

Validierung von Gassensoren bei der Prüfung von Luftreiniger

Johannes Amann, Annika Petto, Christian Bur und Andreas Schütze

Lehrstuhl für Messtechnik, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Deutschland
Kontakt: j.amann@lmt.uni-saarland.de

Einleitung

Heutzutage verbringen die Menschen den größten Teil ihrer Zeit in Innenräumen [1], wo in den meisten Fällen immer noch CO₂ als Qualitätsfaktor gemessen wird. Bereits 1858 stellte Pettenkofer fest, dass CO₂ ein guter Indikator für die Innenraumluftqualität (IAQ) ist, solange der menschliche Stoffwechsel die Hauptursache ist, die Schadstoffe aber flüchtige organische Verbindungen (engl. volatile organic compounds, kurz: VOC) sind [2]. Im Innenraum kommen daher immer häufiger Luftreiniger zum Einsatz, die bisher vor allem auf die Filterung von Partikeln zielten, mittlerweile aber auch die Filterung von VOC im Fokus haben. Wie gut das funktioniert, kann mit entsprechender Analytik oder Sensoren überprüft werden.

Nicht nur in Bezug auf Luftreiniger kommen im Low-Cost-Segment immer mehr Sensoren zur Messung von VOC auf den Markt. Diese zeigen beim Kalibrieren und Testen im Labor großes Potential, doch oft gelingt der Transfer in die Anwendung nicht. Daher sind Validierungen außerhalb des Labors bzw. direkt in der Anwendungsumgebung essenziell.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Eignung der Sensoren bei der Prüfung von Luftreinigern untersucht. Die verwendeten Sensoren werden dafür im temperaturzyklischen Betrieb (engl. temperature cycled operation, kurz: TCO) [3] für dieses Anwendungsgebiet mit randomisierten Gasgemischen kalibriert [4, 5]. Mithilfe von Algorithmen des maschinellen Lernens werden statistische Modelle für die in der Kalibrierung verwendeten Zielgrößen berechnet, welche beim Einsatz im Anwendungsgebiet Konzentrationsverläufe ausgeben.

Es werden zwei Luftreiniger verglichen und deren Filterleistung bei Toluol-Freisetzungen (ca. 1 ppm) in einem Besprechungsraum getestet, um erste Erfahrungswerte direkt am Anwendungsort zu sammeln. Forschungsgegenstand soll dabei explizit nicht die Bewertung von Herstellern der Luftreiniger oder unterschiedlicher Modelle darstellen, sondern viel mehr die Eignung und das Potential von Sensoren aus dem Low-Cost-Segment anhand dieses Anwendungsbeispiels. Hierbei liegt der Fokus der Messtechnik nicht auf der Absolutgenauigkeit, sondern auf der Aufnahme von Relativverläufen mit hoher zeitlicher Auflösung.

Methoden und Materialien

Sensorsystem

In Abb. 1 ist das verwendete Sensorsystem ECI (Environmental Checker Indoor, 3S GmbH) dargestellt, welches mehrere Sensoren in einem Messgerät kombiniert. Zum einen werden dabei Messgrößen direkt ausgegeben (CO₂ in ppm, Partikel in µg/m³, Temperatur in °C, relative Feuchte in %, Druck in Pascal).



Abb. 1: Messsystem ECI.

Zum anderen beinhaltet das ECI einen Metalloxid-Halbleitersensoren (engl.: metal oxide semiconductor gas sensor, kurz: MOS-Sensor), welcher temperaturzyklisch betrieben wird und dabei erstmal nur Widerstandswerte ausgibt. Durch die temperaturzyklische Betriebsweise wird die Sensitivität und Selektivität der MOS-Sensoren verbessert [6].

