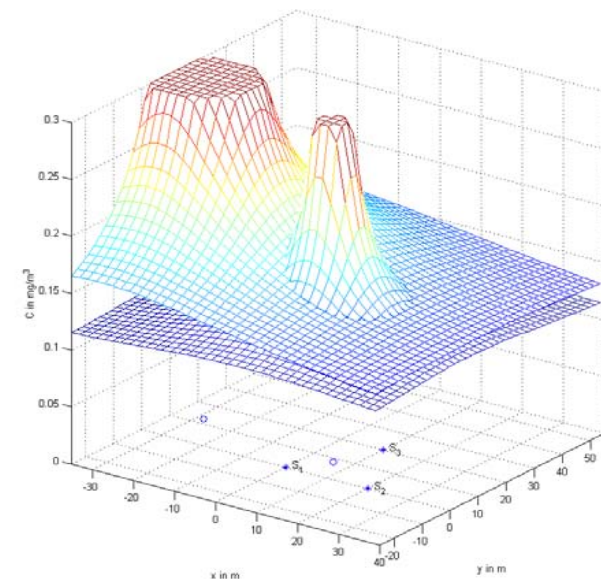


# Innovative Kalibrier- und Auswerteverfahren zur Gasanalyse mit thermozyklisch betriebenen Metalloxid-Gassensoren

Karlsruhe Institute of Technology - Institute for Applied Computer Science (IAI)

**Hubert B. Keller, Jörg Matthes, Rolf Seifert**  
Institut für Angewandte Informatik (IAI)  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

**Kevin Frank, Heinz Kohler**  
Institut für Sensorik und Informationssysteme (ISIS)  
Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft





Forschungszentrum  
Karlsruhe GmbH

10 Programme  
31 Institute  
3690 Beschäftigte  
408 Mio € Budget



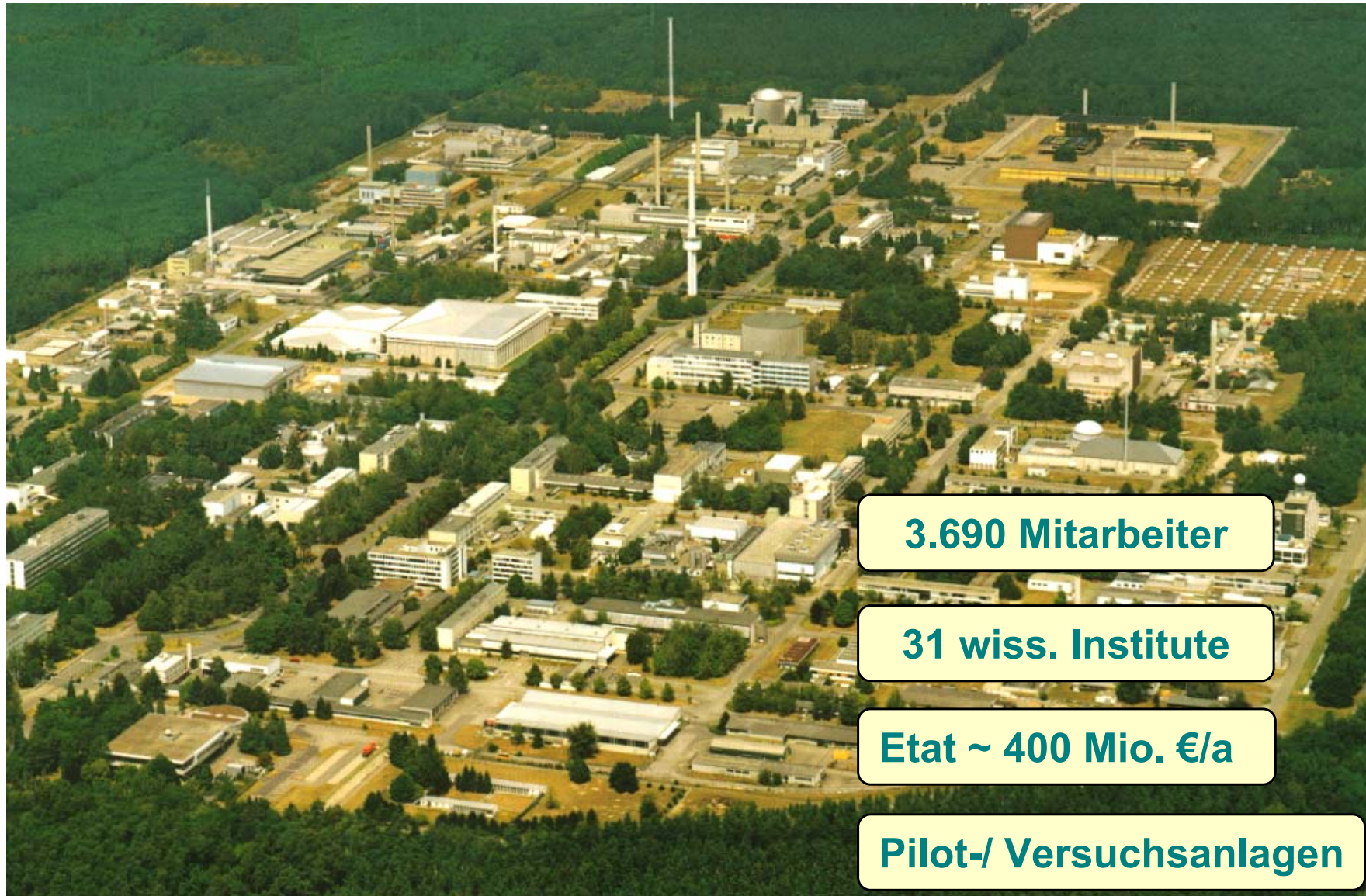
Universität  
Karlsruhe (TH)

