



DECHEMA

Gesellschaft für Chemische Technik
und Biotechnologie e.V.

LANGFASSUNGSBAND

5. – 7. Dezember 2022 · Dresden

16. Dresdner Sensor-Symposium

www.dechema.de/DSS16

© l.: BillionPhotos.com – stock.adobe.com; r.: Dmitry Kalinovsky – stock.adobe.com

MIT FREUNDLICHER UNTERSTÜTZUNG VON

AMA

Verband für Sensorik + Messtechnik

Innovatoren verbinden

Tagungsband

16. Dresdner Sensor-Symposium

Bei diesem Band handelt es sich um den Kongressband der 16. Dresdner Sensor-Symposium.

Dieser Band beinhaltet die Manuskripte zu den jeweiligen Vorträgen und Posterbeiträgen.

Für Form und Inhalt der Beiträge zeichnen sich die Autoren verantwortlich. Die AMA Service GmbH übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie die Beachtung privater Rechte Dritter.

Herausgeber / Publisher:

AMA Service GmbH

Von-Münchhausen-Str. 49 • 31515 Wunstorf / Germany

Tel. +49 5033 9639-0 • Fax +49 5033 9639-20

info@ama-service.com • www.ama-service.com /

www.sensor-test.com / www.ama-science.org



Innovatoren verbinden

ISBN 978-3-9819376-7-1

© AMA Service GmbH, 2022

Nachdem uns im letzten Jahr die CoViD-19-Pandemie leider kurzfristig das persönliche Treffen unmöglich gemacht hat, steht nun nach nur einem Jahr das nächste Dresdner Sensor-Symposium an. Denn wir alle haben gemerkt, wie wichtig auch in Zeiten von Videokonferenzen und digitalen Medien der persönliche Kontakt ist, vieles lässt sich Auge in Auge einfach besser kommunizieren und diskutieren. Wahrscheinlich spielt dabei auch unsere eigene Sensorik eine große Rolle. So gut HD-Kameras und Mikrofone auch sind, manches bleibt bei der Wahrnehmung des Gegenüber doch auf der Strecke.

Das DSS greift auch in diesem Jahr wichtige Themen auf, die die Gesellschaft und speziell die Industrie in den nächsten Jahren vor neue Herausforderungen stellen werden. Zu nennen sind hier beispielsweise die Quantensensorik, die zunehmende Relevanz für die Industrie gewinnt, das Tierwohl, das uns alle angeht und wo es nicht ausreicht, einfach Mindestflächen je Tier zu fordern, bis zur digitalen Zukunft der Metrologie. Gerade das Spannungsfeld zwischen klassischer Messtechnik einerseits und, je nach persönlicher Wahrnehmung, modernen oder einfach nur hippen KI-Methoden andererseits wird mit Beiträgen aus PTB und BAM sowie der Podiumsdiskussion zum Thema „Instrumentelle Analytik vs. Smarte Sensornetzwerke“ beleuchtet. Das DSS wird damit Impulse setzen, wohin sich Messtechnik und Sensorik entwickeln werden und wie sich dadurch auch unser aller Leben verändern wird.

Traditionell setzt das Dresdner Sensor-Symposium einen Schwerpunkt im Bereich (bio-)chemischer Sensoren, der diesmal auch die Humansensorik für die Geruchsbewertung umfasst und den Bogen bis zur digitalen Holographie in der Optogenetik spannt. Es bietet damit eine hervorragende Gelegenheit zur Vernetzung zwischen Wissenschaft und Industrie und erlaubt den leider selten gewordenen Blick über den Tellerrand durch das einzügige Vortragsformat in Verbindung mit der umfassenden Posterausstellung. Die Vortragsessions zu den Themen Hochtemperatursensorik, Lebensmittel und Landwirtschaft, Umweltsensorik, Biomedizintechnik, Verfahrenstechnik und Innovative Messmethoden belegen das breite Spektrum. Integrierte Diskussionspausen laden zum aktiven Austausch ein, ebenso die Exkursion zu Boschs Dresdner Chipfabrik der Zukunft.

Die vielfältigen Posterbeiträge bilden das wissenschaftliche Rückgrat der Tagung und prägen den Charakter des Dresdner Sensor-Symposiums. Die Diskussion an und um die Poster wird durch das Veranstaltungsformat mit Posterkurzpräsentationen und Posterparty am Montag, Postersessions in allen Kaffeepausen und abschließender Prämierung der besten Poster am Mittwoch gestärkt. Die Sichtbarkeit der hochwertigen Beiträge wird durch Open-Access-Veröffentlichung auf dem Portal ama-science.org und die Kooperation mit wissenschaftlichen Zeitschriften zur Veröffentlichung erweiterter Artikel gewährleistet. Ich freue mich, Sie zum Dresdner Sensor-Symposium begrüßen zu können und wünsche allen – ob Entwickler, Forscher, Hersteller oder Nutzer moderner Sensoren und Messsysteme – einen spannenden Informationsaustausch sowie Gelegenheit zur Erweiterung Ihres Netzwerkes.



Prof. Andreas Schütze
Universität des Saarlandes
Chairman des 16. DSS

Dresdner Sensor-Symposium – Programmkomitee

Dr. Tim Asmus	Heraeus Nexensos GmbH, Kleinostheim
Prof. Dr. Frank Bier	Universität Potsdam
Dr. Thorsten Conrad	3S GmbH - Sensors, Signal Processing, Systems, Saarbrücken
Dr. Wolfgang Drahm	Endress+Hauser Flowtec AG, Freising
Dr. Richard Fix	Bosch SensorTec GmbH, Stuttgart
Dr. Daniel Frank	DECHEMA e.V., Frankfurt am Main
Dr. Eric Frauendorfer	Wacker Chemie AG, Burghausen
Prof. Dr. Holger Fritze	TU Clausthal, Goslar
Prof. Dr. Günter Gauglitz	Universität Tübingen
Prof. Dr. Gerald Gerlach	TU Dresden
PD Dr. Alexander M. Gigler	Siemens AG, München
Dipl.-Ing. Herbert Grieb	Siemens AG, Karlsruhe
Dr. Ulrich Kaiser	Endress+Hauser Services AG, Reinach/CH
Prof. Dr. Fred Lisdat	Technische Hochschule Wildau
Prof. Dr. Reinhard Nießner	TU München
Dr. Tilman Sauerwald	Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising
Dr. Marc Schalles	Endress+Hauser Wetzler GmbH + Co. KG, Nesselwang
Prof. Dr. Andreas Schütze	Universität des Saarlandes, Saarbrücken
Dipl.-Ing. Sven Seintsch	Bilfinger Maintenance GmbH, Frankfurt am Main
Dr. Thomas Simmons	AMA Verband für Sensorik und Messtechnik e.V., Berlin
Prof. Dr. Winfried Vonau	Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V., Meinsberg
Prof. Dr. Udo Weimar	Universität Tübingen
Prof. Dr.-Ing. Stefan Zimmermann	Leibniz Universität Hannover

Vorträge

1. Hochtemperatursensorik

Leitung: S. Zimmermann, Leibniz Universität Hannover, Hannover/D

- 1.2 Selektiver NH₃-Mischpotentialsensor mit einer mittels der Pulveraerosoldepositions-
hergestellten Festelektrolytschicht** 10
N. Donker, D. Schönauer-Kamin, R. Moos, Universität Bayreuth, Bayreuth/D

2. Sensorik für Lebensmittel und Landwirtschaft

Leitung: T. Sauerwald, Fraunhofer IVV, Freising/D

- 2.2 NoSeMaze: Refinement of animal testing in behavioral science through
high sensor integration** 12
J. Ringkamp, P. Lehardt, F. Mayerle, J. Langejürgen, Fraunhofer IPA, Mannheim/D;
W. Kelsch, M. Bram, M. Scheller, S. Ghanayem, University Medical Center Mainz, Mainz/D
- 2.3 MOS Sensors for Spoilage Detection of Milk using GC-MS and
Human Perception as Reference** 17
J. Joppich, Z. Su, M. Marschibois, K. Karst, C. Bur, A. Schütze, Saarland University,
Saarbrücken/D

3. Umweltsensorik

Leitung: R. Fix, Bosch Sensortec GmbH, Reutlingen/D

- 3.3 Digitaler Zwilling photoakustischer Spurengassensoren zur Prozessüberwachung** 23
L. Escher, T. Rück, R. Bierl, Ostbayerische Technische Hochschule (OTH), Regensburg/D;
M. Müller, S. Jobst, Universität Regensburg, Regensburg/D
- 3.4 Non-radioactive electron capture detector based on X-ray ionization for the detection
of pollutants** 29
M. Kueddelsmann, E. Bunert, S. Zimmermann, Leibniz University Hannover, Hannover/D
- 3.5 Neuartige Reaktionswege bei Halbleiter-Metalloxid-Sensoren bei niedriger Temperatur
für neue Applikationsfelder** 35
B. Junker, S. Westendorf, U. Weimar, N. Bârsan, Eberhard Karls Universität Tübingen,
Tübingen/D; A. Alharbi, National Center for Nanotechnology and Semiconductors,
King Abdulaziz City for Science and Technology (KACST), Riyadh/SAR

4. Biomedizintechnik

Leitung: R. Nießner, Technische Universität München, München/D

- 4.2 Organ-on-Chip-Plattform mit integrierten Mikrosensoren zur Überwachung von
Stoffwechselfparametern in 3D-Brustkrebsstammzellkulturen** 39
J. Dornhof, J. Kieninger, G. Urban und A. Weltin, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg,
Freiburg/D; H. Muralidharan, J. Maurer, Universitätsklinikum RWTH Aachen, Aachen/D

6. Sensoren für Verfahrenstechnik

Leitung: H. Grieb, Siemens AG Deutschland, Karlsruhe/D

- 6.2 Multiparameter Sensorik zur Überwachung von Brauprozessen** 45
T. Brengartner, S. Lopatin, J. Rosenheim, J. Schleiferböck, Endress+Hauser SE+Co. KG,
Maulburg/D
- 6.3 Richtungsaufgelöste Messung von Beschleunigungen mit Sensorpartikeln in industriellen
Prozessbehältern** 51
L. Buntkiel, S. Reinecke, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Dresden/D; U. Hampel,
Technische Universität Dresden, Dresden/D

- 6.4 Validierung der tomographischen Rekonstruktion eines neuartigen akustischen Sensorsystems zur Bestimmung von Gasgehaltsverteilungen in Mehrphasensystemen** 57
 M. Elfering, S. Annas, H. Czajka, H.-A. Jantzen, Fachhochschule Münster, Steinfurt/D;
 U. Janoske, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal/D

7. Innovative Messmethoden

Leitung: H. Fritze, Technische Universität Clausthal, Goslar/D

- 7.1 Fusion strategies of spectral data generated by MEMS-FPI NIR spectral detectors** 62
 J. Otto, K.-L. Krieger, Universität Bremen, Bremen/D
- 7.2 Kalibriereinrichtung für Wärmestromsensoren** 65
 J. Beerel, S. Marin, S. Augustin, T. Fröhlich, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau/D;
 F. Bartz, S. Gehrmann, Dr. Ing. h.c. F. Porsche AG, Weissach/D
- 7.3 Oberflächenwellensensoren zur Überwachung von Eisbildung an Rotorblättern von Windenergieanlagen** 71
 P. Schulmeyer, H. Schmidt, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung, Dresden/D
- 7.4 Freiburgs Potentiostat (FreiStat) bringt elektrochemische Methoden für smarte elektrochemische und Biosensoren an die Edge** 75
 M. Jasper, D. Bill, A. Weltin, G. Urban, S. Rupitsch, J. Kieninger, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg/D

Posterprogramm

- P02 Ethanol-sensitive Hydrogele auf plasmonischen Sensorsubstraten: Einfluss des Quellvorgangs auf die Brechzahländerung** 82
 J. Herzog, T. Härtling, G. Gerlach, Technische Universität Dresden, Dresden/D; N. Steinke, C. Schuster, Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Systeme, Dresden/D;
 M. Rio, Fraunhofer Portugal Center for Smart Agriculture and Water Management AWAM, Vila Real/PT
- P03 Electrical Conductivity Sensor with Open-Source Hardware for the Microfluidic Determination of Reaction Parameters** 86
 R. Dinter, L. Helwes, M. Pillath, N. Kockmann, Technische Universität Dortmund University, Dortmund/D
- P04 In situ Überwachung der Performance von platinbasierten Mikrosensoren in 3D-gedruckten Mikroreaktoren bei harschen Prozessbedingungen** 91
 M. Doering, J. Kieninger, S. Rupitsch, G. Urban, A. Weltin, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg/ D; L. Trinkies, R. Dittmeyer, Karlsruher Institut für Technologie, Eggenstein-Leopoldshafen/D
- P06 Untersuchung von Temperatursensoren mittels eines neuartigen Prüfstands zur Bestimmung dynamischer Kennwerte** 95
 M. Schalles, J. Beerel, S. Augustin, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau/D
- P10 Propofol Detection with Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors** 99
 C. Bur, H. Lensch, A. Schütze, Saarland University, Saarbrücken/ D
- P11 Detecting Cell Growth on Cochlear Implant Stimulation Electrodes by Impedance Spectrometry** 105
 M. Sehlmeyer, M. Hitzemann, C. Thoben, S. Zimmermann, Leibniz University Hannover, Hannover /D; M. Bhavsar, H. Maier, Hannover Medical School, Clinic for Otorhinolaryngology, Hannover/D
- P12 Modifikation von smarten PNIPAAm-Hydrogelen zur Acetondetektion in Gasen** 109
 S. Wang, G. Gerlach, Technische Universität Dresden, Dresden/D; J. Körner, Leibniz Universität Hannover, Hannover/D

P14	Contactless Determination of Respiratory Rate Based on an Ultra High Frequency Sensor	115
	J. Chen, J. Ringkamp, L.-J. Behrend, P. Lehardt, J. Langejürgen, Fraunhofer IPA, Mannheim/D	
P15	Label-freier Nachweis von miRNA mit DNA-Biosensoren auf der Basis einer Quarzmikrowaage	120
	P. Rahimi, S. Falahi, Y. Joseph, M. Rezvani Amin, Institut für Elektronik- und Sensormaterialien, Freiberg/D	
P16	Ein glucosesensitives, hyaluronsäurebasiertes, bioabbaubares Hydrogel zur in vivo-Messung des Blutzuckerspiegels	124
	G. Uhlig, D. Franke, G. Gerlach, Technische Universität Dresden, Dresden/D	
P17	Compact portable device for the detection of NIR-fluorescent biosensors	130
	J. Stegemann, J. Ackermann, S. Kruss, Fraunhofer Institut für mikroelektronische Schaltungen und Systeme IMS, Duisburg/D	
P20	Split-Ring Resonator for measuring low amounts of glutamic acid in pure water	132
	K. Dehning, A. Gossmann, M. Hitzemann, S. Zimmermann, Leibniz University Hannover, Hannover/D	
P22	Elektrochemisches Mikrosensorsystem zur Messung von Glyphosat	136
	B. Uka, J. Kieninger, S. Rupitsch, G. Urban, A. Weltin, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg/D	
P23	Monitoring Indoor Air Quality with low-cost Sensor Systems	141
	J. Amann, C. Bur, A. Schütze, Saarland University, Saarbrücken/D	
P24	Multiparametersensor-basiertes intelligentes Frühwarnsystem für Algenmonitoring im Oberflächenwasser	145
	A. Auernhammer, M. Elsner, M. Seidel, Technische Universität München, Garching/D; C. Dongxin Hu, A.U.G. Signals Ltd., Ontario/CAN	
P26	Entwicklung einer autonomen Messstation für Umweltparameter	149
	M. Lehmann, O. Dreier, P. Árki, Y. Joseph, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg/D	
P27	Schnelle und empfindliche Bestimmung von Gallussäure in Getränken mit einem neuartigen Nano-Biokomposit	155
	S. Falahi, P. Rahimi, H. Ehrlich, Y. Joseph, Institut für Elektronik- und Sensormaterialien Freiberg, Freiberg/D	
P28	Charakterisierung kommerzieller Gassensoren zur Detektion von Verderbsmarkern in Kuhmilch	160
	M. Köhne, G. Zeh, Fraunhofer IVV Freising, Freising/D; M. Henfling, Fraunhofer MFT München, München/D; K. Amtmann, A. Büttner, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Erlangen/D; S. Trupp, Universität der Bundeswehr München, München/D; T. Sauerwald, Universität des Saarlands, Saarbrücken/D	
P29	Optimization of an Inductive Sensor for Real-time Geometry Detection of Rotating Components in Agricultural Machinery	166
	C. Lehmann, H. Garbe, Leibniz Universität Hannover, Hannover/D	
P30	Das Elektrosinnen von halbleitenden Zinndioxidfasern für die Detektion von Wasserstoff	171
	A. Bungart, P. Kaul, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach/D	
P31	Electronics for Continuously Measuring the Resonance Frequency and Attenuation of a Split-Ring Resonator	177
	M. Lippmann, L. Hermeling, M. Hitzemann, K. Dehning S. Zimmermann, Leibniz University Hannover, Hannover/D	
P35	Qualification of a gas mixing apparatus for complex trace gas mixtures	183
	D. Arendes, J. Amann, O. Brieger, C. Bur, A. Schütze, Saarland University, Saarbrücken/D	

P36	Untersuchung der dynamischen Energieverteilung in ko-resonant gekoppelten Cantilever-Sensoren	189
	N. Edeler, J. Körner, Leibniz Universität Hannover, Hannover /D; I. Lampouras, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau/D	
P37	Integration von modularen Sensor-Frontends für die Fusion von Daten aus industriellen und biologischen Prozessen	193
	T. Schulze, H. Grüger, O. R. Hild, M. Krenkel, J. Knobbe, Fraunhofer Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS), Dresden/D; I. Jablonski, Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg (BTechnische Universität), Cottbus/D	
P38	Entwicklung instrumenteller Geruchsmessung	199
	G. Zeh, Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising/D; M. Köhne, T. Sauerwald, Universität des Saarlandes, Saarbrücken/D; H. Haug, B. Lok, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen/D	
P41	Impedanzbasierter Ammoniaksensor für SCR-Anwendungen	205
	T. Wöhr, G. Hagen, R. Moos, Universität Bayreuth, Bayreuth/D	
P42	Simulationsgestützte Entwicklung individueller Gassensor-Schutzkappen	207
	J. Herrmann, T. Kern, T. Wöhr, R. Moos, G. Hagen, Universität Bayreuth, Bayreuth/D	
P45	Koaxial elektrogenespinnene Fasern mit flüssigkristallinem Kern zur optischen Detektion von Amphetamin in der Gasphase	209
	A. Vollbeh, P. Kaul, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach/D	
P47	Mess- und Datenplanung für Modelle des maschinellen Lernens an Bestandsanlagen	215
	C. Schnur, S. Klein, T. Schneider, A. Schütze, Universität des Saarlandes, Saarbrücken/D; A. Blum, R. Müller, Zentrum für Mechatronik und Automatisierungstechnik gGmbH, Saarbrücken/D	
P48	Design of an AI-supported Sensor for Process Relevant Parameters in Emulsification Processes	218
	I. Burke, A. Youssef, N. Kockmann, Technische Universität Dortmund University, Dortmund/D	
P49	From Whisky to Aroma Investigating mixture data for odor prediction	224
	S. Singh, A. Strube, A. Grasskamp, H. Haug, Fraunhofer Institute for Process Engineering and Packaging IVV, Freising/D; S. Saloman, T. Scholz, B. Saha, S. Hettenkofer, Fraunhofer Institute for Integrated Circuits IIS, Erlangen/D; T. Gorges, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen/D	
P50	Künstliche Intelligenz (KI)-basierte optische Sensorik für flüssig-flüssig Systeme	230
	L. Neuendorf, P. Müller, C. Bergeest, N. Kockmann, Technische Universität Dortmund, Dortmund/D; A. Meijer, C. Schlander, Merck KGaA, Darmstadt/D	

Vorträge

Selektiver NH_3 -Mischpotentialsensor mit einer mittels der Pulveraerosoldepositionsmethode hergestellten Festelektrolytschicht

Nils Donker, Daniela Schönauer-Kamin, Ralf Moos

*Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, Bayreuth, Deutschland
Kontakt: funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de*

Einleitung

Überschreitungen von Stickoxidbelastungen in Städten sind ein großes Problem, welches insbesondere durch den Abgasskandal in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt ist. Eine häufig verwendete Technik zur Verringerung dieser Stickoxide ist die selektive katalytische Reduktion (SCR). Hierbei wird Ammoniak (NH_3) dem Abgas zugegeben, um selektiv die während der Verbrennung auftretenden Stickoxide (NO_x) zu reduzieren.

Um eine Überdosierung von NH_3 zu verhindern, werden selektive NH_3 -Sensoren benötigt. Hierfür konnten bereits Mischpotentialsensoren mit porösen, siebgedruckten Festelektrolyten erfolgreich getestet werden [1]. Diese guten Ergebnisse sollen auf Sensoren mit dichten, mittels der pulveraerosolbasierten Kaltabscheidung (Pulveraerosoldepositionsmethode, PAD) (Schema in Abb. 1) aufgetragenen Elektrolytschichten übertragen werden [2].

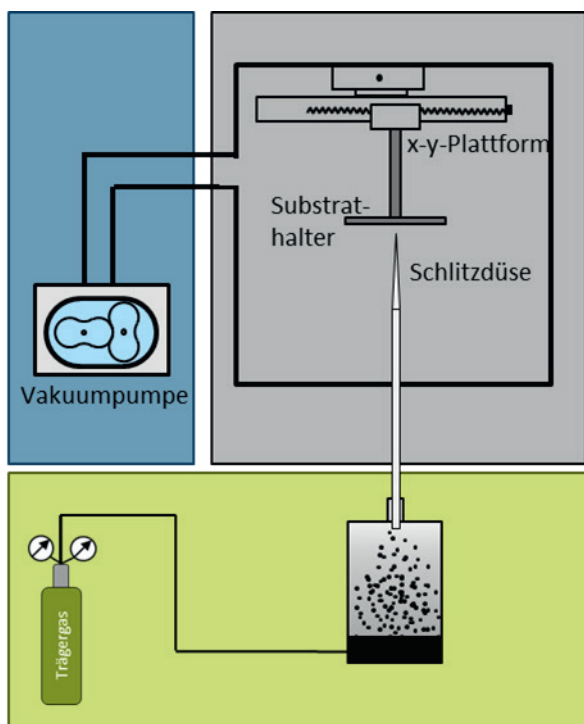


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Anlage zur pulveraerosolbasierten Kaltabscheidung (PAD).

Experimentelles

Als Sensorgerüst dient bei dem hier vorgestellten Verfahren ein Al_2O_3 -Substrat, auf welchem mittels PAD eine dichte Festelektrolytschicht aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ) aufgebracht wird. Dazu wird aus Sauerstoff (O_2) und YSZ-Pulver ein Aerosol erzeugt. Dieses Aerosol wird über eine Schlitzdüse in eine Vakuumkammer geleitet. Aufgrund der Druckdifferenz werden die Partikel beschleunigt, treffen die Oberfläche des Substrates, brechen dort auf und bleiben haften. Dadurch kann eine dichte keramische Schicht bei Raumtemperatur aufgebracht werden. Das Substrat selbst befindet sich auf einem beweglichen Verfahrtisch. Dadurch kann die Größe der Schicht eingestellt werden.

Nun wurden auf einer solchen Schicht mittels Siebdruck Goldelektroden und anschließend, auf einer dieser Elektroden, eine katalytische Vanadium-Wolfram-Titanoxid (VWT) Schicht aufgebracht. Diese katalytische Schicht ähnelt der in [2]. Auf der Substratrückseite befand sich zusätzlich eine mit Siebdruck aufgetragene abgedeckte Platin-Heizlerschicht (Abb. 2). Diese wird verwendet, um den Sensor aktiv zu beheizen, wobei die Temperatur über den Vierleiterwiderstand des Heizleiters geregelt wird. Der so hergestellte Sensor wurde anschließend bei verschiedenen Betriebstemperaturen ($450\text{-}600\text{ °C}$) auf seine Empfindlichkeit gegenüber Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2) und Ammoniak (NH_3) untersucht. Als Sensorsignal diente dabei die Leerlaufspannung (OCV) zwischen den beiden Sensorelektroden.

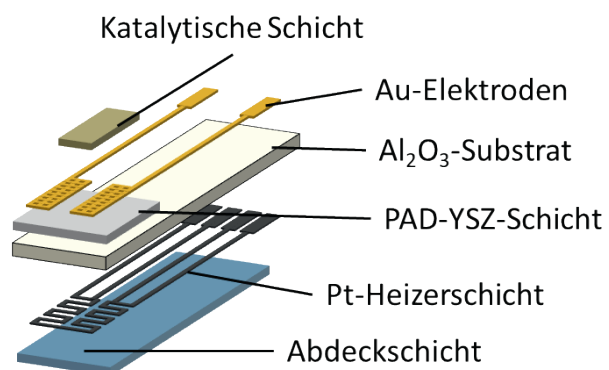


Abb. 2: Schematischer Sensoraufbau

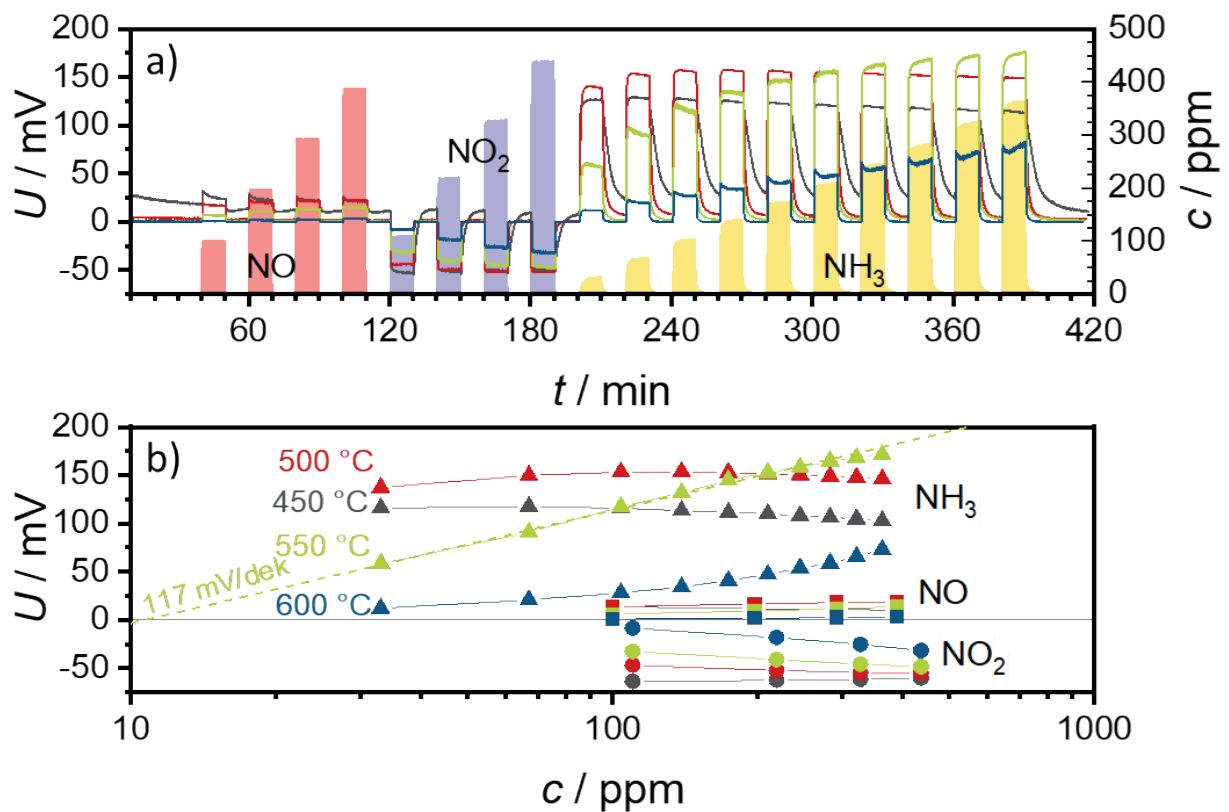


Abb. 3: a) Sensorspannungen gegenüber NO, NO₂ und NH₃ sowie b) die dazugehörigen normierten Kennlinien.

Ergebnisse

Der mit PAD hergestellte Sensor zeigt insbesondere bei 550 °C eine hohe Empfindlichkeit gegenüber NH₃ von etwa 117 mV/Dekade (Abb. 3). Bei niedrigeren Temperaturen konnte schon bei geringen NH₃-Konzentrationen eine Sättigung des Signals beobachtet werden. Bei noch höheren Temperaturen von 600 °C nimmt die NH₃-Empfindlichkeiten weiter ab und zeigt eine lineare Kennlinie. Der Sensor zeigt bei allen untersuchten Temperaturen nahezu keine NO-Empfindlichkeit. Die Sensorspannungen bei Zugabe von NO₂ sind invers zu denen von NH₃, wobei auch die Empfindlichkeit deutlich unter der von NH₃ liegt. Auch hier nimmt die Empfindlichkeit mit steigender Temperatur ab.

Literatur

- [1] SCHÖNAUER, D.; WIESNER, K.; FLEISCHER, M.; MOOS, R.: Selective mixed potential ammonia exhaust gas sensor. In: *Sens. Actuators B* (2009), Nr. 2, S. 585–590
- [2] EXNER, J.; KITA, J.; MOOS, R.: In- and through-plane conductivity of 8YSZ films produced at room temperature by aerosol deposition. In: *J Mater Sci* (2019), Nr. 21, S. 13619–13634

Danksagung

Die Autoren danken der Bayerischen Forschungsstiftung für die Förderung des Projekts (Aktenzeichen AZ–1457-20), sowie Johnson Matthey Catalysts und Heraeus Nexensos für die gute Zusammenarbeit.

NoSeMaze: Refinement of animal testing in behavioral science through high sensor integration

Jan Ringkamp¹, Philipp Lehardt¹, Florian Mayerle¹, Wolfgang Kelsch², Michael Bram², Max Scheller², Sarah Ghanayem² und Jens Langejürgen¹

¹Fraunhofer IPA, Mannheim, Germany

²University Medical Center Mainz, Mainz, Germany

Contact: jan.ringkamp@ipa.fraunhofer.de

Introduction

While in many fields of science in-silico or in-vitro modelling has replaced animal experiments, in some studies an observed interaction of living animals is still necessary. These require a regular measurement of physiological parameters. In order to minimize the burden for the animals and prevent a distortion of experimental results through such interactions, a preferably automatic and unobtrusive measurement of is necessary. In this work, we present an automated habitat with multimodal sensors for physiological and environmental parameters.

Modern animal experiments should be designed in the accordance of the 3R published by W. Russel and R. Burch in 1959 [1]. The 3R defined by W. Russel and R. Burch are replacement of the animal, reduction of the animals in use and refinement of the experiment itself [1]. Refinement is necessary for many fields of research, where questions can only be addressed by living animals like cognitive and behavioral science. According to W. Russel and R. Burch refinement is defined by a “humane” experiment [1], in which as little harm as possible is experienced by the animals. Aims for a refined experiment are:

- The animals are not manipulated or touched by the experimenter
- The animals are able to live in a natural way, e.g. as part of a group of animals and not solitarily
- The validity of the collected data is ensured by the arrangement of the test setup

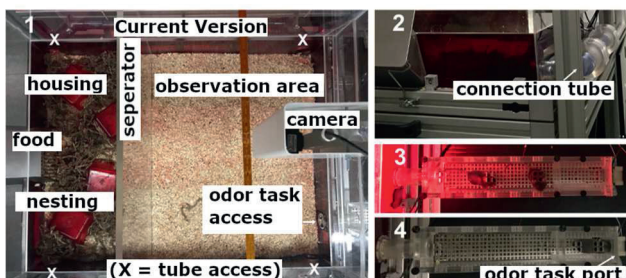


Fig. 1: Overview NoSeMaze. 1) Top view of the NoSeMaze habitat. 2) Tubes connecting the nesting and observation area. 3) + 4) Area where the mice have to solve odor based tasks.

We are working on a fully automated and sensor-rich mouse habitat (NoSeMaze) to achieve these goals, see Fig. 1. The idea of NoSeMaze is observing a mouse cohort, which is able to live in the habitat naturally without any external intervention. The data collection takes place unobtrusively by various non-invasive sensor modules.

Currently, NoSeMaze aims at experiments in the field of neurobehavioral science but is not limited to this field of research. Any research involving rodent colony tracking could be applicable in NoSeMaze.

In this work, we will present the environmental sensor node and the planned physiological sensor for NoSeMaze. The environmental sensor node collects data on air quality and temperature but also data regarding external stimuli like sound or light. Especially the external stimuli could lead to a bias in the animals, e.g. by loud sounds. The physiological sensor shall assess the breathing rate of the animals during odor-based tasks.

Methods and Materials

Environmental sensor node

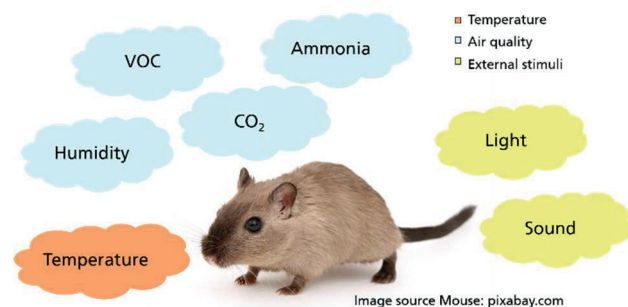


Fig. 2: Data collected by the environmental sensor node

The data collected by the environmental sensor node is depicted in Fig. 2. A sensor node collects the data. Core of the sensor node is the microcontroller board ESP32-S2-DevKitM-1 (Espressif). The different sensors are connected to the microcontroller board by I2C or provide an analog value which is sampled by the ESP32-S2 internal ADC. A SCD41 (Sensirion) is used to collect data about temperature, humidity and CO₂. A SGP40 (Sensirion) measures the volatile organic compounds (VOC) concentration in the air. A MiCS-6814 (SGX Sensortech) is used to

measure ammonia concentrations. The MiCS-6814 uses a heated detecting layer, which changes its resistance in the presence of ammonia. As the resistance is quite large for the ammonia sensor switchable resistor form a potential divider with sensor for proper assessment. An APDS-9151 (Broadcom) measures the ambient light. An electret condenser microphone model CMEJ-0415-42-P (CUI Devices) is used to record sound. Only the loudest noise together with its timestamp is stored and reset after read out. The sensor nodes are connected to a host PC by a USB-to-serial connection. Fig. 3 shows the block diagram of a single sensor node.

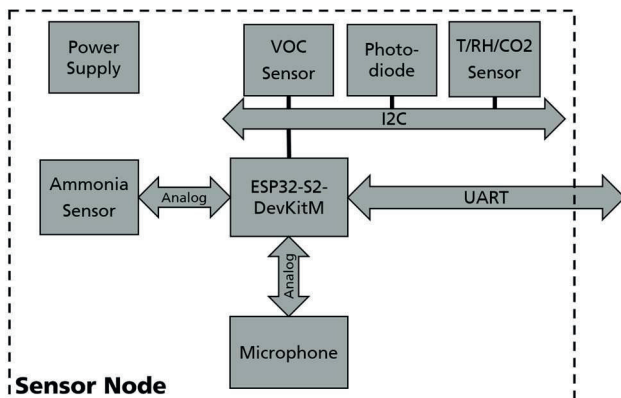


Fig. 3: Block diagram of the sensor node.

Placed in casings two of the sensor nodes are distributed across the mouse habitat to assess whether different micro climates exist within the habitat. One sensor node is placed above the nesting area, the other sensor node is placed in the observation area.

A Python program on the host PC collects the data from all sensor nodes every five minutes and stores the data in CSV files on a Cloud server.

Two different mouse cohorts were placed inside the habitat for six days each while environmental data was recorded.

Physiological sensor system

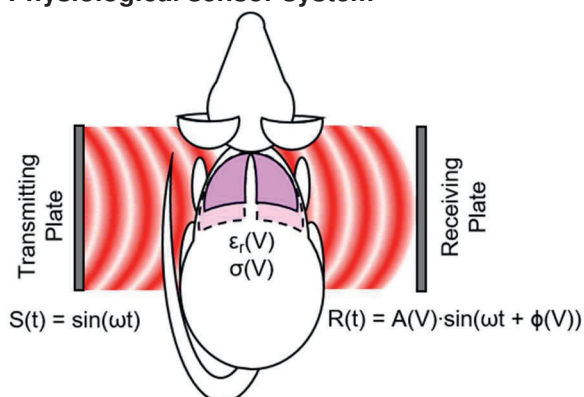


Fig. 4: Principle of the physiological sensor. The mouse's cardiorespiratory activity modulates an electromagnetic field.

The principle of our physiological sensor is shown in Fig. 4. The physiological sensor consists of two antennas, one transmits an electromagnetic field, the second antenna receives the field after it passed through the animal. The receiving signal is modulated due to the cardiorespiratory activity of the animal. Originally, we designed this sensor as a capacitive modality with sensor plates instead of antennas. In the original version we used a lock-in amplifier as transmitter and receiver. In preliminary trials we tested our sensor system on fixated mice, an additional pressure sensor with nose mask was used as reference sensor for the respiration, see Fig. 5.

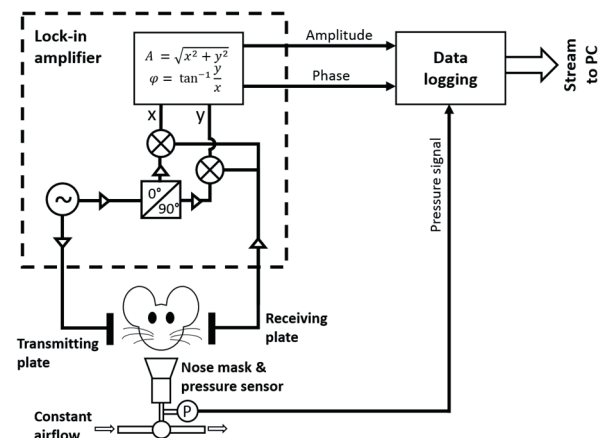


Fig. 5: The mice were fastened using a head-bar and a nose mask was placed directly on the animal's snout to ensure as little leakage as possible. A constant airflow bypassed the nose mask. The mice created an increase in pressure during expiration and a decrease in pressure during inspiration, which was captured by a pressure sensor (HDIM050GBY8H3, SensorTechnics). The sensor plates were placed laterally on the mouse's thorax. The distance between the two plates was about 2.7cm. The plates were connected to a lock-in amplifier (HF2LI, Zurich Instruments). A signal generator in the lock-in amplifier generated a 30 MHz sine signal to drive the transmitting plate. The receive signal is mixed in the base band using the generator signal and a 90° shifted version of the signal. This results in an I/Q demodulation and leads to the representation of the receive signal as a complex value: $x[t] + j \cdot y[t]$. The complex value is then used to calculate the amplitude and phase of the receive signal separately. The data from the lock-in amplifier and the pressure sensor were synchronously logged and streamed to a PC.

For the free-running trials in NoSeMaze, we used an enhanced version of the physiological sensor described by part of the authors in [2]. The sensor is part of a whole sensor system, which includes a distance sensors (Sharp 0A41SK F 1X) and a Camera (OpenMV Cam), see Fig. 6. The distance sensor starts the measurement as soon as a mouse is present, the camera shoots a video with low frame rate to provide additional meta data. This is especially relevant if more than one mouse is visible in the video or if the mouse moves a lot. The whole sensor system is placed in front of the area for the odor port. This

area is narrow so that there is only room for one mouse. Furthermore, the mouse has to remain still to perform the odor-reward task.

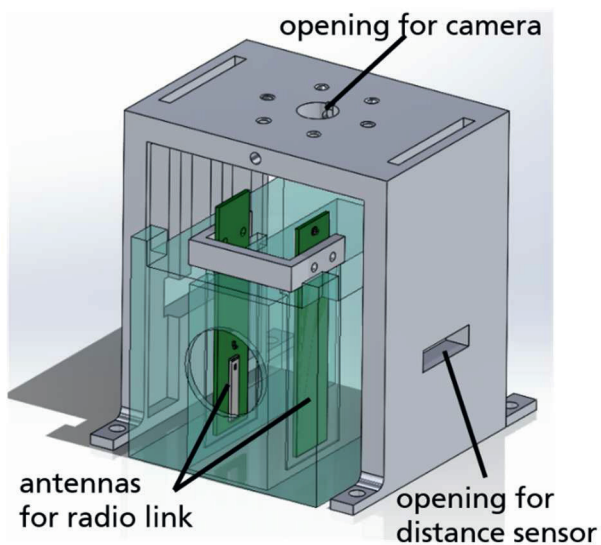


Fig. 6: CAD plot of the physiological sensor system

The raw data of every measurement is stored together with the corresponding video on a Cloud server.

During the writing of this contribution to the Dresden Sensor Symposium the final physiological sensor system was not yet integrated in the NoSeMaze. Therefore, only preliminary data was obtained with one mouse to test the operation of the sensor system.

All animal experiments were approved by the Regierungspräsidium Karlsruhe and the local welfare authorities.

Results

Environmental data

As mentioned in the previous section two mouse cohorts were placed inside the habitat while environmental data was recorded. The first cohort was placed inside the habitat around 11 a.m. on 10th June 2022 and removed from the habitat around 11 a.m. on 16th June 2022. The second cohort entered the habitat on 17th June 2022 around 11 a.m. as well and left around 1 p.m. on 23rd June 2022.

Fig. 7 shows the output of the ammonia sensors. The output of the sensor is the resistivity of its detecting layer. Because the resistivity of the detecting layer has a rather wide spread from 10 k Ω to 1500 k Ω [3], we normalized it to the resistivity at the beginning of the experiment. The resistivity decreases with an increase in ammonia concentration. The ammonia concentration rises roughly one day after the animals are placed in the habitat. The ammonia concentration seems to be slightly lower in the nesting area compared to the observation area especially in the first cohort.

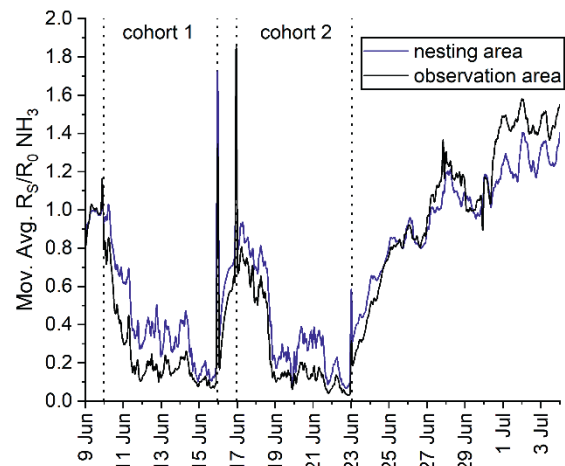


Fig. 7: Resistance of the NH_3 sensors detecting layer in relation to its resistance at the start of the experiment. A decrease in resistivity corresponds with an increase in ammonia concentration. The ammonia concentration increases roughly one day after the mice are placed in the habitat. This makes sense as animals' urine has to cumulate. In the first cohort there seems to be a lower concentration of ammonia in the nesting area compared to the observation area- However, in the second cohort the difference seems to be less significant.

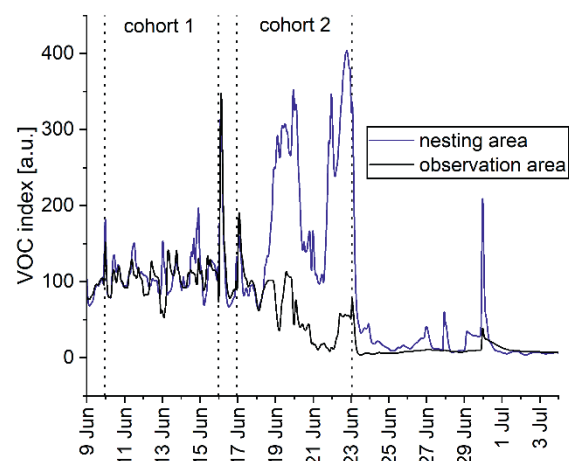


Fig. 8: VOC index derived by the Sensirion Gas Index algorithm. A value of 100 corresponds to normal air quality. A value below 100 indicates an improvement of the air quality. Whereas a value above 100 indicates a decline of air quality. It can be seen that for the first cohort the air quality remains on an average level throughout the experiment. However, the experiment with the second cohort shows a decline in air quality over the course of the six days in the nesting area and an improvement in the observation area.

The data of the VOC sensor is shown in Fig. 8. We use the Sensirion Gas Index Algorithm [4] to assess the air quality in regard to VOC. A value of 100 corresponds to standard air quality, values above 100 correspond to a decline in quality and values below 100 correspond to an improvement. During the experiment with the first cohort there is no significant

change in standard air quality in regard to VOC. However, with the second cohort there is an improvement in the observation area visible and a decline in the nesting area.

Regarding the temperature, we see an increase of about 1.5 K when animals were in the habitat. Apart from that the temperature follows the regular day-and-night rhythm. Regarding the external stimuli there were no events regarding the light and regarding the sounds the events can be traced back to the experimenter working on the habitat.

Physiological sensor system

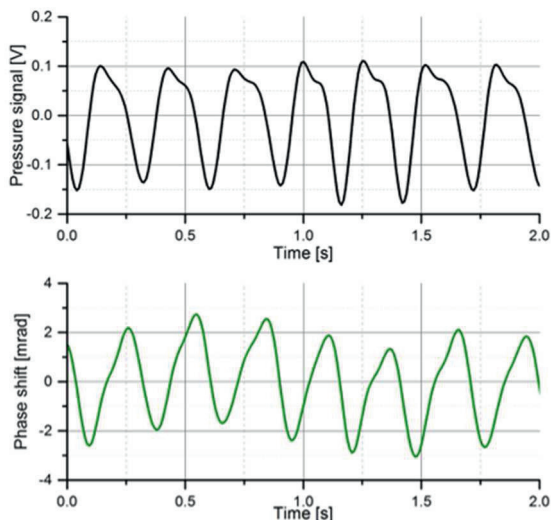


Fig. 9: Preliminary trials: Pressure signal (black) vs. the phase (green) over 2 seconds. The high synchronicity is clearly visible. However, the signal shapes of the sensor differ.

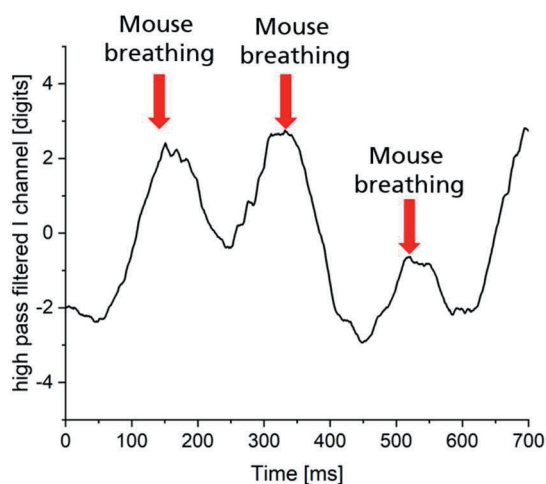


Fig. 10: Excerpt of the physiological sensor signal during the free moving trials. Shown is a short time interval where the mouse rested for a short while between the sensor's antennas. Clearly visible are three peaks in a time frame of 500 ms. If they correspond to breaths, this is in good accordance to reported values.

Our preliminary trials with the original version of the physiological sensors showed a high synchronicity with

the data derived from the pressure sensor, see Fig. 9.

While writing this contribution to the Dresden Sensor Symposium the physiological sensor system was not completely integrated into NoSeMaze, yet. So far, we could only test the basic principle of our system on a single individual, which was freely moving in a large cage. In contrast to the actual NoSeMaze setup, the mouse had not to solve any task. Therefore, we only tested the overall systems functionality. However, the mouse rested between the antennas for a short duration while exploring. The data is shown in Fig. 10 and looks highly plausible with about 3 breaths in a time frame of 500 ms. This is in good accordance with published values [5, 6].

Discussion

Regarding the environmental data it became obvious in our first trials that a thorough calibration and modeling is needed to derive reliable and quantifiable values of the gas concentrations. This holds especially true for the NH₃ sensors. The manufacture already specifies a spread of one magnitude of the sensor's sensitivity [3]. Ideally, each sensor would have to be calibrated on its own. However, if we will be able to derive quantifiable values in the near future, we could offer a valuable element for refinement by closely monitoring the living conditions of laboratory animals. Apart from that, the current system for the environmental data can be used to collect valuable covariates to assess the quality of the behavioral data and to derive possible biases in the data. Also, the sensor node allows an easy upscaling to monitor different areas of the habitat. In our future works, we especially want to enhance this point and also monitor the micro environment closer to the ground level. Currently the sensor nodes are mounted close to the habitat top to prevent the mice from reaching them.

The preliminary trials with out physiological sensor already showed the feasibility of this system to correctly assess the respiration rate. However, the signal shape between the pressure signal and our physiological sensor differ. We assume that the signal shape for pressure and phase shift are different because of their different physical origin. The pressure signal is correlated to the airflow and therefore, to the change of air volume in the lung over time. In contrast, the phase shift is correlated to the air volume in the lung. Thus, the time derivative of the phase shift shows a higher similarity to the pressure signal (see Fig. 11). No significant delay is visible between the pressure signal and the time derivative of the phase signal. We assume that the difference from local minimum to local maximum of the amplitude and phase shift correlate to the tidal volume for each breath. However, a correlation between the exact tidal volume for each breath and the sensor signals could not

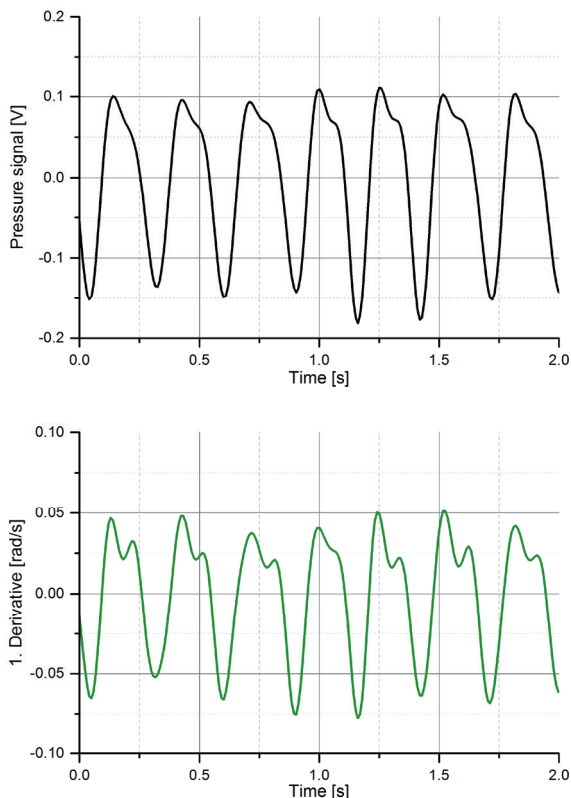


Fig. 11: Pressure signal (black) vs the first time derivative of the phase shift (green). The signal shapes are very similar (Pearson coefficient: 0.87)

be investigated because the reference sensor is not capable of a reproducible measurement of such small volumes.

Our physiological sensor system could be a valuable element in the refinement of the monitoring of mouse respiration. In the current state of the art, monitoring of the mouse respiration in a free-moving setup is only possible with implants. Here we want to show a way to highly refine this setup and increase the animals' well-being.

Funding

This research is funded by the German Federal Ministry of Education and Research as part of the program "Alternativmethoden zum Tierversuch". The funding ID is 161L0277B.

References

- [1] W. M. S. Russell and R. L. Burch, *The Principles of humane experimental technique*. London: Methuen & Co. Ltd., 1959.
- [2] J. Ringkamp, P. Radler, P. Lehardt, and J. Langejürgen, "A novel non-invasive, non-conductive method for measuring respiration," *J. Sens. Syst.*, vol. 9, no. 1, pp. 27–32, 2020, doi: 10.5194/jsys-9-27-2020.
- [3] SGX Sensortech, "Data Sheet MiCS-6814," Switzerland. Accessed: Oct. 25 2022.

- [4] Sensirion AG, "SGP40 Data Sheet," Feb. 2022.
- [5] S. S. McAfee, M. C. Ogg, J. M. Ross, Y. Liu, M. L. Fletcher, and D. H. Heck, "Minimally invasive highly precise monitoring of respiratory rhythm in the mouse using an epithelial temperature probe," *Journal of neuroscience methods*, vol. 263, pp. 89–94, 2016, doi: 10.1016/j.jneumeth.2016.02.007.
- [6] D. J. Noble, C. J. MacDowell, M. L. McKinnon, T. I. Neblett, W. N. Goolsby, and S. Hochman, "Use of electric field sensors for recording respiration, heart rate, and stereotyped motor behaviors in the rodent home cage," *Journal of neuroscience methods*, vol. 277, pp. 88–100, 2017, doi: 10.1016/j.jneumeth.2016.12.007.

MOS Sensors for Spoilage Detection of Milk using GC-MS and Human Perception as Reference

MOS-Sensoren für die Verderbserkennung von Milch mit GC-MS und Humansensorik als Referenz

Julian Joppich, Zhuo Su, My Sa Marschibois, Ksenia Karst, Christian Bur, Andreas Schütze

Saarland University, Lab for Measurement Technology, Saarbrücken, Germany

Contact: j.joppich@LMT.uni-saarland.de

Introduction

In order to assess the edibility of food, consumers particularly pay attention to the best-before date (BBD) or the use-by date [1]. While the best-before date declares the period of impeccable quality, the use-by date declares the period of safe consumption; however, many consumers are not aware of the different meaning of these two dates [1]. There is also no common definition in the EU which of the two dates is used for which products [2]; in Germany, the best-before date is used for milk and dairy products.

As a result, products are often precautionary discarded when the best-before date is exceeded (or even just reached), although consumption would often be possible without concerns even after this date [3]. In these cases, it would make more sense to assess the edibility of food, e.g., using the senses (sight, smell, taste); in this way, it is also possible to detect potential spoilage prior to the expiration of the best-before date, e.g., due to an interrupted cold chain.

There are several methods to investigate spoilage of milk. Besides microbiological methods, that often include use of a growth medium and incubation times (often several hours) [4] and are, thus, not suitable for rapid testing, spoilage of milk can be measured, e.g., via its pH value [5] or using infrared spectroscopy [6]. The use of different kinds of gas sensors or sensor arrays to measure gases or volatile organic compounds (VOCs) which are, e.g., produced by microorganisms involved in spoilage was also reported [7, 8], as well as investigations of actual milk spoiling over time using gas sensor arrays [9, 10]. Measuring microbial (by)products is closely related to the mentioned spoilage detection using the human nose, and it is supposed to be conclusive as the concentration of several VOCs was reported to correlate with microbial counts in milk samples under various storage conditions [11].

In this work, the applicability of metal oxide semiconductor (MOS) gas sensors in temperature cycled operation (TCO, [12]) for reliable detection of spoilage of dairy products by measuring the gas space above the respective product (headspace) was investigated. Gas sensor data are combined with several reference data sources (GC-MS, pH value, and human sensory

evaluation) with the aim to safely estimate the edibility as a potential alternative to the best-before date.

Materials and Methods

Measurement Setup

A measurement setup developed for the automated measurement of stored foods [13] was adapted for the measurement of the headspace of dairy products (see Figure 1). The measurement setup consists of a measurement system (special version of the OdorCheckerSpot, 3S GmbH – Sensors, Signal Processing, Systems, DE) including a pump and an interface to a valve multiplexer, enabling automatic sampling from up to 32 sources individually using valves; these sources originally had been food storage boxes in a refrigerator. The air sample is passed through a so-called sampling port and several gas sensor systems. The sampling port is an aluminum block with a septum. It allows drawing samples using an autosampler equipped with a gastight syringe and to analyze the composition of the air drawn through the setup with a gas chromatograph - mass spectrometer (GC-MS; GC: Thermo Fisher Scientific Trace 1300; MS: Thermo Fisher Scientific ISQ 7000 Single Quadrupole Mass Spectrometer; column: TG-624 60 m, ID 0.25 mm, layer 1.4 μm ; temperature program; S/SL injector; headspace injection). The GC-MS was introduced in order to draw conclusions on relevant substances in the food headspace and to obtain reference data for the subsequent gas sensor data evaluation. The additional MOS gas sensors displayed above the GC-MS in Figure 1 serve as alternative GC sensors [14] and are not discussed further within this work. The sensors used include various digital and analog temperature cycled MOS gas sensors, two electrochemical (EC) cells plus a photoacoustic carbon dioxide (CO_2) sensor (SCD41, Sensirion AG, CH). The temperature cycle of the MOS sensors lasts one minute and consists of five high temperature phases of 400 $^\circ\text{C}$ (duration 5 s each), followed by low temperature phases at 150, 200, 250, 300, and 350 $^\circ\text{C}$ (12 s each). The following MOS sensors were used: SGP30 (Sensirion), BME688 (Bosch Sensortec GmbH, DE), ZMOD4450 (Renesas Electronics Corporation, JP) as well as various analog

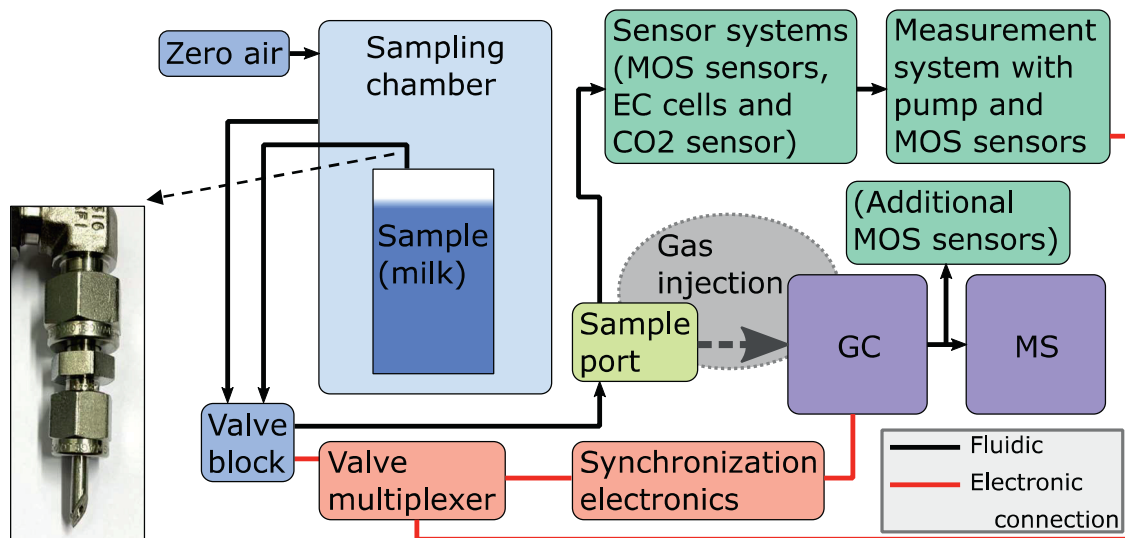


Figure 1: Overview of the measurement setup including the novel sampling chamber, GC-MS, several sensor systems and the measurement system, which controls the internal pump and the external valve system. Inset: Cannula-like tip to pierce the cap of dairy product packages.

sensors manufactured by UST (UST Umweltsensortechnik GmbH, DE). The EC cells were two B-series sensors for hydrogen sulfide and ammonia (H₂S-B4 and NH₃-B1, respectively, both Alphasense Ltd., GB). The results presented are obtained with the digital gas sensors (MOS and CO₂).

In the adapted setup, a sampling chamber is used instead of food storage boxes. The chamber provides a clean environment around the milk (or other dairy product) package by flushing the volume with zero air. The headspace of the product is accessed using a tip, similar to a cannula, made from stainless steel tube (see Figure 1, inset), attached to a PTFE tube. The tip can pierce the cap of the dairy product package, thus making the headspace accessible without previous dilution or contamination. To allow for pressure equalization during sampling, several additional very small holes (diameter < 1 mm) are punched into the package cap using a sharp tool.

Measurements and Human Evaluation Approach

Comprehensive measurement series were carried out with representative dairy products of different categories, including whipping cream, natural yoghurt, and whole milk; only the latter is discussed within this work. The milk chosen was pasteurized milk, i.e., explicitly not "extended shelf live" (ESL), from two manufacturers (M1 and M2). Three different batches were purchased from manufacturer 2 (M2-B1, -B2, -B3). Thus, four batches were used in total. M2-B3 was measured in a second measurement series nine months after the other batches had been tested. The milk was stored in a refrigerator, set to 6 °C.

One milk sample from every batch was measured daily with the measurement setup; in the second measurement series, three packages of the same

batch (M2-B3) were sampled every day. The measurement period was 26 days (M1-B1, with several gaps), 11 days (M2-B1), 12 days (M2-B2, with one gap) or 23 days (M2-B3, with two gaps) and was supposed to cover enough time both before and after the BBD. Each previously unopened package was accessed with the clean sampling tip, the gas space was extracted from the package, passed over the sensor systems and, additionally, analyzed with the GC-MS. The headspace sampling time was 10 minutes to ensure sufficient time for several gas sensor cycles; the flow was set to 200 ml/min, and the timing of the GC-MS sampling was set in such a way that the sample is extracted at about the time when the maximum headspace concentration reaches the sample port (about 2 min after the valve switching). Each GC-MS run lasted 45 min including cooldown. Additionally, every milk package was assessed by human sensory evaluation with respect to appearance, odor and edibility. The evaluation scale was defined from 1 to 10, with fresh milk starting at 10; see Table 1 for details. The evaluations were performed by untrained but instructed students. Whenever possible, several persons evaluated the same milk sample to reduce the effect of individual differences in perception of spoilage.

Table 1: Spoilage evaluation scheme

Scale	Meaning (e.g.)
10	normal appearance / unremarkable smell / edible
6	... / just edible
5.5	threshold edible – not edible
5	... / just not edible
1	completely curdled / very unpleasant odor / not edible

The pH value was measured with different kinds of pH indicator paper. Both universal indicator paper, i.e., pH 1-14 with a resolution of 1, and, in the second measurement series, several papers with a narrower measurement range (about 5-7) and a resolution of 0.2-0.3 were used, as well as a portable electronic pH meter (P 5315, PeakTech GmbH, DE) with a resolution of 0.01. The ranges of the pH indicator papers were chosen according to literature values, stating a pH value of about 6.7 for fresh milk and values around 4 after spoilage [5].

Results

Human Evaluation, pH Value, GC-MS Results

In all milk batches tested, spoilage was detected by human sensory evaluation during the measurement series (see Figure 2). In case of M1-B1, the ratings were rather inconclusive, and both M1-B1 and M2-B2 were only measured after the BBD because of a delayed measurement start. M2-B1 was actually already spoiled at the start. The optical changes described include the formation of lumps and flakes (curdling or coagulation). The odor was described as “none” or “regular milk” at the beginning and as increasingly sour with ongoing spoilage; after a longer time of spoilage, it was also described as “stable-like”. All these changes led to decreasing edibility ratings. Overall, the evaluation was very similar regarding the three evaluation dimensions, thus, there was a high correlation between the assessment of appearance, smell, and edibility. Moreover, the human evaluations were comparable between different persons; in most cases, the evaluation differed by a maximum of 1, in a few cases by 2, on the evaluation scale (average standard deviation 0.27/0.37/0.27 for appearance, smell, edibility). When several milk packages of the same batch were opened on the same day in M2-B3, the condition evaluations were similar in the first days. However, from the 6th day on, which was also the BBD, the standard deviation between the milk packages increased to over 0.5 and up to a maximum of

2.31/2.02/2.08 (on the evaluation scale of appearance, odor, and edibility; cf. error bars in Figure 2, right), with the standard deviation of odor reaching maximum on the BBD and the standard deviation of perception and edibility reaching maximum 4 days after BBD, indicating differences in the spoilage (progress) of the individual packages. These differences decreased slightly at the end of the measurement after 12 days (6 days after BBD), indicating a finally rather similar spoilage progress, i.e., even the slightly more durable milk packages finally spoiled.

The pH value did not change significantly during the main measurement window around the BBD. In case of the universal indicator paper, no changes were visible, and the measurements with the other indicator papers were inconclusive (both regarding differences between the indicator papers and the changes over time), partly due to the uncertain color readings, which changed only slightly. Also, the electronic pH meter did not indicate significant changes during the first 12 days (up to 6 days after the BBD; see Figure 3). Measurements added after the main measurement duration, at least 13 days after the BBD, finally showed pH values below 6, reaching a minimum of 5.6 17 days after the BBD (last measured pH value).

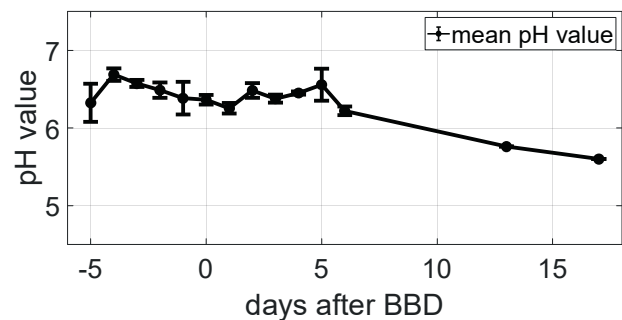


Figure 3: Milk pH values (only M2-B3) measured with the digital pH meter. Error bars indicate the standard deviation between the three packages sampled each day.

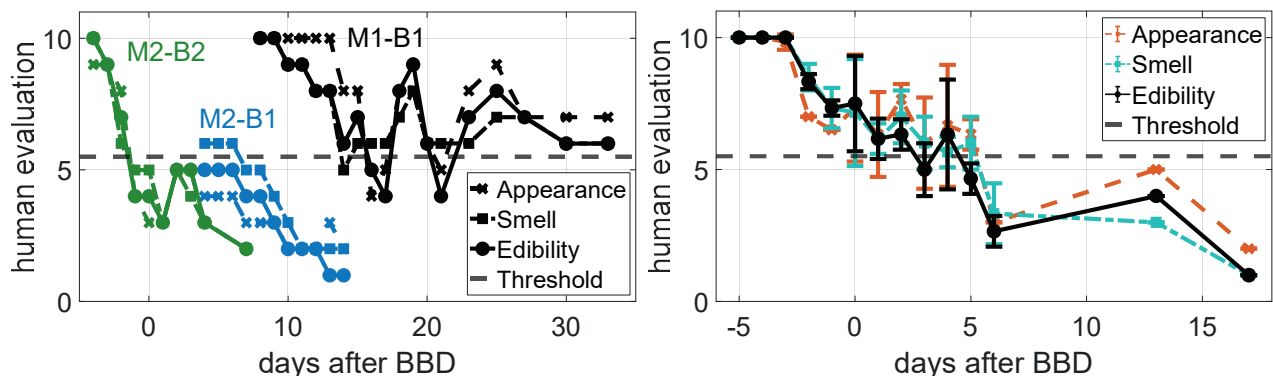


Figure 2: Human sensory evaluations of all milk batches. Left: First measurement series (M1-B1, M2-B1, M2-B2); M2-B1 was already spoiled at the beginning due to a delayed start. Right: Second measurement series (M2-B3); error bars indicate the standard deviation between the three packages sampled each day.

The substances produced during milk spoilage identified by GC-MS include CO₂ as well as some VOCs (mainly acetaldehyde, acetone, butanone, and ethanol). However, most substances could only be identified in completely spoiled milk, or their peak area, i.e., their headspace concentration, did not show a conclusive trend over time. Only the peak area of CO₂ increased fairly systematically with time (see Figure 4). The peak area is approx. 10 times higher than background (zero) air for non-spoiled milk and 20 to 100-200 times higher for spoiled milk. Note that the CO₂ peak area of M1-B1 remained at the level of non-spoiled milk during the whole measurement. However, high variability of the CO₂ area was observed for both non-spoiled and spoiled milk.

To estimate the concentration of methanol, ethanol, acetone, and butanone in milk, samples were spiked with appropriate amounts that should generate headspace concentrations of approx. 100 ppm at 20 °C. Based on these tests, the concentrations of these VOCs even in highly spoiled milk are estimated to be below 10 ppm at most for ethanol, others (e.g., butanone) are in the range of a few hundred ppb only. Concentrations below these values (depending on the given substance) cannot be determined reliably by the GC-MS with the chosen injection method and measurement setup because the peak areas are too small or signal-to-noise ratios too low (below detection threshold).

Gas Sensor Data Evaluation

The gas sensor data were evaluated by means of raw data preprocessing (natural logarithm of the conductance), feature extraction (mean value and slope of 60 s segments of the temperature cycled MOS sensors; 1 min mean value of the CO₂ sensor), feature standardization and model training, including validation and testing, using the MATLAB toolbox DAV³E [15]. Of the 10 minutes sampling time, only the first four full cycles (4 minutes) were used. Both classification and quantification models were trained regarding the assessed milk edibility. For the classification

models, the edibility ratings were summarized into new groups, so that there are only four groups of edibility: original scale 1-3 = new scale D (spoiled/not edible), 4 and 5 = C (just not edible), 6 and 7 = B (just edible) and 8-10 = A (fresh/edible). If not stated otherwise, 10-fold cross validation that ignores complete “days after BBD” (“group-based”) and 20 % holdout testing of complete “days after BBD” were applied, and both validation and testing were repeated 5 times (with a new split each time) to check model stability. For quantification, PLSR (partial least squares regression) was used. In all cases, the number of PLSR components is 4. A model trained with only the first measurement series reaches RMSE (root mean squared error) values for training and validation of 1.2 and 1.5, respectively (on the human evaluation scale); projecting data of the second measurement series (=M2-B3) into that model leads to an RMSE for testing of 4.9, and the data points lie too high (mostly above 10); only data points of very spoiled milk are projected approximately correctly. Correspondingly, if data of M1-B1 are projected into a model trained with data of manufacturer 2 only, the RMSE values are 1.3/1.6/2.6, and the data points are projected quite stably at around 8-9. This means that the individual models do not allow generalization. If all milk data are taken into the training data set, the RMSE values are 1.4/1.7/1.9, indicating that a universal model is possible, albeit with higher uncertainty. Furthermore, the applicability of this model to other milk samples (other batches or other manufacturers) is questionable. Additionally, recursive feature elimination (RFE, using the linear coefficients of a least squares regression to rank the features and recursively eliminate the least significant one; also described in [16]) was applied prior to training a PLSR model using all milk data, improving the model performance (see Figure 5, left). 21 features were selected, the number of PLSR components is 10, the RMSE values are 1.0/1.2/1.4. For classification, LDA (linear discriminant analysis) was used with 3 discriminant functions, combined

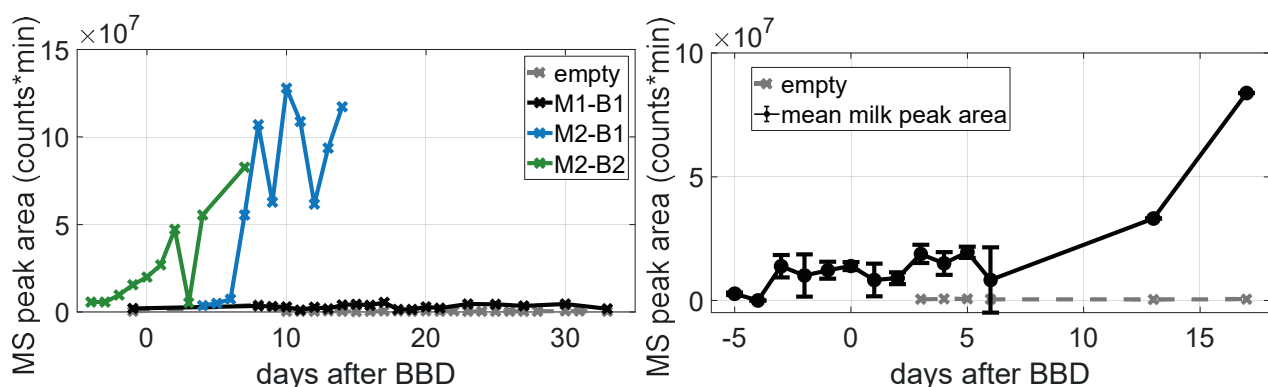


Figure 4: Left: MS peak area for CO₂ during the first measurement series; empty is aligned to the time of M1-B1. Right: MS peak area for CO₂ during the second measurement series (M2-B3).

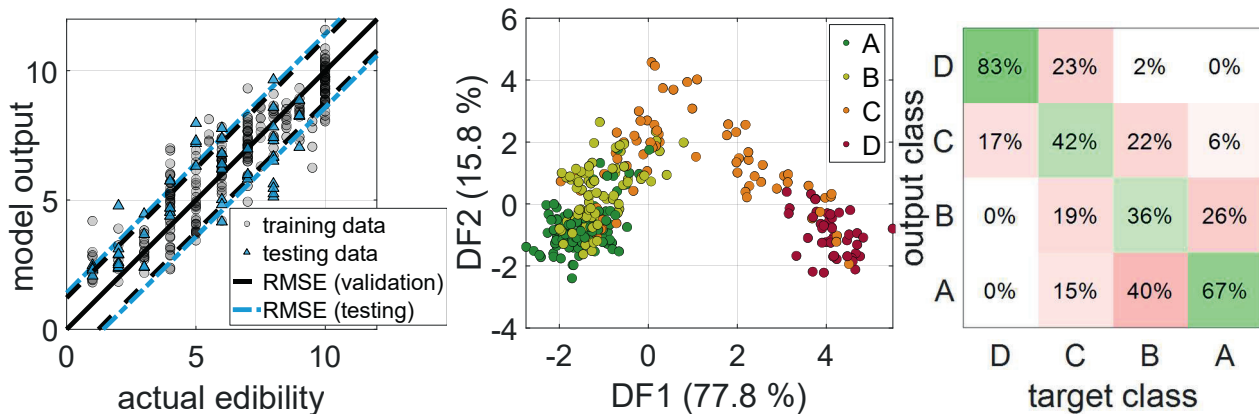


Figure 5: Left: PLSR model of all milk data, using SVR. Middle: LDA model (first two discriminant functions (DF), of three in total) of all milk data; the four edibility classes build a path from fresh (A) to spoiled (D). Right: Confusion matrix of the LDA model, indicating good separation of the outermost classes.

with a 5 nearest neighbor classifier. Prior to the LDA, a PCA (principal component analysis) with 20 principal components was performed to reduce the dimensionality of the feature space (which is 601) and to reduce the risk of overfitting. Similar as in the case of the PLSR models, if the second measurement series is projected into an LDA model trained only with data of the first measurement series (classification error of training and validation 11 % and 33 %, respectively), the classification error is very high (63 %). In fact, the new data lie separate from most training data, and only the last data points for very spoiled milk correctly approach the “spoiled milk” cluster of the training data. An LDA trained with all data reaches classification errors of 17/44/49 % (see Figure 5, middle). The errors seem quite high, however, rather small misclassification rates are observed between the “edible” groups and the “spoiled” groups, e.g., spoiled milk is never wrongly classified as edible milk (see Figure 5, right). Only the two “just (not) edible” groups are not as well separated (approx. 20 % misclassification), which actually is to be expected, as spoilage is a continuous process and there is no distinct boundary between either of the defined states. In fact, this might be due to the uncertain human assessment.

Discussion

While the substances identified with GC-MS in general are in good agreement with literature [5, 11, 17], the evolution of the peak area and, thus, their concentration differed greatly between different manufacturers, between different batches, and even between different packages within the same batch, especially observed for CO₂. The difficulties interpreting the GC-MS results are partly caused by the fact that the concentrations seem to be close to or below the limit of detection of the setup used. Furthermore, the pH value did not change significantly during the spoilage process, only long after spoilage was clearly

evaluated by the human perception. Both the inconclusive evolution of the peak areas and of the pH value, which also changed less than expected, might be attributed to differences in numbers and species of microorganisms contained in the individual packages (especially regarding different manufacturers), leading to variations in the type and concentration of substances produced. Moreover, the correlation of the human evaluations (appearance/smell/edibility) with the other two indicators mentioned is limited, which might be due to various spoilage processes occurring in the milk, leading to differences in the considered measurands. E.g., if the changes observed by human evaluation are a result of processes that cannot be covered completely by the pH value and/or the GC-MS measurements (possibly because the substances involved lie below the limit of detection of the headspace analysis), the cause of the spoilage cannot be further analyzed. On the other hand, e.g., CO₂ cannot be perceived by the human nose; processes producing primarily CO₂ are, thus, “hidden” for the human perception (apart from bubble formation). Even though CO₂ is not harmful for the human body in the observed concentration range, it could still be a valuable indicator of spoilage processes, either in the sense of harmless microorganisms changing the expected quality of the product, e.g., during (hetero)fermentation [4] or, more importantly, of other, harmful microorganisms.

As a result, a correlation of the human evaluation with the peak areas for CO₂ or various VOCs or with the pH value cannot really be expected; this similarly applies to the MOS gas sensor data. Thus, the human evaluation is still assumed to be a valid reference data source.

In fact, it could be shown that the models based on the MOS gas sensor data are able to project the extracted features to the human evaluation, both in case of quantification and classification tasks. However, part of the model errors might be attributed to the

uncertainty of the human evaluation, and, thus, further optimization of the evaluation approach is required, e.g., by using trained people, because a measurement can only be as good as its calibration. Additionally, the transferability of the obtained models to other milk samples (other batch, different manufacturer, different kind of milk (e.g., ESL), etc.) is expected to be very limited based on the current results. This might be due to the broad spectrum of possible microorganic contaminations and, consequently, of possible substances produced during spoilage.

It is worth mentioning that hydrogen (H_2) is also a possible byproduct of microorganisms [4], which is neither perceivable by the human nose nor measurable with the GC-MS, whereas MOS gas sensors typically have a high sensitivity towards H_2 . Thus, if H_2 is produced during spoilage and the corresponding signal is used by the MOS gas sensor models, it is not covered by any of the reference methods and only indirectly via the human perception.

Conclusion and Outlook

A measurement setup and approach for monitoring the spoilage of milk including human perception was presented. Several substances could be identified with the GC-MS occasionally, but only the peak area of CO_2 was found to change fairly systematically. The pH value changed significantly, but only in the long run for very spoiled milk. Human perception determined the spoilage in all cases; however, one batch was rather inconclusive. In general, variations in the GC-MS data, the perception, or the pH value, especially within the same batch, could indicate different initial contaminations of the individual packages and, thus, a different course of spoilage, leading to a rather difficult evaluation, especially regarding the correlations to the sensor data. However, reasonable quantification and classification models could be obtained. Likewise, restrictions could be identified, e.g., the limit of detection of the GC-MS and the transferability from trained to new milk data. In order to further verify the models as well as to extend them with "extended shelf life" milk, further measurement series are currently being carried out with additional batches and milk from other manufacturers/brands.

Literature

- [1] H Møller et al.: *Food waste and date labelling: Issues affecting the durability*. Nordic Council of Ministers, 2016
- [2] European commission: *Market study on date marking and other information provided on food labels and food waste prevention*. Final Report, Publications Office of the European Union, 2018
- [3] P. Lee, S. Osborn, P. Whitehead: *Reducing food waste by extending product life*. Final Report, WRAP, 2015
- [4] R. K. Robinson: *Microbiology Handbook*. John Wiley and Sons, Inc., 2004

- [5] H. M. Østlie, M. H. Helland, J. A. Narvhus: Growth and metabolism of selected strains of probiotic bacteria in milk. *Int J Food Microbiol* 87 (2003), No. 1-2, pp. 17-27
- [6] H. M. Al-Qadiri, M. Lin, M. A. Al-Holy, A. G. Cavinato, B. A. Rasco: Monitoring quality loss of pasteurized skim milk using visible and short wavelength near-infrared spectroscopy and multivariate analysis. *J Dairy Sci* 91 (2008), No. 3, pp. 950-958
- [7] N. Magan, A. Pavlou, I. Chrysanthakis: Milk-sense: a volatile sensing system recognises spoilage bacteria and yeasts in milk. *Sens Actuators B: Chem* 72 (2001), No. 1, pp. 28-34
- [8] J. E. Haugen, K. Rudi, S. Langsrud, S. Bredholt: Application of gas-sensor array technology for detection and monitoring of growth of spoilage bacteria in milk: A model study. *Analytica Chimica Acta* 565 (2006), No. 1, pp. 10-16.
- [9] M. A. Putra, M. Rivai, A. Arifin: Milk assessment using potentiometric and gas sensors in conjunction with neural network. *Proceedings of 2018 International Seminar on Intelligent Technology and Its Applications (ISITIA)*, Bali, August 2018, pp. 409-412
- [10] N. Phukkaphan, T. Eamsa-ard, C. Chairanit, T. Kerdcharoen: The application of gas sensor array based electronic nose for milk spoilage detection. *Proceedings of 2021 7th International Conference on Engineering, Applied Sciences and Technology (ICEAST)*, Online, April 2021, pp. 273-276
- [11] M. Ziyaina, B. Rasco, T. Coffey, D. S. Mattinson, S. Sablani: Correlation of volatile compound concentrations with bacterial counts in whole pasteurised milk under various storage conditions. *Int J of Dairy Technol* 72 (2019), No. 1, pp. 36-46
- [12] A. Schütze, T. Sauerwald: Dynamic operation of semiconductor sensors. In: R. Jaaniso, O. Kiang Tan (Eds.): *Semiconductor Gas Sensors*, 2nd ed., Woodhead Publishing, 2020, pp. 385-412
- [13] J. Joppich, M. Marschibois, T. Baur, O. Brieger, C. Schultealbert, A. Schütze: Monitoring food aging in a refrigerator with GC/MS and gas sensor systems. *Proceedings of 2021 Sensor and Measurement Science International (SMSI)*, Online, May 2021, pp. 121-122
- [14] O. Brieger, J. Joppich, C. Schultealbert, T. Baur, C. Bur, A. Schütze: Microstructured MOS gas sensor as GC detector. *Proceedings of 2022 IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)*, Aveiro, May/June 2022, ID 8144
- [15] M. Bastuck, T. Baur, A. Schütze: DAV3E – a MATLAB toolbox for multivariate sensor data evaluation. *J. Sens. Syst.* 7 (2018), No. 2, pp. 489-506
- [16] T. Baur, J. Amann, C. Schultealbert, A. Schütze: Field study of metal oxide semiconductor gas sensors in temperature cycled operation for selective VOC monitoring in indoor air. *Atmosphere* 12 (2021), No. 5: 647
- [17] R. Fernandes: *Microbiology Handbook: Dairy Products*. Leatherhead Food International Ltd., Royal Society of Chemistry, 2009

Acknowledgment

This work is sponsored by the DBU – Deutsche Bundesstiftung Umwelt in the frame of the project SiV-ERiS under reference 34806/01-36. We thank our project partner 3S GmbH – Sensors, Signal Processing, Systems, for the excellent cooperation.

Digitaler Zwilling photoakustischer Spurengassensoren zur Prozessüberwachung

Lukas Escher¹, Max Müller^{1,2}, Thomas Rück¹, Simon Jobst^{1,2}, Rudolf Bierl¹

¹Sensorik-ApplikationsZentrum (SappZ), Ostbayerische Technische Hochschule (OTH), Regensburg

²Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik, Universität Regensburg, Regensburg

Kontakt: lukas.escher@othr.de

Einleitung

Stickstoffdioxid (NO₂) wird hauptsächlich durch anthropogene Verbrennungsprozesse in Verkehr und Industrie in die Umgebungsluft eingebracht [1]. Die stark reaktive, oxidative Wirkung von NO₂ kann bei Exposition mit höheren Konzentrationen Reizungen und allergische Reaktionen in den Atemwegen hervorrufen. Weiter führt NO₂ zur Bildung von saurem Regen, Smog und Ozon (O₃) die sich ebenso negativ auf die menschliche Gesundheit und Umwelt auswirken [2,3]. Aufgrund dieser Effekte wird die Spurengaskonzentration von NO₂ in der Luft in Deutschland an ausgewählten, verkehrsreichen Orten gemessen.

In den meisten Fällen werden im Feld Chemilumineszenz-Detektoren (CLD) als Messgeräte eingesetzt. In der wissenschaftlichen Literatur gibt es jedoch verschiedene Arten von Gassensoren, die für den Nachweis von NO₂ in Umgebungsluft im einstelligen parts-per-billion (ppbV, 10⁻⁹) Bereich geeignet sind. Metalloxid-Sensoren [4], Cavity-ring-down-Spektroskopie (CRDS) [5], Tunable-Diode-Laser-Absorptions-Spektroskopie (TDLAS) [6] oder die photoakustische Spektroskopie (PAS) [7] zählen zu den am häufigsten untersuchten Messmethoden. Hohe Kosten, große Bauformen, schnelle Degeneration oder Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Gasen und Stoffen in der Umgebungsluft sprechen derzeit noch gegen einen großflächigen, kommerziellen Einsatz dieser alternativen Sensorprinzipien.

Das in dieser Arbeit verwendete Messsystem basiert auf der PAS, die neben NO₂ auch z.B. für CH₄ [8], N₂O [9] und CO [10] zur Konzentrationsmessung in Umgebungsluft erforscht wird. PAS bietet, im Vergleich zu anderen optischen Methoden, großes Potential zur Miniaturisierung und damit zur Verringerung des Probenvolumens, da die Sensitivität photoakustischer Messsysteme nicht mit der optischen Weglänge korreliert. Außerdem sind PAS Sensoren oft aus günstigen Komponenten aufgebaut, ohne Einbußen hinsichtlich Sensitivität in Kauf nehmen zu müssen [11].

Die Herausforderung PAS basierter Sensoren für die Luftqualitätsüberwachung besteht vor allem in der Abhängigkeit des Messsignals von wechselnden Umweltbedingungen und Gaszusammensetzungen. Akustische Dämpfungseffekte, spektrale Querempfindlichkeiten, Änderungen in der

Schallgeschwindigkeit der Messumgebung und nicht-strahlende Relaxationsprozesse beeinflussen das photoakustische (PA) Messsignal, was eine zuverlässige Interpretation der Ergebnisse erschwert, oder gar unmöglich macht. Während durch geeignete Messmethoden akustische wie auch spektrale Effekte in Echtzeit quantifiziert werden können, gestaltet sich die Beschreibung der zugrunde liegenden Relaxationsprozesse vergleichsweise komplex. Mit CoNRad (Collision based non-radiative efficiency and phase lag of energy relaxation on a molecular level) wurde ein algorithmischer Ansatz zur Lösung dieses Problem publiziert und das Potenzial anhand von CH₄ demonstriert [12]. In [13] wird die Entwicklung eines digitalen zwillings (DT) eines PA Sensors beschrieben, welcher es ermöglicht das photoakustische Messsignal präzise her vorzusagen.

Ziel dieser Arbeit ist es, Querempfindlichkeiten im Zuge der NO₂ Detektion zu untersuchen und den DT auf PA Sensoren zur NO₂ Überwachung in Luft zu transferieren. Dadurch können Quereinflüsse auf das PA Signal kompensiert und Messfehler reduziert werden.

Methoden

Photoakustisches Signal

Der photoakustische Effekt beschreibt die Umwandlung von absorbiertem elektromagnetischer Strahlung in ein akustisches Signal [14]. Zur spektroskopischen Messung der NO₂ Konzentration wird das Probenvolumen mit amplitudenmoduliertem (50% Duty-Cycle) Licht mit einer Wellenlänge von 445nm ausgeleuchtet. Die Absorption des Lichts führt zu einer elektronischen Anregung des NO₂ Moleküls. Die hierdurch gespeicherte innere Energie wird über superelastische Stöße mit umgebenden Molekülen in Translationsenergie umgewandelt (Vibrations-Translations Energieübertragung, VT) oder über inelastische Stöße Molekülschwingungen des Stoßpartners angeregt (Vibrations-Vibrations Übertragung, VV). Den größten Anteil zur PA Signalerzeugung liefern VT Prozesse, welche einen Eintrag von kinetischer (translatorischer) Energie bedeutend, die zu einer lokalen Wärmeerzeugung führt. Da die Anregung moduliert erfolgt, herrscht im Probegas ein Wechsel von Ausdehnung und Kontraktion und somit eine periodische Druckschwankung. Um die Amplitude der Druckschwankung zu erhöhen, wird

die Messzelle als zylinderförmiger, akustischer Resonator konzipiert und die Modulationsfrequenz an die Resonanzfrequenz der Zelle angepasst. Die angeregte stehende akustische Welle wird in der Mitte des Resonators ausgekoppelt, mit einem Mikrofon detektiert und das elektrische Signal mit Hilfe eines Lock-in Verstärkers (LIA) ausgewertet. Die Amplitude ist dabei proportional zur gemessenen NO_2 Konzentration [15].

Formel 1 zeigt die Abhängigkeiten des PA Signals. Relevante Größen sind der Radius r des Resonators, die Resonanzfrequenz f_{res} , der Gütefaktor Q der Resonanz-Verstärkung, die Avogadro Konstante N_A , das temperatur- und druckabhängige molare Volumen V_{mol} , die optische Leistung P_0 , der Absorptionsquerschnitt σ_i bei der Anregungswellenlänge λ , der Adiabatenexponent γ , die Mikrofonsensitivität B_{mic} und die Volumenkonzentration des Analyts N_i .

$$U_{\text{LIA}} = \frac{1}{\sqrt{2}} U_{\text{mic}} = C_{\text{cor}} B_{\text{mic}} (\gamma - 1) \frac{Q}{f_{\text{res}}} \frac{1}{2\pi^2 r^2} \frac{N_A}{V_{\text{mol}}} N_i \sigma_i(\lambda) P_0 \epsilon_{\text{relax}} \quad (1)$$

ϵ_{relax} steht dabei für die Effizienz der nicht-strahlenden Relaxation über VT und VV Übergänge und ist stark von Umweltparametern wie Temperatur T , Druck p und den Stoßraten sowie Energieniveaus der Gas-Komponenten $\sum \chi_i$ abhängig. Der Faktor C_{cor} dient der Skalierung der DT Berechnung zu den realen Messwerten [13].

Tab. 1 fasst die Abhängigkeit einiger vom DT berechneter Größen zusammen. Alle weiteren Werte müssen ebenso bekannt sein, um das theoretische PA Signal berechnen zu können.

Tab. 1: Wirkung und Determinierung der einzelnen variablen Parameter für die PAS und den DT. Parameter sortiert nach Relevanz.

Parameter	Mechanismus	PAS	DT
$T, \sum \chi_i, p$	Stehende akust. Welle	$\left(\frac{Q}{f_{\text{res}}}\right)$	Messung mit Lautsprecher
$\sum \chi_i, p, T$	Energietransfer durch Molekül-Stöße	ϵ_{relax}	simuliert
p, T	Molares Volumen	$V_{\text{mol}} = RTp^{-1}$	simuliert
$T, \sum \chi_i$	Thermisch aktivierte Freiheitsgrade	γ	simuliert
$p, \sum \chi_i, T$	Peak-Verformung	σ_i	simuliert

Messsystem

Die in dieser Arbeit verwendete Messzelle ist baugleich zu der in einer vorherigen Veröffentlichung beschriebenen [16]. Als Lichtquelle wird ein fasergekoppelter, blauer Laser (Lasertack FCLD-445-4500) eingesetzt und direkt an die Zelle angeflanscht. Hinter der Zelle misst ein thermisches Powermeter die Laserleistung. Zudem wird in das Puffervolumen ein Lautsprecher integriert, mit dem der Resonator akustisch angeregt und damit Q und f_{res} vor jedem Messpunkt bestimmt werden [13, 17]. Als Sekundärsensor für T, p und Feuchte ist ein BME280 (Bosch) in den Gaslauf der Zelle integriert.

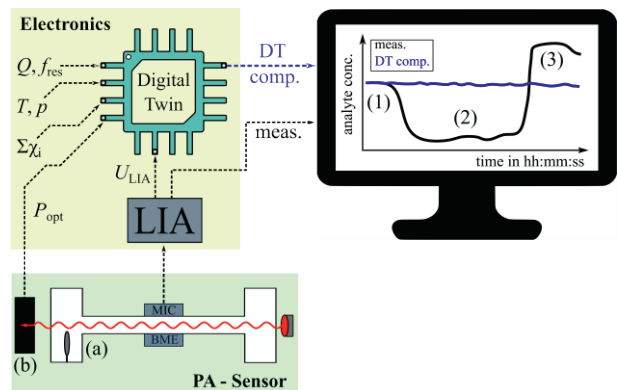


Abb. 1: Schematische Darstellung des PA Sensors (grüner Block) in Kombination mit dem DT und LIA zur Signalauswertung (gelber Block). Der Lautsprecher (a) im Puffervolumen und ein Powermeter (b) nach der Messzelle werden zur Bestimmung relevanter Parameter verwendet. Auf der rechten Seite ist die gemessene (schwarz) und die mit dem DT kompensierte Analytkonzentration (blau) dargestellt. Während (1) - (3) unterschiedliche Umweltbedingungen symbolisieren sei über die gesamte Messdauer der tatsächliche Analytanteil konstant.

Die Gasgemische der in den Ergebnissen gezeigten Messkurven werden über die Labor-Gasmischanlage erstellt und durch die Zelle geleitet. Für Messungen zur Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte, kann das Gas mit zwei Nadelventilen über einen Bypass dosiert werden, der durch die Gasphase eines Wasserreservoirs geleitet und dadurch befeuchtet wird. Bei der Befeuchtung findet eine Reaktion von NO_2 mit H_2O statt. Um diese Änderung von N_i für den DT zu quantifizieren wird ein CLD Referenzgerät (Horiba APNA-370) in Serie geschaltet (siehe Abb. 2).

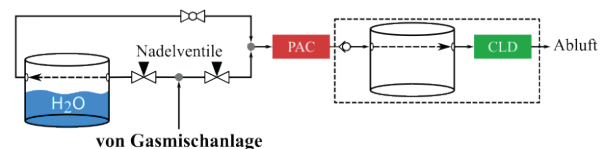


Abb. 2: Schema des Messaufbaus der photoakustischen Zelle (PAC) mit Feuchtebeimischung, Rückschlagventil und Puffervolumen sowie CLD-Referenzgerät.

Da der CLD über eine eigene Gasförderung mit einer Pumpe verfügt, ist es nötig ein Puffervolumen

mit Rückschlagventil zwischen photoakustischer Zelle (PAC) und CLD zu schalten. Dies beugt Druckschwankungen und Signalstörungen in der PAC vor.

Ergebnisse

Die Querempfindlichkeiten des PA Signals von NO_2 gegenüber O_2 , Druck, Temperatur, H_2O und CO_2 wurden mit dem beschriebenen Aufbau untersucht. Als Messbedingungen wurde für jeden Messpunkt dreimal über eine Messdauer von 20 s mit je 100 aufgenommenen Werten bei einer LIA Zeitkonstante von 2 s gemittelt. Wenn nicht anders angemerkt beträgt die Temperatur $35\text{ }^\circ\text{C}$ und der Druck 1030 mbar in der Messzelle. Um den Verlauf der resultierenden Messkurven mit dem DT zu erklären ist es notwendig, die beteiligten Energieniveaus und mögliche Übergänge der Stoßpartner zu identifizieren. Abb. 3 zeigt das für alle durchgeführten Berechnungen angewandte Jablonski-Diagramm. Da in der Literatur keine Werte für die entsprechenden Reaktions- bzw. Stoßraten k bei diesen Niveaus gefunden wurden, werden die k 's an die Messkurven für das NO_2 System angepasst.

