

Unterscheidung und Quantifizierung von Geruchsstoffen im ppb-Bereich mit temperaturzyklisch betriebenen MOS-Sensoren

Julian Joppich, Andreas Schütze, Tilman Sauerwald
 Lehrstuhl für Messtechnik, Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken
 j.joppich@lmt.uni-saarland.de

Zusammenfassung

Eine Methode zur Messung von zwei geruchsintensiven Gasen in Luft, Schwefelwasserstoff und Dimethylsulfid, wird präsentiert. Die verwendeten Verdünnungen im ppb-Bereich entsprechen Geruchsstoffkonzentrationen von ca. 20-250 GE/m³. Die Messung erfolgt mit einem temperaturzyklisch betriebenen Halbleiter-Gassensor. Mithilfe des DSR-Modells (differential surface reduction) werden Merkmale des transienten Leitwertsignals extrahiert. Die Merkmale werden bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit und der Möglichkeit, die Geruchsstoffkonzentration zu quantifizieren, untersucht. Über die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Merkmale können die Zielgase voneinander unterschieden werden. Neben einer stoffspezifischen oder gemeinsamen Quantifizierung unter Zuhilfenahme aller Merkmale ist unter den gegebenen Bedingungen auch eine gemeinsame Quantifizierung für beide Gase bei ausschließlicher Nutzung des Merkmals einer bestimmten Temperaturstufe des Temperaturzyklus möglich.

Keywords: Gassensor, Temperaturzyklus, Schwefelverbindungen, Quantifizierung, Geruch

Einleitung

Gerüche haben einen großen Einfluss auf die (empfundene) Luftqualität und das Wohlbefinden der Menschen. Im Gegensatz zu den meisten anderen Messgrößen werden Geruchsstoffkonzentration und Geruchsintensität immer noch ausschließlich auf eine humansensorische Messung, also eine Bewertung durch menschliche Prüfer, zurückgeführt [1]. In vielen Anwendungsfeldern (z. B. der Bewertung von geruchsintensiven Anlagen [2, 3]) wäre eine kontinuierliche Bewertung der Luftqualität mit einem Sensorsystem als Ergänzung dieser gesetzlichen Methode vorteilhaft und würde den Anwendungsbereich von Geruchsmessungen erheblich erweitern. Hierzu müssen die relevanten Geruchsstoffe in sehr geringen Konzentrationen selektiv vor variablem geruchsirrelevantem Hintergrund erkannt und die modellbasierte Vorhersage aus Messdaten mit humansensorischen Bewertungen zur An-/Abwesenheit von Geruch und zur Geruchsintensität korreliert werden. Ein wichtiger Anwendungsfall sind Anlagen zur Abwasserreinigung, in denen primär Schwefelverbindungen zur Geruchsemission beitragen [4]. Zur Bewertung müssen geringe Konzentrationen im ppb-Bereich innerhalb von

10 s gemessen werden, weshalb Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren (MOS) mit temperaturzyklischem Betrieb („virtuelles Sensorarray“) verwendet werden, die eine sehr hohe Empfindlichkeit und Selektivität aufweisen [5].

Experimentelle Methoden

Die Gasangebote werden mit einer Gasmischanlage erzeugt. Als Basis wird katalytisch gereinigte trockene Nullluft verwendet, der eine definierte Feuchte (50 %) sowie ein realistischer Hintergrund an Wasserstoff (500 ppb) und Kohlenmonoxid (150 ppb) hinzugefügt werden („Normalluft“). Der Normalluft werden die Probengase Schwefelwasserstoff (H₂S) und Dimethylsulfid (DMS) mittels eines zweistufigen Mischers [6] hinzudosiert, sodass sich definierte Konzentrationen zwischen 8,2 und 102,5 ppb (H₂S) beziehungsweise zwischen 7,6 und 95,0 ppb (DMS) ergeben. Es wird ein kommerziell erhältlicher MOS-Gassensor (AS-MLV-P2, ams Sensor Solutions Germany) verwendet, der mit einer speziellen Elektronik [7] temperaturzyklisch betrieben wird. Der Temperaturzyklus ist für die Auswertung nach der DSR Methode optimiert [8]. Dabei wird der Sensor mehrfach in Phasen hoher Temperatur betrieben, in denen die Sensoroberfläche oxidiert wird. Nach einer

