

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Lehrstuhl für Messsystem- und Sensortechnik

Miniaturisiertes Infrarot-Spektrometer zur Online-Ölzustandsüberwachung in Offshore-Windkraftgetrieben

Benjamin R. Wiesent

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. P. Lugli, Ph. D.
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. A. W. Koch
2. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. B. Wolf

Die Dissertation wurde am 22.11.2012 bei der
Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik am 27.04.2013 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	2
1.2	Zielsetzung	5
1.3	Gliederung der Arbeit	6
2	Grundlagen	9
2.1	Ölzusammensetzung und -alterung	10
2.1.1	Mineralische Grundöle	12
2.1.2	Synthetische Grundöle	13
2.1.3	Additivierung	15
2.1.4	Alterungsmechanismen	20
2.1.5	Ölanalyse im Labor	25
2.2	Stand der Technik-Ölsensoren	27
2.2.1	Nicht IR-basierte Ölzustandssensorik	27
2.2.2	IR-basierte Ölzustandssensorik	28
2.3	IR-Spektroskopie an Ölen	30
2.3.1	Allgemeine Grundlagen	31
2.3.2	Strahlungsabsorption in Fluiden	32
2.3.3	Messen von Spektren	34
2.3.4	Leistungsmerkmale von Spektrometern	39
2.3.5	Bestimmbare Öl-Qualitätsparameter	42
2.4	Untersuchte Ölsensor-Konzepte	42
2.4.1	Nicht-dispersive IR-Sensorik	42
2.4.2	Miniaturisierte IR-Spektralapparate	43
3	Quantitative Spektrenauswertung	53
3.1	Mathematische Auswerteverfahren	54
3.1.1	Datenvorverarbeitungsmethoden	54
3.1.2	Hauptkomponentenanalyse (PCA)	62
3.1.3	Multivariate Regressionsmethoden	63
3.1.4	Modellbildung	68
3.1.5	Güteparameter	71
3.1.6	Genetischer Algorithmus	74

3.2	Analyse real gealterter Windgetriebeöle basierend auf FTIR-Spektren	76
3.2.1	Struktur der analysierten Datensätze	76
3.2.2	Ermittlung relevanter Ölqualitätsparameter pro Öltyp	78
3.2.3	Einfluss verschiedener Datenvorverarbeitungsmethoden	87
3.2.4	Vergleich linearer und nicht-linearer Auswertverfahren	90
3.2.5	Der NIR-Spektralbereich	91
3.3	Grenzen nicht-dispersiver IR-Sensorik	92
3.3.1	Algorithmus zur Bestimmung idealer Bandpassanordnungen	94
3.3.2	Grenzen des Verfahrens	96
3.4	Grenzen miniaturisierter IR-Spektrometer	99
3.4.1	Begrenzte spektrale Bandbreite und Auflösung	100
3.4.2	Signal-Rausch-Verhältnis	103
4	Miniaturisiertes LVF IR-Spektrometer	107
4.1	Kernkomponenten	107
4.1.1	Linear variable Filter	107
4.1.2	Pyroelektrische Detektoren	112
4.1.3	Strahlungsquelle	116
4.2	Das scannende LVF-Spektrometer	121
4.3	Das statische LVF-Spektrometer	122
5	Messergebnisse und Analyse	125
5.1	Charakterisierung des statischen LVF-Spektrometers	125
5.1.1	Optimierung von Betriebsparametern	125
5.1.2	IR-Quelle und Zeilendetektor	130
5.1.3	Vibrationsempfindlichkeit	131
5.1.4	Temperatureffekte	133
5.1.5	Stabilitätsuntersuchungen	136
5.2	Messung ausgewählter Windgetriebeöle	137
5.2.1	MIR-Messergebnisse	138
5.2.2	NIR-Messergebnisse	142
5.3	Quantitative Analyse real gealterter Windgetriebeöle im MIR	144
5.3.1	Referenzmodelle auf Basis von FTIR-Spektren	144
5.3.2	Modellgüten auf Basis von LVF-Spektren	150
5.3.3	Vergleich mit FTIR-Referenzmodellen	162
5.3.4	Temperaturkorrektur von LVF-Spektren	166
6	Weiterführende Untersuchungen	173
6.1	Prüfstandsinstallationen	173
6.2	Einsatz in der medizinischen Diagnostik	176
7	Zusammenfassung und Ausblick	181

Abkürzungsverzeichnis	186
Literaturverzeichnis	189
Verwendete Literatur	189
Eigene Veröffentlichungen	204
Studentische Arbeiten	206

1 Einleitung

Die Entwicklung von Ölzustandssensoren ist Gegenstand der Forschung seit den späten 1980er Jahren [151]. Zahlreiche Arbeiten befassen sich mit der Entwicklung und Anwendung von Ölzustandssensoren, z.B. im Bereich der Hydrauliköle [15, 30, 149], Motorenöle [53, 108, 150, 165, 166] und Schmierfette [90]. Grundsätzlich wird dabei zwischen Messsystemen, welche nur einen Ölqualitätsparameter erfassen, und sogenannten Multi-Parameter basierten Ölsensoren unterschieden. Eine aussagekräftige Beurteilung der Schmierölqualität und damit des Maschinenzustandes ist nur durch die konsequente Betrachtung mehrerer Ölqualitätsparameter (Multi-Parameter-Ansatz) zu erreichen [12, 73]. Dies ist zum einen durch eine stetige Beprobung der zu überwachenden Maschine mit nachfolgender Analyse in einem spezialisierten Ölanalyse-Labor, oder durch den Einsatz von Vor-Ort-, bzw. On-Line-Sensorik möglich [66]. Jeder dieser Ansätze weist dabei spezifische Vor- und Nachteile auf. Die Laboranalyse ist ein bewährtes Mittel, welches eine Vielzahl aussagekräftiger chemischer und physikalischer Tests abbildet, die sowohl in mehreren DIN- [61, 83, 127], als auch ASTM-Normen [28, 43, 58, 64, 84, 118, 136, 168] festgehalten sind. Durch die immer größer werdende Anforderung an Effizienz und Verfügbarkeit in nahezu allen Branchen ist ein starker Trend hin zu Online-, bzw. Vor-Ort-Sensorik zu erkennen. Die dabei eingesetzten Sensoriken basieren oftmals auf dem Prinzip der elektrischen Leitfähigkeit oder der Dielektrizitätskonstante und bilden lediglich ein Summensignal physikalischer Messgrößen ab, welches nur indirekt an den chemischen Verschleiß des Öls gekoppelt ist [147]. In mehreren Artikeln [9, 105] wurde ein Multi-Parameter basiertes Messsystem vorgestellt, welches aus jeweils an die Applikation und den Öltyp angepassten Einzel-Parameter-Sensoren besteht. Solche Systeme sind groß, komplex und auch bei höheren Stückzahlen nur geringfügig skalierbar. Der Einsatz einer Multi-Parameter-Sensorik jedoch notwendig, um eine aussagekräftige Bewertung des Ölzustands zu erhalten. Ein Multi-Parameter-Sensor, welcher universell einsetzbar und skalierbar ist und die drei entscheidenden Ölalterungsmechanismen – Grundölabbau, Additivabbau und Verunreinigung – mit einer Sensorik erfassen kann, ist Inhalt dieser Dissertation.

1.1 Motivation

Das fokussierte Einsatzgebiet des hier entwickelten Ölzustandssensors liegt in erster Linie in der Überwachung von Offshore Windkraftgetrieben. Unsere Zeit ist geprägt von der zunehmenden Verknappung und Verteuerung von Erdöl und Erdölprodukten. Der verstärkte Einsatz regenerativer Energiequellen und die Reduzierung fossiler und nuklearer Energieträger für die Erzeugung elektrischen Stroms fördert den Ausbau der Windenergie sowohl an Land als auch auf See in Offshore-Windenergieparks [110]. Der Windenergiesektor repräsentiert dabei die global am stärksten wachsende, erneuerbare Energiequelle mit einem durchschnittlichen jährlichen Wachstum von 30 % [121, 162]. Offshore Windenergieanlagen (WEAs) sind nur an wenigen Tagen im Jahr, je nach Wind- und Wetterlage zugänglich. Dies führt zu einer reduzierten Verfügbarkeit, speziell bei Offshore WEAs und erschwert bzw. verzögert Wartungs- und Reparaturarbeiten. Im Wissenschaftlichen Mess- und Evaluierungsprogramm (WMEP) wurden in der Periode von 1989–2006 Betriebs-, Reparatur- und Fehlerberichte von über 1500 WEAs gesammelt und ausgewertet [74]. Eine statistische Auswertung dieser repräsentativen Datenbasis enthüllte für WEAs mit einer Leistung von mehr als 1 MW eine jährliche Fehlerhäufigkeit von 0,25 bei einer gleichzeitig hohen Ausfallzeit von durchschnittlich 6 Tagen pro Fehler [65].

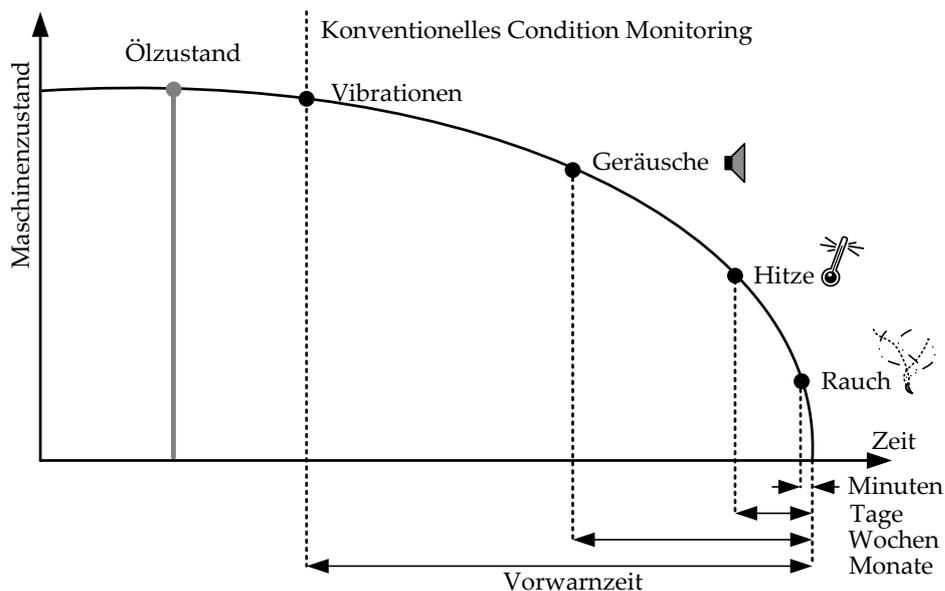


Abbildung 1.1 Vorwarnzeit verschiedener Condition Monitoring Methoden nach [119].

Dabei wird erwartet, dass für Getriebebeschäden im Offshore Bereich mit deutlich höheren Ausfallzeiten und damit verbundenen ökonomischen Folgen zu

rechnen ist [8]. Damit stellt das Getriebe ein Kernproblem für Offshore WEAs dar, welches durch kontinuierliche Zustandsüberwachung (Online Condition Monitoring) in ihrer ökonomischen Auswirkung stark entschärft werden kann. Zur Online-Überwachung von Getrieben stehen eine Vielzahl von Sensoriken zur Verfügung. Dabei gebräuchliche Messprinzipien basieren auf Vibration [10, 144], Körperschall [154], Strom- und Spannungsverlauf am Generator [125] und dem Ölzustand [10]. Diese Sensoriken können anhand ihrer Komplexität, Kosten und dem Zeitpunkt der Schadenserkenkung kategorisiert werden.

Gerade bei Offshore WEAs entscheidet der Zeitpunkt der Schadenserkenkung oftmals über den erfolgreichen und wirtschaftlichen Betrieb der Anlage. Der aktuell in WEA-Getrieben am häufigsten eingesetzte Typ von Sensoren ist der Verschleißpartikelzähler, welcher aber zugleich eine Sonderrolle unter den Ölsensoren einnimmt, da er keinen direkten Ölqualitätsparameter erfasst und erst dann anspricht, wenn sich das Getriebe bereits im Zustand der Mischreibung befindet. Eine Kernmotivation dieser Arbeit ist, dass bis zum heutigen Tag keine aussagekräftige Ölzustandssensorik für industrielle Großgetriebe am Markt verfügbar ist. Die sich aus dem Einsatz eines Online-Ölzustandssensors ergebenden Vorteile für den Betrieb einer WEA lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Fehlererkennung in sehr frühem Stadium
- Erhöhung der Lebensdauer des Getriebes
- Vorbeugung von Maschinenschäden
- Strategische Planbarkeit von Ölwechsel- und Wartungsarbeiten
- Reduktion von Maschinenstillstandszeiten und Wartungskosten
- Einsparung von Öl- und Entsorgungskosten durch verlängerte Einsatzdauer
- Umweltschutz und verantwortungsvoller Umgang mit Ressourcen

Ein für die Ölzustandsanalytik und daher für einen Multi-Parameter-Sensor sehr vielversprechendes optisches Verfahren stellt die IR¹-Spektroskopie dar [20, 147, 158]. Im infraroten Strahlungsbereich – genau gesagt bei Wellenlängen zwischen 2,5 μm bis 50 μm – absorbieren Moleküle auf für sie eindeutige und jeweils charakteristische Weise Strahlung. Dadurch wird es möglich, qualitativ festzustellen, welche Molekülarten im Öl vorhanden sind und gleichzeitig deren Konzentration quantitativ zu erfassen. Diese sehr selektive, optische Methode wird in der Laboranalytik von Ölen seit längerem mit großem Erfolg eingesetzt [23, 49, 61, 71, 151]. Die dabei verwendete IR-Fourierspektrometrie, besser

¹Infrarot

1 Einleitung

bekannt als FTIR-Spektrometrie (Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie) ermöglicht die Erfassung eines vollständigen Spektrums über einen weiten Spektralbereich bei gleichzeitig hoher spektraler Auflösung, geringer Messzeit und hohem Signal-Rausch-Verhältnis (SNR²) [5]. Damit können alle im abgedeckten Spektralbereich absorbierenden Molekülspezies erfasst und in einer anschließenden Auswertung quantifiziert werden.

Um dieses Messprinzip in ein Sensorkonzept zu überführen, stehen die beiden Verfahren dispersiv und nicht-dispersiv zur Verfügung. Nicht-dispersive-(ND-)Verfahren betrachten dabei nur einzelne, für den jeweiligen Öltyp und Ölqualitätsparameter charakteristische, Absorptionsbanden im IR-Spektrum. Sie bilden somit die Gruppe der IR-Ölzustandssensoren mit der geringeren Komplexität, weisen aber zugleich einige entscheidende Nachteile auf. Mit ND-Verfahren können die Ölqualitätsparameter Wasser, Ruß, Nitration und Oxidation bestimmt werden, welche an spezifischen, isolierten Banden messbar sind. Diese Ölqualitätsparameter erlauben nur in wenigen Ausnahmefällen, wie z.B. bei mineralischen Motorölen, eine aussagekräftige Bewertung des Ölzustandes und bilden somit keinen universell nutzbaren Ölzustandssensor. Die drei grundlegenden Ölalterungsmechanismen Grundölabbau, Additivabbau und Fremdstoffkontamination können nicht mit hinreichender Genauigkeit und Trennschärfe erfasst werden. Durch die geringe Komplexität und damit verbundenen Kosten wurden jedoch verschiedene ND basierte Ölzustandssensoren entwickelt, sowohl in ATR³ (Abgeschwächte Totalreflexion) [36] als auch in Transmission [99].

Ein genereller Ansatz basiert auf der Anwendung dispersiver Verfahren. Dieses Verfahren zeichnet einen Teil des IR-Spektrums auf und erlaubt damit die gleichzeitige Erfassung mehrerer im IR-Spektrum bestimmbarer Ölqualitätsparameter. Damit stellt es eine Erweiterung des nicht-dispersiven-Verfahrens dar und ermöglicht die Erfassung von komplexeren Ölqualitätsparametern wie etwa der TAN⁴ (Neutralisationszahl) oder des Additivabbaus, welche nicht auf eine einzelne, isolierte Bande zurückzuführen sind. Die Herausforderung für den Online-Einsatz besteht in der Wahl der Kombination von Spektralapparat und Detektor. Diese muss zum einen robust, kompakt, kostengünstig und gut skalierbar sein und zum anderen die Erfassung eines IR-Spektrums mit ausreichender Bandbreite und spektraler Auflösung ermöglichen, um aus dem erfassten IR-Spektrum in für die Online-Zustandsüberwachung ausreichender Genauigkeit, die drei entscheidenden Ölalterungsmechanismen messen zu können. Ein Konzept eines IR-basierten Ölzustandssensors, basierend auf einem linear variablen Filter (LVF) als dispersivem Element, wurde in der Vorgängerarbeit [147] vorgestellt.

²signal to noise ratio

³Attenuated Total Reflection

⁴Total Acid Number

1.2 Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist es, einen Ölzustandssensor zur Online-Überwachung von Offshore Windkraftgetrieben zu entwickeln, welcher folgenden Kriterien entspricht:

- Bestimmung des Ölzustandes anhand IR-basierter Messtechnik
- Bewertung des Ölzustandes anhand mehrerer relevanter Ölqualitätsparameter (Multiparameter-basierte Bewertung)
- Universelle Einsetzbarkeit des Ölzustandssensors für eine große Vielzahl von Ölen
- Eignung für harte Umweltbedingungen in industrieller Umgebung
- Kosteneffizienz und Skalierbarkeit

Dazu wird ein neuartiges ND-basiertes Sensorkonzept untersucht, welches die bisherigen methodischen Schwachstellen weitestgehend eliminiert. Ein universell einsetzbares miniaturisiertes IR-Spektrometer – basierend auf einem LVF und einem pyroelektrischen Zeilendetektor – wird entwickelt und in ausführlichen Labor- und Prüfstandversuchen evaluiert.

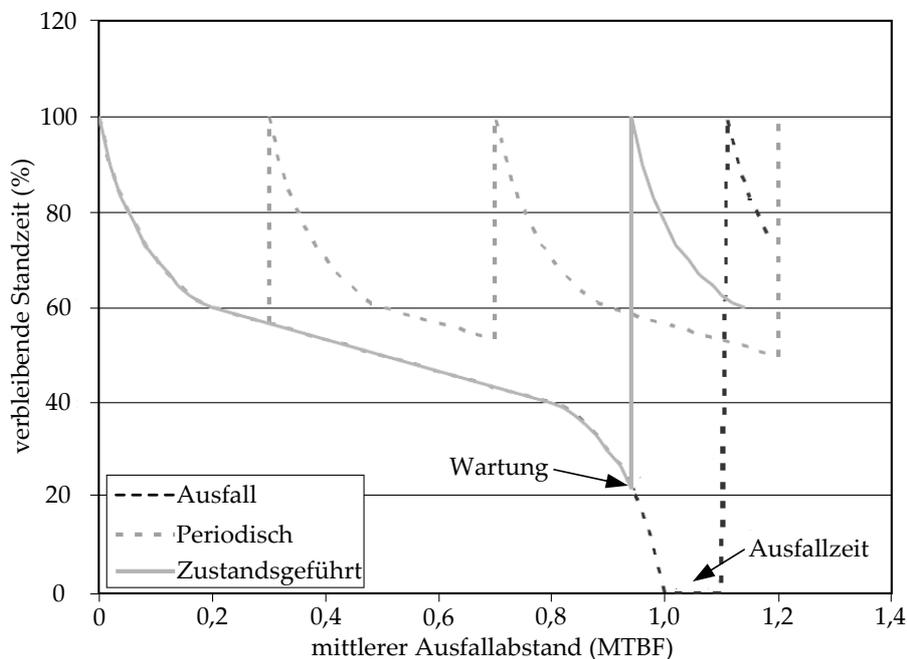


Abbildung 1.2 Drei verschiedene Wartungsstrategien nach [24].

1 Einleitung

Aktuell werden hauptsächlich zwei Wartungsstrategien angewendet: die periodische Wartung und die Wartung nach Ausfall der Maschine. Beide Strategien weisen jedoch gravierende Nachteile auf. Bei der periodischen Wartung wird nach einem bestimmten, vorher definierten, zeitlichen Plan gewartet. In vielen Fällen wird dieses Wartungsintervall unnötig kurz gewählt, um die Anlagenverfügbarkeit möglichst hoch zu halten, was aber zu einer nicht optimalen Nutzung von Betriebsmitteln führt. Häufig wird dabei das Getriebeöl frühzeitig, noch vor dem Ende seiner Standzeit, gewechselt, was mit einem nicht unerheblichen finanziellen Aufwand verbunden ist. So ist z. B. für die Ölfüllung des Renk-Windkraftgetriebes M5000 für Areva Wind von etwa 1000l mit Ölkosten von etwa 10 000 € zu rechnen. Jedoch führt diese Wartungsstrategie zu einer erhöhten Lebensdauer der Komponenten, welche den gesteigerten Wartungsaufwand kompensieren. Wenn die Wartung der WEAs erst nach dem Ausfall der Maschine stattfindet, werden zwar die Kosten für die kontinuierliche Wartung eingespart, jedoch kommt es dabei zu langen Ausfallzeiten und damit verbundenen, teils erheblichen Produktionsausfällen. Gerade bei Offshore-WEAs ist durch den deutlich erhöhten Wartungsaufwand nicht mit einer solchen Strategie zu rechnen. Mit dem entwickelten Ölzustandssensor wird die sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvollste Strategie, die zustandsgeführte Wartung, möglich. Dabei wird durch die Senkung des Ölverbrauchs und die Erhöhung der Lebensdauer von Getrieben und Anlagen insbesondere die Anforderung der Nachhaltigkeit erfüllt.

1.3 Gliederung der Arbeit

Kapitel 2 gibt einen Einblick in die für diese Arbeit wichtigen Grundlagen und Zusammenhänge der Ölzusammensetzung und -alterung. Dabei werden die Zusammensetzung und die Alterungsmechanismen der im Weiteren untersuchten Windgetriebeöle erläutert. Die Einführung in die IR-Spektroskopie erklärt die relevanten Beziehungen des zu Grunde liegenden Messprinzips. Es wird ein Überblick über den Stand der Technik bei Ölzustandssensoren gegeben und die Grundlagen IR-spektroskopischer Verfahren bezogen auf die Ölzustandsanalyse erklärt.

Kapitel 3 behandelt die wesentlichen Aspekte der quantitativen Spektrenauswertung und der untersuchten Spektralapparate. Es werden verschiedene mathematische Methoden der multivariaten Modellbildung basierend auf IR-Spektren im nahen (NIR) und mittleren (MIR) IR-Spektralbereich vorgestellt und deren Modellgüten gegenübergestellt. Diese Methoden werden dabei auf IR-Spektren der drei näher untersuchten Windgetriebeöle (Modellöle) angewendet. Dabei wird die Frage geklärt, welcher Ölzustandsparameter für den jeweiligen Öltyp aussagekräftig und mit welcher Güte aus dem IR-Spektrum bestimmbar

ist. Im nächsten Schritt wird der Einfluss der spektralen Auflösung, der Bandbreite und des Signal-Rausch-Verhältnisses und deren Bedeutung auf die untersuchten Spektralapparate näher beleuchtet. Anschließend wird ein Optimierungsansatz für ND-Verfahren präsentiert, welcher die Bestimmung komplexerer Ölqualitätsparameter, wie der TAN und des Additivabbaus ermöglicht und für einen größeren Kreis von Ölen verwendet werden kann. Schließlich werden die Grenzen miniaturisierter IR-Spektrometer aufgezeigt und daraus die Entscheidung für die weitere Entwicklung des statischen LVF-Spektrometers dargelegt.

Dessen Aufbau und Funktionsweise wird in Kapitel 4 näher beleuchtet. Hier werden alle nötigen Einzelkomponenten, deren genaue Charakterisierung und Optimierung besprochen. Die Wahl optimaler Betriebsparameter und ausführliche Experimente zur Bestimmung der Temperatur-, Vibrations- und Langzeitstabilität des statischen LVF-Spektrometers bilden den Übergang zu Kapitel 5.

Das Kapitel 5 beschreibt Messungen unter Laborbedingungen und einen Langzeittest im Ölalterungsprüfstand. Anschließend wird die Detektionsleistung des entwickelten LVF-Spektrometers im NIR, bzw. im MIR und in Transmission, bzw. ATR Konfiguration untersucht. Außerdem wird der Einfluss verschiedener Methoden der spektralen Datenvorverarbeitung auf die Modellgüte quantifiziert. Ein abschließender Vergleich der erzeugten optimalen Regressionsmodelle auf Basis von FTIR- und LVF-Spektren veranschaulicht die Qualität des entwickelten miniaturisierten IR-Spektrometers.

In weiterführenden Untersuchungen (Kapitel 6) werden zwei Prüfstandsinstallationen vorgestellt, in denen der entwickelte Sensor eingesetzt ist. Eine Fallstudie zum Einsatz des LVF-Spektrometers in der Medizintechnik zur Point-of-Care-Diagnostik von Diabetes mellitus schließt das Kapitel ab.

Mit einer Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse und einem Ausblick auf weiterführende Arbeiten wird in Kapitel 7 abgeschlossen.

2 Grundlagen

Nachfolgend werden verschiedene für diese Arbeit wichtigen Begriffe und Zusammenhänge erklärt. Zur ausführlichen Darstellung von Schmierstoffen wird auf [78, 94, 138, 159] oder [60] verwiesen. Grundlagen der IR-Spektroskopie finden sich z. B. in [5, 22], für Erklärungen der IR-Optik sei auf [115] verwiesen. Eine moderne WEA verfügt über mehrere öl-, oder fettgeschmierte Komponenten, wie das Rotorlager, das Azimut- und Pitchlager und deren Antrieb, das Generatorlager, die Hydraulik und das Hauptgetriebe. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Überwachung des Hauptgetriebes, das die Rotordrehzahl zur Generator Drehzahl übersetzt. Die Rotordrehzahl bewegt sich dabei typischerweise im Bereich von ca. 10 mins^{-1} - 30 mins^{-1} , welche auf 1500 mins^{-1} des Generators übersetzt werden muss. In der besonders im Offshore Bereich verwendeten Getriebeklasse 5 MW mit einer sehr hohen Leistungsdichte und stark schwankender Beanspruchung kommen oftmals 2 - 3 Planetenstufen und 1 Stirnradstufe zum Einsatz. In diesen Großgetrieben werden ausschließlich sehr hoch viskose Industrieöle verwendet, die der Viskositätsklasse ISO VG 320 entsprechen und in der DIN 51519 [85] genormt sind. Die Getriebe sind dabei Umlaufgeschmiert und verfügen über eine gute Graufleckentragfähigkeit. Als Schmiermittel werden dabei neben mineralischen Grundölen hauptsächlich synthetische Grundöle auf Basis von Polyalphaolefinen (PAO), synthetischen Estern und vermehrt Polyalkylenglykolen (PAG) eingesetzt. Die Aufgaben des Getriebeöls sind dabei die Minimierung von Reibung, Kraftübertragung, Kühlung, Korrosionsschutz, Verschleißschutz und Partikeltransport.

2 Grundlagen

Die Betriebsbedingungen von WEAs sind durch folgende Besonderheiten gekennzeichnet:

- Vibrationen, die zu Eigenfrequenzen und Resonanzen führen
- Extreme Belastungsbereiche von sehr hoher zu sehr niedriger Stromproduktion
- Häufige und plötzliche Belastungsänderungen
- Schwierige Wartungsbedingungen
- Extreme Umweltbedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit, Salz, Staub, usw.)

Daraus ergeben sich die Mindestanforderungen für Getriebeöle, welche in DIN 51517 wie folgt festgehalten sind:

- Viskosität ISO VG 230 oder ISO VG 320
- Ausgezeichnete Kupferverträglichkeit, Korrosionsschutz und Lager-Verschleißschutz
- Hoher Fress-, Pitting-, Graufleckigkeits-Schutz
- Hohe thermische und hydrolytische Stabilität
- Gutes Tieftemperaturverhalten
- Elastomerverträglichkeit
- Geringe Schaumneigung
- Gutes Luftabscheidevermögen
- Hohe Oxidationsbeständigkeit

2.1 Ölzusammensetzung und -alterung

In diesem Kapitel sollen zunächst die theoretischen Grundlagen zum Messobjekt dargestellt werden. Schmieröl besteht zum größten Teil aus einem Grundöl oder einem Grundölgemisch. Besondere Betriebseigenschaften, z. B. hinsichtlich Verschleiß- oder Korrosionsschutz, werden dem Schmieröl durch Additive verliehen.

Grundöl ist der Hauptbestandteil von industriellen Schmierölen mit einem Anteil von bis zu 99 % [60]. Als schmierende Komponente bestimmen sie maßgeblich die Ölgebrauchseigenschaften, wie etwa gute Schmierungseigenschaften, Oxidationsstabilität, thermische Stabilität, tiefe untere Gebrauchstemperatur

(Pour-Point-Verhalten) und geringe chemische Aktivität (siehe Abbildung 2.1). Die wichtigste physikalische Eigenschaft ist dabei die Fähigkeit zur hydrodynamischen Schmierfilmbildung. Diese Eigenschaft wird in der dynamischen bzw. kinematischen Viskosität festgehalten, welche sehr stark von Temperatur und Druck abhängt. Als quasi Standard wird die kinematische Viskosität bei 40 °C und 100 °C verwendet. Gerade bei Windkraftgetrieben mit ihren hohen Belastungen und niedrigen Umlaufgeschwindigkeiten werden sehr hoch viskose Öle der Klasse ISO VG 320 verwendet. Gerade beim Kaltstart führt dies zu sehr hohen Verlusten und im späteren Normalbetrieb zu höheren Temperaturen, was die Energieeffizienz der Anlage und die Standzeit des Öls reduziert.



Abbildung 2.1 Aufgaben und Gebrauchseigenschaften von Schmierölen nach [145].

Die Wahl des richtigen Grundöls beeinflusst viele Leistungsmerkmale des fertigen Schmiermittels wie etwa die thermische Stabilität, Viskosität, Flüchtigkeit, die Fähigkeit Additive und Verschmutzungen (Öl-Abbau Materialien, Nebenprodukte der Verbrennung, etc.) zu lösen, Verhalten bei tiefen Temperaturen, Demulgiervermögen, Luftabscheidevermögen, Schaumwiderstand, und Oxidationsstabilität (siehe 2.1).

Die beiden Schmierölkomponenten Grundöl und Additive, deren spezifische Eigenschaften und Alterungsverhalten werden im Folgenden näher erläutert.

2.1.1 Mineralische Grundöle

Mineralöl wird durch fraktionierte (Vakuum-) Destillation und Raffination aus Erdöl gewonnen und besteht hauptsächlich aus einem Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe [138]. Die am häufigsten vertretenen Kohlenwasserstoffe sind dabei lineare oder verzweigte Alkane (Paraffine), Cycloalkane (Naphthene) und Aromaten. Mineralöle sind komplexe Gemische aus diesen unterschiedlichen Grundbausteinen und stellen deshalb keine eindeutig definierte Substanz dar. Die chargenabhängigen Unterschiede können hier mitunter sehr groß sein und sind im IR-Spektrum sichtbar. Jedes Erdöl hat je nach Lagerstätte eine charakteristische chemische Zusammensetzung und weist Inhaltsstoffe wie Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff, verschiedene Metalle wie Nickel und Vanadium, und einige im enthaltenen Wasser gelöste Salze auf. Einige dieser zusätzlichen Inhaltsstoffe müssen entfernt oder erheblich reduziert werden, um die Anforderungen der jeweiligen Anwendung, oder ökologische Richtlinien mancher Länder zu erfüllen (z. B. Schwefelgehalt).

Paraffine zeichnen sich durch ihre kettenförmig angeordneten gesättigten Kohlenwasserstoffe (C_nH_{2n+2}) aus und werden bei Wärmeentwicklung stärker zum Schwingen angeregt als ringförmige, gesättigte Kohlenwasserstoffe (C_nH_{2n}), welche als Naphtene bezeichnet werden. Damit weisen Naphtene eine bessere thermische Stabilität als Paraffine auf. Kettenförmige ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden als Alkene (Olefine), ringförmige ungesättigte als Aromaten, deren Grundbaustein ein Benzolring (C_6H_6) ist, bezeichnet. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe (Paraffine und Naphtene) sind dabei oxidationsbeständiger als die ungesättigten Strukturen (Olefine und Aromaten) [138].

Das American Petroleum Institute (API) hat fünf Kategorien von Schmierstoffen definiert und dabei versucht, konventionelle und unkonventionelle, synthetische und andere Klassifikationen von Grundölen zu finden. Von diesen fünf Kategorien entfallen die Gruppen I, II und III auf Mineralöle je nach ihrem Schwefelgehalt und dem Viskositätsindex (VI). Gruppe IV ist den PAOs vorbehalten und die Gruppe V umfasst Ester und andere synthetische Grundöle, die nicht in die Gruppen I-IV fallen. Die für WEA Getriebe verwendeten Grundöle der Gruppe III sind sehr hochviskos und typischerweise im Hydrocrack-Verfahren hergestellt. Unter Hydrocrack-Ölen versteht man wärmebehandeltes Mineralöl (paraffinisch), welches unter Vakuum und hohen Temperaturen in kurzkettige Kohlenwasserstoffmoleküle zerlegt wird, mit dem Ziel einer vereinheitlichten Molekülstruktur. Dabei werden das Viskositäts-Temperaturverhalten (VT-Verhalten), das Tieftemperaturverhalten, die Oxidationsstabilität, die Verdampfungsverluste und die Materialverträglichkeit verbessert.

2 Grundlagen

α -Olefinen polymerisiert. Die Fraktionierung gibt dann die gewünschten Viskositätsklasse, die bei PAO den kompletten Bereich von $15 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ bis $1000 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ abdeckt [60]. PAOs verfügen über ein gutes VT-Verhalten ($VI > 135$), ein stark verbessertes Tieftemperaturverhalten, eine deutlich erhöhte Oxidationsstabilität, eine erhöhte thermische Stabilität und geringe Verdampfungsverluste. Nachteile sind der höhere Preis, eine leicht verschlechterte Materialverträglichkeit, eine geringere Additivlöslichkeit und aufgrund der langkettigen verzweigten Molekülstruktur (ISO VG 320) eine schlechtere biologische Abbaubarkeit.

Synthetische Ester

Ester können generell aus organischen (z. B. Carbonsäure) und anorganischen Säuren (z. B. Phosphorsäure) gebildet werden. Für Schmieröle werden vorwiegend, auf Grund ihrer besseren Eigenschaften, die Carbonsäureester, Dieseter und Polyolester verwendet. In einer Veresterungsreaktion werden generell Säuren und Alkohole zu Ester und Wasser umgebaut.

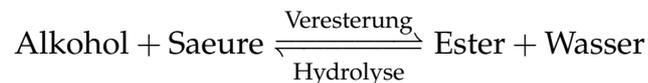


Abbildung 2.3 Veresterung und Hydrolyse [89]

Das so erzeugte Grundöl ergibt eine polare Flüssigkeit mit sehr guten Schmier-eigenschaften. Das VT-Verhalten (VI zwischen 160 und 180), die Oxidationsstabilität und das Druckaufnahmevermögen, bedingt durch die Vielzahl polarer Gruppen, sind dabei sehr gut. Der Bereich für die thermische Zersetzung des Esters liegt hierbei bei sehr hohen Temperaturen zwischen $270 \text{ }^\circ\text{C}$ und $330 \text{ }^\circ\text{C}$ [60]. Der höhere Preis, die Hydrolyseanfälligkeit (Umkehrreaktion der Veresterung, siehe Abbildung 2.3) und die mäßige Verträglichkeit mit Schläuchen, Dichtungen und Anstrichen bilden den Schwachpunkt diese Grundöls.

Polyglykole

Polyglykole, bzw. Polyalkylenglykole werden durch Oxidation der Olefine Ethylen und Propylen zu Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) erzeugt. Bei der anschließenden Polymerisation werden diese zu Polypropylen und Polyethylen. Das Mischverhältnis dieser beiden Produkte hat grundlegenden Einfluss auf die Wasserlöslichkeit und biologische Abbaubarkeit. Für Getriebeschmierstoffe werden dabei häufig Mischungsverhältnisse im Bereich 50:50 (EO:PO) verwendet, was die entstehenden Polyglykole in kaltem Wasser löslich und für Kohlenwasserstoffe unlöslich macht. Die Sättigungskonzentration von Wasser liegt bei Raumtemperatur im Bereich von 100.000 ppm , was im Vergleich zu PAO-, oder

Ester-basischen Ölen sehr hoch ist. Trotz der guten biologischen Abbaubarkeit gelten Polyglykole als ökologisch bedenklich, da sie im Fall von Leckagen leicht ins Grundwasser eindringen können. Sie zeichnen sich im Weiteren durch ihr sehr gutes VT-Verhalten mit sehr hohen VIs aus. Durch ihre stark polare Struktur bleiben sie selbst bei hohem Druck stabil und erzeugen damit einen guten Verschleißschutz. Ihre sehr guten Tieftemperatureigenschaften und eine gute Oxidationsstabilität stehen einem hohen Preis und einer schlechten Verträglichkeit mit Dichtungen, Schläuchen, Anstrichen und Filtermaterialien entgegen. Durch ihre hohe Scherstabilität werden sie bevorzugt in Schneckengetrieben eingesetzt und weisen im Vergleich zu Mineralölen der gleichen Viskosität eine Energieeinsparung von 7 % bis 10 % auf [89].

2.1.3 Additivierung

Neben der Wahl des Grundöls werden viele Eigenschaften des Schmieröls durch die Additivierung eingestellt. Dabei werden vorhandene Grundöleigenschaften, wie etwa Korrosionsschutz, Verschleißschutz und Oxidationsstabilität verstärkt bzw. nachteilige Eigenschaften des Grundöls abgeschwächt und neue Eigenschaften, wie z. B. Neutralisations-, Dispersions- und Emulgiervermögen hinzugefügt. Einige physikalische Eigenschaften, wie z. B. Verdampfungsverhalten, Paraffinausscheidung und Luftabscheidevermögen können jedoch nicht über Additive beeinflusst werden. Viele Additive bauen physikalische oder chemische Reaktionsfilme am tribologischen Kontakt auf. Man unterscheidet dabei generell nach dem Wirkungsort der jeweiligen Additivtypen. Einige Additivtypen wirken auf das Grundöl ein, während andere an der Metalloberfläche aktiv werden. Die dabei auftretenden Wirkungsmechanismen können in physikalisch adsorptiv, chemisch adsorptiv und chemisch reaktiv mit der Oberfläche eingeteilt werden [13, 137]. Durch die stark schwankenden Belastungen und Umweltbedingungen bei WEA Getrieben werden hohe Anforderungen, vor allem an das VT-Verhalten des Schmieröls gestellt. Für die Formulierung solcher Hochleistungsschmierstoffe sind die häufig verwendeten Additivsubstanzen in Tabelle 2.1 nach Additivtyp, Funktion und soweit bekannt mit ihrer typischen Konzentration aufgeschlüsselt. Die Unterteilung unterscheidet zwischen Oberflächen- und Grundölaktiv (siehe Tabelle 2.1).

Bei der Verwendung von Additiven ist deren Verträglichkeit untereinander und zum Grundöl zu berücksichtigen. Sie können sich in ihrer Wirkung unterstützen oder beeinträchtigen und sind deshalb gut aufeinander abzustimmen.

Vor allem der zweite Weltkrieg führte zu einer raschen und intensiven Entwicklung einer Vielzahl von Additiven (siehe Abbildung 2.4). Im Folgenden werden die wichtigsten Additivtypen näher vorgestellt und dabei speziell die für die Modellöle relevanten Additive näher beschrieben.

Tabelle 2.1 Wichtige Additivtypen, ihre Wirkungsweisen und typischen Konzentrationen.

Additivtyp	Funktion	Stoff	Konzentration
Wirkung auf Grundöl			
Antioxidantien	Schutz des Grundöls vor Zersetzung durch Oxidation vorwiegend bei höheren Temperaturen	Zinkdialkyldithiophosphate, Phenolische Inhibitoren, Aminische Inhibitoren	0,2 %-4 %
Pourpoint-Erniedriger	Verbesserung der Fließfähigkeit bei tiefen Temperaturen	Polymethacrylate (PMA), Alkylierte Naphthaline	0,05 %-1 %
VI-Verbesserer	Optimierung der Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit	Polymethacrylate (PMA), Olefinpolymere (OCP), Styrol/Dien-Copolymere	
Neutralisatoren	Neutralisation saurer Verunreinigungen, z. B. Verbrennungsrückstände		
Anti-Schaum-Zusatz	Verbesserung der Schäumungseigenschaften	Silikone, Polyäthylenglykoläther	0,01 %
Emulgatoren	Erreichen eines guten Emulgiervermögens von Wasser in Öl	Natriumsalze, organische Säuren, gefettete Aminalsalze	
Wirkung auf Metalloberfläche			
Korrosions-Inhibitoren	Schutz der metallischen Oberfläche vor Angriffen durch Feuchtigkeit und Säuren	Zinkdithiophosphate, Terpene, Olefine	
Verschleißschutz	Vermeidung des direkten Kontakts der metallischen Oberflächen im Misch- und Grenzreibungsgebiet	Zinkdialkyldithiophosphate, Schwefelträger, Triarylphosphate, Chlorparaffine	<5 %
Detergentien / Dispergiermittel	Erreichen eines Schmutzlöse- und Schmutztragevermögens (z. B. Ruß, Schlamm, Wasser)	Metallhaltige Sulfonate, Phenolate, Salicylate, Polyisobutenylbernsteinsäureimide	1 %-5 %
Reibwert-Veränderer	Gezieltes Einstellen einer benötigten Reibwertcharakteristik	Sulfurierte Molybdänthiophosphate, synthetische Ester, Phosphonate	
Haftzusätze	Verbesserung der Haftung des Schmieroffs an metallischen Oberflächen	Polyisobutene	
Rostinhibitoren	Schutz vor dem korrosiven Angriff von Sauerstoff und Feuchtigkeit	Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettsäureamide, Sulfonate	4 %
Metalldesaktivatoren	Bildung passivierender Schutzfilme	Benzotriazole, Thiadiazole, Aminphosphate, Na-,Ka-,Mg-Sulfonate	
Festschmierstoffe	Vermittlung von Notlaufeigenschaften	Molybdändisulfid, Graphit	

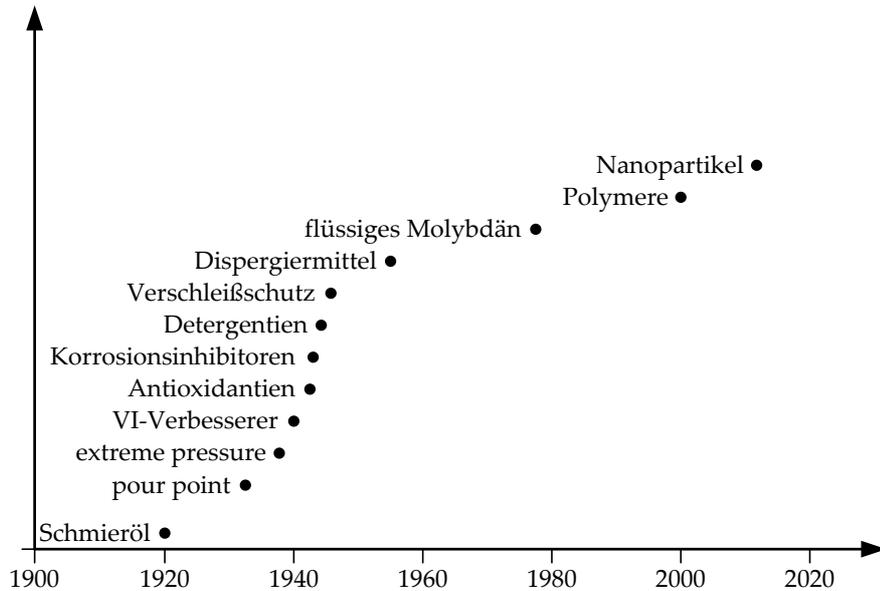


Abbildung 2.4 Entwicklung der Additivtechnologie nach [35].

Verschleißschutz- und Hochdruckzusätze (Antiwear (AW) und Extreme Pressure (EP) Additive)

Die Klasse der EP- und AW-Additivtypen bildet die wichtigste Additivkomponente moderner Hochleistungsschmieröle. Ihre zentrale Aufgabe besteht im Schutz des Getriebes vor Verschleiß und Fressen. Sie werden nach dem Zusammenbruch des Schmierfilms aktiv und verhindern eine Beschädigung der Bauteile. Durch den Aufbau einer physikalischen Schutzschicht an der Oberfläche verringert sich der Abrieb und damit der Verschleiß. Bei noch höheren Beanspruchungen, in denen sogar Fressen auftreten kann, muss zusätzlich zur physikalischen Schutzschicht eine weitere chemische Reaktionsschicht auf der Oberfläche vorhanden sein. Erste Patente (Zinkdithiophosphat) stammen aus dem Jahr 1939 [35] und wurden vorwiegend zur Leistungssteigerung von Motoren eingesetzt.

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen aschegebenden und aschefreien EP-/AW-Additiven. Weiter können sie in chemisch wirkende und physikalisch wirkende Zusätze unterteilt werden. Chemisch wirkende Zusätze bestehen aus Schwefel-, Phosphor-, Chlor- oder Bleiverbindungen und können ebenfalls kombiniert vorliegen. Vertreter der oberflächenaktiven physikalisch wirkenden Zusätze sind vor allem Metallseifen, Ester, Fettöle und organische Säuren, welche sich durch ihre starke Polarität an der Metalloberfläche anlagern. Durch Schichtbildung und Polarität wird vor allem das Lasttragverhalten verbessert. Das bekannteste und am weitesten verbreitete Additiv in der Klasse der aschegeben-

den sind Zinkdithiophosphate. Zinkdithiophosphate neigen unter thermischer, oxidativer und hydrolytischer Beanspruchung zur Zersetzung. Dabei kann die oxidative Instabilität genutzt und das Additiv gezielt als Antioxidant eingesetzt werden. Jedoch kann es unter thermischer Beanspruchung auch zur Bildung von unlöslichen Abbauprodukten kommen. Durch Substitution des Zentralatoms mit Pb, Cd oder Molybdän, bzw. einer Molybdänverbindung wird versucht, die Schmiereigenschaften weiter zu verbessern.

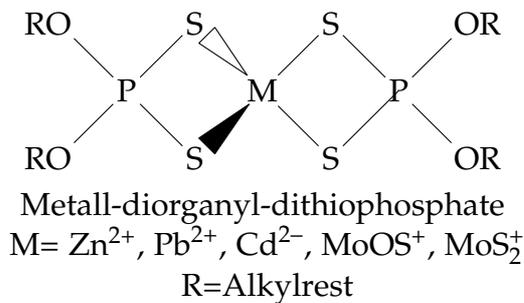


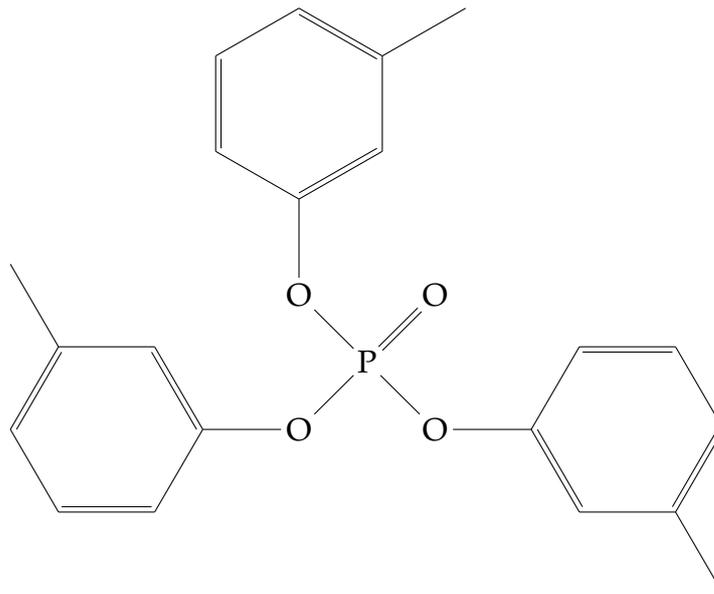
Abbildung 2.5 Strukturformel von Metall-diorganyl-dithiophosphaten.

Grundsätzlich ist dies bei Metall-diorganyl-dithiophosphaten (siehe Abbildung 2.5), bzw. Metall-diorganyl-dithiocarbamaten möglich. Molybdändithiophosphate werden seit den 1980er Jahren mit großem Erfolg eingesetzt. Vor allem die organisch gebundenen Elemente Schwefel und Phosphor verleihen dieser Additivgruppe ihre EP-/AW-Eigenschaften. Unter Temperatur und Druck bilden sie im Schmierespalt Oberflächenschichten mit einer geringen Scherstabilität, welche unter Last abgetragen und immer wieder neu gebildet werden. Dadurch wird ein metallischer Kontakt der Metalloberflächen vermieden, Verschleiß- und Fressschäden verhindert.

Aschefreie EP-/AW-Additive basieren auf metallfreien Verbindungen wie z. B. dem Phosphorsäureester Tricresylphosphat (TCP). Im Vergleich zu Schwefelverbindungen weisen sie einen höheren Verschleiß-, aber einen geringeren Fressschutz auf und bilden unter Anwesenheit von Wasser über die Hydrolyse Säuren, welche wiederum das Metall angreifen. TCP verfügt über sehr gute Adsorptionseigenschaften an Metalloberflächen und bildet dort schützende Schichten aus Eisenphosphat.

Antioxidantien

Aufgabe von Antioxidantien ist es, Oxidationsvorgänge im Öl zu verzögern, bzw. zu verlangsamen. Durch die unvermeidbare Anwesenheit von Sauerstoff kommt es zur Oxidation des Öls. Bei der Öloxidation handelt es sich um eine



Tricresylphosphat

Abbildung 2.6 Strukturformel von Tricresylphosphat (TCP).

Kettenreaktion – die einmal eingeleitet nicht mehr abgebrochen – sondern nur noch verzögert werden kann. Diese lässt sich in folgende vier Phasen unterteilen:

- Induktionsphase (Start)
- Kettenfortpflanzung
- Kettenverzweigung
- Kettenabbruch

Aus den Peroxiden entstehen in dieser Kettenreaktion im ersten Schritt organische Säuren, Ester und Ketone. Diese führen im nächsten Schritt durch Polymerisation zu unlöslichen Stoffen, welche zu lack- und schlammartigen Ablagerungen führen [13]. Gerade bei Hochleistungsgetriebeölen für den Windkraftbereich ist ein langes Ölwechselintervall gefordert, was zu einer starken Additivierung mit Oxidationsinhibitoren führt. Sie wirken zum einen als Radikalfänger und können zum anderen mit Zwischenprodukten des Autooxidationsprozesses reagieren und diesen somit stark verlangsamen und damit die Ölstandzeiten um ein Vielfaches erhöhen. Sind die Antioxidantien verbraucht, kommt es zu einer schnellen Oxidation des Grundöls, was oftmals mit einer starken Erhöhung der Viskosität einhergeht und zur Schädigung der Maschine führt.

Anti-Schaum-Zusatz

Schaumbildung ist gerade bei WEA Getrieben mit ihren großen umlaufenden Getriebeteilen ein ernst zu nehmendes Problem. An der Grenzfläche Öl/Luft bilden aufsteigende Luftblasen eine stabile Schaumschicht. Dadurch wird die aktive Oberfläche des Öls, in der es im Kontakt mit Sauerstoff steht, enorm erhöht, was zu einer beschleunigten Oxidation und somit Ölalterung führt. Bei extremer Schaumbildung wird außerdem ein großes Ölvolumen im Schaum gebunden wodurch der Ölstand im System sinkt und höher gelegene Getriebeteile mitunter nicht mehr ausreichend geschmiert werden können. Ebenso kann es beim Einsatz berührungsloser Dichtungen schnell zu Leckagen und damit zum Ölverlust kommen. Wird der Schaum mit umgewälzt, kann es zu starken Luft einschlässen im Schmierspalt kommen, wodurch die Lasttragfähigkeit des Öls stark verringert wird und es zum Micropitting an der Zahnradoberfläche kommen kann.

Als Anti-Schaum-Zusätze finden häufig Polyalkylsiloxane oder Silikone Verwendung, welche als ö unlösliche Stoffe gut dispergiert sein müssen und eine kleinere Oberflächenspannung als Öl aufweisen [13]. Ihr Wirkungsmechanismus beruht auf der Erhöhung der Oberflächenspannung des Öls, was zu einer Destabilisierung der Oberflächenschäume führt. Bereits in geringer Konzentration von 10 ppm bis 100 ppm bewirken sie eine signifikante Verbesserung des Schaumverhaltens. Jedoch verschlechtert sich durch die erhöhte Oberflächenspannung das Luftabscheidevermögen des Öls, weshalb auf eine vorsichtige Dosierung des Additivs geachtet werden muss.

2.1.4 Alterungsmechanismen

Um spätere Messwerte richtig im Bezug zur Ölalterung interpretieren zu können, ist es generell nötig die Alterungsmechanismen von WEA Getriebeölen zu verstehen. Als Ölalterung bezeichnet man die Gesamtheit aller Veränderungen des Schmierstoffs, die dessen Gebrauchseigenschaften negativ beeinflussen. Dabei wird das Öl, abhängig von der jeweiligen Anwendung, unterschiedlich beansprucht und somit gealtert. Grundsätzlich wird zwischen inneren und äußeren Einflüssen unterschieden (siehe Grafik 2.7).

WEA Getriebeöle werden hauptsächlich thermisch und mechanisch beansprucht und nur in Einzelfällen durch Verunreinigungen. Der genaue Alterungsprozess ist dabei von Öltyp zu Öltyp und Anlage zu Anlage verschieden. Selbst in Windparks mit gleichen Anlagen und Öltypen sind unterschiedliche Ölstandzeiten bemerkbar. Deshalb werden vom SCADA¹ System der WEA in der Regel die Betriebsbedingungen Windgeschwindigkeit, Leistungsabgabe, Temperatur in Lagern, Getrieben und im Öl, und Vibrationen aufgezeichnet. Zum störungsfreien

¹Supervisory Control and Data Acquisition

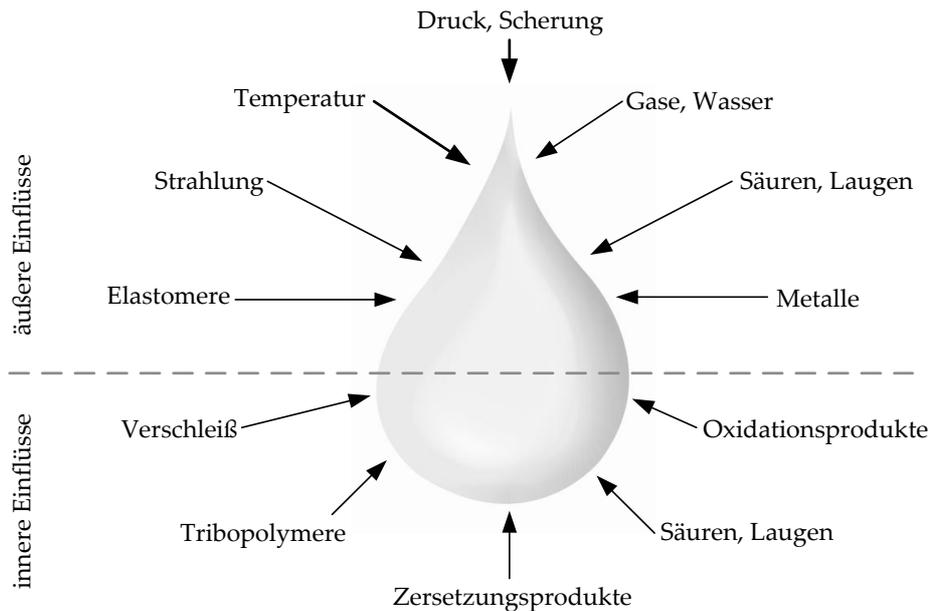


Abbildung 2.7 Ölbeanspruchung durch innere und äußere Faktoren nach [68].

Betrieb der Anlage werden diese Online-Messeinrichtungen aktuell von periodischen Ölanalysen im Labor begleitet. Zur Beurteilung des Ölzustands ist von der AGMA² eine generelle Grenzwerttabelle (siehe Tabelle 2.2) definiert worden, die jedoch nur als untere Grenze der Ölbeurteilung dient. Viele Getriebehersteller (Renk, Hansen, Bosch Rexroth, etc.) spezifizieren ihre eigenen, oftmals restriktiveren, Vorgaben zur Schmierölqualität, welche speziell auf ihre Getriebe zugeschnitten sind.

Prinzipiell kann die Ölalterung, unabhängig vom jeweiligen Öltyp, in die drei zusammenhängenden Alterungsmechanismen, Grundölabbau, Additivabbau und Verunreinigungen untergliedert werden. Auf diese Alterungsmechanismen wird als nächstes näher eingegangen.

Grundölabbau

Der Grundölabbau wird von Oxidationsprozessen dominiert, welche maßgeblich vom verwendeten Grundöl abhängen. Bei Grundölen auf Kohlenwasserstoffbasis (mineralisch, PAO) findet der Autooxidationsmechanismus statt, während synthetische Ester-Öle unter Anwesenheit von Wasser hydrolytisch gespalten werden (vergleiche Abbildung 2.3). Unter Oxidation versteht man eine chemische Reaktion der Ölmoleküle mit Sauerstoff. Dieser Prozess wird bei Temperaturen $> 60\text{ °C}$ aktiv und verdoppelt die Geschwindigkeit alle 10 °C [137]. Eine weitere Steigerung dieses Mechanismus, das sogenannte *cracken* (erkennbar

²American Gear Manufacturers Association

Tabelle 2.2 Grenzwerte für Getriebeöle in Windenergieanlagen nach AGMA [13].

Analysewert	Grenzwert	Ungenügend
Wasser (Karl Fischer)	0,0 %	> 0,1 %
Sedimente	-	sichtbar
TAN-Anstieg über Frischöl	40 %	> 75 %
Viskositätsänderung (ISO VG)	10 %	> 20 %
Eisen (Fe) [ppm]	75 - 100	> 100
Kupfer (Cu) [ppm]	50 - 75	> 75
Silizium (Si)-Anstieg über Frischöl [ppm]	15	> 20
ISO:1996(E) 4406 Partikelanzahl	-/17/14	-/18/15
Typische Verunreinigungen in Frischöl		
Wasser [ppm]	100 - 300 (0,01 %-0,03 %)	
Eisen (Fe) [ppm]	1 - 3	
Silizium (Si) [ppm]	2 - 3	
ISO:1996(E) 4406 Partikelanzahl	-/20/18	

durch Rußbildung), tritt bei extremer thermischer Überlastung auf, bei denen es zur Funkenentladung und regionalen *Hotspots* kommt. Neben der thermischen Komponente, wird der Oxidationsprozess durch katalytisch wirkende Abriebpartikel und die damit verursachte vergrößerte aktive Oberfläche zum Metall, erheblich beschleunigt [122]. Dies zeigt die Notwendigkeit einer leistungsstarken Filtration in ölgeschmierten Anlagen. Parallel zur Oxidation werden, falls in der Ölformulierung vorhanden, Oxidationsschutz-, Korrosionsschutz-Additive und Antioxidantien abgebaut (vergleiche Abschnitt 2.1.3). Dieser Prozess wird von der Bildung organischer Säuren begleitet, welche in den meisten Fällen zur Veränderung der Viskosität und Farbe führt, bzw. ö unlösliche Stoffe, wie Schlamm oder lackartige Ablagerungen ausbildet. Lackartige Ablagerungen können zur Verstopfung von Ölkanälen und Bohrungen führen, wodurch die Schmierung der Anlage mitunter nicht mehr gewährleistet werden kann. Neben dem Abbau der alkalischen Reserve, welche sich im Ölqualitätsparameter TBN (Total Base Number) widerspiegelt und besonders für Motorenöle einen Kernparameter darstellt, wird in Getriebeschmierölen die Versäuerung häufig durch die Neutralisationszahl (NZ), bzw. TAN (Total Acid Number) angegeben. Weit verbreitete Grenzwerte liegen für nicht additivierte Öle bei einem TAN-Anstieg auf 2 mgKOH/kg Öl und bei additiviertem Öl bei einem Anstieg der TAN um 2 mgKOH/kg bezogen auf die Frischölreferenz [137]. Ein schematisches Modell der Autooxidation verdeutlicht die Abbaumechanismen (siehe Abbildung 2.8).

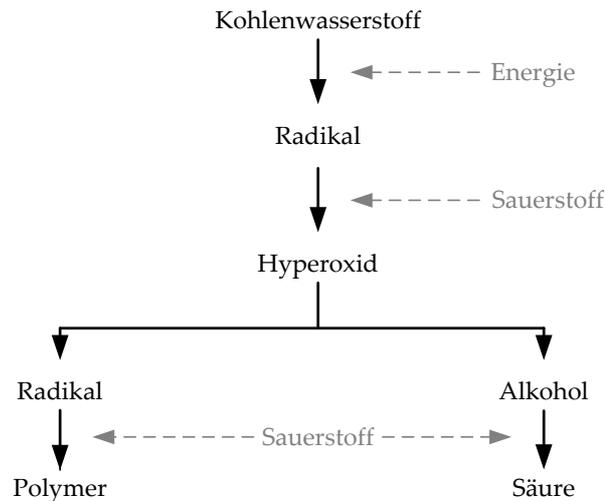


Abbildung 2.8 Modell der Autooxidation [68].

Additivabbau

Additivabbau ist ein normaler, langsam fortschreitender Prozess, bei dem unter Entfaltung der gewünschten Schutzwirkung das Additiv verbraucht wird. Anormale Alterungsprozesse sind z. B. Additiv-Reaktionen untereinander, Zersetzung durch thermische Überlast (Hotspots) oder durch eingetragene Fremdstoffe wie Wasser. Ein weiteres Problem stellt die Ausfilterung durch Feinstfiltration dar, wovon hauptsächlich ö unlösliche Additive, wie Anti-Schaum-Zusätze oder Detergentien betroffen sind (vergleiche Kapitel 2.1.3).

Die Degradation des Öls beginnt bei WEA Getrieben typischerweise mit dem Abbau des Antioxidanten. Ist dieser aufgebraucht, beginnt die Bildung von freien Radikalen und der beginnende Oxidationsprozess führt zur Bildung organischer Säuren (siehe Abbildung 2.8). Werden phenolische oder aminische Antioxidanten verwendet, sind diese im IR-Spektrum als separate Banden bestimmbar und können selbst bei Überlagerung mit anderen Ölbestandteilen mit den in Kapitel 3 vorgestellten analytischen Methoden bestimmt werden. Gleichzeitig mit dem Säureanstieg verändert sich die Viskosität des Öls, wodurch die EP-/AW-Additive aktiv werden und eine schützende Schicht auf den Metalloberflächen bilden. Mit deren Wirkung sinkt die Konzentration des jeweiligen Additivs im Öl. Es bilden sich, je nach Typ des EP-/AW-Additivs, oberflächenaktive Schichten (siehe Abschnitt 2.1.3). Der Abbau dieser Additive ist durch eine abnehmende Konzentration der im Öl enthaltenen Additivelemente, z. B. Molybdän, Zink, oder Phosphor mittels Elementanalyse beobachtbar. Da es sich

vorwiegend um organisch gebundene Moleküle handelt, sind deren Konzentrationen prinzipiell auch mittels IR-Spektroskopie messbar. Additivabbau ist somit der am frühesten messbare Ölqualitätsparameter des Ölalterungsmechanismus. Die Möglichkeit diesen Kernparameter der Ölalterung online zu messen, erlaubt die kontrollierte Nachdosierung der verbrauchten Additive, und kann somit die Standzeit des Öls erheblich verlängern. So konnte z. B. durch die Ölzustandsüberwachung einer Hydraulikanlage unter Verwendung der Neutralisationszahl als Führungsgröße die Ölstandzeit verdoppelt werden [137].

Verunreinigungen

Die Verunreinigung von Öl kann sowohl durch öleigene Alterungsprodukte, als auch durch extern eingebrachte, ölfremde Stoffe geschehen. Öleigene Verunreinigungen sind z. B. Beiprodukte der Oxidation, wie etwa lackartige Ablagerungen, oder Schlamm. Unter ölfremden Verunreinigungen wird zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Verunreinigungen unterschieden. Feste Verunreinigungen aus internen Quellen sind z. B. Abriebs-, Rost- und Rußpartikel. Extern eingetragen werden häufig, je nach Einsatzort variierend, Stäube. Zu den flüssigen Verunreinigungen gehören hauptsächlich Wasser und falsch gewechselte Öle. Ein erhöhter Wassergehalt ist oftmals durch eine weißliche Trübung des Öls erkennbar und führt zu Korrosion, Kavitation und spaltet unter höheren Temperaturen (Hydrolyse) bestimmte Additive und Grundöle (synthetische Ester). Wasser kann dabei, durch Leckagen, Regenwasser, Kondensat, eine feuchte Umgebung, Reinigungsarbeiten ins Öl eingebracht werden, oder bereits im Frischöl (falsche Lagerung) vorhanden sein. Obwohl im Windkraftbereich Verunreinigung durch Wasser eher selten ist [122], muss, aufgrund ihrer enormen Auswirkung auf den Maschinen- und Ölzustand, dieser Parameter vom entwickelten Ölzustandssensor überwacht werden. Verpansungen mit fremden Ölen kann bei unsachgemäßer Wartung, bei Umschmierungen, oder durch zu große Rückstände von Schmierölen auftreten und führt unter bestimmten Bedingungen zu schwerwiegenden Problemen. Mögliche Auswirkungen sind z. B. der Wirkungsverlust von Additiven, die Bildung von Ablagerungen und anderen chemischen Reaktionen zwischen den unterschiedlichen Ölen und den darin gelösten Additiven. Ebenso kann es zu Unverträglichkeiten zwischen dem zugegebenen Öl und dem Getriebe kommen [102].

2.1.5 Ölanalyse im Labor

Im vorhergehenden Abschnitt wurden verschiedene Mechanismen und Wirkungsweisen der Öldegradation aufgezeigt. Dabei wurden Ölqualitätsparameter identifiziert, welche speziell für WEA Getriebeöle aussagekräftige Diagnosen zulassen. Diesen Ölqualitätsparametern werden im Folgenden typische Analyseme-

2.1 Ölzusammensetzung und -alterung

thoden welche in auf Ölanalysen spezialisierten, chemischen Laboren verfügbar sind zugeordnet.

2 Grundlagen

Tabelle 2.3 Ölqualitätsparameter von Windgetriebeölen und typisch verwendete Laboranalytik.

Ölqualitätsparameter	Wert	Einheit	Verfahren	Norm
Grundölabbau				
Oxidation	-	A/cm	FTIR-Spektroskopie ³	DIN 51453
Neutralisationszahl	-	mgKOH/kg	Titration	ASTM D 664, DIN 51558
Viskosität (40 °C, 100 °C, VI)	-	mm ² /s	Viskosimeter	ASTM D7279-08, DIN ISO 2909
Additivabbau				
Elementgehalt	Ca, Mg, B, Zn, P, Ba, Mo, S	mg/kg	ICP-AES ⁴	DIN 51396-1
Verunreinigungen				
Verschleiß (Partikel)	-	Anzahl	PQ-Index ⁵ , OPA ⁶	ISO 4406:1999, SAE 4059
Verschleiß (Metalle)	Fe, Cr, Sn, Al, Ni, Cu, Pb	mg/kg	ICP-AES	ISO 4406:1999, SAE 4059
Wasser	-	mg/kg	nach Karl Fischer	DIN EN ISO 12937
Fremdstoffe (fest)	-	% (Gew.)	Filtrierung	EN 12662
Fremdstoffe (flüssig)	-	%	FTIR-Spektroskopie	ASTM E 2412-04

Tabelle 2.3 verdeutlicht die Vielzahl verschiedener Prüfverfahren, die im Öl-analyselabor durchgeführt werden. Dies verlangt eine umfangreiche gerätetechnische Ausstattung sowie viel Erfahrung und *Know-How* bei der Interpretation der Messwerte. Neben den Standard-Analyseverfahren, wie FTIR, ICP-AES, Titration, Wassergehalt nach Karl Fischer, Partikelzählung, etc. stehen eine Vielzahl weiterer, spezifischer Prüfverfahren, wie z. B. Flender-Schaumtest, Dielektrischer-Verlustfaktor, RULER⁷-, RPVOT-Test⁸, für die Aufklärung spezifischer Fragestellungen zur Verfügung. Für eine detaillierte Erklärung der unterschiedlichen Prüfverfahren sei an dieser Stelle auf [78] verwiesen.

³Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

⁴ICP (Inductive Coupled Plasma) - Atom-Emissions-Spektroskopie (AES)

⁵Particle Quantifier (PQ)

⁶Optische Partikelanalyse

⁷Remaining Useful Lifetime

⁸Rotating Pressure Vessel Oxidation Stability Test

2.2 Stand der Technik-Ölsensoren

Abschnitt 2.1.5 verdeutlicht die Vielzahl der unterschiedlichen Prüfmethode und Geräte und den damit einhergehenden Grad der Komplexität bei der Bestimmung des Degradationszustands von Ölen. Eine einfache Umsetzung dieser umfangreichen Tests in eine simple, kostengünstige Sensorik scheint im ersten Moment schwierig, wenn nicht gar unmöglich. Sensoren zur Bestimmung einzelner Parameter, sogenannte Einzel-Parameter-Sensoren sind aber seit längerem in Entwicklung, oder werden bereits eingesetzt. Multi-Parameter-Sensoren, welche mehrere Ölqualitätsparameter gleichzeitig erfassen können, sind, bedenkt man den Umfang der Laboranalyse, für eine eindeutige und aussagekräftige Ölbeurteilung unumgänglich. Im Weiteren ist die Messgröße und deren Bezug auf die physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften von Öl und dessen Abbauprodukten, für die Wahl der Messtechnik entscheidend. Im nächsten Abschnitt wird ein Überblick über bereits erforschte Ölzustandssensoren auf elektrischer, bzw. optischer Messgrundlage und deren Einsatz in der Industrie, falls vorhanden, vorgestellt.

2.2.1 Nicht IR-basierte Ölzustandssensorik

Zur der Klasse der nicht IR-basierten Ölzustandssensorik zählen Partikelzähler, Sensoren basierend auf Messung der elektrischen Leitfähigkeit und Oszillatoren, die je nach Ausführung und Hersteller leicht unterschiedlich ausgeprägt sind.