Der verwendete Temperaturzyklus, siehe Abb. 2, hat eine Dauer von 120 Sekunden und besitzt 10 variierende Niedrigtemperaturen zwischen 100 °C und 325 °C mit einer Dauer von jeweils sieben Sekunden, auf welche jeweils eine Hochtemperaturphase von 400 °C für fünf Sekunden folgt. Der Temperaturzyklus stellt einen Kompromiss dar aus, möglichst vielen Messdaten und damit Informationen (viele lange Temperaturstufen) und kurzer Gesamtzyklusdauer für eine hohe zeitliche Auflösung, da der gesamte Zyklus für eine Konzentrationsausgabe genutzt wird. Für die Innenraumluft allgemein stellen zwei Minuten eine sinnvolle Auflösung dar und gleichzeitig beinhaltet der Zyklus bei einer Abtastrate von 10 Hz genug Messwerte.

Um daraus nutzbare Signale zu erzeugen, ist eine anwendungsspezifische Kalibrierung erforderlich. Für Anwendungen in der Innenraumluft werden MOS-Sensoren in einer komplexen VOC-Mischung

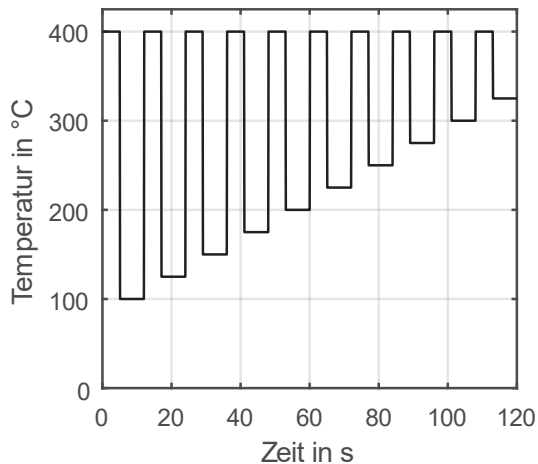


Abb. 2: Temperaturzyklus mit 10 Temperatursprüngen und einer Dauer von 2 Minuten.

kalibriert, die die Raumluft abbildet. Da in Innenräumen typischerweise mehr als 300 verschiedene VOC vorkommen [7, 8], besteht die größte Herausforderung darin, diese große Anzahl auf einige wenige repräsentative VOC zu reduzieren, die für die Laborkalibrierung verwendet werden können. In Analogie zu den analytischen Methoden werden die VOC in Substanzgruppen geclustert, d. h. Alkohole, Aldehyde, Alkane, Alkene, Aromaten, Ester, Glykole und Glykolether, Halogenkohlenwasserstoffe, Ketone, organische Säuren und Terpene. Dies resultiert aus der Annahme, dass die Reaktionen auf der Sensoroberfläche hauptsächlich durch funktionelle Gruppen bestimmt werden. Vertreter einer Stoffgruppe sollten also ähnlich reagieren.

Basierend auf analytischen IAQ-Studien [7, 8] werden dann die dominantesten Substanzen jeder Gruppe ausgewählt und die Summe der Einzelkonzentrationen ergibt einen TVOC_{Sens}-Wert. Der Zusatz „Sens“ dient dazu, die Abgrenzung zur Analytik explizit zu betonen und die Verwendung von Sensoren hervorzuheben. Aufgrund der Beschränkung auf ein bestimmtes GC-Retentionsfenster sind in der Norm DIN EN ISO 16000-6 für die Analytik [9] weder halbflüchtige organische Verbindungen (SVOC) noch sehr flüchtige organische Verbindungen (VVOC) wie Ethanol, Isopropanol, Formaldehyd etc. enthalten. Allerdings sind insbesondere VVOC im TVOC_{Sens}-Wert enthalten, was sehr relevant ist, da insbesondere Alkohole in Innenräumen in hohen Konzentrationen auftreten können. Nicht nur dieser Umstand erschwert den Vergleich der beiden TVOC-Werte.

