebungen (Modellvitrine BNM und Laborvitrine) beobachtet und ist daher mit hoher Sicherheit auf die deutlichen Siloxanbelastung ($39 \text{ Mikrogramm/m}^3$) der Modellvitrine (vgl. Abb.10), welche aus den Silikondichtungen der Dichtungsfugen emittieren oder einen kombinierten Alterungseffekt des Sensors zurück zu führen. Um diese Annahme zu prüfen wurde – wie im Weiteren beschrieben – ein Test mit zwei verschiedenen (siloxanhaltige und siloxanfreie) Dichtungsmassen in der Emissionsprüfkammer durchgeführt.

In der Applikation kann dieser Effekt nur begrenzt durch die Signalverarbeitung kompensiert werden, was eine quantitative Auswertung über die langen Zeiträume ohne zwischenzeitliche Referenzmessung nahezu unmöglich macht und die Anwendungsmöglichkeiten deutlich einschränkt.

Ein Nachweis von Summen-VOCs durch den Bosch Sensor ist grundsätzlich möglich, jedoch erreicht der Sensor auch nicht die erforderliche Sensitivität, um in Vitrinen mit sehr niedrigen VOC-Belastungen verlässliche Messwerte zu liefern. Insbesondere die starke Querempfindlichkeit auf die relative Luftfeuchtigkeit verhindert bei niedrigen Konzentrationen eine sinnvolle Messung der VOC-Belastung.

II Labormessungen

Die Charakterisierung von Gassensoren wird i.d.R. mit Prüfgasen bekannter Konzentration durchgeführt. Diese werden von einigen Herstellern – typischerweise kundenspezifisch – hergestellt und in Gasflaschen vertrieben. Für die Essigsäure sind entsprechende Prüfgase jedoch aus technischen Gründen nur sehr eingeschränkt verfügbar.

Zur Prüfung der konventionellen Sensoren unter experimentellen Bedingungen wurde daher eine kontrollierte Umgebung mit definiertem Essigsäuredampf nach Tétreault et al. [1998] und Brokerhof / Bommel [1996] verwendet. Die Herstellung der Referenzlösungen erfolgte mit Hilfe von Eisessig (100%) oder Essigessenz (24,9%) in gesättigten wässrigen Lösungen von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Damit lassen sich durch eine definierte Essigsäurekonzentrationen in der wässrigen Lösung konstante Konzentrationen in der Gasphase herstellen. Durch die gesättigte Salzlösung wird die relative Luftfeuchtigkeit auf ca. 54% eingestellt.

Nach Berechnungen von Grøntoft et al. [2019] ergeben sich dabei jedoch unterschiedliche Konzentrationen der Essigsäure für verschiedene Versuchsbedingungen. Während Tétreault et al. [1998] eine Konzentration in der Lösung von 0,06 bis 36 % v/v (Volumen / Volumen) angibt, gehen Brokerhof / Bommel [1996] von einer Essigsäurekonzentration von 0,05 bis 25 %v/v in der wässrigen Phase aus. In dem überlappenden Bereich weichen die publizierten Werte für die Gasphase signifikant voneinander ab. Diese Unterschiede (vgl. Abb.14) werden auf die unterschiedlichen Versuchsaufbauten zurückgeführt – insbesondere auf Undichtigkeiten und Adsorption.

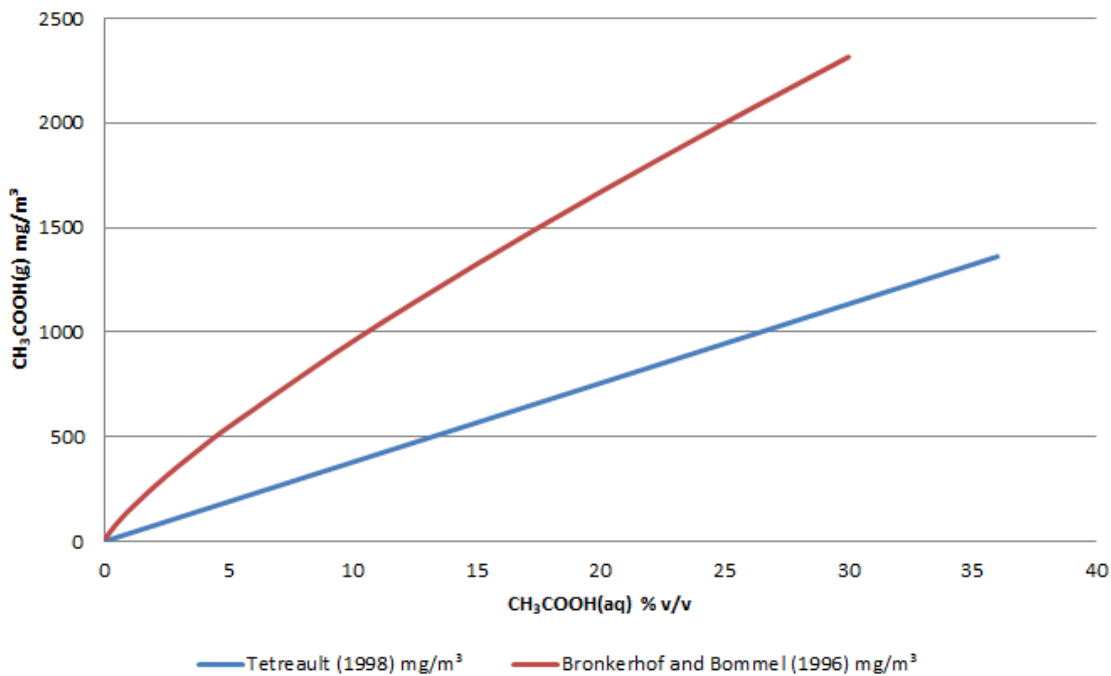


Abb. 14: Konzentration der Essigsäure nach Berechnung von Tétreault et al. [1998] und Bronkerhof / Bommel [1996].

Aus der Literatur ergeben sich verschiedene, für die Anwendung relevante Essigsäure-Konzentrationen, die in Tab. 4 zusammengefasst sind.

ppm/ppb bezogen auf Standardbedingungen	µg/m ³	ppm	ppb
Max. Durchschnittskonzentration für angezeigte Erhaltungsziel [Tétreault 2003]			
1 Jahr	1000	0,4	400
10 Jahre	100	0,04	40
100 Jahre	100	0,04	40
Geruchsschwelle [GESTIS]			
	3000 - 13000	1 - 5	1000 – 5000

Tab. 4: Beurteilungswerte für Essigsäure [Tétreault 2003, S. 33 / GESTIS Gefahrstoffdatenbank].

Mit dem Gastteststand der BioChip Systems können darüber hinaus weitere grundlegende Messungen durchgeführt werden. Für die komplexeren Messungen wird auf das Labor der TUM zurückgegriffen (Kooperationspartner im Projekt ist der Lehrstuhl für Messsystem- und Sensortechnik). Der Gastteststand dient dazu, kontrollierte reproduzierbare Bedingungen herzustellen, denen die zu testenden Sensoren in der Prüfkammer ausgesetzt werden. Das

„Nullgas“ wird aus der Umgebungsluft gewonnen, indem über einem Partikel- und Aktivkohlefilter Verunreinigungen entfernt werden. Anschließend wird die Luftfeuchtigkeit über eine Gaswaschflasche konditioniert. Durch Verwendung einer gesättigten Salzlösung können hier verschiedene Werte realisiert werden. In der Regel wird bei ca. 54 % relative Luftfeuchtigkeit getestet. Nachdem das Trägergas konditioniert worden ist, kann der Sensor in den Testaufbauten beaufschlagt werden. Typischerweise wird eine Referenzmessung ohne VOCs durchgeführt, um damit das Nullsignal zu bestimmen. Anschließend werden über ein Ventil oder eine Effusionszelle die nachzuweisenden Gasbestandteile hinzu gemischt. Die Konzentration hängt hierbei zum einen von den Diffusionseigenschaften der Zelle und der Temperatur ab. Durch Wiegen der Zelle vor und nach dem Versuch kann der Massenverlust der Testsubstanz ermittelt werden. Unter Verwendung eines konstanten Volumenstrom, der über eine Pumpe und einen Durchflussmesser im Bereich von 100 – 2000 ml/min eingestellt wird, konnte so die Durchschnittskonzentration bestimmt und eingestellt werden.

Testaufbau Labor-Testvitrine

Für Labormessungen steht eine Vitrine der Firma Reier mit einem Volumen von ca. 475 Litern zur Verfügung, die bezüglich der verbauten Materialien vergleichbar mit der Modellvitrine (SV-92-03) ist. Diese besteht aus einer kubischen Glaskuppel mit dicht verklebten Kanten sowie einer Bodenplatte mit zwei Öffnungen durch die der Innenraum be- oder entlüftet bzw. Sensoren eingebracht werden können. Die Fuge zwischen Kuppel und Bodenplatte ist durch eine umlaufende Dichtung abgeschlossen. Die Bodenplatte ist mit einer emissionsarmen Pulverbeschichtung versehen. Die Vitrine kann zum einen durch die Öffnungen in der Bodenplatte als auch durch Abnehmen der Kuppel mit Proben bestückt werden.

Testaufbau Emissionsprüfkammer

Flankierend zu den Messungen in den Vitrinen im Bayerischen Nationalmuseum und der Labor-Testvitrine wurden Messungen in einer Emissionsprüfkammer bei BioChip Systems durchgeführt. Prüfkammern dienen dazu, Materialien unter Bedingungen zu analysieren, die ihrem tatsächlichen Einsatz im Innenraum möglichst nahekommen. Sie ermöglichen es, verschiedene Raumbedingungen zu simulieren und dabei die wichtigsten Einflussgrößen zu verändern. Eine wesentliche Rolle spielen: Temperatur, Luftwechsel, relative Luftfeuchte und Luftgeschwindigkeit in der Prüfkammer sowie die Menge bzw. Fläche des Materials in der Kammer und die Art der Vorbereitung des Prüfguts. Bei der Zertifizierung von Bauprodukten haben sich

Prüfkammeruntersuchungen bereits etabliert. Die Grundlagen (Probenahme, Probenlagerung, Vorbereitung der Prüfmuster) für die Durchführung von Emissionsmessungen bei der Verwendung einer Prüfkammer bzw. Prüfzelle werden in der Europäischen Norm DIN EN 16000-9 bis -11 beschrieben [AgBB 2005, S. 5; Horn 2007, S. 18]:

- Minimierung von Wandeffekten durch inerte Kammerwände aus Glas oder poliertem Edelstahl
- Minimierung zeitlicher und räumlicher Temperatur-Gradienten durch Manteltemperierung
- Minimierung von Eigenemissionen bzw. Adsorptions-/Desorptionseffekten aus Dichtungsmaterialien
- Minimierung des Senken-Effekts durch möglichst großes Quellen/Senkenverhältnis
- Versorgung mit Reinstluft (VOC- und staubfrei)
- Versorgung mit Reinstwasser (VOC- und partikelfrei)

Gasprüfstand an der TUM

Die in dem Projekt genutzten Testumgebungen erlauben nur eine beschränkte Kontrolle der Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Zusammensetzung. Aufgrund der komplexen Wechselwirkung wurden daher in einem Gasprüfstand an der TUM weitere Messungen durchgeführt, um unter kontrollierten Bedingungen den Einfluss einzelner Messgrößen auf die verschiedenen Sensoren in standardisierten automatischen Stufentests zu testen.

Der Gasprüfstand setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- Kompressor (Ölfrei), als primäre Quelle für Verdünnungsluft
- Nullgas-Generator, zur Reinigung der Verdünnungsluft unter Einsatz von verschiedenen Filtern und einem beheizten Katalysator für eine Entfernung von VOCs
- Temperierter Gasbefeuchter, zur Erzeugung eines mit Feuchtigkeit gesättigten Verdünnungsluftstrom
- Permeationsröhrchen als Prüfgasquelle in einem temperierten Ofen, welcher Prinzip bedingt einen festen Massenstrom der Prüfsubstanz liefert (hier ca. 500ng/min Essigsäure bei einem Volumenstrom von 235 ml/min)
- Gasmischeinheit zur Einstellung eines definierten Prüfgases durch Mischung von trockener und feuchter Verdünnungsluft sowie bei Bedarf Prüfgas aus dem Permeationsofen

Zur Dämpfung der Schwankungen der Raumtemperatur wurde die Prüfkammer in einer thermisch isolierten Box betrieben, deren thermische Masse durch mit Wasser gefüllte Behälter erhöht worden ist.

Ergebnisse der Messungen mit den VOC Sensoren

Querempfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit

Die Querempfindlichkeit auf Luftfeuchtigkeit stellt gerade bei der Messung geringster Konzentration in Umgebungsluft immer wieder ein Problem dar. Dies ist zum einen im Messprinzip der verwendeten Sensorik und dem relativ großen Anteil von Wasserdampf in der Luft gegeben, typischerweise 1-3% was 10.000 – 30.000ppm entspricht. Insofern ist der Nachweis von Schadstoffen in Konzentrationen von 1 ppm oder kleiner nur möglich, wenn die verwendete Sensorik in der Lage ist, die beiden Signale hinreichend gut zu trennen.

In Abb.15 sind die Ergebnisse einer Messung mit einem Bosch-Sensor dargestellt, bei der 5-Minuten-Stufen zwischen 48% rF und 66% rF (relative Feuchtigkeit) gefahren worden sind. Es ist zu erkennen, dass der MOX-Sensor deutlich auf die Luftfeuchtigkeit reagiert, was es in der Praxis erschwert, in Anwesenheit natürlicher Schwankungen eine sich ändernde Schadstoffkonzentration nachzuweisen. Hinzu kommt, dass das Signal des Gassensor von einer deutlichen Drift überlagert ist, was den Erfolg von Kompensationsalgorithmen weiter reduziert.

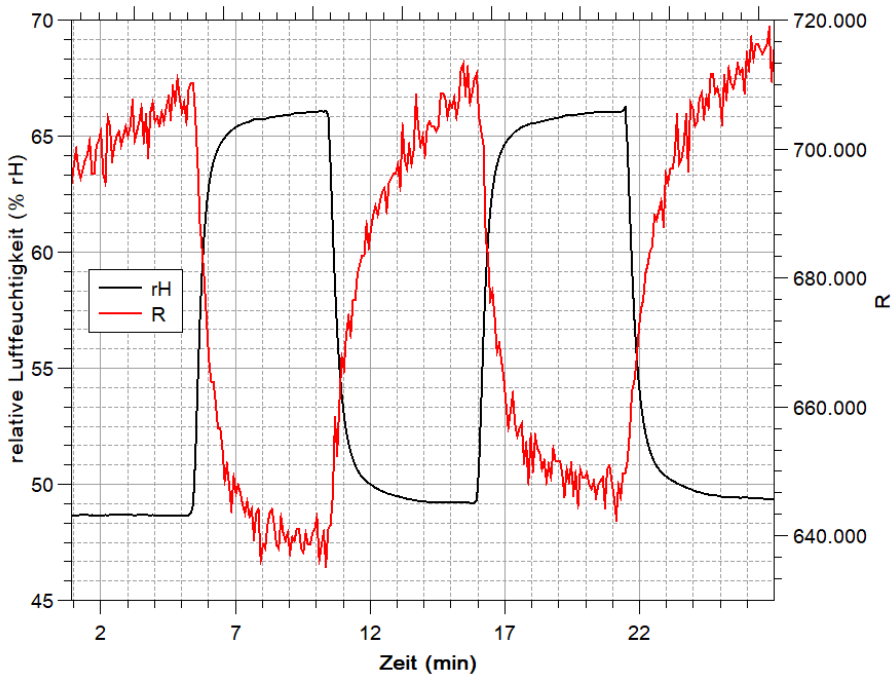


Abb.15: Bestimmung der Querempfindlichkeiten der Gassensoren. Hier ist der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit gezeigt. Deutlich zu erkennen ist, dass der Gassensor (R= Widerstand Ohm) wesentlich langsamer reagiert als der integrierte Feuchtesensor. Druck und Temperatur werden bei der Kompensation analog berücksichtigt.

Kammertest zum Test von Dichtmassen (Siloxaneinfluss)

Die 2,6-I-Emissionsprüfkammern basieren auf Exsikkatoren in Anlehnung an DIN EN 16000-9 [DIN EN 16000-9, S. 10], die für die vorliegenden Untersuchungen weiter optimiert wurden. Die Einstellung des Luftwechsels wird bei Bedarf mit Hilfe eines Nadelventils und eines Durchflussmessers vorgenommen. Die Abdichtung des Flansches zwischen Exsikkator und Tubusdeckel erfolgt nur durch den Planschliff, der mit variablen Spannzangen fixiert wird. Für die Luftprobenahme können an den Probenahmestutzen, Probenahmerohre mit Außendurchmessern von 6 mm angeschlossen werden.

Prüfbedingungen

Die Standardbedingung für die Produktprüfung gemäß DIN ISO 16000-9 findet bei einer Temperatur von 23 ± 1 °C, einer relativen Feuchte von 50 ± 3 % und einer Luftgeschwindigkeit von 0,1 m/s bis 0,3 m/s statt. Darüber hinaus darf die Luftdurchflussrate nicht mehr als ± 3 % während der Prüfung abweichen [DIN EN ISO 16000-9, S. 10f.].

Probenvorbereitung

Zur Bestimmung der VOC-Emissionen ist im Vorfeld der Prüfung eine sorgfältige Behandlung und Aufbereitung der Produkte bzw. Prüfmuster von äußerster Bedeutung, um die Ergebnisse nicht zu verfälschen [DIN EN ISO 16000-9, S. 12]. Die Prüfmuster müssen in luftundurchlässigen Verpackungen und nach Möglichkeit klimatisiert gelagert werden. Inwieweit eine weitere Probenvorbereitung notwendig ist, ist abhängig vom Produkttyp (Dichtmassen, Lacke, Holzwerkstoffe) [DIN EN ISO 16000-9, S. 12 / Horn 2007, S. 19 f].

Dichtmassen

Die Untersuchung der Dichtmassen erfolgt in Anlehnung an DIN ISO 16000-9 und -11 in Aluminium-U-Profilen mit den inneren Abmessungen 10 mm (Breite) x 10 mm (Höhe) x 40 mm (Länge). Daraus resultiert eine emittierende Fläche von 6,0 cm² in der Kammer.



Abb.16: Proben für den Emissionskammertest.

Zur Charakterisierung der Ausgasung von Dichtmassen, insbesondere der Klärung des Einflusses von Siloxanen auf die MOX-Sensoren, wurde ein Emissionskammertest mit einer siloxanfreien sowie eine siloxanhaltigen Dichtmasse durchgeführt. Der „Nullpunkt“ wurde in der leeren geschlossenen Kammer nach Spülung mit aufbereiteter Raumluft als Referenz gemessen. Anschließend wurde eine Probe in die Kammer gelegt und die Messung fortgesetzt. Nach 2-3 Tagen wurde die Probe

entnommen, die Kammer gespült und der Nullpunkt erneut bestimmt. Wie den daraus erhaltenen Messdaten in Abb. 18 zu entnehmen ist, ist bei einer siloxanfreien Dichtmasse in sauberer Luft keine signifikante Änderung des Nullpunktes zu erkennen (grüne Kurve, Abb.17). Hingegen steigt der Messwert mit einer siloxanhaltigen Dichtmasse stetig an und erreicht nach Entnahme der Probe in sauberer Luft einen 81% höheren Wert als zu Beginn. Dieses Verhalten entspricht dem in den Vitrinen beobachteten Verhalten und kann somit mit großer Sicherheit einer Siloxanexposition zugeschrieben werden.

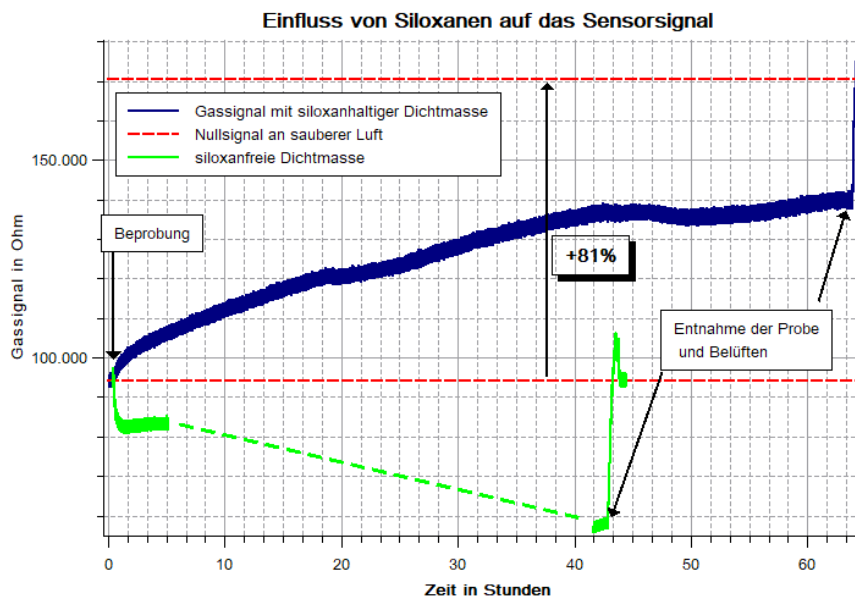


Abb.17: Vergleich des Sensorsignales in der Emissionskammer bei Beprobung mit siloxanfreier und siloxanhaltiger Dichtmasse.