Partikelzähler

Bei Partikelzählern kommen die zwei Messmethoden Lichtblockade und Wirbelstrom zum Einsatz. Bei Sensoren auf dem Prinzip der Lichtblockade strahlt ein Laserstrahl durch den vorbeilaufenden Ölstrom und führt auf der, an der gegenüberliegenden Seite angebrachten, Photodiode zu messbaren Intensitätsschwankungen. Die Dauer und Intensität der Abschwächung ergibt dabei die Größe des Partikels [51]. Wird eine abbildende Optik und ein Flächendetektor verwendet, können neben der Größe des Partikels, ebenfalls dessen Form gemessen werden [42]. Dies erlaubt wiederum Rückschlüsse auf die Art des Verschleißmechanismus (Spanender-, Gleit- oder Ermüdendungsverschleiß). Kommt das Wirbelstromverfahren zum Einsatz, wird ein magnetisches Feld über eine Senderspule in den Ölstrom eingepägt. Über eine Empfängerspule wird die Feldschwächung, hervorgerufen von hindurchschwimmenden magnetisierbaren Partikel, detektiert. Dadurch kann auf die Größe der Partikel rückgeschlossen werden [39]. Neueste Forschungsergebnisse zeigen kapazitive Sensoren, integriert auf mikrofluidische *Chips*, die in der Lage sind, zwischen verschiedenen Abriebsmetallen wie Kupfer oder Eisen zu unterscheiden [31].

Elektrische Sensoren

Neben Partikelzählern bilden elektrische Sensoren die zweitstärkste am Markt vertretene Gruppe. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer zugrundeliegenden Messprinzipien und Ausprägungen. Weit verbreitet sind Kondensatoranordnungen in verschiedensten geometrischen Konzeptionen. Die Messgrößen dabei sind die relative Permittivität (dielektrische Leitfähigkeit) und die elektrische Leitfähigkeit (Konduktivität). Im Fall eines mit Öl gefüllten Kondensators gibt die Dielektrizitätszahl ϵ_r den feldschwächenden Effekt des Öls an. Diese ist ein Maß für die Polarisierbarkeit des Öls und eine Funktion der Temperatur, des Wassergehalts, des Luftgehalts, des Öltyps, des Ölzustands, der Anregungsfrequenz und der Kondensatorgeometrie. Der Sensor liefert ein Summensignal all dieser Parameter. Eine differenzierte Aussage, aufgeschlüsselt nach spezifischen Alterungsmechanismen bzw. Fehlerfällen ist hier nicht eindeutig möglich [81]. Wird in die Datenverarbeitung noch die elektrische Leitfähigkeit σ und der elektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ mit einbezogen, kann die Genauigkeit des Summensignals verbessert werden [32, 37]. Durch den Einsatz von Zeolith als Dielektrikum in einer Kondensatoranordnung wurden vielversprechende Ergebnisse zur Bestimmung des Wassergehalts in Öl gewonnen [20]. Für weitere Sensorkonzepte basierend auf der elektrischen Leitfähigkeit sei auf [103], [9] und [165] verwiesen. Eine umfassende Validierung dieser Sensorkonzepte, speziell für den Einsatz in WEA Getrieben, wird aktuell vom Fraunhofer IWES (Institut für Windenergiesysteme) geplant.

Oszillatoren

Die dritte Gruppe von Sensoren zielt auf die Bestimmung der Viskosität, der wichtigsten physikalischen Kenngröße des Öls. Als Einzelwert hat dieser Parameter jedoch kaum Informationsgehalt im Bezug auf den Ölzustand [81] und verändert sich in WEA Getrieben nur unwesentlich [122]. Zur Bestimmung der Viskosität kommen oftmals Schwingquarze, die als Scherschwinger fungieren oder AWD⁹-Sensoren zum Einsatz. Die Dämpfung des Schwingkörpers durch das ihn umgebende Öl liefert dabei die Messgröße [?, 80, 93, 108]. Der Messvorgang findet in einer nur wenige Nanometer dicken Schicht statt und wird von der Polarität des Grundöls und der Additive bzw. deren Abbauprodukte stark beeinflusst.

2.2.2 IR-basierte Ölzustandssensorik

IR-Spektrometrie gehört seit langem zu den etablierten Analysemethoden in der Gebrauchtlölanalytik (vergleiche Tabelle 2.3), findet aber – nicht zuletzt aufgrund

⁹Acoustic Wave Device

ihrer Komplexität und technischen Anforderungen – in der Online-Sensorik bislang nur wenig Verwendung. Generell werden optische Sensoren in die drei Frequenzbänder, visuell (UV/VIS / 200-780 nm), nahes Infrarot (NIR / 780-2500 nm) und mittleres Infrarot (MIR / 2,5-25 μm) eingeteilt. Weiterhin können die Sensoren in Transmission, Reflexion oder auf dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) betrieben werden. Zeichnen die Sensoren einen breiten Spektralbereich auf, spricht man von dispersiven-Verfahren. Decken sie hingegen nur einzelne, isolierte Bereiche des Spektrums ab, so spricht man von nicht-dispersiven- bzw. Bandpass-Verfahren. Als Messgröße werden dabei molekulare Schwingungen erfasst, welche im MIR-Bereich als Grundschiwingung vorliegen und somit am stärksten ausgeprägt sind. Im NIR werden die 1. und 2. Oberschwingung gemessen, deren Intensität bereits stark gedämpft ist und spezifische Absorptionsbanden nicht mehr eindeutig unterscheidbar sind. Im VIS Bereich werden Valenzelektronen der Moleküle angeregt, wodurch spezifische Wellenlängen absorbiert werden. Diese Absorptionsbanden sind spektral sehr breit und überlagern sich stark. Hin zu kürzeren Wellenlängen werden die technische Herausforderungen bedeutend geringer. Gerade im MIR-Bereich stellen Detektoren, Strahlungsquellen und Fenstermaterialien gewisse technische Hürden dar.

Im Laufe dieser Arbeit wurden erfolgreiche Versuche zur Bestimmung der Viskosität in synthetischen WEA Getriebeölen durchgeführt. Dabei wurde ein faseroptisch gekoppeltes, niedrig auflösendes VIS-Spektrometer zur Aufzeichnung von Fluoreszenzspektren bei einer Anregungswellenlänge von 228 nm verwendet [189, 191]. Ölzustandssensoren im VIS Bereich, ausgeführt als dispersives Gitter-Spektrometer werden eingesetzt, um Oxidationsprodukte (dunkle Färbung), eingeschränkt auf Turbinenöle, zu bestimmen [133]. Zur Bestimmung ö unlöslicher Verunreinigungen, der TAN und des Wassergehalts in Schiffsmotoren wurde ein Gitterspektrometer im VIS/NIR-Bereich erfolgreich eingesetzt [166]. Bereits 1989 wurde ein nicht-dispersiver Sensor im NIR-Bereich zur Bestimmung von unlöslichen Verunreinigungen und somit indirekt der Viskosität [151] vorgeschlagen. Eine aktuelle Sensorentwicklung im Bereich der Schmierfettanalyse greift dieses Prinzip auf und arbeitet mit zwei IR-LEDs zur selektiven Anregung [90, 119]. Im MIR wurde bereits von 2001 bis 2004 ein nicht-dispersiver Ölzustandssensor mit ATR-Probe zur Bestimmung der Oxidation entwickelt [18], dessen Verfahren in mehreren Abwandlungen, in ATR und Transmissionskonfiguration für verschiedene Applikationen weiterentwickelt wurde [7, 53, 99]. Dieses Prinzip wurde um zwei weitere Kanäle, abgestimmt auf jeweils spezifische Absorptionsbanden, ergänzt, um den Rußgehalt und die TAN in Schiffsmotoren zu messen [150, 155]. Weiter findet dieses Sensorprinzip Anwendung in der Messung des Wassergehalts in maritimen Applikationen [146],

in der Bestimmung des Wassergehalts und der TAN in Phosphat-Ester-Ölen in der Luftfahrt [15] und in der Ölzustandsbestimmung von Hydraulikölen [149].

Generell sind nicht-dispersive Sensoren im IR gut auf spezielle Applikationen adaptierbar, müssen aber für jede Applikation und jeden Öltyp neu abgestimmt und abgeändert werden. Eine universelle Entwurfsmethode zur optimalen Wahl der Bandpassverteilung wird in Abschnitt 2.4.1 dieser Arbeit vorgestellt. Dabei wird ein nicht-dispersiver Multi-Parameter Ölzustandssensor, der für mehrere WEA Getriebeöle einsetzbar ist, vorgestellt und dessen Grenzen aufgezeigt.

Universelle Verwendbarkeit ist mit dispersiven Verfahren zu erreichen. In dieser Klasse sind zwei Ansätze zur Ölzustandsbestimmung bekannt. Zur Vor-Ort-Analyse von Ölproben wird vom der Firma *SpectroInc.* ein Handgerät basierend auf einem Gitterspektrometer angeboten. Ein weiteres Sensorkonzept basierend auf einem linear variablen Filter (LVF), als scannendes Verfahren wird in der Vorgängerarbeit [147] vorgestellt. In dieser Arbeit wird unter Verwendung des gleichen Spektralapparates ein statisches, kompaktes und robustes LVF-Spektrometer, ohne bewegte Teile in ATR- und Transmissionskonfiguration entwickelt, welches in der Lage ist, eine sowohl qualitative als auch quantitative Bewertung des Ölzustands von drei typischen WEA Getriebeölen zu liefern.

2.3 IR-Spektroskopie an Ölen

Die Erfolgsgeschichte der IR-Spektroskopie beginnt bereits im Jahre 1800 mit der Entdeckung der infraroten Strahlung durch William Herschel [112]. Um den infraroten Spektralbereich nutzbar zu machen, wurde in den darauf folgenden Jahren viel Zeit und Energie in die Entwicklung von Detektoren, Strahlungsquellen und Spektralapparaten investiert. Der erste große Fortschritt in der Detektortechnologie kam 1822 mit der Entdeckung des thermoelektrischen Effekts durch Thomas Seebeck. Novili gelang 1829 die Konstruktion einer Thermosäule mit gesteigerter Sensitivität, welche als erstes brauchbares Messgerät galt [114]. 1881 gelang S.P. Langley die Entwicklung des ersten Bolometers mit einem Platinstreifen als Messwiderstand und nachgeschalteter Wheatstone-Messbrücke, wodurch Steinsalz-Prismen fortan vermehrt durch Beugungsgitter ersetzt werden konnten [130]. Eines der ersten kommerziellen IR-Spektrometer wurde vom Forschungslabor der *American Cyanamid Co.* bereits im Jahre 1936 entwickelt. Ab 1940 zeigten, neben dem Militär, vor allem Ölfirmen großes Interesse am analytischen Potential der IR-Spektroskopie. In den 1950er Jahren wurden die Grundlagen der heute fast ausschließlich verwendeten Fourier-Transform-IR-Spektrometer begründet. Dabei kommt, wie bereits von Michelson zwischen 1887 und 1892 angedacht, ein Michelson-Interferometer zum Einsatz, welches durch die Verschiebung eines Spiegels die Aufzeichnung eines Interferogramms ermöglicht. Durch die sich rasch entwickelnde Computertechnik und den ef-

fizienten Cooley-Tukey-Algorithmus (1965 [63]) zur schnellen Berechnung der Fourier-Transformation (Fast Fourier Transformation - FFT), gelang die effiziente Berechnung des Leistungsdichtespektrums aus dem Interferogramm. Waren beim ersten kommerziell erfolgreichen Gerät, *FTS-14* der *Block Engineering Inc.*, nur Auflösungen im Bereich von 16 cm^{-1} bis 32 cm^{-1} möglich, erreichen moderne FTIR-Spektrometer Auflösungen bis über $0,0012 \text{ cm}^{-1}$. Die aktuelle Entwicklung tendiert zu miniaturisierten IR-Spektrometern für mobile Applikationen, in denen Merkmale wie Robustheit, Größe und ein günstiger Preis gefordert sind.

2.3.1 Allgemeine Grundlagen

Spektrometer dienen zur Messung der spektralen Leistungsverteilung elektromagnetischer Strahlung, welche vereinfacht als *Spektrum* bezeichnet wird. In der IR-Spektroskopie beschreibt man die Frequenz der elektromagnetischen Wellen im Allgemeinen über die Wellenzahl ν (Einheit: cm^{-1}), was dem Kehrwert der Wellenlänge λ (Einheit: μm) entspricht.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (2.1)$$

Die Wellenzahl ist proportional zur Frequenz $\tilde{\nu}$ des Lichtvektors und damit zur Energie der Strahlung.

$$E = h\tilde{\nu} = h\frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

Die Größe $h = 6,626e^{-34} \text{ J s}$ ist das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Elektromagnetische Strahlung wird nach DIN 5031 in verschiedene Bereiche unterteilt [109].

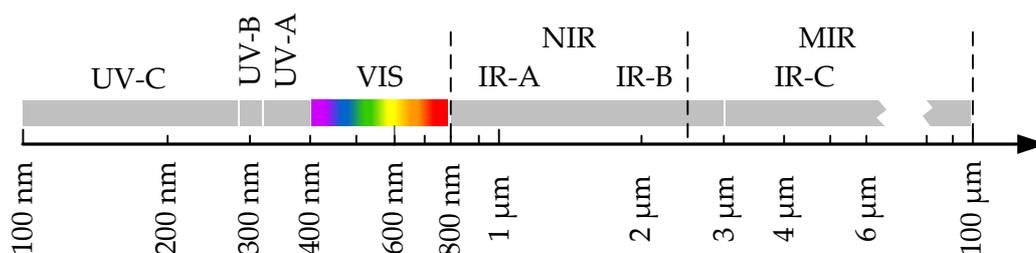


Abbildung 2.9 Einteilung der optischen Spektralbereiche nach [109].

Der in dieser Arbeit verwendete Spektralbereich ist hauptsächlich das NIR (800 nm-2,5 μm) und MIR (2,5 μm -25 μm). Diese Spektralbereiche werden häufig zur Klassifizierung von Stoffen und zur Bestimmung von Stoffkonzentrationen in Stoffgemischen verwendet. Abhängig von der Messaufgabe und vom Spektrometertyp kann in Absorption A (auch bekannt unter Absorbanz, bzw. Extinktion),

in Transmission T und in Reflexion R gemessen werden. Dabei gilt für passive Medien:

$$A + T + R = 1. \quad (2.3)$$

Absorption und Transmission sind dabei über folgende Beziehung verknüpft:

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right). \quad (2.4)$$

Die Absorption von IR-Strahlung ist eine sehr charakteristische, frequenzabhängige Eigenschaft jedes Stoffes. Im Gegensatz zur in der IR-Spektroskopie hauptsächlich verwendeten Absorptionsmessung, basiert die Raman- oder Fluoreszenz-Spektroskopie auf der Emission des vorher mit einem Laser angeregten Stoffes. Die Anregungsenergie liegt dabei um ein Vielfaches über der der IR-Transmissions-Spektroskopie. Im Vergleich zur Anregung mit Lasern im UV-VIS Bereich können bei der energieärmeren IR-Strahlung nur molekulare Schwingungen angeregt werden, wodurch sie auch als Molekülspektroskopie bezeichnet wird. Moleküle sind Verbindungen aus zwei oder mehr Atomen, welche im Molekülverband durch Wechselwirkung der äußeren Atome in ganz definierten räumlichen Positionen gehalten werden. Durch Energieaufnahme können die Atome zu Schwingungsbewegungen um ihre Gleichgewichtslage angeregt werden, welche nur diskrete (gequantelte) Energiezustände annehmen können. Dies ist nur dann möglich, wenn im Molekül bewegte elektrische Ladung zur Verfügung steht, was bei einem veränder-, oder induzierbaren Dipolmoment der Fall ist. Handelt es sich dabei um eine symmetrische Schwingung treten keine Änderungen des Dipolmoments auf und die Schwingung wird IR-inaktiv und gleichzeitig Raman-aktiv. Dabei entstehen – je nach absorbierendem Molekül – spezifische Rotations- und Schwingungsspektren, wodurch sowohl quantitative, als auch qualitative Aussagen über die Probe möglich werden. Dabei werden die unterschiedlichen Schwingungsarten, Valenzschwingung, Deformationsschwingung in und außerhalb der Ebene, unterschieden.

2.3.2 Strahlungsabsorption in Fluiden

Bei Flüssigkeiten sind Rotationsschwingungen durch die Dichte der Molekülstruktur stark behindert, weshalb keine feinen Rotationslinien erkennbar sind. Man misst vorwiegend breite, unstrukturierte Banden [67]. Für Schwingungsspektren wird dabei auf die Beschreibungsform eines harmonischen Oszillators zurückgegriffen:

$$E_v = h\nu_{osz}\left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (2.5)$$

Gemäß den Gesetzen der Quantenmechanik sind nur ganzzahlige Schwingungsquantenzahlen ($v = 0, 1, 2, \dots$) zulässig, wobei ν_{osz} die Schwingfrequenz des harmonischen Oszillators darstellt. Eine Änderung des Schwingungszustands von E'_v nach E''_v erfolgt dabei durch Absorption elektromagnetischer Strahlung, entsprechend der Energiedifferenz der beiden Zustände. Übergänge von $v = 0$ nach $v = 1$ bezeichnet man als Grundschiwingung des Moleküls, die zugleich die höchste Übergangswahrscheinlichkeit und somit Intensität aufweist. Zur Beschreibung von Rotationsspektren wird ein starr verbundenes, punktförmiges Atomsystem verwendet, dessen kinetische Rotationsenergie E_r , unter Berücksichtigung quantenmechanischer Regeln, wie folgt beschrieben werden kann:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1). \quad (2.6)$$

Das Trägheitsmoment des Moleküls wird durch I dargestellt, die Rotationsquantenzahl durch J .

Während im MIR hauptsächlich Grundschiwingungen auftreten, werden im NIR vorwiegend Obertöne und Kombinationen der Grundschiwingungen gemessen. Absorptionsbanden im NIR basieren hauptsächlich auf Oberton- und Kombinationsschiwingungen von CH, NH und OH Streckschiwingungen, die um ein bis zwei Größenordnungen geringer ausgeprägt sind. Sie sind ebenfalls stark von ihrer chemischen Umgebung abhängig und verschlechtern sich bereits unter geringfügigen Änderungen im Vergleich zu ihrer Grundschiwingung im MIR. NIR-Banden von Flüssigkeiten weisen eine spektrale Breite von 30 cm^{-1} - 60 cm^{-1} bei starker Überlappung auf. Eine direkte Bandenzuordnung für größere und komplexere Moleküle ist in der Regel unmöglich [67]. Jedoch wird mit in Kapitel 3 vorgestellten chemometrischen Methoden der NIR-Bereich auch für quantitative Analysen erschlossen. Die Anwendungen der NIR-Spektroskopie umfassen viele Applikationen im Lebensmittelbereich [26, 95], und in der Öl-Industrie [47, 59], weshalb dieser Spektralbereich auch für die Entwicklung eines Ölzustandssensors interessant erscheint und im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde (vergleiche Abschnitt 3.2.5 und Abschnitt 5.2.1 und Abschnitt 5.2.2).

Infrarotspektren sind additiv, was bedeutet, dass sich das Spektrum eines Stoffgemisches aus den Spektren der Einzelkomponenten über das Superpositionsprinzip linear kombinieren lässt. Der quantitative Zusammenhang zwischen dem gemessenen Transmissionsspektrum T und der Stoffkonzentration c wird vom *Bouguer-Lambert-Beer'schen* Gesetz beschrieben [11, 126]:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-abc}. \quad (2.7)$$

Dabei ist die Transmission T das Verhältnis von durchgelassener Strahlungsintensität I zur einfallenden Strahlungsintensität I_0 einer monochromatischen

Strahlung. Die Größe a bezeichnet den dekadischen Absorptionskoeffizient, b die Dicke der absorbierenden Schicht (Schichtdicke) und c die Konzentration des Analyts. Die Transmission wird oft für die quantitative Spektreninterpretation verwendet, wohingegen die Absorption für quantitative Zwecke genutzt wird, da mit ihr additiv gerechnet werden kann und der Zusammenhang zwischen den Messgrößen I , I_0 und der Konzentration linearisiert wird.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -abc \quad (2.8)$$

Für Konzentrationsmessungen müssen folglich die Stoffkonstante a und die Schichtdicke b bekannt sein.

2.3.3 Messen von Spektren

Ein Spektrometer besteht grundsätzlich aus den vier Hauptbestandteilen: Strahlungsquelle, Probenkammer, Spektralapparat und Detektor. Als Strahlungsquelle kommen hauptsächlich thermische Strahler zum Einsatz, die ein breitbandiges elektromagnetisches Spektrum $\Phi_Q(\nu)$ emittieren. Dieses Emissionsspektrum wird beim Durchgang durch die Probe spektral moduliert, indem, je nach Absorption des Stoffgemisches in der Probenkammer, spezifische Banden gedämpft werden. Die spektral modulierte elektromagnetische Welle wird vom Spektralapparat aufgespalten und steht zur Wandlung am Detektor als Selektionsspektrum $G_S(\nu)$ bereit. Dabei hängt die Selektion und damit das resultierende Selektionsspektrometer von der Wahl des verwendeten Spektralapparates ab. In dieser Arbeit werden folgende Spektralapparate verwendet:

- Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR)
- Nicht-dispersive-Infrarot-Spektrometer (NDIR)
- Verstimmbare Fabry-Pérot-Infrarot-Spektrometer (FP)
- Lineare Interferenz-Verlaufsfiler-Infrarot-Spektrometer(LVF)

Weitere bekannte Spektrometertypen sind Gitter- und AOTF-(Akusto-optisch verstimmbare Filter) Spektrometer, auf welche aber in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird. Am Detektor wird das vom Dispersionselement zerlegte Spektrum entsprechend der spektralen Empfindlichkeit $G_D(\nu)$ in ein Ausgangssignal $U_M(\nu)$ gewandelt, welches von der Spektrometerelektronik weiterverarbeitet wird.

Als Strahlungsempfänger im IR kommen ausschließlich pyroelektrische Detektoren in unterschiedlicher Ausprägung zum Einsatz. Kriterien zur Auswahl

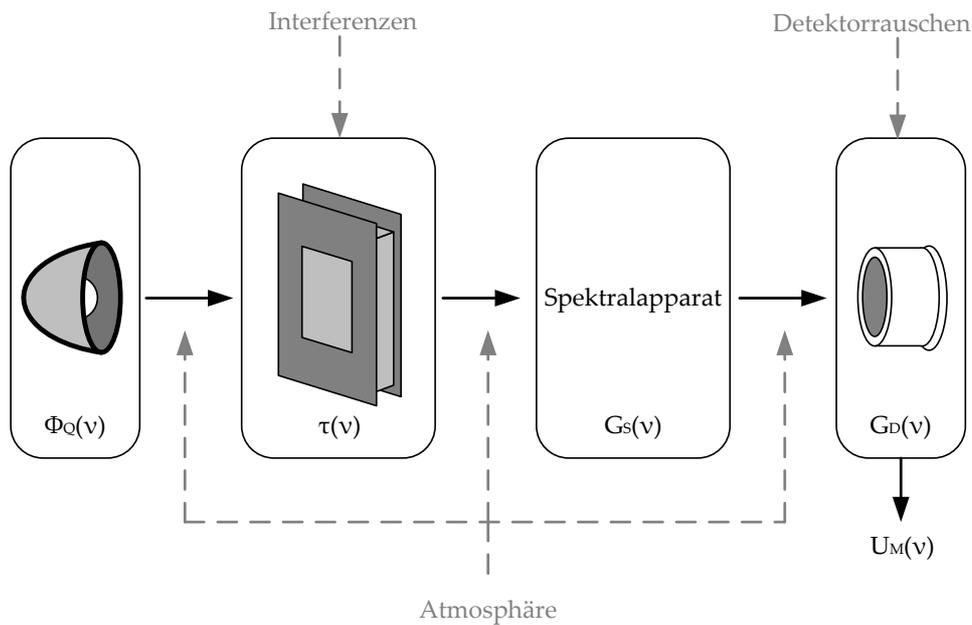


Abbildung 2.10 Schematischer Aufbau eines Spektrometers und Wirkungspfade von Störgrößen.

von IR-Detektoren sind ihre Lebensdauer, die Empfindlichkeit, das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR), der empfindliche Wellenlängenbereich, die Ansprechgeschwindigkeit (Zeitkonstante), die Empfindlichkeit gegenüber widrigen Umweltbedingungen, der Preis und der schaltungstechnische Aufwand.

Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer

FTIR-Spektrometer basieren auf dem Michelson-Interferometer, welche das Spektrum mittels einer sinusförmigen Funktion bewerten. Beim Messvorgang wird ein Arm des Interferometer durchgestimmt, wobei die Selektionsfunktion über den Weg x_S der Spiegelverschiebung folgende Form annimmt:

$$G_S(\nu) = 0,5(1 + \cos(2\pi x_S \nu)) \quad (2.9)$$

Das vom Detektor über den Spiegelverschiebeweg (Interferogramm) x_S aufgezeichnete Detektorsignal $U_M(x_S)$ wird durch Fouriertransformation in ein Spek-

trum umgewandelt. FTIR Spektrometer verfügen durch ihren leistungsstarken Spektralapparat über drei entscheidende Vorteile:

- Multiplex- oder Fellgett-Vorteil
- Throughput- oder Jaquinot-Vorteil
- Wellenzahlgenauigkeits- oder Connes-Vorteil

Bei FTIR-Spektrometern treffen alle von der Strahlungsquelle ausgesandten Frequenzen gleichzeitig am Detektor auf, wodurch der gesamte Spektralbereich zu jeder Zeit zum Messsignal beiträgt. Dadurch wird das Detektorrauschen auf den kompletten Spektralbereich verteilt, was zu einer deutlichen Steigerung des SNR der einzelnen spektralen Stützstellen führt. Durch die parallele Erfassung des gesamten Spektralbereichs kann die Integrationszeit am Detektor sehr klein gehalten werden, wodurch z. B. thermische Effekte kaum eine Rolle spielen. Der Jaquinot-Vorteil beschreibt im Weiteren, die gegenüber dispersiven Spektrometern deutlich erweiterte Apertur, und damit den größeren Lichtdurchsatz im Vergleich zu dispersiven Spektrometern. Durch die Verwendung eines Referenz-Laser-Systems zur Erfassung der Spiegelverschiebung ergibt sich eine äußerst genaue Zeit bzw. Wegbasis für die Fourier-Transformation, was zu einer sehr präzisen Wellenlängenachse führt. Die Wellenzahlgenauigkeit liegt bei FTIR-Spektrometern im Bereich von $0,01 \text{ cm}^{-1}$ [67].

Nicht-dispersive-Infrarot-Spektrometer

NDIR-Spektrometer verfügen über einen oder mehrere feste spektrale Kanäle $G_S(\nu)$, welche speziell an die Messaufgabe angepasst sind. Die spektrale Selektion kann entweder durch Dünnschicht-Interferenzfilter, oder durch sehr schmalbandige Lichtquellen wie Laser oder LEDs geschehen. Schmalbandige Bandpassfilter können z. B. über eine Wechsellvorrichtung vor einem Detektor geschwenkt werden [100], oder in einer parallelen Anordnung von 2, 3 oder 4 Detektor-Filterkombinationen [155] aufgebaut werden. Das Detektorsignal ist dabei eine Funktion der Stoffkonzentration der jeweils über die Filter selektierten, spezifischen Absorptionsbanden der Probe. NDIR-Verfahren sind nur bedingt flexibel und werden für eng definierte Anwendungen, wie die Gasanalyse verwendet [15, 153]. Jedoch ist es möglich, ein kompaktes, unempfindliches Messsystem mit nur geringem technischen Aufwand und damit niedrigen Kosten zu realisieren.

Verstimmbare Fabry-Pérot-Infrarot-Spektrometer

FP-Spektrometer nutzen die Vielstrahlinterferenz an planparallelen Platten. Durch Variation des Plattenabstands ist es möglich, das Transmissionsverhalten des

Etalon zu verändern und ein verstimmbares Bandpass-Filter zu erhalten. Mit steigender Ordnung der Interferenz steigt die spektrale Auflösung, was jedoch mit einer starken Verkleinerung des freien spektralen Bereichs (FSR¹⁰) erkauft wird. In Grundordnung ist das Filter dabei über eine Oktave verstimmbar. Durch Serienschaltung von zwei Etalons kann jedoch der FSR beträchtlich erhöht werden [101, 123]. Miniaturisierte verstimmbare Etalone erwecken aktuell durch den Einsatz von MEMS¹¹-Technologie verstärkt Interesse [143]. Vorteile dieser Technologie sind die hohe Transmission dieses dispersiven Elements und die Miniaturisierbarkeit. Jedoch müssen die Oberflächen der planparallelen, verstimmbaren Platten eine hohe Güte aufweisen und der Verstellmechanismus präzise arbeiten. Die MEMS Ausführungen der Firma *Infratec* sind – prinzipbedingt – anfällig gegen Vibrationen, was die potentiellen Anwendungen miniaturisierter Spektrometer dieses Typs stark einschränkt.

Lineare Interferenz-Verlaufsfilter-Infrarotspektrometer

LVF-Spektrometer benutzen ein sogenanntes linear variables Filter (LVF) als dispersives Element. Das LVF-Prinzip beruht auf der Vielfachreflexion polychromatischer Lichtstrahlen innerhalb eines keilförmig über die Länge des Filters variierenden Resonators zwischen zwei halbdurchlässigen, spiegelnden Schichten. Durch Interferenz werden alle Wellenlängen außer einem engen Bandausschnitt eliminiert. Dieser Bandpass variiert mit der Dicke des Resonators über die Länge des Filters und weist ein FSR bis zu maximal einer Oktave auf [38]. Erste Interferenz-Verlaufsfilter wiesen eine kreisförmige Geometrie auf und wurden zur Wellenlängenselektion an einem Spalt vorbei gedreht [22, 86]. Erste Patente zu Spektrometern basierend auf linearen Verlaufsfiltern (LVF) stammen aus dem Jahr 1987 [107]. LVF basieren auf dem gleichen Prinzip wie verstimmbare Fabry-Pérot Etalone, jedoch ist bei LVF die Variation des Resonators statisch, wodurch die Anfälligkeit gegen Temperaturschwankungen, Vibrationen und ein aufwendiges Verstimmsystem entfallen. Sie gelten als sehr lichtstarkes dispersives Element und weisen eine nur geringe thermische Abhängigkeit auf [38]. Die Herstellung in einem Halbleiterprozess auf *Waverscale* sichert eine hohe Reproduzierbarkeit bei gleichzeitig günstigem Preis in Massenproduktion.

In der IR-Spektroskopie kommen primär die beiden Messverfahren Transmission und ATR zum Einsatz. Bei Transmission wird die Probe bei einer definierten Schichtdicke, die bei Ölproben standardmäßig 100 µm aufweist [43], zwischen zwei IR-transparenten Kristallen vermessen. Diese Vorrichtung wird Küvette genannt und findet hauptsächlich für quantitative Messungen Verwendung. Das Material der Küvettenfenster ist dabei applikationsspezifisch zu wählen. Als de-facto Standard in der Ölanalytik werden Fenster aus Zinkselenid (ZnSe) ein-

¹⁰Free spectral range

¹¹Micro-Electro-Mechanical Systems

gesetzt [43]. Bei einem Brechungsindex $> 1,5$ des Fenstermaterials muss zur Unterdrückung ungewollter Interferenzen zwischen den planparallelen Platten entweder ein keilförmiger Abstandshalter oder ein keilförmiges Fenster verwendet werden. Im NIR-Bereich kommen vorwiegend *Infrasil* Fenster aus synthetischem Glas zum Einsatz. Diese sind im Gegensatz zu ZnSe ungiftig und äußerst widerstandsfähig.

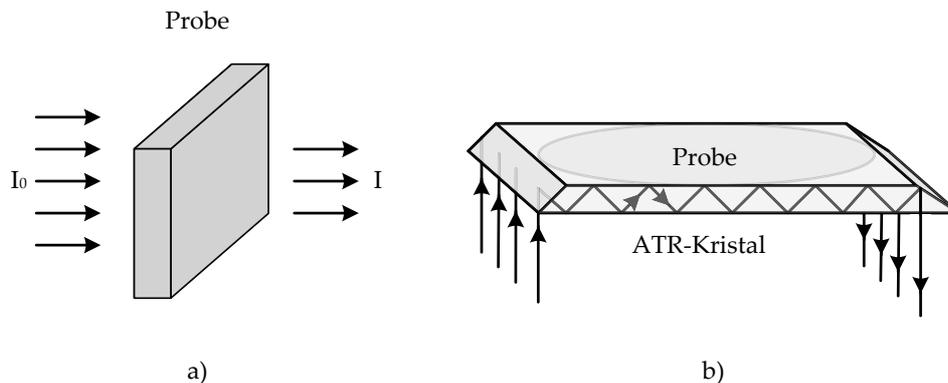


Abbildung 2.11 Schematische Darstellung von Transmissions- (a) und ATR-Messung (b).

ATR-Messtechnik wird vorwiegend im MIR eingesetzt und liefert IR-Spektren von der Oberfläche eines Stoffs. Die Vorteile dieser Messtechnik liegen im geringen Aufwand bei der Probenaufbereitung und der Fähigkeit, für Transmissionsverfahren zu stark absorbierende Proben zu vermessen. Von einem Einsatz in Online-Ölzustandssensoren wird aufgrund der Ablagerungsproblematik jedoch abgeraten [158]. Die Grundlagen dieser Messtechnik wurde bereits 1730 von Isaac Newton gelegt. An der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex kommt es zur Totalreflexion, wenn der Winkel der auftreffenden Strahlung größer ist als der Grenzwinkel θ_G .

$$\theta_G = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (2.10)$$

Den in das Probenmedium eindringenden und dort absorbierten Strahlungsanteil bezeichnet man als evaneszentes Feld. Unter Eindringtiefe d_p versteht man definitionsgemäß die Tiefe, bei der die Intensität der elektromagnetischen Welle auf e^{-1} im Vergleich zur Oberfläche abgefallen ist. Sie wird wie folgt definiert:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)}}. \quad (2.11)$$

Falls ATR und Transmissionsmessungen verglichen werden sollen, muss das Volumen der evaneszenten Welle berechnet werden. Diese effektive Eindringtiefe setzt sich zu gleichen Teilen aus dem senkrechten und parallelen Polarisationsanteil zusammen:

$$d_{e\perp} = \frac{n_1^2 n_2 \cos\theta}{(n^2 - 1 - n^2 - 2)} \cdot \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{(n_1^2 \sin^2\theta - n_2^2)}} \quad (2.12)$$

$$d_{e\parallel} = \frac{n_1^2 n_2 \cos\theta}{(n^2 - 1 - n^2 - 2)} \cdot \frac{2n_1^2 \sin^2\theta - n_2^2}{(n_1^2 - n_2^2) \sin^2\theta - n_2^2} \cdot \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{(n_1^2 \sin^2\theta - n_2^2)}} \quad (2.13)$$

$$d_e = \frac{d_{e\perp} + d_{e\parallel}}{2}. \quad (2.14)$$

Durch Mehrfachreflexion, wie im trapezförmigen Kristall in Abbildung 2.11, wird mehr Strahlung im Probenmedium absorbiert und die effektive Pfadlänge ($EPL = N \cdot d_e$) um die Anzahl N der Reflexionen erhöht, was zu einem stärkeren Signal führt. Maximale Eindringtiefe wird demnach erreicht, wenn der Einfallswinkel θ nahe dem Grenzwinkel θ_G ist, der Brechungsindexunterschied zwischen Kristall und Medium niedrig und die Wellenlänge der Strahlung langwellig ist. Typische Eindringtiefen liegen im Bereich $0,5 \mu\text{m}$ - $5 \mu\text{m}$. Als Materialien für ATR-Kristalle werden häufig Zinkselenid (ZnSe), Silizium (Si), Germanium (Ge), Diamant und AMTIR (GaAsSe) verwendet.

Der generelle Messablauf, sowohl in Transmission wie auch in ATR, besteht aus den beiden Schritten Backgroundmessung und Probenmessung. Die Backgroundmessung findet jeweils ohne Probe (ATR) bzw. ohne Küvette (Transmission) statt. Zur Berechnung des Transmissionsspektrums wird der Quotient aus Proben- und Backgroundmessung gebildet. Damit wird das gerätespezifische Übertragungsverhalten gekürzt und das Transmissionsspektrum in prozentualer Einheit dargestellt.

2.3.4 Leistungsmerkmale von Spektrometern

Um verschiedene Spektrometertypen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit zu vergleichen, werden die Kennzahlen spektrale Auflösung, der abgedeckte Spektralbereich und das SNR herangezogen. Um die generelle Eignung eines Spektrometertyps für die Applikation Online-Ölzustandssensorik festzustellen, muss der Einfluss dieser Geräteeigenschaften im Vorfeld untersucht werden, weshalb diese Kennzahlen im nächsten Abschnitt näher dargelegt werden.

Spektrale Auflösung

Den wichtigsten Parameter bei der Erfassung von IR-Spektren stellt die spektrale Auflösung dar. Nach dem am weitesten verbreiteten Auflösungskriterium nach *Rayleigh* gelten zwei monochromatische Spektrallinien von annähernd gleicher Intensität als aufgelöst, wenn die Intensität zwischen den Maxima beider Linien um mindestens $\frac{8}{\pi^2} I_{max}$ gefallen ist. Ist die Auflösung kleiner als die Halbwertsbreite (HWB) der beobachteten Banden tritt eine künstliche Verbreiterung (Faltung der Bande mit der instrumentellen Linienfunktion (ILS)) auf, wobei aber die Fläche unter den Banden weitgehend erhalten bleibt.

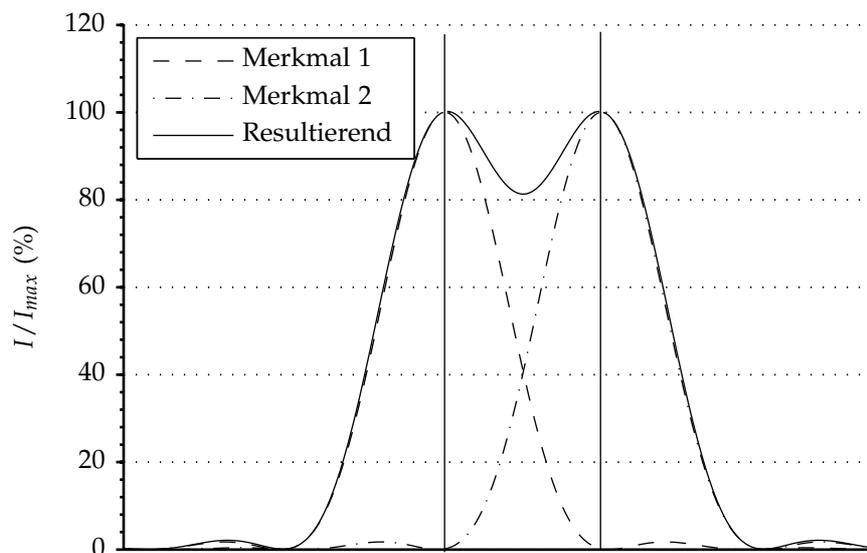


Abbildung 2.12 Auflösungsvermögen nach Rayleigh

Für die Untersuchung von Fluiden, insbesondere Öl, soll eine Auflösung von minimal 8 cm^{-1} oder besser gewählt werden [43].

Spektralbereich

Der Spektralbereich gibt das erfasste Intervall elektromagnetischer Strahlung in der Einheit Wellenzahl (cm^{-1}) an. In Standard-Laboranalysen wird dabei der Spektralbereich 4000 cm^{-1} - 500 cm^{-1} aufgezeichnet [43]. Je breiter der Spektralbereich gewählt wird, desto mehr Information wird gleichzeitig erfasst. Jedoch muss die Wahl des Spektralbereichs an das jeweilige analytische Problem angepasst werden. Im Spektralbereich von 4000 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} können die funktionellen Gruppen des untersuchten Moleküls bestimmt werden, während im

sogenannten *Fingerprintbereich*, im Bereich von 1500 cm^{-1} - 600 cm^{-1} , wertvolle Anhaltspunkte zur Stoffidentifikation gewonnen werden können.

SNR

Rauschen im aufgezeichneten Spektrum wird zum einen durch das chemische Rauschen (hervorgerufen durch Druck-, Temperatur-, Konzentrationsschwankungen) und zum anderen durch das Geräterauschen verursacht. Eine Optimierung des SNR kann in der Spektrometerelektronik und in der Software erfolgen. Dabei gebräuchliche Methoden sind z. B. die Signalmittelung und der Einsatz von Glättungsfiltern. Bei der Signalmittelung wird über mehrere Einzelspektren N gemittelt, wobei sich das SNR mit der Quadratwurzel von N verbessert. Gleichzeitig wird dabei die Messzeit erhöht und Veränderungen in z. B. der Atmosphäre oder Temperatur stören das Messergebnis. Das SNR pro Datenpunkt, bezogen auf das Rohsignal bei N Mittelungen, wird dabei wie folgt angegeben:

$$SNR = \frac{\mu}{\sigma}. \quad (2.15)$$

Dabei wird der Mittelwert μ und die Standardabweichung σ aus N Messungen bestimmt. Generell gilt es, eine hohe spektrale Auflösung mit einer möglichst kurzen Messzeit und einem bestmöglichen Signal-Rausch-Verhältnis zu erzeugen. Das spektrale SNR wird dabei anhand der 100 %-Linie ermittelt. Dabei wird der Quotient aus zwei nacheinander aufgenommenen Backgroundspektren, oder im Bezug auf eine analytische Fragestellung, zwei Probenspektren gebildet. Im MIR wird das spektrale SNR typischerweise im Bereich 2000 cm^{-1} - 2200 cm^{-1} bestimmt, da in diesem Bereich minimale atmosphärische Störungen auftreten. Rauschen wird dabei entweder als *Peak-to-Peak* (PP-) oder *Root-Mean-Square* (RMS-) Rauschen gemessen. PP-Rauschen ist die Differenz zwischen maximalem und minimalem Wert der 100 %-Linie in einem bestimmten Spektralbereich, während das RMS-Rauschen die Standardabweichung aller Datenpunkte in dieser Region darstellt. Das spektrale SNR auf Basis der 100 %-Transmissionslinie wird dabei nach [5] wie folgt berechnet:

$$SNR_{\text{spektral}} = \frac{100}{RMS}. \quad (2.16)$$

Die Langzeitstabilität, das Temperaturverhalten und die Vibrationsanfälligkeit des Spektrometers entscheiden im Weiteren über die Einsetzbarkeit unter den jeweiligen Umweltbedingungen. Im Einsatz als Online-Ölzustandssensor müssen aufgrund der rauen Umweltbedingungen in WEAs und der langen Einsatzzeit, die im besten Fall der Anlagenlebensdauer von 25 Jahren entspricht, diese Kriterien so optimal wie möglich erfüllt werden. Die Langzeitstabilität von Spektrometern bewertet man anhand der 100 %-Linie auf Basis zweier zeitlich weit getrennter Vergleichsspektren.

2.3.5 Bestimmbare Öl-Qualitätsparameter

Öl ist ein Gemisch verschiedenster Stoffe, dessen Analyse im IR-Spektrum immer spezifisch abgestimmt werden muss. Aus den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Abbaumechanismen resultiert eine Veränderung im IR-Spektrum. Dabei unterscheidet man zwischen getrennten Absorptionsbanden (Oxidation, Antioxidanten) oder komplexeren chemischen Reaktionen, die gleichzeitig eine Vielzahl verschiedener Banden im Spektrum beeinflussen (TAN, Additivabbau, Verunreinigungen). Es sind einige Publikationen bekannt, die mittels chemometrischer Methoden, für spezifische Ölalterungsparameter, wie z. B. Additivabbau und TAN, basierend auf hoch aufgelösten, breitbandigen FTIR-Spektren, quantitative Aussagen über den Ölzustand machen [4, 23, 49, 73, 134]. IR-basierte Interpretationen aus dem WEA-Getriebeölbereich waren zum Beginn der Arbeit jedoch nicht bekannt.

2.4 Untersuchte Ölsensor-Konzepte

Kern dieser Arbeit ist die Entwicklung eines kleinen, robusten IR basierten Ölzustandssensors zur kontinuierlichen, schnellen Detektion der Parameter Grundölabbau, Additivabbau und den Eintrag von Fremdstoffen, wie z.B. Wasser oder Falschöle. Bei einer Verkürzung des Messintervalls von aktuell sechs Monaten (Offline-Analyse) auf eine tägliche Messung lassen sich schnell verändernde Parameter, wie z.B. der Anstieg des Wassergehalts, zeitnah erfassen. Das System muss zudem für unterschiedliche Öltypen verwendbar sein. Im Vergleich zur FTIR-Spektroskopie wird die Auflösung und Bandbreite von dispersiven bzw. nicht-dispersiven Ölzustandssensoren durch Preis und Größe beschränkt. Zur Realisierung eines IR-basierten Ölzustandssensors wurden mehrere Ansätze, dispersiv, sowie nicht-dispersiv auf ihre Tauglichkeit hin untersucht. Diese Sensorkonzepte werden in den nächsten Abschnitten näher vorgestellt.

2.4.1 Nicht-dispersive IR-Sensorik

Nicht-dispersive IR-Ölzustandssensoren basieren häufig auf der Kombination von spezifischen Bandpassfiltern und IR-Detektoren, wie bereits im Abschnitt 2.3.3 vorgestellt. Sie stellen sowohl die günstigste als auch einfachste Lösung dar, verfügen jedoch über einen entscheidenden Nachteil, da sie nur für einen eng begrenzten Kreis von Öltypen und Ölqualitätsparameter einsetzbar sind.

Ein ND basiertes Ölsensorkonzept ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Bekannte Systeme verfügen über zwei bis vier Sensorelemente mit angepassten schmalbandigen Bandpassfiltern. Dabei wird ein Bandpass, der Referenzkanal, auf einen sich während der Ölalterung nicht verändernden Spektralbereich ausgelegt. Die

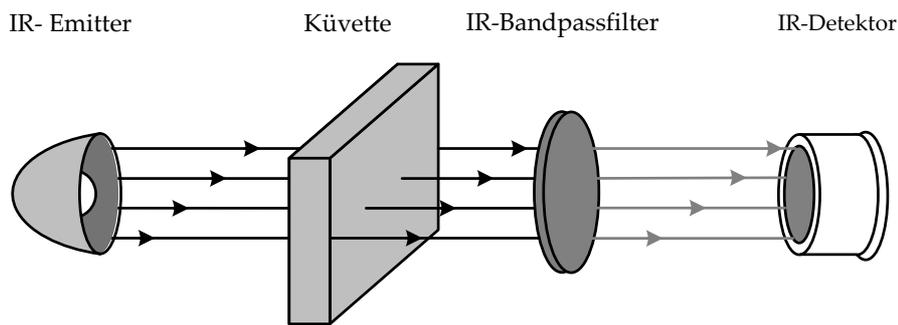


Abbildung 2.13 Schematischer Messaufbau eines NDIR basierten Ölsensors.

restlichen Filter erfassen parallel zum Referenzkanal spezifische spektrale Banden. Das Verhältnis beider Signale ergibt die Absorption der jeweiligen Bande und damit die Konzentration des jeweiligen Ölqualitätsparameters, z. B. der Oxidation. Dieses Verfahren ist nur in der Lage Alterungsprozesse, welche sich auf die Veränderung nur einer Bande zurückführen lassen, zu erfassen. Komplexere Ölqualitätsparameter, wie die TAN oder der Additivabbau lassen sich nur in Spezialfällen messen.

2.4.2 Miniaturisierte IR-Spektralapparate

Ein genereller Ansatz zur Konstruktion eines universell einsetzbaren Ölzustandsensors bietet der Einsatz miniaturisierter Spektralapparate im MIR, bzw. im NIR. Im Speziellen werden hier die beiden Spektralapparate linear variable Filter (LVF) und verstimmbare Fabry-Pérot-Filter (FPF) näher betrachtet. LVF-basierte Sensoren lassen sich sowohl als statisches, wie auch als scannendes Verfahren realisieren, wohingegen FPF-basierte Sensoren prinzipbedingt immer scannend sind.

In Abbildung 2.14 sind zwei kommerziell erhältliche miniaturisierte Spektralapparate der Firmen *Pyreos* und *InfraTec* dargestellt. Die abgebildete LVF-Zeilendetektorkombination ist dabei eine für die TU München speziell angefertigte Anordnung.

Der Hauptvorteil dispersiver Sensorsysteme ist die Fähigkeit zur Analyse von chemischen Substanzen, die durch benachbarte oder überlappende Absorptionsbanden charakterisiert sind [143]. Eine Anpassung des Messsystems an den jeweils zu messenden Öltyp erfolgt über die Anpassung der Kalibrierung. Änderungen an der Hardware sind dabei nicht nötig.



Abbildung 2.14 Im linken Bild ist ein LWF, integriert in einen pyroelektrischen Zeilendetektor der Firma *Pyreos* abgebildet. Die rechte Abbildung zeigt den verstimmbaren Fabry-Pérot-Filter der Firma *InfraTec* [143].

Die beiden untersuchten Spektralapparate, das verstimmbare Fabry-Pérot-Filter von *InfraTec* und ein LWF-Zeilendetektor-System von *Pyreos*, werden im Folgenden näher beschrieben.

Verstimmbare Fabry-Pérot-Filter

Ein Fabry-Pérot-Interferometer besteht aus zwei hoch reflektierenden, koplaren Spiegeln. Beide Reflektoren befinden sich im Abstand d zueinander. Der entstehende Resonator zwischen den Spiegeln ist mit einem Material des Brechungsindex n gefüllt. Eine Variation des Abstands oder des Brechungsindex des Resonators führt zu einer Verstimmung des Transmissionsbands. Der Systemaufbau eines IR-Miniaturspektrometers zur Online-Detektion der Ölalterung auf Basis eines verstimmbaren MEMS-Fabry-Pérot-Filters ist in (Abbildung 2.15) dargestellt.

Die Transmission eines Fabry-Pérot-Filters (FPF) wird durch die Airy-Funktion beschrieben [101, 143].

$$T_{FPI}(d, \lambda, n, \Theta) = \frac{T}{1 + \left(\frac{2 \cdot F_R}{\pi}\right)^2 \cdot \sin^2\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot d \cdot \cos\Theta}{\lambda}\right)} \quad (2.17)$$

Die Transmission der Airy-Funktion wird durch vier Variablen beeinflusst: d der Abstand der Spiegel, n der Brechungsindex des Resonators, λ die Wellenlänge und Θ der Einfallswinkel. F_R ist die Single-Pass-Reflectivity-Finesse und T die Single-Pass-Transmission

$$F_R = \frac{\pi \cdot R}{\sqrt{1 - R}}; \quad (2.18)$$

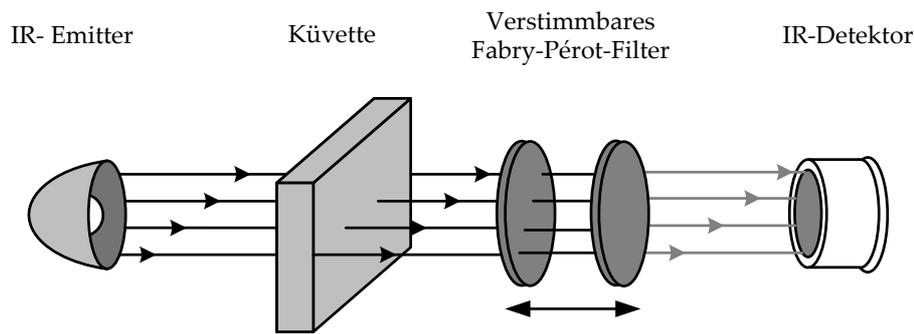


Abbildung 2.15 IR-Miniaturspektrometer zur Online-Detektion der Ölalterung, bestehend aus einem verstellbaren MEMS-Fabry-Pérot-Filter, einem pyroelektrischen Detektor, einer Küvette, bestehend aus Zinkselenid (ZnSe), einem 100 μm Abstandhalter und einer IR-Lichtquelle, bestehend aus einem elektrisch modulierten IR-Strahler mit parabolischem Reflektor.

Tabelle 2.4 Spezifikation der untersuchten verstellbaren Fabry-Pérot-Filter.

Typ	Spektralbereich	Auflösung
LFP 3041L	3333 – 2439 cm^{-1}	59,5 – 66,6 cm^{-1}
LFP 3950L	1429 – 715 cm^{-1}	52,1 – 52,6 cm^{-1}

$$T = \left(\frac{1 - A}{1 - R} \right)^2. \quad (2.19)$$

R bezeichnet die Reflektivität der Spiegel und A die Absorption. Der freie spektrale Bereich (Free Spectral Range - FSR) beschreibt die Periodizität der Airy-Funktion. Die Full-Width-at-Half-Maximum (FWHM) beschreibt die Breite der konstruktiven Interferenz, bei der die Hälfte der Intensität gedämpft wurde.

Die wesentlichen Parameter für beide untersuchten verstellbaren FPF sind in Tabelle ?? dargestellt.

Linear variable Filter

Bei linear variablen (Bandpass-) Filtern handelt es sich um Fabry-Pérot-Etalone mit einem über der Länge des Filters linear verlaufenden Transmissionsverhalten. Diese Art Filter ist in der Literatur auch als Linear Variable Optical Filter (LVOF), Linear Wedged Filter und Linear Wedged Etalon bekannt [19, 50].

2 Grundlagen

Sie bestehen aus einem keilförmig ansteigenden Resonator und zwei dielektrischen Spiegeln (Bragg-Reflektoren) auf der Ober- und Unterseite (Abbildung 2.16) [38].

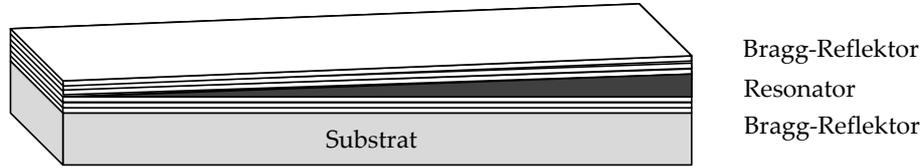


Abbildung 2.16 Struktur eines linear variablen Filters (LVF).

Die spektrale Auflösung ist dabei, aufgrund der nicht parallelen Reflektoren, geringfügig niedriger als bei einem korrespondierenden Fabry-Pérot-Filter. Dieser Effekt ist als "walk-off effect" bekannt und beschreibt die Veränderung des Transmissionsverhaltens [169] aufgrund der begrenzten Anzahl der möglichen Reflexionen zwischen den Bragg-Reflektoren. Die Erweiterung im Vergleich zur Formel 2.17 besteht in der Aufsummierung einer endlichen Anzahl von Wellenfeldern.

$$T_{FPI}^{Walk-off} = \frac{(1 - r^{2a})^2}{1 + K \sin^2(\frac{1}{2}\delta)} \left\{ 1 + \frac{4r^{2a}}{(1 - r^{2a})^2} \sin^2(\frac{1}{2}a\delta) \right\} \quad (2.20)$$

Der "walk-off effect" beeinflusst sowohl die Finesse als auch die transmittierte Lichtintensität negativ und gewinnt mit größeren Wellenlängen zunehmend an Bedeutung.

In Abbildung 2.17 ist die Verbreiterung des Filter-Bandpasses bei einer begrenzten Anzahl von Reflexionen dargestellt. Während im Idealfall mit unendlich vielen Reflexionen ($a = \infty$) vollständige Transmission erreicht wird, wird bei einer beschränkten Anzahl an Reflexionen ($a = 20$ bzw. $a = 10$) eine abgeschwächte Transmission sowie eine Verschlechterung der spektralen Auflösung erreicht.

Um die, für spätere Simulationen zwingend nötige, spektrale Linienfunktion des LVF-Bandpass zu bestimmen wurde der LVF, positioniert vor einem auf $50 \mu\text{m}$ Breite eingestellten Spalt, in einem FTIR-Spektrometer vermessen. Diese Messung, dargestellt im linken Teil der Abbildung 2.18, wurde benutzt, um verschiedene physikalische Modelle zu fitten. Dabei erwies sich die Beschreibung mittels einer Gauß-Funktion als beste Lösung [182] und kann wie folgt beschrieben werden:

$$T_{LVF} = e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\lambda - \lambda_c(x)}{\sigma} \right)^2} \quad (2.21)$$

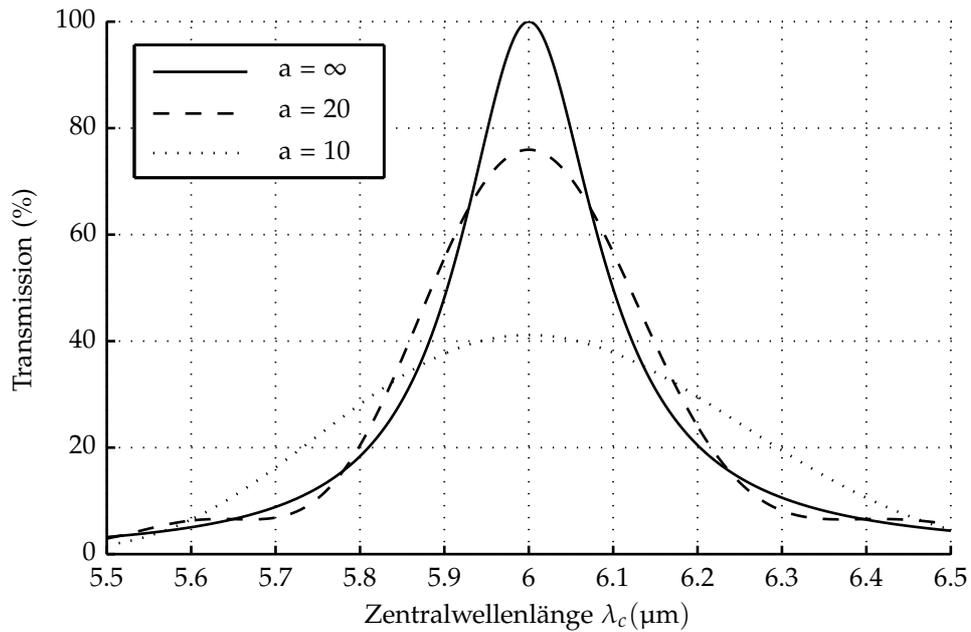


Abbildung 2.17 Vergleich der Transmissionseigenschaften eines LVF-Bandpass für drei unterschiedliche Anzahlen an Reflexionen a . Bei der Simulation wurde ein Reflexionskoeffizient von $r = 95\%$ angenommen sowie die Dicke d des FPI so eingestellt, dass sich der Transmissionspeak in 1. Ordnung bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda_c = 6,0 \mu\text{m}$ ergibt.

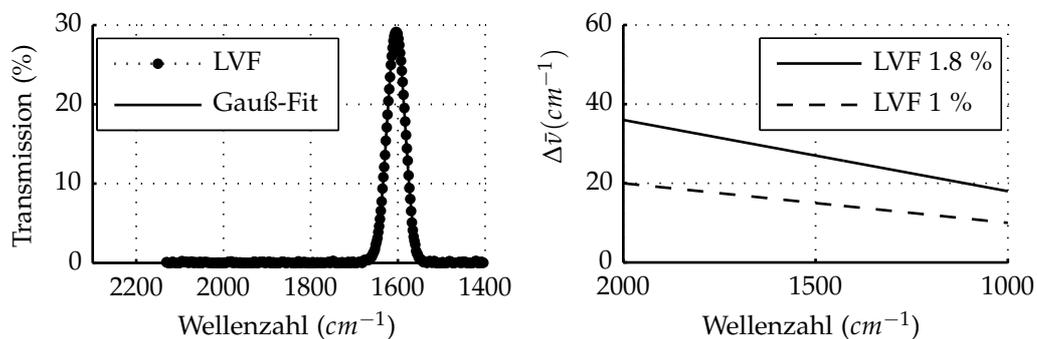


Abbildung 2.18 Die linke Grafik veranschaulicht die gemessene Transmission eines LVF bei einer Zentralwellenlänge von 1604 cm^{-1} . Die spektrale Linienfunktion des LVF-Bandpasses, welche zwingend nötig für spätere Simulationen ist, wird am besten durch eine Gauß-Funktion approximiert. Der gemessene und gefitete Bandpass ist in der linken Illustration dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt die intrinsische Auflösung eines LVF mit einer Halbwertsbreite $c = 1,8\%$ und $c = 1,0\%$ der Zentralwellenlänge. Diese Darstellung veranschaulicht die maximal erreichbare spektrale Auflösung eines Spektrometers, basierend auf dem jeweiligen LVF.

2 Grundlagen

Dabei ist T_{LVF} die Transmission des LVF an der zur jeweiligen Zentralwellenlänge $\lambda_c(x)$ gehörenden Position x des Filters. Die intrinsische spektrale Auflösung wird dabei in % der Zentralwellenlänge λ_c angegeben, welche linear über das Filter zunimmt und wie folgt berechnet werden kann:

$$\Delta\lambda(x) = c \cdot \lambda_c(x). \quad (2.22)$$

Dabei ist $\Delta\lambda$ die spektrale Auflösung, typisch in nm, und c üblicherweise die FWHM des LVF in % der Zentralwellenlänge. Es werden zwei kommerziell erhältliche LVF im Spektralbereich $5,5\ \mu\text{m}$ - $11\ \mu\text{m}$ und $7\ \mu\text{m}$ - $14\ \mu\text{m}$ mit einer FWHM von $c=1,8\%$ untersucht. Im NIR-Bereich steht ein speziell angefertigter LVF-Prototyp im Bereich $1,1\ \mu\text{m}$ - $2,2\ \mu\text{m}$ zur Verfügung. Das 2:1-Verhältnis zwischen den Grenzen des Transmissionsbandes ist auf den freien spektralen Bereich (FSR) von Fabry-Pérot-Resonatoren in erster Ordnung zurückzuführen. Der Systemaufbau eines IR-Miniaturspektrometers zur Online-Detektion der Ölalterung auf Basis eines LVF-Zeilendetektors ist in Abbildung 2.19 dargestellt.

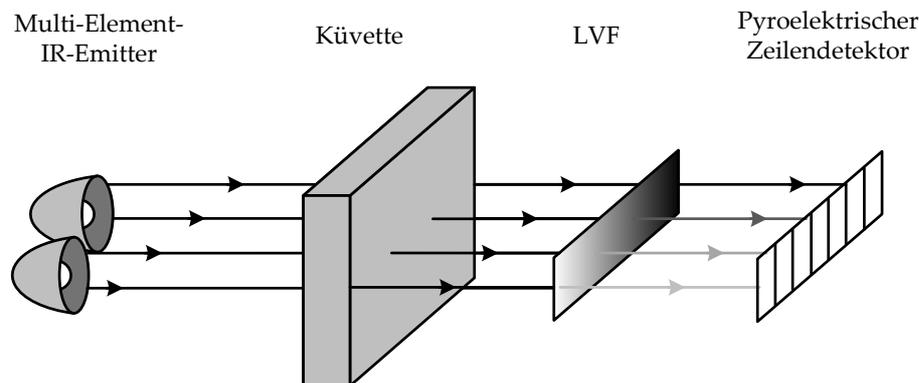


Abbildung 2.19 IR-Miniaturspektrometer zur Online-Detektion der Ölalterung, bestehend aus einem pyroelektrischem Zeilendetektor, einem linear variablen Filter (LVF), einer Küvette bestehend aus Zinkselenid (ZnSe), einem $100\ \mu\text{m}$ Distanzhalter und einer Multi-Element-IR-Lichtquelle, bestehend aus zwei elektrisch modulierten IR-Strahlern mit parabolischem Reflektor.

Dieses Sensorsystem kann lediglich durch den Austausch des LVF baugleich im NIR-Bereich eingesetzt werden. Durch den Einsatz eines ATR-Kristalls anstelle der Küvette wird das in Abbildung 2.20 dargestellte System zu einem Vor-Ort einsetzbaren System modifiziert. Aufgrund der geringen Eindringtiefe im NIR wird dieses Verfahren in ATR-Konfiguration nur in der MIR-Variante eingesetzt.

Neben den beiden statischen Varianten (siehe Abbildung 2.19 und 2.20) wird ebenfalls die in Abbildung 2.21 dargestellte, scannende Variante untersucht. In diesem Aufbau wird der sonst notwendige kostspielige Zeilendetektor durch

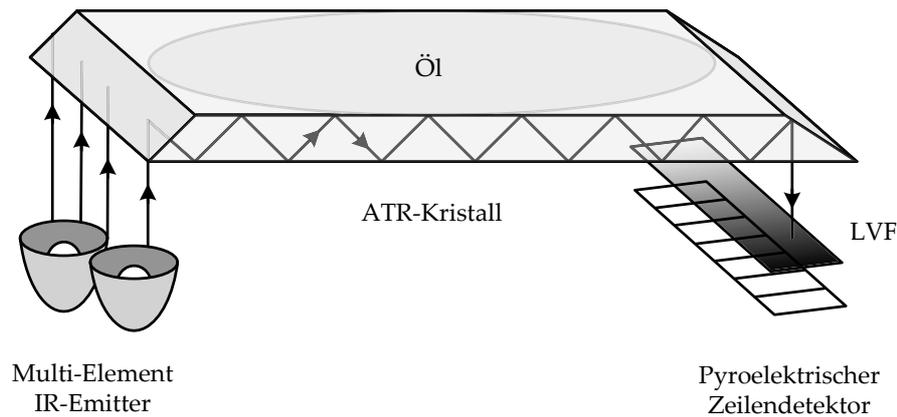


Abbildung 2.20 IR-Miniaturspektrometer zur Online-Detektion der Ölalterung, bestehend aus einem pyroelektrischem Zeilendetektor, einem linear variablen Filter (LVF), einem ATR-Kristall bestehend aus Zinkselenid (ZnSe) und einer Multi-Element-IR-Lichtquelle, bestehend aus zwei elektrisch modulierten IR-Strahlern mit parabolischem Reflektor.

einen Einzeldetektor und eine lineare Verschiebeeinheit ersetzt, die den LVF vor einem Spalt verschiebt, wodurch es in diesem Fall zur Wellenlängenselektion kommt [185].

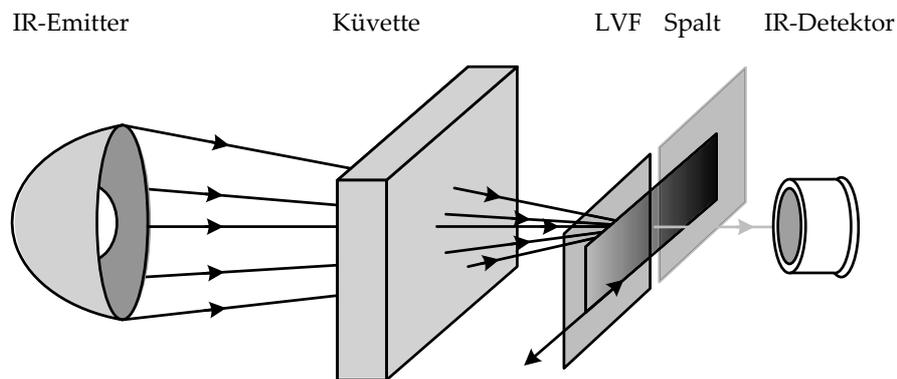


Abbildung 2.21 IR-Miniaturspektrometer zur Online-Detektion der Ölalterung, bestehend aus einem pyroelektrischem Einzeldetektor, einem linear variablen Filter (LVF) welcher von einer Positioniereinheit vor einem Spalt verschoben wird, einer Küvette bestehend aus Zinkselenid (ZnSe), einem 100 μm Abstandshalter und einem elektrisch modulierten IR-Strahler mit elliptischem Reflektor.

2 Grundlagen

Prinzipiell ist bei beiden LVF Varianten stets die intrinsische Auflösung des Filters das begrenzende Element. Die wesentlichen Parameter der untersuchten LVF sind in Tabelle 2.5 dargestellt.

Tabelle 2.5 Spezifikation der untersuchten linear variablen Filter.

Filter	spektrale Bandbreite		c	Auflösungsvermögen
	Wellenlänge	Wellenzahl		
LVF 1	5,4 μm -10,8 μm	1852 cm^{-1} -926 cm^{-1}	1,0 %	9,3 cm^{-1} -18,5 cm^{-1}
			1,8 %	16,7 cm^{-1} -33,3 cm^{-1}
LVF 2	7,0 μm -14 μm	1429 cm^{-1} -715 cm^{-1}	1,0 %	7,2 cm^{-1} -14,3 cm^{-1}
			1,8 %	12,9 cm^{-1} -25,7 cm^{-1}
LVF 3	1,1 μm -2,2 μm	9090 cm^{-1} -4545 cm^{-1}	3,0 %	136,3 cm^{-1} -272,7 cm^{-1}

Im nächsten Kapitel werden drei gebräuchliche WEA-Getriebeöle untersucht und deren spezifische Alterung einzig aus spektralen IR-Daten gewonnen. Ausgehend von hochaufgelösten, breitbandigen FTIR-Spektren werden verschiedene chemometrische Methoden zur quantitativen Spektrenauswertung untersucht und die optimale Methode entwickelt. Davon ausgehend werden die Mindestanforderungen der nötigen spektralen Daten im Hinblick auf spektrale Auflösung, Bandbreite und SNR aufgedeckt. Diese Mindestanforderung wird verwendet um den idealen Spektralapparat und Spektrometertyp für ein Online-Ölzustandsüberwachung mittels miniaturisierter IR-Spektrometer zu finden. Alle vorgestellten Sensorkonzepte werden mit Hilfe der im nächsten Kapitel beschriebenen multivariaten Analyseverfahren einer simulatorischen Untersuchung ihrer Tauglichkeit als Ölzustandssensor unterzogen. Dabei werden die typbedingten Grenzen der einzelnen Spektralapparate anhand dreier definierter Modellöle aufgezeigt. Teile dieses Kapitels wurden in [180, 188, 192] publiziert.

3 Quantitative Spektrenauswertung

IR-Spektren werden in der analytischen Chemie zur quantitativen Bestimmung von Stoffkonzentrationen verwendet. Dabei kommen statistische und chemometrische Methoden zum Einsatz, die in unserem Fall Veränderungen im Ölspektrum während des Alterungsprozesses bewerten und eine quantitative Kalibrierung z. B. der TAN ermöglichen. Unter Chemometrie versteht man alle multivariaten Kalibrierungsverfahren der analytischen Chemie [67]. Im Vergleich zu univariaten Methoden, die nur eine spektrale Bande bzw. einen Datenpunkt verwenden, wird bei multivariaten Methoden die gesamte spektrale Struktur und damit bedeutend mehr Information zur Modellbildung mit einbezogen.

