

# Ansätze für die Kalibrierung und die quantitative Messung mit Halbleitersensoren im sub-ppm Bereich

*Caroline Schultealbert<sup>1</sup>, Andreas Schütze<sup>1</sup>, Stefan Böttcher<sup>2</sup> und Tilman Sauerwald<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Lehrstuhl für Messtechnik, Universität des Saarlandes, Saarbrücken*

<sup>2</sup>*Pharmazeutische und Medizinische Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken,  
c.schultealbert@lmt.uni-saarland.de*

## Abstract:

Eine Methode zur kalibrierten quantitativen Messung von Spurengasen wird vorgestellt und am Beispiel von Toluol getestet. Dafür wird ein modellbasierter Ansatz zur Verbesserung der quantitativen Messung mittels eines speziellen temperaturzyklischen Betriebs (engl. temperature cycled operation, TCO) genutzt. Außerdem werden transportable Kalibrierstandards entwickelt. Die Kalibrierstandards nutzen die gasförmige Phase über einem Toluol-Squalan-Gemisch im thermodynamischen Gleichgewicht. Mit reinem Squalan lässt sich eine Nullprobe erzeugen für eine absolute und hintergrundunabhängige Quantifizierung durch Differenzbildung. Über ein einfaches Modell kann die Konzentration im Gas aus dem Mischungsverhältnis abgeschätzt werden. Die Abschätzung wurde für die hergestellten Kalibrierstandards mit Hilfe von quantitativen Vergleichsmessungen mittels GC-MS bestätigt. Die Sensorsignale für die Kalibrierstandards wurden mit Messungen an einer Gasmischanlage verglichen und zeigen die Vergleichbarkeit beider Methoden. Mit der neuen Methode konnte ein Sensor (AS-MLV) für eine quantitative Messung sowohl in Nullluft als auch in ungereinigter Laborluft in einem Konzentrationsbereich von 100 ppb bis 100 ppm kalibriert werden.

**Keywords:** Halbleitersensor, quantitative Messung, Kalibrierung, Raumluft-Überwachung, Flüchtige organische Komponenten (VOCs)

## Einleitung

Mit Hilfe von Halbleitersensoren können flüchtige organische Komponenten (engl. volatile organic compounds, VOCs) auch in Konzentrationen von wenigen ppb detektiert werden [1–2]. Aus diesem Grund werden sie unter anderem für die Überwachung von Raumluft eingesetzt [2]. Für jede Anwendung, die eine quantitative Messung solcher Stoffe benötigt, ist eine rückführbare Kalibrierung Voraussetzung. Im Labor können Sensoren mit Hilfe von Gasmischanlagen (GMA) kalibriert werden [3–4]. Da dieses Verfahren skalierbar ist, ist es auch für die Werkskalibrierung von Sensoren in großer Stückzahl geeignet. Für eine Kalibrierung einzelner Sensoren am Einsatzort ist die Methode wegen des hohen Aufwands allerdings nicht geeignet. Die hier vorgestellte Methode bietet die Möglichkeit Kalibrierstandards beliebiger Konzentrationen verschiedener Gase (in diesem Fall Toluol) dem Sensor vor Ort anzubieten. Grundlage bildet ein thermodynamisches Gleichgewicht in einem abgeschlossenen Volumen bestehend aus einer flüssigen und einer gasförmigen Phase. Voraussetzung für eine erfolgreiche Kalibrierung ist ein stabiles Messsignal der

Sensoren. Stabilität und Drift gehören zu den größten Herausforderungen in Hinblick auf die erfolgreiche Anwendung von Halbleitersensoren in der Praxis [5–6]. Die Quantifizierung basiert auf der Geschwindigkeit Relaxation der Sauerstoffbedeckung der Sensoroberfläche nachdem der Sensor in einen Ungleichgewichtszustand versetzt wurde [7]. Erreicht wird dieser Ungleichgewichtszustand durch die Variation der Sensortemperatur. Dieser sogenannte temperaturzyklische Betrieb (engl. temperature cycled operation, TCO) erhöht sowohl die Stabilität [8] als auch die Sensitivität [7] und die Selektivität des Sensors [2].