Empfindlichkeit auf Essigsäure

In den Laboruntersuchungen konnte in Bezug auf die Essigsäure keine Empfindlichkeit der MOX-Sensoren bestimmt werden, da die Bedingungen, insbesondere die Luftfeuchtigkeit nicht hinreichend konstant gehalten werden konnten. Somit war keine Unterscheidung zwischen dem Einfluss und der Essigsäure möglich. Um die Frage zu klären, inwiefern die MOX-Sensoren auch die wichtige Gruppe der organischen Säuren nachweisen können, wurden Messungen im Labor der TUM durchgeführt. Auch hier konnte unter kontrollierten Bedingungen eine Empfindlichkeit der Halbleitersensoren auf 1,2 ppm Essigsäure nicht nachgewiesen werden (vgl. Abb.18).

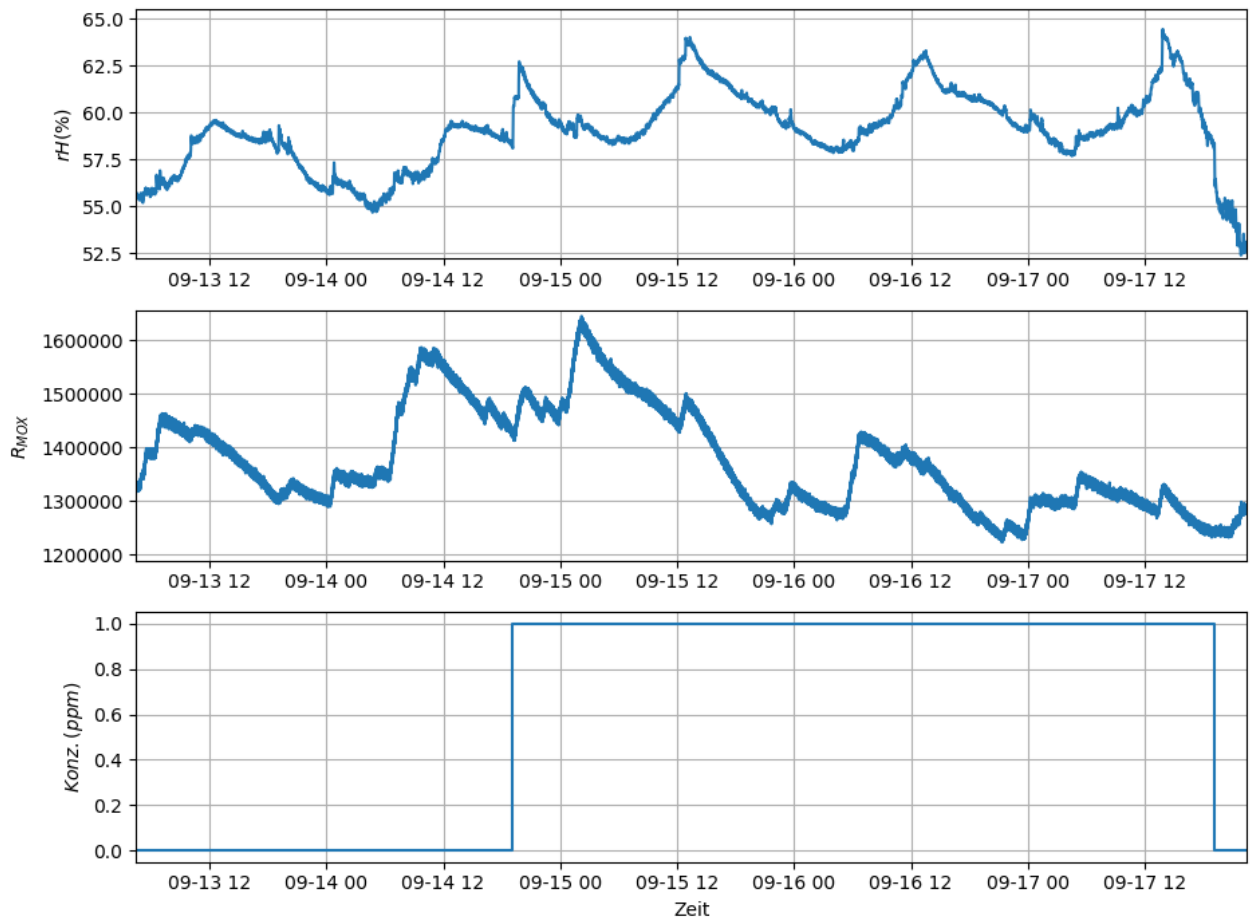


Abb.18: Der getestete MOX-Sensor zeigte bei 1ppm Essigsäure keine Empfindlichkeit auf die Änderung der Gaskonzentration.

III Zusammenfassung

Der getestete Bosch Sensor ist prinzipiell geeignet für den Nachweis von VOCs in musealen Umgebungen. Allerdings muss aufgrund der Ausgasung von Siloxanen aus den Silikondichtungen und anderen siloxanhaltigen Materialien mit einer Passivierung des Sensors gerechnet werden, die die Verwertbarkeit der gewonnenen Messwerte beeinträchtigen kann. Der Einfluss kann in der Signalverarbeitung nur bedingt kompensiert werden (vgl.

Arbeitsschritt IIb: Test der am Markt erhältlichen VOC-Sensoren in allen Modellumgebungen).

Demzufolge erreicht der Sensor nicht die erforderliche Sensitivität, um in Vitrinen mit sehr niedrigen VOC-Belastungen verlässliche Messwerte zu liefern. Da der Bosch Sensor auch die wichtigen Referenzparameter Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftdruck misst, wurde der Sensor jedoch bei den folgenden Aufbauten ebenfalls integriert.

Arbeitsschritt IIIa Anforderungsprofil und Designentwurf eines neuen VOC-Sensorarrays

Zusammenfassung: Nach dem vorangestellten Beleg, dass am Markt erhältliche Sensoren die Anforderungen der Museen nicht erfüllen, wurde parallel ein Anforderungsprofil an ein neu zu entwickelndes VOC-Sensorarray erstellt. Zentral für die Museen ist die zeitnahe Indikation potentieller Schäden an Kulturgütern in Vitrinen und Depotumgebungen. Dies betrifft sowohl Sonder- als auch Dauerausstellungen. Eine Digitalisierung des Oddy-Tests wurde ebenfalls gewünscht. Weiter wurden konkrete Anforderungen hinsichtlich Stromversorgung, Standzeiten und optischer Gestaltung / Verbau der Sensorelemente bestimmt. Diese Anforderungen flossen in die Designüberlegung an die im nächsten Arbeitsschritt neu zu entwickelnden Sensoren ein.

Da die iAIR Anwendung auf museale Anwender zielt, wurden die Anforderungen an die Auslegung des iAIR Systems in enger Zusammenarbeit mit den kooperierenden musealen Einrichtungen (Bayerisches Nationalmuseum und Doerner Institut) abgeleitet und in diesem Arbeitsschritt weiter geschärft. In einer Workshop-Serie mit Beginn im September 2018 wurden die Anforderungen entlang definierter Dimensionen erarbeitet. Diese wurden gespiegelt mit den Limitationen der technischen und wirtschaftlichen Machbarkeit, die zum jetzigen Zeitpunkt feststehen.

Die Kriterien wurden nach zwei Sub-Anwendungsfällen differenziert: iAIR-Sensoren zum Einsatz in Vitrinen und als digitalisierter eOddy-Test. Eine detaillierte Übersicht zu den gemeinsam erarbeiteten Anforderungen findet sich im Anhang 2.

Im Folgenden werden die wichtigsten Anforderungen herausgestellt.

I Anwendungsfälle

Zentraler Anwendungsfall aus Sicht der Museen ist die Überwachung von Vitrinen und Lagerboxen. In Dauerausstellungen kann durch die Überwachung eine Frühindikation für mögliche VOC-Belastungen und dementsprechende Ableitung von Maßnahmen erfolgen. In Sonderausstellungen hat eine Überwachung der VOC-Belastung ebenfalls hohe Relevanz. Aufgrund der zeitlichen

Beschränkung und oftmals hohen Anforderungen bezüglich Präsentation, bei gleichzeitig starkem Kostendruck werden vielfach preisgünstigere, für den Museumseinsatz nicht umfassend erprobte Materialien verwendet, die tendenziell ein höheres Schädigungspotential aufweisen. Die Überwachung von Ausstellungsräumen auf VOC-Belastung muss dargestellt werden, um Messungen in den Vitrinen zu referenzieren und Transparenz über mögliche Anreicherungen von in der Umgebungsluft vorhandenen Schadstoffen in den Vitrinen zu schaffen.

Ein weiterer Anwendungsfall ist die Digitalisierung des Oddy-Tests. Durch Quantifizierung könnte die Laufzeit des Oddy-Tests, bei emissionsreichen Materialien, auf 1-2 Wochen verkürzt werden so dass die Standardlaufzeit von 4 Wochen deutlich unterschritten würde. Dieses würde mehr Vorlaufzeit geben, um weitere Materialien zu testen und so vor Sonderausstellungen zeitnah Aussagen und Verwendungsempfehlungen zu nicht schädlichen Materialien zu treffen. Weiter ermöglicht ein digitaler Oddy-Test, die Archivierung und Vergleichbarkeit von Testergebnissen (Sichttest-Ergebnisse im klassischen Test sind dafür nicht geeignet).

II Messparameter

Aus Sicht der Museumspartner ist die zentrale Anforderung, eine Frühindikation für eine mögliche Schädigung von Exponaten zu erhalten. Je direkter die Aussagekraft der Testergebnisse, desto vorteilhafter. Daher besteht ein Konsens, den Fokus vorrangig auf Messprinzipien zu legen, die nicht nur das Vorhandensein potentiell schädigender Substanzen anzeigen, sondern auch eine potentiell schädigende Wirkung. Dies kann bekanntermaßen durch Korrosionssensoren dargestellt werden. Diese können mit unterschiedlichen Beschichtungen versehen werden, die sehr sensibel auf VOCs reagieren, wie u.a. Blei, Silber, Kupfer.

Falls darüber hinaus noch die technische Möglichkeit besteht, die Hauptschädigerklassen (Organische Säuren und Aldehyde) zu unterscheiden und zu quantifizieren, wird das als vorteilhaft angesehen. Zur Bewertung des Schadensrisikos für Kunst- und Kulturgüter ist die Überwachung von Essigsäure (und Ameisensäure) in Innenräumen und Vitrinen von großer Bedeutung [Dahlin 2014]. Nachweislich beschädigen organische Säuren – primär Essigsäure – Kulturgut aus Blei, Kupfer, historischem Glas, kalkhaltigen Materialien, Lacken, Pigmenten, empfindlichem Papier und anderen Materialien [Grøntoft 2019].

Auch die niedrigen Aldehyde (Formaldehyd und Acetaldehyd) gehören zu den Hauptschädigern im vorliegenden Anwendungsfall. Formaldehyd kommt von allen Aldehyden die größte technische Bedeutung zu. Quellen liegen in der Verwendung von verleimten Hölzern und Kunstharzen, die u.a.

auch im Vitrinen-, Lager- und Ausstellungsbau eingesetzt werden. Darüber hinaus wird es auch als Desinfektions- und Konservierungsmittel eingesetzt [Schieweck 2014, S. 53 f.].

Auch Acetaldehyd ist eine weit verbreitete Industriechemikalie, die als Lösungsmittel ebenso wie als Zwischenprodukt, z.B. bei der Herstellung von Essigsäure eingesetzt wird. Darüber hinaus kann Acetaldehyd im Innenraum aus ungesättigten Fettsäuren, die Bestandteile von Linoleum, Alkydharzen und -lacken sowie Lacke, Öle und Klebstoffe auf Naturstoffbasis sind, entstehen [Schieweck 2014]. Auch hier finden sich potentielle Quellen im Vitrinen-, Lager- und Ausstellungsbau.

III Stromversorgung

Die Verwendung einer Batterie für die Sensoreinheit ist die präferierte Lösung, falls Ausgasungen und sonstige störende Einflüsse sicher vermieden werden können (z.B. durch regelmäßige Wartungsintervalle). Aufgrund der optisch störenden Wirkung raten die Museumspartner von sichtbaren Kabeln ab. Wünschenswert wären auch vollständig passive Sensoreinheiten in der Vitrine in Kombination mit aktiven Ausleseeinheiten außerhalb. Dies ist jedoch voraussichtlich nicht mit vertretbarem technischem Aufwand (Strahlung, Anzahl Basisstationen) und kostengünstig machbar (der Ansatz wird weiter geprüft).

IV Standzeiten

Als Richt-Lebensdauer der Sensoreinheit in der Vitrine wird ein Zeitraum von 12 bis 18 Monaten angestrebt. Die Wartungsintervalle für die Sensoreinheiten könnten so mit den Reinigungszyklen der Vitrinen synchronisiert werden. Ein Batterie- oder Sensorwechsel kann durch geschultes Museumspersonal / Restauratoren erfolgen (im Zuge der Koordination der Vitrinenreinigung).

V Optische Gestaltung der Sensoreinheiten und Verbau

Wünschenswert sind möglichst kleine Abmessungen der Sensorelemente, um optische Beeinträchtigung zu reduzieren oder ganz zu vermeiden. Die Sensorelemente sollten nicht oder nur sehr eingeschränkt in den Vitrinen sichtbar sein. Als Verbauort werden die hinteren Ecken oder die Vitrinendecke empfohlen. Je nach Exponat und Gestaltung der Vitrine kann das Sensorelement auch hinter einem Exponat und damit unsichtbar für den Besucher positioniert werden

Die Anforderungen der kooperierenden Museen sind aus technologischer Sicht erfüllbar und können im Rahmen des iAIR-Projekts dargestellt werden.

Arbeitsschritt IIIb: Entwurf eigener Sensoren und Prototypentests

Zusammenfassung: In Zusammenschau der gewonnenen Erkenntnisse aus den Messungen mit marktüblichen Sensoren und dem definierten Anforderungsprofil wurden drei grundsätzliche Designentwürfe für ein neues VOC-Sensorarray abgeleitet. Bei diesen handelt es sich um ein ISFET-basiertes Sensordesign, Impedanzsensoren und Korrosionssensoren. Die ISFET-Sensoren wurden gemeinsam mit einem großen Halbleiterhersteller entwickelt, lagen aber während der Projektlaufzeit noch nicht als Prototypen vor und konnten daher nicht getestet werden. Impedanzsensoren wurden aufgebaut und mit Glas und organischen Verbindungen als Indikatormaterialien getestet. Da die Ergebnisse der Impedanzsensoren nicht die gewünschten Sensitivitäten und hohe Abhängigkeiten von Störgrößen wie Luftfeuchtigkeit aufwiesen, wurde dies nach ersten Vorstudien nicht weiterverfolgt. Alternativ wurden insgesamt drei Generationen von Korrosionssensoren entwickelt und umgesetzt. Das Funktionsprinzip der Sensoren ist die Messung der Wirkung einer korrosiven Umgebung auf eine dünne Metallschicht. Korrosionssensoren die Widerstandsänderung als Maß für die Korrosivität der schädigen Substanzen und bietet somit eine realistische Frühindikation für die zu erwartende Schädigung von Exponaten. Über die Generationen wurde die Dicke der Kupfer-Schichten immer weiter reduziert. Der Korrosionssensor zeigte sehr gute Ergebnisse, die im Labor und bei Messungen in der Pinakothek der Moderne (in einer Multiples Vitrine und in Depotschränken mit Arbeiten von J. Beuys) nachgewiesen werden konnten und mit Referenzmessungen durch Passivsammler verifiziert wurden. Der Korrosionssensor der 2. Generation wurde bereits als multiparametrische Applikation aufgebaut. Neben dem Korrosionssensor sind Sensoren zur Erfassung von Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Luftgüte integriert. Nach Ablauf des Projekts wird dieser Aufbau in weiteren Praxistests mit den beteiligten Museen und weiteren Einrichtungen eingesetzt werden.

I Zusammenschau Erkenntnisse aus den Messungen und Anforderungsprofil

Die in Arbeitsschritt IIb getesteten MOX-Sensoren können alleine nicht den hohen Anforderungen in Bezug auf die Nachweisgrenze und zur Querempfindlichkeit der zu detektierenden Substanzen (Organische Säuren / Aldehyde) im Museum gerecht werden. Die Messungen in den verschiedenen Referenzumgebungen haben gezeigt, dass diese Sensoren unter den kontrollierten Umgebungsbedingungen grundsätzlich eine gute Empfindlichkeit für die Summe der VOCs erreichen können. Die Referenzmessungen mit Essigsäure legen jedoch nahe, dass die Empfindlichkeit auf Essigsäure sehr gering ist und die Nachweisgrenze deutlich über 1 ppm liegt. Dies entspricht der Geruchsschwelle für Essigsäure und übersteigt damit bei weitem den angestrebten Essigsäure Richtwert (0,04 ppm), zur langfristigen Erhaltung von Objekten [Tétreault

2003]. Bei den Messungen in den Vitrinen (BNM und Testvitrine im Labor) wurde darüber hinaus eine irreversible Drift des Sensorsignals festgestellt, welche die Nutzbarkeit der Sensoren stark einschränkt. Die Ursache liegt wie oben erläutert mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Zersetzung von Siloxanen an dem beheizten Sensorelement, welche zu einer Passivierung des Sensors durch Ablagerung und Aufbau einer Glasschicht führt (vgl. Arbeitsschritt Ib: Testumgebung Vitrine im Bayerischen Nationalmuseum).

Der MOX-Sensor der Firma Bosch ist jedoch interessant für den weiteren Aufbau des finalen iAIR-Sensor-arrays. Seine Stärke liegt in der Integration weiterer Sensoren (Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Luftdruck), bei gleichzeitig geringer Baugröße und niedrigen Kosten, die am Markt bisher einmalig sind. In der Modellvitrine (vgl. Arbeitsschritt IIb: Test der VOC-Sensoren in allen Modellumgebungen) konnte gezeigt werden, dass die Empfindlichkeit und Messgenauigkeit des MOX-Sensor-Array für Luftfeuchtigkeit ($\pm 3\%$ rF), Temperatur ($\pm 0.5^\circ\text{C}$ absolut) und Luftdruck den musealen Anforderungen, in Bezug auf die hier vorliegende Fragestellung, entspricht.

Es wurde daher im Projekt eigene Sensoren für den Anwendungsfall entwickelt. Diese Entscheidung war bereits im Projektantrag angelegt für den Fall, dass die am Markt erhältliche Sensorik nicht in der Lage ist, die Anforderungen zu erfüllen.

Als mögliche Sensor-Designs wurden drei Technologien ausgewählt: ISFET-Sensoren, Impedanzsensoren und Korrosionssensoren.

II ISFET-Sensoren

Halbleiterbasierte Sensoren auf Basis eines Feldeffekttransistors (FET) bieten für verschiedene messtechnische Aufgaben kompakte Lösungsansätze. Der Transistor besitzt einen Kanal, dessen Widerstand mit Hilfe einer Spannung an einer weiteren Elektrode – dem Gate – gesteuert wird. Je nach Beschaltung kann der Messwert als Spannung oder Strom gemessen werden.

Durch Variation des Potentials an der Gate-Elektrode bildet sich in dem Kanal unter dem Gate eine Raumladungszone aus, mit der die Breite des Kanals und damit der elektrische Widerstand gesteuert wird. Für den Einsatz als Sensor kann das Gate so modifiziert werden, dass statt einer externen Spannungsquelle das Gate mit einer ionensensitiven Schicht ausgestattet wird, womit man einen ionensensitiven Feldeffekttransistor (ISFET) erhält. Wird das Zielgas mit einer geeigneten ionensensitiven Schicht in Kontakt gebracht, führt dies ebenfalls zu einer Veränderung der Ladungsverhältnisse, die somit die Raumladungszone steuern. Mit an die Applikation angepassten

Gate-Elektroden können so Sensoren für die unterschiedlichsten Anwendungen realisiert werden, welche von der Messung des pH-Werts bis zur Detektion spezifischer Makromoleküle reichen [Kaisti 2017]. Sie ermöglichen somit auch eine Identifizierung von organischen Säuren und Aldehyden. Die Messung erfolgt durch den Abgleich der zu messenden Größe mit der resultieren Leitfähigkeit des ISFET.