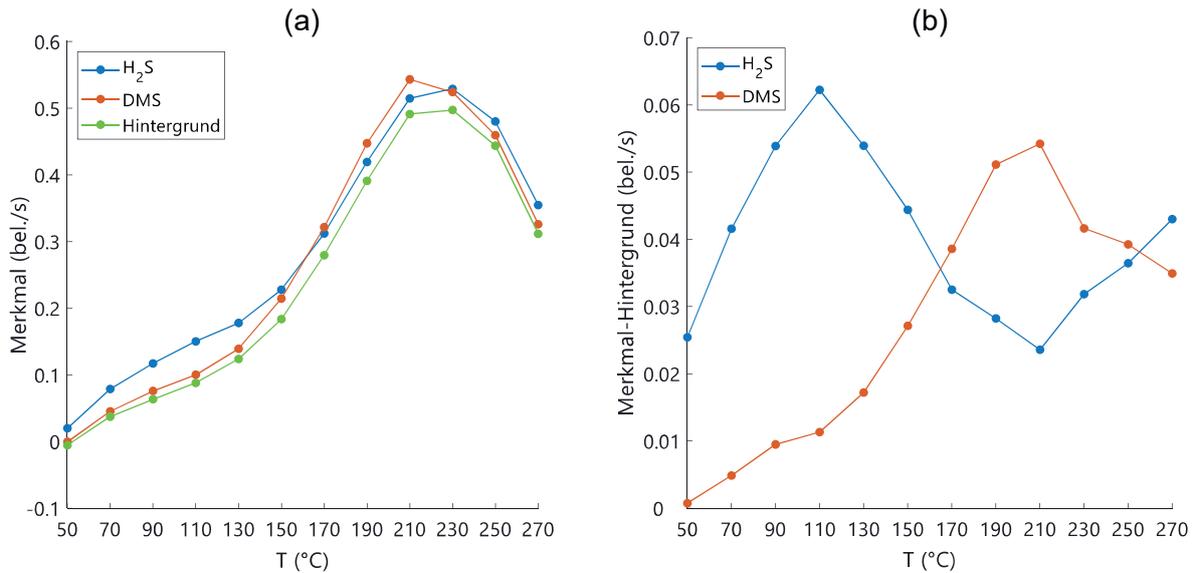


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit des Merkmals (Steigung der verschiedenen Temperaturstufen) für H_2S und DMS ohne Abzug des Hintergrunds (verursacht v. a. durch H_2 und CO) (a) und nach Abzug des Hintergrunds (b) bei 100 GE/m^3 . Durch Abzug des Hintergrunds wird der unterschiedliche Temperaturverlauf der beiden Gase deutlich. Es handelt sich jeweils um Mittelwerte aus mehreren Temperaturzyklen.

schnellen Abkühlung auf eine geringere Temperatur bildet sich die Oxidation der Oberfläche nur langsam zurück. In dieser (kurzen) Phase nach einer Abkühlung ist die Reaktion von reduzierenden Gasen mit dem Oberflächensauerstoff bevorzugt, wodurch der Sensorleitwert steigt [5]. Auf jede der zwölf Hochtemperaturstufen von 450 °C folgt eine der zwölf äquidistanten Niedertemperaturstufen mit Temperaturen von 50 °C bis 270 °C (vgl. Tabelle 1). Die Dauer der Hochtemperaturstufe beträgt 1 s bis 3 s und ist so bemessen, dass der Sensor einen stabilen Gleichgewichtswert erreichen kann. Die Dauer der Niedertem-

peraturstufen beträgt je nach Temperatur 5 s bis 30 s . Der Sensorleitwert wird bei konstanter Spannung über eine Strommessung mit einem Logarithmier-Verstärker [7] mit einer Abtastrate von 1 kHz gemessen

Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der Datenauswertungs-Toolbox DAV^{3E} [9] werden aus den Messdaten die Geruchsstoffe identifiziert und ihre Konzentrationen bestimmt. Für die Vorverarbeitung wird das DSR-Modell [7] verwendet, bei dem die Steigung des logarithmierten Leitwerts kurz nach dem Temperatursprung berechnet und als Merkmal extrahiert wird (vgl. Tabelle 1, t_{fit} beschreibt den Zeitbereich nach dem Temperatursprung, für den die Steigung berechnet wird). In dieser Phase dominiert die Reaktion des Sauerstoffs mit reduzierenden Gasen, die Signalsteigung ist in erster Näherung proportional zur Ratenkonstante [5]. Im Folgenden werden die Konzentrationen in Relation zur Geruchsschwelle des jeweiligen Gases gesetzt, um eine Einordnung der entsprechenden zu bewertenden Geruchsstoffkonzentration zu erhalten. Geruchsstoffkonzentrationen können eigentlich nur durch olfaktorische Messungen bestimmt werden, für die hier verwendeten riechenden Gas-mischungen aus jeweils einem verdünnten Reinstoff wird die Geruchsstoffkonzentration jedoch abgeschätzt als Quotient der Volumenkonzentration und der Geruchsschwelle des jeweiligen geruchsintensiven

Tab. 1: Übersicht über die Temperaturstufen und die Zeiten der extrahierten Merkmale

$t(450\text{ °C})$	T	$t(T)$	t_{fit} (ab Sprung)
1 s	50 °C	30 s	0,91-1,64 s
1 s	70 °C	30 s	0,46-0,94 s
1 s	90 °C	25 s	0,50-0,83 s
1 s	110 °C	25 s	0,47-1,01 s
2 s	130 °C	20 s	0,50-1,46 s
2 s	150 °C	20 s	0,51-3,22 s
2 s	170 °C	15 s	0,53-2,43 s
2 s	190 °C	15 s	0,55-1,28 s
3 s	210 °C	10 s	0,54-0,87 s
3 s	230 °C	10 s	0,46-0,89 s
3 s	250 °C	5 s	0,36-0,71 s
3 s	270 °C	5 s	0,37-0,75 s