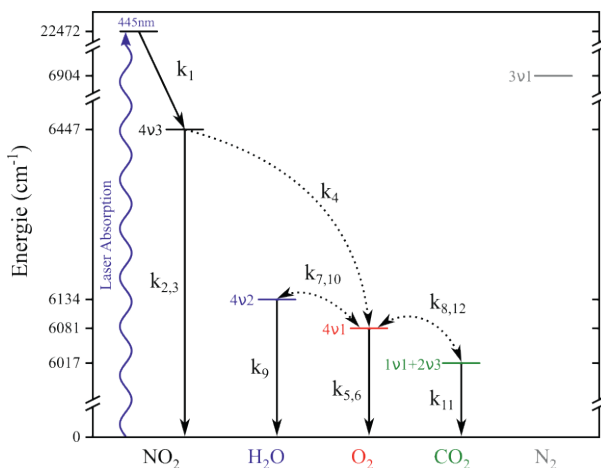


Abb. 3: Grundlegendes Jablonski Diagramm für die Berechnung der Querempfindlichkeiten von NO_2 bei nicht-strahlender Relaxation. Während durchgehende Pfeile VT Relaxationspfade darstellen, stehen gestrichelte für VV Übergänge. Die Lage der Energieniveaus wurde entnommen aus: NO_2 [18], CO_2 und H_2O [19]. Für O_2 und N_2 wurden die Niveaus berechnet [20].

In den nachfolgenden Graphen wird die gemessene PA Magnitude (schwarze Vierecke) mit der DT berechneten (rote Kreise) verglichen. Die in Abb. 4 dargestellte Messkurve zeigt die Zugabe von O_2 zu 5ppmV NO_2 in N_2 . In reinem N_2 wird ϵ_{relax} als 100% angenommen, wobei N_2 als VT Stoßpartner des angeregten NO_2 dient ($k_{1,2}$). Der Signalabfall mit zunehmender O_2 Konzentration hängt mit einer VV Energie-Übertragung auf O_2 zusammen (k_4). Während die Übergangsgeschwindigkeit und -wahrscheinlichkeit in Konkurrenz zu k_2 steht, ist die Reaktion des angeregten O_2 mit den zur Verfügung

stehenden Stoßpartnern sehr langsam ($k_{5,6}$). Dadurch trägt dieser nicht zur Generierung des PA Signals bei und die Amplitude nimmt mit kontinuierlicher Beimengung von O_2 ab.

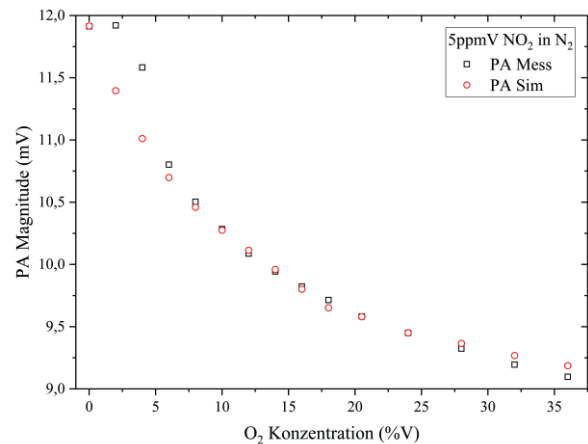


Abb. 4: Quereinfluss von Sauerstoff auf die PA Magnitude durch VV Energieübertragung von NO_2 auf O_2 .

Mit diesem System lässt sich der Signalverlauf, mit Ausnahme der größeren Abweichung am zweiten und dritten Punkt, gut reproduzieren. Beim Messpunkt, der synthetische Luft widerspiegelt (SL, 20,5%V O_2), sinkt ϵ_{relax} auf 80,7%. Dieser Wert dient als Ausgangspunkt für die folgenden Messreihen mit SL als Trägergas.

Die Erhöhung der Messzellentemperatur von 25 auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ bewirkt für NO_2 in SL einen linearen Abfall der Magnitude um 12%, obwohl ϵ konstant bleibt. Ursache für die Signalabnahme sind akustische Verluste an den Grenzflächen des Resonators ($Q \downarrow$), Einfluss einer veränderten Resonanzfrequenz ($f_{res} \uparrow$) sowie die Zunahme des molaren Volumens ($V_{mol} \uparrow$).

Der Zusammenhang des Druckes mit der PA Amplitude im Bereich 1230-330 mbar ist ebenso linear. Auch hier bleibt ϵ_{relax} konstant, obwohl das Signal mit abnehmendem Druck um bis zu 85% abfällt. Hintergrund ist eine geminderte Schallfortpflanzung im Resonator ($Q \downarrow$) sowie einem deutlich größeren $V_{mol}(\uparrow)$. Der Absorptionsquerschnitt σ_i von NO_2 bleibt im oben genannten Druck- und Temperaturbereich hingegen nahezu unverändert.

Je nach Jahreszeit variiert die Menge an Wasser in der Umgebungsluft in etwa zwischen 0,2 und 4%V. H_2O ist in der PAS auch bei anderen Analyten als beschleunigender Stoßpartner mit schnellen VT Relaxationen bekannt [12]. Eine Untersuchung der Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte ist daher für Messungen in Umgebungsluft essenziell.

Bei der Messreihe von NO_2 in N_2 mit Befeuchtung ist trotz des schnellen VT-Übergangs von NO_2 und H_2O (k_3) kein Signalanstieg zu beobachten. Dies stützt die Annahme, NO_2 relaxiere in N_2 zu 100%. Statt einer unveränderten Signalamplitude wurde mit zunehmender Feuchte jedoch eine nicht funktionelle Abnahme der Magnitude beobachtet. Dies

liegt an der Abreaktion von NO_2 mit H_2O in der Gasphase (vgl. saurer Regen), was die effektive NO_2 Konzentration in der Probe verringert. Während der PAS Messung kann allerdings eine Konzentrationsänderung nicht von Relaxationsprozessen unterschieden werden. Daher ist der Einsatz des CLDs in Serie zur PAC (Abb. 2) zur Quantifizierung von N_i während der Messreihe unabdingbar. Nur so ist es möglich, den chaotisch wirkenden Signalverlauf bei Befeuchtung von 1ppmV NO_2 in SL mit dem DT nachzubilden (Abb. 5).

In SL ist H_2O in der Lage, die von NO_2 auf das O_2 übertragene und hinsichtlich PAS verlorene Energie so schnell zurückzugewinnen, dass diese zur Signalgenerierung beiträgt. Dies erfolgt einerseits mit einem VT Übergang von O_2 (k_5), welcher andererseits in Konkurrenz zur etwas schnelleren VV Reaktion (k_7) auf das Energieniveau von H_2O steht, welches seine Energie anschließend durch Stöße mit sehr hoher Übergangswahrscheinlichkeit mit sich selbst (k_9) wieder abgeben kann. Die Rückführung auf O_2 (k_{10}) verzögert diesen Effekt leicht. So steigt ϵ_{relax} , ausgehend von 80,7% auf 98% bei 1%V Feuchte und verläuft zu höheren H_2O Konzentrationen asymptotisch gegen 100%. Der rapide Anstieg macht sich, abgedämpft durch die Abreaktion, im PA Signals deutlich bemerkbar. Da ab 1%V die Effizienz beinahe am Optimum ist, überwiegt ab hier die Abreaktion und die Magnitude sinkt wieder. Abb. 5 zeigt, dass dieser Verlauf mit dem DT sehr gut nachgebildet wird. Die Abnahme der NO_2 Konzentration über den gesamten Feuchtebereich beträgt bei dieser Messung 12,7%.

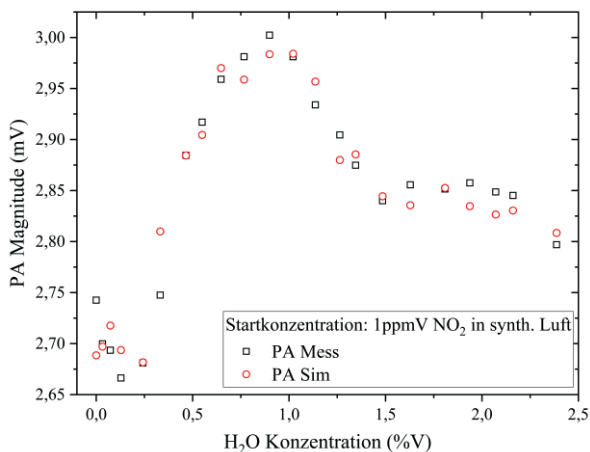


Abb. 5: Einfluss von Wasser im Probegas auf das PA und DT Signal. Es zeigt sich ein komplexer Signalverlauf, der sich als Überlagerung von Relaxationseffekten und Abreaktion von NO_2 mit H_2O ergibt.

CO_2 ist in der Umgebungsluft in bedeutend geringeren Konzentrationen und weniger schwankend als H_2O vorhanden (ca. 400ppmV). Die Auswirkung von derart geringen Konzentrationen auf das Signal ist vernachlässigbar, da die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes sehr gering ist. Dennoch stellt die Untersuchung zu höheren CO_2 Konzentrationen hin

einen interessanten Fall dar, der hinsichtlich des Einsatzes in anderen Umgebungen, z.B. nahe an Emissionsquellen wie Schornsteinen, relevant ist. In N_2 hat CO_2 keinen Einfluss auf ϵ_{relax} . Der dennoch beobachtete annähernd lineare Abfall liegt an der starken Abnahme des Q-Faktors durch akustische Verluste. In SL wird diese Abnahme, ähnlich wie bei H_2O , durch Rückgewinnung der auf O_2 übertragene Energie überkompensiert. So nimmt mit zunehmender CO_2 Konzentration die PA Magnitude zu, dargestellt in Abb. 6. Der moderate Signalanstieg wird im DT über einen VV-Pfad auf CO_2 (k_8) mit anschließendem VT-Übergang in den Grundzustand (k_{11}) realisiert. Das relativ zu k_8 langsamere k_{11} sowie die Rückreaktion (k_{12}) erklärt die Abweichung gegenüber den starken Anstiegs im Falle der Befeuchtung. Gleichzeitig nimmt die O_2 Konzentration durch Verdrängung durch CO_2 ab, was ebenso zu einer leichten Erhöhung des Signals beiträgt (vgl. Abb. 4) Das beschriebene System versagt jedoch für höhere CO_2 Konzentrationen (>10 %V) nicht, da ϵ_{relax} hier bei 96% sättigt und die akustischen Verluste wieder überwiegen. Das bedeutet, dass das aufgestellte System mit 12 Übergängen nicht ausreichend ist, um den Verlauf bei hohen CO_2 Konzentrationen zu beschreiben.

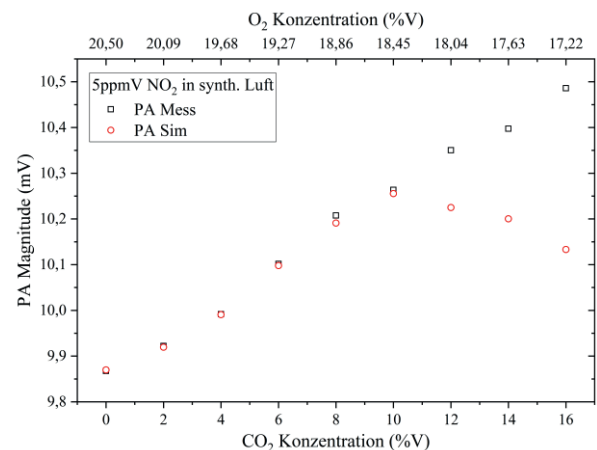


Abb. 6: Querempfindlichkeit von CO_2 auf die gemessene und berechnete Magnitude. Die Diskrepanz bei den letzten drei Punkten ist durch ein unvollständiges Relaxationssystem des DT zu begründen.

Diskussion

Zum Vergleich von DT Kompensation zu einer üblichen Kalibrierung eines Sensors in SL bei Normaldruck und 35°C Messzellentemperatur für NO_2 wurde jeweils der Mean-absolute-percentage-error (MAPE) berechnet. Die Abreaktion von NO_2 mit H_2O wurde dabei berücksichtigt. Um das Potential des DT zu verdeutlichen werden zusätzlich die Ergebnisse eines digitalen Zwillinges für die CH_4 Detektion berücksichtigt [13] und in Tab. 2 gegenübergestellt.

Tab. 2: Vergleich des MAPE (%) hinsichtlich NO₂ und CH₄ Detektion für unterschiedliche Messmatrixen. Bei der CH₄ Messung vermessene Bereiche sind: O₂ (0-19 %V), T (28-40 °C), H₂O (0,12-1,93 %V) in O₂ (10,25 %V), p (744-1040 mbar), CO₂ (0-9 %V) in N₂ und CO₂ (0-9 %V) in O₂ (0-7,3 %V)

Gas	Querempfindlichkeit	DT kompensiert	Standardkalibriert
NO ₂	O ₂	0,99	8,37
	T in SL	0,6	3,77
	p in SL	1,98	41,5
	H ₂ O in SL	0,63	6,58
	CO ₂ in SL	0,78	3,13
CH ₄	O ₂	0,54	58,404
	T in N ₂	0,28	3,97
	p in N ₂	0,97	12,7
	H ₂ O in O ₂	2,13	14,57
	CO ₂ in N ₂	0,39	3,27
	CO ₂ in O ₂	0,55	23,77

Die Gegenüberstellung in Tab. 2 zeigt deutlich, dass eine Standardkalibrierung photoakustischer Sensoren Fehler mit sich bringt, sobald sich Umweltparameter oder die Gaszusammensetzung ändern. Der DT erzielt demgegenüber signifikante Verbesserungen und bereitet so den Weg, die photoakustische Technologie auch für schwankende Messbedingungen industriell tauglich zu machen

Zusammenfassung

Es wird ein photoakustisches Messsystem zur Detektion von NO₂ in Umgebungsluft beschrieben und Querempfindlichkeiten gegenüber Änderungen des Drucks, der Temperatur oder Zusammensetzung der Probe untersucht. Es wurde ein geeignetes System an Relaxationspfaden aufgestellt und die zugehörigen Raten ermittelt. Der darauf basierende digitale Zwilling zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen und bereitet den Weg des Transfers der vielversprechenden photoakustischen Technologie vom Labor in die Industrie.

Literatur

- [1] A. Schneider *et al.*, "Quantifizierung von umweltbedingten Krankheitslasten aufgrund der Stickstoffdioxid-Exposition in Deutschland," (Abschlussbericht), *Umwelt & Gesundheit*, Nr. 01, 2018.
- [2] Weltgesundheitsorganisation, *Air quality guidelines: Global update 2005 ; particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2006. Zugriff am: 20. Oktober 2022.
- [3] J. J. Zhang, Y. Wei und Z. Fang, "Ozone Pollution: A Major Health Hazard Worldwide," *Frontiers in*

- immunology*, Early Access. doi: 10.3389/fimmu.2019.02518.
- [4] B. Urasinska-Wojcik, T. A. Vincent, M. F. Chowdhury und J. W. Gardner, "Ultrasensitive WO 3 gas sensors for NO 2 detection in air and low oxygen environment," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Jg. 239, S. 1051–1059, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.080.
- [5] R. Wada und A. J. Orr-Ewing, "Continuous wave cavity ring-down spectroscopy measurement of NO2 mixing ratios in ambient air," *The Analyst*, Early Access. doi: 10.1039/b511115c.
- [6] Kristin Julianne Wall, "A Review of Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)," 2006, doi: 10.13140/RG.2.2.19384.65280.
- [7] Y. Pan, L. Dong, X. Yin und H. Wu, "Compact and Highly Sensitive NO2 Photoacoustic Sensor for Environmental Monitoring," *Molecules (Basel, Switzerland)*, Early Access. doi: 10.3390/molecules25051201.
- [8] A. Zifarelli *et al.*, "Compact and Versatile QEPAS-Based Sensor Box for Simultaneous Detection of Methane and Infrared Absorber Gas Molecules in Ambient Air," *Front. Environ. Chem.*, Jg. 3, 2022, Art. Nr. 926233, doi: 10.3389/fenvc.2022.926233.
- [9] M. Da Gomes Silva, A. Miklós, A. Falkenroth und P. Hess, "Photoacoustic measurement of N2O concentrations in ambient air with a pulsed optical parametric oscillator," *Appl. Phys. B*, Jg. 82, Nr. 2, S. 329–336, 2006, doi: 10.1007/s00340-005-2004-1.
- [10] J. Hayden, B. Baumgartner und B. Lendl, "Anomalous Humidity Dependence in Photoacoustic Spectroscopy of CO Explained by Kinetic Cooling," *Applied Sciences*, Jg. 10, Nr. 3, S. 843, 2020, doi: 10.3390/app10030843.
- [11] T. Rück, R. Bierl und F.-M. Matysik, "Low-cost photoacoustic NO2 trace gas monitoring at the pptV-level," *Sensors and Actuators A: Physical*, Jg. 263, S. 501–509, 2017, doi: 10.1016/j.sna.2017.06.036.
- [12] M. Müller *et al.*, "An Algorithmic Approach to Compute the Effect of Non-Radiative Relaxation Processes in Photoacoustic Spectroscopy," *Photoacoustics*, Jg. 26, S. 100371, 2022, doi: 10.1016/j.pacs.2022.100371.
- [13] T. Rück *et al.*, "Digital Twin of a Photoacoustic Trace Gas Sensor for Monitoring Methane in Complex Gas Compositions," *SSRN Journal*, 2022, doi: 10.2139/ssrn.4215170.
- [14] A. G. Bell, "LXVIII. Upon the production of sound by radiant energy," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Jg. 11, Nr. 71, S. 510–528, 1881, doi: 10.1080/14786448108627053.
- [15] A. Miklós, P. Hess und Z. Bozóki, "Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology," *Review of Scientific Instruments*, Jg. 72, Nr. 4, S. 1937–1955, 2001, doi: 10.1063/1.1353198.
- [16] J. Pangerl, M. Müller, T. Rück, S. Weigl und R. Bierl, "Characterizing a sensitive compact mid-infrared photoacoustic sensor for methane, ethane and acetylene detection considering changing ambient parameters and bulk composition (N2, O2 and H2O)," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Jg.

- 352, S. 130962, 2022, doi: 10.1016/j.snb.2021.130962.
- [17] I. V. Sherstov, V. A. Vasiliev, A. M. Goncharenko, K. G. Zenov, R. V. Pustovalova und A. I. Karapuzikov, "Method for measuring the resonant frequency of photoacoustic detector in the real-time mode," *Instrum Exp Tech*, Jg. 59, Nr. 5, S. 749–753, 2016, doi: 10.1134/S0020441216050079.
- [18] J. V. J. Vijayasekhar, K. A. Kumar und N. Srinivas, "Overtone Frequencies of NO₂ using Lie algebraic model," *Orient. J. Chem*, Jg. 37, Nr. 6, S. 1493–1495, 2022, doi: 10.13005/ojc/370631.
- [19] G. Guelachvili und N. Picqué, Hg. *Numerical data and functional relationships in science and technology: New series* (20). Berlin: Springer, 2012.
- [20] W. Knippers, K. van Helvoort und S. Stolte, "Vibrational overtones of the homonuclear diatomics (N₂, O₂, D₂) observed by the spontaneous Raman effect," *Chemical Physics Letters*, Jg. 121, 4-5, S. 279–286, 1985, doi: 10.1016/0009-2614(85)87179-7.

Non-radioactive electron capture detector based on X-ray ionization for the detection of pollutants

Maximilian J. Kueddelsmann, Erik Bunert und Stefan Zimmermann

Leibniz University Hannover, Institute of Electrical Engineering and Measurement Technology, Department of Sensors and Measurement Technology, Appelstr. 9A, 30167 Hannover, Germany

Contact: Kueddelsmann@geml.uni-hannover.de

Introduction

For analyzing complex mixtures of electron-affine substances by gas chromatography (GC), electron capture detectors (ECD) are preferably used as highly sensitive GC-detectors. ECDs are characterized by their fast response, high linearity of up to four orders of magnitude and detection limits in the ppt_v-range. GC-ECDs are consequently highly suitable for the analysis of pesticides or other environmental toxins, making GC-ECDs standard instruments in many analytical laboratories [1–3]. In general, high energetic electrons from a radioactive ⁶³Ni source ionize nitrogen in the ECD reaction region to generate a large number of free (secondary) electrons. In the presence of electron-affine substances, the electrons can be captured and the number of free electrons reduces. Thus, the number of free electrons is a measure for the concentration of electron-affine substances. The number of free electrons is measured by applying an electric field guiding the free electrons to a Faraday detector, which is connected to a current amplifier. The high difference in mobility between the free electrons and the ionized electron-affine substances ensures that only the electrons reach the detector if the reaction region geometry and operating parameters are selected appropriately. The negative ions, instead, substantially recombine with the positive ions or leave the reaction region in the gas stream before reaching the detector electrode [4].

As shown by Maggs et. al [5], an increase in sensitivity and linearity is achieved by using short voltage pulses to move all free electrons to the detector. Therefore, the frequency is regulated in such a way that the average detector current is kept constant. In this constant current mode, an increasing substance concentration consequently requires a higher pulse frequency, so that the measured electron quantity per time is kept constant.

Up to now, radioactive β -emitters such as ⁶³Ni have been used to ionize a carrier gas like nitrogen to generate the free, thermalized electrons. However, due to legal regulations with respect to handling and disposing radioactive materials, ECDs are replaced by costly and bulky mass spectrometers, despite their

outstanding linearity and sensitivity. Furthermore, in many environmental applications, separation by GC is sufficient and the additional structural information provided by mass spectrometry is not required. In this work, we present an electron capture detector based on low energetic X-ray ionization to generate free electrons in nitrogen.

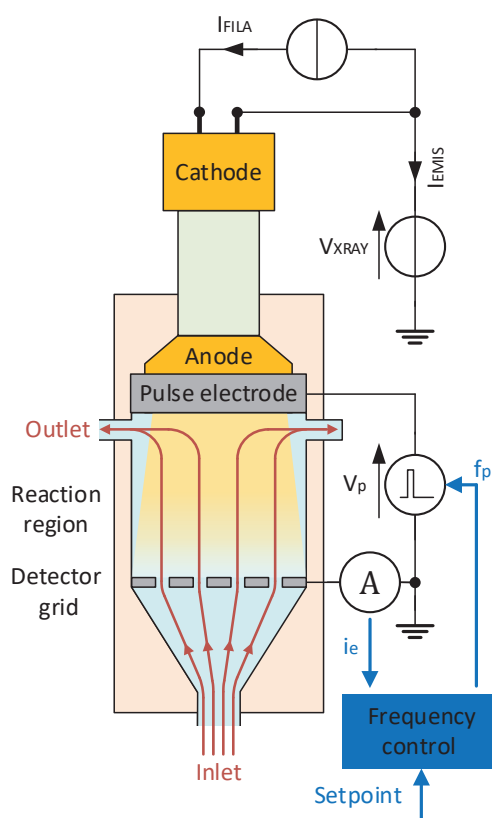


Fig. 1: Schematic of the X-ray based electron capture detector (X-ECD) operated in constant current mode.

This new X-ray based electron capture detector (X-ECD) has similar performance to radioactive electron capture detectors but is not or less restricted by legal regulations.

Experimental

Fig. 1 shows a schematic of the X-ECD operated in constant current mode. Instead of high-energetic primary electrons from a radioactive β -emitter, a small X-ray tube (40 mm length with a 10 mm diameter) with an accelerating voltage $V_{\text{XRAY}} = 4.95$ kV for generating soft X-rays is used to ionize the GC carrier gas, here nitrogen. Thus, a large number of free secondary electrons in a thermalized state are available for electron capture reactions [6]. The anode with its metallic X-ray exit window together with a metallic mount forms the pulse electrode, as shown in the schematic diagram in Figure 1, and ensures uniform ionization in the cylindrical reaction region with a diameter of 8 mm. The Faraday detector, here in form of a stainless-steel grid, is placed 7 mm away from the pulse electrode on the opposite of the reaction region and is connected to a current measuring amplifier. The analyte vapor enters the reaction region through the Faraday detector grid and flows uniformly distributed to the outlet at the pulse electrode. All further components are made of the chemically inert polymer polyether ether ketone (PEEK).

For a better sensitivity and linearity, the X-ECD is operated in constant current mode. First, the generation of free, thermalized electrons and the capture reactions of electrons by electron-affine analyte molecules run without the influence of an electric field. Afterwards, a short voltage pulse between the pulse electrode and the detector grid is applied to move the remaining electrons to the detector. Due to a low-pass behavior of the current measuring amplifier (a custom-built transimpedance amplifier with a gain of 334 M Ω and a bandwidth of 77 Hz), the electric current is averaged at hardware level.

The output signal of the current measuring amplifier is further fed to an analog pulse frequency control, which directly adjusts the pulse frequency so that the desired detector current remains constant at a defined value. The pulse frequency control can operate between pulse frequencies of 2.2 kHz and 190 kHz with pulse widths between 0.4 μ s and 2.2 μ s and voltage levels of up to 60 V. However, it is also possible to deactivate the pulse frequency control and set a fixed pulse frequency as used for further experimental characterization of the X-ECD.

All concentration sweeps were set in a pyramid pattern, so the number of increasing and decreasing concentration steps is equal. Thus, memory effects or other long-time drift effects can be easily identified through systematic differences between the increasing and decreasing measuring points. To generate a constant analyte vapor concentration, the analyte is filled into a permeation vial heated to 35 °C in a well-controlled

permeation oven (VICI Dynacalibrator Model 150). The permeation oven is pressure controlled and constantly purged with a flow of 600 ml/min of nitrogen. For low analyte concentrations, an adjustable fraction of this gas can be diluted with further nitrogen. For the adjustment of all gas flows, mass flow controllers of the EL-FLOW Select series from Bronkhorst were used. All used substances were purchased from Sigma Aldrich with purities over 99%.

For a first characterization of the X-ECD to determine the optimal operating parameters, as well as sensitivity and linearity, the analyte vapor was fed directly into the reaction region. Based on these results the X-ECD was then coupled to a commercial Agilent 7890A GC to evaluate the X-ECD as a GC-detector. The used column was a 30 m long Rtx-CLPesticides with an inner diameter of 250 μ m and a film thickness of 0.25 μ m. The oven temperature program ramped from 50 °C with 20 °C/min to 200 °C (hold 5 min). Nitrogen was used with 0.63 ml/min gas flow through the GC column in the constant flow mode. Optionally, a make-up gas (nitrogen) can be added to increase the gas flow through the reaction region. A passivated transfer capillary with a temperature of 100 °C was used to connect the GC column to the X-ECD. The X-ECD itself was not heated and operated at 21 °C for all measurements.

This paper is intended to demonstrate preliminary results and thus validate the basic concept. Therefore, a detailed error calculation or a repetition of measurements in sufficiently high number for the indication of error bars in single measurements has been omitted.

Results

First, the optimum operating parameters of the X-ECD have to be specified. Therefore, the pulsed collector voltage, the pulse width and the gas flow have to be selected carefully, so that all remaining free electrons reach the detector per pulse, while the negative ions recombine or leave the reaction region without reaching the detector.

Starting with the pulsed collector voltage, a limiting voltage level can be observed even without any electron generation by the X-ray tube. Fig. 2 shows that a significant current is measurable above a pulsed collector voltage of 30 V for different pulse frequencies even without free electrons present in the reaction region.

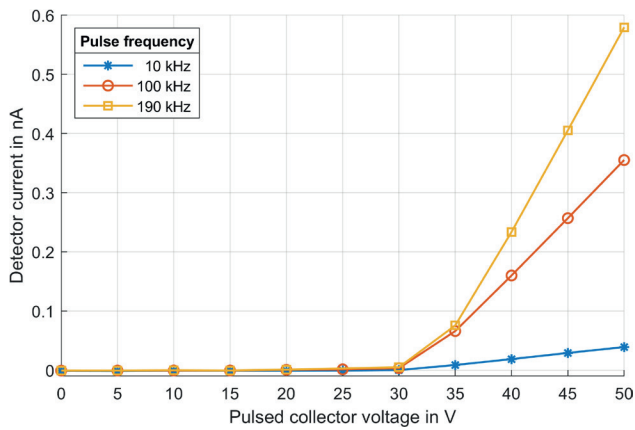


Fig. 2: Detector current over pulsed collector voltage with switched off X-ray tube and a pulse width of $1 \mu\text{s}$ to evaluate possible interfering capacitive couplings.

This can be explained as follows. Voltage pulses above 30 V cause such a high capacitive coupled interference due to the parallel electrode arrangement, which can no longer be compensated by the current measuring amplifier. An influence of the pulse width could not be found. In general, it is advantageous for higher linearity to use a minimal pulse width in order to increase the time for electron generation and electron capture reactions between two pulses. Consequently, for a given electron mobility, the maximum possible collector voltage should be used to move all free electrons to the detector in shortest time. Therefore, a pulse voltage of 30 V is selected for the following measurements to ensure that only the electron current is measured for the entire pulse frequency range.

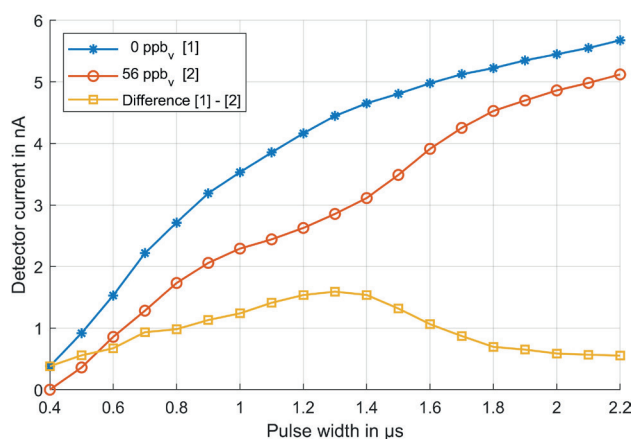


Fig. 3: Detector current over pulse width with and without an electron-affine substance present in the reaction region, here 56 ppb_v 1,1,2-trichloroethene, at a pulsed collector voltage of 30 V, a fixed pulse frequency of 190 kHz, a nitrogen gas flow of 15 ml/min and maximal X-ray intensity ($V_{\text{XRAY}} = 4.95 \text{ kV}$, $I_{\text{EMIS}} = 95 \mu\text{A}$). Also the difference between the two measurements without and with 1,1,2-trichloroethene.

For selecting the optimal pulse width, the pulse width has been varied with and without the addition of an electron-affine model substance (56 ppb_v 1,1,2-trichloroethene, CAS number 79-01-6) to the gas flow, as shown in Figure 3, while the pulse frequency and X-ray intensity were set to maximum ($V_{\text{XRAY}} = 4.95 \text{ kV}$ and $I_{\text{EMIS}} = 95 \mu\text{A}$).

Without the addition of an electron affinity substance to the nitrogen, the detector current steadily increases for increasing pulse widths. For higher pulse widths, the increase becomes almost linear. In this region, in addition to the accumulated electrons, electrons formed during the pulse are also moved directly to the detector, of which a certain proportion would otherwise recombine during the accumulation phase. This leads to an almost linear increase of the detector current. However, the amount of electrons resulting in a detector current of 5.7 nA for a pulse width of $2.2 \mu\text{s}$ shows a satisfying ionization efficiency of the X-ray tube. ECDs with radioactive ^{63}Ni source for example show similar detector currents [7,8].

When 1,1,2-trichloroethene is present, the detector current is significantly lower at each pulse width caused by the electron capturing process. The difference between the two curves shows a maximum at a pulse width of $1.3 \mu\text{s}$. This suggests that for pulse widths above $1.3 \mu\text{s}$, increasingly more negative ions reach the detector, whereby the fundamental measurement effect of the electron-ion separation decreases. To ensure that no ions reach the detector while most of the free electrons are moved to the detector, a pulse width of $1.2 \mu\text{s}$ is selected for the further measurements.

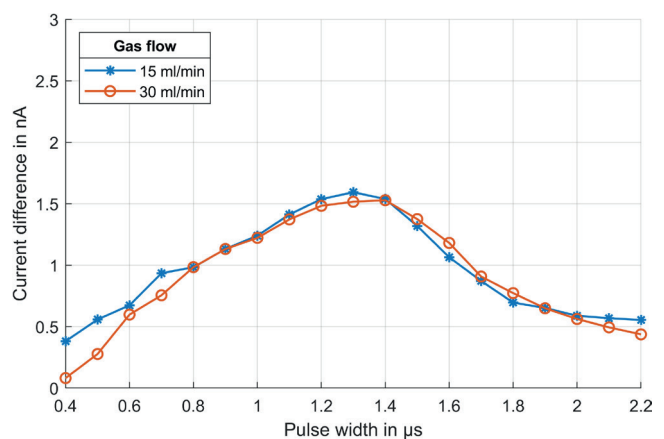


Fig. 4: Difference of the detector current over pulse width according to Fig. 3 for two different gas flows.

Finally, the gas flow is investigated. Fig. 4 shows that even doubling the gas flow through the reaction region does not affect the height and position of the difference maximum from Fig. 3.

This is consistent with the fundamental ECD studies of Wentworth et al. [9] from 1966, according to which the recombination of negative and positive ions (10^5 to 10^8 times faster than the recombination of electrons and positive ions [4]) and not the velocity of the ions through the gas flow out of the reaction region is crucial. Thus, the X-ECD shows a concentration-sensitive and not mass-sensitive behavior when operating in constant current mode. Nevertheless, a more detailed investigation of lower gas flows especially in the GC-typical range of only a few ml/min will be part of future investigations.

Based on the optimum operating parameters, the sensitivity and linearity of the X-ECD for 1,1,2-trichloroethene is now investigated while the analyte vapor is still introduced directly into the reaction region. The X-ECD operated in constant current mode with automated pulse frequency control. Fig. 5 shows the relative pulse frequency change with increasing concentration while the detector current is set to 3 nA.

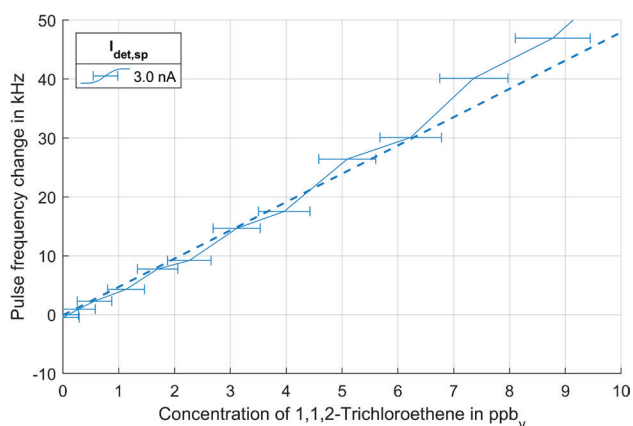


Fig. 5: Relative pulse frequency change over 1,1,2-trichloroethene concentration at a fixed detector current ($I_{\text{det,sp}}$) of 3 nA, a pulse voltage of 30 V, a pulse width of 1.2 μs , and a gas flow of 15 ml/min. The horizontal error bars represent the adjustment errors of the used mass flow controllers.

The change in pulse frequency shows a linear behavior with a sensitivity of about 5 kHz/ppb_v, which differs from the linear regression by less than 5% up to the linearity limit concentration of 6.3 ppb_v. When the pulse frequency is averaged over 200 ms, the standard deviation of the pulse frequency is $\sigma = 9$ Hz, which results in a calculated detection limit (3σ -definition) of 5 ppt_v, which compares well to radioactive ECDs. The lowest concentration measured was 280 ppt_v. The achieved linearity as the ratio of the linearity limit concentration and the detection limit is thus slightly above 3 orders of magnitude with $1.26 \cdot 10^3$ for 1,1,2-trichloroethene. One option to further increase the linearity of radioactive ECDs is using an argon-methane mixture as carrier gas to bring

the electrons faster into a thermalized and thus more favorable energy level for the electron capture process [9,10]. Whether this is the case for electrons generated by X-rays needs to be clarified in future investigations.

Fig. 6 contains the measurement from Fig. 5 over a wider concentration range and shows that after leaving the linear range there is an increase in sensitivity.

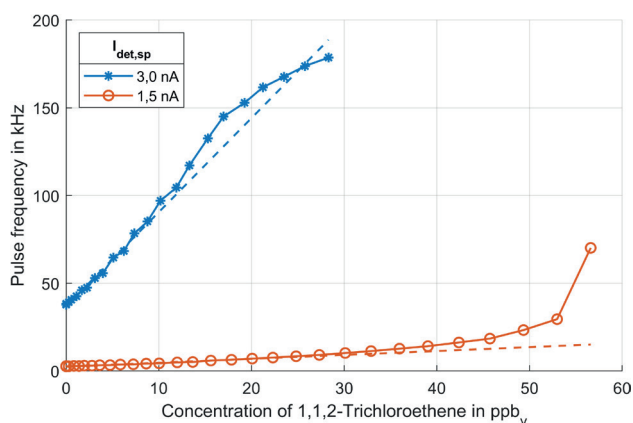


Fig. 6: Pulse frequency over 1,1,2Trichloroethene concentration at two different fixed detector currents ($I_{\text{det,sp}}$) of 1.5 nA and 3 nA, a pulse voltage of 30 V, a pulse width of 1.2 μs and a gas flow of 15 ml/min.

The increasing concentration leads to an exhaustion of available free electrons, so that the controller must answer with a disproportionate increase in pulse frequency in order to reach the defined detector current with the few remaining electrons. For such high pulse frequencies, however, the time between two pulses and thus the possible reaction time for electron capture reactions decreases to such a degree that no free electrons are captured even with further increasing concentration, so that the pulse frequency stagnates again. In addition, at a pulse frequency of 180 kHz, the pulse width of 1.2 μs is already approx. 22 % of the pulse period. The detector current thus also consists to an increasing extent of electrons, which are formed during the pulse and therefore are directly pulled to the detector.

If a detector current of 1.5 nA instead of 3 nA is set, a much lower pulse frequency is initially required to reach the detector current without any 1,1,2-trichloroethene in the reaction region. Furthermore, the current can now be reached even at high concentrations with the remaining electrons by less pulse frequency increase. The lower sensitivity of 0.23 kHz/ppb_v results in a higher limit of detection of about 120 ppt_v, but also in a higher linearity limit concentration of now 25 ppb_v. Thus, by selecting the detector current, the absolute linearity range can be selected depending on the measurement purpose.

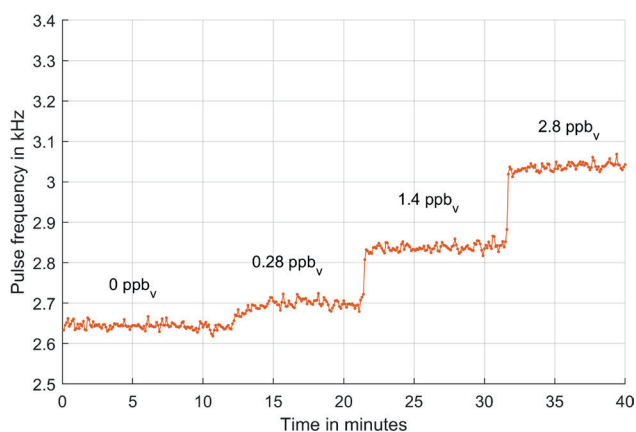


Fig. 7: Pulse frequency for different 1,1,2-trichloroethene concentrations at a fixed detector current of 1.5 nA, a pulse voltage of 30 V, a pulse width of 1.2 μ s and a gas flow of 15 ml/min. The X-ECD has a limit of detection of about 120 ppt_v for these parameters.

The stability of the measurement signal for single concentration steps is shown in Fig. 7 for a fixed detector current of 1.5 nA. Over a range of a several minutes no drift can be observed. Only the first step shows a longer saturation curve, which, however, can be explained by the initial saturation of all feed lines when the analyte is added the first time.

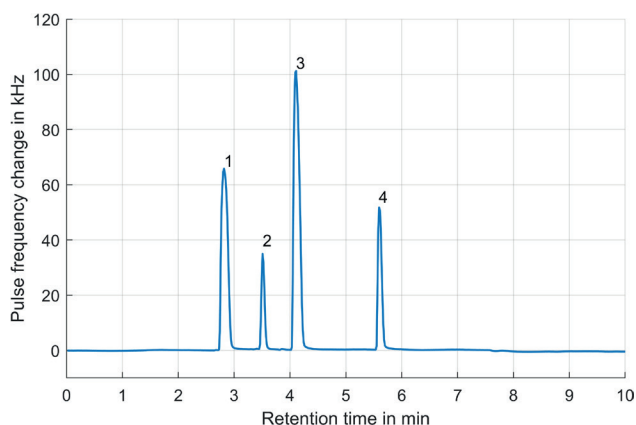


Fig. 8: Gas chromatogram of (2) 0.3 ng 1,1,2-trichloroethene, (3) 0.3 ng tetrachloroethene and (4) 3 ng 1,3-dichlorobenzene in (1) methanol as solvent, with an Agilent 7890A GC using a Rxt-CLPestizides GC column, 0.63 ml/min (20 cm/s) nitrogen carrier gas flow (constant flow mode), nitrogen make-up-gas of 14 ml/min, 1:20 split injection at 250 $^{\circ}$ C, oven temperature of 50 $^{\circ}$ C to 200 $^{\circ}$ C with 20 $^{\circ}$ C/min (hold 5 min), pulsed collector voltage of 30 V with pulse width of 1.2 μ s and detector current of 1.5 nA.

Finally, for demonstration, the X-ECD is coupled to a commercial gas chromatograph from Agilent (7890A). Fig. 8 shows a first gas chromatogram of: (1) methanol (solvent), (2) 0.3 ng 1,1,2-trichloroethene, (3) 0.3 ng tetrachloroethene and (4) 3 ng 1,3-

dichlorobenzene as test substances. The X-ECD is able to detect the injected halogenated hydrocarbons in the selected GC setup with an appropriate peak shape. The gentle tailing of the peaks is probably a result of the unheated X-ECD. The X-ray tube and the used polymer of the X-ECD can in principle be operated at up to 250 $^{\circ}$ C. Thus, a suitable heating concept will be developed in the near future.

Conclusion

In this paper, we present the X-ECD - a new electron capture detector based on the generation of electrons through X-ray ionization of nitrogen. The exemplary measurement of 1,1,2-trichloroethene in nitrogen shows a linearity of slightly more than 3 orders of magnitude and a limit of detection of 5 ppt_v, which compares well with radioactive ECDs. The operating parameters were a pulse width of 1.2 μ s, a pulsed collector voltage of 30 V, a fixed current of 3 nA and a gas flow of 15 ml/min. Furthermore, the X-ECD shows excellent performance as a GC detector demonstrated by separating three exemplary halogenated pollutants by coupling the X-ECD to a commercial GC (Agilent 7890A). Thus, the presented X-ECD is a promising alternative to radioactive ECDs. Future work focusses on a proper heating concept.

Acknowledgment

We thank AMA Instruments GmbH for their help during this work.

References

- [1] F. Barani, N. Dell'Amico, L. Griffone, M. Santoro, C. Tarabella, Determination of Volatile Organic Compounds by Headspace Trap, *Journal of Chromatographic Science* 44, 625–630 (2006); doi: 10.1093/chromsci/44.10.625.
- [2] E. C. M. Chen, E. S. Chen, Electron affinities from gas chromatography electron capture detector and negative ion mass spectrometry responses and complementary methods, *Journal of Chromatography A*, 1–17 (2018); doi: 10.1016/j.chroma.2018.08.041.
- [3] J. E. Lovelock, S. R. Lipsky, Electron Affinity Spectroscopy—A New Method for the Identification of Functional Groups in Chemical Compounds Separated by Gas Chromatography, *Journal of the American Chemical Society* 82, 431–433 (1960); doi: 10.1021/ja01487a045.
- [4] E. D. Pellizzari, Electron capture detection in gas chromatography, *Journal of Chromatography A* 98, 323–361 (1974); doi: 10.1016/S0021-9673(00)92077-6.

- [5] R. J. Maggs, P. L. Joynes, A. J. Davies, J. E. Lovelock, Electron capture detector. New mode of operation, *Analytical Chemistry* 43, 1966–1971 (1971); doi: 10.1021/ac60308a014.
- [6] T. Reinecke, A. T. Kirk, A. Heptner, D. Niebuhr, S. Bottger, S. Zimmermann, A compact high-resolution X-ray ion mobility spectrometer, *Review of Scientific Instruments* 87, 53120 (2016); doi: 10.1063/1.4950866.
- [7] J. E. Lovelock, A sensitive detector for gas chromatography, *Journal of Chromatography A* 1, 35–46 (1958); doi: 10.1016/S0021-9673(00)93398-3.
- [8] P. G. Simmonds, D. C. Fenimore, B. C. Pettitt, J. E. Lovelock, A. Zlatkis, Design of a nickel-63 electron absorption detector and analytical significance of high-temperature operation, *Analytical Chemistry* 39, 1428–1433 (1967); doi: 10.1021/ac60256a020.
- [9] W. E. Wentworth, E. Chen, J. E. Lovelock, The Pulse-Sampling Technique for the Study of Electron-Attachment Phenomena, *The Journal of Physical Chemistry* 70, 445–458 (1966); doi: 10.1021/j100874a021.
- [10] E13 Committee, Practice for Use of Electron-Capture Detectors in Gas Chromatography (2011).

Neuartige Reaktionswege bei Halbleiter-Metalloxid-Sensoren bei niedriger Temperatur für neue Applikationsfelder

Benjamin Junker¹, Abdulaziz Alharbi², Sophia Westendorf¹, Udo Weimar¹, Nicolae Bârsan¹

¹Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tübingen, Deutschland

²National Center for Nanotechnology and Semiconductors, King Abdulaziz City for Science and Technology (KACST), Riyadh 11421, Saudi Arabia
Kontakt: benjamin.junker@ipc.uni-tuebingen.de

Einleitung

Der Einsatz von Gassensoren, insbesondere in mobilen bzw. autarken Geräten, ist ein Marktsegment mit starken Wachstumsprognosen [1]. Mögliche Anwendungsgebiete reichen von einfachen Gaswarnsystemen bis hin zu komplexer Umweltsensorik oder von der Überwachung der persönlichen Hygiene bis hin zur professionellen Atemgasanalyse und -diagnostik.

Um für den alltäglichen Gebrauch interessant zu werden, sollten Sensoren nicht nur günstig in der Herstellung, sondern auch langlebig, wartungsarm und energiesparend sein. Chemoresistive Gassensoren auf Basis von halbleitenden Metalloxiden (SMOX, semiconducting metal oxides) sind sehr einfach und kostengünstig zu fertigen und zeichnen sich durch Miniaturisierbarkeit, Zuverlässigkeit und geringe Ansprüche an die Signalverarbeitung aus. Zu den inhärenten Problemen vieler dieser Materialien zählen jedoch die begrenzte Selektivität und Stabilität, sowie die hohe nötige Betriebstemperatur. Selektivität und Langzeitstabilität können erhöht werden durch eine geeignete Kombination von Metalloxiden mit Additiven. Die Optimierung und das Verständnis des Einflusses der Additive auf molekularer Ebene sind Gegenstand der akademischen und industriellen Forschung [2]. Eine andere Möglichkeit die Selektivität der Sensoren zu erhöhen ist die Kombination verschiedener Sensorelemente zu einem Array [3].

Der Großteil des Energieverbrauchs entfällt dabei auf das Heizen der sensitiven Schicht [3]. Um diesem Problem zu begegnen ist die Reduktion der Betriebstemperatur essenziell. Des Weiteren erlaubt eine niedrige Betriebstemperatur ein einfacheres Design und stellt weniger hohe Anforderungen an die verwendeten Materialien.

Eine für die Gassensorik interessante Stoffklasse sind Perowskite. Der Begriff Perowskite umfasst dabei allgemein Verbindungen der Zusammensetzung ABX_3 , welche die gleiche Kristallstruktur wie das namensgebende Mineral Perowskit ($CaTiO_3$) aufweisen. Durch systematische Untersuchung von halbleitenden Metalloxiden mit der Summenformel $LnMO_3$ ($Ln = La, Sm, Gd; M = Fe, Co, Ni, etc.$) konnte Eisen als essenzieller Bestandteil und reaktives Zentrum identifiziert werden [4]. Durch Variation des Seltenerd-Elements können die Eigenschaften des Sensors in einem gewissen Rahmen variiert werden.

Methoden und Materialien

Sensorherstellung

Die Synthese von $SmFeO_3$ basiert auf einem Sol-Gel Prozess. Äquimolare Mengen von $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ bzw. $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ und $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ werden mit Citronensäure zur Gelbildung in Wasser gelöst. Das Gel wird für 4 h bei steigenden Temperaturen von 80–130 °C getrocknet. Durch anschließendes Kalzinieren bei 600 °C für 3 h bildet sich die Perowskit-Phase aus. Zur Sensorherstellung wird das Pulver mit 1,2-Propandiol vermischt und mittels Siebdruckverfahren auf Aluminiumoxid-Substrate mit Platinelektroden aufgebracht [5]. Vor der Verwendung als Sensor werden Reste des Lösungsmittels durch Ausheizen auf 500 °C für 10 min entfernt. Am Ende der Synthese wird mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (Panalytical X'Pert Pro) die Anwesenheit der Perowskit Struktur überprüft.

Charakterisierung

Für Sensortests wird in einer Testkammer aus PTFE oder Aluminium mit Hilfe einer Gasmischanlage (Eigenbau) aus synthetischer Luft und Gasgemischen (Westfalen AG) ein konstanter Gasfluss mit definierter Zusammensetzung erzeugt. Ein Teil der Luft wird durch Wasser geleitet um die gewünschte Hintergrundfeuchtigkeit einzustellen. Mit Hilfe des rückseitigen Heizmäanders wird der Sensor auf die gewünschte Betriebstemperatur gebracht. Der Widerstand der sensitiven Schicht wird mit einem Multimeter (Keysight 34972A) oder Elektrometer (Keithley 617) aufgezeichnet. Das Sensorsignal S berechnet sich aus dem Verhältnis der Widerstände in der An- und Abwesenheit des jeweiligen Analytgas:

$$S = \frac{R_{Analyt}}{R_{Luft}}$$

Zur Oberflächenanalytik mittels Diffuser-Reflexions-Infrarot Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) wird eine Sensorkammer mit KBr Fenster in ein Infrarotspektrometer mit Reflexionsoptik (Bruker Vertex 70v mit Harrick Praying Mantis) eingebaut. Absorptionsspektren werden wie folgt berechnet:

$$\text{Absorptionsspektrum} = -\log \frac{\text{Spektrum Analyt}}{\text{Spektrum Luft}}$$

Der Aufbau erlaubt DRIFTS-Experimente *in-operando*, d.h. der Sensor wird ebenfalls mit Gas bestrahlt, beheizt und der Widerstand ausgelesen.

Ergebnisse

Empfindlichkeit und Selektivität

Zur Charakterisierung des Materials wurde die Sensorantwort von SmFeO_3 und LaFeO_3 bei Exposition gegenüber verschiedenen Analytgasen überprüft. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengefasst. Zusätzlich wurden die weit verbreiteten Materialien SnO_2 und WO_3 unter gleichen Bedingungen vermessen. Die Sensoren wurden dabei bei der im Allgemeinen für das jeweilige Material optimalen Temperatur betrieben.

Die Perowskit-Materialien reagieren praktisch nicht auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe Methan und Ethan, während die ungesättigten und reaktiveren Verbindungen Ethen und Acetylen bei gleicher Konzentration sehr gut detektiert werden. Für SmFeO_3 ist die Antwort des Sensors deutlich höher. Ethanol zeigt ein sehr ähnliches Verhalten bei sehr hohen Sensorsignalen. Auf Aceton, Toluol und Kohlenstoffmonoxid (CO) hingegen reagiert SmFeO_3 gut, die Antwort von LaFeO_3 hingegen ist deutlich weniger ausgeprägt. Wasserstoff konnte trotz der hohen Konzentration von keinem der beiden Perowskit-Materialien detektiert werden. Die insbesondere bei LaFeO_3 ausgesprochen hohe Selektivität ist bemerkenswert und wird durch den Vergleich mit WO_3 und SnO_2 noch deutlicher. WO_3 reagiert auf alle Analyten außer Ethan, zeigt dabei trotz der höheren Betriebstemperatur meist kleinere Sensorsignale. SnO_2 reagiert bei 300 °C auf alle Gase mit teilweise sehr hohen Sensorsignalen und zeigt somit kein selektives Verhalten.

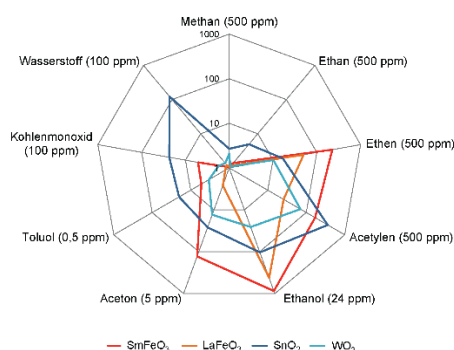


Abb. 1: Sensorsignale für verschiedene Analytgasen in trockener Luft. Die Perowskite LaFeO_3 und SmFeO_3 wurden bei 150 °C, WO_3 bei 250 °C und SnO_2 bei 300 °C untersucht.

Die beiden bisher wenig verbreiteten Sensormaterialien LaFeO_3 und SmFeO_3 zeichnen sich somit durch ausgeprägte Selektivität und die niedrige Betriebstemperatur aus.

Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals

Eine Auswahl an Widerstandsmessungen eines SmFeO_3 -Sensors bei verschiedenen Betriebstemperaturen ist in Abb. 2 gezeigt.

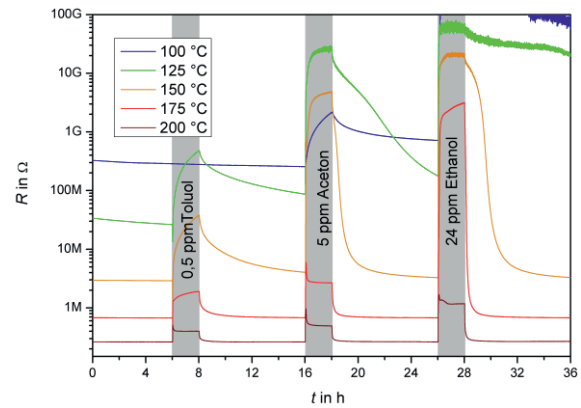


Abb. 2: Widerstandsmessungen zur Charakterisierung eines SmFeO_3 -Sensors bei 150 °C in trockener Luft. Der Sensor wurde für jeweils 2 h den Analyten ausgesetzt und anschließend für 8 h in Luft regeneriert.

Die Leitfähigkeit der Materialien nimmt mit steigender Betriebstemperatur zu. Die sehr hohen Widerstände bei niedrigen Temperaturen stellen dabei sowohl im Labor als auch in der Anwendung besondere Anforderungen an die Messtechnik. Des Weiteren nimmt die Sensorantwort, d.h. der relative Anstieg des Widerstands bei Gasexposition bis 150 °C mit steigender Temperatur zu, danach jedoch wieder ab. Ein weiterer Effekt ist die Verkürzung der Ansprechzeit und – noch ausgeprägter – der Regenerationszeit. Unterhalb von 150 °C erholt sich der Sensor innerhalb von 8 h nicht vollständig. Ein ähnliches Verhalten wurde sowohl für LaFeO_3 als auch für SmFeO_3 bei den Gasen Ethen und Acetylen beobachtet [6].

Prozesse an der Oberfläche

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen unter verschiedenen Bedingungen deuten darauf hin, dass ein hohes Sensorsignal bei den untersuchten Perowskiten nur für bestimmte Gase und in einem bestimmten Temperaturbereich möglich ist. Um diesen Zusammenhang besser zu verstehen wurden die Vorgänge an der Sensoroberfläche mittels Infrarotspektroskopie verfolgt.

Die Absorptionsspektren von LaFeO_3 und SmFeO_3 in Abb. 3 zeigen den Effekt von 500 ppm Ethen auf die Oberfläche bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten. In allen Spektren können Absorptionsmaxima bei bestimmten Wellenzahlen beobachtet werden, was eine zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit den entsprechenden Spezies bedeutet. Die charakteristischen Banden bei 2957, 2849, 1579 und 1377 cm^{-1} können Formiaten zugeordnet werden. Ebenso können in geringerem Ausmaß Carbonate bei 1560, 1254 und 850 cm^{-1} identifiziert werden. Die Reaktion, die zur Bildung von Formiaten führt, bewirkt außerdem die Abnahme von OH-Gruppen an der Oberfläche, erkennbar an den Absorptionsminima bei 3671 cm^{-1} . Eine weitere interessante Beobachtung betrifft die Doppelbande bei 2360 cm^{-1} für gasförmiges CO_2 . Diese ist bei SmFeO_3 intensiver als bei LaFeO_3 . SmFeO_3 hat eine stärkere Fähigkeit, die vollständige Verbrennung des Ethens zu CO_2 zu

katalysieren und ist aus deshalb mutmaßlich weniger selektiv [4].

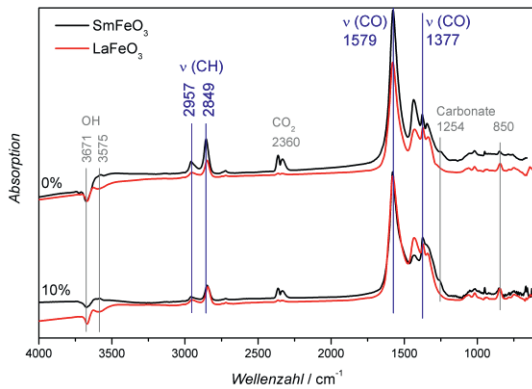


Abb. 3 DRIFT-Spektren von LaFeO_3 und SmFeO_3 während der Exposition von 500 ppm Ethen in trockener Luft (oben) und 10% rel. Feuchtigkeit (unten). In blau sind die charakteristischen Banden von Formiaten markiert. Weitere Peaks sind grau gekennzeichnet.

Diskussion

Die gute Sensorantwort ist im Falle von Ethen mit der Bildung von Formiaten an der Oberfläche verbunden. Um zu überprüfen, ob dieser Zusammenhang verallgemeinert werden kann, wurde die Wechselwirkung von weiteren Gasen mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht. Die Spektren sind in Abb. 4 dargestellt. Für die Gase Acetylen und Ethanol, die ebenfalls sehr hohe Sensorsignale lieferten, wurde ebenfalls die Bildung von Formiaten in Kombination mit der Abnahme von OH-Gruppen an der Oberfläche von SmFeO_3 beobachtet.

Im Fall von CO hingegen sind die entsprechenden Banden nicht vorhanden. Stattdessen kann die Bildung von Carbonaten und CO_2 beobachtet werden. Da die Sensorantwort für CO nur sehr klein ausfällt, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion, die zur Bildung von Carbonaten führt, nur einen geringen elektrischen Effekt hat. Im Fall von Wasserstoff bilden sich weder Formiate noch Carbonate. Stattdessen werden an der Oberfläche auch in Luft noch vorhandene Carbonate weiter abgebaut.

Für die Temperaturabhängigkeit der Sensorantwort liefert die DRIFT-Spektroskopie ebenfalls Hinweise: Bei höheren Temperaturen bilden sich vermehrt Carbonate anstelle von Formiaten an der Oberfläche [7].

Auch WO_3 zeigt bei niedrigen Betriebstemperaturen interessante Ergebnisse. Während sowohl bei Ethanol als auch bei Aceton die höchsten Sensorsignale bei 250 °C gemessen wurden, können bei 150 °C unterschiedliche Spezies an der Oberfläche detektiert werden. Bei 300 °C hingegen konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Gasen an der Oberfläche mehr festgestellt werden [8]. Das bedeutet, dass bei niedriger Temperatur die Selektivität von Materialien durch entsprechende Oberflächenmodifikationen erhöht werden kann.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Betrieb von chemoresistiven Gassensoren bei niedriger Temperatur möglich ist, sofern für die Detektion der Analyten eine genügend starke und schnelle Reaktion stattfindet. Die Materialklasse der Lanthanoid-Eisen-Perowskite ist hierfür besonders geeignet, da bei nur 150 °C einige Gase empfindlich und selektiv detektiert werden können. Auch für andere Materialien sind neue Reaktionswege bei niedrigen Betriebstemperaturen entdeckt worden. Eine wichtige Voraussetzung ist jedoch, durch geeignete Auswahl von Materialien und gezielte Modifikation der Oberfläche, z.B. Beladung mit Edelmetallen, diese Reaktionen bei niedrigen Temperaturen zu aktivieren.

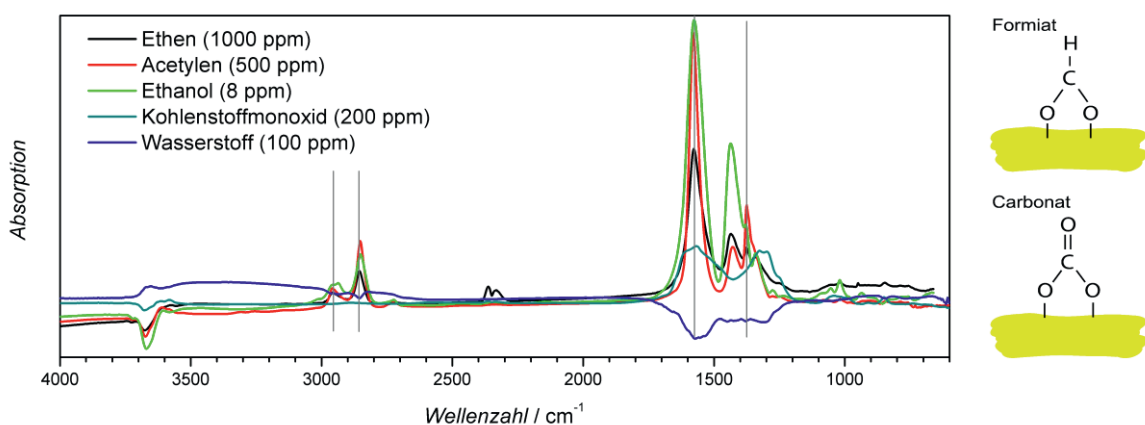


Abb. 4 DRIFT-Spektren von SmFeO_3 bei verschiedenen Gasen in trockener Luft. Die grauen Hilfslinien kennzeichnen die Position von Formiaten. Rechts sind die Strukturen von Formiaten und Carbonaten gezeigt.

Literatur

- [1] CHANSIN, G.; PUGH, D.: Environmental Gas Sensors 2017–2027; IDTechEx, Cambridge, 2017
- [2] DEGLER, D.; WEIMAR, U.; BARSAN, N.: Current Understanding of the Fundamental Mechanisms of Doped and Loaded Semiconducting Metal-Oxide-Based Gas Sensing. In: ACS Sens. 2019, 4, 2228–2249.
- [3] Bosch Sensortec GmbH: Datasheet BME680 Low power gas, pressure, temperature & humidity sensor, Revision_1.8_082022
- [4] ALHARBI, A.; JUNKER, B.; ALDURAIBI, M.; ALGARNI, A.; WEIMAR, U.; BARSAN, N.: The Role of Different Lanthanoid and Transition Metals in Perovskite Gas Sensors. In: Sensors 2021, 21, 8462.
- [5] BARSAN, N.; WEIMAR, U.: Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity. In: J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) R813–R839.
- [6] ALHARBI, A.; SACKMANN, A.; WEIMAR, U.; BARSAN, N.: A highly selective sensor to acetylene and ethylene based on LaFeO₃. In: Sensors & Actuators: B. Chemical 303 (2020) 127204.
- [7] ALHARBI, A.; SACKMANN, A.; WEIMAR, U.; BARSAN, N.: Acetylene- and Ethylene-Sensing Mechanism for LaFeO₃-Based Gas Sensors: Operando Insights. In: J. Phys. Chem. C 2020, 124, 7317–7326
- [8] KROTT, M.: *DRIFTS Investigations on the Surface Reactions of Acetone and Ethanol on WO₃ Gas Sensors*, Eberhard Karls Universität Tübingen, Masterarbeit, 2022.

Organ-on-Chip-Plattform mit integrierten Mikrosensoren zur Überwachung von Stoffwechselfparametern in 3D Brustkrebsstammzellkulturen

*Johannes Dornhof¹, Jochen Kieninger¹, Harshini Muralidharan²,
Jochen Maurer², Gerald A. Urban¹ und Andreas Weltin¹*

¹Professur für Sensoren, IMTEK – Institut für Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, Deutschland

²Molekulare Gynäkologie, Universitätsklinikum RWTH Aachen, Aachen, Deutschland
Kontakt: weltin@imtek.de

Einleitung

Dreidimensionale (3D) Zellkulturen, beispielsweise in Form von Sphäroiden oder Organoiden, gewinnen in der biomedizinischen Forschung immer mehr an Bedeutung, da Sie das Originalgewebe besser nachbilden, als klassische, zweidimensionale Zellkulturen [1]. Sie eignen sich daher besonders gut als in vitro Modelle, z.B. für die Wirkstoffentwicklung [2]. Werden Organoidkulturen auf, zumeist mikrofluidischen, Chips eingesetzt, spricht man von Organ-on-Chip [3]. Die Verwendung von patienteneigenen Stammzellen erlaubt die in vitro Replikation des Originaltumors des Patienten und eröffnet damit völlig neue Perspektiven für die Wirkstoffforschung und die personalisierte Medizin, z.B. bei der Entwicklung von patientenspezifischen Chemotherapien. Wir haben dafür ein Modell aus Stammzellen (BCSC1) von triple-negativem Brustkrebs, einer besonders aggressiven und therapieresistenten Form von Mammakarzinom, verwendet. Diese Stammzellen bilden, von einer einzelnen Zelle ausgehend, in vitro den Originaltumor der Patientin nach [4]. Des Weiteren stellen diese Stammzellen die „Motoren“ des Tumors dar und haben die Resistenz gegen Chemotherapeutika inne.

Während es zahlreiche rein mikrofluidische Organ-on-Chip Systeme gibt, sind solche Systeme mit integrierten Sensoren noch verhältnismäßig wenig verbreitet [5–10]. Besondere Herausforderungen stellen dabei die dreidimensionale und oft heterogene Verteilung der Zellen in einer 3D-Matrix sowie die oft geringe Zellzahl dar, was den sensorischen Zugang im Vergleich zu 2D-Zellrasen, die auf einer Chipoberfläche wachsen, besonders anspruchsvoll macht [11–12]. Daher sind in 3D-Zellkultursystemen die genauen Kulturbedingungen wie lokale Sauerstoffkonzentration, aber auch der Massentransport von Nähr- und Wirkstoffen oft nicht hinreichend bekannt. Gerade für Tumorzellkulturen, bei denen der lokale Sauerstoffgehalt von größter Bedeutung ist, sowie für die Entwicklung von Dosierung von Wirkstoffen sind diese Randbedingungen jedoch essentiell. Elektrochemische

Sensoren bieten hier die Möglichkeit Stoffwechselfparameter und Kulturbedingungen kontinuierlich und in Echtzeit zu erfassen [12–13]. Elektrochemische Sauerstoffsensoren basierend auf Platinmikroelektroden besitzen im Gegensatz zu optischen Sensoren einen definierten Nullpunkt und ein lineares Verhalten über den gesamten Messbereich. Die gleichen Elektroden können durch Modifikation mit den entsprechenden Enzymen in geeigneten Membranen zu Biosensoren für Glucose und Lactat modifiziert werden, wobei das Produkt der enzymatischen Reaktion an der Mikroelektrode gemessen wird. Herausforderungen stellen dabei die Stabilität der Sensoren unter Zellkulturbedingungen über relevante Zeiträume sowie die Anpassung der Empfindlichkeiten für die jeweiligen Messbereiche und geringen Konzentrationen dar [8, 13–14].

Wir haben daher eine mikrofluidische Organ-on-Chip Plattform entwickelt, in der Kulturbedingungen steuerbar sind und Wirkstoffe in kleinsten Volumina zugeführt werden können [10]. Gleichzeitig erlauben integrierte Bio- und Chemosensoren die Überwachung der Zellstoffwechselfparameter Sauerstoff (Zellatmung), Glucose (Energieträger) und Lactat (Produkt des anaeroben Zellstoffwechsels) sowie die Kontrolle der Kulturbedingungen vor Ort, um den Informationsgehalt und die Qualität von biomedizinischen Experimenten an solchen Zellkulturen zu erhöhen.

Methoden und Materialien

Design und Konzept der Organ-on-Chip-Plattform

Das Kernstück der transparenten, gasdichten Plattform stellen zwei Gelkammern für die 3D-Zellkultur sowie drei angrenzende Mikrokanäle für die Medienversorgung dar [Abb. 1A,B]. Die Zellkammern sind jeweils 5 mm lang, 1 mm breit und etwa 280 µm hoch, was einem Volumen von 1,4 µL entspricht. Die Mikrokanäle sind 500 µm breit. Das gesamte System hat ein Volumen von weniger als 10 µL. Damit sich die Zellkammern blasenfrei befüllen lassen und um die Kammern von den Mikrokanälen abzugrenzen, sind

dazwischen spezielle Barrierestrukturen in Form von Stufen und Pfosten integriert [Abb. 1A,B,C]. Diese begrenzen das Hydrogel mittels Kontaktwinkelpinning [Abb. 1C] und ermöglichen so eine weitgehend offene Grenzfläche zwischen Gel und Medium, um den Austausch von Nähr- und Wirkstoffen zu ermöglichen.

Die Sensorelektroden sind auf dem Glaschip am Boden der Mikrofluidik untergebracht und sowohl in den Mikrokanälen als auch unter den Zellkammern angeordnet (Sauerstoffsensoren) [Abb. 1A,B]. Des Weiteren befinden sich die Biosensorelektroden (Glucose, Lactat) sowie Referenz- und Gegenelektroden in den Auslässen der Mikrokanäle.

Die Befüllung des Systems mit der Gelmatrix (Matrigel) mit suspendierten Zellen (BCSC1) für die Zellkultur erfolgt mit handelsüblichen 10 μL Laborpipetten. Im mikrofluidischen Betrieb mittels Spritzenpumpe wachsen die eingebrachten Einzelzellen im Matrigel dann über Tage hinweg zu miniaturisierten Tumoren heran. Über die zyklische Versorgung mit Medium werden sowohl die Zellen entsprechend versorgt, als auch die kontinuierliche Bestimmung von Stoffwechselraten ermöglicht, wobei etwa alle 30 min frisches Medium zugeführt und dann während weiterer 30 min verbraucht wird.

Fabrikation der Plattform

Die Glaschips als Basis für die Organ-on-Chip Plattform [Abb. 1B] werden in einem Prozess auf Waferebene in einem Reinraum hergestellt. Platin als Metallisierung wird auf einen Borosilicat-Glaswafer aufgedampft und mittels Lift-off Prozess strukturiert. Die Isolation der Leiterbahnen erfolgt über eine Siliziumoxid/-nitridschicht, die mittels Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) aufgebracht wird. Die Elektroden und Kontaktpads werden mittels Reactive Ion Etching (RIE) geöffnet. Die Barrierestrukturen für die Gelkammer sowie die mikrofluidischen Kanäle werden über einen photostrukturierbaren Epoxidlack (SU-8 3000) erzeugt und durch mehrere Belichtungen lithographisch strukturiert. Die Integration der Silber/Silberchlorid Referenzelektroden erfolgt durch galvanische Abscheidung auf Waferebene. Nach der Vereinzelung der Chips wird über einen Flip-Chip-Prozess eine Leiterplatte mit dem Chip verbunden und mit Epoxidkleber verkapselt [Abb. 1D]. Die Elektrodenmodifikation für die Sensorintegration erfolgt durch Aufbringen entsprechender Hydrogelmembranen auf pHEMA-Basis auf die Mikroelektroden. Der Deckel der Plattform wird aus PMMA mittels einer CNC-Maschine gefräst und mit einem Epoxidkleber auf den Chip aufgeklebt.

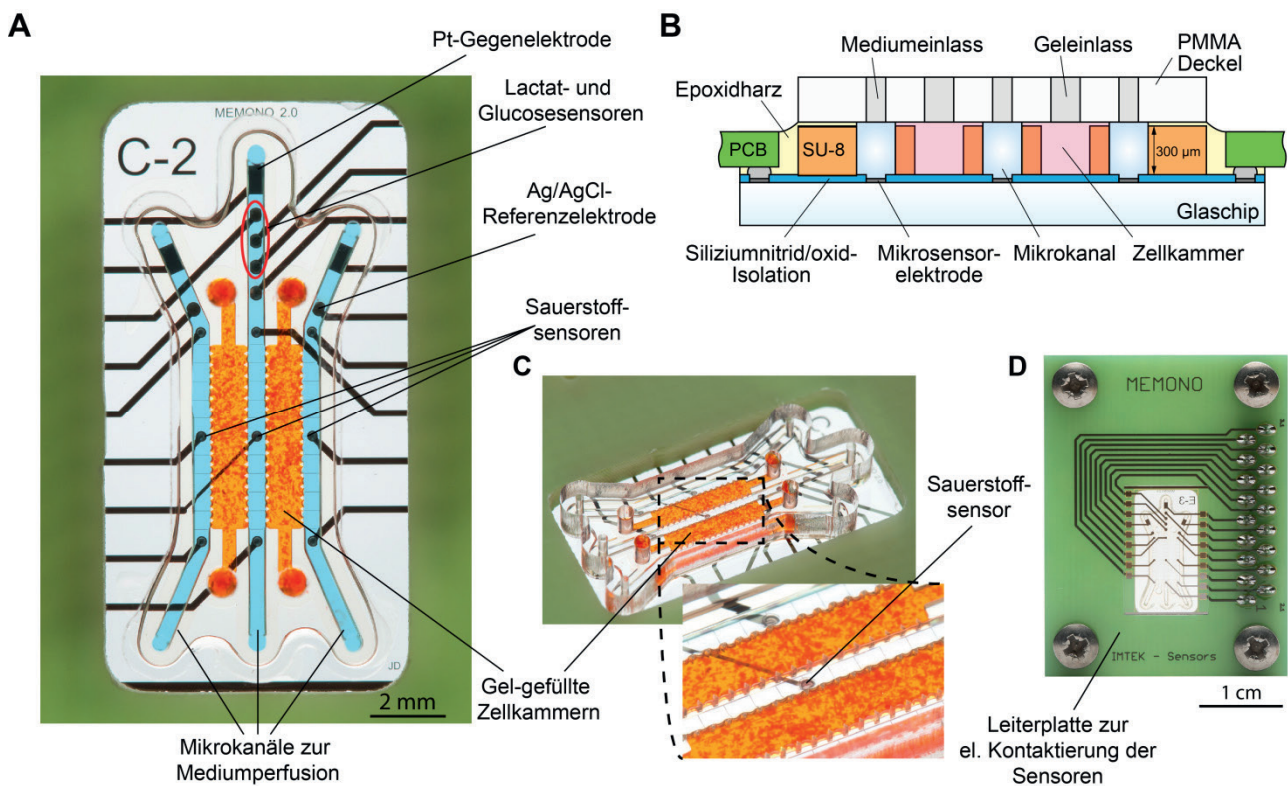


Abb. 1A: Übersicht der Organ-on-Chip-Plattform. **B:** Technologiequerschnitt. **C:** Gel-gefüllte Zellkammern und Barrierestrukturen. **D:** Elektrische Kontaktierung.

Ergebnisse und Diskussion

Systemcharakterisierung

Durch die Verwendung der Materialien Glas, Epoxidlack und PMMA für die Plattform, ist diese, im Gegensatz zu Systemen die typischerweise auf Silikonbasis hergestellt werden, gasdicht. Damit kann in unserem System der Sauerstoffgehalt nicht nur durch die Zellatmung beeinflusst und damit überhaupt gemessen werden, sondern der Sauerstoff im System alleine über die Medienzufuhr gesteuert werden. Die integrierten Sensoren erlauben dabei eine kontinuierliche Überwachung. Abb. 2 zeigt die Demonstration der Gasdichtigkeit des Systems. Zunächst wird das System für 3 h mit luftgesättigtem Medium betrieben und dabei die gelöste Sauerstoffkonzentration entsprechend dem atmosphärischen Sauerstoffgehalt gemessen. Dann wird stickstoffgespültes Medium eingeleitet und der Sauerstoffgehalt im System sinkt in hypoxische Bereiche. Nach weiteren 3 h wird der Fluss angehalten. Aufgrund der gasdichten Materialien kommt nur wenig Sauerstoff aus der Umgebung ins System und hypoxische Werte können ohne zusätzliche Medienzufuhr gehalten werden. Dieser Prozess wird schließlich wieder umgekehrt und die Sauerstoffwerte erreichen die Ausgangswerte, was zusätzlich die Sensorstabilität demonstriert.

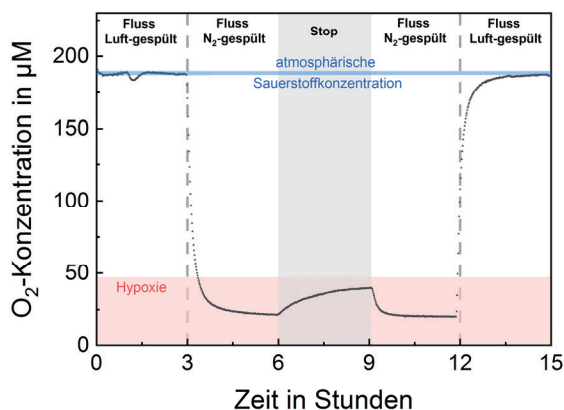


Abb. 2: Demonstration der Gasdichtigkeit des Systems mittels integrierter Sensoren. Über stickstoffgespültes Medium wird die Sauerstoffkonzentration im System auf hypoxische Werte gesenkt. Das Anhalten des Medienflusses für 3 h führt nur zu geringem Sauerstoffanstieg im System.

Wachstum von Brustkrebsphäroiden im System

Tausende einzelne Brustkrebsstammzellen werden in flüssigem Matrigel in die Zellkammern eingebracht und das Matrigel härtet dort aus. Während des anschließenden fluidischen Betriebs,

wachsen die Einzelzellen über Tage zu Tumorganoiden heran.

Nach dem Befüllen befinden sich etwa 10000 Einzelzellen gleichmäßig verteilt in den Zellkammern [Abb. 3A]. Nach 5 Tagen entstehen daraus etwa 50-60 µm große Sphäroide, die ebenso gleichmäßig im Matrigel verteilt sind. Das Wachstumsverhalten, die Größenverteilung, die Sphere Forming Capacity und die Viabilität der Sphäroide im System entsprechen dabei genau dem etablierten Verhalten in klassischen Mikrotiterplatten in Kontrollexperimenten. Wir konnten damit zeigen, dass im Mikrosystem ein Tumormodell im fluidischen Betrieb entsteht, was dem der zellbiologischen Standardmethode entspricht.

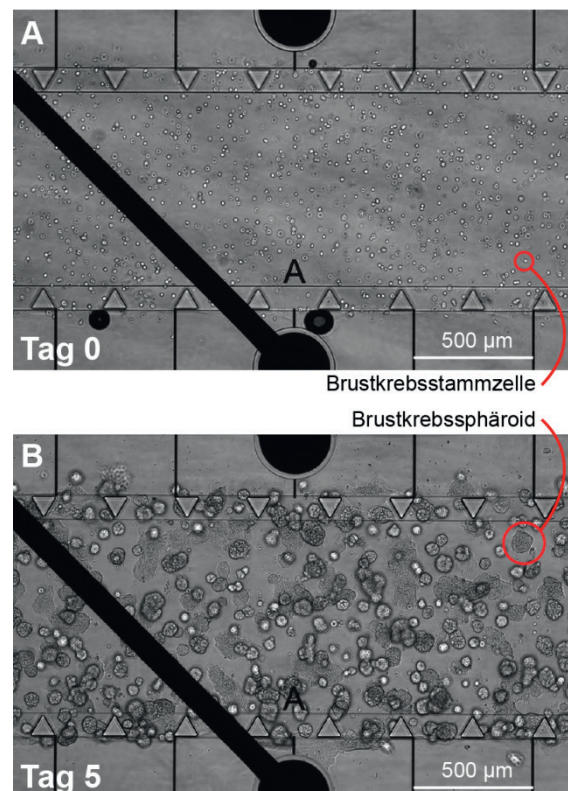


Abb. 3A: Brustkrebsstammzellen (BCSC1) als Einzelzellen in Matrigel nach Befüllung der Zellkammer **B:** Sphäroide mit einem mittleren Durchmesser von ca. 50 µm nach 5 Tagen im mikrofluidischen Betrieb im System.

Sauerstoffmessungen an Brustkrebsphäroiden

Die Messungen des Zellstoffwechsels werden im fluidischen Stop-/Fluss-Prinzip durchgeführt [Abb. 4A]. In der Flussphase werden die Zellen mit frischem Medium versorgt, in der Stopphase wird Medium verbraucht und dabei die Stoffwechselraten bestimmt. Diese Abfolge wird kontinuierlich wiederholt. Eine typische Langzeitmessung der Sauerstoffkonzentration ist in Abb. 4B dargestellt.

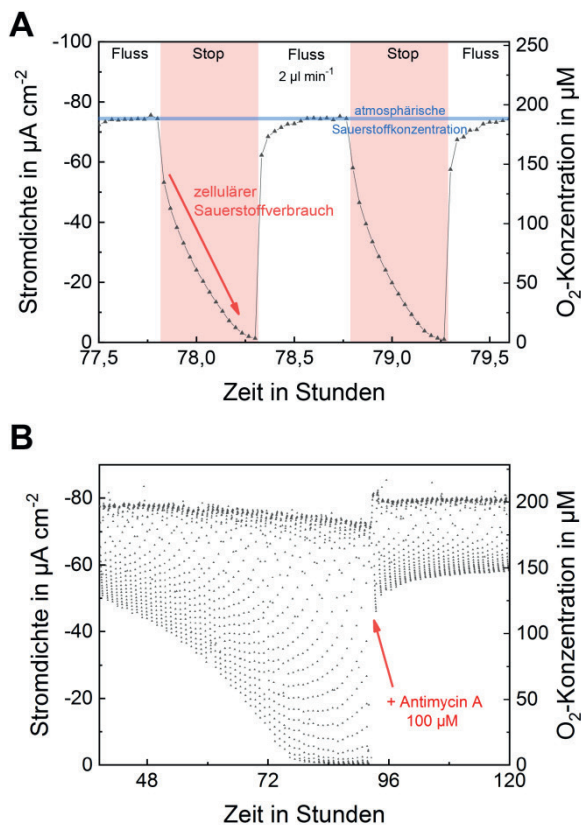


Abb. 4A: Typische Stop/Fluss-Sauerstoffmessung. In der Stoppphase wird Sauerstoff durch die Zellen verbraucht, in der Flussphase wird der Wert wieder auf atmosphärische Werte zurückgebracht. **B:** Langzeitmessung mit Anstieg der Zellatmung über der Zeit als Indikator für das Sphäroidwachstum und Zugabe des Wirkstoffs Antimycin A zur Unterdrückung der Zellatmung.

In der Stoppphase wird der erreichte Minimalwert über die Zeit immer geringer, da der absolute Sauerstoffverbrauch mit dem Zellwachstum steigt. Somit ist der Sauerstoffverbrauch ein Indikator in Echtzeit für das erfolgreiche Sphäroidwachstum sowie für die Kulturbedingungen vor Ort. Nach ca. 72 h werden in der Stoppphase bereits anoxische Werte erzielt [Abb. 4B]. In der Flussphase kehrt der Wert dann immer wieder auf die atmosphärische Konzentration zurück. Nach etwa 90 h wird der Wirkstoff Antimycin A hinzugegeben, der den aeroben Stoffwechsel und damit die Zellatmung unterdrückt. Dies ist am Sensorsignal unmittelbar ersichtlich, da sich die Änderung des Sauerstoffwerts in der Stoppphase deutlich verringert. Hierdurch wird die Bedeutung der Echtzeitmessung im Mikrosystem weiter unterstrichen, da Änderungen fortwährend und quantitativ erfasst werden können und so die Pharmakodynamik der Wirkstoffe dargestellt werden kann, im Gegensatz zu klassischen Endpunkttests.

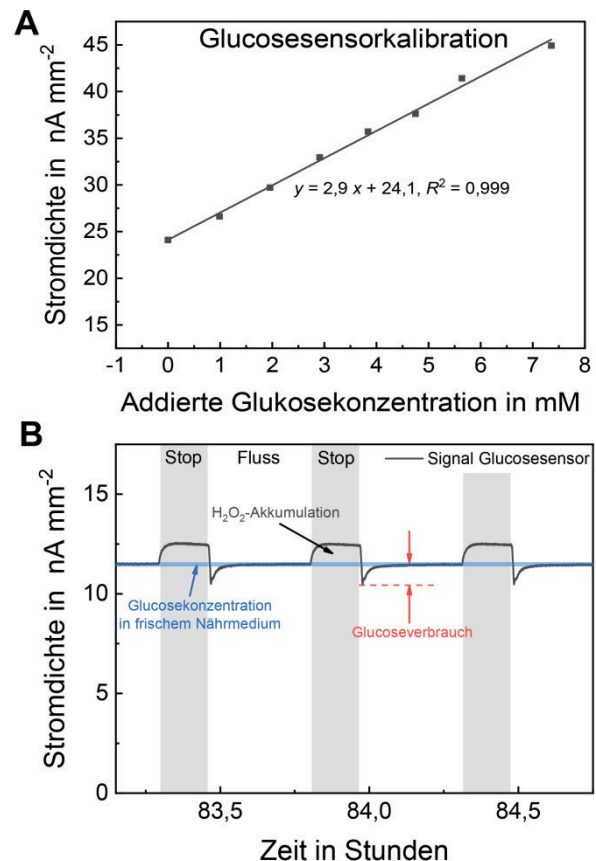


Abb. 5A: Glucosesensorkalibration über die Zugabe von Glucose in glucosehaltiges Zellkulturmedium. **B:** Messung des zellulären Glucoseverbrauchs in der Stop/Fluss-Messung. Der Glucoseverbrauch wird über den Abfall des Glucosesignals im verbrauchten Medium am Beginn der Flussphase bestimmt.

Glucose- und Lactatmessungen an Brustkrebsphäroiden

Glucose- und Lactatbiosensoren befinden sich im Auslasskanal. Eine Kalibration für den Glucose-sensor ist in Abb. 5A dargestellt, wobei die Glucosekonzentrationen zur Hintergrundkonzentration im Medium hinzugegeben wurde. Bei beiden Biosensoren wird zudem ein unspezifisches Hintergrundsignal von einer Blankelektrode abgezogen. Die Kalibration eines Lactatsensors ist Abb. 6A dargestellt. Da serumfreies Medium verwendet wird, gibt es dementsprechend keine Hintergrundkonzentration für Lactat. Es ist für beide Sensoren ein genaues und lineares Verhalten über den gesamten Messbereich zu beobachten. Da sich die Sensoren im Auslass befinden können sie demnach nur in der Flussphase das verbrauchte Medium aus den Zellkammern vermessen. Dabei sinkt der Glucosegehalt im verbrauchten Medium und der Lactatgehalt steigt. Im Glucosesignal ist daher ein Abfall zu erkennen, der dem Glucoseverbrauch entspricht [Abb. 5B].

Im Lactatsignal ist ein Anstieg zu erkennen, wenn verbrauchtes Medium über den Sensor fließt, da Lactat Produkt des Zellmetabolismus ist [Abb. 6B]. Daher steigt die Lactatproduktion über die Zeit auch an, da auch sie Indikator für das Sphäroidwachstum ist [Abb. 6B].

Wir konnten damit die erfolgreiche Biosensorintegration auf einer mikrofluidischen Organ-on-Chip Plattform zeigen und beide Parameter kontinuierlich und langzeitstabil in der 3D-Zellkultur messen.

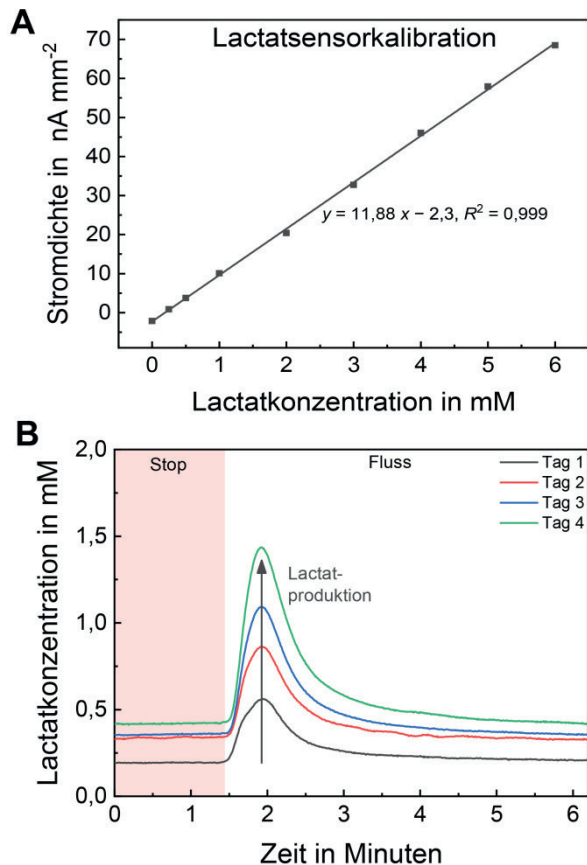


Abb. 6A: Lactatsensorkalibration über die Zugabe von Lactat in lactatfreies Zellkulturmedium. **B:** Messung der zellulären Lactatproduktion in der Stop/Fluss-Messung.

Die Lactatproduktion wird über den Anstieg des Lactatsignals im verbrauchten Medium in der Flussphase bestimmt. Mit dem Wachstum der Sphäroide über Tage steigt der zelluläre Lactatausstoß an.

Schlussfolgerung und Ausblick

Wir haben eine multiparametrische, mikrofluidische Organ-on-Chip-Plattform entwickelt. Die erfolgreiche Integration von patienteneigenen Brustkrebsstammzellen und das Wachstum von Tumorgangonoiden im mikrofluidischen System wurden demonstriert. Integrierte elektrochemische Sauerstoff-, Glucose- und Lactatsensoren, erlauben die

kontinuierliche und genaue Bestimmung der zellulären Stoffwechselfparameter in Echtzeit über mehr als eine Woche. Die einzigartige Steuerbarkeit der Kulturbedingungen in unserem System, sowie deren Kontrolle vor Ort über integrierte Mikrosensoren, wurde demonstriert. Die Bedeutung von Echtzeitmessungen mittels Mikrosensoren zeigt sich vor allem bei Wirkstofftests, bei denen die Pharmakodynamik dargestellt werden kann, was mit klassischen Endpunkttests in der Zellbiologie nicht ohne weiteres möglich ist.

Neben dem Screening von Medikamenten an patienteneigenen Zellen, z.B. für eine personalisierte, und damit wirksamere und schonendere, Chemotherapie, können solche Systeme einen wichtigen Beitrag zur Grundlagenforschung auf zellulärer Ebene, bei der Entwicklung von Tierversuchersatzmethoden und zur Standardisierung von 3D-Zellkulturrexperimenten leisten.

Literatur

- [1] M. Simian and M. J. Bissell, "Organoids : A historical perspective of thinking in three dimensions," *J. Cell Biol.*, pp. 1–10, 2016. DOI: 10.1083/jcb.201610056
- [2] L. Ewart and A. Roth, "Opportunities and challenges with microphysiological systems: a pharma end-user perspective," *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 20, no. 5, pp. 327–328, 2021. DOI: 10.1038/d41573-020-00030-2
- [3] S. N. Bhatia and D. E. Ingber, "Microfluidic organs-on-chips," *Nat. Biotechnol.*, vol. 32, no. 8, pp. 760–772, 2014. DOI: 10.1038/nbt.2989
- [4] E. Metzger et al., "KDM4 inhibition targets breast cancer stem-like cells," *Cancer Res.*, vol. 77, no. 21, pp. 5900–5912, 2017. DOI: 10.1158/0008-5472.CAN-17-1754
- [5] O. Frey, P. M. Misun, D. A. Fluri, J. G. Hengstler, and A. Hierlemann, "Reconfigurable microfluidic hanging drop network for multi-tissue interaction and analysis.," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4250. DOI: 10.1038/ncomms5250
- [6] D. Bavli et al., "Real-time monitoring of metabolic function in liver-on-chip microdevices tracks the dynamics of mitochondrial dysfunction," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 16, pp. E2231–E2240, 2016. DOI: 10.1073/pnas.1522556113
- [7] P. M. Misun, J. Rothe, Y. R. F. Schmid, A. Hierlemann, and O. Frey, "Multi-analyte biosensor interface for real-time monitoring of 3D microtissue spheroids in hanging-drop networks," *Microsystems Nanoeng.*, vol. 2, 2016, DOI: 10.1038/micronano.2016.22

- [8] A. Weltin, S. Hammer, F. Noor, Y. Kaminski, J. Kieninger, and G. A. Urban, "Accessing 3D microtissue metabolism: Lactate and oxygen monitoring in hepatocyte spheroids," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 87, pp. 941–948, 2017.
DOI: 10.1016/j.bios.2016.07.094
- [9] J. Dornhof, J. Kieninger, H. Muralidharan, J. Maurer, G. A. Urban, and A. Weltin, "Microfluidic organ-on-chip system for multi-analyte monitoring of metabolites in 3D cell cultures," *Lab Chip*, vol. 22, no. 2, pp. 225–239, 2022.
DOI: 10.1039/d1lc00689d
- [10] J. Dornhof et al., "Bioprinting-based automated deposition of single cancer cell spheroids into oxygen sensor microelectrode wells," *Lab Chip*, *in press*, 2022.
DOI: 10.1039/d2lc00705c
- [11] A. Weltin et al., "Cell culture monitoring for drug screening and cancer research: a transparent, microfluidic, multi-sensor microsystem," *Lab Chip*, vol. 14, no. 1, pp. 138–146, 2014.
DOI: 10.1039/c3lc50759a
- [12] J. Kieninger, A. Weltin, H. Flamm, and G. A. Urban, "Microsensor systems for cell metabolism—from 2D culture to organ-on-chip," *Lab Chip*, vol. 18, no. 9, pp. 1274–1292, 2018.
DOI: 10.1039/c7lc00942a
- [13] A. Weltin, J. Kieninger, and G. A. Urban, "Microfabricated, amperometric, enzyme-based biosensors for in vivo applications," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 408, no. 17, pp. 4503–4521, 2016.
DOI: 10.1007/s00216-016-9420-4
- [14] A. Weltin, J. Kieninger, B. Enderle, A.-K. Gellner, B. Fritsch, and G. A. Urban, "Polymer-based, flexible glutamate and lactate microsensors for in vivo applications," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 61, pp. 192–199, 2014.
DOI: 10.1016/j.bios.2014.05.014

Danksagung

Wir danken der Baden-Württemberg Stiftung für die Finanzierung im Rahmen des Projekts MEMONO (MIVT-1).

Verwertung

Für das beschriebene System wurde eine Patentanmeldung durchgeführt, bei der die Autoren Erfinder sind.

Multiparameter Sensorik zur Überwachung von Brauprozessen

Tobias Brengartner¹, Sergey Lopatin¹, Julia Rosenheim¹ und Jan Schleiferböck¹

¹Endress+Hauser SE+Co. KG, Maulburg, Deutschland
Kontakt: tobias.brengartner@endress.com

Einleitung

Zur Überwachung der Brauprozesse werden heute Dichte- und Ultraschall- sowie refraktometrische Messverfahren eingesetzt. Da Bier aus drei Komponenten (Wasser mit gelöstem Kohlendioxid, Feststoffe und Alkohol) besteht und Wasser mit CO₂ durch Modelle gut beschrieben ist, werden zur Bestimmung der beiden unbekannt Konzentrationen von Feststoffen und Ethanol zwei unabhängige Messgrößen benötigt, wie z.B. die Dichte und die Schallgeschwindigkeit. Da darüber hinaus die Temperatur einen großen Einfluss auf die genannten Messgrößen hat, muss diese zur Überwachung der Brauprozesse ebenfalls erfasst werden, um die daraus resultierenden Effekte zu kompensieren.

