

Innovatives Sensorsystem und Auswerteverfahren zum Monitoring bei der Lebensmittelüberwachung

Rolf Seifert¹, Hubert B. Keller¹, Heinz Kohler²

¹*Institut für Automation und Angewandte Informatik (IAI), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen*

²*Institut für Sensor- und Informationssysteme (ISIS), Hochschule Karlsruhe Technik und Wirtschaft (HsKA), Moltkestr. 30, 76133 Karlsruhe*

Zusammenfassung

Der Bedarf an innovativen online Analyse Systemen insbesondere beim Qualitätsmonitoring bei der Lebensmittelerzeugung bzw. –verarbeitung und -lagerung wächst ständig. In diesem Bericht wird ein Gassensorsystem für diesen Bereich vorgestellt, das durch seine zyklische Arbeitsweise gasspezifische Zeitwertleitprofile erzeugt, die zur Analyse der gemessenen Stoffprobe herangezogen werden können und so eine Stoffidentifikation und Konzentration der Stoffkomponenten ermöglichen. Für diese Stoffanalyse sind innovative Kalibrier- und Auswerteverfahren notwendig. Zwei leistungsstarke Verfahren werden in dieser Arbeit vorgestellt.

Keywords: Gassensorik, Lebensmittelüberwachung, Sensorsystem, thermozyklische Betriebsweise, Auswerteverfahren

Einleitung

Der Bedarf an innovativen online Analyse Systemen zur Überwachung von toxischen Gasen, zum Monitoring von flüchtigen Gasen in chemischen und biochemischen Prozessen oder zur Früherkennung von Schwelbränden wächst ständig. Ein wichtiges, weiteres Anwendungsgebiet ist das Qualitätsmonitoring zur Überwachung der Prozesskette, bestehend aus Lebensmittelerzeugung, –verarbeitung, -lagerung und -transport.

So muss zum Beispiel bei der Bierherstellung die Qualität der Rohstoffe wie Getreide, Hopfen und Hefe untersucht werden, um eine Kontamination mit 2,4,6-Trichloranisol (TCA) bereits vor der Verarbeitung zu erkennen [1]. TCA ist ein chlorhaltiger, aromatischer Kohlenwasserstoff, der durch seinen intensiv schimmelig-muffigem Geruch gekennzeichnet ist und demzufolge zu einer immensen Beeinträchtigung der Qualität des Produktes führen würde. Dabei ist die TCA Problematik nicht nur auf den Bereich der Bierherstellung beschränkt, sondern führt auch bei der Produktion von zahlreichen anderen Lebensmittelerzeugnissen, wie z. B. bei Wein durch kontaminierte Korken, zu erheblichen Qualitätseinbußen.

In allen diesen Fällen werden flüchtige organische Verbindungen (VOCs) freigesetzt, die durch innovative Sensor Systeme analysiert werden können und somit zur

frühzeitigen Erkennung der beschriebenen Probleme dienen bzw. zur Qualitätssicherung der Prozess- und Lagerungsbedingungen herangezogen werden können.

In diesem Beitrag wird ein solches innovatives Sensorsystem mit den für die Gasanalyse ausgelegten mathematischen Kalibrier- und Auswerteverfahren vorgestellt.

Thermozyklische Betriebsweise

Der Einsatz von Metalloxid (MOX) Gassensoren zur Analyse von Gasen erscheint zunächst höchst attraktiv, da die Sensorelemente preiswert, hoch empfindlich, in einfachen Monogas-Anwendungen als Grenzwertgeber bewährt und langzeitstabil sind. Allerdings ist die Analysefähigkeit von Gasgemischen mittels MOX-Wirkschichten bei isothermem Betrieb in Folge von Querempfindlichkeiten unzureichend. Folglich ist dieser Sensortyp bei dieser Betriebsweise selbst zur Identifikation von Gaskomponenten und einfachen Gasgemischen nicht geeignet, da die spezifischen Oberflächenprozesse mit den Zielgasen selbst bei Modifikation der Wirkschichteigenschaften mit katalytischen Zusätzen bei isothermem Betrieb nicht selektiv genug sind, um spezifische Gaskomponenten bei ausreichender Diskriminierung anderer Komponenten zu analysieren [2]. Erst bei thermozyklischem Betrieb [3,4] können simultan aussagekräftige, gasspezifische Leitwert-Zeit-Profile (LZP) gemessen

sen werden, die zur numerischen Analyse der Gaszusammensetzung herangezogen werden kann. Abbildung 1 zeigt beispielhaft die Stofftypischen LZPs verschiedener Gase.