Unter Rückgriff auf Hilfselektroden können elektrische Felder appliziert werden, um damit gezielt das Messverhalten des iAIR-ISFET zu modifizieren. Im gewissen Rahmen ermöglichen solche Verfahren den Aufbau eines chemischen Spektrometers, mit Hilfe dessen verschiedene Komponenten identifiziert werden können. Um eine genauere Bestimmung der VOC-Konzentration vorzunehmen, konnte der iAIR-ISFET auf die zu untersuchenden VOC-Verbindungen kalibriert werden. Organische Säuren und Aldehyde können dann als Hauptschädiger-Substanzen unterschieden und in ihrer Konzentration bestimmt werden. Durch Funktionalisierung mit nanoskaligen Materialien kann aufgrund der größeren Oberflächen die Sensitivität weiter erhöht werden.

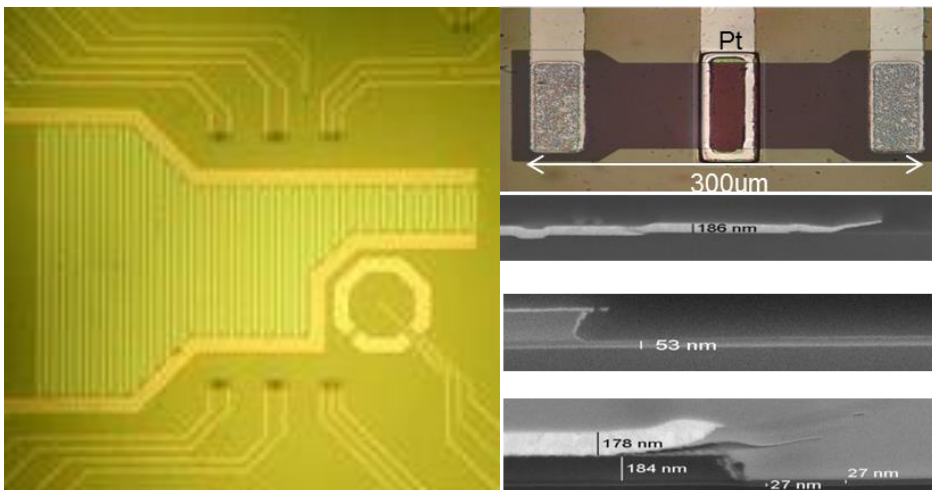


Abb.19: Kombinationssensordesign mit IDEs und ISFETs von Prof. Wolf / BioChip Systems.



Abb.20: Passives NFC-ISFET-Modul (Near Field Communication). Das Modul wird von außen vor dem Auslesen des Sensors mit Energie versorgt. Anschließend wird der Sensor ausgelesen und die Daten per Funk übertragen.

Da die ISFET-Technologie sehr komplex ist und einen Halbleiteraufbau benötigt, ist ein Einsatz der Sensoren nur auf Basis der Parametrisierung und Modifikation existierender Sensoren möglich. Die BioChip Systems hat unter Leitung von Prof. Wolf mit einem großen Halbleiter-Hersteller ein eigenes ISFET-Design entwickelt. Zum Zeitpunkt der Einreichung des Antrags für dieses Projekt bei der DBU schien es möglich, dass während der Projektlaufzeit bereits ISFET-Prototypen in ausreichender Stückzahl und Auslegung vorliegen, dass Tests durchgeführt werden können. Es stellte sich jedoch heraus, dass aufgrund der sehr anspruchsvollen Serienentwicklung der Halbleiterhersteller nicht in der Lage war, bereits funktionsfähige Prototypen so frühzeitig zu liefern, dass innerhalb dieses Projektes Testreihen möglich gewesen wären.

III Impedanzsensoren

Impedanzsensoren sind in der Lage, sehr empfindliche Messungen verschiedener dielektrischer Materialeigenschaften durchzuführen. Die Impedanzspektroskopie nimmt im Bereich der Analytik einen großen Stellenwert ein. Können die Veränderungen eines Indikatormaterials, das durch die Anwesenheit von Schädigern verändert wird, durch Impedanzspektroskopie nachgewiesen werden, kann die Wirkung der Schädiger gemessen werden. Bei dem Sensor handelt es sich um ein Indikatormaterial (empfindliche Attrappe der zu schützenden Kulturgüter), dessen Schädigung quantifiziert wird. Ziel ist es, durch Auswahl geeigneter Materialien und die Kombination mit einer empfindlichen Messtechnik eine schädigende Umgebung nachzuweisen, bevor die Kulturgüter selbst geschädigt werden.

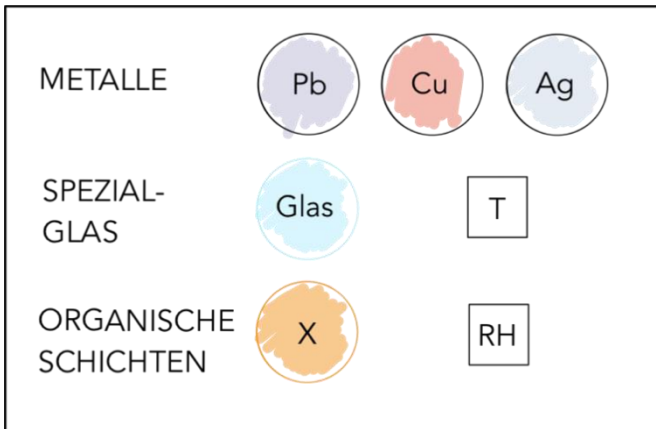


Abb.21: Schematische Darstellung des iAIR impedanzbasierten Korrosionsensor-Designs mit beispielhaften Indikatormaterialien (Pb (Blei), Cu (Kupfer), Ag (Silber) Glas und X organische Schichten (z.B. Mastix, Dammar) sowie Sensoren für Temperatur (T) und relative Feuchte (rF).

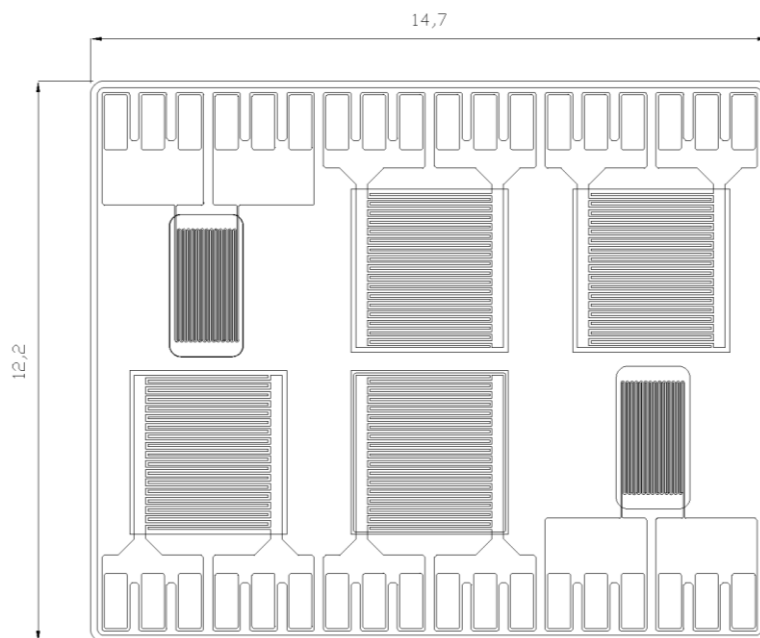


Abb.22: Konstruktionszeichnung des iAIR-Impedanz-Sensor-Array mit IDEs- und resistiven Sensorelementen.

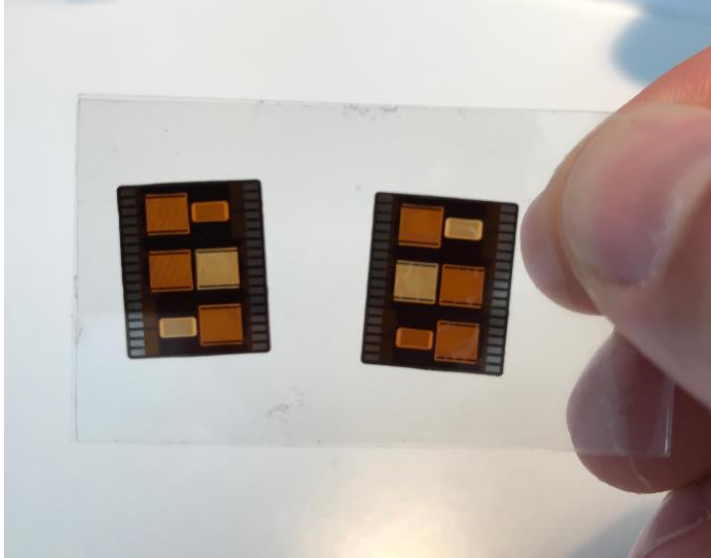


Abb.23: Foto der Sensorstrukturen. Der Chip hat die Abmessungen 15mm x 12mm und enthält 4 IDES-Strukturen und 2 Widerstände die z.B. zur Messung der Temperatur genutzt werden können.

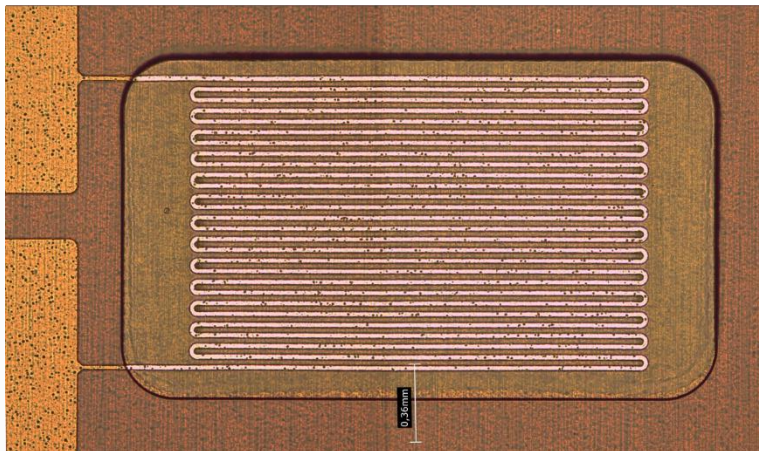


Abb.24: Detailaufnahme eines Widerstandes bestehend aus einer mäandernden Struktur. Die Leiterbahn besteht aus Gold und ist somit beständig gegenüber Schadstoffen.

Für das iAIR-Projekt wurden ein dedizierter Impedanzsensor entwickelt und mehrere multiparametrische Prototypen hergestellt. Die iAIR-Teststrukturen mit einer Fläche von insgesamt ca. 12mm² aus Gold enthalten insgesamt 6 Sensorelemente, darunter einen Widerstandstemperatursensor für die Messung der Umgebungstemperatur und 4 IDES-Strukturen

(Interdigitale Elektroden Strukturen). Diese Strukturen können mit verschiedenen Indikatormaterialien beschichtet werden (vgl. Abb.22). Darüber hinaus wurde eine weitere Struktur integriert, die auf der Basis des Temperatursensors ohne Passivierung als resistiver Korrosionssensor genutzt werden kann.

Für die Beschichtung wurden auf zwei verschiedene Modellsysteme aufgesetzt, die bereits im musealen Bereich bekannt sind und eingesetzt worden waren – die sogenannten Glasdosimeter in Anlehnung an empfindliche historische Gläser und organische Verbindungen wie Triterpenoidharze.

Glas als Indikatormaterial

Glasverbindungen reagieren auf organische Säuren, sowie auf Temperatur und Luftfeuchtigkeit und ermöglichen eine Quantifizierung der Korrosionsrate. Ziel der Glassensor-Methode ist die Erfassung komplexer Umgebungsbedingungen auf Werkstoffe mit besonderer Relevanz für nichtmetallische anorganische Werkstoffe [VDI 3955 (1993) S. 2ff, Glassensor-Methode].

Die Erfassung der Korrosionsrate erfolgt über verschiedene sensitive Spezialgläser (Kalk-Kalisilicatgläser), mit denen einzelne Sensorelemente beschichtet werden. Grundsätzlich werden für das in der Norm beschriebene Verfahren drei unterschiedliche Typen von Gläsern verwendet, die sich in Ihrer Zusammensetzung leicht unterscheiden (vgl. Tab. 5). Für die Überwachung im Innenraum wird i.d.R. der Glastyp M 1.0 eingesetzt.

GLASTYP ANGABEN IN MOL-%	SiO₂	K₂O	CaO
M 1.0	59,8	20,2	20,0
M I	53,1	18,0	17,8 (+11,1 andere)
M III	62,3	9,9	27,8

Tab. 5: Zusammensetzung der drei Glassensoren (Quelle: Bellendorf, P. (2010). Light and glass dosimeters as early warning systems for environmental impact on cultural heritage).

Unter korrosiven Umgebungsbedingungen findet eine chemische und strukturelle Veränderung der Glasoberfläche statt: Natrium und Calcium-Ionen werden ausgelaugt, es bildet sich eine wasserhaltige Gelschicht und es entsteht eine Korrosionskruste. Dabei erwächst eine charakteristische Doppelschicht (vgl. Abb.25).

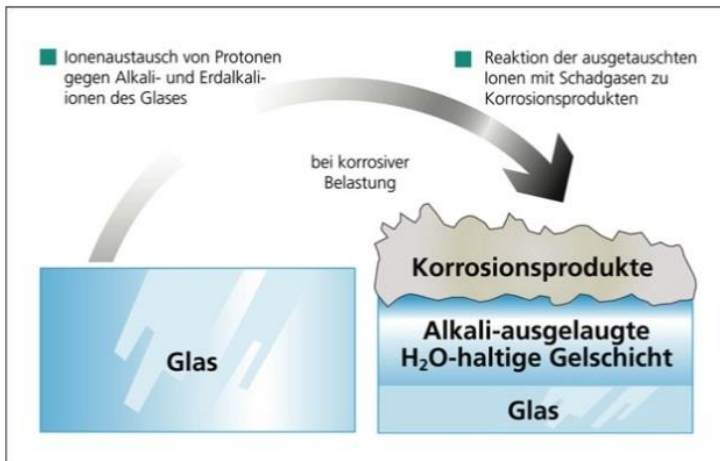


Abb.25: Effekt der korrosiven Umgebung auf den Glassensor [Quelle: Bellendorf 2010].

In der gebildeten Doppelschicht (Gelschicht und Kruste) an der Glasoberfläche sind OH-Gruppen bzw. Wasser enthalten. Diese kann quantitativ wie in der Norm beschrieben mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR) oder wie im Rahmen des Projektes per Impedanzspektroskopie elektrisch ausgewertet werden. Hierzu werden entsprechen Glasschichten in dem Sensorarray mit IDES-Strukturen kombiniert und mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert.

Nach Grøntoft et al. [2016] liegt die Nachweisgrenze des Glasdosimeters für Essig- und Ameisensäure bei $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ca. 4 ppb) bei einer Expositionszeit von drei Monaten.

Organische Verbindungen als Indikatormaterial

Nach Dahlin et al. [2019] zeigen primär die Naturharze Dammar und Mastix Oxidationserscheinungen unter Einwirkung von organischen Säuren (vgl. Abb. 27 und Abb. 28). Die natürlichen Triterpenoidharze bilden damit eine Gruppe von Materialien die als Indikatormaterialien zum Aufbau weitere Sensorelemente im IDES-Sensor-Array geeignet sein können. Für das Naturharz Dammar konnte nachgewiesen werden, dass Essig- und Ameisensäure eine Vernetzung (crosslinking) und damit einen Verlust der Löslichkeit bewirken (vgl. Abb.26). Die synthetischen Lacke Regalrez 1094 und Laropal A81 zeigten sich gegenüber organischen Säuren resistenter als die natürlichen Triterpenoidharze.

Die Wirkung von organischen Schadstoffen (Essigsäure und Ameisensäure) auf verschiedene Lacke wurden im Rahmen des MEMORI-Projekts untersucht [Dahin et al. 2019]. Dabei wurden folgende – in der Konservierung etablierte – Lacke verwendet: Dammar, Harzmastix, Regalrez 1094,

Laropal A81. Alle untersuchten Lacke zeigten ein chemisch und physikalisch bedingtes Schadensbild.

Versuche und Ergebnisse

Die ersten Muster wurden zunächst manuell im Labor mit verschiedenen Wassergläsern und den organischen Verbindungen beschichtet.

In Verbindung mit der dazugehörigen Elektronik konnten mit Hilfe der Impedanzmessungen die einzelnen Sensorelemente ausgelesen und der Einfluss verschiedener Parameter getestet werden.

Zur Kompensation der Umgebungsbedingungen wurde der integrierte Temperatursensor herangezogen. Dieser diente gleichzeitig auch als Referenz für den resistiven Korrosionssensor. Für die Berücksichtigung der relativen Luftfeuchtigkeit wurde ein externer Feuchtesensor verwendet werden, da diese Sensoren preiswert und aufgrund der integrierten Mikroprozessoren präzise und leicht zu integrieren sind. Es besteht trotzdem die Möglichkeit, mit Hilfe eines geeigneten Materials eine IDES-Struktur als internen Feuchtesensor zu nutzen.

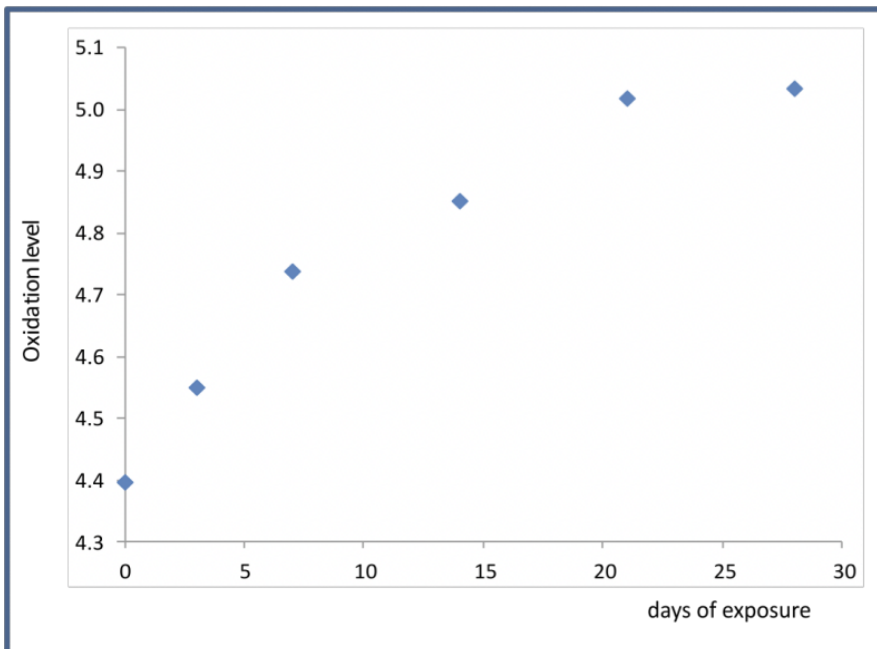


Abb.26: Oxidationsgrad der Dammaranverbindungen in Dammarharz gemessen mittels gaschromatographischer Massenspektrometrie (GC-MS) als Funktion der Tage der Exposition gegenüber Essigsäure 1%, 75% rF [Quelle: Dahin et al. 2019, S. 24].

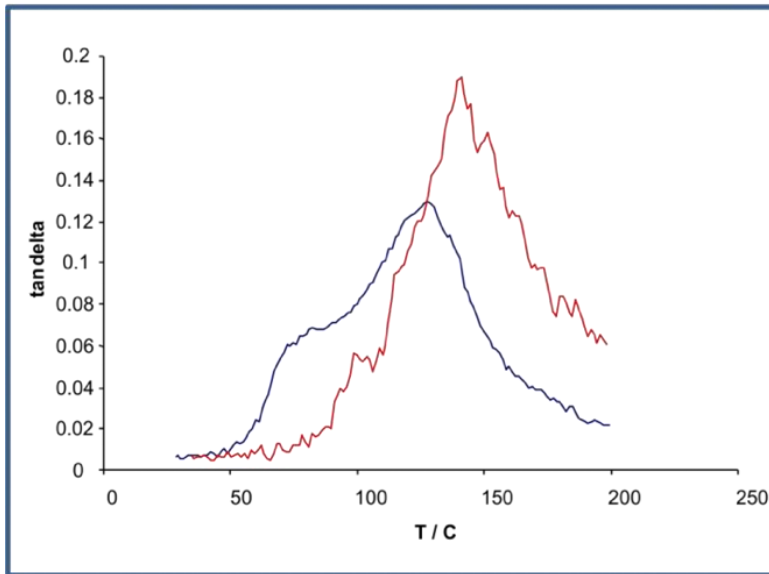


Abb.27: Wirkung von Essigsäure auf Mastix, gemessen mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA): Kontrolle (dunkelblau) und Mastixlack, der Essigsäure 1%, 75% rF für 4 Wochen ausgesetzt ist (rot). Die Verschiebung des Peaks hin zu höheren Temperaturen von blau über rot bis grün zeigt einen erhöhten Abbau des Harzes an [Quelle: Dahlin et al. 2019, S. 24].