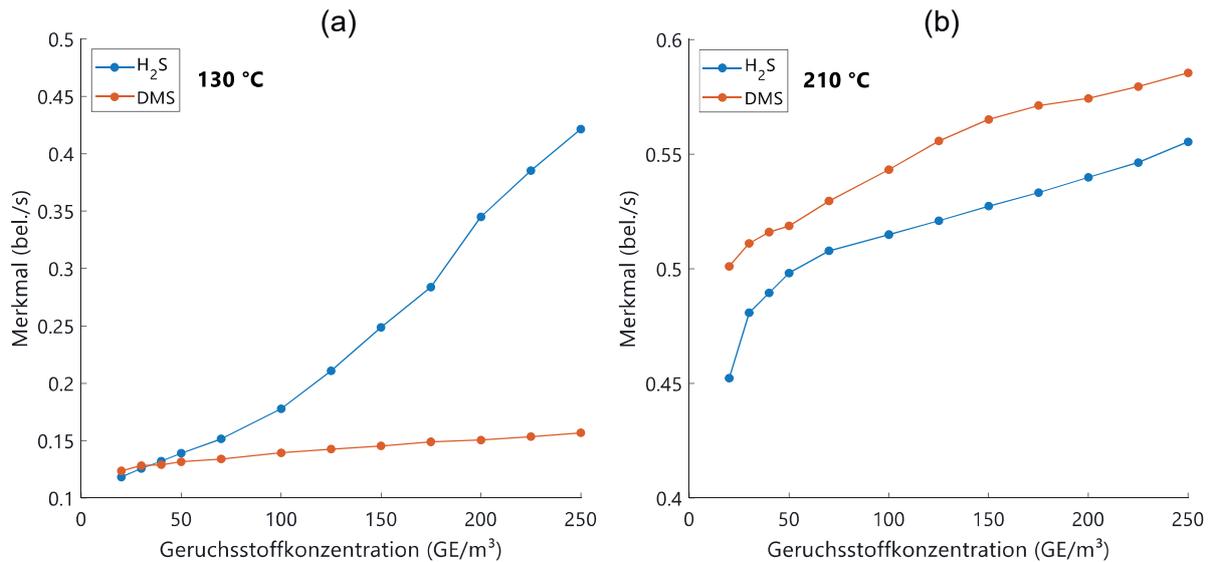


Abb. 2: Beispiele der Konzentrationsabhängigkeit der DSR-Steigung beider Gase bei 130 und 210 °C (a bzw. b). Auch die meisten anderen Temperaturen zeigen für beide Gase einen deutlich unterschiedlichen Verlauf des Merkmals über die Konzentration. Nur für die Temperaturstufe bei 230 °C ist die Empfindlichkeit für beide Gase ähnlich (vgl. Abbildung 3). Auch hier wurden Mittelwerte aus mehreren Temperaturzyklen berechnet.

Gases. Sie wird in GE/m³ angegeben (GE: Geruchseinheiten). Die Geruchsschwelle (per Definition 1 GE/m³) liegt für H₂S bei einer Konzentration von 0,41 ppb [10] und für DMS bei einer Konzentration von 0,38 ppb [11].

Das Temperaturverhalten der über mehrere Durchläufe des Temperaturzyklus gemittelten Merkmale von H₂S und DMS ist in Abbildung 1 a für eine Geruchsstoffkonzentration von 100 GE/m³ gezeigt. Der Untergrund ist durch die ebenfalls reduzierenden Hintergrundgase H₂ und CO dominiert. Dieser Anteil ist in Abbildung 1 b abgezogen. Es zeigt sich ein deutlich unterschiedlicher Verlauf für beide Gase. Während H₂S ein Maximum bei 110 °C besitzt, liegt dieses bei DMS erst bei einer Temperatur von circa 210 °C.

Die einzelnen Merkmale zeigen über die Geruchsstoffkonzentration ein in guter Näherung lineares Verhalten und eignen sich damit gut zur Quantifizierung von Einzelkomponenten. Bei den meisten Temperaturen sind deutliche Unterschiede zwischen den Zielgasen festzustellen, wie in Abbildung 2 beispielhaft für 130 und 210 °C dargestellt. Für das DSR-Merkmal bei 230 °C zeigt sich hingegen eine ähnliche Empfindlichkeit für H₂S und DMS im Bereich von 40 bis 250 GE/m³ (Abbildung 3), nur für die beiden kleinsten Geruchsstoffkonzentrationen (20 und 30 GE/m³) weichen die Merkmale deutlich voneinander ab.

Nach Abbildung 3 können H₂S und DMS durch Auswertung nur des Merkmals bei 230 °C und

mithilfe einer linearen Anpassung quantifiziert werden (Abbildung 4). Die Verwendung ausschließlich eines Merkmals beziehungsweise einer Temperaturstufe zur gemeinsamen Quantifizierung beider Gase ist jedoch wahrscheinlich nur unter Laborbedingungen möglich. Variationen der Hintergrundkonzentrationen haben möglicherweise einen Einfluss auf die gleiche Konzentrationsabhängigkeit der Merkmale für beide Probengase bei 230 °C. In der Praxis wird daher eine Temperaturstufe nicht ausreichen und wie in diesem Beitrag ein

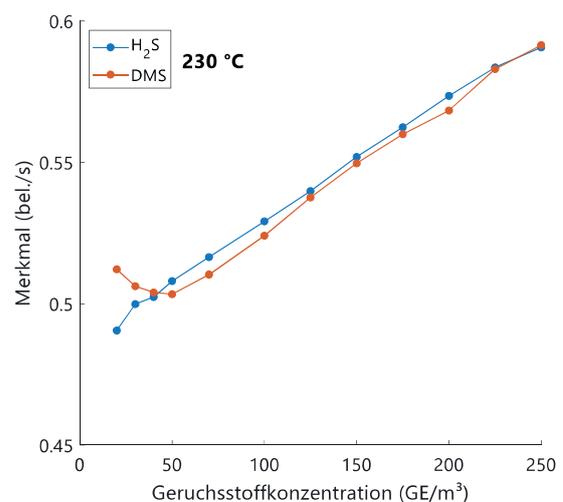


Abb. 3: Konzentrationsabhängigkeit der DSR-Steigung (gemittelt über mehrere Temperaturzyklen) beider Gase bei 230 °C.