Die Stärke der multivariaten Datenanalyse liegt in der Untersuchung großer Datenmengen, wobei Information von Nicht-Information (Rauschen) getrennt und somit eine Informationsverdichtung und Datenreduktion erreicht wird. Die Hauptanwendung der multivariaten Datenanalyse liegt in den Regressionsverfahren, bei denen ein funktionaler Zusammenhang zwischen leicht zu bestimmenden Messgrößen (Spektren) und schwer messbaren Zielgrößen (z. B. TAN, Additivabbau) hergestellt wird. Mit den Ergebnissen der multivariaten Datenanalyse wird anschließend ein Klassifizierungs- oder Regressionsmodell zur Vorhersage unbekannter Proben erstellt. Die Möglichkeiten und Ziele der multivariaten Datenanalyse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Datenreduktion
- Trennung von Information und Rauschen
- Möglichkeit der Klassifizierung
- Aufstellung von Regressionsmodellen
- Vorhersage unbekannter Zielgrößen
- Erkennung von Ausreißern

Die Basis der multivariaten Datenanalyse und damit der Datenreduktion bildet dabei stets die Hauptkomponentenanalyse (siehe Kapitel 3.1.2).

3.1 Mathematische Auswerteverfahren

Zunächst wird die innerhalb der gesamten Arbeit gültige Konvention zur Darstellung mathematischer Symbole präsentiert. Skalare Größen werden in normaler Schrift (x), Vektoren als fettgedruckte Kleinbuchstaben (\mathbf{x}) und Matrizen als fettgedruckte Großbuchstaben (\mathbf{X}) angegeben. Die Dimensionen von Vektoren und Matrizen werden dabei in hochgestellten Klammern ($\mathbf{X}^{(m \times n)}$) notiert, wobei der erste Parameter m die Anzahl der Zeilen und der zweite Parameter n die Anzahl der Spalten beschreibt.

Bevor spektrale Daten zur Modellbildung in multivariaten Algorithmen verwendet werden, werden diese oftmals durch verschiedene Methoden der Datenvorverarbeitung von geräte-, oder methodenspezifischen Fehlern korrigiert und deren Einfluss auf das spätere Kalibrierungsmodell reduziert.

3.1.1 Datenvorverarbeitungsmethoden

Bei der Aufzeichnung von IR-Spektren kann es zu einer Fülle verschiedenster Störungen kommen, wie z. B. spektrales Rauschen, Basislinienverschiebungen, Streueffekten und Temperatureinflüssen.

Tabelle 3.1 Methoden der Datenvorverarbeitung von Spektren.

Korrigierter Effekt	Algorithmus
Rauschminimierung	Glättung mit gleitendem Mittelwert Polynomglättung nach Savitzky-Golay Erweiterte SNR-sensitive Polynomglättung
Standardisierung	Multiplikative Streukorrektur (MSC ¹) Standardisierung der Spektren (SNV ²)
Basislinieneffekte	Detrending 1. und 2. Ableitung
Temperatureffekte	Continuous Piecewise Direct Standardization (CPDS)

In Tabelle 3.1 werden Algorithmen vorgestellt, welche in der Lage sind, diese Einflüsse zu vermindern.

Zur zusätzlichen Steigerung der Robustheit von Kalibrierungsmodellen wird eine Wellenzahl- und Probenselektion mittels Genetischem Algorithmus (GA) durchgeführt.

¹Multiplicative Scatter Correction

²Standard Normal Variate

Glättung mit gleitendem Mittelwert

Eine häufig verwendete einfache Möglichkeit zur Glättung von Eingangsdaten ist die Berechnung des gleitenden Mittelwerts. Dabei stellt ein zentrierter gleitender Mittelwert der Ordnung n eine Folge der arithmetischen Mittelwerte einander folgender Datenpunkte dar. Die Länge dieses Intervalls $2n + 1$ mit $n > 0$ ist deshalb als Maß für den Glättungsgrad zu sehen. In der Signalverarbeitung sind gleitende Mittelwerte auch als Tiefpassfilter bekannt, welche hohe Frequenzen, die Rauschen oder Störungen im Spektrum darstellen eliminieren.

$$x_i = \frac{1}{2n + 1} \sum_{j=-n}^{+n} x_{i+j} \quad (3.1)$$

Eine Glättung mit gleitendem Mittelwert führt zwangsläufig zu einer Dämpfung spektraler Strukturen, was einer Auflösungsreduzierung gleich kommt. Dieser Effekt tritt bei der im Folgenden vorgestellten Polynomglättung nach Savitzky und Golay in einem wesentlich geringeren Maß auf.

Polynomglättung nach Savitzky-Golay

Bei der Polynomglättung nach Savitzky und Golay wird im wesentlichen eine lokale Polynom-Regression (vom Grad k) auf eine Reihe von Messwerten (mindestens $k + 1$) durchgeführt. Im Gegensatz zur gleitenden Mittelwertbildung wird ein Ausgleichspolynom durch die Intensitätswerte im jeweiligen Intervall gelegt und dabei der zentrale Intensitätswert durch den entsprechenden Wert des Ausgleichspolynoms ersetzt (siehe Beispiel in Abbildung 3.1).

An den ersten und letzten Datenpunkten existiert kein symmetrisches Intervall um den entsprechenden Datenpunkt, weshalb ein Ausgleichspolynom des letztmöglichen Intervalls am Rand des Spektrums analog zu Abbildung 3.1 gebildet wird und an den gesuchten Randpunkten somit gültig ist. Dieser Algorithmus lässt sich – nach Savitzky und Golay [57] sowie weiterführenden Arbeiten [21] – als Faltung der Datenpunkte mit vorausberechneten Fenstern exakt nachbilden, womit ein äußerst effizienter Algorithmus zur Polynomglättung geschaffen wird.

Erweiterte SNR-sensitive Polynomglättung

Durch den vorgestellten Savitzky-Golay-Algorithmus ist lediglich eine statische Glättung über das gesamte Spektrum darstellbar. Jedoch kann in diesem ein stark unterschiedliches SNR auftreten, so dass es bei der Wahl von Filterbreite und Polynomgrad zwangsläufig zu einem Kompromiss zwischen Auflösung und spektralem SNR kommen muss. Deshalb wird nun eine erweiterte SNR-sensitive Polynomglättung nach Savitzky und Golay vorgestellt, die im Rahmen

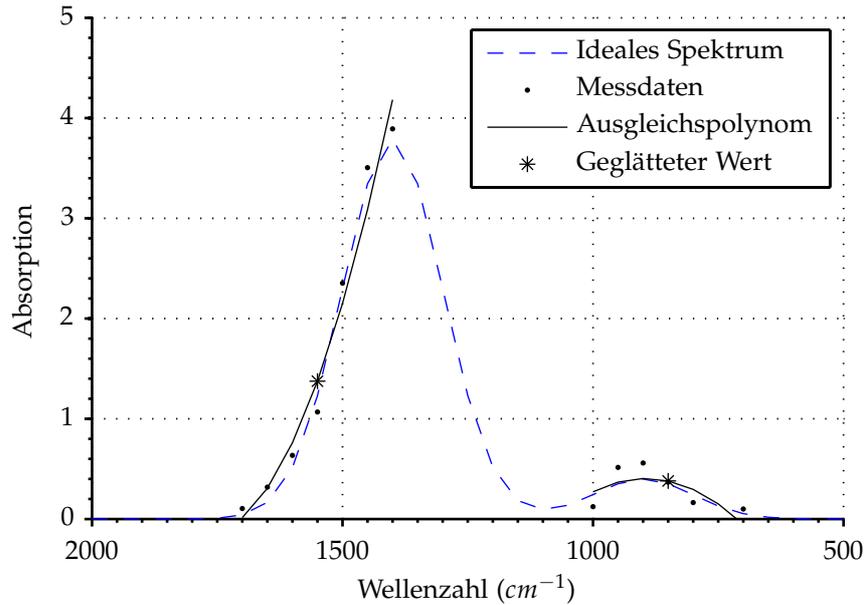


Abbildung 3.1 Polynomglättung nach Savitzky und Golay.

dieser Arbeit entwickelt wurde. Das Ziel dieser Erweiterung ist die Angleichung des SNR aller Datenpunkte auf den maximal auftretenden SNR-Wert im Spektrum. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Savitzky-Golay-Glättung das SNR der Datenpunkte ungefähr um die Wurzel der Fensterlänge verbessert [57]. Der erweiterte Algorithmus basiert also im Kern auf einer abhängig vom jeweiligen SNR gewählten Fensterlänge, wobei der Polynomgrad je nach Fensterlänge verringert wird. Zudem wird eine individuell festlegbare Obergrenze für die Fensterlänge berücksichtigt. Der erweiterte Algorithmus wird im folgenden kurz vorgestellt:

1. Der maximale SNR-Wert SNR_{max} im Spektrum wird bestimmt, worauf anschließend die Korrekturfaktoren $\gamma_i = \frac{SNR_{max}}{SNR_{lok,i}}$ für jeden Datenpunkt i in Abhängigkeit des jeweiligen SNR ($SNR_{lok,i}$) berechnet werden.
2. Die für jeden Messpunkt i gültige Fensterlänge $l = \gamma_i^2$ lässt sich aus dem Quadrat des Korrekturfaktors ermitteln, wobei auf ungerade Zahlen gerundet wird. Überschreitet die Fensterlänge den vorher festgelegten Maximalwert, wird dieser Maximalwert als zu verwendende Fensterlänge angenommen.
3. Unterschreitet die Fensterlänge hingegen den eingestellten Polynomgrad, wird dieser auf einen gültigen Wert verringert. Ist dies nicht möglich, da die Fensterlänge den Wert eins aufweist, wird auf eine Glättung des entsprechenden Datenpunktes verzichtet.

4. Nach Festlegung der Polynomgrade und Fensterlängen aller Messpunkte wird zum Abschluss jeder Messpunkt mit Hilfe einer Polynomglättung nach Savitzky-Golay individuell gefiltert.

Multiplikative Streukorrektur (MSC)

Der MSC (Multiplicative Scatter Correction) Algorithmus wurde entwickelt, um Streueffekte, hervorgerufen durch in der Probe enthaltene feste Verunreinigungen, zu korrigieren. Die multiplikative Streukorrektur korrigiert jedes Spektrum x_i auf ein sogenanntes ideales Spektrum, welches in der Regel dem Mittelwertspektrum aller Eingangsspektren \bar{x} entspricht. Für jedes Spektrum werden dazu die Parameter einer linearen Ausgleichsgerade a_i und b_i mit Hilfe eines Least-Square-Ansatzes gemäß Gleichung 3.2 berechnet, wobei die Abweichung von der Ausgleichsgeraden e_i im Idealfall die chemische Information darstellt.

$$x_i = a_i + b_i \bar{x} + e_i \quad (3.2)$$

Durch Eliminierung des jeweiligen Gleichanteils a_i und der Streuung b_i kann das korrigierte Spektrum $x_{i, \text{MSC}}$ nach Gleichung 3.3 berechnet werden.

$$x_{i, \text{MSC}} = \frac{x_i - a_i}{b_i} \quad (3.3)$$

Die erweiterte multiplikative Streukorrektur (Extended Multiplicative Scatter Correction, EMSC) ergänzt den Algorithmus noch um eine wellenlängenabhängige Komponente, die aber in dieser Arbeit nicht näher untersucht wurde und bei Bedarf in [135] nachgeschlagen werden kann.

Standardisierung der Spektren

Neben dem MSC Algorithmus existiert mit der SNV noch eine zweite Methode, mit der Streueffekte aus den Spektren entfernt werden können und die welche ähnliche Ergebnisse liefert. Dabei wird jeder Datenpunkt eines Spektrums x_i mit der Standardabweichung und dem Mittelwert \bar{x} aller n Datenpunkte des gleichen Spektrums korrigiert. Der standardisierte Datenpunkt $x_{i, \text{SNV}}$ wird dabei nach Gleichung 3.4 berechnet.

$$x_{i, \text{SNV}} = \frac{x_i - \bar{x}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}} \quad (3.4)$$

Durch die Standardabweichung im Nenner und die Mittelwertkorrektur im Zähler transformiert der SNV-Algorithmus nahezu alle Spektren in den Wertebereich von -2 bis $+2$, da sich etwa 95% der Intensitätswerte in einem, durch

die zweifache Standardabweichung begrenzten Intervall um den Mittelwert befinden.

Detrending

Systematische Verschiebungen der Basislinie, hervorgerufen durch Verunreinigungen, Streueffekte und Drifteffekte im Spektrometer, führen besonders bei der quantitativen Interpretation von Messergebnissen zu erheblichen Schwierigkeiten. Diese Veränderungen können als Polynom mit den Parametern a_i in Abhängigkeit der Wellenzahlen z modelliert werden. Das gemessene Spektrum x besteht dabei aus der Überlagerung des idealen Spektrums \tilde{x} mit der verschobenen Basislinie und kann gemäß Gleichung 3.5 beschrieben werden. [135]

$$x = \tilde{x} + a_0 + a_1z + a_2z^2 + \dots \quad (3.5)$$

Der Detrending-Algorithmus modelliert die Basislinienverschiebungen (Gleichung 3.5) anhand definierter Stützstellen. Diese Stützstellen sind so zu wählen, dass an ihnen möglichst keine Varianz durch chemische Veränderungen in der zu untersuchenden Substanz auftritt. Durch ein Least-Square-Verfahren wird das Ausgleichspolynom anhand der Stützstellen modelliert und anschließend vom Spektrum subtrahiert.

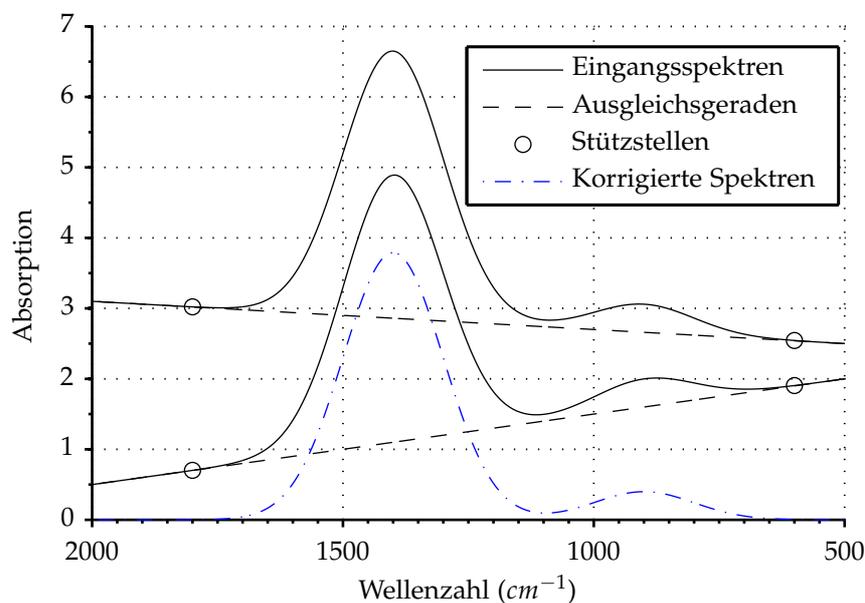


Abbildung 3.2 Detrending vom Grad eins mit zwei Stützstellen.

Abbildung 3.2 zeigt am Beispiel zweier Eingangsspektren, die aus einem synthetischen Spektrum durch zwei unterschiedliche Basislinienverschiebungen kon-

struiert wurden, die Bestimmung von Ausgleichspolynomen vom Grad eins mit Hilfe von Stützstellen bei den Wellenzahlen 600 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} .

1. und 2. Ableitung

Eine weitere Methode zur Basislinienkorrektur stellt das Berechnen der Ableitung des Absorptionsspektrums nach der Wellenzahl dar. Die erste Ableitung eliminiert einen möglichen konstanten Gleichanteil und die zweite Ableitung eine lineare Basislinienverschiebung, was durch die in Gleichung 3.6 dargestellte zweifache Ableitung der Gleichung 3.5 dargestellt wird.

$$\mathbf{x}'' = (\tilde{\mathbf{x}} + a_0 + a_1\mathbf{z} + a_2\mathbf{z}^2 + \dots)'' = \tilde{\mathbf{x}}'' + 2 \cdot a_2 + \dots \quad (3.6)$$

Da der durch das Lambert-Beersche Gesetz bestimmte lineare Zusammenhang zwischen Absorptionsspektrum und chemischer Konzentration auch nach mehreren Ableitungen nach der Wellenzahl weiterbesteht, können die oben vorgestellten Methoden der Regression auch auf abgeleitete Absorptionsspektren angewendet werden. Die visuelle Interpretation der Ergebnisse gestaltet sich jedoch als schwierig, da die gewohnte Form des Spektrums verloren geht. Neben der Basislinienkorrektur erhöhen Ableitungen auch die spektrale Auflösung, womit sich überlagernde Banden deutlicher zu erkennen sind. Jedoch verschlechtert jede Ableitung zwangsläufig das spektrale SNR, weshalb der Auflösungsge Gewinn immer abzuwägen ist. Dieses Problem tritt verstärkt bei einer Ableitung nach der Differenzenquotienten-Methode auf, weshalb diese im Folgenden nicht weiter behandelt wird. Eine wesentlich geringere negative Beeinflussung des SNR wird dagegen mit Ableitungsverfahren nach Savitzky und Golay erreicht. Dabei wird das Ausgleichspolynom zuerst passend abgeleitet und danach mit dem Spektrum gefaltet [57].

Spektraler Einfluss von Temperaturänderungen

Die Veränderung der Temperatur einer Probe bewirkt eine nichtlineare Veränderung ihres IR-Spektrums, deren Ausmaß stark mit der Temperaturänderung korreliert. Absorptionsspektren basieren neben den Grund- und Rotationsschwingungen ebenfalls auf schwächeren molekularen Kräften, welche signifikant von externen Bedingungen wie der Temperatur abhängen [5]. Abbildung 3.3 illustriert beispielhaft temperaturbedingte Veränderungen an isolierten Banden.

Höhere Temperaturen führen zu einer Verkleinerung von Molekülgruppen und somit zu einer Verringerung der Transmission, welche in diesem Fall linear verläuft. Zum anderen steigt mit der Temperatur die Schwingungsgeschwindigkeit der Moleküle, wodurch eine Linienverbreiterung aufgrund des Dopplereffekts zu beobachten ist und in diesem Fall eine nichtlineare Verbreiterung,

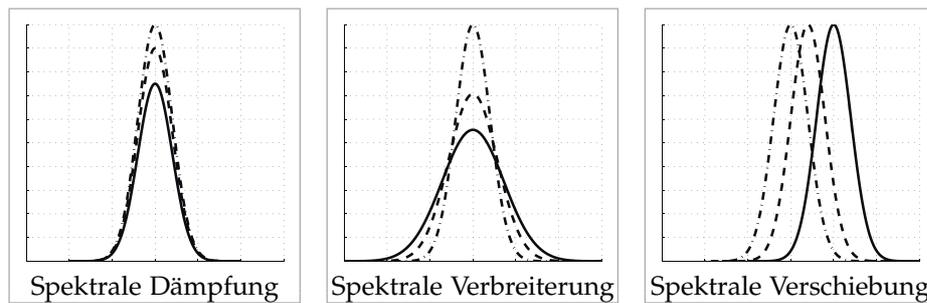


Abbildung 3.3 Effekte von Temperaturänderungen auf isolierte spektrale Banden.

bzw. Erhöhung der Banden darstellt. Ein weiterer temperaturbedingter, nicht-linearer Effekt führt aufgrund veränderter Bindungskräfte zu einer spektralen Verschiebung der Banden in Richtung geringerer Energie und damit geringerer Wellenzahl (Rotverschiebung) [29].

Neben der Erstellung eines aufwendigen globalen Modells, in dem alle Temperatureffekte abgebildet sind, wurde durch Wülfert [?] verschiedene lineare Korrekturverfahren auf ihre Tauglichkeit hin untersucht. Dabei wurden ausschließlich unbefriedigende Ergebnisse erzeugt, was auf eine generelle Unmöglichkeit der Korrektur nichtlinearer Temperatureffekte durch lineare Algorithmen schließen lässt [171].

Auf Basis dieser Untersuchungsergebnisse wurde in dieser Arbeit sowohl auf lineare Verfahren, als auch auf ein globales Regressionsmodell verzichtet. Stattdessen wurde die nichtlineare Methode Continuous Piecewise Direct Standardization (CPDS) [173] näher untersucht. Beim CPDS-Algorithmus wird der Temperatureinfluss auf ein Spektrum zuerst an diskreten Stützstellen bestimmt und anschließend durch eine nichtlineare Ausgleichsfunktion auf einen kontinuierlichen Temperaturbereich ausgedehnt. Im ersten Schritt werden mit Hilfe der Transfermatrix der Piecewise Direct Standardization (PDS) $F(\Delta T)$ Spektren bei ausgewählten Quelltemperaturen T_x auf Spektren bei einer gemeinsamen Zieltemperatur T_0 übertragen, wobei der Temperaturunterschied als $\Delta T = T_x - T_0$ bezeichnet wird [148]. Zum Training dieses Algorithmus und damit zur Bestimmung der Korrekturmatrix muss eine ausreichende Zahl von Proben bei den entsprechenden Quell- und Zieltemperaturen aufgenommen werden, was einen nicht unerheblichen Kalibrierungsaufwand darstellt. Sind alle diskreten Transfermatrizen $F(\Delta T)$ bestimmt, kann abschließend durch sämtliche Matrizenelemente jeweils ein Ausgleichspolynom gelegt werden.

In Abbildung 3.4 wird schematisch die Berechnung des Ausgleichspolynoms an einer Position der Transfermatrix bei einem maximal abgebildeten Temperaturbereich ΔT von 0°C bis 30°C dargestellt. Die gefundenen Polynome können nun an beliebiger Stelle berechnet und die Werte dadurch in einer, auf die entsprechende Temperaturdifferenz angepassten, Transfermatrix $F(\Delta T)$ zusam-

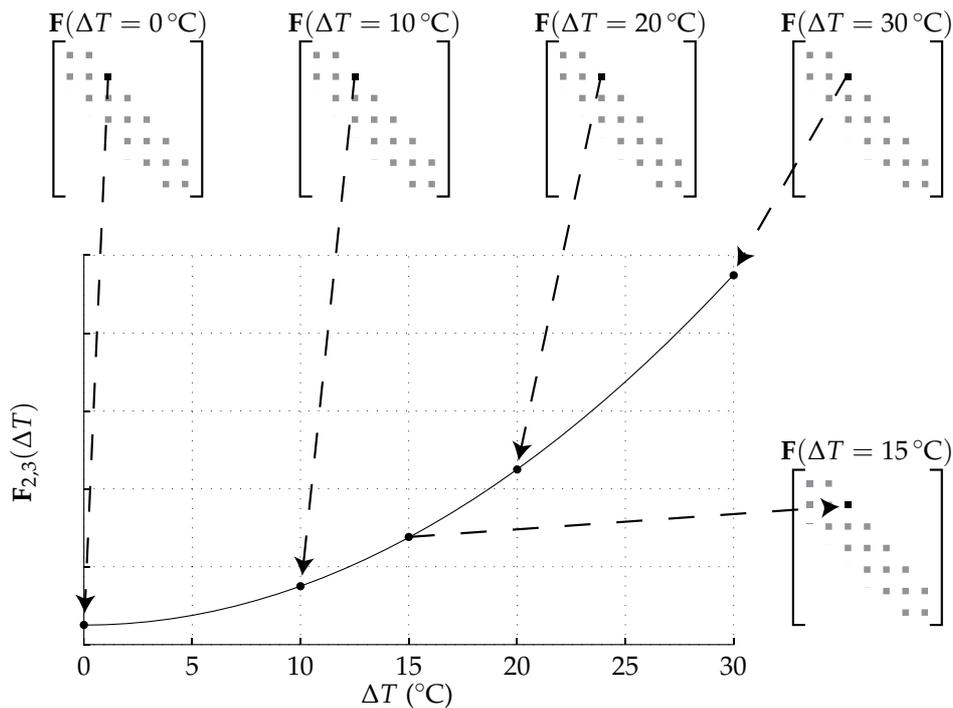


Abbildung 3.4 Modellierung nichtlinearer Effekte durch CPDS.

mengeführt werden (vergleiche Abbildung 3.4). Mit Hilfe dieser Matrix lassen sich nun nach Gleichung 3.7 temperaturbereinigte Spektren \mathbf{x}_{korr} berechnen.

$$\mathbf{x}_{korr} = \mathbf{x}\mathbf{F}(\Delta T) \quad (3.7)$$

Um den Korrekturfehler möglichst gering zu halten, sollte die Zieltemperatur in der Mitte des betrachteten Temperaturintervalls liegen.

3.1.2 Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Die Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA) stellt eines der grundlegenden Werkzeuge der multivariaten Statistik dar, mit deren Hilfe umfangreiche Datensätze, bei nur geringem Verlust von Informationen, in ihrer Dimension reduziert werden können. So werden im Rahmen der Hauptkomponentenanalyse aus vielen Datenpunkten eines Spektrums durch Linearkombination wenige latente Variablen berechnet, die sich aufgrund des reduzierten Datenraums wesentlich leichter im Hinblick auf chemische Zusammenhänge interpretieren lassen [135].

Im Rahmen einer Hauptkomponentenanalyse mit a Hauptkomponenten wird die Eingangsmatrix $\mathbf{X}^{(m \times n)}$, bestehend aus Spektren von m Proben mit jeweils n Datenpunkten, in eine Faktorenmatrix $\mathbf{P}^{(n \times a)}$ und eine Gewichtsmatrix $\mathbf{T}^{(m \times a)}$ zerlegt. Bei der Linearkombination gemäß Gleichung 3.8 wird dabei die Resi-

3 Quantitative Spektreenauswertung

Residuenmatrix $\mathbf{E}^{(m \times n)}$ minimiert. Für die Elemente der Faktorenmatrix \mathbf{P} bzw. der Gewichtsmatrix \mathbf{T} werden im Folgenden die gebräuchlichen Begriffe Loadings bzw. Scores verwendet.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (3.8)$$

Die PCA stellt eine Eigenwertzerlegung (Singulärwertzerlegung) der Eingangsmatrix \mathbf{X} bzw. deren Korrelations- oder Kovarianzmatrix bei nicht quadratischem \mathbf{X} dar. Dabei entstehende Eigenvektoren werden absteigend nach ihrem Betrag sortiert und in die Faktorenmatrix \mathbf{P} eingetragen. Infolge dessen befinden sich in den ersten Spalten der Faktorenmatrix \mathbf{P} die Eigenvektoren mit den höchsten Eigenwerten, womit sie auch den größten Teil der Gesamtvarianz der Eingangsdaten beschreiben. In der anschließenden Datenreduktion unterschreitet die Anzahl der Hauptkomponenten a üblicherweise die maximal mögliche Anzahl n . Bei optimaler Wahl der Hauptkomponenten wird die Information in die gewählten Spalten der Faktorenmatrix \mathbf{P} und das verbleibende Rauschen in die Residuenmatrix \mathbf{E} aufgeteilt. Die Scores in der Gewichtsmatrix \mathbf{T} lassen sich nun durch Projektion der Eingangsdaten \mathbf{X} auf die Loadings in \mathbf{P} gemäß Formel 3.9 berechnen [135].

$$\mathbf{T} = \mathbf{XP} \quad (3.9)$$

Um einen dominanten Gleichanteil der Originaldaten auf die erste Hauptkomponente zu vermeiden, wird vor der PCA eine Mittenzentrierung der Eingangsdaten durchgeführt. Dabei wird nach Gleichung 3.10 zuerst aus jeder Spalte k der Eingangsmatrix \mathbf{X} der Mittelwert über alle Zeilen i gebildet und anschließend von den Eingangswerten x_{ik} der entsprechenden Spalte subtrahiert [135].

$$x(\text{zentriert})_{ik} = x(\text{orig})_{ik} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x(\text{orig})_{ik} \quad (3.10)$$

Eine effizientere Alternative zur Eigenwertbestimmung stellt der in der Spektroskopie häufig verwendete NIPALS-Algorithmus (*Nonlinear Iterative Partial Least Squares*) dar. Bei diesem Näherungsverfahren werden, ausgehend von einer anfänglich gewählten zufälligen Lösung, iterativ die ersten A Eigenwerte der Kovarianzmatrix \mathbf{Z} gesucht, bis die Varianz der Ausgangsdaten eine gewünschte Fehlertoleranz unterschreitet. Für eine detaillierte Beschreibung sei dabei auf [202] und [135] verwiesen.

3.1.3 Multivariate Regressionsmethoden

Aufbauend auf der Hauptkomponentenanalyse werden nun drei Regressionsmethoden der multivariaten Statistik vorgestellt, die in der Lage sind, einen funktionalen linearen Zusammenhang zwischen unabhängigen Variablen \mathbf{X} und

einer davon abhängigen Beobachtung \mathbf{y} herzustellen [52, 135].

Die unabhängigen Variablen $\mathbf{X}^{(m \times n)}$ stellen grundsätzlich Leistungsdichtespektren dar, wobei für jede der m Proben jeweils n Datenpunkte aus dem entsprechenden Spektrum in \mathbf{X} zu finden sind. Die davon abhängige Beobachtung $\mathbf{y}^{(m \times 1)}$ – im Folgenden als Zielgröße bezeichnet – enthält Werte eines Ölqualitätsparameters (siehe Kapitel 2.1.4), die für jede Probe m durch geeignete Prüfverfahren (siehe Kapitel 2.1.5) in Laboranalysen aufzuzeichnen sind. Der genannte lineare Zusammenhang wird nun im Rahmen der multivariaten Regression bestimmt, indem aus der gemessenen Zielgröße \mathbf{y} und den dazugehörigen Spektren \mathbf{X} die sogenannten Regressionskoeffizienten $\mathbf{b}_0^{(m \times 1)}$ und $\mathbf{b}_1^{(n \times 1)}$ berechnet werden. Die gesuchte Zielgröße $\hat{\mathbf{y}}^{(m \times 1)}$ kann mittels Gleichung 3.11, lediglich mit dem gemessenen Spektrum \mathbf{X} als Eingang, berechnet werden.

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{b}_0 + \mathbf{X}\mathbf{b}_1 \quad (3.11)$$

Dabei sind die Regressionskoeffizienten so zu wählen, dass der Residuenvektor $\mathbf{e}^{(m \times 1)}$, der gemäß Gleichung 3.12 die Abweichungen zwischen berechneter Zielgröße $\hat{\mathbf{y}}$ und gemessener Zielgröße \mathbf{y} enthält, minimiert wird [135, 167].

$$\mathbf{e} = \mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}} \quad (3.12)$$

Multiple Lineare Regression (MLR)

Die multiple lineare Regression (MLR) bildet die Basis der im Weiteren vorgestellten Regressionsmethoden. Bei der MLR werden die Regressionskoeffizienten \mathbf{b}_1 direkt durch Lösen der Modellgleichung 3.13 bestimmt, wobei die konstante Abweichung \mathbf{b}_0 bei mittenzentrierten Eingangsdaten dem Mittelwert der gemessenen Zielgrößen \bar{y} bzw. einem Nullvektor entspricht.

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b}_1 + \mathbf{e} \quad (3.13)$$

Eine direkte Lösung der Gleichung ist nur bei einem überbestimmtem Gleichungssystem möglich, bei dem die Datenmatrix \mathbf{X} mindestens genauso viele Proben m wie Datenpunkte der dazugehörigen Spektren n enthält. Jedoch weisen spektrale Datensätze oftmals eine große Anzahl von Datenpunkten auf, wodurch die MLR, aufgrund zu geringer Probenanzahl, zur Ermittlung der Regressionskoeffizienten nicht eingesetzt werden kann. Im Fall einer quadratischen Datenmatrix können die Regressionskoeffizienten durch direkte Inversion nach Formel 3.14 bestimmt werden, wobei der Residuenvektor \mathbf{e} zu Null wird.

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{y} \quad (3.14)$$

Bei einem überbestimmten Gleichungssystem mit $m > n$ wird die direkte Inversion (Gleichung 3.15) durch die Pseudoinverse $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T$ ersetzt, wodurch der Betrag des Residuenvektors \mathbf{e} minimiert wird. [135]

$$\mathbf{b}_1 = (\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{y} \quad (3.15)$$

Im Folgenden werden zwei Regressionsmethoden genauer vorgestellt, die im ersten Schritt eine Reduktion des Datensatzes mittels Hauptkomponentenanalyse durchführen und damit mit eigentlich unterbestimmten Gleichungssystemen, wie es in der Regel in der Spektroskopie der Falls ist, arbeiten können.

Hauptkomponentenregression (PCR)

Die Hauptkomponentenregression (Principal Component Regression, PCR) stellt eine Kombination der PCA und der MLR. Im ersten Schritt wird eine PCA durchgeführt, die aus den Eingangsdaten \mathbf{X} die Faktorenmatrix $\mathbf{P}^{(n \times a)}$ und Gewichtsmatrix $\mathbf{T}^{(m \times a)}$ berechnet, deren Dimensionen durch die Probenanzahl m sowie die Anzahl der Datenpunkte n und Hauptkomponenten a bestimmt wird. Im zweiten Schritt wird nun in Formel 3.16, analog zur MLR, ein Zusammenhang zwischen der Zielgröße \mathbf{y} und den im ersten Schritt berechneten Scores \mathbf{T} hergestellt. Die Fehlergrößen werden dabei mit \mathbf{e} und die Regressionskoeffizienten mit $\mathbf{q}^{(a \times 1)}$ bezeichnet.

Durch eine passend gewählte Anzahl an Hauptkomponenten (in der Regel < 15) und die Orthogonalität zueinander, ist auch bei geringem Umfang der verfügbaren Proben, ein überbestimmtes Gleichungssystem realisierbar. Dadurch können die Regressionskoeffizienten \mathbf{q} durch Inversion der Kovarianz-Matrix, ohne numerisches Problem, ermittelt werden.

$$\mathbf{y} = \mathbf{T}\mathbf{q} + \mathbf{e} \quad (3.16)$$

Nach Kombination der Gleichungen 3.9 und 3.16 ergibt die resultierende Gleichung 3.17 den Zusammenhang zwischen Zielgröße \mathbf{y} , Regressionsvektor \mathbf{q} und Datenmatrix \mathbf{X} .

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{P}\mathbf{q} + \mathbf{e} = \mathbf{X}\mathbf{b}_1 + \mathbf{e} \quad (3.17)$$

Durch Vergleich des zweiten und dritten Ausdrucks ergibt sich die in Gleichung 3.18 dargestellte Berechnungsvorschrift für die Regressionskoeffizienten \mathbf{b}_1 , welche nach Formel 3.11 einen linearen Zusammenhang zwischen Datenmatrix und Zielgröße herstellen.

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{P}\mathbf{q} \quad (3.18)$$

Die Anzahl der gewählten Hauptkomponenten beeinflusst im großen Maß die Güte des berechneten Regressionsmodells. Bei der Wahl der Hauptkomponenten ist darauf zu achten, dass durch das Verwerfen höherer Hauptkomponenten keine für das Modell essentiellen Informationen außer Acht gelassen werden. Der PCR Algorithmus berücksichtigt lediglich die größtmögliche Varianz in den spektralen Daten, jedoch ohne dabei die Zielgröße mit zu berücksichtigen. Dadurch wird nicht immer eine optimale Trennung zwischen Information und Rauschen gewährleistet. Diese Einschränkung wird in der Partial Least Square Regression (PLS) umgangen.

Partial Least Square (PLS) Regression

Die Partial Least Square Regression (PLS) stellt eine Weiterentwicklung der PCR dar, bei der die Berechnungsmethode von Scores und Loadings neben der Varianz der spektralen Daten \mathbf{X} auch die Varianz des Zielgrößenvektors \mathbf{y} berücksichtigt [167]. Der Informationsaustausch wird dabei über die Gewichtsladings \mathbf{W} realisiert (siehe Grafik 3.5). Damit werden relevante spektrale Informationen an die Zielgröße gekoppelt und eine Verschiebung in höhere Hauptkomponenten und somit Informationsverlust verhindert.

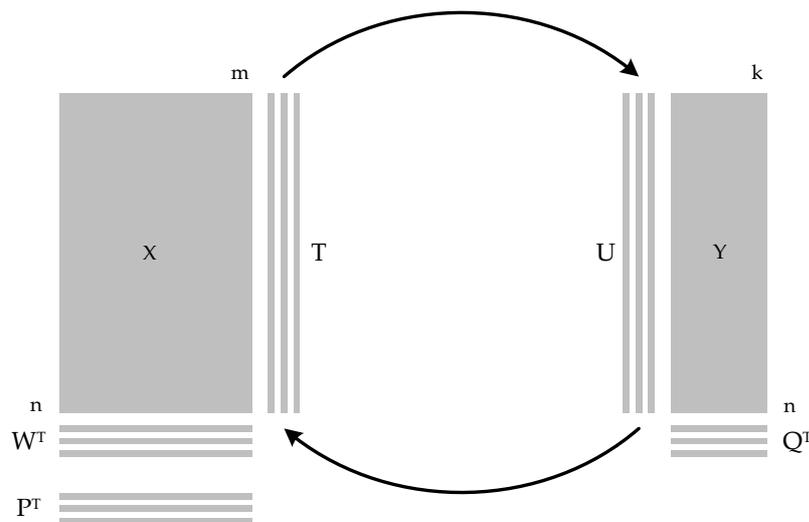


Abbildung 3.5 Schematische Darstellung der PLS und der beteiligten Matrizen.

Der PLS-Algorithmus führt zwei Hauptkomponentenanalysen gemäß der Gleichungen 3.19 und 3.20 aus, wobei die Loadings $\mathbf{P}^{(n \times a)}$ und $\mathbf{q}^{(1 \times a)}$, sowie die Scores $\mathbf{T}^{(m \times a)}$ und $\mathbf{U}^{(m \times a)}$ berechnet werden. Damit lassen sich nun die Eingangsdaten $\mathbf{X}^{(m \times n)}$ und Zielgrößen $\mathbf{y}^{(m \times 1)}$ rekonstruieren, wobei die dabei auftretenden

3 Quantitative Spektrenauswertung

Fehler in der Residuenmatrix $\mathbf{E}^{(m \times n)}$ und im Residuenvektor $\mathbf{f}^{(m \times 1)}$ zu finden sind. Die Dimensionen der Matrizen und Vektoren werden durch die Anzahl der Proben m , der Datenpunkte n und der Hauptkomponenten a bestimmt.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (3.19)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{Uq}^T + \mathbf{f} \quad (3.20)$$

Nach der Berechnung der sogenannten Gewichts-Loadings $\mathbf{W}^{(m \times a)}$ werden abschließende die Regressionskoeffizienten \mathbf{b}_1 durch Kombination der Matrizen aus Gleichung 3.21 gebildet. Der für die Regressionsgleichung 3.11 nötige konstante Offset \mathbf{b}_0 wird aus dem Mittelwert der Zielgrößen \bar{y} berechnet.

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{W}(\mathbf{P}^T\mathbf{W})^{-1}\mathbf{q}^T \quad (3.21)$$

Die im Vergleich zur PCR neu entstandenen Loadings \mathbf{W} verdeutlichen die Beziehung zwischen Eingangsmatrix \mathbf{X} und Zielgrößen \mathbf{y} und können deshalb als im Datenraum gedrehte \mathbf{P} -Loadings angesehen werden. An Datenpunkten mit starker Korrelation zwischen \mathbf{X} und \mathbf{y} treten starke Abweichungen zwischen den Loadings \mathbf{W} und den Loadings \mathbf{P} auf, weshalb somit ein größerer Anteil an der Varianz in den Zielgrößen erklärt wird [135]. Damit stellt die PLS die effizientere der beiden linearen Regressionsmethoden dar, wobei es aber, durch die miteinbezogene Gewichtung der Zielgrößen, bei einem sehr großen Zielgrößenintervall durchaus zu schlechteren Ergebnissen als beim PCR-Algorithmus kommen kann. Im Einzelnen ist eine Untersuchung der Methodenwahl für den jeweiligen Datensatz empfehlenswert.

Künstliche Neuronale Netze (KNN)

Einen leistungsfähigen Algorithmus zur Lösung nichtlinearer Probleme stellen künstliche Neuronale Netze (KNN), bzw. (Artificial Neural Network, ANN) dar [55, 59]. Aufgrund z. B. eines nichtlinearen Detektorverhaltens erreichen lineare Methoden (PCR, PLS) schnell ihre Leistungslimits und können, selbst durch eine Erhöhung der Hauptkomponentenanzahl, keine zufriedenstellende Modellgüte erreichen [172].

Die Kombination von PLS und KNN ermöglicht selbst bei stark nichtlinearen Effekten den Aufbau von Regressionsmodellen zufriedenstellender Güte [34]. In der ersten Stufe wird durch die PLS eine Datenreduktion durchgeführt und anschließend ein KNN auf den Zusammenhang zwischen den Scores \mathbf{T} und den Zielgrößen \mathbf{y} trainiert (vgl. Abb. 3.6).

Das verwendete neuronale Netz besteht dabei aus den drei Schichten Ein- und Ausgangsschicht sowie einer verdeckten Schicht. Die Dimension der Eingangsschicht richtet sich nach der Anzahl der im ersten Schritt berechneten Scores und

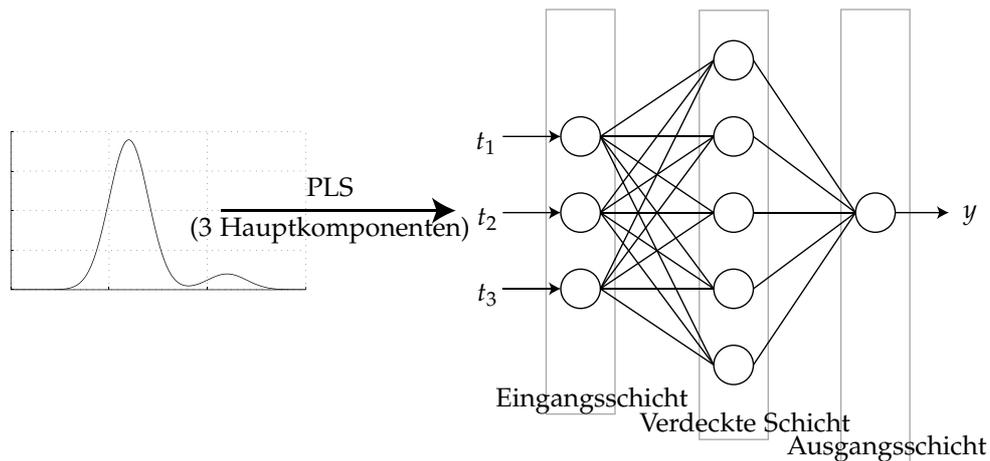


Abbildung 3.6 Schema der PLS-KNN.

damit der Hauptkomponentenzahl der PLS. Die Ausgangsschicht hingegen besteht lediglich aus einem Neuron, das die Information über die zu berechnende Zielgröße ausgibt. Die Berechnungsvorschrift (Gleichung 3.22) für die maximale Anzahl an Neuronen in der verdeckten Schicht L , ist sowohl von der Hauptkomponentenzahl der PLS a als auch von der Anzahl der zu regressierenden Proben m abhängig.

$$L \leq \frac{m-1}{a+2} \quad (3.22)$$

Als Trainingsverfahren wird der Levenberg-Marquardt-Algorithmus mit einer maximalen Iterationszahl von 500 eingesetzt. In einigen Publikationen [6, 59, 124] wurde dieser Algorithmus erfolgreich zur quantitativen Bewertung des Ölzustands eingesetzt.

3.1.4 Modellbildung

Zur Bildung eines leistungsfähigen Kalibrierungsmodells ist, neben der Wahl der am besten geeigneten Regressionsmethode, der verwendete Datensatz von entscheidender Bedeutung. Die Vorgehensweise zur Kalibrierung und passende Metriken zur Bestimmung der Modellgüte werden im Folgenden vorgestellt.

Die Bildung eines Modells besteht aus den beiden Schritten Kalibrierung und Validierung. Die Kalibrierung entwickelt anhand der Kalibrierdaten ein Regressionsmodell mit dem Ziel, unbekannte, nicht zur Kalibrierung verwendete Proben, möglichst fehlerfrei zu bewerten. Deshalb übt die Zusammensetzung und Struktur des Kalibrierdatensatzes einen sehr großen Einfluss auf die Güte des

Modells aus und muss dementsprechend sorgfältig aufgebaut werden. Kalibrierdaten sollen dabei folgende Kriterien erfüllen [77]:

1. Alle Kombinationen der X-Variablen (Spektren) müssen in den Datensätzen vorhanden sein.
2. Die Kombinationen der X-Variablen (Spektren) sollen einen möglichst großen Bereich aufspannen. Dabei soll dieser Bereich nicht größer sein als der erwartete Prädiktionsbereich im Hinblick auf die Zielgrößen.
3. Die Y-Variablen (Zielgrößen) sollen über das Kalibrierungsintervall gleichverteilt sein.

Diese Kriterien können z. B. durch eine vorgelagerte Clusteranalyse der Scorewerte des Kalibrierungsdatensatzes erreicht werden, in der eine Ausreißerselektion durchgeführt wird und jeweils ein repräsentativer Vertreter je Cluster zur Modellbildung selektiert wird [135]. Eine dazu entwickelte spezielle Methode, welche sowohl die Gleichverteilung der Zielgrößen als auch die Gleichverteilung der Spektren berücksichtigt, wird im folgenden Abschnitt dargestellt. Um das so erstellte Modell bezüglich der Modellgüte zu bewerten, muss eine Validierung mit nicht zur Kalibrierung verwendeten Proben durchgeführt werden, die wiederum den gleichen Anforderungskriterien wie die Kalibrierungsproben genügen müssen.

Im Folgenden werden mit der externen Validierung und der Kreuzvalidierung zwei Methoden zur Bestimmung der Modellgüte vorgestellt.

Bestimmung des Kalibrier- und Validierdatensatzes

Besonders bei der Auswahl repräsentativer Proben aus großen historischen Datensätzen sind die im vorherigen Abschnitt definierten drei Kriterien zu beachten. Dabei stellt das erste und zweite Kriterium eine breite spektrale Varianz sicher, so dass alle Alterungsmechanismen, die durchaus auch auf mehreren Alterungspfaden ablaufen können, im Datensatz vertreten sind. Das dritte Kriterium sorgt für eine gleichmäßige Repräsentation aller Zielgrößen und somit aller Alterungszustände, sodass im Modell keine Zustände überrepräsentiert werden. Damit wird die Basis zur Erzeugung eines realitätsnahen und robusten Kalibrierungsmodells geschaffen.

Zur Gleichverteilung der X-Variablen wird dabei nicht auf die X-Daten, sondern auf die Scores der Hauptkomponenten der PCA zurückgegriffen. Um nun dem dritten Kriterium zu genügen, werden im ersten Schritt alle Scores standardisiert, um eine Überrepräsentation der ersten Hauptkomponente vorzubeugen, und im nächsten Schritt mit dem Wert ihrer erklärten Varianz bezüglich

der Zielgröße gewichtet, um diese in den Probenauswahlprozess mit einzubeziehen. Im dritten Schritt findet eine Clusterung dieses Unterraums statt, wobei davon auszugehen ist, dass alle Repräsentanten eines selektierten Clusters ähnliche chemische Information beinhalten. Zur Cluster-Bildung wird die Methode „*Complete Linkage*“ auch bekannt unter „*Furthest Neighbour*“ verwendet. Sie zählt zur Art der hierarchischen Methoden und bildet kugelförmige Cluster mit in etwa gleicher Größe. Anschließend wird der Schwerpunkt jedes Clusters berechnet und die Probe mit dem geringsten Abstand dem Kalibrierdatensatz zugeordnet. Zwei bis drei weitere Proben des gleichen Clusters werden dem Validierdatensatz zugeordnet, wobei ein Punkt mit maximaler Distanz und zwei Punkte mit minimaler Distanz zum Schwerpunkt ausgewählt werden.

Diese Methode stellt einen äußerst effizienten Weg der Probenauswahl dar und erfüllt bei einer kleinen Anzahl verfügbarer Proben vor allem die ersten beiden Kriterien. Bei sehr großen Datensätzen wird ein gleichmäßiger Kalibrierungs- und Validationssatz selektiert, der alle drei Kriterien optimal erfüllt. [88]

Externe Validierung

Steht, wie im vorigen Absatz erwähnt, eine genügend große Anzahl an Kalibrierungsproben zur Verfügung, so kann im Rahmen einer externen Validierung ein repräsentativer Probensatz zur Ermittlung der Modellgüte eingesetzt werden. Die Vorgehensweise zur externen Validierung ist dabei zwischen der PCR, bzw. PLS und der PLS-KNN jeweils leicht unterschiedlich. Bei den linearen Methoden PCR und PLS muss zur Bestimmung der Zielgrößen die unbekanntes Validierproben X zusammen mit den in der Kalibrierung erstellten Regressionskoeffizienten in Formel 3.11 eingesetzt werden. Dagegen müssen Modelle basierend auf dem PLS-KNN Ansatz zur Validierung zuerst die Scores der Validierdaten T mit Hilfe der bei der Kalibrierung erzeugten Loadings P nach Gleichung 3.9 berechnen und diese anschließend mit dem trainierten neuronalen Netz einlesen. Vor allem bei historischen Daten stellt dieser Ansatz jedoch häufig ein Problem dar, da die zur Verfügung stehenden Probensätze oftmals nicht genügend repräsentative Proben beinhalten [135].

Kreuzvalidierung

Bei zu kleinen Datensätzen, bei der die externe Validierung nicht optimal durchgeführt werden kann, wird die sogenannte Kreuzvalidierung eingesetzt. Diese zeichnet sich durch eine äußerst effiziente Verwendung der verfügbaren Daten aus. Die Eingangsdaten werden dabei in etwa gleichgroße Gruppen aufgeteilt. In einem iterativen Prozess wird bei jedem Durchgang jeweils eine Gruppe nicht zur Kalibrierung des Modells miteinbezogen. Diese nicht mit einbezogene Gruppe dient dann jeweils zur Validierung des Modells. Bestehen die Gruppen nur

aus einer einzigen Messung, spricht man von einer vollständigen Kreuzvalidierung [135].

Optimale Anzahl verwendeter Hauptkomponenten

Wie bereits verdeutlicht, entscheidet die Anzahl der zur Modellbildung verwendeten Hauptkomponenten über die Güte des Regressionsmodells. Um die optimale Anzahl an Hauptkomponenten zu ermitteln, werden Modelle mit unterschiedlicher Anzahl an Hauptkomponenten gebildet und deren Güteparameter anschließend verglichen. Dabei sinken die Vorhersagefehler (RMSE³, bzw. SE⁴) zuerst mit zunehmender Anzahl an Hauptkomponenten, um anschließend nach Erreichen eines Minimums wieder anzusteigen (vgl. Abb. 3.7). Die Anzahl an Hauptkomponenten, bei der dieses Minimum auftritt, kann somit als optimale Hauptkomponentenanzahl angesehen werden.

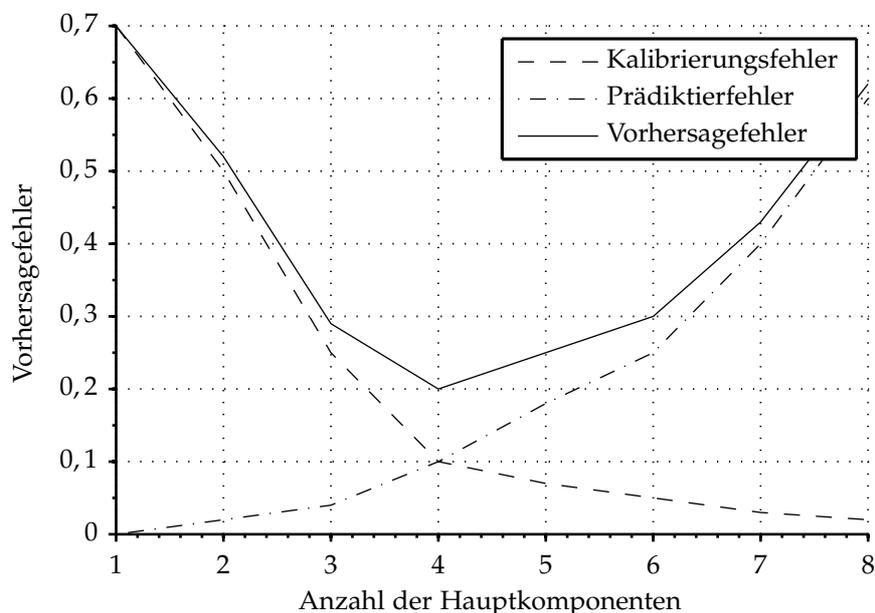


Abbildung 3.7 Vorhersagefehler in Abhängigkeit der Hauptkomponentenanzahl.

Der Vorhersagefehler setzt sich aus dem Kalibrierfehler und dem Prädiktierfehler zusammen und erreicht sein Minimum beim Schnittpunkt der beiden Teilfehler (siehe Abbildung 3.7). Der Kalibrierfehler ist dabei auf das Fehlen relevanter Information bei einer kleinen Anzahl verwendeter Hauptkomponenten zurückzuführen. Bei einer kleinen Anzahl an Hauptkomponenten können die Zielgrößen nur bedingt geschätzt werden, weshalb man in diesem Fall von ei-

³Root Mean Square Error

⁴Standard Error

nem sogenannten „Underfit“ spricht. Steigt die Anzahl verwendeter Hauptkomponenten, wird zusätzlich Rauschen, welches vorwiegend in höheren Hauptkomponenten gespeichert ist, ins Modell integriert. Dabei kommt es zu einer wesentlichen Verschlechterung der Modellgüte, weshalb man in diesem Fall von einem sogenannten „Overfit“ spricht [135].

3.1.5 Güteparameter

Nachdem im letzten Abschnitt zwei Validiermethoden vorgestellt wurden, werden im Folgenden aussagekräftige Güteparameter eingeführt, die den Vorhersagefehler zwischen der prädiktierten Zielgröße \hat{y} und dessen Referenzwert y veranschaulichen.

Mittlerer Fehler (RMSE)

Der Mittlere Fehler (Root Mean Square Error, RMSE) bezeichnet die Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers und kann unter Verwendung der Probenanzahl m , gemäß Gleichung 3.23, berechnet werden [34, 135].

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2}{m}} \quad (3.23)$$

Standardfehler (SE)

Im Standardfehler (Standard Error, SE) gemäß Gleichung 3.25 ist die um einen möglichen systematischen Fehler $BIAS$ (Gleichung 3.24) korrigierte Standardabweichung der Residuen angegeben, wobei m wiederum die Probenanzahl darstellt.

$$BIAS = \sum_{i=1}^m \frac{(y_i - \hat{y}_i)}{m} \quad (3.24)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i - BIAS)^2}{m - 1}} \quad (3.25)$$

Der Standardfehler (SE) gibt die Unsicherheit der Prädiktion an, und wird bei einer guten Kalibrierung mit nahezu keinem systematischen Fehler sehr klein.

Korrelation

Der Pearsonsche Korrelationskoeffizient r ist ein dimensionsloses Maß für den Grad des linearen Zusammenhangs zwischen zwei Größen und kann gemäß

Gleichung 3.26 ermittelt werden. Er kann Werte zwischen -1 und +1 annehmen, wobei bei +1 (bzw. -1) ein vollständig positiver (bzw. negativer) linearer Zusammenhang zwischen den betrachteten Merkmalen besteht. Bei einem Korrelationskoeffizienten von 0 weisen die beiden Größen keine lineare Abhängigkeit zueinander auf. Der Korrelationskoeffizient wird in der multivariaten Kalibrierung aus dem Unterschied zwischen dem Mittelwert \bar{y} der Referenzproben und dem Mittelwert $\bar{\hat{y}}$ der über das Modell prädiktierten Zielgrößen (siehe Gleichung 3.26) bestimmt. Die Anzahl der Proben ist wiederum durch die Variable m vertreten.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^m (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^m (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2 \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}} \quad (3.26)$$

Bei einem Modell hoher Güte sollte die berechnete (prädiktierte) Zielgröße und der gemessene Referenzwert idealerweise gleich sein, womit eine stark positive Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten nahe eins zu erwarten ist [22, 135].

Bestimmtheitsmaß

Das Bestimmtheitsmaß r^2 beschreibt das Verhältnis von erklärter Varianz zur Gesamtvarianz der durch das Modell bestimmten Zielgröße und kann gemäß Gleichung 3.27 berechnet werden. Der Mittelwert aller Zielgrößen wird dabei mit \bar{y} ausgedrückt, die Anzahl der verwendeten Proben wiederum durch m .

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.27)$$

Im Bezug auf ein lineares Regressionsmodell ist das Bestimmtheitsmaß absolut definiert und beschreibt die von der linearen Regression erklärte Varianz im Bezug auf die Zielgröße. Beim optimalen Modell ist $r^2 = 1$, was bedeutet, dass sich die Zielgröße vollständig durch das lineare Regressionsmodell erklären lässt [135].

Graphische Darstellung des Rekonstruktionsfehlers

Neben den bereits vorgestellten Qualitätsparametern – RMSE, SE und r^2 – ist eine graphische Analyse der Validierungsergebnisse zur Bestimmung der Modellqualität in vielen Fällen unerlässlich. Im sogenannten „Predicted-vs-Measured Plot“ werden die vom Modell prädiktierten Werte gegen die gemessenen Referenzwerte aufgetragen, womit bei einem optimal linearen Modell die Einheitsgerade beschrieben wird. Ungenaue Prädiktionen, Nichtlinearitäten oder Ausreißer können somit leicht als Abweichung von dieser visualisiert werden.

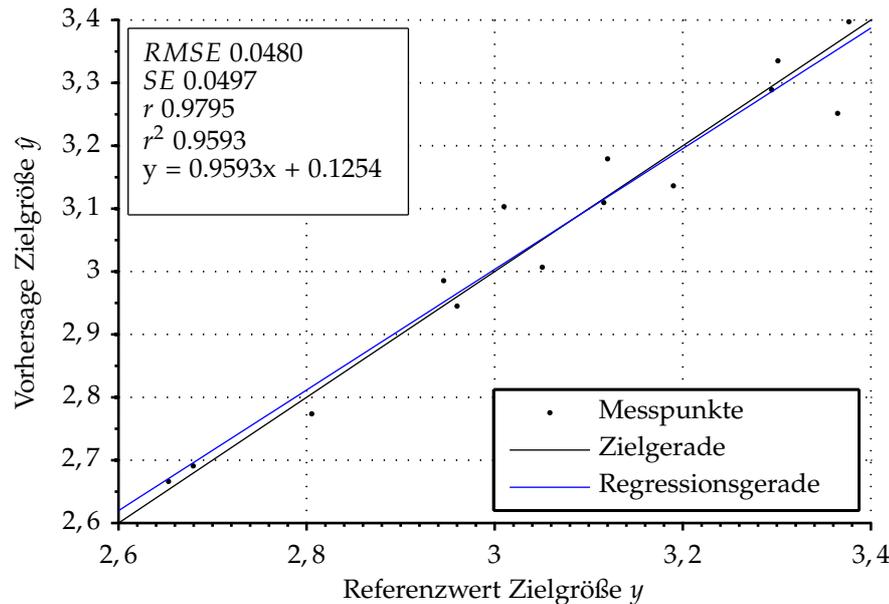


Abbildung 3.8 Beispiel eines Predicted-vs-Measured Plot.

Ein zuverlässiges Prädiktionsmodell ist exemplarisch in Predicted-vs-Measured Plot in Abbildung 3.8 dargestellt.

Rekonstruktionsfehler können anhand der vertikalen Abstände der jeweiligen Datenpunkte zur Einheitsgerade bestimmt werden [135]. Eine zusätzliche Darstellung der sogenannten Regressionsgerade (vergleiche Abbildung 3.8) verdeutlicht dabei den Unterschied des Modells zum Idealzustand.

3.1.6 Genetischer Algorithmus

Bei Spektren werden generell eine große Anzahl von Datenpunkten aufgezeichnet, die nicht alle zwangsläufig Information beeinhaltend. Besonders multivariate Kalibrationsalgorithmen können durch eine Vorselektion relevanter Datenpunkte noch besser spektrales Rauschen von den informationstragenden Strukturen trennen. Dieser Einsatz des Genetische Algorithmus (GA) wird als Datenpunkt- oder Wellenlängenselektion bezeichnet [62].

Das gleiche Problem tritt bei großen Lerndatensätzen auf, bei denen nicht zwangsläufig alle Proben repräsentativ für die Modellbildung sind. Der Genetische Algorithmus stellt eine Methode dar, relevante Datenpunkte, bzw. Proben aus den Eingangsdaten zu filtern und damit die Güte des Regressionsmodells zu verbessern [1, 16, 62]. Eine schematische Darstellung der beim GA durchgeführten Schritte wird in Abbildung 3.9 dargestellt. Dabei werden zuerst die Datenpunkte der Eingangsdaten, einzeln oder gruppiert, binär kodiert, wobei die

Datenpunkte nur bei einem Wert von eins im Datensatz verbleiben. Die sogenannte Startpopulation, bestehend aus einer festgelegten Anzahl an Individuen, wird dabei erstellt. Ihre binäre Repräsentationen wird zufällig gewählt.

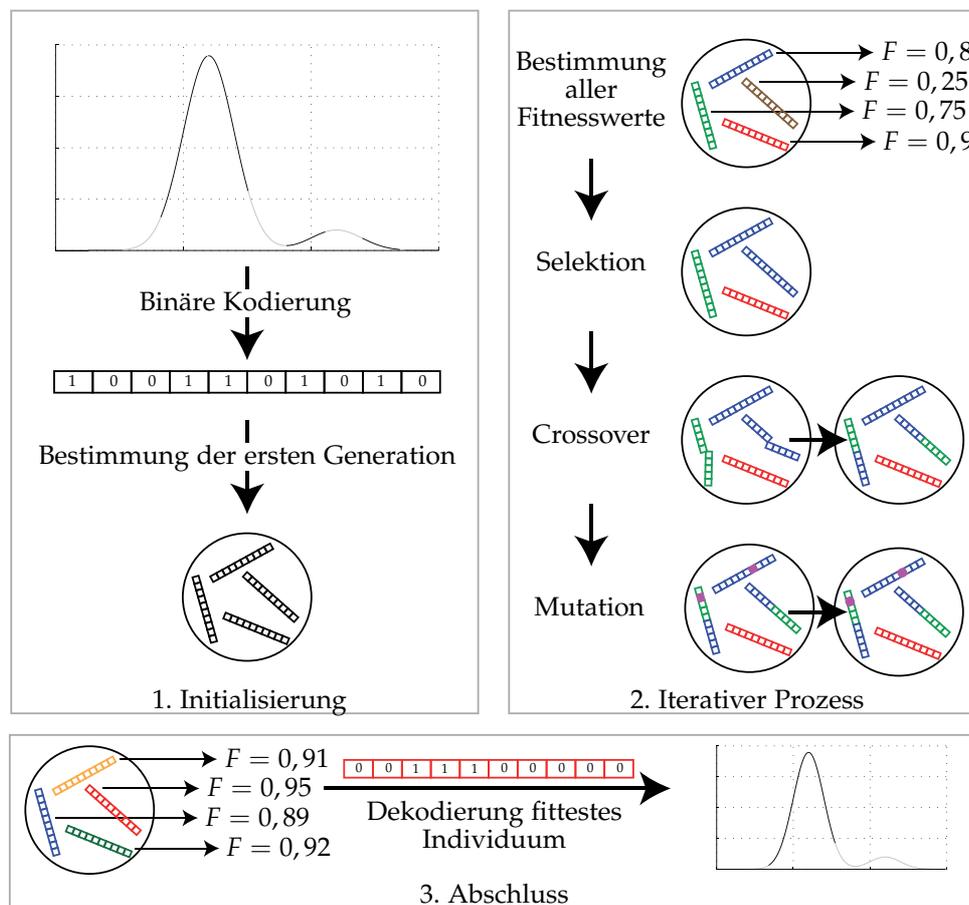


Abbildung 3.9 Schema eines Genetischen Algorithmus. [226]

Um die optimalen Datenpunkte, bzw. Proben zu selektieren, wird ein sogenannter Fitnesswert (Gleichung 3.28) als Gütekriterium eingeführt. In einem iterativen Verfahren werden anschließend die Fitnesswerte der Individuen als Maß für ihre Robustheit ermittelt. Individuen mit höheren Fitnesswerten werden dabei in der Population behalten bzw. vermehrt und Individuen mit niedrigerer Fitness aus der Population entfernt. Dabei bezeichnen r und $RMSE$ die im Rahmen einer Validierung ermittelten Güteparameter Korrelation und mittlerer quadratischer Fehler.

$$F = \frac{r}{1 + RMSE} \quad (3.28)$$

Danach werden die Individuen mit einer vorher eingestellten Wahrscheinlichkeit im sogenannten Crossover-Prozess rekombiniert und bei dieser Mutation

punktuell verändert, wobei das fitteste Individuum davon ausgeschlossen bleibt. Nach einer festgelegten Anzahl an Durchläufen (Generationen) wird dieser Prozess beendet, und die im fittesten Individuum der letzten Generation codierte Konfiguration als optimal betrachtet und zur finalen Modellbildung verwendet. Je nach Fragestellung können nun sowohl optimale Proben als auch optimale spektrale Stützstellen, zur Modellbildung verwendet und damit robuste Kalibrierungsmodelle erstellt werden.

3.2 Analyse real gealterter Windgetriebeöle basierend auf FTIR-Spektren

Die am Markt befindlichen WEA Getriebeöle beinhalten Vertreter mineralischer, Teilsynthetischer und synthetischer Ölformulierungen mit stark unterschiedlichen Additivierungen. Einen Überblick eingesetzter WEA Getriebeöle befindet sich in Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2 Am Markt befindliche gängige WEA Getriebeöle.

Handelsname	Grundöl
Texaco Meropa 320	mineralisch
Optimol Optigear Synth A 320	PAO+Ester
Mobil Mobilgear SHC XMP 320	PAO+Ester
Klüber Synth GEM 4	PAO
Tribol 1510/320	PAO
Fuchs Eco Gear Master 320	Ester
Castrol Optigear Synth X 320	PAO
Tribol 1710/320	Teilsynthetisch (PAO)
Mobilgear 632 (600 XP 320)	mineralisch

Um die Anforderung „universelle Einsetzbarkeit“ des entwickelten Ölsensors zu evaluieren, wurden zu Beginn des Projekts folgende drei typische Vertreter mit der größten Marktdurchdringung von einem großen unabhängigen Ölanalyselabor ausgewählt.

- Mobil Mobilgear SHC XMP 320
- Optimol Optigear Synth A 320
- Texaco Meropa 320

Im folgenden Abschnitt werden die verwendeten Probensätze näher vorgestellt und spezifiziert.

3.2.1 Struktur der analysierten Datensätze

Die zur Verfügung stehenden Datensätze bestehen aus zwei Teilen, welche gleichermaßen zwei Stufen der durchgeführten Analytik darstellen. In der ersten Stufe wurden aus der ca. 2 Millionen Einträge umfassenden Datenbank eines großen unabhängigen Ölanalyselabors, repräsentative Datensätze der drei definierten Öltypen mit einem Probenumfang von 300-500 Stück gefiltert. Dabei ist zu berücksichtigen, dass repräsentative Datensätze erst mehrere Jahre nach Markteinführung zur Verfügung stehen, da synthetische Öle sehr lange Standzeiten im Bereich mehrerer 10.000 Betriebsstunden aufweisen. Basierend auf diesen Datensätzen werden folgende Fragestellungen bearbeitet:

- Aufbau repräsentativer Datensätze
- Ermittlung relevanter Ölqualitätsparameter für den jeweiligen Öltyp
- Bestimmung des optimalen Regressionsalgorithmus pro Öltyp und Ölqualitätsparameter
- Bestimmung der optimalen Datenvorverarbeitungsmethoden pro Öltyp und Ölqualitätsparameter
- Ermittlung der maximal erzielbaren Modellgüten pro Öltyp und Ölqualitätsparameter
- Ermittlung minimal nötiger Anforderungen an den Ölqualitätssensor (Spektralbereich, Auflösung und SNR)
- Simulation mehrerer Ölsensorkonzepte

Um repräsentative Vergleichsmessungen mit den entwickelten LVF-Spektrometern durchführen zu können, wurden pro Öltyp repräsentative Probensätze im Umfang von jeweils 50 Proben gesammelt. Aufbauend auf dieser Datenbasis wurden folgende Fragestellungen bearbeitet:

- Vergleich der Spektralbereiche NIR und MIR
- Ermittlung der maximal erzielbaren Modellgüten im NIR und MIR
- Vergleich der Leistungsfähigkeit des entwickelten Ölsensors und der FTIR-Referenzmodelle
- Erstellung von Kalibrierungsmodellen für den Feldeinsatz

Dabei weisen alle Datensätze die gleiche Struktur, bestehend aus dem IR-Spektrum und der im Labor ermittelten Zielgröße auf. In Abbildung 3.10 sind die Frischölspektren der drei betrachteten Öle abgebildet.

Neben dem IR-Spektrum stehen die in Tabelle 3.3, gemäß Kapitel 2.1.5 erfasste Zielgrößen zur Verfügung:

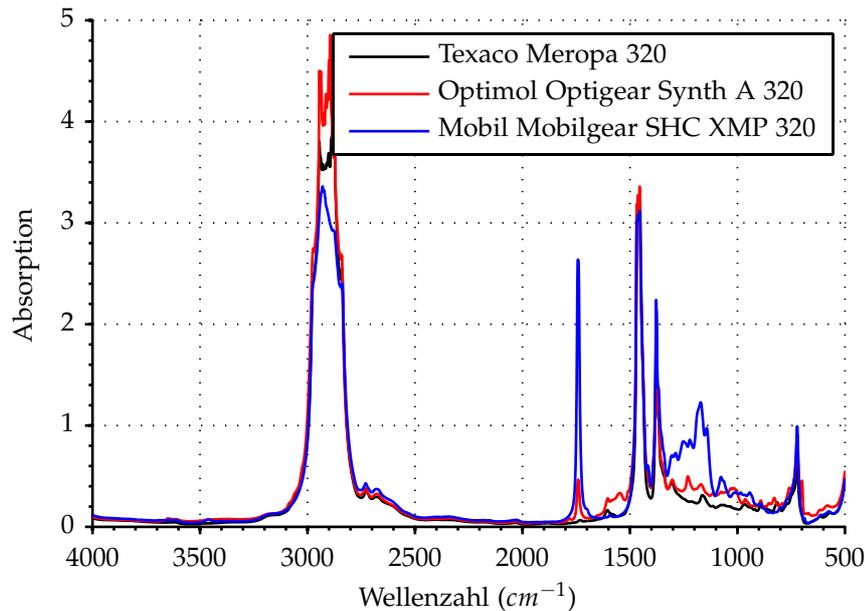


Abbildung 3.10 Frischölspektren der drei untersuchten WEA Getriebeöle (Messsystem: FTIR, Auflösung: 1 cm^{-1}).