Die impedanzbasierten Sensoren wurden mit verschiedenen Luftfechtigkeiten im Bereich von 11% - ca. 95% in reiner Luft sowie mit verschiedenen Essigsäurekonzentrationen beaufschlagt. Nachdem bei geringen Konzentrationen mit verdünnten Lösungen keine Effekte gezeigt werden konnten, wurden weitere Tests mit extremen Konzentrationen (reine Essigsäure) über mehrere Wochen gefahren. Bei diesen Tests zeigte sich, dass die Variationen aufgrund unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit den größten Einfluss auf die Messung zeigten und die Impedanzspektren vor und nach der Beaufschlagung mit Essigsäure keine signifikanten Unterschiede zeigten.

Die durchgeführten Messungen haben schnell gezeigt, dass bei den Gläsern und den Harzen die Luftfeuchtigkeit großen Beitrag zum Signal zeigt, da die Materialien über einen langen Zeitraum (mehrere Tage) aufnehmen und wieder abgeben. Darüber hinaus konnte trotz extremen Konzentrationen an Essigsäure keine Veränderung des Materials beobachtet werden, weshalb die Untersuchungen in dieser Richtung nicht weitergeführt worden sind.

III Korrosionssensoren

Nachdem aufgrund der durchgeführten Messungen mit den beschichteten Impedanzsensoren erkenntlich war, dass diese nicht geeignet waren, wurde der Fokus auf Korrosionssensoren verlagert.

Die metallischen Korrosionssensoren basieren auf einer Widerstandsmessung eines metallischen Leiters. Hierfür kommen prinzipiell alle Metalle in Frage, wohingegen technisch nur eine kleine Auswahl breite Verwendung findet. Ausgehend vom klassischen Oddy-Test, für den die Materialien Kupfer, Silber und Blei verwendet werden, wurde die für die Entwicklung zu berücksichtigten Materialien ausgewählt. Kupfer als Standardmaterial in der Elektronikindustrie verfügt über eine einmalig gute Verfügbarkeit. Silber ist ebenfalls verbreitetes Material, das aufgrund von Kosten typischerweise nur aus Beschichtung in speziellen Anwendungen eingesetzt wird. Blei war lange Zeit mit eines der wichtigsten Rohstoffe zur Herstellung Lötzinn (Sn60Pb40), welches durch die Forderung der RoHS („Restriction of Hazardous Substances in electrical and electronic Equipment“) Konformität durch die EG Richtlinie 2002/95/EG deutlich an Bedeutung verloren hat, da dem Einsatz von Blei enge Grenzen gesetzt wurden.

Aus Anwendungssicht ist die Empfindlichkeit der Materialien ein wichtiger Punkt. Hier sind aufgrund des Oddy-Tests viele Erfahrungswerte vorhanden, welche nahelegen, dass die unterschiedlichen Materialien sich deutlich im Hinblick auf die Empfindlichkeit für bestimmte Schädiger unterscheiden. Bekannt ist z.B. die hohe Empfindlichkeit von Silber auf schwefelhaltige Verbindungen bzw. von Blei auf Essigsäure.

Erste Generation

Mit Hilfe der ersten Generation wurden Versuche zum Messsignal und der Auswerteelektronik sowie der notwendigen Kompensationstechniken durchgeführt.

Im Wesentlichen wurde in zwei Arten von Testumgebungen gemessen:

- In einem Temperaturschrank bei erhöhter Temperatur und hoher Luftfeuchtigkeit (HTHH = High Temperature High Humidity), angelehnt an den ODDY-Test für einen beschleunigten Nachweis des Messeffektes
- Bei Raumtemperatur in einer Testvitrine im Labor sowie in einer Prüfkammer.

Die verwendeten Leiterbahnen hatten eine Dicke von 35 μm bei einer Breite von 250 μm so dass sich daraus insgesamt einen ein Widerstand von ca. 0,5 Ohm ergibt.

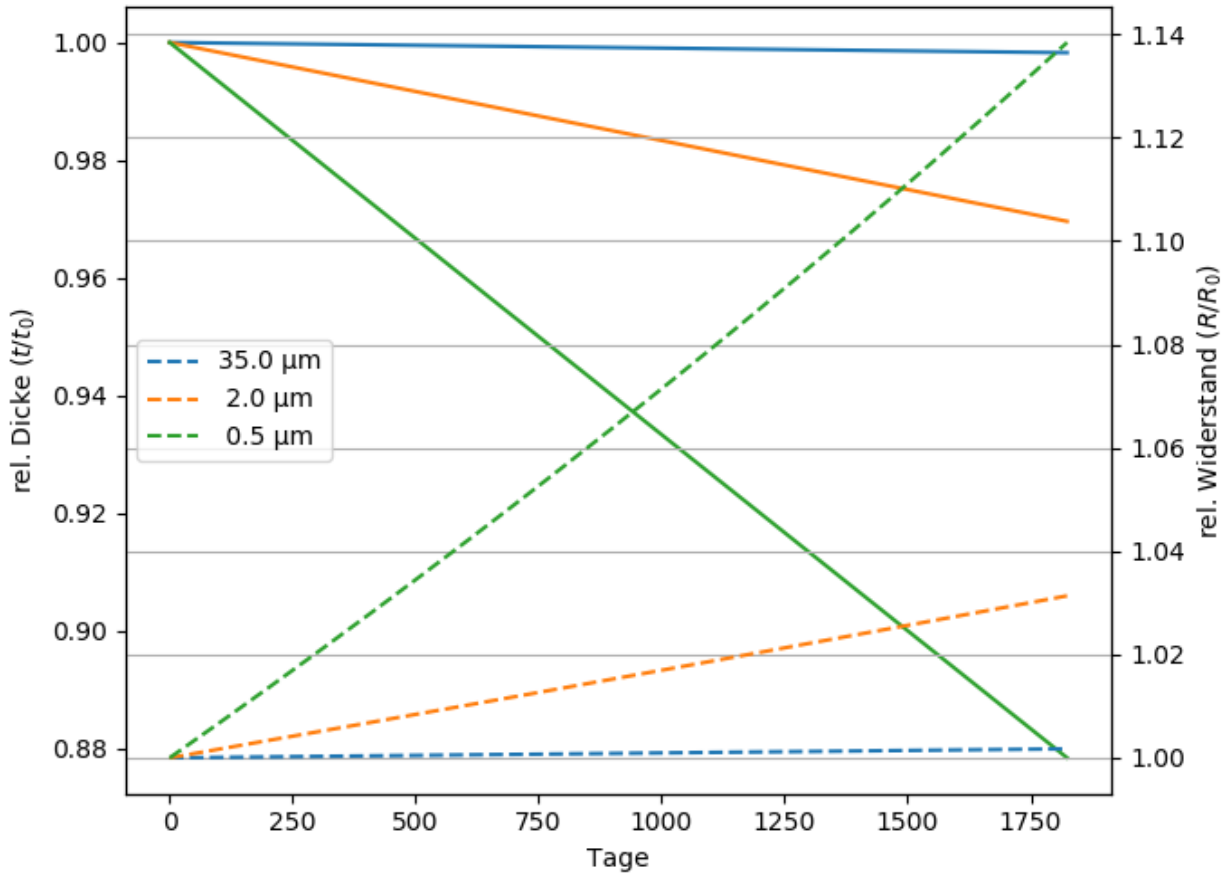


Abb.28: Simulation der Materialdicke (links, durchgezogene Linien) und Widerstand (rechts, gestrichelt) von Korrosionssensoren über eine Zeit von 3 Jahren mit einer Korrosionsrate von 1 nm/ Monat für verschiedene Materialdicken. Für die angenommene Korrosionsrate erreichen Standardmaterialien nur eine unzureichende Empfindlichkeit. Durch Reduzierung der Dicke kann die Empfindlichkeit deutlich gesteigert werden. Für geringe Dicken macht sich zunehmend der nichtlineare Effekt im Widerstand aufgrund der $1/x$ Abhängigkeit bemerkbar.

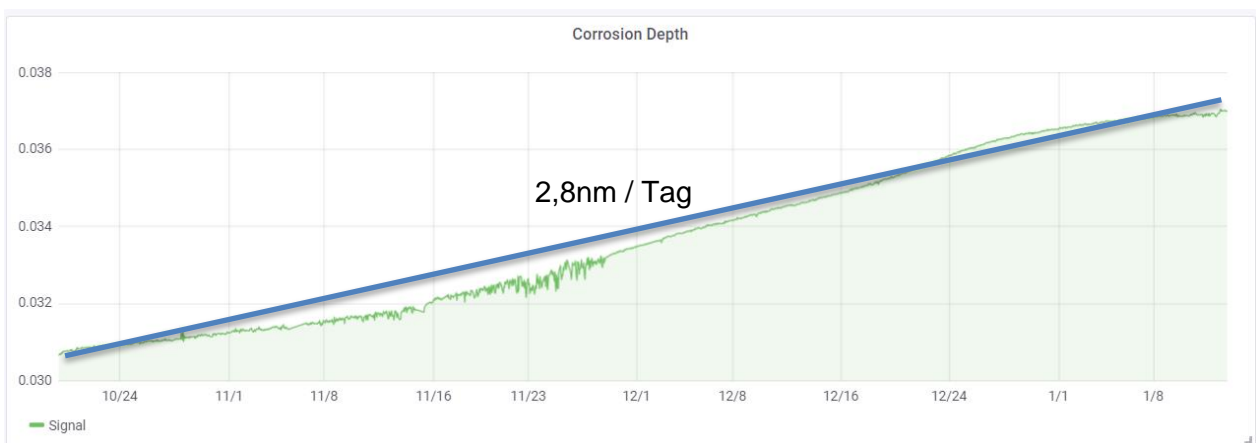


Abb.29: Bestimmung der Korrosionsrate über einen Zeitraum von über 2 Monaten. Im Mittel ergibt sich eine Korrosionsrate von 2,8nm/Tag bei den Bedingungen des Oddy-Tests (45°C, Probe Multiplexplatte, 4cm³ in 100ml Glasgefäß und Kupfer-Sensor-Element).

Die erste Generation wurde aus Standardleiterplattenmaterial gefertigt, wohlwissend, dass diese wegen der zu erwartenden Korrosionsrate in der Größenordnung von 1 nm/Monat zu unempfindlich sind. Mit einer Dicke von 35 μm und einer Korrosionsrate von 1 nm/Monat würde dies zu einem Anstieg des Widerstands von gerade 0,035% im Jahr führen. Diese extrem geringen Werte sind aufwändig zu messen.

Da das Messprinzip auf einer Änderung der Dicke des Materials und der damit verbundenen Widerstandsänderung beruht, kann die Empfindlichkeit durch eine Reduzierung der Ausgangsdicke erreicht werden. Wie in Abb.28 anhand von Ergebnissen durch Modellrechnungen dargestellt, steigt die Empfindlichkeit mit sinkender Materialdicke deutlich an. Während sich für das 35 μm Standardmaterial der Widerstand über die betrachtete Dauer um weniger als 1% ändert, können bereits mit einem Material von 2 μm Dicke in der gleichen Zeit eine Widerstandsänderung von über 3% beobachtet werden.

In den Versuchen zur ersten Generation stellte sich im Weiteren auch schnell heraus, dass diese Bauart anfällig für die Auswirkung von inhomogener Korrosion ist. Diese kann im Extremfall zu einer starken lokalen Korrosion führen, so dass der Widerstand unverhältnismäßig stark ansteigt (bis hin zu einer Unterbrechung der Leiterbahn) und eine zu hohe Korrosionsrate ermittelt wird.



Abb.30: Korrosionssensor Generation 1 mit Kupferstruktur

Zweite Generation

Die Ergebnisse des vorhergehenden Schrittes wurden in das Design eines neuen Sensortyps integriert. Es wurde insbesondere auf eine möglichst breite Ausbildung der Leiterbahn geachtet, um eine hohe Zuverlässigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber lokaler Korrosion zu erreichen. Gleichzeitig wurde die Materialdicke deutlich gesenkt, was in Summe zu einem merklich geringeren Widerstand führte. Für die angedachte mobile Applikation stellt dies insofern eine Herausforderung dar, da mit sinkendem Widerstand auch die zu messende Spannung sinkt. Dem kann durch Erhöhung des zur Messung eingesetzten Stromes in gewissem Rahmen begegnet werden. In der Praxis wird dies jedoch durch die für die Messung notwendige Leistung begrenzt, die zum einen in einer mobilen Applikation nur begrenzt zur Verfügung steht und darüber hinaus bei den hier erforderlichen Messungen z.B. zu einer messbaren Selbsterwärmung führt. Dies wiegt bei dem hier gewählten Aufbau noch schwerer, da der Sensor durch die verwendeten Materialien nur über eine geringe Wärmekapazität und Wärmeleitung verfügt und damit besonders empfindlich für die Auswirkungen der elektrischen Verlustleistung ist.

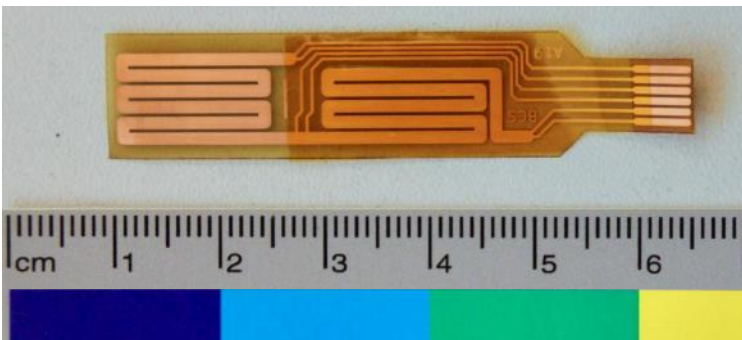


Abb.31: iAir Kupfer Foliensensor der 2. Generation.

Bump-Test

Die gefertigten Sensorelemente wurden zuerst im Labor getestet. Hier wurde mit Hilfe der täglichen Temperaturschwankungen die Auswertungsverfahren angepasst, um ein Sensorsignal zu erhalten, das möglichst frei von Temperatureinflüssen ist. Der Temperaturkoeffizient von $3.93 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ für Kupfer liegt damit selbst bei den empfindlichsten Sensoren in dem Bereich, der einem Korrosionssignal von mehreren Tagen entsprechen kann.

Die Reaktionsfähigkeit der Sensoren wurde durch einen Test in der Vitrine getestet. Hierzu wurde der zu testende Sensor in der Testvitrine im Labor platziert (Volumen = 0,475 m³). In der ersten Phase wurde das Signal des Korrosionssensors für mehrere Tage aufgezeichnet bevor verdünnte 5% Essigsäure in die Vitrine gegeben worden ist. Hierfür wurde mit einer Laborpipette ein Tropfen von 50 µl dosiert. Darüber hinaus wurde die Luftfeuchtigkeit in der Vitrine durch eine gesättigte Manganchlorid Lösung bei ca. 50% rF. weitgehend konstant gehalten. Innerhalb von 1-2 Tagen konnte ein signifikanter Anstieg im Sensorsignal beobachtet werden, während das Korrosionssignal über einen Zeitraum von ca. 3 Monaten weiter anstieg. Über den Luftwechsel der Vitrine wurde die initiale Essigsäurekonzentration von ca. 5 µg/m³ über die Zeit mit Umgebungsluft verdünnt (s. Modellrechnung Abb.32 unten). Dies zeigt, dass die neuen Korrosionssensoren in der Lage sind, korrosive Schadstoffe in kurzer Zeit nachzuweisen.

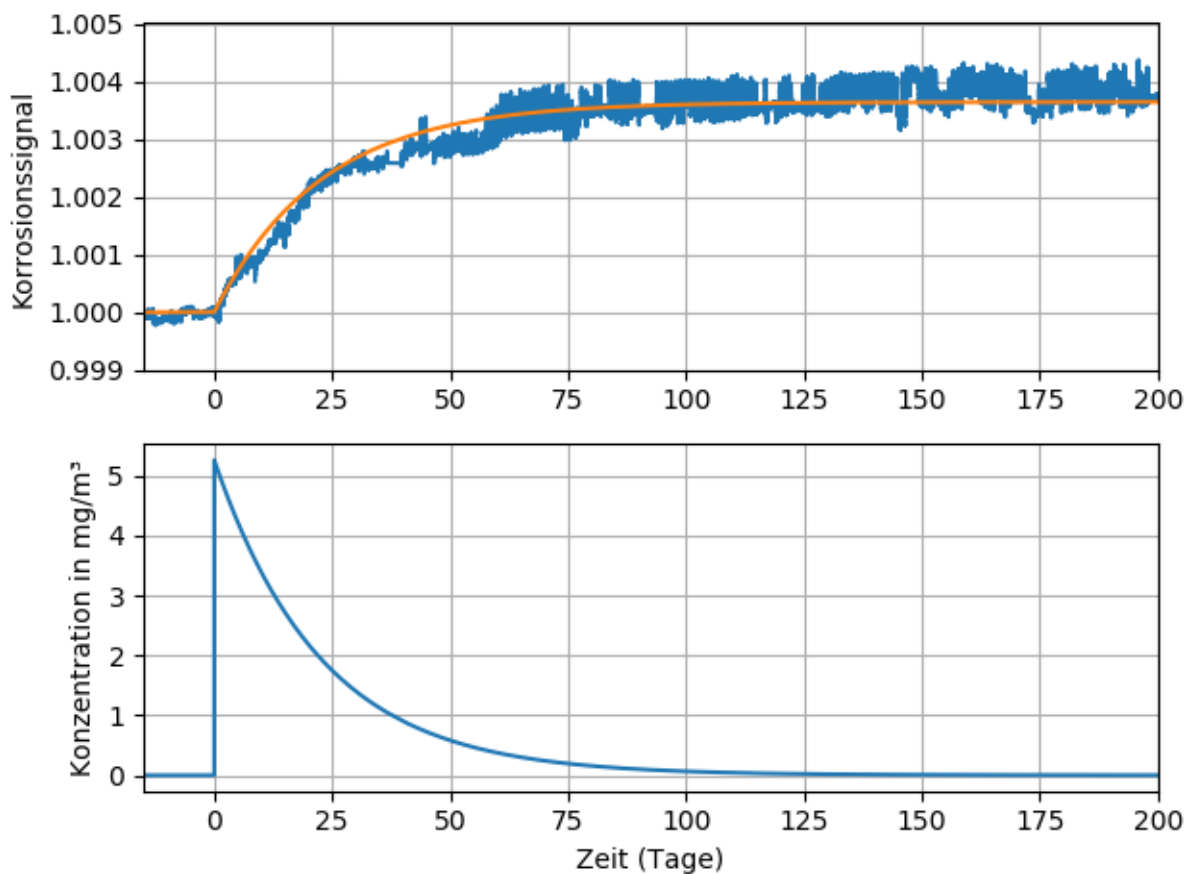


Abb.32: Bumptest mit Essigsäure - Das Korrosionssignal reagiert innerhalb eines Tages auf die Essigsäure. Im unteren Bild ist die berechnete Essigsäurekonzentration in mg/m³ dargestellt. Hierzu wurde davon ausgegangen, dass die eingebrachte Probe innerhalb kurzer Zeit komplett verdunstet und durch die Undichtigkeit der Vitrine gleichmäßig herausdiffundiert. Die Variationen auf dem Korrosionssignal sind Auswirkungen einer unvollständigen Kompensation des Temperatureinflusses.

Accelerated Lifetime Tests – eOddy

Zur Charakterisierung der Sensoren wurde neben den Tests in der Testvitrine ein Accelerated Lifetime Test durchgeführt. Hier wurden bei erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit (HTHH = High Temperature High Humidity) über eine Zeit von 28 Tagen Untersuchungen vorgenommen. Ziel der Untersuchungen war es, die Empfindlichkeit der Sensoren unter verschiedenen Expositionsbedingungen zu testen. Dieser Test wurde in Anlehnung an den Oddy-Test⁹ durchgeführt.

Zur Beschleunigung wird die Temperatur auf 60 °C erhöht. Da Metallkorrosion exponentiell mit der Luftfeuchtigkeit ansteigt, wird bei 100% relativer Luftfeuchte (=Sättigungsfeuchte) gearbeitet.

Versuchsablauf

Die ersten Referenzmessungen mit dem traditionellen Oddy-Test wurden gemäß dem Testprotokoll des Metropolitan Museum of Art (MMA)¹⁰ mit der Handwaschmethode durchgeführt, welches sich in vielen Laboren als Standardprotokoll durchgesetzt hat.

(a) Quervergleich Standardbedingungen

Der Quervergleich mit dem iAIR-Korrosionssensor wurde unter Standardbedingungen (60°C, rF 100 % (=Sättigungsfeuchte), 28 Tage) vorgenommen. Als Reaktionsgefäße wurden 100 ml Borsilikat-Laborflaschen (Simax®) mit Schraubverschlusskappe Polypropylen (PP) und Viton O-Ring als Dichtung Verwendung. Die rF wurde durch 0,5 ml entionisiertes Wasser in einem kleinen Reagenzglas (Fiolax-Glas) eingestellt.