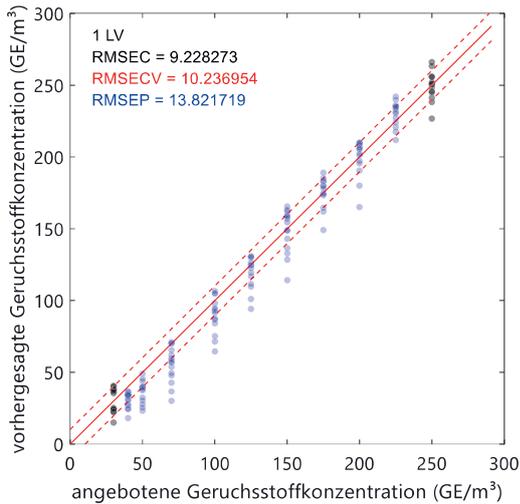


Abb. 4: Modell für H_2S und DMS gemeinsam über eine lineare Anpassung des Merkmals bei $230\text{ }^\circ\text{C}$. Die mittleren Konzentrationen (blaue Datenpunkte) wurden hierbei nach Training des Modells mit den äußersten Konzentrationen (schwarze Datenpunkte) vorhergesagt. Es zeigt sich eine gute Interpolierbarkeit.

Temperaturzyklus verwendet werden müssen, der eine selektive Messung ermöglicht und für die Quantifizierung mehr Merkmale zur Verfügung stellt. Die Quantifizierung kann dann mittels partial least squares regression (PLSR) erfolgen. Abbildung 5 zeigt die entsprechende Regression eines Einzelgases (Beispiel: H_2S in

Abbildung 5 a) und die Regression beider Gase gemeinsam (Abbildung 5 b). Die Fehler (RMSE, root mean square error) des Modelltrainings (RMSEC), der zehnfachen Kreuzvalidierung (RMSECV) und der Vorhersage nicht beim Training oder der Validierung verwendeter Datenpunkte (RMSEP) sind in den Abbildungen enthalten. Für die Einzelgase beträgt der RMSECV jeweils etwa 2 GE/m^3 und der RMSEP jeweils circa 10 GE/m^3 . Für die gemeinsame Quantifizierung beider Gase liegen beide Werte bei etwa 11 GE/m^3 . Die Vorhersage der PLSR ist somit noch etwas besser als die der linearen Anpassung des Merkmals bei $230\text{ }^\circ\text{C}$ (RMSEP in etwa 14 GE/m^3 , Abbildung 4). Zudem ist zu erwarten, dass die Regression stabiler ist gegenüber Schwankungen des Hintergrundgases als ein einzelnes Merkmal.

Für die Quantifizierungen (Abbildungen 4 und 5) wurden nur die kleinste und die größte Konzentration zum Training verwendet, die Konzentrationen dazwischen wurden anschließend entsprechend des Modells vorhergesagt. Es zeigt sich hierbei eine sehr gute Interpolierbarkeit, was auch der kleine RMSEP verdeutlicht. Es können somit auch Konzentrationen gemessen werden, die nicht explizit kalibriert wurden.

Abbildung 5 b ist zusätzlich entsprechend eines gewählten Warnwertes von 100 GE/m^3 farblich unterlegt. Grün kennzeichnet hierbei den Bereich unter 100 GE/m^3 , in dem eine Geruchsstoffkonzentration als ausreichend niedrig klassifiziert werden könnte. Oberhalb