## Quantifizierungsmethode

Die Quantifizierungsmethode beruht auf der Ratenkonstante der Reaktion der in der Luft vorhanden reduzierenden Gase mit dem auf der Sensoroberfläche adsorbierten Sauerstoff. Das zu Grunde liegende Modell und Ergebnisse zur Quantifizierung von Ethanol und Benzol sind in [7] ausführlich dargestellt, weswegen an dieser Stelle nur kurz darauf eingegangen wird. Für die Bestimmung der Ratenkonstante wird der Sensor zunächst in einen Zustand mit hoher Sauerstoffbedeckung (hohe Temperatur,

hier 450 °C) versetzt. Wird ein Temperatur-sprung durchgeführt, durchläuft der Sensorleitwert zunächst ein Minimum und relaxiert dann auf einen Gleichgewichtswert. Die Geschwindigkeit dieser Relaxation, bei der umgebende Gase mit dem ionosorbierten Sauerstoff der Oberfläche reagieren, ist unter anderem abhängig von der Konzentration und Art dieser Gase. Berechnet wird die Ratenkonstante  $k$  über zwei Parameter: der Energiebarriere  $E_B$ , die sich wiederum aus der Differenz der logarithmierten Leitwerte direkt vor und nach dem Temperaturprung errechnet

$$E_B = k_B \ln \left( \frac{G_{high}}{G_{low}} \right) \frac{T_{high} T_{low}}{T_{high} - T_{low}} \quad (1)$$

und der Steigung des logarithmischen Leitwerts innerhalb des Relaxationsplateaus:

$$k = \frac{k_B T}{2E_B} \cdot \frac{d \ln(G)}{dt} \quad (2)$$

### Experimentelles

Für die beschriebene Form der Bestimmung der Ratenkonstante, wird ein Sensor mit einer geringen thermischen Zeitkonstante benötigt. Aus diesem Grund wird ein AS-MLV Sensor verwendet, ein auf SnO<sub>2</sub> basierender Sensor der Firma ams AG. Die sensitive Schicht ist auf einer mikromechanischen Membran aufgebracht, was ein schnelles Heizen und Abkühlen mit einer thermischen Zeitkonstante von unter 10 ms ermöglicht [7].

Der Temperaturzyklus setzt sich aus zwei Phasen zusammen: einer Oxidationsphase bei 450 °C über 300 ms und einer Relaxationsphase bei einer niedrigeren Temperatur über 200 ms. Insgesamt werden zehn Temperaturen zwischen 200 °C und 380 °C mit einem Abstand von 20 °C für die Relaxation ausgewählt. Dies ergibt einen 5 s Zyklus, bestehend aus 20 verschiedenen Temperatur-sprüngen, dargestellt in Abbildung 1. Aus den 10 Sprüngen auf niedrige Temperatur können 10 Ratenkonstanten nach Formel (2) bestimmt werden.

Temperatursteuerung und Leitwertmessung werden durch ein SniffChecker-Modul der Firma 3S GmbH – Sensors, Signal Processing, Systems realisiert, dessen Messbereichs mit einem Logarithmierverstärker LOG112 von Texas Instruments Inc. erweitert wurde [7].

Das geschlossene Volumen für die Erzeugung der Kalibrierstandards wird durch eine 50 ml Duran Protect Laborflasche dargestellt. Der Sensor wird für die Messung in einem Deckel montiert und auf die Laborflasche geschraubt.

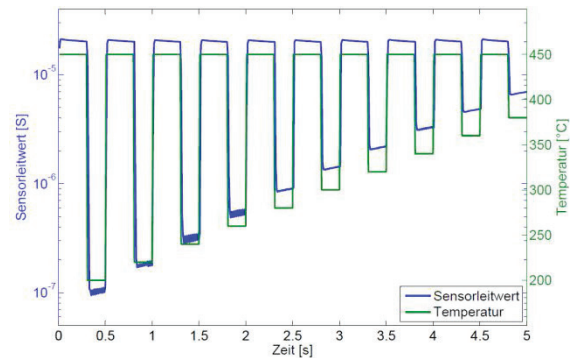


Abbildung 1: Temperaturzyklus bestehend aus 10 Relaxations- und Oxidationsplateaus und zugehörigem Sensorleitwert.

### Konzept der Kalibrierung

Die für die Kalibrierung benötigten Gase werden durch ein thermodynamisches Gleichgewicht in einem geschlossenen Volumen bestehend aus einer flüssigen und einer gasförmigen Phase hergestellt. Die Konzentration einer Komponente in der Dampfphase wird bestimmt durch ihren Partialdruck  $p_i$ . Bei einer reinen Substanz ist der Partialdruck im thermodynamischen Gleichgewicht gleich dem Sättigungsdampfdruck  $p_0$  der Flüssigkeit [9].