Die Proben wurden in der Testserie in dreifacher Ausführung durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit besser beurteilen zu können.

⁹ Der "Oddy-Test" ist ein beschleunigter Korrosionstest, der in den 1970er Jahren von Dr. Andrew Oddy am Britischen Museum eingeführt wurde, um Materialien zu identifizieren, die wahrscheinlich flüchtige Stoffe emittieren, die Museumsartefakte beschädigen könnten (Oddy 1973). Trotz seiner Einschränkungen ist es ein sehr nützliches Werkzeug, um das Risiko von Schadstoffen für Museumssammlungen zu managen.

¹⁰ Vgl. https://www.conservationwiki.com/wiki/Oddy_Test_Protocols#Metropolitan_Museum_of_Art_28MMA.29_Protocol (Stand: 28.01.2020)

Für den Test wurde das Klebeband Henkel Sellotape® 25 mm (doppelseitig), ein Material, von dem bekannt ist, dass es im Hinblick auf das Korrosionspotenzial für Kupfer nur bedingt (temporär) für den Einsatz im Museum geeignet ist, verwendet. Das Klebeband wurde bereits mehrfach getestet und ist in der Literatur dokumentiert.¹¹

Übersicht der Verwendeten Materialien:

- 100 ml Borsilikat-Laborflaschen (Simax®)
- Schraubverschlusskappe Polypropylen (PP)
- Dichtungsring - Viton O-rig,
- Nylonband
- Metallcoupons
- 0,5 ml entionisiertes Wasser in Fiolax-Glas
- 2g Material Henkel Sellotape® 25 mm (doppelseitig)
- iAIR – Sensor (Kupfer/Polyimid)

¹¹ Vgl. Korenberg, C., Keable, M., Phippard, J., & Doyle, A. (2017). Refinements Introduced in the Oddy Test Methodology. *Studies in Conservation*, DOI: 10.1080/00393630.2017.1362177.

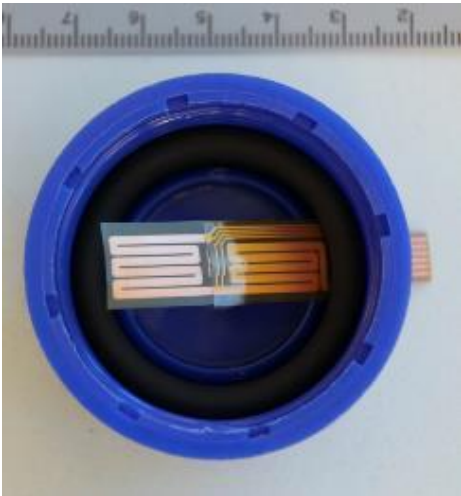


Abb.33: Verbau des Sensors (2. Generation) im Deckel des Probengefäß.



Abb.34: Testaufbau für den Quervergleich klassischer Oddy-Test mit eOddy.



Abb.35: eOddy Versuchsaufbau im Wärmeschrank.

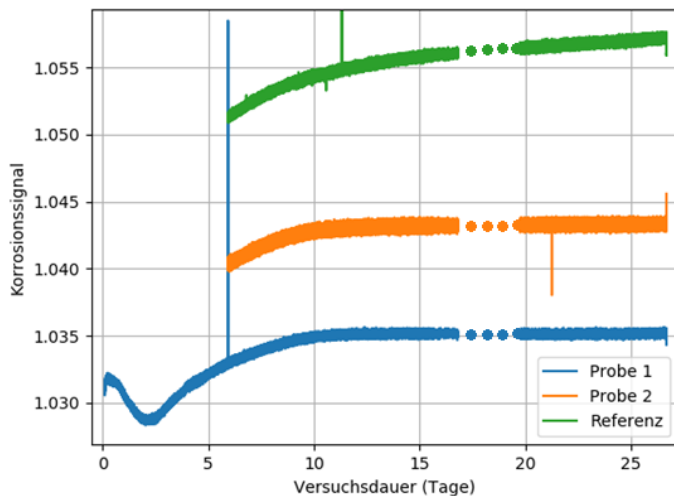


Abb.36: eOddy - Accelerated Lifetime Test: Nach einer initialen Phase von ca. 3 Tagen erreichen alle Sensoren einen Anstieg. Während die Sensoren mit den Proben nach 10 Tagen ein Plateau erreichen, ist für den Referenzsensor ohne Probe auch über diese Zeit hinaus ein Anstieg zur beobachten. Zwischen dem 17 und 19 Tag war die Datenaufzeichnung unterbrochen.

Ergebnisse

(a) Quervergleich Standardbedingungen

Die In-Situ durchgeführte Messung zeigt, bereits in den ersten Tagen, ein unerwartetes Verhalten, in Form eines Abfalls des Korrosionssignals und damit einer „negativen Korrosionsrate“ für etwa 2 Tage. Erst daraufhin konnte der erwartete Anstieg beobachtet werden, welcher jedoch bereits nach etwa 12 Tagen nach Versuchsbeginn für die beiden Proben in einem Plateau endete. Das Verhalten wurde durch eine unerwartete Veränderung des Referenzsensors hervorgerufen, die am Ende der Versuchslaufzeit (28 Tage) durch visuelle Kontrolle des Referenzelementes auf dessen Korrosion zurückgeführt werden konnte. Wie in Abb. 38 ersichtlich, war es durch die extremen Umgebungsbedingungen (HTHH) zu Korrosionserscheinungen (Spotkorrosion) innerhalb der Referenzflächen gekommen. Im Gegensatz zu den Korrosionsflächen sind die Referenzflächen, durch eine Schutzschicht abgedeckt, die unter „Normalbedingungen“ Veränderungen der Oberflächen verhindert und somit für die Messung als vor Korrosion geschützte Referenzfläche dient.

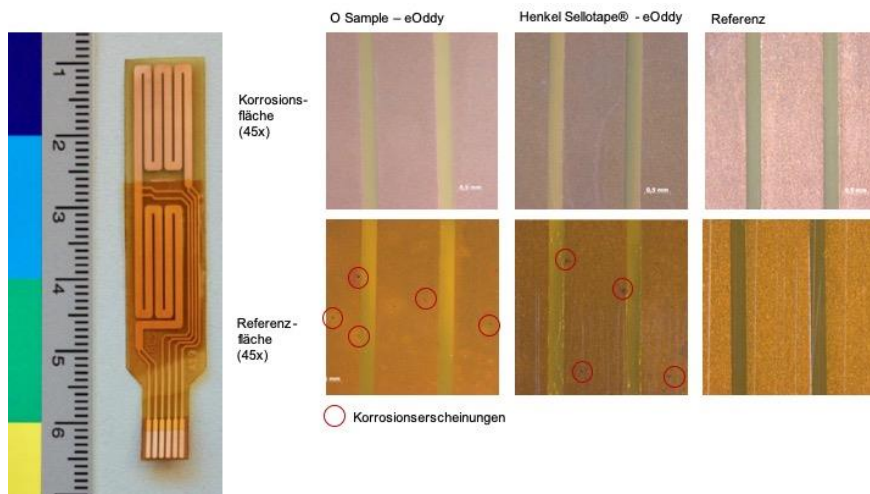


Abb.37: Quervergleich eOddy-Versuch mit klassischem Oddy-Test. Korrosions- und Referenzflächen der Sensoren in 45x Vergrößerung.

In einem orientierenden Test unter milderer Bedingungen konnte gezeigt werden, dass der Korrosionssensor (hier 1. Generation) grundsätzlich die Möglichkeit bietet, zeitnah Korrosionsraten zu ermitteln, die potentiell für den Einsatz als eOddy interessant sind. Es bedarf an dieser Stelle jedoch noch weitere grundlegende Versuche, um geeignete Versuchsparameter (T/rF) zu bestimmen, unter denen der Korrosionssensor seine volle Funktionsfähigkeit behält und die gleichzeitig die Analogie zum klassischen Oddy-Test ermöglichen.

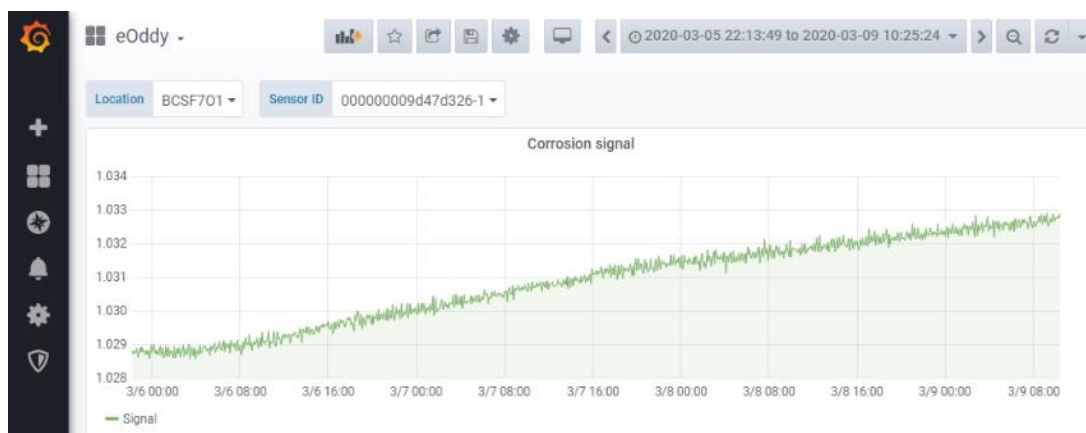


Abb.38: Bestimmung der Korrosionsrate über einen Zeitraum von über 2 Monaten. Im Mittel ergibt sich eine Korrosionsrate von 2,8nm/Tag bei den Bedingungen des Oddy-Tests (45°C, Probe Multiplexplatte, 4cm³ in 100ml Glasgefäß und Kupfer-Sensor-Element)

Demonstrator

Der angestrebte Einsatz in den Museen hat aufgrund der Gespräche mit den Partnern ergeben, dass für den Test aufgrund der örtlichen Gegebenheiten nur ein batteriebetriebenes Gerät in Frage kommt.

Es wurde daher ein Datenlogger entwickelt, der in der Lage sein sollte, die Funktion der Korrosionssensoren über einen Zeitraum von mehreren Wochen im musealen Umfeld zu evaluieren. Neben dem Korrosionssensor wurde ein Sensor (Bosch, BME680) zur Erfassung von Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Luftgüte integriert.

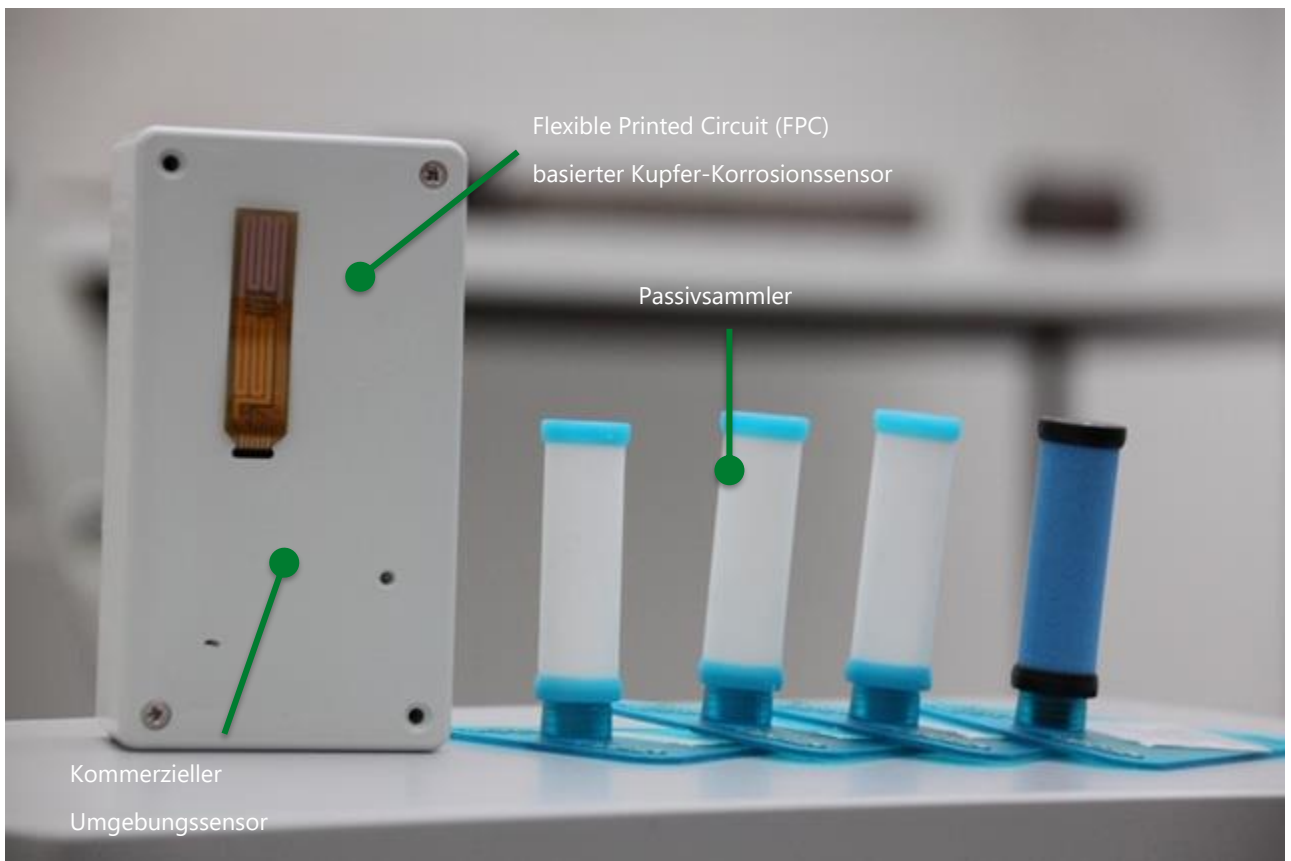


Abb. 40: Testaufbau iAir-Demonstrator und Referenzmessungen mit Passivsammlern.



Abb.39: iAir Datenlogger mit Kupfer Foliensensor der 2. Generation.

Die entwickelten Datenlogger bestehen aus folgenden Komponenten:

- Mikrokontroller mit extrem niedrigem Energiebedarf
- Batterie
- Korrosionssensor mit Elektronik zur Ansteuerung und Auswertung
- Umweltsensor (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Luftgüte)
- Mikro-SD Speicherkarte

Der Datenlogger wird mit Batterien betrieben. Die Laufzeit wird im Wesentlichen durch die Anzahl der Messungen und Datenspeicherung begrenzt, da die verwendeten Komponenten zwischen den Messungen abgeschaltet oder in einem Energiesparmodus befinden. Der Datenlogger konnte so in der Praxis eine Kapazität von mindestens 17.000 bis 45.000 Datenpunkten erreichen, was bei den verwendeten Intervallen von 2 Minuten einer Zeit von 25 bis 64 Tagen entspricht. Bei einem

Messintervall von 1h kann im ungünstigsten Fall bereits eine Laufzeit von 1.5 Jahren erreicht werden.

Testmessung in der Pinakothek der Moderne (Realbedingungen)

Es wurden in zwei Bereichen (Ausstellungsraum und Depot) Messungen unter realistischen Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurde je ein Sensor in ein Objekt eingebracht und ein weiterer Sensor außerhalb als Referenz installiert.

In der Vitrine befinden sich verschiedenste Materialien. Neben der mit einem Anstrich versehenen Holzvitrine finden sich Metalle, Filz, Multiples aus Weich-PVC (inkl. Weichmacher), Schmierfett, Ölfarbe (Braunkreuz), Bindfaden und ein Tonbandgerät inkl. Tonband. Im Depotschrank sind zusätzlich Verpackungsmaterial (Wellpappe, PE-/PP-Schäume) verzinkte Filmspulen, Papier, Pappe, diverse unbekannte Kunststoffe, Bienenwachs, Schmierfett, gehärtete Butter, diverse Farben u.v.m. vorhanden.

Es ist allgemein bekannt, dass diverse organische Materialien, die sowohl in der Vitrine als auch im Depotschrank vorliegen, insbesondere Holz, Öle, Fette und Filz im Rahmen einer normalen Alterung (v.a. Autooxidation) verschiedenste, unspezifische Abbau- und Oxidationsprodukte freisetzen, deren Art und Menge von Temperatur, Feuchte und v.a. Lichtmenge (und Wellenlängenverteilung des Lichtes) abhängig sind.

Daher wurde in beiden Modellumgebungen mit einer signifikanten Schadstoffkonzentration gerechnet.

Die Messung im Ausstellungsraum setzte sich aus zwei Sensoren zusammen. Ein Sensor wurde direkt in einer Vitrine positioniert, der andere Sensor in unmittelbarer Nähe im Ausstellungsraum.



Abb.40: Detailaufnahme Materialmix mit u.a. Fett, Filz, Metall und PVC-Platten in der Vitrine von J. Beuys. © VG Bild-Kunst, Bonn 2020



Abb.41: Positionierung des Demonstrators und der Passivsampler in der Modellvitrine (J. Beuys) © VG Bild-Kunst, Bonn 2020.

Die Messungen im Depot wurden im Inneren eines Schrankes sowie dem Raum selbst durchgeführt. Der Referenzsensor im Depot wurde auf dem Schrank positioniert.



Abb.42: Positionierung des Demonstrators und der Passivsammler im Depotschrank © VG Bild-Kunst, Bonn 2020.

Versuchsablauf

Die Korrosionsdatenlogger wurden während der ersten Woche in Vitrine und Depotschrank gemeinsam mit Passivsammlern deponiert. Die Passivsammler wurden nach 7 Tagen entnommen und labortechnisch untersucht um die Schadstoffbelastung zu quantifizieren (vgl. Passivmessungen Tab. 6).

Die Datenlogger wurden nach einer Zeit von 98 Tagen aus der Vitrine entnommen und ausgewertet.

Ergebnisse

Bei der Entnahme der Datenlogger konnte insbesondere bei dem Gerät aus der Vitrine eine deutliche farbliche Veränderung (Anlaufen) des Sensorelementes festgestellt werden. Hingegen war bei dem Sensorelement des Referenzgerätes keine augenscheinliche Veränderung feststellbar.



Abb.43: Sensorelemente der Datenlogger aus der Beuys-Vitrine (links) und aus dem Ausstellungsraum (rechts). Im Vergleich ist eine deutliche farbliche Veränderung des Sensorelementes aus der Vitrine zu erkennen.

Die Messwerte der Datenlogger wurden nach dem Ende der Messperiode von den Speicherkarten ausgelesen. Die Rohdaten der Sensoren (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck, Gas und Korrosion) sind in Abb.44 dargestellt.

Die verschiedenen Umgebungen können anhand der Temperatur und Luftfeuchtigkeitsdaten unterschieden werden. Während trotz Klimatisierung im Ausstellungsraum und der Vitrine eine geringe Schwankung der Umgebungsbedingungen zu erkennen ist, sind erwartungsgemäß die Umgebungsbedingungen des Depots deutlich stabiler. Die Luftdruckdaten standen im Rahmen der Auswertung nicht im Fokus, sie erwiesen sich jedoch bei der Synchronisierung der Zeitachse der einzelnen Datenlogger als hilfreich. Die geringen Luftdruckunterschiede sind auf die verschiedenen Höhen der Aufstellungsorte zurückzuführen und erlauben aufgrund der hohen Genauigkeit der Sensoren eine Auflösung in der Größenordnung von 20 cm.