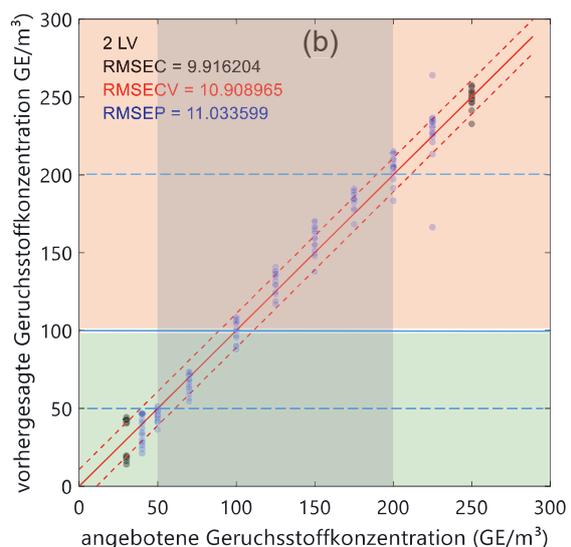
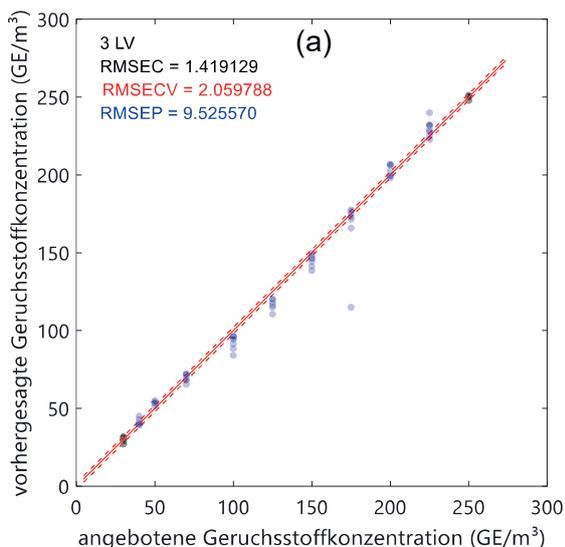


Abb. 5: PLSR für H_2S einzeln (a) sowie für H_2S und DMS gemeinsam (b). In beiden Fällen wurden alle Merkmale, d. h. alle Temperaturstufen, für die Regression verwendet. Zusätzlich ist in (b) der Bereich der erlaubten Unsicherheit bei der Bewertung bezüglich des Warnwertes von 100 GE/m^3 grau unterlegt. Eine Fehlbewertung sehr kleiner (unter 50 GE/m^3 , grün) bzw. sehr großer Geruchsstoffkonzentrationen (über 200 GE/m^3 , rot) ist ausgeschlossen.

des Warnwertes würde hingegen eine zu starke Geruchsemission erkannt werden (rot). Zwischen 50 und 200 GE/m³ (erlaubte Unsicherheit von Faktor zwei des Warnwertes, grauer Bereich) werden Fehlbewertungen erlaubt, außerhalb dieses Bereichs sollen falsche Vorhersagen jedoch ausgeschlossen werden. In der präsentierten Messung wird dies sicher erreicht.

Über die Merkmale sind die beiden Gase im untersuchten Konzentrationsbereich (20-250 GE/m³) außerdem mit einer linearen Diskriminanzanalyse (LDA) gut voneinander trennbar (Abbildung 6). Für Geruchsstoffkonzentrationen unter 50 GE/m³ liegen sie allerdings nahe beieinander, und H₂S ist für diese Konzentrationen nicht von Normalluft zu unterscheiden. Mit einem 5-Nächste-Nachbarn-Klassifikator und einer zehnfachen Kreuzvalidierung ergibt sich ein Klassifikationsfehler von etwa 12 %, zu dem vor allem die H₂S-Datenpunkte unter 50 GE/m³ beitragen, die der Normalluft zugeordnet werden.

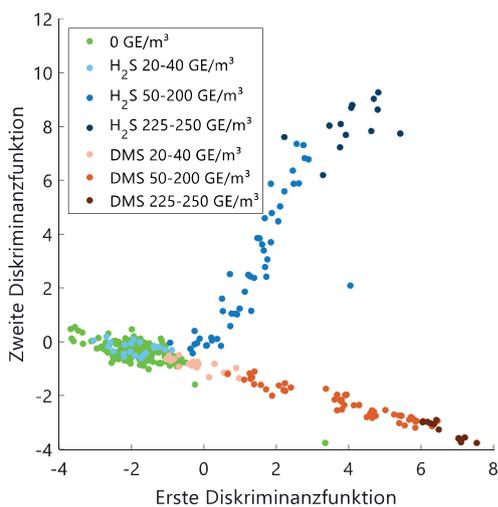


Abb. 6: Lineare Diskriminanzanalyse bezüglich der beiden Zielgase und des Hintergrunds.