Ziel dieser Entwicklung war, die zwei genannten Messprinzipien (Dichte, Schallgeschwindigkeit) in einem kompakten Inline-Messsystem mit einer Temperatursonde zu vereinen, das zudem sehr leicht zu reinigen und möglichst einfach in Betrieb zu nehmen ist. Mit diesem Ansatz kann dem Brauer mit einem Minimum an Installationsaufwand ein Maximum an Informationen über den Brauprozess zur Verfügung gestellt werden. Kombinationen der zwei kompensierten Messprinzipien sind von verschiedenen Anbietern auf dem Gebiet der Prozessmesstechnik bekannt, jedoch basieren diese Systeme auf Technologien, die eine optimale und einfache Reinigbarkeit nahezu unmöglich machen [1, 2]. Eine dieser Technologien zur Dichte- und Ultraschallmessung basiert auf dünnen Glas- oder Metallröhrchen, durch welche die Flüssigkeit ständig fließt [3].



Abb. 1: Fermentation Monitor QWX43

Problematisch ist die Verwendung dieser Technologie bei der Herstellung von Würze, da diese häufig mit der Bildung

von Ablagerungen auf den Rohrleitungen oder Tankoberflächen verbunden ist. In der Stammwürze bilden sich unlösliche Salze von Kalzium und Magnesium sowie Proteine und feste Kleiepartikel. Während der Gärung hingegen setzen sich Hefepartikel auf allen Oberflächen ab, zudem kann bei längerer Lagerung Bierstein entstehen. Da die erwähnten Messrohre ein geschlossenes System darstellen, ist eine mechanische oder chemische Reinigung bei einem harten Belag schwierig bis unmöglich. Die Ablagerungsbildung führt folglich zu Problemen bei der Nutzung dieser Systeme.

Zudem können diese Sensorsysteme ausschließlich durch einen Bypass und ein Pumpensystem "at-line" am Tank eingebaut werden.

Um diese Problematiken zu lösen, wurde ein multiparameter-basiertes Sensorsystem auf Basis einer Vibronik- und Ultraschalltechnologie entwickelt, das erstmals direkt im Tank betrieben werden kann und vom Brauer leicht zu reinigen ist (Abb. 1). Das Ergebnis der Entwicklung ist ein Inline-Messsystem mit größtmöglicher Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit der Messwerte für die Prozesssteuerung im Vergleich zu den am Markt verfügbaren Systemen.

Multiparametersensorik: Kombination der Vibronik- und Ultraschalltechnologie

Um die oben genannten Probleme zu lösen, wurde ein neues Gerät entwickelt, das Multisensortechnologien umfasst. Der Sensor sendet die gemessenen Daten direkt in die Cloud und benötigt lediglich eine Stromversorgung. Er basiert auf dem Design eines Stimmgabel-Grenzschafters, der seit vielen Jahrzehnten erfolgreich in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie eingesetzt wird. Eine Dichte- und Viskositätsmessung wurde mit einer Ultraschall-Laufzeitmessung und zwei genauen Temperaturmessungen innerhalb des kompakten Edelstahl-Sensorelements erweitert.

Das Sensorelement selbst wurde konstruktiv verbessert, um den Einfluss von Gasblasenbildung und Ablagerungen an der Sensoroberfläche zu verringern. Dieser Konstruktionsansatz war ein Weg, viele der Kundenprobleme zu beseitigen und eine stabile und zuverlässige Messung der Temperatur, Dichte und Schallgeschwindigkeit zu gewährleisten. Der Brauer kann den Sensor direkt im Gärtank einsetzen, entweder von der Seite oder von oben - je nach den Gegebenheiten seiner Anlage. Auf diese Weise erhält er eine kontinuierliche, langzeitstabile und genaue Messung, ohne dass er Proben nehmen muss. Zusätzlich unterstützt der Einsatz des neu entwickelten Sensors die Messung am Ort des Geschehens im Tank. Er hat nicht den Nachteil, dass er die Flüssigkeit am Boden des Tanks beproben

muss, wohin Hefe und andere Bestandteile absinken könnten.

Da der neu entwickelte Sensor die Temperatur, Dichte und Schallgeschwindigkeit in einem gleichen und kleinen Volumen direkt erfasst, ist es möglich, Konzentrationen von zwei Komponenten in einer Flüssigkeit, wie Bier, genau zu bestimmen und damit weitere Sensoren überflüssig zu machen. Die kontinuierliche Übertragung der Messdaten direkt in die Cloud bietet vielfältige Möglichkeiten, die Messdaten auch kundenspezifisch zu verarbeiten. Es wurden Algorithmenblöcke auf Basis der Stöchiometrie entwickelt und durch mehrere empirische Studien und Analysen verschiedener Biere verifiziert. Diese Algorithmenblöcke können einzeln verwendet, oder miteinander in Beziehung gesetzt werden, um die gewünschten Prozessgrößen über die Cloud-Oberfläche an den Brauer auszugeben.

Zudem ist es möglich, weitere Erkenntnisse, wie die Vergärungskinetik, über die Vorgänge im Prozess zu gewinnen. Zum Beispiel die Meldung von abnormalem Hefeverhalten durch Vergleich mit historischen Gärungen und der hochauflösenden Viskositätsmessung. Oder der Beginn und das voraussichtliche Ende einer Gärung sowie die Differenz zu benutzerdefinierten Alarmschwellen.

Bisherige Antriebstechnologie vibronischer Sensoren

Der Vorteil der Dichtemessung mittels vibronischer Sensoren von Endress+Hauser SE+Co. KG ist die einfache Inbetriebnahme, die Möglichkeit mit stationären Medien zu arbeiten, aber vor allem die leichte Reinigung. Außerdem lassen sich solche Sensoren sehr einfach mit verschiedenen Beschichtungen versehen, so dass sie auch in aggressiven Medien eingesetzt werden können. Ein Nachteil bestehender vibronischer Sensoren, auf der Basis von Schwinggabel-Dichtemesssystemen, ist die für Brauprozesse unzureichende Dichtegenauigkeit von bis zu $\Delta\rho = \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$ [4]. Bestehende Inline-Sensorsysteme zur Messung der Dichte auf der Basis von Biegeschwingern schaffen im Vergleich dazu eine Genauigkeit von bis zu $\Delta\rho = 0.00005 \text{ g/cm}^3$ [1].

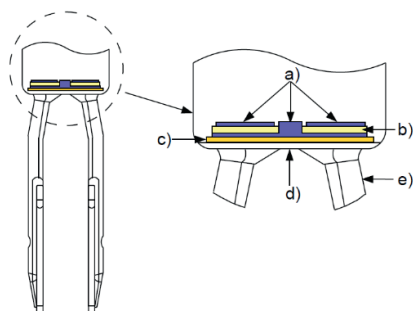


Abb. 2: Aufbau eines klassischen vibronischen Sensors.
a) Elektroden, b) piezoelektrisches Element, c) Isolierscheibe, d) Membran, e) Schwinggabel

Um in den Bereich der Genauigkeiten von Biegeschwingern zu gelangen, musste ein völlig neues Konzept für einen schwinggabelbasierten Sensor erarbeitet werden, der

zusätzlich die Ultraschallmesstechnik sowie die Temperaturmessung in einem Gerät vereint. Um dies zu realisieren, wurde das Antriebskonzept neu konzipiert. Die derzeit auf dem Markt befindlichen vibronischen Sensoren besitzen eine relativ flexible Membran (Abb. 2). Dabei wird ein piezoelektrisches Element zur Anregung und zum Empfang der Signale kraftschlüssig auf eine Membran aufgebracht. Über diese Membran können die auf ihr angeordneten Schwinggabel-Paddel zu resonanten Schwingungen angeregt werden. Problematisch bei solchen Realisierungsformen ist, dass auf dieser Membran keine zusätzlichen Sensoren angebracht werden können, da das Vibrationssystem sonst erheblich an Effizienz und Genauigkeit verlieren würde. Damit ist die für diese Anwendung notwendige Multiparameterfähigkeit vibronischer Sensoren nur schwer zu realisieren.

Neuentwickeltes Antriebskonzept vibronischer Sensoren

Im Folgenden wird ein neues Antriebskonzept vorgestellt, welches die zuvor genannten Nachteile beseitigt [5]. Dazu wurden die piezoelektrischen Elemente direkt in den Fußbereich der Gabelpaddel integriert, was eine flexible Membran überflüssig macht (hellblaue Elemente in Abb. 3).

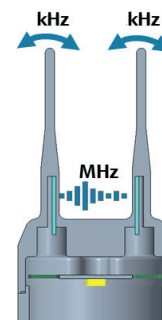


Abb. 3: Gleichzeitiger Antrieb des mechanischen Resonators (niedrige Frequenz) und des Ultraschallsensors (hohe Frequenz) mit denselben piezoelektrischen Elementen

Die neue Antriebstechnik ermöglicht die simultane Messung der Schallgeschwindigkeit, indem die piezoelektrischen Elemente, zusätzlich zur Anregung des niederfrequenten mechanischen Resonators (im kHz-Bereich), kurze akustische Impulse (im MHz-Bereich) zwischen den Paddeln senden und empfangen (Abb. 3).

Der große Vorteil dieses Sensorkonzepts ist, dass nur ein aktives Element, sowohl für die vibronische, als auch für die laufzeitbasierende Messung, verwendet wird. Sollte das piezoelektrische Element beschädigt sein, fallen beide Messverfahren simultan aus. Damit ist ausgeschlossen, dass ausschließlich eine Messung ausfällt und unwissentlich das gesamte Messergebnis des Multiparameter-Gerätes verfälscht wird. Darüber hinaus kann die Funktionsfähigkeit der piezoelektrischen Elemente durch die Überwachung der piezoelektrischen Kapazität kontinuierlich überwacht werden.

Das neue Antriebskonzept, basierend auf einem massiven, topfförmigen Boden anstelle einer Membran, ermöglicht zudem die Integration eines Temperatursensors direkt im

Volumen, wo die Dichte- und Schallgeschwindigkeit der Prozessflüssigkeit gemessen wird. Damit kann die Temperaturkompensation der gemessenen Größen hochpräzise durchgeführt werden (Abb. 4).

Um die geforderten Genauigkeiten der beiden Messverfahren - Vibronik und Ultraschall - zu erreichen, sind im Sensorelement zwei Temperatursensoren in unterschiedlicher Höhe angeordnet [6]. Einer zur Bestimmung der Flüssigkeitstemperatur an der Oberseite des zylindrischen Elements, ein weiterer auf der Höhe der Ultraschallmessung (Abb. 4).

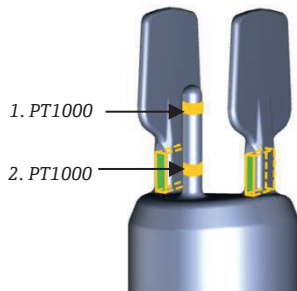


Abb. 4: Platzierung der beiden PT1000 Temperaturfühler

Dadurch werden auftretende Temperaturgradienten wirksam kompensiert und gleichzeitig die temperaturabhängigen Steifigkeitsänderungen im unteren Bereich der Paddel des mechanischen Resonators korrigiert. Als Ergebnis können Genauigkeiten von $\Delta\rho = \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$ und $\Delta v = \pm 0.2 \text{ m/s}$ erreicht werden.

Über die Kapazitätsmessung der piezoelektrischen Elemente können wiederum die beiden Temperatursensoren überwacht werden, da die Kapazität des piezoelektrischen Antriebselements stark temperaturabhängig ist [7]. Damit ist ausgeschlossen, dass, wenn das Sensorsystem Werte liefert, diese durch den Ausfall eines Messprinzips verfälscht werden. Des Weiteren kann die Alterung der piezoelektrischen Elemente erkannt werden. Diese physikalischen Phänomene können zur vorausschauenden Wartung oder zur Überwachung des Gesundheitszustandes des Gerätes genutzt werden. Darüber hinaus lässt sich das Sensorsystem sehr leicht reinigen und stellt ein echtes In-line-Sensorsystem für die Überwachung von Gärprozessen dar, das auf der Kombination von Dichte- und Ultraschallmesstechnik basiert. Ein häufiges Problem bei Sensoren, die in gashaltige Flüssigkeiten, wie z.B. Bier, eingetaucht werden, ist die Bildung von Gasblasen auf der Sensoroberfläche. Eine interessante Eigenschaft, die sich aus der neu entwickelten Antriebstechnik ergibt, ist die Möglichkeit, die Oberfläche, auf der die beiden Paddel des mechanischen Sensors montiert sind, gekrümmt zu gestalten [8], was bei einer Konstruktion als schwingende Membran praktisch nicht möglich ist. Dadurch werden Gasblasen, die sich auf einer ebenen Fläche ansammeln könnten, wenn der Multisensor von oben im Tank installiert ist, durch die gewölbte Fläche nach außen getrieben. Damit ist die Funktionsfähigkeit unabhängig von der Anordnung des Sensorsystems im Tank gewährleistet. Durch seine kompakte Größe, seine verschiedenen Rohrverlängerungen und Prozessan-

schlüsse kann der Multisensor auch an unterschiedliche Tanksysteme angepasst werden. So haben die Brauer die Möglichkeit, das Sensorsystem auch nachträglich in ihre Tanks zu integrieren.

Einfluss der Messgenauigkeit auf die Berechnung der Bierparameter

Betrachtung des Ethanolgehaltfehlers in Wasser

Der Ethanolgehaltfehler ΔC_{Eth} in wässrigen Ethanolösungen in Abhängigkeit der Dichte ρ_{20} bei 20 °C kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{dC_{\text{Eth}}}{d\rho_{20}} = 12769.798 \cdot \rho_{20} - 13401.11$$

Die Abweichung beträgt, im Bereich $\rho_{20} = 0,998 - 0,987 \text{ g/cm}^3$ bei einer Messgenauigkeit von $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$, $\pm 0,08 \text{ Vol. \%}$.

Der Einfluss der Temperatur T auf die Lösungsdichte $\rho(T)$ wurde in einem Bier mit 7.9 Gew. % Ethanol in einem Temperaturbereich von 0 – 30 °C bestimmt:

$$\frac{d\rho(T)}{dT} = -1.021 \cdot 10^{-5} \cdot T - 3.37 \cdot 10^{-5}$$

Für eine Messung mit einer Temperaturgenauigkeit von $\pm 0,10^\circ\text{C}$ beträgt die Abweichung $\Delta\rho(T) = \pm 0.00003 \text{ g/cm}^3$. Es entspricht einer Konzentrationsabweichung von $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm 0.02 \text{ Vol. \% Ethanol}$.

Die Gesamtabweichung des Ethanolgehalts aufgrund eines Dichtemessfehlers von $\Delta\rho = \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$ und einem Temperaturfehler von $\Delta T = \pm 0.10^\circ\text{C}$ beträgt somit $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm(0.08 + 0.02) = \pm 0.10 \text{ Vol. \%}$.

Der Ethanolgehaltfehler ΔC_{Eth} in wässrigen Ethanolösungen in Abhängigkeit der inkrementellen Schallgeschwindigkeit Δv kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{dC_{\text{Eth}}}{d(\Delta v)} = 4.5242 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta v + 1.5618 \cdot 10^{-1}$$

Mit der inkrementellen Schallgeschwindigkeit $\Delta v = v - v_{\text{H}_2\text{O}}$ in m/s; und der Schallgeschwindigkeit im Wasser $v_{\text{H}_2\text{O}}$ in m/s.

Mit einer Messgenauigkeit von $\Delta v = \pm 0.2 \text{ m/s}$ in einem Konzentrationsbereich des Ethanolgehalts von $C_{\text{Eth}} = 0 - 15 \text{ Vol. \%}$ beträgt der Konzentrationsfehler $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm 0.03 \text{ Vol. \%}$.

Der Einfluss der Temperatur T auf die inkrementelle Schallgeschwindigkeit Δv wurde in einem Konzentrationsbereich von $C_{\text{Eth}} = 0 - 8 \text{ Gew. \%}$ und einem Temperaturbereich von $T = 0 - 30^\circ\text{C}$ bestimmt.

Im Extremfall, mit $C_{\text{Eth}} = 8 \text{ Gew. \%}$, gilt:

$$\frac{d(\Delta v)}{dT} = 0.0306 \cdot T - 2.1403$$

Für eine Messung mit einer Temperaturgenauigkeit von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt die maximale Abweichung der Schallgeschwindigkeit $\Delta v = \pm 0.2$ m/s. Dies entspricht einer Konzentrationsabweichung im Ethanolgehalt von $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm 0.03$ Vol. %.

Die Gesamtabweichung des Ethanolgehalts aufgrund eines Schallgeschwindigkeitsmessfehlers von $\Delta v = \pm 0.2$ m/s und einem Temperaturfehler von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm(0.03 + 0.03) = \pm 0.06$ Vol. %.

Bei Betrachtung der gesamten auftretenden Fehler des Ethanolgehalts nach Dichte und Schallgeschwindigkeit, für wässrige Lösungen von Ethanol und Extrakt, ergeben sich folgende Zusammenhänge:

Aufgrund einer Temperaturerhöhung steigt die Schallgeschwindigkeit v , wobei die inkrementelle Schallgeschwindigkeit Δv und die Dichte ρ sinken. Eine Verringerung von Δv bedeutet eine Senkung des Ethanolgehalts C_{Eth} , wobei eine Verringerung der Dichte ρ eine Steigerung des Ethanolgehalts C_{Eth} bedeutet. Da die Temperaturschwankungen gleichzeitig beide Messparameter beeinflussen, werden geringe Temperaturfehler kompensiert. Dadurch ergibt sich ein Gesamtfehler $\Delta C_{\text{Eth,ges}}$ des Ethanolgehalts in Abhängigkeit von Dichte-, Schallgeschwindigkeits- und Temperaturfehlern von:

$$\Delta C_{\text{Eth,ges}} = \pm(0.08 + 0.03 + 0.03 - 0.02) = \pm 0.12 \text{ Vol}\%$$

Betrachtung des Extraktgehaltfehlers in Wasser

Die Änderung des Extraktgehalts in wässrigen Saccharoselösungen aufgrund eines Messfehlers der Dichte kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\frac{dC_{\text{Ext}}}{d\rho_{20}} = -403.468 \cdot \rho_{20} + 661.193$$

mit dem Stoffgehalt C_{Ext} in Gew. % (Stoffmasse/Lösungsmasse in %).

Im Bereich ρ_{20} von $0.9982 - 1.099$ g/cm³ und einer Messgenauigkeit von ± 0.0001 g/cm³ beträgt die Abweichung ± 0.03 Gew. %.

Der Temperatureinfluss auf die Lösungsdichte wurde mit einem Maximalextraktgehalt von 19 °P in einem Temperaturbereich von $T = 0 - 30$ °C bestimmt:

$$\frac{d\rho(T)}{dT} = -7.542 \cdot 10^{-6} \cdot T - 1.578 \cdot 10^{-4}$$

Für eine Messung mit einer Temperaturgenauigkeit von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt die Abweichung im Extremfall $\Delta \rho = \pm 0.00004$ g/cm³. Es entspricht einer Konzentrationsabweichung des Extraktgehalts von $\Delta C_{\text{Ext}} = \pm 0.01$ Gew. %.

Die Gesamtabweichung des Extraktgehalts aufgrund eines Dichtemessfehlers von $\Delta \rho = \pm 0.0001$ g/cm³ und eines Temperaturfehlers von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt $\Delta C_{\text{Ext}} = \pm(0.03 + 0.01) = \pm 0.04$ Gew. %.

Die Änderung des Extraktgehalts ΔC_{Ext} in wässrigen Lösungen aufgrund eines Messfehlers der Schallgeschwindigkeit, ergibt sich zu:

$$\frac{dC_{\text{Ext}}}{d(\Delta v)} = -1.39114 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta v + 3.0708 \cdot 10^{-1}$$

Mit einer Messgenauigkeit der Schallgeschwindigkeit von $\Delta v = \pm 0.2$ m/s in einem Konzentrationsbereich von $C_{\text{Ext}} = 0 - 20$ °P beträgt der Konzentrationsfehler des Extraktgehalts $\Delta C_{\text{Ext}} = \pm 0.06$ Gew. %.

Der Einfluss der Temperatur T auf die Schallgeschwindigkeitsmessung wurde in einem Konzentrationsbereich von $C_{\text{Ext}} = 0 - 19$ °P und einem Temperaturbereich von $T = 0 - 30$ °C bestimmt. Im Extremfall bei 19 °P gilt:

$$\frac{d(\Delta v)}{dT} = 8.04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8.492 \cdot 10^{-1}$$

Für eine Messung mit einer Temperaturgenauigkeit von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt die maximale Abweichung der Schallgeschwindigkeit $\Delta v = \pm 0.08$ m/s. Es entspricht einer Konzentrationsabweichung von $\Delta C_{\text{Ext}} = \pm 0.02$ Gew. %.

Die Gesamtabweichung des Extraktgehalts aufgrund eines Messfehlers der Schallgeschwindigkeit von $\Delta v = \pm 0.2$ m/s und eines Temperaturfehlers von $\Delta T = \pm 0.10$ °C beträgt $\Delta C_{\text{Ext}} = \pm(0.06 + 0.02) = \pm 0.08$ Vol. %.

Der gesamte Fehler $\Delta C_{\text{Ext,ges}}$ des Extraktgehalts nach Dichte und Schallgeschwindigkeit für wässrige Lösungen von Ethanol und Extrakt ergibt sich aus der Summe der zuvor berechneten Konzentrationsfehler:

$$\Delta C_{\text{Ext,ges}} = \pm(0.04 + 0.08) = \pm 0.12 \text{ Gew.}\%$$

Einfluss der Proteine und Aminosäuren auf die Messgenauigkeit

Proteine und Aminosäuren beeinflussen überwiegend die Schallgeschwindigkeit in der Extraktlösung. Durch Ersetzen von beispielsweise 0.25 Gew. % Dextrine durch L-Prolin bleibt die Dichte nahezu unverändert, obwohl die Schallgeschwindigkeit um $v \approx 0.8$ m/s steigt.

Dadurch verschlechtern sich im Extremfall die erreichbaren Genauigkeiten auf:

$$\begin{aligned} \Delta C_{\text{Eth,ges}} &= \pm 0.25 \text{ Vol.}\% \\ \Delta C_{\text{Ext,ges}} &= \pm 0.35 \text{ Gew.}\% \end{aligned}$$

Fehlergrenzen des Berechnungsverfahrens

Die Algorithmen berechnen die Konzentrationen des Ethanolgehalts C_{Eth} und Extraktgehalts C_{Ext} aus der Dichtemessung, mit einer Messgenauigkeit von $\Delta \rho = \pm 0.0001$ g/cm³, und einer Schallgeschwindigkeitsmessung, mit einer Messgenauigkeit von $\Delta v = \pm 0.2$ m/s, in einem Temperaturbereich von $T = 0 - 30$ °C, mit einer Messgenauigkeit von $\Delta T = \pm 0.10$ °C, mit folgenden Genauigkeiten:

Typ-Werte (Standardbier):

$$\Delta C_{\text{Eth,ges}} = \pm 0.12 \text{ Vol. \%}$$

$$\Delta C_{\text{Ext,ges}} = \pm 0.12 \text{ Gew. \%}$$

Extrem-Werte (Bier mit stark abweichendem Proteingehalt im Extrakt):

$$\Delta C_{\text{Eth,ges}} = \pm 0.25 \text{ Vol. \%}$$

$$\Delta C_{\text{Ext,ges}} = \pm 0.35 \text{ Gew. \%}$$

Einfluss der Probenvorbereitung auf die Messergebnisse



Abb. 5: Typische Filtration nach MEBAK

Vor einer Bieranalyse mit einem Laboranalysegerät (Biegeschwinger von Anton Paar oder Mettler Toledo) oder mit einem kombinierten Dichte- und IR-Messgerät (Anton Paar Alcolyzer) muss die Probe vorab filtriert und entgast werden. Hier verwenden Brauereien üblicherweise die klassische MEBAK-Methode mittels konischem Trichter und Filterpapier. Um ein Abdampfen des Ethanol zu reduzieren, sollte der Filter mit einem Deckel abgedeckt werden. Das Probevolumen beträgt ca. 250 ml, die Flüssigkeit wird zweimal mit einem Filter filtriert (Abb. 5). Danach wird das Filtrat in einer Flasche mit einem Gummistopfen mehrmals kräftig geschüttelt, um die Probe zu entgasen. Eine Filtration dauert min. 30 Minuten und kann je nach Hefeanteil auch länger dauern. In dieser Zeit kann eine Probe teilweise Ethanol und Wasser verlieren. Für einen Vergleich wurden spezielle PVDF Einwegfilter mit $0.45 \mu\text{m}$ zur Filtration verwendet. Die Filtration dauert mit diesen Filtern nur wenige Minuten, wodurch Stoffverluste durch ein Abdampfen vollständig ausgeschlossen werden können. Im Rahmen der Untersuchung wurden zwei Bierproben nach verschiedenen Verfahren getestet. Einmal mit einem Flaschenbier, welches folgend als Bier a) benannt wird und einem noch nicht fertig gegärtem Bier während der Vergärung, welches im Folgenden mit Bier b) gekennzeichnet wird. Jede Probe wurde nach der Optimierten-Methode und der MEBAK-Methode vorbereitet. Anschließend wurde die Dichte ρ_{20} und die Schallgeschwindigkeit v_{20} bei 20°C gemessen und die Proben zusätzlich analytisch untersucht (Tab. 1 und Tab. 2).

Tab. 1: Dichte und Schallgeschwindigkeit von Fertigbier nach unterschiedlicher Probenvorbereitung

Bier a)	Optimiert	MEBAK	$ \Delta $
ρ_{20} (g/cm ³)	1.0087	1.0087	0.0000
v_{20} (m/s)	1531.8	1530.5	1.3

Tab. 2: Dichte und Schallgeschwindigkeit von nicht fertig vergorenem Bier nach unterschiedlicher Probenvorbereitung

Bier b)	Optimiert	MEBAK	$ \Delta $
ρ_{20} (g/cm ³)	1.0037	1.0038	0,0001
v_{20} (m/s)	1521.5	1520.1	1.4

In beiden Bierproben, welche nach der MEBAK-Methode vorbereitet wurden, bleibt die Dichte mit einer Genauigkeit von $\Delta\rho = \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$ unverändert, die Schallgeschwindigkeit sinkt jedoch um $\Delta v \approx 1.3 \pm 0.4 \text{ m/s}$. Dies kann durch ein Abdampfen des Ethanol während der Filtration erklärt werden.

Tab. 3: Fertigbier analysiert nach unterschiedlicher Probenvorbereitung

Bier a)	Optimiert	MEBAK	$ \Delta $
$C_{\text{Ext},120}$ (Gew. %)	4.25	4.2	0.05
C_{Eth} (Gew. %)	4.14	4.01	0.13
C_{Eth} (Vol. %)	5.29	5.12	0.15
C_{Stw} (Gew. %)	12.69	12.39	0.30

Tab. 4: Nicht fertig vergorenes Bier analysiert nach unterschiedlicher Probenvorbereitung

Bier b)	Optimiert	MEBAK	$ \Delta $
$C_{\text{Ext},120}$ (Gew. %)	2.84	2.80	0.04
C_{Eth} (Gew. %)	3.57	3.41	0.16
C_{Eth} (Vol. %)	4.54	4.34	0.20
C_{Stw} (Gew. %)	10.16	9.83	0.33

Während der Extraktgehalt nach der Filtrierung mittels der beiden herangezogenen Methoden nahezu konstant bleibt, sinkt der Ethanolgehalt nach der MEBAK-Methode um $\Delta C_{\text{Eth}} \approx 0.13 - 0.16 \text{ Gew. \%}$ (siehe Tab. 3 und Tab. 4). Diese Werte korrelieren mit der Veränderung der Schallgeschwindigkeit von $\Delta v = 0.8 \text{ m/s}$ pro $\Delta C_{\text{Eth}} = 0.1 \text{ Gew. \%}$ Ethanolgehalt im Bier (typisches Verhalten in einem Bier mit $C_{\text{Eth}} < 7 \text{ Vol. \%}$ Ethanolgehalt).

Fazit

Die Abdampfungsverluste bei der MEBAK-Methode haben keinen Einfluss auf die Bierdichte (in einem Genauigkeitsbereich von $\Delta\rho = \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$).

Ein Verlust an Ethanolgehalt durch die MEBAK-Methode im Bereich von $\Delta C_{\text{Eth}} = 0.10 - 0.20 \text{ Gew. \%}$ (Vol. %) kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Daraus wird ersichtlich, dass eine analytische Messung der Ethanolkonzentration, mittels eines Labormessgerätes, nach der Standard-Probenvorbereitung nach MEBAK, einen bis zu $\Delta C_{\text{Eth}} = 0.20 \text{ Vol. \%}$ geringeren Wert ergeben kann in Bezug auf die tatsächliche Konzentration im Prozess.

Ergebnisse

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse einer realen Vergärung einer Stammwürze in einem Gärtank dargestellt. Dafür wurde der QWX43 von oben in den Gärtank integriert. Für die Messung wurden 200 l Stammwürze mit einer obergärigen Würze und einer Hauptgärtemperatur

von $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ vergoren. Der relative Spundungsdruck betrug dabei $P = 1,0\text{ bar}$ (von Beginn der Hauptgärung). Zum Zeitpunkt der Probenahme wurden die Messwerte des QWX43 notiert. Die jeweilige Probe wurde anschließend zeitnah für die Labormessung mittels der MEBAK-Methode (B-420.00.000) vorbereitet. Dazu wurde die Probe geschüttelt (entgast) und anschließend über einen Faltenfilter filtriert. Als Kontrollmessgerät diente der Alcozyler DMATM 5000M der Firma Anton Paar (im weiteren Alcozyler genannt).

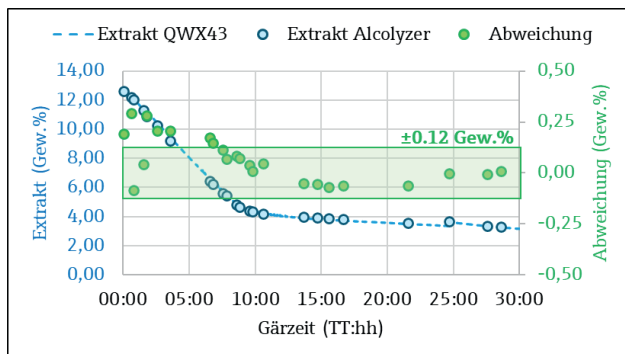


Abb. 6: Ergebnisse der Extraktauswertung mit dem QWX43

In Abb. 6 sind die Ergebnisse der Extraktauswertung mittels des QWX43 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass gerade am Anfang der Gärung, zum Zeitpunkt der höchsten Gäraktivität, die Abweichungen zwischen dem QWX43 und dem Alcozyler (grüne Punkte) deutlich größer ausfallen als gegen Ende der Gärphase. Dies erschließt sich daraus, dass die Probe während der Probenvorbereitung (Dauer $\geq 30\text{ min}$) weiter vergoren wird und somit die Messergebnisse verfälscht. Dies ist gegen Ende der Gärung immer weniger der Fall. In allen Abbildungen ist zudem der theoretisch mögliche Genauigkeitsbereich der Extrakt- und Ethanolauswertung des QWX43 ($\Delta C_{\text{Ext,ges}} = \pm 0,12\text{ Gew.}\%$ und $\Delta C_{\text{Eth,ges}} = \pm 0,12\text{ Vol.}\%$) in grün markiert, welche durch Messfehler der Dichte, Schallgeschwindigkeit und Temperatur im Prozess entstehen können. Es zeigt sich, dass der QWX43 sehr gute Ergebnisse in der Extraktauswertung zeigt.

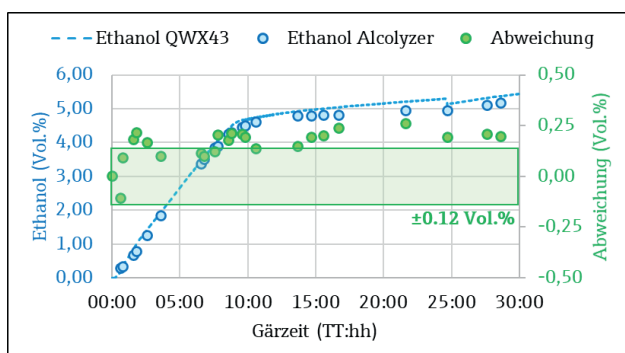


Abb. 7: Ergebnisse der Ethanolauswertung mit dem QWX43

In Abb. 7 sind die Ergebnisse der Ethanolauswertung dargestellt. Hier wird ersichtlich, dass der Ethanolgehalt durch Abdampfung während der MEBAK-Probenvorbereitung um $\Delta C_{\text{Eth}} \approx 0,20\text{ Vol.}\%$ gegenüber den mittels dem QWX43 direkt im Tank ausgewerteten Werten sinkt, wodurch eine

Abweichung zwischen den Werten direkt im Tank und den Werten der mittels des Alcozylers analysierten Proben entsteht. Dieser Fehler kann vorab berücksichtigt werden, sofern eine Probenvorbereitung nach MEBAK verwendet wird. Die korrigierten Werte sind in Abb. 8 dargestellt.

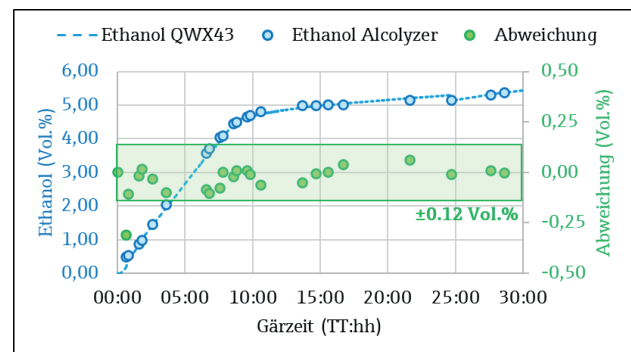


Abb. 8: Ergebnisse der Ethanolauswertung mit dem QWX43 (Fehler durch MEBAK-Probenvorbereitung korrigiert)

Hier ist wieder zu erkennen, dass gerade im Anfangsstadium, dem Zeitpunkt der maximalen Gäraktivität, wie schon zuvor beschrieben, etwas größere Abweichungen entstehen können. Die Abweichungen liegen jedoch größtenteils im theoretisch möglichen Bereich von $\Delta C_{\text{Eth}} = \pm 0,12\text{ Vol.}\%$.

Literatur

- [1] ANTON PAAR GMBH: *Beer Monitor 5500/5600*, <https://www.anton-paar.com/de-de/produkte/de-tails/bier-monitor-55005600/>, (accessed 28 October 2022)
- [2] CENTEC: *BEER MONITOR*, <https://www.centec.de/sensors/brewery/beer-monitor/>, (accessed 28 October 2022)
- [3] FORTIN, T. J.; LAESECKE, A.; FREUND, M.; OUTCALT, S.: Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 57. Jg., S. 276-285
- [4] EMERSON ELECTRIC COMPANY: *Micro Motion Schwinggabel Dichtemesssystem FDM*, <https://www.emerson.com/de-de/catalog/automation-solutions-de-de/measurement-instrumentation-de-de/density-viscosity-de-de/micro-motion-sku-fdm-de-de>, (accessed 28 October 2022)
- [5] LOPATIN, S.; SCHLEIFERBÖCK, J.; BRENGARTNER, T.: *Vibronischer Multisensor*. Patentmeldung, 07. 5 2020. DE102018127526A1
- [6] SCHLEIFERBÖCK, J.; BRENGARTNER, T.; LOPATIN, S.; SPRINGMANN, T.; KUHNEN, R.: *Vibronischer Multisensor*. Patentmeldung, 17. 12 2020. DE102019116150A1
- [7] GIRARDEY, R.; SAUTERMEISTER, M.; BRENGARTNER, T.: *Phasenregleinheit für vibronischen Sensor*. Patentmeldung, 02. 2 2017. DE102015112421A1
- [8] SCHLEIFERBÖCK, J.; BRENGARTNER, T.; LOPATIN, S.; ROSENHEIM, J.: *Vibronischer Sensor mit reduzierter Anfälligkeit für Gasblasenbildung*. Patentmeldung, 19. 8 2021. DE102020104065A1

Richtungsaufgelöste Messung von Beschleunigungen mit Sensorpartikeln in industriellen Prozessbehältern

Lukas Buntkiel¹, Sebastian Reinecke¹, Uwe Hampel^{1, 2}

¹Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Dresden, Deutschland

²Institut für Energietechnik, TU Dresden, Dresden, Deutschland

Kontakt: l.buntkiel@hzdr.de

Einleitung

Prozesse wie sie in großen Behältern, etwa in Biogasfermentern, Bioreaktoren oder Belebtschlammbecken ablaufen, haben ein hohes Optimierungspotenzial hinsichtlich der Energieeffizienz der Vermischung. Schlechtes Mischen im Behälter führt zu Totzonen und einer ineffizienten Nutzung der eingebrachten Energie. Messungen in diesen Behältern sind aufgrund des opaken Fluids und der Größe und Beschaffenheit der Behälter mit konventioneller Messtechnik nur an lokalen Messstellen möglich. Um orts aufgelöst Prozessparameter und die Strömung zu messen, wurde am HZDR das Konzept instrumentierter, strömungsfolgender Sensorpartikel entwickelt [1]. Strömungsfolgende Sensoren werden derzeit von einigen Gruppen weltweit entwickelt [2]. Ausgestattet sind sie mit mindestens einem Druck- und einem Temperatursensor. Auswerteschwerpunkt ist die vertikale Position (Tauchtiefe) im Behälter basierend auf einer Messung des hydrostatischen Drucks. Analysiert werden typischerweise vertikale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, vertikale Geschwindigkeitsprofile, Zirkulationszeiten, aus denen ein Zusammenhang mit der globalen Mischzeit des Reaktors hergestellt wird, sowie ein automatisiertes Einteilen des Behälters in vertikale Mischbereiche als neueste Analysemethode [3]. Um das Strömungsprofil zu vermessen und zielgerichtet, z. B. durch bauliche Veränderungen am Behälter oder reduzierte Rührerdrehzahlen bei Mischvorgängen, zu optimieren, müssen die im System auftretenden Beschleunigungen und deren Richtung bekannt sein.

Der vom HZDR entwickelte Sensorpartikel enthält zusätzlich zum Drucksensor eine inertielle Messeinheit bestehend aus einem Beschleunigungssensor und einem Gyroskop, sowie einem Magnetometer. Diese Sensoren bilden ein sogenanntes *Attitude Heading Reference System* (AHRS), mit dem die Orientierung und Beschleunigung des Sensorpartikels drifffrei bestimmt werden kann [4]. In Kombination mit dem Drucksensor kann zusätzlich noch die vertikale Position der auftretenden Beschleunigungen analysiert werden. Ergebnisse aus der Analyse von Versuchen in einem Laborbehälter werden nachfolgend vorgestellt.

Der Sensorpartikel

Der am HZDR entwickelte Sensorpartikel ist kugelförmig und hat einen Außendurchmesser von 40 mm und wiegt ca. $32,5 \cdot 10^{-3}$ kg. Er besteht aus zwei Halbschalen, die über einen O-Ring gedichtet sind und über eine Schraubverbindung zusammengehalten werden (siehe Abb.1). Diese ermöglicht es außerdem, das Volumen des Sensorpartikels zu ändern, indem die Halbschalen zueinander verdreht

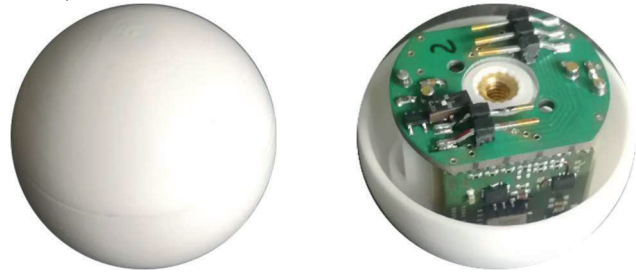


Abb. 1: Sensorpartikel (links) und geöffnete Gehäusekapsel (rechts).

und damit axial zueinander verschoben werden. Durch Verändern des Volumens ändert sich auch die Dichte über $\rho_{SF} = \frac{m}{V}$, die für ein optimales Strömungsverhalten möglichst identisch mit der Dichte ρ_{fluid} sein sollte. Der Ursprung des Koordinatensystem K^{SP} ist im Volumenschwerpunkt des vollständig geschlossenen Gehäuses aufgehängt.

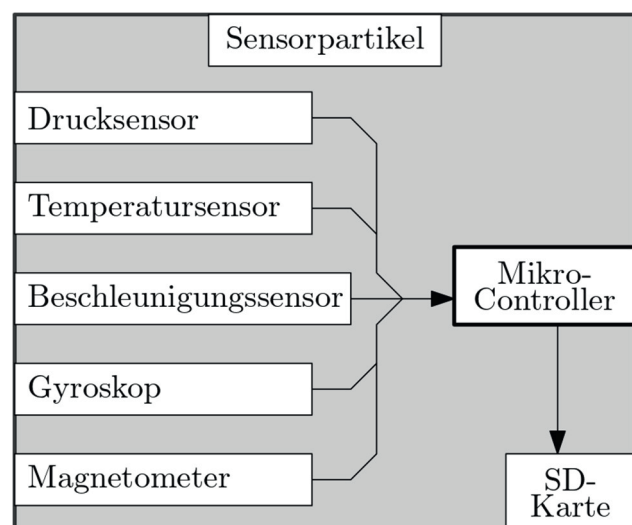


Abb. 2: Blockdiagramm der Komponenten im Sensorpartikel. Beschleunigungssensor und Gyroskop sind MEMS-Sensoren.

Das Blockdiagramm der Elektronikkomponenten ist in Abb. 2 dargestellt. Der Beschleunigungssensor, das Gyroskop und das Magnetometer messen jeweils in alle drei Raumrichtungen. Die von den Sensoren aufgezeichneten Daten werden auf einer SD-Karte gespeichert und nach Abschluss der Messung ausgelesen. Die Abtastraten der Sensorik finden sich in Tab. 1. Die Batterielaufzeit beträgt ca. 2 Stunden.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, dass die Platine mit den Sensoren nicht im Volumen- oder Masseschwerpunkt des Strömungsfolgers montiert ist. Des Weiteren sind die einzelnen Sensoren an unterschiedlichen Orten auf der Platine positioniert. Die Orientierung und der Ursprung der Sensorkoordinatensystem sind bis auf die Montageabweichungen bekannt. Das im allgemeinen angenommene Sensormodell für MEMS-Inertialsensoren

$$\mathbf{y} = \mathbf{S}\mathbf{x} + \mathbf{b} + \mathbf{v}_n \quad (1)$$

$$\dot{\mathbf{b}} = \mathbf{v}_w \quad (2)$$

mit dem wahren Wert \mathbf{y} , der Skalenfaktor- und Misalignmentmatrix \mathbf{S} , dem langsam driftenden Bias \mathbf{b} (z. B. modelliert als Gauß-Markov Prozess) und den beiden Rauschtermen $\mathbf{v}_n \sim \mathcal{N}(\mathbf{0}, \boldsymbol{\eta}_n)$ und $\mathbf{v}_w \sim \mathcal{N}(\mathbf{0}, \boldsymbol{\eta}_w)$. Die Rauschterme $\boldsymbol{\eta}_n$ und $\boldsymbol{\eta}_w$ werden üblicherweise über eine Allanvarianzanalyse bestimmt [5] und als Velocity/Angular Random Walk und Bias Instability bezeichnet. Für den hier eingesetzten Sensorpartikel wurden 3 Stunden statische Daten aufgezeichnet und die in Tab. 2 angegebenen Rauschterme ermittelt. Der Bias \mathbf{b} wird für jeden Messeinsatz individuell durch Mittelwertbildung über ca. 60 Sekunden statische Messung bestimmt. Die Skalenfaktor- und Misalignmentmatrix für den Beschleunigungssensor wurde nach der in [6] vorgeschlagenen Methode ermittelt und beträgt

$$\mathbf{S}_a = \begin{pmatrix} 1,03 & -0,002 & -0,005 \\ 0,002 & 1 & 0,003 \\ 0,005 & -0,003 & 1,011 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Für das Gyroskop wurde sie nicht ermittelt und wird als Einheitsmatrix modelliert, da kein geeignetes Kalibriergerät zur Verfügung stand.

Aus Sicht der Inertialsensoren ist der Strömungsfolger ein beschleunigtes Bezugssystem, das dazu führt, dass der Beschleunigungssensor neben der translatorischen Beschleunigung \mathbf{a}_t auch eine Zentrifugalbeschleunigung

$$\mathbf{a}_{ZF} = \boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) \quad (4)$$

misst, wenn sich der Sensorpartikel um den Masseschwerpunkt dreht. Ändert sich die Winkelgeschwindigkeit der Drehung, addiert sich die sogenannte Eulerbeschleunigung

$$\mathbf{a}_{Euler} = \dot{\boldsymbol{\omega}} \times \mathbf{r} \quad (5)$$

mit der Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}$ gemessen vom Gyroskop, der Winkelbeschleunigung $\dot{\boldsymbol{\omega}}$ und dem Ortsvektor \mathbf{r} zum Volumen- bzw. Masseschwerpunkt

hinzu. Da sich die Winkelgeschwindigkeit in Spitzen bis an den Rand des Messbereichs von 2000 °/s bewegt und starken Schwankungen unterworfen ist, sind diese Termen nicht zu vernachlässigen.

Tab. 1: Abtastraten der internen Sensorik.

Sensor	Abtast rate (Hz)	Tiefpassfilter f_c (Hz)
Drucksensor	50	-
Temperatursensor	50	-
Beschleunigungssensor	500	125
Gyroskop	400	136,6
Magnetometer	100	-

Tab. 2: Rauschparameter der internen Sensorik.

	Angular/Velocity random walk	Bias Instability
Gyro x	18 m°/√s	8,7 °/h
Gyro y	18 m°/√s	9,7 °/h
Gyro z	18 m°/√s	3,8 °/h
Acc x	169 mm/s/√s	1 μm/s ² /h
Acc y	155 mm/s/√s	0,6 μm/s ² /h
Acc z	162 mm/s/√s	0,6 μm/s ² /h

Attitude Heading Reference System

Als *Attitude Heading Reference System* bezeichnet man den Teil eines Navigationssystems, welcher mittels geeigneter Sensorik (z. B. Gyroskopen, Magnetometern oder Sternensuchern) eine Schätzung der Orientierung/Lage des Navigationssystems (Sensorpartikelkoordinatensystem) in Bezug zum Referenzkoordinatensystem (Behälterkoordinatensystem) vornimmt (vgl. Abb. 3).

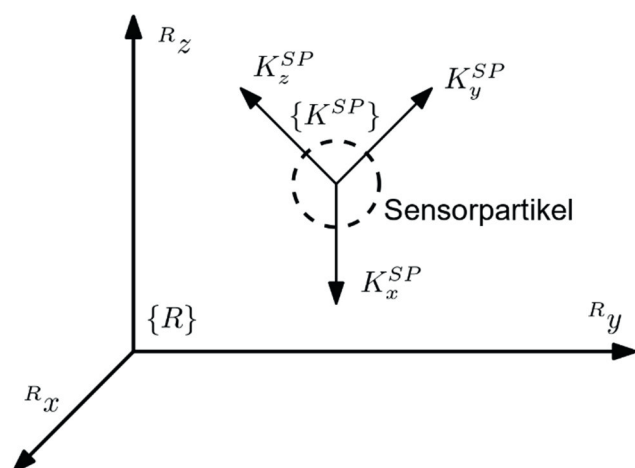


Abb. 3: Sensorpartikelkoordinatensystem und Behälterkoordinatensystem.

Die Lage des Sensorpartikels in Bezug zu den Behälterkoordinaten wird durch eine Rotationsmatrix \mathbf{R}

mit den Eigenschaften $\mathbf{R}\mathbf{R}^T = \mathbf{I}_3$ und $\det(\mathbf{R}) = 1$ beschrieben. Ein beliebiger Vektor \mathbf{v}^R lässt sich mit

$$\mathbf{v}^B = \mathbf{R}_R^B \mathbf{v}^R$$

in Körperkoordinaten darstellen. Die von der Rotationsmatrix beschriebene Lage lässt sich ebenfalls als Einheitsquaternion \mathbf{q} , d.h. $|\mathbf{q}| = 1$, mit

$$\mathbf{q} = q_w + q_x i + q_y j + q_z k = \begin{bmatrix} q_w \\ \mathbf{q}_v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta / 2 \\ e_x \sin \theta / 2 \\ e_y \sin \theta / 2 \\ e_z \sin \theta / 2 \end{bmatrix} \quad (6)$$

parametrisieren, wobei θ der Drehwinkel und \mathbf{e} die normierte Drehachse sind.

Das Fortschreiten der Lage lässt sich über

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{0},5 * \mathbf{q} \otimes \boldsymbol{\omega} \quad (7)$$

beschreiben. Die Winkelgeschwindigkeit oder Drehrate $\boldsymbol{\omega}$ wird nach Gl. 1 und Gl. 2 modelliert. Damit ergibt sich für das Zustandsraummodell des AHRS

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{0},5 * \mathbf{q} \otimes (\boldsymbol{\omega}_m - \boldsymbol{\omega}_b - \boldsymbol{\omega}_n) \quad (8)$$

$$\dot{\boldsymbol{\omega}}_b = \boldsymbol{\omega}_w \quad (9)$$

mit dem Zustandsvektor $\mathbf{x} = [\mathbf{q}, \boldsymbol{\omega}_b]^T$. Zur Lösung von Gl. 8 muss die initiale Lage \mathbf{q}_0 bekannt sein. Der Gyroskopbias $\boldsymbol{\omega}_b$ wird im Allgemeinen am Beginn jeder Messung durch Mittelwertbildung von Messungen in Ruhe bestimmt. Der durch verrauschte Messungen der Winkelgeschwindigkeit verursachte Lagedrift kann durch Sensorfusion über einen Error-State Kalmanfilter eliminiert werden. Dieser schätzt zusätzlich den Gyroskopbias. Der hier genutzte Error-State Kalman-Filter wurde nach [7-11] implementiert. Das Kalman-Filter führt zuerst eine a-priori Schätzung des Zustands auf Basis der Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}_m$ durch. Dieser wird im zweiten Schritt, dem sogenannten Filterupdate, über die Messgleichungen korrigiert (vgl. Abb. 4).

In erdgebundenen Navigationsanwendungen werden im Allgemeinen das Erdmagnetfeld und die Erdbeschleunigung als Richtungsinformationen verarbeitet. Für Messungen des Magnetometers gilt unter der Annahme eines konstanten (lokalen) Magnetfeldes \mathbf{B}_0

$$\mathbf{B}_B = \mathbf{R}\{\mathbf{q}\}\mathbf{B}_0. \quad (10)$$

Das Magnetometer wurde über den ersten Teil des in [12] vorgeschlagenen Algorithmus kalibriert. Dieser schätzt auch das lokale Magnetfeld \mathbf{B}_0 . Ist die Orientierung des Behälters im Erdmagnetfeld nicht bekannt, kann das Sensorpartikelkoordinatensystem zu Beginn der Messung mit dem Behälterkoordinatensystem in Übereinstimmung gebracht werden. Zu beachten ist, dass das Magnetfeld bei Messungen in industriellen Prozessbehältern nicht konstant ist und deshalb nur an ausgewählten Messpunkten zur Korrektur der Lageschätzung genutzt werden kann. Für die Messungen des Beschleunigungssensors gilt

$$\mathbf{a}_m^B = \mathbf{a}_t + \mathbf{a}_{zf}(\boldsymbol{\omega}) + \mathbf{a}_{euler}(\boldsymbol{\omega}) + \mathbf{R}_R^B\{\mathbf{q}\}^T g_0 \mathbf{e}_3. \quad (11)$$

Unter der Annahme, dass außer der Erdbeschleunigung keine weiteren linearen Beschleunigungen gemessen werden, d.h.

$$|\mathbf{a}_m^B - \mathbf{a}_{zf}(\boldsymbol{\omega}) - \mathbf{a}_{euler}(\boldsymbol{\omega})| = g \quad (12)$$

und $\mathbf{a}_t = 0$ gilt

$$\hat{\mathbf{a}}_m = \frac{\mathbf{a}_m^B - \mathbf{a}_{zf}(\boldsymbol{\omega}) + \mathbf{a}_{euler}(\boldsymbol{\omega})}{|\mathbf{a}_m^B - \mathbf{a}_{zf}(\boldsymbol{\omega}) + \mathbf{a}_{euler}(\boldsymbol{\omega})|} = -\mathbf{R}^T \mathbf{e}_3. \quad (13)$$

Um sicherzustellen, dass die Annahmen eingehalten werden, wurden Lagekorrekturen basierend auf Messung der Erdbeschleunigung nur durchgeführt, wenn bei der Betragsbildung ein Nulldurchgang detektiert und die Updatebedingung nach [13] eingehalten wurde. Diese erlaubt das Update nur, wenn sich der Messwert innerhalb der 3-fachen Standardabweichung des Messrauschens des Beschleunigungssensors liegt. In den in [7-11] vorgeschlagenen Kalmanfiltern wird zusätzlich der Beschleunigungssensorbias in das Zustandsraummodell mit aufgenommen. Da der Biasdrift sich für den eingesetzten Sensor bei ca. $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ pro Stunde bewegt und die Messzeit bei ca. 45 Minuten lag, wurde auf die Modellierung verzichtet.

Das Prinzip des hier vorgestellten Algorithmus findet sich in Abb. 4.

Die Beschleunigung in Behälterkoordinaten berechnet sich nach

$$\mathbf{a}_m^R = \mathbf{R}_B^R\{\mathbf{q}\}(\mathbf{a}_t - \mathbf{a}_{zf}(\boldsymbol{\omega}) - \mathbf{a}_{euler}(\boldsymbol{\omega})) - g_0 \mathbf{e}_3 \quad (14)$$

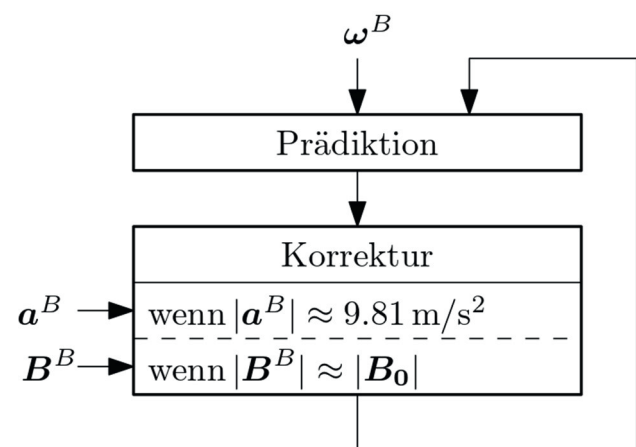


Abb. 4: Prinzip des Kalmanfilters.

Laborbehälter – Aufbau und Strömung

Zur Validierung der Beschleunigungsmessung kam der in [14] beschriebene gerührte Laborbehälter zum Einsatz. Dieser hat die Form eines Hexagons mit einem effektiven Durchmesser von 1,53 m und wurde bis zu einer Füllhöhe von 0,75 m mit Wasser befüllt. Der in der Mitte eingebaute Schrägblattrührer befindet sich ca. 25 cm über dem Boden des Behälters und kann bis zu einer Drehzahl von 92 U/min betrieben werden. In jeder Ecke des Behälters ist ein Stromstörer angebracht, die zu dem in Abb. 5 gezeigten axialen Strömungsprofil führen.

Der Rührer beschleunigt die Strömung Richtung Behälterboden. Dort trifft sie mit hoher Geschwindigkeit auf, wird abgebremst und nach außen umgelenkt. An der Wand des Behälters bewegt sich die Strömung dann deutlich langsamer nach oben, bevor sie sich an der Fluidoberfläche wieder in die Mitte des Behälters bewegt. Betrachtet man nur die axialen Komponenten der Strömung, tritt eine großen Abwärtsbeschleunigung im Bereich des Rührereinzugsbereichs und eine deutlich geringere Aufwärtsbeschleunigung auf. Diese sollte sich auch in den mit dem Sensorpartikel aufgenommenen und mit Gl. 14 ins Behälterkoordinatensystem transformierten Beschleunigungsmessungen zeigen.

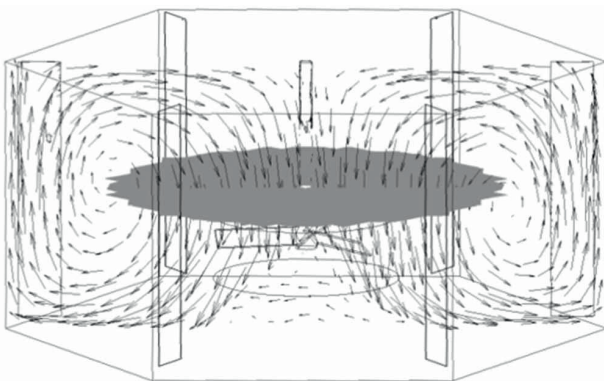


Abb. 5: Strömungsprofil im Laborbehälter

Durchführung der Messung

Vor dem Einsatz des Sensorpartikels muss die Dichte ρ_{Fluid} des Fluids bestimmt werden, da die vertikale Position über den hydrostatischen Druck mit

$$h = H_0 - (p_m - p_0) / \rho_{Fluid} * g \quad (15)$$

berechnet wird. Dabei ist $H_0 = 0,755$ m die Füllhöhe des Behälters, p_0 der Druck an der Fluidoberfläche, p_m der mit dem Drucksensor gemessene Druck, $\rho_{Fluid} = 997,3$ kg/m³ und g die Erdbeschleunigung. Anschließend wird die Dichte des Sensorpartikels so eingestellt, dass er in einer Probe (ca. 1 l) gerade so nach unten zu sinken beginnt. Um den initialen Bias der Inertialsensorik zu bestimmen, wurden über ca. 60 s statische Daten gesammelt und der Sensorpartikel im Anschluss sehr langsam um alle drei Achsen gedreht, damit genug Daten für die Magnetometerkalibrierung zur Verfügung stehen. Als letzter Schritt muss das Sensorpartikelkoordinatensystem mit dem Behälterkoordinatensystem in Übereinstimmung gebracht werden.

Nach Einbringen des Sensorpartikels in den Behälter wurde der Rührer eingeschaltet. Das Strömungsfeld ist nach ca. 10 min stationär. Es wurden zwei Versuche mit einer Rührerdrehzahl von

26,6 U/min und 53,2 U/min über ca. 30 min durchgeführt.

Ergebnisse

Die mit dem Error-State Kalmanfilter ausgewerteten Ergebnisse aus beiden Versuchen finden sich in Abb. 6. Dargestellt ist die Beschleunigung auf der z-Achse (vertikalen Achse) in Sensorpartikelkoordinaten und Behälterkoordinaten über der normierten Behälterhöhe. Zur Auswertung der Strömung wurden die Daten genutzt, die aufgezeichnet wurden, nachdem sich ein stationäres Strömungsfeld eingestellt hat. Wie zu erwarten, sind die Messdaten der Beschleunigung in Sensorpartikelkoordinaten nur begrenzt aussagekräftig. Es lässt sich ableiten, dass die Strömung mit steigender Drehzahl turbulenter wird und dass die Amplituden der Beschleunigung größer werden, je näher sie dem Behälterboden kommen.

Auch bei der in das Behälterkoordinatensystem transformierten Beschleunigung sieht man diesen Effekt, allerdings deutlich stärker ausgeprägt. Unterhalb der Rührwerksebene treten häufiger negative (d.h. in Richtung zum Behälterboden) Beschleunigungen mit größeren Amplituden als die positiven auf. Das steht im Einklang mit der sich im Behälter einstellenden Strömung in diesem Bereich.

In dem Bereich oberhalb des Rührers nehmen die negativen Beschleunigungsamplituden ab, während gleichzeitig die Positiven annähernd gleich groß bleiben. Dies entspricht der langsamen Wandströmung, mit der sich der Sensorpartikel in Richtung der Fluidoberfläche bewegt. Ab und zu kommt er dabei auch wieder in einen abwärtsführenden Strömungsbereich ohne durch den Rührer zu gehen. Dies entspricht den kleinen negativen Beschleunigungen. Erst im oberen fünftel treten wieder mehr negative Beschleunigungen auf, denn ab dieser Höhe werden die Sensorpartikel wieder häufiger vom Rührwerk eingezogen. Die sehr starken positiven Beschleunigungen sind auf Fehlschätzungen des Error-State Kalmanfilters zurückzuführen.

Diskussion und Ausblick

Mit dem Sensorpartikel und dem aktuell eingesetzten Kalmanfilter lassen sich prinzipiell richtungsaufgelöst Beschleunigungen messen. Allerdings ergeben sich Einschränkungen hinsichtlich der Nutzbarkeit der Messung des Magnetfeldes. Dies ist im Bereich des Behälters zum größten Teil so stark gestört, dass es nicht als Richtungsinformation verwendet werden kann. Ein Lösungsvorschlag ist

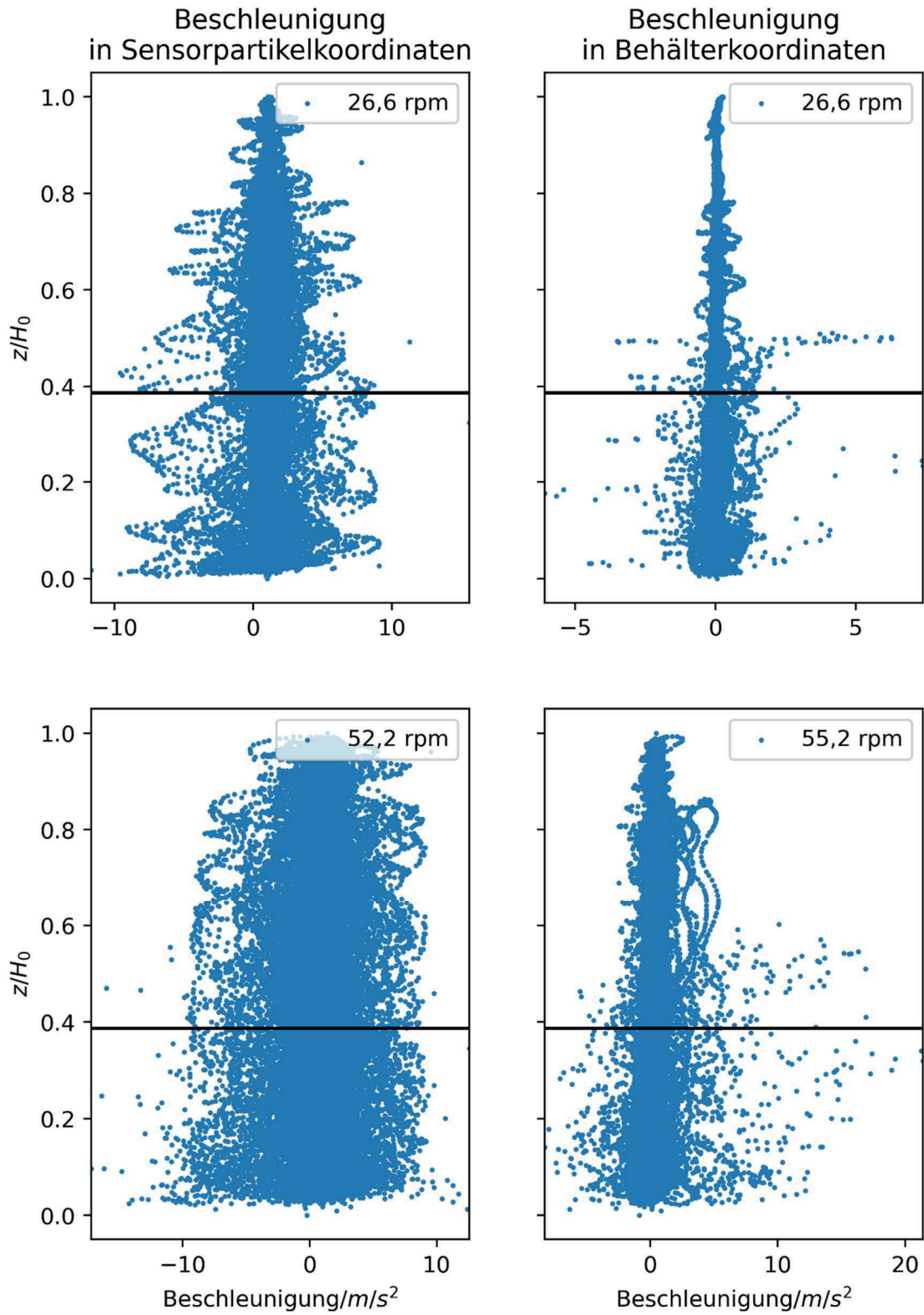


Abb. 3: Beschleunigungen in z-Richtung über der normierten Reaktorhöhe (links) in Sensorpartikelkoordinaten und (rechts) in Behälterkoordinaten für die beiden Rührerdrehzahlen 26,6 U/min und 55,2 U/min. Das Rührwerk befindet sich auf Höhe der schwarzen Linie.

ein externes Magnetfeld zu erzeugen, dass so moduliert ist, dass das Nutzsignal herausgefiltert werden kann. Des Weiteren beruht die Lageschätzung auf der Annahme, dass es genug Ruhezeiten gibt, in denen keine Beschleunigungen auftreten. Je kleiner der Behälter und desto mehr turbulente Strömung, desto weniger Ruhezeiten treten auf, was dazu führt, dass weniger oder falsche Korrekturen der Lageschätzung durchgeführt werden. Trotz dieser Einschränkungen, ist es erstmals gelungen Messungen aus dem Sensorpartikelkoordinatensystem in Behälterkoordinaten zu überführen und die Ergebnisse bilden das Strömungsverhalten auf der vertikalen Achse qualitativ ab.

Weitere Versuche müssen nun klären, inwiefern die Ergebnisse die Strömung auch quantitativ abbilden. Um die Bewegungsverfolgung zu verbessern, wird im nächsten Schritt der Drucksensor in das Kalmanfilter integriert und eine umfassende Kalibrierung der Inertialsensoren durchgeführt.

Literatur

- [1] Reinecke, S. F., Hampel, U.: Instrumented flow following sensor particles with magnetic position detection and buoyancy control, *J. Sens. Syst.*, vol. 5, 2016, S. 213-22.
- [2] Bisgaard, J., Muldbak, M., Cornelissen, S., Tajsoleiman, T., Huusom, J. K., Rasmussen, T., & Gernaey, K. V. (2020). Flow-following sensor devices: A tool for bridging data and model predictions in large-scale fermentations. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 18, 2908-2919.
- [3] Bisgaard J, Tajsoleiman T, Muldbak M, Rydal T, Rasmussen T, Huusom JK, Gernaey KV. Automated Compartment Model Development Based on Data from Flow-Following Sensor Devices. *Processes*. 2021; 9(9):1651. <https://doi.org/10.3390/pr9091651>.
- [4] L. Buntkiel, S. F. Reinecke, and U. Hampel. "B6. 3 Towards Standalone Attitude Estimation for Instrumented Flow Followers." *SMSI 2021-Sensors and Instrumentation* (2021): 141-142.
- [5] El-Sheimy, N.; Hou, H. & Niu, X. Analysis and Modeling of Inertial Sensors Using Allan Variance *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)*, 2008, 57, 140-149.
- [6] García JA, Lara E, Aguilar L. A Low-Cost Calibration Method for Low-Cost MEMS Accelerometers Based on 3D Printing. *Sensors*. 2020; 20(22):6454. <https://doi.org/10.3390/s20226454>.
- [7] Ding, W. & Gao, Y.: A Quaternion Based Error State Kalman Filter for Attitude Estimation Using Low-cost MEMS MARG Sensors *IEEE*, 2020.
- [8] Youn, W. & Gadsden, S.: A Combined Quaternion-Based Error State Kalman Filtering and Smooth Variable Structure Filtering for Robust Attitude Estimation *IEEE Access, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)*, 2019, 7, 148989-149004.
- [9] Buntkiel, L.; Reinecke, S. & Hampel, U.: B6.3 Towards Standalone Attitude Estimation for Instrumented Flow Followers *SMSI 2021 - Sensors and Instrumentation*, AMA Service GmbH, Von-Münchhausen-Str. 49, 31515 Wunstorf, Germany, 2021.
- [10] SOLA, Joan.: Quaternion kinematics for the error-state Kalman filter. *arXiv preprint arXiv:1711.02508*, 2017.
- [11] Buntkiel, L., Reinecke, S., Heller, A., Budelmann, C., & Hampel, U. (2021). 2.2-Mit UWB-Lokalisierung gekoppelte inertielle Lage- und Bewegungsverfolgung für instrumentierte Strömungsfollower. *Vorträge*, 22-27.
- [12] Kok, M. & Schon, T. B.: Magnetometer Calibration Using Inertial Sensors *IEEE Sensors Journal, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)*, 2016, 16, 5679-5689.
- [13] Rehlinger, H. & Hu, X.: Drift-free attitude estimation for accelerated rigid bodies *Automatica, Elsevier BV*, 2004, 40, 653-659.
- [14] Reinecke, S. F. (2014). Instrumentierte Strömungsfollower zur Prozessdiagnose in gerührten Fermentern, Dissertation, Dresdner Beiträge zur Sensorik Band 52, TUDpress, ISBN 978-3-944331-50-8.

Danksagung

Teile der Arbeiten des HZDR sind vom BMEL im Projekt SensOMix (FKZ 2219NR390) und im Projekt Neobio (FKZ 22032618), sowie aus dem Impuls- und Vernetzungsfonds der Helmholtz-Gemeinschaft im Rahmen des Clean Water Technology Lab – Ein Helmholtz Innovation Lab (HIL-A02) gefördert.

Validierung der tomographischen Rekonstruktion eines neuartigen akustischen Sensorsystems zur Bestimmung von Gasgehaltsverteilungen in Mehrphasensystemen

Michael Elfering^{1,2}, Sven Annas¹, Holger Czajka¹, Hans-Arno Jantzen¹ und Uwe Janoske²

¹Labor für Strömungstechnik und -simulation, FH Münster, Steinfurt, Deutschland

²Lehrstuhl für Strömungsmechanik, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, Deutschland

Kontakt: michael.elfering@fh-muenster.de

Einleitung

Mischvorgänge in Mehrphasenströmungen mit Gasanteil haben eine besondere Relevanz in der Verfahrenstechnik. Bei zahlreichen Prozessen ist der Gasgehalt, das Verhältnis des Gasvolumens zum Gesamtvolumen, ein wichtiger Parameter bei der Auslegung und Bewertung der Durchmischung. Als Messgröße ermöglicht die Gasgehaltsverteilung einen Einblick in die zugrundeliegenden Prozesse und deren räumliche Abläufe, sodass Verfahren zuverlässig überwacht und Optimierungsmaßnahmen der Anlagentechnik zielgerichtet durchgeführt werden können.

Die orts aufgelöste Erfassung und Beschreibung dieser Größe ist Gegenstand aktueller Forschung. Neueste Ansätze von Elfering et al. [1–3] forcieren die Entwicklung von Sensorsystemen zur Bestimmung des Gasgehalts in Suspensionen mittels akustischer Transmissionstomographie (GHATT). GHATT nutzt die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit c_m niederfrequenter Signale vom volumetrischen Gasgehalt ε (Abb. 1).

Die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit vom Gasgehalt wurde erstmals von Wood [4] mathematisch beschrieben und später weiterentwickelt [5, 6]. Das Modell gilt für den sogenannten unterkritischen Frequenzbereich, das heißt unterhalb der Resonanzfrequenz für radiale Pulsationen der Blasen [5].

Mit Hilfe von Laufzeitmessungen wird bei der GHATT zunächst die Schallgeschwindigkeitsverteilung ermittelt, aus welcher anschließend der Gasgehalt durch Inversion der Korrelation in Abb. 1 orts aufgelöst berechnet wird.

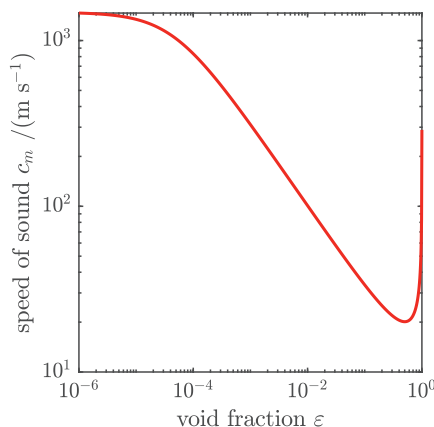


Abb. 1: Schallgeschwindigkeit c_m niederfrequenter Signale in Wasser-Luft-Gemisch in Abhängigkeit vom volumetrischen Gasgehalt ε angelehnt an [5]

Diese Arbeit thematisiert die Validierung dieses neuartigen Messsystems in numerischen Simulationen sowie experimentellen Laborversuchen mit Vergleichsmesssystem und konzentriert sich dabei auf den Aspekt der tomographischen Rekonstruktion.

GHATT-Verfahren

Für die tomographische Bestimmung des Gasgehaltes werden bei der GHATT akustische Sender und Empfänger im Messvolumen positioniert. Aufeinander folgend wird das Volumen von den Sendern durchschallt und die Signale werden von den Empfängern aufgezeichnet.

Für jede dieser Messstrecken wird die individuelle Laufzeit ermittelt und im nächsten Schritt auf Basis der Laufzeiten ein Schnittbild der Schallgeschwindigkeitsverteilung tomographisch rekonstruiert. Da die lokale Schallgeschwindigkeit bei geeigneter Signalfrequenz primär vom lokalen Gasgehalt abhängt [5], lässt sich hieraus die Verteilung des Gasgehaltes ermitteln.

Tomographische Rekonstruktion

Die GHATT gehört zu den Laufzeittomographiesystemen; hier resultieren die Laufzeiten τ_i der akustischen Signale aus dem Linienintegral der Schalllangsamskeit s entlang des individuellen akustischen Pfades.

$$\tau_i = \int_{L_i} s \, dl \quad (1)$$

Die ortsabhängige Schalllangsamskeit beschreibt den Kehrwert der ortsabhängigen Schallgeschwindigkeit c .

$$s := c^{-1}$$

Für die tomographische Rekonstruktion lässt sich (1) durch Diskretisierung in (2) überführen.

$$\tau_i = \sum_{j=1}^N s_j \cdot l_{ij} \quad (2)$$

Wobei l_{ij} die Länge des i -ten Pfades durch die j -te Zelle und s_j die Langsamskeit der j -ten Zelle beschreibt. Vektorisiert ergibt sich (3).

$$\mathbf{Ls} = \boldsymbol{\tau} \quad (3)$$

Das vektorisierte Skalarfeld der Schalllangsamskeit s bildet die gesuchte Größe der GHATT. Für die Lösung dieses inversen Problems der tomographischen Rekonstruktion ist

die *Simultaneous Iterative Reconstruction Technique* (SIRT) in verschiedenen Bereichen der Laufzeitomographie verbreitet [7–9] und wird für die GHATT adaptiert. Die verschiedenen Implementierungen der SIRT (wie z.B. SART, classical Landweber, Cimmino's Method, DROP und weitere) lassen sich in einer generalisierten Form zusammenfassen [10]:

$$\mathbf{s}_{k+1} = \mathbf{s}_k + \lambda_k \mathbf{T} \mathbf{L}^T \mathbf{M} (\boldsymbol{\tau} - \mathbf{L} \mathbf{s}_k) \quad (4)$$

Wobei \mathbf{s}_k und \mathbf{s}_{k+1} die aktuelle und die neue Iteration des rekonstruierten Schalllangsamkeitsfeldes beschreiben; λ_k beschreibt den Relaxationsparameter; die symmetrischen Matrizen \mathbf{T} und \mathbf{M} sind Gewichtungsmatrizen, welche abhängig vom SIRT-Algorithmus gewählt werden [10]. Dieser iterative Prozess wird wiederholt, bis ein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht wurde.

Nach der iterativen Bestimmung der Schallgeschwindigkeitsverteilung wird diese abschließend mittels Umkehr der Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit vom Gasgehalt (Abb. 1) zellenweise in eine Gasgehaltsverteilung überführt.

Methoden

Numerische Validierung der tomographischen Rekonstruktion der GHATT

Um eine geeignete tomographische Rekonstruktion in der GHATT zu realisieren, gilt es geeignete Parameter (λ_k , \mathbf{T} , \mathbf{M}) in (4) sowie ein geeignetes Abbruchkriterium zu ermitteln. Numerische Simulationen auf Basis der *Fast Marching Method* (FMM) [11] ermöglichen es, die tomographische Rekonstruktion separat und unabhängig von anderen Einflussgrößen zu untersuchen.

Die Laufzeiten werden durch die Simulation mit hoher Präzision bestimmt. Sie lassen sich wahlweise vor der tomographischen Rekonstruktion mit definierten Fehlern beaufschlagen, um real auftretende Ungenauigkeiten der Laufzeitbestimmung abbilden zu können. Da in realen Messungen die Laufzeitbestimmung stets mit einem Fehler und Rauschen behaftet ist, kann so die Robustheit der TR gegenüber dieser Störgröße quantifiziert werden.

Das rekonstruierte Feld kann direkt mit dem theoretischen Ideal der Simulation abgeglichen werden. So wird eine zielgerichtete und praxisnahe Optimierung der Parameter und Algorithmen der tomographischen Rekonstruktion möglich. Die objektive Bewertung der Rekonstruktionsgüte erfolgt durch den normierten Rekonstruktionsfehler δ_{rec} :

$$\delta_{rec} := \frac{\|\boldsymbol{\varepsilon}_{ideal} - \boldsymbol{\varepsilon}_{rec}\|}{\|\boldsymbol{\varepsilon}_{ideal}\|} \quad (5)$$

$\|\cdot\|$ entspricht der euklidischen Norm des vektorisierten Skalarfeldes.

Messtechnische Validierung des Gesamtsystems der GHATT unter Laborbedingung

Neben der numerischen Validierung des GHATT-Systems und der Optimierung der tomographischen Rekonstruktion

ist insbesondere die praktische Validierung unter kontrollierten Randbedingungen essenziell.

Hierzu wurde ein oktogonaler Laborprüfstand mit einem Volumen von 3 m³ aufgebaut (Abb. 2). Dieser verfügt über eine variable Begasung am Behälterboden, sodass sich verschiedene homogene und heterogene Gasgehaltsverteilungen quasistationär einstellen lassen. Für die akustischen Messungen werden jeweils acht Unterwasserlautsprecher und Hydrophone auf dem Umfang des Behälters platziert (vgl. Abb. 5). Die Lautsprecher werden über einen computergesteuerten Umschalter sequenziell angesteuert und die gesendeten Signale über die Hydrophone aufgezeichnet. Aus den aufgezeichneten Signalen wird für jede der Messstrecken eine Laufzeit bestimmt [1, 12], welche die Grundlage für die tomographische Rekonstruktion der Schalllangsamkeitsverteilung darstellt.



Abb. 2: Laborprüfstand inkl. Traversierung für das optische Vergleichsmesssystem, kontrollierter Begasung am Behälterboden mit Volumenstromüberwachung und akustischen Transducern für die GHATT

Zur Validierung der Ergebnisse wurde ein optisches Vergleichsmesssystem aufgebaut, welches durch lokale Probenahme die Gasgehaltsverteilung als Vergleichswert ermittelt. Es basiert auf einer Durchflussküvette mit einer Schichtdicke von 3,5 mm. Das Mehrphasengemisch wird isokinetisch entnommen und in der Durchflussküvette von einer Kamera erfasst. Die Durchmesser der Gasblasen werden bestimmt [13, 14]. Aus den Durchmessern wird das Gasvolumen innerhalb des bekannten Messvolumens und der volumetrische Gasgehalt ε errechnet (Abb. 3). Dabei werden mindestens 20 und maximal 350 Bilder aufgezeichnet. Als Abbruchkriterium einer Messreihe dient neben der maximalen Anzahl der Bilder der absolute (6) und der relative Standardfehler des Mittelwertes (7).

$$\text{SEM}(\varepsilon) \leq \vartheta_{abs} \quad (6)$$

$$\frac{\text{SEM}(\varepsilon)}{\bar{\varepsilon}} \leq \vartheta_{rel} \quad (7)$$

mit

$$\text{SEM}(\varepsilon) := \frac{\sigma_{\varepsilon}}{\sqrt{N}}$$

- $\bar{\varepsilon}$: arithmetisches Mittel der ermittelten Gasgehalte
- σ_{ε} : Standardabweichung der ermittelten Gasgehalte
- N : Anzahl der bisherigen Messungen/Bilder
- ϑ_{abs} : Schwellwert absoluter Standardfehler (10^{-8})
- ϑ_{rel} : Schwellwert relativer Standardfehler (0,075)

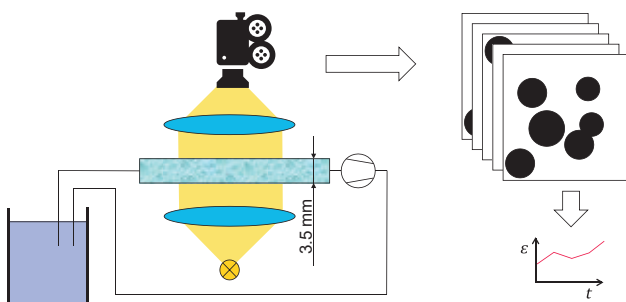


Abb. 3: Schematischer Aufbau des Vergleichsmesssystems mit Lichtquelle, Saugpumpe und der Kamera; Die Blasen der einzelnen Bilder werden erfasst und ausgewertet, sodass sich ein zeitlicher Verlauf des Gasgehaltes mit jeweils einem Wert pro Bild ergibt.

Da der Druck in der Küvette von dem an der Probenahme-stelle abweicht, wird dies bei der Bestimmung des Gasgehaltes an der Entnahmestelle gemäß dem Boyle-Mariotte-Gesetz kompensiert. Hierzu ist eine Drucksensor in der Messzelle eingesetzt (Abb. 4).

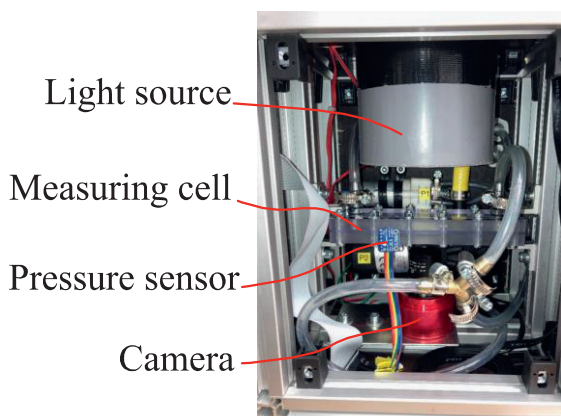


Abb. 4: Praktischer Aufbau des Vergleichsmesssystems mit der LED-Lichtquelle, der Durchflussküvette mit Drucksensor und der Kamera

Die Positionierung der Probenahme erfolgt über eine computergesteuerte Traversierung (Abb. 2). Das Vergleichsmesssystem ermöglicht somit automatisiert die

ortsaufgelöste optische Bestimmung der Gaskonzentration. Die Ergebnisse lassen sich direkt mit denen der GHATT abgleichen, wenn die Messpositionen an die Position der Zellen in der tomographischen Rekonstruktion angepasst sind.

Ergebnisse

Numerische Untersuchungen

Die bisherigen numerischen Untersuchungen zeigen die grundsätzliche Eignung des tomographischen System zur Bestimmung der Gasgehaltsverteilung. In vorläufigen Untersuchungen zeigte sich bei verschiedenen simulierten Gasgehaltsverteilungen und unterschiedlicher Fehlerbeaufschlagung der Laufzeiten, dass der SART-Algorithmus mit einer Relaxation von $\lambda_k \cong 0,3$ bei einer maximalen Iterationsanzahl von $k_{max} \cong 19$ eine Rekonstruktion mit zuverlässig niedrigem δ_{rec} gemäß (5) ermöglicht. Diese Parameter werden für die Auswertung der bisherigen Laborversuche übernommen, sollen aber in weiteren Simulationen validiert werden.

Laborversuche

Um die absolute Genauigkeit des tomographischen Systems bewerten zu können, werden Messungen im unbegasteten, blasenfreien Behälter durchgeführt. Das Ergebnis der Rekonstruktion ist in Abb. 5 dargestellt. Es zeigt sich, dass die maximale absolute Abweichung der tomographisch rekonstruierten Gasgehaltsverteilung lediglich 0,0015 % gegenüber dem wahren Wert 0 beträgt.

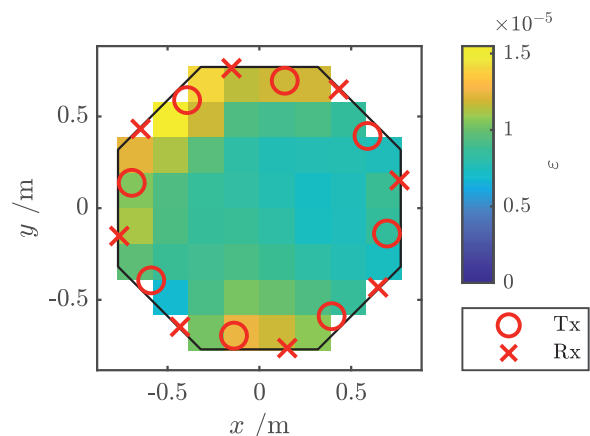


Abb. 5: Rekonstruktion der Gasgehaltsverteilung ε der GHATT in einem unbegasteten Messvolumen. Der maximale absolute Fehler der tomographischen Rekonstruktion entspricht einem Gasgehalt von lediglich 0,0015 % – Tx: akustischer Transmitter; Rx: akustischer Empfänger

Messungen mit homogener und heterogener quasistationärer Begasung werden aufeinanderfolgend mittels optischem Vergleichsmesssystem und akustischem Tomographiesystem durchgeführt, um einen Abgleich der Ergebnisse zu ermöglichen. Die Position der Probenahme ist hierzu an die Zellen der tomographischen Rekonstruktion angeglichen.

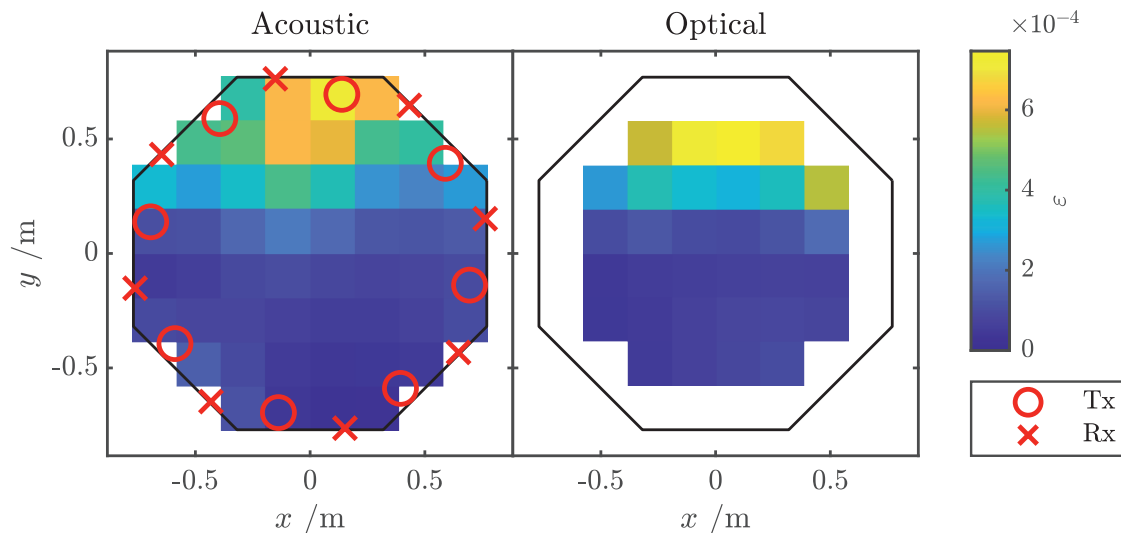


Abb. 6: Vergleich der Messsystemen an einem begasten Messvolumen. Links: Die Rekonstruktion des Gasgehaltsverteilung ε der GHATT; Rechts: Die Messwerte des optischen Vergleichsmesssystems – Tx: akustischer Transmitter; Rx: akustischer Empfänger

Abb. 6 zeigt die Messergebnisse einer heterogenen begasten Messung. Hier wird im Bereich $y \geq 0$ eine konstante Begasung am Behälterboden eingestellt. Im verbleibenden Bereich wird kein Gas eingeleitet. Beide Messsysteme sind rund 700 mm über dem Boden auf halber Behälterhöhe platziert.

Bei beiden Systemen zeigt sich einen deutlich erhöhter Gasgehalt im begasten Bereich mit rund 0,07 %. Es ist zudem bei beiden Systemen erkennbar, dass der Gasgehalt erst bei $y > 0$ mit zunehmendem y bis zum Behälterrand ansteigt. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die durch die aufsteigenden Blasen induzierte Strömung zu einer Einschnürung der Blasenfahne in diese Richtung führt. Die relative Abweichung der beiden Systeme zueinander liegt im niedrigen zweistelligen Prozentbereich. Es ist zu berücksichtigen, dass diese Abweichung nicht einem der Systeme direkt als absoluter Fehler zugeordnet werden darf. Dieser Vergleich lässt also keine direkte Aussage über absolute Genauigkeit der GHATT zu. Dennoch plausibilisiert dieser Vergleich die Eignung der GHATT als Messsystems zur Bestimmung einer Gasgehaltsverteilung in der Praxis.

Fazit und Ausblick

Durch die beschriebene numerischen Methoden lassen sich die Parameter für die tomographische Rekonstruktion der GHATT quantitativ optimieren, welche für das praktische System übernommen werden können.

Die Laborversuche zur Anwendbarkeit der GHATT können durch das optische Vergleichsmesssystem abgeglichen werden. Die bisher durchgeführten labortechnischen Untersuchungen des GHATT-Systems zeigen bereits vielversprechende Ergebnisse, welche hohe Übereinstimmung mit denen des Vergleichsmesssystems aufweisen. Die

rekonstruierten Gasgehaltsverteilungen erscheinen dabei plausibel.

Für die sichere Anwendung gilt es jedoch, die praktischen Untersuchungen fortzusetzen. Nach Abschluss der Laboruntersuchung ist die großskalige Erprobung sinnvoll. Mittelfristig soll mit der GHATT ein Verfahren entstehen, welches als Analysewerkzeug zur Optimierung der Anlagentechnik sowie zur Überwachung in den Bereichen der Verfahrenstechnik, Pharma- und Chemieindustrie sowie der Wasseraufbereitung oder der Biogasproduktion eingesetzt werden kann.

Literatur

- [1] M. Elfering, S. Annas, H.-A. Jantzen und U. Janoske, „Method for time-of-flight estimation of low frequency acoustic signals in reverberant and noisy environment with sparse impulse response“, *Meas. Sci. Technol.*, Jg. 33, Nr. 4, S. 45101, 2022, doi: 10.1088/1361-6501/ac42e5.
- [2] M. Elfering, D. Borgmann, H. Czajka, H.-A. Jantzen, S. Annas und U. Janoske, „Einstieg in ein akustisches Tomographiesystem zur Bestimmung des Gasgehaltes“ in *MikroSystemTechnik Kongress 2019*, 2019, S. 219–221.
- [3] M. Elfering, S. Annas, H. Czajka, H.-A. Jantzen und U. Janoske, „Akustisches Tomographiesystem zur Charakterisierung von Mischvorgängen in Zweiphasensystemen mit Gasgehalt“, 12. März 2021.
- [4] A. B. Wood, *A textbook of sound: Being an account of the physics of vibrations with special reference to recent theoretical and technical developments*, 1. Aufl. The Macmillan company, 1930.
- [5] S. Temkin, *Suspension Acoustics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [6] S. Benjelloun und J.-M. Ghidaglia, „On the sound speed in two-fluid mixtures and the implications for CFD model validation“, *European Journal of*

- Mechanics - B/Fluids*, Jg. 90, S. 152–168, 2021, doi: 10.1016/j.euromechflu.2021.09.002.
- [7] A. Raabe und P. Holstein, *Akustik und Raumklima: Raumkomfortbewertung und Energieeffizienz*. Wiesbaden, Heidelberg: Springer Vieweg, 2021. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.springer.com/>
- [8] Y. Bao und J. Jia, „Online time-resolved reconstruction method for acoustic tomography system“, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, S. 1, 2019, doi: 10.1109/TIM.2019.2947949.
- [9] D. Lluveras Núñez, M. Á. Molero-Armenta, M. Á. G. Izquierdo, M. G. Hernández und J. J. Anaya Velayos, „Ultrasound Transmission Tomography for Detecting and Measuring Cylindrical Objects Embedded in Concrete“ (eng), *Sensors (Basel, Switzerland)*, Jg. 17, Nr. 5, 2017, doi: 10.3390/s17051085.
- [10] P. C. Hansen und M. Saxild-Hansen, „AIR Tools — A MATLAB package of algebraic iterative reconstruction methods“, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, Jg. 236, Nr. 8, S. 2167–2178, 2012, doi: 10.1016/j.cam.2011.09.039.
- [11] M. S. Hassouna und A. A. Farag, „Multi-stencils fast marching methods: a highly accurate solution to the eikonal equation on cartesian domains“ (eng), *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, Jg. 29, Nr. 9, S. 1563–1574, 2007, doi: 10.1109/TPAMI.2007.1154.
- [12] M. Elfering, S. Annas, H. Jantzen und U. Janoske, „Erprobung eines neuartigen akustischen Sensorsystems zur Bestimmung von Gasgehaltsverteilungen in Mehrphasensystemen“ in *15. Dresdner Sensor-Symposium 2021*, 2021, S. 28–31, doi: 10.5162/15dss2021/2.3.
- [13] *Thorstenwagner/lj-Ellipsesplit: Ellipsesplit 0.6.0 Snapshot*. Zenodo, 2017.
- [14] A. Fitzgibbon, M. Pilu und R. B. Fisher, „Direct least square fitting of ellipses“, *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, Jg. 21, Nr. 5, S. 476–480, 1999, doi: 10.1109/34.765658.

Danksagung

Diese Arbeit wurde gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (FKZ: 16ES0984).

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Fusion Strategies of Spectral Data Generated by MEMS-FPI NIR Spectral Detectors

Janek Otto¹, Karl-Ludwig Krieger¹

¹Institute of Electrodynamics and Microelectronics, University of Bremen, Bremen, Germany
Contact: jotto@item.uni-bremen.de

Introduction

Spectroscopic methods are used in physics and chemistry to determine the properties of samples or radiation sources based on a measured spectrum. One branch of spectroscopy is near-infrared spectroscopy (NIR spectroscopy), in which the sample to be analyzed is irradiated by an NIR radiation source and the transmitted or reflected radiation is recorded. The NIR radiation (750 nm to 2,500 nm) is plotted over the wavelength as an intensity distribution and evaluated using various methods. Usually statistical but nowadays also machine learning methods are used.

Due to the simplified and partly unnecessary sample preparation, NIR spectroscopy has a decisive advantage over other analytical methods. For this reason, NIR spectroscopy has increasingly been applied, especially in recent years, in agriculture, feed and food production as well as in process chains such as recycling plants.

