

# Detektion von CO<sub>2</sub> und flüchtigen organischen Komponenten mittels Kombination von Halbleiter-Gassensorik und Infrarotspektroskopie

*Martin Leidinger<sup>1</sup>, Tilman Sauerwald<sup>1</sup>, Eliseo Pignanelli<sup>1,2</sup>, Andreas Schütze<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Lehrstuhl für Messtechnik, Universität des Saarlandes, Saarbrücken  
m.leidinger@imt.uni-saarland.de*

<sup>2</sup> *ZeMA – Zentrum für Mechatronik und Automatisierungstechnik GmbH, Saarbrücken*

## Abstract:

In dieser Arbeit werden Messungen mit einem Gasmesssystem präsentiert, in dem zwei verbreitete Messprinzipien der Gasmesstechnik in einem System zur Raumluftüberwachung integriert wurden. Zum einen wird der CO<sub>2</sub>-Anteil in der Luft mit einem physikalischen Verfahren (Infrarot-Spektroskopie) gemessen, gleichzeitig wird ein chemischer Metalloxid-Halbleiter-Gassensor zur Detektion von flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOCs) eingesetzt. Dabei wird die von dem geheizten Gassensor erzeugte Infrarotstrahlung genutzt, um IR-Spektroskopie zur CO<sub>2</sub>-Messung durchzuführen, hier im Konzentrationsbereich von 400 ppm – 1000 ppm. Als Beispiel für eine organische Verbindung wird hier Ethanol im Konzentrationsbereich von 0,5 ppm – 5 ppm vermessen. Der Halbleiter-Gassensor wird dazu im temperaturzyklischen Betrieb eingesetzt. Es wird gezeigt, dass mit dem entwickelten Messsystem eine kombinierte CO<sub>2</sub>/VOC-Messung mit beiden Messverfahren möglich ist und die Messungen somit z.B. eine sinnvolle Basis für moderne Belüftungssteuerungen wären.

**Keywords:** Metalloxid-Halbleiter-Gassensor, Infrarot-Transmissions-Spektroskopie, Gasanalyse, Raumluft-Überwachung, Flüchtige organische Komponenten (VOCs)

## Einleitung

Die Qualität von Innenraumluft ist abhängig von der Belastung der Luft mit verschiedenen chemischen Komponenten. Dies sind z.B. Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Kohlenmonoxid (CO) und flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOCs) [1], [2].

Auch geringe Konzentrationen gesundheitsschädlicher bzw. toxischer VOCs in der Raumluft, z.B. Formaldehyd oder Benzol, können kurzzeitig oder über längere Zeiträume zu diversen gesundheitlichen Problemen, insbesondere der Atemwege, führen [3].

Somit ist z.B. für eine bedarfsgerechte und energieeffiziente Klimatisierung von Innenräumen nicht nur das CO<sub>2</sub> in der Luft relevant, das bei Konzentrationen über 1000 ppm Müdigkeit und Kopfschmerzen verursacht, sondern ebenfalls die Konzentration toxischer VOCs. Zusätzlich wäre auch eine Überwachung der Methankonzentration (CH<sub>4</sub>) wünschenswert, um Gasleckagen und eine daraus resultierende Explosionsgefahr frühzeitig erkennen zu können. Erhöhte CO-

Konzentrationen könnten ein Indikator für (Schwel-)Brände oder schlecht geführte Verbrennungsprozesse bei Gasthermen oder Kaminöfen sein.

Der Nachweis bzw. die Messung dieser verschiedenen Gase erfolgt üblicherweise durch separate Messsysteme, die auf unterschiedlichen Messverfahren basieren. Für CO<sub>2</sub> wird dabei überwiegend die nicht-dispersive IR-(NDIR) Spektroskopie eingesetzt [4]. CO wird heute meist über elektrochemische Zellen detektiert, während für Methan Pellistoren, primär im industriellen Bereich, oder Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren (MOX) Verwendung finden. Für VOCs gibt es heute noch keine Gasmesssysteme mit ausreichender Empfindlichkeit und Selektivität.

