

PC-MOS-Sensorsysteme zur Detektion von flüchtigen organischen Verbindungen in Luft

Omar Tarek Penagos Carrascal, Gina Zeh, Tilman Sauerwald
 Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Giggenhauser Strasse 35, 85354
 Freising, Deutschland

Zusammenfassung

Die Eigenschaften eines Präkonzentrator-MOS-Sensorsystem für die Messung von Ethanol und Furfural (furan-2-carbaldehyde) wurden untersucht. Das System verfügt über eine mit Sorbens beschichtete Miniaturheizplatte, den sogenannten Präkonzentrator (PC), der sich in der Nähe eines Metalloxidhalbleitersensors (MOS) befindet. Headspace-Messungen wurden für eine Mischung aus Ethanol und entionisiertem Wasser durchgeführt. Für beide Gase wurde die Aufkonzentration in Abhängigkeit der Adsorptionszeit bestimmt und mit Hilfe eines Modells erster Ordnung beschrieben. Die Zeitdauer, bis die Adsorption zu 95 % abgeschlossen ist, beträgt bei Ethanol 96,6 s und bei Furfural 1275 s.

Keywords: Volatile Organic Compounds, Präkonzentration, Verteilkoefizient, Gassensor, Temperaturzyklus

Einführung

In zahlreichen Anwendungen müssen flüchtige organische Substanzen (engl. volatile organic compounds – VOCs) nachgewiesen werden, die zum Teil unterhalb den Nachweisgrenzen handelsüblicher Gassensorsysteme liegen [1], [2]. Solche Anwendungsfelder liegen zum Beispiel in der Bewertung der Luftgüte in Innenraum und Umwelt und im Besonderen in der Erkennung und Quantifizierung von Gerüchen.

Eine Möglichkeit, die Nachweisschwelle von Sensorsystemen zu senken, ist die Verwendung von Präkonzentratoren. Die Integration von Präkonzentrator und Gassensor in einem Mikrosystem, bei dem der Transport nur über Diffusion und ohne bewegliche

Komponenten realisiert wird, wurde von Leidinger et al. untersucht und demonstriert [3]. Das Funktionsprinzip beruht auf einer zyklischen Adsorption-Desorption von Gas in dem Präkonzentrator durch die Änderung der Temperatur eines Sorbens und somit seines gasabhängigen Verteilkoefizienten K_H mit Luft [4], [5], welches das Konzentrationsverhältnis eines Stoffes in zwei Phasen angibt [6]:

Gl. 1

$$K_H = \frac{C_{A,Sorbens}}{C_{A,Luft}}$$

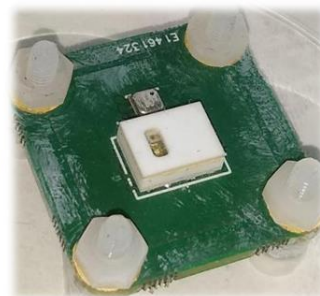
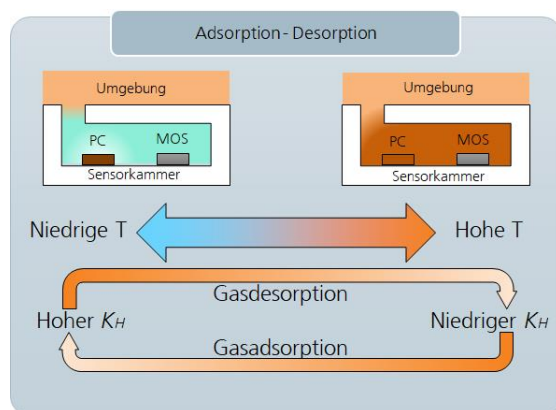


Abbildung 1: (Links) Darstellung von der Präkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur. (Rechts) Foto des Sensorsystems