For consumers as well as process applications, there is a demand for more compact and simpler measurement principles. Thus, MEMS sensors consisting of MEMS devices are increasingly used. MEMS components (microelectromechanical systems) are characterized by a particularly small size and miniaturization of the individual components, so that they have dimensions of only a few micrometers. These days, NIR spectral detectors are also being marketed which are implemented as MEMS components [1].

MEMS-FPI NIR spectral detectors (Figure 1) are technically based on a Fabry-Perot interferometer (FPI). Incident radiation is filtered by an optical bandpass and then reflected between two semi-transparent mirrors. The distance between these mirrors can be varied. Thus, constructive interference occurs for exactly one wavelength and is transmitted through the second mirror; the other spectral regions are cancelled out by destructive interference. The intensity of the filtered wavelength is converted into a proportional current by a photosensor. By continuously varying the distance between the two semi-

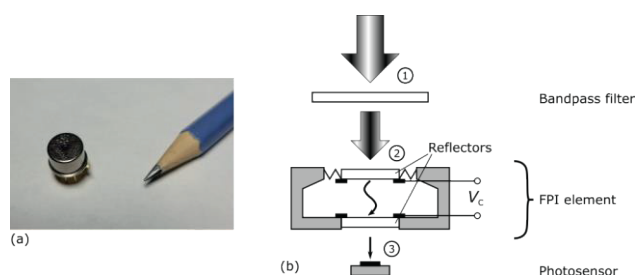


Fig. 1: MEMS-FPI NIR spectral detector (a) and the internal structure (b).

transparent mirrors, a quasi-continuous spectrum can be generated.

MEMS-FPI NIR spectral detectors have the disadvantage of a reduced spectral range. Typically, these types of detectors only record a partial range of the spectrum of about 300 nm (see table 1). Therefore, several detectors are needed to record the complete NIR spectrum.

Tab. 1: Specifications of MEMS-FPI NIR detectors [2].

Name	Spectral response range	Spectral resolution
C14272	1350 to 1650 nm	18 nm
C13272-03	1550 to 1850 nm	20 nm
C14273	1750 to 2150 nm	22 nm

Problem

In this paper, different fusion approaches of several spectral ranges (partial spectra) to a coherent spectrum shall be investigated. For this purpose, three MEMS-FPI NIR spectral detectors are used to measure different samples and to generate different but coherent spectra. The partial spectra are then combined into a quasi-continuous spectrum using different approaches and finally evaluated.

Experimental Setup

In order to investigate the partial spectra of various MEMS-FPI NIR spectral detectors, sensor electronics were developed and constructed using these detectors. Three spectral detectors from the manufacturer Hamamatsu Photonics K.K. [2] were used. The sensor electronics were designed according to the manufacturer's specifications and controlled using software developed in-house. Figure 2 shows the schematic of the experimental setup.

The detectors were used to measure different types of plastic (polypropylene, polystyrene, PET and polyurethane) with the reflection method. A spectral resolution of 5 nm was set. Each spectral point was measured ten times in succession and then averaged. Four spectra were measured from these already averaged values, which were then also averaged.

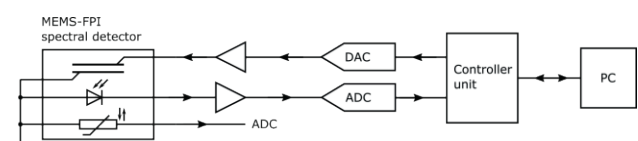


Fig. 2: Schematic experimental setup illustrated for one spectral detector.

By recording dark s_d and reference measurements s_r at the beginning of the measurement series, the absorption spectra A of the respective NIR detectors were determined from the raw values s_m of the intensities according to equation 1.

$$A(i) = \frac{s_m(i) - s_d(i)}{s_r(i) - s_d(i)} \quad (1)$$

As can be seen in Figure 3 (top), three partial spectra are obtained which have overlapping regions. It can be observed that the partial spectra in the overlapping areas show an approximately continuous course, although an offset can be seen at this point. The overlapping areas can be treated by different methods. On the one hand, a separate and distinct observation as well as a fusion of the partial spectra with subsequent evaluation is conceivable.

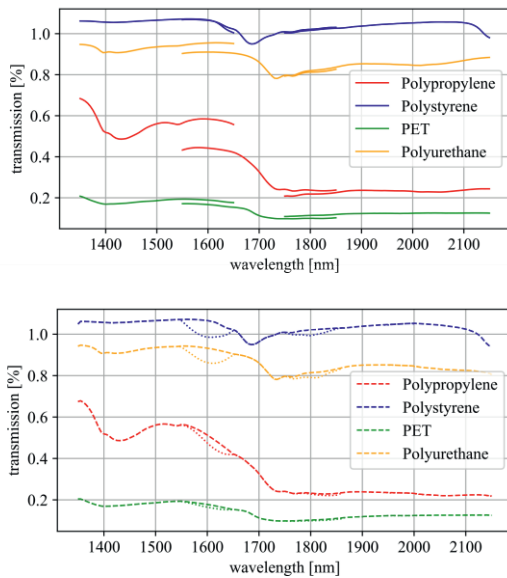


Fig. 3: Separate (top) and merged (bottom) spectra using linear (dotted) and sinusoidal (dashed) interpolation.

Figure 3 (bottom) shows the fusion of the three partial spectra in which the overlapping regions were approximated by a regression in which the regions were merged by a linear function. Also shown in Figure 3 (bottom) is the interpolation of the spectra using a sinusoidal function corresponding to equation 2 in the region of overlapping. A_l and A_r , respectively, describe the spectra converging to the left and right into the superposition region.

$$A(i) = \frac{1}{4}A_l(i) \left(\sin\left(i - \frac{\pi}{2}\right) + 1 \right) + \frac{1}{4}A_r(i) \left(\sin\left(i + \frac{\pi}{2}\right) + 1 \right) \quad (2)$$

In the fusion approaches mentioned above, the normalization and the offset of the partial spectra were not taken into account. However, both play a decisive role in the evaluation of NIR spectra. One possibility of fusion is the normalization to one of the partial spectra and the subsequent interpolation. Such a fitting was performed with the middle partial spectrum (1550 nm to 1850 nm).

In addition to the possibilities already mentioned, various methods of interpolation or regression can be used to fuse the partial spectra and obtain a quasi-continuous spectrum. For these, also so-called routing problems, different methods are used. Among others, a classical spline method can be applied.

Results

In order to evaluate the fusion of the partial spectra into a quasi-continuous spectrum, a multivariate data analysis was performed. Here, the spectra were first smoothed according to Savitzky-Golay and then a baseline correction was performed. A Principal Component Analysis (PCA) was chosen as the evaluation method for the general estimation of the separation and determination of the scores.

Figure 4 shows the PCA scores plot for the sinusoidal interpolation test series. In the scores plot it can be seen that the different plastics can be well separated from each other. Using only two latent variables PC-1 and PC-2, it is already possible to separate the different plastics.

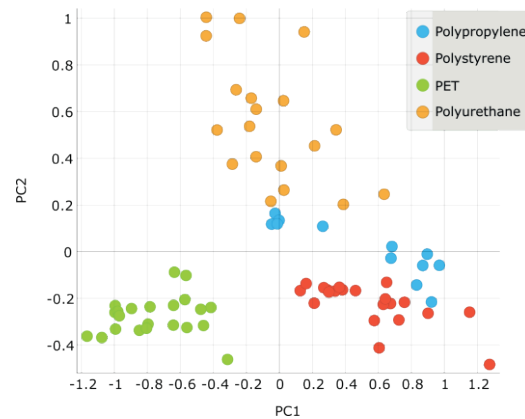


Fig. 4: PCA results of the test series using a sinusoidal interpolation.

The evaluation was performed with all fusion algorithms and the spectra were subsequently classified. Different classification methods were used to separate the plastic types as clearly as possible. Table 2 shows the results according to the different fusion approaches. The results of the two methods Random Forest and Logistic Regression are shown. Random Forest is a classification and regression method, which consists of several uncorrelated decision trees, which are concatenated one after the other. Logistic Regression is a statistical method of regression analysis of mostly multiple variables.

The AUC score (Area Under Curve) indicates the normalized area under an ROC curve, which corresponds to the relative frequency distribution of the sensitivity and false positive rate. Thus, a statement can be made about the hit probability of the classification. The CA score (Classification Accuracy), on the other hand, describes the ratio of correctly classified versus all classifications. The value can be interpreted as a percentage value. The metrics were determined separately for each case and then averaged.

Tab. 2: Results of classification analysis.

Fusion methods	Model	AUC	CA
Partial spectra	Random Forest	0.992	0.950
	Logistic Regression	0.951	0.932
Linear interpolation	Random Forest	0.983	0.966
	Logistic Regression	0.913	0.892
Sinus interpolation	Random Forest	0.996	0.981
	Logistic Regression	0.995	0.952
Spline	Random Forest	0.852	0.844
	Logistic Regression	0.790	0.756

From table 2 it can be seen that the sinusoidal interpolation, apart from the separate consideration, provides the best results over all classification models. This is followed by linear interpolation. The spline method gives the worst results.

With the sinusoidal interpolation a weighted regression between the partial spectra takes place whereby a smooth transition between the overlapping area or the regression area and the rest of the spectrum takes place. According to the analysis results, this ensures a good fusion of the partial spectra to a coherent spectrum without losing essential information. With the spline method, on the other hand, the actual spectrum is too strongly influenced by the interpolation, which negatively affects the spectral information at these points and makes analysis more difficult.

Current investigations determine the influence of the fusion of the partial spectra regarding the quantitative analysis of more complex samples. Among other things, the significance is investigated by means of various methods such as Partial Least Squares (PLS).

Conclusion

In this paper, different approaches for the fusion of partial spectra generated by MEMS-FPI NIR spectral detectors were presented. For this purpose, MEMS-FPI NIR spectral detectors were used to measure different samples for different spectral ranges and the resulting partial spectra were displayed together. The partial spectra have overlapping ranges which were smoothed and regressed by different methods. Subsequently, the resulting spectra were evaluated by chemometric methods and compared with the original partial spectra. It could be proven that the fusion of the spectra by means of a sine function does not negatively influence the interpretability of the spectra.

References

- [1] KRZYSZTOF B. BEC, JUSTYNA GRABSKA, and CHRISTIAN W. HUCK: *Principles and Applications of Miniaturized Near-Infrared (NIR) Spectrometers*. Chemistry – A European Journal, 2021, 27, 1514-1532, doi: 10.1002/chem.202002838
- [2] HAMAMATSU PHOTONICS K. K.: *MEMS-FPI spectrum sensor*. <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/optical-sensors/spectrometers/mems-fpi-spectrum-sensor.html>, Accessed 25.10.22

Acknowledgement

This work is funded by the German Federal Ministry of Education and Research, project iDent.

Kalibriereinrichtung für Wärmestromsensoren

Joseph Beerel¹, Sebastian Marin¹, Silke Augustin¹, Thomas Fröhlich¹, Frederik Bartz² und Stephan Gehrmann²

¹Institut für Prozessmess- und Sensortechnik, TU Ilmenau, Ilmenau, Deutschland

²Messtechnik Automatisierungstechnik, Dr. Ing. h.c. F. Porsche AG, Weissach, Deutschland

Kontakt: joseph.beerel@tu-ilmenau.de

Einleitung

Die immer stärker an Bedeutung gewinnende Elektromobilität erfordert eine intensive Forschung im Bereich der Batterietechnik [1]. Eine wichtige Aufgabe ist es, die Temperatur der Batteriezellen im Kraftfahrzeug zu überwachen. Die Batterie hat nur ein kleines thermisches Arbeitsfenster, deshalb ist es von Bedeutung die Temperatur schnell zu erfassen, um mit einer Temperaturregelung Einfluss zu nehmen [2]. Eine Möglichkeit der Temperaturüberwachung in Batteriezellen besteht darin, einen Wärmestromsensor zwischen Batterie und zugehörigem Kühlsystem einzubetten [1]. Mit Wärmestromsensoren (WSS) können kleinste Temperaturdifferenzen gemessen und die Richtung kleinster Wärmeströme detektiert werden [3]. Für diesen Einsatzzweck sind WSS mit einer bekannten Empfindlichkeit notwendig, deshalb ist die Kalibrierung der WSS von höchster Bedeutung.

In diesem Beitrag wird eine Kalibriereinrichtung vorgestellt, mit der Wärmestromsensoren, deren Funktionsweise auf der Gradienten Methode beruht, kalibriert werden können. Durch die Einrichtung werden zwei exakt temperierbare Oberflächen bereitgestellt. Zwischen diesen beiden Oberflächen wird der zu prüfende WSS appliziert, dabei bildet sich ein thermischer Kontaktwiderstand zwischen Prüfling und Prüfstandoberfläche aus [4, 5]. Die Anforderungen an den Prüfstand betreffen zum einen den Temperaturbereich (absolut -30 °C bis 60 °C) und zum anderen die kleinste einstellbare Temperaturdifferenz von $\Delta\vartheta = 100$ mK.

Wärmestrom

Der Wärmestrom ist eine nicht messbare Prozessgröße, die durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen wird. Im Falle der Wärmeleitung wird die Wärmestromdichte \dot{q} , die den Wärmestrom bezogen auf die Fläche angibt, durch die Fouriersche Differenzialgleichung beschrieben [6]. Für den eindimensionalen Wärmetransport durch eine Schicht mit der Dicke l , der Wärmeleitfähigkeit λ und der über der Schicht abfallenden Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$ kann diese Differenzialgleichung zu Gleichung (1) vereinfacht werden.

$$\dot{q} = \frac{\lambda}{l} \cdot \Delta\vartheta \quad (1)$$

Wärmestromsensor

Ein Wärmestromsensor ist ein messtechnisches Wandlerelement, das einen Wärmestrom in ein elektrisches Signal umwandelt, das zum zu messenden Wärmestrom proportional ist. Um präzise Messungen mit dem WSS durchführen zu können muss die Kennlinie zuvor bestimmt werden. Wärmestromsensoren, deren Funktionsprinzip auf der

„Gradienten Methode“ (auch bekannt unter dem Namen „Hilfswandprinzip“ [9]) beruht, messen eine Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta$, die über einem thermischen Widerstand abfällt

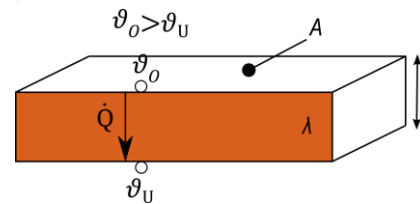


Abbildung 1: Vereinfachte Geometrie eines Wärmestromsensors [7].

Dabei zeichnet sich der Wärmestromsensor durch eine Fläche A , eine Dicke l und den thermischen Widerstand R_{th} aus (vgl. Abbildung 1), diese Größen stehen wie folgt im Zusammenhang [8]:

$$\dot{Q} = \frac{\lambda \cdot A}{l} \cdot \Delta\vartheta = \frac{\Delta\vartheta}{R_{th}} \quad (2)$$

Die Temperaturdifferenz wird meist mittels Thermoketten gemessen [9], dabei sind die Temperaturmessstellen gleichmäßig über die gesamte Fläche des WSS verteilt.

Kalibrieraufbau

Es gibt verschiedene Verfahren zum Kalibrieren von WSS, deren Aufbau der Gradienten Methode entspricht. Ein weit verbreitetes Verfahren ist die Guarded Hot Plate (GHP) Methode [10], bei der ein definierter Wärmeeintrag in Form von elektrischer Leistung in den WSS eingepreßt wird. Eine weitere Möglichkeit ist der Vergleich des Sensors gegen einen Referenzsensor [11] oder Referenzmaterial [12], dies ist in verschiedensten Variationen möglich.

Eine neuartige Methode zum Kalibrieren von Wärmestromsensoren wurde von Hohmann [13] vorgestellt, dieser Kalibrieraufbau bedient sich dem Ansatz, eine bekannte Temperaturdifferenz bereitzustellen, durch die der WSS kalibriert wird. Der Temperaturbereich dieses Aufbaus reicht von 50 °C bis 200 °C, die Temperierung wird durch elektrische Heizer vorgenommen. Auf das Prinzip einer bekannten Temperaturdifferenz baut der in diesem Beitrag vorgestellte Kalibrierstand auf, denn dieser Aufbau ähnelt sehr stark den späteren Einsatzbedingungen der zu kalibrierenden WSS.

Aufbau und Funktionsweise

Für den in diesem Beitrag vorgestellten Kalibrieraufbau wird ein angepasster Temperaturbereich von -30 °C bis 60 °C benötigt. Da auch bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur kalibriert werden soll, ist eine Temperierung allein durch eine elektrische Heizung nicht möglich,

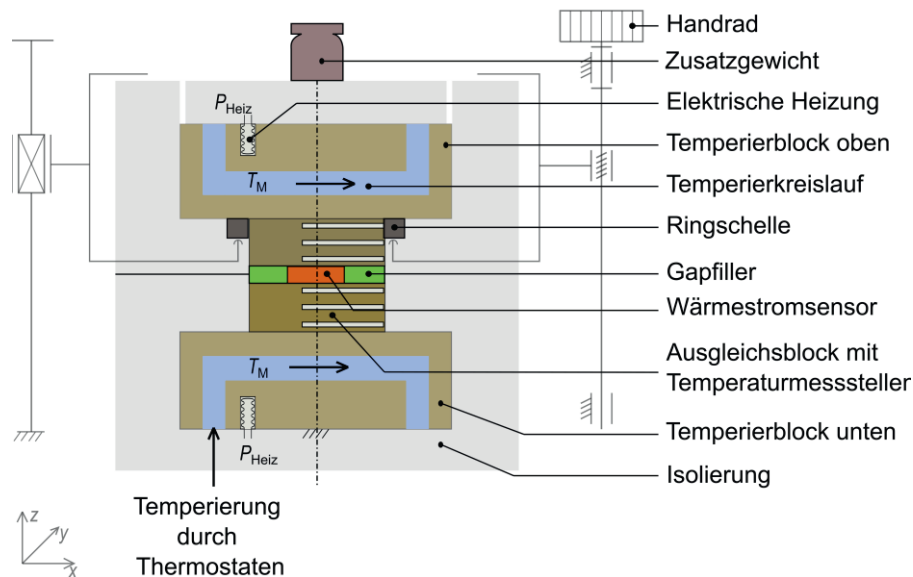


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der Kalibriereinrichtung

deshalb erfolgt die Temperierung durch einen Badthermostaten. Im Vorfeld wurde ein FEM Modell des Aufbaus erstellt und eine Parameteroptimierung hinsichtlich der Anforderungen an den Prüfstand durchgeführt. Diese Optimierung, wie auch die Beschreibung des Aufbaus der Kalibriereinrichtung wurde von Marin [14] vorgestellt. Im Wesentlichen besteht der Prüfstand, wie in Abbildung 2 dargestellt, aus zwei temperierten Oberflächen zwischen die der Prüfling eingebracht wird und um den sich die gesamte Kalibriereinrichtung symmetrisch aufbaut. Der Prüfling (WSS) ist in der $x - y$ Ebene von dem Gapfiller umgeben, der die gleichen Wärmeleiteigenschaften wie der WSS haben sollte, nur so wird eine homogene Temperaturverteilung über der Prüfoberfläche gewährleistet.

Die Prüfoberflächen werden durch den Ausgleichsblock oben und den Ausgleichsblock unten bereitgestellt. Die Oberflächentemperatur wird nach einem aus der Kalibrierung von Oberflächentastthermometern bekanntem Verfahren ermittelt [9]. So werden in den Ausgleichsblock drei Temperatursensoren integriert (vgl. Abbildung 2), in denen die Temperatur mit Widerstandsthermometern Pt100 ermittelt wird. Die Thermometer wurde in-situ kalibriert. Die Position der Temperatursensoren ist bekannt, so kann von den drei gemessenen Temperaturen auf die Oberflächentemperatur extrapoliert werden. Die Applikationsfläche ist eine Kreisfläche mit dem Durchmesser 75 mm. Der Ausgleichsblock und der sich daran anschließende Temperierblock sind rotationssymmetrisch und sie bestehen aus Kupfer, denn Kupfer hat eine hohe Wärme- und Temperaturleitfähigkeit [15]. Dadurch wird eine in radialer Richtung homogene Temperaturverteilung ermöglicht. In den Temperierblock oben und den Temperierblock unten ist jeweils ein Kanal integriert, durch den das Temperiermedium aus dem Badthermostaten gepumpt wird. Außerdem ist jeweils eine elektrische Heizung eingearbeitet, um einen Temperaturgradienten einzuprägen. Der Aufbau ist so konzipiert, dass die obere Temperiereinheit, bestehend aus Temperierblock

und Ausgleichsblock durch eine Verfahrereinrichtung abgehoben werden kann. Die Verfahrereinrichtung wird durch das Handrad angetrieben und greift unter die Ringschelle, die den Ausgleichsblock klemmt. Um die Anpresskraft auf den WSS zu erhöhen, können auf die obere Temperiereinheit zusätzlich Gewichte aufgelegt werden. Die gesamte obere, wie auch die untere Temperiereinheit sind von einer Isolationschicht umschlossen.

Thermisches Ersatzschaltbild

Zur Beschreibung der Wärmeleitvorgänge in der Kalibriereinrichtung und der Erstellung eines Berechnungsmodells wird die elektro-thermische Analogie angewandt. Die Betrachtung bezieht sich auf die beiden Ausgleichsblöcke sowie deren thermische Kopplung zueinander.

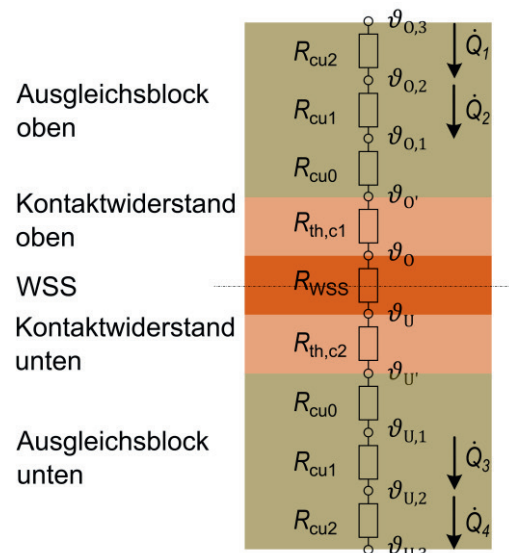


Abbildung 3: Thermisches Ersatzschaltbild für die Ausgleichsblöcke und den WSS

Das thermische Ersatzschaltbild für den Fall der eindimensionalen Wärmeleitung ist in Abbildung 3 dargestellt. Die

Annahme einer eindimensionalen Wärmeleitung gilt, solange der Wärmestrom \dot{Q} in axialer Richtung deutlich größer ist als der parasitäre Wärmestrom \dot{Q}_{par} , der radial im Ausgleichsblock, Prüfling und Kontaktwiderstand fließt und durch die Isolation abgeführt wird.

In dem Ersatzschaltbild sind die durch die Widerstandsthermometer gemessenen Temperaturen mit $\vartheta_{O,x}$ für die Temperaturen im oberen Ausgleichsblock und für die im unteren Ausgleichsblock mit $\vartheta_{U,x}$ gekennzeichnet. Die durch Extrapolation ermittelten Oberflächentemperaturen werden mit ϑ_O und ϑ_U bezeichnet. Da zwischen Ausgleichsblock und WSS jeweils ein Kontaktwiderstand ($R_{\text{th,C1}}, R_{\text{th,C2}}$) entsteht [16], stellt sich auf der Oberfläche des Wärmestromsensors eine andere Oberflächentemperatur ϑ_0 und ϑ_U ein.

Die Ausgleichsblöcke werden jeweils in Scheiben unterteilt, die voneinander durch die Temperatursensstellen abgegrenzt werden, modelliert werden diese Scheiben als thermische Widerstände R_{Cu} auf Basis der Wärmeleitung. Der Kontaktwiderstand, wie auch der WSS R_{WSS} werden ebenfalls durch thermische Widerstände im Modell abgebildet. Für die Berechnung der Kontaktwiderstände muss der Wärmestrom berechnet werden, dies erfolgt durch die gemessene Temperaturdifferenz $\vartheta_{O,2} - \vartheta_{O,1}$ und den bekannten thermischen Widerstand R_{Cu1} nach Gleichung (2). Der Wärmestrom, der durch den Kontaktwiderstand und den WSS fließt wird aus dem Mittelwert von \dot{Q}_2 und \dot{Q}_3 gebildet. Zur Bewertung der durchgeführten Messungen wird der Ersatzwiderstand R_{ers} eingeführt, der nach Gleichung (3) berechnet wird.

$$R_{\text{ers}} = R_{\text{th,C1}} + R_{\text{th,C2}} + R_{\text{WSS}} \quad (3)$$

Messtechnische Untersuchungen

Untersuchte Proben

Zur Validierung des Prüfstands wurden zunächst Materialproben verwendet, die ähnliche Material- und Oberflächeneigenschaften wie die Gapfiller aufweisen.

So ist garantiert, dass eine homogene Probenschicht eingebracht wird und sich somit auch über die gesamte Prüflfläche gleiche Bedingungen für den Kontaktwiderstand einstellen. Als Proben wurden ein 3 Zoll Siliziumwafer ($\lambda = 75 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, [17]) und eine PTFE-Scheibe verwendet, die physikalischen und geometrischen Eigenschaften sind in der Tabelle 1 festgehalten.

Tabelle 1: Untersuchte Proben und deren Eigenschaften

Material	Wärmeleitfähigkeit ($\vartheta = 0^\circ\text{C}$) λ in $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$	Dicke l in mm	Thermischer Widerstand R_{th} in $\frac{\text{mK}}{\text{W}}$
Siliziumwafer	75	0,37	1,1
PTFE	0,25	0,2	164,7

Voruntersuchung zur Temperaturstabilität

Für die Kalibriermessungen ist es wichtig, dass sich die Oberflächentemperaturen und damit auch die resultierenden Temperaturdifferenzen definiert, stabil und reproduzierbar einstellen lassen.

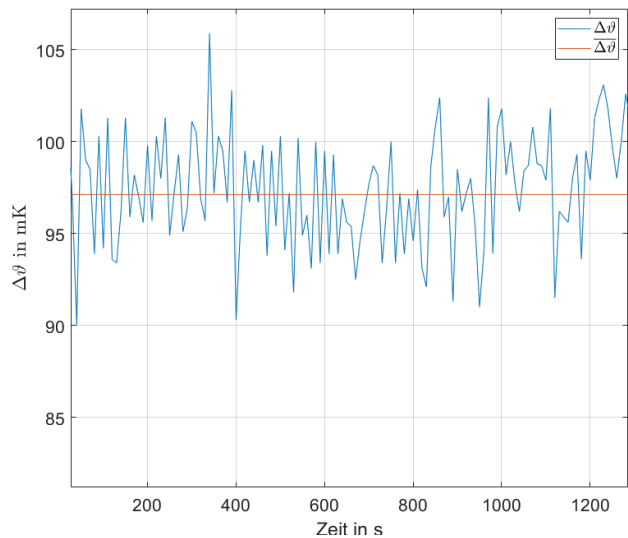


Abbildung 4: Eingestellte Temperaturdifferenz zwischen den Prüflflächen über der Zeit, bei einer Bezugstemperatur von 0°C

In der Abbildung 4 ist blau der Verlauf der eingestellten Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta = \vartheta_O - \vartheta_U$, und rot der daraus gebildete Mittelwert über der Zeit dargestellt. Die Temperaturdifferenz ist sehr stabil, die doppelte Standardabweichung beträgt für den dargestellten Zeitraum von 1200 s lediglich 6 mK. Verglichen mit dem Aufbau von Hohmann [13], der in einem Zeitintervall von 300 s Schwankungen von 50 mK spezifiziert, wurde die Stabilität der Temperaturdifferenz deutlich gesteigert. Für die Auswertung einer Messung werden, nach Erreichen des statischen Zustands, über ein Zeitintervall von 600 s alle Messwerte integriert.

Untersuchungen zum Kontaktwiderstand und der Reproduzierbarkeit der Messungen

Um belastbare Aussagen zu Messergebnissen treffen zu können, ist es wichtig, dass die Messungen reproduzierbar sind. Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit des Prüfstands wird der Ersatzwiderstand R_{ers} herangezogen, der nach Gleichung (3) gebildet wird. Die Bezugstemperatur beträgt 0°C und der Temperaturgradient wird durch einen Wärmeeintrag in der oberen Temperatureinheit von 162 W eingeprägt. Unter der Annahme, dass immer dieselbe Probe bei konstanter Temperatur vermessen wird, dürfte sich der thermische Widerstand R_{WSS} nicht ändern. Somit ist eine Änderung des Ersatzwiderstands auf eine Änderung des Kontaktwiderstands $R_{\text{th,C}}$ zurückzuführen und die Reproduzierbarkeit der Messungen hängt maßgeblich von der Reproduzierbarkeit des Kontaktwiderstands ab. Der Kontaktwiderstand ist von vielen Einflussfaktoren abhängig, so wird dieser durch die Oberflächenrauheit der Kontaktflächen, die Materialpaarung und die Flächenpressung in der Kontaktschicht bestimmt [4, 5].

Für die Untersuchungen werden mehrere Wiederholbarkeitsmessungen durchgeführt. Dazu wird die jeweilige Probe im Aufbau appliziert und anschließend mit dem Temperaturgradienten, der durch den Eintrag der 162 W Heizleistung entsteht, beaufschlagt. Nachdem die Messergebnisse abgefragt wurden, wird kein Temperaturgradient mehr eingepreßt, dies wird 3-mal wiederholt, sodass drei Messungen durchgeführt werden können. Um die Reproduzierbarkeit zu untersuchen, wird die Probe ausgebaut, gereinigt und neu appliziert.

Auch das Kontaktmedium beeinflusst die Reproduzierbarkeit des Kontaktwiderstands, so wurden der Einsatz von Luft, Silikonfett und Silikonöl untersucht. Für die Messung mit der PTFE-Probe und Luft als Kontaktmedium ist der Kontaktwiderstand $2 \cdot R_{th,C} = 301 \text{ mK} \cdot \text{W}^{-1}$ doppelt so groß wie der zu messende Probenwiderstand $R_{WSS} = 164,7 \text{ mK} \cdot \text{W}^{-1}$. Somit fällt der größte Teil des eingestellten Temperaturgradienten ($\vartheta_O - \vartheta_U = 6,8 \text{ K}$) über dem Kontaktwiderstand ab und nur $\vartheta_O - \vartheta_U = 2,4 \text{ K}$ über der eigentlichen Probe/WSS. Aus diesem Grund ist Luft als Kontaktmedium für diese Prüfeinrichtung ungeeignet. Silikonfett weist zwar eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit ($\lambda = 0,14 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, [18]) als Luft ($\lambda = 0,14 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, [15]) auf, jedoch ergaben die Messungen in Kombination mit der PTFE-Probe, dass diese nicht so gut reproduzierbar sind. Bei der Applikation bildeten sich Lufteinschlüsse im Kontaktwiderstand, die sich auch durch ein Erhöhen der Flächenpressung im Kontaktwiderstand nicht eliminieren ließen.

Außerdem wurden die Silizium- und PTFE-Probe jeweils mit einem Silikonöl vermessen, dessen Wärmeleitfähigkeit ($\lambda = 0,13 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, [19]) mit der des Silikonfetts vergleichbar ist. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Ein Zeileneintrag wird aus dem Mittelwert dreier Wiederholungsmessungen gebildet. Aus ersten Messungen ging hervor, dass es sich positiv auf die Reproduzierbarkeit auswirkt, wenn ein Zusatzgewicht (7,5 kg) aufgelegt wird, deshalb wurden alle Messungen mit diesem Zusatzgewicht durchgeführt. Die angegebene erweiterte Unsicherheit $U(R_{ers})$ für $k=2$ wurde durch die Methode der Fehlerfortpflanzung nach Gauß berechnet, wobei für die Unsicherheit der Temperaturmessung die Standardabweichung der Temperaturmesswerte angesetzt wurde.

Tabelle 2: Thermischer Widerstand für die Messung mit Silikonöl

Material	R_{ers} in $\frac{\text{mK}}{\text{W}}$	$U(R_{ers})$ in $\frac{\text{mK}}{\text{W}}$	$R_{th,C1} + R_{th,C2}$ in $\frac{\text{mK}}{\text{W}}$
PTFE	180,9	8,7	16,2
PTFE	176,3	6,0	11,5
PTFE	177,9	6,9	13,2
Siliziumwafer	61,6	4,5	60,5
Siliziumwafer	65,2	4,5	64,1
Siliziumwafer	67,6	4,5	66,5

Die Reproduzierbarkeit mit dem Kontaktmedium Silikonöl ist als sehr gut zu bewerten und kann mit Abweichungen

von $2,4 \text{ mK} \cdot \text{W}^{-1}$ für die PTFE-Probe und $6,0 \text{ mK} \cdot \text{W}^{-1}$ für die Siliziumprobe beziffert werden.

Auffällig ist, dass der Kontaktwiderstand bei der Vermessung der Siliziumprobe ca. 6-mal größer ist als der Kontaktwiderstand bei der Vermessung der PTFE-Probe. Dies ist mit der Materialpaarung zu begründen, denn Silizium hat eine höhere Härte als PTFE, wodurch sich Rauigkeitsspitzen der Prüfoberfläche leichter in das PTFE als in das Silizium eindrücken lassen. Zum Kontaktwiderstand können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Die Flächenpressung in der Kontaktschicht hat einen Einfluss auf den thermischen Kontaktwiderstand
- Der Kontaktwiderstand ist reproduzierbar, wenn eine homogene Kontaktschicht bereitgestellt werden kann (Kontaktmedien: Luft und Silikonöl)
- Der Kontaktwiderstand ist von der Materialpaarung abhängig, vgl. Messung Silizium- und PTFE-Probe

Gültigkeitsbereich des eindimensionalen Wärmetransports

Das abgeleitete Ersatzschaltbild und die Auswertung der Messungen in Bezug auf den Ersatzwiderstand wurden unter der Annahme eines eindimensionalen Wärmetransports im Bereich der Ausgleichsblöcke, Kontaktwiderstände und Probe/WSS durchgeführt. Dies ist eine Annahme, die nur zulässig ist, solange der axiale Wärmestrom \dot{Q} deutlich größer ist als der parasitäre Wärmestrom \dot{Q}_{par} . Um den Gültigkeitsbereich dieser Annahme zu untersuchen, wurden Messungen mit unterschiedlich großen Wärmeströmen durchgeführt.

Der parasitäre Wärmestrom wird größer, je größer die Temperaturdifferenz zwischen Umgebungstemperatur und der Kalibriertemperatur ist. Deshalb wurden die Randbereiche des Einsatztemperaturbereiches $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ und $60 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Außerdem wurden Messungen mit unterschiedlichen Temperaturgradienten bzw. Wärmeströmen bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $20 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Ergebnisse in Abbildung 5 zeigen den Verlauf des Ersatzwiderstands über dem Temperaturgradienten für verschiedene Kalibriertemperaturen. Der Ersatzwiderstand sollte bei konstanter Temperatur einen konstanten Wert annehmen. In der Abbildung 5 ist der Ersatzwiderstand für Temperaturgradienten $|\Delta\vartheta| > 500 \text{ mK}$ konstant, für kleinere Temperaturgradienten ändert sich der Ersatzwiderstand, wobei die Änderung für Temperaturgradienten $|\Delta\vartheta| < 100 \text{ mK}$ signifikant ist. Die Änderung des Ersatzwiderstands ist auf die Berechnungsmethode des Ersatzwiderstands zurückzuführen, zum einen ist die Temperaturmessung für kleine Temperaturgradienten im Ausgleichsblock stark unsicherheitsbehaftet, zum anderen ist das verwendete Berechnungsmodell der eindimensionalen Wärmeleitung nicht mehr zulässig. So beträgt der berechnete parasitäre Wärmestrom bei einer Kalibriertemperatur von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{Q}_{par} = 0,1 \text{ W}$. Im Gegensatz dazu steht bei einem Temperaturgradienten von $|\Delta\vartheta| = 100 \text{ mK}$ ein axialer Wärmestrom von $\dot{Q} = 0,9 \text{ W}$ und bei $|\Delta\vartheta| = 500 \text{ mK}$ ein axialer

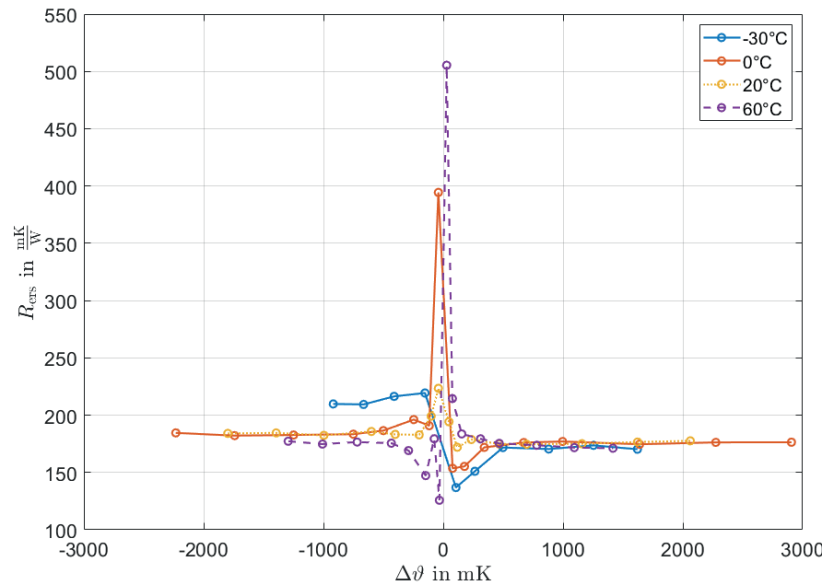


Abbildung 5: Untersuchungen zum eindimensionalen Wärmetransport

Wärmestrom von $\dot{Q} = 3,2 \text{ W}$. Dieser Vergleich zeigt, dass bei einem geringen Temperaturgradienten von $|\Delta\theta| = 100 \text{ mK}$ der parasitäre Wärmestrom nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Aus der Untersuchung ist auch zu entnehmen, dass es eine systematische Abweichung zwischen dem berechneten Ersatzwiderstand für positive und negative Temperaturgradienten gibt. Für die Messung bei der Kalibriertemperatur von 0 °C ist der Ersatzwiderstand für positive Temperaturgradienten $R_{\text{ers},0\text{°C}} = 176 \text{ mK} \cdot \text{W}^{-1}$ und für negative Temperaturgradienten $R_{\text{ers},0\text{°C}} = 184 \text{ mK} \cdot \text{W}^{-1}$. Diese Abweichung wird gegenwärtig näher untersucht.

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde eine Kalibriereinrichtung für WSS aufgebaut und untersucht. Das Funktionsprinzip zweier temperierter Oberflächen ermöglicht die präzise Einstellung einer Temperaturdifferenz in einem Temperaturbereich von -30 °C bis 60 °C . Die Temperaturdifferenz ist dabei zeitlich sehr stabil einstellbar. Im Rahmen der Validierung des Prüfstands wurden auch umfassende Untersuchungen zum Kontaktwiderstand und der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse angestellt. Dabei wurde eine Applikationsmethodik entwickelt, die reproduzierbare und geringe Kontaktwiderstände ermöglicht. Für die Berechnung der Größen thermischer Widerstand und Wärmestrom wurde ein Berechnungsmodell erstellt, dessen Gültigkeitsbereich ermittelt wurde. So ist das Modell für Temperaturdifferenzen $|\Delta\theta| > 100 \text{ mK}$ zulässig. Mit dem Prüfstand können Wärmestromsensoren unter Einsatzbedingungen, wie sie in Batteriesystemen für Elektrofahrzeuge vorkommen, kalibriert werden.

Derzeit wird die Kalibrierung kommerzieller Wärmestromsensoren untersucht. Zudem wird eine aktive Isolationsschicht für den Aufbau entwickelt, um die parasitären Wärmeströme zu verringern.

Literatur

- [1] BARTZ, F., et al.: Vorstellung des Konzepts eines keramischen Wärmestromsensors (2022).
- [2] DESER, S., et al.: Effizientes Thermomanagement bei Hochvoltbatterien. *ATZelektronik*, Band 15 (2020) Heft 4, S. 50–55.
- [3] SAPOZHNIKOV, S.Z.; MITYAKOV, V.Y.; MITYAKOV, A.V. (Hrsg.): *Heatmetry. The Science and Practice of Heat Flux Measurement*. Cham: Springer, 2020.
- [4] AUGUSTIN, S.; SCHALLES, M.: Neuerscheinung der VDI-Richtlinie 3520 „Oberflächentemperaturmessung mit elektrischen Berührungsthermometern“ – Inhalte und Hintergründe der Erarbeitung (2022), S. 34–38.
- [5] *Entwurf VDI/VDE Richtlinie 3520: „Oberflächentemperaturmessung mit Berührungsthermometern“*. VDI-Verlag GmbH, 2021.
- [6] BÖCKH, P.; WETZEL, T.: *Wärmeübertragung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [7] CHILDS, P.R.; GREENWOOD, J.R.; LONG, C.A.: Heat flux measurement techniques. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, Band 213 (1999) Heft 7, S. 655–677.
- [8] HOHMANN, M.: *Realisierung eines Blockkalibrators mit Wärmestromsensoren und integrierten Fixpunktzellen*. Dissertation TU Ilmenau, Ilmenau.
- [9] BERNHARD, F.: *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [10] ARPINO, F., et al.: Design of a Calibration System for Heat Flux Meters. *International Journal of Thermophysics*, Band 32 (2011) 11–12, S. 2727–2734.

- [11] AKOSHIMA, M.: Developement of an apparatus for practical calibration of heat flux sensors. *Measurement: Sensors*, Band 18 (2021), S. 100343.
- [12] RIZZO, G.; CHRISTEN, R.; STÖCK, M.: Calibration methodology for contact heat flux sensors with enhanced accuracy. *Measurement Science and Technology*, Band 32 (2021) Heft 4, S. 45003.
- [13] HOHMANN, M.; SCHALLES, M.; FRÖHLICH, T.: Kalibrierung von Wärmestromsensoren zur Detektion von kleinen Wärmeströmen. *tm - Technisches Messen*, Band 83 (2016) 7-8, S. 393–401.
- [14] MARIN, S., et al. (Hrsg.): *Kalibrierenrichtung für Wärmestromsensoren. Beiträge der 21. ITG/GMA-Fachtagung 10. – 11. Mai 2022 in Nürnberg*. Berlin, Offenbach: VDE VERLAG GmbH, 2022.
- [15] SPRINGER-VERLAG GMBH: *VDI-Wärmeatlas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [16] HANNOSCHÖCK, N.: *Wärmeleitung und -transport*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018.
- [17] NETZSCH: *Silicium-Wafer — Thermophysikalische Eigenschaften*, 2022. <https://analyzing-testing.netzsch.com/de/applikationen/photovoltaik/silicium-wafer-thermophysikalische-eigenschaften> (abgerufen am 27.10.2022).
- [18] RS-ONLINE: *Datenblatt RS Pro-Silikonfett*, 2022. <https://docs.rs-online.com/c757/0900766b816dedac.pdf>.
- [19] WACKER-CHEMIE GMBH: *Wackersilikonöle AK*, 2022. <https://www.hellermannntyton.at/binaries/content/assets/downloads/at/datenblatter/01-wacker-silikone/siliconefluidsakde.pdf>.

Oberflächenwellensensoren zur Überwachung von Eisbildung an Rotorblättern von Windenergieanlagen

Philipp Schulmeyer¹, Hagen Schmidt¹

¹ Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, Dresden, Deutschland
Kontakt: p.schulmeyer@ifw-dresden.de, h.schmidt@ifw-dresden.de

Einleitung

Vereiste Rotorblätter an Windenergieanlagen (WEA) bergen aufgrund von Eiswurf ein Sicherheitsrisiko für Mensch, Natur und Infrastruktur sowie verursachen durch Massenunwucht verstärkten und einseitigen Verschleiß (Abb. 1). Aus Sicherheitsgründen ist daher eine rechtzeitige Abschaltung erforderlich. Mangels kostengünstiger und zuverlässiger Eisdetektion finden Außer- und Wiederinbetriebnahme der WEA meist zu früh, zu spät oder gar nicht statt. Dies führt u. a. zu Kosten aus Leistungsverlusten, die sich auf jährlich 10 % [1] bis 18 % [2] belaufen können. Betroffen sind vor allem WEA in sogenannten „cold climates“, zu denen der Alpenraum, Skandinavien aber auch bereits deutsche Mittelgebirge zählen.

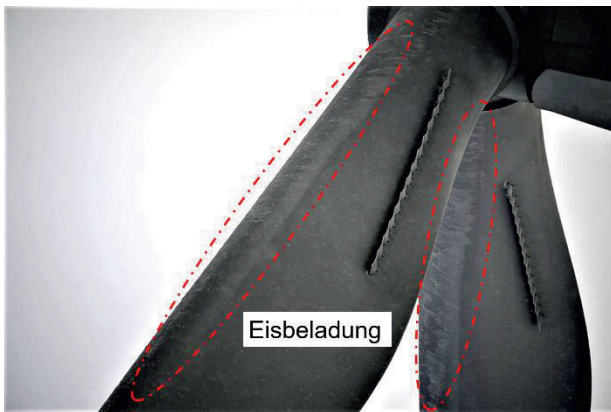


Abb. 1: Vereiste Windenergieanlage [Quelle: cp.max]

Akustische Oberflächenwellen (eng.: surface acoustic waves, kurz: SAW) erlauben die Entwicklung von kleinen, leichten und nachrüstbaren SAW-Sensoren, welche als passive Bauelemente ohne Batterie auskommen und über flache und flexible Antennen per Funksignal betrieben und abgefragt werden können. Letzteres ist ein besonderer Vorteil, da elektrische Leitungen im Rotorblatt das Blitzschlagrisiko erhöhen. Ein am Turm installiertes Abfragesystem sendet über eine Antenne ein elektromagnetisches Signal, welches über die sensorseitige Antenne empfangen und im Interdigitalwandler (IDT) über die ineinandergreifenden Kammelektroden in eine akustische Welle gewandelt wird. Diese breitet sich an der Oberfläche des piezoelektrischen Substrats des SAW-Bauelements aus (Abb. 2). Eine Änderung der Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Druck oder Oberflächenbeladung verursacht eine Änderung der Ausbreitungseigenschaften der akustischen Welle, welche je nach Bauelementgestaltung reflektiert oder über einen Sendewandler als elektromagnetische Welle an das Abfragesystem zurückgesendet wird. Die Analyse von Ausgangs- und Eingangssignal erlaubt so eine Aussage zu Umgebungsbedingungen oder dem Zustand einer im SAW-Pfad befindlichen Oberflächenbeladung.

Die Polarisation der akustischen Oberflächenwelle spielt eine entscheidende Rolle für die vorgesehene Bestimmung des Phasenübergangs von Wasser zu Eis. Rayleigh-Wellen mit Amplitude in der Sagittalebene (Oberflächennormale in Ausbreitungsrichtung) regen bei Benetzung der Oberfläche mit einer Flüssigkeit Volumenwellen in dieser an. Die Welle wird dadurch stark gedämpft. Scher-horizontal (SH) polarisierte Wellen hingegen koppeln nur sehr schwach mit Flüssigkeiten. Beim Einfrieren erhöht sich die Viskosität der Flüssigkeit, sodass an den Kontaktflächen zwischen Substrat und gefrierender Flüssigkeit eine zunehmende Kopplung stattfindet, die die SH-Welle dämpft.

Dieses Messprinzip basierend auf SAW wurde bereits für Quarz- [3-5] und Lithiumtantalat-Substrate [6-8] untersucht. Diese Arbeit untersucht Lithiumniobat-Substrate auf deren Fähigkeit eine Flüssigkeitsbenetzung, sowie den Phasenübergang von Wasser zu Eis zu bestimmen.

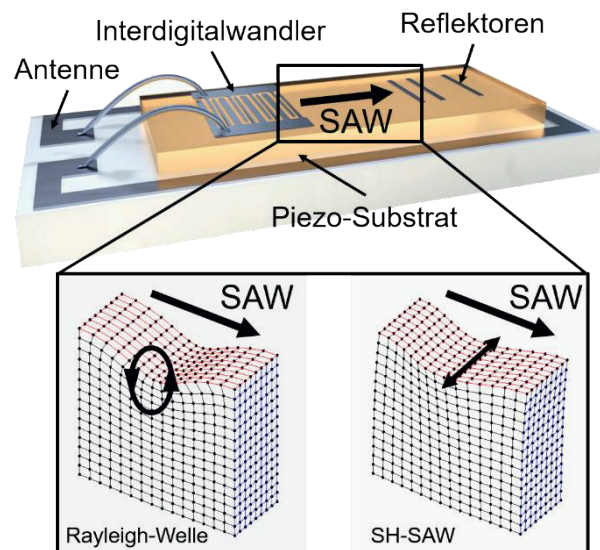


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines SAW-Bauelements als reflektive Verzögerungsleitung mit Antenne; die Vergrößerung stellt Teilchenbewegung und Ausbreitungsrichtung von Rayleigh- und SH-SAW an der Oberfläche des piezoelektrischen Substrats dar

Ein Transfer dieser Technologie vom Labor ins Umfeld einer WEA erfordert zudem die Berücksichtigung der Umgebungsbedingungen am Rotorblatt. Im Betrieb der WEA tritt Vereisung zuerst an der Anströmkannte der Rotorblattspitze auf. Dort ist mit Abrasion durch Regen und in der Strömung befindliche Fremdkörper wie Sand, zu rechnen. Insbesondere die empfindlichen Elektroden des SAW-Bauelements sind vor elektrochemischer Korrosion zu schützen.

Materialien und Methoden

Materialien

Bei den hier betrachteten SAW-Bauelementen handelt es sich um Zweitord-Verzögerungsleitungen (VZL) aus den piezoelektrischen Substraten 128° YX- und 64° YX-Lithiumniobat (LiNbO_3) mit einer Dicke von $500\ \mu\text{m}$. Im Folgenden werden diese mit 128LN und 64LN abgekürzt. Die Aluminium-Metallisierung der Wandlerstrukturen weist eine Dicke von $300\ \text{nm}$ und die Passivierungsschicht aus Siliziumdioxid (SiO_2) eine Dicke von $500\ \text{nm}$ auf. Eingangs- und Ausgangswandler bestehen aus jeweils 31 Fingerpaaren mit einer Fingerbreite von $30\ \mu\text{m}$. Die Apertur beträgt $2\ \text{mm}$ und die Verzögerungsleitung hat eine Länge von $10\ \text{mm}$. Damit ergibt sich eine sensitive Fläche von $20\ \text{mm}^2$.

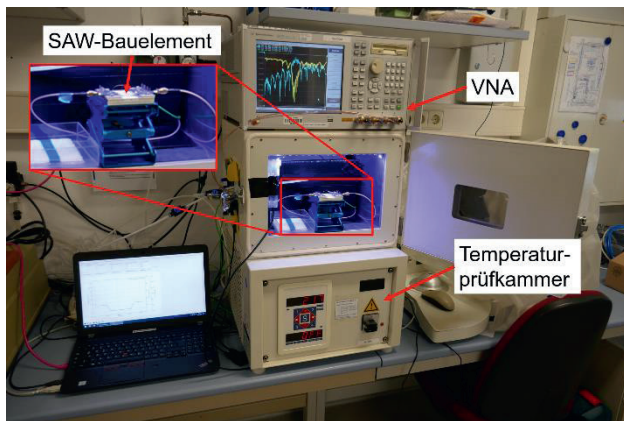


Abb. 3: Versuchsaufbau aus Temperaturprüfkammer, Vektornetzwerkanalysator (VNA), Mikrocontroller, PC und SAW-Bauelement auf Träger

Sämtliche Messungen werden in einer Temperaturprüfkammer (Voetsch VT4002) im Bereich zwischen $-30\ ^\circ\text{C}$ und $120\ ^\circ\text{C}$ durchgeführt (Abb. 3). Das zu vermessende SAW-Bauelement befindet sich auf einem Träger und ist mit jeweils zwei Federkontakten pro Wandler über eine auf $50\ \text{Ohm}$ Wellenwiderstand angepasste Leiterplatte und SMA-Anschluss mit einem Vektornetzwerkanalysator (Agilent E5070B, kurz: VNA) verbunden.

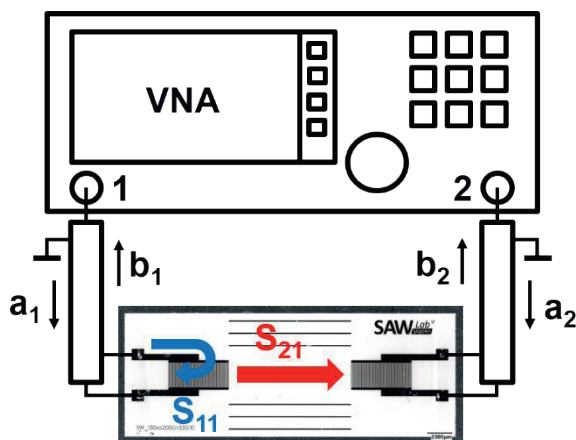


Abb. 4: VNA-Aufbau zur S-Parametermessung an SAW-Zweitordern; Reflexionsfaktor $|S_{11}|$ und Transmissionsfaktor $|S_{21}|$ schematisch dargestellt; a: einlaufende Welle, b: auslaufende Welle

Dieser erlaubt die Messung der Reflexions- und Transmissionsfaktoren des Zweitores in Form der frequenzabhängigen S-Parameter (Abb. 5). Die Reflexionsfaktoren $|S_{11}|$ und $|S_{22}|$ beschreiben das Verhältnis aus einlaufender (a) und auslaufender elektrischer Welle (b) am jeweiligen IDT. Die Transmissionsfaktoren $|S_{21}|$ und $|S_{12}|$ beschreiben das Verhältnis aus einlaufender Welle an einem IDT und auslaufender Welle des anderen IDTs (Abb. 4). Die Analyse der Reflexionsfaktoren $|S_{11}|$ und $|S_{22}|$ der beiden Wandler, sowie der Transmissionsfaktoren $|S_{21}|$ und $|S_{12}|$ zwischen diesen, erlaubt Rückschlüsse auf das Bauelementverhalten bei Temperaturänderung und Benetzung mit Wassertropfen. Die Messanordnung wird sowohl am Ende der Signalleitungen kalibriert und für die Länge der Leiterplatte eine entsprechende Signalverzögerung berücksichtigt. Für eine vereinfachte Interpretation der Messkurven wird im Zeitbereich getort.

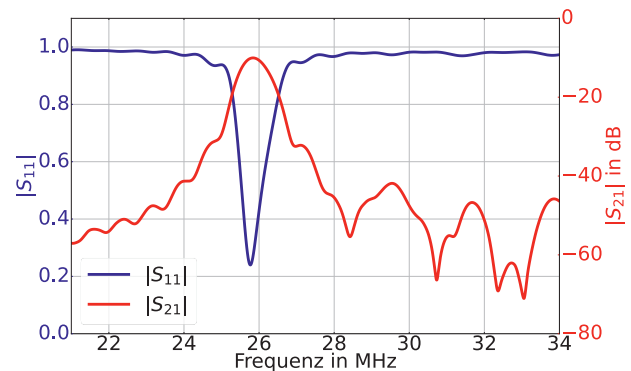


Abb. 5: Betrag des Reflexions- und Transmissionsfaktors $|S_{11}|$ und $|S_{21}|$ über der Frequenz für 128LN

Untersuchung des Temperaturverhaltens

Eine Oberflächenbeladung der VZL durch Flüssigkeit oder feste Stoffe hat keinen Einfluss auf die getorten Reflexionsfaktoren, sondern lediglich auf die Transmissionsfaktoren. Aus diesem Grund wird das bauelementspezifische Temperaturverhalten untersucht, um später anhand des Reflexionsfaktors $|S_{11}|$ auf eine Temperaturänderung des Bauelements schließen zu können. In $10\ ^\circ\text{C}$ -Schritten werden die SAW-Bauelemente von $-30\ ^\circ\text{C}$ bis $120\ ^\circ\text{C}$ temperiert und jeweils die Frequenzen der minimalen Reflexionsfaktoren $f(|S_{11}|_{\min})$ über der Temperatur aufgetragen. Anschließend werden die Temperaturkoeffizienten (TCF) für die Bauelemente aus 64LN und 128LN bestimmt.

Beim späteren Einsatz ist die Bestimmung der Temperatur zwar kein direkter Indikator für das Auftreten von Vereisung, ermöglicht aber die Vorhersage eisrelevanter Betriebssituationen zur direkten Detektion von Eisbildung.

Untersuchung des Übertragungsverhaltens in Abhängigkeit zur Oberflächenbeladung

Zur Ermittlung des Übertragungsverhaltens bei Benetzung mit Wassertropfen werden die Bauelemente zuerst bei Raumtemperatur ($20\ ^\circ\text{C}$) im trockenen und unbenetzten Zustand vermessen und anschließend jeweils Wassertropfen in $0,5\ \mu\text{L}$ -Schritten in der Mitte der VZL mit einer Pipette platziert. Geringe Abweichungen der Volumina durch Verdunstung werden hierbei aufgrund der kurzen Messzeit vernachlässigt. Das maximale Tropfenvolumen für diese Messung liegt bei $20\ \mu\text{L}$. Im Anschluss werden diese Messungen bei $-20\ ^\circ\text{C}$ in der Temperaturprüfkammer wiederholt (Abb. 6). Durch das Öffnen der Kammertür bildet sich Kondensat auf den kalten Oberflächen der Versuchsanordnung, welches in wenigen Sekunden gefriert und nach ein

paar Minuten wieder abgetaut und verdunstet ist. Diese kurzzeitige Beladung der gesamten Bauelementoberfläche und damit auch der Wandlerstrukturen verursacht eine reversible und daher nicht berücksichtigte Störung der S_{11} - und S_{22} -Parametermessung. Die Messung wird nach jeder Applikation erst nach Ablauf einer Wartezeit von 30 min durchgeführt. Signifikante Änderungen im Tropfenvolumen sind auch hier nicht feststellbar. Das maximale Tropfenvolumen für diese Messung liegt bei 6 μL .

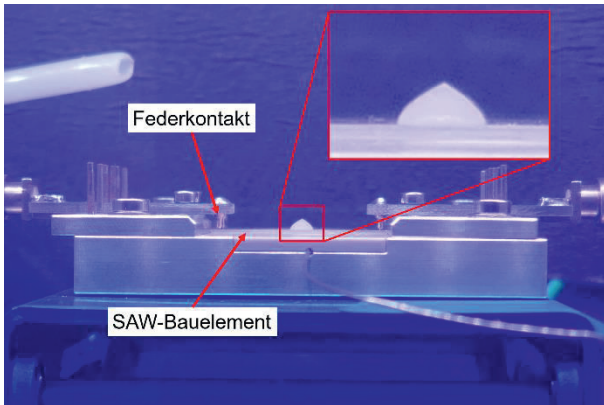


Abb. 6: Gefrorener Tropfen auf SAW-Bauelement

Ergebnisse

Untersuchung des Temperaturverhaltens

Die hier betrachteten SAW-Bauelemente weisen im gewählten Temperaturbereich einen linearen Temperaturgang der Arbeitsfrequenz auf (Abb. 7).

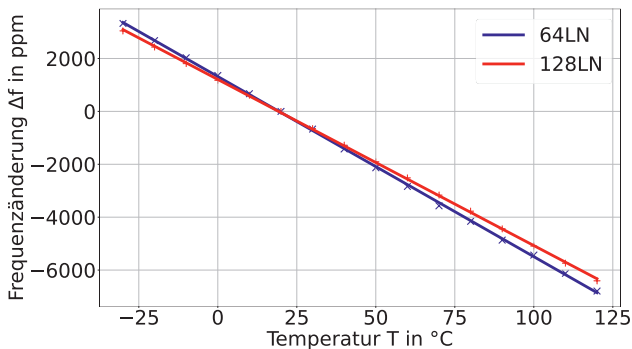


Abb. 7: Frequenzänderung von $|S_{11}|_{\min}$ über der Temperatur für 64LN und 128LN (linearer Fit)

Die Temperaturkoeffizienten lassen sich aus dem linearen Fit berechnen und betragen $-68 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ für 64LN und $-63 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ für 128LN bei einer Bezugstemperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese ermöglichen die zusätzliche Bestimmung der Temperatur über die S_{11} -Parameter.

Untersuchung des Übertragungsverhaltens in Abhängigkeit zur Oberflächenbeladung

Die Abbildungen 8 und 9 zeigen die Änderung des Transmissionsfaktormaximums $\Delta|S_{21}|_{\max}$ bei zunehmender Benetzung durch Wassertropfen für Raumtemperatur und $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. Der exponentielle Fit weist im Fall von 128° YX -Lithiumniobat einen deutlich größeren Abfall von $|S_{21}|$ gegenüber 64° YX -Lithiumniobat auf.

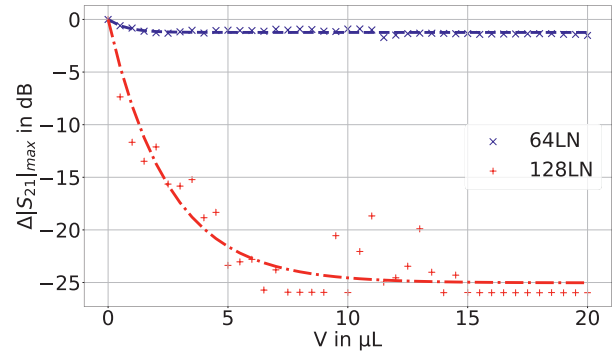


Abb. 8: Abhängigkeit des Übertragungsverhaltens $|S_{21}|$ für die Bauelemente aus 64LN und 128LN bei Benetzung mit unterschiedlichen Tropfenvolumina bei Raumtemperatur (exponentieller Fit)

Bei einer Flüssigkeitsbenetzung bis zu einem Mikroliter zeigt sich für 64LN eine Verringerung der Transmission, die sich für größere Tropfenvolumina einem festen Wert von circa 1 dB annähert. Die Flüssigkeit hat einen geringen Einfluss auf die Energieübertragung zwischen den beiden Wandlerstrukturen. 128LN zeigt einen deutlich steileren Abfall von $|S_{21}|$ und damit eine größere Dämpfung der akustischen Welle (Abb. 8). Die Transmission nähert sich asymptotisch einem Wert von circa -25 dB an.

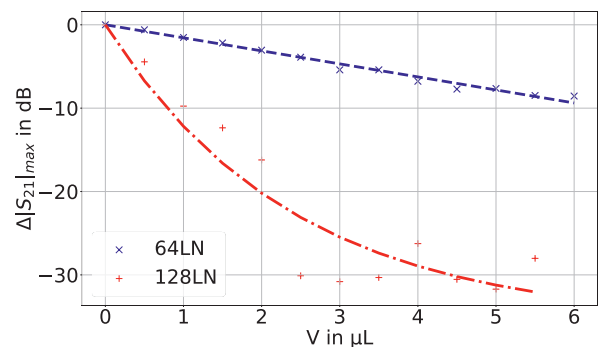


Abb. 9: Abhängigkeit des Übertragungsverhaltens $|S_{21}|$ für die Bauelemente aus 64LN (linearer Fit) und 128LN (exponentieller Fit) bei Vereisung unterschiedlicher Tropfenvolumina bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$

Vereiste Wassertropfen hingegen verursachen auch bei 64LN eine höhere Dämpfung der akustischen Welle, welche größer ausfällt als bei flüssigem Wasser. Im untersuchten Bereich von $0 - 6 \mu\text{L}$ stellt sich eine lineare Abnahme des Transmissionsfaktors $|S_{21}|$ ein. Die Rayleigh-Welle in der Verzögerungsleitung des 128° YX -Lithiumniobat-Bauelements wird dagegen schon bei weniger als drei Mikroliter um 25 dB gedämpft (Abb. 9).

Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchungen des Übertragungsverhaltens der SAW-Bauelemente in Abhängigkeit zur Oberflächenbelastung haben gezeigt, dass die Differenzierung zwischen unbenetzter, mit Wasser und mit Eis beladener Verzögerungsleitung möglich ist. Die Rayleigh-Welle in 128° YX-Lithiumniobat kann nachweislich zur Detektion von Flüssigkeitsbenetzung dienen, während sich die scherhorizontal polarisierte Oberflächenwelle in 64° YX-Lithiumniobat eignet, um den Phasenübergang von flüssiger zu fester Oberflächenbelastung (Wasser zu Eis) zu bestimmen. Die Bauelementgestaltung als Zweitor-VZL ermöglicht zusätzlich zur Analyse der ungedämpften bzw. gedämpften Transmission, die Betrachtung der temperaturbedingten Änderung der Frequenz des Reflexionsfaktorminimums des IDT. Neben der Bestimmung des Aggregatzustandes einer Oberflächenbelastung ist die Messung der Temperatur für diese Bauelemente über $\Delta f(|S_{11}|_{\min})$ möglich.

Um die Eigenschaften der hier untersuchten SAW-Bauelemente mit einem einzigen piezoelektrischen Substrat zu realisieren, werden künftig geeignete Substratschnitte und SAW-Ausbreitungsrichtungen gesucht. Für den industriellen Einsatz von SAW-Sensoren an Rotorblättern müssen darüber hinaus weitere relevante Umgebungsbedingungen berücksichtigt werden. Hierzu zählen abrasiv und korrosiv wirkende Einflüsse wie Niederschlag und in der Strömung befindliche Partikel, sowie störende Oberflächenbelastungen aufgrund von Insektenflug, Staub und Schmiermittelleckage. Der Einfluss dieser Bedingungen auf SAW-basierte Sensoren ist Teil der weiteren Untersuchungen.

Literatur

- [1] DIERER, S. ; OECHSLIN, R. ; CATTIN, R.: Wind turbines in icing conditions: performance and prediction, *Adv. Sci. Res.*, 6, 245-250, 2011
- [2] PÉREZ, J.M.P. ; MÁRQUEZ, F.P.G. ; HERNÁNDEZ, D.R.: Economic viability analysis for icing blades detection in wind turbines. *J. Clean. Prod.*, 135, 1150-1160, 2016
- [3] VELLEKOOP, N.J. ; JAKOBY, B. ; BASTEMEIJER, J.: A Love-wave ice detector, *IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. Vol.1*, 453-456, 1999
- [4] GANGADHARAN, S. ; VARADAN, V. ; VARADAN, V. ; JOSE, K. ; ATHASBAR, M.: Love-wave-based ice sensor. *Proceedings Volume 3673, Smart Structures and Materials: Smart Electronics and MEMS*, 1999
- [5] JOSE, K. A. ; SUNIL G. ; VARADAN, V. K. ; VARADAN, V. V.: Wireless IDT ice sensor, *2002 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (Cat. No.02CH37278)*, 2002, pp. 655-658 Vol.2
- [6] VARADAN, VASUNDARA V. et al.: IDT sensors for detection of ice on rotorcraft. *Smart Structures* (1998).
- [7] YIN, Y. ; WANG, W. ; JIA, Y. ; LIANG, Y.: Development of a novel wireless and passive Love wave based ice sensor, *2019 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*, 2019, pp. 2553-2556
- [8] WANG, W. ; YIN, Y. ; JIA, Y. ; et al.: Development of a Love Wave Based Device for Sensing Icing Process with Fast Response, *J. Electr. Eng. & Techn.*, 15, 1245-1254, 2020

Danksagung

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Technologie Transfer Programms des Leibniz-Instituts für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden gefördert. Dank für die Unterstützung gilt der Forschungsgruppe *Surface Dynamics* am IFW Dresden und der cp.max Rotortechnik GmbH & Co. KG.

Freiburgs Potentiostat (FreiStat) bringt elektrochemische Methoden für smarte elektrochemische und Biosensoren an die Edge

Mark Jasper, David Bill, Andreas Weltin, Gerald A. Urban, Stefan J. Rupitsch, Jochen Kieninger

Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, Deutschland
Kontakt: kieninger@imtek.uni-freiburg.de

Einleitung

Elektrochemische und Biosensoren sind die vielfältigste Sensorfamilie, aber gleichzeitig am wenigsten in Internet-of-Things-(IoT)-Szenarien oder smarte Sensorsysteme integriert. Zahlreiche Anwendungen würden von verteilten Sensorknoten profitieren: von der Umweltüberwachung an abgelegenen Orten, über Systeme für die Korrosionsanalyse, chemische Sensoren in elektrochemischen Energiesystemen, bis hin zum biomedizinischen Bereich mit seinen ganz eigenen regulatorischen Anforderungen. Während die verschiedenen Anwendungsbereiche die Entwicklung stark vorantreiben, besteht eine wesentliche Einschränkung in der Verfügbarkeit eines eingebetteten Potentiostaten mit einem geeigneten Software-Framework. Darüber hinaus sind im Bereich der dezentralen elektrochemischen und Biosensorik Ansätze aus dem Bereich der künstlichen Intelligenz, beispielsweise im Vergleich zur Gassensorik, deutlich unterrepräsentiert, was nach unserem Verständnis wesentlich an der eingeschränkten Leistungsfähigkeit der eingebetteten Instrumentierung liegt.

In den letzten zehn Jahren wurden zahlreiche eingebettete Potentiostaten entwickelt, die entweder auf Operationsverstärkerschaltungen [1-10] oder integrierten Schaltungen mit Potentiostatfunktionalität basieren, wie dem LMP91000 von Texas Instruments [11,12] oder dem AD5940/AD5941 [13], bzw. dem ADuCM355 von Analog Devices, der einen mit dem AD5940/AD5941 vergleichbaren Analogteil, aber zusätzlich einen Mikroprozessor besitzt. Ein Sonderfall ist das kommerziell entwickelte EmStat Pico Modul (PalmSens) auf Basis des ADuCM355 mit proprietärer Firmware und der Möglichkeit, dieses mit der Skriptsprache des Herstellers oder einer speziellen Software zu ansteuern [14]. Einige der oben erwähnten eingebetteten Potentiostaten nutzen auch Cloud-Dienste, hauptsächlich zur Datenspeicherung [6-8].

Aus messtechnischer Sicht sind der AD5940/AD5941 oder der ADuCM355 von Analog Devices die beste Wahl für die Umsetzung verschiedenster elektrochemischer Methoden [15]. Dennoch bleibt der Stand der Technik bei den bisher realisierten

Embedded-Potentiostaten aus elektrochemischer Sicht weit hinter den Labor-Geräten zurück. Insbesondere bei linearen Spannungsrampen oder der zyklischen Voltammetrie spielt die Diskrepanz zwischen der angenommenen idealen Rampe und der Treppe aus der digitalen Signalerzeugung eine entscheidende Rolle für die Validität der Ergebnisse. In manchen Fällen fehlen bestimmte Merkmale in einem zyklischen Voltammogramm oder die aus der Kurve berechnete Ladung ist deutlich zu gering. Durch analoge Integration oder Mittelwertbildung der digitalisierten Werte des Stroms über jeden Spannungsschritt können trotzdem Messergebnisse erzielt werden, die von einer echten Spannungsrampe nicht zu unterscheiden sind [16]. Allen oben beschriebenen Arbeiten zu eingebetteten Potentiostaten fehlt diese Möglichkeit, um trotz digital erzeugter, treppenförmiger Spannungsrampe, Ergebnisse vergleichbar mit einer idealen Spannungsrampe zu erhalten.

Vor diesem Hintergrund haben wir einen eingebetteten Potentiostat, basierend auf dem integrierten Schaltkreis AD5941 (Analog Devices), entwickelt. Die Hardware fügt sich in die Feather-Plattform (Adafruit) als Erweiterungsplatine ein (Abb. 1), wodurch zahlreiche Module mit WiFi, Bluetooth oder LoRa-Konnektivität zur Verfügung stehen. Das Software-Framework [17] besteht aus der Firmware für den Mikroprozessor und einer Python-Bibliothek zur Ansteuerung des Potentiostaten in der Cloud oder mit einem direkt verbundenen PC.

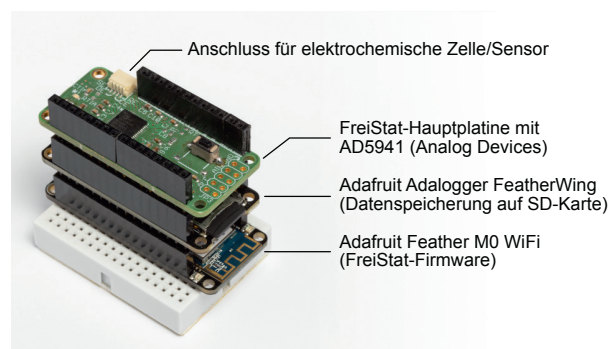


Abb. 1: Freiburgs Potentiostat (FreiStat) als Erweiterungsplatine für die Adafruit-Feather-Plattform.

Methoden und Materialien

Hardware

Die FreiStat-Hauptplatine beinhaltet den AD5941 und ist im Format einer FeatherWing, einer Erweiterung für die Adafruit Feather-Plattform, ausgeführt (oben in Abb. 1). Zum Betrieb wurde diese zusammen mit einem Adafruit Adalogger FeatherWing mit SD-Karte zur Zwischenspeicherung von Daten auf den Adafruit Feather M0 WiFi gesteckt, der einen Atmel SAMD21 Mikroprozessor und ein AT-WINC1500 WiFi-Modul beinhaltet.

Der Aufbau kann wahlweise über die USB-Schnittstelle oder einer an dem Adafruit Feather M0 angeschlossenen LiPo-Batterie betrieben werden. Für alle hier gezeigten Messungen wurde die USB-Schnittstelle als Stromversorgung genutzt.

Software

Das Software-Framework umfasst (1) die Firmware für den Mikroprozessor, der mit dem AD5941 kommuniziert, (2) eine Python-Bibliothek, mit der die Messungen parametrisiert, gestartet und gesteuert werden sowie die Messdaten vom Mikroprozessor empfängt, und (3) weitere Software, die eine grafische Benutzeroberfläche oder eine Datenspeicherung/-auswertung in der Cloud bereitstellt.

Die Firmware (1) wurde in C++ geschrieben und stellt Funktionen für die verschiedenen elektrochemischen Methoden bereit, in denen der AD5941 entsprechend konfiguriert und angesteuert wird. Die Firmware führt auch die Berechnungen zur Signalverarbeitung durch („Edge Computing“) und übergibt die Daten an die Python-Bibliothek (2).

Zur Demonstration eines IoT-Szenarios wurde eine Korrosionsanalyse durchgeführt, bei der der FreiStat über WiFi mit dem Internet verbunden war und Daten mit der IBM-Cloud (unter Verwendung des kostenfreien „Lite“-Zugangs) über das MQTT-Protokoll ausgetauscht hat (Abb. 2). Die IBM-Cloud erlaubt sowohl die Datenspeicherung wie Berechnungen unter Verwendung eines Jupyter-Notebooks in Watson Studio, beispielsweise zur Tafelanalyse. Diese Messungen wurden mit einem FreiStat im Labor durchgeführt, der über die IBM Cloud aus dem Homeoffice gesteuert.

Elektrochemischer Aufbau und Biosensor

Für Voltammetriemessungen wurden als Arbeitselektroden Platin- und Glaskohlenstoffelektroden mit 3 mm Durchmesser (Gamry) und einem Platinstab als Gegenelektrode verwendet. Die Korrosionsanalyse wurde in einer PTC1 Paint Test Cell (Gamry) mit einem Graphitstab als Gegenelektrode durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Stahlplatte, die mit einem Galvanik-Klebeband 470 (3M) abgedeckt war, in dem eine runde Öffnung mit 3 mm Durchmesser zur Definition der Elektrodenfläche eingebracht wurde. Abgesehen von der Biosensormessung mit einer on-chip-Ag/AgCl-Elektrode waren die Referenzelektroden Ag/AgCl-Gläselektroden mit 3 M KCl als Innenelektrolyt. Der enzymatische Lactat-Biosensor war ein flexibler Mikrosensorstreifen [18] mit dem Enzym Lactatoxidase, das in eine Hydrogelmembran auf der Platin-Arbeitselektrode (0,126 mm² Fläche) immobilisiert wurde. Um einen hochempfindlichen Sensor zu erhalten, wurde keine zusätzliche diffusionsbegrenzende Membran verwendet.

Zum Vergleich des FreiStat mit analytischen Laborgeräten wurden ein Autolab PGSTAT128N (Metrohm) mit dem Analogfilter- und Integratormodul FI20 und ein Ivium CompactStat (Ivium Technologies) verwendet. Für den Vergleich mit einem kommerziellen eingebetteten Potentiostaten wurde ein EmStat Pico (PalmSens, Niederlande) verwendet. Der EmStat-Pico (Firmware v1.304) wurde entsprechend der Herstellerempfehlung über einen UART-USB-Konverter an einen PC angeschlossen und mit der PalmSens PSTrace-Software gesteuert.

Für die zyklische Voltammetrie an Platin und die Biosensormessungen wurde phosphatgepufferte Kochsalzlösung (phosphate buffered saline, PBS) mit einem pH-Wert von 7,4 verwendet, gegebenenfalls mit Lactat durch Zugabe einer 100 mM Natrium-L-Lactat-Stammlösung in PBS. Gelöster Sauerstoff im Elektrolyten für die zyklischen Voltammogramme mit Platin wurde durch Spülen mit Stickstoff entfernt. 1 mM K₄[Fe(CN)₆] in 100 mM KCl wurde als Elektrolyt mit Redoxpaar verwendet. Die Korrosionsanalyse wurde in 0,5 M NaCl in deionisiertem Wasser durchgeführt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur (23 ± 2 °C) durchgeführt.

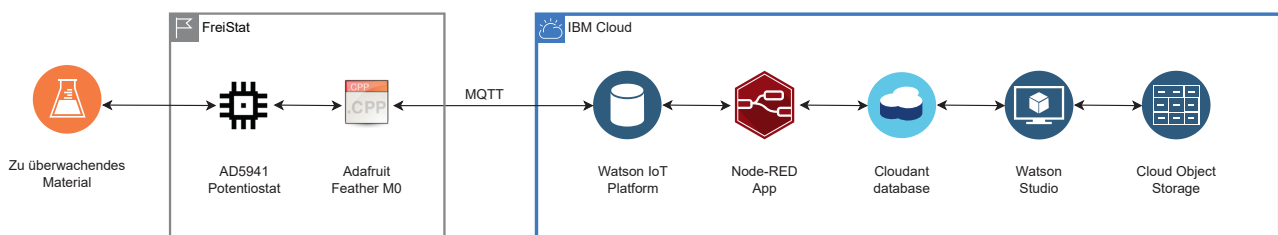


Abb. 2: Korrosionsanalyse in der Cloud: Der FreiStat ist über WiFi mit dem Internet verbunden und kommuniziert über MQTT mit der IBM Cloud in der eine Node-RED App konfiguriert wurde, um die Daten auszuwerten und zu speichern.

Ergebnisse und Diskussion

Voltammetrie

Am Beispiel der zyklischen Voltammetrie an Platinelektroden konnten wir zeigen, dass die Eigenschaften des FreiStat mit denen von analytischen Laborgeräten vergleichbar, aber deutlich über denen von anderen eingebetteten Potentiostaten liegen (Abb. 3).

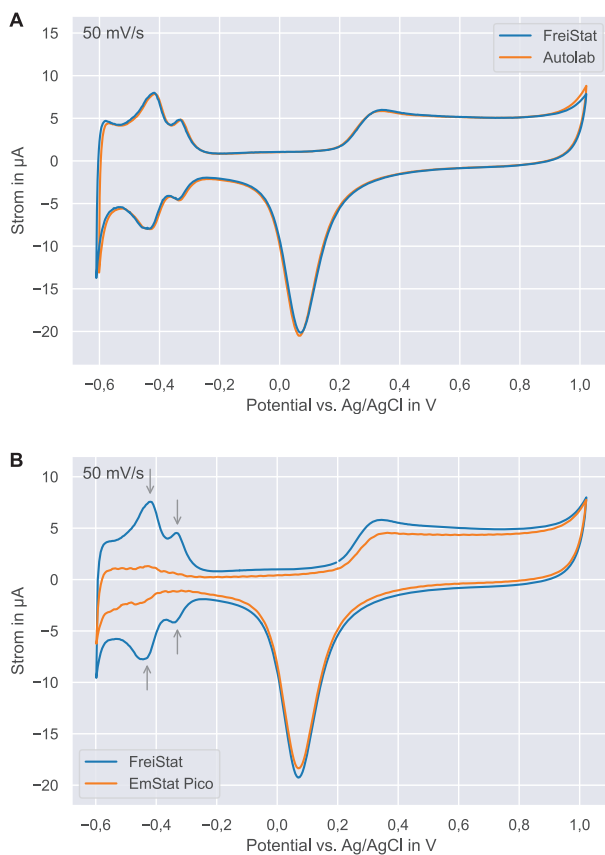


Abb. 3: Zyklische Voltammogramme von Platin in PBS: der FreiStat verhält sich vergleichbar zu einem Laborgerät (Autolab) mit analogem Integrator (A), hebt sich aber deutlich von einem kommerziellen eingebetteten Potentiostaten (EmStat Pico) ab, bei dem die Ladung (vor allem im Wasserstoffbereich) nicht korrekt erfasst wird (B).

Die Kurven in Abb. 3A zeigen den Vergleich zwischen einer Messung mit einem Laborpotentiostaten (Autolab) und dem FreiStat. Die Unterschiede im Strom zwischen den beiden Kurven liegen innerhalb der üblichen Schwankung zwischen zwei nacheinander durchgeführten Messungen. Auffällig sind die minimal abweichenden Umkehrpotentiale, und daraus etwas verschiedenen Stromspitzen, was sich aus der unterschiedlichen Diskretisierung der Sollwerte für die Umkehrpotentiale ergibt.

In Abb. 3B sind die Ergebnisse im Vergleich zu einem kommerziellen eingebetteten Potentiostat (EmStat Pico) gezeigt. Dessen Kurve zeigt insgesamt kleinere Ströme, was in der Auswertung zur Unterschätzung der Ladung führen würde. Dieser Effekt ist besonders stark im Wasserstoffbereich (links). Dies geht einher mit der Annahme, dass der EmStat Pico die Stromwerte nur am Ende jedes Potentialschritts ausliest und dabei insbesondere die Beiträge von sehr schnellen Prozessen wie der Protonenadsorption und -desorption (graue Pfeile) nicht erfasst.

Das Zyklovoltammogramm mit einem Redox-Paar ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) in Abb. 4A, gemessen mit einem Ivium CompactStat, weist keinerlei Abweichungen zur Kurve, die mit dem FreiStat erhalten wurde, auf.

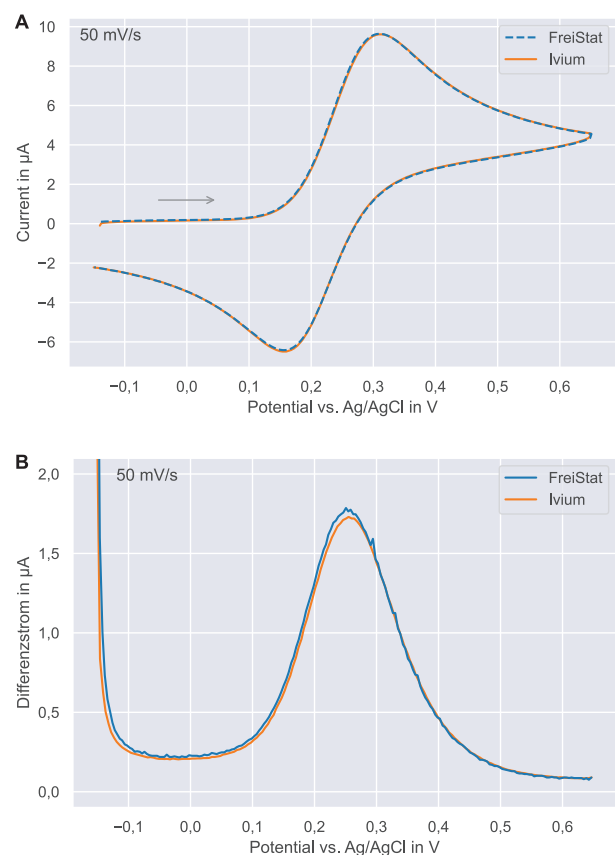


Abb. 4: Zyklische Voltammetrie mit einem mit einem Redox-Paar ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) als Standardsystem (A) und Differenzieller Pulsvoltammetrie (DPV) im gleichen Elektrolyt (B).

Im FreiStat sind auch komplexere elektrochemische Methoden wie Differenzielle Pulsvoltammetrie (DPV), Rechteck-Voltammetrie (SWV) und Normal-Puls-Voltammetrie (NPV) implementiert, die alle in der gleichen Weise auf dem AD5491 umgesetzt werden. Daher wurde zur Demonstration exemplarisch Messungen mit DPV in einem Elektrolyten mit

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ durchgeführt. Abb. 4B zeigt die Ergebnisse im Vergleich zum Ivium CompactStat. Die minimale Abweichung der Peaks ist innerhalb der üblichen Variation zwischen DPV-Messung auf unterschiedlichen Geräten vernachlässigbar.

Biosensorik

Abb. 5 zeigt die Anwendung von Chronoamperometrie mit einem Biosensor für Lactat. Zu Beginn der Messung wird der Biosensor durch chronoamperometrische Sprünge zwischen 0,8 und 0,2 V mit jeweils 5 s Haltezeit konditioniert (links in Abb. 5A). Nach Stabilisierung des Grundstroms wurden schrittweise entsprechende Volumina einer Lactat-Stammlösung zugegeben, so dass sich bei jeder Zugabe die Lactat-Konzentration um $100 \mu\text{M}$ erhöht (graue Pfeile in Abb. 5A). Die Auswertung der jeweiligen Stromantworten führt zur Kalibrationsgeraden in Abb. 5B.

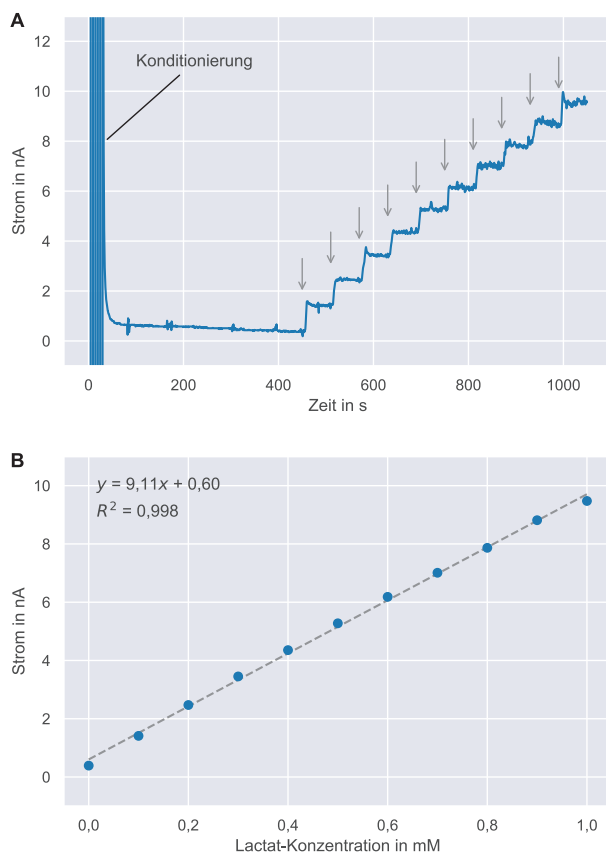


Abb. 5: Beispiel einer Biosensormessung mit einem Lactat-Sensor. Im Zeitverlauf (A) repräsentiert jeder graue Pfeil die Erhöhung der Konzentration um $100 \mu\text{M}$ durch Zugabe einer Stammlösung. Auswertung der stabilen Bereiche führt zur Kalibrationskurve (B).

Die Messungen zeigen, dass mit dem FreiStat nicht nur Biosensoren, auch im einstelligen nA-Bereich, rauscharm ausgelesen werden können, sondern auch chronoamperometrische Schritte zur

Konditionierung mit deutlich größeren Strömen im gleichen Messbereich möglich sind.

Korrosionsanalyse (Cloud-Anwendung)

Abb. 6 zeigt das Messergebnis einer Cloud-basierten Korrosionsmessung als Beispiel für eine dezentrale Korrosionsüberwachung. Der FreiStat, verbunden mit der zu überwachenden Probe (Stahl in Salzwasser), war über WiFi mit dem Internet verbunden und konnte über MQTT mit der IBM Cloud kommunizieren (vgl. Abb. 3).

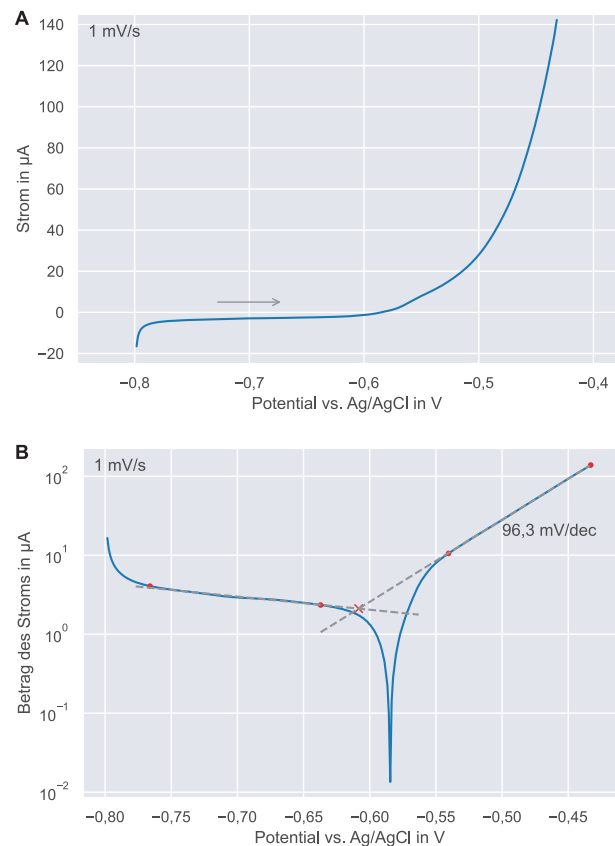


Abb. 6: Beispiel einer dezentralen Korrosionsanalyse: aus der voltametrischen Antwort einer Spannungsrampe um das Gleichgewichtspotential (A) können in der Tafel-Analyse (B) die Tafelsteigung und unter der Annahme uniformer Korrosion die Korrosionsrate bestimmt werden.

Zur Korrosionsanalyse wurde eine lineare Spannungsrampe um das Gleichgewichtspotential angelegt (Abb. 6A). Die Auswertung mittels Tafelanalyse wurde mit einem Jupyter Notebook realisiert (Abb. 6B).

Im Bereich der Metallauflösung (rechter linearer Bereich) beträgt die Steigung 96,3 mV pro Dekade was für zwei beteiligte Reaktionen spricht (nach Theorie führen 1-Elektronen-Prozesse zu einer Steigung von 118 mV, und 59 mV für einen 2-Elektronen-Prozess bei Raumtemperatur).

Auswertung der Schnittpunkte der beiden linearen Bereiche führen zu einem Korrosionsstrom von $2,11 \mu\text{A}$, was unter der Annahme von uniformer Korrosion eine Vorhersage der Korrosionsrate von $0,6 \text{ mm pro Jahr}$ ergibt. Während der exakte Wert bei solchen IoT-Überwachungsszenarien von geringerer Bedeutung ist, können Veränderungen beispielsweise ein bevorstehendes Versagen des Korrosionsschutzes ankündigen.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Der FreiStat (Bauteilwert einige 10 €) ermöglicht den Einsatz von elektrochemischen Methoden mit der Leistungsfähigkeit analytischer Laborgeräte (mehrere 1 k€ bis 10 k€), die kommerzielle eingebettete Potentiostaten (einige 100 €) nicht valide abbilden können. Der Fortschritt wurde im Wesentlichen durch die Implementierung der elektrochemischen Methoden in der Firmware unter Berücksichtigung elektrochemischer und messtechnischer Randbedingungen realisiert. Damit hebt sich der FreiStat deutlich vom Stand der Technik ab.

Das von uns frei zur Verfügung gestellte Software-Framework lässt sich leicht an andere Controller adaptieren und ermöglicht die Realisierung von elektrochemischen Sensorknoten für unterschiedliche Plattformen. Beim Einsatz des FreiStat in IoT-Anwendungen bietet es sich an, Rechenschritte zur Signalverarbeitung der elektrochemischen Methoden an der Edge (im Mikroprozessor) durchzuführen, während Auswertungen, wie sie in der Korrosionsanalyse üblich sind, auch in der Cloud durchgeführt werden können.

Darüber hinaus erlaubt die stark gestiegene Leistungsfähigkeit der Mikroprozessoren die Kombination und Auswertung der Daten eines einzelnen Sensors mittels komplexer und auch KI-gestützter Algorithmen direkt an der Edge, was eine neue Dimension in der Datenanalyse von elektrochemischen Sensoren eröffnet.

Literatur

- [1] Rowe, A. A.; Bonham, A. J.; White, R. J.; Zimmer, M. P.; Yadgar, R. J.; Hobza, T. M.; Honea, J. W.; Ben-Yaacov, I.; Plaxco, K. W. CheapStat: An Open-Source, "Do-It-Yourself" Potentiostat for Analytical and Educational Applications. *Plos One* 2011, 6 (9), e23783. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0023783>.
- [2] Steinberg, M. D.; Kassal, P.; Kereković, I.; Steinberg, I. M. A Wireless Potentiostat for Mobile Chemical Sensing and Biosensing. *Talanta* 2015, 143, 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.028>.
- [3] Dryden, M. D. M.; Wheeler, A. R. DStat: A Versatile, Open-Source Potentiostat for Electroanalysis and Integration. *Plos One* 2015, 10 (10), e0140349. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0140349>.
- [4] Giordano, G. F.; Vicentini, M. B. R.; Murer, R. C.; Augusto, F.; Ferrão, M. F.; Helfer, G. A.; Costa, A. B. da; Gobbi, A. L.; Hantao, L. W.; Lima, R. S. Point-of-Use Electroanalytical Platform Based on Homemade Potentiostat and Smartphone for Multivariate Data Processing. *Electrochim Acta* 2016, 219, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.157>.
- [5] Dobbelaere, T.; Vereecken, P. M.; Detavernier, C. A USB-Controlled Potentiostat/Galvanostat for Thin-Film Battery Characterization. *HardwareX* 2017, 2, 34–49. <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2017.08.001>.
- [6] Ainla, A.; Mousavi, M. P. S.; Tsaloglou, M.-N.; Redston, J.; Bell, J. G.; Fernández-Abedul, M. T.; Whitesides, G. M. Open-Source Potentiostat for Wireless Electrochemical Detection with Smartphones. *Anal Chem* 2018, 90 (10), 6240–6246. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00850>.
- [7] Mercer, C.; Bennett, R.; Conghaile, P. Ó.; Rusling, J. F.; Leech, D. Glucose Biosensor Based on Open-Source Wireless Microfluidic Potentiostat. *Sensors Actuators B Chem* 2019, 290, 616–624. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.031>.
- [8] Bianchi, V.; Boni, A.; Fortunati, S.; Giannetto, M.; Careri, M.; Munari, I. D. A Wi-Fi Cloud-Based Portable Potentiostat for Electrochemical Biosensors. *Ieee T Instrum Meas* 2020, 69 (6), 3232–3240. <https://doi.org/10.1109/tim.2019.2928533>.
- [9] Jenkins, D. M.; Lee, B. E.; Jun, S.; Reyes-De-Corcuera, J.; McLamore, E. S. ABE-Stat, a Fully Open-Source and Versatile Wireless Potentiostat Project Including Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J Electrochem Soc* 2019, 166 (9), B3056–B3065. <https://doi.org/10.1149/2.0061909jes>.
- [10] Irving, P.; Cecil, R.; Yates, M. Z. MYSTAT: A Compact Potentiostat/Galvanostat for General Electrochemistry Measurements. *HardwareX* 2020, 9, e00163. <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2020.e00163>.
- [11] Escobedo, P.; Erenas, M. M.; Martínez-Olmos, A.; Carvajal, M. A.; Gonzalez-Chocano, S.; Capitán-Vallvey, L. F.; Palma, A. J. General-Purpose Passive Wireless Point-of-Care Platform Based on Smartphone. *Biosens Bioelectron* 2019, 141, 111360. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111360>.