11 Fakultäten  
118 Institute  
4269 Beschäftigte  
299 Mio € Budget  
18353 Studierende

Natur- und Ingenieurwissenschaften



# KIT Campus Nord (Forschungszentrum Karlsruhe)



3.690 Mitarbeiter

31 wiss. Institute

Etat ~ 400 Mio. €/a

Pilot-/ Versuchsanlagen

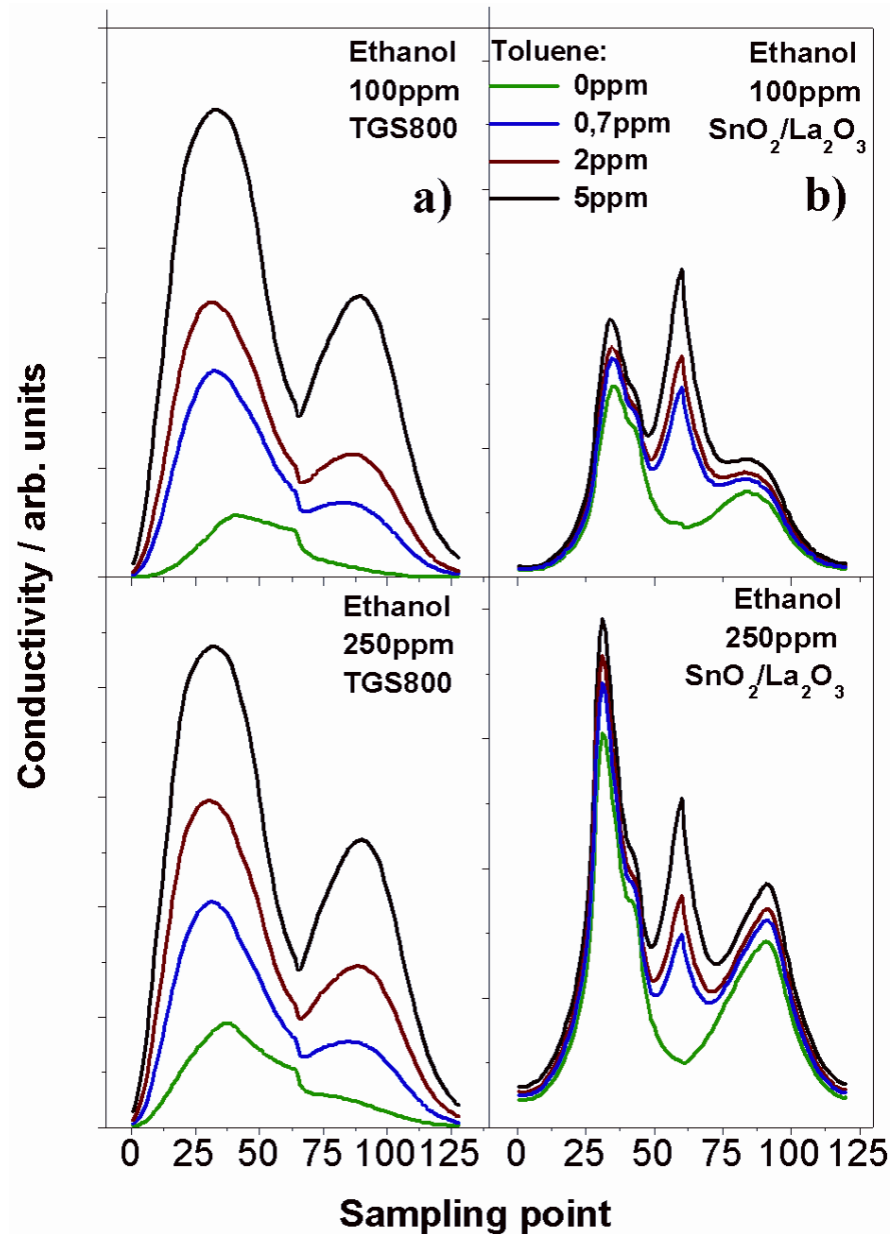


# Inhalt

- Einführung
- ProSens – das Verfahren
- Toluol-Ethanol Analyse
- Ammoniak-Analyse
- ProCal – das Verfahren
- CO-Analyse
- Sensornetzwerke
- Zusammenfassung

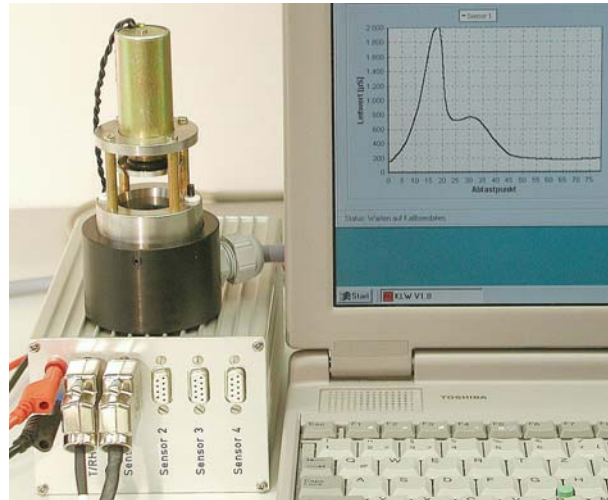


# Problemstellung



CTPs,  
 aufgenommen von einem  
 TGS800 Sensor Element a)  
 und einem Sensor mit  
 SnO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Additiv b)  
 von binären Ethanol-Toluol  
 Gemischen