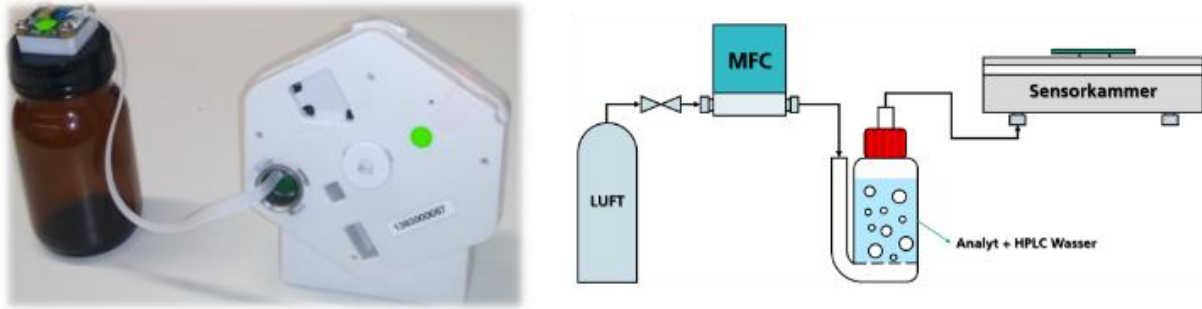


Abbildung 2: Links, Aufbau für Headspace-Messungen. Rechts, Aufbau für Messungen mit kontinuierlichem Nullluftstrom

Wenn der Verteilungskoeffizient zunimmt (niedrige Temperatur), nimmt auch die Fähigkeit des Sorbens zu, Material auf seiner Oberfläche zu adsorbieren, wodurch in seiner direkten Umgebung eine Zone niedriger Konzentration entsteht (Abbildung 1 links - Adsorptionsphase). Sobald das Sorbens gesättigt ist, erreicht die Konzentration in den beiden Phasen ein Gleichgewicht. Das bedeutet, dass die Adsorptions- und Desorptionsraten gleich sind. Wenn die Temperatur steigt und damit der Verteilungskoeffizient abnimmt, nimmt die Adsorptionskapazität ab, was dazu führt, dass die vom Sorbens adsorbierten Moleküle desorbieren und in ihrer Umgebung einen Bereich hoher Konzentration des Analyten erzeugen (siehe Abbildung 1, links - Desorptionsphase).

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchung eines auf diesem Prinzip basierenden Sensorsystems zur Detektion von Ethanol und Furfural präsentiert.

Materialien und Methoden

Das Sensorsystem (3S GmbH, Saarbrücken) besteht aus einem Gehäuse (6*8,8*2,54 mm, auch als PCSM bezeichnet), in dem eine mit Sorbens beschichtete Hotplate und ein miniaturisierter Gassensor integriert sind. Der Gassensor verfügt über vier Sensorschichten, deren Temperaturen je nach Bedarf angepasst werden können. Oberhalb des Präkonzentrators befindet sich eine schlitzförmige Öffnung (Siehe Abbildung 1).

Für diese Studie wurden zwei Aufbauten durch Herstellung von Gasgemischen verwendet (Siehe Abbildung 2). Der erste Aufbau nutzt einen statischen Headspace (engl.: Kopfraum) [7] oberhalb einer 50 mL Duran-Flasche, in deren Deckel der PCSM mit einer PTFE-Dichtung eingelassen ist. Dieser Aufbau wurde für die Messungen verwendet, die mit 30 mL einer Mischung aus Ethanol und entionisiertem Wasser durchgeführt wurden.

Der zweite Aufbau nutzte einen konstanten Gasfluss durch eine 100-mL-Gaswaschflasche, in die die zu untersuchende Mischung eingebracht wurde (Furfural gelöst in Wasser für die HPLC). Der Auslass der Flasche wurde mit einer Sensorkammer angeschlossen, die das PCSM enthielt. Das ausgehende Gasgemisch strömt durch die Waschflasche in die Sensorkammer ins PCSM. Der Luftstrom wurde mit einem Mass Flow Controller (MFC) gesteuert und auf einem konstanten Durchfluss von 20 NmL/min gehalten.