Besteht die Flüssigkeit im betrachteten System aus mehreren Komponenten verändert sich ihr Dampfdruck in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil  $x$  in der Lösung. Für verdünnte Lösungen wird der Dampfdruck durch das Henry-Gesetz  $p_i = x \cdot k_H$  beschrieben. Die Henry-Konstante  $k_H$  ist für jede Kombination von Stoffen spezifisch anzugeben und stellt einen virtuellen Dampfdruck dar [9].

Bei Kenntnis der Henry-Konstante ist es damit möglich beliebige Konzentrationen für die Kalibrierung von Gassensoren herzustellen. Eine Abschätzung der Konstante kann mit Hilfe des UNIFAC-Modells erzielt werden [10]. Dieses im Vergleich zu Monte-Carlo-Simulationen einfach anzuwendende Modell ist eine sogenannte Gruppenbeitragsmethode, bei der die chemische Aktivität (Abweichung von der Idealität innerhalb von Mischungen) des Stoffes anhand der vorhandenen funktionellen Gruppen bestimmt wird. Für das Stoffpaar Toluol in Squalan wird daraus eine Henry-Konstante von 1,9 kPa bei 20 °C gewonnen, was deutlich niedriger als der Sättigungsdampfdruck von reinem Toluol ist (2,9 kPa) und daher eine gute Mischbarkeit beider Flüssigkeiten impliziert. Aufgrund des starken Abstiegs des Dampfdrucks und damit auch der Henry-Konstante mit der Temperatur [12] muss diese sehr genau erfasst werden.

Die Grundsubstanz Squalan wurde vor allem aufgrund ihres vernachlässigbaren Dampfdrucks ( $0,02 \mu\text{Pa}$  bei Raumtemperatur [11]) ausgewählt, um mögliche Quereinflüsse auf die Messung zu verhindern. Vor der Verwendung wird die Substanz bei erhöhter Temperatur ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) über 72 h mit Stickstoff durchspült. Dadurch werden flüchtige Verunreinigungen entfernt. Die besonders hohe Reinheit der Matrix führt auch dazu, dass andere in der Raumluft vorhandene Stoffe (z.B. VOCs) während der Messung in ihr gelöst werden, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Dadurch wird ihre Konzentration während der Kalibrierung deutlich reduziert, Für VOC ist der Verteilungskoeffizient (d. h. der Quotient aus Gasteilchen pro Volumen in Luft bzw. in Squalan) deutlich kleiner als eins (für Toluol ca.  $10^{-4}$ ). Die Konzentration von VOC wird daher typischerweise um einige Größenordnungen reduziert. Auf diese Weise kann mit einem reinen Squalan-Standard ein nahezu VOC-freies Gas erzeugt werden und damit ein Hintergrundsignal unter sonst gleichen Umgebungsbedingungen, wie Temperatur, Feuchte und Permanentgaskonzentration, aufgenommen werden.

Um einen großen Bereich von Konzentrationen abzudecken und im Besonderen niedrige Konzentrationen mit hoher Genauigkeit herzustellen wird eine Verdünnungsreihe durchgeführt. Auf diese Weise können Kalibrierproben mit Konzentrationen bis in den ppb-Bereich hergestellt werden. Aus der Abschätzung der Einwaagefehler kann ein Fehler von maximal 5 % für alle Proben in der Verdünnungsreihe errechnet werden. Dies ist für die meisten Anwendung wie der Quantifizierung von VOCs in Raumluft ausreichend. Für alle Proben wird der Dampfdruck von Toluol mit Hilfe des UNIFAC-Modells bei  $20^\circ\text{C}$  (Raumtemperatur) bestimmt. Mit Hilfe eines GC-MS von Thermo Fisher Scientific Inc. wird dazu die Konzentration im Dampfraum von Toluol-Squalan Mischungen gemessen (siehe

Tabelle 1). Die Quantifizierung der GC-MS Messungen erfolgte mittels eines internen Standards und die Kalibrierung anhand eines reinen Toluol-Headspace. Die GC-MS Messungen zeigen, dass die Bestimmung der Henry-Konstante mit dem UNIFAC-Modell gut geeignet ist, insbesondere die Proben 355 ppm und 3520 ppm Toluol in Squalan zeigen eine gute Übereinstimmung. Für hohe und niedrige Stoffmengen können Abweichungen aufgrund der begrenzten Gültigkeit des Henry-Gesetzes (hohe Stoffmengen) und Ungenauigkeiten in der durchgeführten Ein-Punkt-Kalibrierung des

GC-MS (niedrige Stoffmengen) zu Fehlern führen.