Zusätzlich werden typische, in der Innenraumluft vorkommende, anorganische Gase, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Luftfeuchtigkeit in die Kalibrierung einbezogen, die ebenfalls eine Sensorreaktion hervorrufen und damit die VOC-Bestimmung stören. Insgesamt werden sieben VOC und drei Störgrößen berücksichtigt, siehe Tab. 1. Auf Vertreter der

Stoffgruppen Alkene, Glykole und Glykolether, Halogenkohlenwasserstoffe, organische Säuren und Terpene wurde verzichtet, da diese sehr niedrige Konzentrationen in den Studien zeigen bzw. erhebliche anlagenbedingte Herausforderungen darstellen.

Tab. 1: In der Laborkalibrierung verwendete Ziel- und Störgrößen sowie deren Konzentrationsbereiche.

| Zielgröße | Stoffgruppe | Konz. Bereich |
|----------------------|-------------|-----------------|
| Aceton | Keton | 1 – 1.000 ppb |
| Ethanol | Alkohol | 1 – 2.000 ppb |
| Ethylacetat | Ester | 1 – 1.000 ppb |
| Formaldehyd | Aldehyd | 1 – 400 ppb |
| Isopropanol | Alkohol | 1 – 1.000 ppb |
| n-Hexan | Alkan | 1 – 1.000 ppb |
| Toluol | Aromat | 1 – 1.000 ppb |
| Kohlenmonoxid | Störgröße | 100 – 2.000 ppb |
| Wasserstoff | Störgröße | 400 – 2.000 ppb |
| Rel. Feuchte | Störgröße | 25 – 70 % |
| TVOC _{Sens} | Summenwert | 250 – 4.400 ppb |

Die Kalibrierung erfolgt mit randomisierten Gasgemischen, bei denen die Konzentration jedes einzelnen VOC und jedes Störgases unabhängig voneinander in einem vordefinierten Konzentrationsbereich mittels Latin Hypercube Sampling variiert wird [4, 5, 10]. Die Sensoren wurden dafür mit einer neuartigen Gasmischanlage (kurz: GMA) [11, 12] mit ca. 1300 Gasgemischen (je 25 Minuten) für 23 Tage kalibriert. Nach einem einwöchigen Feldtest wurde eine Rekalibrierung mit 400 Gasgemischen durchgeführt. Für eine ausführlichere Beschreibung der Vorgehensweise zur Kalibrierung und Validierung der Sensorsysteme sei auf [13] verwiesen.

Datenauswertung

Die Sensor-Rohdaten werden anschließend mit Hilfe von Methoden des maschinellen Lernens ausgewertet. An dieser Stelle wurde die FESR-Methode genutzt [5]. Aus jedem Temperaturzyklus werden formbeschreibende Merkmale, Mittelwerte und Steigungen über 1-Sekunden-Bereiche extrahiert. Für jede Ziel- und Störgrößen können eigene Modelle berechnet werden, wobei für die jeweilige Zielgröße spezifische Merkmale zur Dimensionsreduktion ausgewählt werden. Die Merkmalsselektion basiert auf der RFE-LSR-Methode, wobei die Merkmale zuerst nach ihrer Wichtigkeit zur Vorhersage der Zielgröße sortiert werden.

Im Anschluss wird zur Erstellung eines Regressionsmodells eine Partial Least Squares Regression (PLSR) verwendet. Zur Hyperparameteroptimierung (Anzahl der Merkmale und PLSR-Hauptkomponenten) ist eine gruppenbasierte 10-fache Kreuzvalidierung integriert und abschließend werden die Modelle auf 20 % Testdaten der Messung, welche vom Modelltraining separiert wurden, getestet.

Die Performance der Modelle wird durch den mittleren quadratischen Fehler (RMSE) der Modellausgaben bestimmt. Auf der Grundlage einer Kalibrierung können so mehrere Modelle erstellt werden, d. h. eines für jedes VOC, für die anorganischen Gase und für TVOC_{Sens}.

Die trainierten Modelle werden dann auf Feldtestdaten (Messungen in Besprechungsräumen mit Luftreinigern) angewendet und liefern Modellausgaben für das ausgewählte Ziel, zum Beispiel Toluol.