Die verschiedenen untersuchten Lösungen sind in Tabelle 1 ersichtlich. Um die richtigen Anteile von Wasser und den Analyten zu bestimmen, wurde eine mit dem Aktivitätskoeffizienten modifizierte Raoult-Gleichung verwendet. Der Aktivitätskoeffizient wurde mittels UNIFAC-Modell berechnet, das im Python-Paket „Thermo“ enthalten ist [4], [7].

Gl. 2

$$y_A P = x_A \gamma_A P_{A,sat}^{\circ}$$

Dabei sind y_A und x_A die Stoffmengenanteile des Analyten in der Gas- und Flüssigphase, P der Gesamtdruck des Systems, $P_{A,sat}^{\circ}$ der Dampfdruck des Analyten in der flüssigen

Tabelle 1: Benutzte Serienverdünnungen

Ethanol - Wasser		
Ethanol	Entionisiertes. Wasser	Analyt in Luft
0 2 mL 70% Vol	bis 20 mL	---
1 2 mL von 1	bis 100 mL	300 ppm
Furfural - HPLC Wasser		
Furfural	HPLC-Wasser	Analyt in Luft
0 351,5 mg	bis 100 mL	---
1 10 mL von 0	bis 100 mL	10 ppm
2 10 mL von 1	bis 100 mL	1 ppm
3 10 mL von 2	bis 100 mL	100 ppb

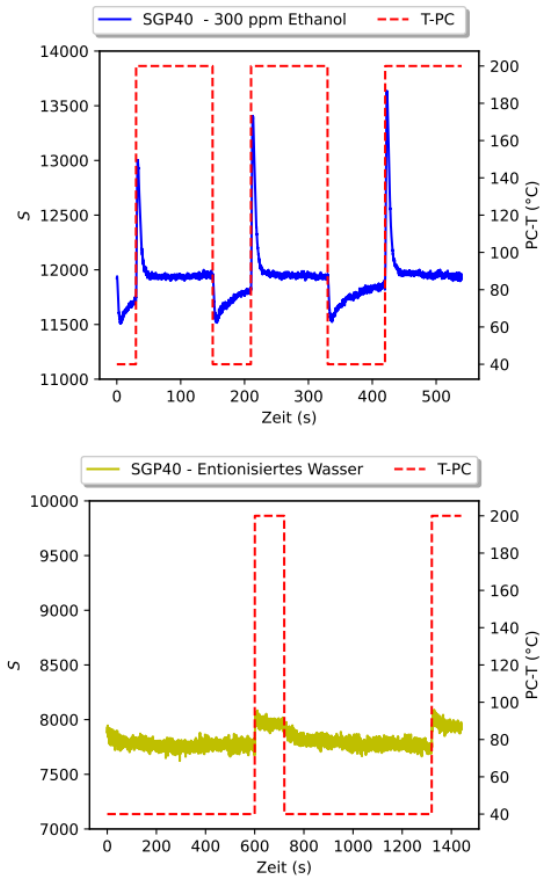


Abbildung 3: Vorverarbeitete Sensorsignale von Messungen mit Ethanol (oben) und entionisiertem Wasser (Unten)

Phase als reine Substanz und γ_A der Aktivitätskoeffizient. Dieser Ansatz zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration wurde zuvor von Schultealbert et al. beschrieben. [8], [9]

Mit Gl. 2 wurde dann ein iterativer Prozess (Newton-Raphson [10]) durchgeführt, um die notwendige Konzentration in der flüssigen Phase zu bestimmen, um einen Dampf mit gewünschter Konzentration zu erhalten.

Bei den Messungen wurde für die vier Sensorschichten eine konstante Temperatur von 300 °C verwendet, während der Präkonzentrator zwischen Temperaturen von 40 °C und 200 °C für den Adsorptions- bzw. Desorptionsmodus wechselte.

Im Laufe der Untersuchungen mit Ethanol/Wasser wurden, für die Adsorption Zeitspannen von 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 240 s und 360 s und für die Desorption 120 s verwendet. Bei den Furfural-Messungen wurden für die Adsorption Zeitspannen von 60 s, 120 s, 240 s und 480 s benutzt, während für die Desorption in allen Fällen 300 s betrug.