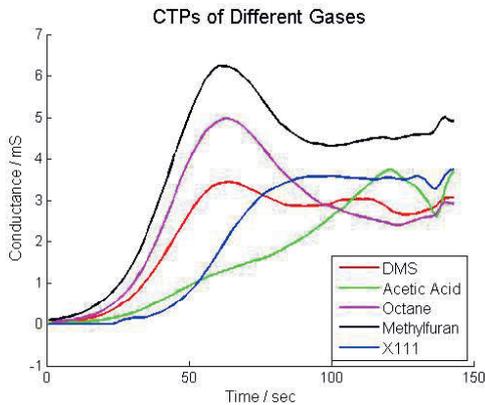


Abb. 1: Charakteristische LZP für verschiedene Stoffe.

Sensorsystem

Der am Institut für Sensor- und Informationssysteme (ISIS) der Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft entwickelte Sensorchip (Abb. 2) ist ein 4-fach Sensorarray auf einem eigenbeheizten Aluminiumoxid Chip (4x4 mm²). Auf der Vorderseite sind vier mikrostrukturierte Dünnschicht-Interdigitalelektroden (IDE) mit verschiedenen SnO₂/Additiv gassensitive Schichten in Dickschichttechnik und einem metallischen Widerstands-Temperatursensor integriert (Abb. 3) und auf der Rückseite ist eine Pt-Heizung mikrostrukturiert, die mit einer Glasschicht abgedeckt ist [5,6,7].

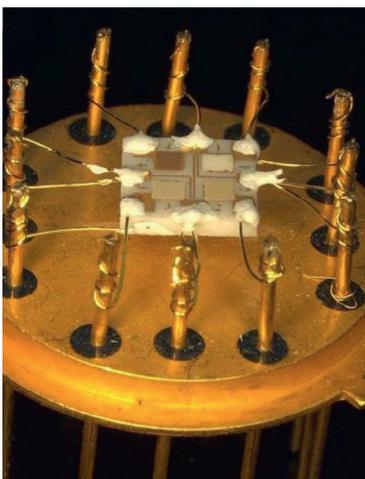


Abb. 2: In TO8-Gehäuse montiertes 4-fach Sensorarray mit verschiedenen SnO₂/Additiv- Schichten.

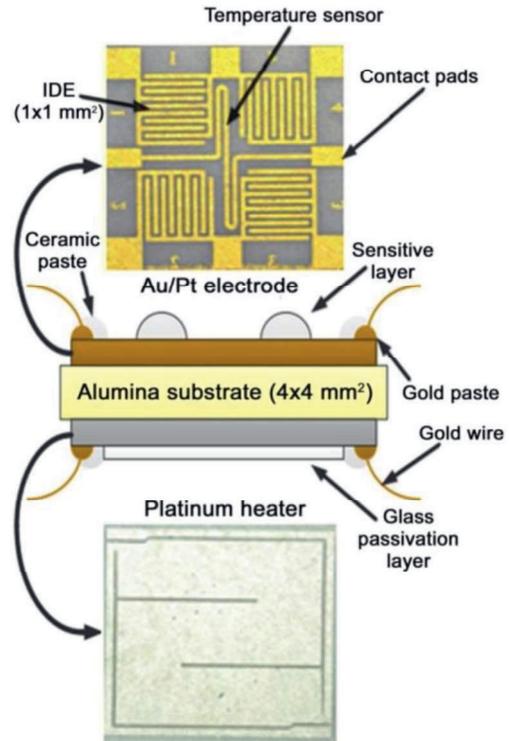


Abb. 3: Schematischer Aufbau des Sensorchip mit vier (unbeschichteten) IDE und dem Widerstands-Temperatursensor auf der Vorderseite und dem Pt-Heizer auf der Rückseite.