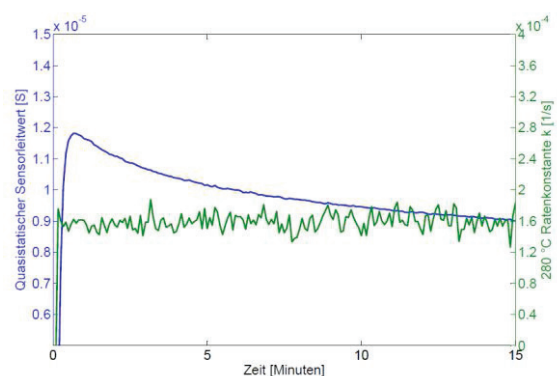
*Tabelle 1: Aufstellung der hergestellten Proben bestehend aus Toluol verdünnt in Squalan zur Erzeugung von Konzentrationen zwischen 3,13 ppm und 11,7 ppb bei einer Raumtemperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (Werte erhalten aus dem UNIFAC Modell und den GC-MS Messungen).*

$x_{\text{Toluol}}$ [ppm]	UNIFAC		GC-MS	
	$c_{\text{gas}}$ [ppm] 20 °C	$c_{\text{gas}}$ [ppm] 25 °C	$c_{\text{gas}}$ [ppm] 20 °C	$c_{\text{gas}}$ [ppm] 20 °C
35100	866	1860	1440	
3520	86,8	112	86,4	
355	9,25	10,6	8,19	
166	3,13			
58,9	1,11			
39,7	0,98	3,23	2,50	
17,3	0,325			
6,11	0,114			
1,84	0,0344			
0,63	0,0117			

## Ergebnisse

Für die Charakterisierung der Quantifizierung wurden Messungen an einer Gasmischanlage durchgeführt. Die Erzeugung der gewünschten Toluol-Konzentrationen erfolgte mit einem Permeationsofen.

Der quasistatische Leitwert am Ende des  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  Plateaus reagiert stark auf das Einschalten des Gases, erreicht ein Maximum und relaxiert dann über mehrere Minuten auf einen niedrigeren Wert (siehe Abbildung 2 am Beispiel von 1 ppm Toluol).



*Abbildung 2: Reaktion des Sensors auf ein Gasangebot von 1 ppm Toluol beginnend bei  $t = 0$ . Der quasistatische Sensorleitwert am Ende des  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  Plateaus schwingt stark über, was eine Quantifizierung unmöglich macht, die*

Ratenkonstante erreicht mit Einsetzen des Gases einen konstanten Wert.

Durch dieses überschwingende Verhalten ist eine Quantifizierung nicht gut möglich. Der Verlauf der berechneten Ratenkonstante, der ebenfalls in Abbildung 2 zu sehen ist, erreicht mit Beginn des Gasangebots einen konstanten Wert und ermöglicht so eine sofortige Quantifizierung ohne Einlaufen.

Die Durchführung einer solchen Hintergrundmessung ist, wie bereits erwähnt, durch das Angebot einer Probenkammer mit gereinigtem Squalan möglich, da dieses bei der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts die meisten flüchtigen Verunreinigungen aus der Luft entfernt. Abbildung 3 zeigt beispielhaft zwei Zyklen, beide bei ca. 1 ppm Toluol, aufgenommen unter stark unterschiedlichen Umgebungsbedingungen, innerhalb der Gasmischanlage vor Nullluft, einem nahezu leeren Hintergrund, und innerhalb einer Kalibrierprobe vor Raumluft. Der Zyklus der Hintergrundmessung in einer squalangefüllten Kalibrierprobe ist ebenfalls dargestellt. Der Mittelwert der Ratenkonstanten  $k_{gas}$  des an der GMA aufgenommenen Zyklus beträgt  $1,5 \cdot 10^{-2} \frac{1}{s}$ , die durch Differenz gebildete mittlere Rate der Kalibrierprobe bei einer leicht höheren Konzentration  $1,8 \cdot 10^{-2} \frac{1}{s}$ . Es zeigt sich, dass trotz der hohen Verschiebung des Sensorleitwerts zwischen Raumluft und Gasmischer die Ratenkonstante für die Messung sehr nahe zusammen liegen. Unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit von Ratenkonstante und Konzentration beträgt die Abweichung der Messungen weniger als 10 %.