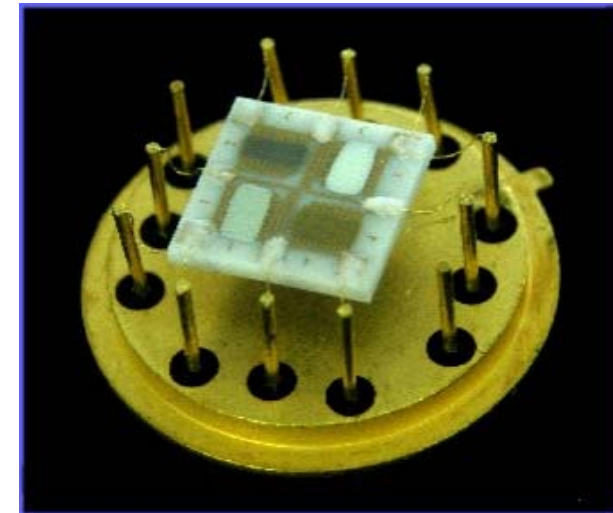
# Analyse-Monitore



Sensoreinheit mit  
periodisch  
verschließbarer  
Messkammer  
(Hubsensor)



3-Kammer-  
Sensor



Vierfach-Sensor-Array  
(Test-Struktur)

# Inhalt

- Einführung
- ProSens – das Verfahren
- Toluol-Ethanol Analyse
- Ammoniak-Analyse
- ProCal – das Verfahren
- CO-Analyse
- Sensornetzwerke
- Zusammenfassung



# ProSens (Programm zur Sensorauswertung)

**Metalloxid-Gassensoren (MOG) können für Analyseaufgaben eingesetzt werden:**

- falls die Arbeitstemperatur der Sensoren periodisch variiert wird
- falls geeignete Sensoradditive eingesetzt werden
- falls ein ökonomisches Kalibrierungs- und Auswerteverfahren verfügbar ist.

**Das mathematische Auswerteverfahren hat**

- die zu untersuchende Gasprobe zu klassifizieren (Identifikation),
- die Einzelgas-Konzentrationen zu bestimmen,
- auch im Falle **variabler Umgebungsbedingungen** wie variable Umgebungstemperatur oder Feuchtigkeit

**Einzigste Voraussetzung:**

Das CTP liefert zur Untersuchung eines N-Stoff-Gemisches mindestens N unabhängige Merkmale.





## Mathematisches Modell

Beim Messen eines N-Stoff-Gemisches (conj bedeutet Konzentration der j-ten Komponente) mit MOG Sensoren in dynamischer Betriebsweise besteht das CTP aus n einzelnen Werten  $y_i$ , die in einer Zeitperiode aufgenommen werden.

CTP Werte  $y_i$

$$y_i = f_i(\text{con}1, \dots, \text{con}N), i=1, \dots, n \quad (1)$$

Merkmale (Voraussetzung)

$$F_j = G_j(y_1, \dots, y_n), j=1, \dots, N \quad (2)$$

$$F_j = H_j(\text{con}1, \dots, \text{con}N), j=1, \dots, N \quad (3)$$

$$\text{conj} = c_j(F_1, \dots, F_N), j=1, \dots, N \quad (4)$$

$$y_i = g_i(F_1, \dots, F_N), i=1, \dots, n \quad (5)$$



# ProSens

## Kalibrationsverfahren

Die Funktionen (4) and (5) sind theoretische Funktionen und nicht explizit bekannt.

Deshalb müssen die  $c_j$  und  $g_i$  durch Kalibrierung bestimmt werden bei dosierten Konzentrationen der einzelnen Gaskomponenten und bei festgelegten Umgebungsbedingungen.

Mit diesem Ansatz können die unbekannt Funktionen (4) und (5) durch Approximationsfunktionen ersetzt werden (zum Beispiel durch Multilineare Regression):

$$c_{nj} = e_{cj} (F_1, \dots, F_N), j=1, \dots, N \quad (6)$$

$$y_i = e_{gi} (F_1, \dots, F_N) i=1, \dots, n \quad (7)$$

die im Gegensatz zu (4) und (5) explizit bekannt sind.



## Auswerteverfahren

Die CTP einer unbekanntes Gasprobe wird gemessen.

Die Merkmale  $F_j$  werden berechnet gemäß Gleichung (2).

Mit Hilfe Gleichung (7) wird die “theoretische” CTP berechnet.