Tabelle 3.3 Zur Verfügung stehende Zielgrößen der untersuchten Datensätze

Untersuchte Zielgrößen	
Verschleißmetalle	Eisen, Chrom, Zinn, Aluminium, Nickel, Kupfer, Blei, PQ-Index
Additive	Kalzium, Magnesium, Zink, Phosphor, Molybdän, Barium, Bor
Verunreinigungen	Silizium, Kalium, Natrium, Wasser
Ölzustand	Viskosität bei 40 °C und 100 °C , Viskositätsindex, Oxidation
Sonstige Parameter	Neutralisationszahl, Optische Partikelanalyse

3.2.2 Ermittlung relevanter Ölqualitätsparameter pro Öltyp

Da die genaue Zusammensetzung und die damit verbundenen Alterungsmechanismen im Allgemeinen vom Hersteller geheim gehalten werden, wird im ersten Schritt die vorliegende Zusammensetzung pro Öltyp aufgeklärt. Im Zuge dieser Untersuchung wird die Leistungsfähigkeit der beiden linearen Regressionsmethoden PCR und PLS verglichen. Der Güteparameter RMSE bezieht sich dabei

immer auf die Validierung mit einem externen Datensatz. Zur Modellbildung wird dabei folgende Vorgehensweise angewendet:

1. Im ersten Schritt wird ein über die Zielgröße TAN normalverteilter Datensatz pro Öl erstellt.
2. Um nichtlineare Effekte in der Modellbildung zu vermeiden, werden alle Spektralbereiche mit einer Absorption $>2,5$ aus dem Spektrum ausgeblendet.
3. Ausreißer aufgrund einer Kontamination durch Fremddöl oder einem fehlerhaften Datenbankeintrag werden durch optische Spektrenkontrolle und einer PCA-Analyse aus dem Datensatz entfernt.
4. Ein optimale Datensatz zur Modellbildung und Validierung wird gemäß Kapitel 3.1.4 selektiert.
5. Auf Basis dieses aufbereiteten Datensatzes werden die drei Regressionsmethoden (PCR, PLS und KNN) angewendet.
6. Anhand der Modellgüte wird gemäß Kapitel 3.1.4 die optimale Anzahl der Hauptkomponenten bestimmt.
7. Abschließend werden die erzeugten Regressionskoeffizienten auf plausible chemische Zusammenhänge überprüft und somit das erzeugte Modell evaluiert.

Alle zur Berechnung notwendigen Algorithmen wurden dabei in *Matlab*[®] implementiert.

Texaco Meropa 320

Beim WEA Getriebeöl Texaco Meropa 320 ist hinsichtlich der mineralischen Grundölbasis mit einem starken Oxidationsprozess zu rechnen. Die Wellenzahlbereiche 1330 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} und 2758 cm^{-1} bis 3067 cm^{-1} werden zur weiteren Untersuchung ausgeblendet (vergleiche Abbildung 3.11).

Die Probenauswahl zur Bildung des Kalibrier- und Validierdatensatzes soll exemplarisch an diesem Öltyp dargestellt werden. Abbildung 3.12 illustriert die erklärte Varianz der Zielgrößen pro Hauptkomponente und damit deren individuellen Informationsgehalt. Die erklärte Varianz pro Hauptkomponente ist in den Balken dargestellt, während die Gesamtvarianz aller aufsummierten Hauptkomponenten anhand der durchgezogenen Linie dargestellt ist. Dabei wird ersichtlich, dass die ersten sieben Hauptkomponenten den Großteil an Informationen enthalten. Höhere Hauptkomponenten tragen lediglich einen geringeren

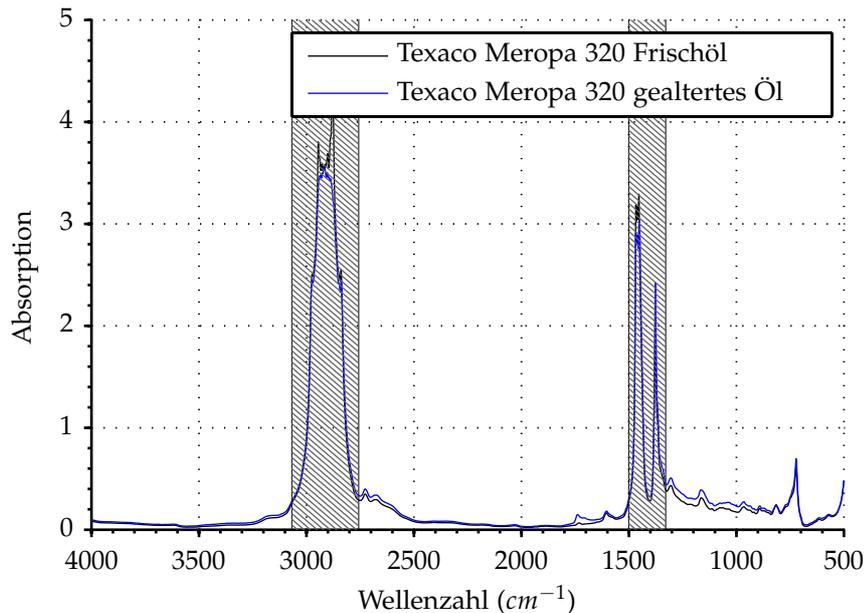


Abbildung 3.11 IR-Spektren von Frischöl und einer gealterten Ölprobe des Typs Texaco Meropa 320. Ausgeblendete Spektralbereiche sind grau schraffiert gekennzeichnet.

Teil bei. Basierend auf diesen Ergebnissen wird nun eine Cluster-Analyse zur Selektion des Kalibrier- und Validierdatensatzes gemäß Kapitel 3.1.4 durchgeführt. Dabei werden die ersten sieben Hauptkomponenten miteinbezogen und 80 Cluster aus den 223 Proben dieses Öltyps gebildet. Dadurch werden 42 Proben für den Kalibrierdatensatz und 81 Proben für den Validierdatensatz ausgewählt. Im nächsten Schritt wird die optimale Anzahl an Hauptkomponenten gemäß Kapitel 3.1.4 bestimmt.

Nach vorheriger Betrachtung der FTIR- und ICP-Daten werden die in Tabelle 3.4 aufgelisteten Ölqualitätsparameter untersucht. Um eine spätere Vergleichbarkeit mit Spektrometern geringerer Auflösung zu erreichen, wird das Verfahren zur Bestimmung der Oxidation vom Standardverfahren nach DIN 51453 auf ein Regressionsverfahren mit Quantisierungsschritten von 0,1 A/cm modifiziert.

Generell wurden alle Zielgrößen gemäß Tabelle 3.3 untersucht. Dabei lassen sich keine Regressionsmodelle mit ähnlich guter Prädiktionsgüte wie für die in Tabelle 3.4 vorgestellten Zielgrößen aufstellen. Modelle mit einem r^2 größer 0,8 gelten als gut und größer 0,9 als sehr gut. Bei Werten kleiner 0,6 ist von einem unzuverlässigen Modell auszugehen. Es besteht folglich keine lineare Abhängigkeit zwischen Verschleißmetallen, Verunreinigungen oder Viskositätswerten und dem betrachteten IR-Spektrum. Eine verlässliche Bestimmung der Partikelanzahl über die Dämpfung des Spektrums und eine Überwachung der Addi-

3 Quantitative Spektrenauswertung

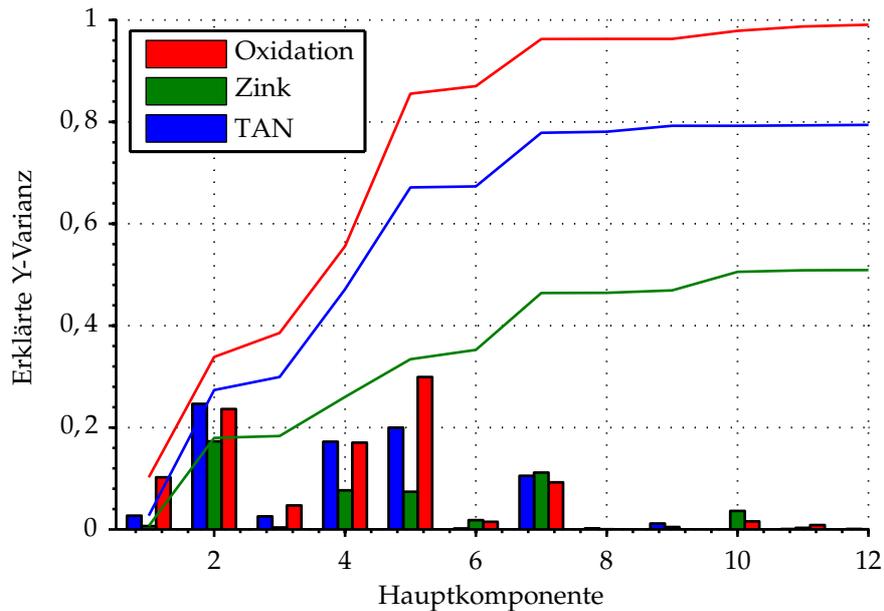


Abbildung 3.12 Y-Varianz des vollständigen Datensatzes von Texaco Meropa 320.

Tabelle 3.4 Vergleich der Modellgüten verschiedener Zielgrößen auf Basis der PCR, bzw. PLS (Öltyp: Texaco Meropa 320 / Messsystem: FTIR).

PCR	Zielgröße	Korrelation	r^2	RMSE	Anzahl PCs
	Oxidation (A/cm)	0,918	0,842	0,680	5
	TAN (mgKOH/g)	0,843	0,710	0,055	5
	Zink (ppm)	0,548	0,300	11,86	7
PLS	Zielgröße	Korrelation	r^2	RMSE	Anzahl PCs
	Oxidation (A/cm)	0,982	0,965	0,317	5
	TAN (mgKOH/g)	0,908	0,824	0,043	5
	Zink (ppm)	0,598	0,358	11,36	7

tivkonzentrationen aus den gegebenen Elementkonzentrationen ist für diesen Öltyp folglich nicht möglich.

Als Kernparameter der Ölalterung sind hier die beiden, mit sehr hoher Güte, bestimmbaren Parameter Oxidation und TAN zu sehen. Die Konzentration des Elements Zink korreliert stark mit der zunehmenden TAN und ist höchst wahrscheinlich auf eine damit verbundene Buntmetallauswaschung z. B. eines Lagerkäfigs zurückzuführen.

Exemplarisch wird anhand des Regressionskoeffizienten (Abbildung 3.13) der TAN ein tieferer Einblick in die Mechanismen dieses Ölqualitätsparameters entwickelt. Die Esterkonzentrationen mit ihrer Absorptionsbande bei 1740 cm^{-1}

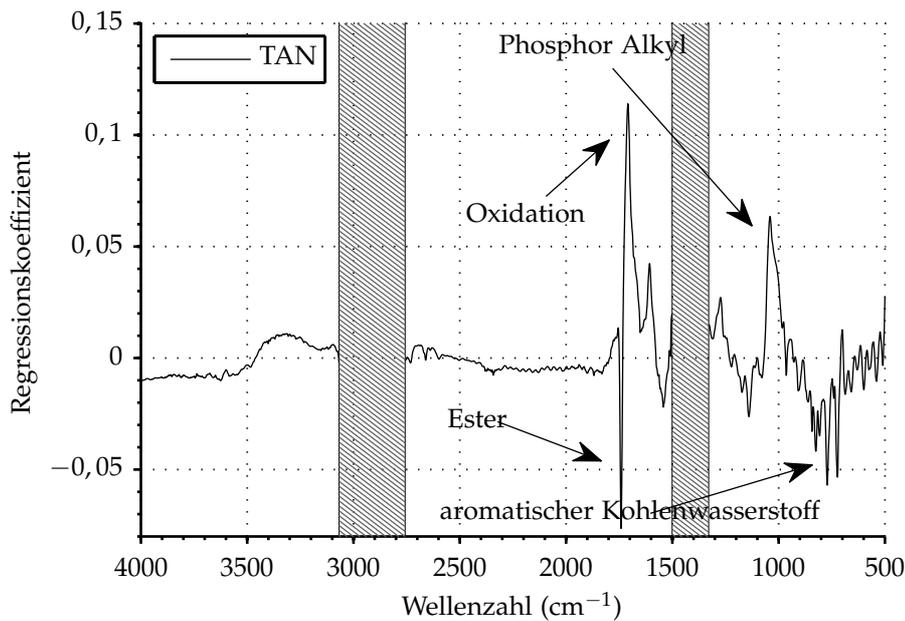


Abbildung 3.13 Regressionskoeffizient zur Bestimmung der Neutralisationszahl des Öls Texaco Meropa 320 (Messsystem: FTIR / Algorithmus: PLS).

und ein aromatischer Kohlenwasserstoff um 770 cm^{-1} sind mit der TAN negativ korreliert. Oxidationsprodukte bei 1710 cm^{-1} und Phosphor-Alkylen bei 1039 cm^{-1} sind hingegen positiv mit der TAN korreliert. Somit ist eine Zunahme der TAN, nicht nur an Oxidationsvorgänge, sondern auch an die Bildung von Phosphor-Alkylen gekoppelt, welches beim Abbau des säurebindenden Additivs auf Phosphorbasis erzeugt wird. Beim Verbrauch dieses Additivs werden ebenfalls die daran angelagerten aromatischen Kohlenwasserstoffe reduziert, wodurch sich die negative Korrelation erklären lässt. Die gefundene Esterkomponente (Bande bei 1740 cm^{-1}) hingegen ist auf die Kontamination des Getriebeöls mit einem esterbasischen Öl zurückzuführen, deren Konzentrationen jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Alterung des Öls oder das gebildete Modell hat. Das Modell zeichnet sich durch einen sehr geringen mittleren Fehler $RMSE = 0,02\text{ mgKOH/g}$ aus, der im Bereich der Messunsicherheit konventioneller Verfahren zur Bestimmung der Neutralisationszahl angesiedelt ist. Die größten Einflüsse auf die Zielgröße sind im Spektralbereich zwischen 1700 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} zu beobachten. Im Vergleich der beiden linearen Regressionsmethoden erzielt der PLS-Algorithmus durchwegs bessere Ergebnisse.

Optimol Optigear Synth A 320

Das synthetische Getriebeöl Optimol Optigear Synth A 320 basiert auf einem PAO Grundöl mit einer Esterkomponente. Abbildung 3.14 zeigt die spektrale

3 Quantitative Spektrenauswertung

Veränderung während des Alterungsprozesses im Vergleich eines Frischöl- und eines Gebrauchtölspektrums.

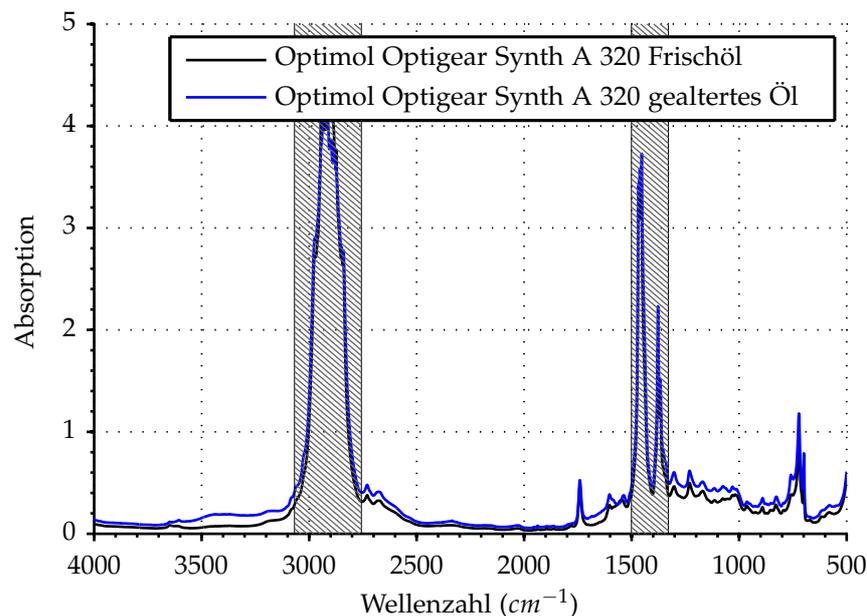


Abbildung 3.14 IR-Spektren von Frischöl und einer gealterten Ölprobe des Typs Optimol Optigear Synth A 320. Ausgeblendete Spektralbereiche sind grau schraffiert gekennzeichnet (Messsystem: FTIR).

Zur Selektion der Validier- und Kalibrierproben stehen 348 Proben zur Verfügung. Die Cluster-Analyse bindet zehn Hauptkomponenten mit ein und bildet 150 Cluster, wobei 97 Proben dem Kalibrier- und 197 Proben dem Validierdatensatz zugeordnet werden.

Die Wellenzahlbereiche 1330 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} und 2758 cm^{-1} bis 3067 cm^{-1} müssen wie beim mineralischen Öl aufgrund von Nichtlinearitäten ausgeblendet werden.

Neben hohen Konzentrationen der Elemente Magnesium, Zink und Phosphor lässt der hohe Gehalt an Molybdän auf ein Molybdän-basiertes, aschebildendes AW/EP-Additiv schließen. Im Weiteren kann auf eine starke Additivierung auf Basis von Magnesium, Zink und Phosphor geschlossen werden. Eine Bestimmung der Oxidation ist aufgrund des Esteranteils bei diesem Öltyp nicht möglich.

Neben der bereits näher betrachteten Alterungsmechanismen, die zu einem Anstieg der TAN führen, findet bei diesem Öltyp ebenfalls der Abbau des Molybdän-basierten AW/EP-Additivs statt. Der Einfluss von Phosphor-Alkylen bei 1031 cm^{-1} auf das Regressionsmodell lässt dabei auf ein Molybdän-Phosphat Additiv schließen. Am Abbauprozess sind außerdem Carbon-Säuren, mit sehr breiten Banden bei 1687 cm^{-1} und 1546 cm^{-1}), sowie aromatische Kohlenwasserstoffe mit

3.2 Analyse real gealterter Windgetriebeöle basierend auf FTIR-Spektren

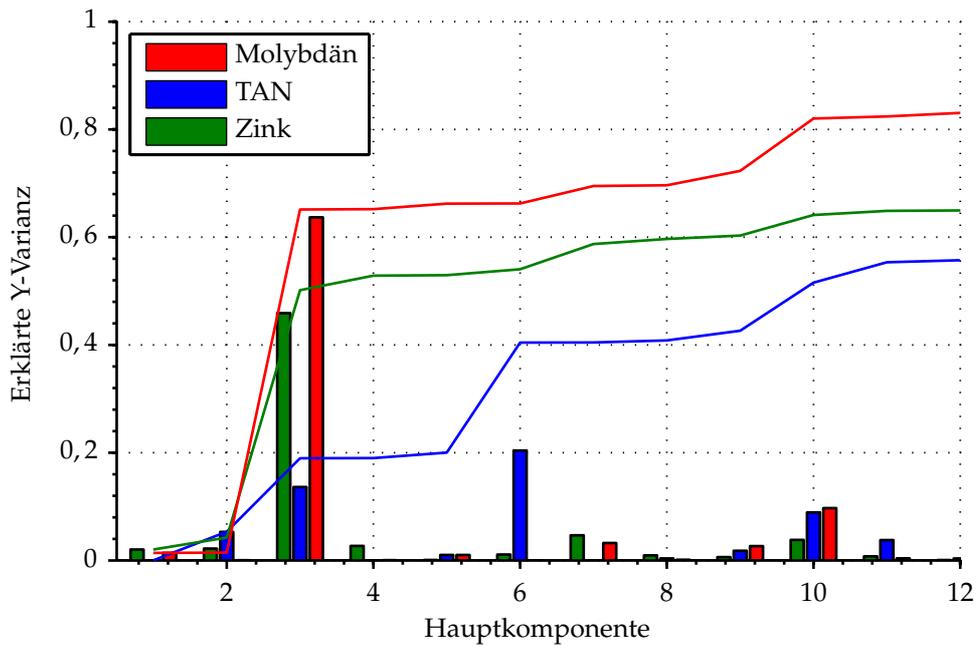


Abbildung 3.15 Y-Varianz des vollständigen Datensatzes von Optimol Optigear Synth A 320.

Tabelle 3.5 Vergleich der Modellgüten verschiedener Zielgrößen auf Basis der PCR, bzw. PLS (Öltyp: Optimol Optigear Synth A 320 / Messsystem: FTIR)

PCR	Zielgröße	Korrelation	r^2	RMSE	Anzahl PCs
	Molybdän (ppm)	0,783	0,613	98,95	7
	Zink (ppm)	0,683	0,467	64,55	7
	TAN (mgKOH/g)	0,567	0,322	0,128	8
PLS	Zielgröße	Korrelation	r^2	RMSE	Anzahl PCs
	Molybdän (ppm)	0,893	0,797	71,70	7
	TAN (mgKOH/g)	0,879	0,773	0,074	8
	Zink (ppm)	0,693	0,480	63,70	7

schmalen Banden bei 721 cm^{-1} und 699 cm^{-1} beteiligt. Die Prädiktionsgüte von Molybdän ist bei diesem Modell mit einer hohen Zuverlässigkeit möglich. Auch die Mechanismen des Additivabbaus spielen sich vorwiegend im Spektralbereich 1700 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} ab. Im Vergleich der beiden linearen Regressionsmethoden erzielt der PLS-Algorithmus durchwegs bessere Ergebnisse.

3 Quantitative Spektrenerwertung

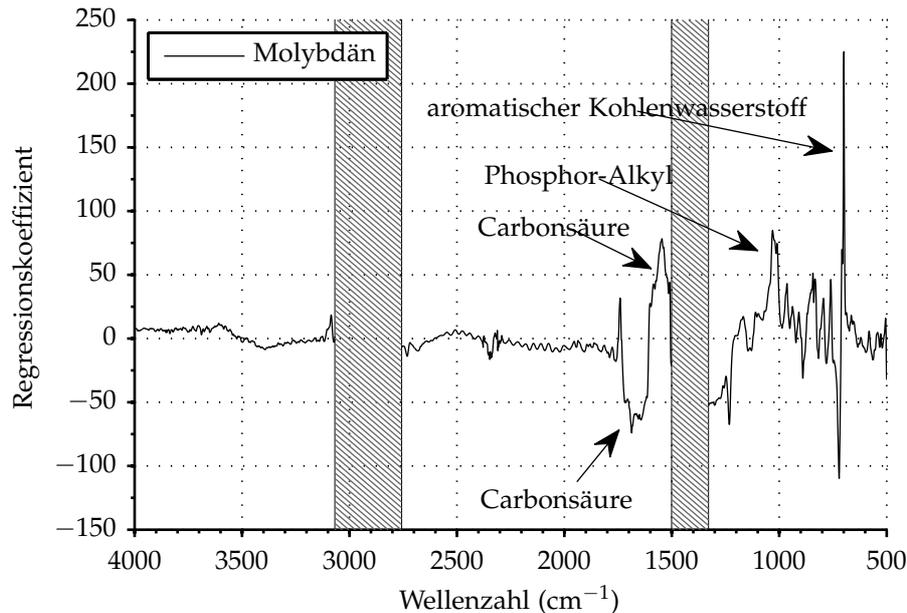


Abbildung 3.16 Regressionskoeffizient zur Bestimmung des Molybdän-Gehalts des Öls Optimol Optigear Synth A 320 (Messsystem: FTIR / Algorithmus: PLS).

Mobil Mobilgear SHC XMP 320

Das WEA Getriebeöl Mobil Mobilgear SHC XMP 320 basiert ebenfalls auf einem PAO Grundöl mit Esterkomponente. Anhand der ICP-Daten lässt sich auf ein aschefreies Additiv auf Phosphorbasis schließen. Eine Bestimmung der Oxidation ist aufgrund des Esteranteils nicht möglich. Wiederum werden die Wellenzahlbereiche 1330 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} , 2758 cm^{-1} bis 3067 cm^{-1} sowie 1680 cm^{-1} bis 1780 cm^{-1} nicht zur Modellbildung verwendet.

Zur Selektion der Validier- und Kalibrierproben stehen 647 Proben zur Verfügung. Die Cluster-Analyse bindet zehn Hauptkomponenten mit ein und bildet 250 Cluster, wobei 140 Proben dem Kalibrier- und 266 Proben dem Validierdatensatz zugeordnet werden.

Beim visuellen Vergleich von einer Frisch- und einer Gebrauchtölprobe in Abbildung 3.17 sind nur sehr geringe spektrale Veränderungen sichtbar.

Aufgrund der Regressionsergebnisse, dargestellt in Tabelle 3.6, lassen sich wiederum drei Alterungsmechanismen identifizieren. Der Grundölabbau spiegelt sich hierbei im Parameter TAN wider, wohingegen Silizium auf ein Antischaumadditiv und Phosphor auf das EP/AW-Additiv zurückzuführen sind. Im Vergleich der beiden linearen Regressionsmethoden erzielt der PLS-Algorithmus durchwegs bessere Ergebnisse.

Neben dem Aufbau repräsentativer Datensätze konnte für alle drei Öle eine erfolgreiche Bestimmung aussagekräftiger Ölqualitätsparameter mit teils sehr

3.2 Analyse real gealterter Windgetriebeöle basierend auf FTIR-Spektren

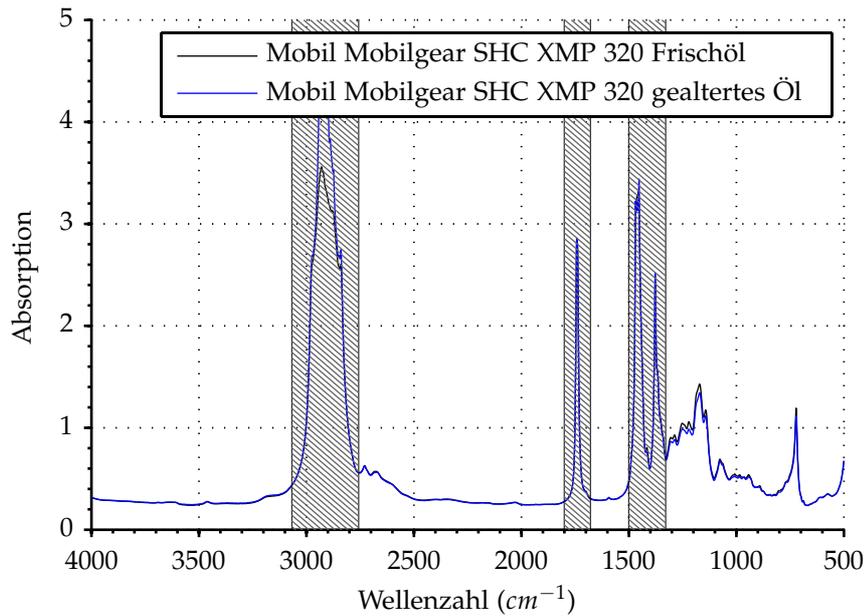


Abbildung 3.17 IR-Spektren von Frischöl und einer gealterten Ölprobe des Typs Mobil Mobilgear SHC XMP 320. Ausgeblendete Spektralbereiche sind grau schraffiert gekennzeichnet (Messsystem: FTIR).

Tabelle 3.6 Vergleich der Modellgüten verschiedener Zielgrößen auf Basis der PCR, bzw. PLS (Öltyp: Mobil Mobilgear SHC XMP 320 / Messsystem: FTIR).

PCR	Zielgröße	Korrelation	r^2	RMSE	Anzahl PCs
	TAN (mgKOH/g)	0,862	0,743	0,062	9
	Phosphor (ppm)	0,834	0,695	24,62	8
	Silizium (ppm)	0,708	0,481	7,33	29
PLS	Zielgröße	Korrelation	r^2	RMSE	Anzahl PCs
	TAN (mgKOH/g)	0,949	0,900	0,039	9
	Phosphor (ppm)	0,906	0,821	18,84	8
	Silizium (ppm)	0,795	0,656	7,55	16

hohen Modellgüten durchgeführt werden. Dabei wurden sowohl ölspezifische Alterungsmechanismen aufgedeckt, als auch die optimale lineare Regressionsmethode gefunden. Die PLS-Regression wies bei allen Öltypen und Parametern die besseren Modellgüten auf.

In Tabelle 3.7 sind nochmals die jeweils, aus dem IR-Spektrum bestimmbaren Ölqualitätsparameter aufgelistet, welche als Ausgangsbasis folgender Untersuchungen gelten.

Tabelle 3.7 Aussagekräftige Ölqualitätsparameter der drei untersuchten Öltypen.

Öltyp	Ölqualitätsparameter
Texaco Meropa	Oxidation, TAN, Zink
Optimol Optigear Synth A 320	TAN, Molybdän, Magnesium, Phosphor, Zink
Mobil Mobilgear SHC XMP 320	TAN, Phosphor, Silizium

3.2.3 Einfluss verschiedener Datenvorverarbeitungsmethoden

Neben der optimalen Struktur der Kalibrierungs- und Validationsdatensätze übt die Qualität der Spektren einen entscheidenden Einfluss auf die Modellqualität aus. In Kapitel 3.1.1 wurden einige Algorithmen zur Verbesserung der Spektrenqualität vorgestellt, deren Auswirkungen auf die Güte von Prädiktionsmodellen im nächsten Schritt untersucht werden. Diese Datenvorverarbeitungsmethoden werden auf das Modellöl Texaco Meropa 320 zur Prädiktion der Zielgröße TAN angewendet. Um die Auswirkungen dieser Vorverarbeitungsmethoden auf lineare (PLS) und nicht-lineare Regressionen (KNN) zu untersuchen, wird die Zielgrößenbestimmung mit beiden Regressionsmethoden durchgeführt und verglichen. Als Validierungsmethode wird die volle Kreuzvalidierung auf den Datensatz angewendet. Die Wellenzahlbereiche 1330 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} und 2758 cm^{-1} bis 3067 cm^{-1} werden wie bereits beschrieben ausgeblendet.

Tabelle 3.8 Auswirkung unterschiedlicher Datenvorverarbeitungsmethoden auf die Modellbildung durch lineare (PLS) und nicht lineare (KNN) Regressionsmethoden (Öltyp: Texaco Meropa 320 / Zielgröße: TAN / Messsystem: FTIR).

Vorverarbeitungsalgorithmus	PLS			KNN		
	r^2	RMSE	Anzahl PCs	r^2	RMSE	Anzahl PCs
Referenz	0,996	0,022	9	0,816	0,033	9
Normierung auf Mittelwert	0,995	0,025	8	0,868	0,028	8
Vektornormierung	0,995	0,025	6	0,811	0,033	6
SG-Glättung	0,996	0,023	8	0,764	0,037	8
1. Ableitung	0,994	0,028	8	0,770	0,036	8
2. Ableitung	0,991	0,034	28	0,939	0,020	28
Detrending	0,996	0,023	7	0,872	0,027	7
MSC	0,996	0,023	8	0,898	0,025	8
SNV	0,995	0,025	6	0,847	0,030	6
SNV und Detrending	0,944	0,085	2	0,819	0,032	5

Die in Tabelle 3.8 aufgelisteten Güteparameter lassen keine spürbare Verbesserung der Modellqualität erkennen. In den meisten Fällen werden die erzielbaren Modellgüten, im Vergleich zur unbehandelten Referenz, deutlich verschlech-

tert. Dies wird vor allem an einem größeren mittleren Fehler (RMSE) sichtbar. Die KNN-Regression liefert für diese Zielgröße ein deutlich schlechteres Modell als die PLS-Regression. Jedoch erhöhen die untersuchten Datenvorverarbeitungsmethoden die Modellqualität auf annähernd das PLS-Niveau. Letztendlich kann durch den Einsatz von Datenvorverarbeitungsmethoden, angewandt auf die FTIR-Spektren des Modelldatensatzes, keine Steigerung der Modellqualität erreicht werden, weshalb in den nächsten Untersuchungen keine Datenvorverarbeitung angewendet wird.

Neben den eben untersuchten Datenvorverarbeitungsmethoden steht mit dem Genetischen Algorithmus (GA) eine weitere, potentiell sehr leistungsstarke Methode zur Steigerung der Modellgüten bereit. Die beiden Regressionsmethoden PLS und KNN werden mit dem GA kombiniert und die erzielbaren Modellgüten in Tabelle 3.9 gegenübergestellt. Dabei wird der GA einmal zur Selektion von spektralen Datenpunkten und im zweiten Schritt zur Probenselektion verwendet. Die Parametrierung des GA wird mit einer Populationsgröße von 60 Proben, einer maximalen Mutationsgeneration von 50, einer Cross-over-Wahrscheinlichkeit von 0,6 und einer Mutationswahrscheinlichkeit von 0,01 eingestellt.

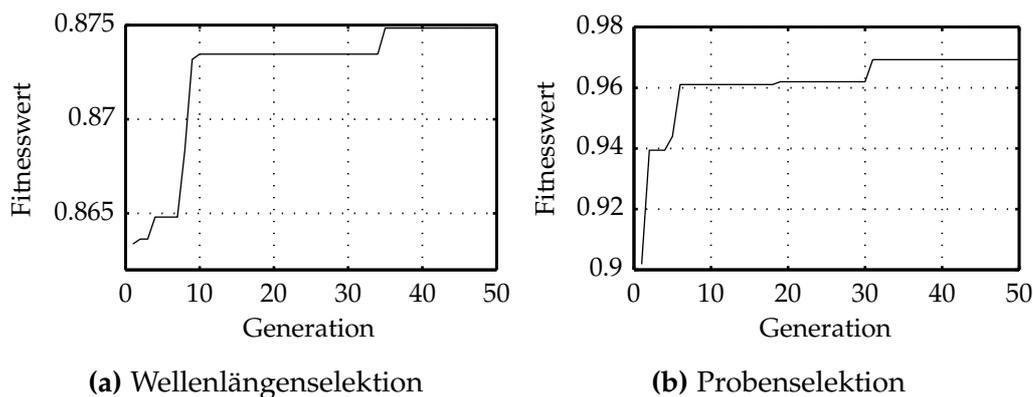


Abbildung 3.18 Die linke Grafik a) veranschaulicht den Verlauf des Fitnesswertes zur Wellenlängenselektion über 50 Generationen des GA. Die rechte Grafik b) veranschaulicht den Verlauf des Fitnesswertes zur Probenselektion.

Zur Probenselektion erreicht der Genetische Algorithmus in der 31ten Generation seinen maximalen Fitnesswert von 0,969 und es werden 146 Proben zur Modellbildung selektiert. Der GA zur Wellenlängenselektion erreicht in der 35ten Generation einen Fitnesswert von 0,875 und selektiert 2300 Datenpunkte der ursprünglich 3020 zur Modellbildung (vergleiche Abbildung 3.18).

Die erzielbaren Modellgüten werden sowohl vom GA zur Wellenzahlselektion, wie auch zur Probenselektion deutlich verbessert. Dabei ist vor allem bei der Probenselektion eine signifikante Verbesserung zu beobachten, weshalb sie als Vorverarbeitungsmethode in weiteren Untersuchungen verwendet wird.

Tabelle 3.9 Auswirkung des Genetischen Algorithmus als Datenvorverarbeitungsmethode auf die Modellbildung durch lineare (PLS) und nicht lineare (KNN) Regressionsmethoden (Öltyp: Texaco Meropa 320 / Zielgröße: TAN / Messsystem: FTIR).

Vorverarbeitungsalgorithmus	PLS			KNN		
	r^2	RMSE	Anzahl PCs	r^2	RMSE	Anzahl PCs
Referenz	0,996	0,022	9	0,816	0,033	9
GA (Wellenlängenselektion)	0,996	0,022	9	0,857	0,029	9
GA (Probenselektion)	0,999	0,011	16	0,996	0,007	16

3.2.4 Vergleich linearer und nicht-linearer Auswerteverfahren

Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung der Detektionsgüten der beiden linearen Regressionsmethoden PCR und PLS ergaben eine deutlich bessere Prädiktionsfähigkeit beim PLS-Algorithmus. In diesem Abschnitt wird nun der PLS-Algorithmus mit dem nicht linearen Regressionsverfahren KNN verglichen. Es werden wiederum die bereits für die PCR- und PLS-Regressionen untersuchten Datensätze der drei Modellöle verwendet. Die Probenauswahl wurde durch den im vorherigen Abschnitt betrachteten Genetischen Algorithmus durchgeführt. Zur Modellvalidierung kommt dabei die volle Kreuzvalidierung zum Einsatz, anhand derer die PLS- und KNN-Methode miteinander verglichen werden. Prinzipbedingt startet der KNN-Algorithmus mit einer zufälligen Auswahl an Proben, wodurch bei jedem Durchlauf leicht unterschiedliche Modellgüten berechnet werden. Um diesen Effekt auszugleichen, findet für jede Zielgröße eine dreimalige Modellbildung und Mittelung der Güteparameter statt, welche mit den Ergebnissen der PLS verglichen werden. Dieser Ansatz verspricht das beste erzielbare Ergebnis auf Basis der vorhandenen Datensätze. Dabei werden Zielgrößen, welche bei der Prädiktion durch lineare Methoden nur mittelmäßige Ergebnisse lieferten, mit einbezogen. Die durchschnittliche Rechenzeit zur KNN-Modellbildung einer Zielgröße mit vorgelagertem GA beträgt auf einem Standard PC durchschnittlich ca. 24 Stunden.

Bei nahezu allen untersuchten Zielgrößen (Tabelle 3.10) wurden sehr hohe Modellgüten erreicht. Dabei erzielte in 69 % aller Fälle das KNN-Modell bessere Güteparameter, wobei der Abstand zum PLS-Modell oftmals nur gering ist. Bei den beiden synthetischen Modellölen konnte sogar die Viskosität mit hoher Genauigkeit modelliert werden. Im Anbetracht des Initialisierungsproblems und der enormen Rechendauer ist letztendlich der PLS-Algorithmus in vielen Fällen die bessere Wahl.

Tabelle 3.10 Aus dem IR-Spektrum bestimmbare Ölqualitätsparameter pro Öltyp.

Zielgröße	Korrelation	r^2	RMSE	Anzahl PCs	Modell
Texaco Meropa 320					
TAN (mgKOH/g)	0,925	0,848	0,047	17	KNN
Oxidation (A/cm)	0,972	0,985	0,355	15	PLS
Zink (ppm)	0,914	0,834	2,967	22	KNN
Viskosität bei 40 °C (mm^2/s)	0,794	0,602	4,191	22	KNN
Optimol Optigear Synth A 320					
TAN (mgKOH/g)	0,992	0,984	0,021	20	PLS
Molybdän (ppm)	0,964	0,928	44,850	23	KNN
Magnesium (ppm)	0,942	0,888	38,905	28	KNN
Phosphor (ppm)	0,792	0,999	47,936	20	PLS
Zink (ppm)	0,853	0,999	48,814	18	PLS
Viskosität bei 40 °C (mm^2/s)	0,949	0,901	2,166	40	KNN
Mobil Mobilgear SHC XMP 320					
TAN (mgKOH/g)	0,999	1	0,006	39	PLS
Phosphor (ppm)	0,956	0,913	15,238	23	KNN
Silizium (ppm)	0,989	0,977	1,496	42	KNN
Viskosität bei 40 °C (mm^2/s)	0,958	0,917	2,724	46	KNN

3.2.5 Der NIR-Spektralbereich

Neben dem mittelinfraroten Spektralbereich (MIR) steht ebenfalls der nahinfrarote Spektralbereich (NIR) zur quantitativen Spektrenauswertung zur Verfügung. Im Vergleich zum MIR verfügt der NIR-Bereich prinzipbedingt über gewisse Vor- und Nachteile, welche – je nach spezifischer Applikation – abgewogen werden müssen. Der größte Vorteil des NIR liegt im Einsatz der Materialien zum Bau von Detektoren, Lichtquellen, Spektralapparate und Küvetten. Zudem sind im NIR glasfasergekoppelte Messsysteme möglich, da die dazu notwendigen Fasern (low OH Multimode) bereits am Markt verfügbar sind. Als Detektormaterial kommt dabei oftmals Indium-Gallium-Arsenid (InGaAs) zum Einsatz, was zum einen in Standard Halbleiter-Prozessen strukturiert werden kann und zum anderen eine um zwei Größenordnungen höhere Empfindlichkeit als pyroelektrische Detektoren (MIR) aufweist. Als Strahlungsquelle kann eine herkömmliche Glühbirne mit Wolfram-Draht, im Vergleich zu pulsaren Dünnschichtemittern im MIR verwendet werden. Aufgrund der breit verfügbaren Lichtquellen, der Möglichkeit zur Faserkopplung und des empfindlichen Detektors, kann eine Vielzahl von Spektralapparaten eingesetzt werden. Der größte Vorteil – vor allem im Betracht der angestrebten langen Lebensdauer – ist bei den Küvetten zu sehen. Küvetten im MIR verwenden hauptsächlich teure Kristallfenster aus dem giftigen Material ZnSe und müssen auf eine Schichtdicke von 100 μm eingestellt

3 Quantitative Spektrenerwertung

werden. Durch die – vor allem in WEA Getrieben nötige – hohe Viskosität des Öls erhöht sich der Druck in der Küvette, was zu mechanischen Beanspruchungen führt und dementsprechend massive Ausführungen erfordert. Ablagerungen durch öllösliche, im Laufe der Ölalterung entstehenden Partikel können bei der geringen Schichtdicke zu Ablagerungen führen, welche bei entsprechender Dicke das Messsignal verfälschen. Mit dieser Ablagerungsproblematik ist bei NIR-Küvetten, durch übliche Schichtdicken im mm Bereich, in dieser Form und Konsequenz nicht zu rechnen. Das Fenstermaterial besteht dabei aus chemisch und mechanisch beständigem, ungiftigem und preisgünstigem Glas.

Negative Aspekte dieses NIR-Spektralbereichs sind die hohe benötigte Auflösung des Spektrometers und die im Vergleich zum MIR deutlich geringeren Signaländerungen (siehe Abbildung 3.19).

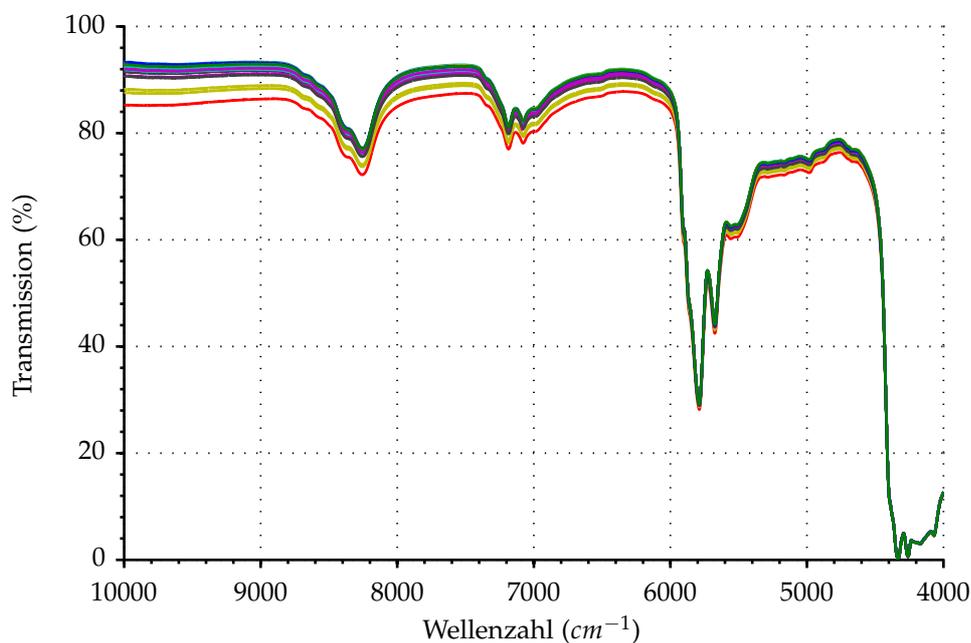


Abbildung 3.19 NIR-Spektren von Frischöl und unterschiedlich stark gealterten Ölprobe des Typs Mobil Mobilgear SHC XMP 320 (Messsystem: FTIR).

Ausgehend von dieser Motivation wurden zwei Probensätze der beiden synthetischen Modellöle mit einem Probenumfang von 56, bzw. 51 Proben mit den gleichen multivariaten Analysewerkzeugen wie bei den MIR Datensätzen untersucht. Tabelle 3.11 gibt dabei die Güteparameter der Modelle wieder.

Zur Modellbildung kamen dabei die volle Kreuzvalidierung und ein GA zur Probenselektion zum Einsatz. Auch mit den beiden NIR-Datensätzen war eine erfolgreiche Modellbildung mit hohen Güten möglich, woraus eine generelle Eignung dieses Spektralbereichs zur Konstruktion eines Ölzustandssensors abgeleitet werden kann.

Tabelle 3.11 Aus dem NIR-Spektrum bestimmbare Ölqualitätsparameter pro Öltyp (Messsystem: FTIR).

Zielgröße	Korrelation	r^2	RMSE	Anzahl PCs	Modell
Optimol Optigear Synth A 320					
TAN (mgKOH/g)	0,839	0,705	0,160	14	KNN
Molybdän (ppm)	0,976	0,951	59,456	12	KNN
Magnesium (ppm)	0,931	0,873	67,938	10	PLS
Phosphor (ppm)	0,939	0,887	39,591	5	PLS
Zink (ppm)	0,981	0,962	28,585	14	KNN
Viskosität bei 40 °C (mm^2/s)	0,971	0,939	2,001	17	KNN
Mobil Mobilgear SHC XMP 320					
TAN (mgKOH/g)	0,992	0,984	0,036	13	KNN
Phosphor (ppm)	0,924	0,856	31,123	9	PLS
Silizium (ppm)	0,989	0,975	1,476	16	KNN
Viskosität bei 40 °C (mm^2/s)	0,813	0,669	6,368	8	PLS

3.3 Grenzen nicht-dispersiver IR-Sensorik

Aktuelle Bandpasssysteme bilden meist zwei bis vier spektrale Kanäle ab und sind dementsprechend nur auf eingeschränkte Zielgrößen, bzw. Öltypen anwendbar. Dabei werden die spektralen Kanäle jeweils an eine spezifische Absorptionsbande angepasst, welche einem spezifischen Ölqualitätsparameter z. B. der Oxidation eindeutig zuzuordnen ist. Ölqualitätsparameter, welche nicht anhand einer spezifischen, isolierten Bande bestimmbar sind, wie z. B. die TAN, können über diese Methode nicht erfasst werden.

Im nächsten Abschnitt wird nun eine neue Methode zur Wahl der optimalen spektralen Filterbandpässe, basierend auf dem Regressionskoeffizienten des PLS-Algorithmus vorgestellt. Dabei werden drei Optimierungsansätze verfolgt.

Der erste Optimierungsansatz zielt auf die Wahl der optimalen Filterbandpässe zur Bestimmung der TAN in allen drei Modellölen. Dieser Parameter ist für alle drei Modellöle äußerst aussagekräftig, ist nicht auf eine Bande zurückführbar und kann dementsprechend von der aktuellen Bandpasssensorik nicht erfasst werden. Der zweite Optimierungsansatz verteilt die Filterbandpässe derart, dass pro Öltyp die jeweils drei entscheidenden Ölqualitätsparameter erfasst werden können. Der dritte Optimierungsansatz erweitert den vorhergehenden, indem jeweils drei entscheidende Ölqualitätsparameter für alle drei Modellöle erfasst werden können.

Alle drei Optimierungsansätze variieren die Anzahl der verwendeten Bandpassfilter zwischen 5 und 10 Bandpässen, um die Modellqualität in Abhängigkeit der Kanalanzahl zu untersuchen. Die Spezifikation der simulierten Band-

passfilter weisen dabei eine FWHM von 1,0% der Zentralwellenlänge auf, welche kommerziell leicht zu fertigen sind. Im nächsten Abschnitt werden der entwickelte Algorithmus und die erzielten Ergebnisse vorgestellt.

3.3.1 Algorithmus zur Bestimmung idealer Bandpassanordnungen

Um eine ideale Prädiktionsgüte basierend auf dem Bandpasssystem zu realisieren, müssen die spektralen Bandpässe auf die jeweils informationstragenden Strukturen im Spektrum ausgerichtet werden. Dabei wird in bisherigen Methoden stets die Varianz im IR-Spektrum der Öle während des Alterungsprozesses betrachtet und die Stellen maximaler Varianz bzw. eindeutiger Banden zur Wahl der Bandpassfilter verwendet. Maximale Varianz im Spektrum bedeutet aber nicht zwangsläufig maximale Information im Betracht auf die jeweils interessierende Zielgröße. An diesem Punkt setzt der neu entwickelte Algorithmus zur optimalen Bandpassverteilung (OBPV) an und bezieht die Regressionskoeffizienten der PLS-Kalibrierung mit ein. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben kann der Regressionskoeffizient (b_0 in Gleichung 3.11) als Gewichtungsvektor einzelner Spektralbereiche betrachtet werden. Dabei treten sowohl positive, als auch negative Gewichtungsbeiträge in den Regressionskoeffizienten auf, welche zur Auswahl der nötigen Bandpässe im ersten Schritt über eine Betragsbildung in den positiven Bereich gebracht werden. Die betrachteten Regressionskoeffizienten werden dabei für jede Zielgröße der drei Modellöle mittels voller Kreuzvalidierung (vgl. Abschnitt 3.1.4) und der optimalen Anzahl an Hauptkomponenten (vgl. Abschnitt 3.1.4) gebildet. Die Datensätze und verwendeten Spektralbereiche entsprechen dabei denen aus Abschnitt 3.2.

Die grundlegende Idee hinter dem Algorithmus liegt in der Berechnung eines Regressionssummenspektrums, in dem alle in der jeweiligen Optimierungsmethode untersuchten Beträge der Regressionskoeffizienten aufsummiert werden. Auf das so entstehende Regressionssummenspektrum wird nun ein *Peakfinder* Algorithmus angewendet, der die N spektralen Bereiche mit dem größten Beitrag und somit Informationsgehalt für die ausgewählte Konfiguration selektiert. Dabei ist N die Anzahl der verwendeten spektralen Kanäle, welche aus ökonomischen Gründen auf eine Anzahl zwischen fünf und zehn begrenzt ist. Um die unterschiedlich skalierten Regressionskoeffizienten gleich zu gewichten, dabei aber dominante Maxima im Modell nicht überzurepräsentieren, werden sie auf das jeweils drittgrößte Maxima skaliert. Diese Wahl hat sich in Voruntersuchungen als bester Kompromiss herauskristallisiert.

Somit werden für die erste Optimierungsmethode alle Regressionskoeffizienten ($b_{0TAN}(i)$) der Zielgröße TAN der drei Modellöle i , Texaco Meropa 320, Op-

timol Optigear Synth A 320, Mobil Mobilgear SHC XMP 320 betragsmäßig zum Regressionssummenspektrum $b_{0Sum,Opt1}$ aufsummiert:

$$b_{0Sum,Opt1} = |b_{0TAN}(Texaco)| + |b_{0TAN}(Optimol)| + |b_{0TAN}(Mobil)|; \quad (3.29)$$

Die zweite Optimierungsmethode wird zur Bestimmung von drei entscheidenden Zielgrößen pro Öltyp optimiert. Dabei wird die Berechnungsvorschrift zur Berechnung des Regressionssummenspektrums $b_{0Sum,Opt2}(i)$ entsprechend für folgende Zielgrößen je Öltyp modifiziert:

Tabelle 3.12 Zur Berechnung der Regressionssummenspektren verwendete Zielgrößen je Öltyp.

Öltyp i	Zielgrößen
Texaco Meropa	TAN, Oxidation, Zink
Optimol Optigear Synth A 320	TAN, Molybdän, Zink
Mobil Mobilgear SHC XMP 320	TAN, Phosphor, Zink

Das Regressionssummenspektrum $b_{0Sum,Opt3}$ der dritten Optimierungsmethode bezieht alle drei Modellöle und Zielgrößen aus Tabelle 3.12 mit ein und summiert die in der zweiten Optimierungsmethode berechneten Regressionssummenspektren $b_{0Sum,Opt2}(i)$ nach einer weiteren Skalierung c_i auf.

Ein solches Regressionssummenspektrum ist exemplarisch für die dritte Optimierungsmethode in Abbildung 3.20 dargestellt.

Die somit identifizierten Maxima der jeweiligen Regressionssummenspektren markieren die spektralen Bereiche mit dem maximalen Informationsgehalt und somit Beitrag zur Modellbildung. Aus den 3020 Datenpunkte umfassenden FTIR-Spektren werden – durch Faltung mit Bandpässen der Halbwertsbreite 1,0 % der Zentralwellenlänge – an der vom Peakfinder Algorithmus identifizierten Position Datensätze der Länge N , entsprechend der Anzahl der gewählten Bandpässe berechnet. Unter Betrachtung der Regressionssummenspektren in Abbildung 3.20 ist eine Verdichtung der Informationstragenden spektralen Strukturen im sogenannten Fingerprint-Bereich zu erkennen, der somit einen Rückschluss auf die für die Ölzustandsanalyse entscheidenden Spektralbereiche zulässt. Dabei wird die Größe der Datensätze, bei gleichzeitiger informationsverdichtung, erheblich reduziert.

3.3.2 Grenzen des Verfahrens

Um die Leistungsfähigkeit der in vorherigem Abschnitt vorgestellten drei Optimierungsmethoden zu evaluieren, werden nun multivariate PLS-Regressionen

3 Quantitative Spektrenerwertung

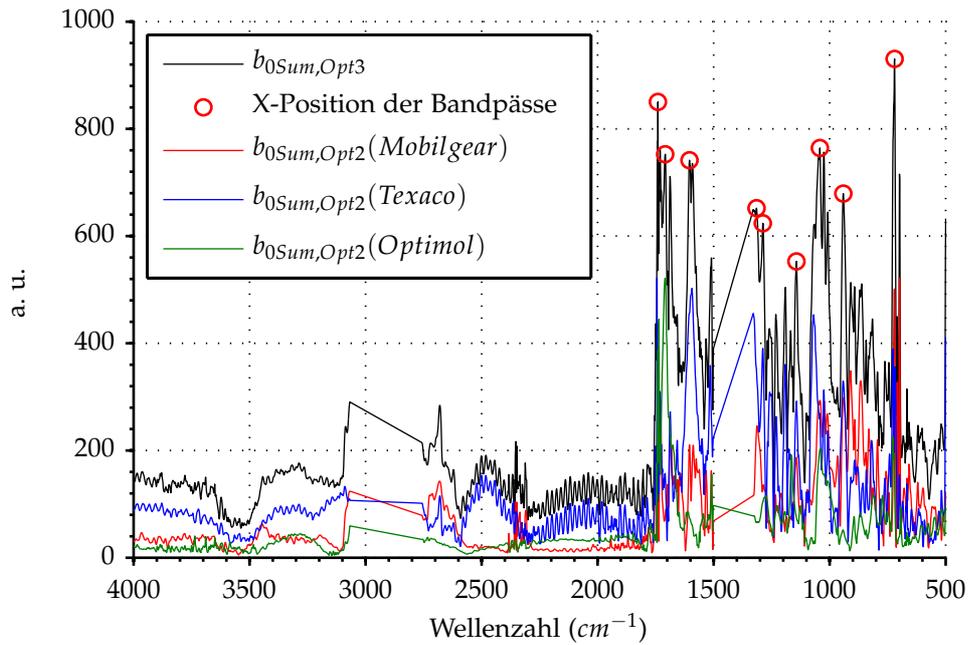


Abbildung 3.20 Regressionssummenspektrum $b_{0Sum,Opt3}$ unter Verwendung folgender Skalierungsfaktoren $c_{Texaco} = 6,54$, $c_{Optimol} = 1,00$, $c_{Mobilgear} = 1,75$. Die vom Peakfinder Algorithmus gefundenen 9 Maxima zur Positionierung der Bandpässe sind mit einem roten Kreis gekennzeichnet (Messsystem: FTIR).

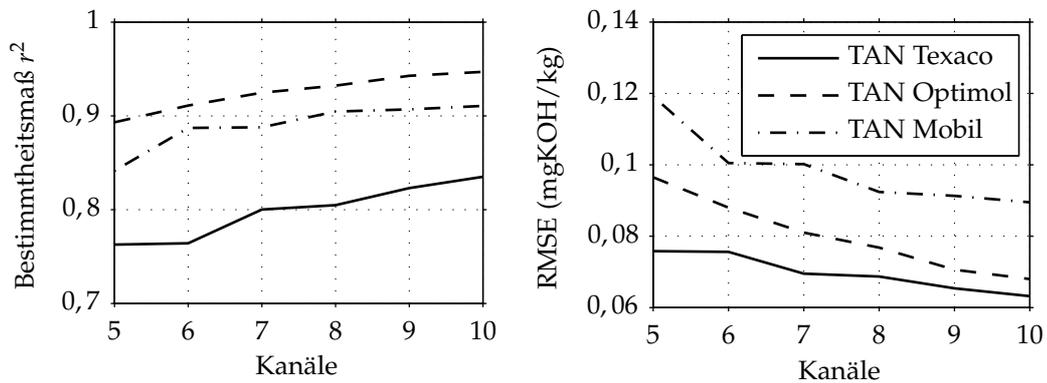


Abbildung 3.21 Die linke Grafik veranschaulicht den Verlauf des Bestimmtheitsmaßes r^2 zur Bestimmung der TAN der drei Modellöle in Abhängigkeit von den verwendeten spektralen Kanälen des Bandpasssystems nach Optimierungsmethode 1. Die rechte Grafik zeigt den Verlauf des RMSE zur Bestimmung der TAN der drei Modellöle.

auf Basis der modifizierten Datensätze erstellt und mit Referenzmodellen basierend auf FTIR-Spektren verglichen.

In Abbildung 3.21 ist die Leistungsfähigkeit des entworfenen ND-Ölzustandsensors nach Optimierungsmethode 1 dargestellt. Dabei ist anhand der linken

Grafik zu erkennen, dass bereits ein System, bestehend aus fünf Kanälen für alle drei Öltypen ausreichend hohe Modellgüten erreicht. Bei steigender Anzahl an Kanälen sinkt der RMSE auf ein zu FTIR-Spektren vergleichbares Niveau (vgl. Abschnitt 3.2.2). Der somit entworfene ND-Ölzustandssensor für die Zielgröße TAN kann für alle drei Modellöle eingesetzt werden und erzielt bei den beiden synthetischen Ölen etwas bessere Ergebnisse. Um die Detektionsleistung des entworfenen ND-Ölzustandssensors zur Bestimmung weiterer in Tabelle 3.12 aufgeführten Zielgrößen zu validieren, wird ebenfalls eine Modellbildung für diese Zielgrößen durchgeführt. Dabei werden die Ergebnisse für 5 und für 10 Kanäle in Tabelle 3.13 zusammengefasst. Ergänzend zur ersten Optimierungsmethode sind die Ergebnisse der ND-Ölzustandssensoren basierend auf dem zweiten und dritten Optimierungsansatz zum Vergleich aufgelistet.

Tabelle 3.13 Prädiktionsergebnisse unterschiedlicher Ölqualitätsparameter der drei Modellöle Texaco Meropa 320, Optimol Optigear Synth A 320, Mobil Mobilgear SHC XMP 320 basierend auf der Simulation eines ND-Ölzustandssensors nach Optimierungsmethode 1, 2 und 3.

Öltyp	Zielgröße	Kanäle	Opt. 1		Opt. 2		Opt. 3	
			r^2	RMSE	r^2	RMSE	r^2	RMSE
Texaco Meropa	TAN (mgKOH/kg)	5	0,763	0,076	0,685	0,087	0,746	0,078
		10	0,835	0,063	0,794	0,071	0,821	0,066
	Oxidation	5	0,716	1,18	0,588	1,347	0,751	1,047
		10	0,858	0,792	0,708	1,134	0,867	0,766
	Zink (ppm)	5	0,62	6,54	0,274	9,022	0,593	6,753
		10	0,59	6,71	0,386	8,293	0,689	5,908
Optimol	TAN	5	0,893	0,096	0,868	0,108	0,871	0,106
Optigear	(mgKOH/kg)	10	0,947	0,068	0,906	0,091	0,917	0,085
Synth A 320	Molybdän (ppm)	5	0,880	96,825	0,731	144,969	0,911	83,637
		10	0,933	72,225	0,899	88,987	0,939	69,220
	Zink (ppm)	5	0,887	51,909	0,815	66,538	0,841	61,715
		10	0,921	43,419	0,921	43,399	0,876	54,463
Mobil	TAN	5	0,842	0,119	0,839	0,120	0,554	0,199
Mobilgear	(mgKOH/kg)	10	0,911	0,089	0,899	0,095	0,925	0,082
SHC XMP 320	Phosphor (ppm)	5	0,879	27,933	0,746	40,58	0,694	44,575
		10	0,933	20,861	0,834	32,862	0,952	17,701
	Zink (ppm)	5	0,416	23,296	0,265	26,139	0,59	29,578
		10	0,702	16,656	0,535	20,794	0,764	14,811

Optimierungsmethode 1

Obwohl die Bandpassanordnung zur Prädiktion der TAN optimiert ist, sind ebenfalls weitere Zielgrößen mit hohen Modellgüten messbar. Lediglich eine Be-

stimmung der Zielgröße Zink ist beim Öl Texaco Meropa 320 und Mobil Mobilgear SHC XMP 320 nur bedingt möglich. Jedoch gelingt es bei jedem Öltyp die beiden entscheidenden Ölqualitätsparametern, Grundölabbau (TAN) und Additivabbau des AW/EP Additivs (Molybdän und Phosphor) mit hoher Modellgüte zu erfassen. Ein entscheidender Nachteil dieser Optimierungsmethode ist, dass für jeden Öltyp eine separate Bandpasskombination gewählt werden muss, womit die Anforderung der universellen Einsetzbarkeit nicht erfüllt wird. Ist jedoch der einzusetzende Öltyp für eine gewisse Volumenapplikation bekannt und über die Einsatzdauer gleichbleibend, so ist ein leistungsfähiger und zugleich kostengünstiger ND-Ölzustandssensor auf Basis der ersten Optimierungsmethode bereits mit nur fünf Kanälen realisierbar.

Optimierungsmethode 2

Die zweite Optimierungsmethode erzeugt eine Bandpassanordnung, die zur Prädiktion der TAN aller drei Öltypen optimiert ist. Im Vergleich zur ersten Optimierungsmethode liegt die Prädiktionsleistung der TAN leicht unter dieser, jedoch absolut betrachtet auf einem guten bis sehr guten Niveau. Bei der Prädiktion weiterer Zielgrößen mit dieser Bandpassanordnung werden die Grenzen dieses Optimierungsansatzes deutlich. Während beim Öltyp Optimol Optigear Synth A 320 noch gute Modellgüten für alle weiteren Zielgrößen erreicht werden, fallen diese für die beiden anderen Öltypen beträchtlich ab. Damit ist ein genereller Einsatz eines solchen ND-Ölzustandssensors nur für die Bestimmung der TAN auf alle drei Öltypen einsetzbar.

Optimierungsmethode 3

Bei der dritten Optimierungsmethode wird versucht, die Schwäche der zweiten Optimierungsmethode, die unzureichende Genauigkeit in der Bestimmung des Additivabbaus, zu verbessern. Zur Berechnung der optimalen Bandpassanordnung werden nun Regressionskoeffizienten der weiteren Zielgrößen mit einbezogen. Dabei werden, wie in Tabelle 3.13 zu erkennen, durchwegs gute bis sehr gute Modellgüten erreicht. Jedoch fällt im direkten Vergleich zur ersten Optimierungsmethode eine deutlich geringere Modellqualität bei geringerer Kanalanzahl auf. Werden zehn Bandpässe zur Bildung eines ND-Ölzustandssensors verwendet, können alle entscheidenden Alterungsmechanismen der drei Öltypen erfasst werden. Soll dieser Sensor jedoch für einen unbekanntes Öltyp verwendet werden, ist mit einer Abnahme der erreichbaren Detektionsgenauigkeit zu rechnen.

Die drei vorgestellten Optimierungsmethoden erlauben die Konstruktion eines ND-Ölzustandssensors, dessen Leistungsfähigkeit und Flexibilität deutlich über aktuell verfügbaren ND-Systemen angesiedelt ist. Die dritte Optimierungs-

methode erreicht für alle drei Modellöle und Zielgrößen eine hohe und zuverlässige Prädiktionsleistung und könnte damit bereits einen Großteil des WEA-Getriebeölmonitoring-Marktes abdecken. Zudem verfügt das System über die generellen Vorteile von ND-Systemen und ist bereits ab kleinen Stückzahlen kostengünstig zu produzieren.

3.4 Grenzen miniaturisierter IR-Spektrometer

Um die letzte noch verbleibende Grenze von IR-basierten Ölzustandssensoren, die universelle Einsetzbarkeit für beliebige Öltypen, zu überwinden, werden mehrere miniaturisierte IR-Spektralapparate auf deren Tauglichkeit untersucht. Miniaturisierte IR-Spektrometer decken einen breiten spektralen Bereich mit im Vergleich zu ND-basierten Systemen stark erhöhten spektralen Auflösung ab. Unter ökonomischen Gesichtspunkten ist dabei zu beachten, dass das Produkt aus spektraler Bandbreite und Auflösung proportional mit Kosten des jeweiligen Spektralapparates verknüpft ist. Dementsprechend ist im ersten Schritt ein IR-Spektralapparat mit möglichst kleiner spektraler Bandbreite und Auflösung zu suchen, der zur ausreichend genauen Erfassung der jeweiligen Ölalterungsmechanismen geeignet ist. Im Vergleich zum Laborstandard (FTIR) verfügen miniaturisierte IR-Spektralapparate über einen eingeschränkten Spektralbereich, eine verringerte Auflösung und ein geringeres SNR.

3.4.1 Begrenzte spektrale Bandbreite und Auflösung

Eine weit verbreitete Meinung besagt, dass die Auflösung das entscheidende Maß der Spektroskopie darstellt. Um die Grenzen dieser Spektralapparate auszuloten und die generelle Eignung als Ölzustandssensor nachzuweisen, werden die FTIR-Datensätze der drei Modellöle auf die Auflösung und den Spektralbereich der jeweiligen Spektralapparate (siehe Tabelle 3.14) reduziert. Die Auflösungsreduktion geschieht dabei durch Faltung der IR-Spektren mit einer an den Spektralapparat angepassten Gauß-Funktion. Der originale Datenpunktabstand der FTIR-Spektren von 1 cm^{-1} bleibt dabei erhalten. Die aufgrund von nicht-Linearitäten im IR-Spektrum ausgeblendeten Spektralbereiche werden ebenfalls aus den Auflösungs- und Bandbreiten-reduzierten Spektren entfernt.

Die Detektionsleistungen der Spektralapparate LVF 1, LVF 2, LVF 1+2, LFP-3041L und LFP-3050L werden mittels der in Abschnitt 3.2 verwendeten MIR-Spektren berechnet. Auf LVF 3 werden die NIR-Datensätze aus Abschnitt 3.2.5 angewendet. Die Auswirkung reduzierter Auflösung ist anhand eines Öl-Spektrums in Abbildung 3.22 dargestellt.

Auf die so veränderten Spektren wird wiederum eine PLS-Regression nach dem gleichen Vorgehen wie in Abschnitt 3.2 durchgeführt. Die Güteparameter

3 Quantitative Spektrenauswertung

Tabelle 3.14 Übersicht und Spezifikationen der untersuchten miniaturisierten IR-Spektralapparate.

Spektralapparat	spektrale Bandbreite		c	Auflösungsvermögen
	Wellenlänge	Wellenzahl		
LVF 1	5,4 μm -10,8 μm	1852 cm^{-1} -926 cm^{-1}	1,0 %	9,3 cm^{-1} -18,5 cm^{-1}
			1,8 %	16,7 cm^{-1} -33,3 cm^{-1}
LVF 2	7,0 μm -14 μm	1429 cm^{-1} -715 cm^{-1}	1,0 %	7,2 cm^{-1} -14,3 cm^{-1}
			1,8 %	12,9 cm^{-1} -25,7 cm^{-1}
LVF 3	1,1 μm -2,2 μm	9090 cm^{-1} -4545 cm^{-1}	3,0 %	136,3 cm^{-1} -272,7 cm^{-1}
LFP-3041L	3,0 μm -4,1 μm	3333 cm^{-1} -2439 cm^{-1}		59,5 cm^{-1} -66,6 cm^{-1}
LFP-3050L	3,9 μm -4,8 μm	2564 cm^{-1} -2083 cm^{-1}		52,1 cm^{-1} -52,6 cm^{-1}

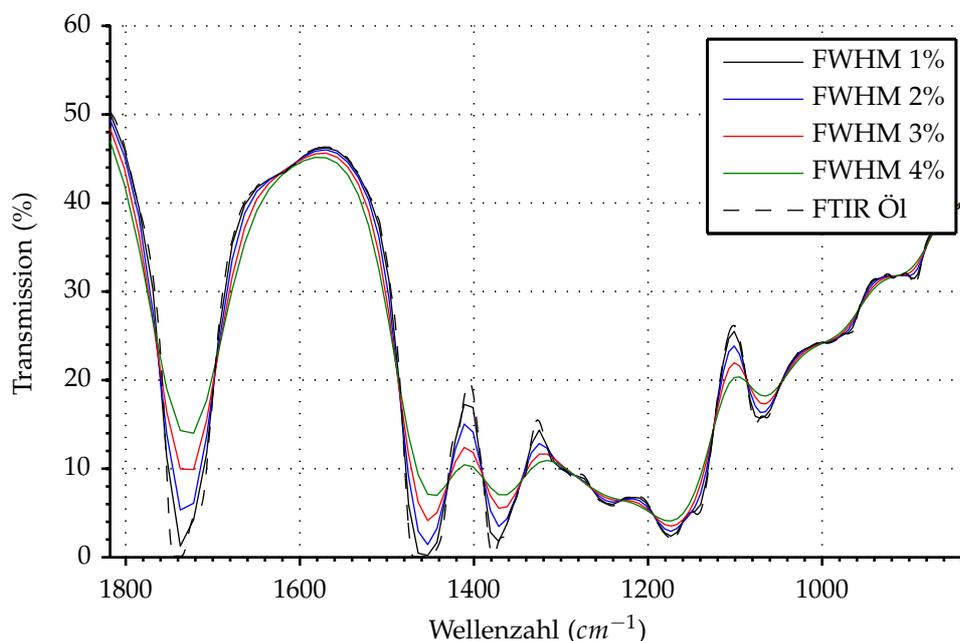


Abbildung 3.22 Spektren, reduziert auf Auflösung und Spektralbereich von LVF 1 bei verschiedenen Filterqualitäten.

der Regressionen werden dabei für die MIR-LVF in Tabelle 3.15 zusammengefasst.

Sowohl für die kommerziell erhältlichen 1,8% FWHM Filter, wie auch für die 1,0% FWHM Filter, welche aktuell noch nicht kommerziell erhältlich sind, werden für alle Zielgrößen gute bis sehr gute Modellgüten erreicht (siehe Tabelle 3.15). Beim Vergleich der Spektralbereiche erzielt LVF 1 deutlich bessere Modellgüten als LVF 2, was auf einen generell höheren Informationsgehalt in diesem Spektralbereich schließen lässt. Eine Kombination beider LVF und eine damit einher gehende Erweiterung des Spektralbereichs steigert die Modell-

Tabelle 3.15 Prädiktionsergebnisse unterschiedlicher Ölqualitätsparameter der drei Modellöle Texaco Meropa 320, Optimol Optigear Synth A 320, Mobil Mobilgear SHC XMP 320 basierend auf der Simulation eines LVF-basierten IR-Miniaturspektrometers.