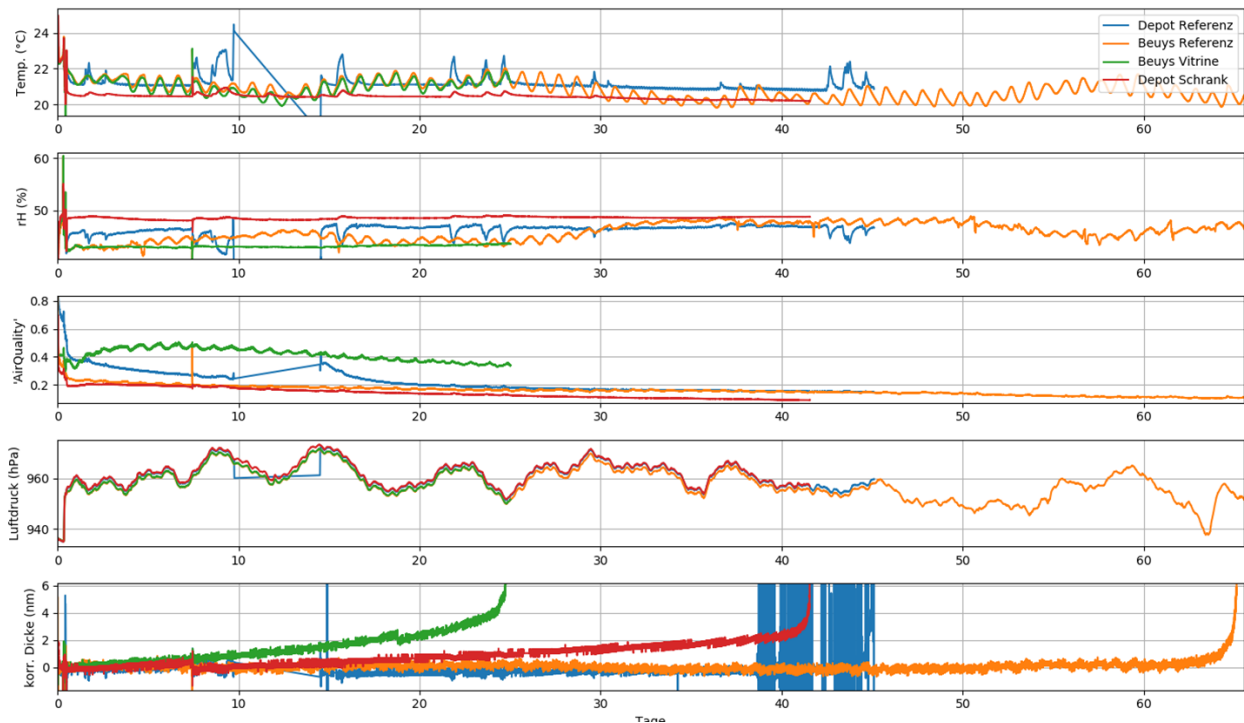


Abb.44: Messdaten der 4 Datenlogger aus der Pinakothek der Moderne. Die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen in Ausstellungsraum und Depot sind bereits an den Schwankungen der Temperatur und der rel. Luftfeuchtigkeit zu erkennen. Die Korrosivität in der Vitrine/Depotschrank unterscheiden sich deutlich von der, die in den Räumen gemessen worden ist. Der starke Anstieg der korrodierten Dicken am Ende der Kurven (bzw. die Oszillationen) ist ein Artefakt der erschöpften Batterie kurz vor dem Abschalten der Logger. Anhand der Referenzmessungen wird deutlich, dass dies nur in den letzten Tagen einen Beitrag zu zum Signal leistet. Die un stetigen Signale des Datenloggers Depot Referenz resultieren aus technischen Problemen mit der Batterieversorgung, welche zwischen dem 9. und 14 Tag behoben wurden.

Anhand der Korrosionssensoren konnten verschiedene Korrosionsraten für die einzelnen Bereiche bestimmt werden. Während in dem Ausstellungsraum und dem Depot keine signifikante Korrosionsrate in dem Beobachtungszeitraum zu detektieren war, wurde in der Vitrine eine Korrosionsrate von 0,1 nm/Tag und in dem Depotschrank von ca. 0,05 nm/Tag bestimmt. Der starke Anstieg am Ende der jeweiligen Aufzeichnungen ist auf die erschöpfte Batteriekapazität zurückzuführen. Dieser Einfluss ist lediglich die letzten 1-2 Tage der Aufzeichnung beschränkt, wie insbesondere anhand der Referenzmessungen zu erkennen ist.

Der Vergleich der Korrosionsraten mit den Ergebnissen aus den mit Hilfe der Passivsammlern ermittelten Schadstoffkonzentrationen zeigt, dass die ermittelten Korrosionsraten nicht einfach proportional zur TVOC-Belastung oder der Summe an Carbonsäuren sind (Tab. 6). Dies wirft die Frage der Interpretation der ermittelten Korrosionsraten und den partiellen Korrosionsraten anderer Schadstoffkonzentrationen auf.

Im Hinblick auf das Ziel der Untersuchungen – des Schutzes von Kulturgütern – ist der fundamentale Zusammenhang zwischen vorhandenem Schadstoffmix, ermittelten Korrosionsraten und der Auswirkung auf die Ausstellungsstücke aufgrund der komplexen Zusammenhänge unvollständig bekannt. Neben der materiellen Zusammensetzung, Altrestaurierungen und Alterungseigenschaften von ausgestellttem und gelagertem Kulturgut sind auch die Umgebungsbedingungen sowie deren Variabilität weitere wichtige Einflussgrößen in Bezug auf die potentielle Schädigung der Objekte. So verstärken die gegenüber dem Depotschrank größere Temperaturschwankungen in der Beuys-Vitrine möglicherweise trotz niedrigerer TVOC-Belastung dort die Korrosionsrate.

Während die Probennahme mit den Passivsammlern ermöglicht, die Luftqualität bzw. das Schädigungspotenzial für Hauptschädiger anhand von Beurteilungswerten einzuschätzen (vgl. Kapitel 1. Ausgangssituation), ist die Wirkung komplexer Schadstoffgemische auf die Ausstellungsstücke aus unterschiedlichsten Materialien/ Materialgemischen kaum möglich.

Hingegen erlauben die Korrosionssensoren in-situ eine Quantifizierung der Wirkung über die Summe aller Schädiger. Hierdurch werden indirekt auch der Einfluss weiterer Umgebungsparameter wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf die Korrosion zeitlich lückenlos erfasst und somit ein umfassenderes Bild der Situation bestimmt.

Die Kernfrage – inwiefern die Korrosion des Sensorelementes als Indiz für die potentielle Schädigung eines Ausstellungsstückes herangezogen werden kann, ist allerdings differenziert zu betrachten. Dort wo das Ausstellungsstück z.B. mit/aus identischen oder ähnlichen Materialien wie der Korrosionssensor besteht ist eine direkte Vergleichbarkeit gegeben. In allen anderen Fällen muss hingegen auf bestehenden Erfahrungswerten aufgebaut werden. Durch einen breiten Einsatz von Korrosionssensoren in Kombination mit dem Aufbau einer umfangreichen Datenbasis ist zu erwarten, dass diese Aussagen zukünftig auf einer fundierten Basis erfolgen können.

Das hier entwickelte System könnte wesentlich zum Aufbau des erforderlichen Datenpools beitragen, da die Kosten deutlich niedriger sein werden, als dies für vergleichbare Sensorsysteme der Fall ist. Insbesondere das Verbrauchsmaterial in Form der Korrosionssensorelemente ist potentiell extrem preiswert in großen Mengen herstellbar. Bei der Elektronik wurde ebenfalls auf hochpreisige Komponenten verzichtet, um bei entsprechen Stückzahlen einen attraktiven Preis zu ermöglichen.

	Vitrine	Depot
Korrosionsrate (Cu-Sensor)	0,1 nm/d	0,05 nm/d
Carbonsäuren C1-C8	251 µg/m ³	1.104 µg/m ³
TVOC	868 µg/m ³	1.453 µg/m ³
Temperatur	21,0 °C	20,4°C
Temperaturschwankungen	~ 1 K	< 0,2 K
Luftfeuchtigkeit	43% rF	48% rF

Tab. 6: Gegenüberstellung der Messergebnisse in Vitrine und Depotschrank.

Dritte Generation

Der große Einfluss der Schichtdicke auf die Empfindlichkeit der Korrosionssensoren wurde bereits in den vorhergehenden Abschnitten erläutert. Ausgehend von den guten Ergebnissen mit den Korrosionssensoren der 2. Generation wurden weitere Materialien getestet, die über eine deutlich reduzierte Schichtdicke und damit einer wesentlich höheren Empfindlichkeit verfügen, gleichzeitig jedoch in großen Stückzahlen preiswert herzustellen sind. Hiermit soll es möglich sein die Messdauer auch bei geringen Schadstoffkonzentrationen weiter zu senken, um so eine auch für den kommerziell interessanten Bereich der Sonderausstellungen mit seinen deutlich kürzeren Zeitrahmen eine praktikable Lösung anbieten zu können.

Auch in diesem Fall wurde Kupfer als Material gewählt, das mit einer Schichtdicke deutlich unter 500 nm abgeschieden, und bei Bedarf strukturiert werden kann. Für die ersten Versuche wurde mit unstrukturierten Schichten gearbeitet und es wurden Mustersensoren hergestellt.

Aufgrund der geringen Schichtdicken der Sensoren sind diese mechanisch deutlich empfindlicher als die vorhergehende Generation. Das Material wurde daher in PMMA-Halterungen fixiert und über Federkontaktstifte kontaktiert. Über die Federkontakte wurde eine 4-Punkt-Messung zur Eliminierung von Kontakt- und Übergangswiderständen durchgeführt. Aufgrund der fehlenden Referenzstruktur wurden die Messungen mit einem Labor-Milli-Ohmmeter (GOM-805) durchgeführt und die Temperatur über einen externen Sensor erfasst.



Abb.45: Sensorelement der 3. Generation bestehend aus einer Kupferschicht unter 500 nm Dicke. Aufgrund der mechanischen Empfindlichkeit sind diese Sensorelemente in einer Fassung aus Acrylglas (PMMA) gefasst.

Die so präparierten Sensorelemente wurden in einer Probekammer mit dem Teststand der TUM bei verschiedenen Feuchte- und Gaskonzentrationen charakterisiert.

Da die Temperaturabhängigkeit nicht wie bei den vorhergehenden Sensoren der 1. und 2. Generation direkt kompensiert werden konnte, wurde der gemessene Widerstand der Folien direkt gegen die Temperatur aufgetragen. Damit ist direkt die lineare Temperaturabhängigkeit der metallischen Folien in Form einer Geraden zu beobachten (Abb.46) und im Hinblick auf die Detektion der einer Korrosion jede Abweichung davon (Abb.47). Die blauen Abschnitte sind die Teile der

Messung ohne Beaufschlagung mit Prüfgas, die roten Abschnitte zeigen die Teile, in denen der Sensor mit einer Konzentration von 1,2 ppm Essigsäure beaufschlagt wurde.

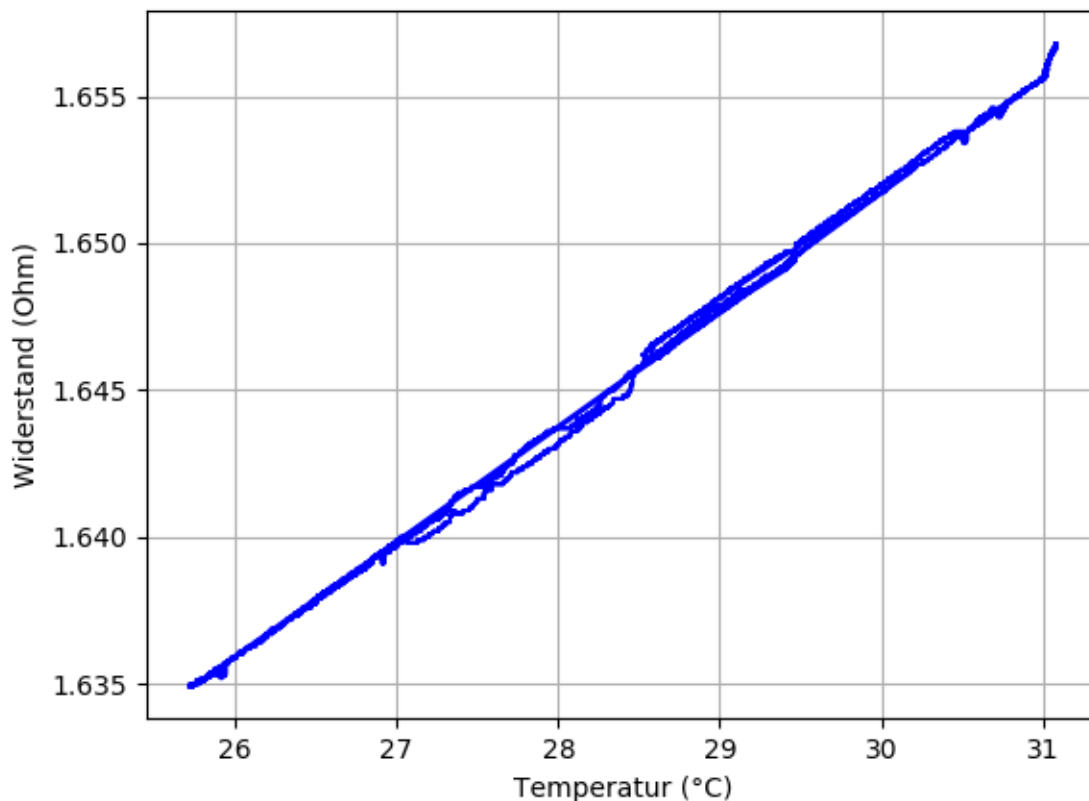


Abb.46: Widerstandsmessung an den Mustern ohne Prüfgas aufgetragen gegen die gemessene Temperatur. Es ist nur die lineare Temperaturabhängigkeit der Kupferfolie zu erkennen, die aus dem Tagesgang der Raumtemperatur resultiert.

Dies ist in der Darstellung zwei Mal zu sehen, so dass drei parallele Geraden zu sehen sind. Ausgehend von dem Graphen muss davon ausgegangen werden, dass für ein Korrosionssignal mehr als nur die 1.2 ppm Essigsäure notwendig sind, da es ausgedehnte Bereiche gibt, in denen die Kurven mit und ohne Prüfgas übereinanderliegen. Zieht man die weiteren Messdaten mit in die Interpretation mit ein, fällt auf, dass der Anstieg des Korrosionssignals immer mit einem sprunghaften Anstieg der Luftfeuchtigkeit zusammenfällt. Wie an der mittleren blauen Gerade zu erkennen ist, wirken sich die sprunghaften Anstiege der Luftfeuchtigkeit ohne Prüfgas kaum auf den Widerstand aus. Dies überrascht nicht, da der Einfluss der Luftfeuchtigkeit bei der Schädigung diverser Objekte bekannt ist, vielmehr unterstreicht dies die Notwendigkeit der Erfassung mehrerer Parameter zur Beurteilung der potentiellen Schädlichen Wirkung spezieller Umgebungsbedingungen.

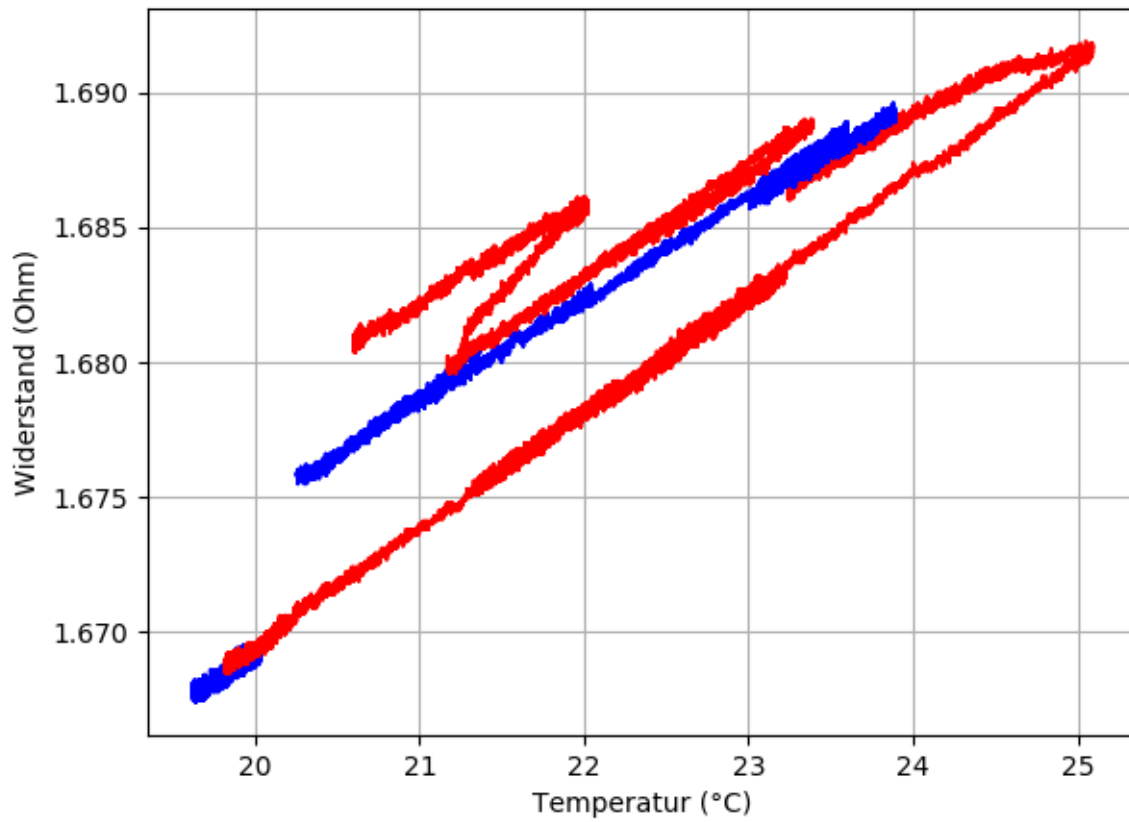


Abb.47: Widerstandsmessdaten der Kupferfolie. Die blauen Abschnitte sind ohne, die roten mit einer Beaufschlagung von Prüfgas mit 1,2 ppm Essigsäure. Korrosion kann nur detektiert werden, wenn Gas und hohe Luftfeuchtigkeit vorliegen (vgl. Abb.48).

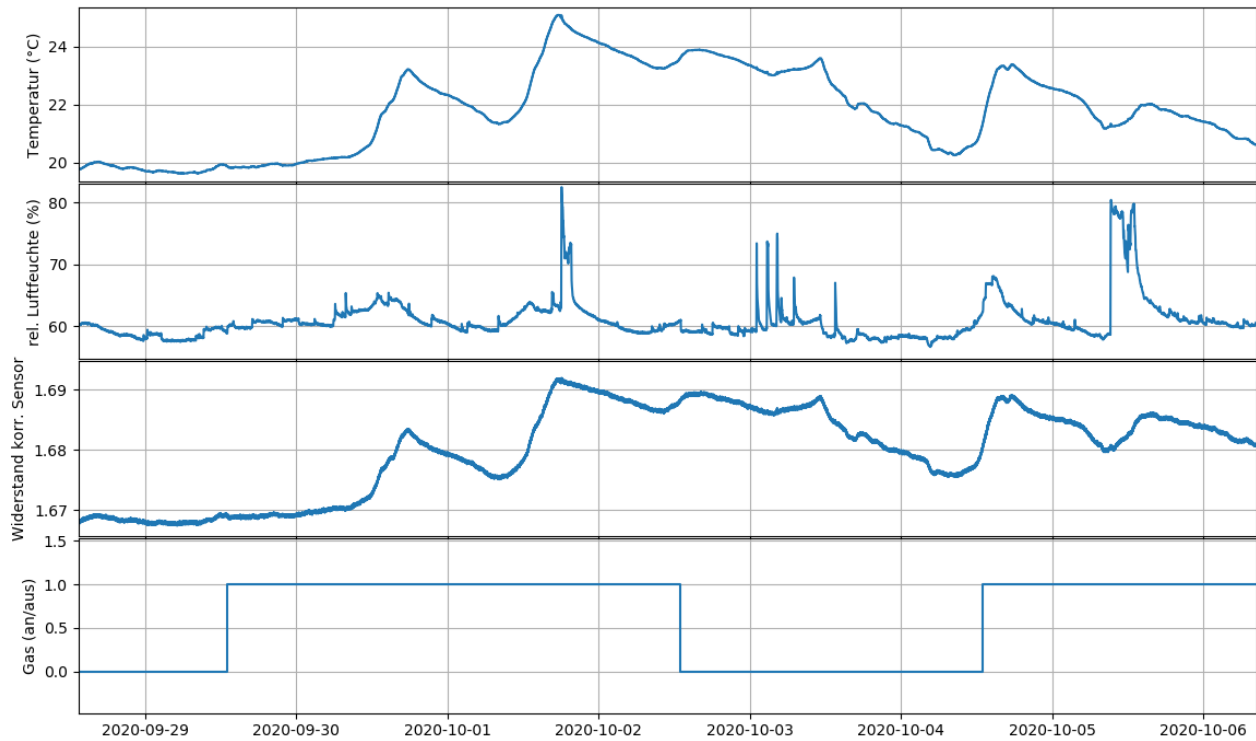


Abb.48: Messdaten für den Stufentest der Daten aus Abb.47.

Die 3. Generation scheint gegenüber der vorhergehenden Version noch einmal deutlich an Empfindlichkeit zu gewinnen. Dem gegenüber stehen allerdings die aufgrund der extrem geringen Dicken gestiegene mechanische Empfindlichkeit. Die Auswertung dieser neuen Generation ist jedoch prinzipiell identisch zur vorhergehenden, so dass das derselbe Datenlogger verwendet werden kann und somit potentiell ein weiterer Sensor zur Verfügung steht.