Ergebnisse und Diskussion

Der in diesem Sensorsystem enthaltene Sensor gibt einen Rohwert in Ticks proportional zum Logarithmus des Widerstands des Sensormaterials aus [2]. Zur einfacheren Darstellung und Interpretation wird das vorverarbeitete Sensorsignal (S) als Subtraktion des maximal möglichen Werts ($R_{Max} = 65535$) minus den vom Sensor zurückgegebenen Rohwerts (R) definiert (Gl. 3).

Gl. 3

$$S = R_{Max} - R$$

Abbildung 3 zeigt die vorverarbeiteten Sensorsignale der Headspace-Messungen mit der Mischung aus Ethanol und entionisiertem Wasser. Abbildung 3 unten zeigt die Ergebnisse bei der Blindmessung von entionisiertem Wasser. Die Werte weisen ein deutliches Rauschen in der Größenordnung von 100 Ticks auf. Es ist ebenfalls erwähnenswert, dass durch die Erhöhung der PC-Temperatur von 40 °C auf 200 °C (um die Desorption zu starten) das Sensorsignal einen kleinen Sprung zeigt. Dies kann durch einen thermischen „Cross-Talk“ zwischen dem Sensor (der bei konstanter Temperatur arbeitet) und dem PC begründet werden. Wenn der PC sich erwärmt, ist es möglich, dass sich auch der Sensor erwärmt und dadurch seine Leitfähigkeit modifiziert wird [3]. Ein weiterer Grund, der in Betracht gezogen wurde, ist die Interferenz, die Feuchtigkeit während der Adsorption verursachen kann, wenn sie teilweise von dem Sorbens adsorbiert wird [11].

Ähnlich verhält sich die Sensorantwort für den Analyten Ethanol (Abbildung 3, oben). Nachdem der PC in den Desorptionsmodus wechselte, zeigte sich ein relativ schmaler Desorptionspeak (Peakbreite in halber Höhe zwischen 5,9 s und 6,5 s), nach diesem Peak näherte das Signal sich langsam wieder einem stabilen Wert von zwischen 1062 und 1699 Ticks.

Da das Signal sehr deutlich oberhalb der Referenzmessung liegt, ist nachgewiesen, dass Ethanol in ausreichender Menge auf dem Präkonzentrator adsorbiert wird. Bei einem schnellen Anstieg der Chip-Temperatur tritt dementsprechend ein Signalpeak auf, da Ethanol offensichtlich in sehr kurzer Zeit freigesetzt wird und kurzfristig eine erhöhte Konzentration rund um den PC und den Sensor zu beobachten ist. Das desorbierte Ethanol verlässt das PCSM, was durch die Abnahme von S ersichtlich ist.

Beim Zurückschalten in den Adsorptionsmodus (wenn die Temperatur des PC wieder auf 40 °C

gesunken ist) ist zu erkennen, dass das vorverarbeitete Signal drastisch auf ein Minimum sprang und von dort aus langsam wieder zunahm. Auch hier ist die Signaländerung deutlich ausgeprägter als in der Referenzmessung und zeigt auch den charakteristischen Verlauf für die Adsorptionsphase. Direkt nach der Temperaturabnahme erfolgt eine starke Verringerung der Konzentration in der Umgebung des Präkonzentrators. Das Sensorsignal nimmt daher ab. Dass das Signal sich schließlich langsam erholt, deutet darauf hin, dass der PC in ein neues Gleichgewicht des Adsorptions-Desorptionsprozesses gelaufen ist.

Abbildung 4 zeigt einen Ausschnitt aus der Messung, in dem sich der Präkonzentrator in der Adsorptionsphase befindet (zwischen den Zeiten 330 s und 420 s). Die Form dieser Kurve deutet auf ein ähnliches Verhalten wie die Lade-Zyklen eines Kondensators [12] hin, das mit einer Gleichung wie der Folgenden beschrieben werden kann.