Öltyp	Zielgröße	c	LVF 1		LVF 2		LVF 1+2	
			r^2	RMSE	r^2	RMSE	r^2	RMSE
Texaco Meropa	TAN	1,0 %	0,841	0,026	0,840	0,027	0,898	0,023
	(mgKOH/kg)	1,8 %	0,847	0,024	0,838	0,025	0,895	0,022
	Oxidation	1,0 %	0,985	0,151	0,891	0,383	0,987	0,137
		1,8 %	0,964	0,208	0,883	0,350	0,980	0,152
Optimol Optigear Synth A 320	TAN	1,0 %	0,912	0,048	0,940	0,038	0,949	0,037
	(mgKOH/kg)	1,8 %	0,883	0,056	0,930	0,043	0,935	0,041
	Molybdän (ppm)	1,0 %	0,858	103,9	0,780	132,5	0,864	104,13
		1,8 %	0,825	111,9	0,795	125,3	0,800	119,4
Mobil Mobilgear SHC XMP 320	TAN	1,0 %	0,869	0,051	0,783	0,065	0,900	0,044
	(mgKOH/kg)	1,8 %	0,851	0,054	0,783	0,065	0,900	0,044
	Phosphor (ppm)	1,0 %	0,866	17,666	0,836	19,519	0,871	17,335
		1,8 %	0,860	18,045	0,836	19,519	0,871	17,335

güten im Vergleich zu LVF 1 nur noch gering. Auf Basis dieser Untersuchung zeichnet sich eine hohe Eignung des Spektralapparates LVF 1 zur Konstruktion eines Ölzustandssensors ab. Alle entscheidenden Ölalterungsmechanismen können damit erfasst und für Ölzustandssensoren hinreichend genau quantifiziert werden.

Als Alternative zu der bereits sehr guten Lösung mittels LVF 1 werden die verstimmbaren FPF, LFP-3041L und LFP-3050L auf ihre Eignung untersucht. Diese beiden Spektralapparate arbeiten in einem Spektralbereich, der, wie in den Regressionsspektren in Abbildung 3.13) und Abbildung 3.16 zu erkennen, nur relativ wenig Information beinhaltet. Aufgrund ihrer Größe und des geringen Preises sind sie jedoch grundsätzlich interessant und werden im nächsten detailliert untersucht.

Tabelle 3.16 Prädiktionsergebnisse unterschiedlicher Ölqualitätsparameter anhand ausgewählter Zielgrößen der Modellöle Texaco Meropa 320 und Optimol Optigear Synth A 320, basierend auf der Simulation der zwei Spektralapparate LFP-3041L und LFP-3050L.

Öltyp	Zielgröße	LFP-3041L		LFP-3050L	
		r^2	RMSE	r^2	RMSE
Texaco Meropa 320	TAN (mgKOH/kg)	0,256	0,063	0,214	0,065
Optimol Optigear Synth A 320	Molybdän (ppm)	0,647	185,6	0,350	251,0

3 Quantitative Spektrenauswertung

Tabelle 3.16 veranschaulicht die berechneten Modellgüten der beiden FPF-Spektralapparate. Dabei wird, wie bereits vermutet, keine Eignung dieser Spektralapparate zur Ölzustandsanalyse festgesetzt [176, 188].

Ebenso hat sich in Abschnitt 3.2.5 der NIR als alternativer Spektralbereich erwiesen und soll ebenfalls anhand aussagekräftiger Ölalterungsparameter evaluiert werden. Hierzu werden die verfügbaren NIR-Datensätze der beiden synthetischen Modellöle verwendet.

Tabelle 3.17 Prädiktionsergebnisse unterschiedlicher Ölqualitätsparameter der zwei synthetischen Modellöle Optimol Optigear Synth A 320, Mobil Mobilgear SHC XMP 320 basierend auf der Simulation eines LVF-basierten IR-Miniaturspektrometers im Spektralbereich NIR.

Öltyp	Zielgröße	LVF 3	
		r^2	RMSE
Optimol Optigear Synth A 320	TAN (mgKOH/kg)	0,695	0,163
	Molybdän (ppm)	0,811	118,748
	Magnesium (ppm)	0,871	64,424
	Phosphor (ppm)	0,938	33,078
	Zink (ppm)	0,876	55,219
	Viskosität bei 40 °C	0,467	5,288
Mobil Mobilgear SHC XMP 320	TAN (mgKOH/kg)	0,873	0,109
	Phosphor (ppm)	0,933	20,876
	Silizium (ppm)	0,846	2,926
	Viskosität bei 40 °C	0,535	7,043

Die Simulationsergebnisse des Spektralapparates LVF 3 lassen ebenfalls auf eine prinzipielle Eignung dieses Spektralapparates zur Ölzustandsanalyse schließen (siehe Tabelle 3.17). Für beide Modellöle können alle relevanten Ölalterungsmechanismen hinreichend genau erfasst werden. Lediglich die Zielgröße Viskosität bei 40 °C kann, wie auch im MIR nicht in ausreichender Genauigkeit bestimmt werden.

Alternativ zu LVF 1 steht LVF 3 zum Aufbau eines Ölzustandssensors zur Verfügung, wobei aufgrund der geringeren Änderungen im NIR-Spektrum (vgl. Abschnitt 3.2.5) ein höheres SNR des Ölzustandssensors erreicht werden muss. Der Einfluss des SNR auf die Zielgrößenbestimmung wird im nächsten Abschnitt quantifiziert.

3.4.2 Signal-Rausch-Verhältnis

Neben den bereits untersuchten Auswirkungen der begrenzten spektralen Bandbreite und Auflösung, wird in diesem Abschnitt der Einfluss von Rauschen auf die Detektionsgüte betrachtet. Miniaturisierte IR-Spektrometer verfügen nicht

über die Leistungsfähigkeit von FTIR-Spektrometern, was sich vor allem im SNR der aufgezeichneten Spektren widerspiegelt.

Um die Auswirkung von Rauschen auf die Güte von PLS-Regressionsmodellen zu untersuchen wird den Absorptionsspektren \mathbf{a}_{Orig} gemäß Gleichung 3.30 proportionales weißes Rauschen verschiedener Stärke $\mathbf{a}_{Rauschen}$ hinzugefügt.

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_{Orig} + \mathbf{a}_{Rauschen} \quad (3.30)$$

Proportionales weißes Rauschen bezeichnet Rauschen mit gaußverteilten Amplituden, dessen Maximum einen prozentualen Anteil des jeweiligen Absorptionswerts an der betrachteten Stelle darstellt. So ist $\mathbf{a}_{Rauschen}$ aus Gleichung 3.30 unter anderem eine Funktion des Originalspektrums \mathbf{a}_{Orig} .

Exemplarisch wird diese Untersuchung am Modellöl Texaco Meropa 320 zur Bestimmung der TAN durchgeführt. Dabei wird der FTIR-Datensatz in der spektralen Auflösung reduziert und mit proportionalem weißem Rauschen beaufschlagt, um die Auswirkung dieser beiden Einflüsse miteinander zu vergleichen. Durch Faltung mit einer Gauß-Funktion entsprechender Halbwertsbreite werden die Originalspektren auf die Auflösungen (8 cm^{-1} , 16 cm^{-1} , 32 cm^{-1} , 64 cm^{-1} , 128 cm^{-1} , 256 cm^{-1}) reduziert. Diesen Absorptionsspektren werden im nächsten Schritt mit proportionalem weißem Rauschen in Höhe von 3%, 6% und 9% beaufschlagt. Zur Bestimmung der Modellgüte wird wiederum der Datensatz aus Abschnitt 3.2 mit voller Kreuzvalidierung verwendet. Spektralbereiche mit einer Absorption $> 2,5$ werden zur PLS-Regression nicht verwendet.

Abbildung 3.23 stellt die Auswirkungen von begrenzter Auflösungen und weißem Rauschen auf das Bestimmtheitsmaß der Regressionsmodelle dar, wobei als repräsentative Zielgröße die TAN des Getriebeöls Texaco Meropa 320 betrachtet wird. Eine Reduktion der spektralen Auflösung bei gleichzeitig hohem SNR führt nur zu einer geringen Verschlechterung der Detektionsgüte. Steigt jedoch das spektrale Rauschen, was im realen Betrieb unvermeidlich ist, so verschlechtert sich das Bestimmtheitsmaß und damit die Detektionsgüte mit sinkendem Signal-Rausch-Verhältnis teils erheblich. Dabei beeinflusst eine geringere spektrale Auflösung die Detektionsgüte zusätzlich negativ. Beim Vergleich von verringerter spektraler Auflösung und Signal-Rausch-Verhältnis auf die Detektionsgüte lässt sich, zur Sicherstellung einer hohen Detektionsgüte, als obere Schranke des proportionalen weißen Rauschens ein Wert von etwa 3,0% und eine spektrale Auflösung von 32 cm^{-1} festsetzen (siehe Abbildung 3.23) [188].

Ein grundsätzliches Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass die Detektionsgüte durch Variation des Signal-Rausch-Verhältnisses weit mehr beeinflusst wird als durch die Veränderung des spektralen Auflösungsvermögens. Zur Konstruktion eines Ölzustandssensors basierend auf einem miniaturisierten IR-Spektrometer muss neben der spektralen Auflösung – möglichst besser als 32 cm^{-1} – besonderer Wert auf ein hohes SNR gelegt werden. Diese beiden identifizierten Anfor-

3 Quantitative Spektrenerwertung

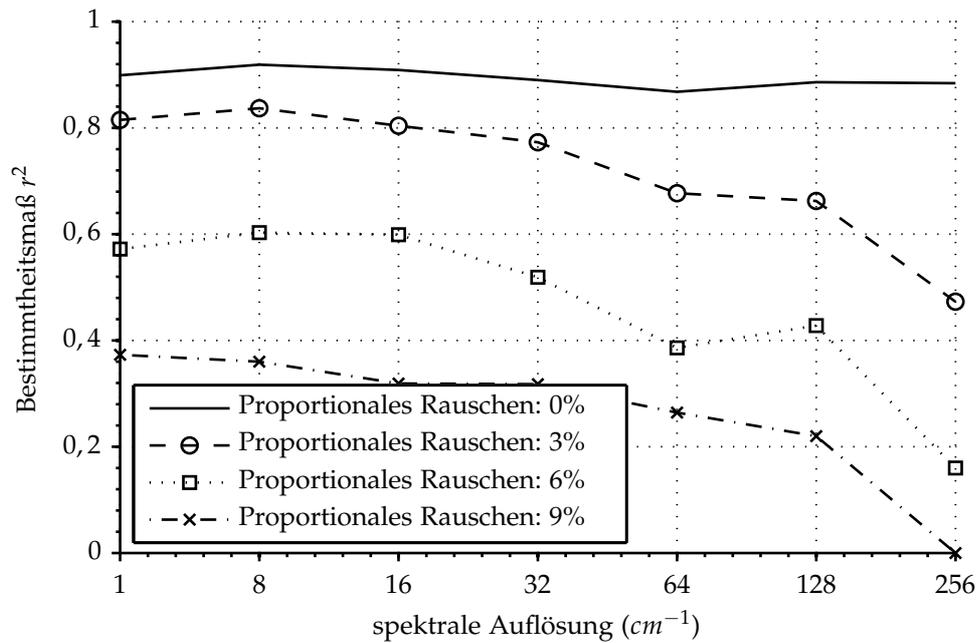


Abbildung 3.23 Einfluss verschiedener Kombinationen aus begrenztem Auflösungsvermögen und weißem Rauschen auf das Bestimmtheitsmaß am Beispiel der Zielgröße TAN (Öltyp: Texaco Meropa 320).

derungen und die Einschränkung des Spektralapparates aus der vorgelagerten Untersuchung in Abschnitt 3.4.1 deuten auf den LVF 1 als am besten geeigneten Spektralapparat. In den folgenden Kapiteln werden eine Implementierung dieses Spektralapparates als Ölzustandssensor und reale Messergebnisse vorgestellt.

4 Miniaturisiertes LVF IR-Spektrometer

Auf Basis des im vorherigen Kapitels identifizierten LVF 1 und LVF 3 werden im Folgenden zwei unterschiedliche Ölsensor-Konzepte aufgebaut und untersucht. Grundsätzlich ist dabei zwischen dem scannenden (siehe Abbildung 2.21) und statischen (siehe Abbildung 2.19) Aufbau zu unterscheiden. Die Kernkomponenten LVF, Detektor und Strahlungsquelle bleiben dabei grundsätzlich gleich und werden den Konzepten entsprechend angepasst.

4.1 Kernkomponenten

4.1.1 Linear variable Filter

Das linear variable Filter (LVF) wird bereits seit 1965 als Spektralapparat verwendet [116, 152]. Die ersten Ausführungen wurden jedoch in kreisrunder Form, als sogenannte zirkular variable Filter hergestellt [106] und in Verwendung als Spektrometer vor einem Spalt zur Wellenlängenselektion rotiert [86]. Spektrometer mit linear variablem Filter, montiert auf einem Zeilendetektor wurden erstmals 1987 [107] patentiert. Von einem auf einem zweidimensionalen Detektor (focal plane array) aufgebrachten LVF wurde erstmals 1990 [27] berichtet. Ein solches System wurde als bildgebendes IR-Spektrometer [157] und als Hyperspektralkamera [48, 95] eingesetzt. Erste Patente für handgehaltene LVF-Spektrometer wurden 1992 erteilt [111] und in mehreren Artikeln, vorwiegend als ATR-Gerät publiziert [69, 98, 120]. Neben einer Vielzahl an Applikationen im Lebensmittelbereich [26, 95, 117] sind vor allem sogenannte „Lab on a chip“-Systeme für medizinische Applikationen entwickelt worden [3, 41, 45, 163]. Ebenso wird von Applikationen zur Detektion von wellenlängenkodierten Sensoren, wie etwa Faser-Bragg-Gitter-Sensoren berichtet [17, 40, 41]. Aus technologischen Gründen wurden vorwiegend LVF-Spektrometer im VIS, bzw. NIR-Spektralbereich entwickelt [3, 25, 50, 96], da die Detektortechnologie für MIR-Applikationen nicht oder nur in ungenügender Qualität zur Verfügung stand. Jedoch ist speziell seit 2010 ein Innovationsschub im Gebiet der ungekühlten, kosteneffizienten IR-Detektoren zu spüren, der die Entwicklung von LVF-Spektrometern in bis dato nicht dagewesener Qualität ermöglicht.

4 Miniaturisiertes LVF IR-Spektrometer

Wie bereits in Abschnitt 2.4 eingeführt, bilden LVF aus mehreren Gründen einen idealen Spektralapparat für die Konstruktion des Ölzustandssensors. Die entscheidenden Vorzüge von Verlaufsfiltern lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die geringe Größe des LVF ermöglicht die Konstruktion eines kompakten und portablen IR-Spektrometers.
- Rein statische Aufbauten ohne bewegte Teile ermöglichen die Konstruktion robuster Spektrometer.
- Verlaufsfilter sind unempfindlich gegenüber Erschütterung und weisen eine geringe Temperaturabhängigkeit auf.
- Durch die Produktion auf Halbleiterwafer ist die Produktion skalierbar und führt zu geringen Kosten bei höheren Produktionsvolumen.
- Ein weiter Spektralbereich wird erfasst, der durch Aneinanderreihung zweier LVF noch vergrößert werden kann.
- Ein hoher Lichtdurchsatz und linearer Wellenlängenverlauf im MIR sind möglich.

All diese Vorteile und die im Vorfeld durchgeführten Machbarkeitsuntersuchungen bilden wichtige Entscheidungskriterien zum Einsatz dieses Spektralapparats im Ölzustandssensor. Neben den vielen positiven Aspekten ergeben sich jedoch auch einige Nachteile mit der Wahl dieses Spektralapparates, die im Folgenden aufgelistet sind:

- Die große rechteckige Apertur des LVF erfordert eine angepasste Optik zur Beleuchtung.
- LVF verfügen über keine absolute Wellenlängengenauigkeit, wodurch jedes Spektrometer separat Wellenlängenkaliert werden muss. Dies beruht hauptsächlich auf Fertigungstoleranzen im Dünnschichtprozess und Ungenauigkeiten im Zuschnitt und in der Positionierung der LVF.
- Die für MIR-LVF mit einem Spektralbereich $> 5,0 \mu\text{m}$ notwendigen fluoridischen Materialien grenzen die möglichen Hersteller drastisch ein.

Werden Verlaufsfilter als Spektralapparat in Spektrometern eingesetzt, muss zur Selektion eines schmalbandigen Bandpasses jeweils ein kleiner Bereich am Filter selektiert werden. Dies geschieht beim scannenden Aufbau mittels einer Spaltblende und beim statischen Aufbau durch die Breite der Detektorelemente

des pyroelektrischen Zeilendetektors. Somit kommt es zur Faltung der intrinsischen Filtertransmissionfunktion (T_{LVF}) mit einer Rechteckfunktion entsprechender Breite.

Um die Transmissionseigenschaften der verwendeten LVF näher zu spezifizieren, wurden sie im FTIR-Spektrometer (*Bruker IFS66*), bzw. FTNIR-Spektrometer (*Perkin Elmer Spectrum 400*) vermessen. Dazu wurden die Filter in eine, vor einem einstellbaren Spalt verschiebbare, Halterung eingespannt und im Pfad der FTIR-Spektrometer verschoben. Die eingestellte Spaltbreite und der Vorschub entsprechen dabei der Pixelbreite von $65\ \mu\text{m}$ und dem Pixelabstand von $100\ \mu\text{m}$ des pyroelektrischen Zeilendetektors. Um den scannenden und statischen Aufbau später vergleichen zu können, wurde für alle Messungen diese fixe Konfiguration von Spaltbreite und Vorschub verwendet.

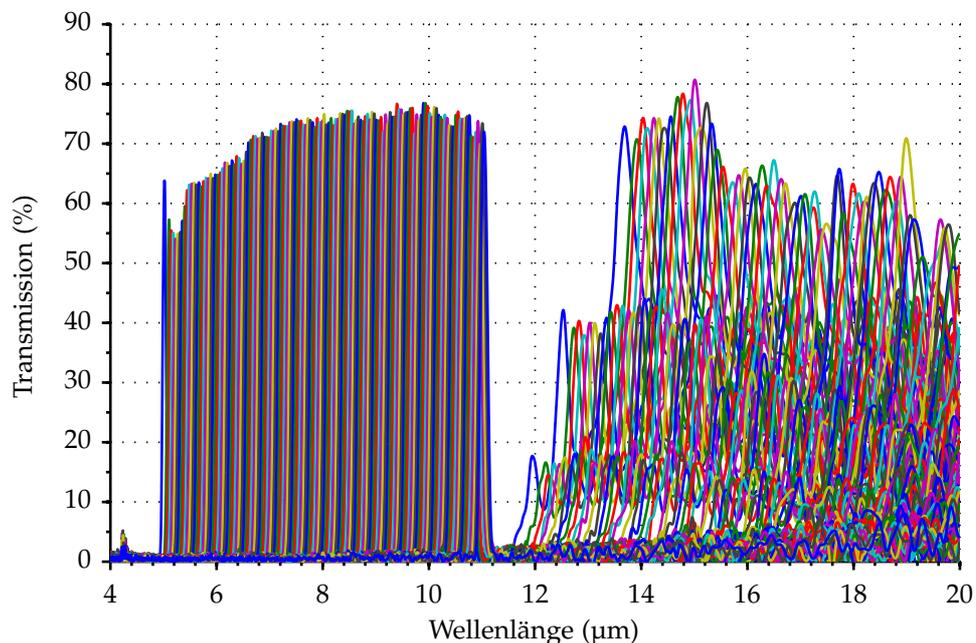


Abbildung 4.1 Transmission des LVF 1 in Abhängigkeit der lateralen Position x des Filters.

Die aufgezeichneten Transmissionsspektren in Abhängigkeit von der Filterposition x der beiden LVF sind in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 dargestellt.

Das untersuchte Verlaufsfilters des Herstellers *JDSU* weist einen sehr linearen Verlauf der Filterbandpässe über der Filterlänge auf. Die dabei gemessene Transmission erreicht Werte zwischen 55 % und 75 % und verdeutlicht die hohe Lichtstärke dieses Spektralapparates. Auf der langwelligen Seite des Filters, nach dem Ende des nutzbaren Spektralbereichs bei $11\ \mu\text{m}$, sind ungeblockte Seitenbänder zu erkennen, die auf den eingeschränkten Reflexionsbereich der dielektrischen Spiegel zurückzuführen sind. Um unverfälschte Spektren zu erzielen müssen diese Seitenbänder geblockt werden. Dies kann z. B. durch die Wahl

des Substratmaterials (CaF_2) des LVF oder durch einen in den Strahlengang eingebrachten Bandpass oder Kurzpassfilter geschehen. Neben den Transmissionsbandpässen im nutzbaren Spektralbereich, die auf die Grundordnung des entsprechenden Fabry-Pérot-Etalon zurückzuführen sind, lassen sich ebenfalls die Artefakte der geblockten höheren Resonatorordnungen bei ca. $4,2\ \mu\text{m}$ erkennen. Diese sind aber im Verhältnis zu den Bandpässen im nutzbaren Spektralbereich vernachlässigbar gering ausgeprägt.

Die gleiche Untersuchung wurde mit LVF 3 im NIR-Bereich durchgeführt. Dieses LVF stand als Prototyp zur Verfügung und weist eine deutlich schlechtere Linearität auf. Es sind ebenfalls höhere Harmonische und Seitenbänder zu beobachten, welche in diesem Fall über einen speziell an den nutzbaren Spektralbereich $1,1\ \mu\text{m}$ bis $2,2\ \mu\text{m}$ angepassten Bandpassfilter geblockt werden müssen.

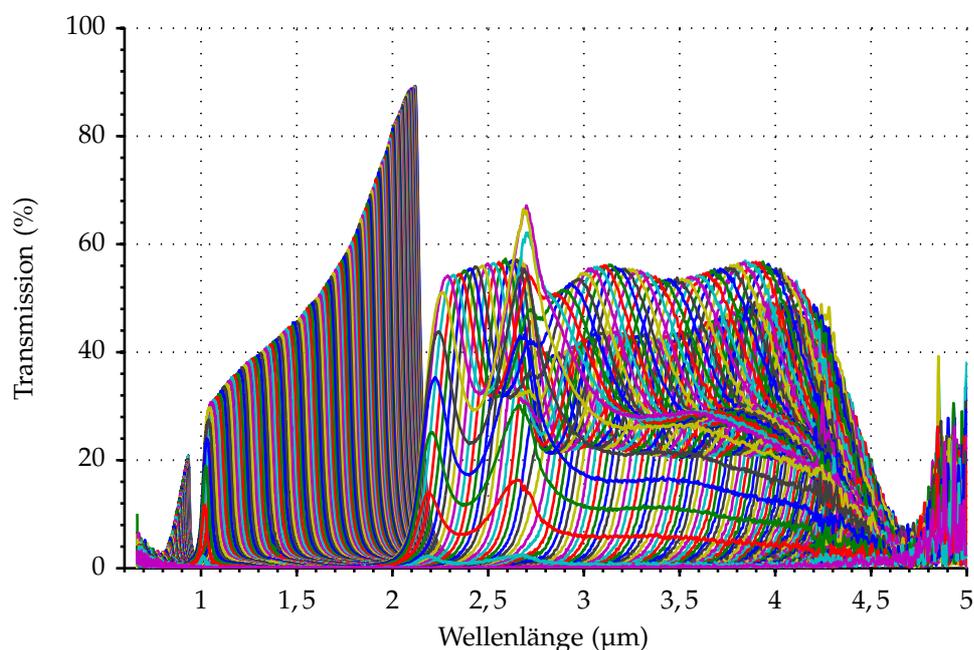


Abbildung 4.2 Transmission des LVF 3 in Abhängigkeit der lateralen Position x des Filters.

In Abbildung 4.2 dargestellt sind die im FTNIR gemessenen positionsabhängigen Bandpässe des LVF 3. Im Weiteren werden aus diesen Messungen die Linearität und die spektrale Auflösung der beiden LVF berechnet.

Die gemessene Linearität des LVF 1 ist, bis auf einen kleinen Defekt bei $8,5\ \mu\text{m}$, nahezu perfekt und wird zur späteren Wellenlängenkalibrierung des LVF-Spektrometers verwendet. Die Auflösung des Filters erreicht mit einem $c=1,5\%$ bessere Werte als in der Spezifikation $c=1,8\%$ angegeben.

Beim Betrachten der Messergebnisse (Abbildung 4.12) des NIR-LVF erkennt man den Prototypenstatus dieses Filters. Sowohl Linearität als auch spektrale

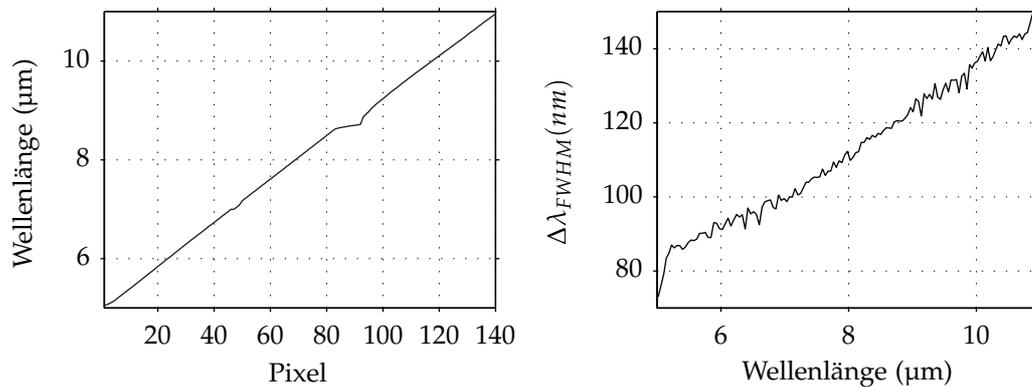


Abbildung 4.3 Linearität der Filterbandpässe in Abhängigkeit der lateralen Pixelposition (links) und spektrale Auflösung des LVF 3 (rechts).

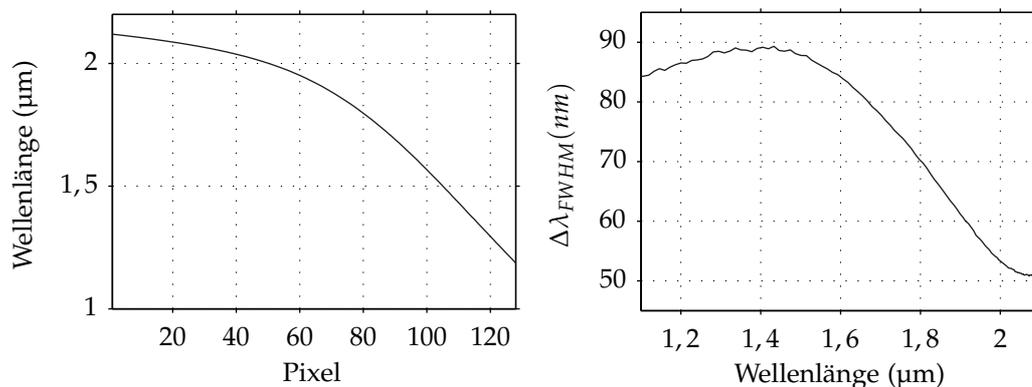


Abbildung 4.4 Linearität der Filterbandpässe in Abhängigkeit der lateralen Pixelposition (links) und spektrale Auflösung des LVF 1 (rechts).

Auflösung entsprechen nicht dem typischen Profil eines LVF. Die Messergebnisse werden wiederum verwendet, um die Wellenlängenkorrektur des LVF-Spektrometers durchzuführen [185].

Beim Vergleich beider LVF besteht das MIR-Filter durch seine hohe spektrale Auflösung und Linearität. Die NIR-Variante hingegen ist mehr als Demonstrationsobjekt zu betrachten und befindet sich noch in einem frühen Entwicklungsstadium.

4.1.2 Pyroelektrische Detektoren

Pyroelektrische (Pyro – gr.: Feuer) Detektoren bilden eine interessante Gruppe von IR-Detektoren, welche in miniaturisierten IR-Spektrometern in verschiedenster Form eingesetzt werden können. Sie gehören zur Klasse der ungekühlten IR-Detektoren, sind sensitiv in einem Spektralbereich von $1,2 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ und weisen eine spezifische Detektivität D^* im Bereich $10^8 \text{ cmHz}^{0,5}/\text{W}$ auf.

Pyroelektrische Sensoren wandeln, im Gegensatz zu Halbleiterdetektoren, die einfallende infrarote Strahlung in Wärme um, weshalb sie neben thermopile-Detektoren zur Klasse der thermischen Detektoren gezählt werden. Im Gegensatz zu thermopile-Detektoren liefern pyroelektrische Detektoren ein differenzielles Signal bei erheblich größerem Messeffekt und Messfrequenz. Die Temperaturänderung auf dem thermisch isolierten Detektorelement (Pixel) bewegt sich dabei in der Größenordnung μK bis mK . Im Folgenden wird das Funktionsprinzip pyroelektrischer Sensoren dargestellt.

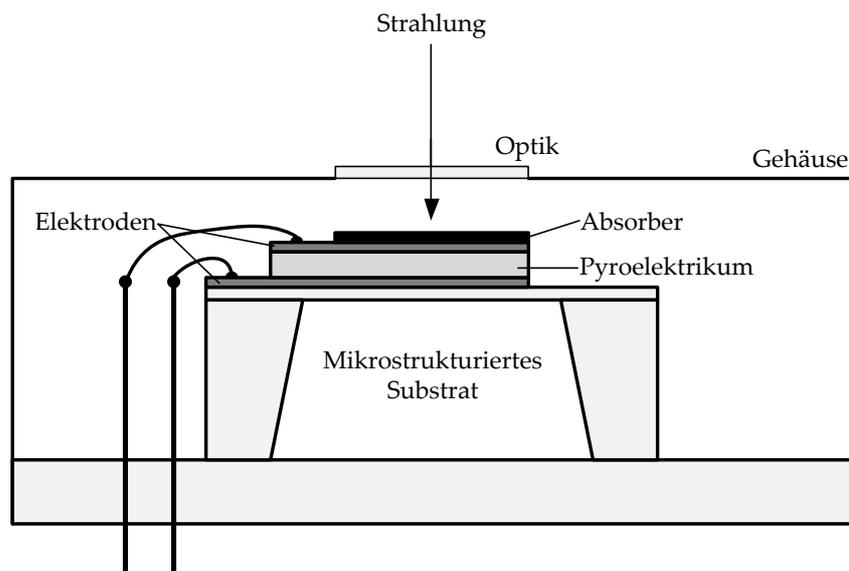


Abbildung 4.5 Schematischer Aufbau eines pyroelektrischen Detektors.

Ein pyroelektrischer Detektor besteht im Wesentlichen aus zwei Metallelektroden, meist aus Platin, die ein pyroelektrisches Element der Fläche A einschließen, sowie einem hochohmigen rauscharmen Vorverstärker (Siehe Abbildung 4.5). Von den 32 Kristallklassen weisen 10 den pyroelektrischen Effekt auf, wobei bei 8 Klassen die spontane Polarisation nur in einer einzigen Raumrichtung auftritt (einachsige Pyroelektrika), was diese technisch bedeutsam macht [56]. Die dabei bedeutendsten Pyroelektrika sind Lithiumtantalat (LiTaO_3) und der modifizierte keramische Werkstoff Blei-Zirkon-Titanat (PZT). Ein großer Vorteil von Keramikverbindung besteht darin, dass die elektrische Leitfähigkeit durch kleine Veränderungen der chemischen Zusammensetzung gut beeinflusst werden kann und damit prinzipiell eine CMOS-konforme Fertigung möglich ist.

Zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften kann eine zusätzliche schwarze Schicht aufgetragen werden. Das pyroelektrische Element weist eine spontane Polarisation P_S auf, deren Intensität und Ausprägung stark von der Temperatur

T abhängig ist und bei der Curie-Temperatur T_c komplett verschwindet. Der pyroelektrische Effekt wird dabei beschrieben durch:

$$\frac{dP_S}{dT} = p\Delta T, \quad (4.1)$$

wobei p den pyroelektrischen Koeffizienten darstellt.

Der primäre pyroelektrische Effekt gibt dabei die Abhängigkeit der dielektrischen Verschiebung D von der Temperatur an. Dabei wird angenommen, dass die Dimension des Kristalls nicht von der thermischen Ausdehnung verändert wird. Dieser Effekt dominiert in Ferroelektrika.

Der sekundäre pyroelektrische Effekt hingegen bezeichnet die Änderung der Polarisation durch eine thermische Ausdehnung des Kristalls und ist der vorwiegende Effekt in linearen Pyroelektrika.

Für Sensoren mit möglichst starkem pyroelektrischen Signal benötigt man ein Material mit großem Temperaturkoeffizienten der spontanen Polarisation, bei gleichzeitig kleiner Wärmekapazität und Dielektrizitätszahl ϵ_r [56]. Diese Forderungen lassen sich im Material Gütekriterium F zusammenfassen:

$$F = \frac{pS}{c_p \rho \epsilon_r} = p\Delta T. \quad (\text{Ccm/J}) \quad (4.2)$$

Dabei gibt c_p die spezifische Wärmekapazität und ρ die Dichte des Materials an.

Eine Temperaturänderung $\Delta T(t)$ im Detektorelement mit Absorptionsgrad α wird durch einen auftreffenden Strahlungsfluss $\phi(t)$ ausgelöst, wodurch sich die Struktur und damit die Polarisation des Kristallgitters verändert. An den Elektroden kommt es dabei zu einer Ladungsverschiebung $\Delta Q(t)$, die durch den Ladungs-Spannungs-Wandler in eine Signalspannung $U_s(t)$ gewandelt wird. Das Auflösungsvermögen des Detektors ist dabei von der Rauschspannung $U_r(t)$ begrenzt, die sich aus dem Beitrag des Detektorelements und des Vorverstärkers zusammensetzt [91, 129]. Wichtige Kenngrößen des Detektors sind die Empfindlichkeit S_v , die rauschäquivalente Strahlungsleistung NEP , und die spezifische Detektivität D^* , die im Folgenden näher betrachtet werden.

Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit S_v ist definiert als Quotient der Effektivwerte aus den sinusförmigen Werten der Signalspannung \tilde{u}_s , zum modulierten Strahlungsfluss $\tilde{\phi}_s$, der vom Material absorbiert wird.

$$S_v = \frac{\tilde{u}_s}{\tilde{\phi}_s} \quad (\text{V/W}) \quad (4.3)$$

Rauschäquivalente Strahlungsleistung

Die minimale Detektionsleistung des Detektors wird durch die Rauschäquivalente Leistung NEP charakterisiert, wobei \tilde{u}_r den Effektivwert der Rauschspannung und \tilde{u}_s die Signalspannung nach dem Ladungs-Spannungswandler beschreibt.

$$NEP = \frac{\tilde{u}_r}{S_v} = \frac{\tilde{u}_r}{\tilde{u}_s} \cdot \tilde{\phi}_s \quad (\text{W}) \quad (4.4)$$

Spezifische Detektivität

Die spezifische Detektivität D^* ist ein Vergleichsmaß unterschiedlicher Detektoren und Detektortechnologien und setzt sich aus der NEP und der Detektorfläche zusammen.

$$D^* = \frac{\sqrt{A \cdot B}}{NEP} = \frac{\sqrt{A} \cdot S_v}{\tilde{u}_{rn}} \quad (\text{cmHz}^{0,5}/\text{W}) \quad (4.5)$$

$$\text{mit} \quad \tilde{u}_{rn} = \tilde{u}_r / \sqrt{B} \quad (\text{V}/\text{Hz}^{0,5})$$

\tilde{u}_{rn} beschreibt hier den Effektivwert einer auf die Rauschbandbreite $B = 1$ Hz normierten Rauschspannung am Ausgang des Ladungs-Spannungswandlers. Die spezifische Detektivität ist ein Maß, mit dem das theoretische Limit D^* -Limit einzig auf Basis von Naturkonstanten (Boltzmann-Konstante k , Stefan-Boltzmann-Konstante σ) und der Temperatur T angegeben werden kann [91].

$$D_{max}^* = 1 / \sqrt{16 \cdot k \cdot \sigma \cdot T^5} \quad (4.6)$$

Einzel-detektor

Für das scannende LVF-System wird ein Einzel-detektor des Typs *LTS-D2.5* von *Dias Infrared* verwendet. Dieser Detektor weist ein hohes D^* von $6 \cdot 10^8$ $\text{cmHz}^{0,5}/\text{W}$ auf und verfügt über eine ins TO 39 Gehäuse integrierte Germaniumlinse mit einer Brennweite von 10 mm. Der Detektor wird im Strombetrieb mit einem JFET am Ausgang betrieben.

Zeilen-detektor

Um einen statischen Aufbau des Spektralapparats – ohne bewegte Teile – zu realisieren, muss der LVF über einer pyroelektrischen Detektorzeile montiert werden. Damit wird jeweils ein spektraler Bandpass – der linear über der Länge des LVF variiert – auf ein an der Position darunter liegendes Detektorelement abgebildet. Sind die Detektorelemente schmal genug, kann ein Spektrum mit

der intrinsischen Auflösung des LVF abgetastet werden. Dabei kommen mehrere Zeilendetektoren mit jeweils 64, 128, 256 oder 510 Pixel der Firmen *Pyreos* und *Dias infrared* in Frage. Diese unterscheiden sich zum einen in der Wahl der Pyroelektrika, wobei *Pyreos* Zeilendetektoren aus PZT mit einer Dicke von $1,4\ \mu\text{m}$ in einem Halbleiterprozess auf Wafern prozessiert und *Dias infrared* handgefertigte Detektoren aus Lithiumtantalat. Beide Hersteller verwenden das gleiche Gehäuse und den ASIC¹ und unterscheiden sich neben dem Pyroelektrikum noch in der Geometrie. Die Länge der aktiven Detektorfläche ist bei beiden 12,8 mm.

Zur Wahl der optimalen Anzahl an Detektorelementen wurden Untersuchungen mit verschiedenen Pixelbreiten und deren Anzahl durchgeführt [182]. Ziel dieser Untersuchung ist es, die niedrigst mögliche Anzahl an Detektorelementen bei gleichzeitig maximaler Detektorfläche zu finden, ohne dabei die spektrale Auflösung, welche von der intrinsischen Auflösung des LVF bestimmt wird, zu verschlechtern. Dabei wurde ein LVF im Spektralbereich $5,5\ \mu\text{m}$ bis $11\ \mu\text{m}$ mit einer Halbwertsbreite von 1,0 % und Gauß-förmiger Transmissionsfunktion (siehe Gleichung 2.21) angenommen. Ein Detektor mit 64 Detektorelementen wurde als ausreichend identifiziert [182], worauf für die praktische Umsetzung ein 128 Element-Detektor des Typs *PY-LAS-128* von *Pyreos* verwendet wird, der doppelt so viele Abtastpunkte wie nötig zur Verfügung stellt.

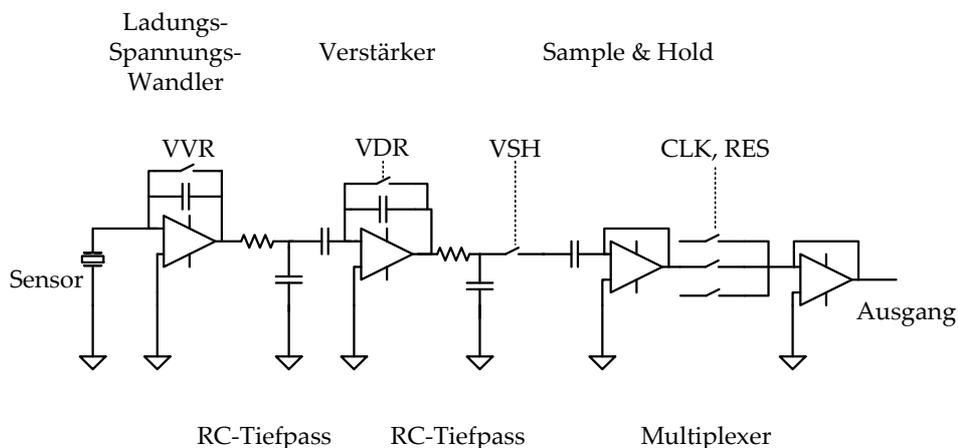


Abbildung 4.6 ASIC des pyroelektrischen Zeilendetektors.

¹application specific integrated circuit

Die analoge Verstärkerschaltung des Zeilendetektor ist in einen ASIC integriert (siehe Abbildung 4.6). Dieser besteht in der ersten Stufe aus einem Ladungs-Spannungs-Wandler, der die vom pyroelektrischen Element erzeugte Ladung in eine Spannung wandelt. Dabei kann produktionsseitig die rückkoppelnde Kapazität an das jeweilige Detektorelement angepasst werden. Über das digitale Signal *VVR* kann die aufintegrierte Ladung zu Null gesetzt werden, und ein neuer Integrationszyklus beginnen. Nach dieser Eingangsstufe wird das Signal über einen RC-Tiefpass gefiltert und von einer nachgeschalteten invertierenden Operationsverstärkerstufe verstärkt. Auch hier kann produktionsseitig die Kapazität in der Rückkopplung angepasst, und die Verstärkung über das digitale Signal *VDR* zurückgesetzt werden. Diese Stufe wird gefolgt von einem zweiten RC-Tiefpass und einer *Sample & Hold* Stufe, die über das digitale Signal *VSH* mit dem integrierten, verstärkten und gefilterten Detektorsignal beladen wird. Über einen Multiplexer mit 256 Stufen und einen Spannungsfolger wird das Signal zur AD-Wandlung auf einen analogen Ausgang geschaltet. Die Spektrometer-elektronik zur Ansteuerung des Zeilendetektors muss über eine Digitallogik zur Erzeugung der Taktmuster für ASIC und Lichtquelle und einen ADC-Wandler mit mindestens 12 bit verfügen.

4.1.3 Strahlungsquelle

Die gewählte Kombination aus pyroelektrischem Zeilendetektor und LVF beeinflusst maßgeblich die Wahl der IR-Strahlungsquelle. In diesem Fall muss ein breiter Spektralbereich von 5,5 μm bis 11 μm bei möglichst hoher optischer Ausgangsleistung abgestrahlt werden. Aufgrund der Anforderung der Robustheit muss soweit wie möglich auf bewegte Teile verzichtet werden, was somit einen mechanischen Modulator (Chopper) ausschließt. Um das thermische Übersprechen (Crosstalk) am pyroelektrischen Zeilendetektor zu minimieren und damit die erzielbare spektrale Auflösung zu maximieren, muss die Strahlungsquelle bei ca. 10 Hz noch möglichst bei 100 % Modulationstiefe betrieben werden können. Ein weiteres Kriterium ist die Lebensdauer der Lichtquelle die, aufgrund der angestrebten langen Standzeit des Messsystems (20 Jahre), sehr hoch sein muss.

Verfügbare IR-Quellen beruhen dabei auf den beiden physikalischen Wirkprinzipien des thermischen Strahlers und der Elektrolumineszenz. Vertreter der Elektrolumineszenz sind dabei IR-LEDs und optisch gepumpte LEDs, welche prinzipiell breitbandig, leistungsstark und elektrisch modulierbar sind. Dabei kommen vorwiegend gepumpte OP²-IR-LEDs aus III-V Halbleitern aufgrund ihrer schmalen Bandlücke zum Einsatz [97]. Jedoch ist der abgegebene Spektral-

²optically pumped

bereich dieser Lichtquelle zu schmal für den Einsatz im Wellenlängenbereich von 5,5 μm bis 11 μm .

Thermische Lichtquellen sind in den Ausführungen als Heizwendel, Metallfilmstrahler und Dünnschichtstrahler kommerziell erhältlich. Heizwendel funktionieren nach dem Prinzip der Glühbirne und weisen spezifische Nachteile wie einen hohen Leistungsbedarf, ein träges Modulationsverhalten und eine geringe Punktförmigkeit aus. Metallfilmstrahler stellen eine Erweiterung des Heizwendelprinzips dar. Bei diesem Strahlertyp wird eine aufgedampfte Metallschicht elektrisch zum Glühen gebracht, wobei die thermische Leitfähigkeit der verwendeten Legierungen, bzw. Metalle (Konstantan oder Wolfram) den limitierenden Faktor darstellen [175]. Der am besten auf die Anforderungen des miniaturisierten LVF-Spektrometers abgestimmte Strahlertyp ist der Dünnschichtstrahler. Dabei kommen wenige μm dünne nanostrukturierte DLC³-Schichten zum Einsatz. Diese weisen eine hervorragende Wärmeleitfähigkeit auf und können durch Dotierung zu einem Leiter gemacht werden. Dabei spricht man von nanoamorphen Kohlenstoffschichten (NAC), die in ihrer Leitfähigkeit über 14 Dekaden variiert werden können [104]. Das Einbringen von SiO_2 in die Kohlenstoffschicht bewirkt eine Vernetzung des Kohlenstoffgitters und macht die so entstandene Membran temperaturbeständig bis zu einer Spitzentemperatur $> 750\text{ }^\circ\text{C}$ [174]. Die meisten Prozessschritte sind dabei kompatibel zur Halbleiterindustrie, was die Skalierbarkeit und den Preis dieser IR-Quellen positiv beeinflusst.

Der prinzipielle Aufbau der IR-Quelle ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Die NAC-Membran ist auf einem Rahmen strukturierten Siliziums aufgehängt und somit zum Träger wärmeisoliert. Aus einer Vielzahl möglicher Typen und Hersteller wurde die Membran von *Intex Worldwide* als beste Lösung identifiziert. Der eingesetzte Strahler mit der Typbezeichnung *IR-55* des Herstellers *HawkEye Technologies* verwendet diese Membran. Er verfügt über eine aktive Fläche von 1,7 mm \times 1,7 mm und kann bis 10 Hz bei einer Temperatur von 750 $^\circ\text{C}$ bei 100 % Modulationstiefe betrieben werden. Die Lebensdauer ist dabei mit 5000 h in normaler Atmosphäre angegeben. Die Leistungsaufnahme beträgt 900 mW, womit alle vorher definierten Anforderungen an die IR-Quelle erfüllt sind.

Abbildung 4.7 zeigt eine typische Realisierung ohne Reflektor. Durch den Einsatz eines parabolischen oder elliptischen Reflektors wird die Abstrahlcharakteristik maßgeblich beeinflusst, wobei durch die Größe der Membran keine ideal kollimierte Lichtquelle erzeugt werden kann. Um eine möglichst gute spektrale Auflösung beim angestrebten miniaturisierten LVF-Spektrometer zu erhalten, muss der Abstrahlkegel der IR-Quelle so klein wie möglich sein. Die NAC-Membran der IR-Quelle kann als Grauer Strahler mit einer Emissivität von 0,8 betrachtet werden. Ein idealer Schwarzer Strahler emittiert zu 100 % und kann mit Hilfe des Planckschen Strahlungsgesetzes wie folgt beschrieben werden:

³Diamond-like-carbon

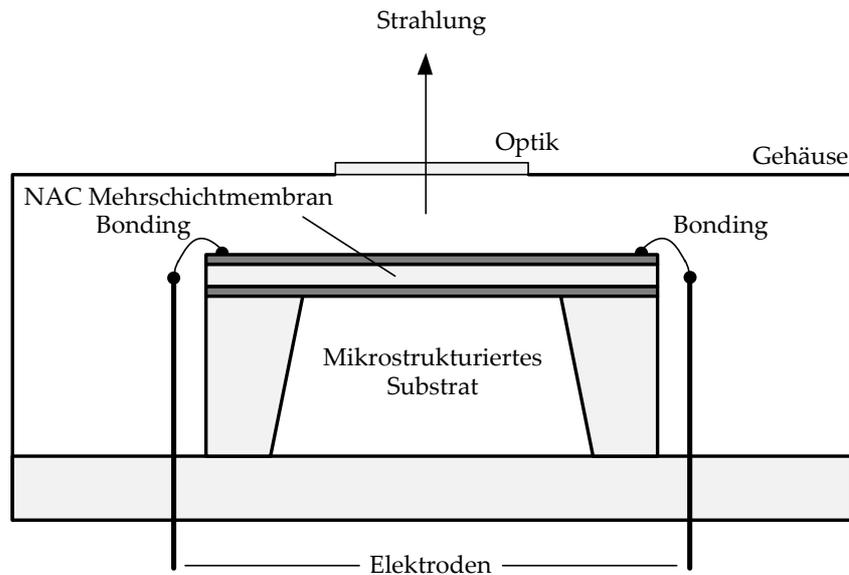


Abbildung 4.7 Die Grafik stellt den Querschnitt eines in MEMS-Technologie gefertigten Dünnschicht-IR-Emitters dar.

$$L_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{2hc_0^2}{\lambda^5(e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1)\Omega_0} \left(\frac{W}{sr \cdot m^2 \cdot nm} \right). \quad (4.7)$$

Die Strahldichte $L_{\lambda}(\lambda, T)$ ist dabei abhängig vom Planckschen Wirkungsquantums h , der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 , der Boltzmann-Konstante k , der Wellenlänge λ , dem Einheitsraumwinkel Ω_0 und der absoluten Temperatur T . Bei dem vorliegenden Fall eines Grauen Strahlers wird die Strahldichte $L_{\lambda}(\lambda, T)$ zur Strahldichte $L_{\lambda, \text{Grau}}(\lambda, T)$ wie folgt angepasst:

$$L_{\lambda, \text{Grau}}(\lambda, T) = \epsilon \cdot L_{\lambda}(\lambda, T). \quad (4.8)$$

Um die reale Emission des verwendeten Strahlers zu charakterisieren, wurde dieser im FTIR-Spektrometer (*Bruker IFS66*) untersucht (siehe Abbildung 4.8).

Über die Einkoppelstelle für externe Strahlengänge wurde der IR-Strahler an das Spektrometer gekoppelt und dessen Emissionsspektrum in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Leistung aufgezeichnet. Auf dem parabolischen Reflektor dieser Quelle ist ein 1 mm dickes Kristallfenster aus CaF_2 zur Blockung der Seitenbänder des LVF aufgebracht. Das Emissionsspektrum der vermessenen IR-Quelle ist dabei nicht um die Übertragungsfunktion des FTIR-Spektrometers und atmosphärische Störungen korrigiert. Maßgeblich wird das Spektrum von der wellenlängenabhängigen Detektivität des ebenfalls pyroelek-

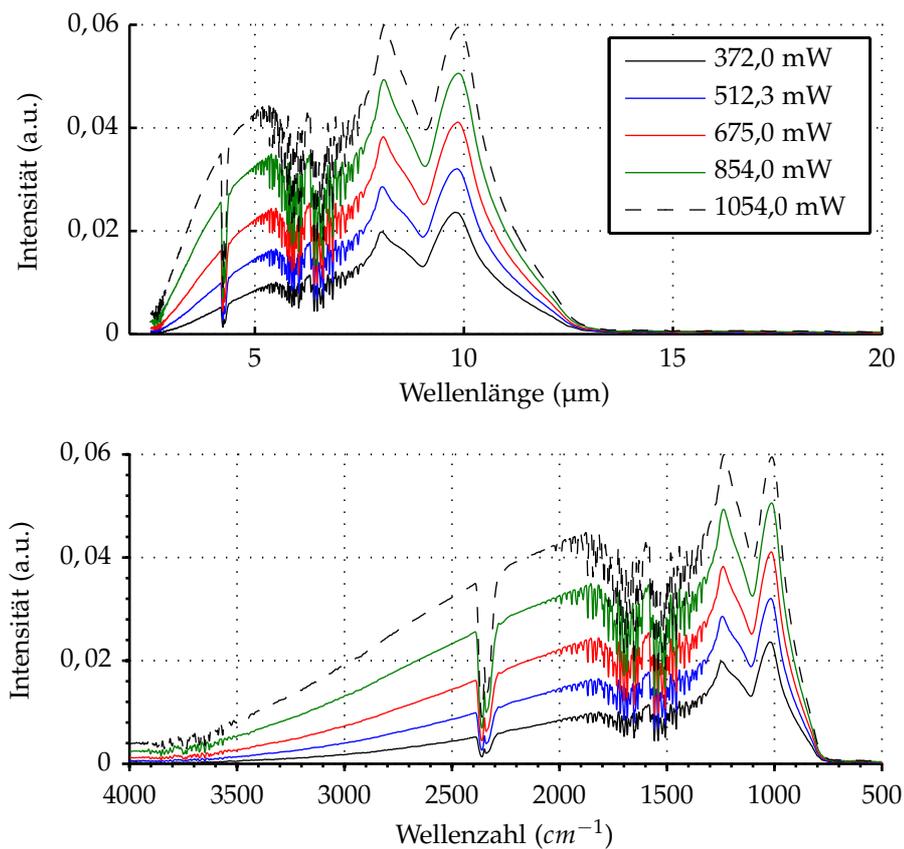


Abbildung 4.8 Emissionscharakteristik der IR-Quelle *IR-55* in Abhängigkeit der angelegten elektrischen Leistung.

trischen Detektors (DLaTGS⁴) und der Transmission des Strahlteilers (KBr) beeinflusst. Jedoch kann ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen elektrischer Eingangsleistung und optischer Emission erkannt werden. Im Spektralbereich zwischen 10 μm und 12 μm fällt die Strahlungsleistung rapide ab und blockt effizient die Seitenbänder des LVF.

Um einen Einblick in das Modulationsverhalten der IR-Quelle zu erhalten, wurde die spannungsgesteuerte *IR-55* bei 6,8 V moduliert und das erzeugte Ausgangssignal eines pyroelektrischen Einzeldetektors (*Pyreos FTIR-2*), der in der gleichen Technologie wie die Zeilendetektoren hergestellt wird, gemessen. Damit wird das Anschwing- und Abklingverhalten der IR-Quelle sichtbar und die Integrationszeiten des ASIC können daraufhin optimal an die Charakteristik der IR-Quelle angepasst werden.

Im oberen Teil der Abbildung 4.9 wird ein Impuls der IR-Quelle bei 62,5 ms aufgezeichnet, bei der im eingeschalteten Zustand eine maximale Spannung von

⁴deutერიertes L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat

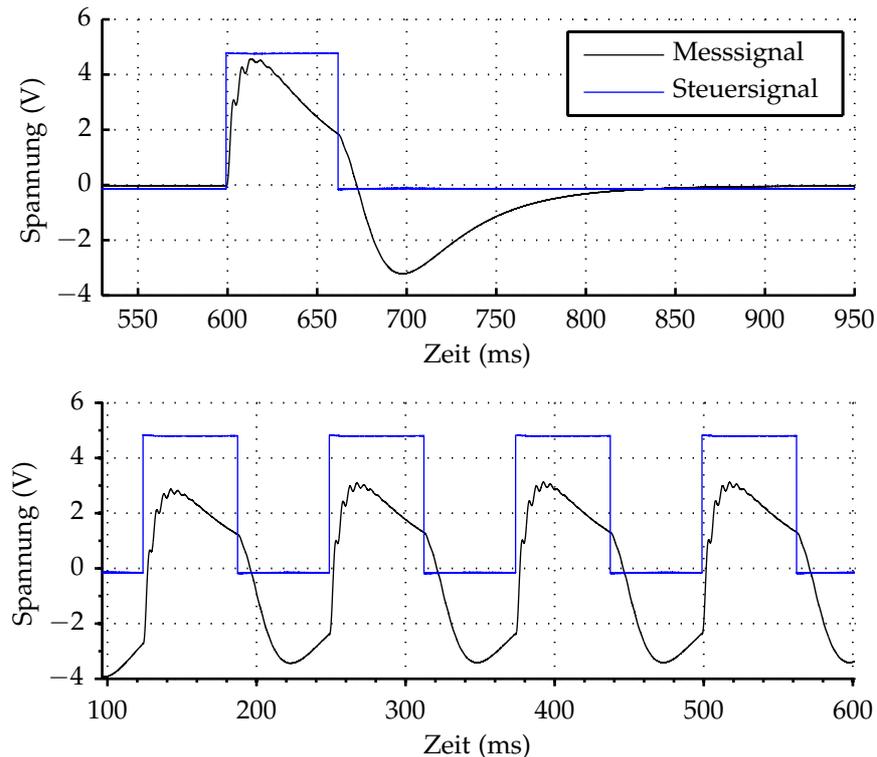


Abbildung 4.9 ASIC des pyroelektrischen Zeilendetektors.

ca. 4 V am Detektor und im ausgeschalteten Zustand von ca. $-2,5$ V erreicht wird. Im unteren Teil der Grafik wird die IR-Quelle bei einer Modulationsfrequenz von 8 Hz und einem Tastverhältnis von 50 % betrieben. Dabei wird das reduzierte Ausgangssignal in der positiven Flanke im Vergleich zum einmaligen Impuls deutlich, die ungefähr um einen Faktor 2 reduziert ist. Weiterhin wird im Ausschaltprozess der IR-Quelle die Trägheit des thermischen Strahlers sichtbar, der ca. 10 ms nach Ausschalten der Lichtquelle in den negativen Spannungsbereich sinkt. Wird dieser Aspekt in der Ansteuerung des ASIC nicht berücksichtigt, kommt es zu einem Integrationsfehler im Ladungs-Spannungs-Wandler, der das Messsignal und somit das SNR verringert.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten und charakterisierten Kernkomponenten werden im nächsten Abschnitt für beide entwickelte miniaturisierte LVF-Spektrometer verwendet.

4.2 Das scannende LVF-Spektrometer

Das aufgebaute scannende LVF-Spektrometer stellt eine Weiterentwicklung des in einer Vorgängerarbeit [147] entwickelten Messsystems dar, das aber für wei-

terführende Messungen nicht mehr zur Verfügung stand. Das in Abbildung 2.21 dargestellte Funktionsprinzip wurde, wie in Abbildung 4.10 dargestellt, aufgebaut [185].

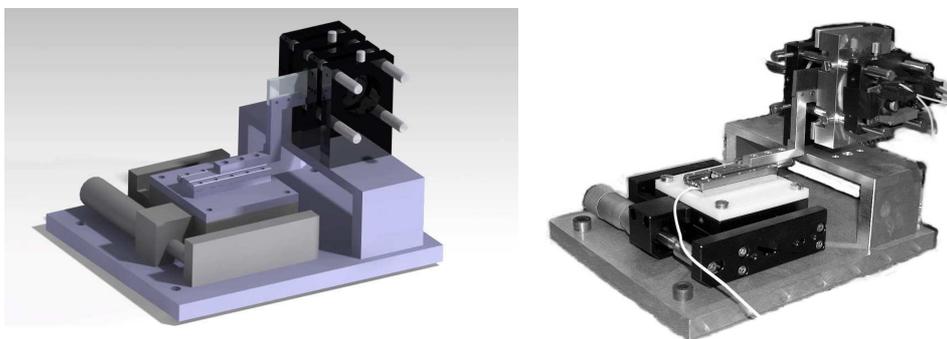


Abbildung 4.10 3D Konstruktion des scannenden LVF-Spektrometers (links) und Foto des realisierten Aufbaus (rechts).

Als Lichtquelle wurde die *IR-57* des Herstellers *HawkEye Technologies* verwendet, die im Gegensatz zur *IR-55* über einen elliptischen Reflektor mit einer Brennweite f von 12,4 mm verfügt. Der LVF 1 wird über einen piezoelektrischen Linearpositionierer (*SLC-2460* von *Smaract*) verschoben, positionsgeregelt mit einer Genauigkeit von $0,1 \mu\text{m}$ vor einem $50 \mu\text{m}$ breiten Spalt mit einem Voranschub von $100 \mu\text{m}$ pro Schritt. Die Lichtquelle wird dabei mit einer Frequenz von 5 Hz bei 50 % Modulationstiefe und einer Temperatur von 750°C betrieben. Die erfassten 128 Abtastpunkte werden jeweils über 5 Modulationszyklen gemittelt. Die gesamte Messung ist somit in 80 s abgeschlossen. Als Küvettenfenster wurde *ZnSe* mit einem Plattenabstand von $100 \mu\text{m}$ verwendet. Die Datenerfassung und Steuerung des Messsystems wurde mit der Datenerfassungskarte *NI PCI-6052E* und *LabVIEW* realisiert. Als Detektor erzielte der Typ *LTS-D2.5* des Herstellers *Dias Infrared* an einem zweistufigen Verstärker das beste Ergebnis. Der Fokus der IR-Quelle wurde dabei auf die Spaltebene gelegt, womit es im offenen Pfad zu keinen nennenswerten atmosphärischen Störungen kommt. Mit diesem Aufbau werden die jeweils 50 Proben umfassenden Datensätze der drei Modellöle vermessen und mit einer multivariaten PLS-Regression ausgewertet (siehe Abschnitt 5.2).

4.3 Das statische LVF-Spektrometer

Als Systemplattform wird ein *Single-Board RIO-9632 (sbRIO)* von *National Instruments* verwendet, welches alle Anforderungen an eine Systemplattform erfüllt. Die zur Ansteuerung der Messsysteme notwendigen Schaltungen wurden auf einer speziell entwickelten Erweiterungsplatine für das *sbRIO* realisiert.

4 Miniaturisiertes LVF IR-Spektrometer

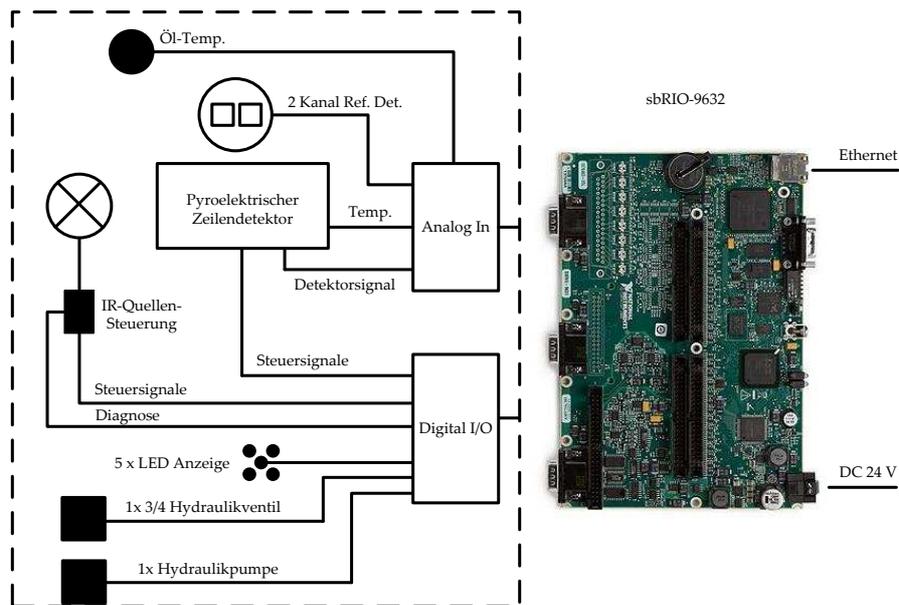


Abbildung 4.11 Schematische Darstellung der entwickelten Elektronik des statischen LVF-Spektrometers.

Eine schematische Darstellung der realisierten Systemfunktionen ist in Abbildung 4.11 gegeben.

Insgesamt wurden zwei Messsysteme auf der sbRIO-Plattform realisiert, ein Spektrometer in Transmissions- und eines in ATR-Ausführung. Das sbRIO-9632 verfügt über 32 analoge Kanäle mit 16 bit Auflösung und einer Abtastrate von 250 kHz. Zusätzlich stehen 110 frei konfigurierbare digitale Ein- und Ausgänge des FPGA⁵ zur Verfügung, über welche die digitalen Steuersignale für den ASIC des Zeilendetektors und weitere Peripherie bereitgestellt werden. Über eine Ethernet-Verbindung kann das System mit einem PC verbunden und gesteuert werden.

Pro Spektrometer werden insgesamt acht analoge Kanäle verwendet, wobei drei differentielle Kanäle zur Messung des Zeilen- und Referenzdetektors verwendet werden. Zur Messung der Öl- und Spektrometertertemperatur werden zwei weitere analoge Kanäle genutzt. Zum sauberen Betrieb des pyroelektrischen Zeilendetektors müssen fünf digitale Steuersignale synchron zur Infrarotlichtquelle und der Analogdigitalwandlung erzeugt werden. Insgesamt werden dabei neun digitale Kanäle verwendet. Zur Ansteuerung der Statusanzeige, Hydraulikventile und Pumpe werden weitere sieben digitale Kanäle belegt. Auf der entwickelten Hardware konnten Messfrequenzen bis zu 30 Hz realisiert werden, was für

⁵Field Programmable Gate Array

IR-Spektrometer eine sehr hohe Geschwindigkeit darstellt. Die CAD gestützte Konstruktion des Messsystems ist im linken Teil der Abbildung 4.12 dargestellt. Ein Foto des fertig aufgebauten Systems mit ATR- und Transmissionsmessfeld zeigt der rechte Teil der Abbildung 4.12.

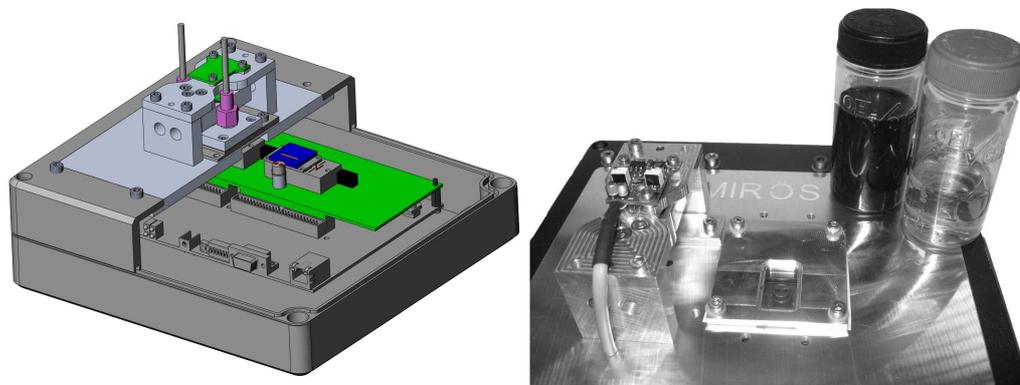


Abbildung 4.12 3D Konstruktion des statischen LVF-Spektrometers (links) und Foto (rechts).

Die Implementierung der Software wurde in *LabVIEW* realisiert. Sie ist in drei Abstraktionsebenen aufgeteilt: FPGA, RT und Host-PC. Kritische Bestandteile hinsichtlich Timing und Synchronität werden im FPGA abgearbeitet, während rechenintensivere Daten- und Steueraufgaben auf dem Real Time Processor (RTP) realisiert sind. Hohe Anforderungen an die Synchronität ergeben sich beim Erzeugen der Steuersignale, da bereits geringe Asynchronitäten zwischen der Ansteuerung der IR-Quelle und den Steuersignalen des Zeilendetektors zu einer massiven Verfälschung des Messsignals führt. Auch die Analog-Digitalwandlung der 128 Pixel-Messwerte muss synchron zu den Steuersignalen getriggert werden. Die Implementierung auf dem FPGA arbeitet in beiden Fällen zuverlässig und bildet somit eine solide Grundlage für das Messsystem. Die Übergabe der Messwerte an den RTP erfolgt mittels eines DMA-FIFO⁶. Der RTP verarbeitet und verwaltet die erhaltenen Daten und stellt diese zur Steuerung und Datenverwaltung an den Host-PC bereit. Die Kommunikation zum Host-PC wird durch frei parametrisierte Netzwerkvariablen realisiert. Basierend auf dieser Spektrometerplattform werden umfangreiche Messungen durchgeführt, welche im nächsten Abschnitt näher betrachtet werden.

⁶Direct Memory Access-First In-First Out

5 Messergebnisse und Analyse

Um die Leistungsfähigkeit der entwickelten LVF-Spektrometer zu optimieren und anschließend zu validieren, werden umfangreiche Tests durchgeführt. Die Testreihe umfasst dabei die unter Laborbedingungen durchgeführte Messung der drei ausgewählten Windgetriebeöle mit einem Umfang von je 50 Proben. Diese werden mit dem statischen LVF-Spektrometer sowohl in Transmission als auch in ATR im MIR und in Transmission im NIR gemessen. Das scannende LVF-Spektrometer wird dabei in Transmission betrieben. Weiterführende Charakterisierungen fanden im Vibrationsprüfstand (Shaker) der Firma *Prüftechnik Condition Monitoring GmbH* statt und ein Langzeitversuch über 77 Tage wurde in einem gemeinsam entwickelten Ölalterungsprüfstand zur künstlichen Alterung von Getriebeölen durchgeführt. Eine anschließende multivariate Auswertung der Messdaten quantifiziert die Leistungsfähigkeit des entwickelten statischen LVF-Spektrometers.

5.1 Charakterisierung des statischen LVF-Spektrometers

Vor der Messung der 150 Ölproben galt es, das statische LVF-Spektrometer hinsichtlich der Vielzahl unterschiedlicher Betriebsparameter zu optimieren. Dies umfasst die Betriebsparameter des Zeilendetektors (die Steuersignale VVR, VDR), der IR-Quelle (Inrush, bzw. 1 oder 2 IR-Quellen), die Messfrequenz und die Wahl des Detektors (mit oder ohne Absorber). Weiter wurde der Ölzustandsensor hinsichtlich seiner Empfindlichkeit gegenüber Temperaturänderung und Vibration untersucht.

5.1.1 Optimierung von Betriebsparametern

Modulationsfrequenz

Mitunter den größten Einfluss auf die Signalstärke hat die Modulationsfrequenz der IR-Quelle und damit die Integrationszeit am Zeilendetektor. Dieser Parameter gibt zum einen die Geschwindigkeit der Messung vor und beeinflusst maßgeblich die Qualität der erfassten Spektren. Dabei ist bei steigender Frequenz mit geringerem thermischen Übersprechen zwischen den Detektorele-

menten und somit einer Auflösungserhöhung zu rechnen. Zum anderen verringert sich, durch die geringere Integrationszeit, der Signalpegel und somit das SNR. Um beiden Effekten im gleichen Maße Rechnung zu tragen, wurde die Modulationsfrequenz schrittweise um 1 Hz erhöht und dabei das Spektrum des Teststandards Polystyrol (1,5 mil¹) und das zugehörige Rohspektrum in Volt (V) betrachtet.