In [5] wurde ein Gasmesssystem entwickelt, mit dem CO<sub>2</sub> mittels Infrarotspektroskopie vermessen wird, wobei ein MOX-Gassensor als Infrarot-Strahlungsquelle eingesetzt wurde. Dieser chemische Gassensor kann nun gleichzeitig dazu genutzt werden, flüchtige organische Verbindungen sowie Methan bzw. Kohlenmonoxid zu detektieren. Betrieben wird

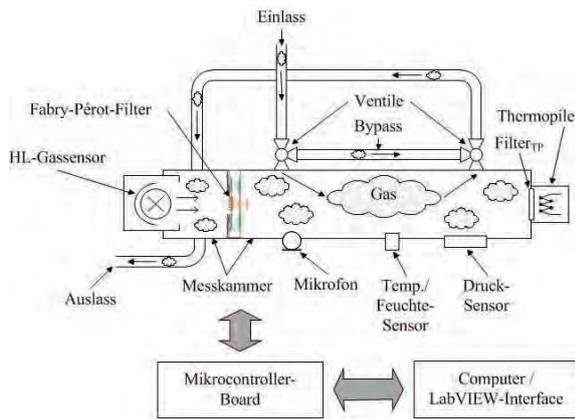


Abb. 1: Schematischer Aufbau des Messsystems mit den Messtechnischen Komponenten

der Gassensor dazu als „Virtueller Multisensor“ indem das aktiv geheizte gassensitive Halbleitermaterial Temperaturprofile durchläuft und somit innerhalb eines Messzyklus in verschiedenen Betriebsbereichen arbeitet. Dadurch werden Selektivität und Stabilität der Messung gesteigert [6], [7]. Der selektive Nachweis von VOCs mit Hilfe eines Temperaturzyklus [8] und eine Nachweispflichtigkeit im sub-ppm-Bereich [9] konnten exemplarisch gezeigt werden und sind weiterhin Gegenstand aktueller Forschung. Der Sensor wird hierbei auf Temperaturen von mehreren Hundert °C geheizt und strahlt dabei Infrarotstrahlung ab. Diese Strahlung wird in dem kombinierten Messsystem genutzt, um infrarotspektroskopische Messungen von CO<sub>2</sub> durchzuführen.

### Aufbau des Messsystems

Der Aufbau des Messsystems wurde bereits in [5] ausführlich erläutert und soll hier lediglich kurz zusammengefasst werden.

An einem Ende der Edelstahl-Messkammer (Abb. 1) ist ein Keramiksubstrat-Halbleiter-Gassensor (UST GGS1330T, Fa. Umweltsensortechnik) angebracht, der zugleich als Strahlungsquelle für eine IR-Spektroskopie-Messung genutzt wird. Ein Thermopile-Infrarotdetektor (HIS A21 F3-6 G5600, Fa. Heimann Sensor) sitzt am gegenüberliegenden Ende der Messkammer.

Die Messkammer ist in zwei Bereiche unterteilt, je einer für die Infrarot- bzw. die Halbleiter-Messung. Getrennt werden die Bereiche durch einen mikromechanischen Fabry-Pérot-Filter (FPF, Typ TFP3950, Fa. InfraTec), dessen Durchlasswellenlänge im Bereich von 3,9 µm – 5,1 µm durch Anlegen einer Steuerspannung variiert werden kann.