Gl. 4

$$y(t) = A * \left(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau}}\right) + C$$

Dabei ist A der Gesamtwert der Änderung zwischen Start- und Endpunkt, t die Zeit, t_0 die Anfangszeit, τ die sogenannte Zeitkonstante (zu bestimmen) und C der Offset aus Ticks. Mit dem „Curve-Fit“-Tool des Python-Pakets *scipy* [13] wurde bestimmt, dass die Zeitkonstante für die Adsorption von Ethanol mit dem benutzten PC-MOS-Sensorsystem etwa 32,2 s beträgt, wenn die Konzentration um die 300 ppm liegt. Unter der Annahme, dass die exponentielle Abnahme erhalten bleibt, würden 95% der maximalen Adsorption nach $3\tau = 96,6$ s erreicht. Die Berechnungen stimmen in guter

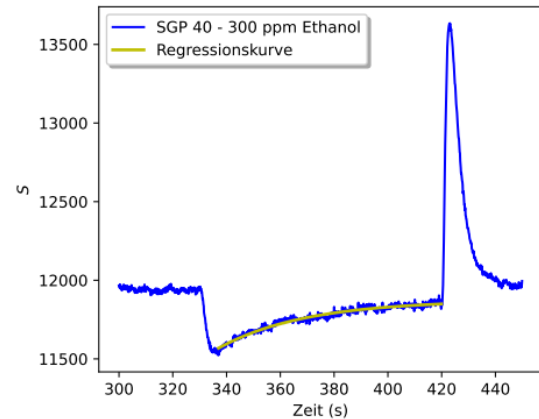


Abbildung 4: Regressionskurve von der Adsorptionsphase von Ethanol – 300 ppm (aus Abb. 3, oben)

Näherung mit den experimentell beobachteten Werten überein, da sich die Desorptionspeaks von Ethanol bei Adsorptionszeiten von 120 s, 240 s und 360 s im Vergleich zur Adsorption von 90 s nicht signifikant unterschieden haben. Die Zeitkonstante (τ) für einen Fit nach Gl. 4 ist ein guter Indikator für die Gesamtkinetik des Systems, mit dem im Besonderen die optimale Adsorptionszeit für ein Zielgas eingestellt werden kann. Auch wenn die Kinetik durch viele Faktoren beeinflusst werden kann (beispielsweise die Diffusionsgeschwindigkeit des Analyten in Luft, die Mikro- und Makrokinetik bei Adsorptionsprozessen, die Totvolumina im System im Allgemeinen und die Reaktion des Analyten mit der Sensoroberfläche), kann ein Fit mit einem einfachen Prozess erster Ordnung die Kinetik hinreichend gut beschreiben.

Die Ergebnisse der Messungen mit den Furfuralmischungen sind zusammengefasst in Abbildung 5 zu sehen. Dort sind bereits einige Unterschiede zu den Ergebnissen mit Ethanol erkennbar. Erstens zeigte sich, dass die