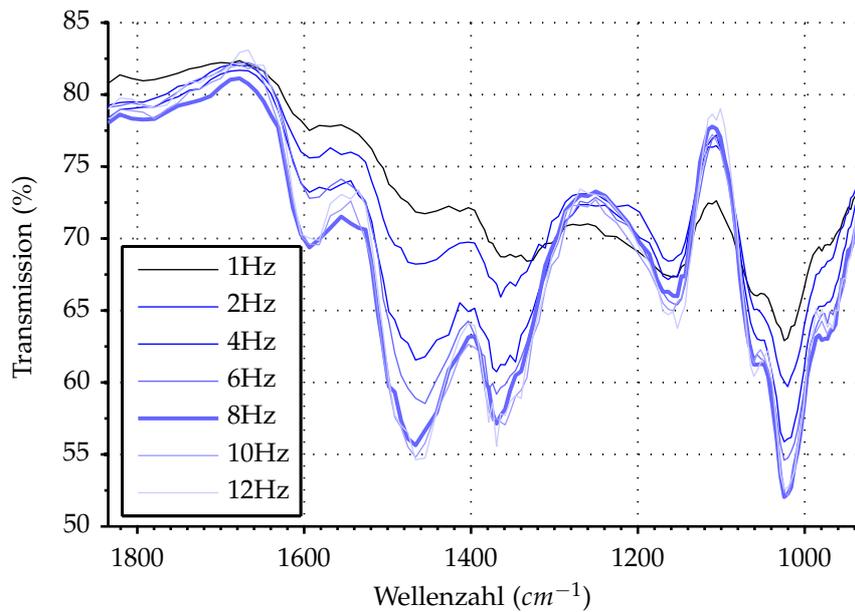


Abbildung 5.1 Transmissionsspektrum eines 1,5 mil Polystyrol Teststandards.

Das Optimum dieses Betriebsparameters ist direkt am Transmissionsspektrum aus Abbildung 5.1 zu erkennen, an dem die Auflösungsreduzierung durch thermisches Übersprechen bei steigender Modulationsfrequenz keinen Einfluss mehr auf das Spektrum des Teststandards ausübt.

Die niedrigste Modulationsfrequenz, bei dem dieser Fall auftritt, ist 8 Hz. Zugleich ist bei dieser Modulationsfrequenz das größte SNR zu erwarten (siehe Abbildung 5.2). Alle Messungen wurden dabei unter gleichen Bedingungen mit den Steuerparametern: VVR = 16 Ticks, VDR = 120 Ticks, Inrush = 0 Ticks, Mittelung über 200 Messungen durchgeführt. Der markante Signaleinbruch im Bereich 1300 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} wird durch eine Dünnschichtinterferenz im Detektorelement der Dicke $1,4\text{ }\mu\text{m}$ hervorgerufen.

¹1/1000 inch

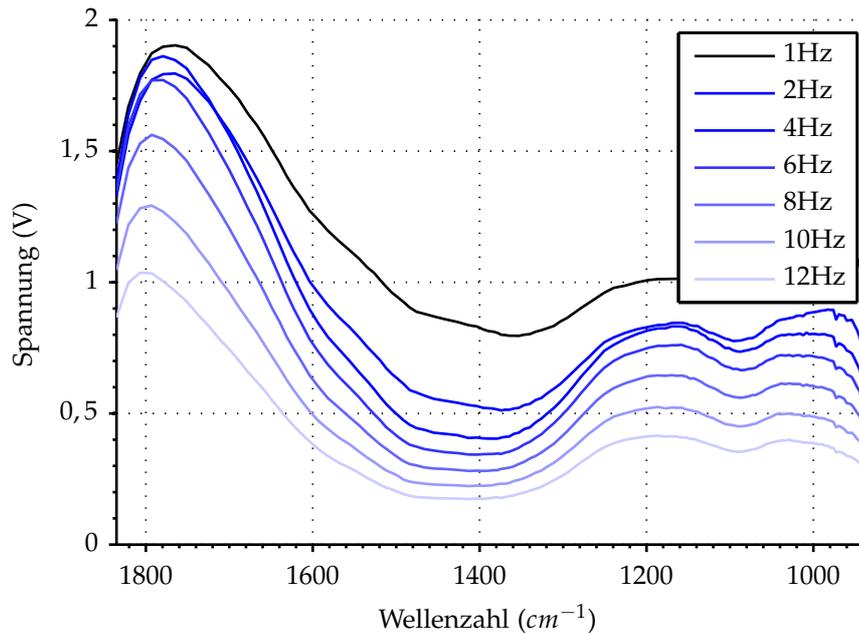


Abbildung 5.2 Detektorsignal in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz.

VVR

Die Steuersignale VVR und VDR bedienen die ersten beiden analogen Operationsverstärkerstufen des ASIC. VVR steuert dabei den Ladungs-Spannungswandler, der nach einem kurzen Reset (High-Pegel) die Integration der vom jeweiligen Pixel erzeugten Ladung übernimmt. Ein Zyklus ist laut Datenblatt in 134 Segmente mit je 8 Unterbereiche aufgeteilt und besteht somit aus 1072 Ticks (Timerticks). Der im Datenblatt empfohlene Wert für VVR liegt bei 16 Ticks, was bedeutet, dass die Integration nach dem zweiten Segment beginnt. Um zu ermitteln, ob ein für unsere Anwendung besser geeigneter Wert für diesen Parameter existiert, wurde unter Annahme der Standardbedingungen für die anderen Parameter (VDR = 120 Ticks, Inrush = 0 Ticks, Frequenz = 8Hz) der Wert von VVR variiert. Es wurde jeweils über 200 Messungen gemittelt.

Das Backgroundspektrum in Abhängigkeit des Steuersignals VVR ist in Abbildung 5.3a dargestellt. Das Signal wird dabei zwischen 10 und 120 Ticks variiert, wodurch es zu vernachlässigbar kleinen Veränderungen im Backgroundspektrum kommt. Abbildung 5.3b verdeutlicht die Veränderung des über alle 128 Detektorelemente und 200 Messungen gemittelten SNR in Abhängigkeit des Steuersignals VVR. Dabei sind teils starke Einbrüche des SNR bei 20, 50 und 110 Ticks erkennbar. Als optimaler Betriebsparameter für VVR wird daraufhin 16 Ticks gewählt, was auch mit dem Vorschlag aus dem Datenblatt übereinstimmt.

5 Messergebnisse und Analyse

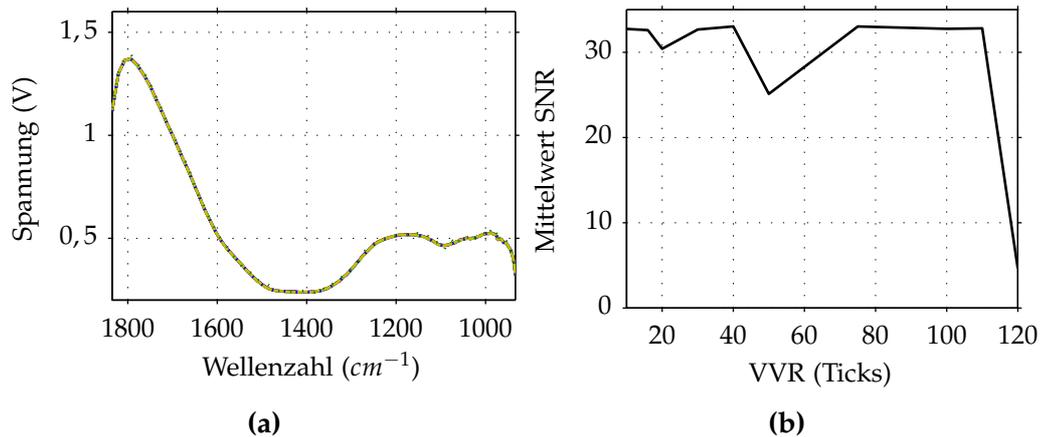


Abbildung 5.3 a) Background-Spektrum in Abhängigkeit des Steuersignals VVR.
b) Gemitteltes SNR über 128 Pixel in Abhängigkeit des Steuersignals VVR.

VDR

Das Steuersignal VDR bestimmt die Verstärkung des im Ladungs-Spannungswandler der ersten Stufe integrierten Signals. Nachdem das Signal auf Low-Pegel gesetzt wird, beginnt der Verstärker zu integrieren. Um sämtliche, von der IR-Quelle erzeugte Strahlung zu integrieren, wird diese erst nach dem Steuersignal VVR und zu Beginn von VDR aktiviert. In Abbildung 5.4a ist der gemessene Verlauf des Backgroundspektrums in V über der Wellenzahl und in Abhängigkeit des Steuersignals VDR gezeigt. Die restlichen Steuerparameter wurden wiederum während der Messung konstant gehalten (VVR = 16 Ticks, Inrush = 0 Ticks, Messfrequenz = 8 Hz) und es wurde über 200 Messungen gemittelt.

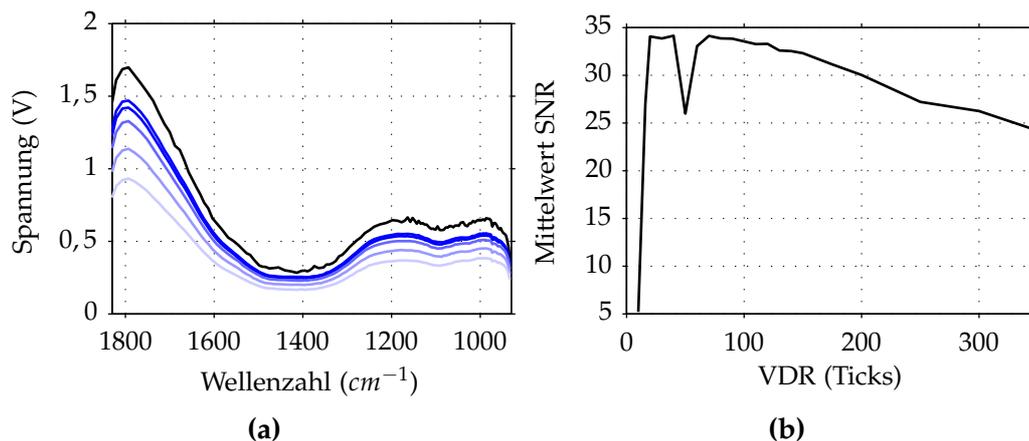


Abbildung 5.4 a) Background-Spektrum in Abhängigkeit des Steuersignals VDR.
b) Gemitteltes SNR über 128 Pixel in Abhängigkeit des Steuersignals VDR.

Eine Variation des Steuersignals VDR hat dabei, wie in Abbildung 5.4a dargestellt, einen deutlichen Einfluss auf den Signalpegel und das SNR (siehe Abbildung 5.4b). Der Signalpegel und somit auch das SNR nimmt dabei mit zunehmender Dauer des Steuersignals VDR ab. Beginnt die Verstärkung bereits nach 30 Ticks, ist die Dauer der Integration und damit die Verstärkung erheblich länger als beispielsweise bei 200 Ticks, was sich folglich im Intensitätsverlauf widerspiegelt. Sinnvolle Werte des Steuersignals VDR müssen dabei stets größer sein, als das für die vorhergehende Operationsverstärker-Stufe zuständige Steuersignal VVR. Bei einem VDR von 50 Ticks ist im SNR-Verlauf wiederum eine Abnahme des SNR erkennbar, wie es auch beim Steuersignal VVR der Fall ist. Das beste SNR wird bei einem VDR von 40 Ticks erreicht, weshalb, abweichend vom Datenblatt (120 Ticks), dieser Wert sowohl für das Steuersignal VDR als auch für den Beginn der IR-Modulation gewählt wird.

Das letzte, am ASIC benötigte Steuersignal, VSH, triggert lediglich die Übernahme des Signals in die Sample & Hold Stufe und ist folglich immer am Ende eines Zyklus zu setzen.

Inrush

Ein zusätzlich eingeführtes Steuersignal, Inrush, bezeichnet die kurzzeitige Übersteuerung der IR-Quelle im Einschaltvorgang vom typischen Arbeitspunkt bei 750 °C auf 850 °C. Wie in Abschnitt 4.1.3 dargestellt, führt ein Anstieg der Temperatur um 100 °C nahezu zu einer Verdopplung des Strahlungsflusses. Ein dauerhafter Betrieb der IR-Quelle bei diesem Arbeitspunkt würde jedoch die Lebensdauer der Quelle überproportional verkürzen. Bei der kurzzeitigen Überlastung im Einschaltzeitpunkt (inrush), wird der Gradient des Strahlungsflusses sehr groß. Die Dauer dieses Betriebszustands soll jedoch möglichst kurz sein, um die Standzeit der IR-Quelle nur möglichst gering zu verkürzen. Zur Quantifizierung dieses Effekts wurde eine Messreihe unter Variierung des Steuersignals Inrush durchgeführt. Alle anderen Betriebsparameter wurden dabei konstant gehalten: VVR = 16 Ticks, VDR = 120 Ticks, Messfrequenz = 8Hz, Mittelung über 200 Messungen.

Abbildung 5.5a zeigt den Signalpegel des Backgroundspektrums in Abhängigkeit des Steuersignals inrush. Dabei wird eine leichte Zunahme des Signalpegels (Abbildung 5.5a) bei steigender Dauer des Steuersignals inrush registriert, bei einer gleichzeitigen Steigerung des SNR (Abbildung 5.5b). Das SNR wurde wiederum über 200 Messungen und 128 Pixel gemittelt. Der Zuwachs des Signalpegels bleibt jedoch unter den Erwartungen. So führt ein „Inrush“ von annähernd der halben „On“-Periode lediglich zu einer Erhöhung des mittleren Signalpegels und des SNR um ca. 6 %. Bei einer ursprünglich geplanten, kurzen Spannungsüberhöhung der IR-Quelle im Bereich von 10 bis 50 Ticks ist der Gewinn kaum spürbar. Bei einem sehr kurzen Steuerimpuls ist sogar ein leichter

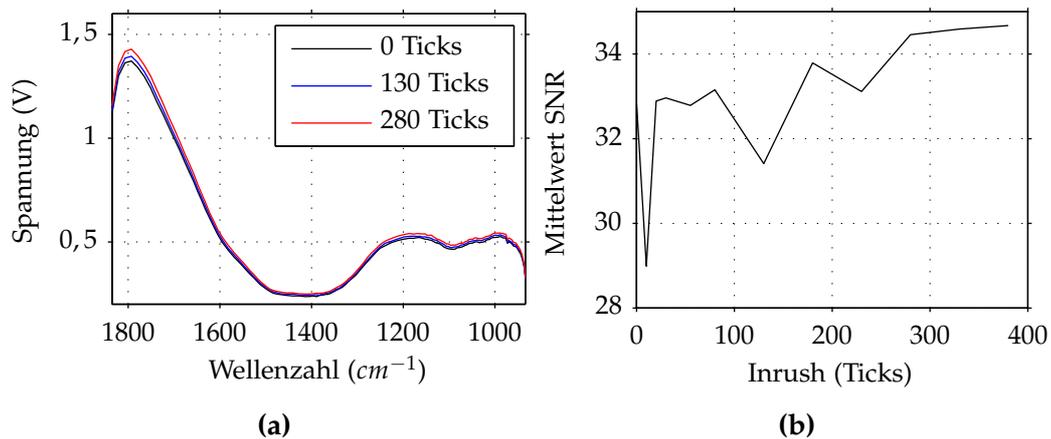


Abbildung 5.5 a) Background-Spektrum in Abhängigkeit des Steuersignals Inrush. b) Gemitteltetes SNR über 128 Pixel in Abhängigkeit des Steuersignals Inrush.

Abfall des SNR zu erkennen (vgl. Abbildung 5.5b). Da die Inrush-Funktion die Lebensdauer der Quellen stark reduziert ohne einen entsprechenden Anstieg der Signalintensität zu bewirken, wird diese für nachfolgende Messungen nicht weiter verwendet.

5.1.2 IR-Quelle und Zeilendetektor

Neben der Ansteuerung von Zeilendetektor und IR-Quelle sind ebenso deren spezifische Repräsentation für die Leistung des Gesamtsystems entscheidend. Bereits in Voruntersuchungen wurde der Zeilendetektor auf 128 Pixel begrenzt und Dünnschicht-Emitter des Herstellers *HawkEye Technologies* als IR-Quelle ausgewählt. Eine Erweiterung des Zeilendetektors um eine Absorberschicht wurde auf dessen leistungssteigernde Eigenschaften untersucht (siehe Abbildung 5.6b). Dabei wurde das schwarzes Coating, *Fractal Black* des Herstellers *Acktar Advanced Coatings* auf die Detektorpixel aufgetragen. Um die große offene Apertur der Zeilendetektor-LVF Kombination möglichst effizient zu beleuchten wurden zwei IR-Quellen verwendet.

Abbildung 5.6a zeigt den Effekt der stärkeren Beleuchtung durch zwei IR-Quellen. So wird vor allem im „Fingerprint“-Bereich mehr Signal und damit ein besseres SNR erreicht, weshalb zukünftig alle Messungen mit zwei IR-Quellen durchgeführt werden. Ebenso wurde ein Vergleich zweier Zeilendetektoren, mit und ohne Absorberschicht in Abbildung 5.6 gegenübergestellt. Gegenüber dem unbeschichteten Detektor weist der mit Absorberschicht ausgestattete Detektor im kürzerwelligen Bereich ein deutlich besseres SNR auf, wohingegen im längerwelligen der unbeschichtete Detektor bessere Resultate liefert. Da jedoch generell im kürzerwelligen Bereich ein gutes SNR erreicht wird, wird im Fortgang

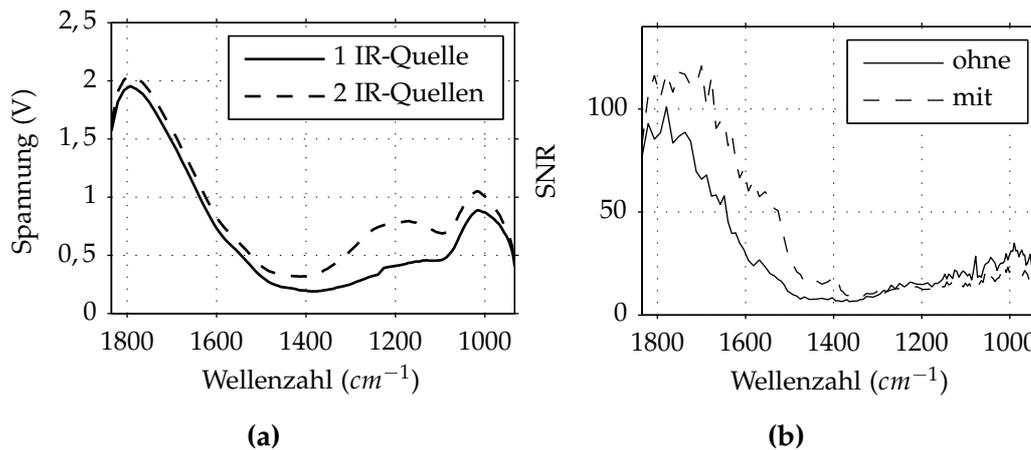


Abbildung 5.6 a) Background-Spektrum mit einer, bzw. zwei IR-Quellen. b) SNR gemittelt über 100 Messungen eines Zeilendetektors ohne und mit zusätzliche Absorberschicht.

der unbeschichtete Detektor aufgrund seines besseren SNR im längerwelligen Bereich favorisiert.

5.1.3 Vibrationsempfindlichkeit

Ein weiteres entscheidendes Kriterium zum Einsatz des Ölzustandssensors im industriellen Umfeld ist dessen Stabilität gegenüber Vibrationen. Besonders beim Einsatz in WEA-Getrieben ist aufgrund von z. B. Turmschwingungen speziell der niederfrequente Bereich interessant. Im speziellen entscheidet, wie in Abschnitt 3.4.2 dargestellt, das SNR des Spektrometers über die Güte der Zielgrößenbestimmung. Abbildung 5.7 zeigt das in den Prüfstand eingespannte statische LVF-Spektrometer.

Dazu wurde das LVF-Spektrometer in einem Vibrationsprüfstand, des Typs *LDS V550/1-PA500L* mit Frequenzen von 1 Hz bis 5 kHz bei Beschleunigungen von $1 m/s^2$ bis $10 m/s^2$ angeregt. Dabei wurde das SNR, gemittelt über alle 128 Pixel und 200 Messungen des Spektrums einer Ölprobe des Typs Mobil Mobilgear SHC XMP 320, aufgezeichnet.

Der dabei entstehende Verlauf des gemittelten SNR über die Beschleunigung und Anregungsfrequenz ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Ein starker Einbruch des SNR und eine damit einhergehende Verschlechterung des Prädiktionsvermögens des LVF-Spektrometers ist besonders im niederfrequenten Bereich zwischen 1 Hz und 80 Hz bemerkbar. Mit steigender Beschleunigung verschlechtert sich dieser Effekt. Ein weiterer Einbruch des SNR ist bei Anregungsfrequenzen von 300 Hz und 500 Hz zu erkennen, der jedoch nicht so stark ausgeprägt ist wie der erste Einbruch. Bei Anregungsfrequenzen über 1 kHz ist zudem ein besseres SNR als im Ruhezustand erkennbar, was auf das pyroelektrische Material

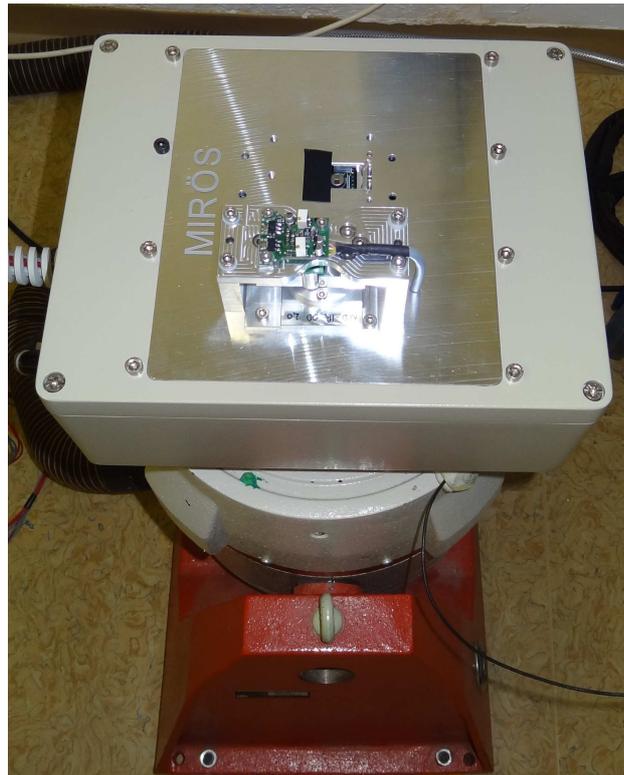


Abbildung 5.7 Vibrationsversuch zur Bestimmung der Vibrationsanfälligkeit des Messsystems.

des Zeilendetektors zurückzuführen ist. Bei höheren Anregungsfrequenzen wird zusätzlich Ladung durch mechanische Bewegung der Detektorelemente erzeugt, wodurch der Signalpegel und damit das SNR ansteigt.

Die absolute Abweichung im aufgezeichneten LVF-Spektrum über alle Anregungsfrequenzen und Pixel ist für eine Beschleunigung von 5 m/s^2 in Abbildung 5.9 dargestellt. Dabei ist eine maximale absolute Abweichung von 1,8% im Vergleich zum Probenspektrum im Ruhezustand messbar. Auffällig ist dabei ein negativer Beitrag an den beiden seitlichen Einspannungen der Trägermembran der Pixel.

5.1.4 Temperatureffekte

Ein weiterer starker Umwelteinfluss auf das Messsystem im industriellen Umfeld wird durch die Temperatur dargestellt. Temperaturbedingt werden sowohl das Backgroundspektrum als auch die Ölprobe an sich beeinflusst.

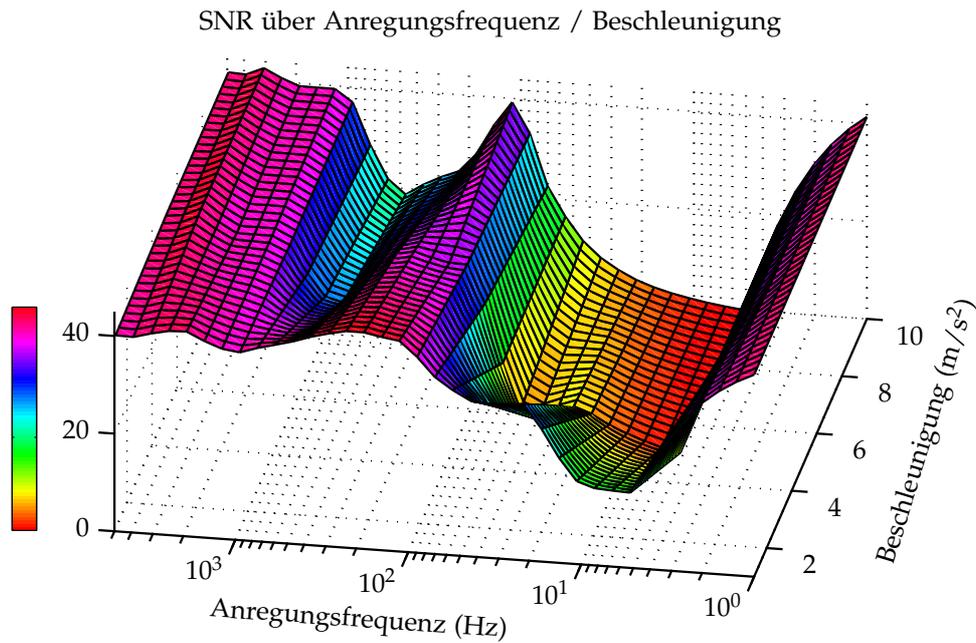


Abbildung 5.8 SNR in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz bei einer Beschleunigung von 1 m/s^2 .

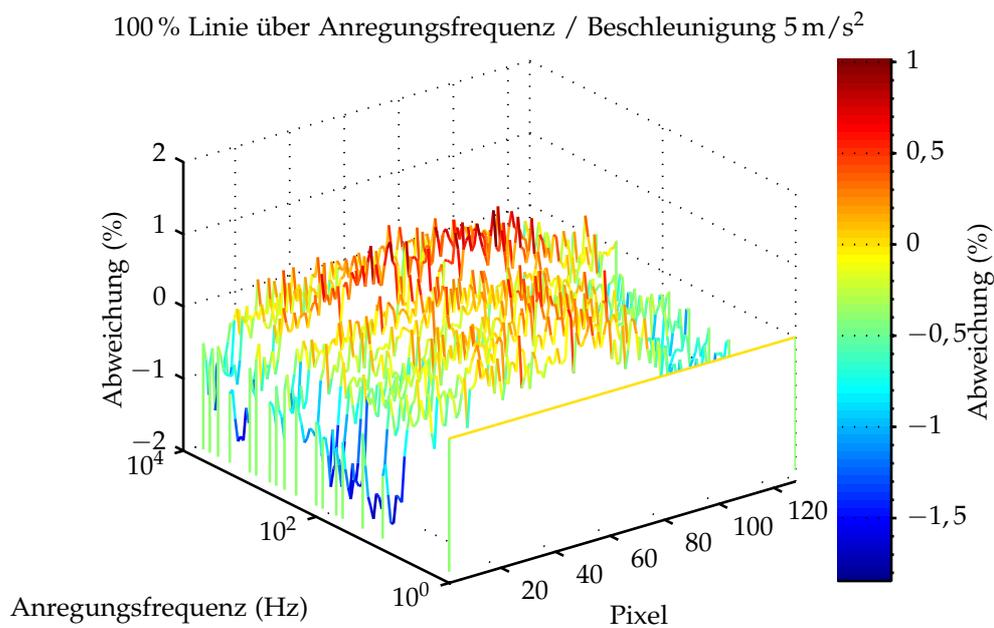


Abbildung 5.9 100 %-Linie in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz bei einer Beschleunigung von 5 m/s^2 .

Gerätetemperatur

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Backgroundspektrums von der Gerätetemperatur wurde das Messsystem in einer Klimakammer einem Temperatur-

gang von -10°C bis 40°C in 5°C -Schritten ausgesetzt und dabei, zu jeden Temperaturschritt, das jeweils über 200 Messungen gemittelte Backgroundspektrum erfasst. In Abbildung 5.10 ist die relative Veränderung des Backgroundspektrums über den durchfahrenen Temperaturbereich abgebildet. Als Referenzwert wird das Backgroundspektrum bei 40°C verwendet.

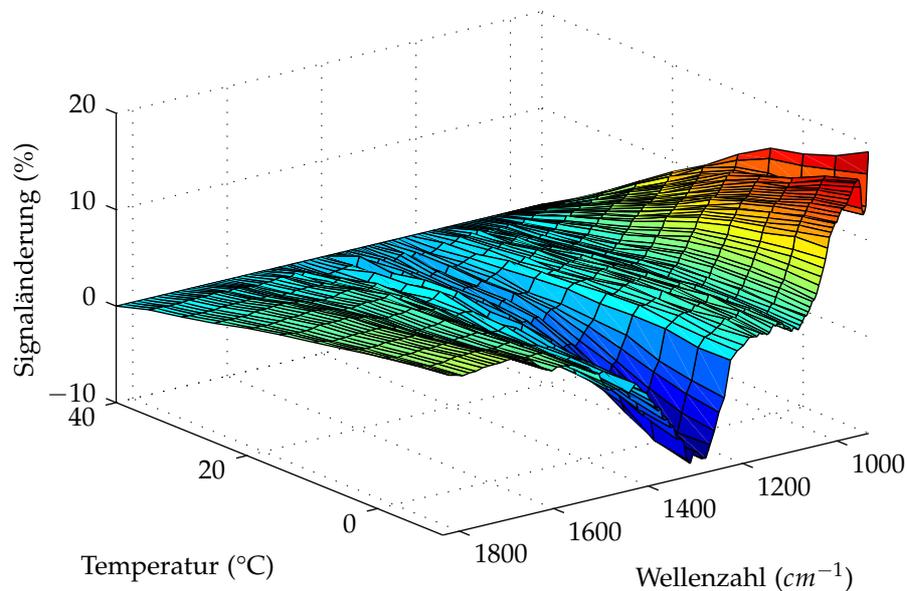


Abbildung 5.10 Veränderung des Background-Spektrums in Abhängigkeit der Gerätetemperatur.

Die Messung zeigt eine wellenlängenabhängige Veränderung des Backgroundspektrums. In den Randbereichen des Spektrums nimmt der Signalpegel erwartungsgemäß mit abnehmender Temperatur zu. Im Wellenzahlbereich bei etwa 1000 cm^{-1} beträgt der Signalzuwachs bei einem Temperaturgang von 50°C annähernd 20% . Der Zuwachs des Signalpegels erklärt sich dadurch, dass bei größerer Temperaturdifferenz zwischen IR-Quelle und Zeilendetektor mehr Signal erzeugt wird. Im mittleren Bereich des Spektrums, zwischen ca. 1200 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} zeigt sich jedoch ein genau entgegengesetztes Verhalten. Die Dünnschichtinterferenz im Pixel, welche in diesem Bereich am stärksten ist, bewirkt eine Abnahme des Signalpegels bei fallender Temperatur. Dieser Temperatureffekt muss beim Feldeinsatz des Messsystems berücksichtigt werden, und eine passende Temperaturkalibrierung z. B. in Form einer Lookup-Tabelle hinterlegt werden, um eine korrekte Prädiktionen der Ölzustandsparameter gewährleisten zu können.

Öltemperatur

Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 weisen IR-Spektren eine teils starke Abhängigkeit von der Temperatur auf. Um eine möglichst präzise Bestimmung von relevanten Zielgrößen aus den LVF-Spektren zu erhalten, muss der zwangsläufig auftretende Effekt unterschiedlicher Öltemperaturen bestmöglich korrigiert werden. Um diesen Effekt mit dem CPDS-Algorithmus ausgleichen zu können, müssen, die für die Erstellung eines Kalibrierungsdatensatzes notwendigen Ölproben bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen werden. Das Temperaturziel entspricht dabei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, was mit der Temperatur unter Laborbedingungen übereinstimmt. Mit Hilfe einer beheizbaren Küvette wurden die LVF-Spektren von 15 Kalibrierungsproben des Öltyps Texaco Meropa 320 bei Temperaturen zwischen $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten aufgezeichnet.

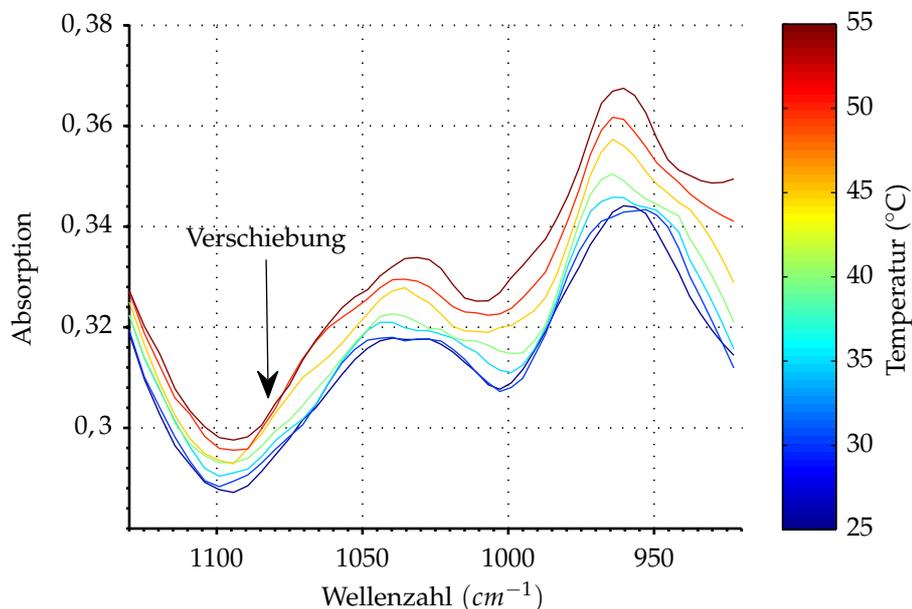


Abbildung 5.11 Einfluss steigender Temperaturen auf ein IR-Spektrum (Öltyp: Texaco Meropa 320 Messsystemsystem: LVF).

Abbildung 5.11 veranschaulicht die temperaturbedingten Veränderungen im LVF-Spektrum im Spektralbereich 920 cm^{-1} bis 1130 cm^{-1} . Dabei lassen sich die in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen temperaturinduzierten Effekte, wie die lineare Absorptionssteigerung als auch die nichtlinearen Effekte der Bandenverbreiterung und -verschiebung erkennen. Da sich diese Einflüsse zusätzlich überlagern und zum Teil aufgrund der chemischen Zusammensetzung des zugrunde liegenden Getriebeöls selektiv auf das Spektrum wirken, wird deutlich, dass bei dieser Problemstellung nichtlineare, statistische Korrekturmethode den analytischen bzw. linearen überlegen sind. Beim Vergleich der temperaturinduzierten Verän-

derungen mit den absoluten Absorptionswerten in den Spektren erweisen sich bereits geringe Temperaturschwankungen als signifikante spektrale Einflüsse, welche angesichts der Anforderung an verlässliche Prädiktionswerte korrigiert werden müssen. Die Ergebnisse dieser spektralen Temperaturkompensation sind in Abschnitt 5.3.4 dargelegt.

5.1.5 Stabilitätsuntersuchungen

Im Langzeittest wurden die beiden synthetischen Modellöle Mobil Mobilgear SHC XMP 320 und Klüber GEM 4-320N einem künstlichen Alterungsprozess unterzogen und täglich automatisiert vom entwickelten statischen LVF-Spektrometer im Spektralbereich MIR vermessen.

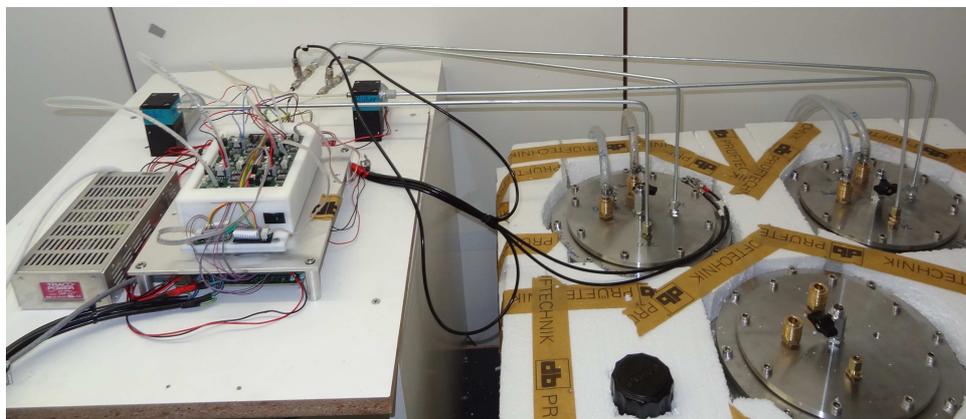


Abbildung 5.12 Aufbau des Langzeittest im Ölalterungsprüfstand zur Vermessung des Alterungsprozesses der beiden synthetischen Öle Mobil Mobilgear SHC XMP 320 und Klüber GEM 4-320N.

Der Prüfstand verfügt über drei auf 90 °C erhaltene Ölreservoir, die mit einer Kupferspule (Katalysator) und einer Druckluftspülung von 10l/min eine an den TOST-Alterungstest (Turbineoil Oxidation Stability Test) angelehnte Testbedingung schaffen. Es wurde täglich eine, automatisierte Messung mit dem LVF-Spektrometer durchgeführt. Alle zwei Wochen wurde eine Kontrollprobe für die Laboranalyse entnommen. Damit wird eine Möglichkeit der künstlichen Ölalterung für Öle geschaffen, welche nicht in der Oelcheck-Datenbank verfügbar sind. Somit kann eine Kalibrierung für neue oder exotische Öle erzeugt werden. Die ursprüngliche Laufzeit des Versuchs wurde für 6 Monate geplant, musste jedoch nach 77 Tagen wegen eines schwerwiegenden Schadens an der Erhitzereinheit und dem damit verbundenen Sicherheitsrisiko eingestellt werden. Während dieser Zeit wurde noch keine messbare Alterung der beiden Öle festgestellt. Die Langzeitstabilität des Spektrometers konnte jedoch über diesen Zeitraum evaluiert werden.

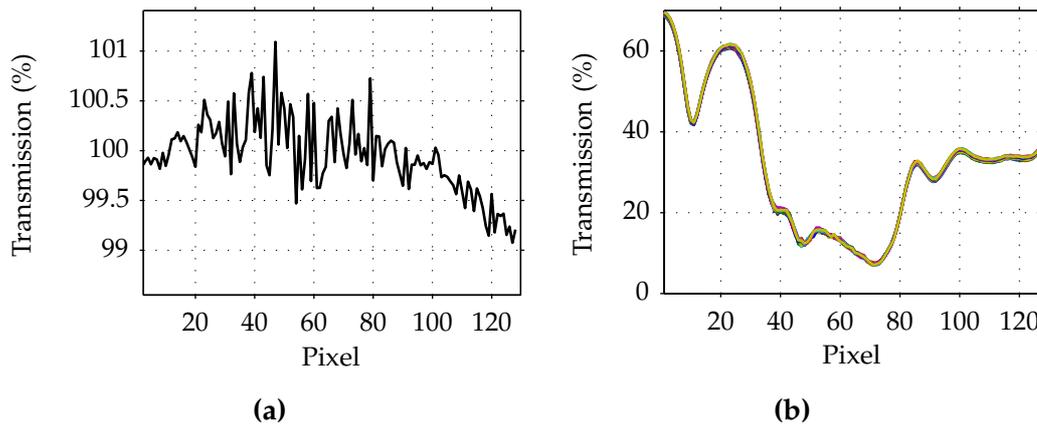


Abbildung 5.13 a) 100%-Linie über 77 Tage. b) Stabilität des statischen LVF-Spektrometers im Ölalterungs-Prüfstand über 77 Tage mit jeweils einer Messung pro Tag.

Die 100%-Linie, gemittelt über 200 Messungen, zeigt dabei die Veränderung des Backgroundspektrums über eine Zeitdauer von 77 Tagen, wobei eine maximale Varianz im Spektrum von unter 1% festgestellt wird. In Abbildung 5.13b sind alle 77 LVF-Spektren, gemittelt über jeweils 200 Messungen, des Öles Mobil Mobilgear SHC XMP 320 abgebildet. Die Varianz im Spektrum ist dabei stets unter 1%, was Kennzeichen eines sehr stabilen Spektrometers ist.

5.2 Messung ausgewählter Windgetriebeöle

Zur Probenmessung der 150 Ölproben wurde der in Abbildung 5.14 dargestellte Messaufbau verwendet. Im Gegensatz zum Langzeittest, bei dem die Befüllung der Küvetten über ein Hydraulikventil geregelt wird, wurde bei diesem Aufbau das Öl mit einer Peristaltikpumpe gefördert. Dabei wurden die NIR- und MIR-Küvette in Serie geschaltet und im gleichen Vorgang befüllt. Über eine zweite Pumpe am Ausgang wurden das Küvettensystem und die Förderschläuche entleert und mit Heptan und Spezialbenzin gereinigt.

5.2.1 MIR-Messergebnisse

In diesem Abschnitt werden alle Messergebnisse der drei Modellöle aufgenommen mit dem statischen LVF-Spektrometer in Transmission, dem statischen LVF-Spektrometer in ATR und dem scannenden LVF-Spektrometer, die im MIR-Bereich gemessen wurden mit der FTIR-Referenz verglichen und diskutiert.



Abbildung 5.14 Messaufbau zur Probenmessung in Transmission in den Spektralbereichen NIR und MIR.

Texaco Meropa 320

Im Spektrum des mineralischen Öls Texaco Meropa 320 ist bei 1710 cm^{-1} die Oxidationsbande deutlich erkennbar. Die beiden Absorptionsbanden des CH-Moleküls sind im Spektralbereich 1330 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} in Sättigung und müssen dementsprechend für quantitative Analysen ausgeblendet werden. Zwischen 1330 cm^{-1} bis 909 cm^{-1} sind vorwiegend spektrale Veränderungen messbar, welche mit dem Ab-, bzw. Umbau von Additiven korrelieren (siehe Abbildung 5.15a).

Als Vergleichsbasis aller LVF-Spektrometertypen dient stets die FTIR-Referenz aus Abbildung 5.15a. Die in Abbildung 5.15b dargestellten Messergebnisse des statischen LVF-Spektrometers in Transmission basieren auf über 200 Messungen gemittelten Spektren und zeigen deutliche Effekte reduzierter Auflösung. Neben diesem erwarteten Effekt der Auflösungsreduzierung ist beim direkten Vergleich mit der FTIR-Referenz der Verlauf der spektralen Veränderung während des Alterungsprozess des Öls gut nachvollziehbar. Durch nicht vermeidbares thermisches Übersprechen sind die der CH-Schwingung zugeordneten Absorptionsbanden im Bereich 1330 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} nicht in Sättigung. Aufgrund des Dünnschichtinterferenzproblems des Zeilendetektors ist das gemessene Spektrum in diesem Bereich mit deutlich sichtbarem Rauschen beaufschlagt. Da jedoch dieser Spektralbereich bei der nachfolgenden multivariaten Datenauswertung ausgeblendet werden muss, ist dieses Detektorproblem für die Applikation vernachlässigbar. Das statische LVF-Spektrometer in ATR Konfiguration (Abbildung 5.15c) ist von deutlichen Basislinienverschiebungen geprägt. Dieser Effekt konnte trotz sorgfältiger Reinigung des ATR-Kristalls mit Heptan und Isopropanol und einer Erhöhung der Mittelung auf 500 Messungen nicht kompensiert werden. Bei 1200 cm^{-1} ist zudem ein Defekt im ATR Kristall sichtbar, der sich auch deutlich im Spektrum wiederfindet. Prinzipiell kann jedoch gezeigt werden, dass auch mit der ATR-Konfiguration IR-Spektren in für qualita-

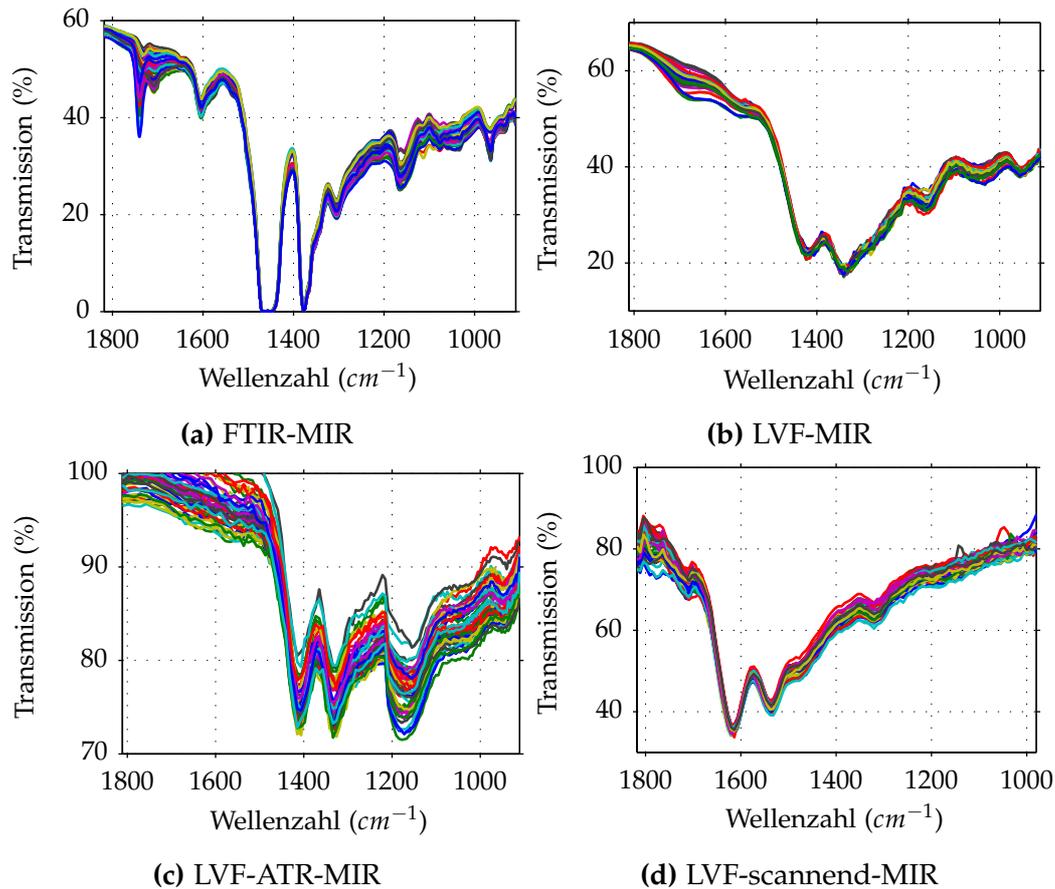


Abbildung 5.15 IR-Spektren des 50 Proben umfassenden Datensatzes des Öltyps Texaco Meropa 320 aufgezeichnet mit a) einem FTIR, b) dem statischen LVF-Spektrometer in Transmission, c) dem statischen LVF-Spektrometer in ATR Konfiguration und d) dem scannenden LVF-Spektrometer.

tive Zwecke ausreichender Qualität erzeugt werden können. Eine multivariate Kalibrierung, basierend auf diesen Messergebnissen, ergab jedoch eine deutlich geringere Genauigkeit in der Zielgrößenbestimmung im Vergleich zum statischen LVF-Spektrometer in Transmission. Für den Einsatz in WEA-Getrieben wird deshalb das statische LVF-Spektrometer in Transmission weiter verwendet. Abbildung 5.15d zeigt Ergebnisse des scannenden LVF-Spektrometers. Die IR-Spektren zeigen ebenfalls für qualitative Zwecke ausreichende Genauigkeit, weisen jedoch besonders im höheren Wellenlängenbereich deutliches Rauschen auf. Bei dieser Messreihe wurde auf eine genaue Wellenlängenkalibrierung verzichtet, da sie für eine anschließende multivariate Kalibrierung nicht von Bedeutung ist. Die quantitative Aufbereitung dieser Messdaten ergab jedoch ebenfalls ein deutlich schlechteres Prädiktionsvermögen, weshalb dieser Spektrometertyp für den Einsatz in WEA-Getrieben ebenfalls nicht weiter verfolgt wird.

Optimol Optigear Synth A 320

Das IR-Spektrum des synthetischen Öls Optimol Optigear Synth A 320 weist im Vergleich zum vorher untersuchten mineralischen Öl ein deutlich komplexeres Spektrum auf. Bei 1740 cm^{-1} verhindert die Absorptionsbande des Esters eine direkte Auswertung der benachbarten Oxidationsbande bei 1710 cm^{-1} . Jedoch ist im Bereich 1580 cm^{-1} der Abbauprozess des Antioxidations-Additivs messbar. Der Spektralbereich 1330 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} wird wiederum ausgeblendet und im Spektralbereich 1330 cm^{-1} bis 909 cm^{-1} ist eine Vielzahl schmaler Absorptionen erkennbar, was auf eine starke Additivierung hindeutet.

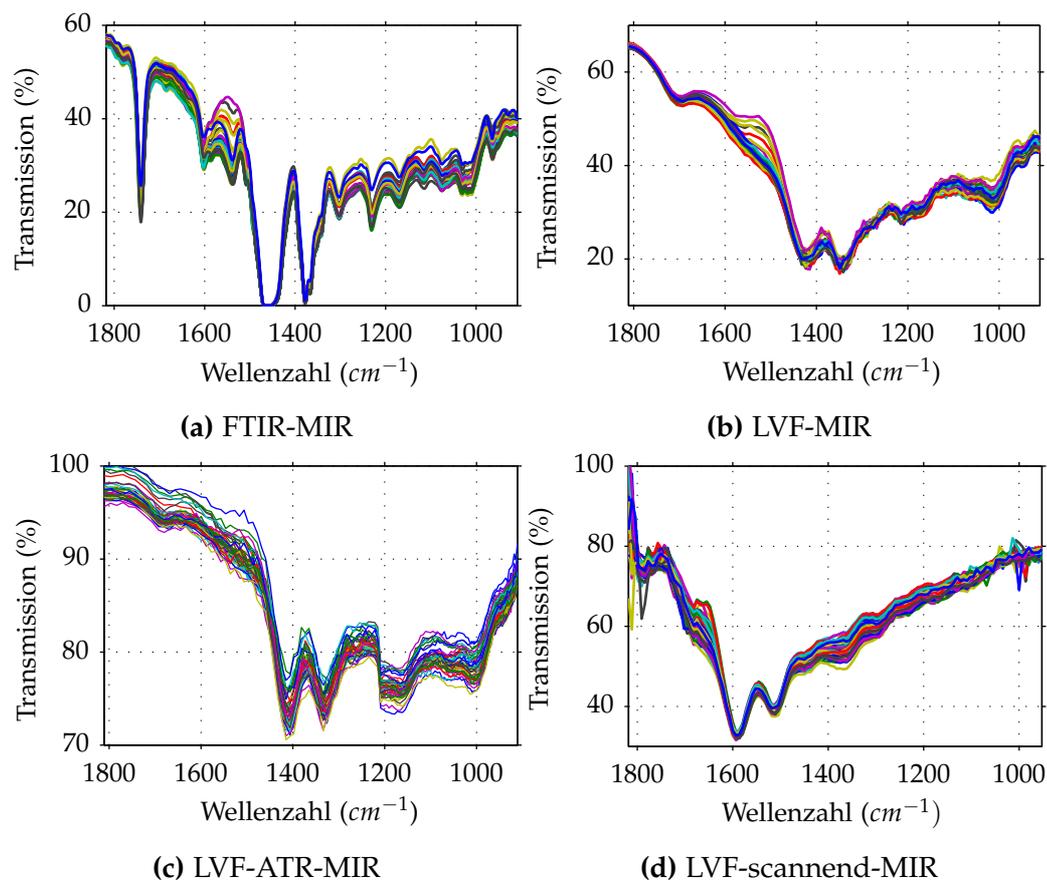


Abbildung 5.16 IR-Spektren des 50 Proben umfassenden Datensatzes des Öltyps Optimol Optigear Synth A 320 aufgezeichnet mit a) einem FTIR, b) dem statischen LVF-Spektrometer in Transmission, c) dem statischen LVF-Spektrometer in ATR Konfiguration und d) dem scannenden LVF-Spektrometer.

Die Spektren, gemessen mit dem statischen LVF-Spektrometer in Transmission, zeigen wiederum die bekannten Effekte der reduzierten Auflösung, des thermischen Übersprechens und der Dünnschichtinterferenz. Sowohl eine quali-

tative als auch eine vorab durchgeführte quantitative Analyse zeigen gute Ergebnisse, was die generelle Eignung dieses Spektromertyps auch für diesen Öltyp bestätigt. Die Ergebnisse der ATR-Messung (Abbildung 5.16c) zeigen bei diesem Öltyp deutlich geringere Basislinienverschiebungen, jedoch bleiben die Ergebnisse der quantitativen Auswertung hinter der des statischen LVF-Spektrometers in Transmission. Auch das scannende LVF-Spektrometer erzeugt quantitativ brauchbare Ergebnisse. Eine multivariate Auswertung zeigt aber deutlich schlechtere Ergebnisse als beim statischen LVF-Spektrometer.

Mobil Mobilgear SHC XMP 320

Das IR-Spektrum des synthetischen Öls Mobil Mobilgear SHC XMP 320 weist im Vergleich zum mineralischen Öl ebenfalls ein deutlich komplexeres Spektrum auf. Bei 1740 cm^{-1} verhindert die Absorptionsbande des Esters eine direkte Auswertung der Oxidationsbande und ist zugleich deutlicher ausgeprägt als beim Öltyp Optimol Optigear Synth A 320. Der Spektralbereich 1330 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} wird wiederum ausgeblendet und im Spektralbereich 1330 cm^{-1} bis 909 cm^{-1} ist eine Vielzahl schmaler Absorptionbanden erkennbar, was auf eine komplexe Additivierung hindeutet. Jedoch sind bei diesem Öltyp nur sehr geringe Veränderungen im Spektrum erkennbar, was eine nachgelagerte multivariate Auswertung erschwert.

Die in Abbildung 5.17b dargestellten Messergebnisse des statischen LVF-Spektrometers in Transmission basieren auf, über 200 Messungen gemittelte, Spektren und zeigen deutliche Effekte reduzierter Auflösung. Neben diesem erwarteten Effekt der Auflösungsreduzierung ist beim direkten Vergleich mit der FTIR-Referenz (Abbildung 5.17a) der Verlauf der spektralen Veränderung während des Alterungsprozesses des Öls gut nachvollziehbar. Die Spektren, gemessen mit dem statischen LVF-Spektrometer in Transmission, zeigen wiederum die bekannten Effekte der reduzierten Auflösung, des thermischen Übersprechens und der Dünnschichtinterferenz. Sowohl eine qualitative als auch eine vorab durchgeführte quantitative Analyse zeigen gute Ergebnisse, was die generelle Eignung dieses Spektromertyps auch für diesen Öltyp bestätigt. Die Ergebnisse der ATR-Messung (Abbildung 5.17c) zeigen bei diesem Öltyp deutlich geringere Basislinienverschiebungen als beim Optimol Optigear Synth A 320, jedoch bleiben auch hier die Ergebnisse der quantitativen Auswertung hinter der des statischen LVF-Spektrometers in Transmission. Auch das scannende LVF-Spektrometer liefert quantitativ brauchbare Ergebnisse. Eine multivariate Auswertung zeigt aber deutlich schlechtere Ergebnisse als beim statischen LVF-Spektrometer, weshalb auch bei diesem Öltyp die statische Variante in Transmission favorisiert wird.

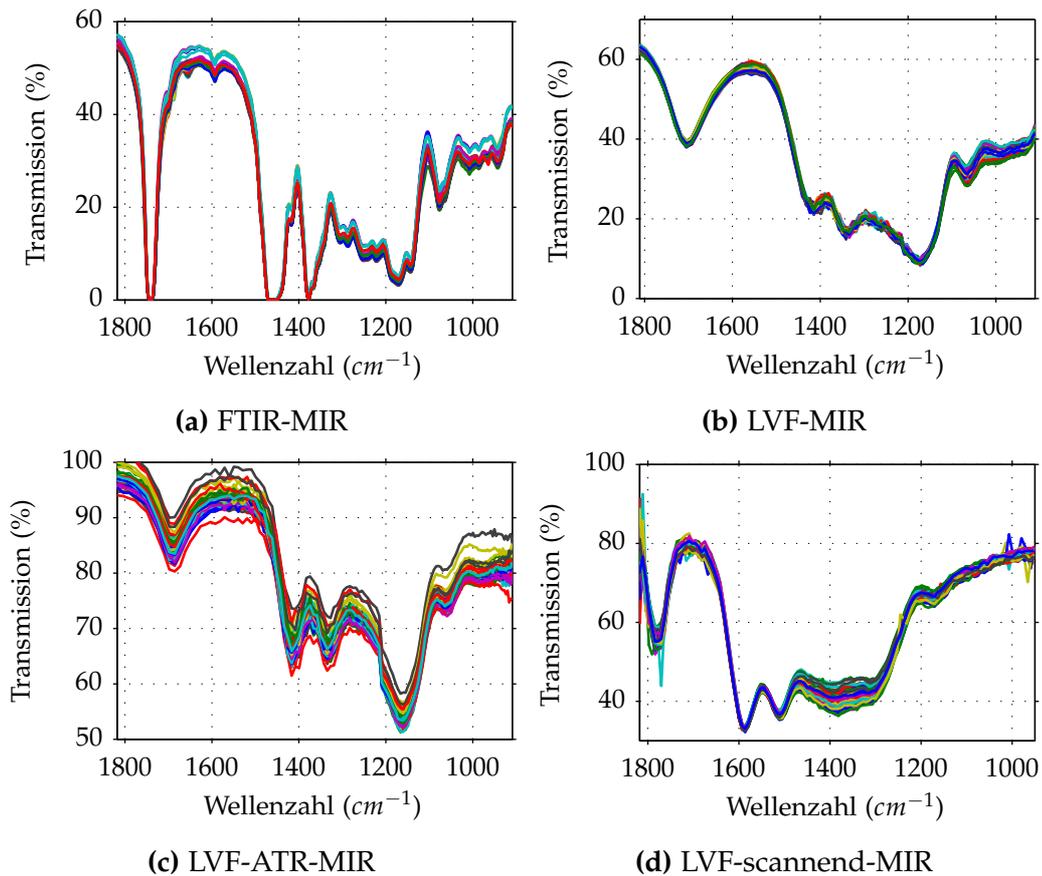


Abbildung 5.17 IR-Spektren des 50 Proben umfassenden Datensatzes des Öltyps Mobil Mobilgear SHC XMP 320 aufgezeichnet mit a) einem FTIR, b) dem statischen LVF-Spektrometer in Transmission, c) dem statischen LVF-Spektrometer in ATR Konfiguration und d) dem scannenden LVF-Spektrometer.

5.2.2 NIR-Messergebnisse

Bereits die Voruntersuchungen basierend auf FTIR-Spektren im Spektralbereich NIR in Abschnitt 3.2.5 zeigen eine generelle Eignung dieses Spektralbereichs zur Ölzustandsanalyse. Um die Eignung dieses Spektralbereichs im Bezug auf die Ölzustandssensorik zu untersuchen, wird ein mit einem NIR-LVF ausgestatteter Zeilendetektor in das Messsystem eingesetzt und die Küvettenfenster auf das Material *Infrasil*, welches NIR geeignet ist, gewechselt. Ein 1 mm Abstandshalter (Spacer) stellt die Schichtdicke der Küvette ein. Teile dieses Kapitels wurden in [178] publiziert.

Optimol Optigear Synth A 320

Das NIR-Spektrum des Öltyps Optimol Optigear Synth A 320 weist deutlich weniger spektrale Details auf als sein Pendant im MIR. Die Struktur der Spektren

ist gekennzeichnet von den ersten und zweiten Harmonischen bei ca. 8200 cm^{-1} und 7200 cm^{-1} und dem Kombinationsschwingungsbereich zwischen 6000 cm^{-1} und 4500 cm^{-1} (siehe Abbildung 5.18a).

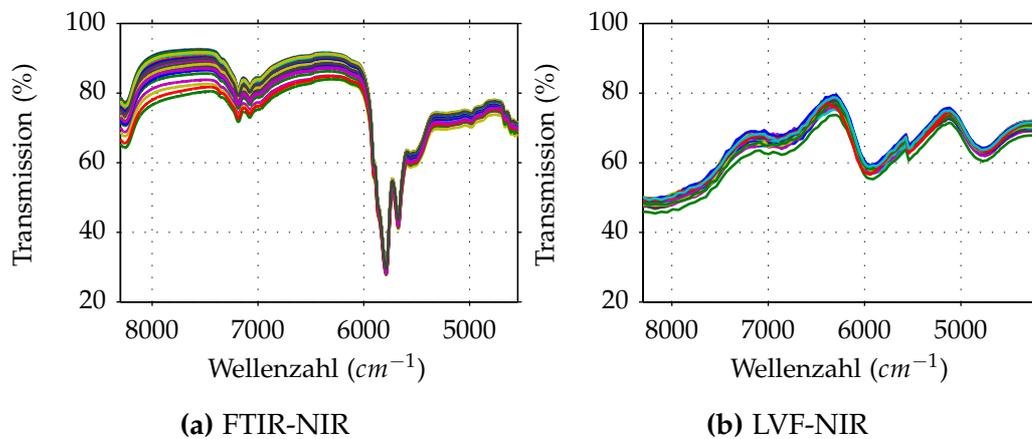


Abbildung 5.18 IR-Spektren des 50 Proben umfassenden Datensatzes des Öltyps Optimol Optigear Synth A 320 aufgezeichnet im NIR mit a) einem FTIR und b) dem statischen LVF-Spektrometer in Transmission.

Abbildung 5.18b veranschaulicht die mit dem statischen LVF-Spektrometer im NIR erfassten Spektren. Dabei ist neben einer starken Reduzierung der Auflösung ein auffälliger Basislinienniveaueffekt im Spektralbereich 8200 cm^{-1} bis 6200 cm^{-1} erkennbar. Dieser Effekt ist mit baugleichen Detektoren reproduzierbar und daher kein auf den verwendeten Zeilendetektor beschränktes Phänomen. Vielmehr wird hier die Detektionsgrenze des Detektormaterials PZT erreicht. Eine durchgeführte multivariate Analyse auf Basis dieser Messergebnisse ergab ein negatives Ergebnis.

Mobil Mobilgear SHC XMP 320

Für den Öltyp Mobil Mobilgear SHC XMP 320 wurde ebenfalls der Vergleich der Spektralbereiche angestellt. Auch hier zeigen sich die beiden Effekte der Basislinienverschiebung und der reduzierten spektralen Auflösung (siehe Abbildung 5.19b).

Eine multivariate Auswertung der Messdaten ergab ebenfalls keine zufriedenstellenden Prädiktionsgüten, weshalb der Detektor für diesen Spektral- und Anwendungsbereich als ungeeignet einzustufen ist. Im Fortgang wird ausschließlich der Spektralbereich MIR für die Applikation als Ölzustandssensor weiter verfolgt.

Nachdem verschiedene Spektrometertypen in groß angelegten Versuchsreihen auf ihre Tauglichkeit als Ölzustandssensor untersucht wurden, ergibt sich für alle drei untersuchten Modellöle das gleiche Bild. Als am besten geeignete

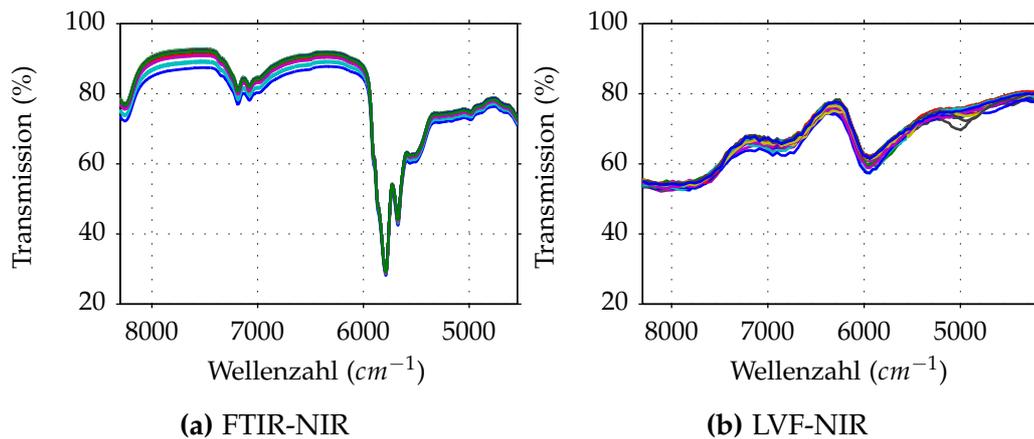


Abbildung 5.19 IR-Spektren des 50 Proben umfassenden Datensatzes des Öltyps Mobil Mobilgear SHC XMP 320 aufgezeichnet im NIR mit a) einem FTIR und b) dem statischen LVF-Spektrometer in Transmission.

Variante für diese Applikation ist das statische LVF-Spektrometer in Transmission im Spektralbereich MIR. Basierend auf den mit diesem Spektrometertyp gemessenen Datensätzen der drei Modellöle wird im nächsten Abschnitt eine multivariate Modellbildung durchgeführt. Dabei werden die absoluten Prädiktionsseigenschaften dieses Spektrometertyps bestimmt und mit der FTIR-Referenz verglichen.

5.3 Quantitative Analyse real gealterter Windgetriebeöle im MIR

5.3.1 Referenzmodelle auf Basis von FTIR-Spektren

Um eine Vergleichbarkeit zwischen dem Referenzsystem FTIR und dem entwickelten miniaturisierten LVF-Spektrometer herzustellen, werden die Datensätze der drei untersuchten Modellöle auf den Spektralbereich des verwendeten LVF begrenzt. Es werden wiederum die Nichtlinearitäten der beiden CH-Banden im Bereich von 1330 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} ausgeblendet. Beim Öltyp Mobil Mobilgear SHC XMP 320 wird zusätzlich die sich ebenfalls in Sättigung befindliche Esterbande bei 1740 cm^{-1} aus den Eingangsdaten eliminiert. Die zur Verfügung stehenden Probensätze umfassen jeweils 50 Ölproben je Öltyp und werden daher grundsätzlich mit der Validierungsmethode „volle Kreuzvalidierung“ ausgewertet. Die Probensätze, gemessen mit dem Referenzsystem FTIR, sind in Abbildung 5.15a, 5.16a und 5.17a dargestellt. Die selben Proben, gemessen mit dem miniaturisierten LVF-Spektrometer sind in Abbildung 5.15b, 5.16b und 5.17b zu sehen. Als Zielgrößen werden dabei, die bereits in Abschnitt 3.2 identifizierten

Ölalterungsparameter verwendet und mit den beiden linearen Regressionsmethoden PCR und PLS und der nichtlinearen Methode KNN ausgewertet. Dabei ist das Modell mit der höchsten Güte als Referenz anzusehen. Zur Auswahl der verwendeten Anzahl an Hauptkomponenten wurde wiederum eine Abwägung zwischen minimalen Fehlergrößen und einer guten Verallgemeinerungsfähigkeit des berechneten Modells berücksichtigt. Aufgrund der geringen systematischen Fehler, der hohen Signal-Rausch-Verhältnisse und den marginalen Basislinienverschiebungen der vorliegenden FTIR-Spektren wird bei der Aufstellung der Modelle auf eine Datenvorverarbeitung verzichtet. Durch das Anfangswertproblem der Regressionsmethode KNN wird zur Eliminierung möglicher Ausreißer als Referenz das dem Durchschnitt entsprechende Regressionsmodell nach drei Trainingsphasen verwendet. Die berechneten Regressionsmodelle werden in Tabelle 5.1 aufgeschlüsselt nach Öltyp vorgestellt.

Tabelle 5.1 Übersicht über die Detektionsgüten signifikanter Zielgrößen, aufgeschlüsselt nach Öltyp und optimalem Regressionsalgorithmus (Messsystem: FTIR).

Zielgröße	Wertebereich	r^2	RMSE	Anzahl PCs	Modell
Texaco Meropa 320					
TAN (mgKOH/g)	0,25-0,68	0,975	0,017	10	PLS
Oxidation (A/cm)	0,3-8,2	0,995	0,143	8	PLS
Zink (ppm)	1-38	0,662	4,778	9	PLS
Optimol Optigear Synth A 320					
TAN (mgKOH/g)	2,62-3,64	0,931	0,076	6	PLS
Molybdän (ppm)	368-1408	0,933	76,392	8	PLS
Magnesium (ppm)	692-1712	0,916	60,823	3	PLS
Phosphor (ppm)	1101-1550	0,773	58,530	8	PLS
Zink (ppm)	1163-1727	0,820	66,152	6	PLS
Mobil Mobilgear SHC XMP 320					
TAN (mgKOH/g)	0,37-1,40	0,881	0,103	11	PCR
Phosphor (ppm)	197-489	0,925	21,952	5	PLS

Texaco Meropa 320

Zu den für den Alterungsprozess entscheidenden Ölqualitätsparametern des Öltyps Texaco Meropa 320 zählen die Oxidation, die Neutralisationszahl und der Zinkgehalt. Die Bestimmung der Viskosität bei 40 °C wird aufgrund ihrer schlechten Detektierbarkeit nicht weiterverfolgt. Tabelle 5.1 fasst die Ergebnisse der durchgeführten Regressionen zusammen, wobei stets der PLS Algorithmus die besten Ergebnisse erzielt. Eine anschauliche Darstellung der erzielten Modellgüten ist mit den sogenannten „Predicted-vs-Measured Plots“ in Abbildung 5.20 dargestellt.