Alle Sensordaten werden über eine WLAN-Verbindung an einen Server gesendet, weiterverarbeitet und grafisch dargestellt. Das Backend, siehe Abb. 3, gliedert sich in drei Bereiche: Speicher der Messdaten in MinIO, Speicher der Messwerte und Modellausgaben in einer Influx-Datenbank und Visualisierung der Messdaten in Dashboards über Grafana. Das processing führt neben der Weiterleitung der Messdaten auf Dateibasis von minIO in die Datenbank auch noch die Modellanwendung der temperaturzyklischen Daten gemäß der Kalibrierung und gebildeten Modelle an und sendet die Modellausgaben in die Datenbank.

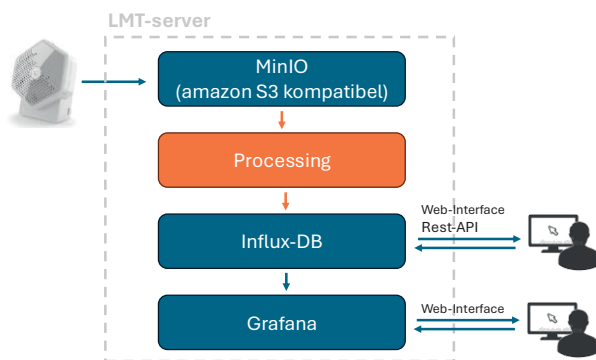


Abb. 3: Backend Darstellung.

Messort & Luftreiniger

Die Versuche wurden mit zwei Luftreinigern Philips Typ AC0850/11 (CADR 190 m³/h) und AC4236/10 (CADR 610 m³/h) am Beispiel von Toluol-Freisetzungen (ca. 1 ppm) in einem Besprechungsraum (ca. 32 m²) am Lehrstuhl für Messtechnik durchgeführt. Die Luftreiniger wurden im Automatik-Modus betrieben wurden, indem sie die Leistung je nach integrierter Sensor-Input anpassen. Zusätzlich lassen sich die Luftreiniger auch manuell in verschiedenen Stufen betreiben. Die Freisetzung wurde über Verdunstung von flüssigem Toluol, analog zu [14], durchgeführt.

Das für das Erreichen der Zielkonzentration benötigte Volumen wird durch Umstellung der idealen Gasgleichung und Einrechnung des Raumvolumens über folgende Formel berechnet:

$$V_{Toluol} = \frac{c \cdot M_{Toluol} \cdot p \cdot V_{Raum}}{\rho_{Toluol} \cdot R \cdot T}$$

Hierbei ist c die Zielkonzentration, M die molare Masse, p der Atmosphärendruck, V_{Raum} das Volumen des Besprechungsraumes, ρ die Dichte, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur.

Daraus resultiert ein Volumen von ca. 0,4 mL, welches mit einer Pipette abgemessen und im Besprechungsraum freigesetzt wird. Während der Versuche ist der Besprechungsraum geschlossen und unbelegt, lediglich für die Freisetzung wird der Raum kurz betreten.

Ergebnisse

Kalibrierung

Abb. 4 zeigt das PLSR-Modell für Toluol mit einem RMSE von 17 ppb für den kalibrierten Bereich bis 1000 ppb, der den relevanten Bereich für die hygienische Bewertung der Innenraumluft gemäß dem Umweltbundesamt (UBA) [15] abdeckt, das eine verstärkte Lüftung für TVOC-Konzentrationen über 1 mg/m³ (entspricht ca. 1 ppm) empfiehlt. Der relative Fehler, bezogen auf den Mittelwert der eingestellten Konzentrationen, beträgt 9,3 %. Somit eignet sich das Modell gut für die Aufnahme des Verlaufs während den Freisetzungsversuchen, wobei Konzentrationen zwischen 1 und 1000 ppb erwartet werden.