- [12] Hoilett, O. S.; Walker, J. F.; Balash, B. M.; Jaras, N. J.; Boppana, S.; Linnes, J. C. KickStat: A Coin-Sized Potentiostat for High-Resolution Electrochemical Analysis. *Sensors* 2020, 20 (8), 2407. <https://doi.org/10.3390/s20082407>.
- [13] Pozo, B.; Gorostiza, E. F. de; Eletxigerra, U.; Mabe, J.; Martínez, A. Self-Powered Thin-Film Impedance Spectroscopy Sensor System to Measure Corrosion Presence in Aerogenerators or Aircrafts. *Active Passiv Smart Struct Integr Syst* 2020, 11376, 113760Q-113760Q – 17. <https://doi.org/10.1117/12.2553472>.
- [14] EmStat Pico Datasheet, Rev.10-2021-007. PalmSens BV, The Netherlands 2021.
- [15] Kieninger, J. *Electrochemical Methods for the Micro- and Nanoscale, Theoretical Essentials, Instrumentation and Methods for Applications in MEMS and Nanotechnology*; De Gruyter: Berlin/Boston, 2022. <https://doi.org/10.1515/9783110649758>.
- [16] Weltin, A.; Kieninger, J. Electrochemical Methods for Neural Interface Electrodes. *J Neural Eng* 2021, 18 (5), 052001. <https://doi.org/10.1088/1741-2552/ac28d5>.
- [17] GitHub IMTEK-FreiStat, abgerufen am 27.10.2022, <https://github.com/IMTEK-FreiStat>.
- [18] Weltin, A.; Kieninger, J.; Enderle, B.; Gellner, A.-K.; Fritsch, B.; Urban, G. A. Polymer-Based, Flexible Glutamate and Lactate Microsensors for in Vivo Applications. *Biosens Bioelectron* 2014, 61, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.05.014>.

Danksagung

Wir bedanken uns für die teilweise Förderung dieser Arbeiten durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) im Verbundprojekt „CiAM – Kooperative Erarbeitung einer wegweisenden, integrierten autonomen Lösung für Monitoring in der Tiefsee“ (Förderkennzeichen 03SX540A) und durch das Zentrum BrainLinks-BrainTools an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Projekt INTEREST.

Poster

Ethanol-sensitive Hydrogele auf plasmonischen Sensorsubstraten: Einfluss des Quellvorgangs auf die Brechzahländerung

Julia Herzog¹, Nadja Steinke², Marisa Rio³, Thomas Härtling^{1,2}, Christiane Schuster² und Gerald Gerlach¹

¹Institut für Festkörperelektronik, TU Dresden, Dresden, Deutschland

²Fraunhofer-Institut für keramische Technologien und Systeme, Dresden, Deutschland

Fraunhofer Portugal Center for Smart Agriculture and Water Management AWAM, Vila Real, Portugal

Kontakt: julia.herzog@tu-dresden.de

Einleitung

Für die Herstellung von Pharmazeutika und Lebensmitteln sowie in der Biotechnologie spielen verfahrenstechnische Prozesse eine grundlegende Rolle. Für die Sicherung der Qualität und zur Prozesskontrolle ist dabei eine permanente Prozessüberwachung vorteilhaft und teilweise sogar notwendig. Zu den sich in Reaktionsprozessen fortlaufend ändernden Parametern zählen zum einen die stoffliche Zusammensetzung der Prozessflüssigkeit und zum anderen auch Prozessgrößen wie Druck und Temperatur. Für die Prozessüberwachung spielt meist nicht ein einzelner Parameter eine wichtige Rolle, sondern das Zusammenspiel mehrerer Messgrößen. Somit erlangen Messtechniken immer größere Bedeutung, welche inline gleichzeitig mehrere Parameter bestimmen.

Die Echtzeitüberwachung von häufig auftretenden Größen wie z.B. pH-Wert oder Temperatur, ist bereits industriell etabliert [1]. Hingegen ist die gleichzeitige vor-Ort-Überwachung mehrerer chemischer Parameter, die Rückschlüsse auf Stoffkonzentrationen geben, weiter Fragestellung der Forschung.

Häufig wird Nahinfrarotspektroskopie zur gleichzeitigen oder inline Detektion verfahrenstechnischer Prozesse angewendet. Die dafür notwendigen großen und teuren Geräte, arbeiten zuverlässig in Laboren, sind für vor-Ort-Anwendungen jedoch nicht ausreichend robust oder präzise. Des Weiteren sind sehr zeitaufwendige Datenauswertungen notwendig [2,3].

Das hier eingesetzte Sensorkonzept dient der optischen Detektion der Änderung der stofflichen Zusammensetzung von Flüssigkeiten. Dabei kommt ein kompaktes, plasmonisch aktives Sensorsubstrat zum Einsatz, welches eine Sensitivität gegenüber der oberflächennahen Brechzahländerung des zu untersuchenden Mediums aufweist und kostengünstig herstellbar ist [4]. Darüber hinaus bietet ein solches Sensorsubstrat entsprechend der Herstellung und des Sensoraufbaus die Möglichkeit mehrere Parameter gleichzeitig zu detektieren.

Für die selektive, parallele Parameterbestimmung bietet die Anwendung von Stimuli-responsiven Hydrogelen einige Vorteile. Zum einen sind Hydrogele kostengünstig und einfach in der Handhabung, zum anderen handelt es sich dabei um biokompatible Substanzen, die auch im medizinischen Bereich Anwendung finden [5]. Hydrogele sind dreidimensionale Polymernetzwerke, die in Folge eines Stimulus große Mengen an Flüssigkeit absorbieren. Dieser Vor-

gang ist reversibel, wobei die Flüssigkeit desorbiert wird sobald der Stimulus entfernt wurde [5,6]. Entsprechend ändert sich das Polymer-Flüssigkeits-Verhältnis während eines Quell- bzw. Entquellvorgangs.

Mittels des plasmonischen Sensorsubstrats wird die Brechzahl des Hydrogels n_{Hydrogel} detektiert, die von den Brechzahlen von Polymeretzwerk n_{Polymer} und Analyt n_{Analyt} sowie den gemäß Quellgrad vorliegenden Volumenanteilen v_i abhängt (s. Glg. 1).

$$n_{\text{Hydrogel}} = n_{\text{Analyt}} * v_{\text{Analyt}} + n_{\text{Polymer}} * v_{\text{Polymer}} \quad (1)$$

In diesem Beitrag werden erste Ergebnisse von Untersuchungen vorgestellt, die eine getrennte Messung der Brechzahl des Analyts und der des Hydrogels verfolgen. Dies erfolgt am Beispiel eines Ethanol-sensitiven Hydrogels zur Ermittlung von verschiedenen Ethanolkonzentrationen. Die inline Detektion von Ethanol spielt unter anderem in Fermentationsprozessen eine zentrale Rolle.

Zur gleichzeitigen Detektion der Hydrogel- und Analytbrechzahl wurden die Sensorsignale einer mit Hydrogel funktionalisierten Messfläche des plasmonischen Sensorsubstrats und die einer nicht funktionalisierten Referenzfläche ausgewertet und verglichen. Für Echtzeitdetektionen sind schnelle Ansprechzeiten wichtig, diese wurden hier durch dünne Hydrogelschichten (ca. 4 μm) mit zusätzlicher Mikrostrukturierung umgesetzt. Darüber hinaus wurden realitätsnahe Bedingungen durch kontinuierlich fließenden Medien (Ethanolösungen) geschaffen.

Methoden und Materialien

Plasmonisches Sensorsubstrat

Das plasmonische Sensorsubstrat weist vier optisch sensitive, nanostrukturierte Flächen (5x5 mm²) auf. Die Nanostrukturen sind hexagonal angeordnet, besitzen einen Durchmesser von ca. 230 nm, einen Abstand von ca. 450 nm und eine Höhe von ca. 150 nm. Die Herstellung erfolgt mittels Nanoimprintlithographie unter Verwendung eines $\mu\text{Contact-Printers 4.1}$ (GeSiM mbH, Großberkmannsdorf, Deutschland). Als Substrat wurde eine Polymerfolie aus Cyclo Olefin Polymer (COP) verwendet, da diese optisch transparent und im Herstellungsprozess temperaturbeständig ist. Auf den (COP)-Wafer wurde mittels Spincoater WS-650 (Laurell Technologies Corporation, North Wales, USA) eine Photoresist-Schicht (SU-8) aufgebracht und anschließend mittels eines optisch transparenten Polydimethylsiloxan(PDMS)-Stempels, der das Negativ der gewünschten Nanostruktur trägt, die Strukturen geprägt und mit UV-Licht

gehärtet. Dann erfolgte die Beschichtung mit 75 nm Gold mittels Sputtercoater Q300T D (Quantum Design GmbH, Darmstadt, Deutschland).

Die Goldbeschichtung der Nanosäulen ermöglicht eine resonante Anregung von kollektiven Elektronenschwingungen (Oberflächenplasmonen) an der Grenzfläche zwischen Metall (Gold) und Dielektrikum (Resist) durch direkt einfallendes Licht [4,7]. Die Struktur wird durch eine breitbandige LED beleuchtet. Das durch die Struktur transmittierte Licht zeigt in Folge der Energieabsorption aufgrund der Anregung von Oberflächenplasmonen ein Minimum im Transmissionspektrum (s. Abb. 1).

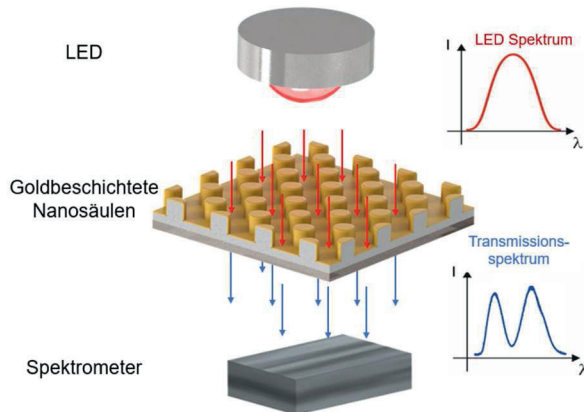


Abb. 1: Schematische Darstellung des Transmissionsaufbaus.

Die spektrale Position dieses Minimums (Resonanzwellenlänge) ist direkt proportional zur oberflächennahen Brechzahl. Die Verschiebung der Resonanzwellenlänge in Folge der geänderten Brechzahl in der Umgebung der Nanosäulen wurde hier zur Detektion der Ethanolkonzentration verwendet.

Flusszelle

Um realitätsnahe Messbedingungen in den Versuchen abbilden zu können, wurden die Untersuchungen unter kontinuierlich strömenden Flüssigkeiten durchgeführt. Hierfür wurde das zuvor hergestellte Sensorsubstrat mit einer Folie beklebt, die mikrofluidische Kanäle aufweist. Die Kanäle besitzen eine Höhe von ca. 180 μm und eine Breite von ca. 2,5 mm. Um die eingangs beschriebene Überlage-

rung der Brechzahl des Analyten mit der des Hydrogels detektieren zu können, wurden eine Messfläche und eine Referenzfläche verwendet (s. Abb. 2a). Die Messfläche wurde, wie folgend beschrieben, mit einem Ethanol-sensitiven Hydrogel funktionalisiert und dient somit der Detektion der Brechzahl des Gels. Als Referenzfläche diente die reine goldbeschichtete Nanostruktur zur Detektion der Flüssigkeitsbrechzahl.

Um später den Kanal abzudichten wurde nach der Funktionalisierung der Messfläche eine hydrophile Deckfolie verwendet, die Löcher für Ein- und Auslass der durchströmenden Flüssigkeit vorsieht.

Hydrogelfunktionalisierung

Zunächst wurde die Goldoberfläche der Nanostruktur mittels eines UV/Ozone ProCleaners (NanoAndMore GmbH, Wetzlar, Deutschland) gereinigt und aktiviert. Anschließend erfolgte zur kovalenten Bindung des Gels an die Oberfläche eine Funktionalisierung mit 1,3 mg Bisacryloylcrystamin in 25vol%iger Dimethylsulfoxid-Lösung (ca. 12 h bei Raumtemperatur).

Die Synthese einer Ethanol-sensitiven Hydrogellösung wurde entsprechend [8] durchgeführt und diese wie in [9] beschrieben mit UV-Initiator versetzt.

Zum Polymerisieren und Strukturieren der Hydrogellösung wurde der $\mu\text{ContactPrinter 4.1}$ (GeSiM mbH, Grobberkmannsdorf, Deutschland) eingesetzt. Um die Strukturierung innerhalb des mikrofluidischen Kanals vornehmen zu können, wurde ein zuvor hergestellter PDMS-Stempel mit einer Stempelfläche von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ mit 2 μm Parylene-C beschichtet. Die Polymerisierung von 0,5 μL der Hydrogellösung erfolgte unter UV-Licht für 2 min. Die entstandene Hydrogelschicht wies eine Höhe von ca. 4 μm und Strukturelemente von ca. $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ auf (s. Abb. 2b).

Nach der der Polymerisierung des Gels wird das Hydrogel für 24h in deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend mehrmals mit wechselnden Ethanolkonzentrationen konditioniert.

Fluidisches Messsystem

Das in Abb. 3 gezeigte Sensorkonzept vereint sowohl fluide als auch optische Komponenten. Mittels Spritzenpumpen der Fluideinheit (GeSiM mbH, Grobberkmannsdorf,

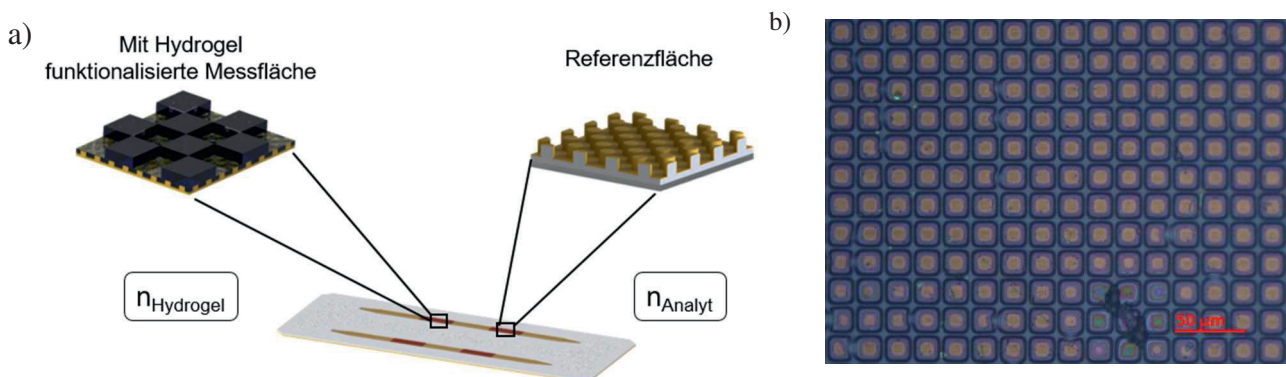


Abb. 2: a) Sensorsubstrat mit mikrofluidischen Kanälen zur Detektion der Brechzahl des Hydrogels (Messfläche) und der Flüssigkeit (Referenzfläche) b) Mikroskopbild eines mikrostrukturierten Hydrogels auf einer Nanostruktur.

Deutschland) werden kontinuierlich 500 μL mit 3 $\mu\text{L/s}$ der zu untersuchenden Lösungen über die Sensorflächen geführt. Gleichzeitig können durch integrierte LEDs, Oberflächenplasmonen auf den vier nanostrukturierten Flächen angeregt werden. Die Verwendung eines fasergekoppelten Spektrometers (Multitel, Mons, Belgien) ermöglicht die Detektion der Transmissionsspektren und die anschließende Bestimmung der Minima mittels Fit einer Lorenz-Funktion.

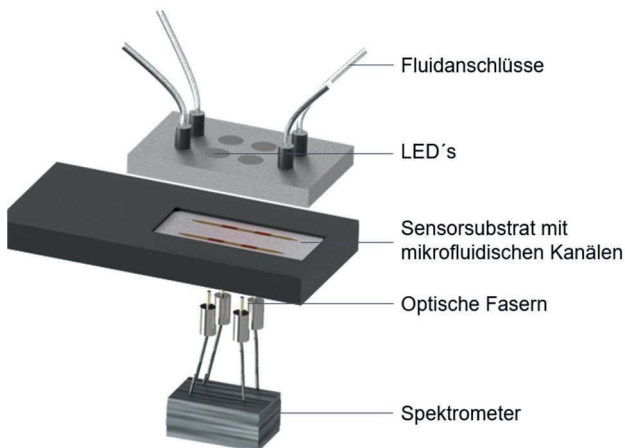


Abb. 3: Schematischer Aufbau des Sensors mit optischen und fluidischen Komponenten.

Ergebnisse

Zunächst wurden Ethanollösungen von 0 vol% bis 30 vol% mit aufsteigender Konzentration mit dem zuvor beschriebenen Sensoraufbau untersucht. Mittels automatisierter Resonanzwellenlängenbestimmung erfolgte die parallele Aufzeichnung der Sensorgramme von Mess- und Referenzfläche (s. Abb. 4). Dabei verschieben sich sowohl die Resonanzwellenlänge der Messfläche als auch die der Referenzfläche in den roten Wellenlängenbereich.

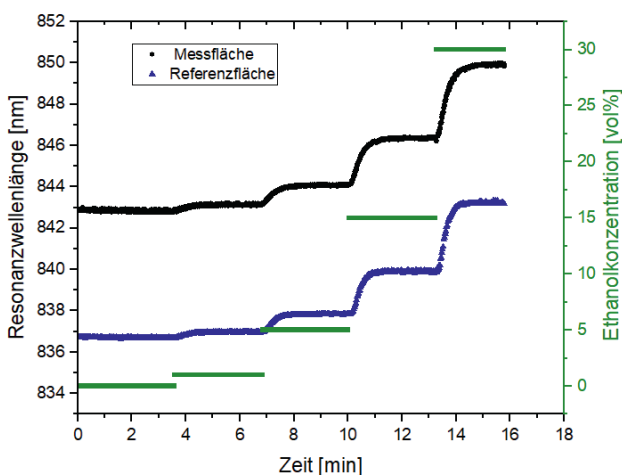


Abb. 4: Sensorgramme der Mess- und Referenzfläche für Ethanolkonzentrationen von 0 bis 30 vol%

Mit aufsteigender Ethanolkonzentration entquillt das Hydrogel und die im Polymernetzwerk enthaltene Flüssigkeit

(Analyt) wird desorbiert. Die Brechzahl des Hydrogels wird größer, da der Volumenanteil des gegenüber der Flüssigkeit höherbrechenden Polymers steigt. Gleichzeitig erhöht sich die Brechzahl des Analyten mit steigender Ethanolkonzentration. Mit der Messfläche wird die Brechzahländerung des Hydrogels durch Änderung des Quellgrades in Überlagerung mit der Brechzahländerung des im Polymernetzwerk enthaltenden Analyten (s. Glg. 1) detektiert. Zur Trennung des Effekts der Brechzahländerung durch einen Quell- oder Entquellvorgang vom Effekt der Brechzahländerung des Analyten muss folglich eine getrennte Detektion erfolgen.

In weiteren Messreihen wurden Ethanolkonzentrationen von 0 vol% bis 100 vol% untersucht. Zum Vergleich der Mess- und Referenzfläche wurden die Resonanzwellenlängen der stationären Zustände (20 Messwerte gemittelt) bestimmt und die Verschiebung gegenüber der Resonanzwellenlänge für deionisiertes Wasser (0 vol% Ethanol) ermittelt. Diese Verschiebung (gemittelt aus zwei Messreihen, Fehlerbalken aus den Standardabweichungen) wurde über den Ethanolkonzentrationen aufgetragen (s. Abb. 5).

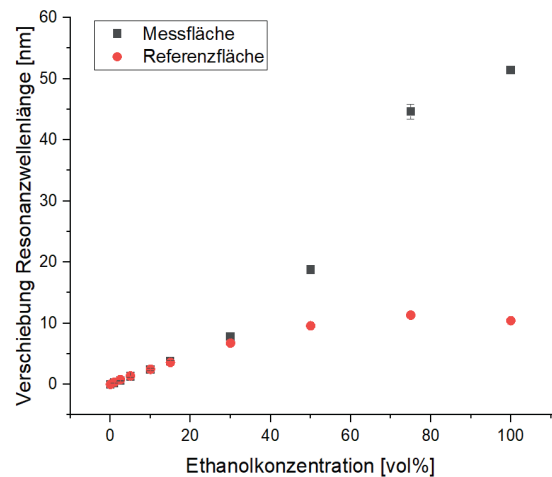


Abb. 5: Verschiebung der Resonanzwellenlänge von Mess- und Referenzfläche für Ethanolkonzentrationen von 0 bis 100 vol%.

Die Referenzkurve zeigt ein entsprechend [10] zu erwartendes Verhalten. Die Brechzahl von Ethanol-Wasser-Lösungen zeigt bis ca. 75 vol% (41 mol% [10]) einen Anstieg und ein anschließendes Abflachen. Die Anomalie solcher Lösungen ist unter anderem auf stärker auftretende intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Ethanol- und Wassermolekülen zurückzuführen [10].

Der direkte Vergleich der Kurven von Mess- und Referenzfläche (s. Abb. 5) zeigt, dass diese anfangs einen ähnlichen Verlauf haben, aber mit steigender Konzentration weiter voneinander abweichen. Das Ethanol-sensitive Hydrogel entquillt mit aufsteigender Konzentration, somit verliert der Anteil der Analytbrechzahl immer weiter an Einfluss, aufgrund des kleiner werdenden Volumenanteils der Flüssigkeit. Die exakten Volumenanteile von Polymernetzwerk und Analyt sind aus Abb. 5 nicht abzulesen und sind daher Bestandteil zukünftiger Arbeiten.

Diskussion

Die Verwendung von Sensorsubstraten mit plasmonisch aktiven Flächen ermöglicht die parallele Detektion von mehreren Parametern. Hier wurden Ergebnisse vorgestellt, welche gleichzeitig die Brechzahl eines Ethanol-sensitiven Hydrogels (Messfläche) und die Brechzahl des untersuchten Analyten (Referenzfläche) unter kontinuierlich fließenden Medien detektieren. Dabei wurde festgestellt, dass die Brechzahl des Analyten Einfluss auf die Brechzahl des Hydrogels hat. Dieser Einfluss wird kleiner je mehr das Hydrogel entsprechend der Anwesenheit des Stimulus entquillt. Während des Entquellvorgangs wird der Volumenanteil der im Polymernetzwerk enthaltenen Flüssigkeit immer kleiner, somit wird der Einfluss der Analytbrechzahl auf die Brechzahl des Hydrogels ebenfalls kleiner. Die Verläufe der Volumenanteile von Polymer und Flüssigkeit im Hydrogel während eines Quell- bzw. Entquellvorgangs sind für die Kalibrierung zur Untersuchung von komplexen Medien entscheidend und werden in zukünftigen Arbeiten untersucht. Hier konnte zunächst gezeigt werden, dass mit dem beschriebenen Sensorsystem eine getrennte Detektion mit Mess- und Referenzfläche möglich ist.

Zukünftig können bis zu vier optisch sensitive Flächen des plasmonischen Sensorsubstrats zur parallelen Detektion der zu überwachenden Flüssigkeitsparameter genutzt werden. Neben dem bereits angewendeten Ethanol-sensitiven Hydrogel bietet sich für die Überwachung von Fermentationsprozessen ein Glucose-sensitives Hydrogel an. Während der Fermentation von Glucose mit Hilfe von Hefezellen wird Ethanol und Kohlenstoffdioxid gebildet. Die simultane Detektion der Ethanol- und Glucosekonzentration sowie die Detektion der Analytbrechzahl mit der Referenzfläche kann eine bessere Prozessüberwachung bedeuten.

Literatur

- [1] BORISOV, S. M.; SEIFNER, R.; KLIMANT, I.: A novel planar optical sensor for simultaneous monitoring of oxygen, carbon dioxide, pH and temperature. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 400 (8) (2011), S. 2463–2474.
- [2] HUANG, H., YU, H., XU, H., YING, Y.: Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review. In: *Journal of Food Engineering* 87 (3) (2008) S. 303–313.
- [3] KASEMSUMRAN, S., BOONDAENG, A., NGOW-SUWAN, K., JUNGTHEERAPANICH, S., APIWATANAPIWAT, W., JANACHAI, P.: Simultaneous Monitoring of the Evolution of Chemical Parameters in the Fermentation Process of Pineapple Fruit Wine Using the Liquid Probe for Near-Infrared Coupled with Chemometrics. In: *Foods* (Basel, Switzerland) 11 (3) (2022).
- [4] YANG, S.-C.; HOU, J.-L., FINN, A., KUMAR, A.; GE, Y., FISCHER, W.-J.: Synthesis of multifunctional plasmonic nanopillar array using soft thermal nanoimprint lithography for highly sensitive refractive index sensing. In: *Nanoscale* 7 (13) (2015), S. 5760–5766.

- [5] SUN, X., AGATE, S., SALEM, K. S., LUCIA, L., PAL, L.: *Hydrogel-Based Sensor Networks: Compositions, Properties, and Applications-A Review*. In: *Journal of Advanced Research* 6 (2) (2021), S. 140–162.
- [6] AHMED, E. M.: Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. In: *Journal of Advanced Research* 6 (2) (2015), S. 105–121.
- [7] MAIER, S. A.: *Plasmonics. Fundamentals and applications*. New York-Springer, 2007.
- [8] ERFKAMP, J., GUENTHER, M., GERLACH, G.: Hydrogel-based piezoresistive sensor for the detection of ethanol. In: *J. Sens. Sens. Syst.* 7 (1) (2018), S. 219–226.
- [9] KROH, C., WUCHRER, R., STEINKE, N., GUENTHER, M., GERLACH, G., HÄRTLING, T.: Hydrogel-based plasmonic sensor substrate for the detection of ethanol. In: *Sensors* (Basel, Switzerland) 19 (6) (2019).
- [10] RIOBOO, R. J., PHILIPP, M., RAMOS, M. A., KRÜGER, J. K.: Concentration and temperature dependence of the refractive index of ethanol-water mixtures: influence of intermolecular interactions. In: *The European physical journal. E, Soft matter* 30 (1) (2009), S. 19–26.

Danksagung

Die Autoren danken Cornelia Heitel für die Unterstützung bei der Aufnahme von Messreihen sowie Philip Knoch für die Hilfe bei der Bestimmung der Hydrogelschichtdicke.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs „Hydrogel-basierte Mikrosysteme“ (GRK 1865) gilt ein weiterer Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Electrical Conductivity Sensor with Open-Source Hardware for the Microfluidic Determination of Reaction Parameters

Robin Dinter¹, Lennart Helwes¹, Marcel Pillath¹, Norbert Kockmann¹

¹TU Dortmund University, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Laboratory of Equipment Design, Dortmund/Germany

Contact: robin.dinter@tu-dortmund.de

Introduction

Due to the miniaturization of equipment in microprocess engineering and flow chemistry, the miniaturization of sensors and analytical devices for automated inline process control is also necessary [1]. For example, electrolytic conductivity is suitable as a measured variable for the quantitative determination of ion concentration and reaction progress in microfluidics [2]. In this work, an electrical conductivity measuring device was developed and verified using only open-source hardware for low-cost microfluidic determination of reaction parameters. The first section focuses on open-source electrical circuit design. Next, the newly developed electrical conductivity flow sensor with temperature compensation is verified and compared to a conventional reference batch conductometer. The detailed microfluidic application of the electrical conductivity flow sensor is not the main scope of this work and can be found in another study by Dinter *et al.* [3].

Development of the Measuring Devices

The newly developed electrical conductivity flow sensor consists of two measurement devices, as shown in Fig. 1.

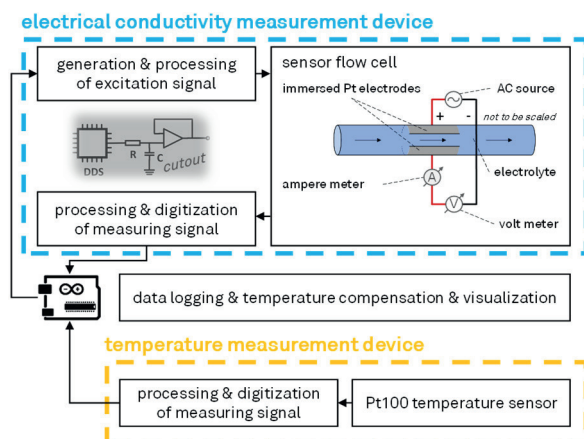


Fig. 1: Block diagram of the newly developed flow sensor for measuring temperature-compensated electrical conductivity using open-source hardware.

The first device is the electrical conductivity measurement device, which consists of the electrical circuit and the sensor flow cell. The self-designed electrical circuit generates the sensor's alternating current (AC) excitation signal with a defined frequency and amplitude, measuring the impedance in the sensor flow cell. The self-developed sensor flow cell consists of two Pt electrodes directly immersed in the electrolyte solution to create a stable electric field between

the two electrodes. The inner channel diameter of the flow cell is 1.6 mm. After the impedance measurement in the flow cell, the electrical circuit digitalizes and processes the measured signal to a micro-controller-board (MCB).

The measured impedance indirectly represents the electrical conductance G [S]. Thus, the electrical conductivity κ [$S\ m^{-1}$] is derived from the electrical conductance in combination with the cell constant K [$1\ m^{-1}$] (Equ. 1).

$$\kappa \left[\frac{S}{m} \right] = G [S] \cdot K \left[\frac{1}{m} \right] \quad \text{Equ. 1}$$

The quotient of the electrode distance l [m] and the electrode surface A [m²] is the cell constant K of the sensor flow cell, which is selected to $1\ cm^{-1}$. This enables precise measurement of electrolytic solutions between $10\ \mu S\ cm^{-1}$ and $20\ mS\ cm^{-1}$ according to the literature. [4, 5].

In addition to the electrical conductivity measurement device, a device for measuring temperature was introduced to compensate for the influence of temperature on electrical conductivity. The temperature dependence on electrical conductivity is usually non-linear since the relationship between temperature and electrical conductivity is established indirectly via viscosity. For comparing the measured electrical conductivities at different temperatures, the measurements are related to a reference temperature of 25 °C. Nevertheless, in practice, there is a linear temperature compensation for many solutions, where only the slope of the linear function needs to be adjusted, as shown in Equ. 2. [6]

$$\kappa_{25} = \frac{\kappa}{1 + \theta_c \cdot (T - 25)} \quad \text{Equ. 2}$$

The compensated electrical conductivity κ_{25} is calculated by the measured values for the electrical conductivity κ and temperature T . The factor θ_c is the electrical conductivity's temperature coefficient, which is determined experimentally, as shown in the Verification and Application section.

The MCB logs all measurements and sends the measured impedances and temperatures via serial communication to a computer for further calculation, compensation, and visualization using the Jupyter Lab software project (Version: 3.3.2) with Python (Version: 3.10.6, Delaware, USA). In the following subsections, the installed components and electrical circuit design of the measurement devices are explained in detail using only open-source hardware.

Electrical Conductivity Measuring Device

The electrical circuit for the electrical conductivity measuring device is designed as follows. First, a programmable sine wave generator (AD9833, Analog Devices, Norwood, USA) is actuated via a microcontroller (Atmega3288, Microchip Technology, Chandler, USA) to generate the AC excitation signal for the sensor (Fig. 2).

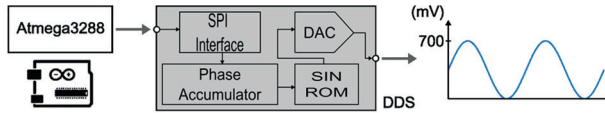


Fig. 2: Generation of the AC excitation signal with a sine wave generator including the internal structure.

Here, the programmable sine wave generator, also called a direct digital synthesis chip (DDS), digitally generates a sine wave and converts it into an analog signal. The internal circuitry consists of a phase accumulator, a SIN ROM and a digital-analog-converter (DAC). The advantages of the DDS are that the signal frequency can be arbitrarily set over a wide range (0.1 Hz – 12.5 MHz) and with a high resolution (0.004 Hz) [7]. However, AC with a specific frequency and voltage amplitude is needed to measure the electrolytic conductivity adequately. In the Verification and Application section, the dependence of the electrical conductivity on the frequency is experimentally investigated and the operating frequency is selected. The voltage amplitude was set to 2.4 V because it must be within the operation range of the ADC (0 – 4 V) and provide a sufficient safety margin against overvoltage. The output of the DDS is an analog sine wave with a defined frequency with a voltage range from 0 – 700 mV. It does not have sufficient amplitude nor change polarity as required for the application [7]. Therefore, it needs to be processed first by a high-pass filter and conditioned next by a non-inverting operational amplifier (OpAmp).

The DDS's output signal is a superposition of two signals of different frequencies, an AC excitation signal with a specific frequency and a direct current (DC) offset. It is essential to remove the DC offset to avoid electrolysis inside the sensor flow cell. Therefore, a high-pass filter is applied, consisting of a capacitor and a resistor, as shown in Fig. 3.

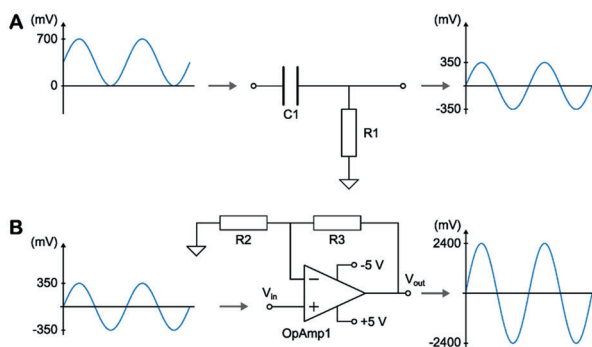


Fig. 3: Processing and conditioning of the AC excitation signal. A) High-pass filter circuit for filtering the DC offset. B) OpAmp for amplifying the filtered signal.

The capacitor is a frequency-dependent resistor that attenuates low frequencies by the high reactance for passing higher frequency voltages. After the high-pass filter removes certain frequencies of the signal, the output signal is a sine wave signal with an amplitude of -350 mV to 350 mV , which is further conditioned by an OpAmp (AD8055, Analog Devices, Norwood, USA), amplifying the signal to the required signal strength and specific voltage amplitude of 2.4 V (Fig. 3).

After conditioning, the AC excitation signal is passed to a voltage divider measuring the impedance of the sensor flow cell (Fig. 4).

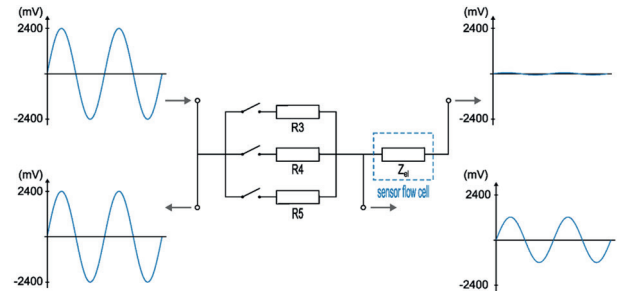


Fig. 4: Processing of the measured impedance by a voltage divider with input and output signals of the sensor flow cell and voltage divider.

The voltage divider measures the voltages before and after the reference resistor. It is possible to switch between three reference resistors for a variable and extended measuring range. The $20\ \Omega$ resistor (R6) offers a measuring range of 10 mS – 200 mS and the $2000\ \Omega$ resistor (R4) has a range of $100\ \mu\text{S}$ – 2 mS . In this work, the $200\ \Omega$ resistor (R5) was used, resulting in measured electrical conductance in the range of 1 mS – 20 mS . All resistors are precision resistors with tolerances of less than 0.1 %.

After the voltage divider, the resulting measurement signals are processed, as shown in Fig. 5.

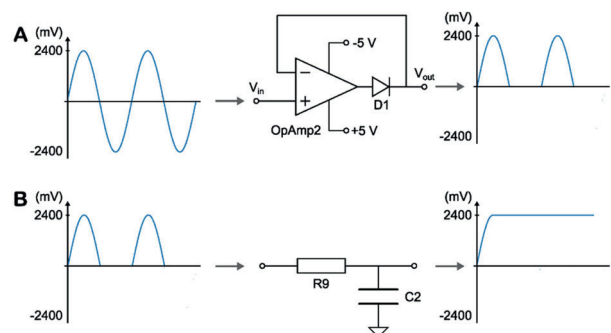


Fig. 5: Processing of the measuring signal. A) Half wave rectifier for filtering the negative half waves. B) Low-pass filter for filtering the rectified measurement signal into a representative DC measuring signal.

The measurement values must be processed and the negative voltage segments must be removed since negative voltages destroy the analog-digital converter (ADC) for digitization. This is done with a half-wave rectifier (Fig. 5) consisting of an OpAmp (AD8055, Analog Devices, Norwood,

USA) and a diode (1N4148, Olitech Electronics, SheungWan, HK). The diode allows the electrical current to pass in only one direction and removes the negative parts of the AC excitation signal. The resulting signals are sine waves containing only the positive parts. Next, a low-pass filter converts the resulting half-waves into a representative DC signal for digitization (Fig. 5). This attenuates the high frequencies and allows lower voltage frequencies to pass.

A low-cost, high-resolution ADC (model: ADS1115, Texas Instruments, Dallas, USA) is used to digitize the DC signal, as shown in Fig. 6.

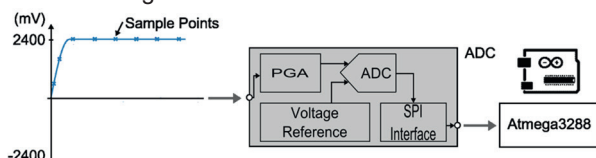


Fig. 6: Digitization of the DC signal with an ADC including the internal structure of the ADC.

The ADC samples the voltage values at specific points in time, which correspond to the sample rate of the ADC (860 samples per second at a resolution of 16 bits). As a result, the maximum quantization error is about $1.5 \mu\text{s}$. Finally, the values are transmitted to the external computer via the MCU and calculated into electrical conductivities.

To verify the newly designed electrical circuit with open-source components, all electronic components are simulated using circuit simulation software (LTSpice, Analog Devices, Norwood, USA), as shown in Fig. 7.

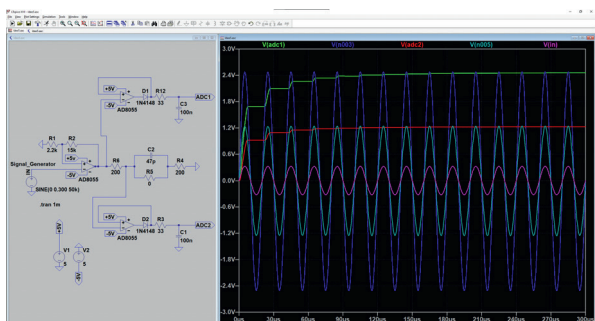


Fig. 7: Simulation of the newly designed electrical circuit for the electrical conductivity measurement device.

The electrical circuit simulation results correctly reflect the theoretical voltage curves shown in the previous figures and are electrically checked for the final application.

All used electronic components and prices [7] (last accessed: Feb 10th, 2022) are listed in Tab. 1. It is shown that the total hardware costs of the open-source electrical components are less than 50 €.

Tab. 1: Electronic components and prices [7] of the newly designed open-source electrical circuit for electrical conductivity measurements.

Component	Label	Price / €
Arduino Nano	MCU	13.00
ADS1115	ADC	14.00
AD9833	DDS	10.00
AD8055	OpAmp1, 2, 3	8.45
Resistor / 15 kΩ	R1, R2, R7, R8	0.60
Resistor / 2.2 kΩ	R3	0.15
Resistor / 100 Ω	R9,10	0.16
Resistor / 20 Ω	R6	0.25
Resistor / 200 Ω	R5	0.43
Resistor / 2k Ω	R4	0.20
Capacitor / 100 nF	C1, C2, C3	0.21
1N4148 diode	D1, D2	0.04
Jumper & boards		2.31
		49.80

After the electrical circuit for the electrical conductivity measuring device was correctly designed, the temperature measuring device for temperature-compensation is briefly described in the following.

Temperature Measuring Device

The additional temperature measuring flow device was developed in parallel with the measuring device for electrical conductivity, as shown in Fig. 1. Both flow sensors are connected in series to compensate for the temperature dependence on electrical conductivity and enable temperature-compensated measurements at different temperatures. The temperature measuring device consists of a Pt100 resistance thermometer (Pt100A 10/10, Electronic Sensor, Heilbronn, GER) immersed in a flow cell. A resistance-to-digital converter (RTDC) (AX3185, Maxim Integrated, San Jose, USA) is used for processing and digitalizing the measured temperatures.

Verification and Application

The newly developed measuring flow device has a modular design and measures temperature-compensated electrical conductivities $< 10 \text{ mS cm}^{-1}$ of flowing electrolyte solutions in a microchannel. In this work, the focus is on verifying the electrical design circuit for the conductivity sensor and the validity of the application. First, the operating frequency of the AC excitation signal was investigated and the linear temperature compensation was tested. Next, the newly developed flow sensor was compared with a conventional reference batch conductometer to verify the suitability of the flow sensor for the microfluidic applications. A detailed overview of the microfluidic application is given in another study by Dinter *et al.* [3].

Operating Frequency of the AC Excitation Signal

For microfluidic application and testing of the sensor, a suitable value for the operating frequency of the applied AC excitation signal must first be determined. It is important because the measured electrical conductivity depends on the applied AC frequency due to the electrodes' capacitive influence on the electrolyte's measured electrical conductance. The dependence of the electrical conductivity on the frequency was examined experimentally, as shown in Fig. 8.

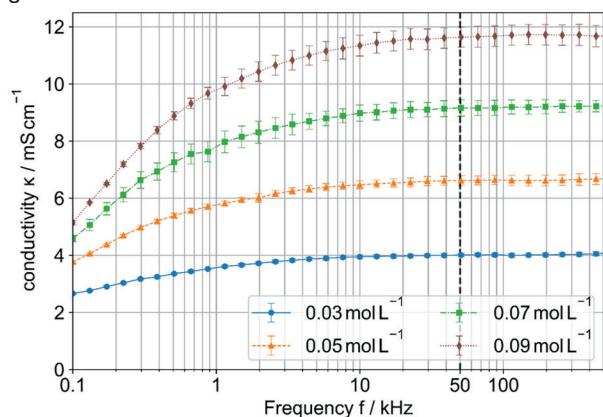


Fig. 8: Dependence of the electrical conductivity on the applied AC excitation signal frequency at a voltage amplitude of 2.4 V. KCl solutions with varying concentrations between 0.03 mol L^{-1} – 0.09 mol L^{-1} .

Here, the measured electrical conductivity for four potassium chloride (KCl) solutions with different concentrations between 0.03 mol L^{-1} – 0.09 mol L^{-1} is shown as a function of the applied AC frequency in kHz. The frequency varies from 100 Hz – 500 kHz to find a possible operating frequency of the newly developed flow sensor. All curves rise with increasing frequency from 100 Hz – 500 kHz until they reach a plateau and remain stable for all frequencies tested. At frequencies below 10 kHz, the influence of polarization effects on the electrodes results in measured electrical conductivities lower than above 10 kHz. In addition, at low concentrations, KCl forms a plateau at a lower frequency of 10 kHz, while at higher concentrations, it starts to form a plateau at frequencies higher than 30 kHz. This is due to the increased electrode polarization effect with larger electrical conductive electrolytes. It is concluded that the more electrical conductive the measured electrolyte, the higher the frequency of the applied AC excitation signal must be. Since the results do not indicate that the use of a frequency of 50 kHz or higher has a negative effect on the measurement of electrolytes with lower electrical conductivity, the operating frequency of the AC excitation signal was fixed to 50 kHz in this work.

Linear Temperature Compensation

After setting the operation frequency, the linear temperature compensation was tested for the newly developed flow sensor to verify the measurement of temperature-compensated electrical conductivities. The following experiment was conducted to investigate the applicability of linear temperature

compensation and determine a suitable temperature coefficient.

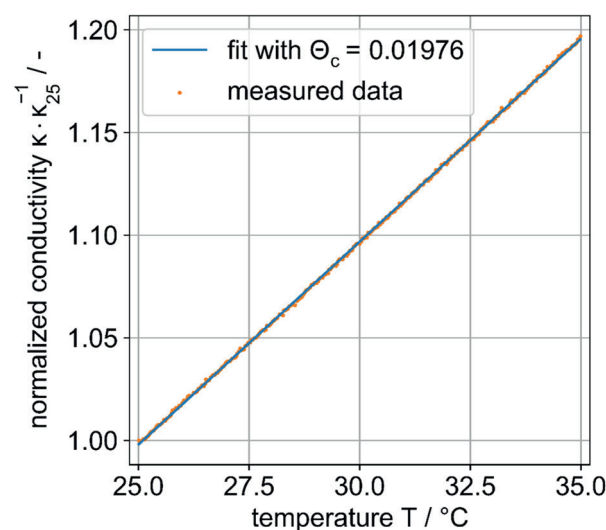


Fig. 9: Measured electrical conductivity linearly fitted ($R^2 = 99.99\%$) with a temperature coefficient of 1.976% as a function of the temperature, normalized to the measured value at 25 °C.

Fig. 9 shows the measured electrical conductivity in a temperature range between 25 °C and 35 °C, normalized to the measured electrical conductivity at 25 °C with KCl electrolyte solution of 0.05 mol L^{-1} . The normalized electrical conductivity increases linearly in the temperature range from 25 °C to 35 °C. The measured electrical conductivity value at 35 °C is 19.7% higher than the value at 25 °C. The coefficient of the temperature compensation θ_c is the slope of the fitted function. Thus, a slope of 0.01976 results in a temperature coefficient of 1.976%. This can be compared with a literature value for θ_c of 1.989% between 25 °C and 35 °C [8]. Therefore, the performed linear temperature compensation of electrical conductivity is suitable for 25 °C to 35 °C.

Accuracy and Precision

The overall performance of the electrical conductivity flow sensor is evaluated in terms of the accuracy and precision of the measurements. The precision is evaluated by comparing the results of three consecutive measurements of five KCl solutions in the range of 0.01 mol L^{-1} and 0.05 mol L^{-1} . The accuracy is investigated by comparing the measured electrical conductivity values in flow to the measured values of a commercial reference batch conductometer (WTW Multi 9310, Xylem Analytics, Rye Brook, USA). The results are shown as a parity plot in Fig. 10.

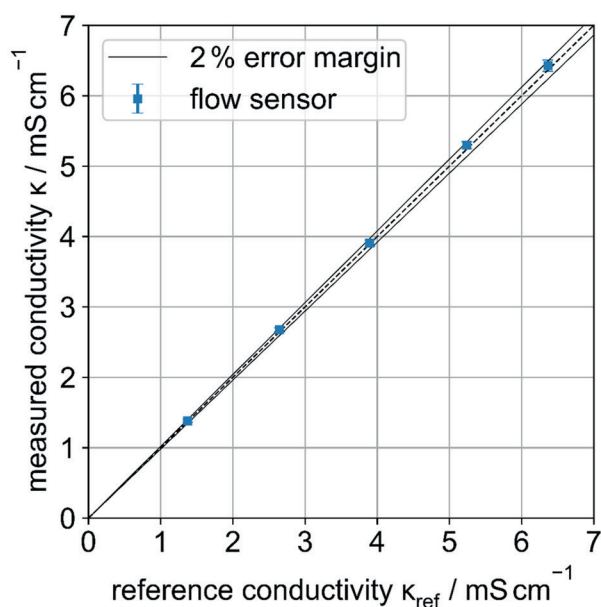


Fig. 10: Parity plot of the measured electrical conductivities with the newly developed flow sensor compared to a commercial reference batch conductometer.

The angle bisector (dashed line) represents points where the measured values correspond to the reference values. The closer the data points are to the dashed line, the higher the accuracy of the measurements compared to the reference measurements. Here, the measurement results are within a 2 % error margin compared to the commercially available instrument. In addition to the high accuracy, the precision of the measured values is also high due to the small errors of the measurement. Therefore, the accuracy and precision of the newly developed electrical conductivity flow sensor are entirely acceptable for low-cost determination of electrical conductivity in microfluidic.

Application for Microfluidics

Further studies by Dinter *et al.* [3] successfully show the scope of application of the newly developed electric conductivity sensor. The microfluidic reaction parameters of the saponification reaction of ethyl acetate were accurately determined. However, the temperature-compensated electrical conductivities were directly related to the saponification reaction progress (conversion) and enabled robust and cost-effective in-line process control. In addition, the reaction kinetics were calculated using the measured conversions of the saponification reaction. [3, 9]

Conclusion

In summary, the presented electric conductivity flow sensor using mainly open-source hardware is a cost-effective (hardware costs < 50 €) and successful alternative to commercial measurement devices in the field of microfluidics. The electrical circuit was successfully designed and verified using basic and freely available electrical components such as OpAmps or Diodes for signal processing and open-source break-out boards for signal generation and digitization. The interconnection of the sensor flow cell and

the electrical circuit enables the measurement of electrolyte solutions with electrical conductivities < 10 mS cm⁻¹ accurately and precisely within a 2 % error margin. In parallel, the temperature measuring device was integrated to accurately measure the temperature-compensated electrical conductivity in the temperature range from 25 °C to 35 °C. The successful application of the developed measuring device for the cost-effective determination of microfluidic reaction parameters is given in further studies by Dinter *et al.* [3].

Further research potential for the electrical circuit exists in modifying the electrode wiring. Instead of the current two-wire measurement, a four-wire measurement allows higher frequencies to determine higher electrical conductivities with lower electrical interference. Additionally, non-linear temperature compensation can improve the accuracy of the electrical conductivity measurement at varying temperatures in a broader temperature range.

References

- [1] HÖVING, S., BOBERS, J., KOCKMANN, N.: Open-source multi-purpose sensor for measurements in continuous capillary flow. In: *J. Flow Chem* 12, 185-196 (2022).
- [2] TROJANOWICZ, M.: Flow chemistry vs. flow analysis. In: *Talanta* 146, 621-640 (2016).
- [3] DINTER, R., HELWES, L., KOCKMANN, N.: Reaction Kinetic Investigation with Open-Source Microfluidic Conductivity Sensor. In: *μFIP conference proceeding 22CBMS-0001*, 23 (2022).
- [4] HAMILTON COMPANY, Conductivity Sensor Selection. In <https://www.hamiltoncompany.com/process-analytics/conductivity-knowledge/conductivity-sensor-selection> (last accessed: 10/27/2022).
- [5] ATKINS, P.: *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2018.
- [6] ANALOG DEVICES: AD9833 EP, Programmable Waveform Generator. In <https://www.analog.com/media/en/technicaldocumentation/data-sheets/ad9833.pdf> (last accessed: 10/27/2022).
- [7] REICHELT ELEKTRONIK: Onlineshop. In <https://www.reichelt.de/> (last accessed: 02/10/2022)
- [8] RADIOMETER ANALYTICAL SAS: Conductivity Theory and Practice. In <https://www.tau.ac.il/~chem-laba/Files/Theoryconductivit.pdf> (last accessed: 10/27/2022).
- [9] BOROVIKSKAYA, E. *et al.*: Experimental Studies of Ethyl Acetate Saponification Using Different Reactor Systems: The Effect of Volume Flow Rate on Reactor Performance and Pressure Drop. In *Appl. Sci.* 9(3), 532 (2019).

Acknowledgments

The authors thank the technician Carsten Schrömgies for his support and the German Research Foundation (DFG) for financial support under Grants KO2349/18.

In situ Überwachung der Performance von platinbasierten Mikrosensoren in 3D-gedruckten Mikroreaktoren bei harschen Prozessbedingungen

Moritz Doering^{1,2}, Laura L. Trinkies³, Jochen Kieninger^{1,2}, Stefan J. Rupitsch², Gerald A. Urban¹, Roland Dittmeyer³ und Andreas Weltin^{1,2}

¹Professur für Sensoren, IMTEK – Institut für Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, Deutschland

²Professur für Elektrische Messtechnik und Eingebettete Systeme, IMTEK – Institut für Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, Deutschland

³Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT), Karlsruher Institut für Technologie, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland

Kontakt: doering@imtek.de; weltin@imtek.de

Einleitung

Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ist als Oxidationsmittel eine Schlüsselchemikalie mit vielfältigen Anwendungen in der Pharma-, Kosmetik- und Lebensmittelindustrie sowie der Mikrosystemtechnik. Die Herstellung von H_2O_2 beruht aktuell zumeist auf dem energieintensiven und großskaligen Anthraquinonprozess [1,2]. Die dezentrale Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff in Mikroreaktoren erlaubt die bedarfsgenaue Produktion von Wasserstoffperoxid vor Ort und leistet so einen wichtigen Beitrag zur nachhaltigeren Chemieindustrie. Zum einen werden dabei nur umweltfreundliche Ausgangsstoffe verwendet, zum anderen entfallen Transportwege. Für die Direktsynthese bieten sich Mikroreaktoren an, da sie über sehr gute Massen- und Wärmetransporteigenschaften verfügen [3]. Zur sicheren Einleitung der beiden Eduktgase in das Synthesemedium können Membranreaktoren verwendet werden, bei denen Wasserstoff und Sauerstoff getrennt voneinander zuführbar sind. Für eine sichere Prozessführung und eine Optimierung der Synthese ist die Messung der Edukt- und Produktkonzentration im Reaktionsmedium von großer Bedeutung. Die additive Fertigung von Mikroreaktoren mittels 3D-Druck aus Edelstahl verspricht eine höchst adaptive Fertigungstechnologie mit kurzen Produktionszeiten zu sein. In einem solchen Reaktor sind integrierte Mikrosensoren zur Konzentrationsbestimmung von Edukten und Produkt für eine Optimierung der Syntheseausbeute unerlässlich. Elektrochemische Sensoren eignen sich aufgrund guter Miniaturisierbarkeit, hoher zeitlicher wie räumlicher Auflösung, guter Empfindlichkeit und Selektivität sowie definiertem Nullpunkt hervorragend für die kontinuierliche Messung von Stoffkonzentrationen [4-8]. Herausforderung bei dieser Anwendung sind die harschen Prozessbedingungen bei hohem Druck, bis zu 70 bar, die Sensorintegration in den

Edelstahlreaktor, sowie der saure, bromidhaltige Syntheseelektrolyt. Das lineare Verhalten der Sensoren für alle drei Analyten bei hohen Drücken sowie die Entwicklung eines selektiven Sensorprotokolls und Darstellung der Konzentrationsverteilungen in klassisch gefertigten Membranreaktoren konnten wir bereits erfolgreich demonstrieren [9]. In dieser Arbeit stellen wir die Integration von platinbasierten Mikroelektroden zur Messung der H_2O_2 -Direktsynthese in 3D-gedruckten Mikroreaktoren vor. Über ein geeignetes elektrochemisches Sensorprotokoll können an einer einzigen Elektrode sowohl die beiden Edukte, als auch das Produkt selektiv gemessen werden. Die Verteilung mehrerer Sensorstecker im Mikroreaktor erlaubt sowohl eine über Länge und Breite des Reaktors orts aufgelöste, als auch die kontinuierliche, zeitaufgelöste Messung vor Ort. Darüber hinaus zeigen wir, wie mittels der elektrochemischen Sensorprotokolle zusätzlich auch der Elektrodenzustand und damit die Stabilität der Sensoren im Betrieb unter harschen Prozessbedingungen überwacht werden kann.

Methoden und Materialien

Mikroreaktor

Abb. 1 zeigt die bisher verwendete Version des Edelstahl Mikroreaktors in demontierter Form. Eine der Platten enthält den Flüssigkanal in dem das Prozessmedium durch den Reaktor fließt sowie die Einlassungen um die Sensoren entlang des Reaktionskanals zu platzieren. Eine plane PDMS-Membran (PERVATECH, Niederlande) wird auf die Platte mit dem Flüssigkanal gelegt. Die zweite Platte, welche den Gaskanal enthält, bildet die Oberseite des sandwichartigen Aufbaus. Die obere Platte enthält außerdem die Aufnahme für einen Gaseinlass und Auslass. Die Oberseite der Membran kann mit Gasmischungen beaufschlagt wer-

den deren Druck bis 70bar beträgt. Durch die gaspermeable Membran diffundieren Sauerstoff und Wasserstoff in den Flüssigkanal und reagieren dort an einem Feststoffkatalysator zu Wasserstoffperoxid.

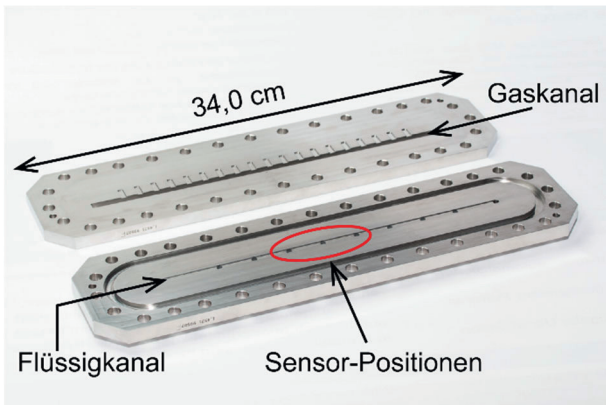


Abb.1: Fotografie des klassisch/zerspanend gefertigten Mikroreaktors

3D-gedruckter Edelstahlreaktor

Der Reaktor wurde bezüglich seiner Fertigungstechnologie, Geometrie und Funktionsweise adaptiert, um einen agileren Herstellungsprozess, eine modulare Bauweise und bessere Syntheseergebnisse zu erreichen.

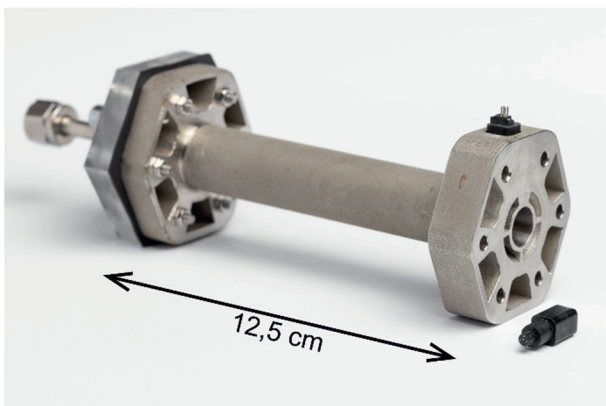


Abb. 2: Fotografie eines 3D-gedruckten Edelstahlreaktor-Teilstücks mit integriertem Sensor

Eine Fotografie eines solchen 3D-gedruckten Reaktorteilstücks zeigt Abb.2. Die Sensoren wurden in ihrer Funktionsweise beibehalten und lediglich in ihrer Geometrie auf den neuen Reaktor angepasst.

Elektrochemische Instrumentierung

Jeder einzelne der integrierten Sensoren wird im 3-Elektroden Modus betrieben. Hierzu wird jeder einzelne Sensor mit einem Kanal eines mehrkanaligen Potentiostaten verbunden. Für die Messungen die im Folgenden gezeigt werden wurde ein Multi EmStat³ von PalmSense verwendet.

Chemikalien

Als Prozessmedium für die heterogene Katalyse von Wasserstoffperoxid wird 0,15 mM Schwefelsäure (H_2SO_4) (verdünnt aus H_2SO_4 0,5 mol/l in demineralisiertem Wasser) mit 4 mM Natriumbromid (NaBr) ($\geq 99,99\%$, Merck, Deutschland) verwendet. Die saure Lösung hat einen pH von 3,5. Das Bromid dient als Stabilisator des synthetisierten H_2O_2 . Für Messungen zur Konzentrationsbestimmung von H_2O_2 wurden Lösungen mit 0,5, 1, 1,5, und 2 mM H_2O_2 aus einer 30% H_2O_2 Stammlösung (Perhydrol p.a. EMSURE ISO, Merck, Deutschland) hergestellt.

Messprotokoll zur simultanen Bestimmung der Konzentrationen von Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2)

Zur zeitgleichen Bestimmung der Eduktkonzentration von gelöstem Wasserstoff und gelöstem Sauerstoff sowie der Produktkonzentration an synthetisiertem Wasserstoffperoxid wird ein chronoamperometrisches Messprotokoll verwendet. In diesem Protokoll werden in einem fünfstufigen Zyklus unterschiedliche Potentiale in Bezug auf die Referenzelektrode an die Arbeitselektrode angelegt. Der Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ist bei den unterschiedlichen Potentialen eine Überlagerung von unterschiedlich gewichteten Redoxströmen der drei Analyten. Darüber hinaus kann das chronoamperometrische Protokoll auch zur kontinuierlichen Beurteilung des Elektrodenzustandes verwendet werden [10].

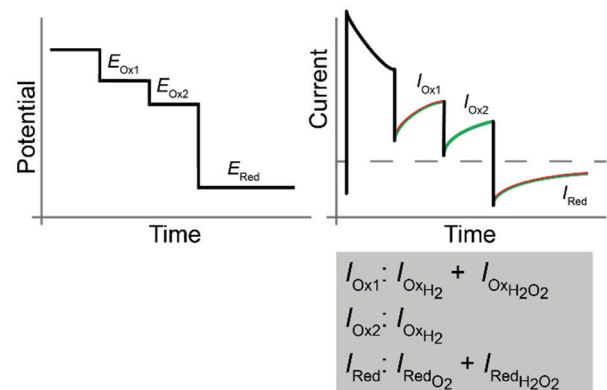


Abb. 3: Messprotokoll zur simultanen Konzentrationsbestimmung von H_2 , O_2 und H_2O_2

Abb. 3 zeigt eine Schemazeichnung des Messprotokolls. Die zweite Potentialstufe führt zur Oxidation von Wasserstoff und zur Oxidation von Wasserstoffperoxid an der oxidierten Platinelektrode. Während der dritten Potentialstufe wird ausschließlich Wasserstoff an der oxidierten Platinelektrode oxidiert. Zwischen den als $E_{\text{Ox}2}$ und E_{Red} bezeichneten Potentialstufen befindet sich eine weitere, nicht in dieser Schemazeichnung aufgeführte Potentialstufe,

die der Reduktion der oxidierten Platinoberfläche dient. Diese Potentialstufe wird nicht zur Quantifikation von Analytkonzentrationen verwendet. Solange das letzte Potential anliegt wird Sauerstoff und Wasserstoffperoxid an der oxidfreien Platinoberfläche reduziert.

Platinbasierte Mikrosensoren

Die Sensoren bestehen aus drei Platinelektroden und einer Silber/Silberbromid-Elektrode die in einen Epoxidkörper eingegossen sind. Der Epoxidkörper besteht aus einem quaderförmigen Teil, der die Anschlüsse zur elektrischen Kontaktierung enthält, und zwei zylindrischen Teilen, die es ermöglichen die Elektrodenoberflächen planar mit dem Reaktionskanal zu positionieren. Der Epoxidkörper ist widerstandsfähig gegenüber dem sauren Prozessmedium und ermöglicht die druckdichte Integration der Sensoren in den Reaktor für Drücke bis 70 bar. Die Platinelektroden werden als Arbeits- bzw. Gegenelektrode verwendet, während die Silber/Silberbromidelektrode als Referenzelektrode dient.



Abb. 4: Fotografie zweier platinbasierter Mikrosensoren in dreistufigem Epoxidgehäuse

Ergebnisse

In situ Sensorkalibrierung am Beispiel H_2O_2

Kalibrationsmessungen wurden in Prozessmedium welches mit H_2O_2 vorgesättigt wurde durchgeführt. Die verwendeten Sensoren zeigen über den kompletten Konzentrationsbereich einen linearen Anstieg des gemessenen Stromes ($R^2 > 0,99$) bei einer Sensitivität von etwa $50 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$. Die unterschiedlich großen Stromantworten im Falle von $0 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ können durch unterschiedliche Dicken einer manuell dispensierten Hydrogelmembran, welche die Elektroden bedeckt, erklärt werden.

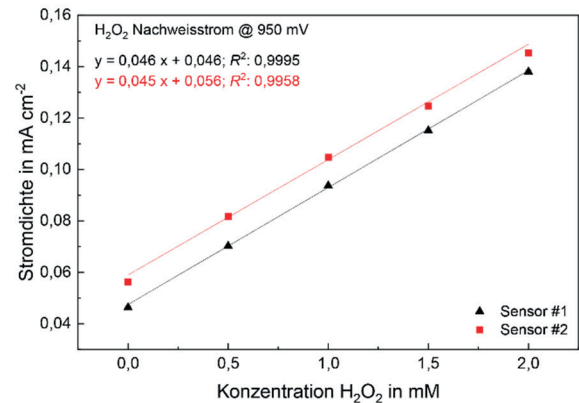


Abb. 5: In situ Kalibrierung mehrerer Sensoren am Beispiel H_2O_2

Transiente Konzentrationsbestimmung im Reaktor am Beispiel H_2O_2

Bei Betrachtung der Kalibrationsmessung über die Messdauer zeigt sich, dass mit den elektrochemischen Sensoren nicht nur die Konzentration bestimmt werden kann, sondern zeitgleich auch die Fluidik im Reaktionskanal zeitaufgelöst überwacht werden kann (Abb. 6). Betrachtet man die Flanken der Stromdichte zu den Zeitpunkten an denen eine Veränderung der Analytkonzentration stattfindet, kann man deutlich erkennen, dass die Mischvorgänge im Reaktionskanal durch die Stromantwort abgebildet werden. Nachdem der Mischvorgang abgeschlossen ist, pegelt sich die Stromdichte auf einem stabilen Niveau ein.

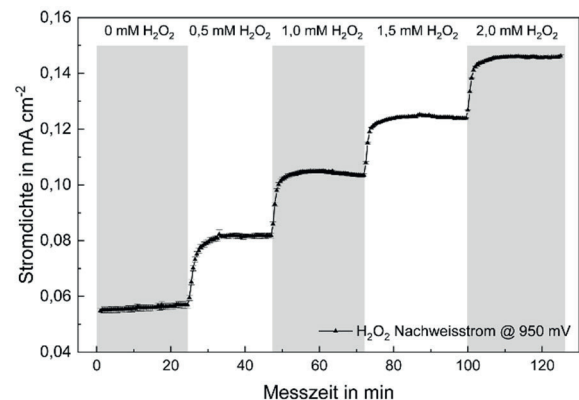


Abb. 6: Zeitaufgelöste *in situ* Messung der Konzentration an H_2O_2 in vorgesättigtem Prozessmedium

Langzeitmessung im Prozessmedium unter Umgebungsbedingungen

In einer weiteren Messung wurden die Sensoren über den Zeitraum von einer Woche kontinuierlich im Prozessmedium mit dem Messprotokoll beaufschlagt. Abb. 7 zeigt die auf den Ausgangswert des ersten Messzyklus normalisierten Stromantworten für alle drei Analyten. Im untersuchten Zeitraum zeigt keine der Sensorempfindlichkeiten einen

Rückgang. Insbesondere die katalytische Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktion (blaue Kurve) lässt den Rückschluss zu, dass die Elektrode nicht nennenswert degradiert. Bei den beiden Oxidationsreaktionen (schwarze und rote Kurve) hat möglicherweise die Überlagerung mit der Bromidoxidation einen Einfluss.

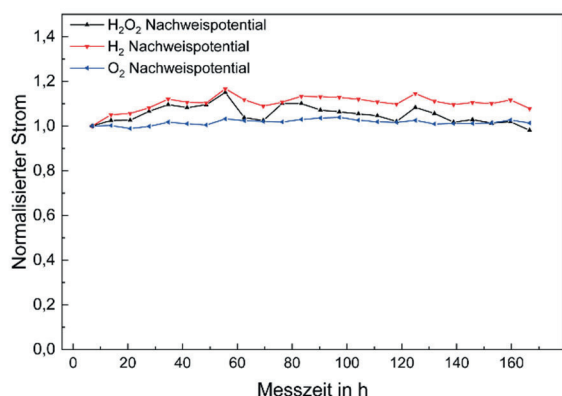


Abb. 7: Langzeitverhalten der Sensoren im Prozessmedium unter Umgebungsbedingungen

Diskussion

Wir adaptierten das bestehende System aus einem Edelstahl-Mikroreaktor im Zusammenspiel mit platinbasierten, elektrochemischen Sensoren zur Prozessüberwachung der heterogenen Synthese von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff. Der Herstellungsprozess des Mikroreaktors wurde zugunsten eines agileren Produktionsablaufes und einer modularen Bauweise von einem zerspanenden Verfahren zu 3D-Druck modifiziert. Die Adaptionen der Geometrie wurden gleichermaßen am Mikroreaktor wie an den Sensoren durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die adaptierten Sensoren in den neuen Reaktor integrierbar sind und *in situ* Messungen auch mit dem komplexeren Design im Reaktionskanal möglich sind. Eine Kalibration der Sensoren im Reaktor wurde bei Umgebungsdruck im Prozessmedium, welches mit unterschiedlichen Konzentrationen an H₂O₂ vorgesättigt wurde, durchgeführt. Die Sensoren zeigen über einen Konzentrationsbereich von 0 mM H₂O₂ bis 2 mM H₂O₂ eine hohe Linearität ($R^2 > 0,99$) und eine Sensitivität von 50 $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$.

Die transiente Betrachtung des *in situ* Messsignals über der Messdauer zeigt, dass nicht nur die Konzentration der Analyten bestimmt werden kann, sondern darüber hinaus auch die Mischvorgänge im Reaktionskanal zeitaufgelöst abgebildet werden können.

Die kontinuierliche Messung im Prozessmedium unter Umgebungsbedingungen über einen Zeitraum von sieben Tagen zeigt, dass die Sensoren ohne

Rückgang der Sensitivität im sauren und bromidhaltigen Medium betrieben werden können. Das entwickelte chronoamperometrische Protokoll dient hierbei sowohl zur Detektion und Quantifizierung der Analyten, als auch zur Überwachung der Elektrozustände und damit der Sensorstabilität.

Literatur

- [1] Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. G. Wasserstoffperoxid-Synthese: Perspektiven Jenseits des Anthrachinon-Verfahrens. *Angew. Chemie* **2006**, *118* (42), 7116-7139. <https://doi.org/10.1002/ange.200503779>.
- [2] Goor, G.; Glenneberg, J.; Jacobi, S.; Dadabhoy, J.; Candido, E. Hydrogen Peroxide. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH **2019**, 1-40. https://doi.org/10.1002/14356007.a13_443.pub3.
- [3] Kockmann, N. *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*, 2008th ed.; Heat and Mass Transfer; Springer: Berlin, Germany, **2007**.
- [4] Hanrahan, G.; Patil, D. G.; Wang, J. Electrochemical Sensors for Environmental Monitoring: Design, Development and Applications. *J. Environ. Monit.* **2004**, *6* (8), 657. <https://doi.org/10.1039/b403975k>.
- [5] Bakker, E.; Telting-Diaz, M. Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (12), 2781-2800. <https://doi.org/10.1021/ac0202278>.
- [6] Kieninger, J.; Weltin, A.; Flamm, H.; Urban, G. A. Microsensor Systems for Cell Metabolism – from 2D Culture to Organ-on-Chip. *Lab Chip* **2018**, *18* (9), 1274-1291. <https://doi.org/10.1039/c7lc00942a>.
- [7] Weltin, A.; Kieninger, J.; Urban, G. A. Microfabricated, Amperometric, Enzyme-Based Biosensors for in Vivo Applications. *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408* (17), 4503-4521. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9420-4>.
- [8] Privett, B. J.; Shin, J. H.; Schoenfish, M. H. Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (12), 4723-4741. <https://doi.org/10.1021/ac101075n>.
- [9] Urban, S.; Deschner, B. J.; Trinkies, L. L.; Kieninger, J.; Kraut, M.; Dittmeyer, R.; Urban, G. A.; Weltin, A. In Situ Mapping of H₂, O₂, and H₂O₂ in Microreactors: A Parallel, Selective Multianalyte Detection Method. *ACS Sensors* **2021**, *6* (4), 1583-1594. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c02509>.
- [10] Doering, M.; Kieninger, J.; Urban, G. A.; Weltin, A. Electrochemical Microelectrode Degradation Monitoring: In Situ Investigation of Platinum Corrosion at Neutral {pH}. *J. Neural Eng.* **2022**, *19* (1), 016005. <https://doi.org/10.1088/1741-2552/ac47da>.

Danksagung

Wir bedanken uns für die Förderung dieser Arbeiten durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Forschungsgruppe FOR 2383, „ProMiSe“ (www.promise.kit.edu), unter dem Förderkennzeichen DI 696/13-2, UR 70/11-2.

Untersuchung von Thermometern mittels eines neuartigen Prüfstands zur Bestimmung dynamischer Kennwerte

Marc Schalles¹, Joseph Beere¹ und Silke Augustin¹

¹Institut für Prozessmess- und Sensortechnik, TU Ilmenau, Ilmenau, Deutschland

Kontakt: marc.schalles@tu-ilmenau.de

Einleitung

Thermometer zur Überwachung, Steuerung oder Regelung der Prozesstemperatur werden in der Verfahrenstechnik in verschiedensten Medien wie strömenden Gasen, verschiedenen Ölen, Wasser bis hin zu Heißdampf und auch in verschiedenen Temperaturbereichen eingesetzt. In Abhängigkeit von den Mediumsbedingungen verändern sich die Wärmeübergangskoeffizienten beim Wärmeaustausch zwischen Medium und Thermometer. Als Folge dessen sind sowohl die statisch-thermischen Messabweichungen als auch die dynamischen Kennwerte dieser Thermometer neben ihrem Aufbau auch von den Mediumsbedingungen abhängig. Um schnell auf Änderungen der Mediumstemperatur reagieren zu können, ist es wichtig, die dynamischen Eigenschaften von Thermometern im Vorfeld des Einsatzes abzuschätzen. Das kann durch numerische Berechnungen erfolgen, die jedoch zum Teil sehr aufwändig oder auch zu ungenau sein können, wenn Mediumseigenschaften, Strömungsbedingungen oder geometrische Details der Messstelle nicht genau bekannt sind. Deshalb ist es meist genauer, die dynamischen Eigenschaften experimentell unter bekannten Bedingungen zu bestimmen.

Thermometer können sich in ihren Ausführungen sehr stark unterscheiden. Thermometer für Messungen in Gasen haben häufig freiliegende Sensoren, die mit einem Schaft fixiert sind (Abb.1, Bauform #1). Für Messungen in Flüssigkeiten oder Schüttgütern werden geschlossene Bauformen mit innenliegenden Sensoren verwendet (Abb.1, Bauformen #2, #3), die bei hohen mechanischen oder chemischen Belastungen zusätzlich in Schutzrohren eingebettet sein können.



Abb. 1: Abbildung von drei Ausführungen von Widerstandsthermometern,
oben – $d = 6\text{mm}$, durchbrochen (#1)
Mitte – $d = 6\text{mm}$ (#2)
unten – $d = 8\text{mm}$ (#3)

Wie eingangs erwähnt, hängen die dynamischen Eigenschaften von vielfältigen Faktoren ab. Je geschickter der innere Thermometeraufbau, je größer die Eintauchtiefe und je geringer die thermische Masse der gesamten Messstelle, umso schneller reagiert die Sensortemperatur auf Mediumtemperaturänderungen (s. Abb. 2). Zusätzlich dazu sind die dynamischen Eigenschaften aufgrund der Temperaturabhängigkeit der thermophysikalischen Stoffeigenschaften auch temperaturabhängig [1].



Abb. 2: Beispiele einer robusten Bauform großer thermischer Masse mit Schutzrohr und Flansch (links) und einer kompakten Bauform zur Messung in kleinen Rohnradien (rechts),
Quelle: endress.com

Stand der Technik bei der Bestimmung dynamischer Kennwerte

Die Kenntnis der dynamischen Eigenschaften von Thermometern ist immer dann relevant, wenn die Reaktionszeit des gemessenen Temperaturwerts einen Einfluss auf die Messaufgabe hat. Ein typisches Beispiel hier sind Temperaturmessstellen, die kritische Temperaturen in zeitlich schnell ändernden Prozessen überwachen und deren Messwert für Sicherheitsabschaltungen verwendet wird. Ebenso kann ein zu träges Ansprechen von Thermometern in Wärmetransportprozessen, bei denen die Temperatur des Wärmeträgermediums gemessen und daraus eine Wärmebilanz erstellt wird, zu fehlerhafter Bilanzierung und damit preislicher Abrechnung führen.

Die dynamischen Eigenschaften von Thermometern sind für Anwender schwer nachvollziehbar. So können beispielsweise Thermometer identischer äußerer Abmessungen sehr unterschiedliche dynamische Eigenschaften aufweisen. Um hier Transparenz zu schaffen, wurde in der

Norm DIN EN 60751 [2] eine verbindliche Bestimmung der dynamischen Eigenschaften im Rahmen einer Typprüfung von Widerstandsthermometern festgelegt. Die Prüfungen können entsprechend den Vorgaben der VDI-Richtlinie 3522 erfolgen. In Blatt 1 der Richtlinie sind ausführlich die Grundlagen [3] und in Blatt 2 Experimentalaufbauten beschrieben [4].

Das Institut für Prozessmess- und Sensortechnik der TU Ilmenau hat große Expertise in der Forschung und Entwicklung von Thermometern, Temperaturmess- und Kalibrierverfahren sowie der Modellierung thermischer Vorgänge. Deshalb wird am Institut seit langem auch zur der Bestimmung der dynamischen Eigenschaften von Thermometern, für deren experimentelle Untersuchung zwei Aufbauten zur Verfügung stehen, geforscht. Das Grundprinzip ist bei beiden Aufbauten identisch. Das zu untersuchende Thermometer wird auf eine stabile, bekannte Ausgangstemperatur T_{M1} eingestellt und zum Zeitpunkt $t = 0$ s in ein Medium anderer Temperatur T_{M2} gebracht. Die sich als Folge der schlagartigen Temperaturänderung einstellende Sprungantwort des Temperaturmesswerts $T_s(t)$ wird aufgezeichnet und ausgewertet (Abb. 3.). Als für das dynamische Verhalten des Thermometers charakteristische Werte werden die sogenannten Ansprechzeiten oder Zeitprozentkennwerte t_x bestimmt. Sie geben die Zeit, die bis zum Erreichen einer bestimmten relativen Änderung x des Thermometersignals zu seinem Endwert verstrichen ist, an.

$$t_x = t \left(\frac{T_s - T_{M2}}{T_{M1} - T_{M2}} = x \right)$$

$t_{0,5}$ beispielsweise, liegt nach 50 % der Temperaturänderung vor.

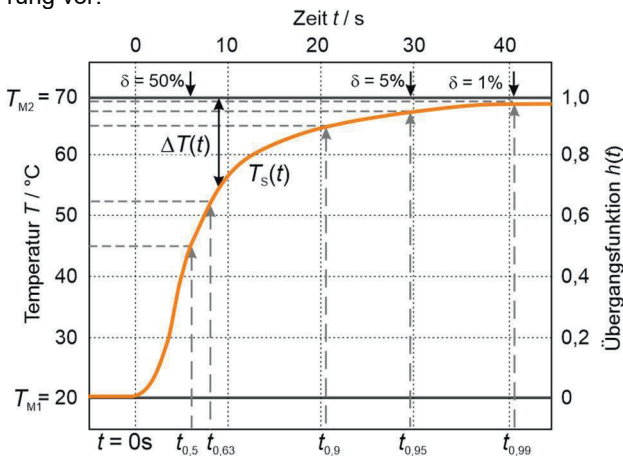


Abb. 3: Darstellung einer gemessenen Sprungantwort $h(t)$

Die erste Prüfeinrichtung ist ein Strömungskanal nach Lieneberg [5] mit dem Arbeitsmedium Luft. Er hat einen Durchmesser von 300 mm und eine Länge von ca. 4000 mm. Es können Strömungsgeschwindigkeiten von $v = 1 \dots 10$ m/s eingestellt werden (Abb.4). Das zu untersuchende Thermometer wird mittels eines abziehbaren Heizrohres auf T_{M1} gebracht, welches bei $t = 0$ s fallen gelassen wird. Dadurch wird das Thermometer dem Luftstrom ausgesetzt und sprunghaft auf Umgebungstemperatur

abgekühlt. Es sind Temperatursprünge von $T_{M1} \leq 200$ °C möglich.

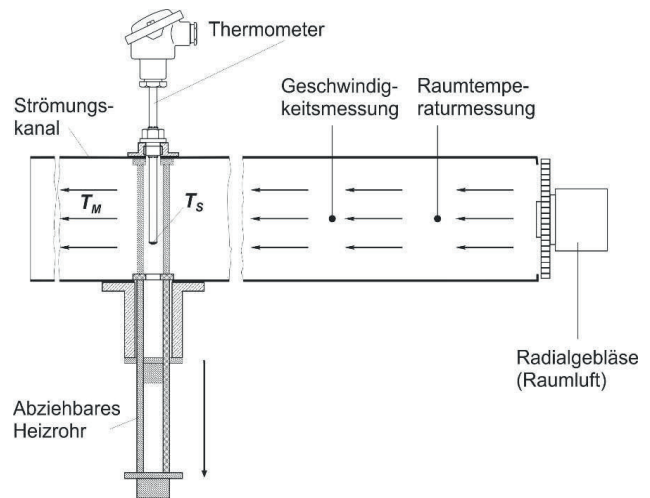


Abb. 4: Skizze des Strömungskanals zur Messung in Luft

Die zweite Prüfeinrichtung enthält ein rotierendes Becken mit dem Arbeitsmedium Wasser der Temperatur T_{M2} [6,7]. Das zu untersuchende Thermometer ist an einer Falleinrichtung montiert, mit der es schlagartig in das Wasserbecken eingetaucht werden und somit von Umgebungstemperatur $T_U = T_{M1}$ auf T_{M2} gebracht werden kann. Die Rotationsgeschwindigkeit des Beckens kann eingestellt werden, sodass das mit dem Becken mitbewegte Wasser Strömungsgeschwindigkeiten von $v = 0,02 \dots 0,4$ m/s relativ zu dem Thermometer erreicht. Es sind Temperatursprünge von Raumtemperatur zu $T_U \leq T_{M2} \leq 90$ °C möglich.

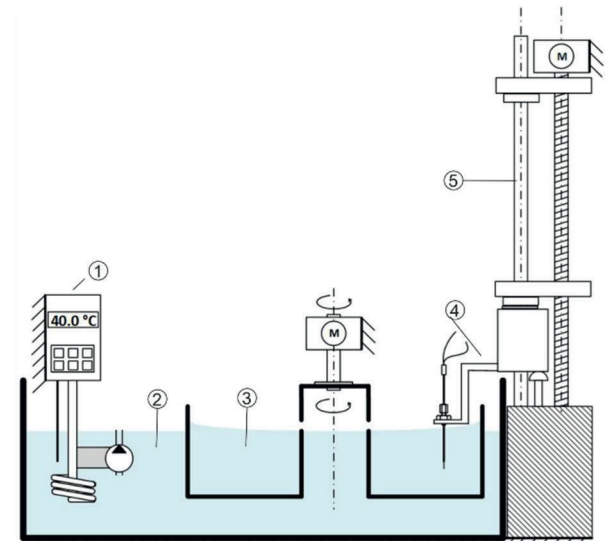


Abb. 5: Skizze der Prüfeinrichtung zur Messung in Wasser (1: Thermostat und Pumpe, 2: stationärer Wasserbehälter, 3: rotierendes Becken, 4: Halteeinrichtung mit Thermometer, 5: Falleinrichtung)

Mit beiden Prüfständen können die in [2] geforderten Prüfbedingungen von $v \geq 0,2$ m/s für Wasser und $v = 3$ m/s für

Luft sowie weitere realisiert werden. So ergeben sich beispielsweise für die in Abb. 1 gezeigten Thermometer die in Abb. 6 dargestellten Sprungantworten. Gut zu erkennen ist das sehr unterschiedliche Verhalten der Thermometerbauformen.

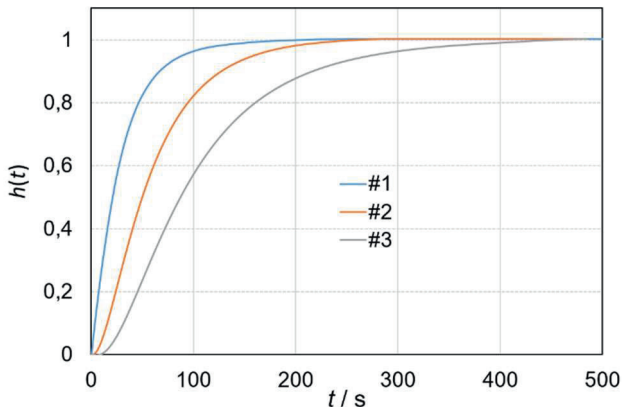


Abb. 6: Beispiele von Sprungantworten der drei Thermometer aus Abb. 1

Die Ergebnisse von Messungen des Thermometers #2 in beiden Prüfeinrichtungen zeigt beispielhaft Abb. 7. Hierin sind die ermittelten Zeitprozentkennwerte eines Thermometers über dem Wärmeübergangskoeffizienten aufgetragen. Die Wärmeübergangskoeffizienten wurden den Strömungsbedingungen entsprechen nach [8] berechnet und sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

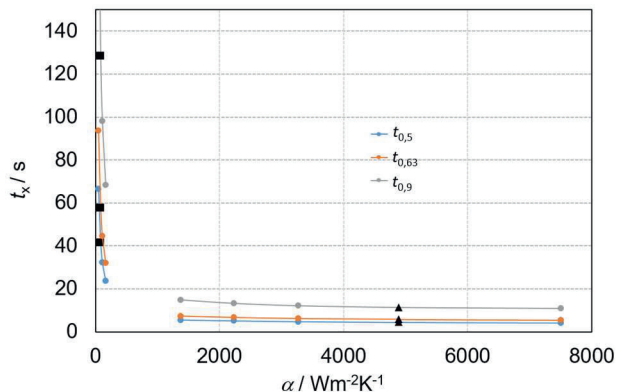


Abb. 7: Zeitprozentkennwerte des Thermometers #2 bei den in Tab. 1 aufgeführten Strömungsgeschwindigkeiten (Hervorgehoben sind Standardbedingungen nach [2]: schwarze Quadrate für $v_{Luft} = 3 \text{ m/s}$, schwarze Dreiecke für $v_{H_2O} = 0,2 \text{ m/s}$)

Es ist gut zu erkennen, dass die Zeitprozentkennwerte des Thermometers stark von den Strömungsbedingungen abhängen. So ändert sich beispielsweise $t_{0,5}$ um zwischen den beiden markierten Standardbedingungen um $\approx 90 \%$. Oberhalb von $\alpha = 2000 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ändern sich die Zeitprozentkennwerte nur unwesentlich. Hier ist das Ansprechverhalten des Thermometers im Wesentlichen nur noch von seinem Aufbau, aber nicht mehr von den Mediumsbedingungen abhängig.

Tab. 1: Wärmeübergangskoeffizienten nach [4] bei unterschiedlichen Strömungsbedingungen für ein Thermometer mit einem Außendurchmesser von 6 mm

Strömungsbedingung	Wärmeübergangskoeffizient in $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
Luft 25 °C $v = 1 \text{ m/s}$	44
Luft 25 °C $v = 3 \text{ m/s}$	81
Luft 25 °C $v = 5 \text{ m/s}$	108
Luft 25 °C $v = 10 \text{ m/s}$	161
Wasser, 50 °C, $v = 0,02 \text{ m/s}$	1374
Wasser, 50 °C, $v = 0,05 \text{ m/s}$	2229
Wasser, 50 °C, $v = 0,1 \text{ m/s}$	3268
Wasser, 50 °C, $v = 0,2 \text{ m/s}$	4888
Wasser, 50 °C, $v = 0,4 \text{ m/s}$	7496

Neuer Prüfstand zur Kennwertermittlung in Öl

In Abb. 7 ist gut zu erkennen, dass mit den existierenden Prüfständen ein Bereich von Wärmeübergangskoeffizienten nicht abgedeckt werden kann. Dieser Bereich ist aber äußerst relevant, da in ihm die Wärmeübergangskoeffizienten vieler technischer Prozesse, insbesondere mit Ölen oder hochviskosen Medien, liegen. Um hier ebenso Untersuchungen zu ermöglichen, wurde eine weitere Prüfeinrichtung mit strömendem Öl entwickelt und aufgebaut, die hier erstmals vorgestellt wird. Die Prüfeinrichtung kopiert die Einrichtung aus Abb. 5 und nutzt sogar die selbe Eintauchvorrichtung.

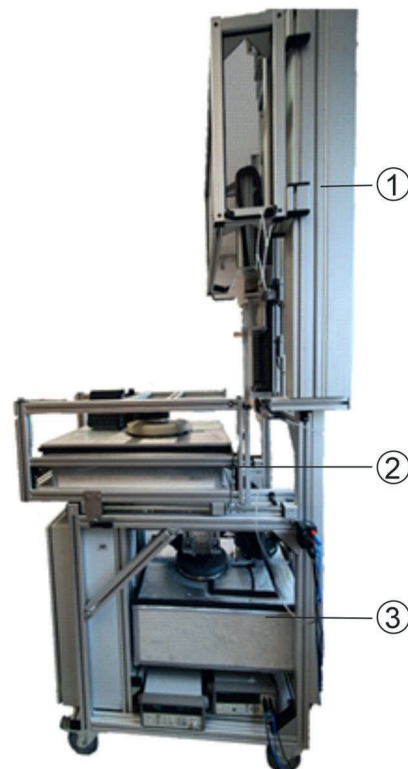


Abb. 8: Kombinierte Prüfeinrichtung zur Messung in Öl [9]

Zusätzlich zum bereits existierenden mit Wasser gefüllten Becken (2 in Abb. 7) wurde in die existierende Einrichtung ein mit Öl gefülltes Becken (3) integriert. Dieses befindet sich unterhalb des Wasserbeckens, welches nun verschiebbar gelagert ist. Dadurch ist es möglich dieselbe Halte- und Falleinrichtung (1) für Messungen in beiden Medien zu verwenden. Sie wurde dazu so modifiziert, dass die Fallhöhe in beiden Fällen identisch eingestellt werden kann. Beide Becken werden identisch angesteuert, sodass die gleichen Strömungsgeschwindigkeiten erreicht werden. Als Arbeitsmedium wurde das Silikonöl Wacker AK 10 ausgewählt. Mit diesem sind Wärmeübergangskoeffizienten erreichbar, die den gewünschten Bereich abdecken (Tab. 2).

Tab. 1: Wärmeübergangskoeffizienten nach [4] bei unterschiedlichen Strömungsbedingungen für ein Thermometer mit einem Außendurchmesser von 6 mm

Strömungsbedingung	Wärmeübergangskoeffizient in $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
Wacker AK10, 50 °C $v = 0,05$ m/s	338
Wacker AK10, 50 °C $v = 0,1$ m/s	479
Wacker AK10, 50 °C $v = 0,2$ m/s	683
Wacker AK10, 50 °C $v = 0,4$ m/s	981

Dadurch ist es jetzt möglich, die dynamischen Kennwerte auch für den bisher fehlenden Wärmeübergangskoeffizientenbereich, der für viele technische Prozesse interessant ist, experimentell zu bestimmen.

Dies ist insbesondere wichtig, da in dem durch den Prüfstand mit Arbeitsmedium Öl abgedeckten Bereich von Wärmeübergangskoeffizienten eine starke Änderung des dynamischen Verhaltens stattfindet. Das ist im Verlauf der Zeitprozentkennwerte der Abb. 9 gut zu erkennen.

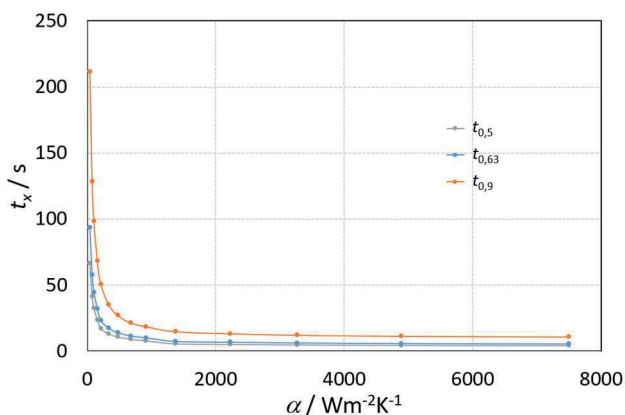


Abb. 9: Zeitprozentkennwerte des Thermometers #2 aus Abb.1 für den gesamten Bereich der Wärmeübergangskoeffizienten

Es ist offensichtlich, dass die Ermittlung der Wärmeübergangskoeffizienten bei den Standardbedingungen $v_{\text{Luft}} = 3$ m/s, und $v_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2$ m/s nicht ausreicht, um das dynamische Verhalten von Thermometern vollständig zu

ermitteln oder aus den Werten auf andere Wärmeübergangsbedingungen zu schließen. Vielmehr ist es gerade für Prozesse, in denen die Wärmeübergangskoeffizienten im durch den neuen Prüfstand abgedeckten Bereich liegen, wichtig, das dynamische Verhalten speziell zu bestimmen.

Zusammenfassung

Die vorgestellte Prüfeinrichtung mit dem Arbeitsmedium Öl ergänzt die Möglichkeiten der Prüfstände zur Bestimmung der dynamischen Kennwerte von Berührungsthermometern an der TU Ilmenau. Mit allen Prüfständen ist jetzt erstmalig die kontinuierliche Bestimmung der dynamischen Kennwerte unter sehr reproduzierbaren Bedingungen in einem weiten Bereich von Wärmeübergangskoeffizienten von ca. $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ bis ca. $10.000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ je nach Thermometerbauform möglich. Die Abhängigkeit der dynamischen Kennwerte eines Thermometers oder von Thermometerschutzrohren von sehr verschiedenen Wärmeübergangsbedingungen kann damit experimentell dargestellt werden.

Den Anwendern wird erstmalig die Möglichkeit gegeben, das dynamische Verhalten von Thermometern für ihre spezielle Anwendung zu untersuchen und damit eine ihren Anforderungen an das dynamische Verhalten entsprechende geeignete Thermometerbauform auszuwählen bzw. verschiedene Thermometer miteinander zu vergleichen.