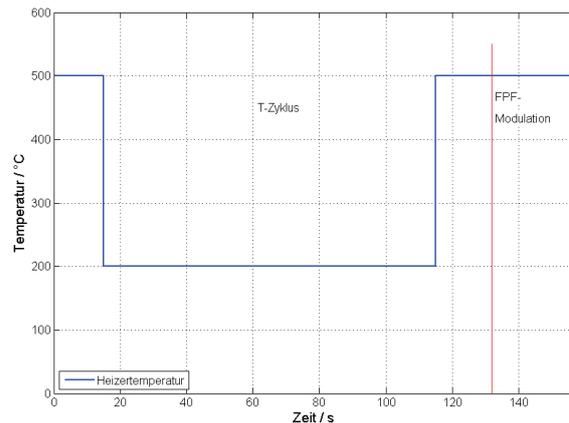


Abb. 2: Beispiel-Temperaturzyklus mit zwei Temperaturstufen und Abschnitt zur Infrarot-Messung

Das zu vermessende Gas strömt erst durch den Teil, in dem die IR-Messung stattfindet, und dann zum Halbleiter-Gassensor. Zusätzlich kann das Gas durch einen Bypass direkt zum Halbleiter-Sensor geleitet werden, um die IR-Messkammer abzuschließen und dort Störungen durch die Strömung zu eliminieren (Stop-Flow-Messung).

### Ablauf der kombinierten Messungen

Die zwei Messungen finden getrennt in den beiden Messkammern statt. Zunächst durchläuft der Halbleiter-Gassensor das gewünschte Temperaturprofil, dabei wird als Signal der Leitwert der Sensorschicht ermittelt. Für die IR-Spektroskopie-Messung wird eine konstante, möglichst hohe Temperatur der Strahlungsquelle bzw. des Gassensors benötigt. Dies wird als zusätzlicher Abschnitt im Temperaturprofil des Sensors realisiert, siehe Abb. 2 („FPF-Modulation“).

In diesem Abschnitt findet bei konstanter Strahlertemperatur die Vermessung des Infrarotsignals statt, das Signal des HL-Gassensors (elektr. Leitwert der Sensorschicht) wird während des gesamten Zyklus kontinuierlich erfasst.

Der Ablauf der IR-Messung (detailliert beschrieben in [5]) ist folgender: Bei konstant geheizter IR-Quelle wird der Fabry-Pérot-Filter periodisch mit einer Frequenz von mehreren Hz zwischen zwei Durchlasswellenlängen moduliert. Der Strahlungsdetektor erfasst währenddessen die Intensität der durch das Gas transmittierten Strahlung. Dieses Signal wird durch eine Fast-Fourier-Transformation (FFT) ausgewertet und einzelne Frequenzen des transformierten Signals betrachtet. Hierdurch können mehrere Gase mit demselben Sensor erfasst werden: liegt die

Absorptionsbande des zu messenden Gases am Rand des durchscannten Spektralbereiches, so wird die Absorptionslinie einmal pro Zyklus überstrichen, liegt sie in der Mitte des Scanbereichs, wird sie dagegen zweimal überstrichen. Im ersten Fall ist das Signal also bei der ersten Fourierkomponente zu erwarten, im zweiten Fall bei der zweiten Fourierkomponente (erste Oberwelle). Zugleich wird die üblicherweise erforderliche Referenzmessung mit einer zweiten Wellenlänge zur Bestimmung der Quellenintensität ersetzt.

## Messungen

Die Funktion des Systems soll hier beispielhaft an einer kombinierten CO<sub>2</sub>/Ethanol-Messung demonstriert werden.

Von jedem der beiden Gase wurden vier Konzentrationen angeboten, es wurden immer beide Gase gleichzeitig in das System geleitet (Konzentrationen CO<sub>2</sub> / Ethanol: 400 / 0,5 ppm, 600 / 1 ppm, 800 / 2 ppm, 1000 / 5 ppm). Die Dauer der Gasangebote und der Pausen dazwischen hatten eine Dauer von je 10 Temperaturzyklen, d.h. ca. 26 min.

Hier werden die Ergebnisse von zwei Varianten des bereits beschriebenen Temperaturzyklus (Abb. 2) des Halbleiter-Gassensors vorgestellt, mit den Temperaturstufen 200 / 500 °C und 200 / 600 °C.