Falls die “Differenz” zwischen dieser theoretischen CTP und der gemessenen CTP “zu groß” ist,  
**dann *handelt es sich nicht um das zu untersuchende N-Stoff-Gemisch.***

Andernfalls:

***mit Gleichung (6) werden die Konzentrationen der einzelnen Komponenten des N-Stoff-Gemisches bestimmt.***



# Inhalt

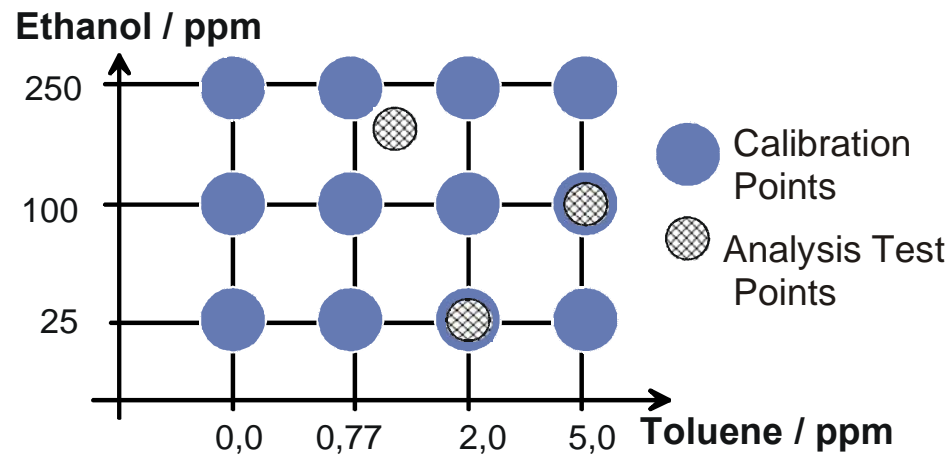
- Einführung
- ProSens – das Verfahren
- Toluol-Ethanol Analyse
- Ammoniak-Analyse
- ProCal – das Verfahren
- CO-Analyse
- Sensornetzwerke
- Zusammenfassung



# ProSens – Toluol-Ethanol-Analyse

## Ergebnisse

CTP-Daten von in Wasser gelösten Toluol/Ethanol-Mischungen wurden mit SnO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Additiven gemessen.



Kalibrationsfeld & Analyse Test Punkte

**Nur 12 Kalibrationspunkte wurden im Kalibrationsschritt benötigt**



# ProSens – Toluol-Ethanol-Analyse

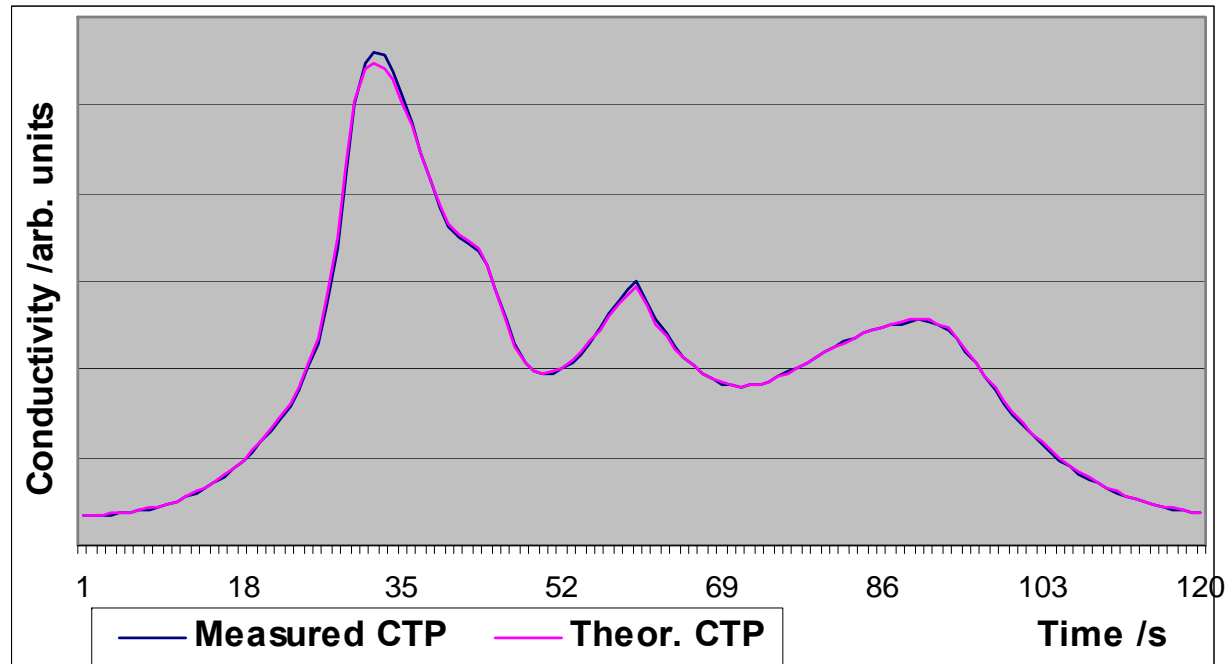


Fig. 2a: Vergleich gemessene/theoretische CTP eines binären Toluol/Ethanol-Gemisches