Literatur

- [1] FRÖHLICH, T.; AUGUSTIN, S.; AMENT, C.: Temperature-Dependent Dynamic Behavior of Process Temperature Sensors. In: *Int J Thermophys* (2015), Nr. 36(8), S. 2115–2123. doi: 10.1007/s10765-015-1869-4
- [2] DIN EN 60751 - Industrielle Platin-Widerstandsthermometer und Platin-Temperatursensoren. Beuth, 2009
- [3] VDI/VDE 3522 Blatt 1 - Dynamisches Verhalten von Berührungsthermometern - Grundlagen und Kennwerte. Vdi-Verlag, 2014
- [4] VDI/VDE 3522 Blatt 2 - Dynamisches Verhalten von Berührungsthermometern – Experimentelle Bestimmung der Zeitprozentkennwerte. Vdi-Verlag, 2014
- [5] LIENEWEG, F.F. Lieneweg: Übergangsfunktion (Anzeigerverzögerung) von Thermometern – Aufnahmetechnik, Meßergebnisse, Auswertungen, *Archiv für Technisches Messen*, 1964, R46-R53
- [6] MAMMEN, H. et. al: Prüfeinrichtung zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens von Berührungsthermometern in Wasser, In: *Tagungsband TEMPERATUR 2017*, PTB Berlin, S. 163-168, 2017
- [7] AUGUSTIN, S.; FRÖHLICH, T.; SCHALLES, M., et. al: Bilateral comparison for determining the dynamic characteristic values of contact thermometers in fluids. In: *J. Sens. Syst.*, 2018, Nr. 7(1), S.331–337. doi: 10.5194/jsss-7-331-2018
- [8] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas, 8. Auflage*, Springer-Verlag, 1997
- [9] BEEREL, J.; HILPERT, C.: *Versuchseinrichtung zur Bestimmung des dynamischen Verhaltens von Thermometern in Öl*, Technische Universität Ilmenau, Projektseminararbeit, 2021

Propofol Detection with Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors

Christian Bur, Henrik Lensch, and Andreas Schütze

Lab for Measurement Technology, Saarland University, Saarbrücken, Germany

contact: c.bur@lmt.uni-saarland.de

Introduction

Breath analysis as a non-invasive tool has the potential to become a powerful tool for early detection and monitoring of diseases. Of great interest is the detection of cancer, diabetes, pulmonary diseases, renal dysfunction, and COPD (chronic obstructive pulmonary disease) [1] as well as early detection of sepsis and inflammation [2]. There are already some biomarkers identified and linked to certain diseases, like acetone for diabetes, hydrogen for lactose intolerance, or nitrous gases for asthma [3], [4]. However, in many cases there is not a single biomarker but rather changes in the concentration of multiple exhaled volatile organic compounds (VOCs) which need to be detected. For cancer detection, changes in VOC profiles between a test and a reference group have frequently been studied [5]. In the breath of healthy humans more than 800 different VOCs have been found [6] with concentrations ranging from several ppt (parts per trillion) up to a few ppm (parts per million). Table 1 summarized major compounds of human breath. Besides endogenous sources of VOCs the inhaled air also has a significant impact on the composition of the exhaled air [7]–[9]. Besides early detection of diseases, the analysis of exhaled air can be used for drug monitoring with the aim to correlate the breath concentration of the given drug or a metabolite to the plasma concentration [10]. The large number of VOCs together with a wide range of concentrations of different target substances poses a serious challenge for the measurement system.

Several techniques have been studied for breath analysis with analytical methods like gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) being the gold standard due its high sensitivity and selectivity. For real time analysis Selected Ion Flow Tube MS (SIFT-MS) or Proton Transfer Reaction MS (PTR-MS) are used [4]. However, these instruments are complex, high-end priced and require trained personnel so that they are mostly used for research purposes.

In drug monitoring, bedside, non-invasive, and ideally online monitoring of exhaled air could have a high therapeutic relevance calling for more cost-effective technologies.

For the intravenous anesthetic propofol, ion mobility spectrometry (IMS) has been studied intensively [11]–[13]. A correlation of the concentration in exhaled air to the plasma concentration was reported [14] and a pharmacokinetic model was suggested to predict the time-delayed and exhaled concentration of propofol [15].

Another promising technology are semiconductor gas sensors based on metal oxides (MOS). Being low-cost, small sized with low power consumption, and easy to integrate make them highly attractive for portable and simple to use hand-held devices [16]. These could also be used in non-clinical environments, i.e., medical practices or even at home.

Besides being highly sensitive, MOS-sensors are non-selective. By using temperature-cycled operation (TCO) [17] we could show that a single MOS sensor is capable of quantifying single VOCs in the low ppb-range in a complex and varying background of interfering VOCs, hydrogen (H₂) and carbon monoxide (CO), e.g. for indoor air quality applications [18]–[20]. Dynamic operation together with signal processing based on machine learning and a complex lab calibration with randomized gas mixtures are the basis to achieve a performance of MOS sensors which is comparable to analytics but with the advantage of being low-cost and offering real time and online monitoring.

To demonstrate the potential of MOS sensors for drug monitoring, two commercially available MOS sensors, i.e. ZMOD4410 (indoor air sensor) and ZMOD4510 (outdoor air sensor) from Renesas, Dresden,

Tab. 1: Major compounds in exhaled breath. After [25], [26].

compound	Concentration range
Hydrogen, H ₂	~ 5000 ppb
Carbon monoxide, CO	0-6000 ppb
Ammonia, NH ₃	500 – 2000 ppb
Acetone, C ₃ H ₆ O	240 – 1800 ppb
Isoprene, C ₅ H ₈	12 – 500 ppb
Ethanol, C ₂ H ₅ OH	30 – 1000 ppb
Methanol, CH ₃ OH	30 – 2000 ppb
n-Propanol, C ₃ H ₇ OH	0 – 1200 ppb
Iso-Propanol, C ₃ H ₈ O	0 – 250 ppb
Hydrogen sulfide, H ₂ S	0 – 1300 ppb
Nitric oxide, NO	10 - 50 ppb
Methane, CH ₄	2000 – 10,000 ppb
Rel. humidity, H ₂ O	~ 90 % @ 35 °C

Germany, are studied in this work for propofol quantification in a simulated atmosphere under lab conditions.

Methods and Experimental Setup

The sensors are characterized for propofol detection in two calibration measurements simulating a breath atmosphere. Table 2 shows the concentrations of the involved background substances as well as the concentration range of propofol. In measurement 1 ethanol and the level of relative humidity are varied, whereas the concentrations of carbon monoxide and nitric oxide are altered in measurement 2. A custom-made gas mixing system based on mass flow controllers (MFCs, MF-1 from MKS, Munich, Germany) was used for all measurement as described in [21], [22]. Background gases are supplied by gas cylinders whereas propofol is provided by a permeation oven (Dynacalibrator 150 from VICI International, Schenkon, Switzerland). The oven was heated at 70 °C and flushed with 50 ml/min dry synthetic air. To quickly adjust the concentration, an injection MFC was placed downstream of the oven. The concentration range of propofol was 5 ppb to 30 ppb. Each exposure lasted for 60 min followed by a 120 min pause. Different propofol concentrations are applied in a pseudo-randomized fashion.

Temperature cycled operation (TCO) is used to increase the selectivity of the sensors and boost the sensitivity further [23]. A generic temperature cycle consisting of twelve temperature steps in the range of 100 °C to 375 °C with a duration of 7 s and a 5 s high temperature phase at 400 °C between each step is applied, cf. Fig. 1. This results in a total cycle length of 144 s. For control and read-out of the sensors an inhouse built sensor platform based on a microcontroller board (Teensy 4.0, Pjrc.com LLC, Sherwood, Oregon, USA) and communicating with the sensors via I2C at a sampling rate of 10 Hz is used. A detailed description of the hardware can be found elsewhere [24].

Tab. 2: Substances and concentrations used in characterization measurements.

compound	measurement 1	measurement 2
H ₂	---	5000 ppb
CO	---	0, 3000, 5000 ppb
Acetone	1000 ppb	1000 ppb
Isoprene	200 ppb	200 ppb
Ethanol	500 ppb, 1000 ppb	500 ppb
Methanol	500 ppb	500 ppb
n-Propanol	50 ppb	50 ppb
Iso-Propanol	20 ppb	20 ppb
H ₂ S	20 ppb	20 ppb
NO	---	0, 10, 25, 40 ppb
r.h. @ 20 °C	60, 70, 80 %	80 %
Propofol	20, 15, 25, 5, 30 ppb	20, 15, 25, 5, 10 ppb

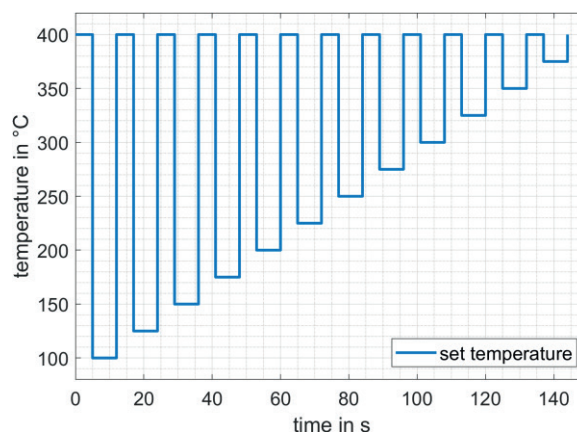


Fig. 1: Used temperature cycle. consisting of twelve high and low temperature phases with a total length of 144 s.

The sensor conductance of a temperature cycled gas sensor can be represented as a two-dimensional dataset, where one axis represents a temperature cycle as shown in Fig. 4 and the other dimension represents a so-called quasistatic sensor response shown in Fig. 2 (top). With the temperature cycle as shown in Fig. 1 and the sample rate of 10 Hz the dimension of that two-dimensional matrix is $N \times 1440$ where N represents the number of recorded cycles. One way of visualizing the data is plotting the quasi-static sensor response. The quasi-static sensor response takes one data point at the same index of each cycle (i.e. out of 1440) and plots these values over time (i.e. plotting a specific column of the data matrix). This results in a sensor response similar to constantly heated sensors where the various gas exposures can be observed. Since the cycle covers a broad temperature range, there are several quasi-static responses, each corresponding to a specific temperature.

A second way of visualizing TCO data is by selecting a few cycles (i.e. rows of the data matrix) out of the measurement where each cycle is from a different gas mixture. This highlights the transient behavior due to changes in temperature and the corresponding reaction to the gas mixture.

For data evaluation each temperature cycle is divided into 1 s long intervals, in which the mean value and the slope are calculated and extracted as shape describing features, resulting in 288 features per cycle and sensor. In a second step, these features are standardized (z-scored) and used to train a partial least squares regression (PLSR) model. In order to determine the optimal number of PLSR components and to validate the model to prevent overfitting, group-based leave one out cross-validation (LOOCV) is used. Group-based means that an entire exposure (consisting of almost 25 observations, i.e. cycles) is omitted during training and only used for validation.

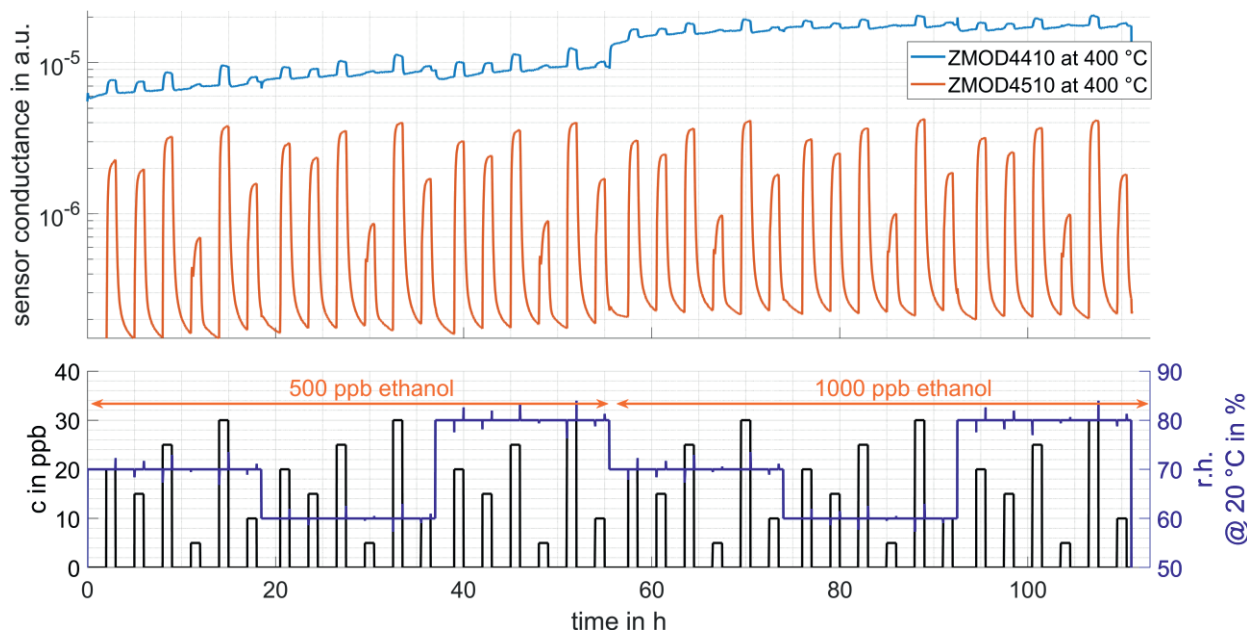


Fig. 2: Quasi-static sensor response of the ZMOD4410 and ZMOD4510 at 400 °C for calibration measurement 1 (top) and applied gas profile with varying level of humidity and ethanol (bottom).

Results

In a first step, the sensor responses of the ZMOD4410 and the ZMOD4510 to the gas profiles in both measurements are studied.

After that, a PLSR model is built to quantify propofol independent of the background mixture.

Quasi-static sensor response

In a first calibration measurement the concentration of ethanol as one of the main interfering gases as well as the level of relative humidity was varied. The

sensors are exposed to five propofol concentrations in a constant background of acetone, isoprene, methanol, 1- and 2-propanol, and hydrogen sulfide, cf. Tab. 2 second column and Fig. 1 lower part. The quasi-static sensor response at 400 °C of the ZMOD4410 and ZMOD4510 is given in the upper part of Fig. 2. Both sensors show a fast and high response to propofol and are not much affected by the change of humidity. Only the ZMOD4410 reacts to the change in ethanol concentration. The response of the ZMOD4510 seems stronger compared to the ZMOD4410 but the ZMOD4510 never reaches a steady-state condition during 60 min of propofol

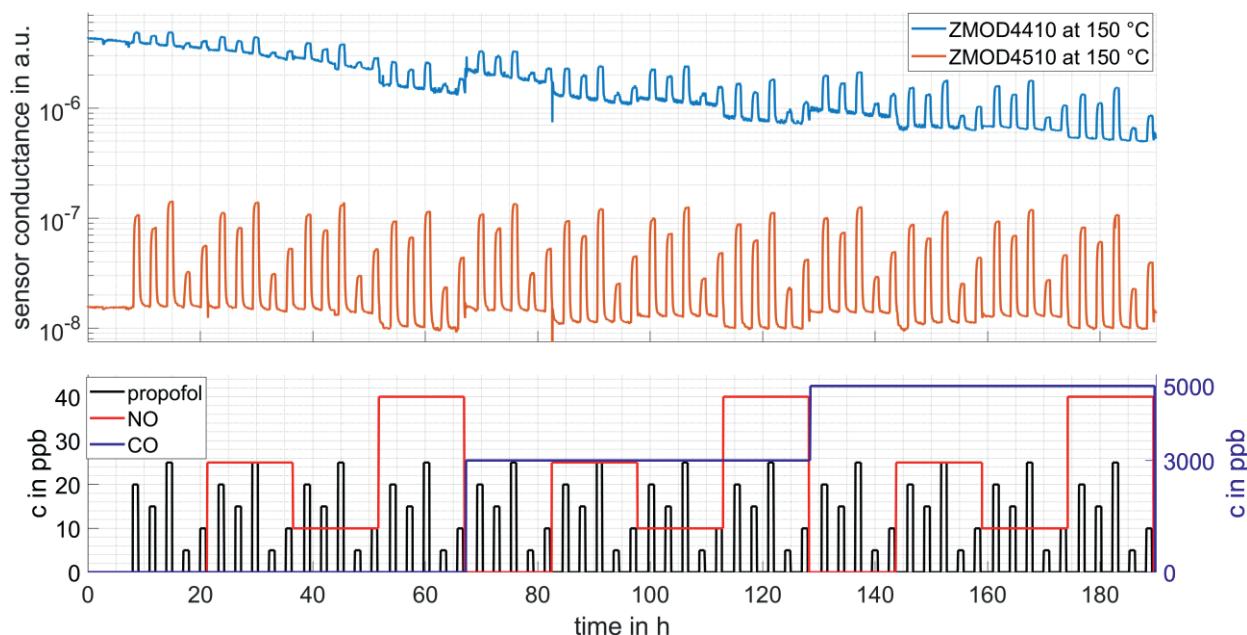


Fig. 3: Quasi-static sensor response of the ZMOD4410 and ZMOD4510 at 150 °C for calibration measurement 2 (top) and applied gas profile with varying level of nitric oxide and carbon monoxide (bottom).

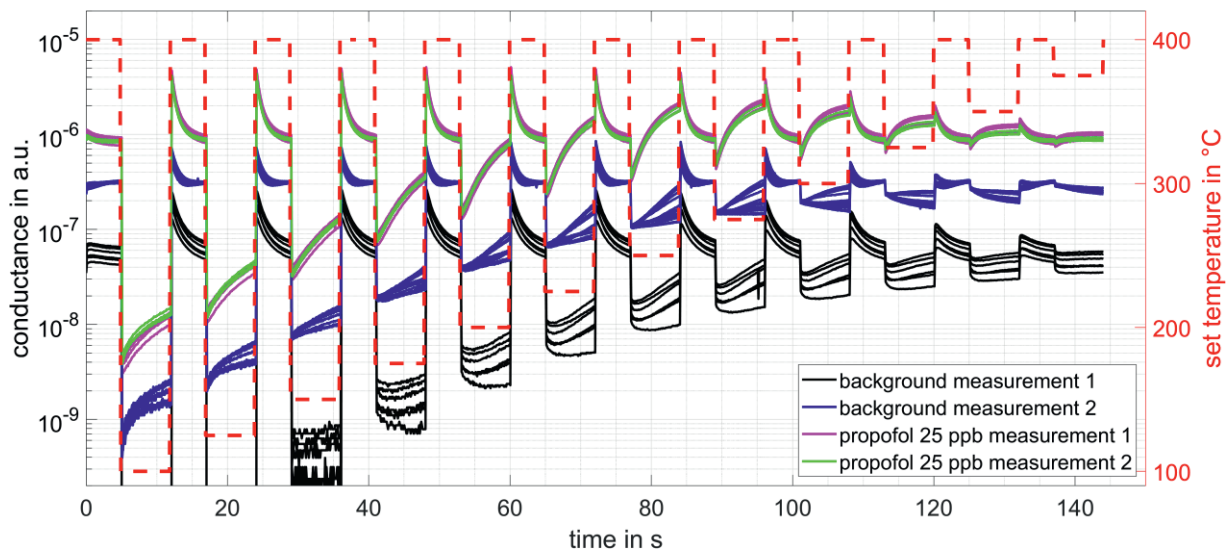


Fig. 4: Dynamic sensor response of ZMOD4510 for various background mixtures (i.e. 0 ppb propofol) from measurement 1 and 2 in black and blue, respectively, as well as several cycles in 25 ppb propofol from both measurements in magenta and green. The set temperature is given in red.

exposure. Similarly, when propofol is switched off, the response of the ZMOD4510 drops immediately but never settles on a baseline during 120 min.

The second measurement uses a similar gas profile but instead of ethanol and the level of relative humidity, carbon monoxide and nitric oxide concentrations were changed. Table 2 last column provides the concentrations of each substance. The propofol profile together with the variable interfering gases (CO and NO) is illustrated in the bottom panel of Fig. 3. The purpose of measurement 2 is to study the influence of CO and NO (CO is associated with smokers), on the sensor response of the two air quality sensors. The same sensor samples are used as in measurement 1. Fig. 3 shows the quasi-static sensor response of both sensors at 150 °C. The signal of the ZMOD4510 is more stable compared to the ZMOD4410 with prominent response to the different propofol concentrations. Changes in the NO concentration are clearly visible in both sensor signals.

Dynamic sensor response

In addition to the quasi-static sensor response which indicates the sensor response, time constant, baseline stability, and recovery time, the dynamic sensor response reveals the transient behavior when changing the temperature, in particular how the shape of the sensor response is altered by the gas. Thus, the dynamic sensor response provides first insights for the machine learning model since shape-describing feature will be extracted from each temperature cycle which are input to train a regression model. Fig. 4 shows selected cycles in various atmospheres from both measurements. Black and blue cycles represent background only, i.e. 0 ppb propofol, with different levels of humidity, ethanol, nitric oxide, and carbon monoxide. In contrast,

magenta and green cycles correspond to 25 ppb propofol in these different background mixtures. It can clearly be seen that the cycles in propofol are almost perfectly overlapping indicating that the background composition has only a minor influence. Additionally, when comparing the shape of the cycle with and without propofol, a clear difference can be observed, especially for the temperature range 200 °C – 300 °C.

Building a Regression Model

In the next step, each cycle is divided into 1 s long intervals, from which the mean and the slope are extracted as shape-describing features. These 576 features (two sensors with two features each and 144 feature segments/intervals) are used as input to train a regression model. For this, the feature data from both measurements are combined and split into a training and test set. The training set consist of all propofol exposures (incl. 0 ppb) from measurement 1

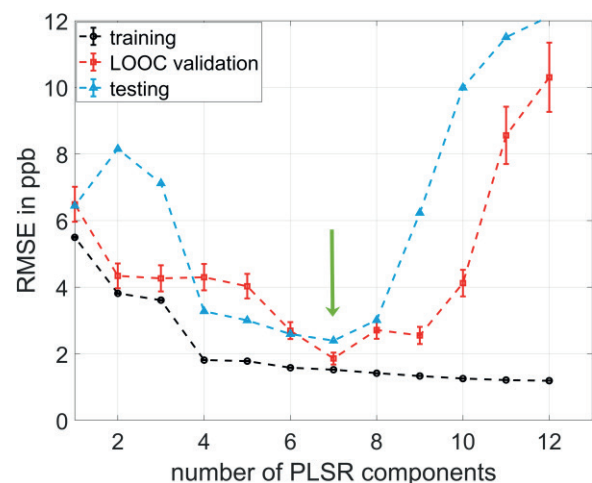


Fig. 5: Performance plot of the PLSR model with group based LOOCV for the combined dataset of measurement 1 and 2.

and only background groups, i.e. 0 ppb propofol of measurement 2. The test data holds only the propofol exposures from measurement 2 (5 ppb to 25 ppb). In order to find the optimal number of PLSR components, the performance plot in Fig. 5 is studied. Here, several PLSR models with different number of PLSR components are trained and validated using group-based LOOCV on the training set as well as using (unknown) test data. The optimal number of components is defined just before the validation and testing error increases significantly. Thus, 7 PLSR components are used with RMSE values for training, validation, and testing of 1.5 ppb, 1.9 ppb, and 2.3 ppb respectively (cf. Fig. 5).

Prediction of Propofol Concentrations

A PLSR model with 7 components is trained on the training set (measurement 1 and only background groups of measurement 2), cf. Fig. 6. For testing the model, entire measurement 2 is used. Fig. 7 shows the model estimate for measurement 2 (red curve). The true concentration is given in blue. The prediction of the propofol concentration in the range of 0 ppb to 20 ppb is accurate within the range of 2-3 ppb. The lower propofol concentrations (5-15 ppb) are overestimated whereas the highest concentration (25 ppb) is a bit underestimated.

Discussion

The results suggest that commercially available MOS sensors, in particular the indoor air sensor ZMOD4410 and the outdoor air sensor ZMOD4510, are suitable candidates for selective quantification of propofol in the relevant concentration range of 0 ppb

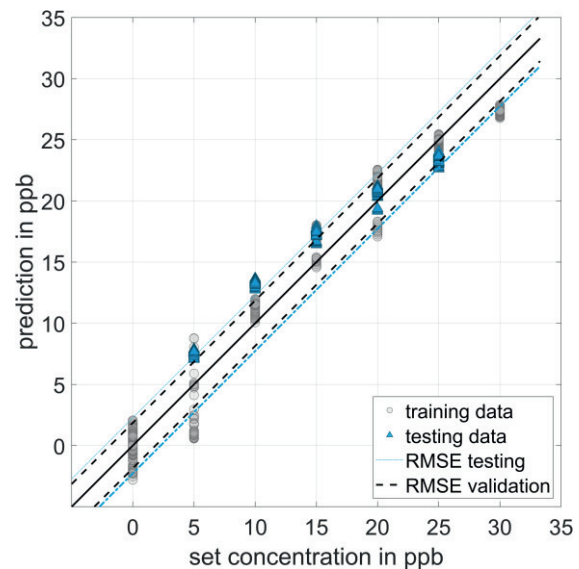


Fig. 6: PLSR plot using 7 components.

to 30 ppb and varying background gases when run in temperature cycled operation and using an advanced machine learning model. Future research will address improvements of the operating mode and data evaluation as well as long-term stability.

Acknowledgments

CB gratefully acknowledges the support by the foundation ME-Saar (Anschubfinanzierung MINT) and the support by the Ministry of Finance and Research of the federate state Saarland (Landesforschungsförderung).

Part of this research was funded within project SE-ProEng, financed by the European Regional

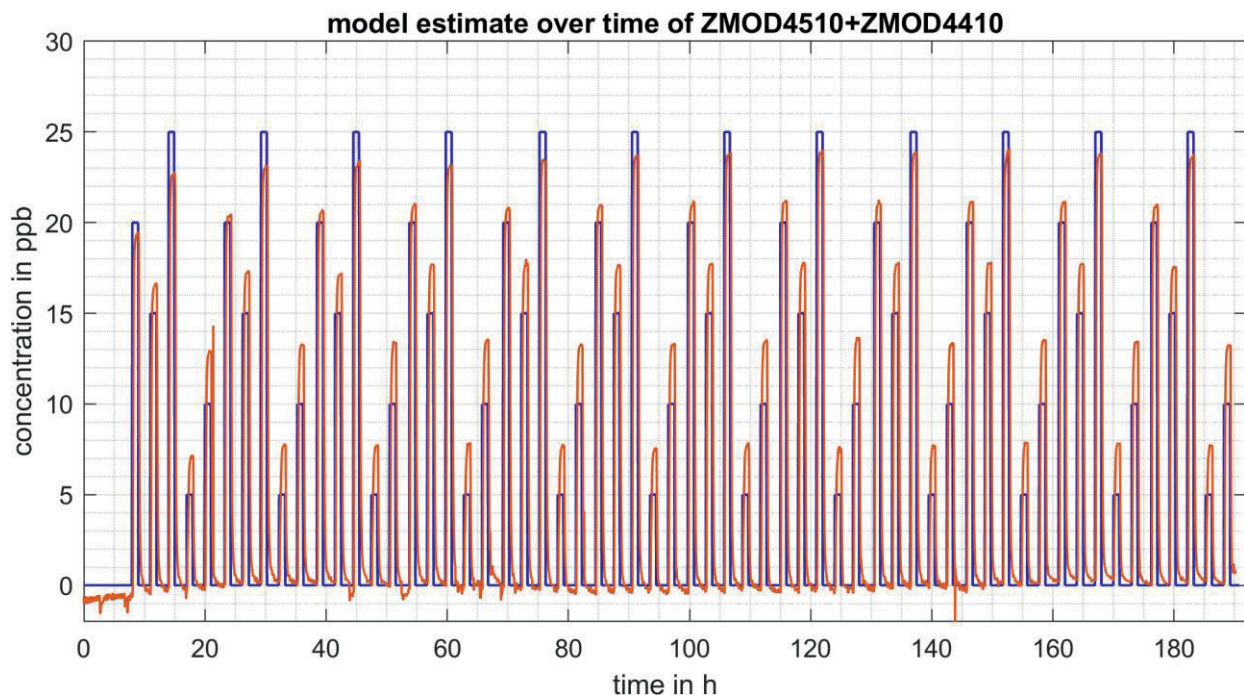


Fig. 7: Model estimate over time of measurement 2 using a PLSR model with 7 components. The model is trained with data from measurement 1 plus background groups, i.e. 0 ppb propofol, from measurement 2.

Development Fund (ERDF), project number 14.2.1.4-2019/1.

Literature

- [1] J. Pereira *et al.*, “Breath Analysis as a Potential and Non-Invasive Frontier in Disease Diagnosis: An Overview,” *Metabolites* 2015, Vol. 5, Pages 3-55, vol. 5, no. 1, pp. 3–55, Jan. 2015, doi: 10.3390/METABO5010003.
- [2] T. Fink *et al.*, “Volatile organic compounds during inflammation and sepsis in rats: a potential breath test using ion-mobility spectrometry,” *Anesthesiology*, vol. 122, no. 1, pp. 117–126, 2015, doi: 10.1097/ALN.0000000000000420.
- [3] N. Marczin and Magdi. Yacoub, *Disease markers in exhaled breath : basic mechanisms and clinical applications*. IOS Press, NATO Science Series, 2002.
- [4] C. Lourenço and C. Turner, “Breath Analysis in Disease Diagnosis: Methodological Considerations and Applications,” *Metabolites* 2014, Vol. 4, Pages 465-498, vol. 4, no. 2, pp. 465–498, Jun. 2014, doi: 10.3390/METABO4020465.
- [5] A. Krilaviciute, J. A. Heiss, M. Leja, J. Kupcinskas, H. Haick, and H. Brenner, “Detection of cancer through exhaled breath: a systematic review,” *Oncotarget*, vol. 6, no. 36, pp. 38643–38657, 2015, doi: 10.18632/ONCOTARGET.5938.
- [6] B. de Lacy Costello *et al.*, “A review of the volatiles from the healthy human body,” *J Breath Res*, vol. 8, no. 1, p. 014001, Jan. 2014, doi: 10.1088/1752-7155/8/1/014001.
- [7] A. Spatafora-Salazar *et al.*, “Volatile compounds in human breath: critical review and meta-analysis,” *J Breath Res*, vol. 16, no. 2, p. 024001, Feb. 2022, doi: 10.1088/1752-7163/AC5230.
- [8] J. K. Schubert, W. Miekisch, T. Birken, K. Geiger, and G. F. E. Nöldge-Schomburg, “Impact of inspired substance concentrations on the results of breath analysis in mechanically ventilated patients,” <http://dx.doi.org/10.1080/13547500500050259>, vol. 10, no. 2–3, pp. 138–152, Mar. 2008, doi: 10.1080/13547500500050259.
- [9] T. Hüppe *et al.*, “Volatile organic compounds in ventilated critical care patients: A systematic evaluation of cofactors,” *BMC Pulm Med*, vol. 17, no. 1, pp. 1–15, Aug. 2017, doi: 10.1186/S12890-017-0460-0/FIGURES/3.
- [10] L. M. Müller-Wirtz *et al.*, “Exhaled Propofol Concentrations Correlate With Plasma and Brain Tissue Concentrations in Rats,” *Anesth Analg*, vol. 132, no. 1, pp. 110–118, Jan. 2021, doi: 10.1213/ANE.00000000000004701.
- [11] A. Ahrens and S. Zimmermann, “Towards a hand-held, fast, and sensitive gas chromatograph-ion mobility spectrometer for detecting volatile compounds,” *Anal Bioanal Chem*, vol. 413, no. 4, pp. 1009–1016, Feb. 2021, doi: 10.1007/S00216-020-03059-9/TABLES/2.
- [12] T. Fink, J. I. Baumbach, and S. Kreuer, “Ion mobility spectrometry in breath research,” *J Breath Res*, vol. 8, no. 2, p. 027104, Mar. 2014, doi: 10.1088/1752-7155/8/2/027104.
- [13] J. I. Baumbach, “Ion mobility spectrometry coupled with multi-capillary columns for metabolic profiling of human breath,” *J. Breath Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 1–16, 2009, doi: 10.1088/1752-7155/3/3/034001.
- [14] F. Maurer *et al.*, “Calibration and validation of a MCC/IMS prototype for exhaled propofol online measurement,” *J Pharm Biomed Anal*, vol. 145, pp. 293–297, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.JPBA.2017.06.052.
- [15] S. Kreuer, A. Hauschild, T. Fink, J. I. Baumbach, S. Maddula, and T. Volk, “Two different approaches for pharmacokinetic modeling of exhaled drug concentrations,” *Sci Rep*, vol. 4, Jun. 2014, doi: 10.1038/SREP05423.
- [16] A. T. Güntner, S. Abegg, K. Königstein, P. A. Gerber, A. Schmidt-Trucksäss, and S. E. Pratsinis, “Breath sensors for health monitoring,” *ACS Sens*, vol. 4, no. 2, pp. 268–280, Feb. 2019, doi: 10.1021/acssensors.8b00937.
- [17] A. Schütze and T. Sauerwald, “Dynamic operation of semiconductor sensors,” in *Semiconductor Gas Sensors*, 2nd ed., R. Jaanisio and O. Kiang Tan, Eds. Woodhead Publishing, 2020, pp. 385–412. doi: 10.1016/B978-0-08-102559-8.00012-4.
- [18] T. Baur, J. Amann, C. Schultealbert, and A. Schütze, “Field Study of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Temperature Cycled Operation for Selective VOC Monitoring in Indoor Air,” *Atmosphere* 2021, Vol. 12, Page 647, vol. 12, no. 5, p. 647, May 2021, doi: 10.3390/ATMOS12050647.
- [19] Y. Robin, J. Amann, P. Goodarzi, T. Schneider, A. Schütze, and C. Bur, “Deep Learning Based Calibration Time Reduction for MOS Gas Sensors with Transfer Learning,” *Atmosphere* 2022, Vol. 13, Page 1614, vol. 13, no. 10, p. 1614, Oct. 2022, doi: 10.3390/ATMOS13101614.
- [20] Y. Robin *et al.*, “High-Performance VOC Quantification for IAQ Monitoring Using Advanced Sensor Systems and Deep Learning,” *Atmosphere* 2021, Vol. 12, Page 1487, vol. 12, no. 11, p. 1487, Nov. 2021, doi: 10.3390/ATMOS12111487.
- [21] M. Leidinger, C. Schultealbert, J. Neu, A. Schütze, and T. Sauerwald, “Characterization and calibration of gas sensor systems at ppb level—a versatile test gas generation system,” *Meas Sci Technol*, vol. 29, no. 1, p. 015901, Dec. 2017, doi: 10.1088/1361-6501/AA91DA.
- [22] N. Helwig, M. Schüler, C. Bur, A. Schütze, and T. Sauerwald, “Gas mixing apparatus for automated gas sensor characterization,” *Meas Sci Technol*, vol. 25, no. 5, p. 055903, Mar. 2014, doi: 10.1088/0957-0233/25/5/055903.
- [23] T. Baur, A. Schütze, and T. Sauerwald, “Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitersensoren,” *tm - Technisches Messen*, vol. 82, no. 4, pp. 187–195, Apr. 2015, doi: 10.1515/TEME-2014-0007.
- [24] C. Fuchs, H. Lensch, O. Brieger, T. Baur, C. Bur, and A. Schütze, “Concept and Realization of a Modular and Versatile Platform for Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors,” *tm - Technisches Messen*, vol. in press, 2022.
- [25] J. D. Fenske and S. E. Paulson, “Human breath emissions of VOCs,” *J Air Waste Manag Assoc*, vol. 49, no. 5, pp. 594–598, 1999, doi: 10.1080/10473289.1999.10463831.
- [26] T. L. Mathew, P. Pownraj, S. Abdulla, and B. Pullichadathil, “Technologies for Clinical Diagnosis Using Expired Human Breath Analysis,” *Diagnostics (Basel)*, vol. 5, no. 1, pp. 27–60, 2015, doi: 10.3390/DIAGNOSTICS5010027.

Detecting Cell Growth on Cochlear Implant Stimulation Electrodes by Impedance Spectrometry

Merle Sehlmeier¹, Mit Bhavsar², Moritz Hitzemann¹, Hannes Maier², Christian Thoben¹, Stefan Zimmermann¹

¹*Institute of Electrical Engineering and Measurement Technology, Leibniz University Hannover, Germany*

²*Hannover Medical School, Clinic for Otorhinolaryngology, Hannover, Germany*

Contact: sehlmeier@geml.uni-hannover.de

Introduction

The most important way of communication between people is still speaking and hearing. If a person is deaf, this significantly limits his or her ability to communicate. However, if the patient's auditory nerve is still intact and the reason for deafness is damage to the hair cells, a cochlear implant (CI) can bypass them. Thus, the patient gets the possibility to hear again, which can increase the quality of life. [1,2]

Cochlear implants are hearing prostheses used to replace the function of the inner ear. In simplified terms, a CI consists of an external part on the outside of the head and an internal part in the patient's inner ear. An external speech processor records sounds from the environment, converts them into electrical signals, and then transmits them to an electrode array located inside the cochlea in the perilymph-filled scala tympani. Inside the cochlea, the stimulation electrodes of the CI stimulate the spiral ganglion cells of the auditory nerve electrically. [1,3,4]

The functionality of a CI strongly depends on the current that stimulates the spiral ganglion cells, which in turn strongly depends on the electromagnetic properties of the surrounding tissue. A well-known issue of CIs is the growth of cells such as fibrocytes or blood contamination from a damage of the cochlea wall on the stimulation electrodes [5]. When cells grow on the stimulation electrodes, thereby changing the dielectric constant, they weaken the electric field at the auditory nerve and the impedance increases as Bester et al. showed in [5]. Thus, stimulation efficiency of the CI decreases and the patient's ability to hear deteriorates. However, the degradation of a patient's hearing can also have other reasons, such as an incorrect position of the CI inside the cochlea or a tip fold-over during insertion [6–8]. In case of a degradation of the hearing ability of a patient with CIs, it is important to know the cause at an early stage in order to intervene with an individual treatment. One method to detect cell growth on the stimulation electrodes at an early stage and to differentiate cell

growth from other influencing effects is recording the impedance spectra of CI stimulation electrodes [9].

Methods and Materials

The electrode array of a CI can be considered electrically as an RC circuit. In its simplest consideration, two stimulation electrodes form a plate capacitor. The capacitance of this plate capacitor depends on the area A of the stimulation electrodes, their distance d from each other and the dielectric constant ε of the surrounding medium, and thus the geometric and electromagnetic properties of the capacitor.

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d}$$

If cell growth occurs on the stimulation electrodes, the properties of the medium between the stimulation electrodes change and thus the dielectric constant ε and conductivity σ change. This leads to a change in the complex impedance between the two stimulation electrodes. Fig. 1 shows a CI with biofilm on the stimulation electrodes.

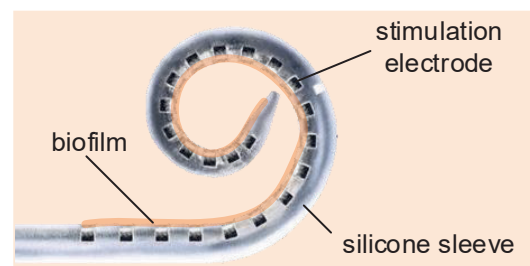


Fig. 1: Cochlea implant with stimulation electrodes. Any cell growth on the stimulation electrodes changes the electrode impedance.

Thus, measuring the impedance of the stimulation electrodes can provide information about the functionality of a CI. The complex impedance \underline{Z}_m of a medium depends on its capacity C , the conductance G and the electrical excitation frequency f .

$$\underline{Z}_m = \frac{1}{G + j2\pi fC}$$

The measurement of the impedance of the stimulation electrodes is already implemented in all CIs available today, but it is usually just used at one frequency [2]. Although this method can detect cell growth on the stimulation electrodes when no other interfering factors are present, it faces limitations when other effects influence the impedance. Specifically, a change in the geometry of the stimulation electrodes [8], e.g. due to curvature of the CI in the cochlea or the distance to the wall of the cochlea [6], can influence the impedance. Therefore, measurements should be made over a certain frequency range in order to differentiate between these effects [9]. In this way, it may be possible to distinguish changes in position of the CI from changes in the dielectric properties of the surrounding medium, depending on the frequency.

In order to develop a suitable spectrometric method, enlarged CI models in the form of flexible printed circuit boards (PCB) were designed first. The advantage of these enlarged implants is that they are significantly less expensive than a commercial CI, easier to manufacture in large quantities – real CIs are manufactured manually – and they are significantly more robust in vivo. The CI models are made of polyimide and have six stimulation electrodes. The stimulation electrodes are made of copper with gold coating. They are 0.50 mm long, 2.00 mm wide, have a height of 18.00 μm and have a center distance of 1.00 mm from each other. An exemplary CI model can be seen in Fig. 2. Although it is an enlarged model of a real CI, this model is suited to test the spectrometric approach.

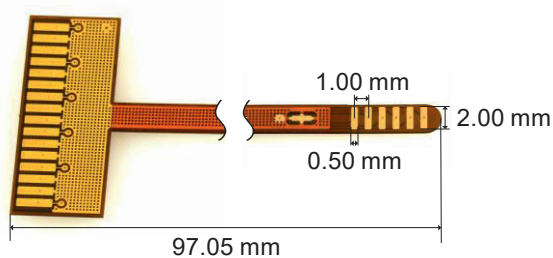


Fig. 2: Enlarged thin film CI model made of flexible PCB with six stimulation electrodes at the tip. The stimulation electrode and all wires are made out of copper with gold coating.

To measure the impedance, the CI model is coupled to an impedance analyzer E4990A from Keysight (voltage: 500 mVrms, frequency range: 20 Hz to 20 MHz), via a self-designed PCB and high-frequency cables from R&S (ZV-Z193 RF cable, frequency range: 0 Hz to 26.5 GHz).

The first measurements were made in solutions of deionized water (DI water) with sodium chloride (NaCl) or potassium chloride (KCl). The influence of saline as a surrounding medium is particularly interesting because the scala tympani, in which the cochlear implant is placed in the patient's inner ear, is filled with perilymph. Perilymph is an electrolyte containing 150 mmol/l sodium ions and just 5 mmol/l potassium ions [10]. Therefore, to a first approximation, it can be replicated by a solution of sodium chloride in DI water. Moreover, since perilymph is the typical ambient medium of CI, these measurements are important to generate 'zero' impedance spectra and validate the measurement method. The measurement setup for determining the impedance of enlarged CI models is shown in Fig. 3.

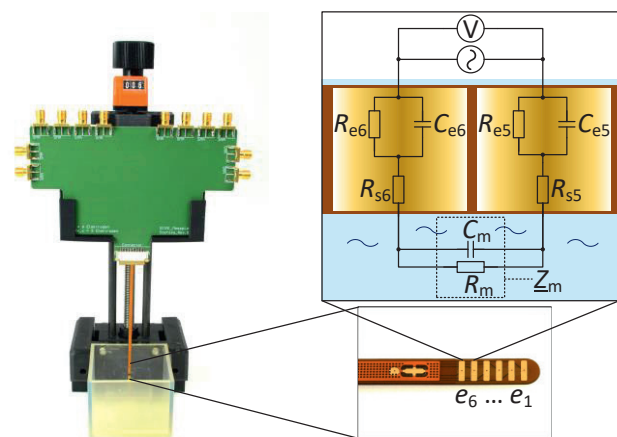


Fig. 3: Measurement setup for determining the inter electrode impedances of the enlarged CI model with associated RC circuit. The electrodes can be considered as leakage resistors R_{e5} and R_{e6} in parallel with capacitors C_{e5} and C_{e6} of a double layer of ions and water molecules in combination with the serial resistors R_{s5} and R_{s6} [3].

The impedance \underline{Z} between two stimulation electrodes depends strongly on the geometry of the CI and its surrounding medium. The stimulation electrodes together with the surrounding medium form an RC circuit, as shown in Fig. 3. In an equivalent circuit, the stimulation electrodes can be considered as leakage resistors R_{e5} and R_{e6} . In parallel, a double layer of ions and water molecules formed at the contact area between each stimulation electrode and the surrounding medium forms the capacitors C_{e5} and C_{e6} . In addition, the contact areas between the stimulation electrodes and the medium form serial resistors R_{s5} and R_{s6} . The stimulation electrodes and the surrounding medium itself form a complex impedance \underline{Z}_m , which is the combination of a resistor R_m and a parallel capacitor C_m . [3]

Results and Discussion

For low frequencies close to DC, capacitors behave like open circuits with infinite resistance. In high frequency ranges, on the other hand, capacitors resemble a short circuit and their impedance approaches zero.

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z \rightarrow R_{e5} + R_{s5} + R_m + R_{e6} + R_{s6}$$

$$\lim_{f \rightarrow \infty} Z \rightarrow R_{s5} + R_{s6} + Z_m$$

In the high frequency range, the impedance of the solution is therefore primarily determined by its conductivity, which mainly depends on the concentration of the salt ions. As shown in Fig. 4, the higher the concentration of salt ions in the solution, the better it conducts electric current and its electrical resistance R_m decreases.

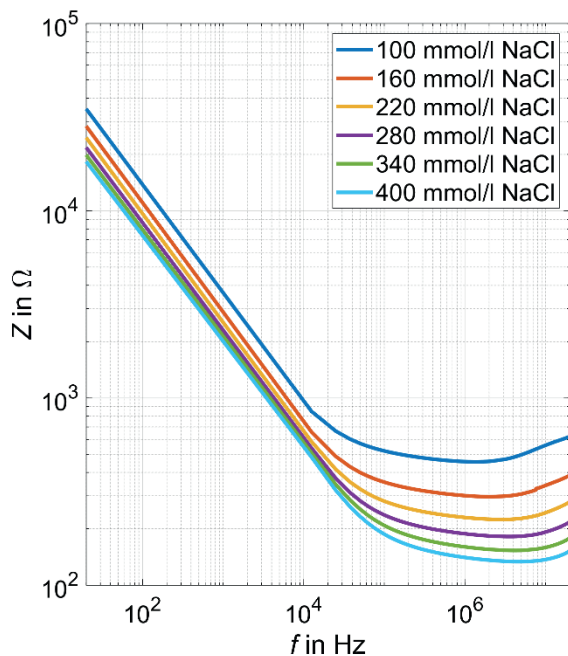


Fig. 4: Absolute value Z of the impedance between the stimulation electrodes e_5 and e_6 , as a function of the frequency at different NaCl concentrations of the surrounding medium between 100 mmol/l and 400 mmol/l.

Fig. 4 shows the absolute value Z of the complex impedance \underline{Z} between the stimulation electrodes e_5 and e_6 of an enlarged CI model in dependence of the frequency in sodium chloride solution with different concentrations. Over the entire frequency spectrum from 20 Hz up to 20 MHz, the impedance decreases with increasing sodium chloride concentration.

The decrease of Z_m with increasing concentration of salt ions is larger at high frequencies and thus confirms that the absolute value of Z of the complex

impedance \underline{Z} between two stimulation electrodes is a function of the concentration c of the salt ions.

$$Z \sim \frac{1}{c} \rightarrow \log_{10} Z \sim -\log_{10} c$$

Fig. 5 shows the absolute value of the complex impedance between the stimulation electrodes e_5 and e_6 of the enlarged CI model as a function of the ion concentration of the surrounding medium at a fixed frequency of 20 MHz. The capacitance of the solution can be considered short-circuited at this frequency, revealing a clear relationship between salt concentration and impedance. With a slope of $-1.06 \log(\Omega)/\log(\text{mmol/l})$ for potassium chloride and $-1.01 \log(\Omega)/\log(\text{mmol/l})$ for sodium chloride, the two salts show similar impedance behavior as a function of the respective salt concentration.

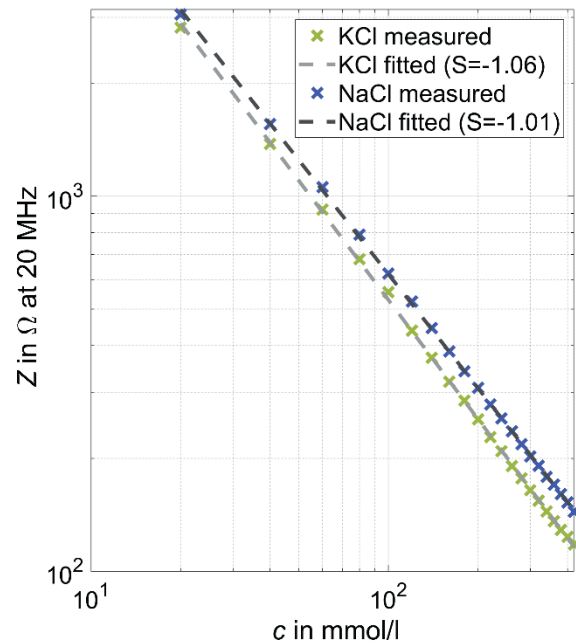


Fig. 5: Absolute value Z of the impedance between the stimulation electrodes e_5 and e_6 of the enlarged CI model as a function of the NaCl concentration or KCl concentration of the surrounding medium at a fixed frequency of 20 MHz.

$$Z(c_{NaCl}) \text{ at } 20 \text{ MHz} = 64.86 \frac{k\Omega \text{ mol}}{m^3} \cdot \frac{1}{c_{NaCl}}$$

$$Z(c_{KCl}) \text{ at } 20 \text{ MHz} = 68.39 \frac{k\Omega \text{ mol}}{m^3} \cdot \frac{1}{c_{KCl}}$$

Conclusion

This work shows very first measurements with an enlarged cochlear implant (CI) model to motivate the frequency dependent impedance of the stimulation electrodes to be used for investigating the nature of

the surrounding medium. The existing stimulation electrodes can serve as sensors to detect changes in the perilymph and thus trigger early treatment, if necessary. This work also serves as the basis for extending the impedance spectrometric method to distinguish between different effects on the electrode impedance such as cell growth and geometry change of the CI in order to treat CI patients in the best possible way.

References

- [1] T. Lenarz, H.-W. Pau, G. Paasche, Cochlear implants, *Current pharmaceutical biotechnology* 14, 112–123 (2013).
- [2] N. Hafeez, X. Du, N. Boulgouris, P. Begg, R. Irving, C. Coulson, G. Tourrel, Electrical impedance guides electrode array in cochlear implantation using machine learning and robotic feeder, *Hearing research* 412, 108371 (2021); doi: 10.1016/j.heares.2021.108371.
- [3] A. Kral, F. Aplin, H. Maier, *Prostheses for the brain: Introduction to neuroprosthetics*. Elsevier Academic Press, London, San Diego, CA, Cambridge, MA, Oxford; 2021.
- [4] Y. Y. Duan, G. M. Clark, R. S. C. Cowan, A study of intra-cochlear electrodes and tissue interface by electrochemical impedance methods in vivo, *Biomaterials* 25, 3813–3828 (2004); doi: 10.1016/j.biomaterials.2003.09.107.
- [5] C. Bester, T. Razmovski, A. Collins, O. Mejia, S. Foghsgaard, A. Mitchell-Innes, C. Shaul, L. Campbell, H. Eastwood, S. O'Leary, Four-point impedance as a biomarker for bleeding during cochlear implantation, *Scientific reports* 10, 2777 (2020); doi: 10.1038/s41598-019-56253-w.
- [6] L. Sijgers, A. Huber, S. Tabibi, J. Grosse, C. Roosli, P. Boyle, K. Koka, N. Dillier, F. Pfiffner, A. Dalbert, Predicting Cochlear Implant Electrode Placement Using Monopolar, Three-Point and Four-Point Impedance Measurements, *IEEE transactions on bio-medical engineering* 69, 2533–2544 (2022); doi: 10.1109/TBME.2022.3150239.
- [7] D. Basta, I. Todt, A. Ernst, Audiological outcome of the pull-back technique in cochlear implantees, *The Laryngoscope* 120, 1391–1396 (2010); doi: 10.1002/lary.20942.
- [8] M. G. Zuniga, A. Rivas, A. Hedley-Williams, R. H. Gifford, R. Dwyer, B. M. Dawant, L. W. Sunderhaus, K. L. Hovis, G. B. Wanna, J. H. Noble, R. F. Labadie, Tip Fold-over in Cochlear Implantation: Case Series, *Otology & neurotology : official publication of the American Otological Society, American Neurotology Society [and] European Academy of Otology and Neurotology* 38, 199–206 (2017); doi: 10.1097/MAO.0000000000001283.
- [9] C. Jiang, S. R. de Rijk, G. G. Malliaras, M. L. Bance, Electrochemical impedance spectroscopy of human cochleas for modeling cochlear implant electrical stimulus spread, *APL materials* 8, 91102 (2020); doi: 10.1063/5.0012514.
- [10] K. Zilles, B. Tillmann, *Anatomie: Mit 121 Tabellen*. Springer, Berlin, Heidelberg; 2010.

Acknowledgement

Funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) – SFB/TRR-298-SIIRI – Project-ID 426335750).

Modifikation von smarten PNIPAAm-Hydrogelen zur Acetondetektion in Gasen

Sitao Wang¹, Gerald Gerlach¹, Julia Körner²

¹*Institut für Festkörperelektronik, TU Dresden, Dresden, Deutschland*

²*Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik, Leibniz Universität Hannover, Deutschland*

Kontakt: sitao.wang@tu-dresden.de

Einleitung

Die Detektion von flüchtigen organischen Verbindungen (eng. Volatile organic compounds - VOCs) in der Atemluft ist eine interessante Möglichkeit der medizinischen Diagnostik zur Krankheitsfrüherkennung oder zur Kontrolle des Gesundheitszustandes. Aceton ist ein solcher VOC-Kandidat, der beispielsweise bei Diabetespatienten gegenüber einer gesunden Person deutlich erhöht ist und sich somit für die kontinuierliche und nicht-invasive Überwachung des Blutzuckerspiegels eignet [1, 2].

Die sensitive und selektive Detektion von VOCs, insbesondere mit miniaturisierbaren Sensoransätzen stellt jedoch eine große Herausforderung dar. Unter anderem werden hierbei aktuell chemoresistive Ansätze basierend auf Halbleitern untersucht [3, 4]. Eine weitere Möglichkeit stellen Analyt-sensitive smarte Hydrogele dar, deren Eignung als Gassensormaterial in unseren bisherigen Arbeiten gezeigt werden konnte [5].

Bei smarten Hydrogelen handelt es sich um vielseitig einsetzbare Polymere, die auf einen äußeren Stimulus mit einer Änderung ihres Quellzustandes reagieren [6]. Diese Reaktion beruht meist auf der Aufnahme / Abgabe von Flüssigkeit, weshalb derartige Polymere bisher nahezu ausschließlich in Flüssigkeitsumgebungen eingesetzt werden. Erste Untersuchungen haben ergeben, dass verschiedene synthetische smarte Hydrogele auch an Luft mit variabler Feuchte ein entsprechendes Quellverhalten zeigen und damit prinzipiell für den Einsatz in einer gasförmigen Umgebung geeignet sind. Insbesondere für die Detektion von Aceton als Zielanalyt hat sich Poly(*N*-Isopropylacrylamid) (PNIPAAm) als sehr geeigneter Kandidat erwiesen [5]. Um ein stärkeres bzw. schnelleres Quellverhalten zu erreichen, muss das Material jedoch durch Modifikationen weiterentwickelt werden. Hierzu werden im Folgenden verschiedene Ansätze beschrieben und deren Potential untersucht.

Methoden

In der aktuellen Untersuchung wurden folgende Möglichkeiten der strukturellen und chemischen Modifikation betrachtet: (i) Einbringen von Polyethylenglycol (PEG) in die Pregel-Lösung als „Porogen“, (ii) verschiedene Trocknungsmethoden (Luft- und Gefriertrocknung) zur Strukturstabilisierung sowie (iii) der Einfluss der Temperatur und Gefriereschwindigkeit bei der Gefriertrocknung. Ziel ist es, eine möglichst stabile Struktur mit großer Oberfläche zu erreichen, an der Gasmoleküle sehr schnell und in großer Zahl adsorbiert werden, um eine starke Reaktion des Hydrogels zu erreichen.

PEG10,000 (Polyethylenglykol mit 10,000 g/mol durchschnittlichem Molekulargewicht) wird hier als „Porogen“ (porenbildendes Mittel) verwendet, d. h., die langkettigen PEG-Moleküle nehmen während der Polymerisation etwas Platz ein und werden danach größtenteils ausgewaschen. Damit werden Hohlräume innerhalb der Polymermatrix erzeugt [7].

Gefriertrocknung (eng. freeze drying) ist ein technisches Verfahren zum Entzug von Wasser. Hierbei wird die wasserhaltige Probe zuerst tiefgefroren, und anschließend unter Vakuum sublimiert, d.h. die feste Phase (Eis) geht direkt in den gasförmigen Zustand (Wasserdampf) über [8, 9]. Dieses Verfahren ist zwar aufwendiger als eine Lufttrocknung, kann aber die Struktur der Proben weitgehend vor einer Deformation bzw. einem Zusammenbruch bewahren, und wird daher häufig für Hydrogelmateriale angewendet [9, 10].

Materialien und experimenteller Aufbau

In den nachfolgenden Untersuchungen werden sowohl Bulk-Hydrogele, als auch dünne Schichten betrachtet. In letzterem Fall wird das zu untersuchende PNIPAAm-Hydrogel mittels masken-basierter Photopolymerisation auf einem piezoresistiven Druck-Sensor hergestellt, wie bereits in unseren vorherigen Arbeiten [5, 11]. Die Volumenänderung des Hydrogels durch Aceton-Adsorption führt zu einer Auslenkung der Sensormembran, welche schließlich in eine elektrische Ausgangsspannung umgewandelt wird. Nachfolgend werden die durchgeführten

experimentellen Schritte zur Probenherstellung und -charakterisierung beschrieben.

Vorbereitung der Bulk-Hydrogele

Für die Synthese der Bulk-Hydrogele wurden 0,5 g (4,42 mmol) *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm, Sigma Aldrich), 0,033 g (0,21 mmol) *N,N'*-Methylenbis(acrylamid) (MBA, Carl Roth) und 1 g PEG10,000 (FLUKA) in 3 mL destilliertem Wasser gelöst. Nach fünf Minuten Entgasung mit Stickstoff wurden 7,5 µL (0,05 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TEMED, Carl Roth) und 0,07 mmol Ammoniumperoxodisulfat (APS, Sigma Aldrich) zugegeben.

Die Pregel-Lösung wurde anschließend in eine Form bestehend aus zwei Glas-Objektträgern (76 mm x 52 mm) mit einem 500 µm dicken Teflon-Spacer (Hightechflon GmbH & Co. KG, Deutschland) injiziert. Die Ränder der Form wurden durch Klemmen gesichert.

Nach 24-stündiger Initiator-basierter Polymerisation im Reinraum wurden die Hydrogele dreißig Tage in destilliertem Wasser mit täglichem Austausch des Wassers gelagert, um die PEG-Moleküle und die nicht umgesetzten Monomere aus den synthetisierten Polymeren zu entfernen [7, 10].

Polymerisation des Hydrogels auf der Chipoberfläche

Zur Vorbereitung der Pregel-Lösung wurden die gleichen Mengen NIPAAm, MBA und PEG verwendet wie für die Bulk-Hydrogele. Nach der Entgasung wurde zusätzlich 1 mol% Lithium-Phenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinat (LAP, Sigma Aldrich) als Photoinitiator zugegeben. Die fertige Pregel-Lösung wurde anschließend in eine Braunglasflasche überführt und für wiederholten Gebrauch im Kühlschrank bei ca. 4 °C gelagert. Alle verwendeten Chemikalien wurden ohne weitere Modifikationen wie vom Hersteller geliefert, eingesetzt.

Um das zu untersuchende Hydrogel auf dem piezoresistiven Drucksensor-Chip herzustellen, wurde der Chip in einer Form platziert, deren Tiefe der gewünschten Hydrogel-Dicke entspricht. Nach dem Einfüllen der Pregel-Lösung wurde diese durch eine Photomaske mittels UV-Licht in der gewünschten Form polymerisiert.

Um ein stabiles und reproduzierbares Ausgangssignal am Sensor-Chip zu erreichen, muss eine sehr gute Haftung zwischen Hydrogel und Chipoberfläche gewährleistet sein. Dies wurde durch eine Reihe von Behandlungen erreicht:

Zunächst wurde die Oberfläche mit Aceton und Sauerstoffplasma gereinigt. Anschließend wurde verdünntes (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) auf der Chipoberfläche mit „Drop-casting“ aufgetragen. Nach 10 min Aktivierung bei 90 °C ermöglichte diese Silanisierung mit dem Haftvermittler eine kovalente Bindung der Polymermoleküle auf der Oberfläche, wodurch eine zuverlässige Kraftübertragung zwischen Sensormaterial und Chipmembran erreicht wurde [12].

Um nach erfolgter Polymerisation die PEG-Moleküle möglichst vollständig zu entfernen, wurde der Sensorchip mit dem Hydrogel drei Tage lang in 500 mL destilliertem Wasser mit täglichem Austausch des Wassers gelagert.

Trocknung des Hydrogels

Die Lufttrocknung erfolgte durch dreitägige offene Lagerung der Probe unter Reinraumluft (22°C, Luftfeuchtigkeit ≈ 45%). Bei der Gefriertrocknung wurde die Probe zunächst in ein Glasfläschchen (Volumen von 75 mL) gegeben und dann entweder für 24 Stunden im Kühlschrank bei -21°C oder für 5 Minuten in flüssigem Stickstoff bei -196°C eingefroren. Danach wurde das Glasfläschchen mit der gefrorenen Probe darin im Gefriertrockner montiert, wo die Sublimation unter Vakuum (Druck von 0,009 mbar) stattfand. Die Trocknung nahm etwa 24 Stunden in Anspruch.

Konditionierung des Hydrogels

Die Reproduzierbarkeit der Volumenänderung und damit die Stabilität der Messung wurde durch Konditionierung des Hydrogels verbessert. Dieser Prozess ermöglichte eine Relaxation der Polymerketten, die dabei eine optimale Anordnung fanden, wodurch Driftphänomene während des Quellvorgangs vermieden werden konnten [13]. Zur Konditionierung für die Experimente an verschiedenen Luftfeuchten wurden die Proben für 24 Stunden in einer gesättigten Wasserdampfumgebung gelagert.

Chip-Test in einer gasförmigen Umgebung

Zur elektrischen Kontaktierung des Drucksensor-Chips wurde dieser auf einer Leiterplatte fixiert und mit Kupferdrähten gebondet. Die Messung der elektrischen Spannung erfolgte mit einem Fluke 45 Multimeter.

Die Reaktion des Hydrogels auf verschiedene Aceton-Konzentrationen von 20 ppm bis 100 ppm wurde untersucht, indem die Probe in einer abgeschlossenen Kammer platziert wurde, in welcher die gewünschten Umgebungsbedingungen

durch Injektion von flüssigem Aceton eingestellt werden konnten. Die Aceton-Konzentration in der Kammer wurde in Abhängigkeit des eingespritzten flüssigen Lösungsmittels berechnet [14]. Der Austausch von Umgebungsbedingungen erfolgte alle 10 Minuten und nach jedem Schritt wurde die Kammer mit trockenem Stickstoff gespült.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Anwendung smarter Hydrogele zur VOC-Detektion in gasförmigen Umgebungen sind zwei Aspekte wesentlich: einerseits das Vorhandensein einer möglichst porösen Struktur, die eine große Oberfläche bietet und zum anderen die Stabilität dieser porösen Struktur, die nach der Herstellung und Konditionierung der Hydrogele erhalten werden muss.

Diese beiden Punkte wurden untersucht, indem PNIPAAm Proben mit und ohne PEG und sowohl mit anschließender Luft- als auch Gefriertrocknung verglichen wurden.

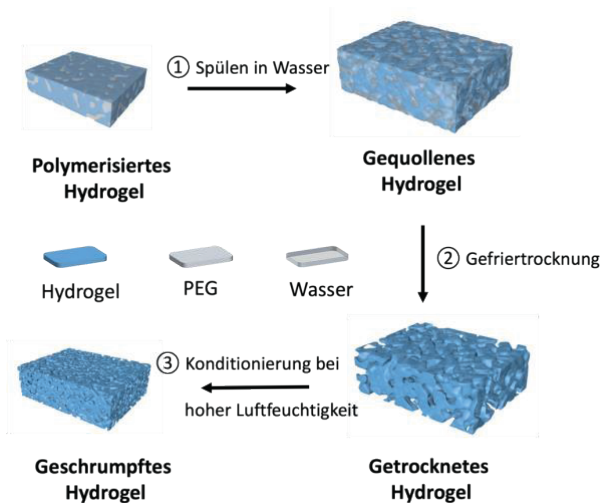


Abb. 1: Schematische Darstellung des Herstellungsablaufes für ein PEG-modifiziertes gefriertrocknetes Hydrogel.

Betrachtung der Struktur und Stabilität

Abb. 1 zeigt schematisch den Ablauf der Herstellung, Trocknung und Konditionierung eines Hydrogels für den Fall der Gefriertrocknung. In Abb. 2 und Abb.3 sind entsprechende lichtmikroskopische sowie Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten Hydrogele gezeigt.

Wie in Abb. 1 dargestellt, quillt das PEG-modifizierte PNIPAAm Hydrogel (PNIPAAm@PEG) nach der Spülung in destilliertem Wasser auf. Das erhöhte Volumen bleibt nach der Gefriertrocknung nahezu gleich, verringert sich jedoch während der

Konditionierung bei hoher Luftfeuchtigkeit. Die Entquellung des Hydrogels bei hoher Luftfeuchtigkeit wird dem instabilen thermodynamischen Zustand zugeschrieben, da sich die Polymerketten nach der Quellung in Wasser in einem gestreckten Zustand befinden. Wenn das flüssige Wasser durch Gas ersetzt wird, ist das gesamte System thermodynamisch instabil, daher schrumpft die Probe, um ein neues Gleichgewicht zu erreichen.

Dies wird auch durch die Aufnahmen in Abb. 2 belegt, in denen eine deutliche Schrumpfung aller Proben durch die Konditionierung erkennbar ist. Das PEG-modifizierte PNIPAAm ist nach Lufttrocknung bereits transparent und dünner als die gefriergetrockneten Proben (Abb. 2a und b). Dies deutete darauf hin, dass die interne Struktur dieser Probe bereits während des Trocknens kollabiert ist, was durch die REM-Aufnahmen (vgl. Abb. 3) bestätigt wird.

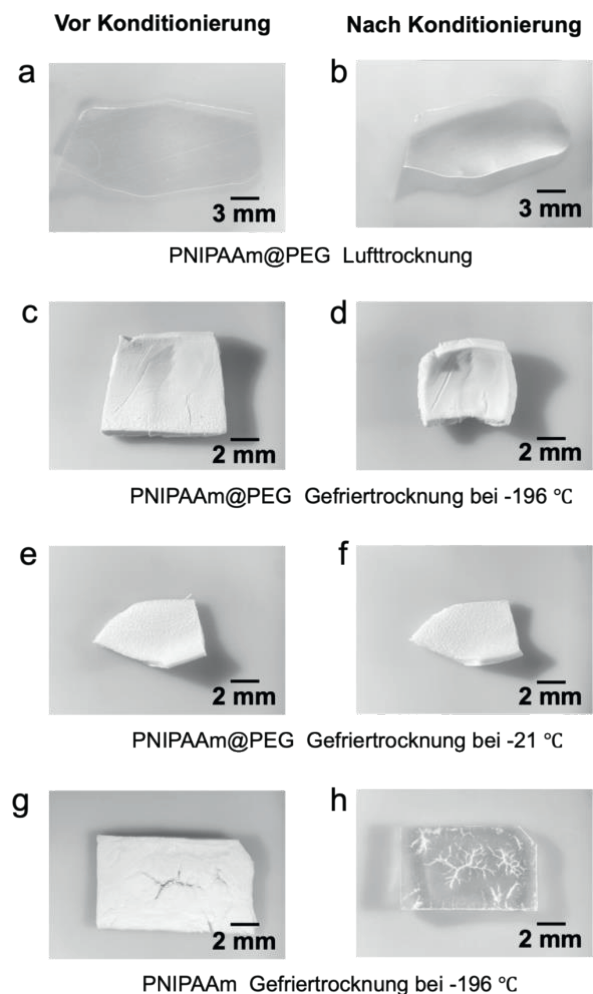


Abb. 2: Optische Mikroskopie-Aufnahmen von PNIPAAm Proben vor und nach der Konditionierung in gesättigtem Wasserdampf.

Alle gefriertrockneten Proben (Abb. 2c, e, g) sind nach der Trocknung zunächst intransparent und weiß. Die PEG-modifizierten Proben behalten diesen Zustand nach der Konditionierung. Im Gegensatz dazu wird gefriertrocknetes PNIPAAm ohne PEG-Modifikation transparent (Abb. 2h). Dies kann damit erklärt werden, dass die Poren zwar nach der Gefriertrocknung noch erhalten sind, aber während der Konditionierung irreversibel kollabieren. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das PEG während der Polymerisation die Ausbildung einer stabilen porösen Strukturordnung im Polymer unterstützt, die auch nach Auswaschen des PEGs, Trocknung und Konditionierung stabil erhalten bleibt.

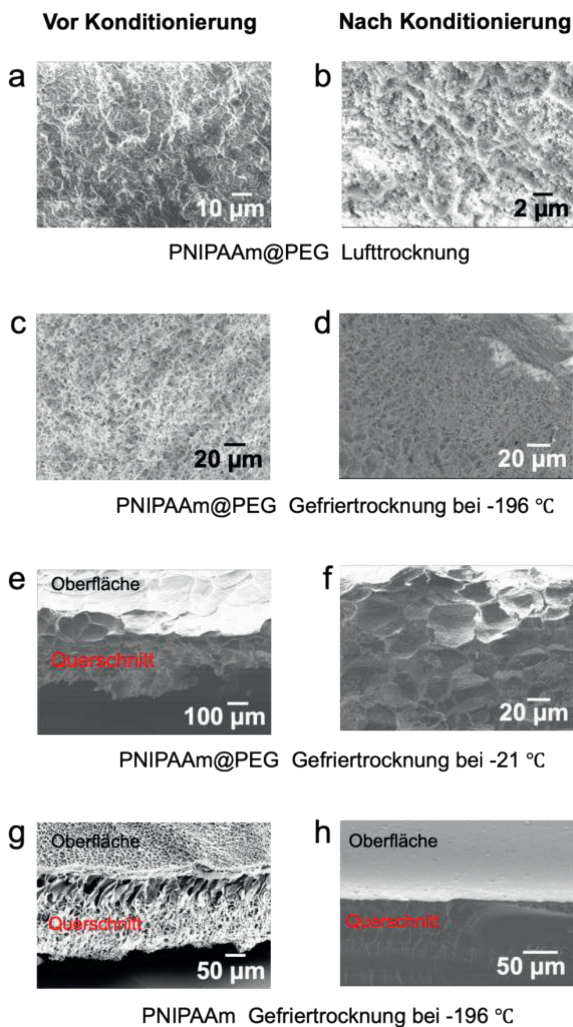


Abb. 3: Die entsprechenden REM-Aufnahmen von PNIPAAm Proben vor und nach der Konditionierung in gesättigtem Wasserdampf. Die REM-Aufnahmen ohne Kommentar zeigen ausschließlich den Querschnitt.

Bemerkenswert ist weiterhin, dass die PEG-modifizierten PNIPAAm-Proben je nach Gefriertemperatur unterschiedliche innere Strukturen aufweisen. Das Gefrieren bei höherer

Temperatur ermöglicht das Wachstum von Eiskristallen, und daher werden Makroporen erzeugt (vgl. Abb 3e, f).

Weiterhin wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) hinsichtlich ihrer Mikrostruktur analysiert, um den Einfluss des Trocknungsverfahrens zu untersuchen. Abb. 4 zeigt vergleichend die REM-Aufnahmen für ein luftgetrocknetes (linke Spalte) und ein gefriergetrocknetes (eingefroren bei -21°C, rechte Spalte) PEG-modifiziertes PNIPAAm Hydrogel.

Für die Gefriertrocknung der Hydrogelproben auf dem Chip wurde eine höhere Gefriertemperatur von -21°C gewählt, da in vorangegangenen Untersuchungen beobachtet wurde, dass das schnelle Einfrieren in flüssigem Stickstoff höhere Kräfte in der Probe und damit eine verschlechterte Haftung zwischen der Hydrogelschicht und der Chipoberfläche erzeugt.

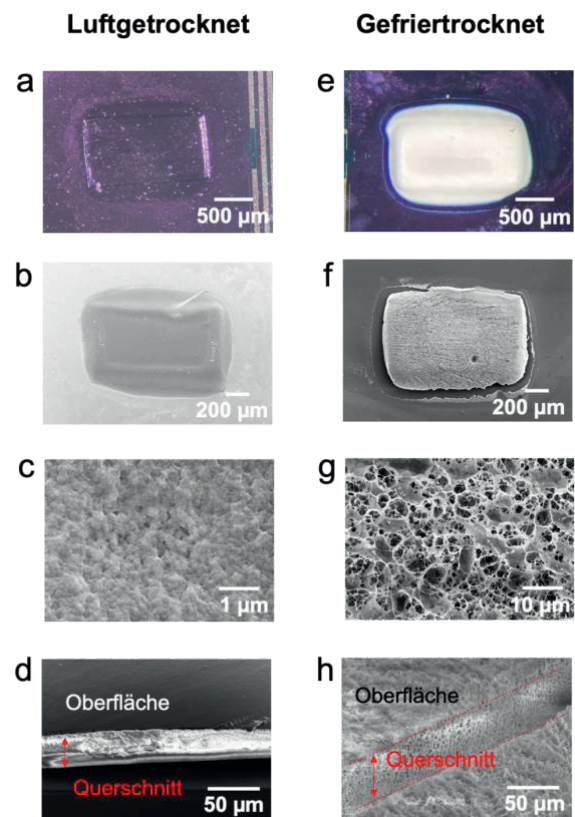


Abb. 4: (a) Luftgetrocknetes PEG-modifiziertes PNIPAAm-Hydrogel auf einem Silizium-Drucksensor, (b-d) zugehörige REM-Aufnahmen, (e) gefriergetrocknetes (-21°C) PNIPAAm auf einem Silizium-Drucksensor und (f-h) REM-Aufnahmen. Strukturdetails auf der Oberfläche (c,g) und in den Querschnitten (d,h) sind gezeigt.

In beiden in Abb. 4 gezeigten Fällen wurde der Herstellungsprozess exakt gleich durchgeführt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der porenbildende Effekt des PEG gleichermaßen auftrat. Trotzdem unterscheiden sich die beiden Proben nach der Trocknung sehr deutlich in ihrem Aussehen und ihrer Mikrostruktur. Im Fall der Gefriertrocknung ist das Hydrogel weiß und intransparent und weist eine höchstporöse Struktur, sowohl an der Oberfläche als auch im inneren auf. Dagegen ist die luftgetrocknete Probe transparent und zeigt eine sehr dichte Oberfläche und innere Struktur, ohne erkennbare Poren.

Aus diesen Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass für Erzeugung und Stabilität einer porösen Hydrogelstruktur sowohl die Zugabe eines Porogens als auch die Gefriertrocknung notwendig sind.

Quellungsuntersuchung des Hydrogels

Neben den Untersuchungen der Struktur wurde auch das Quellverhalten der hergestellten Hydrogele mittels des Drucksensors charakterisiert.

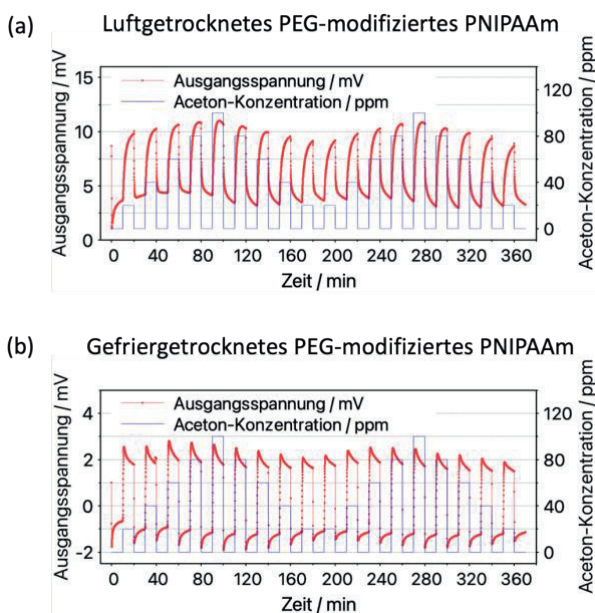


Abb. 5: Reaktion (a) eines luftgetrockneten PEG-modifizierten PNIPAAm-Hydrogels und (b) eines gefriergetrockneten (-21°C) PEG-modifizierten PNIPAAm-Hydrogels auf 20 bis 100 ppm Aceton-Konzentration. Die Messung wurde mittels eines piezoresistiven Drucksensors [11] durchgeführt, auf dem ein entsprechendes Hydrogel mit einer initialen Dicke von $150\ \mu\text{m}$ synthetisiert wurde.

Abb. 5 zeigt die Reaktion der beiden PEG-modifizierten Hydrogelproben aus Abb. 4 auf wechselnde Aceton-Konzentrationen. In beiden

Fällen ist eine deutliche Abhängigkeit der Magnitude der Ausgangsspannung von der Aceton-Konzentration erkennbar. Ein deutlicher Unterschied zwischen den Proben besteht in der Kurvenform: Im Fall der luftgetrockneten Probe (Abb. 5a) wird ein Plateau der Ausgangsspannung durch ein „Herankriechen von unten“ erreicht. Weiterhin ist die Länge des Plateaus bzw. die Zeitkonstante bis zu dessen Erreichen von der Aceton-Konzentration abhängig. Dagegen ist bei der gefriergetrockneten Probe (Abb. 5b) eine sehr schnelle Reaktion inklusive eines „Überschießens“ mit anschließendem langsamerem Absinken der Spannung erkennbar. Die Stärke des „Überschießens“ hängt wiederum von der Aceton-Konzentration ab.

Diese unterschiedliche Kurvenform kann durch die stark poröse Struktur der gefriergetrockneten Probe (vgl. SEM-Aufnahmen in Abb. 4) erklärt werden. Für die Adsorption der Gasmoleküle steht eine wesentlich größere Oberfläche zur Verfügung, so dass diese direkt in das Volumen der Probe ein- und schnell hindurchdringen können. Demgegenüber verhindert die weniger offene Struktur der luftgetrockneten Probe eine so schnelle Reaktion und das Verhalten ist stärker durch Volumendiffusionsprozesse bestimmt, wodurch sich die beobachtete Kurvenform in Abb. 5a ergibt.

Aus vorangegangenen Untersuchungen ist zudem bekannt, dass bei einer dicken Polymerschicht die absorbierten organischen Gasrückstände berücksichtigt werden müssen [5, 15]. Dieses Problem ist für das poröse PNIPAAm zumeist gelöst, da die relativ große Oberfläche und die lockere Struktur die Gasadsorption und -desorption, sowie Diffusion deutlich beschleunigen.

Die Reproduzierbarkeit der Reaktion auf unterschiedliche Aceton-Konzentrationen ist für beide Proben vergleichbar.

Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch im Absolutwert des gemessenen Spannungssignals. Dieses ist für die gefriergetrocknete Probe deutlich kleiner als für die luftgetrocknete. Das kann damit erklärt werden, dass durch die poröse Struktur der gefriergetrockneten Probe eine verringerte Fläche für die Kraftübertragung auf die Drucksensor-Membran zur Verfügung steht. Demzufolge wird die Membran weniger stark ausgelenkt, was eine kleinere elektrische Spannung zur Folge hat.

Zusammenfassung

Das Ziel des vorliegenden Beitrags war die Durchführung und Charakterisierung von

Modifikationen zur Verbesserung der Adsorptionsfähigkeit von VOCs durch smarte Hydrogele am Beispiel von Aceton. Es wurde gezeigt, dass sowohl die Zugabe eines Porogens (PEG) als auch die nachträgliche Gefriertrocknung für eine erfolgreiche Strukturmodifikation notwendig sind. Dabei kann über die Wahl der Gefriertemperatur Einfluss auf die Porengröße genommen werden. Dieser Punkt muss jedoch in weiteren Studien genauer untersucht werden.

Das poröse PNIPAAm-Hydrogel auf dem piezoresistiven Drucksensorchip erlaubt eine verkürzte Ansprechzeit im Vergleich zu porenfreiem PNIPAAm. Die Porenherstellung mithilfe von PEG erzeugt eine stabile poröse Struktur in der Hydrogel-Matrix, die nach Konditionierung bei hoher Luftfeuchtigkeit erhalten bleibt. Damit kann eine beschleunigte Adsorption und Desorption von Gasen erreicht werden. Andererseits wird jedoch die mechanische Haftung des Hydrogels auf Oberflächen verschlechtert. Dies muss bei der Wahl einer geeigneten Auslesemethode für den Quellzustand berücksichtigt werden und ist für den gezeigten Drucksensor-Chip eher nachteilig.

In weiteren Studien sollen deshalb andere Modifikationsmöglichkeiten zur Erhöhung der Gasadsorption, wie beispielsweise die Integration von reduziertem Graphenoxid und MXene, sowie die Entwicklung anderer Auslesemethoden für das Quellungsverhalten untersucht werden. Darüber hinaus ist durch die präzise Steuerung der Gefriertemperatur eine einstellbare poröse Struktur der Probe nach der Gefriertrocknung möglich, was das Gassorptionsverhalten des Materials weiter verbessern kann.

Literatur

- [1] C. Lourenço and C. Turner, "Breath Analysis in Disease Diagnosis: Methodological Considerations and Applications," *Metabolites*, vol. 4, no. 2, pp. 465–498, Jun. 2014
- [2] V. Saasa, T. Malwela, M. Beukes, M. Mokgotho, C.-P. Liu, and B. Mwakikunga, "Sensing Technologies for Detection of Acetone in Human Breath for Diabetes Diagnosis and Monitoring," *Diagnostics*, vol. 8, no. 1, p. 12, Jan. 2018
- [3] M. Righettoni, A. Amann, and S. E. Pratsinis, "Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemoresistive gas sensors," *Mater. Today*, vol. 18, no. 3, pp. 163–171, Apr. 2015
- [4] G. Korotcenkov, "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 139, no. 1, pp. 1–23, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2007.01.044.
- [5] S. Wang, G. Gerlach, and J. Körner, "P3. 3-Smart Hydrogele als sensorische Elemente in der Atemgas-

Analyse," in Tagungsband, 15. Dresdener Sensorik-Symposium, Dresden, *Poster*, pp. 145–148, 2021.

- [6] M. C. Koetting, J. T. Peters, S. D. Steichen, and N. A. Peppas, "Stimulus-responsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 93, pp. 1–49, Jul. 2015
- [7] X.-Z. Zhang, Y.-Y. Yang, T.-S. Chung, and K.-X. Ma, "Preparation and Characterization of Fast Response Macroporous Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels," *Langmuir*, vol. 17, no. 20, pp. 6094–6099, Oct. 2001
- [8] M. Cassanelli, V. Prosapio, I. Norton, and T. Mills, "Role of the Drying Technique on the Low-Acyl Gellan Gum Gel Structure: Molecular and Macroscopic Investigations," *Food Bioprocess Technol.*, vol. 12, no. 2, pp. 313–324, Feb. 2019
- [9] K. G. Liphard, *Labormanagement: Handbuch für Laborleiter und Berufseinsteiger*, 1st ed. Wiley, 2014
- [10] Z. Xu *et al.*, "Morphological and swelling behavior of cellulose nanofiber (CNF)/poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogels: poly(ethylene glycol) (PEG) as porogen," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 49, pp. 43626–43633, 2016
- [11] G. Gerlach and K.-F. Arndt, Eds., *Hydrogel sensors and actuators*. Heidelberg; New York: Springer, 2009.
- [12] R. G. Acres *et al.*, "Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed on Silanol-Terminated Silicon Surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 10, pp. 6289–6297, Mar. 2012
- [13] J. Erfkamp, M. Günther, and G. Gerlach, "P2.04 - Entwicklung von piezoresistiven Hydrogelsensoren zum Nachweis von Ethanol," in *Tagungsband*, Hotel Elbflorenz, Dresden, 2017, pp. 194–198
- [14] D. Zhang, A. Liu, H. Chang, and B. Xia, "Room-temperature high-performance acetone gas sensor based on hydrothermal synthesized SnO₂-reduced graphene oxide hybrid composite," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 4, pp. 3016–3022, 2015
- [15] M. Matsuguchi, N. Harada, and S. Omori, "Poly(N-isopropylacrylamide) nanoparticles for QCM-based gas sensing of HCl," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 190, pp. 446–450, Jan. 2014

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung des Promotionsprojektes im Rahmen des Graduiertenkollegs „Hydrogel-basierte Mikrosysteme“ (GRK 1865).

Contactless Determination of Respiratory Rate Based on an Ultra High Frequency Sensor

Julia Chen¹, Jan Ringkamp¹, Lara-Jasmin Behrend¹, Philipp Lebhardt¹ and Jens Langejürgen¹

¹Fraunhofer IPA, Mannheim, Germany
Contact: julia.chen@ipa.fraunhofer.de

Introduction

Every patient journey in the hospital starts with the anamnesis. During anamnesis, patient information is collected and basic vital signs are examined. Usually, patients report their symptoms and medical history to a doctor in an interview and nurses measure relevant vital parameters with different devices. The goal of the TEDIAS (Test- und Entwicklungszentrum für Digitale Aufnahmesysteme) project is to support medical staff during anamnesis by implementing an automated, digitized system for vital data recording in the University Medical Centre Mannheim. In a continuous field test, the TEDIAS system collects physiological data of patients thereby assessing the technical performance of novel sensors as well as the clinical applicability of the system.

When a patient admitted to the clinic for internal medicine takes a seat in the armchair of the TEDIAS system, shown in Figure 1, the TEDIAS process is started. An avatar displayed on the screen guides the patient through the process and asks relevant questions. Patients can enter their answers on a tablet attached to the armchair. Different sensors are integrated in the armchair to acquire vital data such as blood pressure, body temperature, blood oxygen saturation and electrical cardiac activity.

Another critical vital parameter is the respiratory rate giving immediate insights into respiratory illnesses and other medical conditions [1, 2, 3]. Especially in the context of the COVID-19 pandemic, it has played



Figure 1: The TEDIAS armchair in the clinic for internal medicine of the University Medical Centre Mannheim.

a crucial role for triage decisions, as an early indicator for clinical deterioration, and as an important predictor for pneumonia [2]. Assessing respiratory rates is often performed by counting the breaths per minute (bpm) [3]. Since manual counting is time consuming, it has been reported that respiratory rate screening is regularly omitted [3, 4]. Alternatively, some healthcare professionals measure arterial haemoglobin saturation through pulse oximetry and incorrectly equate normal haemoglobin levels with adequate ventilation [3, 4]. Pulse oximetry is no replacement for measuring respiratory rate and complete omission can have serious clinical consequences. The problem is reinforced by the fact that there is no gold standard technique for measuring and monitoring respiratory rates. Recent research has focused on contactless measurement methods. Contactless systems offer several advantages over contact-based systems: No skin irritations caused by sensor elements placed on the skin and less patient discomfort. A major disadvantage of contactless sensors is that they are often prone to motion artifacts. Different contactless respiratory rate measurement techniques have been developed that can be categorized into four main classes: Techniques that measure environmental respiratory sounds, air temperature, chest wall movements, or cardiac activity modulation [5].

We present a novel technique that measures permittivity changes in the thorax for contactless determination of respiratory parameters. The non-invasive sensor system was shown to be feasible for detecting small dynamic changes of thoracic parameters in a lung phantom [6]. In this work, the contactless sensor system's capability to detect physiological respiratory rates in human subjects is assessed. By incorporating the sensor system into the TEDIAS system, the respiratory rate could be automatically determined without direct patient contact.

Methods and Materials

The contactless sensor system consists of a pair of coupled ultra-high-frequency (UHF) antennae (Würth 7488910043). U.FL cables connect the antennae with the electronic unit. A synthesizer within the electronic unit generates an UHF signal which is sent by the transmitter antenna. The UHF electromagnetic wave is transmitted into a body and is modulated by

permittivity changes within the body. The second antenna receives the modulated signal after which the signal is processed by a quadrature demodulator. The contactless sensor's raw signal consist of an In-Phase (I) and a Quadrature (Q) signal.

Setup

To evaluate if the contactless sensor system can determine human respiratory rates, the antennae were fixated on a chair back. The system was operated at 433 MHz with a transmitter power of about 470 μ W. Data was collected from human subjects with no known prior respiratory disorders. The subjects sat in a relaxed upright position on the equipped chair. The antennae were mounted at 30 cm height from the seating surface with a distance of 35 cm from each other, corresponding to the average subject's thorax width. By breathing through a ventilation mask with a connected flowmeter (Sensirion SFM3000), a reference respiratory flow signal was acquired. The setup is sketched in Figure 2. In each data acquisition session, the trial manager gave breathing commands that the subjects had to follow. The timing of the breathing commands was freely chosen. Breathing commands were: "Breathe normally", "breath fast", "breath slowly", "hold breath". Data from 13 subjects, two datasets each (except for one subject only one dataset) with durations between 120 s and 330 s, was collected.

Ground truth

The ground truth respiratory rates were calculated using the reference flow signal. In order to determine the inhalation events, the flow signal was first interpolated to a uniform sampling rate of 1 kHz. A bandpass filter with a passband from 0.05 Hz to 1.30 Hz was applied

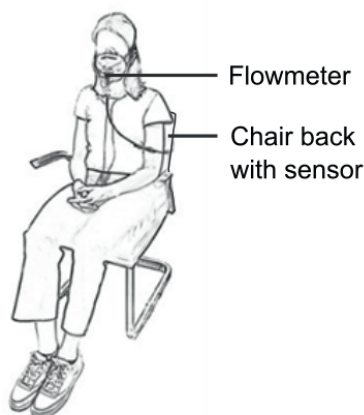


Figure 2: Experimental setup. The subject sat on a chair equipped with the sensor system consisting of two antennae in the chair back. A ventilation mask connected to a flowmeter acquired a reference signal.

to suppress artifacts and to attenuate noise. The arithmetic mean was subtracted and the filtered signal was scaled to the value range $[-1; 1]$. Potential inhalation onsets correspond to positive zero crossings of the processed flow signal and potential exhalation onsets correspond to negative zero crossings. In a two-step validation, erroneously detected inhalation and exhalation events were dropped to receive a reliable ground truth.

In a first validation step, each interval between two positive and between two negative zero crossings was compared to a constant threshold. In the case of positive zero crossings, if the interval contained values below the threshold of -0.1 , at least minimal exhalation had occurred. The subsequent positive zero crossing was passed to the next validation step. For exhalation events, the interval between negative zero crossings had to exceed the threshold of 0.1 for the subsequent negative zero crossing to pass the first validation step.

The second validation step examined if positive and negative zero crossings alternated. In some instances, the algorithm identified two inhalations in the "hold breath" paradigm before and after breath pause even though the subject only inhaled once after the breath pause. Thus, if positive and negative zero crossings did not alternate, the first of two consecutive positive or negative zero crossings was dropped.

Positive zero crossings that passed both validation steps were considered true inhalation onsets and validated negative zero crossings were considered true exhalation onsets. An example reference flow signal after bandpass filtering with true inhalation and exhalation onsets is shown in Figure 3.

Respiratory rates, expressed in bpm, were calculated as the arithmetic mean of the number of inhalations ($\#inhalations$) and the number of exhalations ($\#exhalations$) within a dataset divided by the measurement duration Δt in minutes:

$$\frac{\#inhalations + \#exhalations}{2\Delta t} \quad (1)$$

Contactless sensor signal processing

The I/Q-signals of the contactless sensor system were interpolated to a uniform sampling rate of 1 kHz. To attenuate noise, the signals were lowpass filtered with a cutoff frequency of 1.3 Hz. The raw I/Q-signals from the contactless sensor system are non-stationary with varying dynamic ranges and are subject to motion artifacts. Moreover, the qualities of the I- and Q-signals depend strongly on the exact positioning of

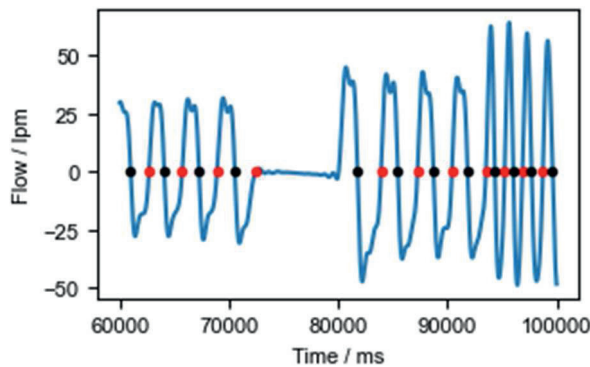


Figure 3: Example flow signal excerpt. The flow signal in liters per minute (lpm) after bandpass filtering is shown (blue) with markers at ground truth inhalation (red) and exhalation (black) onsets. Different breathing patterns (normal breathing, breath pause, fast breathing) can be seen.

the subject in relation to the sensor elements and can differ from each other in one recording. By calculating the phase between the two sensor signals, a single stationary signal with robust quality can be obtained. The phase between Q-signal and I-signal was calculated and a lowpass filter with a cutoff frequency of 1.0 Hz was applied to the phase signal to reduce noise. The first discrete derivative of the resulting signal was calculated. The gradient signal was standardized to zero mean and unit variance.

Positive and negative zero crossings within the gradient phase signal were determined. Positive zero crossings within the processed sensor signal were considered to be caused by exhalation events and negative zero crossings by inhalation events respectively. The interval between the current negative zero crossing and the preceding negative zero crossing had to contain values below a threshold of -0.6. Respectively, each interval between two successive positive zero crossings had to contain values below the threshold. Zero crossings detected within the contactless sensor signal that satisfied the conditions were classified as inhalations and exhalations, and are hereafter referred to as *detected inhalations* and *detected exhalations*. Respiratory rates derived from the detected inhalations and exhalations were calculated following Equation (1).

Evaluation methods

The difference between the ground truth respiratory rates and the respiratory rates derived from the contactless sensor signal was calculated. The timing between the true inhalation/exhalation events and the detected inhalation/exhalations events was analyzed. For each true inhalation, the associated detected in-

halation was determined by searching in the time interval between the preceding true exhalation and the subsequent true exhalation. The delays were calculated. The same procedure was applied to the exhalation events.

Results

The true respiratory rate of all subjects ranged from 10.17 bpm to 20.89 bpm. The absolute difference between the true respiratory rate and the respiratory rate derived from the sensor signal was minimum 0.00 bpm and maximal 0.67 bpm. The mean absolute error between the reference respiratory rate and the detected respiratory rate was 0.13 ± 0.18 bpm. Figure 4 shows a plot of the true and the detected respiratory rates and their differences over all datasets.

Falsely detected inhalations and exhalations as well as true inhalations and exhalations that were not detected in the sensor signal were counted. In a total of 1336 true inhalations, 12 inhalations were missed and 9 were falsely detected based on the contactless sensor signal. In all datasets, a total of 1333 exhalations occurred, of which 13 exhalations were not detected and 7 were falsely detected in the contactless sensor signal. The mean false positive rate and the mean false negative rate over all datasets are summarized in Table 1. The rate of falsely detected inhalations and exhalations was very low with consistent values below 0.01.

The average median delay between the onsets of the true inhalation events and the onsets of the detected inhalations events across all datasets was

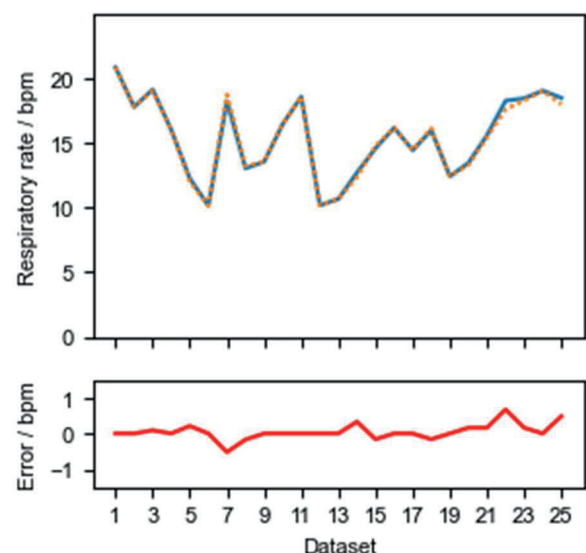


Figure 4: True respiratory rates (blue), detected respiratory rates (orange dotted) and the differences between true and detected respiratory rates (red).