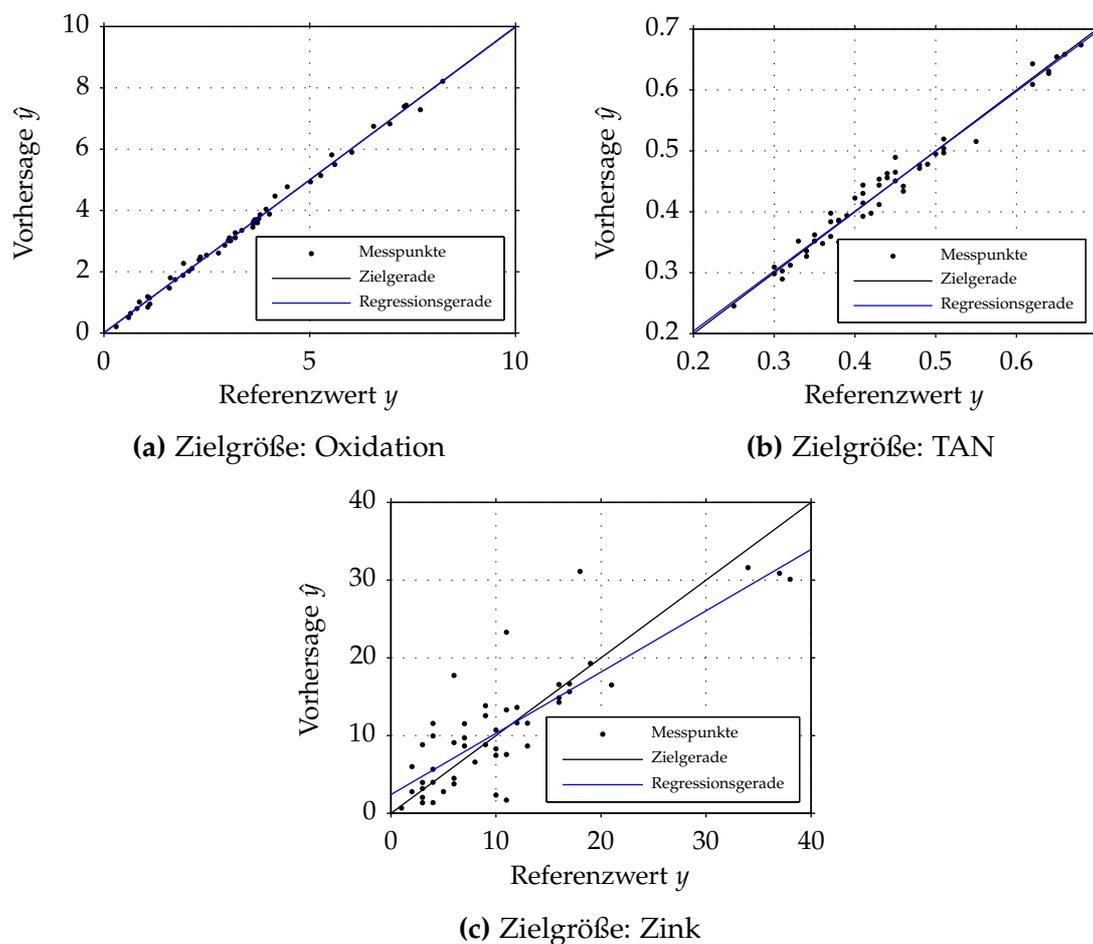


Abbildung 5.20 Predicted-vs-Measured Plots der Referenzmodelle für den Öltyp Texaco Meropa 320 (Messsystem: FTIR).

Beim Vergleich der drei untersuchten Regressionsalgorithmen PCR, PLS und KNN erzielte der PLS-Algorithmus stets die besten Modellgüten. Die mäßigen Modellgüten des KNN-Algorithmus sind möglicherweise durch das Fehlen von Nichtlinearitäten in den Eingangsdaten aufgrund der hohen Spektrenqualität

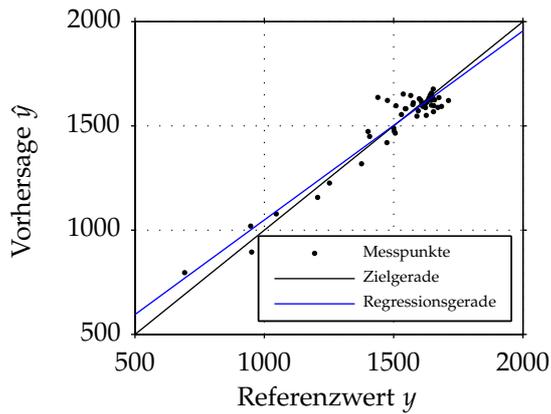
zu erklären. Bei beiden Zielgrößen TAN und Oxidation sind mit sehr guten Modellgüten bestimmbar, wohingegen bei der Zielgröße Zink nur eine mittelmäßige Modellgüte erreicht wird. Trotz der leicht geneigten Regressionsgerade (siehe Abbildung 5.20c) ist nicht zwangsläufig von einem systematischen Fehler auszugehen, da eine starke Konzentration der Messpunkte um den Zinkgehalt 10 ppm vorliegt.

Optimol Optigear Synth A 320

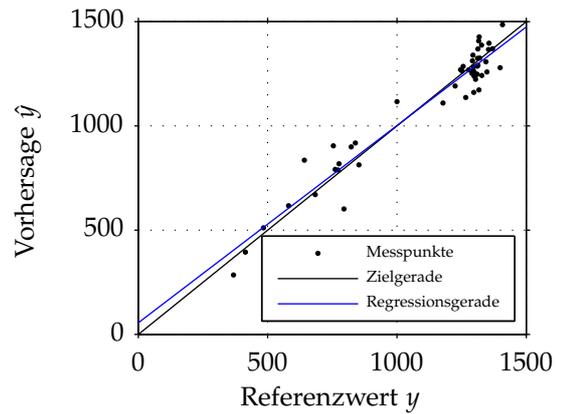
Die für den Öltyp Optimol Optigear Synth A 320 maßgeblichen Ölqualitätsparameter sind die TAN und die Elementgehalte Magnesium, Molybdän, Phosphor und Zink, welche ein Maß für den Additivabbau darstellen. Die Viskosität bei 40 °C findet aufgrund schlechter Modellgüten keine weitere Beachtung. Eine Zusammenfassung erzielter Modellgüten ist in Tabelle 5.1 gegeben und der beste Regressionsalgorithmus angegeben. Eine anschauliche Darstellung der erzielten Modellgüten ist in Abbildung 5.21 gegeben.

Bei der Auswertung dieses Öltyps zeigte sich erneut die Überlegenheit des PLS-Algorithmus. Unter den betrachteten Zielgrößen werden stets gute bis sehr gute Modellgüten erzielt, wenngleich die starke Häufung der Messwerte am jeweiligen oberen Ende der Wertebereiche auf einen nicht optimal verteilten Probenraum zurückzuführen ist.

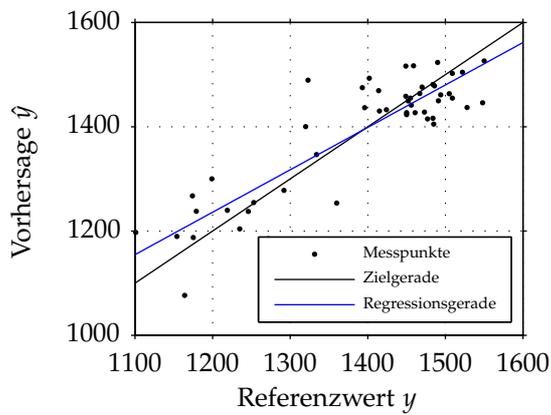
5 Messergebnisse und Analyse



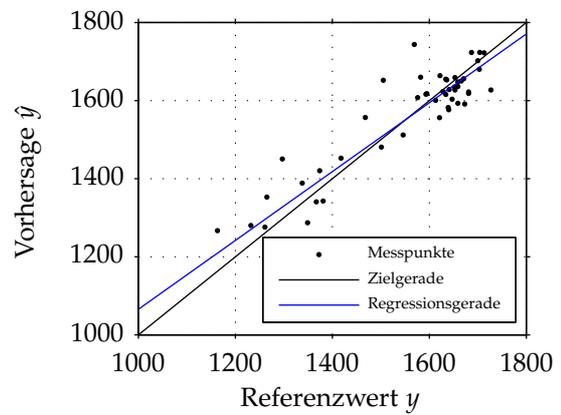
(a) Zielgröße: Magnesium



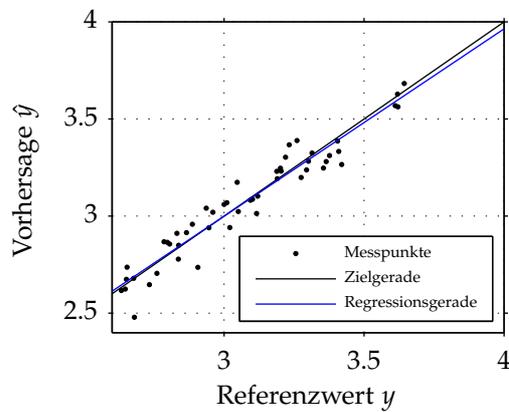
(b) Zielgröße: Molybdän



(c) Zielgröße: Phosphor



(d) Zielgröße: Zink



(e) Zielgröße: TAN

Abbildung 5.21 Predicted-vs-Measured Plots der Referenzmodelle für den Öltyp Optimol Optigear Synth A 320 (Messsystem: FTIR).

Mobil Mobilgear SHC XMP 320

Für den Öltyp Mobil Mobilgear SHC XMP 320 stehen die Zielgrößen TAN und Phosphor im Fokus, wohingegen die Viskosität bei 40 °C und die Siliziumkonzentration aus den vorliegenden Eingangsdaten nur mit mangelhafter Präzision ermittelt werden können. Tabelle 5.1 stellt die Ergebnisse der durchgeführten Regressionen dar. In Verbindung mit den Predicted-vs-Measured Plots aus Abbildung 5.22 entsteht somit ein guter Eindruck über die erzielten Modellgüten.

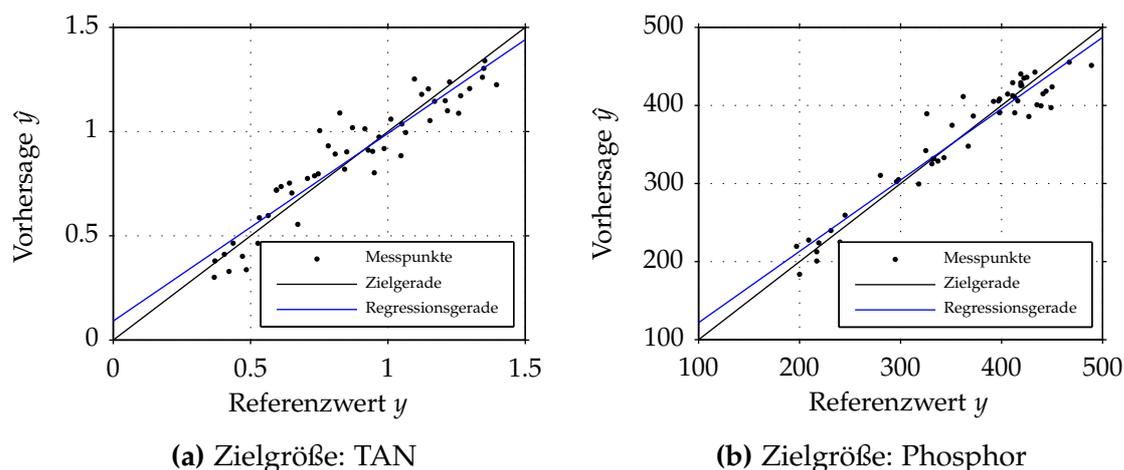


Abbildung 5.22 Predicted-vs-Measured Plots der Referenzmodelle für den Öltyp Mobil Mobilgear SHC XMP 320 (Messsystem: FTIR).

Auch bei diesem Öltyp werden durchwegs gute bis sehr gute Modellgüten erzielt (siehe Tabelle 5.1). Alle drei untersuchten Modellöle und Zielgrößen sind mit den zur Verfügung stehenden mathematischen und messtechnischen Mitteln in hinreichender Genauigkeit mittels IR-Spektroskopie bestimmbar. Im nächsten Abschnitt werden die mittels FTIR-Spektroskopie bestimmten Modellgüten als Referenz für die Validierung des entwickelten miniaturisierten LVF-Spektrometers verwendet.

5.3.2 Modellgüten auf Basis von LVF-Spektren

Die in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten und auf FTIR-Spektren angewandten Methoden der Datenvorverarbeitung sollen ebenfalls auf die mit dem LVF-Spektrometer erfassten Daten (siehe Abbildung 5.15b, 5.16b und 5.17b) angewendet werden. Um den Einfluss der jeweiligen Datenvorverarbeitungsmethode auf die Verbesserung der Modellgüte bewerten zu können, wird im ersten Schritt eine Modellbildung mit den gemessenen, unbearbeiteten Spektren der drei Modellöle durchgeführt. Als Eingangsdaten stehen die bereits in Abschnitt 5.2 vorgestellten LVF-Spektren im MIR zur Verfügung, wobei analog zu den FTIR-Spektren

der Spektralbereich von 1330 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} aufgrund der festgestellten Nichtlinearitäten ausgeblendet wird. Für den Öltyp Mobil Mobilgear SHC XMP 320 wird aufgrund der dominanten Esterbande bei 1740 cm^{-1} dieser Bereich ebenfalls aus den Spektren entfernt. Alle Spektren wurden dabei mit den gleichen Geräteparametern (Modulationsfrequenz: 8 Hz, 200 Mittelungen) erfasst. Da sich bereits in Voruntersuchungen der Regressionsalgorithmus PLS als die am besten geeignete Variante heraus kristallisiert hat, werden im Folgenden die Datenvorverarbeitungsalgorithmen zur Spektrenglättung und zur Korrektur von Streueinflüssen sowie Basislinienverschiebungen in Verbindung mit diesem Algorithmus bewertet. Die damit gefundene optimale Methode der Datenvorverarbeitung wird im Folgenden auf die Modellbildung mittels PCR und KNN angewendet. Bei Datenvorverarbeitungsmethoden, welche durch Parameter näher zu spezifizieren sind, wird die optimale Parametrierung durch eine sogenannte Brute-Force-Optimierung bestimmt. Dabei werden alle möglichen Parametervariationen um einen gewissen Arbeitspunkt durch Modellbildung evaluiert und anschließend die beste Parameterkombination durch Vergleich der Regressionsergebnisse ermittelt.

Referenzmodelle bei unveränderten Eingangsdaten

Im ersten Schritt werden nun unveränderte Spektrendaten verwendet und Referenzmodelle zur weiteren Evaluierung optimaler Datenvorverarbeitungsmethoden gebildet. Die Ergebnisse dieser Evaluierung sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Beim mineralischen Öl Texaco Meropa 320 wird für die Zielgröße Oxidation eine sehr gute Modellgüte und für die TAN eine ebenfalls zufriedenstellende Vorhersagegenauigkeit erreicht. Bei der Bestimmung der Zinkkonzentration ist hingegen keine verlässliche Prädiktion mehr möglich. Für den Öltyp Optimol Optigear Synth A 320 sind hingegen alle untersuchten Ölqualitätsparameter mit guter, bzw. sehr guter Güte bestimmbar. Die Ergebnisse des Öltyps Mobil Mobilgear SHC XMP 320 verdeutlichen hingegen den Bedarf einer angepassten Datenvorverarbeitung. Während der Ölqualitätsparameter Phosphor mit einer guten Modellgüte bestimmbar ist, sinkt die Modellgüte der TAN in einen nicht mehr brauchbaren Bereich.

Datenvorverarbeitung von LVF-Spektren

Von den bereits in Abschnitt 3.1.1 eingeführten Methoden der Datenvorverarbeitung werden zur Spektrenglättung die Polynomglättung nach Savitzky und Golay (abgekürzt: SG-Glättung) sowie die SNR-sensitive Erweiterung nach Abschnitt 3.1.1 (abgekürzt: Erw. SG-Glättung) auf die Regressionsmodelle untersucht. Die optimale Parametrierung der beiden Algorithmen wird durch Brute-

Tabelle 5.2 Übersicht über die Detektionsgüten signifikanter Zielgrößen, aufgeschlüsselt nach Öltyp und optimalem Regressionsalgorithmus ohne Datenvorverarbeitung (Messsystem: LVF).

Zielgröße	Wertebereich	r^2	RMSE	Anzahl PCs
Texaco Meropa 320				
TAN (mgKOH/g)	0,25-0,68	0,774	0,050	2
Oxidation (A/cm)	0,3-8,2	0,918	0,574	6
Zink (ppm)	1-38	0,505	5,784	4
Optimol Optigear Synth A 320				
TAN (mgKOH/g)	2,62-3,64	0,982	0,160	4
Molybdän (ppm)	368-1408	0,881	101,655	3
Magnesium (ppm)	692-1712	0,903	65,542	3
Phosphor (ppm)	1101-1550	0,791	56,250	3
Zink (ppm)	1163-1727	0,824	64,055	3
Mobil Mobilgear SHC XMP 320				
TAN (mgKOH/g)	0,37-1,40	0,590	0,191	3
Phosphor (ppm)	197-489	0,796	36,087	5

Force-Optimierung durchgeführt. Dabei wird der Polynomgrad von zwei bis fünf sowie die Fensterlänge von drei bis 33 variiert, was effektiv zu einem Vergleich von 64 Modellen je Zielgröße und Algorithmus führt. Zur Vermeidung eines Overfit, wird die Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten auf 10 begrenzt.

Zur Korrektur von Streueffekten werden eine multiplikativen Streukorrektur (abgekürzt: MSC) nach Abschnitt 3.1.1 bzw. eine Standardisierung (abgekürzt: SNV) gemäß Abschnitt 3.1.1 durchgeführt. Weder die MSC noch die SNV bedürfen einer separaten Parametrierung.

Basislinienverschiebungen werden durch eine 1. oder 2. Ableitung korrigiert. Dabei steht das in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Detrending bei LVF-Spektren nicht zur Verfügung, da diese keine Stützstelle bei Wellenzahl 2000 cm^{-1} (vgl. Abschnitt 3.1.1) aufweisen. Die 2. Ableitungen wird durch eine Aneinanderreihung 1. Ableitungen umgesetzt. Neben einer Korrektur von Basislinieneffekten führt eine Ableitung zusätzlich zu einer Erhöhung der spektralen Auflösung.

Die Auswirkungen der gewählten Methoden der Datenvorverarbeitung sind exemplarisch für eine ausgewählte Zielgröße pro Öltyp in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Beim Vergleich der drei in Tabelle 5.3 dargestellten Zielgrößen mit der unkorrigierten Referenz ist nur bei der Zielgröße TAN des Öltyps Mobil Mobilgear SHC XMP 320 eine signifikante Steigerung der Modellgüte erkennbar. Werden sämtliche, hier nicht einzeln dargestellten Zielgrößen betrachtet, so kommt man

Tabelle 5.3 Auswirkung unterschiedlicher Datenvorverarbeitungsmethoden auf die Modellbildung ausgewählter Zielgrößen angewendet auf LVF-Spektren der drei Modellöle (Messsystem: LVF).

Öltyp Zielgröße	Texaco		Optimol		Mobilgear	
	Oxidation (A/cm)		Molybdän (ppm)		TAN (mgKOH/kg)	
Vorverarbeitungsalgorithmus	r^2	RMSE	r^2	RMSE	r^2	RMSE
Referenz	0,918	0,574	0,881	101,655	0,590	0,191
SG-Glättung	0,922	0,559	0,899	93,691	0,641	0,179
Erw. SG-Glättung	0,922	0,562	0,899	93,697	0,648	0,177
1. Ableitung	0,902	0,628	0,813	127,145	0,708	0,161
2. Ableitung	0,922	0,560	0,800	131,482	0,679	0,169
MSC	0,899	0,639	0,831	120,855	0,423	0,226
SNV	0,899	0,638	0,832	120,386	0,429	0,225

zum Ergebnis, dass die beiden Algorithmen zur Streukorrektur keinen positiven Einfluss auf die Modellgüte ausüben.

Betrachtet man die beiden SG-Glättungsalgorithmen stellt man eine leichte Verbesserung der Modellgüten fest. Im Vergleich der SNR-sensitiven Erweiterung mit ihrem Ausgangsalgorithmus schneidet die SNR-sensitive Variante etwas besser ab, was auf das über die gesamte spektrale Bandbreite stark schwankende Signal-Rausch-Verhältnis bei den vorliegenden Eingangsdaten zurückzuführen ist. Eine Aussage über ein allgemein überlegenes Verhalten dieser Erweiterung kann aber aufgrund der vorliegenden Datenbasis nicht gemacht werden. Bei einer nach Öltyp und Zielgröße unterteilten Auswertung wird durch eine Rauschreduktion beim Öltyp Texaco Meropa 320 bei allen untersuchten Zielgrößen eine leichte Verbesserung der Modellgüten erreicht. Hingegen wird beim Öltyp Optimol Otigear Synth A 320 nur bei der Zielgröße Molybdän ein positiver Effekt registriert, während keine Auswirkung auf alle anderen Zielgrößen festzustellen ist. Beim Öltyp Mobil Mobilgear SHC XMP 320 wird hingegen für beide untersuchten Zielgrößen eine deutlich gesteigerte Prädiktionsfähigkeit erreicht.

Bei der Bildung der spektralen Ableitung werden vor allem beim Öltyp Texaco Meropa 320 und den Ölqualitätsparametern TAN und Zink deutlich höhere Modellgüten im Vergleich zu den Referenzwerten erreicht, wohingegen die Bestimmung der Oxidation nicht positiv beeinflusst wird. Die 2. Ableitung, betrachtet über alle Zielgrößen dieses Öltyps, liefert stets ein höheres Verbesserungspotential als die erste Ableitung. Demgegenüber wird durch die Berechnung des Ableitungsspektrums beim Öltyp Optimol Optigear Synth A 320 lediglich die Vorhersagegenauigkeit der Magnesiumkonzentration verbessert, während das Bestimmtheitsmaß für den Molybdängehalt deutlich gemindert wird. Beim Öltyp Mobil Mobilgear SHC XMP 320 wird hingegen eine leicht positive Wirkung

auf die Zielgröße TAN und eine leicht negative Wirkung auf die Bestimmung des Phosphorgehalts durch die 1. Ableitung erreicht.

In Anbetracht der unterschiedlichen Ergebnisse lässt sich keine allgemein gültige Empfehlung für eine bestimmte Methode der Datenvorverarbeitung ableiten. Vielmehr wird ersichtlich, dass sowohl für jeden Öltyp als auch für jede Zielgröße eine separate Optimierung durchgeführt werden muss.

Auswirkung linearer und nichtlineare Regressionsalgorithmen

Zur finalen Modellbildung werden in diesem Abschnitt auf Basis der im Vorfeld identifizierten optimalen Datenvorverarbeitungsmethoden pro Öltyp und Zielgröße alle drei untersuchten Regressionsalgorithmen angewendet. Dabei werden durch die Selektion relevanter Spektralbereiche mittels des Genetischen-Algorithmus die Prädiktionsgüte und die Robustheit weiter verbessert. Für jede untersuchte Zielgröße wird der Genetische-Algorithmus auf eine Populationsgröße von 50, eine maximalen Generation von 30, eine Crossover-Wahrscheinlichkeit von 60 % und einer Mutationsrate von 1 % parametrisiert. Dabei erfolgt die binäre Kodierung in 60 geschlossenen Abschnitten, so dass nach Entfernen der nichtlinearen Abschnitte bei einer maximalen Anzahl an Datenpunkten von 85 nahezu jede Wellenzahl separat betrachtet wird. Der Fitnesswert wird mit Hilfe des PLS-Algorithmus berechnet, da dieser Algorithmus das geringste Potential für negative Ausreißer aufweist.

Die bestmöglichen Ergebnisse dieser Optimierung werden nun im Folgenden, aufgeteilt nach Öltyp und Regressionsalgorithmus, tabellarisch zusammengefasst.

Texaco Meropa 320

Tabelle 5.4 veranschaulicht die bestmöglichen Modellgüten des Öltyps Texaco Meropa 320. Dabei zeigen die Zielgrößen Oxidation und TAN eine gute bis sehr gute Detektionsfähigkeit, wohingegen der Zinkgehalt lediglich mit mäßiger Qualität ermittelt werden kann.

Die Predicted-vs-Measured Plots (siehe Abbildung 5.23) der besten Modelle (in Tabelle 5.4 fett markiert) veranschaulichen die erreichten Modellgüten. Die starke Neigung der Regressionsgerade bei der Zielgröße Zink ist möglicherweise auf die Verteilung der Proben zurückzuführen.

Tabelle 5.4 Zusammenstellung der bestmöglichen Detektionsgüten signifikanter Zielgrößen in Abhängigkeit unterschiedlicher Regressionsalgorithmen mit jeweils optimaler Datenvorverarbeitung (Öltyp: Texaco Meropa 320 / Messsystem: LVF).

Zielgröße	Wertebereich	Algorithmus	r^2	RMSE	Anzahl PCs	Datenvorverarbeitung
Oxidation (A/cm)	0,3 – 8,2	PCR	0,935	0,512	7	SG
		PLS	0,931	0,528	6	SG
		KNN	0,912	0,596	4	SG
TAN (mg KOH/g)	0,25 – 0,68	PCR	0,829	0,043	11	SG, 2.Abl.
		PLS	0,849	0,041	7	SG, 2.Abl.
		KNN	0,804	0,046	4	SG, 2.Abl.
Zink (ppm)	1 – 38	PCR	0,586	5,291	7	SG, 2.Abl.
		PLS	0,606	5,159	5	SG, 2.Abl.
		KNN	0,534	5,611	4	SG, 2.Abl.

Die in Tabelle 5.4 dargestellten Ergebnisse, aufgelistet nach unterschiedlichen Regressionsalgorithmen legen nahe, dass der KNN-Algorithmus für die Analyse der hier betrachteten Zielgrößen eher ungeeignet ist.

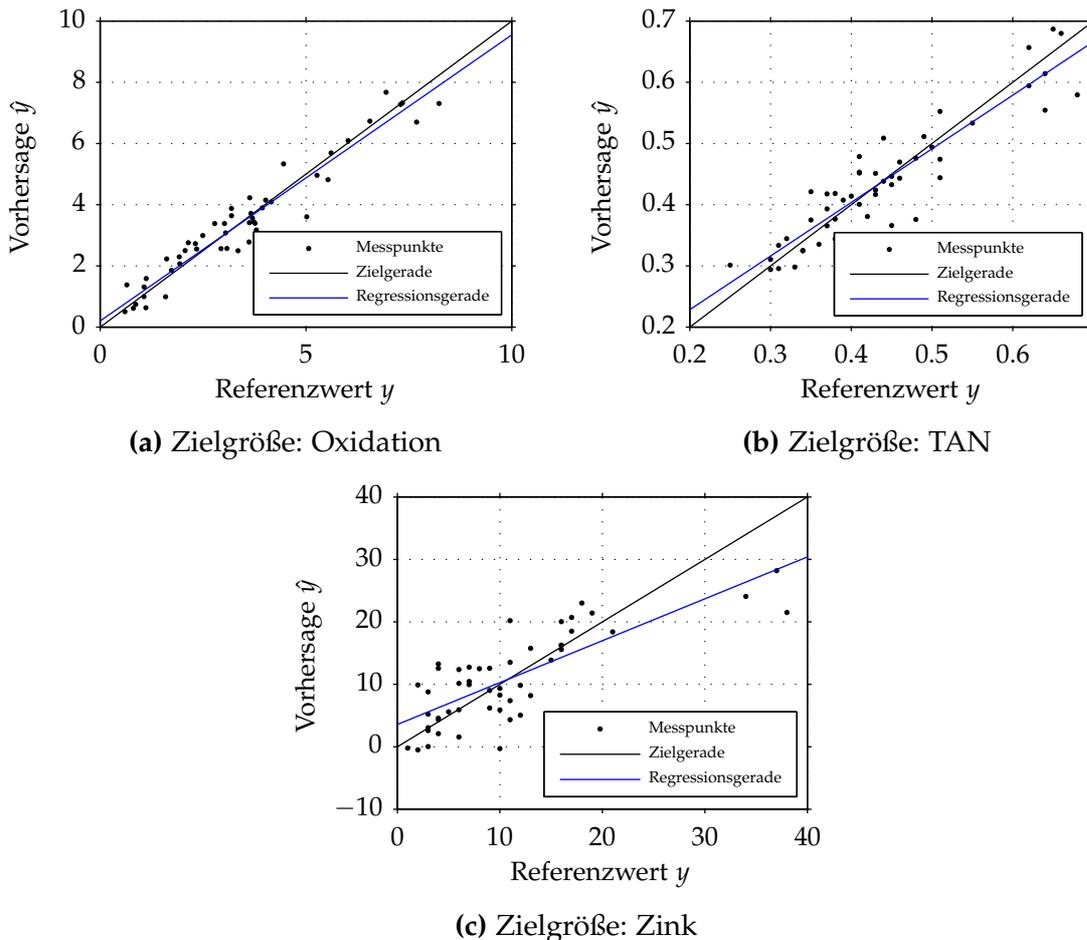


Abbildung 5.23 Predicted-vs-Measured Plots der optimierten Regressionsmodelle (Öltyp: Texaco Meropa 320 / Messsystem: LVF).

Optimol Optigear Synth A 320

Alle untersuchten Zielgrößen des Öltyps Optimol Optigear Synth A 320 (siehe Tabelle 5.5) sind mit sehr guten Modellgüten bestimmbar. Dabei sind die Phosphor- und Zinkgehalte etwas weniger präzise detektierbar als die Magnesium- und Molybdänkonzentration. Der am besten geeignete Regressionsalgorithmus ist wiederum durch Fettdruck gekennzeichnet.

Eine anschauliche Darstellung der erzielten hohen Modellgüten ist in Abbildung 5.24 gegeben. Dabei lässt sich erkennen, dass die Messwerte der Zielgrößen nicht gleichverteilt vorliegen, wodurch in der Langzeitbetrachtung der Modelle unter Umständen Korrekturen zur Aufrechterhaltung der Prädiktionsgenauigkeit nötig werden.

Auf die Zielgrößen Molybdän und Magnesium werden die jeweils optimierten Methoden der Datenvorverarbeitung angewendet, wohingegen beim Phosphor-

Tabelle 5.5 Zusammenstellung der bestmöglichen Detektionsgüten signifikanter Zielgrößen in Abhängigkeit unterschiedlicher Regressionsalgorithmen (Öltyp: Optimol Optigear Synth A 320 / Messsystem: LVF).

Zielgröße	Wertebereich	Algorithmus	r^2	RMSE	Anzahl PCs	Datenvorverarbeitung
TAN (mgKOH/kg)	2,62 – 3,64	PCR	0,964	0,169	5	SG, 1.Abl.
		PLS	0,990	0,154	4	SG, 1.Abl.
		KNN	0,921	0,177	5	SG, 1.Abl.
Magnesium (ppm)	692 – 1712	PCR	0,919	59,613	6	SG, 1.Abl.
		PLS	0,920	59,532	3	SG, 1.Abl.
		KNN	0,829	86,829	6	SG, 1.Abl.
Molybdän (ppm)	368 – 1408	PCR	0,920	83,442	10	SG
		PLS	0,923	81,704	4	SG
		KNN	0,908	89,390	3	SG
Phosphor (ppm)	1101 – 1550	PCR	0,826	51,335	5	-
		PLS	0,822	51,908	3	-
		KNN	0,797	55,384	4	-
Zink (ppm)	1163 – 1727	PCR	0,834	54,545	5	-
		PLS	0,824	63,953	5	-
		KNN	0,845	60,112	3	-

und Zinkgehalt mangels einer positiven Beeinflussung der Modellgüten darauf verzichtet wird. Für alle Regressionsmodelle mit Ausnahme des KNN-Modells zur Prädiktion des Phosphorgehalts und des PCR-Modells der Zielgröße Zink – die beide bessere Modellgüten aus unbereinigten Spektraldaten aufweisen – wird eine Wellenzahlselektion mittels Genetischem-Algorithmus durchgeführt.

5.3 Quantitative Analyse real gealterter Windgetriebeöle im MIR

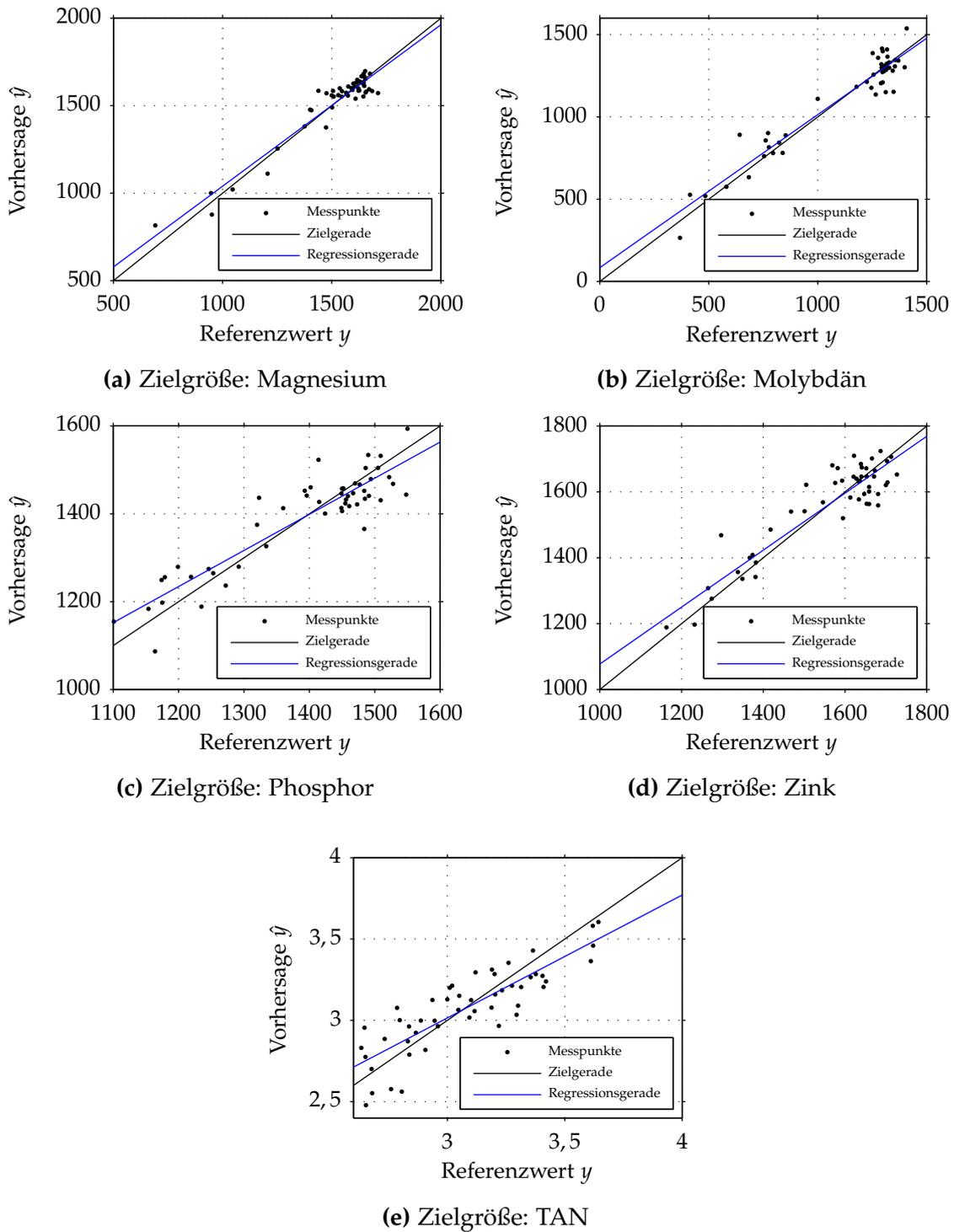


Abbildung 5.24 Predicted-vs-Measured Plots der optimierten Regressionsmodelle (Öltyp: Optimol Optigear Synth A 320 / Messsystem: LVF).

Mobil Mobilgear SHC XMP 320

Beide untersuchten Zielgrößen des Öltyps Mobil Mobilgear SHC XMP 320 (siehe Tabelle 5.6) sind mit sehr guten Modellgüten bestimmbar. Dabei ist der Phosphorgehalt mit hoher Genauigkeit bestimmbar, jedoch ist bei der Zielgröße TAN mit einem etwas größeren Prädiktionsfehler zu rechnen.

Tabelle 5.6 Zusammenstellung der bestmöglichen Detektionsgüten signifikanter Zielgrößen in Abhängigkeit unterschiedlicher Regressionsalgorithmen (Öltyp: Mobil Mobilgear SHC XMP 320 / Messsystem: LVF).

Zielgröße	Wertebereich	Algorithmus	r^2	RMSE	Anzahl PCs	Datenvorverarbeitung
TAN (mg KOH/g)	0,37 – 1,40	PCR	0,737	0,153	7	1.Abl.
		PLS	0,754	0,148	5	1.Abl.
		KNN	0,730	0,155	6	1.Abl.
Phosphor (ppm)	197 – 489	PCR	0,876	28,171	7	Erw. SG
		PLS	0,875	28,248	4	Erw. SG
		KNN	0,825	33,452	4	Erw. SG

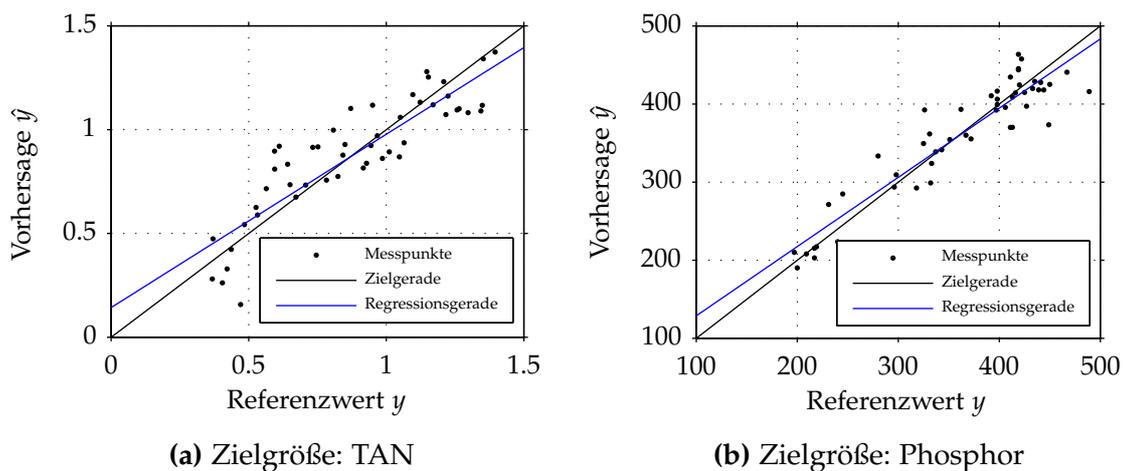


Abbildung 5.25 Predicted-vs-Measured Plots der optimierten Regressionsmodelle (Öltyp: Mobil Mobilgear SHC XMP 320 / Messsystem: LVF).

Eine graphische Veranschaulichung liefern die Predicted-vs-Measured Plots aus Abbildung 5.25, deren Werte von den in Tabelle 5.6 durch Fettdruck hervorgehobenen Regressionsmodellen stammen. Eine geringe Abweichung der Regressionsgeraden von der Zielgeraden weist dabei auf geringe systematische Fehler und damit hohe Modellgüten hin. Alle Regressionsmodelle, mit Ausnahme des KNN-Modells zur Prädiktion des Phosphorgehalts, werden auf Basis einer Wellenzahlselektion mittels Genetischem-Algorithmus berechnet.

5.3.3 Vergleich mit FTIR-Referenzmodellen

Um eine abschließende Bewertung der Leistungsfähigkeit des entwickelten miniaturisierten LVF-Spektrometers für die Applikation als Ölzustandssensor durchzuführen, werden die erzielten Modellgüten der quantitativen Zielgrößenbestimmung den Ergebnissen der Referenzbasis des hochauflösenden FTIR-Spektrometers gegenübergestellt. Als Regressionsalgorithmus kommt dabei grundsätzlich die für die jeweilige Zielgröße am besten geeignete Variante zum Einsatz.

Beim Vergleich der Modellgüten für den Öltyp Texaco Meropa 320 lässt sich für alle drei untersuchten Ölzustandsparameter (siehe Tabelle 5.7) eine etwas schlechtere Prädiktionsleistung für das LVF-Spektrometer nachweisen.

Zielgröße	Wertebereich	Bereich	r^2	referenznormiert	RMSE	Anzahl PCs
Oxidation (A/cm)	0,3 – 8,2	LVF	0,935	(0,94)	0,512	7
		FTIR	0,995	(1)	0,143	8
TAN (mg KOH/g)	0,25 – 0,68	LVF	0,849	(0,87)	0,041	7
		FTIR	0,975	(1)	0,017	10
Zink (ppm)	1 – 38	LVF	0,606	(0,92)	5,159	5
		FTIR	0,662	(1)	4,778	9

Tabelle 5.7 Vergleich der maximal erzielbaren Detektionsgüten der mit dem miniaturisierten LVF-Spektrometer gemessenen Ölqualitätsparameter des Öltyps Texaco Meropa 320 mit dem Referenzsystem FTIR.

Um die Abweichung zwischen FTIR-Referenz und LVF-Spektrometer quantifizieren zu können, wird zusätzlich das referenznormierte Bestimmtheitsmaß angegeben, das dem Quotient aus aktuellem Bestimmtheitsmaß und dem dazugehörigen Referenzwert entspricht. Die Abweichungen können damit auf den Bereich um 6 % bei der Oxidation und um 13 % bei der TAN taxiert werden. Damit ist das entwickelte LVF-Spektrometer trotz der beobachteten leicht reduzierten Modellgüte für diesen Öltyp als ausreichend präziser Ölzustandssensor einsetzbar.

Die in Tabelle 5.8 angegebenen Detektionsgüten signifikanter Zielgrößen des Öltyps Optimol Optigear Synth A 320 zeigen ein im Vergleich zum Öltyp Texaco Meropa 320 (siehe Tabelle 5.7) besseres Bild.

Das entwickelte LVF-Spektrometer erzielt in diesem Fall sehr gute Modellgüten, welche bei manchen Zielgrößen bis zu sieben Prozentpunkten über denen der FTIR-Referenz liegen. Dieses Phänomen kann durch eventuelle Messfehler in den FTIR-Spektren, zufällige Verbesserungen aufgrund von günstig gestreutem

Tabelle 5.8 Vergleich der maximal erzielbaren Detektionsgüten der mit dem miniaturisierten LVF-Spektrometer gemessenen Ölqualitätsparameter des Öltyps Optimol Optigear Synth A 320 mit dem Referenzsystem FTIR.

Zielgröße	Wertebereich	Bereich	r^2	referenznormiert	RMSE	Anzahl PCs
TAN (mgKOH/kg)	2,61 – 3,64	LVF	0,990	(1,06)	0,154	4
		FTIR	0,931	(1)	0,076	6
Magnesium (ppm)	692 – 1712	LVF	0,920	(1,00)	59,532	3
		FTIR	0,916	(1)	60,823	3
Molybdän (ppm)	368 – 1408	LVF	0,923	(0,99)	81,704	4
		FTIR	0,933	(1)	76,392	8
Phosphor (ppm)	1101 – 1550	LVF	0,826	(1,07)	51,335	5
		FTIR	0,773	(1)	58,530	8
Zink (ppm)	1163 – 1727	LVF	0,845	(1,03)	60,112	3
		FTIR	0,820	(1)	66,152	6

Rauschen, sowie das Filtern irrelevanter spektraler Banden durch die begrenzte spektrale Auflösung erklärt werden.

Ein eindeutigeres Bild liefert dagegen das Getriebeöl Mobil Mobilgear SHC XMP 320, dessen Zielgrößen mit den in Tabelle 5.9 dargestellten Modellgüten ermittelt werden.

Tabelle 5.9 Vergleich der maximal erzielbaren Detektionsgüten der mit dem miniaturisierten LVF-Spektrometer gemessenen Ölqualitätsparameter des Öltyps Mobil Mobilgear SHC XMP 320 mit dem Referenzsystem FTIR.

Zielgröße	Wertebereich	Bereich	r^2	referenznormiert	RMSE	Anzahl PCs
TAN (mg KOH/g)	0,37 – 1,40	LVF	0,754	(0,86)	0,148	5
		FTIR	0,881	(1)	0,103	11
Phosphor (ppm)	197 – 489	LVF	0,876	(0,95)	28,171	7
		FTIR	0,925	(1)	21,952	5

Wie auch beim Modellöl Texaco Meropa 320 (siehe Tabelle 5.7) wird auch hier eine reduzierte Modellgüte der beiden untersuchten Zielgrößen festgestellt, die sich gemäß des referenznormierten Bestimmtheitsmaßes im Bereich von 5 % (Phosphor) bis 14 % (TAN) bewegen. Jedoch wird auch bei diesem Öltyp eine genügend hohe Prädiktionsgenauigkeit des LVF-Spektrometers erreicht, was den

Einsatz des Messsystems als Ölzustandssensor auch für diesen Öltyp qualifiziert.

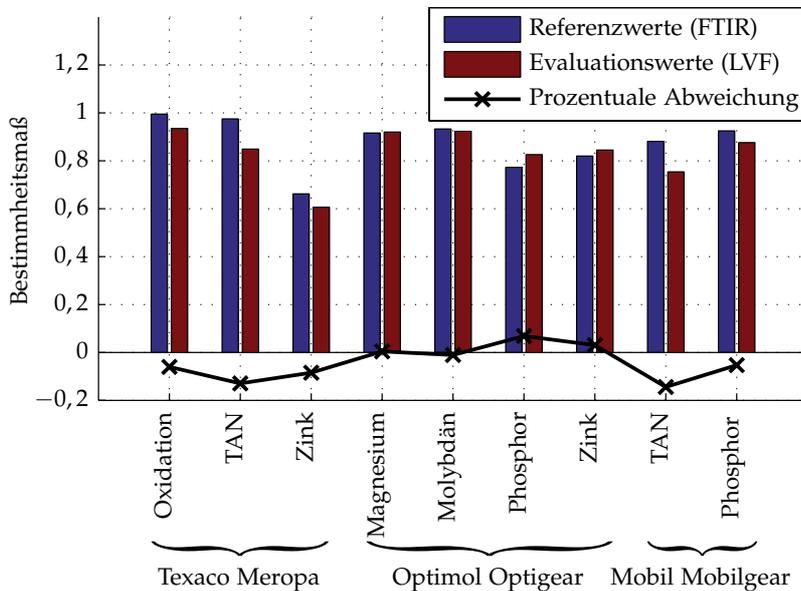


Abbildung 5.26 Vergleich der Detektionsleistungen aller Zielgrößen durch das zu evaluierende LVF-Detektorsystem mit den entsprechenden Referenzwerten.

Abbildung 5.26 veranschaulicht die eben vorgestellten Ergebnisse nochmals in einem Balkendiagramm. Die geringen Abweichungen der Bestimmtheitsmaße im Vergleich zu ihren absoluten Werten und damit die ebenfalls dargestellten geringen prozentualen Abweichungen bis maximal 14 % qualifizieren das entwickelte LVF-Messsystem zur präzisen Bestimmung aller untersuchten Zielgrößen. Damit ist das primäre Ziel, die Entwicklung eines leistungsfähigen miniaturisierten IR-basierten Spektrometers zur Applikation als Ölzustandssensor, erreicht.

5.3.4 Temperaturkorrektur von LVF-Spektren

Eine der Umwelteinflüsse im industriellen Einsatz ist neben der Vibration und Umgebungstemperatur die schwankende Temperatur des gemessenen Öls. Wie bereits in Abschnitt 5.1.4 vorgestellt, übt die Proben temperatur einen nicht vernachlässigbaren negativen Einfluss auf die Prädiktionsgenauigkeit multivariater Regressionsalgorithmen aus. Um diese negative Beeinflussung zu umgehen, wurde in Abschnitt 3.1.1 mit dem CPDS-Algorithmus eine Methode zur Korrektur von spektralen Temperatureinflüssen vorgestellt. Dabei wird das Spektrum der Probe über eine vorher über den CPDS-Algorithmus bestimmte Korrekturmatri x auf die Referenztemperatur 25 °C abgebildet. Zum Aufbau dieser Korrekturmatri x wird ein 15 Proben umfassender Probensatz des Öltyps Texaco Meropa 320 in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 55 °C in 5 °C Schritten jeweils mit dem LVF-Spektrometer erfasst. Um die Auswirkungen der Temperatureffekte möglichst isoliert betrachten zu können, muss bei der multivariaten Regression mit dem PLS-Algorithmus trotz des geringen Probenumfangs die externe Validierungsmethode verwendet werden. Somit werden alle 15 bei 25 °C erfassten IR-Spektren dem Kalibrierdatensatz zugeordnet, wodurch eine gute Prädiktion der betrachteten Ölproben sichergestellt und das Risiko zufälliger Gewinne an Genauigkeit infolge von Temperaturschwankungen minimiert wird. Zur Modellbildung des CPDS-Korrekturalgorithmus werden ausschließlich Temperaturstützstellen bei 25 °C, 35 °C, 45 °C und 55 °C berücksichtigt. Somit kann zusätzlich die Interpolationsfähigkeit des trainierten Algorithmus für die Zwischenwerte 30 °C, 40 °C und 50 °C untersucht werden. Das Temperaturziel der Korrektur beträgt dabei immer 25 °C.

Um die Modellverbesserung des CPDS-Algorithmus zu quantifizieren, wird mit der mittleren betragsmäßigen Abweichung vom Referenzwert $\overline{\Delta\hat{y}}$ nach Formel 5.1 eine neue Maßzahl eingeführt. Dabei bezeichnet m die Anzahl an Ölproben und n_t die der zu validierenden Temperaturstufen, womit eine korrekte Mittelung der absoluten Abweichungen zwischen jedem prädiktierten Wert $\hat{y}_{i,j}$ und der entsprechenden Referenz $\hat{y}_{i,25}$ bei 25 °C durchgeführt werden kann.

$$\overline{\Delta\hat{y}} = \frac{1}{m \cdot n_t} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_t} |\hat{y}_{i,j} - \hat{y}_{i,25}| \quad (5.1)$$

Eine anschauliche Einordnung der beobachteten Schwankungen lässt sich anhand der Relation 5.2 ermitteln, wobei die gemittelte absolute Abweichung $\overline{\Delta\hat{y}}$ ins Verhältnis zum mittleren quadratischen Fehler ohne Temperatureffekte $RMSE_{25}$ gesetzt wird.

$$\frac{\overline{\Delta\hat{y}}}{RMSE_{25}} \quad (5.2)$$

Um die Leistungsfähigkeit des CPDS-Algorithmus zu quantifizieren, wird jeweils ein Referenzmodell basierend auf unkorrigierten Eingangsdaten gebildet. Die Parametrierung des CPDS-Algorithmus erfolgt wiederum mit Hilfe einer Brute-Force-Optimierung der enthaltenen Transfermethode PDS. Dabei werden zwei bis drei Hauptkomponenten sowie eine Fenstergröße von 10 bis 30 verwendet, während ein Ausgleichspolynom 3. Grades und 6 repräsentative Ölproben als Trainingsdatenset verwendet werden. Da temperaturinduzierte spektrale Veränderungen eine starke Ähnlichkeit zu Basislinienverschiebungen aufweisen, werden zusätzlich zum CPDS-Algorithmus die Datenvorverarbeitungsmethoden Glättung nach Savitzky und Golay sowie die Ableitungen 1. und 2. Grades auf deren Einfluss untersucht.

In Tabelle 5.10 sind die Modellfehler und temperaturinduzierten Abweichungen beider Zielgrößen in Abhängigkeit von der eingesetzten Datenvorverarbeitung und Temperaturkorrektur dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse sind alle relativen Abweichungen entsprechend Gleichung 5.2 auf den mittleren quadratischen Fehler bei 25 °C und ohne Temperaturkorrektur normiert.

Tabelle 5.10 Auswirkungen der Korrektur von Temperatureffekten mittels CPDS und ausgewählten Datenvorverarbeitungsalgorithmen auf die Prädiktionsfehler beider Zielgrößen unter Berücksichtigung dreier Hauptkomponenten (Öltyp: Texaco Meropa 320 / Messsystem: LVF).

Zielgröße	Wertebereich	Datenvorverarbeitung	Korrektur	RMSE	$\overline{\Delta\hat{y}}$	$\frac{\overline{\Delta\hat{y}}}{RMSE_{25}}$
Oxidation (A/cm)	0,3 – 7,7	Glättung	-	0,541	0,287	75 %
			CPDS	0,442	0,275	72 %
		1. Ableitung	-	0,753	0,422	73 %
			CPDS	0,692	0,308	53 %
		2. Ableitung	-	0,678	0,496	115 %
			CPDS	0,722	0,234	54 %
TAN (mg KOH/g)	0,32 – 0,68	Glättung	-	0,043	0,026	92 %
			CPDS	0,033	0,016	57 %
		1. Ableitung	-	0,052	0,029	70 %
			CPDS	0,047	0,024	58 %
		2. Ableitung	-	0,048	0,036	127 %
			CPDS	0,052	0,021	74 %

Bei einer isolierten Betrachtung des mittleren quadratischen Fehlers *RMSE* ohne Korrektur von Temperatureinflüssen zeigt sich bei beiden Zielgrößen ein negativer Effekt von Ableitungen auf die Modellgüten.

Wird zusätzlich der CPDS-Algorithmus angewandt, ergibt sich für die relative Abweichung eine ideale Kombination des Algorithmus mit der 1. Ableitung. Bezieht man die absoluten Fehler auf die Güte unkorrigierter Modelle in Form der relativen Abweichung $\frac{\Delta\hat{y}}{RMSE_{25}}$ und eliminiert damit den Einfluss der Datenvorverarbeitung auf die Korrekturergebnisse, zeigt die durch eine Ableitung ersten Grades unterstützte CPDS die beste Korrekturleistung. Betrachtet man hingegen die absoluten Modellfehler, werden mit einer vorherigen moderaten Spektrenglättung in Kombination mit dem CPDS-Algorithmus die besten Modellgüten erreicht, was die grundsätzliche Eignung dieses Algorithmus untermauert. Unter Anbetracht der absoluten Abweichungen im Modell kann auf einen mit dem Grad der Ableitung steigenden Temperatureinfluss auf die Prädiktion geschlossen werden.

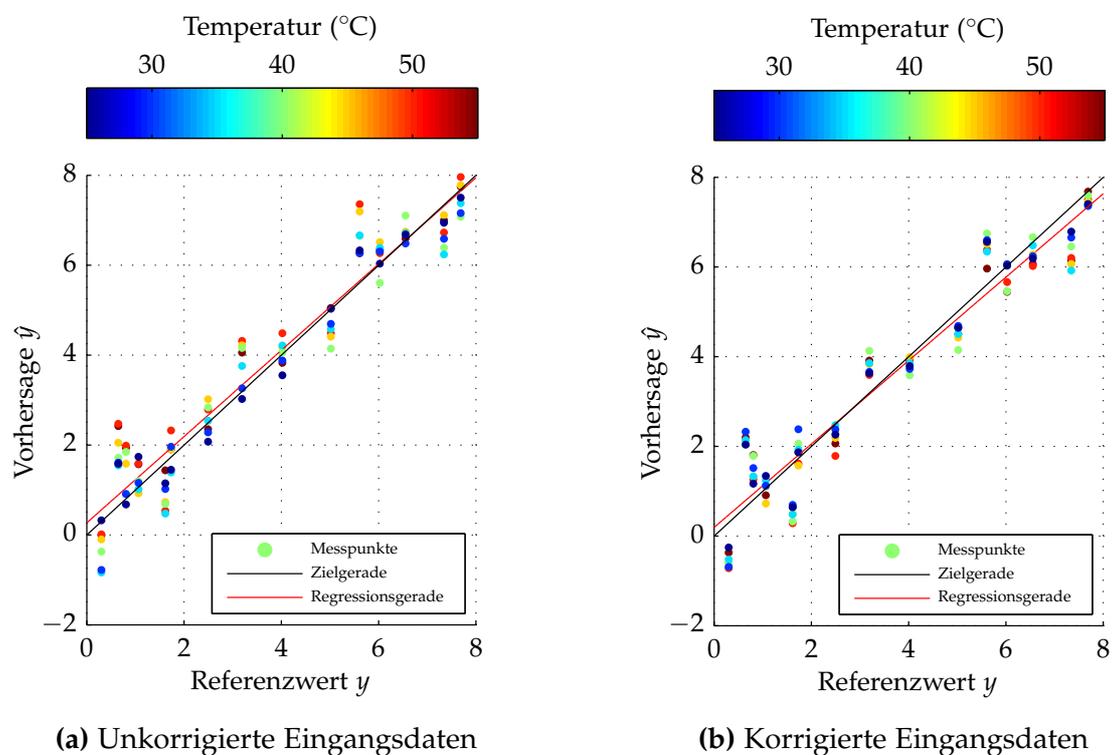


Abbildung 5.27 Vergleich der temperaturinduzierten Detektionsfehler der Oxidation a) mit und b) ohne CPDS mit Hilfe eines Predicted-vs-Measured Plots (Öltyp: Texaco Meropa 320 / Messsystem: LVF).

Um die Unterschiede zwischen unkorrigierten und korrigierten Modellen zu veranschaulichen, werden im Folgenden die Zielgrößen TAN und Oxidation aller 15 Ölproben bei Temperaturen von 25 °C bis 55 °C mittels identisch kalibrierter Regressionsmodellen prädiziert. Dabei werden die korrigierten Eingangsdaten den unkorrigierten Modellen in Form von Predicted-vs-Measured Plots

in den Abbildungen 5.27 und 5.28 gegenübergestellt. Der Beitrag der Öltemperatur auf die Prädiktionsgenauigkeit ist dabei entsprechend der beigefügten Temperaturlegende dargestellt, wobei die jeweils temperaturbedingte Streuung der berechneten Werte pro Messpunkt abgelesen werden kann.

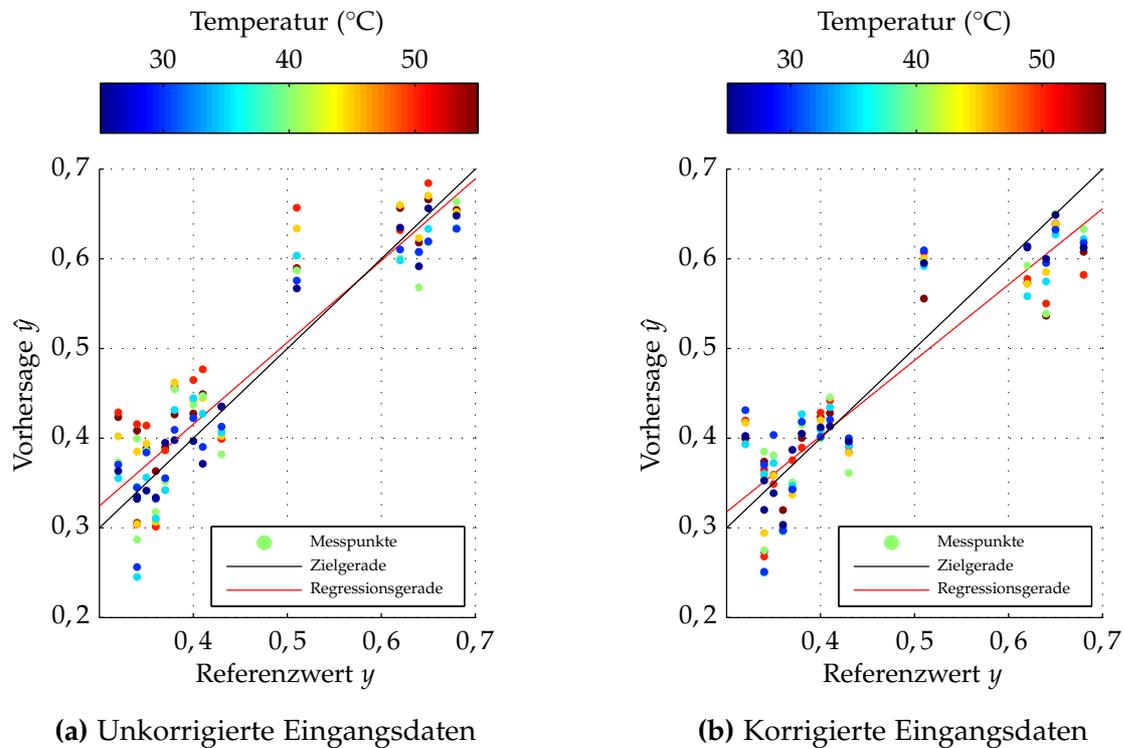


Abbildung 5.28 Vergleich der temperaturinduzierten Detektionsfehler der Neutralisationszahl a) mit und b) ohne CPDS mit Hilfe eines Predicted-vs-Measured Plots (Öltyp: Texaco Meropa 320 / Messsystem: LVF).

Im Vergleich zum unkorrigierten Modell (siehe Abbildung 5.28a) weist das mittels CPDS-korrigierte Modell (siehe Abbildung 5.28b) eine deutlich reduzierte Schwankungsbreite der ermittelten numerischen Zielgrößen pro Messpunkt auf. Die trotz Korrektur vorhandene Streuung der Zielgrößen muss dabei nicht zwangsläufig auf eine unzureichende Leistung des CPDS-Algorithmus zurückzuführen sein. Fehler können an dieser Stelle ebenfalls durch den kleinen Trainingsdatenraum, wie auch durch eine ungenügende Messgenauigkeit der Öltemperatur verursacht werden.

In Abbildung 5.29 werden nun abschließend die durch den CPDS-Algorithmus korrigierten relativen Abweichungen der Modelle $\frac{\overline{\Delta\hat{y}}}{RMSE_{25}}$ aus Tabelle 5.10 dargestellt.

Aus Abbildung 5.29 wird eine durchgehende Minimierung der temperaturinduzierten Streuung der Zielgrößenprädiktion für alle untersuchten Zielgrößen

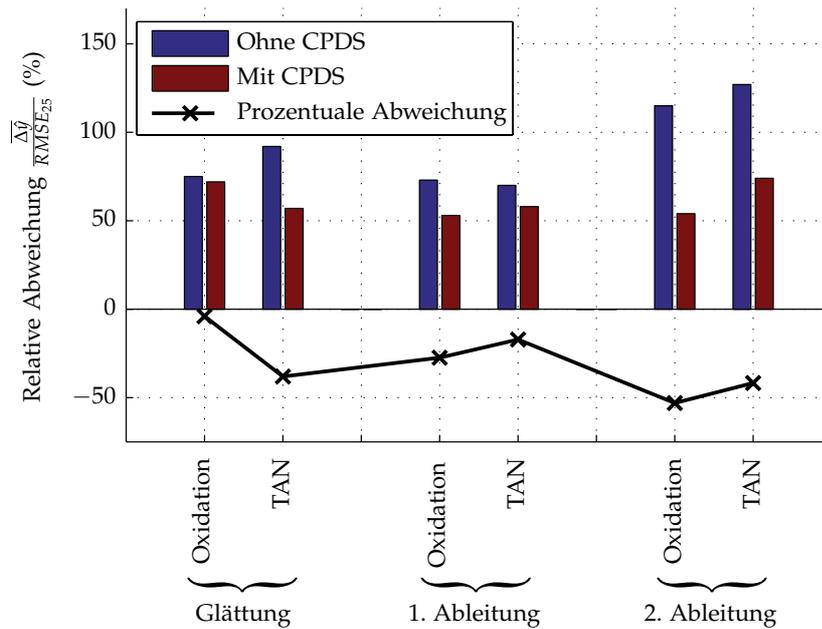


Abbildung 5.29 Übersicht über die Steigerung der Modellgüte durch die nicht-lineare Temperaturkorrektur auf Basis des CPDS-Algorithmus in Abhängigkeit der verwendeten Datenvorverarbeitung (Öltyp: Texaco Meropa 320 / Messsystem: LVF).

und Datenvorverarbeitungsmethoden ersichtlich. Dabei wird ebenso ein deutlicher Unterschied zwischen den verwendeten Datenvorverarbeitungsmethoden aufgezeigt. Die prozentualen Verbesserungen der Prädiktionsgenauigkeit infolge des CPDS-Algorithmus liegt beim untersuchten Modellöl Texaco Meropa 320 im Bereich von 4% bis zu 53%. Trotz der geringen Datenbasis von nur 15 Ölproben und der damit eingeschränkten Allgemeingültigkeit der Ergebnisse kann jedoch der CPDS-Algorithmus als ein leistungsfähiger Korrekturalgorithmus nichtlinearer Effekte in IR-Spektren bei gleichzeitig geringem Kalibrierungsaufwand angesehen werden.

6 Weiterführende Untersuchungen

6.1 Prüfstandsinstallationen

Die Leistungsfähigkeit des entwickelten LVF-Spektrometers wurde unter Laborbedingungen getestet und die generelle Stabilität in einem Langzeittest validiert. Darauf aufbauend wurden zwei weitere Prüfstände mit der Ölzustandssensorik ausgerüstet, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Zur kontinuierlichen Überwachung der Ölalterung wird ein kleiner Getriebeprüfstand der Firma *Klüber Lubrication München SE & Co. KG* modifiziert. Der Aufbau (siehe Abbildung 6.1) besteht dabei aus einem Schnecken-Getriebe des Herstellers *Getriebbau NORD GmbH & Co. KG* des Typs *2050-71 L/4*, welches von einem Elektromotor angetrieben und abtriebsseitig durch einen zweiten Elektromotor definiert gebremst und somit belastet wird. Dieser Aufbau wurde um einen 2l fassenden Ölbehälter erweitert, welcher mittels eines elektrischen Heizers auf eine Temperatur von 120 °C gebracht wird. Durch eine Ölpumpe findet ein stetiger Umwälzprozess zwischen Erweiterungsgefäß und Getriebe statt. Das gesamte im System befindliche Ölvolument beläuft sich dabei auf ca. 3l. Somit kann das zu alternde Öl unter realitätsnahen Bedingungen, mechanisch (Scherung) und thermisch (Oxidation) belastet werden. Es treten sowohl Abriebspartikel, welche die aktive Oberfläche zum Metall stark erhöhen, als auch erhöhte Temperaturen im Bereich von 120 °C auf, womit der Autooxidationsprozess des Öls realitätsnah angeregt und nicht künstlich verfälscht wird. Zudem besteht die Möglichkeit, definierte Mengen Wasser in das System zu injizieren, falls das jeweilige Alterungsszenario dies erfordert. Durch ein Magnetventil kann nun automatisiert die Küvette des LVF-Spektrometers befüllt werden. Das LVF-Spektrometer befindet sich in einem temperaturstabilisierten Schaltschrank und kommuniziert über eine Netzwerkverbindung zum Steuerungscomputer über den die automatisierten Messabläufe und die Datenerfassung realisiert sind. Eine zeitlich hoch aufgelöste Erfassung des IR-Spektrums und somit der chemischen Ölalterung wird von einer im 2 Wochen Rhythmus durchgeführten Probenentnahme und Analyse im Öllabor unterstützt. Durch die hohe zeitliche Auflösung der Spektrenerfassung kann der Alterungsverlauf des Öls sehr genau untersucht werden. Diese Daten dienen zur Optimierung der jeweiligen Ölformulierung sowie der Kalibrierung des Ölzustandssensors. Um zwei Öltypen direkt vergleichen zu können ist der Prüfstand doppelt ausgeführt.



Abbildung 6.1 Prüfstand zur zeitlich hoch aufgelösten Erfassung der Ölalterung.

Eine weitere Prüfstandsinstallation wurde in Zusammenarbeit mit der *Renk AG* durchgeführt. Dabei wurde ein Prüfstand für 5 MW Windgetriebe mit einem automatisierten LVF-Spektrometer ausgestattet. Das LVF-Spektrometer wurde in einem klimatisierten Schaltschrank installiert. Über einen integrierten Mini-PC und ein UMTS-Gateway kann über eine Remote-Verbindung auf das Gerät zugegriffen werden. Neben der Erfassung von IR-Spektren wird zudem direkt vor Ort eine Bestimmung von Ölzustandsparametern durchgeführt. Dabei werden die TAN und das Additivelement Phosphor des Öltyps Mobil Mobilgear SHC XMP 320 bestimmt. Neben der kontinuierlichen Überwachung des Getriebe-

bepfungsstands soll in dieser Testinstallation vor allem das Verhalten des Systems im industriellen Einsatz untersucht werden.



Abbildung 6.2 Schaltschrankinstallation eines LVF-Spektrometers zur kontinuierlichen Überwachung eines 5 MW Windgetriebebeprüfstands.

6.2 Einsatz in der medizinischen Diagnostik

Erste Pionierarbeiten im Bereich der IR-Spektroskopie für medizinische Applikationen wurde bereits in den 40er und 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts geleistet [14, 46]. Durch die fortschreitende Verbesserung der Gerätetechnik wurde der Einsatz von FTIR-Geräten in der medizinischen Diagnostik intensiv erforscht [72]. Oftmals sind für den Nachweis oder die Quantifizierung eines Stoffs aufwändige nasschemische, bzw. physikalische Verfahren notwendig. Durch den Einsatz der IR-Spektroskopie wird der Aufwand zur Probenaufbereitung deutlich reduziert. Um quantitative Aussagen, oder Klassifizierung durchzuführen, können wiederum die in Kapitel 3 beschriebenen Methoden der Multivariaten Statistik verwendet werden. Die Nachweisgrenzen, bzw. Genauigkeiten liegen dabei im Bereich der Referenzanalytik [170]. Damit steht eine leistungsstarke Messtechnik zur Verfügung, mit der verschiedenste Körperfluide, wie Urin [75, 76], Speichel [70, 87, 161], Gelenkflüssigkeit [92] oder Blut [113, 142] analysiert werden können. Eine gleichzeitige Erfassung und Verarbeitung verschiedener Analyten – wie etwa die Glucose, Amylase oder Harnsäurekonzentration – ermöglicht eine multiparameterbasierte Bewertung des Gesundheitszustands, bzw. die Mustererkennung und damit Zuordnung zu verschiedenen Krankheitsbildern. Dies geschieht analog der Ölzustandsbewertung, auf Basis verschiedener, jeweils öltypischer Ölzustandsparameter. Die sich daraus ableitende Signifikanz bei gleichzeitig geringem Aufwand dieser Messmethode lässt die IR-Spektroskopie als potentiell Forschungsfeld für point-of-care-Anwendungen interessant erscheinen. Ein portables miniaturisiertes IR-Spektrometer mit ATR-Probeneneinheit würde somit ein breites Anwendungsfeld in der medizinischen Diagnostik erschließen.

Aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen auf Basis des IR-Ölzustandssensors erscheint eine Machbarkeitsstudie vielversprechend. Dabei wird im Rahmen des studentischen „hands-on“-Projekts DiaManTUM in Kooperation des Heinz Nixdorf-Lehrstuhl für Medizinische Elektronik und des Lehrstuhls für Messsystem- und Sensortechnik der Technischen Universität München eine Evaluierung des entwickelten LVF-Spektrometers zur Früherkennung von Diabetes mellitus durchgeführt.