Freisetzungstests

Für die Freisetzungsversuche wurden jeweils 1 ppm Toluol für beide Luftreiniger-Modelle freigesetzt. Zusätzlich wurde eine Freisetzung ohne Luftreiniger-Betrieb durchgeführt, um die natürliche Abklingkurve des Raumes, durch Undichtigkeiten und

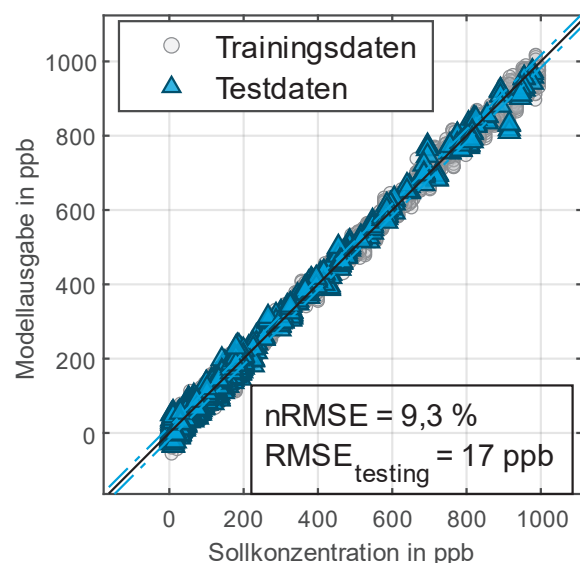


Abb. 4: Regressionsplot für Toluol aus der Laborkalibrierung mit einer relativen Unsicherheit von <10 %.

Adsorptionsprozesse an Einrichtungsgegenständen und Wänden, Decken und Boden, aufzunehmen.

Als Referenzinstrument wurde ein kommerzielles GC-PID (X-pid 9500 von Drägerwerk AG & Co. KGaA) genutzt. Maximal erreichte Konzentrationen gemessen mit dem GC-PID für die drei Messreihen liegen bei 890 ppb (ohne Luftreiniger), 820 ppb (AC0850/11) und 970 ppb (AC4236/10). Die Variation der drei Maximalkonzentrationen ergibt sich vor allem aus der Ungenauigkeit beim Abmessen von 0,4 mL Toluol und aus dem Handling der Freisetzungsdurchführung.

Abbildung 5 zeigt die Toluol-Modellausgaben des MOS-Sensors, welche den zeitlichen Verlauf der Freisetzungen sehr gut darstellen. Für eine besserer Vergleichbarkeit wurden die Toluol-Verläufe in der oberen Abbildung normiert und über 10 min geglättet. Für den größeren Luftreiniger (AC4236/10, grüne Kurve) zeigt sich im Vergleich zu ohne Luftreiniger (rote Kurve) eine deutlich schnellere und im Vergleich zu dem kleinen Luftreiniger (AC0850/11, blaue Kurve) eine deutlich stärkere Abnahme der Toluol-Konzentration. Insgesamt dauert es mehrere Stunden bis die Modellausgaben wieder auf ein niedriges