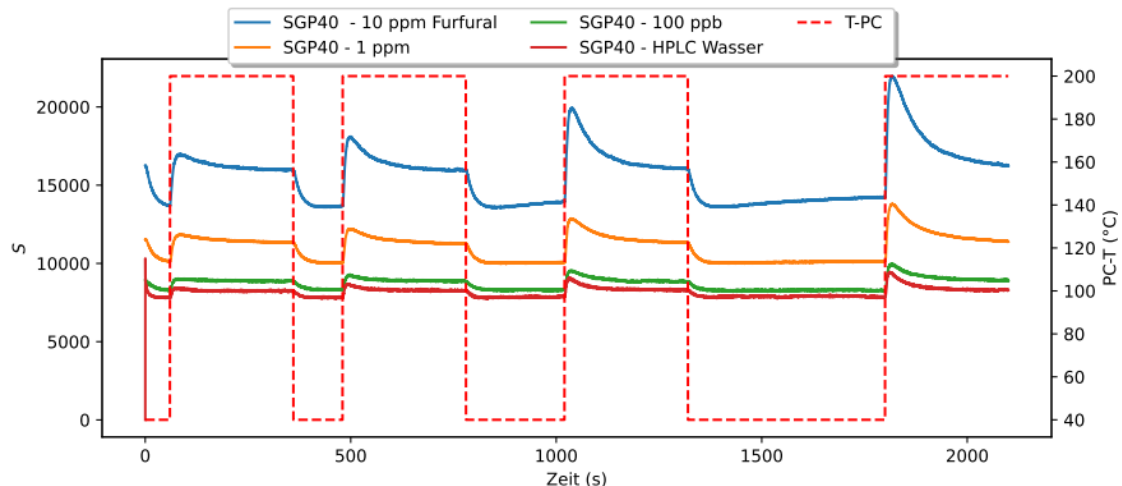


Abbildung 5: Vorverarbeitete Signale von Messungen mit Furfural und HPLC Wasser

Adsorptionszeiten bei den Messungen mit Furfural viel länger als die mit Ethanol waren. Dies ist erwartbar, da Ethanol eine kleinere Molekülgröße und einen niedrigeren Siedepunkt und damit vermutlich auch einen geringeren Verteilungskoeffizient (Gl. 1) aufweist. Weiterhin ist der Desorptionspeak viel breiter als der von Ethanol (Peakbreite in Halberhöhe zwischen 30 und 60 s). An dieser Stelle muss jedoch klargestellt werden, dass die Daten aufgrund der sehr unterschiedlichen Analytkonzentrationen (300 ppm Ethanol vs. 10 ppm Furfural) nur begrenzt vergleichbar sind.

Ähnlich der Ethanoldaten zeigt *Abbildung 6* eine Vergrößerung der letzten Periode der Furfural-Desorption für die Konzentration von 10 ppm. Dort wurde die Regression der Gleichung für das Kondensatorlademodell erneut durchgeführt, um die Zeitkonstante τ (Gl. 4) zu bestimmen. Diese Regression ergab einen Wert von 425,4 s für die Zeitkonstante (entspricht mehr als 7 min). Wenn das exponentielle Verhalten beibehalten wird, bedeutet dies, dass das Erreichen einer Sättigung des Sorbens von 95 % etwa $3\tau = 21$ min dauert.

Um die Leistung der gewählten Adsorptions-Desorptions-Zyklen zu bewerten, wurde eine effektive Präkonzentration definiert. Dies geschieht durch Gl. 5.

Gl. 5

$$PC_{eff} = \frac{S_{peak} - S_{plateau}}{S_{plateau}}$$

Dabei ist PC_{eff} ein Prozentsatz, der die Änderung des vorverarbeiteten Sensorsignals bei der Durchführung der Desorption angibt. S_{peak} ist der Wert bei Erreichen des Peaks. $S_{plateau}$ ist der Wert, bei dem sich das Signal

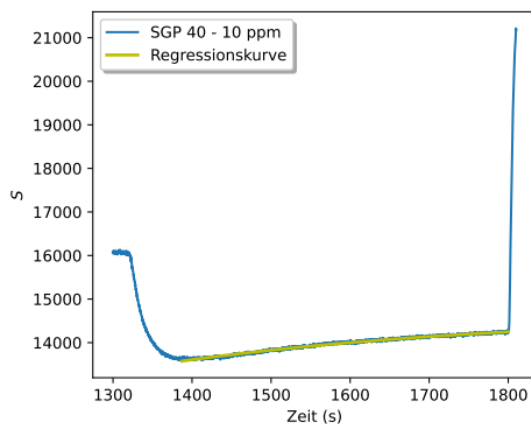


Abbildung 6: Regressionskurve vom Adsorptionsphase von Furfural – 10 ppm (aus Abbildung 5, Blau)

Tabelle 2: PC_{eff} (Gl. 5) von den Furfural-Messungen (Adsorptionszeiten vs Konzentration von Furfural in der Luft)