Diabetes mellitus ist eine der ältesten bekannten Krankheiten und wurde bereits auf einem altägyptischen Papyrus beschrieben. Die Namensgebung ist dabei auf den über den Urin ausgeschieden Zucker, dem „honigsüßen Durchfluss“ zurückzuführen. Diabetes mellitus entwickelte sich in jüngster Zeit zu einer regelrechten Volkskrankheit mit einem Anteil in der deutschen Bevölkerung von schätzungsweise 7,2%. Dieses Phänomen ist in allen wohlhabenden westlichen Kulturen zu beobachten und vorwiegend auf die kalorienreiche Ernährung und

fehlende körperliche Betätigung zurückzuführen. Bei gesunden Menschen bewegt sich die Blutglucosekonzentration in einem relativ engen physiologischen Schwankungsbereich von ca. 70 mg/dl bis 110 mg/dl. Der Blutzuckerspiegel wird vorwiegend durch die beiden Hormone Insulin und Glucagon geregelt, die beide in der Bauchspeicheldrüse hergestellt werden. Glucagon hat eine blutzuckersteigernde Wirkung und wird in den α -Zellen der Langerhans'schen Inselzellen gebildet, wohingegen sein Gegenspieler, Insulin, in den β -Zellen der Langerhans'schen Inselzellen der Bauchspeicheldrüse gebildet wird. Beim Diabetes Typ 1 werden nahezu alle β -Zellen in einer Autoimmunerkrankung zerstört, während bei Diabetes Typ 2 (Diabetes mellitus) die Zellen nach und nach resistent gegen das körpereigene Insulin werden. In beiden Fällen muss künstlich von außen Insulin in den Körper injiziert werden, um somit den Regelkreis künstlich aufrecht zu erhalten. Um die zuzuführende Menge Insulin richtig bestimmen zu können muss dazu in regelmäßigen Abständen – teilweise bis zu sechs mal täglich – mit einer Stechhilfe Blut von der Fingerbeere auf einen Teststreifen gegeben werden. Dieser Prozess ist für den Patienten schmerzhaft und führt auf Dauer zu einer dicken Hornhaut auf den Fingern die sich Entzünden kann.

Als zu untersuchende einfach zugängliche Körperfluide wurden Urin und Speichel als erfolgversprechende Kandidaten für diese Messtechnik gewählt. Dabei stand der Gedanke einer nichtinvasiven Messung im Fokus. So wird z. B. beim Überschreiten einer Blutzuckerkonzentration von ca. 160 mg/dl Glucose über die Niere in den Urin ausgeschieden, wo sie im IR-Spektrum messbar ist. Dadurch kann bereits ein Teil der vom Patienten selbst wahrgenommenen „Überzucker“-Fälle nichtinvasiv mit dem LVF-Spektrometer überprüft werden, womit ein Stechen in diesen Fällen vermieden werden kann. Wird das IR-Spektrometer in der Prävention verwendet und Glucose im Morgenurin festgestellt, könnte Diabetes mellitus bereits zu einem sehr frühen Stadium erkannt und frühzeitig mit einer geeigneten Therapie begonnen werden, bevor es zu weiteren Schädigungen des Körpers kommt. Wird hingegen Speichel als Messobjekt verwendet kann ebenfalls der Glucosespiegel im Körper aus den Messungen abgeleitet werden. Jedoch muss hier eine Verfälschung der Messergebnisse durch zuvor aufgenommene Nahrung auszuschließen sein. Eine Messung im nüchternen Zustand erscheint hingegen erfolgversprechend. Im Vergleich zum NIR-Spektralbereich ist im MIR ein deutlich genaueres und eindeutigeres Messergebnis zu erwarten.

Um die generelle Eignung des LVF-Spektrometers zu untersuchen, werden in einer simulatorischen Voruntersuchung (analog zu Kapitel 3.4.1) ATR-IR-Spektren von 67 Urinproben in Auflösung und Spektralbereich auf die Leistung

des LVF-Spektrometers reduziert und mit Hilfe der PLS-Regression quantifiziert. Die zugrunde liegenden Daten stammen dabei aus der Publikation [76] und wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. Carsten Giebler von *Pyreos Ltd.* zur Verfügung gestellt.

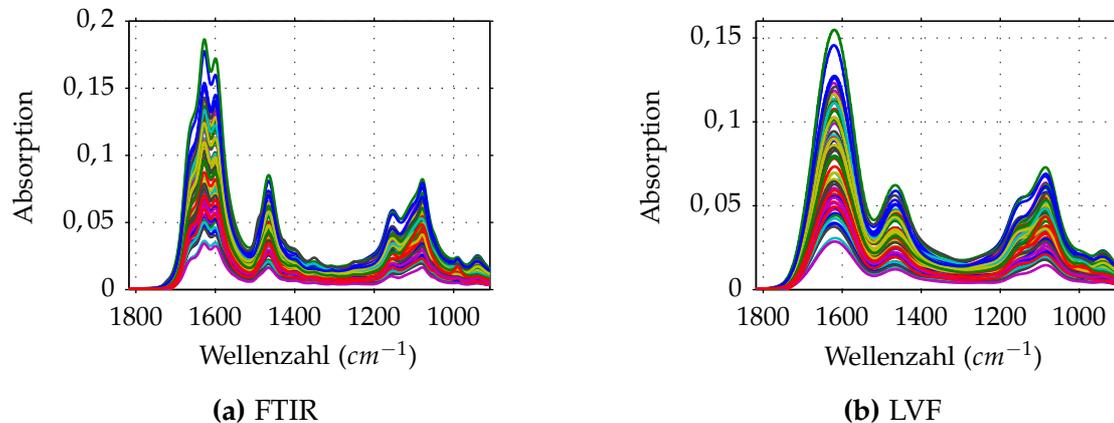


Abbildung 6.3 ATR IR-Spektren von 67 Urinproben aufgezeichnet mit dem a) FTIR und b) LVF-Spektrometer (simuliert).

Abbildung 6.3 veranschaulicht die Reduktion der spektralen Auflösung und des Spektralbereichs auf einen LVF mit einer Halbwertsbreite von 1,8% entsprechend LVF1 aus Tabelle 3.14. Der Glättungseffekt ist wiederum deutlich erkennbar, jedoch können Varianzen im Datensatz bereits mit bloßem Auge wahrgenommen werden. Es sei an dieser Stelle jedoch angemerkt, dass die Ausgangsbasis bereits über mehrere Schritte der Datenvorverarbeitung, wie etwa der Subtraktion des Wasserspektrums aufbereitet wurde. Für detailliertere Informationen sei an dieser Stelle auf [76] verwiesen.

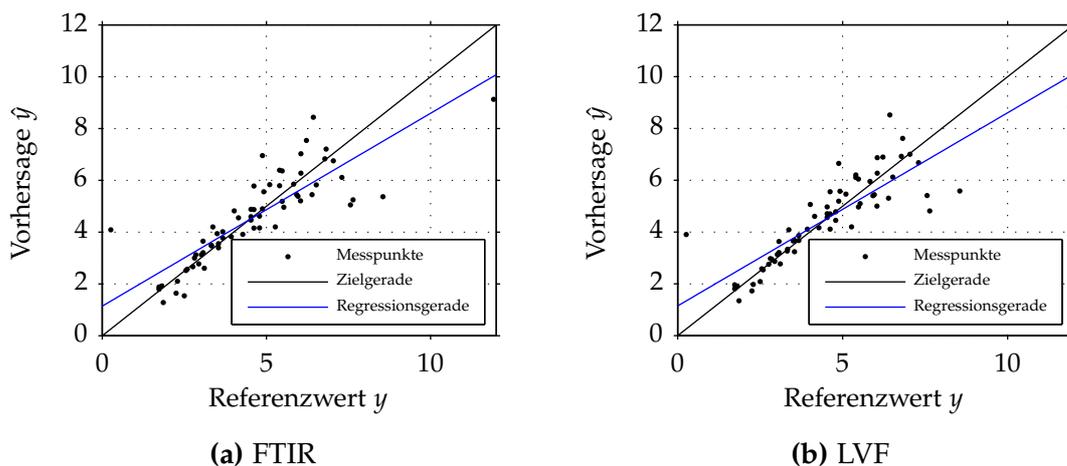
Eine auf beiden Datensätzen aufbauende multivariate Modellbildung mit dem PLS-Algorithmus ergibt die in Tabelle 6.1 dargestellten Ergebnisse.

Generell sind alle fünf untersuchten Parameter mit Ausnahme des Proteingehalts mit IR-spektroskopischen Methoden in guter Genauigkeit bestimmbar. Die Auswertung der simulierten LVF-Spektren ergibt eine nahezu identische Prädiktionsgenauigkeit verglichen zum Referenzsystem FTIR. Diese Ergebnisse deuten auf eine generelle Eignung des LVF-Spektrometers zur Bestimmung medizinisch relevanter Stoffe im untersuchten Körperfluid Urin hin. Eine Untersuchung des Körperfluids Speichel lag zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht vor.

Abschließend wird im Predicted vs. Measured Plot, dargestellt in Abbildung 6.4, exemplarisch die Prädiktionsleistung des Glucosegehalts in Blut dargestellt. Im direkten Vergleich ist das LVF-Spektrometer dem Referenzsystem FTIR ebenbürtig. Jedoch ist eine Streuung der Prädiktionswerte um das Optimum der

Tabelle 6.1 Vergleich der erzielbaren Modellgüten der auf die Auflösung und den Spektralbereich des LVF-Spektrometers reduzierten IR-Spektren von 67 Urinproben mit dem Referenzsystem FTIR.

Zielgröße	Wertebereich	Bereich	r^2	referenz-normiert	RMSE	Anzahl PCs
Kreatinin (mg/dl)	24,9 – 309,9	LVF	0,991	(1,00)	9,755	18
		FTIR	0,991	(1)	9,861	17
Glucose (mg/dl)	0,26 – 217,2	LVF	0,734	(1,03)	0,996	3
		FTIR	0,711	(1)	0,711	5
Protein (mg/dl)	3,3 – 31,9	LVF	0,885	(1,00)	4,434	3
		FTIR	0,881	(1)	4,507	4
Harnstoff (mg/dl)	558 – 2979	LVF	0,955	(1,00)	134,596	5
		FTIR	0,954	(1)	135,519	6
Harnsäure (mg/dl)	19,6 – 96,2	LVF	0,776	(1,01)	9,916	3
		FTIR	0,769	(1)	10,058	3

**Abbildung 6.4** Predicted vs. Measured Plot der Zielgröße Glucose a) FTIR und b) LVF-Spektrometer (simuliert).

Zielgeraden feststellbar, was zum Teil auf sehr geringe Glucosekonzentrationen zurückzuführen ist. Dieser Aspekt muss bei der Entwicklung eines portablen LVF-Spektrometers berücksichtigt werden um ein möglichst hohes SNR (vergleiche Abschnitt 3.4.2) zu erzielen und somit die Genauigkeit des ermittelten Messwerts zu steigern. Um die für diagnostische Zwecke notwendige Mess- und Wiederholgenauigkeit zu erreichen sollte eine Optimierung der IR-Quellen und der ATR-Optik sowie eine Neuentwicklung des ASIC des Zeilen-

6 Weiterführende Untersuchungen

detektors durchgeführt werden. Ferner scheint ein fasergekoppeltes System mit Faser-ATR-Probe geeignet, dessen Einsatz jedoch die Entwicklung eines statischen FTIR [54, 141, 156, 160] auf Basis eines pyroelektrischen Zeilendetektors voraussetzt. Sowohl die bisher verwendete IR-Lichtquellen, als auch die zur Auswertung verwendeten mathematischen Methoden sind hingegen anwendbar.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die IR-Spektroskopie ist eine leistungsstarke Messmethode zur zuverlässigen Bestimmung des Ölzustands und bildet somit die Basis zur Entwicklung eines miniaturisierten IR-Spektrometers. Um einen möglichst nahen Bezug zur Praxis zu erhalten, wurden Datensätze von drei typischen Windgetriebeölen aufgebaut, (ein mineralisches und zwei synthetische Öle) welche unter realen Einsatzbedingungen gealtert wurden. In enger Zusammenarbeit mit einem renommierten Ölanalyselabor wurden 200-5000 Proben umfassende Datensätze aus dessen Datenbank gefiltert. Neben hochaufgelösten FTIR-Spektren enthält der Datensatz weitere, mit chemischen und physikalischen Prüfverfahren ermittelte Diagnosewerte. Durch Verwendung von multivariaten Analyseverfahren wurde ermittelt, welche Ölzustandsparameter mit welcher Genauigkeit aus dem IR-Spektrum bestimmbar sind. Dabei wurden für jeden Öltyp die jeweils individuell aussagekräftigen Ölzustandsparameter ermittelt. Nahezu alle relevanten Ölzustandsparameter konnten mit hoher Genauigkeit aus dem IR-Spektrum bestimmt werden. Die Genauigkeit der Prädiktion konnte dabei durch verschiedene Methoden der Datenvorverarbeitung gesteigert werden. Eine ideale Kombination und Parametrierung von Datenvorverarbeitungsmethoden und verwendeten Multivariaten Regressionsmethoden – Hauptkomponentenregression (PCR), Partial-Least-Squares-Regression (PLS) und Künstliches Neuronales Netz (KNN) – wurde durchgeführt.

Für diese Messaufgabe ist jedoch – speziell im industriellen Umfeld – die Akzeptanz von Fourier-Spektrometern (FTIR) gering. Dies ist vor allem auf den hohen Preis und auf die mangelnde Zuverlässigkeit, aufgrund der Lebensdauer der Laserreferenz und des scannenden Interferometers zurückzuführen. In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Konzepte zur Miniaturisierung eines online IR-Spektrometers im mittleren Infrarot (MIR) vorgestellt und in unterschiedlichen Studien auf deren Verwendbarkeit als Ölzustandssensor untersucht. Neben diskreten Bandpassfiltern wurden verstimmbare Fabry-Pérot-Filter und linear variable Filter (LVF) als Spektralapparate untersucht. In drei speziell entwickelten Optimierungsalgorithmen auf Basis von Regressionsspektren wurde die optimal mögliche Bandpassverteilung zur Konstruktion eines nicht dispersiven (ND) Ölzustandssensors ermittelt. Diese Optimierung überwindet die bis dato entscheidende Einschränkung der Festlegung auf einen vorher definierten Öltyp und ermöglicht die Konstruktion eines ND-Ölzustandssensors,

der sowohl für mehrere Öltypen, als auch zur Bestimmung verschiedener Ölzustandsparameter eingesetzt werden kann. Dieses Verfahren ist jedoch stark abhängig von der Anzahl der verwendeten spektralen Kanäle und stellt kein universell einsetzbares Sensorkonzept dar. Ein universell einsetzbares Verfahren verlangt stets nach der Messung eines weiten, für das Fluid aussagekräftigen Spektralbereichs. Diese Forderung kann prinzipiell von verstimmbaren Fabry-Pérot-Filtern, als auch von linear variablen Filtern in Kombination mit pyroelektrischen Detektoren erfüllt werden. Im Vergleich zum Laborstandard FTIR, erzielen beide miniaturisierten Spektralapparate jedoch deutlich geringere Auflösungen und Signal-Rausch-Verhältnisse. In einer Fallstudien mit drei typischen Windgetriebeölen wurde die Auswirkung eines eingeschränkten Spektralbereichs einer reduzierten spektralen Auflösung und eines limitierten SNR auf die Genauigkeit der Zielgrößenprädiktion ermittelt. Dabei stellte sich der Spektralbereich und das SNR als Kernparameter heraus, weshalb das verstimmbare Fabry-Pérot-Filter als Spektralapparat des Ölzustandssensors ausschied.

Neben dem mittleren Infrarot (MIR) wurde auch der nahinfrarote Spektralbereich (NIR) auf dessen Tauglichkeit hin analysiert. Zeigte sich bei FTNIR-Spektren eine prinzipielle, wenn auch leicht ungenauere Zielgrößenbestimmung, war dies mit dem Spektralapparat LVF nicht mehr möglich.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde ein LVF-Spektrometer, bestehend aus einem pyroelektrischen Zeilendetektor, einem linear variablen Filter, einer ZnSe-Küvette und einem Dünnschicht-IR-Emitter entwickelt. Die verwendeten Bauteile des Spektralapparats wurden charakterisiert und daraufhin die optimale Anzahl an Detektorelementen ermittelt. Das LVF-Spektrometer wurde auf Basis einer FPGA-Boards, *sbRIO 9632* von *National Instruments* entwickelt und mit *LabVIEW* programmiert. Die Algorithmen zur Erstellung Multivariater Kalibrationen wurden in *Matlab* umgesetzt.

Um die Leistungsfähigkeit des entwickelten LVF-Spektrometers im Vergleich zum Laborstandard FTIR besser einordnen zu können, wurde die Detektierbarkeit signifikanter Ölzustandsparameter der drei Modellöle Texaco Meropa 320, Optimol Optigear Synth A 320 und Mobil Mobilgear SHC XMP 320 aus LVF-Spektren bestimmt und den entsprechenden Ergebnissen eines FTIR-Laborgeräts gegenübergestellt. Die verwendeten Datensätze umfassen dabei jeweils 50 real gealterte Proben und sind normalverteilt über den gesamten Alterungsverlauf der Öle. Wiederum wird eine ideale Kombination und Parametrierung der Datenvorverarbeitungsmethoden und der verwendeten Multivariaten Regressionsmethoden durchgeführt. Ein Vergleich des entwickelten LVF-Spektrometers mit dem Laborstandard FTIR zeigt eine deutlich vom Öltyp abhängige Diskrepanz in den Detektionsleistungen. So verringert sich durch Einsatz des LVF-

Spektrometers bei den Modellölen Texaco Meropa 320 und Optimol Optigear Synth A 320 das Bestimmtheitsmaß der signifikanten Ölzustandsparameter um durchschnittlich 9 %. Beim Öltyp Mobil Mobilgear SHC XMP 320 wird jedoch im Durchschnitt eine leichte, vermutlich auf Rauscheffekte zurückzuführende Steigerung um 2 % erreicht. Aufgrund der erzielten hohen Modellgüten kann dem entwickelten LVF-Spektrometer in jedem Fall eine ausreichende Genauigkeit bei der Detektion von Alterungsprozessen in Windgetriebeölen bescheinigt werden und ist in dieser Hinsicht FTIR-Spektrometern nur geringfügig unterlegen.

Um die im realen Einsatz auftretenden Störgrößen, hervorgerufen durch die Umwelteinflüsse Vibration, Umgebungs- und Öltemperatur minimieren zu können wurden deren Einflüsse auf die Güte der Zielgrößenbestimmung untersucht. Während ausführlicher Prüfstandstests erwies sich das entwickelte LVF-Spektrometer als zuverlässig und für den Langzeiteinsatz geeignet. Eine identifizierte Schwachstelle ist jedoch die Anfälligkeit gegen Vibrationen, speziell im niederfrequenten Bereich. Dieses Problem kann aber durch den Einsatz von Schwingungsdämpfern reduziert und mit einem angepassten Detektordesign gelöst werden. Trotz einer Temperaturstabilisierung sind starke Schwankungen der Öltemperatur möglich. Der letzte Teil der Arbeit behandelt die Korrektur nichtlinearer Temperatureffekte in IR-Spektren durch den CPDS-Algorithmus, dessen Anwendung auf diese Problemstellung zu einer signifikanten Reduzierung des temperaturinduzierten Messfehlers führt.

Weiterhin wurde durch die Entwicklung einer realitätsnahen künstlichen Ölalterungsvorrichtung die Möglichkeit geschaffen den Ölzustandssensor auch für neue, oder nicht in Datenbanken abgebildete Öltypen zu kalibrieren und den Alterungsverlauf dabei zeitlich hochaufgelöst mittels des entwickelten LVF-Spektrometers zu erfassen. Alle im Vorfeld der Entwicklung gesteckten Ziele konnten somit erreicht werden. Der entwickelte IR-Ölzustandssensor kann universell eingesetzt werden und ermittelt den Ölzustand zuverlässig auf Basis chemischer Alterungsprozesse, messbar im IR-Spektrum. Eine multiparameter-basierte Ölzustandsbewertung erhöht dabei die Aussagekraft der Ergebnisse und liefert bereits aus Laboranalysen bekannte Ölzustandsparameter, was bis dahin im Bereich der Ölzustandssensorik noch nicht erreicht wurde.

Eine Fortsetzung der vorgestellten Arbeit ist in der weiteren Verbesserung des LVF-Spektrometers zu sehen. Insbesondere eine Steigerung des SNR, durch die Neuentwicklung eines modernen mixed-signal ASIC und eine weitere Verbesserung der spektralen Auflösung durch den Einsatz eines statischen Fourier-Transform Spektralapparats erscheinen geeignet für weitere Forschungsvorhaben. Neben dem Einsatz als Ölzustandssensor bildet das entwickelte LVF-Spek-

7 Zusammenfassung und Ausblick

trometer die Grundlage für viele weitere Applikationen, wovon speziell der Einsatz in der Medizintechnik eine vielversprechende Perspektive darstellt. Durch die geringe Baugröße, das robuste Spektrometerdesign ohne bewegte Teile und das erzielbare Preisniveau öffnen sich viele neue Anwendungsfelder.

Abkürzungsverzeichnis

AES	Atom-Emissions-Spektroskopie
AGMA	American Gear Manufacturers Association
AMTIR	amorphous material transmitting infrared radiation
AOTF	Acousto-optical tunable filter
ASTM	American Society for Testing and Materials
ASIC	Application specific integrated circuit
ATR	Attenuated total reflection
AW	Antiwear
AWD	Acoustic Wave Device
CAD	Computer-aided design
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CPDS	Continous-piecewise-direct-standardisation
cSt	Centistokes ($1 \text{ mm}^2/\text{s}$)
DIN	Deutsche Institut für Normung
DLaTGS	Deuteriertes L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat
DLC	Diamond-like-carbon
DMA-FIFO	Direct Memory Access-First In-First Out
DVV	Datenvorverarbeitung
EMSC	Extended multiplicative scatter correction
EO	Ethylenoxid
EP	Extreme pressure
FFT	Fast Fourier-Transformation
FP	Fabry-P'erot
FPF	Fabry-P'erot-Filter
FPGA	Field Programmable Gate Array
FSR	Free spectral range
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
FTNIR	Fourier-Transform-Nah-Infrarot
FWHM	Full-Width at Half Maximum
GA	Genetischer Algorithmus, engl. genetic algorithm
Ge	Germanium
HWB	Halbwertsbreite
ICP	Inductive Coupled Plasma
ILS	Instrument line shape
InGaAs	Indium-Gallium-Arsenid
IR	Infrarot
ISO	Internationale Organisation für Normung
IWES	(Institut für Windenergiesysteme
JFET	Sperrschicht-Feldeffekttransistor, engl. junction-fet
KNN	künstliches neuronales Netzwerk, engl. artificial neural network
KOH	Kaliumhydroxid

LED	Light Emitting Diode
LVF	Linear Variabler Filter
LVOF	Linear variable optical filter
MEMS	Micro-Electro-Mechanical Systems
MIR	Mittlerer-Infrarotbereich
MIRÖS	Miniaturisierter Infrarot Öl-Sensor
MLR	Multiple Lineare Regression
MSC	Multiplicative scatter correction
NA	Numerische Apertur
NAC	Nanoamorphe Kohlenstoffschichten, engl. nano amorphous carbon
ND	Nicht-Dispersiv, engl. non-dispersive
NEP	noise equivalent power
NIPALS	Nonlinear Iterative Partial Least Squares
NIR	Nah-Infrarotbereich
NMR	Kernspinresonanz, engl. Nuclear Magnetic Resonance
NZ	Neutralisationszahl
OBPV	Optimale Bandpassverteilung
OCP	Olefinpolymer
OP	Optically pumped
OPA	Optische Partikelanalyse
PAG	Polyalkylenglykol
PAO	Polyalphaolefin
PC	Hauptkomponente, engl. Principal Component
PCA	Hauptkomponentenanalyse, engl. Principal Component Analysis
PCR	Hauptkomponentenregression, engl. Principal Component Regression
PDS	Piecewise direct standardization
PLS	Partial Least Square Regression
PMA	Polymethacrylat
PO	Propylenoxid
PP	Peak-to-Peak
ppm	Parts Per Million (10^{-6})
PQ	Particle Quantifier
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
RMS	Root-Mean-Square
RMSE	Mittlerer Fehler, engl. Root Mean Square Error
RPVOT	Rotating Pressure Vessel Oxidation Stability Test
RULER	Remaining Useful Lifetime
RT	Real-time
RTP	Real-time-processor
sbRIO	single board RIO
SCADA	Supervisory Control and Data Acquisition
SE	Standardfehler der Kalibrierung, engl. Standard Error
SG	Savitzky-Golay
Si	Silizium

Abkürzungsverzeichnis

SNR	Signal-Rausch-Verhältnis, engl. signal-to-noise ratio
SNV	Standard normal variate
TAN	Neutralisationszahl, engl. Total Acid Number
TBN	Total Base Number
TCP	Tricresylphosphat
TOST	Turbineoil Oxidation Stability Test
TU	Technische Universität
UV	Ultravioletter Wellenlängenbereich
VIS	Sichtbarer Wellenlängenbereich, engl. visible
WEA	Windenergieanlage
WMEP	Wissenschaftliches Mess- und Evaluierungsprogramm
ZnSe	Zinkselenid

Literaturverzeichnis

Verwendete Literatur

- [1] R. Leardi und A. Lupianez Gonzalez, "Genetic algorithms applied to feature selection in PLS regression: how and when to use them," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 41, no. 2, pp. 195–207, 1998.
- [2] T. Naes und T. Isaksson, "Selection of Samples for Calibration in Near-Infrared Spectroscopy. Part I: General Principles Illustrated by Example," *Applied Spectroscopy*, vol. 43, no. 2, pp. 328–335, 1989.
- [3] G. Minas, R. F. Wolffenbuttel, und J. H. Correia, "An array of highly selective Fabry-Pérot optical channels for biological fluid analysis by optical absorption using a white light source for illumination," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 8, no. 3, pp. 272–278, 2006.
- [4] M. Zakharich, I. Zaitsev, V. Komar, F. Nikonovich, M. Ryzhkov, und I. Skorniyakov, "Analysis of Transformer Oil Using IR Analyzers," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 68, no. 1, pp. 61–65, 2001.
- [5] P. Griffiths und J. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, Wiley-Interscience, vol. 171, 2007.
- [6] A. Sinha, P. S. Mukherjee, und A. De, "Assessment of useful life of lubricants using artificial neural network," *Industrial Lubrication and Tribology*, vol. 52, no. 3, pp. 105–109, 2000.
- [7] J. Kasberger und J. Jakoby, "Design of a novel fully integrated IR-absorption sensor system," in *IEEE Sensors 2007 Conference*. IEEE, pp. 515–518, 2007.
- [8] S. Faulstich, L. Phillip, B. Hahn, und D. Callies, "Windenergie Report Deutschland 2009 - Offshore," Fraunhofer IWES, 2009.
- [9] J. Duchowski und H. Mannebach, "A Novel Approach to Predictive Maintenance: A Portable, Multi-Component MEMS Sensor for On-Line Monitoring of Fluid Condition in Hydraulic and Lubricating Systems," *Tribology Transactions*, vol. 49, no. 4, pp. 545–553, 2006.

- [10] C. Crabtree, "Survey of Commercially Available Condition Monitoring Systems for Wind Turbines," Supergen Wind Energy Technologies Consortium and Durham University School of Engineering and Computing Sciences, 2010.
- [11] I. Botev, "A new conception of Bouguer-Lambert-Beer's law," *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, vol. 297, no. 5, pp. 419–419, 1979.
- [12] R. Krethe, "Ein praxisorientiertes Modell des Ölalterungsprozesses," *Oil-doc Ölsensor Symposium 2011*, Brannenburg, 2011.
- [13] W. J. Bartz, *Getriebeschmierung, Handbuch der Tribologie und Schmierungstechnik*, 5te Auflage, Expert Verlag, 1989.
- [14] E. R. Blout und R. C. Mellors, "Infrared Spectra of Tissues," *Science*, vol. 110, p. 137, 1949.
- [15] S. Paul, W. Legner, A. Krenkow, G. Müller, T. Lemettais, F. Pradat, und D. Hertens, "Chemical Contamination Sensor for Phosphate Ester Hydraulic Fluids," *International Journal of Aerospace Engineering*, vol. 2010, pp. 1–10, 2010.
- [16] A. Fülöp und J. Hancsók, "Comparison of calibration models based on near infrared spectroscopy data for the determination of plant oil properties," *Chemical Engineering*, vol. 17, p. 445, 2009.
- [17] L. Ngo Phong, "A wavelength detector for monochromatic light beams," *Review of Scientific Instruments*, vol. 5, no. 8, p. 55, 1996.
- [18] K. Kudlaty, "Attenuated Total Reflection technique for on-line oil monitoring by means of a FTIR fiber-optic probe," Dissertation, Technische Universität München, 2004.
- [19] O. Schmidt, "Integration of chip-size wavelength detectors into optical sensing systems," Freidrich-Alexander-Universität Erlangen Nürnberg, Dissertation, 2007.
- [20] Fraunhofer IPM, "Zustand technischer Schmierstoffe online erfassen Ölsensor," 2006.
- [21] P. a. Gorry, "General least-squares smoothing and differentiation by the convolution (Savitzky-Golay) method," *Analytical Chemistry*, vol. 62, no. 6, pp. 570–573, 1990.
- [22] J. Chalmers und P. Griffiths, *Handbook of vibrational spectroscopy*, Wiley-VCH, 2001.

- [23] G. E. Newell, "Oil analysis cost-effective machine condition monitoring technique," *Industrial Lubrication and Tribology*, vol. 51, no. 3, pp. 119–124, 1999.
- [24] J. Giebhardt und B. Hahn, "Requirements for Condition Based Operation and Maintenance in Offshore Wind Farms," *Institut für Solare Energiversorgungstechnik e.V. (ISET)*, 2007.
- [25] A. Ksendzov, "Wedge filters for spectral imaging in the near-IR using metal grids," *Proceedings of SPIE*, vol. 3354, no. March 1998, pp. 159–167, 1998.
- [26] C. Connolly, "Feature NIR spectroscopy for foodstuff monitoring," *Sensor Review*, vol. 3, pp. 192–194, 2005.
- [27] A. M. Mika, "Linear-wedge spectrometer," in *Proceedings of SPIE*, vol. 1298, pp. 127–131, 1990.
- [28] ASTM, "ASTM D7624 - 10 Standard Test Method for Condition Monitoring of Nitration in In-Service Petroleum and Hydrocarbon-Based Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry," 2012.
- [29] F. Wülfert, W. T. Kok, und A. K. Smilde, "Influence of Temperature on Vibrational Spectra and Consequences for the Predictive Ability of Multivariate Models," *Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 9, pp. 1761–1767, 1998.
- [30] S. Paul, W. Legner, A. Hackner, V. Baumbach, und G. Müller, "Multi-Parameter Monitoring System für Hydraulische Flüssigkeiten," *Technisches Messen*, vol. 78, no. 5, pp. 260–267, 2011.
- [31] L. Du, J. Zhe, J. Carletta, R. Veillette, und F. Choy, "Real-time monitoring of wear debris in lubrication oil using a microfluidic inductive Coulter counting device," *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 9, no. 6, pp. 1241–1245, 2010.
- [32] T. Meindorf und C. Riedel, "Online Oil Condition Monitoring-Quo Vadis? Current and Future Trends in Online Oil Condition Monitoring of Hydraulic Fluids and Lubricants," in *Proceedings of the national conference on fluid power*, vol. 51, 2008.
- [33] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, und A. W. Koch, "Suitability of tunable Fabry-Perot spectrometers for condition monitoring purposes of gear oils in offshore wind turbines," in *Proceedings of 12th International Conference on Infra-*

- red Sensors & Systems*, Herausgeber: AMA Fachverband für Sensorik e.V., 2011.
- [34] H. Swierenga, "Robust multivariate calibration models in vibrational spectroscopic applications," Katholische Universität Nijmegen, Dissertation, 2000.
- [35] S. Campen, J. Green, G. Lamb, und H. Spikes, "Friction modifier additives," in *Proceedings of 18th International Colloquium Tribology - Industrial and Automotive Lubrication*, Stuttgart/Ostfildern, 2012.
- [36] K. Kudlaty, A. Purde, und A. W. Koch, "Development of an Infrared Sensor for On-line Analysis of Lubricant Deterioration," in *2nd IEEE International Conference on Sensors, New York*, vol. 12, pp. 903–908, 2003.
- [37] J. Gegner, U. Kuipers, und M. Mauntz, "Ölsensorsystem zur Echtzeit-Zustandsüberwachung von technischen Anlagen und Maschinen," *tm - Technisches Messen*, vol. 77, no. 05, pp. 283–292, 2010.
- [38] D. Morelli, *Interference Filter Handbook*, JDS Uniphase Corporation, 2. Auflage, 2006.
- [39] E. Becker, "Wear monitoring in oil-lubricated machines," *Oildoc Ölsensor Symposium 2011*, Brannenburg, 2011.
- [40] O. Schmidt, P. Kiesel, S. Mohta, und N. Johnson, "Resolving pm wavelength shifts in optical sensing," *Applied Physics B*, vol. 86, no. 4, pp. 593–600, 2006.
- [41] P. Kiesel, O. Schmidt, S. Mohta, N. Johnson, und S. Malzer, "Compact, low-cost, and high-resolution interrogation unit for optical sensors," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 20, p. 201113, 2006.
- [42] J. Reintjes, R. Mahon, M. Duncan, L. L. Tankersley, A. Schultz, V. C. Chen, P. L. Howard, S. Raghaven, und N. Gupty, "Advances in optical oil debris monitoring technology," Defense Technical Information Center, 1996.
- [43] ASTM, "ASTM E2412 - 10 Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry," 2012.
- [44] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, O. Simsek, und A. W. Koch, "Miniaturisierter IR-Öl-Sensor (MIRÖS)," in *Tagungsband XXV. Messtechnisches Symposium des Arbeitskreises der Hochschullehrer für Messtechnik e.V.*, Karlsruhe, 2011.

- [45] G. Minas, R. F. Wolffenbittel, und J. H. Correia, "A lab-on-a-chip for spectrophotometric analysis of biological fluids." *Lab on a chip*, vol. 5, no. 11, pp. 1303–9, 2005.
- [46] D. L. Woernley, "Infrared absorption curves for normal and neoplastic tissues and related biological substances," *Cancer Research*, no. 12, pp. 516–523, 1952.
- [47] H. Chung und M.-S. Ku, "Near-infrared spectroscopy for on-line monitoring of lube base oil processes." *Applied spectroscopy*, vol. 57, no. 5, pp. 545–50, 2003.
- [48] A. R. Chowdhury und K. R. Murali, "Compact hyperspectral imager with selectable bands," *Proceedings of SPIE*, vol. 6405, pp. 64 050U–64 050U–8, 2006.
- [49] D. Wooton, W. Consulting, M. Barnes, und N. Corporation, "Molecular Spectroscopy - A Precision Lubrication Tool ?" *Machinery Lubrication*, pp. 1–8, 2011.
- [50] A. Emadi, H. Wu, S. Grabarnik, G. De Graaf, und R. Wolffenbittel, "IC-compatible fabrication of linear variable optical filters for microspectrometer," *Procedia Chemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 1143–1146, 2009.
- [51] S. Martin, H. Clémenton, K. Defren, und R. Manz, *Filtration, Druckflüssigkeit und Reinheitsgrad in der Fluidtechnik*, zweite auf ed. Expert Verlag, 2002.
- [52] H. Abdi, "Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression)," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, vol. 2, no. 1, pp. 97–106, 2010.
- [53] A. Agoston, C. Oetsch, J. Zhuravleva, und B. Jakoby, "An IR-absorption sensor system for the determination of engine oil deterioration," *Proceedings of IEEE Sensors*, pp. 463–466, 2004.
- [54] E. Ivanov, "Static Fourier transform spectroscopy with enhanced resolving power," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 2, p. 519, 2000.
- [55] K. Dadhe, "Nonlinear Calibration for Near-Infrared Spectroscopy," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 27, no. 9, pp. 946–950, 2004.
- [56] L. J. Gauckler und K. Conder, "Skript zur Vorlesung Ceramics II," *ETH Zürich*, pp. 287, 2011.

- [57] A. Savitzky und M. Golay, "Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures." *Analytical chemistry*, vol. 36, no. 8, pp. 1627–1639, 1964.
- [58] ASTM, "ASTM D2270 - 10e1 Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40°C and 100°C.", 2010.
- [59] R. Balabin, R. Safieva, und E. Lomakina, "Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 88, no. 2, pp. 183–188, Sep. 2007.
- [60] D. Pirro und A. Wessol, *Lubrication fundamentals*, 2. Ausgabe, Marcel Dekker Inc., 2001.
- [61] DIN, "DIN 51451 Prüfung von Mineralölerzeugnissen und verwandten Produkten – Infrarotspektrometrische Analyse – Allgemeine Arbeitsgrundlagen," 2004.
- [62] R. Leardi, "Application of genetic algorithm-PLS for feature selection in spectral data sets," *Journal of Chemometrics*, vol. 14, no. 5-6, pp. 643–655, 2000.
- [63] J. W. Cooley und J. W. Tukey, "An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series," *Mathematics of Computation*, vol. 19, pp. 297–301, 1965.
- [64] ASTM, "ASTM D664 - 11a Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration," 2011.
- [65] S. Faulstich, B. Hahn, H. Jung, und K. Rafik, "Appropriate failure statistics and reliability characteristics," in *Proceedings of European Wind Energy Conference (EWEC 2008)*, 2008.
- [66] R. Krethe, "Oil Condition Monitoring - Online, Onsite or Lab analysis?" *Proceedings of Oildoc, Rosenheim 2011*.
- [67] H. Günzler und H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, 4. Auflage, 2003.
- [68] Oildoc GmbH, "Schmierstoffe und Ölanalysen für Windkraftanlagen," Schulungsunterlagen, 2009.
- [69] R. Passerini, "Room temperature spectrometry in the MIR range," *Proceedings of SPIE*, vol. 5251, pp. 89–96, 2004.

- [70] P. Abikshyeet, V. Ramesh, und N. Oza, "Glucose estimation in the salivary secretion of diabetes mellitus patients." *Diabetes, metabolic syndrome and obesity : targets and therapy*, vol. 5, pp. 149–54, 2012.
- [71] M. Everson, "New opportunities in automotive tribology," *Tribology Letters*, vol. 5, no. 1, pp. 1–12, 1998.
- [72] A. Barth und P. I. Haris, *Biological and biomedical infrared spectroscopy*, IOS Press BV, 2009.
- [73] D. Wooton und D. Hillgoss, "Introduction to In-Service Lubricant Analysis," *Proceedings of Oildoc, Rosenheim 2011*, 2011.
- [74] S. Faulstich, M. Durstewitz, B. Hahn, K. Knorr, und K. Rohrig, "Windenergie Report Deutschland 2008," *Institut für solare Energieversorgungstechnik (Hrsg.), Kassel*, 2008.
- [75] J. L. Pezzaniti, T. W. Jeng, L. McDowell, und G. M. Oosta, "Preliminary investigation of near-infrared spectroscopic measurements of urea, creatinine, glucose, protein, and ketone in urine." *Clinical biochemistry*, vol. 34, no. 3, pp. 239–46, 2001.
- [76] H. Heise, G. Voigt, P. Lampen, L. Küpper, S. Rudloff, und G. Werner, "Multivariate calibration for the determination of analytes in urine using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 55, no. 4, pp. 434–443, 2001.
- [77] T. Naes und T. Isaksson, "Selection of Samples for Calibration in Near-Infrared Spectroscopy. Part I: General Principles Illustrated by Example," *Applied Spectroscopy*, vol. 43, no. 2, pp. 328–335, 1989.
- [78] R. Mortier, M. Fox, und S. Orszulik, *Chemistry and technology of lubricants*, 3. Auflage, Springer Science+Business Media, 2010.
- [79] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, F. Jülich, O. Simsek, und A. W. Koch, "Viscosity measurement of synthetic oils by means of laser induced fluorescence," *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*, vol. 5, no. 11, pp. 1162 – 1165, 2011.
- [80] S. Lunt und M. Winkler, "Latest Developments in Online Oil Condition Monitoring Sensors," *Proceedings of Oildoc, Rosenheim 2011*, 2011.
- [81] P. Weismann, "Online Ölsensoren - ein Überblick," in *Oildoc Ölsensor Symposium 2011*, November 2011, Brannenburg, 2011.

- [82] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, F. Jülich, O. Simsek, und A. W. Koch, "Viscosity Measurement of Synthetic Oils by Means of Laser Induced Fluorescence," in *2nd International Student Workshop on Laser Applications 2011 - ISWLA'11*, Bran, Romania, 2011.
- [83] DIN, "DIN 5453 Prüfung von Schmierstoffen – Bestimmung der Oxidation und Nitration von gebrauchten Motorenölen – Infrarotspektrometrisches Verfahren," 2004.
- [84] ASTM, "ASTM D7412 - 09 Standard Test Method for Condition Monitoring of Phosphate Antiwear Additives in In-Service Petroleum and Hydrocarbon Based Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry," 2009.
- [85] DIN, "DIN 51519 Schmierstoffe - ISO - Viskositätsklassifizierung für flüssige Industrie-Schmierstoffe," 1998.
- [86] F. Illsley, Rolf, J. Thelen Alfred, und J. H. Apfel, "Circular variable filter," *US Patent 3,442,572*, 1969.
- [87] D. a. Scott, D. E. Renaud, S. Krishnasamy, P. Meriç, N. Buduneli, S. Cetinkalp, und K.-Z. Liu, "Diabetes-related molecular signatures in infrared spectra of human saliva." *Diabetology & metabolic syndrome*, vol. 2, p. 48, 2010.
- [88] T. Isaksson und T. Naes, "Selection of samples for calibration in near-infrared spectroscopy. Part II: Selection based on spectral measurements," *Applied Spectroscopy*, vol. 44, no. 7, pp. 1152–1158, 1990.
- [89] R. Möllendorf, "Das Leistungspotential biogener Schmierstoffe in Windkraftanlagen," Dissertation, RWTH-Aachen, 2010.
- [90] M. Fassbinder, "SQS - Schmierstoff Qualitäts Sensor," in *Oildoc Ölsensor Symposium 2011*, Brannenburg, 2011.
- [91] P. Muralt, "Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films," *Reports on Progress in Physics*, vol. 64, pp. 1339–1388, 2001.
- [92] H. H. Eysel, M. Jackson, A. Nikulin, R. L. Somorjai, G. T. D. Thomson, and H. H. Mantsch, "A Novel Diagnostic Test for Arthritis : Multivariate Analysis of Infrared Spectra of Synovial Fluid," *Biospectroscopy*, vol. 3, no. 2, pp. 161–167, 1997.
- [93] M. Holzki, L. Ben Mohammadi, und T. Klotzbücher, "A longitudinally vibrating pin sensor based on magnetostrictive excitation and readout for oil viscosity monitoring," *Proceedings of Oildoc, Rosenheim 2011*, 2011.

- [94] H. Bloch, *Practical Lubrication For Industrial Facilities*, 2. Auflage, C. Press, 2009.
- [95] M. Min und W. Lee, "Hyperspectral Nitrogen Sensing System for Citrus," *ASAE Annual Meeting*, 2005.
- [96] A. Emadi, H. Wu, S. Grabarnik, G. De Graaf, K. Hedsten, P. Enoksson, J. Correia, und R. Wolffenbuttel, "Fabrication and characterization of IC-Compatible Linear Variable Optical Filters with application in a micro-spectrometer," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 162, no. 2, pp. 400–405, 2010.
- [97] S. Kizhayev, N. Zotova, S. Molchanov, B. Pushnyi, und Y. Yakovlev, "Powerful InAsSbP/InAsSb light emitting diodes grown by MOVPE," *Journal of crystal growth*, vol. 248, pp. 296–300, 2003.
- [98] J. Coates, "New Microspectrometers: Building on the Principle That Simple Is Beautiful," *Spectroscopy*, vol. 15, no. 12, pp. 21–27, 2000.
- [99] A. Agoston, C. Schneidhofer, N. Dörr, und B. Jakoby, "A concept of an infrared sensor system for oil condition monitoring," *E&I Elektrotechnik und Informationstechnik*, vol. 125, no. 3, pp. 71–75, Mar. 2008.
- [100] K. Kudlaty, A. Purde, und A. W. Koch, "Development of an Infrared Sensor for On-line Analysis of Lubricant Deterioration," in *2nd IEEE International Conference on Sensors, New York*, vol. 12, 2003, pp. 903–908.
- [101] A. Yoshihara, "Construction of a Vernier Tandem (3+ 3)-Pass Brillouin Spectrometer and its Application to Surface Acoustic Wave Study in Metallic Multilayer Films," *Jpn. J. Appl. Phys. Vol*, vol. 33, pp. 3100–3109, 1994.
- [102] J. Fitch, "Ten Hot Lubrication Trends," *Machinery Lubrication*, pp. 10–12, 2008.
- [103] J. Kuntner und R. Chabicovsky, "Oil condition monitoring using a thermal conductivity sensor," *Proc. GMe Forum Vienna*, 2005.
- [104] A. Grill, "Diamond-like carbon : state of the art," *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 428–434, 1998.
- [105] B. Wilson, N. Hansen, C. Shepard, T. Peters, und F. Greitzer, "Development of a modular in-situ oil analysis prognostic system," in *International Society of Logistics (SOLE) Symposium*, no. 1, pp. 1–6, 1999.

- [106] Y. Farge, M. Lambert, und R. Smoluchowsky, "Dependency of spatial characteristics in circular variable filters on monochromator entrance slit width," *Solid-State Communication*, vol. 4, no. 7, p. 333, 1966.
- [107] S. Pellicori und A. Mika, "Wedge-filter spectrometer," *US Patent 4,957,371* 1987.
- [108] A. Agoston, C. Ötsch, und B. Jakoby, "Viscosity sensors for engine oil condition monitoring" Application and interpretation of results," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 121, no. 2, pp. 327–332, 2005.
- [109] DIN, "DIN5031 Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik," 2011.
- [110] T. Klaus, C. Vollmer, K. Werner, H. Lehmann, und K. Müschen, "Energieziel 2050: 100% Strom aus erneuerbaren Quellen," *Bundesumweltamt – Vorabdruck zur Bundespressekonferenz am 7. Juli 2010*, 2010.
- [111] N. Gat, "Spectrometer apparatus," *US Patent 5,166,755*, 1992.
- [112] W. Herschel, "Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 90, pp. 284–292, 1800.
- [113] H. M. Heise, R. Marbach, G. Janatsch, und J. D. Kruse-Jarres, "Multivariate determination of glucose in whole blood by attenuated total reflection infrared spectroscopy." *Analytical chemistry*, vol. 61, no. 18, pp. 2009–15, 1989.
- [114] E. K. Lauridsen und N. Abrahmsen, "The history of astatic magnet systems and suspensions," *Centaurus*, vol. 40, pp. 135–169, 1998.
- [115] A. Daniels, "Filed guide to infrared systems," *SPIE Field Guides Volume FG09*, SPIE Press, 2007.
- [116] J. H. Apfel, "Circularly Wedged Optical Coatings. II. Experimental," *Applied Optics*, vol. 4, no. 8, pp. 983–985, 1965.
- [117] F. G. Nogueira, "Development of an Infrared Absorption Spectroscope Based on Linear Variable Filters," *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, no. 8, pp. 89–1190, 2007.
- [118] ASTM, "ASTM D445 - 12 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)," 2012.

- [119] A. Fuchs, "Online-überwachung von Schmierfetten in Wälzlagern," *Konstruktion*, no. 6, pp. 28–31, 2010.
- [120] P. Wilks, "Process monitoring: moving from the laboratory to the line," *Spectroscopy*, vol. 19, no. 9, pp. 24–33, 2004.
- [121] W. Lu, "Condition monitoring and fault diagnostics of wind turbines," in *2010 Prognostics & System Health Management Conference*, Macau, 2010.
- [122] J. Terradillos, J. I. Ciria, und J. Ameye, "The importance of understanding degradation regimes on wind turbine gear oils," *Proceedings of Oildoc, Rosenheim 2011*, 2011.
- [123] S. Lindsay, M. Anderson, und J. Sandercock, "Construction and alignment of a high performance multipass vernier tandem Fabry-Pérot interferometer," *Review of Scientific Instruments*, vol. 52, no. 10, pp. 1478–1486, 2009.
- [124] W. Wang, "An enhanced diagnostic system for gear system monitoring." *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics. Part B, Cybernetics : a publication of the IEEE Systems, Man, and Cybernetics Society*, vol. 38, no. 1, pp. 102–12, 2008.
- [125] S. Rajagopalan, T. G. Habetler, R. G. Harley, T. Sebastian, and B. Lequesne, "Current / Voltage-Based Detection of Faults in Gears Coupled to Electric Motors," *Society*, vol. 42, no. 6, pp. 1412–1420, 2006.
- [126] A. Beer, "Bestimmung der Absorption des roten Lichts in farbigen Flüssigkeiten," *Annalen der Physik*, vol. 162, no. 5, pp. 78–88, 1852.
- [127] DIN, "DIN 51452 Bestimmung des Rußgehaltes in gebrauchten Dieselmotorenölen," 1994.
- [128] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, O. Simsek, und A. W. Koch, "Linear variable filter based oil condition monitoring systems for offshore wind turbines," in *Proceedings of SPIE 8105*, p. 81050D, 2011.
- [129] S. Porter, "A brief guide to pyroelectric detectors," *Ferroelectrics*, vol. 33, no. 1, pp. 193–206, 1981.
- [130] W. Coblenz, "Early history of infrared spectroradiometry." *The Scientific monthly*, vol. 68, no. 2, pp. 102–107, 1949.
- [131] M. Beer, "Entwicklung eines chemometrischen Modells zur Ölalterungsprädiktion in Matlab," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2011.

- [132] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, M. Schardt, und A. W. Koch, "Gear oil condition monitoring for offshore wind turbines using band limited low resolution spectra," in *Proceedings of Oildoc 2011*, 2011.
- [133] A. Bustillo, A. Villar, und E. Gorritxategi, "Using Ensembles of Regression Trees to Monitor Lubricating Oil Quality," pp. 199–206, 2011.
- [134] T. Fischer, "Oil Condition Monitoring based on Chemometric Evaluation of FTIR-Spectra," in *Proceedings of Oildoc, Rosenheim 2011*.
- [135] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [136] ASTM, "ASTM D7669 - 11 Standard Guide for Practical Lubricant Condition Data Trend Analysis," 2011.
- [137] W. J. Bartz, *Einführung in die Tribologie und Schmierungstechnik*, Expert Verlag, 2010.
- [138] T. Mang und W. Dresel, *Lubricants and Lubrication*, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [139] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, und A. W. Koch, "Miniaturisierte Infrarot-Spektrometer zur Ölzustandsüberwachung in Offshore-Windkraftgetrieben," *Technisches Messen*, vol. 79, no. 1, pp. 1–8, 2012.
- [140] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, und A. W. Koch, "Limits of IR-spectrometers based on linear variable filters and detector arrays," in *Proceedings of SPIE 7767*, vol. 7767, p. 77670L, 2010.
- [141] B. Martin, "Etude et réalisation d'un spectromètre compact en optique intégrée sur verre," *Institut National Polytechnique de Grenoble*, Dissertation, 2009.
- [142] Y.-J. Kim, S. Hahn, und G. Yoon, "Determination of glucose in whole blood samples by mid-infrared spectroscopy." *Applied optics*, vol. 42, no. 4, pp. 745–9, 2003.
- [143] N. Neumann, "Tunable infrared detector with integrated micromachined Fabry-Perot filter," *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS and MOEMS*, vol. 7, no. 2, p. 021004, 2008.
- [144] P. Tavner, "Review of condition monitoring of rotating electrical machines," *Electric Power Applications, IET*, vol. 2, no. 4, pp. 215–247, 2008.

- [145] S. Reid-Peters und R. Mohan, "A comparison of high performance base stocks," in *Proceedings of 18th International Colloquium Tribology - Industrial and Automotive Lubrication*, Stuttgart/Ostfildern, 2012.
- [146] F. Herholdt, "Die Online-Überwachung des Wassergehaltes in Schmier- und Hydraulikölen durch Infrarot-Sensoren," *Oildoc Ölsensor Symposium 2011*, Brannenburg, 2011.
- [147] P. Endisch, "Messsystem zur Ölzustandsüberwachung mittels Infrarotspektroskopie," Dissertation, Technische Universität München, 2011.
- [148] O. E. de Noord, "Multivariate calibration standardization," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 25, no. 2, pp. 85–97, 1994.
- [149] T. Bley und A. Schütze, "A Multichannel IR Sensor System for Condition Monitoring of Technical Fluids," in *Proceedings of 12th International Conference on Infrared Sensors & Systems*. Herausgeber: AMA Fachverband für Sensorik e.V., pp. 88–93, 2010.
- [150] L. B. Mohammadi, T. Klotzbücher, und M. Holzki, "A compact design of a multi parameter infrared sensor system for oil condition monitoring," in *Proceedings of Oildoc, Rosenheim 2011*, 2011.
- [151] A. D. Stuart, S. M. Trotman, K. J. Doolan, und P. M. Fredericks, "Spectroscopic Measurement of Used Lubricating Oil Quality," *Applied Spectroscopy*, vol. 43, no. 1, pp. 55–60, Jan. 1989.
- [152] A. Thelen, "Circularly Wedged Optical Coatings. I. Theory," *Applied Optics*, vol. 4, no. 8, pp. 977–982, 1965.
- [153] J. Wöllenstein, S. Hartwig, und A. Eberhardt, "A compact optical multichannel system for ethylene monitoring," *Microsystem Technologie*, vol. 14, pp. 637–644, 2008.
- [154] P. Mazal, "Current possibilities of AE method application in selected areas of industrial practice," in *The 10th International Conference of the Slovenian Society for Non-Destructive Testing application of Contemporary Non-Destructive Testing in Engineering*, Ljubljana, Slovenia, pp. 285–295, 2009.
- [155] L. Ben Mohammadi, F. Kullmann, M. Holzki, S. Sigloch, T. Klotzbuecher, J. Spiesen, T. Tommingas, P. Weismann, und G. Kimber, "A low cost mid-infrared sensor for on line contamination monitoring of lubricating oils in marine engines," *Measurement*, pp. 77 260M–77 260M–12, 2010.

- [156] F. Chau, Y. Du, und G. Zhou, "A micromachined stationary lamellar grating interferometer for Fourier transform spectroscopy," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, p. 025023, 2008.
- [157] N. Gata, S. Subramaniana, S. Rossa, und C. LaBawb, "Thermal infrared imaging spectrometer (TIRIS) status report," *Proc. SPIE*, vol. 3061, no. April, pp. 1–9, 1997.
- [158] K. Kudlaty, "Attenuated Total Reflection technique for on-line oil monitoring by means of a FTIR fiber-optic probe," Dissertation, Technische Universität München, 2004.
- [159] R. M. Cresham und G. E. Totten, *Lubrication & Maintenance of Industrial Machinery*, R. M. Cresham and G. E. Totten, Eds. CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.
- [160] N. I. Agladze und A. J. Sievers, "Miniaturization of holographic Fourier-transform spectrometers." *Applied optics*, vol. 43, no. 36, pp. 6568–79, Dec. 2004.
- [161] K. Kajiwara, T. Uemura, und H. Kishikawa, "Noninvasive measurement of blood glucose concentrations by analysing Fourier transform infrared absorbance spectra through oral mucosa," *Medical and Biological Engineering and Computing*, vol. 31, pp. 17–22, 1993.
- [162] B. Lu, Y. Li, X. Wu, und Z. Yang, "A review of recent advances in wind turbine condition monitoring and fault diagnosis," *Proceedings of Power Electronics and Machines in Wind Applications (PEMWA)*. IEEE, pp. 1–7, 2009.
- [163] J. T. Olesberg, "Optical microsensor for continuous glucose measurements in interstitial fluid," *Proceedings of SPIE*, vol. 6094, pp. 609 403–609 403–10, 2006.
- [164] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, O. Simsek, und A. W. Koch, "Infrared Oil Condition Monitoring Sensors : NIR vs . MIR Choosing the Appropriate Range," in *Proceedings of 18th International Colloquium Tribology - Industrial and Automotive Lubrication*, Stuttgart/Ostfildern, 2012.
- [165] A. Agoston, N. Dorr, und B. Jakoby, "Online Application of Sensors Monitoring Lubricating Oil Properties in Biogas Engines," *2006 5th IEEE Conference on Sensors*, pp. 1099–1102, 2007.
- [166] A. Villar, E. Gorritxategi, S. Fernandez, D. Otaduy, a. Arnaiz, J. I. Ciria, und L. a. Fernandez, "Visible/NIR on-line sensor for marine engine oil

- condition monitoring applying chemometric methods," *Library*, vol. 7726, pp. 77 262F–77 262F–12, 2010.
- [167] D. M. Haaland und E. V. Thomas, "Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information," *Analytical Chemistry*, vol. 60, no. 11, pp. 1193–1202, 1988.
- [168] ASTM, "ASTM D2896 - 11 Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration," 2011.
- [169] J. Green, "The 'walk-off' effect in Fabry-Perot etalons-limitations to 'single-shot' linewidth measurements at longer wavelengths," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 13, p. 1302, 1980.
- [170] W. Petrich, "Unsichtbare Spuren im Blut," *Physik Journal*, vol. 10, no. 12, pp. 35–40, 2011.
- [171] F. Wülfert, W. Kok, O. Denoord, und A. Smilde, "Linear techniques to correct for temperature-induced spectral variation in multivariate calibration," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 51, no. 2, pp. 189–200, 2000.
- [172] L. Janik, S. Forrester, und a. Rawson, "The prediction of soil chemical and physical properties from mid-infrared spectroscopy and combined partial least-squares regression and neural networks (PLS-NN) analysis," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 97, no. 2, pp. 179–188, 2009.
- [173] F. Wülfert, W. Kok, de Noord OE, und A. Smilde, "Correction of temperature-induced spectral variation by continuous piecewise direct standardization," *Analytical chemistry*, vol. 72, no. 7, pp. 1639–44, 2000.
- [174] J. Hildenbrand, C. Peter, F. Lamprecht, a. Kürzinger, F. Naumann, M. Ebert, R. Wehrspohn, J. G. Korvink, und J. Wöllenstein, "Fast transient temperature operating micromachined emitter for mid-infrared optical gas sensing systems: design, fabrication, characterization and optimization," *Microsystem Technologies*, vol. 16, no. 5, pp. 745–754, 2010.
- [175] O. Schulz, G. M, M. Lloyd, und A. Ferber, "Impact of environmental parameters on the emission intensity of micromachined infrared sources," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 121, no. 1, pp. 172–180, 2005.

Eigene Veröffentlichungen

Journals und Konferenzbeiträge

- [176] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, O. Simsek, und A. W. Koch, "Miniaturisierter IR-Öl-Sensor (MIRÖS)," *Tagungsband XXV. Messtechnisches Symposium des Arbeitskreises der Hochschullehrer für Messtechnik e.V.*, Karlsruhe, 2011.
- [177] D. G. Dorigo, B. R. Wiesent, A. C. Pérez Grassi, und A. W. Koch, "Gear-Oil Condition Classification by Means of Support Vector Machine, a first approach," *16. GMA/ITG Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2012*, Nürnberg, 2012.
- [178] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, O. Simsek, und A. W. Koch, "Infrared Oil Condition Monitoring Sensors : NIR vs . MIR Choosing the Appropriate Range," *Proceedings of 18th International Colloquium Tribology - Industrial and Automotive Lubrication*, Stuttgart/Ostfildern, 2012.
- [179] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, und A. W. Koch, "Ölzustandsüberwachung mittels eines miniaturisierten Infrarot-Öl-Sensor MIRÖS," *Oildoc Ölsensor Symposium 2011*, Brannenburg, 2011.
- [180] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, M. Schardt, und A. W. Koch, "Gear oil condition monitoring for offshore wind turbines using band limited low resolution spectra," *Proceedings of Oildoc 2011*, 2011.
- [181] S. G. M. Krämer, B. R. Wiesent, M. S. Müller, F. Puente León, und Y. M. Hernández, "Fusion of a FBG-based health monitoring system for wind turbines with a fiber-optic lightning detection system," *Proceedings of SPIE*, vol. 7004, p. 70040O, 2008.
- [182] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, und A. W. Koch, "Limits of IR-spectrometers based on linear variable filters and detector arrays," *Proceedings of SPIE*, vol. 7767, p. 77670L, 2010.
- [183] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, M. Schardt, und A. W. Koch, "Gear Oil Condition Monitoring for Offshore Wind Turbines," *Machinery Lubrication*, pp. 1–11, 2012.
- [184] D. G. Dorigo, B. R. Wiesent, A. C. Pérez Grassi, O. Simsek, und A. W. Koch, "IR-stimulated Raman spectroscopy for advanced gear-oil analysis," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 14, no. 1, pp. 1–7, 2012.
- [185] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, O. Simsek, und A. W. Koch, "Linear variable filter based oil condition monitoring systems for offshore wind turbines," *Proceedings of SPIE*, vol. 8105, p. 81050D, 2011.

- [186] B. R. Wiesent, T. Bodendorfer, D. G. Dorigo, T. Praxenthaler, J. Guck, und A. W. Koch, "Miniaturisiertes Infrarotspektrometer zur Ölzustandsüberwachung von Windkraftgetrieben basierend auf NI Single-Board RIO-9632," *Virtuelle Instrumente in der Praxis 2011 – Begleitband zum 16. VIP-Kongress*. VDE Verlag GmbH, 2011.
- [187] D.G. Dorigo, B. Wiesent, und O. Simsek, "Fluorescence spectroscopy: a promising tool for gear-oil condition monitoring," *Proceedings of SPIE Photonics Europe 2012*, vol. 8439, pp. 84391B–84391B–10, 2012.
- [188] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, und A. W. Koch, "Miniaturisierte Infrarot-Spektrometer zur Ölzustandsüberwachung in Offshore-Windkraftgetrieben," *Technisches Messen*, vol. 79, no. 1, pp. 1–8, 2012.
- [189] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, F. Jülich, O. Simsek, und A. W. Koch, "Viscosity measurement of synthetic oils by means of laser induced fluorescence," *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*, Vol. 5, no. 11, pp. 1162 – 1165, 2011.
- [190] P. J. Murr, B. R. Wiesent, F. Hirth, und A. W. Koch, "Thin film measurement system for moving objects based on a laterally distributed LVF spectrometer," *Review of Scientific Instruments*, 2012.
- [191] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, F. Jülich, O. Simsek, und A. W. Koch, "Viscosity Measurement of Synthetic Oils by Means of Laser Induced Fluorescence," *2nd International Student Workshop on Laser Applications 2011 - ISWLA'11*, Bran, Romania, 2011.
- [192] B. R. Wiesent, D. G. Dorigo, und A. W. Koch, "Suitability of tunable Fabry-Perot spectrometers for condition monitoring purposes of gear oils in offshore wind turbines," *Proceedings of 12th International Conference on Infrared Sensors & Systems*, Herausgeber: AMA Fachverband für Sensorik e.V., 2011.
- [193] T. Bodendorfer, B. R. Wiesent, M. Thönebe und A. W. Koch "Miniaturisiertes Speckle-Interferometer zur Oberflächenform-Vermessung basierend auf NI Single-Board RIO," *Virtuelle Instrumente in der Praxis 2012 - Mess-, Steuer-, Regel- und Embedded-Systeme - Begleitband zum 17. VIP-Kongress 2012*, Herausgeber: National Instruments, pp. 42-45, 2012.
- [194] D. G. Dorigo, B. R. Wiesent, A. C. Pérez Grassi, O. Simsek, und A. W. Koch, "Klassifikation von Getriebe-Ölen mittels Support Vector Machine, erste Ergebnisse," *Poster im Tagungsband der 16. GMA/ITG Fachtagung „Sensoren und Messsysteme 2012*, Herausgeber: AMA Service GmbH, Wunstorf, Germany, 2012.

Vorträge

- [195] B. R. Wiesent, "Miniaturized MID-IR Spectrometer for Online and On-site Condition Monitoring of Stationary Biogas Engines," *ISCP 2012*, Sinaia, Romania, 2012.
- [196] B. R. Wiesent, "Miniaturized MID-IR Spectrometer for Online Oil Condition Monitoring in Offshore Wind Turbines," *IFPAC Annual Meeting 2012*, Baltimore, MD, USA, 2012.
- [197] B. R. Wiesent, "Ölzustandsüberwachung mittels eines miniaturisierten Infrarot-Öl-Sensor MIRÖS," in *Forschungsvereinigung Antribestechnik - AG Ölsensorik*, Frankfurt, 2011.

Patentanmeldungen

- [198] B. R. Wiesent und D. G. Dorigo, "Messvorrichtung und Verfahren zur spektral auflösenden Messung elektromagnetischer Strahlung," Patentanmeldung DE 10 2011 001 695.3, 2011.
- [199] M. S. Müller, L. Hoffmann, B. R. Wiesent, und A. W. Koch, "Faseroptischer Drehwinkelsensor," Patentanmeldung DE 10 2008 035 996.3, 2008.

Studentische Arbeiten

- [200] V. Bachschneider and F. Amper, "Aufbau eines NIR Gitter Spektrometers basierend auf einem PbS Zeilendetektor," Technische Universität München, Projektpraktikum, 2010.
- [201] G. Backhus und C. Stöckle, "Weiterentwicklung eines IR-Öl-Sensorsystems," Technische Universität München, Ingenieurpraxis, 2011.
- [202] M. Beer, "Entwicklung eines chemometrischen Modells zur Ölalterungsprädiktion in Matlab," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2011.
- [203] R. Berchtold, "Entwicklung einer Sensorplattform basierend auf einem OMAP3530 Prozessor für ein pyroelektrisches Line Array," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2011.
- [204] E. K. Brunold, "A Static-Fourier-Transform-Spectrometer (SFTS) - Setup of a common path SFTS," Technische Universität München, Masterthesis, 2010.

- [205] A. Dötlinger, "Condition Monitoring in Offshore Wind Turbine Gears," Technische Universität München, Hauptseminar, 2011.
- [206] M. Eggeling, "Lock-In-Verstärker mit computergestützter Signalverarbeitung in LabVIEW," Technische Universität München, Ingenieurpraxis, 2010.
- [207] J. Felbermeir, "NIR-Gitterspektrometer basierend auf einem PbS-Zeilendetektor – Charakterisierung und Kalibrierung," Technische Universität München, Diplomarbeit, 2011.
- [208] J. Fröschner, "Development of a Static FT-NIR Spectrometer," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2010.
- [209] J. Guck, "LVF-Messsystem für die Feld Applikation," Technische Universität München, Masterthesis, 2011.
- [210] L. Höfer und P. Mayinger, "Infrarotdetektoren," Technische Universität München, Ingenieurpraxis, 2010.
- [211] D. Höppner, "Aufbau eines LVF Single Detektor Spektrometers," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2010.
- [212] C. Kamwa Kouam, "Simulation thermischer Infrarot Emitter," Technische Universität München, Projektpraktikum, 2011.
- [213] K. Liebl, "IR - Miniaturspektrometer," Technische Universität München, Hauptseminar, 2011.
- [214] K. Liebl, "Aufbau, Charakterisierung und Vergleich zweier NIR LVF Öl-Sensor-Systeme," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2011.
- [215] M. Kimmel, "Aufbau eines Chopperwheelsystems für die IR-Sensorik," Technische Universität München, Ingenieurpraxis, 2010.
- [216] H. Mühlbauer, "Programmierung einer Labview-Steuerung für ein LVF-Spektrometer," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2010.
- [217] P. Murr und J. Troll, "Erweiterung und Charakterisierung eines LVF-Spektrometers," Technische Universität München, Projektpraktikum, 2010.
- [218] Y. Peng, "Comparison of information carrying structures in oil spectra concerning different spectral bands (UV , VIS , NIR, MIR)," Technische Universität München, Hauptseminar, 2010.
- [219] T. Praxenthaler, "Entwicklung eines Messsystems zur Ölzustandsüberwachung," Technische Universität München, Masterthesis, 2011.

- [220] T. Praxenthaler und J. Guck, "Entwicklung eines LVF Messsystems auf Basis eines FPGA Single-Board RIO von NI," Technische Universität München, Projektpraktikum, 2011.
- [221] M. Rauscher, "Entwurf einer ARM Cortex-M3 Sensorplattform," Technische Universität München, Ingenieurpraxis, 2011.
- [222] L. Rick, "Optimierung eines multibandpass Ölsensors in Matlab," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2011.
- [223] T. Sandl, "Konstruktion und Programmierung eines LVF Spektrometers basierend auf einem zweidimensionalen thermischen Detektorarray," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2010.
- [224] M. Schardt, "Systemanalyse zu robusten, miniaturisierten Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR) Spektrometern," Technische Universität München, Hauptseminar, 2010.
- [225] M. Schardt, "Detektion von Alterungsprozessen in Windkraftgetriebeölen durch Analyse bandbegrenzter, gering aufgelöster Infrarot-Spektren," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2010.
- [226] M. Schardt, "Evaluierung und Kalibrierung eines Messsystems auf Basis linear variabler Filter zur Online-Analyse von Windkraftgetriebeölen," Technische Universität München, Diplomarbeit, 2012.
- [227] T. Scherübl, "Infrarotsensor für die Ölspektroskopie," Technische Universität München, Projektpraktikum, 2011.
- [228] M. Schmidt, "Charakterisierung und Vergleich pyroelektrischer Detektoren mittels FTIR-Spektrometrie," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2011.
- [229] D. Schuster, "Beschreibung , Simulation und Optimierung eines LVF-Zeilendetektor Systems," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2011.
- [230] A. Shalaby, "Simulation of a Fabry-Pérot Interferometer," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2010.
- [231] P. Tian, "Algorithmen für die spektrale Datenverarbeitung," Technische Universität München, Hauptseminar, 2011.
- [232] P. Tian, "Optimierte Multivariate Datenanalyse von IR-Ölspektren," Technische Universität München, Projektpraktikum, 2011.

- [233] P. Tian, "Analyse von Ölspektren mittels künstlichen neuronalen Netzen," Technische Universität München, Masterthesis, 2011.
- [234] J. Troll, "Historische Entwicklung der Messaufbauten in der IR-Spektroskopie," Technische Universität München, Projektpraktikum, 2011.
- [235] S. Wang, "Charakterisierung von dünnenschicht IR-Ermittlern und pyroelektrischen Detektoren," Technische Universität München, Projektpraktikum, 2011.
- [236] A. Wank, "Scannendes IR-LVF Spektrometer: Optimierung und Validierung anhand dreier Windkraft Getriebeöle," Technische Universität München, Projektpraktikum, 2012.
- [237] C. Winter, "Aufbau einer Ablaufsteuerung," Technische Universität München, Ingenieurpraxis, 2010.
- [238] Y. Zaripov, "Spectroscopic Filter Analysis," Technische Universität München, Projektpraktikum, 2010.
- [239] S. Zhang, "Design of a „all-fiber“ tuneable Fabry Perot Spectrometer," Technische Universität München, Masterthesis, 2010.
- [240] S. Zhang, "Weiterentwicklung eines Spektren-Manipulationsprogramms in Matlab," Technische Universität München, Projektpraktikum, 2010.
- [241] S. Zozin, "Entwicklung einer Verstärkerschaltung für einen Infrarot-Zeilendetektor," Technische Universität München, Bachelorthesis, 2010.
- [242] S. Zozin, "Alterungsparameter für Getriebeöle und online Messmethoden," Technische Universität München, Hauptseminar, 2011.