# ProSens – Toluol-Ethanol-Analyse

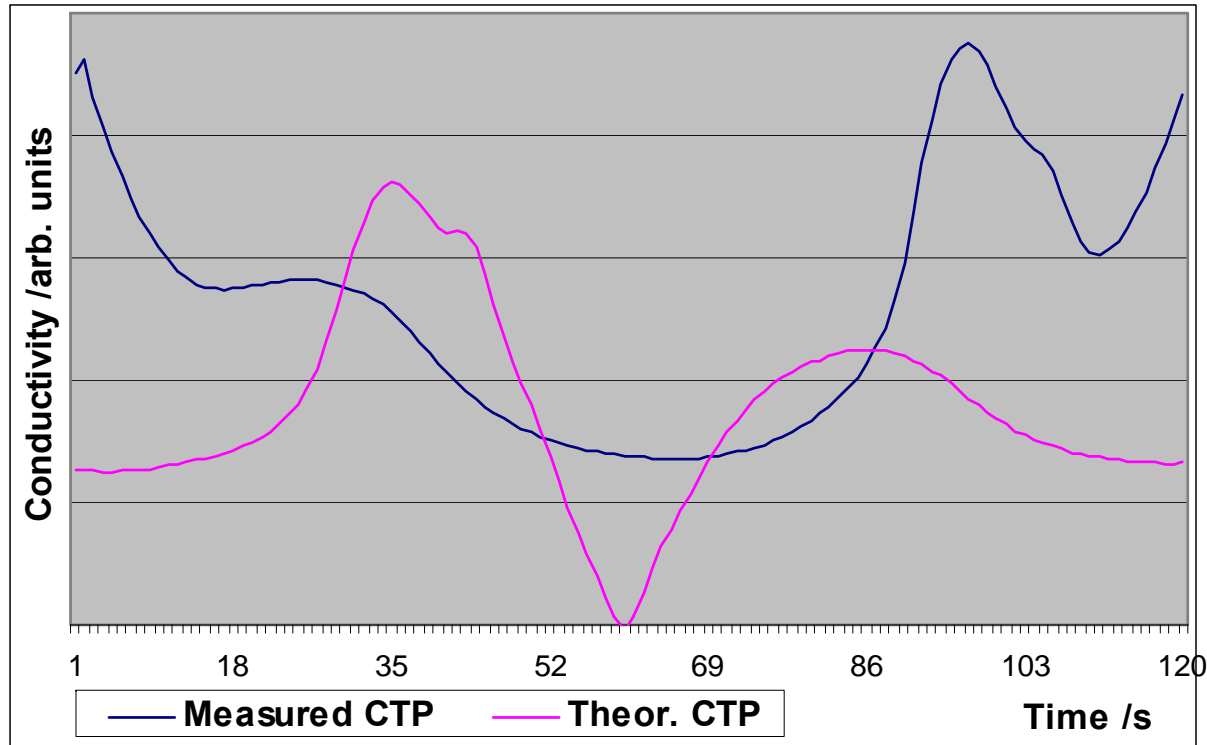
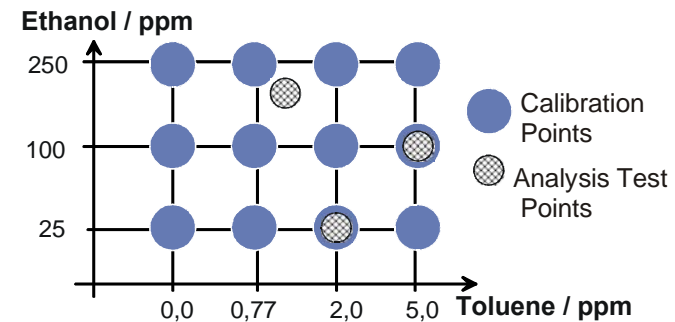


Fig. 2b: Vergleich gemessene/theoretische CTP eines Nicht-Toluol/Ethanol-Gemisches

# ProSens – Toluol-Ethanol-Analyse

## Analyseergebnisse:

Ethanol/Toluol Konzentrationen / ppm		Analyse-Zeitpunkt *
Dosiert	Analysiert	/ d
25 / 2	23,4 / 2,1	1,25
100 / 5	95,3 / 5,4	1,0
200 / 1	200,1 / 0,9	1,5



\*nach Abschluss der Kalibriermessungen



# ProSens – Toluol-Ethanol-Analyse

## Analyseergebnisse:

Ethanol/Toluol Konzentrationen / ppm		Analyse- Zeitpunkt *
Dosiert	Analysiert	/ d
25 / 2	23,4 / 2,1	1,25
100 / 5	95,3 / 5,4	1,0
200 / 1	200,1 / 0,9	1,5

\*nach Abschluss der Kalibriermessungen

## Fazit:

**Sehr gute  
Stoffidentifikation  
und sehr gute  
Bestimmung der  
Konzentrationen der  
einzelnen  
Komponenten  
(Fehler<10%)**

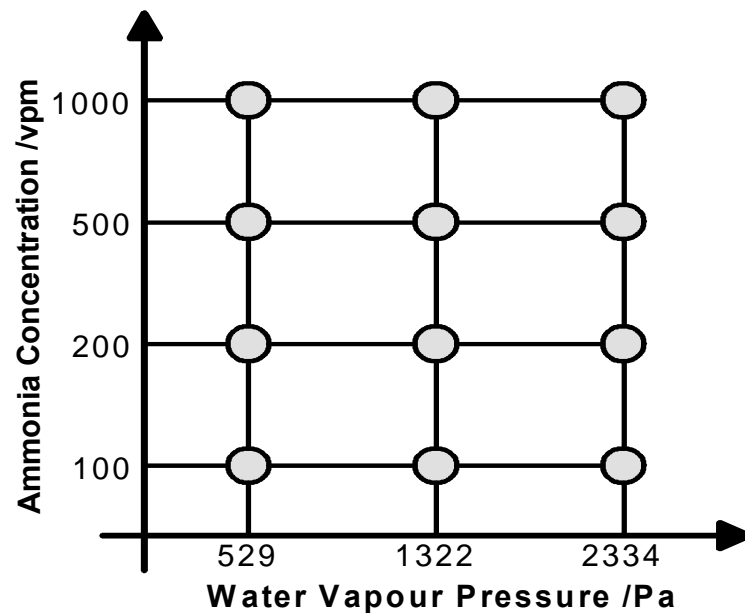
# Inhalt

- Einführung
- ProSens – das Verfahren
- Toluol-Ethanol Analyse
- Ammoniak-Analyse
- ProCal – das Verfahren
- CO-Analyse
- Sensornetzwerke
- Zusammenfassung