Durch thermozyklische Temperaturregelung und simultane Messung von vier spezifisch für die Messaufgabe ausgewählten gassensitiven SnO₂/Additiv-Wirkschichten wird eine hohe Identifikations- und Alarmierungssicherheit bei Einsatz von nur einem Sensor-Chip erreicht. Bestandteil des Sensorsystems sind sensitive Schichten, welche entwickelt werden, um die bei thermozyklischem Betrieb relevanten Gas-komponenten im Umfeld variabler Umgebungsbedingungen zu detektieren. Die untere Sensitivitätsgrenze kann bei diesem Betriebsverfahren, abhängig von der Schichtauswahl (SnO₂/Additiv), dessen Morphologie und der Gasart, bei wenigen ppm liegen.

Das Kalibrier- und Auswerteverfahren ProSens

Am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) wurde speziell für die Analyse von LZP ein mathematisches Kalibrier und Auswerteverfahren zur Stoffidentifikation und Einzelkonzentrationsbestimmung der Komponenten eines Stoffgemisches auch bei variablen Umgebungsbedingungen namens ProSens [8] entwickelt. Das Verfahren besteht aus einem Kalibrier- und einem Auswerteteil. Im Kalibrier-

teil wird auf Basis von Kalibriermessungen ein parametrisches mathematisches Kalibriermodell erstellt und dem Auswerteteil in Form von Modellparametern zur Verfügung gestellt. Wie schon in zahlreichen Applikationen nachgewiesen werden konnte [6,9,10], ist das Verfahren in der Lage, sowohl eine sehr gute Stoffidentifikation als auch eine sehr genaue Bestimmung der Konzentrationen der Stoffkomponenten auch auf Basis von nur wenigen Kalibriermessungen durchzuführen.

Das Verfahren SimSens

In vielen Anwendungsgebieten können mehrere Zielstoffe bzw. Zielstoffgemische gleichzeitig auftreten. Das oben beschriebene Verfahren ProSens ist aber nur für die Analyse eines einzigen Stoffgemisches ausgelegt. Für die simultane Analyse mehrerer Zielstoffgemische wurde im KIT das Verfahren SimSens [11] entwickelt. Analog zu dem Verfahren ProSens besteht SimSens aus einem Kalibrier- und einem Auswerteteil. Im Kalibrierteil werden bei SimSens im Gegensatz zu ProSens nicht nur ein Kalibriermodell berechnet, sondern für jedes Zielstoffgemisch ein spezielles Kalibriermodell. Diese sind wiederum parametrische Modelle und die Modellparameter werden an den Auswerteteil übertragen.

Im Auswerteteil wird das gemessene LQP einer aktuellen Probe mit den theoretischen LQP verglichen, die auf der Basis der verschiedenen Kalibriermodelle berechnet wurden. Hat eine dieser theoretischen Kalibrierkurven nur einen „geringen“ Abstand zu der gemessenen Kalibrierkurve, so identifiziert SimPlus die aktuell gemessene Probe mit dem entsprechenden Zielstoff und berechnet die Konzentration der Einzelkomponenten der Probe. In realen Anwendungen konnte die gute Performance des Verfahrens SimSens bereits nachgewiesen werden [12,13].

Fazit

Das oben beschriebene Sensorarray in Verbindung mit den vorgestellten Kalibrier- und Auswerteverfahren hat in mehrfachen Tests in anwendungsnahen Experimenten sein hohes Potential zur Lösung vielfältiger Gasanalyseprobleme bestätigt und kann deshalb als ein vielversprechendes Werkzeug im weiten Bereich der Lebensmittelüberwachung zur Anwendung kommen.