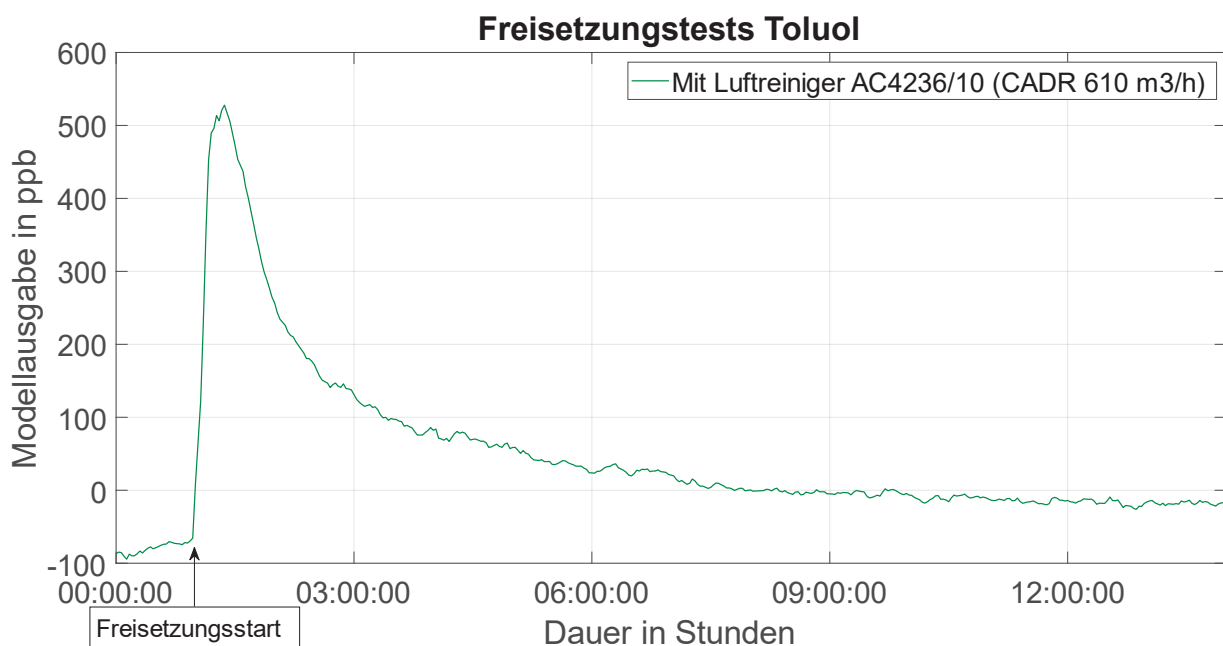
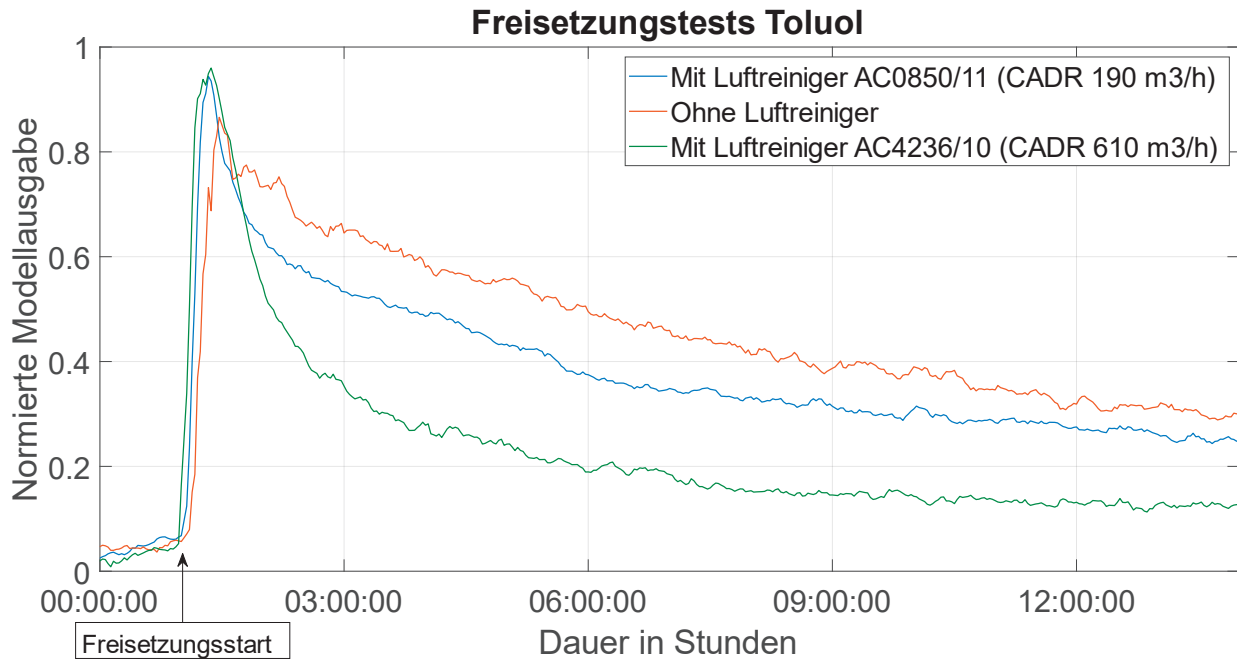


Abb. 5: Oben: Vergleich der normierten und geglätteten (über 10 min) Toluol-Verläufe bei Freisetzungen mit und ohne Luftreiniger. Unten: Modellausgabe für Luftreiniger AC4236/10 mit CADR von 610 m³/h.