	10 ppm	1 ppm	100 ppb	HPLC Wasser
60 s	6,3%	4,6%	2,2%	2,7%
120 s	13,5%	8,5%	5,2%	5,2%
240 s	24,1%	13,5%	7,8%	9,8%
480 s	35,3%	21,2%	12,0%	14,0%

nach Adsorption stabilisiert hat. Dieser Wert wurde für jede der Konzentrationen und Adsorptionszeiten berechnet, die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu sehen. Diese PC_{eff} Werte weisen auf zwei Verhältnisse hin. Erstens: Je niedriger die Analytkonzentration, desto geringer ist die effektive Präkonzentration. Dies ist ein erwartetes Ergebnis, da aus Gl. 1, die zur Modellierung des Phasengleichgewichts mit stark verdünnten gelösten Stoffen verwendet wird, ersichtlich ist, dass bei einer niedrigeren Konzentration in der Luft die im Gleichgewicht erreichte Konzentration tendenziell proportional niedrig ist und daher weniger Analyt adsorbiert wird. Zweitens gilt: Je länger die Adsorptionszeiten, desto größer die effektive Präkonzentration und damit die Änderung des Sensorsignals (gleiches gilt für Messungen mit Ethanol).

In *Tabelle 2* schließlich zeigen die Ergebnisse für 100 ppb Furfural und HPLC-Wasser (Reinwasser), dass die effektiven Präkonzentrationen einander sehr ähnlich sind. Zwei mögliche Gründe hierfür sind, dass das Wasser eine verdünnte Verunreinigung aufwies, die versehentlich vom Sensorsystem gemessen wurde, oder dass die Nachweisgrenze des Sensorsystems für Furfural zwischen 100 ppb und 1 ppm liegt.

Fazit und Ausblick

PC-MOS-Sensorsysteme (von 3S GmbH, Saarbrücken, Deutschland) wurden zur Analyse zweier flüchtiger organischer Substanzen (Ethanol und Furfural) in feuchter Luft eingesetzt. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Messaufbauten verwendet, einer zur Durchführung von Headspace-Messungen einer Lösung aus entionisiertem Wasser und Ethanol, die eine Atmosphäre von etwa 300 ppm erzeugt, während der andere Aufbau zur Durchführung von Messungen von Nullluft verwendet wurde, die durch eine Gaswaschflasche mit einer Lösung aus Furfural und HPLC-Wasser strömte.

Die Ergebnisse zeigten sowohl für Ethanol als auch für Furfural, dass die Adsorptionszeiten mit der Peakgröße der Desorption korrelieren, was darauf hindeutet, dass bei höherer Konzentration des Analyten mehr Analyt durch den PC-Sorbens adsorbiert wurde. Bei den Messungen mit Furfural wurde auf die gleiche Weise festgestellt, dass die Sensorantwort bei der Desorption umso größer ist, je höher die Analytkonzentration in der Probe ist.

Die Messdaten wurden auch analysiert, indem eine Regression des Adsorptionsmodussignals durchgeführt wurde, um sie in ein exponentielles Modell einzubeziehen. Daraus ergibt sich die Zeitkonstante τ , die eine Vorstellung von der allgemeinen Kinetik des Sensorsystems für die jeweiligen Messbedingungen gibt. Es gibt einen ersten Hinweis darauf, wann das Gleichgewicht des Adsorptionsprozesses erreicht sein wird. Für Ethanol zeigte sich, dass das PC-MOS-System bei 300 ppm unter den Betriebsbedingungen etwa 96,6 s benötigen würde, um die Oberfläche des Sorbens zu sättigen, während es für Furfural bei 10 ppm etwa 21 Minuten benötigen würde.

Die effektive Präkonzentration PC_{eff} wird auch verwendet, um die Ergebnisse mit den unterschiedlichen Konzentrationen von Furfural und den unterschiedlichen Adsorptionszeitpunkten zu analysieren. Das Sensorsystem zeigte praktisch keinen Unterschied in der effektiven Präkonzentration bei Messungen mit 100 ppb Furfural und solchen ohne Furfural. Hierzu werden zwei Hypothesen berücksichtigt: Die erste besagt, dass das HPLC-Wasser eine gewisse Verunreinigung aufwies, die sich anschließend auf die Messung auswirkte. Die zweite Hypothese geht von einer Nachweisgrenze des Sensorsystems für Furfural bei den gewählten Betriebsbedingungen zwischen 100 ppb und 1 ppm aus.