Arbeitsschritt IV: Ableitung Anpassungsbedarf für einen optimierten Prototyp und die Serienlösung

Der Demonstrator konnte bereits erste Ergebnisse liefern und wird voraussichtlich für weitere Untersuchungen im Museum im Anschluss an das Projekt genutzt werden. Während der Tests und der Auswertung haben sich verschiedene Themen herauskristallisiert, die im Rahmen einer Produktentwicklung erarbeitet werden müssen.

Der Demonstrator konnte bereits im Bereich Funktion wesentliche Anforderungen erfüllen, allerdings sind Batterielaufzeit, Bauform und Handhabung noch nicht auf dem Niveau, das ein Anwender erwarten darf.

Ein zuverlässiger Betrieb und in dem Rahmen auch das Erreichen einer vorher bekannten Mindestlaufzeit ist für den Anwender überaus wichtig, da ein frühzeitiger Ausfall zeitaufwändige Messkampagnen im Extremfall wertlos macht. Technisch ist die Erfüllung dieser Anforderungen kein größeres Problem, da anhand der aufgezeichneten Daten (u.a. Batteriespannung) die hierfür relevanten Faktoren bereits ermittelt wurden und durch Anpassungen von Firm- und Hardware die Zuverlässigkeit und Laufzeit erhöht werden können.

Im Rahmen der Hardwareanpassungen wird auch das Thema Bauform adressiert werden können. Durch den Übergang von den im Demonstrator verwendeten Entwicklungsplatinen auf eine für die Anwendung angepasste Schaltung kann die Baugröße auf etwa Streichholzschachtelgröße reduziert werden, so dass die endgültige Baugröße im Wesentlichen von der Größe und der Anzahl der verwendeten Batterien bestimmt werden wird.

Der wesentliche Teil der folgenden Schritte wird vor dem Hintergrund der verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten in das Thema Handhabung investiert werden. Insofern gilt es die daraus entstehenden Anforderungen möglichst umfassend in einem Produkt zu erfüllen. Es ist bereits jetzt absehbar, dass dies nur durch mehrere Produktvarianten erreicht werden kann, wenn z.B. der Anwendungsfall in einen Stahlschrank im Depot der verhältnismäßig gut zugänglich ist, aber keine Funkverbindung erlaubt, mit dem einer Vitrine verglichen wird, der sich in den beiden Faktoren komplett entgegengesetzt verhält.

Ein weiterer Punkt im Hinblick auf die Anwendung ist die Vernetzbarkeit. Für eine breite Überwachung der Bedingungen in eine Vielzahl von Vitrinen, Ausstellungsräumen oder Lagerplätzen erleichtert eine zentrale Erfassung, Auswertung und Visualisierung der Messwerte die Anwendung erheblich und bietet somit auch den Grundstein für moderne digitale Anwendungen.

Daher wird eine Produktfamilie angestrebt, die sich durch verschiedene Optionen hinsichtlich Baugröße (Batteriekapazität), Funk (ja/nein) und Zubehör wie eine Basisstation für die Aggregation der Messwerte unterscheiden.

Hinsichtlich des Sensorelementes ist die Möglichkeit der Fertigung von Sensoren aus Silber interessant, welche eine Reihe weitere Anwendungsmöglichkeiten bieten und ggf. im Bereich Sensitivität noch in einigen Anwendungsfällen weitere Möglichkeiten der Schadstoffdetektion ermöglichen kann. Da das Messprinzip identisch zu den Kupfersensoren ist, ist die größte Herausforderung die Entwicklung und Fertigung der Sensorelemente innerhalb des engen Kostenrahmens.

4. Öffentlichkeitsarbeit & Dissemination

Im Rahmen des Projektes wurden Teilergebnisse auf der International IAQ2020 (14th International Conference on Indoor Air Quality in Heritage and Historic Environments) präsentiert. Aufgrund der aktuellen Covid-19-Situation fand die Tagung nicht, wie geplant in Antwerpen (Belgien) statt, sondern wurde vom 12.-14. Oktober digital abgehalten. Präsentiert wurden die zwei folgenden Beiträge:

“iAIR - smart sensor array for indoor pollution monitoring. Model project for the development and application of an innovative multiparametric sensor solution for cost-effective and areawide monitoring of pollutants”

“eOddy – Application of an innovative multiparametric sensor for cost-effective detection of corrosive emissions from display materials”

Darüber hinaus sind die Abstracts der Beiträge in dem dazugehörigen Tagungsband veröffentlicht worden.

Es wurden im Rahmen des Projekts Workshops mit weiteren musealen Partnern durchgeführt. Es nahmen großen Museen aus dem deutschen Raum teil, u.a. das Germanische Nationalmuseum.

Anforderungen an die iAIR-Sensorik und Bedarfsabfragen wurden mit einer Reihe von Museen und Hochschulen diskutiert.

Damit konnte das Projekt sowie die bisherigen Projektergebnisse einem internationalen Fachpublikum vorgestellt werden. Um ein breiteres Spektrum von Konservatoren, Kuratoren, Archäologen, Wissenschaftlern zu erreichen ist darüber hinaus geplant, die Arbeit in national (VDR

Beiträge, Restauro), wie international (u.a. Studies in Conservation) anerkannten Fachzeitschriften, sowie auf weiteren Tagungen vorzustellen.

5. Ausblick & Weiterführung

Im Rahmen des Projektes konnte gezeigt werden, dass mit dem Ansatz der entwickelten iAIR-Korrosionssensorik ein wertvoller Beitrag zur Einschätzung des Luftqualitätsrisikos für die Anwendung in Museen geboten wird.

Fokus der Entwicklung war eine kostengünstige und innovative, dauerhafte Überwachung mit zeitnahen Messergebnissen. Unter dieser Prämisse wurden bei der Auswahl von Bau- und Verbrauchsmaterialien (Sensor-Elemente) auf kostengünstige Komponenten geachtet – dies konnte mit dem Kupfer-Sensor voll erfüllt werden.

Der iAIR-Sensor weist eine klare Differenzierung gegenüber am Markt verfügbarer Sensorik (inkl. existierender Korrosionssensoren) auf. Zu den Alleinstellungsmerkmalen gehört die multiparametrische Auslegung des iAIR-Systems, das die parallele Erfassung von Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Luftgüte ermöglicht. Durch die Kombination der Messergebnisse können Einflussgrößen auf die Korrosionsprozesse voll transparent gemacht werden. Weiter könnte der iAIR-Sensor bereits mit den für das Vorserienprodukt verwendeten Komponenten und Materialien günstiger als bisher am Markt verfügbare Korrosionssensoren angeboten werden.

Zur weiteren Spezifikation der korrosiven Umgebungen und vor allem deren Auswirkung auf die Ausstellungsobjekte wird angestrebt, den aktuellen iAIR-Sensor in vielfältigen Modellumgebungen zu testen. Dabei soll durch die Korrelation von Korrosionssignal und Schadensbildern/-mustern die Eignung der messtechnischen Erfassung mittels iAIR als Frühwarnsystem und Qualitätsmanagementsystem überprüft werden. Neben den Schadgasen soll dabei auch der Einfluss der klimatischen Umgebungsbedingungen (rF/T), die einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosivität hat, näher in den Fokus gerückt werden. Die rF/T-Einflüsse können aufgrund der multiparametrischen Auslegung des iAir-Sensors sehr gut aufgenommen werden.

Perspektivisch eröffnen sich mit dem optimierten iAIR-Sensor für Museen eine Reihe von Anwendungsfällen wie die Überwachung von Vitrinen im Regelbetrieb, der Aufbau von Frühwarnsystemen und ein direktes Feedback der Effektivität von präventiven Maßnahmen.

Neben einem Einsatz in Museen kann der iAIR-Sensor auch in anderen Kultureinrichtungen eingesetzt werden. Vorgespräche mit Experten haben beispielsweise eine große Nachfrage bezüglich eines Frühwarnsystems für korrosive Umgebungen im Bereich der Filmarchive ergeben. Da Filme bis in 1990er Jahre aus Celluloseacetat (CA) hergestellt wurden, besteht bei Lagerung das Risiko, dass Film sich zersetzen und dabei Essigsäure freigeben. Die Zersetzung kann dabei eine Art Kettenreaktion hervorrufen, da andere Filmrollen „angesteckt“ werden und sich ebenfalls zersetzen. Eine Frühwarnung und Lokalisation potentiell gefährdeter Filmrollen könnte hier – in Anbetracht der großen Anzahl noch in analoger Form gelagerten Filme – einen großen präventiven Mehrwert darstellen.

Die Marktbearbeitung mit dem iAIR-System kann parallel mit der Weiterentwicklung des Sensors beginnen. Projekte mit interessierten Museen und kulturellen Einrichtungen können bereits mit dem bestehenden iAIR-System durchgeführt werden. So ist mit den Kooperationspartnern Doerner Institut und Bayerisches Nationalmuseum geplant, den iAIR-Sensor für die Untersuchung weiterer potentiell korrosiver Umgebungen zu nutzen. Neben dem direkten Mehrwert der Korrosionsmessungen kann so auch weiterer wertvoller Input für eine Weiterentwicklung der Applikation gesammelt werden. Sukzessive wird basierend auf den Erkenntnissen dieser „Beta-Tests“ auch die Applikation weiterentwickelt. Abhängig von der preislichen Positionierung kann ein einflussreicher Teil von Museen der Zugang zur Technologie ermöglicht werden.

Auf Basis der MEMOR-Studie [Spiegel 2011], die Größenordnungen und Engagement der europäischen Museen im Bereich der Prävention erhoben hat, ergab eine sehr konservative Schätzung >190 Häuser in Europa, für die das iAIR-System im Bereich ihrer Präventionsbudgets sehr gut abbildbar wäre (es wurden Take Rates von 2% bis 7% unterstellt und nur Museen mit den höchsten Budgets, Kategorien 8 bis 10, betrachtet). Wenn iAIR als kostengünstiges „Plug and Play“-System ohne hohen Beratungsumfang angeboten wird, kann die Anzahl der relevanten Museen deutlich erhöht werden.

Die Zielsetzung des iAIR-Systems ist folglich, keine Hochpreisstrategie zu fahren, sondern durch einen möglichst geringen Abgabepreis die Stückzahlen zu erhöhen. So können mehr Museen das System im Rahmen ihrer begrenzten Budgets einsetzen und größere Häuser mehrere Vitrinen mit dem System ausrüsten.

Eine flächendeckende Überwachung der durch anthropogene Umwelteinflüsse hervorgerufenen Schadstoffbelastung von wertvollem Kulturgut kann nur durch einen möglichst breiten und kostengünstigen Zugang zur iAIR-Sensorik erreicht werden.

6. Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Verfärbungen und Fremdbeläge auf einem Samowar; induziert durch Formaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, sowie Schwefelwasserstoff und Mikroben (Quelle: Labor des Germanischen Nationalmuseums, Nürnberg; Untersuchungsbericht: Umweltmessprogramm (Museums-Monitoring) (20.05.1999).	5
Abb.2: Kristallisierte Alkaliformiate und -acetate auf einer Edelsteinimitation (Glas); hervorgerufen durch Ameisensäure und Essigsäure aus Vitrinenmaterialien (Quelle: Labor Drewello und Weißmann, Untersuchungsbericht AN 1549 (15.05.2004)).	6
Abb.3: Auslesen eines AirCorr I Sensor mittels Data-Pencil in einer Museumsvitrine (Quelle: www.institut-corrosion.fr/wp-content/uploads/2018/03/AirCorr-brochure-v2016.pdf).....	10
Abb. 4: Übersicht zum Zeitplan des iAIR-Projekts.	17
Abb.5: Installation Demonstrator Korrosionssensor der Generation 2 in die J.Beuy's Multiples Vitrine in der Pinakothek der Moderne, München. © VG Bild-Kunst, Bonn 2020.	20
Abb.6: Testumgebungen zur Durchführung der Referenzmessungen. Grün markiert sind die Testumgebungen, die bereits getestet werden.	24
Abb.7: Freistehende Vitrine (rechts außen im Bild) im Bayerischen Nationalmuseum als ausgewählte Testumgebung. Die Vitrine enthält eine Reihe von Glaskaraffen und -objekten (Quelle Grafik: © designposition, München)	26
Abb.8: In der Decke der Testvitrine ist die LED-Beleuchtung verbaut. Hier ist auch das Test-Sensorarray montiert und mit Strom versorgt.	27
Abb.9: Archiv- / Lagerboxen zur langfristigen Einlagerung von Exponaten.	29
Abb.10: Analyseergebnisse der ausgewählten Referenzvitrine (SV-92-03) am BNM.	31
Abb.11: Installierte Sensorik im Technikfach der Vitrinendecke. Die Daten können in Echtzeit über WLAN ausgelesen werden.	37
Abb.12: Das Einlaufverhalten der MOX-Sensoren äußert sich in einem raschen Anstieg des Sensorwiderstand über eine Dauer von ca. 20min. Nach dieser Zeit ist ein deutlich langsamerer stetiger Anstieg des Signales für ca. 1 Monat sichtbar. Dieser langsame Anstieg wurde nur in den aus Vitrinen bestehenden Testumgebungen (BNM und Laborvitrine) beobachtet und resultiert mit hoher Sicherheit aus der fortschreitenden „Verglasung“ der Sensoroberfläche durch emittierende Siloxane.	38
Abb.13: Messdaten des Demonstrators im BNM über die Gesamte Messkampagne mit einer ca. zweiwöchigen Unterbrechung der Aufzeichnung ab Tag 60.	39

Abb.14: Konzentration der Essigsäure nach Berechnung von Tétreault et al. [1998] und Brokerhof / Bommel [1996].	41
Abb.15: Bestimmung der Querempfindlichkeiten der Gassensoren. Hier ist der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit gezeigt. Deutlich zu erkennen ist, dass der Gassensor (R= Widerstand Ohm) wesentlich langsamer reagiert als der integrierte Feuchtesensor. Druck und Temperatur werden bei der Kompensation analog berücksichtigt.	45
Abb.16: Proben für den Emissionskammertest.	46
Abb.17: Vergleich des Sensorsignales in der Emissionskammer bei Beprobung mit siloxanfreier und siloxanhaltiger Dichtmasse.	47
Abb.18: Der getestete MOX-Sensor zeigte bei 1ppm Essigsäure keine Empfindlichkeit auf die Änderung der Gaskonzentration.	48
Abb.19: Kombinationssensordesign mit IDES und ISFETs von Prof. Wolf / BioChip Systems.	55
Abb.20: Passives NFC-ISFET-Modul (Near Field Communication). Das Modul wird von außen vor dem Auslesen des Sensors mit Energie versorgt. Anschließend wird der Sensor ausgelesen und die Daten per Funk übertragen.	56
Abb.21: Schematische Darstellung des iAIR impedanzbasierten Korrosionsensor-Designs mit beispielhaften Indikatormaterialien (Pb (Blei), Cu (Kupfer), Ag (Silber) Glas und X organische Schichten (z.B. Mastix, Dammar) sowie Sensoren für Temperatur (T) und relative Feuchte (rF).	57
Abb.22: Konstruktionszeichnung des iAIR-Impedanz-Sensor-Array mit IDES- und resistiven Sensorelementen.	57
Abb.23: Foto der Sensorstrukturen. Der Chip hat die Abmessungen 15mm x 12mm und enthält 4 IDES-Strukturen und 2 Widerstände die z.B. zur Messung der Temperatur genutzt werden können.	58
Abb.24: Detailaufnahme eines Widerstandes bestehend aus einer mäandernden Struktur. Die Leiterbahn besteht aus Gold und ist somit beständig gegenüber Schadstoffen.	58
Abb.25: Effekt der korrosiven Umgebung auf den Glassensor [Quelle: Bellendorf 2010].	60
Abb.26: Oxidationsgrad der Dammaranverbindungen in Dammarharz gemessen mittels gaschromatographischer Massenspektrometrie (GC-MS) als Funktion der Tage der Exposition gegenüber Essigsäure 1%, 75% rF [Quelle: Dahin et al. 2019, S. 24].	61
Abb.27: Wirkung von Essigsäure auf Mastix, gemessen mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA): Kontrolle (dunkelblau) und Mastixlack, der Essigsäure 1%, 75% rF für 4 Wochen ausgesetzt ist (rot). Die Verschiebung des Peaks hin zu höheren Temperaturen von blau über rot bis grün zeigt einen erhöhten Abbau des Harzes an [Quelle: Dahlin et al. 2019, S. 24].	62

Abb.28: Simulation der Materialdicke (links, durchgezogene Linien) und Widerstand (rechts, gestrichelt) von Korrosionssensoren über eine Zeit von 3 Jahren mit einer Korrosionsrate von 1 nm/ Monat für verschiedene Materialdicken. Für die angenommene Korrosionsrate erreichen Standardmaterialien nur eine unzureichende Empfindlichkeit. Durch Reduzierung der Dicke kann die Empfindlichkeit deutlich gesteigert werden. Für geringe Dicken macht sich zunehmend der nichtlineare Effekt im Widerstand aufgrund der 1/x Abhängigkeit bemerkbar.	64
Abb.29: Bestimmung der Korrosionsrate über einen Zeitraum von über 2 Monaten. Im Mittel ergibt sich eine Korrosionsrate von 2,8nm/Tag bei den Bedingungen des Oddy-Tests (45°C, Probe Multiplexplatte, 4cm ³ in 100ml Glasgefäß und Kupfer-Sensor-Element).....	64
Abb.30: Korrosionssensor Generation 1 mit Kupferstruktur.....	65
Abb.31: iAir Kupfer Foliensensor der 2. Generation.	66
Abb.32: Bumptest mit Essigsäure - Das Korrosionssignal reagiert innerhalb eines Tages auf die Essigsäure. Im unteren Bild ist die berechnete Essigsäurekonzentration in mg/m ³ dargestellt. Hierzu wurde davon ausgegangen, dass die eingebrachte Probe innerhalb kurzer Zeit komplett verdunstet und durch die Undichtigkeit der Vitrine gleichmäßig herausdiffundiert. Die Variationen auf dem Korrosionssignal sind Auswirkungen einer unvollständigen Kompensation des Temperatureinflusses.....	67
Abb.33: Verbau des Sensors (2. Generation) im Deckel des Probengefäß.	70
Abb.34: Testaufbau für den Quervergleich klassischer Oddy-Test mit eOddy.....	70
Abb.35: eOddy Versuchsaufbau im Wärmeschrank.	70
Abb.36: eOddy - Accelerated Lifetime Test: Nach einer initialen Phase von ca. 3 Tagen erreichen alle Sensoren einen Anstieg. Während die Sensoren mit den Proben nach 10 Tagen ein Plateau erreichen, ist für den Referenzsensor ohne Probe auch über diese Zeit hinaus ein Anstieg zur beobachten. Zwischen dem 17 und 19 Tag war die Datenaufzeichnung unterbrochen.	71
Abb.37: Quervergleich eOddy-Versuch mit klassischem Oddy-Test. Korrosions- und Referenzflächen der Sensoren in 45x Vergrößerung.....	72
Abb.38: Bestimmung der Korrosionsrate über einen Zeitraum von über 2 Monaten. Im Mittel ergibt sich eine Korrosionsrate von 2,8nm/Tag bei den Bedingungen des Oddy-Tests (45°C, Probe Multiplexplatte, 4cm ³ in 100ml Glasgefäß und Kupfer-Sensor-Element).....	72
Abb.39: iAir Datenlogger mit Kupfer Foliensensor der 2. Generation.	74
Abb.40: Detailaufnahme Materialmix mit u.a. Fett, Filz, Metall und PVC-Platten in der Vitrine von J. Beuys. © VG Bild-Kunst, Bonn 2020	76
Abb.41: Positionierung des Demonstrators und der Passivsammler in der Modellvitrine (J. Beuys) © VG Bild-Kunst, Bonn 2020.	77

Abb.42: Positionierung des Demonstrators und der Passivsammler im Depotschrank © VG Bild-Kunst, Bonn 2020.....	78
Abb.43: Sensorelemente der Datenlogger aus der Beuys-Vitrine (links) und aus dem Ausstellungsraum (rechts). Im Vergleich ist eine deutliche farbliche Veränderung des Sensorelementes aus der Vitrine zu erkennen.	79
Abb.44: Messdaten der 4 Datenlogger aus der Pinakothek der Moderne. Die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen in Ausstellungsraum und Depot sind bereits an den Schwankungen der Temperatur und der rel. Luftfeuchtigkeit zu erkennen. Die Korrosivität in der Vitrine/Depotschrank unterscheiden sich deutlich von der, die in den Räumen gemessen worden ist. Der starke Anstieg der korrodierten Dicken am Ende der Kurven (bzw. die Oszillationen) ist ein Artefakt der erschöpften Batterie kurz vor dem Abschalten der Logger. Anhand der Referenzmessungen wird deutlich, dass dies nur in den letzten Tagen einen Beitrag zu zum Signal leistet. Die un stetigen Signale des Datenloggers Depot Referenz resultieren aus technischen Problemen mit der Batterieversorgung, welche zwischen dem 9. und 14 Tag behoben wurden.	80
Abb.45: Sensorelement der 3. Generation bestehend aus einer Kupferschicht unter 500 nm Dicke. Aufgrund der mechanischen Empfindlichkeit sind diese Sensorelemente in einer Fassung aus Acrylglas (PMMA) gefasst.	83
Abb.46: Widerstandsmessung an den Mustern ohne Prüfgas aufgetragen gegen die gemessene Temperatur. Es ist nur die lineare Temperaturabhängigkeit der Kupferfolie zu erkennen, die aus dem Tagesgang der Raumtemperatur resultiert.	84
Abb.47: Widerstandsmessdaten der Kupferfolie. Die blauen Abschnitte sind ohne, die roten mit einer Beaufschlagung von Prüfgas mit 1,2 ppm Essigsäure. Korrosion kann nur detektiert werden, wenn Gas und hohe Luftfeuchtigkeit vorliegen (vgl. Abb.48).	85
Abb.48: Messdaten für den Stufentest der Daten aus Abb.47.	86