# ProSens – Ammoniak-Analyse

## Ammoniak-Analyse (bei variablen Wasserpartialdruck in der Luft)

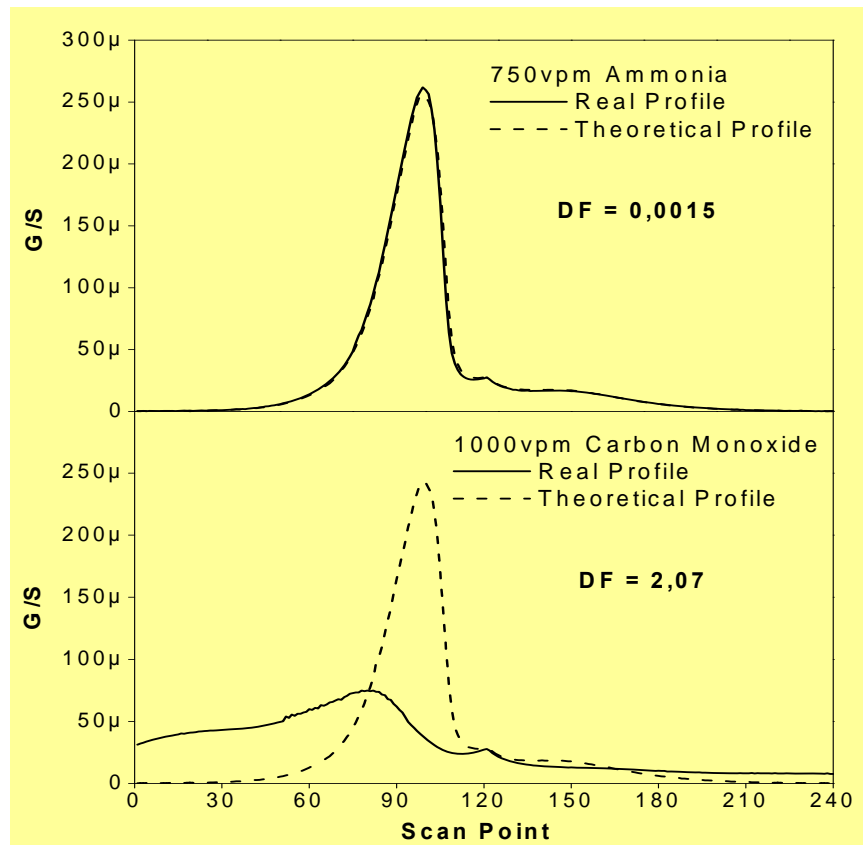


### Kalibrierfeld:

Nur 12 Kalibrierpunkte waren zur Analyse notwendig

# ProSens – Ammoniak-Analyse

## Ammoniak-Analyse (bei variablen Wasserpartialdruck in der Luft)



Sehr gute Stoffidentifikation



# ProSens – Ammoniak-Analyse

## Ammoniak-Analyse (bei variablen Wasserpartialdruck in der Luft)

### Analyseergebnisse:

Dosiert	Analysiert	Analysiert
	bei 1058 PA	bei 1587 PA
150 ppm	159 ppm	171 ppm
350 ppm	329 ppm	373 ppm

### Fazit:

**Sehr gute Stoffidentifikation  
und sehr gute  
Konzentrationsbestimmung  
(Fehler < 15%)**

# Inhalt

- Einführung
- ProSens – das Verfahren
- Toluol-Ethanol Analyse
- Ammoniak-Analyse
- ProCal – das Verfahren
- CO-Analyse
- Sensornetzwerke
- Zusammenfassung



# Batch-weise Kalibrierung und Rekalibrierung

- Sensoren werden batch-weise hergestellt
- Aufgrund von Fertigungstoleranzen muss jeder einzelne Sensor kalibriert werden
- Kalibrierung sehr zeitaufwändig und teuer
- Für Ein-Stoff-Analyse ca. 5 Kalibrierpunkte
  
- Bei Rekalibrierung eines Sensors aufgrund von Drifteffekten muss dieser neu kalibriert werden



- Nur für einen Sensor (class reference chip) werden die Signalmuster an allen Kalibrierpunkten gemessen (z.B. 5 Kalibrierpunkte für eine Ein-Stoff-Analyse)
- Für alle anderen Sensoren werden die Signalmuster nur an einem Kalibrierpunkt (Referenz-Punkt) gemessen.
- Berechnung von Approximationsfunktionen
- Berechnung der Signalmuster der Sensoren für alle Kalibrierpunkte mit diesen Approximationsfunktionen





## Schematische Darstellung von ProCal

	<b>s1</b>	si	<i>s1: class reference chip</i>
con1	<b>m</b>	n	<i>si = 2,3,..(other sensors)</i>
con2	<b>m</b>	n	<i>m: meas. signal pattern</i>
<b>con3</b>	<b>m</b> → <b>m</b>		<i>→ : approx. function <math>f_i</math></i>
con4	<b>m</b>	n	<i>n: num. calcul. with <math>f_i</math></i>
con5	<b>m</b>	n	<i>con3: ref. calibr. point</i>