Die Betriebsparameter für die FPF-Modulation waren: Filter-Modulationsfrequenz: 2 Hz, Wellenlängenbereich: 3,9 – 4,48 µm, 50 FPF-Zyklen pro HL-Temperaturzyklus. Die IR-Absorptionslinie von CO<sub>2</sub> liegt bei 4,26 µm, wird also zweimal bei der Filtermodulation überstrichen.

Abb. 3 zeigt den Verlauf der 4 Hz-Fourier-

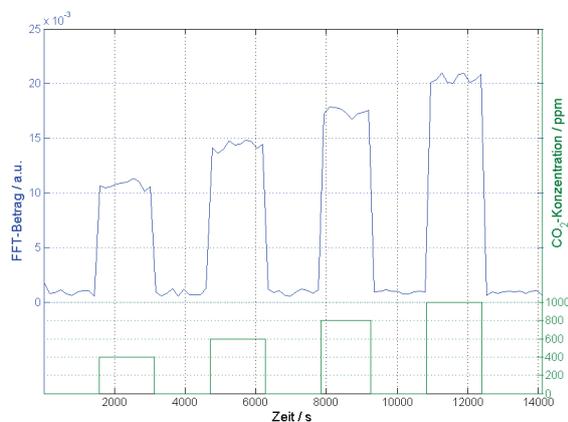


Abb. 3: IR-FFT-Signal (4 Hz-Komponente) der Messung mit 200 °C / 500 °C-Temperaturzyklus

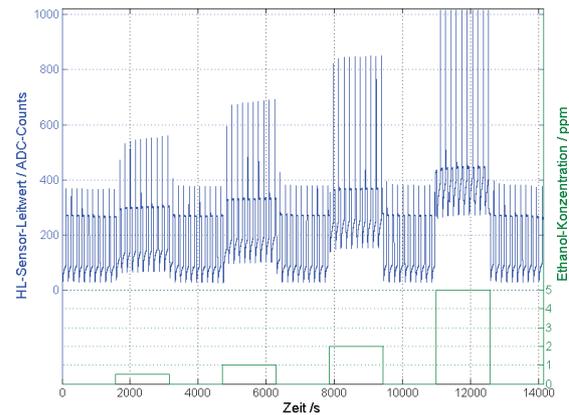


Abb. 4: Rohdaten der Halbleiter-Gassensor-Messung mit 200 °C / 500 °C-Temperaturzyklus

Komponente des Thermopile-Signals während der Messung mit 200 °C / 500 °C-Temperaturzyklus.

Die Signalhöhe während der CO<sub>2</sub>-Angebote sind deutlich zu erkennen, die Gaskonzentrationen sind klar zu unterscheiden. Die erzielte Auflösung liegt im betrachteten Konzentrationsbereich bei ca. 20 ppm.

Das Signal des Halbleiter-Gassensors (Leitwert als DAC-Wert des Mikrocontrollers) ist in Abb. 4 aufgetragen. Im Rohsignal sind auch hier die Gasangebote deutlich erkennbar.

Aus den Rohdaten wurde für drei Punkte des Temperaturzyklus die „quasistatische“ Sensorreaktion ermittelt, d.h. dass über den Verlauf der Messung jeweils derselbe Punkt innerhalb jedes Zyklus extrahiert wird. Die so entstandenen Kurven sind in Abb. 5 aufgetragen.

Für die drei ausgewählten Punkte (Beginn des Zyklus, Ende der niedrigen Temperaturstufe, Stelle maximaler Sensitivität, vgl. Abb. 7) erhält

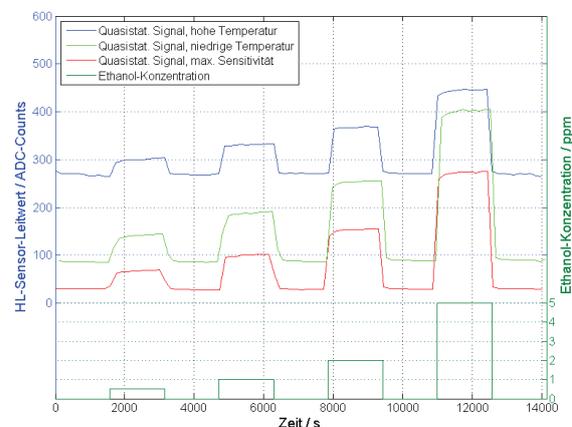


Abb. 5: Quasistatische Sensorreaktion für drei ausgewählte Punkte des 200 °C / 500 °C-Temperaturzyklus