Grundlevel (1/10 des Freisetzungsanstiegs) zurückkommen. So wird dies beim großen Modell (AC4236/10) nach 9 Stunden erreicht, beim kleinen Modell (AC0850/11) nach 15 Stunden und ohne Luftreiniger erst nach 24 Stunden.

Bei Betrachtung der ersten Stunde nach Erreichen des Maximalwerts, lassen sich die Abklingkurven zusätzlich vergleichen. So ergibt sich für den großen Luftreiniger (AC4236/10) eine Abnahme um 360 ppb (vgl. Abb. 5 unten), was einer Abnahme von 65 % entspricht, für den kleinen Luftreiniger (AC0850/11) eine Abnahme um 45 % und ohne Luftreiniger, also der Raum an sich, eine Abnahme um 35 %.

Zu beachten gilt, dass Absolutkonzentrationen in Abb. 5 unten fehlerbehaftet (Offset verschoben) sind. Jedoch liegt der Fokus aber auf den Relativverläufen, welche zeigen, dass die Sensoren sehr gut die unterschiedliche Filterleistung der Luftreiniger darstellen können, was Abb. 5 oben belegt.

Diskussion

Der Fokus der Luftreiniger liegt immer noch auf der Filterung von Partikeln, doch neuere Modelle versprechen auch eine Filterung von Gasen wie VOC. Die Messgröße VOC als Innenraumluftindikator wird zunehmend wichtiger und durch aktuelle Richtlinien, beispielsweise VDI/VDE 3518 Blatt 4 [16], für Sensoren vergleichbarer und für Endnutzer transparenter. Für die Bewertung kommt dazu bisher vor allem teure stationäre Laboranalytik zum Einsatz, wie TD-GC-MS (Thermodesorption Gas Chromatographie-Massenspektrometer) oder PTR-MS (Protonen Transfer Reaktion-Massenspektrometrie), die aber teilweise auch Schwierigkeiten haben, VVOC zu detektieren und quantifizieren oder eine zu schlechte zeitliche Auflösung haben. Die Freisetzungsversuche zeigen das Potential der MOS-Sensoren in Bezug auf das Anwendungsbeispiel der Prüfung von Luftreinigern bei VOC-Freisetzungen. Hier zeigen die MOS-Sensoren durch ihre hohe zeitliche Auflösung und den Vor-Ort-Einsatz das Potential, eine solche Fragestellung zu bewerten. Dabei gilt es aber zu beachten, dass die Analytik in Bezug auf Absolutgenauigkeit verlässlichere Werte liefert.

Für eine detailliertere Auswertung sollen die Freisetzungsversuche wiederholt werden, um die Durchführung auf Reproduzierbarkeit zu optimieren und auch unterschiedliche Betriebsstufen der Luftreiniger zu testen und zu vergleichen.

Im Bereich der Luftreiniger werden weiterhin Filterstrukturen optimiert, da die Filterleistung für unterschiedliche VOC unterschiedlich stark ist. So wurde beispielsweise festgestellt, dass bei einem auf Formaldehyd optimierten Filter die Filterleistung für Toluol und Stickstoffdioxid verringert wurde [17]. Dies zeigt, dass es von Vorteil ist, wenn mit einem Sensorsystem die Filterleistung für unterschiedliche VOC bewertet werden kann. Das hängt bei den Sensoren

wiederum von den in der Kalibrierung verwendeten Zielgrößen ab und kann speziell für die Anwendung angepasst werden.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen ist das Ziel bei einem akkreditierten Prüfinstitut bei der Prüfung von Luftreinigern in Prüfkammern nach Norm ähnliche Freisetzungstests mit den Sensoren zu begleiten, mit Standard-Analytik (zum Beispiel PTR-MS) zu vergleichen und damit die Sensoren zu validieren.