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Als Hauptschädiger definierte Schadstoffe, untergliedert nach Hauptquellen nach Tétreault 2003a, S.26, 31 und Grzywacz 2006, S. 109 f. (Quelle: Spiegel 2012, S. 28).....	7
Tab. 2: Bekannte schadstoffinduzierte Schäden durch Hauptschädiger nach Bear/ Blanks (1985), Brimblecombe (1990), Pietsch (1994), zitiert nach Schieweck (2009), S. 9; mit eigenen Ergänzungen* (Quelle: Spiegel 2012, S. 29).....	8
Tab. 3: Richt-/Grenzwerte für die Luftqualität im musealen Umfeld nach Tétreault [Tétreault 2003a, S. 33], Grzywacz [Grzywacz 2006, S. 109f.] und Hahn [Hahn 2018]......	12
Tab. 4: Beurteilungswerte für Essigsäure [Tétreault 2003, S. 33 / GESTIS Gefahrstoffdatenbank].	41
Tab. 5: Zusammensetzung der drei Glassensoren (Quelle: Bellendorf, P. (2010). Light and glass dosimeters as early warning systems for environmental impact on cultural heritage).....	59
Tab. 6: Gegenüberstellung der Messergebnisse in Vitrine und Depotschrank.....	82

Literaturverzeichnis

- AgBB (Hg.): *Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC und SVOC) aus Bauprodukten*. Umweltbundesamt. (2005). URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/355/dokumente/agbb-bewertungsschema_2015_2.pdf, [Stand: 29.05.2019]
- D. Barschendorff, D. Becker: *Neuronale Netze als Signal- und Musterklassifikation*. In: *Technisches Messen* (1990), 57(11), S. 437-444
- Bellendorf, P.: *Light and glass dosimeters as early warning systems for environmental impact on cultural heritage*. (2010). URL: <https://www.isc.fraunhofer.de/de/arbeitsgebiete/analytik/umweltanalytik.html> [Stand: 13 Mai 2019].
- Bear, Norbert / Blanks, Paul: *Indoor Air Pollution, Effect on Cultural and Historic Materials*. In: *The International Journal of Museum Management and Curatorship* (1985), 4, S. 9-20.
- Blackshaw, Susan M./Daniels, Vincent D.: *The testing of materials for use in storage and display in museums*. In: *The Conservator* 3 (1979), S. 16-19.
- Brimblecombe, Peter: *Review article. The composition of museum atmospheres*. In: *Atmospheric Environment - Part B Urban Atmosphere* 24 (1990), Nr. 1, S. 1-8.

- Byne, Loftus St. George: *The corrosion of shells in cabinets*. In: *Journal of Conchology* (1899), Nr. 9, S. 172-178; S. 253-254.
- Camuffo, Dario/Sturaro, Giovanni/Valentino, Antonio: *Showcases: a really effective mean for protecting artworks?* In: *Thermochimica acta* (2000), Nr. 365, S. 65-77.
- Cassar, M./Martin, G.: *The environmental Performance of Museum Display Cases*. In: Roy, A./Smith, P. (Hg.): *Preventive Conservation: Practice, Theory and Research*. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London 1994.
- H. Heine, A. Jeberien, Oddy Test Reloaded: Standardized Test Equipment and Evaluation Methods for Accelerated Corrosion Testing. *Studies in Conservation*, 63 (2018) p. 362-365.
- DIN EN ISO15999: Erhaltung des kulturellen Erbes. Leitlinien für die Handhabung von Umweltbedingungen-Empfehlungen für Schauvittrinen, die zur Ausstellung und Erhaltung des kulturellen Erbes verwendet werden, Berlin: Beuth, 2009.
- DIN ISO 16000-6: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS/FID, Berlin: Beuth, 2004.
- DIN EN ISO 16000-9: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Emissionsprüfkammer-Verfahren, Berlin: Beuth, 2006.
- DIN EN ISO 16000-10: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 10: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Emissionsprüfzellen-Verfahren, Berlin: Beuth, 2006.
- DIN EN ISO 16000-11: Innenraumluftverunreinigungen - Teil 11: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke. Berlin: Beuth, 2006.
- Drewello, Rainer: *Erfolg und Misserfolg – Das heikle Thema Prävention: Beitrag zur Tagung Schadstoffvermeidung im Museum*. URL: http://193.175.110.9/hornemann/german/epubl_tagungen5.php [Stand 17-03-2008].
- Drewello, Rainer/Ulmann, Arnulf von/Drewello, Ursula: *Schadstoffe im Museum*. In: *Museum Aktuell* (2002), Nr. 87, S. 3711–3715.
- ECA: *Indoor air quality and its impact on man. Total volatile organic compounds (TVOC) in indoor air quality investigations*, Luxemburg: Office for Official Publications of the European Communities (1997), Report 19.
- Green, Laura R./Thickett, David: *Testing materials for use in the storage and display of antiquities: A revised methodology*. In: *Studies in Conservation* 40 (1995), Nr. 3, S. 145–152.

- Grzywacz, Cecily M.: *Monitoring for Gaseous Pollutants in Museum Environments*. Los Angeles, Calif.: Getty Trust Publications, 2006.
- Grzywacz, Cecily M./Tennent, Norman H.: *Pollutant monitoring in storage and display cabinets: Carbonyl pollutant levels in relation to artifact deterioration*. In: Ashok Roy/Perry Smith (Hg.): *Preventive conservation: Practice, theory and research. Preprints of the contributions to the Ottawa Congress, 12 - 16 September 1994*, London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC), 1994, S. 164-175.
- Hahn (Hrsg.): BEMMA-Bewertungsschema: Bewertung von Emissionen aus Materialien für Museums-Ausstattungen. URL: <http://www.hahnpure.de/bemba-bewertungsschema/> [Stand 04-03-2018]
- Hatchfield, Pamela B.: *Pollutants in the museum environment: Practical strategies for problem solving in design, exhibition and storage*, 1. Aufl., London: Archetype-Publications Ltd., 2002.
- Koller, Manfred: *Learning from the history of preventive conservation*, in: *Preventive Conservation, Practice, Theory and Research, Preprints of the Contributions to the Ottawa Congress, 12-16 September 1994*. London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC), 1994.
- Krause C., Chutsch M., Henke M., Huber M., Kliem C., Leiske M., Mailahn M., Schulz C., Schwarz E., Seifert B.: *Umwelt-Survey, Band III c, Wohn-Innenraum: Raumluft. Deskription flüchtiger organischer Verbindungen in der Raumluft der Bundesrepublik Deutschland 1985/86*. Berlin: Reimer Verlag 1991.
- Koller, Manfred: *Learning from the history of preventive conservation*, in: *Preventive Conservation, Practice, Theory and Research, Preprints of the Contributions to the Ottawa Congress, 12-16 September 1994*. London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC), 1994.
- Miles, Catherine E.: *Wood coatings for display and storage cases*. In: *Studies in conservation*, 31 (1986), Nr. 3, S. 114-124.
- Nockert, Margareat./Wadsten, Tommy: *Storage of archaeological textile finds in sealed boxes*. In: *Studies in conservation*, 23 (1978), Nr. 1, S. 38-41.
- Oddy, Andrew W.: *An unsuspected danger in display*. In: *Museums Journal*, 73 (1973), S. 27–28.
- Oddy, Andrew W.: *The corrosion of metals on display*. In: *Conservation in archaeology and the applied arts. Preprints of the contributions to the Stockholm Congress, 2-6 June 1975*, London: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (IIC), 1975, S. 235-237.

- Padfield, Tim/ Erhardt, David/ Hopwood, Walter: 'Trouble in Store'. in: Brommelle, N.S. / Thomson, Garry (Hg.): Science and Technology in the service of Conservation, Preprints of the Washington D.C. Congress of the International Institute for Conservation, 1982, 24–27.
- Pietsch, Annik: Vitrinenwerkstoffe und ihre Gefahren für Museumsobjekte. In: Biermann, A. W. (Hg) Der Ausstellungsraum im Ausstellungsraum – Moderne Vitrintechnik für Museen, Schriftenreihe des Rheinischen Museumsamtes, 59 (1994), S. 32-44.
- Raffael, Edmone: *Volatile organic compounds and formaldehyde in nature, wood and wood based panels*. In: *Holz als Roh- und Werkstoff*, 64 (2006), Nr. 2, S. 144-149.
- Rathgen: Die Konservierung von Altertumsfunden, Berlin, 1905, S. 50-53
- Ryhl-Svendsen, Morten : *A review of methods for testing construction materials, housing materials, etc. before use near museum or archival objects*. URL: <http://iaq.dk/papers/tests.htm>, [Stand: 2008-01-10].
- Schieweck, Alexandra/Salthammer, Tunga: *Schadstoffe in Museen, Bibliotheken und Archiven: Raumluft – Baustoffe – Exponate*, 1. Aufl. Braunschweig: Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Inst., 2006.
- Schieweck, Alexandra: Airborne pollution in museum showcases – material emission, influences, impact on artwork, Diss., Hochschule für Bildende Künste Dresden, 2009
- Schieweck, Alexandra: *Airborne pollution in museum showcases – material emission, influences, impact on artwork*, Diss., Hochschule für Bildende Künste Dresden, 2009.
- Elise Spiegel: *Emissionen im Museum - Ein Gütezeichen für Ausstellungsmaterialien und Vitrinen als mögliches Instrument zur Schadstoffbegrenzung*, Eul Verlag, Lohmar– Köln 2012.
- Elise Spiegel: Empirical study: The current situation and management of indoor air pollution (IAQ) in European collections. URL: http://www.memori-project.eu/uploads/media/MEMORI_Survey_Report.pdf [Stand: 1.09.2013] 2011.
- Spiegel, Elise: *Emissionen im Museum – Eine empirische Studie zur aktuellen Situation und zum Umgang mit Schadstoffen in deutschen Sammlungen*. In: Drewello, Rainer (Hg.): *Restaurierungswissenschaften – Beiträge zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut*, Vol. 1., University of Bamberg Press (UBP), Bamberg, 2009. URL: <http://www.opus-bayern.de/uni-bamberg/volltexte/2009/195/>, [Stand: 18.03. 2010].
- Tétreault, Jean: *Display Materials: The Good, The Bad, And The Ugly*. In: Sage, J. (Hg.): *Proceedings of the Conference of the Scottish Society for Conservation and Restoration (SSCR): Exhibitions and Conservation, Edinburgh, England, 22. April 1994*, Edinburgh: SSCR, 1994, S. 79-87.
- *Tétreault, J./ Sirois, J./ Stamatopoulou, E.: Studies of Lead Corrosion in Acetic Acid Environments. Studies in Conservation (1998), S.17-32.*

- *Tétreault, Jean: Airborne pollutants in museums, galleries, and archives: Risk assessment, control strategies, and preservation management*, Ottawa: Canadian Conservation Institute (CCI), 2003a.
- Tétreault, Jean: Guidelines for pollution concentrations in museums, 2003b, URL: [Stand: 2005-22-02].
- Thomson, Gerry: Air pollution. A review for Conservation Chemists. In: *Studies in Conservation* (1985) Nr. 10, S. 147-167.
- Thomson, Gerry: *The museum environment*. Butterworths series in conservation and museology, 1. Aufl., London 1977, 2. Aufl., Oxford: Butterworth-Heinemann, 1986.

7. Anhang

Anhang 1: Überblick der analysierten am Markt erhältlichen VOC-Sensoren (Stand 09/2018)

Hersteller	Type	Zielgase	Mess- prinzip	Bauform	# ¹²	Ausgangs signal	Bau- größe ¹³
Winsen	ZE08-CH2O	HCHO	EC	PCB	1	Digital	C
Winsen	GM502B	VOC	MOX	SMD	1	Analog	A
Winsen	WSP2110	AQ/HCHO	MOX	THT	1	Analog	B
Dart	Unbekannt	HCHO	EC	PCB/SMD	1	Analog	C
Dart (Prosense Techn. China)	WZ-S	HCHO	EC	PCB	1	Digital	C
UST	TripleSensor®	AQ	MOX	SMD	3	Analog	A
Nemoto	NE4-HCHO-S	HCHO	EC	4S	1	Analog	C
Nemoto	NE4-NO2	NO2	EC	4S	1	Analog	C
Figaro	TGS8100	AQ	MOX	SMD	1	Analog	A
Figaro	TGS5042	CO	EC	THT	1	Analog	B
Figaro	TGS2600	AQ	MOX	THT	1	Analog	B
Figaro	TGS2602	VOC	MOX	THT	1	Analog	B
Figaro	TGS261X	brennbare Gase	MOX	THT	1	Analog	B
Figaro	TGS681X	brennbare Gase	MOX	THT	1	Analog	B
SGX	MICS-VZ-89TE	VOC, CO2	MOX	SMD	2	Digital	B
SGX	MICS-6814	NH3, CO, NO2	MOX	SMD	3	Analog	B
SGX	MICS-5524	Red. Gase	MOX	SMD	1	Analog	B
SGX	MICS-2714	Ox. Gase	MOX	SMD	1	Analog	B
SGX	MICS-4514	Ox + Red. Gase	MOX	SMD	2	Analog	B
SGX	MICS-5914	NH3	MOX	SMD	1	Analog	B
EC-Sense	ES1-AG1	VOC	EC	ES1	1	Analog	B

¹² Anzahl Sensorelemente

¹³ Größte Abmessung A: kleiner 5mm, B < 10mm, C > 10mm

Für die Feldtests ausgewählte Sensoren sind farblich hervorgehoben

EC-Sense	ES1-HCHO	VOC/HCHO	EC	ES1	1	Analog	B
Bosch	BME680	AQ	MOX	SMD	1	Digital	A
AMS	AS-MLV-p2	AQ	MOX	PCB/SMD	1	Analog	C
AMS	CCS801	AQ	MOX	SMD	1	Analog	A
AMS	CCS811	AQ	MOX	SMD	1	Digital	A
AMS	iAM	AQ	MOX	USB-Stick	1	Digital	C
AMS	iAQ-Core C	AQ	MOX	PCB	1	Digital	C
AMS	iAQ-Core p	AQ	MOX	PCB	1	Digital	C
Sensirion	SGP30	AQ	MOX	SMD	4	Digital	A
Sensirion	SGPC3	AQ	MOX	SMD	4	Digital	A
Sensirion	SVM30	AQ	MOX	SMD	4	Digital	A
Alphasense	MMO-VOC	VOC	MOX	THT	1	Analog	B
Alphasense	MMO-H2S	H2S	MOX	THT	1	Analog	B
Alphasense	MMO-CO	CO	MOX	THT	1	Analog	B

Anhang 2: Zusammenfassung der Anforderungen der Museumspartner an die iAIR-Lösung

	iAIR Vitrine	eOddy Test
Ia Anwendungsfälle	<ul style="list-style-type: none"> - Überwachung der Vitrinen im Regelbetrieb - Ermittlung von Interventionswerten - Überprüfung von Maßnahmen zur Verbesserung der Ausstellungsbedingungen - Dokumentation „konservatorischer“ Qualität ggü. Leihgebern und Versicherungen 	<ul style="list-style-type: none"> - Schneller Test von kritischen Materialien im Rahmen von Sonderausstellungen (max. 1 Woche Laufzeit des Tests als Anforderung) - Digitale Dokumentation / Objektivierbarkeit von Testergebnisse durch quantitative Ergebnisse - Ggfs. Verpflichtung von Vitrinen- und Materialherstellern zum Selbsttest bei Ausschreibungen - Ziel wäre die Schaffung eines de-Facto Standards, um eine Vergleichbarkeit über Häuser hinweg zu ermöglichen - Durchführung sollte sowohl durch die Häuser selbst als auch durch externe, spezialisierte Analytiklabore erfolgen können
Ib Selektivität und Sensibilität der Messwerte	<ul style="list-style-type: none"> - Sensible Messung des korrosiven Potentials (als Summe) ausreichend als zentraler Indikator - Ausweis von Werten zu den Hauptschädiger (-klassen) wie organische Säuren, Aldehyde jedoch wünschenswert – falls darstellbar - Darstellung von Temperatur und Luftfeuchte wichtig, um Schlüsse zu Ursachen der VOC-Belastung zu ziehen - Auswertung sollte in engen Intervallen erfolgen 	<ul style="list-style-type: none"> - Korrosionswirkung unter Oddy-Bedingungen (Temperatur & Luftfeuchtigkeit) - Indikatormaterialien sollten ähnlich sensibel wie im klassischen Oddy-Test sein, müssen aber nicht zwingend die gleichen sein; z.B. könnte Blei (aufgrund der Schwierigkeiten bei der Beschichtung) ggfs. auch durch alternative Materialien wie Zinn ersetzt werden
Ic Darstellung der Messwerte	<ul style="list-style-type: none"> - Gewünschte Auswertungssichten sind <ul style="list-style-type: none"> - Simple Darstellung einer Korrosions-Kurve & der Klimaparameter (Temperatur & Luftfeuchtigkeit) - Möglichkeit, auf die detaillierten Primärdaten zurückzugreifen - Schwellenwerte sollten individuell definiert werden können und eine Frühwarnung auslösen - Ampelsichten sind zu generisch und führen evtl. zu falschem Sicherheitsempfinden - Die Software sollte auch erlauben, eine Beschreibung von Vitrinen, Umgebungsbedingungen und Objektdaten zu ergänzen (z.B. Vitrinenabmessung, Filter, Klimatisierung, Reinigungszyklen) vorzunehmen - Ein Häuser-übergreifender Austausch von Daten im Sinne eines lernenden Systems wäre wünschenswert, jedoch schwer darstellbar (→ sehr individuelle Bedingungen, die eine Vergleichbarkeit erschweren) 	<ul style="list-style-type: none"> - Analog iAIR-Vitrine jedoch ohne Frühwarnsystem / Einstellung von Grenzwerten - Auslese muss nicht in engen Intervallen erfolgen, es sollten jedoch indikative Aussagen auch schon während der Testlaufzeit möglich sein (z.B. für Abbruch des Tests bei sehr kritischen Substanzen) - Häuser-übergreifender Austausch von Daten auf einer mehr objektivierten Basis sehr sinnvoll, ggfs. Aufbau einer Testdatenbank mit Zugriff für alle Anwender

-
- Nicht alle Informationen können frei geteilt werden (Risiko der Verzerrung von Ausschreibungen, Öffentlichkeit)

Id Package & Verbau

- Sensor sollte über eigene Stromversorgung verfügen, um eine kontinuierliche Messung in engen Intervallen zu ermöglichen
 - Standzeiten sollten im Fall einer wenig schadstoffbelasteten Vitrinen im Gleichklang mit den Reinigungszyklen sein (ca. 1-1,5 Jahre); bei Vitrinen mit hoher Belastung ist auch eine kürzere Lebensdauer des Sensors akzeptabel
 - Das Design des Sensors sollte unauffällig und „zeitlos“ sein, um optisch möglichst wenig zu stören
 - Positionierung des Sensors kann entweder über bestehende Schächte oder ggfs. kleine Bohrungen erfolgen
 - Ggfs. ist auch eine Positionierung nah am Exponat notwendig, um noch genauere Messwerte zur Belastung des Exponats zu erhalten
- Vorgabe eines standardisierten Aufbaus (analog Standardisierung klassischer Oddy-Test)
 - Bereitstellung eines „Starter-Kits“ zum Selbsttest für Anwender inklusive Ofen und Verbrauchsmaterialien

Ie Zielkosten & Stückzahlen

- Die Zielkosten pro Sensor sollten 100 € nicht überschreiten, falls eine flächendeckende Ausstattung aller Vitrinen in einem großen Haus erfolgen soll
 - Ggfs. könnten aber auch weniger Sensoren eingesetzt werden (zum Beispiel die Hälfte aller Vitrinen) mit Fokus auf die Vitrinen, die aufgrund Vorwissen, Objekte und Umgebungsbedingungen als besonders gefährdet eingeschätzt werden
- Zielkosten pro Beprobung sollten 350 € nicht überschreiten
-