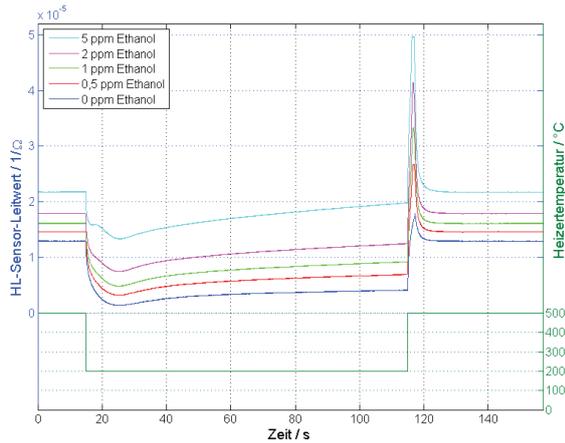


Abb. 6: Verläufe des Sensorleitwertes für einen Zyklus jeder Ethanol-Konzentration (200 °C / 500 °C-Zyklus)

man somit gute Signale zur Detektion des Zielgases. Insbesondere liefert auch die sub-ppm-Konzentration von Ethanol noch einen deutlichen Signalausschlag.

Der Punkt maximaler Sensitivität wurde folgendermaßen ermittelt: In Abb. 6 sind für fünf Temperaturzyklen, je einen aus der Mitte jedes Ethanol-Angebots sowie einen Zyklus ohne Ethanol, die Signale (hier: Leitwertverläufe) des Halbleiter-Gassensors dargestellt.

Daraus wurde die Sensitivität berechnet, hier die Änderung des Leitwertes bezogen auf den Grundleitwert:

$$S = \frac{G - G_0}{G_0} = \frac{G}{G_0} - 1$$

In Abb. 7 sind die Verläufe der Sensitivitäten für die verschiedenen Ethanolkonzentrationen während eines Temperaturzyklus dargestellt. Auffällig ist hier, dass die Sensitivität während der Abkühlphase des Sensors zunächst stark

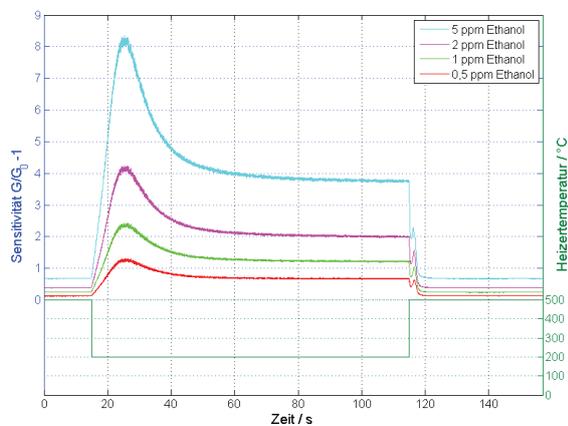


Abb. 7: Verlauf der Selektivitäten während eines Temperaturzyklus für die verschiedenen Ethanol-Konzentrationen (200 °C / 500 °C-Zyklus)

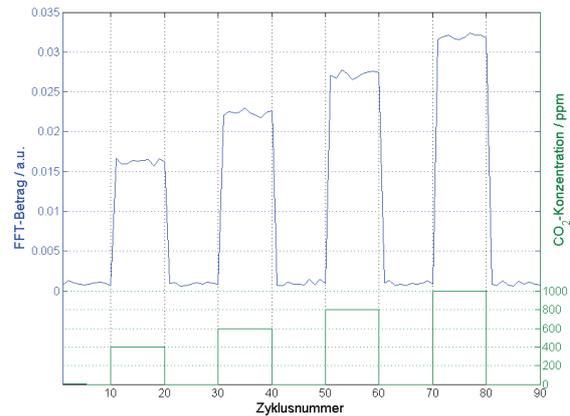


Abb. 8: IR-FFT-Signal (4 Hz-Komponente) der Messung mit 200 °C / 600 °C-Temperaturzyklus

ansteigt und dann auf ein konstantes Niveau abfällt.