Table 1: Mean false positive rates and mean false negative rates of all datasets.

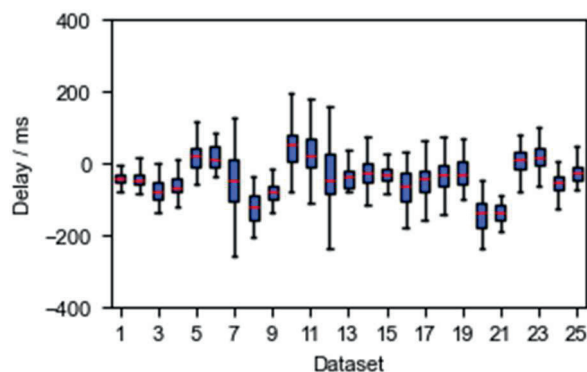
	False Positive Rate	False Negative Rate
Inhalation	0.007	0.010
Exhalation	0.005	0.009

-38.92 ± 83.14 ms. The average median delay between the onsets of the true and the detected exhalations across all datasets was -41.12 ± 46.52 ms. On average, 68.1% of the inhalation delays had negative values meaning the inhalation was detected in the contactless sensor signal before it was detectable in the flow signal. The exhalation delays were on average 74.4% negative, which indicates that exhalations were detected in the contactless sensor signal before their detectable occurrence in the flow signal. The boxplots in Figure 5 visualize the median delay and the spread of the delays of each dataset.

Discussion

The respiratory rate can be reliably and reproducibly derived in different subjects from the contactless sensor signal. The respiratory rate is calculated based on the detected inhalation and exhalation events. The occurrence of falsely detected inhalation or exhalation events is below 1%, missing out inhalation and exhalation events in the contactless sensor signal occurs in less than 1% of all events. The results indicate that not only the respiratory rate, but also the timing of inhalation and exhalation events can be determined based on the sensor signal. Respiratory parameters beyond the respiratory rate can thus be extracted from the sensor signal.

Inhalations and exhalations can be detected through the contactless sensor system before their detection

**Figure 5:** Boxplots of the delays between the onset of the true inhalation and the detected inhalation events. Outliers are not depicted.

in the flow signal in the majority of cases. The inhalation and exhalation events were in median detected with a time advantage of about 40 ms in the contactless sensor signal. The spread of the delays was strong, as seen in the boxplots in Figure 5. The spread can be partly explained by inaccuracies in the reference flow signal and thereby in the ground truth. We derived the ground truth from a non-invasive flowmeter reference signal with an automated algorithm. The procedure has two sources of errors: Firstly, the measurement technique and location, and secondly, the signal evaluation. The flow sensor has intrinsic inaccuracies, to which accuracy shifts due to temperature variation, positional sensitivity and noise are added. Moreover, the distal location of the flowmeter induces delays. Additionally, variable leaks can occur between the mask and face, especially in subjects with beards. Invasive, proximal flow measurement would have provided faster responses and higher sensitivities, but would have been unreasonable in healthy subjects. Signal evaluation was automated to extract the inhalation and exhalation onsets in the flow signal. The extracted inhalation and exhalation onsets were not reviewed by medical experts and may not reflect the complete truth.

A major problem with contactless sensors is their sensitivity to motion artifacts. By utilizing the phase between the two signals of the described contactless sensor, the problem of motion artifacts is circumvented.

Heuristics such as physiological respiratory rates were omitted in the algorithm for determining respiratory rates which makes the algorithm robust for sudden changes in respiration. In our experiments, each dataset contained different respiration patterns of different durations that did not influence the precision of the determined respiratory rate. We hypothesize that our algorithm and contactless sensor will also allow robust detection of pathophysiological respiration rates.

This work shows that physiological respiratory rates can be determined with high precision based on a contactless ultra high frequency sensor. As a next step, the contactless sensor system will be integrated in the backrest of the TEDIAS system's armchair and will collect patients' respiratory data. To determine respiratory rates, the constant thresholds used in the described algorithm may need to be adjusted. The respiratory rate will be stored, along with other vital parameters, in a central clinical cloud system, from where it can be evaluated by healthcare professionals. The contactless respiratory sensor system can thus contribute to the transformation of the healthcare system towards digitized hospitals.

Literature

- [1] CHURPEK, M. M. ; YUEN, T. C. ; PARK, S. Y. ; MELTZER, D. O. ; HALL, J. B. ; Edelson, D. P.: Derivation of a cardiac arrest prediction model using ward vital signs*. In: *Critical care medicine* 40 (7) (2012), pp. 2102–2108. DOI: 10.1097/CCM.0b013e318250aa5a.
- [2] MASSARONI, C. ; NICOLO, A. ; SCHENA, E. ; SACCHETTI, M.: Remote respiratory monitoring in the time of COVID-19. In: *Frontiers in physiology* 11, p. 635 (2020). DOI: 10.3389/fphys.2020.00635.
- [3] CRETIKOS, M. A. ; BELLOMO, R. ; HILLMAN, K. ; CHEN, J. ; FINFER, S. ; FLABOURIS, A.: Respiratory rate: the neglected vital sign. In: *The Medical journal of Australia* 188 (11) (2008), pp. 657–659. DOI: 10.5694/j.1326-5377.2008.tb01825.x.
- [4] MOK, W. ; WANG, W. ; COOPER, S. ; ANG, E. N. K. ; LIAW, S. Y.: Attitudes towards vital signs monitoring in the detection of clinical deterioration: scale development and survey of ward nurses. In: *International journal for quality in health care: Journal of the International Society for Quality in Health Care* 27 (3) (2015), pp. 207–213. DOI: 10.1093/intqhc/mzv019.
- [5] MASSARONI, C. ; NICOLO, A. ; SACCHETTI, M. ; SCHENA, E.: Contactless methods for measuring respiratory rate: A review. In: *IEEE Sensors J.* 21 (11) (2021), pp. 12821–12839. DOI: 10.1109/JSEN.2020.3023486.
- [6] RINGKAMP, R. ; RADLER, P. ; LEBHARDT, P. ; LANGEJÜRGEN, J.: A novel non-invasive, non-conductive method for measuring respiration. In: *J. Sens. Syst.* 9 (1) (2020), pp. 27–32. DOI: 10.5194/jsss-9-27-2020.

Label-freier Nachweis von miRNA mit DNA-Biosensoren auf der Basis einer Quarzmikrowaage

Parvaneh Rahimi¹, Maryam Rezvani Amin², Sedigheh Falahi¹, Yvonne Joseph¹,

¹ Institut für Elektronik- und Sensormaterialien, Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, Freiberg/Deutschland

²Fakultät für Chemie und Physik, Freiberg/Deutschland

Kontakt: Parvaneh.Rahimi@esm.tu-freiberg.de

Einleitung

Krebs ist eine der häufigsten Todesursachen weltweit [1]. Bis 2040 wird die Zahl der jährlichen Krebsneuerkrankungen voraussichtlich auf 29,5 Millionen und die Zahl der krebisbedingten Todesfälle auf 16,4 Millionen ansteigen. [2]. Leberkrebs ist weltweit die sechsthäufigste Krebserkrankung, aber die zweithäufigste Krebstodesursache mit jährlich mehr als 700.000 Todesfällen [3]. Die hohe Mortalitätsrate von Leberkrebs ist darauf zurückzuführen, dass es im Frühstadium keine Symptome gibt [4], [5]. Daher wird Leberkrebs in der Regel erst spät im Krankheitsverlauf diagnostiziert. Die Diagnose wird in der Regel durch Ultraschall, Computertomographie (CT) oder Magnetresonanztomographie (MRT) gestellt [6]. Eine zuverlässige Erkennung von Leberkrebs im Frühstadium ist ein entscheidender Schritt, um dessen hoher Mortalitätsrate entgegenzukommen [7]. In den letzten Jahren haben sich der Nachweis und die Analyse von Krebs-Biomarkern als wirksames Instrument zur Krebsvorsorge, Diagnose, Prognose und Behandlung etabliert. Biomarker sind Biomoleküle in den Geweben und Körperflüssigkeiten des Menschen, deren Werte sich bei der Entwicklung abnormaler Zustände und verschiedener Krankheiten wie Krebs verändern [8]. Zahlreiche Biomoleküle wurden als Biomarker für Leberkrebs in Betracht gezogen unter anderem Nucleinsäuren, Proteine, Saccharide, Metabolite sowie größere biologische Einheiten, wie z.B. ganze Tumorzellen [9]. MicroRNAs (miRNAs) sind eine Klasse von nicht-kodierenden Genen, die als RNA-Sequenzen von etwa 22 Nucleotiden Länge transkribiert werden. Das abnorme Expressionsmuster der miRNA trägt zur Krebsentstehung und -progression bei [10]. Für den Nachweis von miRNA wurden bereits viele verschiedene Methoden entwickelt, z. B. Northern Blotting, Microarray, und quantitative Polymerasekettenreaktion mit reverser Transkriptase. Trotz der angemessenen analytischen Leistung haben diese Techniken entscheidende Nachteile, wie z. B. einen hohen Zeitaufwand, ein großes Probenvolumen und teure Geräte. Daher ist die Entwicklung neuer, zuverlässiger und kostengünstiger Plattformen für das miRNA-Screening von entscheidender Bedeutung. DNA-basierten Biosensoren ermöglichen eine schnelle und selektive Identifikation von miRNAs [11]. Verschiedene DNA-basierten Biosensoren wie elektrochemische, optische und elektromechanische Biosensoren wurden bereits umfassend für den Nachweis von krebisrelevanten miRNAs

entwickelt, um Krebs in einem frühen Stadium zu diagnostizieren. Elektromechanische Biosensoren sind interessante Analysegeräte, die das Grundprinzip einer Antwort auf eine Veränderung der Masse nutzen. Ein Biosensor, der auf der Quarzkristall-Mikrowaagen-Technologie (QCM) basiert, ist eine der häufigsten markierungsfreien elektromechanischen Biosensing-Plattformen für den Nachweis einer breiten Anzahl von Biomolekülen. Darüber hinaus bieten QCM-Biosensing-Assays eine hohe Empfindlichkeit und einen kurzen Nachweisprozess, was sie für die Entwicklung neuartiger Einweg-Diagnoseinstrumente attraktiv macht [12]. QCM-Biosensoren bestehen aus einem piezoelektrischen Kristall (Quarz), der mit einer Elektrode beschichtet ist, und ihre Funktion basiert auf der Änderung der Resonanzfrequenz des Quarzes als Reaktion auf die Anlagerung eines Zielmoleküls. DNA-Sonden können auf QCM-Sensoroberflächen immobilisiert werden. Die Zugabe einer miRNA-haltigen Probe und die anschließende Hybridisierung von DNA/miRNA führt zu einer Massenlagerung an der Kristalloberfläche und erzeugt eine Frequenzantwort. Die Immobilisierung der DNA-Sonde auf der QCM-Sensoroberfläche ist dabei ein entscheidender Schritt bei der Herstellung dieser DNA-Biosensoren. Die Silanisierung ist dafür ein einfacher, attraktiver und relativ kostengünstiger Ansatz zur kovalenten Modifizierung der Sensoroberfläche [13]. Silan-Kopplungsmittel haben verschiedene funktionelle Gruppen (z. B. Amin-, Carboxyl- und Epoxygruppen), reagieren leicht mit hydroxylierten (OH) Oberflächen und bieten damit eine ideale Plattform für die Anbringung von Biomolekülen [14]. In dieser Arbeit wurde die Indium-Zinnoxid (ITO)-Elektrode des QCM-Sensors zunächst über eine O₂-Plasmabehandlung hydroxyliert und dann mit 5,6-Epoxyhexyltriethoxysilan (EHTES) als Epoxy-Kopplungsmittel funktionalisiert, um den NH₂-terminierten DNA-Strang über eine Epoxy-Ringöffnungsreaktion durch nukleophilen Angriff der NH₂-Gruppen zu immobilisieren. Nach erfolgreicher Immobilisierung der DNA-Sonde auf der ITO-Oberfläche ist der Sensor bereit für die Detektion von Hybridisierungsereignissen der komplementären miRNA-122 (als Leberkrebs-Biomarker), die zu einer messbaren Frequenzänderung führen.

Hydroxylierung, Silanisierung, Immobilisierung von NH₂-DNA und Hybridisierung von miRNA auf der Oberfläche der ITO-Elektrode sind in Schema 1 dargestellt.

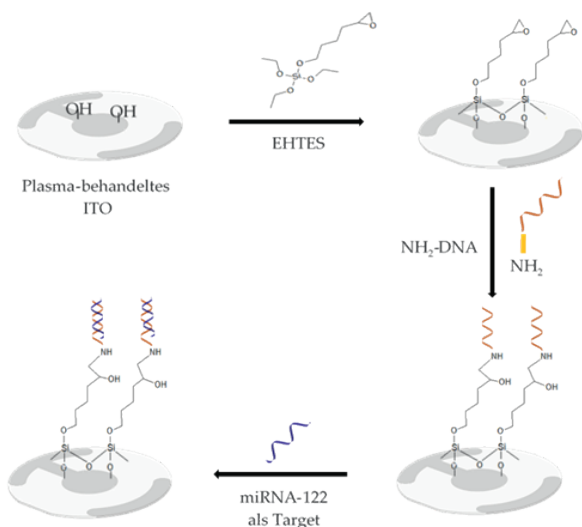


Abb. 1: Schematische Darstellung der Modifizierung von ITO-Elektrode als QCM-Sensor

Methoden und Materialien

Silanisierung der Oberfläche der ITO-Elektrode

Vor der Funktionalisierung wurde die ITO-Elektrode mit Ethanol, Aceton und 2-Propanol gereinigt und mit Argongas getrocknet. Um die schwach gebundenen Verunreinigungen effizient zu entfernen und die Substratoberflächen zu aktivieren, indem polare Gruppen auf der Oberfläche für eine weitere kovalente Immobilisierung eingebaut werden, wurden sie 5 Minuten lang einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Die resultierende hydroxylterminierte ITO-Elektrode wurde 30 Minuten lang bei 100 °C in eine EHTES-Lösung (1,5 % v/v in Toluol) getaucht, dann gründlich mit Toluol und entionisiertem Wasser gespült und mit Argongas getrocknet.

DNA-Immobilisierung auf der silanisierten ITO Elektrode

Für die Immobilisierung einer inosinmodifizierter DNA (CAAA CAC CAT TIT CAC ACT CCA), die am 3'-Ende mit einem C6-Aminolinker (Eurofins) versehen wurde, wurde eine NH₂-DNA-Lösung (1,0 µM in Tris-HCl-Puffer, pH 8) auf die Oberfläche der epoxyfunktionalisierten ITO-Elektrode getropft und über Nacht bei Raumtemperatur inkubiert, dann wurde mit Tris-HCl-Puffer gespült, um nicht gebundene DNA zu entfernen. Die DNA kann durch eine Epoxyd-Ringöffnungsreaktion durch nucleophilen Angriff der NH₂-Gruppen effektiv immobilisiert werden.

Hybridisierung und Detektion des miRNAs-122

Die Hybridisierung und Detektion des miRNAs-122 ((UGG AGU GUG ACA AUG GUG UUUG) wurde durch QCM-Messung bestätigt. Die Hybridisierung und der Nachweis von miRNA durch QCM-Messung wurde durch verschiedene Parameter wie Pufferlösung, Durchflussrate und Hybridisierungszeit optimiert.

Ergebnisse

Um die erfolgreiche Funktionalisierung vor weiteren Experimenten zu überprüfen, wurden Kontaktwinkelmessungen mit Wassertropfen an der Oberfläche von unbehandelten, mit O₂-Plasma behandelten und epoxyd-funktionalisierten ITO-Elektroden durchgeführt (Abb. 2).

Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der ITO-Elektrodenoberflächen nach der Epoxyd-funktionalisierung und der DNA-Immobilisierung wurde ebenfalls mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Abbildung 3 zeigt repräsentative XPS-Spektren mit breiter Energieverteilung.

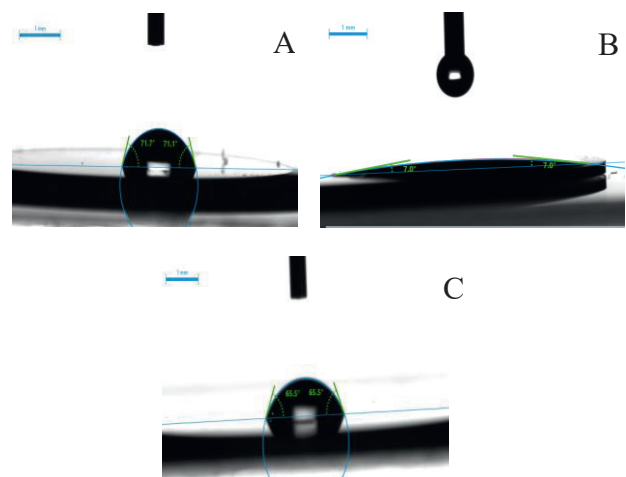


Abb. 2: Kontaktwinkelmessungen von A) unbehandelten, B) mit O₂-Plasma behandelten und C) silanisierten ITO-Elektroden

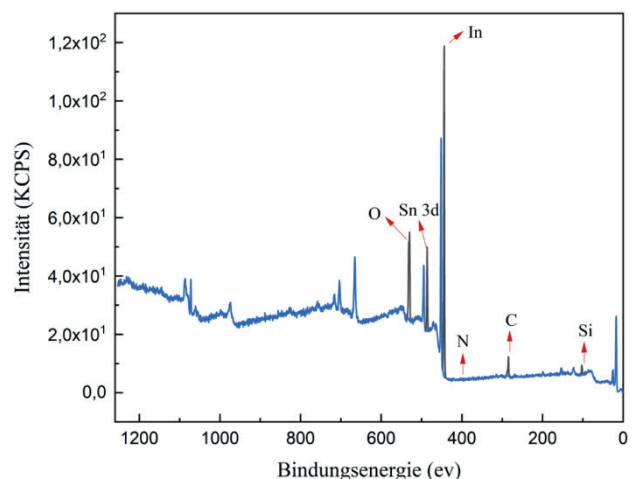


Abb. 3: XPS-Analyse der ITO-Elektrode nach Silanisierung und DNA-Immobilisierung

Der Nachweis von miRNA durch QCM-Messungen ist in Abbildung 4 dargestellt.

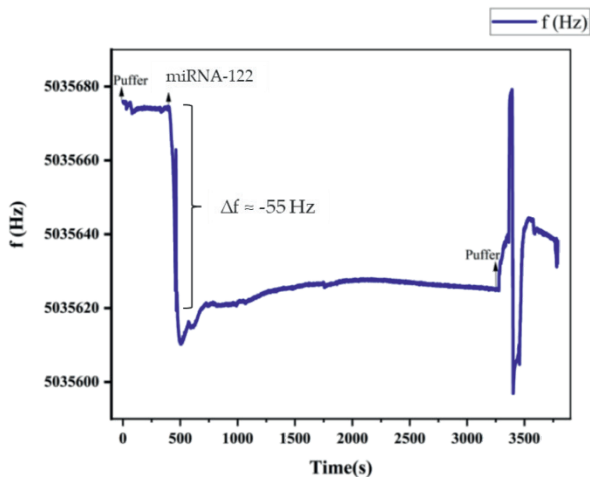


Abb. 4: QCM- Messung; Frequenzänderung der modifizierten ITO-Elektrode nach Zugabe von 2.5 μM miRNA-122 und Hybridisierung mit DNA

Diskussion

Kontaktwinkelmessungen mit Hilfe von Sessile-Drop-Techniken werden häufig zur Charakterisierung von beschichteten Oberflächen oder Oberflächenmodifikationen verwendet. Wie gezeigt, verringerte sich der Wasserkontaktwinkel der blanken ITO-Elektrode (Abb. 2A) nach der Behandlung mit O_2 -Plasma (Abb. 2B), was auf die hochgradig hydrophilen Oberflächen durch die dichte Bildung von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche zurückgeführt werden kann.

Nach der Reaktion mit EHTES vergrößerte sich der Wasserkontaktwinkel des epoxidfunktionalisierten Substrats (Abb. 2C), was auf die hydrophobe Natur der Silanmoleküle zurückzuführen ist [15]. Es wurde bereits berichtet, dass die Temperatur und die Dauer der Silanisierung den Grad der Silanisierung beeinflussen. Um diese Faktoren zu optimieren, wurde die Silanisierungsreaktion bei verschiedenen Temperaturen (60–120 °C) und Reaktionszeiten (30–240 Minuten) durchgeführt. Schließlich wurden eine Temperatur von 100 °C und eine Reaktionszeit von 30 Minuten als die optimalen Bedingungen für den maximalen Silanisierungsgrad des Substrats ermittelt.

Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der ITO-Elektrodenoberflächen nach der Silanisierung und der DNA-Immobilisierung wurde auch mittels XPS untersucht. Repräsentative breitbandige XPS-Spektren liefern eindeutige Beweise für die Silanisierung und DNA-Immobilisierung. Wie in Abb.3 gezeigt wurde, erscheinen Peaks bei 529.70 eV, 284.70 eV, und 399.83 eV, die dem Sauerstoff bzw. dem Kohlenstoff und Stickstoff in der DNA-Sonde gehören [16]. Drei Peaks bei 443,7, 486,20 und 102,70 eV, die In 3d, Sn 3d bzw. Si 1s entsprechen, werden auf die Oberflächenzusammensetzung des ITO zurückgeführt [17]. Die Kontaktwinkel- und XPS-Ergebnisse bestätigen, dass EHTES ein vielversprechendes Epoxid-Silan-Mittel für die direkte und effektive Immobilisierung von Biomolekülen mit

Aminogruppen ist, ohne dass eine zusätzliche Reaktion erforderlich ist.

Abbildung 4 zeigt die QCM-Frequenzverschiebung bei Einwirkung der miRNA-122-Lösung. Wie bereits erwähnt, wurden verschiedene Faktoren wie Durchflussrate, Pufferlösung und Hybridisierungszeit der miRNA optimiert. Unter optimierten Bedingungen ist der Frequenzabfall nach Einwirkung der miRNA-122-Lösung deutlich zu erkennen. In Anwesenheit von 2,5 μM miRNA-122 und einer optimalen Durchflussrate von 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ und einer Hybridisierungszeit von 30 Minuten wurde eine Frequenzänderung von -55 Hz gemessen. Dieses Ergebnis zeigt, dass der in dieser Arbeit entwickelte Sensor eine vielversprechende Technik zum Nachweis von miRNAs als Krebs-Biomarker ist.

Literatur

- [1] BAX, C.; LOTESORIERE B. J. J.; SIRON, S.; CAPELLI, L.: Review and Comparison of Cancer Biomarker Trends in Urine as a Basis for New Diagnostic Pathways. In: *cancers*, 11 (2019), Nr. 1244, S. 1-42.
- [2] KULOTHUNGAN, V.; SATHISHKUMAR, K.; LEBURU, S.; RAMAMOORTHY, T.; STEPHEN, S.; BASAVARAJAPPA, D.; TOMY, N.; MOHAN, R.: Burden of cancers in India – estimates of cancer crude incidence, YLLs, YLDs and DALYs for 2021 and 2025 based on National Cancer. In: *BMC Cancer*, 22 (2022), Nr. 527, S. 1-12.
- [3] FALAHI, S.; RAFIEE-POUR, H. A.; ZAREJOUSHEGHANI, M.; RAHIMI, P.; JOSEPH, Y.: Non-Coding RNA-Based Biosensors for Early Detection of Liver Cancer. In: *Biomedicines*, 9(2019), Nr. 964, S. 1-23.
- [4] PETRICK, J. L.; MCGLYNN, K. A.: The Changing Epidemiology of Primary Liver Cancer, In: *Curr Epidemiol Rep*, 6(2019), Nr. 2, S. 104–111.
- [5] ZHU, P.; LI, F.; ZENG, J.; TANG, D.; CHEN, W.: Integrative analysis of the characteristics of lipid metabolism-related genes as prognostic prediction markers for hepatocellular carcinoma. In: *Eur. Rev. Med. Pharmacol*, 25 (2021), S. 116-126.
- [6] VOGEL, A.; CEVANTES, A.; CHAU, I.; DANIELE, B.; LIOVET, J. M.; MEYER, T.; NAULT, J.: Hepatocellular carcinoma: ESMO Clinical Practice Guidelines for diagnosis, treatment and follow-up. In: *Annals of Oncology*, 29 (2018), Nr. 4, S. 238-255.
- [7] MANSOURI, V.; RAZZAGHI, M.; NIKZAMIR, A.; AHMADZADEH, A.; IRANSHAHI, M.; HAGHAZALI, M.; HAMIDEH, M.: Assessment of liver cancer biomarkers. In: *Gastroenterology and Hepatology From Bed to Bench*, 13 (2020), S. 29-39.
- [8] WU, X.; MU, F.; WANG, Y.; ZHAO, H.: Graphene and Graphene-Based Nanomaterials for DNA Detection: A Review. In: *Molecules (Basel, Switzerland)* 23 (2018), Nr. 8, S. 1-23.
- [9] WU, L.; QU, X.: Cancer biomarker detection: recent achievements and challenges. In: *Chemical Society Reviews*, 44 (2015), Nr. 10, S. 2963-2997.
- [10] GONG, J.; HE, X.-X.; TIAN, D. A.: Emerging role of microRNA in hepatocellular carcinoma (Review). In: *Oncology letters*, 9 (2015), Nr. 3, S. 1027–1033.
- [11] MUJICA, M. L.; GALLAY, P. A.; PERRANCHIONE, F.; MONTEMERLO, A. E.; TAMBORELLI, L. A.;

- VASCETTI, V. M.; REATERS, D. F.; BOLLO, S.; RODRIGUEZ, M. C.; DALMASSO, P. R.; RUBIANES, M. D.; RIVAS, G. A.: New trends in the development of electrochemical biosensors for the quantification of microRNAs. In: *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 189 (2020), S. 113478.
- [12] LIM, J.Y.; LEE, S.S.: Sensitive detection of microRNA using QCM biosensors: Sandwich hybridization and signal amplification by TiO₂ nanoparticles. In: *Anal. Methods*, 12 (2020), S. 5103–5109.
- [13] SUNG, D.; PARK, S.; JON, S.: Facile Immobilization of Biomolecules onto Various Surfaces Using Epoxide-Containing Antibiofouling Polymers. In: *Langmuir* (2012), Nr. 28, S. 4507–4514.
- [14] UDOMSOM, S.; MANKONG, U.; PAENGNKORN, P.; THEERA-UMPON, N.: Novel Rapid Protein Coating Technique for Silicon Photonic Biosensor to Improve Surface Morphology and Increase Bioreceptor Density. In: *Coatings* 11 (2021), Nr. 595, S. 1-19.
- [15] KAMRA, T.; CHAUDHARY, S.; XU, C.; JOHANSSON, N.; MONTELIUS, L.; SCHNADT, J.; YE, L.: Covalent immobilization of molecularly imprinted polymer nanoparticles using an epoxy silane. In: *J. Colloid Interface Sci.* (2015), Nr. 445, S. 277–284.
- [16] ESCORIHUELA, J.; BANULS, M. J.; PUCHADES, R.; MAQUIEIRA, A.: Development of Oligonucleotide Microarrays onto Si-Based Surfaces via Thioether Linkage Mediated by UV Irradiation, In: *Bioconjugate Chem.* (2012), Nr. 28, S. 2121–2128.
- [17] GEORGIEVA, V.; ALEKSANDROVA, M.; STEFANOV, P.; GRECHNIKOV, A.; GADJANOVA, V.; DILOVA, T.; ANGLOV, TS.: Study of quartz crystal microbalance NO₂ sensor coated with sputtered indium tin oxide film, In: *Journal of Physics* (2015), Nr. 558, S. 1-6.

Ein glucosesensitives, hyaluronsäurebasiertes, bioabbaubares Hydrogel zur *in vivo*-Messung des Blutzuckerspiegels

Gregor Uhlig, Daniela Franke, Gerald Gerlach. Technische Universität Dresden, Dresden/Deutschland

Nach aktuellen Schätzungen liegt die Wahrscheinlichkeit, im Laufe des Lebens an Diabetes Typ 1 oder 2 zu erkranken, bei über 10 % [1]. Beide Erkrankungen stellen ein hohes persönliches Risiko dar. Notwendige Grundlage für Behandlung und Prophylaxe ist die zuverlässige, kontinuierliche Messung der Glucosekonzentration im Blut. Im Interesse des Patienten sollte die eingesetzte Messmethodik möglichst wenig invasiv sein und eine hohe Biokompatibilität besitzen. Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften sind stimuli-responsive Hydrogele hier von besonderem Interesse [2]. Die Eignung responsiver Hydrogele für sensorische Anwendungen wurde in den letzten Jahren bereits eingehend untersucht. Im Besonderen sei hier auf die erfolgreiche Anwendung in piezoresistiven Drucksensoren hingewiesen [3].

Ziel der hier vorgestellten Arbeit soll die Etablierung und Charakterisierung eines neuartigen glucosesensitiven Hydrogels auf Basis von Hyaluronsäure sein. Hierbei handelt es sich um ein Biopolymer (Abbildung 1), welches ein integraler Bestandteil der Extrazellulären Matrix sowie der Gelenkflüssigkeit ist. Aufgrund ihrer exzellenten Biokompatibilität, Bioabbaubarkeit und guten Funktionalisierbarkeit ist Hyaluronsäure Gegenstand intensiver biomedizinischer Forschung [4]. Die Kombination der günstigen Eigenschaften dieses Biomaterials mit dem etablierten Konzept der hydrogelbasierten Sensoren eröffnet vielversprechende Möglichkeiten im Bereich der Glucosemessung.

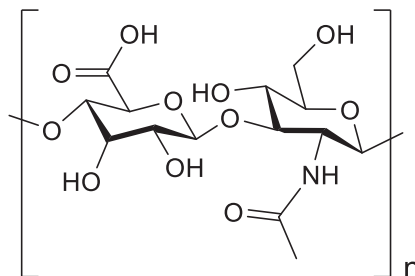


Abbildung 1: Wiederholeinheit der Hyaluronsäure

Zur Synthese eines Hydrogels aus freier Hyaluronsäure müssen die einzelnen Hyaluronsäureketten untereinander vernetzt werden. Hierzu wird Tyramin-funktionalisierte Hyaluronsäure (Substitutionsgrad: 5,3 % [Lifecore®]) eingesetzt. Die

Vernetzung erfolgt über peroxidasevermittelte oxidative Phenolkupplung zwischen den einzelnen Tyraminresten (Abbildung 2).

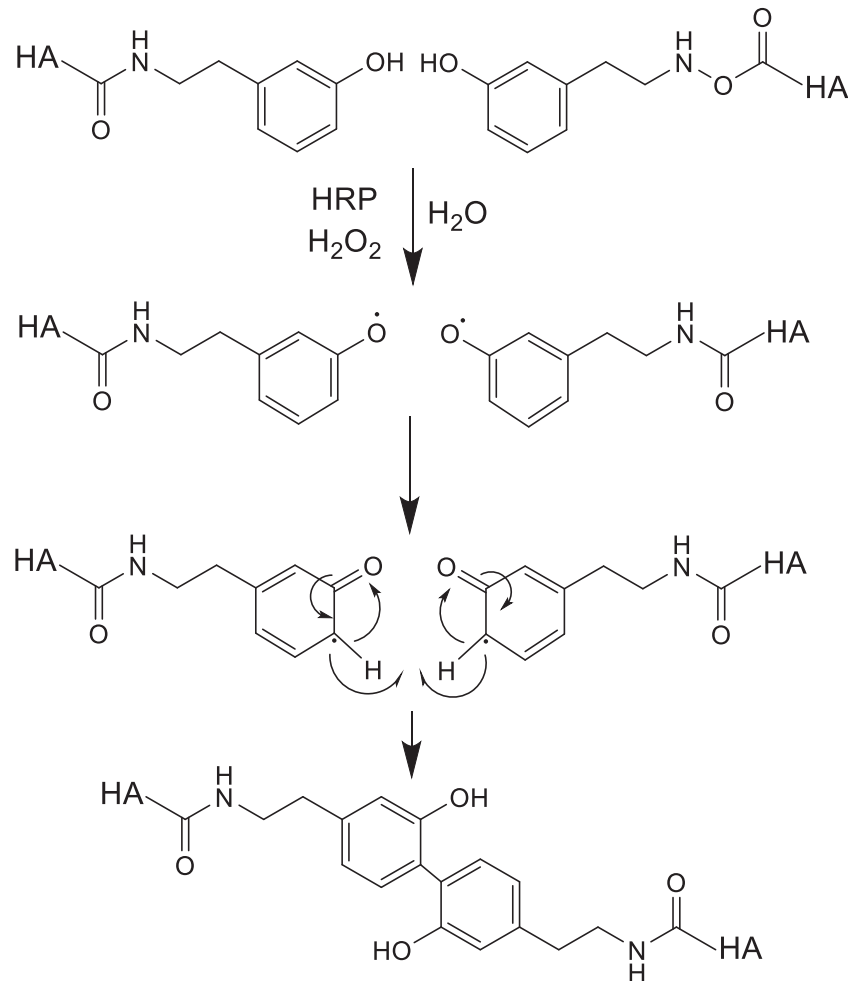


Abbildung 2: Oxidative Phenolkupplung zwischen den Tyraminresten zur Hyaluronsäurevernetzung

Neben der Vernetzung der freien Hyaluronsäure zum Hydrogel stellt die Funktionalisierung hin zur Glucosesensitivität einen entscheidenden Schritt dar. Für andere Hydrogelsysteme hat sich hier die Einführung von Phenylboronsäuren ins Hydrogelnetzwerk bewährt [5]. Boronsäuren sind als starke Lewisäuren in der Lage, mit jeweils zwei freien Hydroxylresten der Glucose reversibel zu (Lewis-Säure-Base-) Komplexen zu reagieren. Diese Komplexe tragen eine freie Ladung, was zum Quellen des Netzwerkes führt. Je nach Glucosekonzentration und Boronsäuregehalt des Netzwerkes können jedoch auch zwei Boronsäurereste dasselbe Glucosemolekül binden. Dies führt in Folge einer Kettenkontraktion zum Entquellen (Abbildung 3a).

Somit ergibt sich ein dynamisches Quellverhalten, welches sich auf die gewünschte Anwendung fein optimieren lässt (Abbildung 3b).

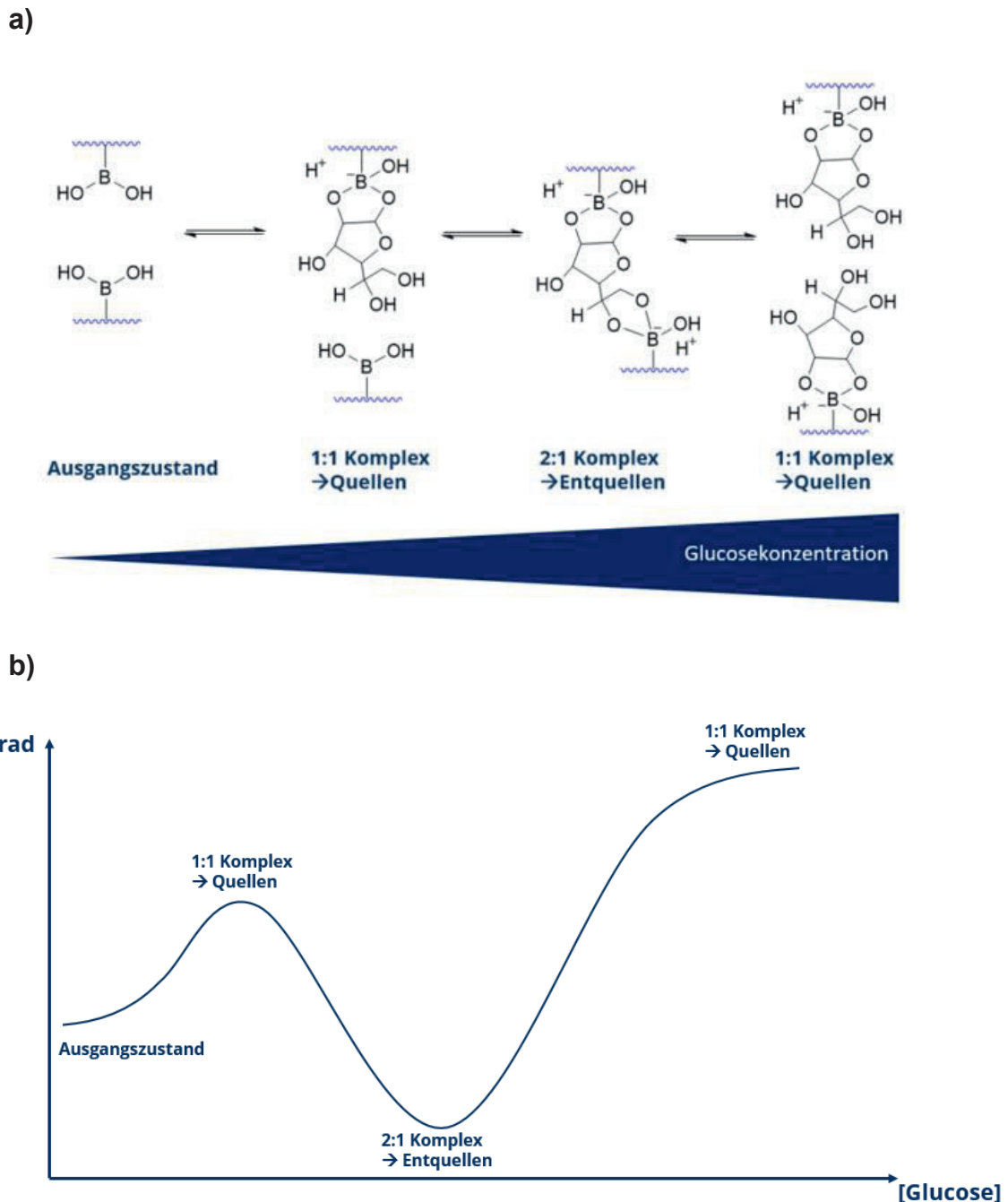


Abbildung 4: a) Bildung der Boronsäure-Glucose-Komplexe, welche zu Quell- und Entquellvorgängen führen

b) Schematische Darstellung des zu erwartenden Quellverhaltens

Mit den hergestellten PBA-funktionalisierten Hyaluronsäurehydrogelen wurden Quellversuche bei verschiedenen Glucosekonzentrationen (gelöst in phosphatgepufferter Salzlösung [PBS]) durchgeführt (**Tabelle 1**). Für einen theoretischen PBA-gehalt* von 80 mol% (bezogen auf die Zahl freier COOH-Gruppen im Gelnetzwerk), wurde für eine Konzentration von 10 mM Glucose in PBS mit ca. 23 % der größte Quellgrad bestimmt. Diese Konzentration liegt nahe am physiologisch relevanten Bereich von 3 - 8 mmol [1].

* Der tatsächliche PBA-Gehalt wurde bisher nicht analytisch erfasst, daher wird hier mit dem theoretischen Maximum gearbeitet

mol% PBA	10 mM Glucose	20 mM Glucose	30 mM Glucose
20	10,5 %	5 %	5 %
40	6 %	8 %	4 %
60	6 %	0 %	6 %
80	23,2 %	- 7 %	- 7 %

Tabelle 1: Ermittelte Quellgrade für verschiedene PBA-Gehalte in Abhängigkeit von der Glucosekonzentration (in PBS)

Ein Quellgrad von 23 % ist ausreichend hoch, um das Quellverhalten in einem geeigneten Sensorchip messtechnisch zu erfassen. In diesem Falle wurde ein piezoresistiver Drucksensorchip, welcher als Durchflusszelle arbeitet, genutzt. Dessen prinzipieller Aufbau ist in **Abbildung 4** dargestellt und wurde in früheren Veröffentlichungen im Detail beschrieben [6][7].

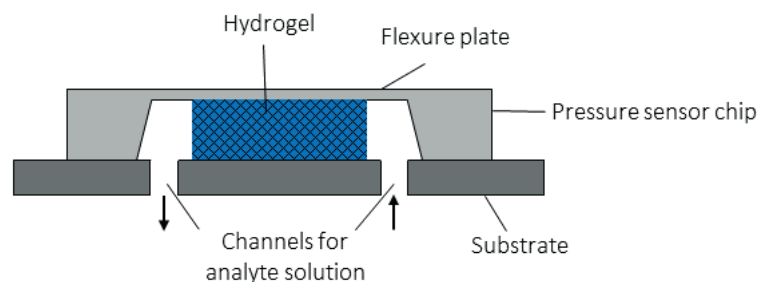


Abbildung 4: Schematische Darstellung des zur Messung des Quelldrucks eingesetzten piezoresistiven Drucksensorchips

Zur Messung des Quellverhaltens wurde der Chip zunächst mit PBS eingespült. Anschließend wurden durch Wechsel des Mediums auf 10 mol% Glucose in PBS Sprungversuche durchgeführt. Zur Evaluation des Quellverhaltens wurde die Ausgangsspannung des Chips über der Zeit aufgetragen (Abbildung 5).

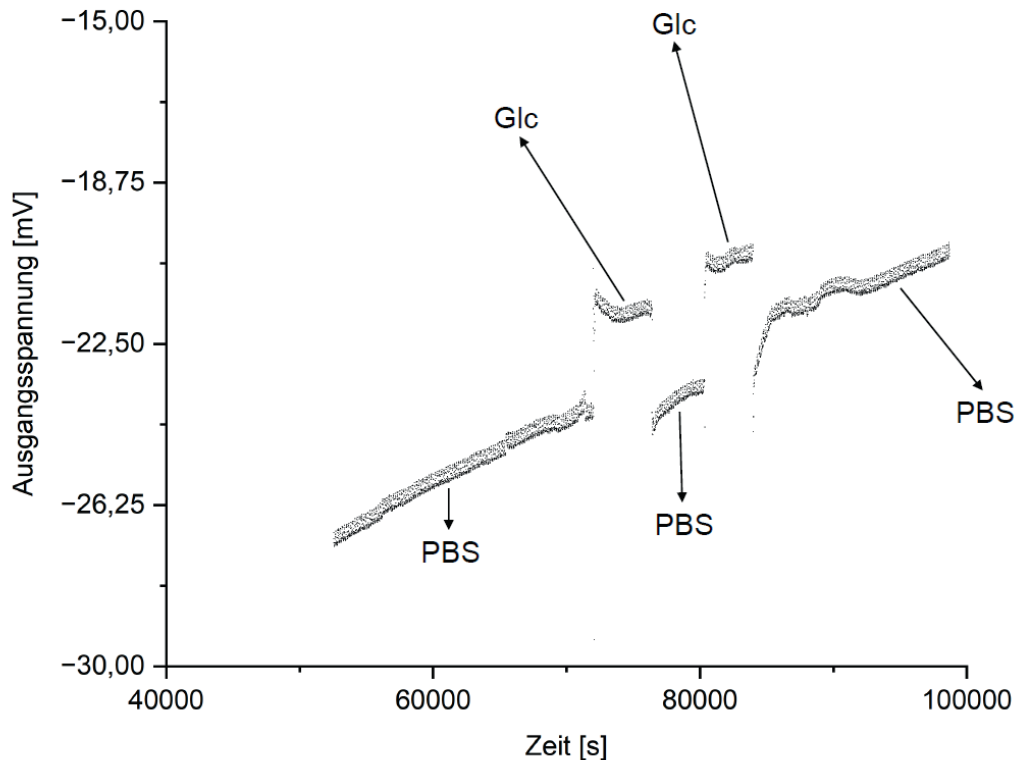


Abbildung 5: Messung der Ausgangsspannung nach sprüpförmigen Änderungen des Mediums von PBS zu 10 mol% Glucose in PBS (Glc). Piezoresistiver Drucksensorchip. Hyaluronsäurehydrogel mit 80 mol% PBA

Aus dem in Abbildung 5 dargestellten Diagramm lassen sich zwei zentrale Aussagen ableiten. Zum einen zeigt das in den Chip eingebrachte Hyaluronsäurehydrogel eine deutliche Sensitivität auf Glucose. Zum anderen spricht es sehr schnell auf einen Wechsel des Quellmediums an. Problematisch ist, dass es auch nach 48 h Einlaufzeit nicht gelungen ist, das System zu equilibrieren, was am ausgeprägten Driftverhalten der Grundlinie erkennbar ist. Eine mögliche Ursache für das andauernde Driftverhalten könnte im besonderen rheologischen Verhalten der Hyaluronsäure zu finden sein. Für freie Hyaluronsäure ist bekannt, dass diese nicht nur strukturviskos ist, sondern auch thixotropes Verhalten zeigt [8].

Es ist grundsätzlich denkbar, dass sich ein ähnliches Verhalten auch im chemisch vernetzten Hydrogel zeigt. Dies würde bedeuten, dass sich die Steifigkeit des Gels unter der stetigen Krafteinwirkung im Chip kontinuierlich ändert.

Für die Zukunft ist geplant, das hier eingesetzte Gelsystem rheologisch zu untersuchen, um die getroffenen Annahmen zu evaluieren.

Literatur:

- [1] R. Paprott, K. Mühlenbruch et al. *BMJ Open Diabetes Res. Care* **2016**, 4:e000280
- [2] N. A. Peppas, J. Z. Hilt et al. *Advanced Materials* **2006**, 18, 1345–1360.
- [3] U. Schmidt, C. Jorsch et al. *J. Sens. Sens. Syst.* **2016**, 5, 409-417
- [4] E. Ahmadian, S. M. Dizaj et al. *Drug. Res.* **2019**, 70, 6-11
- [5] C. Zhang, M. Losego and P. V. Braun, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 3239-3250
- [6] Gerlach, G. ; Arndt, K.-F. (Hg.): *Hydrogel sensors and actuators*, Kapitel 5 und 7, Springer, 2009
- [7] V. Schulz et al. *Procedia Engineering* **2011**, 25 , 1141-1144
- [8] Chi. H. Lee, V. Moturi, Y. Lee, *J. Control. Release* **2009**, 136, 88-98

Compact portable device for the detection of NIR-fluorescent biosensors

*Jan Stegemann, Julia Ackermann, Sebastian Kruss, Fraunhofer Institut für
mikroelektronische Schaltungen und Systeme IMS, Duisburg/Deutschland, Ruhr-
Universität Bochum, Bochum/Deutschland*

The demand for specific and sensitive point-of-care (POC) diagnostics is rapidly increasing. To fulfill this need, semiconducting single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) offer ideal properties as optical biosensors. After excitation, SWCNTs fluoresce in the near infrared (NIR) from 870 to 2000 nm, depending on their chirality [1]. NIR signals provide major advantages due to the reduced light scattering and absorption as well as the minimized autofluorescence [2]. This results in a higher signal-to-noise ratio as well as lower interfering background signal and ultimately higher sensitivities.

Useful for sensing applications is the high photostability of SWCNTs as well as the possibility to functionalize the SWCNT surface, creating highly sensitive and specific optical biosensors [1]. Biochemical signals such as neurotransmitters [3] are sensed by the functionalized SWCNT, which then transduces the biochemical signal into an optical signal (fluorescence change). By multiplexing with different functionalized sensors, higher specificity can be achieved for example to distinguish pathogens [4]. Here, we present the integration of a SWCNT-based hydrogel biosensor array in an optical-electronic setup. This represents the next step in the development of a POC diagnostic platform, that can be implemented in clinical pathology. Therefore our focus is on creating a compact, portable device that can be automated. As an initial prototype, we choose a design similar to an inverse fluorescence microscope setup. We evaluate the device's ability to detect various analytes and further characterize its sensitivity and signal-to-noise ratio. All in all, the device demonstrates the potential of SWCNT-based NIR sensors as a new platform for POC diagnostics.

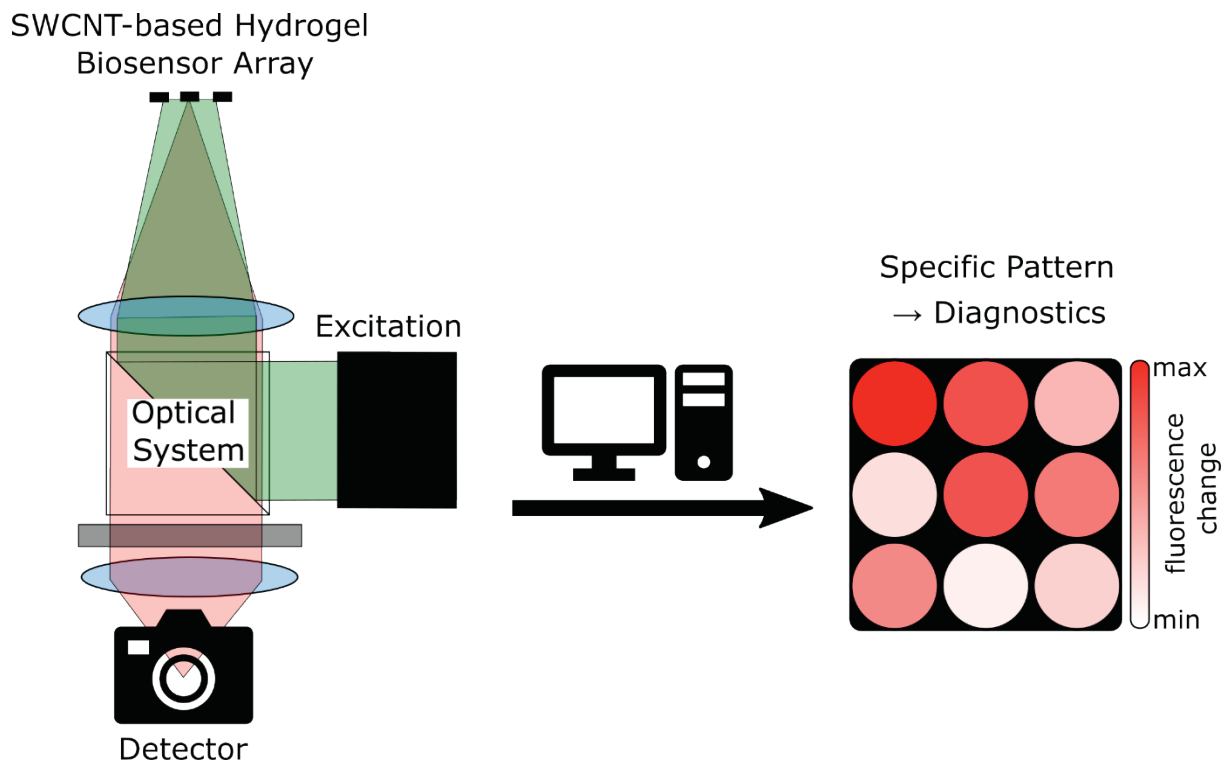


Figure 1: Optical-electronic setup for the sensing of fluorescence changes in a SWCNT-based hydrogel biosensor array, which can be used as a platform for diagnostics.

Referenzen

- [1] Ackermann, J., et al. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. **2022**, *61*, e202112372
- [2] Diao, S., et al. *Nano Research*. **2015**, *8*, 3027–3034.
- [3] Kruss, S., et al. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, *136*, 713.
- [4] Nißler, R., et al. *Nature communications*. **2020**, *11*, 5995.

Split-Ring Resonator for measuring low amounts of glutamic acid in pure water

Kirsten Dehning, Alexander Gossmann, Moritz Hitzemann und Stefan Zimmermann

*Leibniz University Hannover, Institute of Electrical Engineering and Measurement Technology,
Department of Sensors and Measurement Technology, Appelstr. 9A, 30167 Hannover, Germany*

Contact: dehning@geml.uni-hannover.de

Introduction

Split-ring resonators (SRR) are electrical circuits that are easy to manufacture and consist of only two microstrip lines patterned on a printed circuit board (PCB) to form a resonator. One of the two microstrip lines is formed to a ring with a split that serves as the sensitive region. The second microstrip line is used to couple an electromagnetic wave into and out of the split-ring structure. The split-ring structure works like a RLC series resonant circuit where the conductor and the polarization losses are the resistor R , the ring is the coil L and the split is the capacitor C , see equation 1 for calculating the resonance frequency $f_{res,e}$ of the resonator [1,2]. Considering additional losses, a shift of this resonance frequency is possible.

$$f_{res,e} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (1)$$

At resonance frequency, the transmission through the first microstrip line reaches a minimum since the electromagnetic wave couples into the split-ring structure. The resonance frequency particularly changes when the permittivity, polarization losses or conductivity of the split capacitor dielectric changes. With the transmission line theory a good estimation of the resulting resonance frequency f_{res} for a given sample at the split capacitor C with a given complex permittivity is possible, see equation 2 with l_0 being half of the geometric ring length, v being the propagation velocity and Z_L being the wave impedance of the ring structure [3].

$$f_{res} = \frac{v}{2l_0 + \sqrt{4l_0^2 + 16l_0vZ_L \cdot C}} \quad (2)$$

The capacitor in equation 2 also depends on the parasitic capacities between ground and the two microstrip lines C_p and can be assumed following equation 3 with $C_{0,p}$ being the unloaded (air) split capacitance and $\varepsilon'_{r,p}$ being the real part of the relative permittivity of the sample in the split.

$$C = C_p + C_{0,p} \cdot \varepsilon'_{r,p} \quad (3)$$

Therefore, SRRs are very sensitive to changes in the dielectric properties of a sample at the split capacitor that sets the resonant circuit and can be used as sensitive detectors to measure the properties of liquids [4]. For highest sensitivity, the split capacitor needs to be as large as possible in relation to the parasitic capacitances [3]. Therefore, we use an interdigital finger structure to increase the split capacitance.

In addition to the resonance frequency, which is affected by the properties of the split capacitor dielectric and thus the sample at the split capacitor, the attenuation and quality factor, respectively, is also a measure for any sample induced polarization and ohmic losses. Without any liquid sample covering the sensitive region of the SRR, the attenuation mainly depends on the coupling between the two microstrip lines, the losses in the used PCB material (mainly polarization losses), FR4 or Rogers, and on the geometry and material (ohmic losses) of the used microstrip lines. Another effect to be considered is the frequency-dependent skin effect. Due to the skin effect, the ohmic losses in any conductor increase with increasing frequency. At higher frequencies, the conducting cross section of the conductor reduces and the electric current concentrates near the surface. For SRRs, this needs to be considered when the used resonance frequency increases with reduced ring dimensions. For a real measured SRR with an geometric ring length of 48 mm, which corresponds to a SRR resonance frequency of approximate 1.2 GHz (without considering the capacitive extension of the ring length), the skin depth can be calculated with equation 4 with ρ being the resistivity of the conductor, f being the frequency, μ being the permeability of the conductor and ε being the permittivity.

$$\delta = \frac{\sqrt{2\rho}}{\sqrt{f\mu}} \sqrt{\sqrt{1 + (\rho f \varepsilon)^2} + \rho f \varepsilon} \quad (4)$$

For metals such as copper and the used frequencies in the GHz range equation 4 simplifies to equation 5. Equation 5 depends on the resistivity of the conductor

ρ the frequency f and the permeability of the conductor μ .

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{f\mu}} \quad (5)$$

At a resonance frequency of 1.2 GHz, the skin depth for a full copper conductor is at 1.88 μm , for the normally used PCBs the track thickness of copper is 35 μm . With additional coating e.g. chemical gold, the thickness increases by another 3 μm to 6 μm for the nickel primer and 0.05 μm to 0.1 μm for the gold. With this coating, the current concentrates in the thin gold layer and partly in the nickel layer increasing the overall resistance. Furthermore, the nickel reduces the skin depth due to its high permeability to 0.156 μm so that the current concentrates in a very small cross-section of the conductor (0.05 μm gold plus 0.151 μm nickel). This increases the effective specific resistivity of the track from 25.031 $\mu\Omega\cdot\text{mm}$ for DC currents to 62.954 $\mu\Omega\cdot\text{mm}$ for 480 MHz and 76.146 $\mu\Omega\cdot\text{mm}$ for 1.2 GHz [5]. For lower resonance frequencies, the ring length increases but the skin depth gets higher so a larger cross section of the conductor is used, reducing the resistance.

Methods and Materials

The standard measurement technique for the determination of the SRR properties such as resonance frequency and quality factor is a broadband frequency sweep using a vector network analyzer (VNA). The VNA has the advantage of analyzing the SRR by measuring the transmitted and reflected signals at the inputs and outputs of the SRR. These measurements are performed at several discrete frequencies in the frequency range of the SRR.

SRRs can have many different topologies. They can be round [1], quadratic [3] or rectangular [2]. However, the form of the split has the greatest variance in literature. From the simplest form of a split [2] to a tapered split [6], an extended split [7] and interdigital structures [3], there are many different topologies.

In this work, we use three different quadratic SRR topologies with cut-off edges, different ring lengths and thus different resonance frequencies in the unloaded state (in air). All used SRRs are made of FR4 with 1.4 mm thickness and a gold plated copper layer with 38.05 μm to 41.1 μm thickness depending on the thickness of the coating. On the top side (shown in Fig. 1), the two described microstrip lines are patterned. The bottom side contains the ground plane. In order to prevent the electric field from appearing between the split capacitor and the ground plane the ground plane has been removed directly opposite the

split capacitor. This is necessary to increase the electric field above the split capacitor so that the electric field penetrates the sample. The top of the SRR, except for the copper surfaces, are coated with solder mask with a thickness of about 25 μm to prevent liquid samples from penetrating the PCB substrate. For highest sensitivity, the split capacitor area is increased by an interdigital finger structure [3].

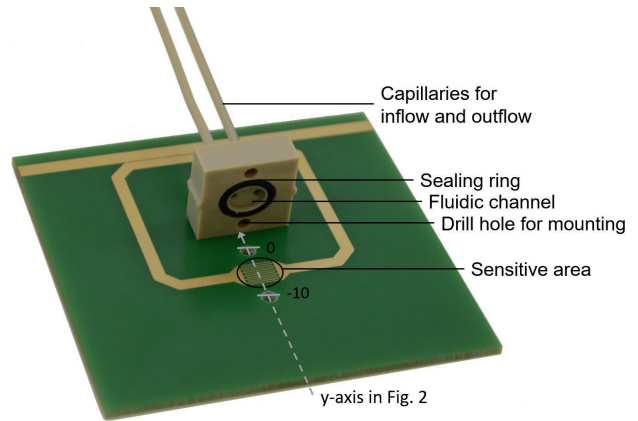


Fig. 1: Split-ring resonator #1 with the lid open (for better visualization), which contains the fluidic connection components.

SRR #1 (Fig. 1) has an length of edge of 32 mm and 6 fingers with a length of 5 mm, a width of 150 μm and a spacing of 150 μm . SRR #2 has an length of edge of 16 mm and 5 fingers with a length of 5 mm, a width of 200 μm and a spacing of 200 μm . SRR #3 has an length of edge of 14 mm and 4 fingers with a length of 4 mm, a width of 500 μm and a spacing of 500 μm . Capillary fluidic interconnects are provided by a lid made of polyetheretherketone. The lid is screwed to the PCB covering the split capacitor and sealed with a sealing ring.

Electromagnetic simulations performed in CST Microwave Studio® show that the electric field strength of the three SRRs is between 100 kV/mm and 200 kV/mm in the plane of the split capacitors. This is illustrated in Fig. 2 for SRR #1. The y-position is directed from the lower edge of the PCB over the capacitor, the ring and the second microstrip line up to the upper edge, see Fig. 1. The position of the capacitor is between -7 mm and -1 mm. The position of the gap between the two microstrip lines is at 25 mm therefore an electric field can also be determined at that position. As seen from Fig. 2, only 500 μm above the plane of the split capacitor the field strength drops by a factor of about 10. Thus, the part of a sample that is above 500 μm does not significantly affect the resonance frequency. Therefore, the lid has a cavity of

just 800 μm and thus properly covers the sensitive area of the SRR.

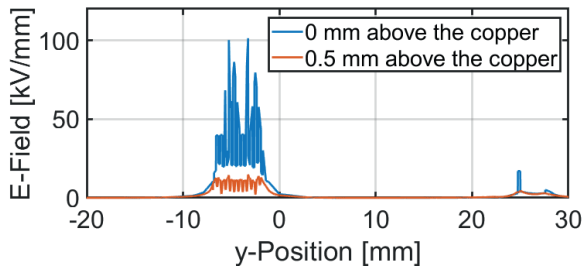


Fig. 2: Electric field of SRR #1 in the plane of the split capacitor and 500 μm above simulated in CST Microwave Studio®. The position of the capacitor in y-direction (see Fig. 1) is between -7 mm and -1 mm.

Results

The three SRRs are compared by measuring different amounts of glutamic acid in pure water (UHPLC-MS grade, *Sigma-Aldrich*). The resonance frequency f_{res} , the quality factor Q and the attenuation at resonance frequency were determined using a vector network analyzer. If not otherwise state, the measurement settings were as follows: The frequency steps are set to 50 kHz, the bandwidth is 100 Hz and the power 0 dBm. Thus, a measurement time of 83 s results for a frequency range of 500 MHz. The frequency range is set specifically for each SRR (50 MHz to 550 MHz for SRR #1, 100 MHz to 600 MHz for SRR #2 and 250 MHz to 750 MHz for SRR #3). The S_{21} -parameter over frequency for the three SRRs with different concentrations of glutamic acid in pure water is shown in Fig. 3.

The resonance frequency of SRR #1 does not differ significantly. It ranges from 210.8 MHz for pure water to 210.3 MHz for 4 g/l glutamic acid in pure water. The quality factor decreases from 35.73 for pure water to 18.45 for 4 g/l glutamic acid in pure water. Furthermore, the maximum attenuation of SRR #1 also decreases with increasing concentration of glutamic acid from -1.63 dB to -0.89 dB. For SRR #2, the resonance frequency decreases with increasing concentration from 316.3 MHz for pure water to 314.2 MHz for 4 g/l glutamic acid in pure water. The quality factor decreases with increasing concentration from 33.29 to 18.48. The attenuation also decreases with increasing concentration of glutamic acid from -1.05 dB to -0.65 dB. With increasing concentration of glutamic acid in pure water, the resonance frequency of SRR #3 decreases from 465.1 MHz to 462.8 MHz. The quality factor decreases from 27.04 to 17.94. Finally,

the attenuation decreases with increasing concentration of glutamic acid from -1.23 dB to -0.91 dB. The above results are summarized in Table 1. Interestingly, glutamic acid appears to have almost no influence on the resonance frequency. The main effect is a decrease in the attenuation with an increase in the concentration of glutamic acid. Thus, glutamic acid increases the dielectric losses (polarization and ohmic losses) rather than changing permittivity. From the literature it is known that glutamic acid significantly increases the electrical conductivity of pure water from $5.5 \cdot 10^{-5}$ S/m for pure water to $0.34 \cdot 10^{-3}$ S/m for a concentration of 3 mmol/l or 0.5 g/l, and thus to 0.116 S/m for a concentration of 27 mmol/l or 4 g/l glutamic acid in pure water [8].

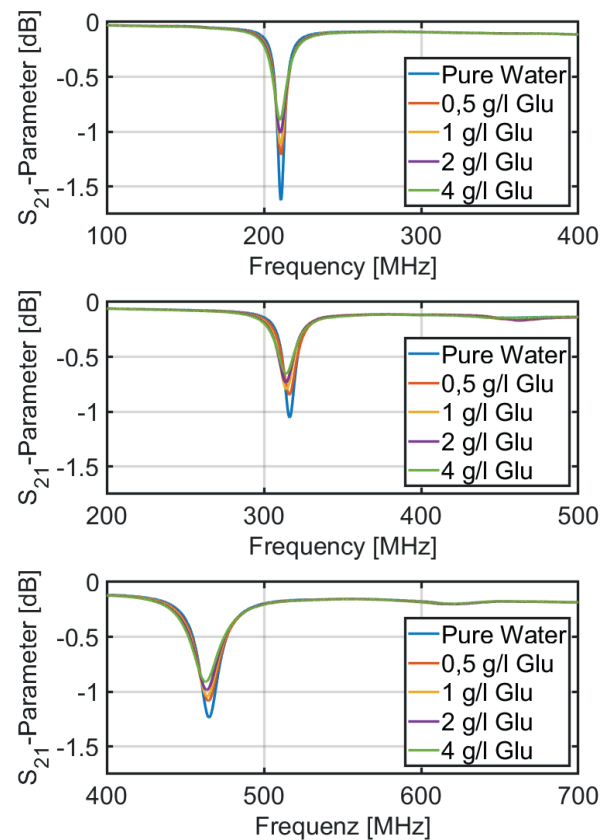


Fig. 3: S_{21} -parameter over frequency for different concentrations of glutamic acid (Glu) in pure water with the three different SRR (SRR #1 (top), SRR #2 (center), SRR #3 (bottom)).

Since the three used SRR have different resonance frequencies and different levels of attenuation, the comparison of the performance of the three SRR with different concentrations of glutamic acid uses the attenuation at a SRR specific frequency rather than the full frequency sweeps. Here, we use the respective resonance frequency that results for pure water at the split. The attenuation at this frequency for the different

SRRs and concentrations of glutamic acid in pure water are plotted in Fig. 4.

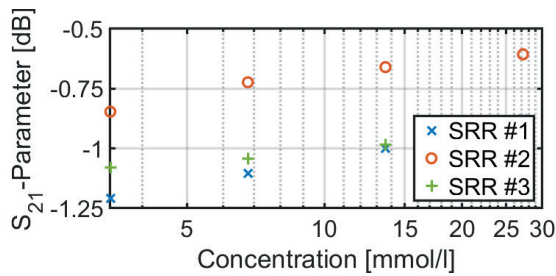


Fig. 4: Comparison of the three SRRs loaded with glutamic acid in pure water, S_{21} -parameters at fixed frequency (resonance frequency when loaded with pure water) plotted against the concentration of glutamic acid.

The sensitivity δS_{21} for glutamic acid in pure water is 0.115 dB/(mmol/l) for SRR #1, 0.044 dB/(mmol/l) for SRR #2 and 0.023 dB/(mmol/l) for SRR #3. Considering the noise σ_n the limits of detection (LOD) are calculated. The noise differs between the three SRR. It was determined from 30 measurements. No averaging was possible because of the long measurement time using a VNA. For SRR #1 the standard deviation is 0.0040 dB, for SRR #2 it is 0.0111 dB and for SRR #3 it is 0.0059 dB. Therefore, the limit of detection for glutamic acid in pure water is 105 $\mu\text{mol/l}$ for SRR #1 at $f_{\text{res},1} = 211$ MHz, 751 $\mu\text{mol/l}$ for SRR #2 at $f_{\text{res},2} = 316$ MHz and 765 $\mu\text{mol/l}$ for SRR #3 at $f_{\text{res},3} = 465$ MHz.

Table 1: Summary of the results with the three different SRR measuring glutamic acid in pure water (glu4 refers to 4 g/l glutamic acid in pure water).

SRR	#1	#2	#3
$f_{\text{res,water}}$ [MHz]	210.3	316.3	465.1
$f_{\text{res,glu4}}$ [MHz]	210.8	314.2	462.8
Q_{water}	35.73	33.29	27.04
Q_{glu4}	18.45	18.48	17.94
$S_{21,\text{water}}$ [dB]	-1.63	-1.05	-1.23
$S_{21,\text{glu4}}$ [dB]	-0.89	-0.65	-0.91
δS_{21} [dB/(mmol/l)]	0.115	0.044	0.023
σ_n [dB]	0.0040	0.0111	0.0059
LOD [$\mu\text{mol/l}$]	105	751	765

Conclusion

Comparing the three SRR quality factors when loaded with pure water, SRR #1 with the lowest resonance frequency has the highest quality factor with 35.73, while SRR #3 has the lowest quality factor with 27.04 at the highest resonance frequency. This can be explained by the skin effect increasing the ohmic losses with increasing frequency rather than decreasing the ohmic losses due to a decreasing length of the ring with increasing frequency. Additional to the highest quality factor SRR #1 has the lowest limit of detection of 105 $\mu\text{mol/l}$. Furthermore, it has the lowest resonance frequency, which reduces complexity of future measurement electronics for continuous recording of the resonance frequency and attenuation, see Lippmann et al. at Dresden Sensor-Symposium 2022. Therefore, SRR #1 is best suited for the selected application.

References

- [1] A. Verma, S. Bhushan, P. N. Tripathi, M. Goswami, B. R. Singh, A defected ground split ring resonator for an ultra-fast, selective sensing of glucose content in blood plasma, *Journal of Electromagnetic Waves and Applications* 31, 1049–1061 (2017); doi: 10.1080/09205071.2017.1325011.
- [2] W. Withayachumnankul, K. Jaruwongrunsee, A. Tuntanont, C. Fumeaux, D. Abbott, Metamaterial-based microfluidic sensor for dielectric characterization, *Sensors and Actuators A: Physical* 189, 233–237 (2013); doi: 10.1016/j.sna.2012.10.027.
- [3] T. Reinecke, J.-G. Walter, T. Kobelt, A. Ahrens, T. Scheper, S. Zimmermann, Design and evaluation of split-ring resonators for aptamer-based biosensors, *Journal of Sensors and Sensor Systems* 7, 101–111 (2018); doi: 10.5194/jsss-7-101-2018.
- [4] M. Hitzemann, K. J. Dehning, A. V. Gehl, E.-F. Sterr, S. Zimmermann, Fast Readout of Split-Ring Resonators Made Simple and Low-Cost for Application in HPLC, *Electronics* 11, 1139 (2022); doi: 10.3390/electronics11071139.
- [5] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, Boca Raton, FLa.; 2009.
- [6] W. Withayachumnankul, K. Jaruwongrunsee, C. Fumeaux, D. Abbott, Metamaterial-Inspired Multichannel Thin-Film Sensor, *IEEE Sensors Journal* 12, 1455–1458 (2012); doi: 10.1109/JSEN.2011.2173762.
- [7] M. Puentes, C. Weiß, M. Schüßler, R. Jakoby, Sensor Array Based on Split Ring Resonators for Analysis of Organic Tissues, *IEEE MTT-S International Microwave Symposium*, 1–4 (2011); doi: 10.1109/MWSYM.2011.5972633.
- [8] A. Apelblat, E. Manzurola, Z. Orekhova, Electrical Conductance Studies in Aqueous Solutions with Glutamic Ions, *Journal of Solution Chemistry* 36, 891–900 (2007); doi: 10.1007/s10953-007-9156-z.

Elektrochemisches Mikrosensorsystem zur Messung von Glyphosat

Besnik Uka^{1,2}, Jochen Kieninger^{1,2}, Stefan J. Rupitsch², Gerald A. Urban¹ und Andreas Weltin^{1,2}

¹Professur für Sensoren, IMTEK – Institut für Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, Deutschland

²Professur für Elektrische Messtechnik und Eingebettete Systeme, IMTEK – Institut für Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg, Deutschland
Kontakt: uka@imtek.de

Einleitung

Glyphosat, *N*-(Phosphonomethyl)glycin (GLY), ist ein Breitbandherbizid. Es liegt in verschiedenen ionischen Zuständen vor, die vom pH-Wert abhängen. Seine Wirkungsweise basiert auf der Hemmung eines Enzyms, der 5-Enolpyruvat-Shikimat-3-Phosphat-Synthase (EPSP-Synthase) im Shikimat-Stoffwechselweg, der für die Entwicklung von Pflanzen von grundlegender Bedeutung ist. Glyphosat-Isopropylaminsalz ist der aktive Bestandteil in üblichen kommerziellen Herbizidformulierungen, die seit 1974 auf dem Markt erhältlich sind [1]. GLY ist das weltweit am häufigsten verwendete Herbizid. Obwohl es überwiegend in der Landwirtschaft eingesetzt wird, findet GLY auch in der Forstwirtschaft, in Städten und in Privathaushalten Verwendung. GLY wurde erstmals von Monsanto im Jahr 1974 unter dem Namen „Roundup“ auf den Markt gebracht. Die Einführung gentechnisch veränderter, herbizidtoleranter „Roundup Ready“ Nutzpflanzen (z.B. Mais, Sojabohnen, Baumwolle) im Jahr 1996 hat die Gesamtverwendung von GLY stark erhöht. Bis Ende 2014 wurden 8,6 Milliarden Kilogramm des Wirkstoffs GLY weltweit ausgebracht [2]. Dieser verstärkte Einsatz hat zu wachsender Besorgnis über den Verbleib von Glyphosat in der Umwelt geführt. In erster Linie wird GLY je nach Bodenbeschaffenheit durch mikrobielle Prozesse abgebaut, wobei Aminomethylphosphonsäure (AMPA) das Hauptabbauprodukt ist [3].

Obwohl die Affinität von GLY zu Böden hoch und die potentielle Löslichkeit gering ist, wurde GLY in Oberflächen- und Grundwasser nachgewiesen [4]. Der EU-Grenzwert für maximale GLY-Rückstände im Wasser liegt bei $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,6 \text{ nM}$) gegenüber $700 \mu\text{g L}^{-1}$ ($4,1 \mu\text{M}$) in den USA. Die aquatische Halbwertszeit von GLY wird auf 7-14 Tage geschätzt [5].

Die breite Verwendung von GLY weltweit hat zu großem Interesse an den ökotoxikologischen Auswirkungen und Risiken für den Menschen geführt [6,7]. Bei all den Ungewissheiten über die Auswirkungen von GLY auf das Ökosystem und den langfristigen Gesundheitsgefahren für den Menschen ist die kontinuierliche Überwachung von GLY im Wasser von äußerster Wichtigkeit.

Derzeit werden in GLY-Studien hauptsächlich chromatographische Analysemethoden verwendet. Trotz der hohen Empfindlichkeit dieser Methoden schränken die aufwändige Vorbehandlung der diskreten Proben, die teure Ausrüstung und die schlechte Kosten- und Zeiteffizienz die Verwendung chromatographischer Techniken ein. Daher ist die Entwicklung von praktischeren und effizienteren Nachweismethoden von großem Interesse.

Die Vorteile elektrochemischer Sensoren liegen in der Möglichkeit der kontinuierlichen Überwachung, der Miniaturisierung, kostengünstiger Instrumentierung und einfacher Anwendung. Seit der Pionierarbeit von Clark und Lyons im Jahr 1962 [8] wurden elektrochemische Sensoren ausgiebig erforscht und sie werden in vielen Bereichen der Medizin, der Natur- und der Ingenieurwissenschaften eingesetzt. Auch Pestizide wurden in Umweltstudien mit elektrochemischer Sensorik direkt im Feld untersucht [9].

In dieser Arbeit kombinieren wir Konzentratoren auf Basis molekular geprägter Polymere (MIP) für GLY mit einer Festphasenextraktion und einem nachgeschalteten direkten elektrochemischen Nachweis von GLY in einem mikrofluidischen Lab-on-Chip. Dieses ist ein attraktiver Ansatz für dezentralisierte GLY-Messungen in Wasser und anderen wässrigen Medien, da kostengünstige Materialien verwendet werden, auf Grund der geringen Größe, der Vermeidung weiterer Probenbehandlung und der kurzen Zeit bis zum Ergebnis. Sowohl die Konzentratorkartusche als auch der Chip sind Einwegprodukte mit geringer Größe im Vergleich zu konventionellen Laborinstrumenten. Die chipbasierte elektrochemische Sensormethode ermöglicht kontinuierliche Messungen. Außerdem können kleinste Probenmengen mit dem mikrofluidischen Aufbau gemessen werden und das Eluat steht für weitere Analysen zur Verfügung. Ein weiterer Vorteil ist eine mögliche Ko-Integration der elektrochemischen Sensoren mit anderen miniaturisierten Analysemethoden (z.B. optische Analyse und Mikro-NMR) für die Trinkwasseranalyse. Zur Entwicklung der elektrochemischen Sensorprotokolle, haben wir das Verhalten von GLY und seines Metaboliten (AMPA) mittels zyklischer

Voltammetrie und Chronoamperometrie im Detail untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf dem elektroaktiven Verhalten von GLY an Gold- und Platinelektroden bei verschiedenen pH-Werten. Aus diesen Ergebnissen leiteten wir ein chronoamperometrisches Protokoll zum Nachweis von GLY ab, wobei sich die Messung an Gold in H_2SO_4 als beste Wahl herausgestellt hat. Diese Methode wurde auf eine chipbasierte Mikrosensor-Plattform für die Online- und Echtzeit-Detektion von GLY in einem mikrofluidischen Aufbau übertragen. Schließlich haben wir die erfolgreiche Aufkonzentration von GLY aus Leitungswasser und dessen präzisen Nachweis in geringen Mengen mit unserem System gezeigt.

Methoden und Materialien

Gesamtkonzept

Das übergeordnete Ziel ist die Entwicklung einer Methode, um GLY im Trinkwasser kontinuierlich nachzuweisen. In Zukunft könnte ein solches System zum dezentralen at-line Nachweis von GLY im Trinkwasser, z.B. im Wasserversorgungsnetz, eingesetzt werden. Das Wasser wird dabei handelsüblichen Konzentratoren zugeführt, und der angereicherte Analyt wird anschließend eluiert und in den Detektorchip eingespeist. Die Konzentratoren basieren auf molekular geprägten Polymeren (MIP), mit denen eine Festphasenextraktion Extraktion (SPE) durchgeführt wird. Dieser Ansatz hat zahlreiche Vorteile. Das Wasser kann über einen langen Zeitraum durch den Konzentrator geleitet werden, unabhängig vom Nachweissystem. Sowohl Analytkonzentration als auch die Spezifität werden durch das MIP erhöht. Die Elution erfolgt mit einer Säure, und die On-Chip-Messung unter günstigen Bedingungen, bei niedrigem pH-Wert, direkt im Eluat, ohne weitere Probenbehandlung.

Konzentratoren

MIP-basierte Konzentratoren für GLY (AFFINIMIP SPE Glyphosate 6 mL) wurden von Affinisep, Frankreich, erworben. Für Adsorption und Festphasenextraktion wurden die Konzentratoren zunächst mit 6 mL Reinstwasser konditioniert, gefolgt von einer Vorwäsche mit 250 mL 0,5 M H_2SO_4 [Tabelle 1]. Ein weiterer Waschschrift mit 20 mL Reinstwasser wurde vor dem Beladen mit 100 mL Leitungswasser, das mit GLY (4,1 bzw. 50 μM) versetzt war, durchgeführt. Danach wurde ein Reinigungsschritt mit 6 mL Reinstwasser durchgeführt. Schließlich wurde der Analyt mit 16 mL 0,5 M H_2SO_4 eluiert. Die vom Hersteller empfohlene Flussrate von 1 Tropfen s^{-1} wurde mit Hilfe von Vakuumdruckreglern kontrolliert.

Elektrochemischer Aufbau

Für die grundlegenden elektrochemischen Untersuchungen wurde eine elektrochemische Standard-Dreielektrodenzelle verwendet, bestehend aus einer Goldscheiben-Arbeits Elektrode (Metrohm, 6.1204.140, 2 mm Durchmesser), einem Platinstab als Gegenelektrode (Metrohm, 6.1248.000, 2 mm Durchmesser) und einer Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode (Metrohm, 6.0726.100), mit 3 M KCl als Innenelektrolyt und K_2SO_4 als Brückenelektrolyt. Alle Experimente wurden durchgeführt mit dem CompactStat-Potentiostaten (Ivium Technologies, Niederlande) und der Software IviumSoft 4. Alle Potentiale sind in Bezug auf Ag/AgCl angegeben, sofern nicht anders ausgewiesen. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Chemikalien

Glyphosat (PESTANAL, analytischer Standard), AMPA (PESTANAL, analytischer Standard), wurden von Sigma Aldrich, Deutschland, gekauft und ohne weitere Aufbereitung verwendet. Glyphosat-Isopropylamin, gereinigt und durch NMR-Spektroskopie bestätigt, wurde von der TU Kaiserslautern, Deutschland, zur Verfügung gestellt. Die Experimente wurden in 0,5 M H_2SO_4 (pH = 0,35), 0,1 M HClO_4 (pH = 1), 0,1 M PBS (pH = 7,4) und 0,1 M NaOH (pH = 13) durchgeführt. Die Zusammensetzung von PBS war 85,2 mM Na_2HPO_4 , 14,8 mM NaH_2PO_4 und 0,1 M NaCl in Wasser. Stammlösungen von GLY in allen Elektrolyten wurden entsprechend hergestellt und bei 4 °C gelagert.

Tab. 1: Protokoll für den Festphasenextraktionsprozess aus den MIP-basierten Konzentratoren.

Schritte	Protokoll
Äquilibrierung	6 mL deionisiertes Wasser
Vorwaschen	250 mL 0,5 M H_2SO_4
Reinigung	20 mL deionisiertes Wasser
Adsorption	100 mL Trinkwasser + GLY
Reinigung	6 mL deionisiertes Wasser
Elution	16 mL 0,5 M H_2SO_4

Ergebnisse und Diskussion

Voltammetrische Untersuchungen an der Goldelektrode

Zyklische Voltammetrie wurde zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von GLY an Goldelektroden in sauren, neutralen und basischen Medien durchgeführt. Im zyklischen Voltammogramm (CV) in 0,5 M H_2SO_4 zeigt sich die Goldoxidbildung (AuOH , AuO) im Vorwärtsscan bei etwa

1,1 V, während der Peak im Rückwärtsscan bei 0,85 V auf die Reduktion des Oberflächenoxids zurückzuführen ist. Wenn der Elektrolyt mit einer bekannten Menge GLY versetzt wird, ist ein Oxidationspeak bei $\sim 1,0$ V zu erkennen und der Oxidationsstrom nimmt proportional mit der Zugabe von GLY zu [Abb. 1]. Eine Oxidation von GLY wurde auch im Bereich der Goldoxidbildung beobachtet, aber sie ist nicht linear von der Konzentration abhängig und hat einen höheren Hintergrundstrom. Es gab keinen nennenswerten Unterschied im elektrochemischen Verhalten von GLY, wenn das Gegenion Isopropylamin, vorhanden war. Außerdem wurden die Experimente in einem mit Stickstoff gespülten Elektrolyten und in Gegenwart von gelöstem O_2 aus der Luft durchgeführt, aber es wurden keine Unterschiede bei den GLY-Peaks festgestellt. Glyphosat wurde auch in PBS und NaOH nachgewiesen, aber die Oxidation ist überlagert mit der Goldoxidbildung, so dass H_2SO_4 als optimaler Elektrolyt für weitere Untersuchungen gewählt wurde.

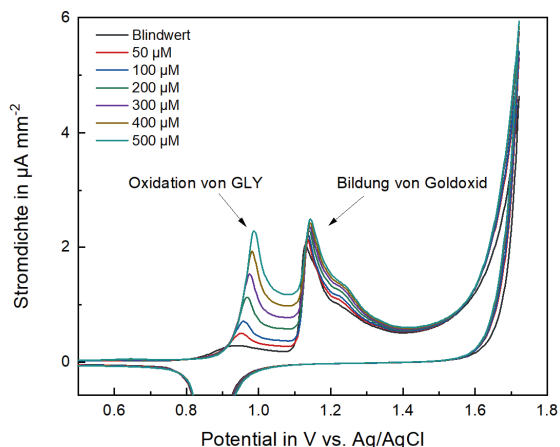


Abb. 1: Zyklische Voltammogramme verschiedener Glyphosatkonzentrationen an einer Goldelektrode in $0,5$ M H_2SO_4 , wobei die Glyphosat-Oxidationspeaks deutlich zu erkennen sind.

Entwicklung der elektrochemischen Messmethode

Unter Verwendung der gewonnenen Informationen über das Verhalten von GLY mittels CV, wurden Protokolle für chronoamperometrische Messungen abgeleitet. Ein 3-Schritt-Protokoll [Abb. 2] wurde verwendet, wobei jeder Schritt 5 Sekunden dauerte, um genügend Zeit für die Oberflächenprozesse und die GLY-Oxidation bereitzustellen. Der erste Schritt wurde auf $1,5$ V eingestellt, um Goldoxid zu bilden. Bei diesem Schritt ist ein hohes Stromsignal sichtbar. Dann wird der zweite Schritt bei $0,5$ V festgelegt, um das Oxid aus dem vorherigen Schritt zu reduzieren und so die Elektrodenoberfläche zu erneuern. In diesem Schritt lagen die Ströme nahe bei Null. Der letzte Schritt, das Ar-

beitspotential, wurde auf $1,05$ V für die GLY-Oxidation eingestellt. Die Schritte werden wiederholt, um ein stabiles Signal zu erhalten und die Oberfläche zu erneuern. Die Zeitpunkte für die beste Empfindlichkeit der GLY-Oxidation sind zu Beginn des Arbeitspotentials. Dort ist erwartungsgemäß ein kurzer zeitlicher Abfall zu beobachten, bis sich das Signal sich nach etwa $2,5$ s stabilisiert. Daher wurden die Messwerte aus den ersten 300 ms nach dem Wechsel auf das Arbeitspotential abgeleitet (3 Werte bei $10,1$ - $10,3$ s) sowie in den nächsten 300 ms (3 Werte bei $10,4$ - $10,6$ s), um die maximale Empfindlichkeit zu erreichen, während der Hintergrundstrom niedrig bleibt. Hierbei haben wir demonstriert, wie die Erkenntnisse aus dem CV in ein robustes Sensorprotokoll übertragen werden können. Mit diesem optimierten und einstellbaren chronoamperometrischen Protokoll wurde ein lineares, reversibles, stabiles GLY-Signal für Konzentrationen bis zu 1 mM erreicht [Abb. 3].

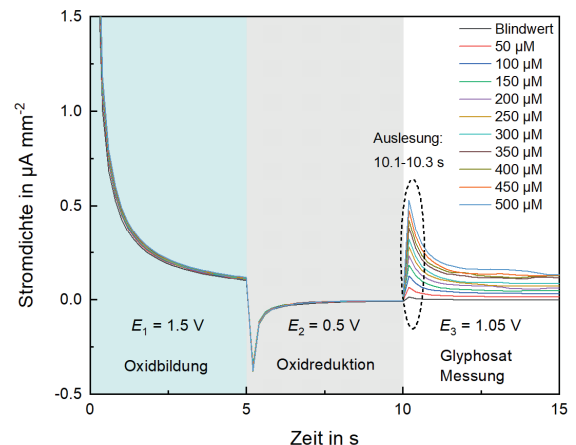


Abb. 2: Chronoamperometrisches 3-Schritt-Protokoll für Glyphosattmessungen.

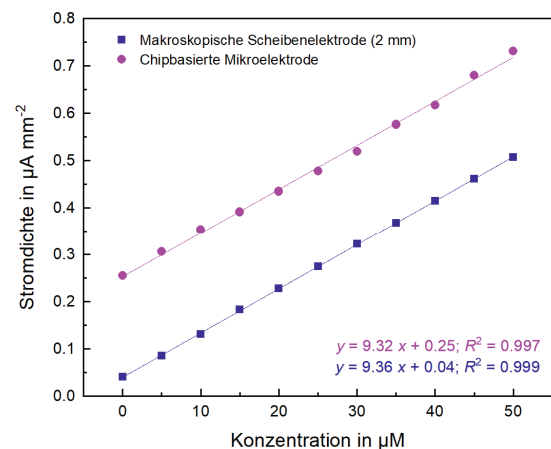


Abb. 3: Kalibrationskurven für Glyphosat an makroskopischer Goldelektrode (blau) und mit dem hergestellten chipbasierten Mikrosensor (lila).

Selektivitätsuntersuchung

Auch AMPA, das wichtigste Abbauprodukt von Glyphosat, wurde untersucht. Aufgrund der Ähnlichkeiten in der Struktur zeigte eine CV-Untersuchung, dass der Oxidationspeak von AMPA bei demselben Potential wie GLY auftritt. Außerdem wurde bei Verwendung des chronoamperometrischen Protokolls ein lineares Verhalten in Konzentrationen zwischen 0,1 mM und 0,5 mM beobachtet, mit einer etwas höheren Empfindlichkeit unter 0,1 mM. Die Empfindlichkeit zwischen 0,1-0,5 mM betrug $0,15 \mu\text{A mm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$. Somit ist der Nachweis von AMPA mit demselben chronoamperometrischen Protokoll möglich, weist aber eine wesentlich geringere Empfindlichkeit auf ($< 2\%$) als für GLY. Um die Selektivität der Sensormethode nachzuweisen, wurde eine chronoamperometrische Analyse durchgeführt. Abb. 4 zeigt ein transientes Signal, wenn GLY und AMPA abwechselnd mit $50 \mu\text{M}$ pro Schritt zugegeben werden. Die Zugabe von AMPA trägt nicht nennenswert zum Signal bei und ist im Vergleich zu dem von GLY vernachlässigbar.

Messung mit MIP-basierten Konzentratoren

Da der direkte Nachweis von GLY in Wasser in relevanten Konzentrationen nicht möglich ist, verwenden wir den Ansatz mit MIP-basierten Konzentratoren. Diese Konzentratoren basieren auf dem Prinzip der Festphasenextraktion (SPE), bei der die molekular geprägten Polymere (MIP) GLY aus dem Wasser eingefangen werden und dann mittels einer starken Säure GLY eluiert werden. In dieser Studie wurden Konzentratoren gemäß dem in Tabelle 1 gezeigten Protokoll verwendet. Die starke Säure $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ eignet sich sowohl sehr gut für die Messung als auch für die Elution.

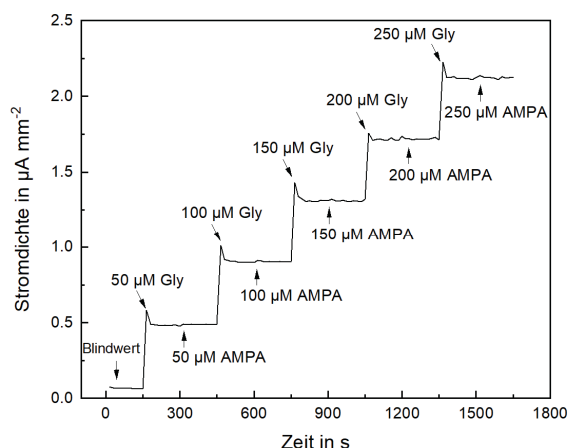


Abb. 4: Abwechselnde Zugabe von GLY und AMPA in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ohne Querempfindlichkeit für AMPA.

Chronoamperometrische Messungen mit einer makroskopischen Elektrode wurden durchgeführt, um die Wiederfindungsraten der vorgeschlagenen Methode zu testen. Kalibrierungsexperimente wurden durchgeführt, indem bekannte Mengen GLY zum Eluat gegeben und die Stromantwort ausgewertet wurde. Das Hintergrundsignal von H_2SO_4 am Ende der Vorwäsche wurde gemessen und vom endgültigen Eluatsignal subtrahiert. Die Empfindlichkeit, aus unabhängigen Experimenten betrug $11,59 \mu\text{A mm}^{-2} \text{ mM}^{-1} \pm 0,3 \mu\text{A mm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ ($n=8$) mit einer ausgezeichneten Linearität bis zu $50 \mu\text{M}$, so dass die GLY-Detektion in Kombination mit den Konzentratoren möglich ist.

Die verwendete Methode ergibt Wiederfindungsraten von $70,6 \pm 6,7 \%$ ($n=8$), was gut mit den vom Hersteller angegebenen 80% übereinstimmt. Außerdem wurden die Konzentratoren wiederverwendet, ohne dass es zu einem signifikanten Verlust der Rückgewinnungseffizienz kam, obwohl sie als Einwegkonzentratoren gekennzeichnet sind. Die Methode wurde erfolgreich auf den mikrofluidischen Chip angewendet. Auch hier wurden Wiederfindungsraten von etwa 70% bei Verwendung des mikrofluidischen Systems nach den Konzentratoren erzielt, was zeigt, dass die chipbasierte Methode ebenso gut funktioniert. Weitere Vorteile des Systems und der Methode sind die Verwendung kleinster Volumina sowie die kontinuierliche und reversible Möglichkeit der Messung, um so das Hintergrundsignal und die tatsächlichen GLY-Konzentration des Eluats zu bestimmen.

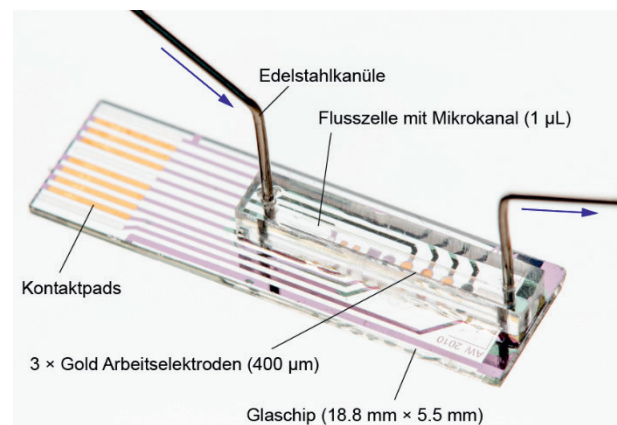


Abb. 5: Foto des hergestellten mikrofluidischen Systems mit auf dem Glaschip integrierten Goldmikroelektroden und einer PMMA-Durchflusszelle mit Mikrokanal und Ein- und Auslassöffnungen.

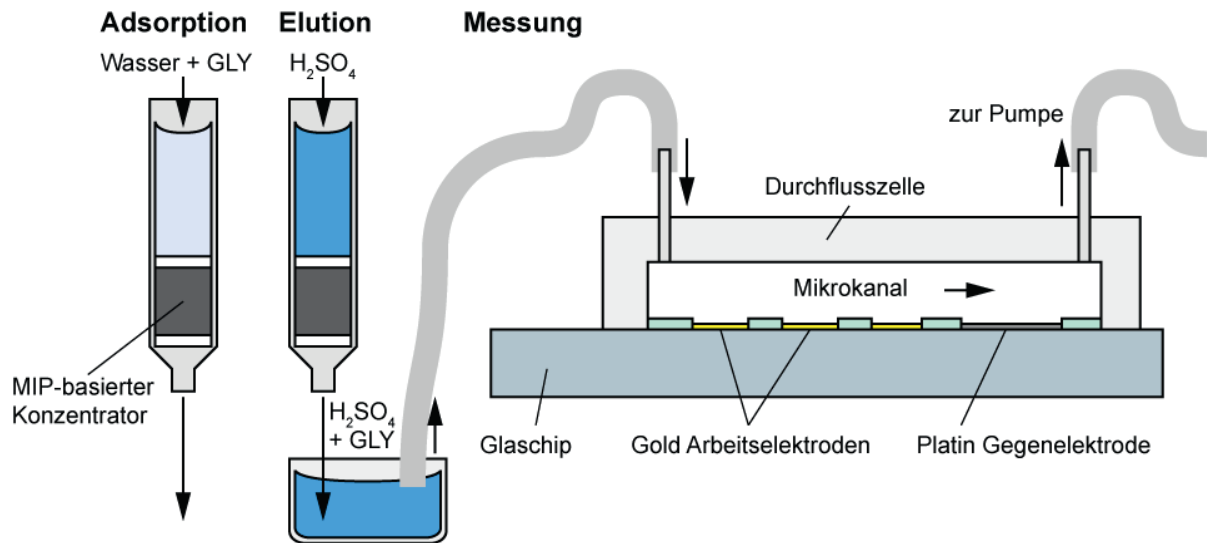


Abb. 6: Prinzip und Aufbau der GLY-Aufkonzentration aus Trinkwasser mittels MIP-basierter Konzentratoren und Festphasenextraktion sowie Querschnitt des mikrofluidischen elektrochemischen Sensorsystems.