Innerhalb einer Größenordnung ist die Annahme eines linearen Zusammenhangs gerechtfertigt. Für größere Konzentrationsbereiche, folgt das Messsignal einem Potenzgesetz. Für die Überwachung von

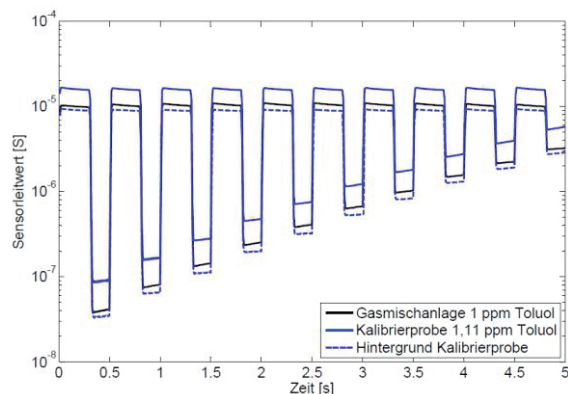


Abbildung 3: Zyklen zweier Messungen bei ca. 1 ppm Toluol, aufgenommen vor unterschiedlichen

Hintergründen, und die zugehörige Hintergrundmessung mit Hilfe einer Squalanprobe.

VOCs in der Raumluft ist ein Konzentrationsbereich im ppb-Bereich von Interesse. In Abbildung 4 sind die Ratenkonstanten aller 10 Relaxationstemperaturen für Toluol-Konzentrationen zwischen 10 ppb und 3 ppm zu sehen. Aufgenommen wurden diese Daten mit Hilfe der Kalibrierstandards aus Tabelle 1. Eine aufgenommene Kalibrierkurve sollte im Idealfall unabhängig von den vorherrschenden Umgebungsbedingungen gültig sein. Dies ist aufgrund der hier vorgestellten Methode der Kompensation des Hintergrunds möglich. Zu sehen ist dies in Abbildung 5. Die dort enthaltenen Messungen wurden über einen weiten Konzentrationsbereich unter völlig unterschiedlichen Bedingungen aufgenommen. Die schwarzen Messpunkte stellen Messungen an der Gasmischanlage dar, der Hintergrund ist dort nahezu rein und muss somit nicht abgezogen werden. Die roten Punkte wurden von Messungen mit den hier vorgestellten Kalibrierstandards erhalten und wurden damit in einem normalen Raum aufgenommen. Der Hintergrund zur Differenzbildung wurde durch eine Probe mit gereinigtem Squalan erzeugt. Trotz dieser sehr stark unterschiedlichen Bedingungen liegen alle Messungen näherungsweise auf einer Kurve. Aufgrund einiger vor allem messtechnischer Probleme (Messbereich & Abtastrate) sind insbesondere die Randbereiche fehlerbelastet und der derzeit als für die Quantifizierung und Kalibrierung zuverlässig zu erachtende Bereich liegt zwischen 100 ppb und 100 ppm.

## Diskussion & Ausblick

Die Herstellung von transportablen Kalibrierstandards mit der beschriebenen Methode ist sehr vielversprechend. Mit dem UNIFAC-Modell lassen sich für beliebige VOC schnell die gewünschten Ratenkonstanten abschätzen.

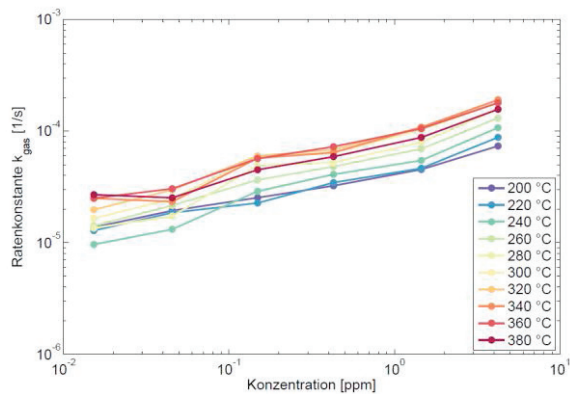


Abbildung 4: Die Ratenkonstante verschiedener Temperatursprünge über der Konzentration in doppelt logarithmischer Darstellung.