Die Sensitivität am Peak der Kurve ist dabei etwa doppelt so hoch wie die sich einstellende Sensitivität. Hier wird ein Vorteil des temperaturzyklischen Betriebs gegenüber einem statischen Betrieb von Halbleiter-Gassensoren sehr deutlich, bei dem diese Überhöhung der Sensitivität nicht auftreten würde. Der Zeitpunkt, zu dem der Peak auftritt, ist der in Abb. 5 verwendete Punkt maximaler Sensitivität im Zyklus. Dieser ist unabhängig von der Gaskonzentration.

Die Performance des Systems kann durch optimierte Parameter der Messungen weiter gesteigert werden. Durch Änderung der hohen Temperatur des Temperaturzyklus auf 600 °C lassen sich höhere Infrarot-Signale (Abb. 8) sowie weiter erhöhte Sensitivitäten in den Peaks erreichen (Abb. 9).

Auch für 500 ppb Ethanol ist die Sensitivität hier größer 1, d.h. die Leitwertänderung durch das

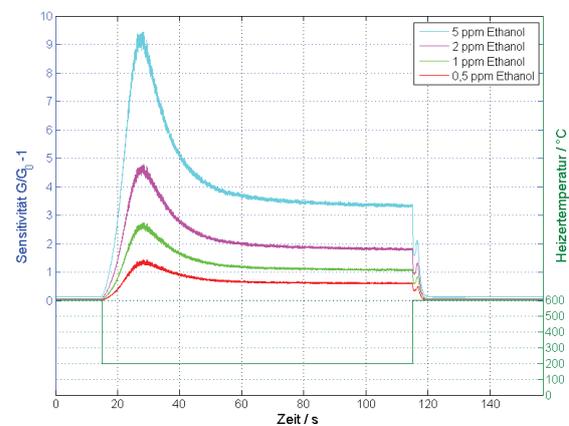


Abb. 9: Verlauf der Selektivitäten während eines Temperaturzyklus für die verschiedenen Ethanol-Konzentrationen (200 °C / 600 °C-Zyklus)

Zielgas ist größer als der Leitwert des Sensors in reiner Luft.

### Fazit und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass mit dem entwickelten Gasmesssystem eine Plattform zur Verfügung steht, mit der kombinierte CO<sub>2</sub> / VOC-Messungen durchgeführt werden können. Durch die Kombination von lediglich drei Komponenten (Halbleiter-Gassensor, Strahlungsdetektor, Fabry-Pérot-Filter) können zwei sehr unterschiedliche Verfahren der Gasmesstechnik in einem System integriert und sinnvoll eingesetzt werden.

Für das Beispiel Raumluftüberwachung ist somit eine gezieltere Steuerung von z.B. Belüftungsanlagen und dadurch eine Energieeinsparung an dieser Stelle möglich. Als Nebeneffekt kann durch den temperaturzyklischen Betrieb des MOX-Sensors eine Unterscheidung von gesundheitsschädlichen und unproblematischen VOC erfolgen. Zusätzlich könnte auch eine selektive CO bzw. CH<sub>4</sub> integriert werden, wobei für die CO-Sensorik primär der MOX-Sensor geeignet wäre, für den Nachweis von CH<sub>4</sub> prinzipiell sogar beide Sensorprinzipien geeignet sind.