Das PC-MOS-Sensorsystem eröffnet eine Reihe neuer Möglichkeiten der Gasanalyse. In einem nächsten Schritt sollen verschiedene weitere Analyten und die Auswirkungen unterschiedlicher Temperaturen auf die Adsorptions-Desorptions-Zyklen und auf den Sensor, insbesondere auf die Selektivität und Empfindlichkeit des Gesamtsystems, untersucht werden.

Danksagung

Diese Forschung wurde im Rahmen des Projekts „Campus der Sinne“ des Bayerischen Staatsministeriums für Wirtschaft durchgeführt und gefördert.

Literaturverzeichnis

- [1] R. G. Buttery, R. Teranishi, L. C. Ling, and J. G. Turnbaugh, "Quantitative and sensory studies on tomato paste volatiles," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 38, no. 1, pp. 336–340, Jan. 1990, doi: 10.1021/jf00091a074.
- [2] S. AG, "SGP40-VOC sensor for indoor air quality applications," Sensirion AG. Accessed: Apr. 16, 2024. [Online]. Available: <https://sensirion.com/products/catalog/SGP40/>
- [3] M. Leidinger, M. Rieger, T. Sauerwald, C. Alépée, and A. Schütze, "Integrated pre-concentrator gas sensor microsystem for ppb level benzene detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 236, pp. 988–996, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.04.064.
- [4] "Thermo: Thermodynamics and Phase Equilibrium component of Chemical Engineering Design Library (ChEDL) — Thermo 0.2.27 documentation." Accessed: Apr. 07, 2024. [Online]. Available: <https://thermo.readthedocs.io/index.html>
- [5] K. A. Anderson and W. E. Hillwalker, "Bioavailability," in *Encyclopedia of Ecology*, S. E. Jørgensen and B. D. Fath, Eds., Oxford: Academic Press, 2008, pp. 348–357. doi: 10.1016/B978-008045405-4.00375-X.
- [6] P. M. Schlosser, B. A. Asgharian, and M. Medinsky, "1.04 - Inhalation Exposure and Absorption of Toxicants," in *Comprehensive Toxicology (Second Edition)*, C. A. McQueen, Ed., Oxford: Elsevier, 2010, pp. 75–109. doi: 10.1016/B978-0-08-046884-6.00104-4.
- [7] A. Fredenslund, R. L. Jones, and J. M. Prausnitz, "Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures," *AIChE Journal*, vol. 21, no. 6, pp. 1086–1099, 1975, doi: 10.1002/aic.690210607.
- [8] C. Schultealbert, T. Baur, A. Schütze, S. Böttcher, and T. Sauerwald, "A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 239, pp. 390–396, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.002.
- [9] C. Schultealbert, A. Schütze, S. Böttcher, and T. Sauerwald, "P1.2 - Ansätze für die Kalibrierung und die quantitative Messung mit Halbleitersensoren im sub-ppm Bereich," *Tagungsband*, pp. 106–110, Dec. 2015, doi: 10.5162/12dss2015/P1.2.

- [10] S. J. Garrett, "Chapter 13 - Introductory Numerical Methods," in *Introduction to Actuarial and Financial Mathematical Methods*, S. J. Garrett, Ed., San Diego: Academic Press, 2015, pp. 411–463. doi: 10.1016/B978-0-12-800156-1.00013-3.
- [11] S. S. H. Ho *et al.*, "Influences of relative humidities and temperatures on the collection of C2-C5 aliphatic hydrocarbons with multi-bed (Tenax TA, Carbograph 1TD, Carboxen 1003) sorbent tube method," *Atmospheric Environment*, vol. 151, pp. 45–51, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.12.007.
- [12] W. M. Middleton and M. E. Van Valkenburg, Eds., "6 - Fundamentals of Networks," in *Reference Data for Engineers (Ninth Edition)*, Woburn: Newnes, 2002, pp. 6–1. doi: 10.1016/B978-075067291-7/50008-X.
- [13] "SciPy -." Accessed: Apr. 12, 2024. [Online]. Available: <https://scipy.org/>