$f_i: \text{CTP}(\mathbf{s1}, \mathbf{con3}) \rightarrow \text{CTP}(\mathbf{si}, \mathbf{con3})$ "optimal"
$f_i: \text{CTP}(\mathbf{s1}, \mathbf{conj}) \rightarrow \text{CTP}(\mathbf{si}, \mathbf{conj}), j = 1, \dots, 5$

- Es kann der optimale Referenz-Sensor bestimmt werden
- Es können a priori Sensoren erkannt werden, die nicht mit diesem Verfahren kalibriert werden können



# Inhalt

- Einführung
- ProSens – das Verfahren
- Toluol-Ethanol Analyse
- Ammoniak-Analyse
- ProCal – das Verfahren
- CO-Analyse
- Sensornetzwerke
- Zusammenfassung



# ProCal – CO-Analyse

Untersuchung mit 8 Sensoren

Zur Simulation von Fertigungstoleranzen:

Präpariert mit Schichtdicken im Bereich von 12 – 55  $\mu\text{m}$

Analyse von CO

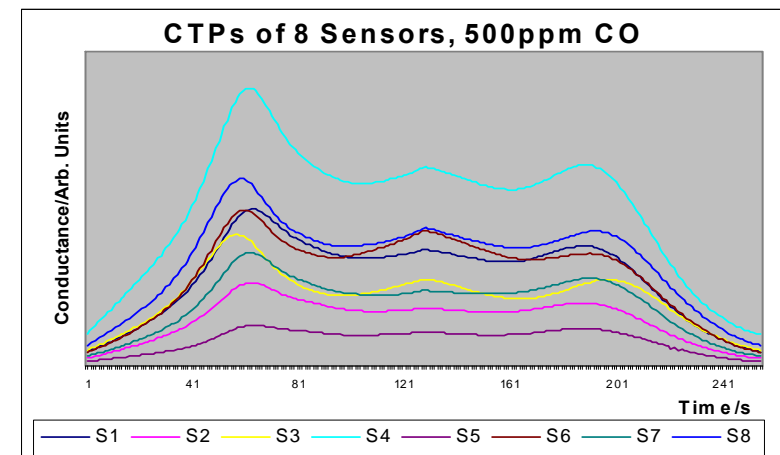
Kalibrierpunkte:

0 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm und 2000 ppm CO in humidified synthetic air (50% rH, 21°C)

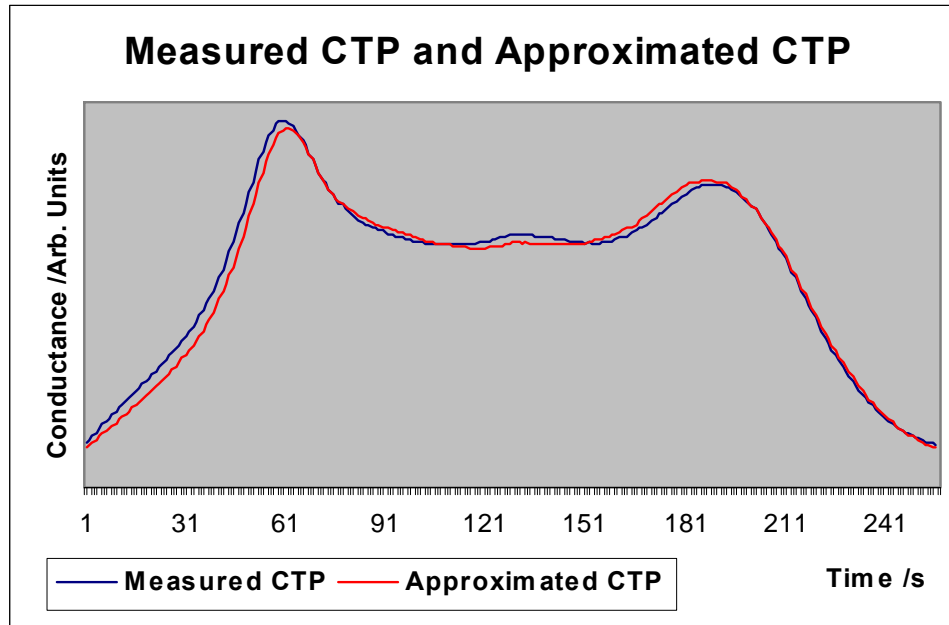
Referenz-Punkt: 500 ppm CO

Referenz-Sensor: S4

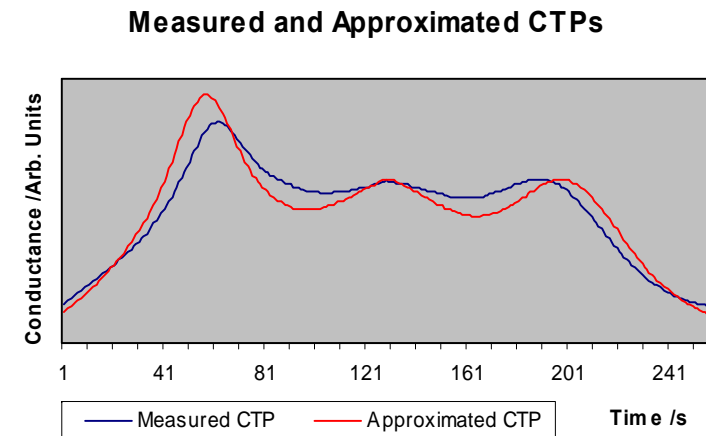
Ausreißer: S3



# ProCal – CO-Analyse



Vergleich von gemessener und berechneter CTP bei 1000ppm CO bei Sensor S2.