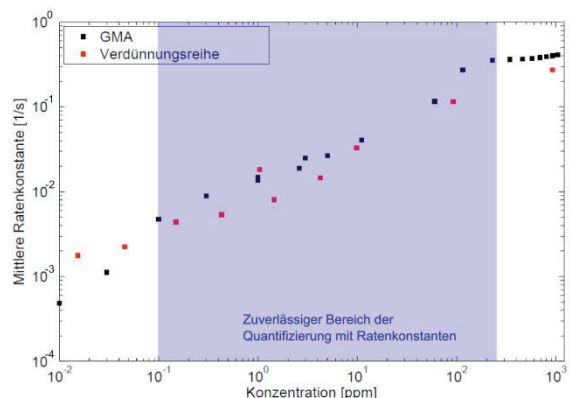


Abbildung 5: Messpunkte verschiedener Konzentrationen aufgenommen an der GMA und mit Hilfe der hergestellten Kalibrierproben und abgezogenem Hintergrund. Trotz der stark unterschiedlichen vorherrschenden Umgebungsbedingungen liefern beide Messungen ähnliche Ergebnisse, sodass eine unabhängige Kalibrierkurve angegeben werden kann.

Eine Rückmessung kann mit GC-MS erfolgen. Die notwendigen Voraussetzungen für eine Kalibration vor Ort sind damit gegeben. Eine Herausforderung stellt die Ungenauigkeit der Sensormessung selbst dar: statische Sensorsignale zeigen hier eine sehr starke Drift und auch eine starke Abhängigkeit vom Gashintergrund und sind daher schlecht geeignet. Deutlich besser ist in diesem Punkt das neu untersuchte Merkmal der Ratenkonstante. Ein erheblicher Nachteil dieses Merkmals ist aber die starke Rauschbelastung, da hier Signale verrechnet werden, die bei sehr kleinen Strömen (im Bereich von einigen nA) gemessen wurden. Dies ist vermutlich ein Grund für die in Abbildung 5 dargestellte starke Streuung der Messpunkte; eine weitere Verbesserung der Messwerterfassung ist daher ein wichtiges Ziel. Trotz der Schwächen ist dies ein vielversprechender Umgebungsbedingungen eine zur kalibrierten quantitativen Messung mit

Halbleitergassensoren außerhalb definierter Laborbedingungen.

## Quellen

- [1] ELMI, I. ; ZAMPOLLI, S. ; COZZANI, E. ; MANCARELLA, F. ; CARDINALI, G. C.: Development of ultra-low-power consumption MOX sensors with ppb-level VOC detection capabilities for emerging applications. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 135 (2008), S. 342–351
- [2] LEIDINGER, M. ; SAUERWALD, T. ; REIMRINGER, W. ; VENTURA, G. ; SCHÜTZE, A.: Selective detection of hazardous VOCs for indoor air quality applications using a virtual gas sensor array. In: *Journal of Sensors and Sensor Systems* 3 (2014), S. 253–263
- [3] HELWIG, N. ; SCHÜLER, M. ; BUR, C. ; SCHÜTZE, A. ; SAUERWALD, T.: Gas mixing apparatus for automated gas sensor characterization. In: *Measurement Science and Technology* 25 (2014).
- [4] ENDRES, H.-E. ; JANDER, H. D. ; GÖTTLER, W.: A test system for gas sensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 23 (1995), S. 163–172
- [5] BARSAN, N. ; KOZIEJ, D. ; WEIMAR, U.: Metal oxide-based gas sensor research: How to? In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 121 (2007), S. 18–35
- [6] KOROTCENKOW, G. ; CHO, B. K.: Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey). In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 156 (2011), S. 527–538
- [7] BAUR, T. ; SCHÜTZE, A. ; SAUERWALD, T.: Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitergassensoren. In: *Technisches Messen* 82 (2015), S. 187–195
- [8] REIMANN, R. ; SCHÜTZE, A.: Fire detection in coal mines based on semiconductor gas sensors. In: *Sensor Review* 32 (2012), S. 47–58
- [9] ATKINS, P.: *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001
- [10] FREDENSLUND, A. ; JONES, R. L. ; PRAUSNITZ, J. M.: Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. In: *AIChE Journal* 21 (1975), Nr. 6, S. 1086–1099
- [11] PIACENTE, V. ; FONTANA, D. ; SCARDALA, P.: Enthalpies of Vaporization of a Homologous Series of n-Alkanes Determined from Vapor Pressure Measurements. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 39 (1994), S. 231–237
- [12] SMITH, F. L. ; HARVEY, A. H.: Avoid common pitfalls when using Henry's law. In: *Chemical Engineering Progress* September (2007), S. 33–39