Acknowledgement

Das Sensornetzwerk HybridSensorNet (www.hybridsensornet.org) wird den

Technologietransfer dieses vielversprechenden Sensorsystems unterstützen.

Literaturnachweis

- [1] M. Platthaus, „Korkgeschmack analytisch betrachtet“, Zeitschrift Laborpraxis, 20.1.2011
- [2] M. Ulrich, L. Ejsing, R. Graf, „Brandfrühwarnsysteme mit Halbleiter-Gassensoren“, atp edition, Automatisierungstechnische Praxis, 2009
- [3] H. Kohler, J. Rober, N. Llink, and I. Bouzid, “New applications of tin oxide gas sensors – I. Molecular recognition by cyclic variation of the working temperature and reasonable numerical analysis”, *Sensors & Actuators B*: 163-169 (1999)
- [4] H. Kohler, M. Bauer, and I. Bouzid, “Gas Recognition Using SnO₂ Gas Sensors: Analysis of volatile organic substances dissolved in water”; *Proceedings Sensor Congress Nürnberg*, Vol. I AMA Service, Wunstorf, Germany: 125-128 (1999).
- [5] K. Frank, V. Magapu, V. Schindler, Y. Annanthigo, H. Kohler, H. B. Keller, R. Seifert, “Improving the analysis capability of tin oxide gas sensors by dynamic operation, appropriate additives and an advanced evaluation procedure”, *Sensor 2007: 13th Internat. Conf.*, Nürnberg, May, 2007, Proc. Vol. 1, AMA Service GmbH, Wunstorf, 139–144 (2007).
- [6] K. Frank, V. Magapu, V. Schindler, H. Kohler*, H. B. Keller, and R. Seifert., “Chemical Analysis with Tin Oxide Gas Sensors: Choice of Additives, Method of Operation and Analysis of Numerical Signal”, *Sensors Letters* 6, 908-911 (2008).
- [7] N. Illyaskutty, J. Knoblauch, M. Schwotzer, and H. Kohler, “Thermally modulated multi sensor arrays of SnO₂/additive/electrode combinations for gas identification”, *Sensors and Actuators B* 217, 2-12 (2015).
- [8] R. Seifert, H. B. Keller, K. Frank, and H. Kohler, *Sensor Letters*, Vol. 9/1, 7-10 (2011); doi.org/10.1063/1.4975280
- [9] A. Jerger, H. Kohler, F. Becker, H. B. Keller, and R. Seifert, “New applications of tin oxide gas sensors II. Intelligent sensor system for reliable monitoring of ammonia leakages”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81, 2-3, . 301-307 (2002).
- [10] K. Frank, A. Hetznecker, H. Kohler, V. Schindler, U. Schönauer, Y. Annanthigo, D. Falk, “Metal oxide gas sensors for field analysis: Novel SnO₂/La₂O₃ sensor element for analysis of dissolved toluene/ethanol binary mixtures”, *Sensor 2005: 12th Internat. Conf.*, Nürnberg, May, 2005, Proc. Vol. 2, AMA Service GmbH, Wunstorf, 207–209 (2005)
- [11] H. B. Keller, R. Seifert, H. Kohler „SimSens – a New Mathematical Procedure for Simultaneous Analysis of Gases with Resistive Gas Sensors”, *Sensors & Actuators: B. Chemical* (2015), pp. 203-207 DOI information: 10.1016/j.snb.2014.10.133
- [12] R. Seifert, H. B. Keller, N. Illyaskutty, J. Knoblauch, H. Kohler, „Numerical Signal

Analysis of Thermo-Cyclically Operated MOG Gas Sensor Arrays for Early Identification of Emissions from Overloaded Electric Cables” Sensors & Transducers journal (ISSN: 2306-8515, e-ISSN 1726-5479), Vol. 193, Issue 10, September 2015, pp.74-79

- [13] R. Seifert, T. Conrad, J. Peter, H. B. Keller.
„Breath Control in Respiratory Air and Simultaneous Analysis of Sensor Data” Vortrag 12th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS 2017), November 12 -15, Hanoi, Vietnam