Die hier vermessenen Ethanol-Gaskonzentrationen sind mit dem System alle deutlich nachweisbar und liegen in dem relevanten Konzentrationsbereich zur Überwachung der Gesamt-VOC-Konzentration (TVOC). Die Handreichung zur Innenraumluftqualität [10] weist Räume bis 1 mg/m<sup>3</sup> TVOC als noch hygienisch unbedenklich aus (0,5 ppm Ethanol entsprechen 0,96 mg/m<sup>3</sup>) während Räume mit mehr als 10 mg/m<sup>3</sup> als hygienisch unzumutbar gelten. Aufgrund der hohen Sensitivität ist davon auszugehen, dass auch wesentlich kleinere Gaskonzentrationen gemessen werden können, wie es insbesondere für den Nachweis toxischer VOCs erforderlich ist.

Die nächsten Schritte sind der Test toxischer VOCs, eine Optimierung des Temperaturzyklus und eine weiterführende Signalverarbeitung des HL-Gassensor-Signals. Mit speziell angepassten Temperaturzyklen können Sensitivität und Selektivität des Sensors weiter verbessert werden. Durch eine automatische Signalauswertung, z.B. mit statistischen Verfahren wie der Linearen Diskriminanzanalyse (LDA) oder der Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA), kann eine Online-Auswertung der Signale erfolgen und somit die Messung der relevanten VOC-Schadstoffbelastung zur Steuerung der Raumbelüftung mit einbezogen werden.

### Danksagung

Diese Arbeiten wurden teilweise durchgeführt im Rahmen des MNT-ERA.net-Projekts VOC-IDS, gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen 16SV5480K).

### Quellen

- [1] Umweltbundesamt, „Empfehlungen und Richtwerte der Kommission Innenraumlufthygiene“ [Online, 26.09.2013], <http://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/kommissionen-arbeitsgruppen/kommission-innenraumlufthygiene/empfehlungen-richtwerte-kommission>
- [2] A.P. Jones, „Indoor air quality and health“, Atmospheric Environment, Volume 33, Issue 28, December 1999, Pages 4535-4564
- [3] J. A. Bernstein, N. Alexis, H. Bacchus, I. Leonard Bernstein, P. Fritz, E. Horner, N. Li, S. Mason, A. Nel, J. Oullette, K. Reijula, T. Reponen, J. S., A. Smith, S. M. Tarlo, „The health effects of nonindustrial indoor air pollution“, Journal of Allergy and Clinical Immunology, Volume 121, Issue 3, March 2008, Pages 585-591
- [4] W. Jessel, „Gase-Dämpfe-Gasmesstechnik“, Dräger Safety AG & Co. KGaA Eigenverlag, Lübeck, 2001, ISBN 3-9808076-0-6
- [5] M. Leidinger, E. Pignanelli, K. Kühn, T. Sauerwald, A. Schütze, „High Performance Infrared Gas Measurement System Based on a Semiconductor Gas Sensor IR Source with Tunable Fabry-Pérot Filter“, Proc. IRS2 (2013), pp. 53-58
- [6] A.P. Lee, B.J. Reedy, „Temperature modulation in semiconductor gas sensing“, Sensors and Actuators B 60 (1999), pp. 35-42
- [7] A. Gramm, A. Schütze, „High performance solvent vapor identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification“, Sensors & Actuators B 95 (2003) pp. 58-65
- [8] M. Schüler; T. Sauerwald; P. Reimann; A. Schütze, „Erkennung von flüchtigen organischen Verbindungen mit Hilfe von mikro-nanostrukturierten Sensoren“, Proc. Mikro-Nano-Integration - 4. GMM-Workshop 12.11.2012 - 13.11.2012 in Berlin, Deutschland, VDE Verlag
- [9] M. Schüler, N. Helwig, A. Schütze, G. Ventura, T. Sauerwald, „Detecting Trace-Level Concentrations of Volatile Organic Compounds with Metal Oxide Gas Sensors“, Proceedings of IEEE Sensors 2013, in press
- [10] Umweltbundesamt, „Beurteilung von Innenraumluftkontaminationen mittels Referenz- und Richtwerten“ [Online, 26.09.2013], <http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/Handreichung.pdf>