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass durch geeignete Wahl des Temperaturzyklus sowohl die beiden Zielgase unterschieden werden können als auch eine gemeinsame Quantifizierung möglich ist. Außerdem reicht in diesem Fall schon ein Merkmal (230 °C) für eine gute Quantifizierung, mit einer Messunsicherheit kleiner 15 GE/m³. Das Überschreiten eines Schwellwertes von 100 GE/m³ mit einer erlaubten Unsicherheit von Faktor 2 kann somit sicher angezeigt werden. In der vorliegenden Messung wurde der Hintergrund nicht variiert. Ob der Hintergrund einen Einfluss auf die Übereinstimmung der

Empfindlichkeit für beide Gase bei 230 °C hat, muss noch untersucht werden.

Bei der präsentierten Untersuchung waren darüber hinaus die ähnlichen Geruchsschwellen der beiden Probengase von Vorteil. Eine Erweiterung des Verfahrens auf andere Gase, wie Methanthiol oder Dimethyldisulfid, deren Geruchsschwellen eine Größenordnung kleiner oder größer sind als die von H₂S und DMS, ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Danksagung

Die Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung im Rahmen des Verbundprojekts SEPEG unter dem Förderkennzeichen 01IS17087 gefördert. Wir danken den Projektpartnern 3S – Sensors, Signal Processing, Systems GmbH, Saarbrücken, sowie Olfasense GmbH, Kiel, für die wichtigen Diskussionsbeiträge und die gute Zusammenarbeit.

Literaturnachweis

- [1] DIN EN 13725:2003-07, Luftbeschaffenheit - Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie; Deutsche Fassung EN 13725:2003; doi: 10.31030/9364305
- [2] DIN EN 16841-1:2017-03, Außenluft - Bestimmung von Geruchsstoffemissionen durch Begehungen - Teil 1: Rastermessung; Deutsche Fassung EN 16841-1:2016; doi: 10.31030/2503315
- [3] DIN EN 16841-2:2017-03, Außenluft - Bestimmung von Geruchsstoffemissionen durch Begehungen - Teil 2: Fahnenmessung; Deutsche Fassung EN 16841-2:2016; doi: 10.31030/2503331
- [4] E. C. Sivret, G. Parcsi, R. M. Stuetz: Sampling and Analysis Methodology Concerns for Volatile Organo-Sulfur Compounds (VOSCs), *Air and Waste Management Association Annual Conference and Exhibition* 103, 5131 (2010)
- [5] T. Baur, A. Schütze, T. Sauerwald: Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitersensoren, *Tech. Mess.* 82(4), 187-195 (2015); doi: 10.1515/teme-2014-0007
- [6] M. Leidinger, C. Schultheibert, J. Neu, A. Schütze, T. Sauerwald: Characterization and calibration of gas sensor systems at ppb level – a versatile test gas generation system, *Meas. Sci. Technol.* 29(1), 015901 (2018); doi: 10.1088/1361-6501/aa91da
- [7] T. Baur, C. Schultheibert, A. Schütze, T. Sauerwald: Device for the detection of short trace gas pulses, *Tech. Mess.* 85(7-8), 496-503 (2018); doi: 10.1515/teme-2017-0137
- [8] T. Sauerwald, T. Baur, M. Leidinger, W. Reimringer, L. Spinelle, M. Gerboles, G. Kok, A. Schütze: Highly sensitive benzene detection with metal oxide semiconductor gas sensors – an inter-laboratory comparison, *J. Sens. Syst.* 7, 235-243 (2018); doi: 10.5194/jsss-7-235-2018

- [9] M. Bastuck, T. Baur, A. Schütze: DAV3E – a MATLAB toolbox for multivariate sensor data evaluation, *J. Sens. Sens. Syst.* 7, 489-506 (2018); doi: 10.5194/jsss-7-489-2018
- [10] Y. Nagata: Measurement of odor threshold by triangle odor bag method, *Odor Meas. Rev.* 118-127 (2003)
- [11] Persönliche Mitteilung, Olfasense GmbH: Interne Datenbank zu Geruchsschwellen