Literatur

- [1] SARIGIANNIS, D.A. (ed.): "Combined or multiple exposure to health stressors in indoor built environments", evidence-based review prepared for the WHO training workshop: Multiple environmental exposures and risks, World Health Organization (WHO), (2014).
- [2] VON PETTENKOFER M.: "Über den Luftwechsel in Wohngebäuden", Cotta, (1858).
- [3] BAUR, T., et al.: "Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitersensoren", *tm - Technisches Messen* (2015) 82(4), 187-195.
- [4] BAUR, T., et al.: "Random gas mixtures for efficient gas sensor calibration", *Journal of Sensors and Sensor Systems* (2020) 9, 411-424.
- [5] BAUR, T., et al.: "Field study of metal oxide semiconductor gas sensors in temperature cycled operation for selective VOC monitoring in indoor air." *Atmosphere* (2021) 12, 647.
- [6] SCHÜTZE A AND SAUERWALD T.: "Dynamic operation of semiconductor sensors". In *422 Semiconductor Gas Sensors*. Woodhead Publishing, 2. Auflage, 2020.
- [7] HOFMANN, H., et al.: "Zielkonflikt energieeffiziente Bauweise und gute Raumluftqualität – Datenerhebung für flüchtige organische Verbindungen in der Innenraumluft von Wohn- und Bürogebäuden (Lösungswege)", https://www.agoef.de/fileadmin/user_upload/dokumente/forschung/AGOEF-Abschlussbericht_VOC_DB_II-barrierefrei.pdf, (2014).
- [8] HOFMANN, H. AND PLIENINGER, P.: "Bereitstellung einer Datenbank zum Vorkommen von flüchtigen organischen Verbindungen in der Raumluft", <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3637.pdf> (2008)
- [9] DIN: „DIN ISO 16000-6 Innenraumluftverunreinigungen - Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS oder MS-FID (ISO 16000-6:2011)“, (2021).
- [10] MCKAY, M. D., et al.: "A Comparison of Three Methods for Selecting Values of Input Variables in the Analysis of Output from a Computer Code", *Technometrics* (1979), 42(1), 55-61.
- [11] ARENDES, D., et al.: "Modular design of a gas mixing apparatus for complex trace gas mixtures", *Proceedings 15. Dresdner Sensor-Symposium* (2021) 326 – 331.
- [12] ARENDES, D., et al.: "Qualification of a gas mixing apparatus for complex trace gas mixtures", *Proceedings 16. Dresdner Sensor-Symposium* (2022).

- [13] SCHÜTZE, A., et al.: „Messung von VOCs in Innenräumen mit low-cost Sensorik und Vergleich mit analytischen Messungen“, UMWELT UND GESUNDHEIT 01/2022, Sonderheft WaBoLu-Innenraumtage (2021), 9-23.
- [14] SCHÜTZE, A., et al.: "On-site testing of VOC detectors for Indoor Air Quality assessment", Zenodo (2023).
- [15] UMWELTBUNDESAMT: „Beurteilung von Innenraumluftkontaminationen mittels Referenz- und Richtwerten.“ Bundesgesundheitsbl. (2007) 50, 990–1005. <https://doi.org/10.1007/s00103-007-0290-y>
- [16] VDI/VDE: „VDI/VDE 3518 Blatt 4: Multigassensoren - Standardisierte Prüfanweisung und Prüfgase für VOC-Detektoren zur Innenraumluftgütemessung“, (2024).
- [17] SCHUMACHER, S., et al.: "The Drawback of Optimizing Air Cleaner Filters for the Adsorption of Formaldehyde.", Atmosphere (2024), 15(1), 109.