Vergleich von gemessener und berechneter CTP bei 500ppm CO (Referenzpunkt) bei Sensor S3.

# ProCal – CO-Analyse

## Analyseergebnisse

DC	S1	S2	S3	S5	S6	S7	S8
0	13	11	-4	5	10	15	2
250	258	250	205	234	247	262	240
500	495	495	495	495	495	495	495
1000	948	988	1180	1007	1014	951	1004
2000	1801	1984	2559	1943	1977	1788	1937
MD	9.95	1.2	27.9	6.4	1.4	10.6	4.0
LT	22.3 (-15)	24.5 (-12.8)	55.3 (18)	21.9 (-15.4)	30.9 (-6.4)	23.7 (-13.6)	12.6 (-24.7)

**DC: Dosed Concentration**

**MD: Maximum Deviation from DC in % (c≠0)**

**LT: Layer Thickness [μm] (difference to S4)**



# ProCal – CO-Analyse

## Fazit:

- Die relativen Analyse-Fehler sind kleiner als 11% (bis auf den a priori ausgeschlossenen Sensor S3)
- Diese Fehler sind vergleichbar mit denen, die mit gemessenen Daten zu erwarten sind.
- Der Kalibrieraufwand ist aber deutlich geringer
- Dasselbe Verfahren ist auch bei der Rekalibrierung einsetzbar



# Sensornetzwerke

## Ziele

Lokalisierung von Emissionsquellen (z.B. Leckagen) auf Basis punktwieser Konzentrationsmessungen

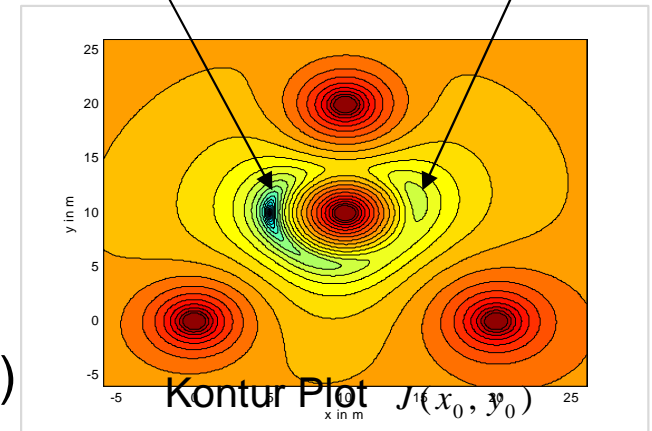
## Problem

Standardverfahren (1-Schritt Ausgangsfehlerverfahren) führen zu lokalen Minima!

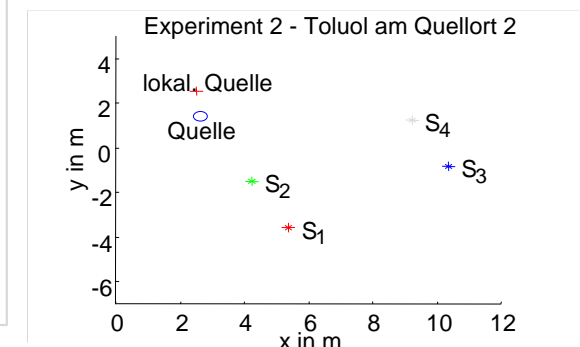
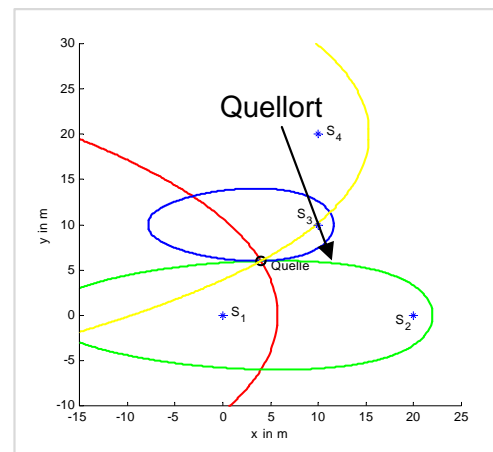
## Ergebnisse

Neuer 2-Schritt Ansatz für Quellenlokalisierung, Menge der möglichen Quellorte für jeden Sensor einzeln ermitteln, Bestimmung der Schnittmenge über die möglichen Quellorte aller Sensoren  
 → Schnittpunkt ist gesuchter Quellort

Globales Minimum      Lokales Minimum



Neuer 2-Schritt Ansatz



## Resümee

- Thermozyklisch betriebene MOGs sind leistungsfähige Sensoren
- Entsprechende Beschichtungen mit Additiven erlauben stoffspezifische Signaturen (CTP)
- ProSens als leistungsfähiges Kalibrierungs- und Auswerteverfahren erlaubt die Stoffidentifikation und Einzelkonzentrationsbestimmung auch bei variablen Umgebungsbedingungen
- ProCal ermöglicht eine ökonomische Kalibrierung von batchweise gefertigten Sensoren
- Verteilte Sensorsysteme erlauben eine Quellenlokalisierung und Profilbestimmung

**→ Anwendbarkeit in vielen industriellen Bereichen!**