Schlussfolgerung

In dieser Arbeit wurde die grundlegende Elektrochemie von Glyphosat (GLY) mittels zyklischer Voltammetrie eingehend untersucht. Die entwickelte chronoamperometrische Methode liefert eine stabile, lineare Messung von GLY. Außerdem wurde ein chipbasierter Sensor für kontinuierliche, empfindliche und selektive GLY-Messungen erfolgreich hergestellt. Zum ersten Mal wurden MIP-basierte Konzentratoren und Festphasenextraktion mit elektrochemischen in-line Messungen zum GLY-Nachweis kombiniert [10]. Dabei wurde unbehandeltes Leitungswasser mit einer Einwegkartusche aufkonzentriert. Die Messung kann dann in sauren Medien mit idealer Sensorleistung durchgeführt werden. Wir haben das Protokoll für Aufkonzentration und Elution so optimiert, dass GLY direkt im Eluat nachgewiesen werden kann, ohne dass eine zusätzliche Probenbehandlung erforderlich ist. Ein schneller, zuverlässiger, chipbasierter Nachweis der US-Grenzwerte ($700 \mu\text{g L}^{-1}$, $4,1 \mu\text{M}$) von GLY in Trinkwasser wurde mithilfe des Konzentrators erreicht.

Literatur

- [1] DUKE, S. O.; POWELS, S. B.: Glyphosate: A Once-in-a-Century Herbicide. In: *Pest Manage. Sci.* (2008), Nr. 64, S. 319-325.
- [2] BENBROOK, C. M.: Trends in Glyphosate Herbicide Use in the United States and Globally. In: *Environ. Sci. Eur.* (2016), Nr. 28, S. 1–15.
- [3] VERECKEN, H.: Mobility and leaching of Glyphosate: A Review. In: *Pest Manage. Sci.* (2005), Nr. 61, S. 1139-1151.

- [4] COUPE, R. H.; KALKHOFF, S. J.; CAPEL, P. D.; GREGOIRE, C.: Fate and Transport of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in Surface Waters of Agricultural Basins. In: *Pest Manage. Sci.* (2012), Nr. 68, S. 16-30.
- [5] GIESY, J. P.; DOBSON, S.; SOLOMON, K. R.: Ecotoxicological Risk Assessment for Roundup Herbicide. In: *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* (2000) Nr. 167, S. 35-120.
- [6] GAUGLITZ, G.; WIMMER, B.; MELZER, T.; HUHN, C.: Glyphosate Analysis Using Sensors and Electromigration Separation Techniques as Alternatives to Gas or Liquid Chromatography. In: *Anal. Bioanal. Chem.* (2018), Nr. 410, S. 725.
- [7] HUHN, C.: More and Enhanced Glyphosate Analysis is Needed. In: *Anal. Bioanal. Chem.* (2018), Nr. 410, S. 3041-3045.
- [8] CLARK, L. C.; LYONS, C.: Electrode Systems for Continuous Monitoring in Cardiovascular Surgery. In: *Ann. N.Y. Acad. Sci.* (1962), Nr. 102, S. 29-45.
- [9] HANRAHAN, G.; PATIL, D. G.; WANG, J.: Electrochemical Sensors for Environmental Monitoring: Design, Development and Applications. In: *J. Environ. Monit.* (2004), Nr. 6, S. 657-664.
- [10] UKA, B.; KIENINGER, J.; URBAN, G. A.; WELTIN, A.: Electrochemical Microsensor for Microfluidic Glyphosate Monitoring in Water using MIP-Based Concentrators. In: *ACS Sens.* (2021), Nr. 6, S. 2738-2746.

Danksagung

Wir danken der Europäischen Union für die Förderung im Programm INTERREG-Oberrhein, Projekt WaterPollutionSensor. Wir danken B. Wyrwol und Prof. S. Kubik, TU Kaiserslautern, für das Aufreinigen von Glyphosat. Wir danken Dr. H. Flamm, für die Abscheidung von Gold.

Monitoring Indoor Air Quality with low-cost Sensor Systems

Johannes Amann, Christian Bur and Andreas Schütze

Saarland University, Lab for Measurement Technology, Saarbrücken, Germany

Contact: j.amann@lmt.uni-saarland.de

Introduction

Today, people spend most of their time indoors [1]. With regard to air quality monitoring, most of it still revolves around outdoor air quality (NO_x , particles, etc.). In most cases, CO_2 is still measured as the main air quality parameter indoors, although Pettenkofer established as early as 1858 that CO_2 is only an indicator for Indoor Air Quality (IAQ) caused by the human metabolism while “bad air” is mainly caused by Volatile Organic Compounds (VOCs), leading to fatigue and headaches [2].

A distinction can be made between VOCs and their individual health assessment and the total concentration of all VOCs, which is summarized as total volatile organic compounds (TVOC).

There are different definitions for TVOC depending on the measurement methodology. According to DIN EN ISO 16000-6, those VOCs that elute on a specific gas chromatography column in a specific retention window (n-hexane to n-hexadecane) are included in the TVOC value [3].

There are not only improvements in analytics since the time of Pettenkofer, but sensor technology has also developed further. Nowadays, a large number of low-cost sensors are available that offer great potential for online monitoring of IAQ. But in the case of indoor air quality and VOCs, there is not just one target value but many hundreds of different VOCs, which still poses a challenge.

Therefore, as a complementary approach to the guideline activity of the VDI/VDE GMA FA 4.64 Multi-gassensors, the scientific research project VOC4IAQ was set up. The aim of the project is to study the potential of low-cost, especially metal oxide semiconductor (MOS), gas sensors currently on the market for IAQ, to establish a test guideline and, if possible, a novel IAQ index based on sensor data.

In this work, the potential of low-cost sensors for monitoring VOC activities indoors is outlined.

Materials and Methods

Setup

As part of the project, four so-called benchmark systems were set up to monitor indoor air in various

locations over one year. Each benchmark system consists of various MOS sensors (Sensirion SGP40, Bosch BME688, Renesas ZMOD4410 & ZMOD4510, Sciosense ENS160) in temperature cycled operation (TCO) [4], an EC cell for formaldehyde (Sensirion SFA30), temperature and humidity sensor (Sensirion SHT35) and two CO_2 sensors (Sensirion SCD30 & SCD40).

The CO_2 sensors measurement is based on diffusion with them being attached to the outside of an aluminum box. The other sensors are operated in a pumped system, with a pump (Xavitech V200) drawing in the air with a constant flow rate. The air sample is then analyzed by the different sensors. The MOS sensors are connected to a Teensy 4.0 based hardware which controls the TCO with a temperature cycle according to Fig. 1 and records the data [5].

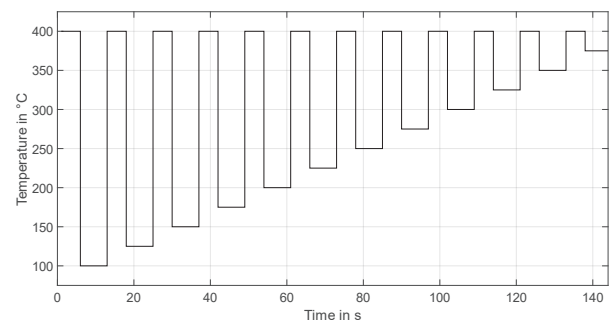


Fig. 1: Temperature cycle with 12 low temperature steps (100-375 °C in 25 °C steps, duration 7 s each), high temperature steps of 400 °C (duration 4 s each) with a total duration of 144 seconds.

All sensors and the pump are controlled by a Raspberry Pi Model 4, where also the data is stored on an SD card. Additionally, the Raspberry Pi is connected to the internet and sends the data to a database. All the parts are installed in an 25 x 25 x 10 cm³ aluminum box, cf. Fig. 2, that only requires a power supply. Two benchmark systems are installed in private living rooms, the two others are installed in professional work areas (an office at Saarland University and a meeting room at 3S GmbH, both in Saarbrücken), to cover different indoor scenarios.

The aim of the benchmark system is to measure outside the laboratory in realistic environments for over one year by monitoring IAQ (especially VOC levels

and specific events or activities). By using several sensors and sensor types in combination with advanced data evaluation, the potential of these sensors in terms of accuracy and stability can be examined.



Fig. 2: Inner view of the benchmark system with MOS sensors in measuring chambers (I), control hardware (II), pump (III) and Raspberry Pi for control and data storage (IV).

All sensors used in the benchmark system are commercially available. Besides the standard manufacturer mode, some sensors are operated in temperature cycled operation which boosts the sensitivity and selectivity further [4,6].

Calibration

Since MOS sensors are in general non-selective, an application specific calibration is needed. For indoor air applications, the sensors are calibrated in a complex VOC mixture simulating room air. Since more than 300 different VOCs are typically found indoors [7,8], the biggest challenge is to reduce this large number to a few representative VOCs to be used for lab calibration. In analogy to analytical methods, the VOCs are clustered into substance groups, i.e. alcohols, aldehyde, alkanes, alkenes, aromatics, ester, glycols and glycol ethers, halocarbons, ketones, organic acids, and terpenes. This results from the assumption that the reactions on the sensor surface are mainly determined by functional groups. Thus, representatives of a substance group should react in a similar way.

Based on analytical IAQ studies [7,8], the most dominant substances of each group are then selected and the sum of the individual concentrations results in a $TVOC_{Sens}$ value.

The suffix "Sens" is used to explicitly emphasize the distinction from analytics and accentuates the use of sensors. Due to the restriction to a specific GC elution window the standard DIN EN ISO 16000-6 for analytics [3] neither includes semi-volatile organic compounds (SVOCS) nor very volatile organic compounds (VVOCS) such as ethanol, isopropanol, formaldehyde, etc.. However, especially VVOCS are included in the $TVOC_{Sens}$ value, which is highly relevant as particularly alcohols can occur in high concentrations indoors. Not only this circumstance makes it difficult to compare the two TVOC values.

Additionally, typical inorganic gases, carbon monoxide, hydrogen, and humidity, which also cause a sensor reaction and thus interfere with VOC quantification, are included in the calibration. In total, eleven VOCs and three interfering gases are considered.

The calibration is performed with randomized gas mixtures, where the concentration of each individual VOC and interfering gas is varied independently in a pre-defined concentration range using Latin Hypercube Sampling [9,10]. The sensors are calibrated using a novel gas mixing apparatus (GMA) [11,12]. Fig. 3 shows the resulting sequence for $TVOC_{Sens}$ in a concentration range from 380 ppb to 3200 ppb.

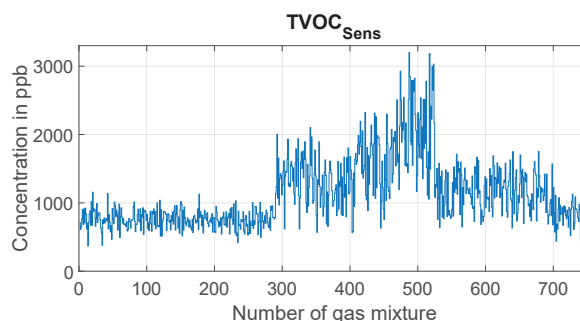


Fig. 3: Set-point values of the $TVOC_{Sens}$ concentrations over the number of different gas mixtures.

Data Evaluation

The sensor raw data are evaluated by means of machine learning. From each temperature cycle shape-describing features are extracted and selected to be used to build a regression model using Partial Least Squares Regression (PLSR) [13]. The performance of the model is determined by the root mean squared error (RMSE) of the model estimates. Based on the same calibration data, several models can be built, i.e. one for each individual VOC, for the inorganic

gases or for TVOC_{Sens}. These models can be derived from individual sensors, but could also make use of sensor data fusion. In this work, measurement data from a SGP40 (Sensirion) is considered.

The trained models are then applied to field test data (measurements in the mentioned private living rooms and professional work areas) and return model estimates for the selected target, for example TVOC_{Sens}.

Results

Calibration

Fig. 4 shows the PLSR model for TVOC_{Sens} with an RMSE of 114 ppb for the calibrated range of up to 3200 ppb, which covers the relevant range for hygienic assessment of indoor air according to the Umweltbundesamt (UBA) [14], which recommends an increased ventilation for TVOC concentrations exceeding 1 mg/m³ (corresponding to approx. 1 ppm). Note that this refers to the analytical TVOC value, the TVOC_{Sens} value would be higher because more VOCs are included. The relatively low uncertainty would be suitable for demand controlled ventilation to achieve a good compromise between energy consumption and IAQ for personal well-being and health.

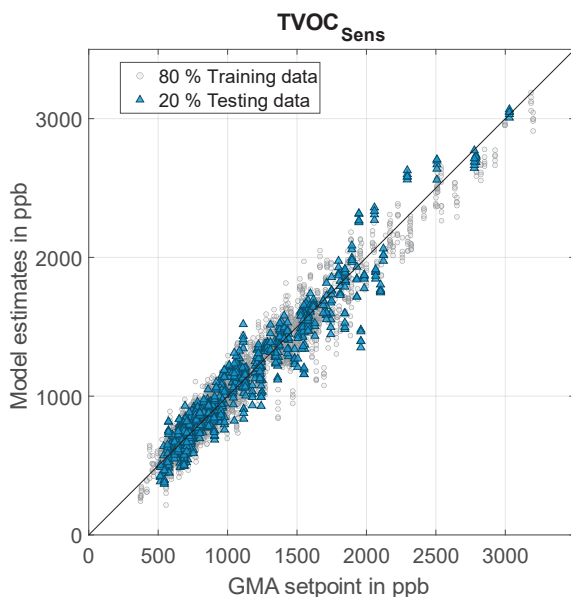


Fig. 4: PLSR model for TVOC_{Sens} from the lab calibration with a relative uncertainty of < 4%.

Field test

In Fig. 5, the model estimates for TVOC_{Sens}, acetone and ethanol over one day are shown for a living room as an example. These patterns are typical for the same situation, i.e. similar patterns are observed for most days.

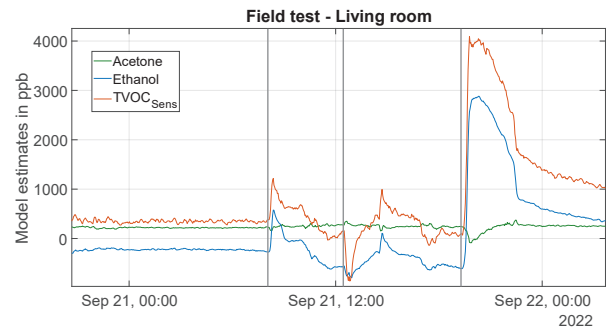


Fig. 5: Model estimates recorded by the benchmark system in a living room over a typical day.

In the following, relative changes are primarily considered rather than absolute concentrations and base levels. Significant increases can be seen in the morning and in the evening. The increase of ethanol and TVOC_{Sens} in the morning indicates use of the bathroom after getting up and can be explained by the use of hygiene articles like deodorant, shampoo, etc.

The signals drop over midday, which is due to the ventilation of the apartment. First, ventilation is only low with a tilted window, hence the initial slow drop in the signal, then high ventilation with fully open windows and doors in the whole apartment.

The climbs in the evening are very well timed and associated to cooking dinner. On this day, home-made pizza was prepared while the TVOC_{Sens} signal increases until the food is ready. While the food is served and eaten, a plateau is reached, at which the concentration is at its maximum.

After that and due to general leaks and slight ventilation of the apartment, the concentration decreases and returns to a base level during the night.

By evaluating the individual VOC models, the dominant VOC for the TVOC_{Sens} increase can also be identified. In this case most models are relatively constant during the cooking event, exemplified by the acetone signal. Only the ethanol signal correlates with the TVOC_{Sens} signal. Ethanol is probably released when the dough is baked, which then also leads to an increase in the TVOC_{Sens} signal.

Discussion

In general, it has been found so far that typical VOC activities in private homes are dominated by cooking events. The result presented here shows a typical course over a day, which is characterized not only by the cooking events but also by the use of hygiene items. These sources and the resulting VOC pollution are not detected by the CO₂ sensor, as this is only an indicator of the presence of people, which results

from the increase in the CO₂ content indoors through human breath.

The potential of the MOS sensors is evident. It is not only possible to monitor an overall VOC exposure in high temporal resolution (here < 3 minutes), but also to identify the dominant VOCs or VOC substance group, which lead to an increase of the TVOC_{Sens} signal. This information can be passed to the user as a sign for ventilation at high loads, or as an input for integrated ventilation control systems.

The information that can be measured is also important for an indoor air quality assessment, because each VOC has its own health rating. With such a system, studies can be carried out which establish correlations between health problems and individual VOC expositions.

A challenge with MOS sensors is drift. It is therefore difficult to determine a base level of the signals or absolute values. This will be investigated in further project work with recalibrations, drift compensation methods, and drift-optimized feature selection. Comparative analytical reference measurements will be carried out to validate the VOC curves and to determine absolute values.

Nevertheless, this approach allows evaluating indoor activities like cooking, cleaning, renovation, emissions from building materials, etc. in order to be able to assess their effects on indoor air and also on the human health.

Besides the evaluation of single sensors, the benchmark systems offers the possibility to combine several sensors in order to improve the results.

References

- [1] Sarigiannis, D.A. (ed.): "Combined or multiple exposure to health stressors in indoor built environments", evidence-based review prepared for the WHO training workshop: Multiple environmental exposures and risks, World Health Organization (WHO), (2014).
- [2] Von Pettenkofer M.: "Über den Luftwechsel in Wohngebäuden", Cotta, (1858).
- [3] DIN: „DIN ISO 16000-6 Innenraumluftverunreinigungen - Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS oder MS-FID (ISO 16000-6:2011)“, (2021).
- [4] Baur, T., et al.: "Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitersensoren", *tm - Technisches Messen* (2015) 82(4), 187-195.
- [5] Fuchs, C., et al.: "Concept and realization of a modular and Versatile Platform for metal oxide semiconductor gas sensors", *tm - Technisches Messen* (2022), "in press", <https://doi.org/10.1515/teme-2022-0046>.
- [6] Schütze A and Sauerwald T.: "Dynamic operation of semiconductor sensors". In *422 Semiconductor Gas Sensors*. Woodhead Publishing, 2. Auflage, 2020.
- [7] Hofmann, H., et al.: "Zielkonflikt energieeffiziente Bauweise und gute Raumluftqualität – Datenerhebung für flüchtige organische Verbindungen in der Innenraumluft von Wohn- und Bürogebäuden (Lösungswege)", https://www.agoef.de/fileadmin/user_upload/dokumente/forschung/AGOEF-Abschlussbericht_VOC_DB_II-barrierefrei.pdf, (2014).
- [8] Hofmann, H. and Plieninger, P.: "Bereitstellung einer Datenbank zum Vorkommen von flüchtigen organischen Verbindungen in der Raumluft", <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3637.pdf> (2008)
- [9] Baur, T., et al.: "Random gas mixtures for efficient gas sensor calibration", *Journal of Sensors and Sensor Systems* (2020) 9, 411-424.
- [10] McKay, M. D., et al.: "A Comparison of Three Methods for Selecting Values of Input Variables in the Analysis of Output from a Computer Code", *Technometrics* (1979), 42(1), 55-61.
- [11] Arendes, D., et al.: "Modular design of a gas mixing apparatus for complex trace gas mixtures", *Proceedings 15. Dresdner Sensor-Symposium (2021)* 326 – 331.
- [12] Arendes, D., et al.: "Qualification of a gas mixing apparatus for complex trace gas mixtures", *Proceedings 16. Dresdner Sensor-Symposium (2022)*.
- [13] Baur, T., et al.: "Field study of metal oxide semiconductor gas sensors in temperature cycled operation for selective VOC monitoring in indoor air." *Atmosphere* (2021) 12, 647.
- [14] Umweltbundesamt: „Beurteilung von Innenraumluftkontaminationen mittels Referenz- und Richtwerten.“ *Bundesgesundheitsbl.* (2007) 50, 990–1005. <https://doi.org/10.1007/s00103-007-0290-y>

Acknowledgement

This research was partly performed within the project "VOC4IAQ" funded by the German Federal Ministry for Economic Affairs and Climate Action (BMWK) through the program Industrial Collective Research (AiF-iGF) under the grant number 22084N/1. The authors also thank the European Regional Development Fund (ERDF) for supporting their research within the project number 14.2.1.4-2019/1.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Multiparametersensor-basiertes intelligentes Frühwarnsystem für Algenmonitoring im Oberflächenwasser

Andreas Auernhammer¹, Cindy Dongxin Hu², Martin Elsner¹, Michael Seidel¹

¹Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, TU München, Garching, Deutschland

²A.U.G. Signals Ltd., Ontario, Canada

Kontakt: a.auernhammer@tum.de

Einleitung

Algenblüten werden durch den Klimawandel und die Eutrophierung der Gewässer begünstigt und stellen durch die Bildung der hochtoxischen Cyanotoxine ein erhebliches Gesundheitsrisiko für Mensch und Tier dar. [1,2] Algenblüten können durch diskrete Probenahmen und anschließender Analyse der vorkommenden Mikroorganismen, z. B. durch Mikroskopie, in einem Gewässer festgestellt werden. Auch visuelle Anzeichen deuten auf Algenblüten hin, dies können Trübung oder Verfärbung des Wassers oder Aufrahmungen an der Wasseroberfläche sein. Meist werden Algenblüten erst spät entdeckt und den Behörden bleibt nur wenig Zeit, um entsprechende Maßnahmen gemäß der EG-Badewasserrichtlinie [3] wie Warnmeldungen oder Badeverbote auszusprechen. Im AIF-ZIM Projekt sollte eine Multiparametersonde der Firma AUG erstmals in Deutschland getestet werden. Ziel ist es, zukünftig ein Cloud-basiertes Frühwarnsystem für das Algenmonitoring in Oberflächenwasser aufzubauen. Die Multiparametersonde kann in einen See eingetaucht werden und so über einen längeren Zeitraum allgemeine wasserchemische Parameter überwachen. Seitens AUG war es das Ziel, zusätzlich online Nitrat bestimmen zu können. Bei signifikanter Veränderungen der wasserchemischen Parameter, welche mit einer Algenblüte korrelieren, soll hierbei frühzeitig eine Warnmeldung generiert werden. Zukünftig könnte somit den Behörden mehr Zeit verschafft werden, um Warnmeldungen auszusprechen und die entsprechenden Maßnahmen zur Sicherung der Badenden vorzunehmen.

Methoden und Materialien

Für ein kontinuierliches Überwachen bestimmter wasserchemischer Parameter, die eine Algenblüte vorhersagen können, hat das TRITON-Wassersensor-System (Abbildung 1) ein großes Potential. Dieses System besteht zum einen aus einem optischen Sensormodul, welches UV-VIS-Absorptionsspektralanalysen im Bereich von 200 bis 800 nm liefert. A.U.G. Signals kann mit einem speziellen Algorithmus, der eigens für den Nitratsensor entwickelt wurde, die Nitrat-Peaks aus den Adsorptionsspektren herausselektieren und somit unabhängig von der Matrix die Nitratkonzentration im Wasser bestimmen. Ein zweites Modul, die Multiparametersonde Exo2 von YSI, misst leicht zugängliche wasserchemische Parameter wie pH-Wert, Temperatur, Leitfähigkeit, TDS, TSS, Trübung und gelösten Sauerstoff. Das wartungsarme TRITON-Wassersensor-System soll zukünftig vollständig autark Daten sammeln und per Internetzugriff fernüberwacht werden.



Abb. 1: TRITON-Wassersensor-System. **Links oben:** Computermodul. **Links unten:** Optisches Sensormodul. **Rechts:** Multiparametersonde Exo2 von YSI.

Das TRITON-Wassersensor-System kann mit einem Biosensor-Analysesystem kombiniert werden, welches mit einem Microarray-Chip-Reader (MCR-R) (GWK Präzisionstechnik GmbH, München, Deutschland) in automatisierter Form Cyanotoxine wie Microcystin-LR, Anatoxin-a oder Saxitoxin vollautomatisch bestimmt. Das Analyseprinzip beruht auf einem flussbasierten Chemilumineszenz-Mikroarray-Immuno-Assay. Für die Cyanotoxine wird ein indirekt kompetitiver regenerierbarer Mikroarray-Immuno-Assay verwendet, der gleichzeitig verschiedene Cyanotoxine innerhalb von 7 Minuten quantifizieren kann.

Um die Feldtauglichkeit des TRITON-Wassersensor-Systems zu testen, wurden im Zeitraum von Februar 2022 bis Juni 2022 einmal wöchentlich Feldmessungen durchgeführt und zusätzlich Proben genommen, welche anschließend im Labor analysiert wurden. Die Feldmessungen beinhalteten den Einsatz der Multiparametersonde, welche vor Ort für sechs Stunden in dem zu untersuchenden Gewässer in Ufernähe installiert wurde und im Abstand von 10 Minuten für alle Wasserparameter einen Messwert aufgenommen hat. Zusätzlich wurden für weitere Analysen jede Stunde eine Schöpfprobe von 1 L Volumen aus dem Gewässer gesammelt. Im Labor wurde die Nitratkonzentration in den gesammelten Proben mit dem Nitratsensor des TRITON-Wassersensor-Systems gemessen. Zusätzlich wurden Referenzmessungen durchgeführt, um die Messwerte

der Multiparametersonde und des Nitratsensors zu verifizieren. Erste Feldtests wurden am Wiesäckerbach auf Höhe des TUM Forschungszentrums in Garching bei München und an einem Weiher westlich von Günzenhausen durchgeführt.

Für die Referenzmessungen wurde ein Turb® 430 IR von WTW zur Messung der Trübung verwendet. Der pH-Wert und die Leitfähigkeit wurden mit einem inoLab® Multi 9630 IDS von WTW mit der IDS Präzisions-pH-Elektrode Sentix® 980 und der Leitfähigkeitsmesszelle TetraCon® 925 gemessen. Die Nitratkonzentration wurde nach der DIN 38405-9 [4] an einem NanoPhotometer™ von IMPLEN bestimmt.

Im Anschluss zu den wöchentlichen Feldmessungen wurde mit der Multiparametersonde im Zeitraum von August 2022 bis Oktober 2022 ein Langzeittest durchgeführt. Dabei wurde die Multiparametersonde dauerhaft im Kleinen Brombachsee installiert. Alle 30 Minuten wurde für die messfähigen wasserchemischen Parameter die entsprechenden Werte aufgenommen. Die Multiparametersonde wurde alle drei Wochen für Wartungszwecke und zum Kalibrieren der einzelnen Sensoren geborgen und anschließend wieder in dem Gewässer installiert.

Neben den Feldtests sollten im Labor weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Dabei wurden Cyanobakterien unter bestimmten Nährstoffbedingungen in einem Photobioreaktor kultiviert und die Wasserparameter durchgehend mit dem TRITON-Wassersensor-System aufgezeichnet. Ziel des Laborversuchs war es, Wasserparameter zu bestimmen, welche auf einen exponentiellen Wachstumsschub der Cyanobakterien oder der Bildung von Cyanotoxinen hinwiesen. Die Antikörper-basierte Messung der Cyanotoxine sollte schlussendlich dazu dienen, dass wasserchemische Daten mit den mikrobiologischen Daten korreliert werden.

Der Photobioreaktor (Abbildung 2) wurde vom Werner Siemens-Lehrstuhl für Synthetische Biotechnologie (Prof. Brück) bereitgestellt und bestand aus vier Hauptkomponenten: einer Blasensäule, Leuchtstoffröhren, einem temperaturgesteuerten Wasserbad, und einer Luftpumpe.

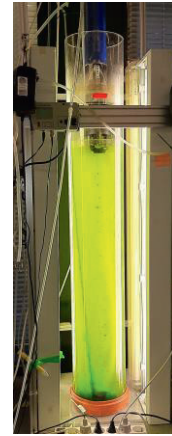


Abb. 2: Photobioreaktor mit integrierter Multiparametersonde

Die Blasensäule bestand aus zwei Plexiglaszylindern mit einer Wandstärke von 3 mm und Durchmesser von 17,9 cm sowie 21,3 cm. Der äußere Zylinder hatte eine Höhe von 105 cm und der innere betrug 67 cm. Der innere Zylinder wurde ca. 3 cm über dem Boden des Photobioreaktors montiert und endete etwa 10 cm unterhalb der Flüssigkeitssäule.

Luft wurde mit einer Pumpe (EHEIM, air pump 400) durch einen Diffusor mittig im inneren Zylinder durch den Photobioreaktor geströmt. Die im Inneren aufsteigenden Luftblasen erzeugten eine Zirkulation des Kulturmediums und sorgten für ausreichend Durchmischung innerhalb des Photobioreaktors.

Die Temperatur der Kultur wurde mit einem temperaturgesteuerten Wasserbad geregelt, von dem aus das Wasser durch einen im Photobioreaktor eingetauchten PVC-Schlauch zirkuliert wurde.

Insgesamt acht Leuchtstofflampen, die an zwei Seiten des Photobioreaktors angebracht waren, sorgten für kontinuierliche Beleuchtung. Die Lichtintensität konnte durch das Abschalten einzelner Leuchtstofflampen verändert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die wöchentlichen Messungen zeigten, dass sich die beobachteten Wasserwerte innerhalb der Messzeiträume nicht signifikant verändert haben.

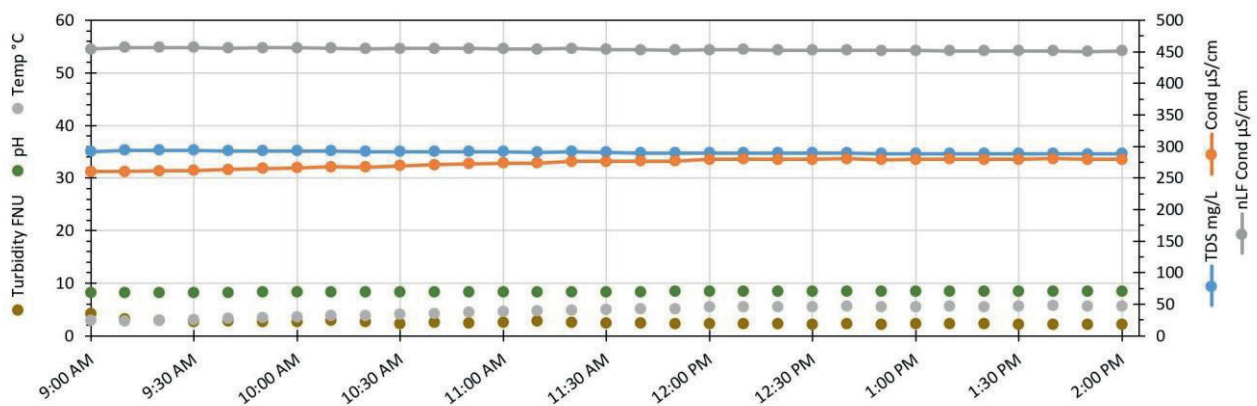


Abb. 3: Messergebnisse der Multiparametersonde gemessen am 08.03.2022 im Wiesäckerbach.

Exemplarisch ist in Abbildung 3 ein Datensatz vom 08.03.2022, gemessen am Wiesäckerbach, dargestellt. Die Temperatur ist über den gesamten Messzeitraum stetig von 2,8 auf 5,7 °C gestiegen, von der auch die Leitfähigkeit abhängt und somit ebenfalls einen Anstieg von 260,2 auf 280,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aufweist. Die spezifische Leitfähigkeit blieb

Sauerstoff wies ähnliche Schwankungen wie die Temperatur auf und bewegte sich in einem Sättigungsbereich von 100 bis 150 %. Die Konzentration des gelösten Sauerstoffs im Wasser hängt von einigen Faktoren ab wie zum Beispiel von der Temperatur, der Durchmischung innerhalb des Wasserkörpers, der Fläche, die für den Gasaustausch mit

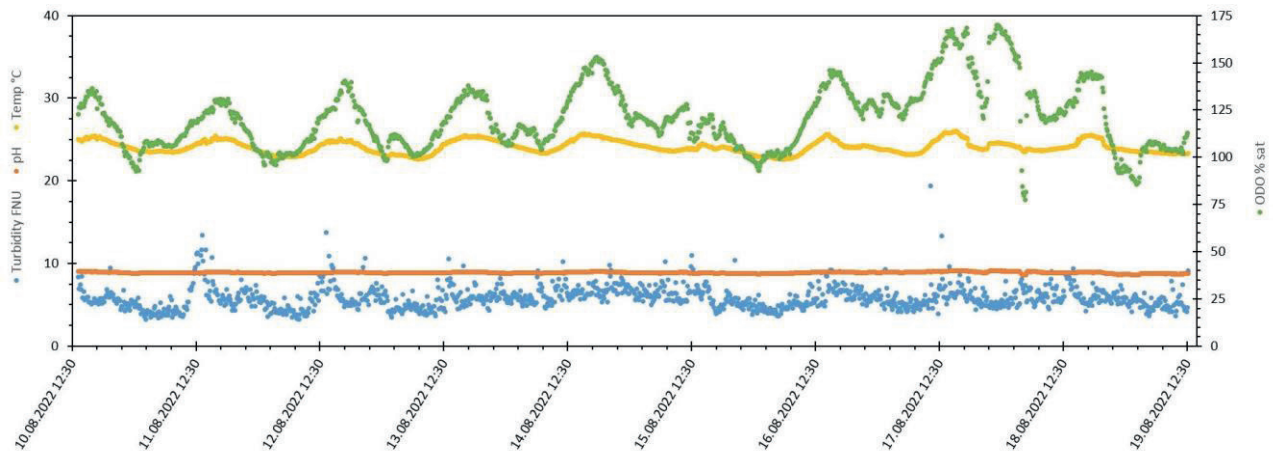


Abb. 4: Messergebnisse der Multiparametersonde gemessen im Zeitraum vom 10.08.2022 bis 19.08.2022 am Kleinen Brombachsee. stabil bei $453,9 \pm 3,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ und die Trübung wies einen sehr geringen Wert mit einem Durchschnitt von $2,4 \pm 0,6 \text{ FNU}$ auf. Die Laboranalysen der Schöpfproben wiesen Nitratkonzentrationen von $4,22 \pm 0,13 \mu\text{g}/\text{L}$ auf. Im Gegensatz zu den wöchentlichen und zeitlich sehr begrenzten Feldmessungen am Wiesäckerbach und an dem Weiher westlich von Günzenhausen konnten die Langzeitmessung der Multiparametersonde im Kleinen Brombachsee deutlich zeigen, dass durch Tag- und Nachtwechsel, Regenereignisse und wetterbedingte Temperaturschwankungen signifikante Veränderungen der untersuchten Wasserparameter zu beobachten sind (Abbildung 4).

der Luft zur Verfügung steht, und von Sauerstoffproduktion oder -verbrauch durch photosynthetisch aktive Organismen. Der pH-Wert blieb über den Messzeitraum sehr stabil bei $8,98 \pm 0,08$.

Die Messergebnisse im Photobioreaktor (Abbildung 5) dagegen zeigten für alle Parameter mit Ausnahme der Temperatur sehr konstante Werte an. Die Sauerstoffsättigung betrug $107 \pm 1,2 \%$, der pH-Wert lag bei $9,98 \pm 0,29$ und die Trübung wies $0,1 \pm 0,6 \text{ FNU}$ auf. Die Temperatur betrug durchschnittlich $31,66 \pm 0,79 \text{ °C}$, wobei deutliche tageszeitabhängige Maxima und Minima, ähnlich der Temperaturkurve im Kleinen Brombachsee, zu erkennen sind.

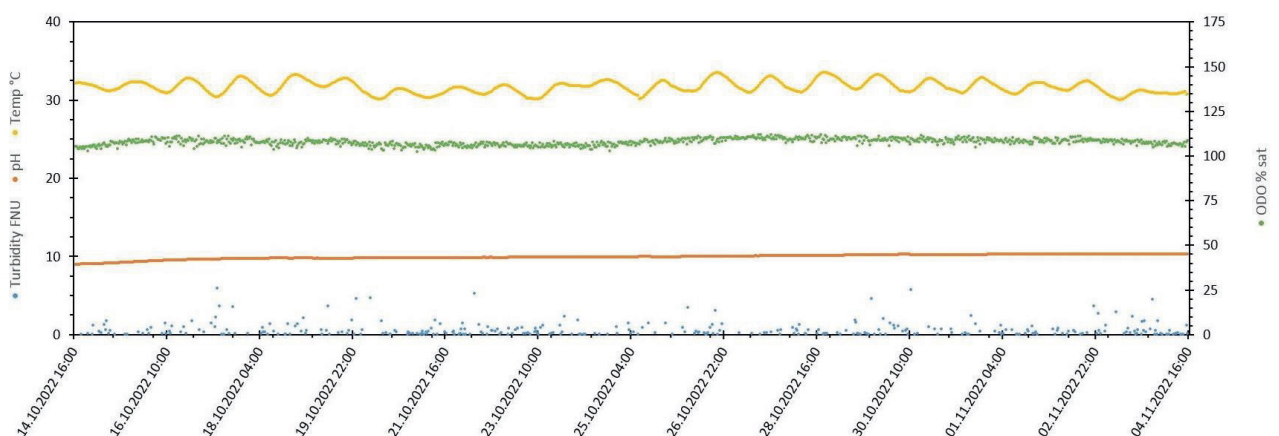


Abb. 5: Messergebnisse der Multiparametersonde gemessen im Zeitraum von 14.10.2022 bis 04.11.2022 im Photobioreaktor.

Die Temperatur und die Sauerstoffsättigung im Wasser wurden deutlich von den Tag- und Nachtzyklen beeinflusst. Die Wassertemperaturen erreichten zwischen 16 und 18 Uhr ihr Tagesmaximum von durchschnittlich $25,3 \text{ °C}$ und die Tagestiefstwerte von durchschnittlich $23,25 \text{ °C}$ wurden zwischen 6 und 8 Uhr morgens verzeichnet. Der gelöste

Zusammenfassung und Ausblick

Die Versuche haben gezeigt, dass die Multiparametersonde im Labor als auch im Feld über einen längeren Zeitraum zuverlässig und wartungsarm arbeitet und kontinuierlich Daten erzeugt. Für eine Einbindung aller online-Sensoren eines Frühwarnsystems mit Echtzeit-Datenanalyse wird

eine umfassende Infrastruktur mit klimatisiertem und wassergeschütztem Raum und eine Verbindung mit dem Internet benötigt. Mit geeignetem 230 V Stromanschluss ist das TRITON-Wassersensor-System in der Lage über eine Internetverbindung die Daten in einer Cloud zu speichern, damit in einem Datenbanksystem über einen Algorithmus eine Algenblüte vorhergesagt werden kann.

Dadurch verliert die Multiparametersonde von YSI aber ihre Mobilität und Autarkie. Lösungen für dieses Problem bietet zum Beispiel die Waterscope Inc. (Budapest, Ungarn) mit der kommerziell erhältlichen WSB Smart Buoy. Dabei handelt es sich um eine batteriebetriebene Boje mit integrierten Sensoren an der Unterseite, dessen Datenerfassungseinheit mittels moderner Funkwellen- oder GSM-basierter NarrowBand-IoT Technologie die ermittelten Wasserparameter in Echtzeit übertragen kann. Durch die mobile Datenverbindung kann die Boje vielfältig und an schwer zugänglichen Bereichen eingesetzt werden.

Der optische Nitratsensor des TRITON-Wassersensor-Systems ist wichtig für die Vorhersage der Algenblüten und könnte ein Vorteil gegenüber anderer Multiparametersonden darstellen. Die meisten Systeme beschränken sich auf die Ermittlung von einfachen Wasserparameter wie pH, Trübung, Leitfähigkeit, ODO, TDS, TSS, Temperatur und ORP. Der optische Nitratsensor ist jedoch noch nicht onlinefähig. Für die Einbindung in ein Cloud-basiertes Online-Frühwarnsystem muss die Prozessierung der Spektren automatisiert und onlinefähig gemacht werden. Ein zusätzlicher Gewinn für das TRITON-Wassersensor-System als Multisensorplattform für ein Frühwarnsystem wäre die Einbindung eines optischen Phosphatsensors, welcher auf denselben grundlegenden Mess- und Auswertungsprinzipien des Nitratsensors basieren könnte. Die Microarray-Analyseplattform MCR R ist für das online-Monitoring geeignet und könnte spezifisch und schnell Daten für die gebildeten Toxine Mikrocystin LR, Anatoxin und Saxitoxin liefern.

Allein durch die starken Schwankungen der relevanten Wasserparameter über den kompletten Tag verteilt oder durch isolierte und unregelmäßige Wetterereignisse ist es schwierig einen Trend auszumachen, welcher eindeutig auf eine bevorstehende Algenblüte hinweist.

Es ist unerlässlich erst einmal unter definierten Bedingungen eine Algenblüte zu erzeugen. Aus diesem Grund wurde in Zusammenarbeit mit dem Werner Siemens-Lehrstuhl für Synthetische Biotechnologie (Prof. Brück) ein Photobioreaktor aufgebaut. Hier kann sowohl die TRITON-Messsonde als auch der MCR R für ein online-Monitoring eingesetzt werden. Nur so kann erforscht werden, welche Einflüsse auf chemischer oder biologischer Ebene eine Algenblüte mit Bildung von Cyanotoxine hervorruft. Diese Daten sollen in einer Datenbank zusammengeführt werden, damit über eine Korrelationsanalyse schlussendlich ein Vorhersagemodell erstellt werden kann.

Es muss durch weitere Forschung herausgefunden werden, welche einfach zu überwachenden wasserchemischen Parameter für ein Vorhersagemodell ausreichen. Will man einen auf maschinelles Lernen basierten Algorithmus entwickeln, wird es unerlässlich sein, die ermittelten Lerndaten mit den selektiven Biosensordaten zu vergleichen. Nur so kann das Vorhersagemodell kontinuierlich verbessert werden und schließlich die Zielvariablen des Algenwachstums und der Toxinbildung mit einem hohen Maß an Genauigkeit vorhergesagt werden. Ein solches Frühwarnsystem könnte es den Behörden ermöglichen, das Risiko von Algenblüten auf täglicher Basis zu bewerten, was für sicheres Trinkwasser und zum Schutz von Badenden wichtig ist.

Literatur

- [1] Heisler, J.; et al.: Eutrophication and harmful algal blooms: a scientific consensus. In: *Harmful algae*. 8 (2008), Nr. 1, S. 3-13
- [2] Zanchett, G.; Oliveira-Filho, EC.: Cyanobacteria and cyanotoxins: from impacts on aquatic ecosystems and human health to anticarcinogenic effects. In: *Toxins*, 5 (2013) Nr. 10, S. 1896-1917.
- [3] Badewasserrichtlinie (EG-BadewRL) Richtlinie 2006/7/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Februar 2006 über die Qualität von Badegewässern und deren Bewirtschaftung und zur Aufhebung der Richtlinie 76/160EWG.
- [4] DIN 38405-9 (2011), Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Teil 9: Photometrische Bestimmung von Nitrat (D 9)

Danksagung

Das Projekt wurde gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) im Rahmen des Programms „Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand“ (ZIM)-Kooperationen unter dem Förderkennzeichen ZF 4630602RH9.

Ein besonderer Dank gilt dem Werner Siemens Lehrstuhl für Synthetische Biotechnologie der TUM für die Bereitstellung des Photobioreaktors, des zugehörigen Equipments und Materialien. Im Besonderen gilt mein Dank Herr Prof. Brück für das Ermöglichen der Zusammenarbeit und dem Bereitstellen des technischen Equipments. Im Weiteren möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls für die Unterstützung bezüglich der Umsetzung der Labortätigkeiten und bei wissenschaftlichen Fragestellungen bedanken. Insbesondere bedanke ich mich bei PD Dr. Norbert Mehler, Michael Paper und Linda Keil für die Unterstützung und wissenschaftlichen Diskussionen.

Entwicklung einer autonomen Messstation für Umweltparameter

Max Lehmann, Otto Dreier, Pál Árki und Yvonne Joseph

Institut für Elektronik- und Sensormaterialien, TU Bergakademie Freiberg, Deutschland

Kontakt: Max.Lehmann@student.tu-freiberg.de

Einleitung

In einem vielfältigen Spektrum von Umwelthanwendungen ist es nötig auf eine genaue Messung von Werten, an verschiedenen Positionen, zurückgreifen zu können. Beispiele dafür sind die Erforschung von Gewässern, die Analyse von Böden sowie die Erfassung von Wetterdaten. Um Veränderungen von Daten an einem Ort über einen längeren Zeitraum, von Wochen bis Monaten, erfassen zu können, ist es notwendig eine stationäre Messstation aufzubauen. Diese Messstationen erfassen Daten und speichern diese. Dabei ist es jedoch erforderlich die Daten manuell zu sammeln, damit diese verarbeitet werden können. Diese Art des Vorgehens kann unpraktisch sein, wenn einerseits die Mess-Orte nur schwer zugänglich sind oder andererseits viele dieser Stationen existieren. Zudem können die Stationen beschädigt werden, was ein Auslesen der Daten unmöglich macht. Es wäre somit wünschenswert eine Messstation sowohl autonom durch erneuerbare Energien zu betreiben als auch die Daten verschiedener Sensoren kabellos an eine Basisstation zu übertragen. Zudem sollte die Messstation erschwinglich sein, damit an vielen Orten gleichzeitig gemessen werden kann und somit die zwei- bzw. dreidimensionale Ausdehnung von Sensorparametern ermittelt werden kann [1].

Konzept der Messstation

Energiemanagement

Ein leicht zu unterschätzender Punkt ist die notwendige Optimierung und Evaluierung aller Bauteile um einen möglichst geringen Stromverbrauch zu erreichen, sodass ein hinreichend kleines Fotovoltaik Element für den Betrieb der Messstation ausreicht. Zudem wird ein Akku benötigt, damit nachts und bei schlechtem Wetter gemessen werden kann. Dieser muss zudem ausreichend groß dimensioniert sein. Zusätzlich muss im Winter auf den Einfluss von negativen Temperaturen geachtet werden, da diese die Performance insbesondere bei Verwendung von Li-Ion Akkus negativ beeinflusst [2-4].

Der Mikrocontroller sowie einige Sensoren benötigen eine Spannung von genau 3,3 V um fehlerfrei zu arbeiten, ein Lithiumionen Akku besitzt jedoch einen Spannungsbereich von minimal 2,75 V [3] oder 3 V [4], abhängig von der Akkuchemie bis maximal 4,2 V. Um so viel Energie wie möglich des Akkus zu nutzen wurde ein linearer Spannungswandler verwendet. Es wurde ein sogenannter „Low Quiescent Current Low dropout voltage regulator MCP1700“ verwendet, weil dieser einen sehr geringen Eigenverbrauch von 1,6 μ A besitzt [5].

Der lineare Spannungswandler sorgt für eine Ausgangsspannung von 3,3 V solange die Eingangsspannung oberhalb 3,3 V liegt. Laut Datenblatt ist die minimal notwendige Spannungsdifferenz bei 0,1 V, sodass die Eingangsspannung minimal 3,4 V betragen muss. Dies konnte in Tests jedoch nicht bestätigt werden, auch unter Last haben 3,3 V als Eingangsspannung ausgereicht. Dies ist in Abbildung 1 dargestellt. Des Weiteren war es möglich die Eingangsspannung auf unter 3,3 V absinken zu lassen, wobei die Spannung direkt weitergeleitet wurde, sodass am Ausgang die gleiche Spannung wie am Eingang vorlag. Dieses Verhalten ist für die Messstation optimal, da der Mikrocontroller immer mit Strom versorgt wird. Dadurch ist dieser immer aktiv, bis die Eingangsspannung nicht mehr ausreicht, um den Mikrocontroller arbeiten zu lassen.

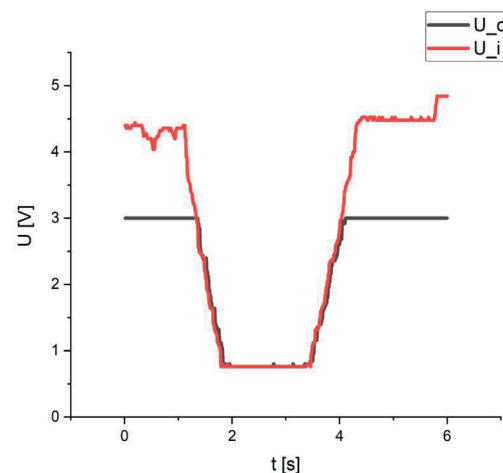


Abb. 1: Spannungsverlauf des linearen Spannungswandlers für 3V

Um die Lebenszeit des Akkus zu maximieren, soll die Ladung des Akkus zwischen 20 % und 80 % gehalten werden. Dies ist möglich, da der Zusammenhang zwischen Ladung und Akkuspannung sehr linear verläuft [3,4]. Durch Messkurven zwischen Kapazität und Spannung sowie Überwachung des Stromes zu und vom Akku kann die Ladung des Akkus bestimmt werden und entsprechend reagiert werden. Demzufolge würde ab 80 % Ladung jedes weitere Laden gestoppt werden und ab unter 20 % Ladung würden alle Messungen auf ein Minimum reduziert, um so wenig wie möglich Strom zu verbrauchen. Außerdem könnten die Messintervalle mit steigender Akkuladung verkleinert werden, sodass mehr Sensordaten verfügbar sind.

Um nicht unnötig Strom zu verbrauchen soll nur gesendet werden, wenn sich Sensorparameter geändert haben, jedoch sollen alle gemessenen Werte auf einer SD-Karte gespeichert werden. Dadurch gehen keine Daten verloren, sollte eine Funkverbindung nicht möglich sein. Um auch feststellen zu können, ob die Messstation noch aktiv ist, muss mindestens einmal pro Tag ein minimaler Datensatz gesendet werden. Dieser würde Akkuladung, Akkutemperatur, Zeit und Restspeicherkapazität der SD-Karte enthalten.

In den Intervallen zwischen den Messungen werden nur so wenig Komponenten wie nötig mit Strom versorgt und der Rest abgeschaltet, um dadurch den Stromverbrauch zu minimieren. Immer mit Strom versorgt wird die Real Time Clock (RTC), der Mikrocontroller und der Akku Monitor Chip. Die Stromversorgung zu allen anderen Komponenten und Sensoren werden mithilfe von MOSFETs geschaltet. Dieses Design stellt sicher, dass Komponenten die von sich aus nicht über Schlafmodi verfügen, trotzdem abgeschaltet werden können. Der Mikrocontroller selbst wird in einen Schlafmodus gesetzt, indem so wenig interne Komponenten wie möglich aktiv sind und dadurch der Stromverbrauch minimal ist.

Wie bereits erwähnt soll der Strom von erneuerbaren Energien bezogen werden, in Form eines Fotovoltaik-Elements. Da für stationäre Anwendungen der Messstation mit fester Installation geplant ist, auch Windenergie zu unterstützen, müssen Rückströme zu den einzelnen Stromerzeugern verhindert werden. Diese entstehen, wenn nur eine Komponente aktiv ist und führt dazu, dass die inaktiven Komponenten den Strom verbrauchen. Durch Schottky-Dioden mit geringem Spannungsverlust konnte dieses Problem erfolgreich gelöst werden.

Aufgrund von äußeren Einflüssen, wie Frost oder längeren Schlechtwetterphasen, kann von vornherein nicht genau bestimmt werden, ob die Solarzelle und der Li-Ion Akku ausreichend dimensioniert sind. Deswegen wurde eine Notfallstromversorgung vorgesehen, die ein weiteres Arbeiten der Messstation ermöglicht. Dadurch können im Fehlerfall weiterhin Daten erfasst werden, zudem sorgt ein Fehlerfall nicht für den vollständigen Zusammenbruch des Systems. Die Stromquelle wird ebenfalls durch MOSFETs gesteuert, sodass nur im Notfall Strom fließen kann. Als Stromquelle wurde sich für einen 6 V Blei-Gel Akku entschieden, da diese nur sehr geringe oder keine Alterungserscheinung besitzen, wenn sie über eine längere Zeit bei voller Ladung gehalten werden. Als Hauptakku sind sie jedoch ungeeignet, da zyklischer Betrieb schnell zu signifikanten Kapazitätsverlusten führt. [6]

Kommunikation und Senden der Daten

Zum Senden der Daten wurde sich für Long Range Wide Area Network, LoRaWAN, entschieden. Es gehört zu den Low Power Wide Area Networks, LPWAN, genau wie Zigbee. LoRaWAN ist Energie effizient, sodass für wenige mW bereits eine Reichweite von fünf bis zehn Kilometer erreicht werden können. Zigbee besitzt nur eine Reichweite von etwa fünf Kilometern. Außerdem ist Zigbee

echtzeitfähig, sodass Daten mit geringer Latenz übertragen werden. Dadurch ist der Energieverbrauch höher, aber Steueranwendungen sind möglich. Zudem bilden die einzelnen Zigbee Geräte („Nodes“) ein Mesh-Netzwerk aus, sodass jedes Gerät mit jedem kommunizieren kann. LoRaWAN bildet ein Sternnetzwerk aus, bei dem der zentrale Punkt ein Gateway ist. Dieses Gateway verbindet in der Regel die LoRaWAN Geräte mit einem Netzwerk über das Internet. LoRaWAN sendet Daten nur in Intervallen von zwei bis fünf Minuten, so dass die Daten nicht in Echtzeit übertragen werden können. Außerdem besitzt Zigbee eine Empfangsbestätigung der Pakete, sodass sichergestellt wird, dass alle gesendeten Pakete auch ankommen sind. Zusätzlich kann sich das Zigbee Netzwerk selbst heilen und alternative Routen finden, sollte ein Node ausfallen. Da bei LoRaWAN keine Empfangsbestätigung gesendet wird, kann der Paket- und somit Datenverlust je nach Umgebung sehr hoch ausfallen. In solchen Fällen ist es jedoch fraglich ob ein erneutes Senden der Daten eine Besserung bringen würde [7].

Die langen Sendeintervalle für LoRaWAN sind in der geplanten Anwendung zu vernachlässigen. Da sich Umweltparameter nicht so schnell ändern. Es sollen nur Daten gesendet werden, daher wird keine aktive Steuerung benötigt, sodass eine beidseitige Kommunikation wie sie von Zigbee ermöglicht werden würde, nicht benötigt wird. Zudem ist die Zigbee Hardware deutlich komplexer als die von LoRaWAN Modulen. Es gibt kaum frei zugängliche Dokumentationen, da es sich um einen Industriestandard handelt. Außerdem wird häufig eine spezielle Software benötigt, welche dazu erworben werden muss. Die Funkmodule selbst liegen preislich in einem sehr ähnlichen Bereich, jedoch sorgen die zusätzlich benötigten Softwarelizenzen für einen hohen Preis, im Fall von Zigbee Modulen. Daher wurde sich dazu entschieden LoRaWAN zur Kommunikation zu verwenden, da es kostengünstig, Low-Power geeignet und sehr gut dokumentiert ist.

Sensoren

Das Fotovoltaik-Element selbst ist ungeeignet, um neben der Stromversorgung noch zur Helligkeitsbestimmung genutzt zu werden, da Spannung und Strom gemessen werden müssen. Dieser Zusammenhang ist nicht linear und auch von der Last abhängig. Deswegen wurde sich für einen zusätzlichen digitalen Luxsensor entschieden.

Für Temperatursensoren wurde sich für einen 1-wire Temperatursensor entschieden, da diese einen sehr geringen Stromverbrauch besitzen und nur einen Pin zur Kommunikation benötigen. Zudem sind diese Sensoren sehr einfach in einer Messkette zu verwenden, da sie parallel geschaltet werden können.

Um Gasparameter wie den CO₂-Gehalt messen zu können werden Gas-Sensoren benötigt z.B. Halbleitende metalloxidische Gassensoren nach dem Taguchi-Prinzip von der Firma FIGARO. Es existieren weitere Sensorverfahren z.B. nicht dispersives Infrarot (NDIR) oder Photo Acoustic Spectroscopy. Diese benötigen jedoch

teilweise zusätzlich 12 V [8] oder 5V mit großen Spitzenströmen [9]. Taguchi Sensoren benötigen eine hohe Arbeitstemperatur, die mithilfe von Heizelementen erreicht wird [10]. Demzufolge verbrauchen sie viel Strom, sodass ein Dauerbetrieb nicht möglich ist, wenn nur durch erneuerbare Energien Strom bereitgestellt wird, z.B. der Stromverbrauch für den Taguchi Sensor TGS4161 liegt bei 50mA [10]. Aus diesem Grund wurde sich dazu entschieden, dass nur wenn die Akkuladung bei 80 % oder darüber ist, diese Sensoren zu aktivieren. Dies hat zum Nebeneffekt, dass eine Überladung des Akkus vermieden wird, sodass die Lebenszeit der Li-Ion Akkus vergrößert werden sollte.

Da die Messstation auch mobil eingesetzt werden soll, ist sie mit einem GPS Modul ausgestattet. Da dies jedoch verhältnismäßig viel Strom verbraucht, wurden auch ein drei Achsen Beschleunigungssensor und ein Gyroskop verwendet. Diese sind Mikro-Elektromechanische Systeme (MEMS) und verbrauchen im Vergleich zu dem GPS Modul weniger als ein Hundertstel der Energie. Somit ist es möglich die Initialposition mithilfe von GPS zu bestimmen und weitere Positionsbestimmungen anhand der Beschleunigung und Rotation der Messstation mithilfe von Integration zu errechnen. Bei ausreichender Akkukapazität kann erneut die Position über GPS bestimmt werden, um den entstehenden Fehler zu minimieren. Typische Wetterparameter wie Luftdruck, Windstärke, Windrichtung und Luftfeuchtigkeit sollen ebenfalls erfasst werden.

Ein weniger verbreiteter Sensor ist der Blitzsensor AS3935, der auf Basis von einer 500 kHz Antenne Blitze erkennen kann. Dazu werden die Signale auf der Frequenz analysiert und eingeteilt in echte und künstliche Blitze. Zu Beginn muss für optimale Ergebnisse softwaregesteuert zunächst die Impedanz angepasst werden. Außerdem wird die Distanz anhand der Energie abgeschätzt, sodass Blitze mit bis zu 40 km Entfernung gemessen werden können. Das genaue Messprinzip ist nicht erklärt, vermutlich um billige Imitate zu verhindern. Es ist denkbar damit ein Frühwarn-System zu verbinden, wenn aus den anderen Sensordaten ein Unwetter mit starken Regenfällen hervorgeht. Außerdem soll es möglich sein, durch Verbindung der Daten mehrerer Messstationen an unterschiedlichen Orten, die genaue Position und Ausdehnung von Gewitterfronten zu errechnen.

Implementierung

Als Mikrocontroller wurde sich für die ESP-Serie von Espressif entschieden, da diese gut dokumentiert und WLAN-fähig sind. Konkret wurde ein ESP32 verwendet da dieser im Aktiv- und Schlafzustand den geringsten Stromverbrauch besitzt, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.

Tab. 1: Verbrauch der ESPs

Modus	Board ESP8266-01	ESP8266-01S	ESP-WROOM-32
aktiv	73,5 ± 0,1 mA	70, 5 ± 0, 1 mA	39, 4 ± 0, 1 mA
Http Server	74 ± 4 mA	69 ± 2 mA	64 ± 10 mA
Wifi Scan	71 ± 1 mA	68 ± 1 mA	115, 2 ± 0, 1 mA
Schlaf	0, 346 ± 0, 001 mA	0, 018 ± 0, 001 mA	0, 005 ± 0, 001 mA

Datenabholung

Dank der WLAN-Funktion des Mikrocontrollers ist es möglich die Daten der Messstation einzusammeln, ohne dass das Gehäuse geöffnet werden muss. Zudem kann dadurch auch ein Softwareupdate erfolgen. Es ist denkbar, dass durch z.B. per Knopfdruck ein WLAN Hotspot durch den Mikrocontroller geöffnet wird und sich ein Laptop oder Smartphone mit diesem WLAN verbindet. Anschließend kann von einer Website auf die SD-Karte zugegriffen und alle Daten heruntergeladen werden.

Zur Kommunikation wird das LoRa Modul RFM95W für 868 MHz verwendet. Die Kommunikation funktioniert mithilfe des SPI Protokolls, es hat 5 Anschlüsse mit programmierbaren Interrupts, von diesen werden nur 2 für LoRaWAN Kommunikation benötigt. Die weiteren Anschlüsse sind wichtig, wenn andere Protokolle verwendet werden, welche die Kontrolle von tieferen internen Komponenten voraussetzen. Abhängig von Land sind für LoRa verschiedenen Frequenzen freigegeben, z.B. wird in Europa 868 MHz und in den USA 915 MHz verwendet.

Um die Stromversorgung der Komponenten wie Sensoren, Funkmodule und SD-Karte zu steuern, werden P-Kanal MOSFETs, PMOS, vom Typ Si2333CDS verwendet. Diese schalten bereits mit geringen Spannungen und haben bei einer Gate-Source Spannung von -1.8 V bereits einen Drain-Source Widerstand von nur 0,059 Ω [11]. Wenn der Mikrocontroller im Schlafzustand ist, werden alle Ein- und Ausgänge abgeschaltet. Damit das Gate der PMOS trotzdem einen definierten Zustand hat, werden alle durch einen Pull-Up Widerstand von 100 kΩ auf 3.3 V gezogen. Dadurch fließt im aktiven Zustand der Komponenten ein vernachlässigbar kleiner Strom von 33 µA pro Komponente.

Für die Backup Stromversorgung wurde ein komplexeres Design gewählt. Da auch weiterhin Backupstrom genutzt werden soll, wenn der Mikrocontroller schläft, muss das Gate weiterhin auf Ground liegen, damit der PMOS offen ist. Dafür wird ein N-Kanal MOSFET, NMOS, verwendet. Das Gate des NMOS wird durch einen Kondensator auf 3,3 V gehalten, wenn der Mikrocontroller schläft. Der verwendete NMOS gehört der SI2342DS Serie an und besitzt bei einer Gate-Source Spannung von 1.8 V bereits einen Drain-Source Widerstand von nur 0,022 Ω, sodass die Verluste vernachlässigbar klein sind.

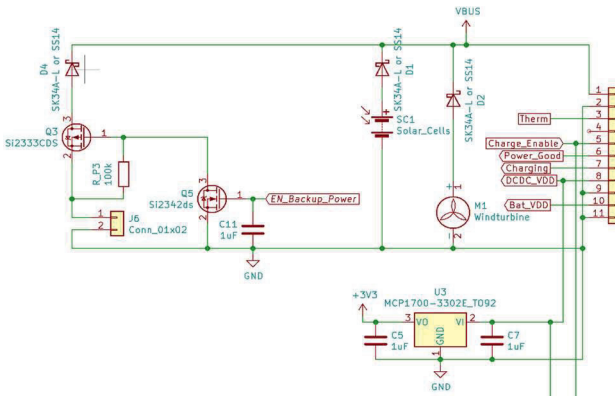


Abb. 2: Ausschnitt des Schaltplans zur Stromversorgung.

Der verwendete Solarladeregler ist von Adafruit Industries und basiert auf einem BQ2474. Dieser versucht erst die Ladespannung zu nutzen, um unnötige Lade-Entlade-Zyklen des Akkus zu verhindern. Es wird versucht so viel wie möglich Strom zu nutzen, jedoch nie so viel, dass die Ladespannung unter 4,5 V einbricht [12]. Der Solarladeregler besitzt einen Pin mit dem das Laden des Akkus gesteuert werden kann. Wenn dieser Pin auf HIGH gezogen wird, stoppt das Laden des Akkus. Da auch, wenn der Mikrocontroller schläft, der Akku nicht mehr geladen werden soll. Falls er ausreichend geladen ist, wird der Pin mithilfe eines PMOS auf HIGH gezogen. Das Gate des PMOS wird mithilfe eines Kondensators auf LOW gehalten, dies ist in Abbildung 2 dargestellt.

Für die Positionsbestimmungen wurde das GY-Neo6Mv2 GPS Modul verwendet. Es verbraucht mit bis zu 70 mA vergleichsweise viel Strom und soll deswegen so selten wie möglich verwendet werden. Bei stationären Anwendungen ist nur eine initiale Positionsbestimmung sinnvoll, sodass das Ergebnis gespeichert wird. Durch den PMOS wird die Stromversorgung abgestellt, sodass nur wenn die Position bestimmt werden soll, das Modul Strom verbraucht.

Auch die Stromversorgung des SD-Karte kann abgeschaltet werden. Je nach Hersteller der SD-Karte verbrauchen sie einen großen Strom im sogenannten Idle-Zustand von bis zu 30 mA. Die SD-Karte befindet sich im Idle-Zustand, wenn sie mit Strom versorgt wird, aber nicht aktiv genutzt wird. Es kann dabei vorkommen, dass nach einer erfolgreichen Kommunikation die Karte mehr Strom verbraucht als vor der Kommunikation, da intern die Karte in einen anderen Zustand gewechselt ist. Dieses Verhalten ist jedoch abhängig von Hersteller und Karten Type, bei manchen Karten kann ein Reset-Befehl den Stromverbrauch reduzieren, jedoch ist dieses Verhalten nicht dokumentiert. Zusätzlich verringert das Abschalten der SD-Karte die Gefahr von Datenkorruption, da die SD-Karte nur kurz, wenn auf die Daten zugegriffen wird, mit Strom versorgt wird.

Zur Zeiterfassung wird die Real-Time-Clock, RTC, DS2417 verwendet. Es wurde sich dazu entschieden eine externe RTC und nicht die interne RTC des ESPs zu verwenden, da diese mit einer geringeren Spannung als der Mikrocontroller weiter zählt. Dadurch kann auch nach

einem Fehlerfall weiterhin mit korrekter Zeit Messwerte genommen werden. Mithilfe der GPS-Daten kann die Zeit exakt gesetzt werden, sodass keine Verbindung zu einem Network Time Protokoll (NTP) Server notwendig ist.

Um den Akku zu überwachen, wird ein DS2438 verwendet. Es werden die Akkuspannung und der Strom gemessen. Zusätzlich besitzt der Chip einen internen Oszillator, sodass die Ladung direkt gemessen werden kann. Außerdem kann die Temperatur gemessen werden, sodass bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts der Akku nicht geladen wird, um Dendritenbildung zu verhindern. Diese könnten einen Kurzschluss im Akku verursachen und somit im schlimmsten Fall für ein Feuer sorgen.

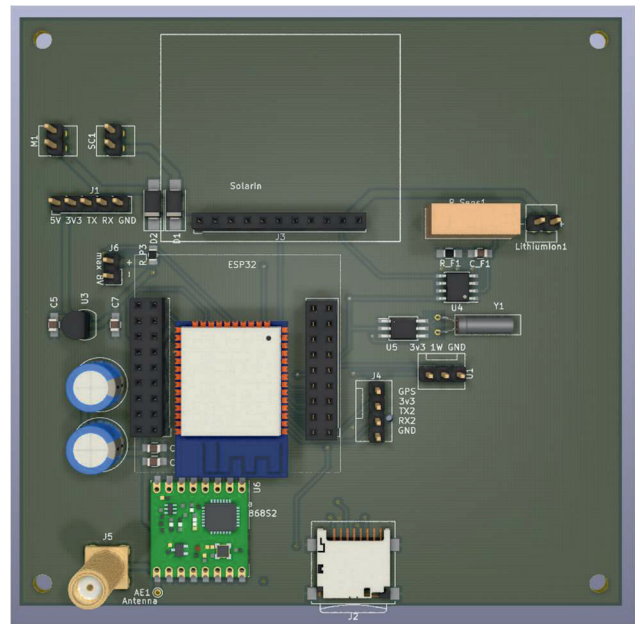


Abb. 3: Gerenderte Darstellung des PCB Prototypen

Die PCB, in Abb. 3 dargestellt, wurde mit der Möglichkeit erstellt sie zu erweitern. Da Sensoren die über SPI kommunizieren ein extra Signal brauchen um sie zu starten, den Chip Select, CS, ist ein GPIO Expander notwendig für weitere Sensoren. Ein GPIO Expander erweitert die verfügbaren Ein- und Ausgänge und kann in der Regel mithilfe von I2C gesteuert werden. Außerdem sind die Ein- und Ausgänge des ESP32 begrenzt, sodass ein GPIO Expander notwendig ist. Durch dieses Design ergibt sich die Möglichkeit mehrere Sensorplatinen zu stapeln. Die Hauptplatine übernimmt das Energiemanagement und die Kernkomponenten wie Kommunikation und Speicherung der Daten. Dadurch ist es auch möglich andere Mikrocontroller zu verwenden, so lange die gleichen Anschlüsse genutzt werden.

Einsatzgebiet

Die Messstation soll sowohl stationär als auch mobil einsetzbar sein. Das Ziel soll dabei sein, möglichst viele und genaue Daten über einen längeren Zeitraum aufzunehmen. Dies soll dabei helfen Klimaveränderungen zu messen und Vorhersagen zu treffen.

Um ein möglichst großes Gebiet mit einem LoRaWAN Gateway abzudecken sollte Sichtkontakt zwischen Sender und Empfänger bestehen. Somit eignen sich besonders die Dächer von hohen Gebäuden oder Funkmasten als Position für ein Gateway. Auch die verwendeten Antennen können die Reichweite beeinflussen. Für stationäre Anwendungen der Messstation und bekannter Position des Gateways kann eine Richtantenne benutzt werden, um über eine große Distanz Funkkontakt zu etablieren.

Bei fester Installation der Messstation ist die Position wichtig, da sie die Messwerte beeinflusst. Wenn keine externe Stromquelle benutzt wird, sondern stattdessen Solar, sollte die Position möglichst ohne Schatten und in Richtung Süden liegen, für eine optimale Lichtmenge. Die Höhe der Messstation hat einen Einfluss auf die Druck- und Wind-Messung. Die Windrichtung kann durch Gebäude verändert sein, mit steigender Höhe steigt auch die Windstärke und der Druck sinkt mit steigender Höhe.

Ein mobiles Einsatzgebiet wäre z.B. auf einem Schiff als Teil des RoBiMo Projekts zur Gewässerüberwachung. Auf dem Schiff ist die Stromversorgung gesichert, jedoch muss das Gehäuse wasserdicht sein, um die Elektronik nicht zu beschädigen. Unter normalen Witterungsbedingungen würde ein Gehäuse mit Schutzklasse IP66 gegen Regen ausreichen, auf dem Schiff ist jedoch mindestens IP67 zu verwenden. Außerdem soll das Gehäuse nicht größer als die Solarplatte sein, um den Platz optimal zu nutzen. Die hier verwendete Solarplatte soll 11,3 cm x 13,5 cm groß sein. Diese hat eine Nennleistung von 6 V und 2 W. Der Akku besitzt eine Kapazität von 600 mAh. In den Wintermonaten ist die Sonneneinstrahlung am geringsten, sodass das System für diese Energiemenge optimiert werden muss.

Tab. 2: Stromwerte einer 6 V 2 W Solarzelle im Winter, hinter einer Glasscheibe mit westlicher Ausrichtung.

Sonne	I in mA
bedeckt, indirektes Licht	5 ± 1
Sonnenschein, indirektes Licht	8 ± 1
direkt, durch Wolken	27 ± 1
direkt, ohne Wolken	49 ± 1

In der hiesigen Region gibt es mit etwa 100 Stunden im Dezember und Januar die geringste Sonneneinstrahlung [2]. Somit ergeben sich im Durchschnitt 3,2 h Sonne pro Tag. Mit den Experimentell bestimmten Werten aus Tabelle 2 ergeben sich somit bis zu $3,2 \text{ h} * 49 \text{ mA} = 156,8 \text{ mAh}$ pro

Tag. Auch wenn keine direkte Sonne scheint, was im Winter kein seltener Fall ist, würden trotzdem bei einer Tageslänge von 6 h insgesamt 30 mAh generiert. Somit ist das Ziel das System so weit zu optimieren, dass es weniger als 30 mAh pro Tag verbraucht. Wenn dieses Ziel erreicht wird, kann die Messstation mit dem bereits genannten 600mAh Akku für 20 Tage messen. Da jedoch die Akkuladung im Bereich von 20 % - 80 % gehalten werden soll, reduziert sich die maximale Messzeit auf 12 Tage.

Ausblick

Durch Lieferengpässe und Knappheit von Bauelementen hat sich der Bau des Prototypen stark verspätet, sodass noch keine Messwerte vorliegen. Einzelne Komponenten wurden getestet, jedoch nie als komplettes System.

Ein weiterer Betrachtungspunkt ist die Verwendung eines Gehäuses mit durchsichtigem Deckel. Dort muss getestet werden ob die Solarplatte noch ausreichend Energie zur Verfügung stellt. Außerdem müssen die Sensoren und deren Kabel aus der Messbox herausgeführt werden. Dabei muss sichergestellt werden, dass die Schutzklasse IP66 bzw. IP67 weiterhin eingehalten wird. Bohrungen für die Kabel können zwar versiegelt werden, jedoch kann es bei ausreichend Druck vorkommen, dass das Wasser in die Kabel eindringt und somit in das Gehäuse gelangen könnte. Für dieses Problem müssen Lösungen gefunden werden.

Die Chemie der Lithiumionen Akkus ist nicht für extrem warme oder kalte Bedingungen geeignet, sodass für Messungen in Polarregionen oder in Äquatornähe anderen Stromversorgungen gefunden werden müssen.

Wenn die Messstation an hohen Gebäuden platziert wird steigt die Gefahr von Blitzeinschlägen, welche zur Zerstörung des Systems führen können, dies sollte verhindert werden.

Wenn die Messstation an einem Wetterballon verwendet werden soll, muss die Backup Stromversorgung geändert werden, da der Bleiakku das Gewicht der Station sehr stark erhöht. Auch ist die Ausrichtung der Solarplatte an einem Wetterballon nicht direkt möglich, sodass die Stromversorgung sichergestellt werden muss.

Literatur

- [1] LEHMANN, M.: Umweltmonitoring basierend auf der 1-Wire Bustechnik (Sensormesskette). 2022
- [2] Alexander Merkel. Klima Freiberg: Wetter, Klimatabelle & Klimadiagramm für Freiberg. 2019. url: <https://de.climate-data.org/europa/deutschland/sachsen/freiberg-25567/#climate-graph> (besucht am 16. 11. 2021).
- [3] EEMB. Lithium Akku Datasheet, LIR18650 2600mAh. 2010.
- [4] EEMB. Lithium Akku Datasheet, lir2450. 2015.
- [5] Microchip Technology Inc.: Datasheet Low Quiescent Current LDO MCP1700, 2018
- [6] Tobias Handschuh. "Untersuchung des Betriebs- und Alterungsverhaltens von Blei-Säure-

Akkumulatoren bei für Hybridantriebssysteme typischen Belastungen“. Accepted: 2016-03-14T13:38:49Z. Dissertation. Universität Ulm, 21. Juni 2007. doi: 10.18725/OPARU-379. url: <https://oparu.uni-ulm.de/xmlui/handle/123456789/406> (besucht am 13. 10. 2022).

- [7] Luke Day. LoRaWAN vs Zigbee – Which Wireless IoT Network is the best for me? 6. Juli 2020. url: <https://www.linkedin.com/pulse/lorawan-vs-zigbee-which-wireless-iot-protocol-best-me-luke-day> (besucht am 03. 09. 2022).
- [8] Infineon Technologie AG. Datasheet XENSIV PASCO2V01. 13. Jul. 2022.
- [9] Zhengzhou Winsen Electronics Technologie Co., Ltd; Datasheet MH-Z19C NDIR CO2 Module. 31. Aug. 2020.
- [10] FIGARO ENGINEERING INC. Datasheet TGS4161 – for the detection of Carbon Dioxide. 03. April. 2022.
- [11] Vishay. Datasheet P-Mosfet Si23333cds. 24. Aug. 2020.
- [12] SIEPERT, B.; ADA, L.: *Universal USB / DC / Solar Lithium Ion/Polymer charger – bq24074*, Adafruit, 2021

Schnelle und empfindliche Bestimmung von Gallussäure in Getränken mit einem neuartigen Nano-Biokomposit

Sedigheh Falahi, Parvaneh Rahimi, Hermann Ehrlich, Yvonne Joseph, Instituts für Elektronik- und Sensor-materialien, Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, Freiberg/Deutschland; Kontakt: sedigheh.falahi@doktorand.tu-freiberg.de

Einleitung

In den letzten Jahren haben sich Antioxidantien aufgrund ihrer zahlreichen gesundheitlichen Vorteile wie Anti-Aging und entzündungshemmenden Eigenschaften als wichtige Bestandteile von Lebensmitteln und Getränken etabliert [1]. Sie neutralisieren freie Radikale und reaktive Sauerstoffspezies, die Zellen schädigen und chronische Gesundheitsprobleme und Alterungsprozesse verursachen. Polyphenole, sekundäre Pflanzenstoffe mit über 8.000 Varianten, sind die häufigsten Antioxidantien in Gemüse, Obst, Getreide und Getränken. In letzter Zeit werden sie in großem Umfang als natürliche Futtermittelzusatzstoffe anstelle synthetischer Stoffe eingesetzt, um die Lebensmittelqualität zu verbessern und die Gesundheit zu fördern [2]. Unter ihnen haben Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure, GA) und ihre Derivate aufgrund ihrer außergewöhnlichen biologischen Eigenschaften große Beachtung gefunden. Die krebshemmenden [3], antidiabetischen [4], antiallergischen [5], antimykotischen [6], antibakteriellen [7], entzündungshemmenden [8], neuroprotektiven [9] und kardioprotektiven Eigenschaften [10] haben GA zu einer der am häufigsten verwendeten phenolischen Komponenten in der Medizin, Lebensmittel- und Pharmaindustrie gemacht. In Anbetracht dieser vielfältigen biologischen und pharmazeutischen Wirkungen ist der quantitative Nachweis von GA von großer Bedeutung. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie [11], Spektralphotometrie [12], Fließinjektionsanalyse [13], Kapillarelektrophorese [14] und Chemilumineszenz [15] sind die konventionellen Analyseverfahren, die zur Identifizierung von GA eingesetzt werden. Trotz der hohen Empfindlichkeit dieser Verfahren erfordern sie jedoch eine komplizierte Ausrüstung, spezialisiertes Personal sowie eine komplexe Probenvorbereitung und -vorbehandlung. Da es sich bei GA um eine elektroaktive Phenolverbindung handelt, bieten elektrochemische Verfahren wie die zyklische Voltammetrie (CV), die Differential-Puls-Voltammetrie (DPV), die Amperometrie und die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ein großes Potenzial für den GA-Nachweis. In Anbetracht der Vorteile dieser Technologie, wie hohe Empfindlichkeit und Selektivität, niedrige Kosten, kurze Messzeit und Einfachheit, wurden mehrere Studien zur elektrochemischen Bestimmung von GA unter Verwendung verschiedener Elektrodentypen in verschiedenen Lebensmitteln und pharmazeutischen Matrices durchgeführt [2].

Es wurden mehrere elektrochemische Sensoren auf Kohlenstoffbasis zur Bestimmung von GA in Lebensmittelmatrices entwickelt. Dazu gehören modifizierte Glaskohlenstoffelektroden (GCE), mit Nanomaterialien funktionalisierte

Verbundelektroden auf Kohlenstoffbasis, modifizierte siebgedruckte Elektroden und modifizierte Kohlenstoffpasten Elektroden (CPE). Unter allen verfügbaren elektrochemischen Methoden und Elektrodenmodifikationen scheinen modifizierte Kohlenstoffpastenelektroden die Technik der Wahl zu sein. Der Grund dafür sind die geringen Kosten für die Modifizierung von Kohlenstoffpastenelektroden, der niedrige Hintergrundstrom, die einfache Modifizierung und die schnell regenerierbare Oberfläche. Da CPEs jedoch nicht ausreichend selektiv und empfindlich für den Zielanalyten sind, muss ihre elektrochemische Leistung durch Modifizierung verbessert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein einfacher, kostengünstiger, umweltfreundlicher und empfindlicher elektrochemischer Sensor für die effektive Bestimmung von GA auf der Grundlage eines neuartigen Bio-Nanokomposits aus porösem 3D-Schwamm, Atacamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) als hochaktivem Katalysator und mehrwandigen CNTs (MWCNTs) (bezeichnet als Sp-At/MWCNTs) entwickelt. Die vorbereiteten 3D-Sp-At/MWCNTs/CPE wurden für die Bestimmung von GA in Schwarz-/Grüntee- und Rotweinproben verwendet (Abbildung 1).

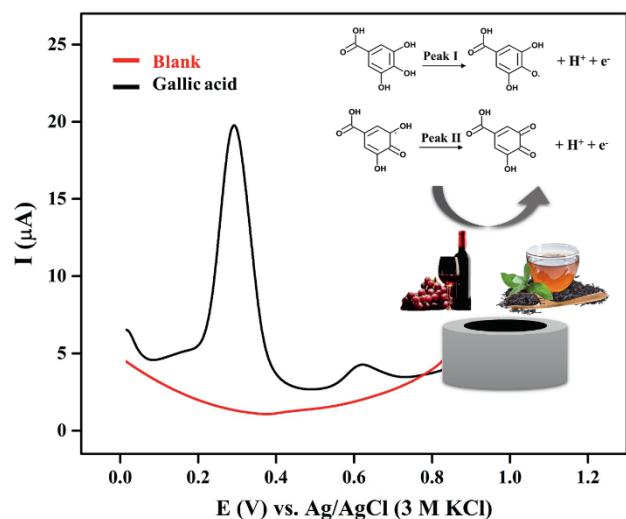


Abb. 1: Illustration eines Sensors auf der Basis von Sp-At/MWCNTs/CPE und seine Reaktion auf GA-Oxidation.

Methoden und Materialien

Apparate und Reagenzien

Graphitpulver, GA-Monohydrat (HPLC > 98%), Natriumphosphat (Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4), MWCNT und Paraffinöl wurden von Sigma Aldrich bezogen. Das Schwammgerüst

des Meeresschwamms *Hippospongia communis* wurde von der INTIB GmbH (Freiberg, Deutschland) bezogen. Kupferchlorid-Dihydrat und Ammoniaklösung wurden von Riedel-de Haën AG, Th. Geyer GmbH & Co. KG und abcr GmbH, Deutschland.

Elektrochemische Messungen wurden mit einem Palm-Sens 4 elektrochemischen Analysesystem mit der Software PStTrace 5.8 bei Raumtemperatur in einer elektrochemischen Zelle mit einer Drei-Elektroden-Plattform durchgeführt. Eine gesättigte Silber-/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) (3 M KCl-Lösung) und eine Platin-Drahtelektrode wurden als Referenzelektrode bzw. als Hilfselektrode verwendet. Blanke und modifizierte CPEs dienten als Arbeitselektroden. Phosphatpufferlösung (PBS, 0,1 M, pH 3,0-6) wurde aus einer Mischung der Stammlösungen (NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4) hergestellt und als Elektrolytlösung für alle Messungen verwendet.

Funktionalisierung der MWCNTs

Unbehandelte MWCNTs wurden mit einer Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure (Volumenverhältnis 1:3) nach Wang et al. mit leichten Modifikationen vorbehandelt [16]. Im Detail wurden 0,1 g MWCNT in 75 mL gemischte Säurelösung gegeben und anschließend 6 h lang bei 40 °C mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde es zentrifugiert und gewaschen, bis der pH-Wert neutral war. Schließlich wurde das erhaltene Produkt bei 60 °C in einem Ofen getrocknet.

Herstellung der CPEs

3D Sp-At wurde gemäß unseren früheren Berichten [17, 18] hergestellt und gemahlen. Der Sensor wurde durch Mahlen von Graphit, MWCNTs, Sp-At-Pulver und Paraffinöl als Bindemittel in einem Mörser mit optimierten Verhältnissen von 70:5:5:20 (W/W/W/W) und einer Mahldauer von 40 Minuten hergestellt. Die Komponenten wurden zu einer Paste homogenisiert, die dann in einen Kohlenstoffpastenhalter mit einem Innendurchmesser von 2 mm gepresst wurde. Diese Elektrode wurde dann als Sp-At/MWCNTs/CPE bezeichnet. Die CPE ohne Sp-At wurde auf vergleichbare Weise hergestellt.

Ergebnisse

Für die GA-Analyse wurden die DPVs-Antworten von Sp-At/MWCNTs/CPE in 0,1 M PBS-Puffer bei einer Scanrate von $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgezeichnet. In diesem Zusammenhang wurden die Elektrodencharakterisierung in An- und Abwesenheit von GA sowie der pH-Effekt auf die GA-Oxidation untersucht (Abbildung 2).

Die DPV-Reaktion von GA mit dem Sp-At/MWCNTs/CPE-Sensor wurde bei verschiedenen GA-Konzentrationen weiter untersucht. Abbildung 3 zeigt das entsprechende DPV-Ergebnis von GA in verschiedenen Konzentrationen.

Um die praktische Anwendbarkeit weiter zu untersuchen, wurde der Sp-At/MWCNTs/CPE-Sensor verwendet, um die GA-Konzentration in Blind-, Grüntee- und Rotweinproben zu ermitteln, und die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abbildung 4 aufgeführt.

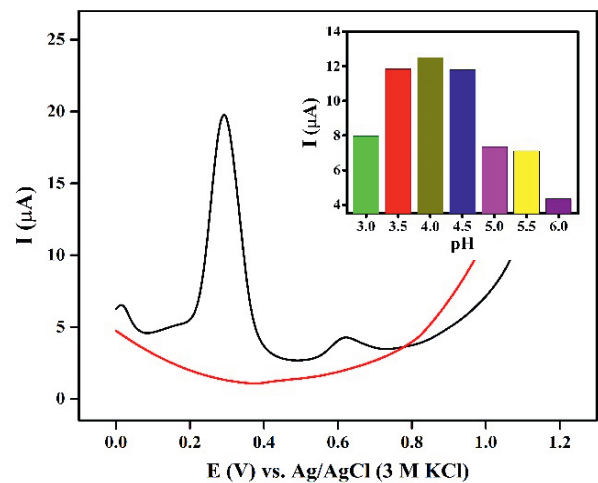


Abb 2: DPVs von Sp-At/MWCNTs/CPE in 0,1 M PBS pH 4 mit und ohne $30 \mu\text{M}$ GA bei einer Scanrate von $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Einschub: Auswirkung des pH-Werts auf den GA-Oxidations-spitzenstrom

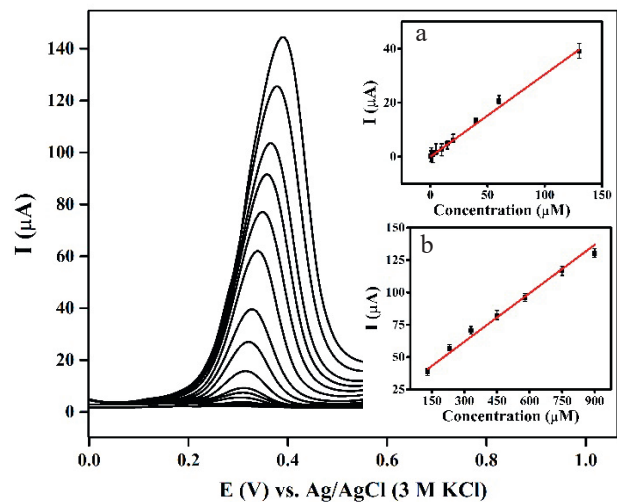


Abb 3: DPV-Antworten von Sp-At/MWCNTs/CPE mit aufeinanderfolgenden Zugaben verschiedener GA-Konzentrationen von 0,5 bis $930 \mu\text{M}$ in 0,1 M pBS pH 4 bei einer Abtastrate von $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Einschub: Strom-GA-Konzentrationskalibrierungskurve für a) niedrige und b) hohe GA-Konzentrationen.

Tab. 1: Ergebnisse der Analyse von GA in schwarzem und grünem Tee sowie in Rotwein

Probe	Anreicherung (μM)	Nachgewiesene GA (μM)	Wiederfindung (%)
Schwarzer Tee	-	30.7	-
	10	40.6	98.2
	30	59.9	97
Grüner Tee	-	31.2	-
	10	41	98
	30	62	102
Rotwein	-	18.2	-
	10	27.8	95.2
	30	47.4	97.1

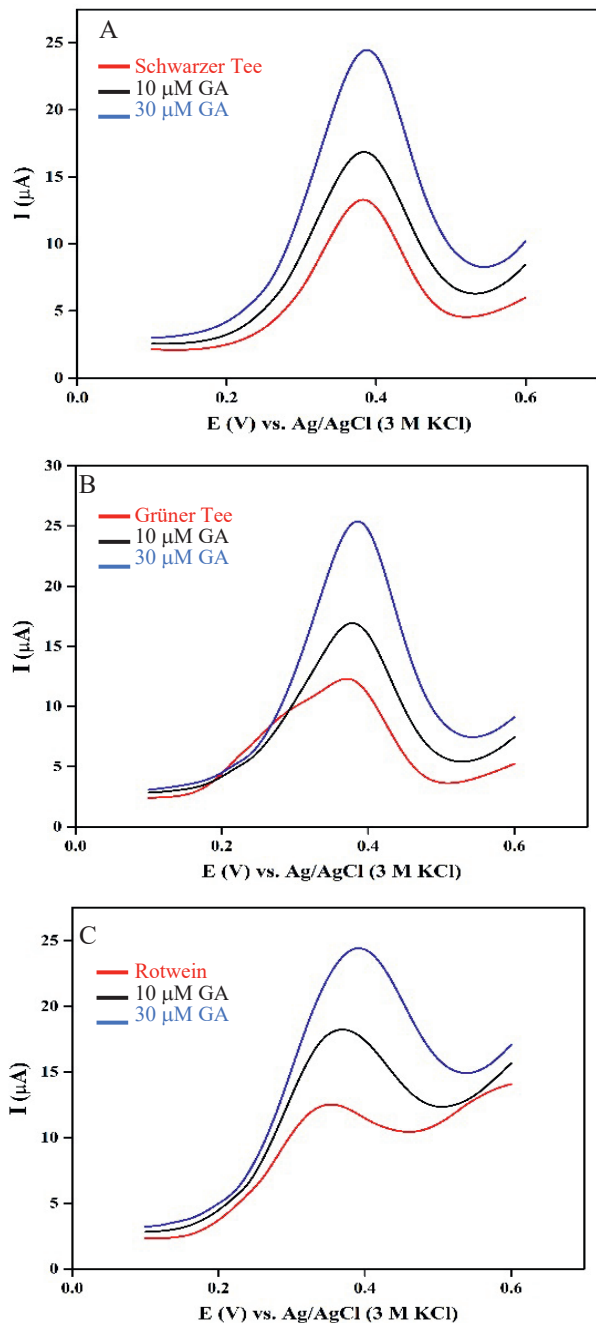


Abb 4: DPV-Antworten für die Bestimmung von GA in A) Schwarzem Tee, B) Grünem Tee und C) Rotwein

Diskussion

Abbildung 2 zeigt die DPVs von 30 μM GA in 0,1 M PBS, pH 4, an Sp-At/MWCNTs/CPE. Im Allgemeinen zeigt der Puffer ohne GA keinen Peak. Die DPVs zeigen auch, dass die elektrochemische Oxidation von GA durch zwei anodische Peaks definiert ist. Peak I (0,3 V) ist auf die Bildung des Semichinon-Radikals zurückzuführen, das dann zur Chinonform oxidiert wird (Peak II (0,6 V)) [19]. An beiden Reaktionen sind jeweils ein Proton und ein Elektron beteiligt (Abbildung 1).

Die Auswirkung des pH-Werts auf die Oxidation von 30 μM GA wurde in einem pH-Bereich zwischen 3 und 6 mit einer

0,1 M PBS-Pufferlösung untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass die Stromwerte des anodischen Peaks einen Maximalwert bei pH 4 erreichten, wie in Abbildung 2 dargestellt. Daher wird für weitere Untersuchungen eine PBS-Pufferlösung mit einem pH-Wert von 4 gewählt.

Die GA-Bestimmung wurde unter den optimalen Versuchsbedingungen mittels DPV durchgeführt (Abbildung 3). Die Kalibrierungskurven für den Spitzenstrom in Abhängigkeit von der GA-Konzentration wurden für Sp-At/MWCNTs/CPE mit zwei verschiedenen linearen Abschnitten ermittelt. Abbildung 3 (Einschub A) zeigt den ersten linearen Teil, der zwischen 0,5 - 130 μM für niedrigere GA-Konzentrationen mit der linearen Regressionsgleichung $I_p (\mu\text{A}) = 0,306 \text{ CGA} (\mu\text{M}) + 0,2654$ ($R^2 = 0,9952$), und Abbildung 3 Einschub B zeigt den zweiten linearen Teil für höhere GA-Konzentrationen zwischen 130 - 930 μM mit einer linearen Regressionsgleichung von $I_p (\mu\text{A}) = 0,1156 \text{ CGA} (\mu\text{M}) + 28,86$ ($R^2 = 0,9918$). Die Nachweisgrenze (LOD) wurde anhand der Gleichung $\text{LOD} = 3 \sigma/m$ berechnet (σ : Standardabweichung des Signals in der Blindlösung; m : Steigung der Kalibrierkurve). Das Detektionslimit von Sp-At/MWCNTs/CPE wurde zu 96 nM ermittelt.

Wichtige Faktoren wie Selektivität, Reproduzierbarkeit und Stabilität wurden untersucht, um die Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Methode abzuschätzen. Um die Reproduzierbarkeit zu testen, wurde die DPV-Reaktion von vier frischen Sp-At/MWCNTs/CPE-Elektroden auf 0,1 M PBS pH 4 mit 30 μM GA untersucht. Die relative Standardabweichung (RSD) betrug 4,22 %, was darauf hindeutet, dass die hergestellten Elektroden sehr gut reproduzierbar sind. Bei der Wiederholbarkeitsprüfung ergaben acht aufeinanderfolgende Messungen von 30 μM GA an einem Sp-At/MWCNTs/CPE eine RSD von 0,62 %, was das gute wiederholbare Verhalten des hergestellten Sensors bestätigt. Der Langzeitstabilitätstest wurde anhand der DPV-Messungen des Sp-At/MWCNTs/CPE in Gegenwart von 30 μM GA bewertet. Die Stromstärke blieb nach einem Monat bei über 87 % des ursprünglichen Wertes, was darauf hindeutet, dass der vorgeschlagene Sensor bemerkenswert stabil ist. Darüber hinaus wurde die Stromreaktion des Sp-At/MWCNTs/CPE in Intervallen von 2000 s nach Injektion von 30 μM GA aufgezeichnet. Die Spezifität des Sp-At/MWCNTs/CPE-Sensors wurde für 60 μM GA in Anwesenheit des 100-fachen möglicher Koexistenzspezies (Saccharose, Glukose, Ascorbinsäure und Harnsäure), die normalerweise zusammen mit GA vorhanden sind, bewertet [20]. Der Sp-At/MWCNTs/CPE-Sensor zeigt eine relativ geringe Änderung des Spitzenstroms, die weniger als ± 5 % betrug, was auf eine ausgezeichnete Selektivität für den Nachweis von GA schließen lässt. Bestimmung des GA-Gehalts in schwarzem und grünem Tee sowie in Rotwein mit Hilfe eines Sp-At/MWCNTs/CPE-Sensors. Die Proben wurden in 0,1 M PBS pH 4 vorbereitet und dann mit GA-Standardlösungen versetzt, um einen GA-Bereich von 0 bis 30 μM zu erhalten, gefolgt von der Aufzeichnung ihrer entsprechenden DPVs (Abbildung 4). Die Ergebnisse zeigten, dass Sp-At/MWCNTs/CPE in Abwesenheit von GA anodische Peaks aufwies. Dies bedeutet, dass die Elektrode

GA nachweisen konnte. Dieser anodische Spitzenstrom, der von den realen Proben erzeugt wird, wird im Allgemeinen auf die gesamte antioxidative Kapazität der Probe zurückgeführt. Mit zunehmender GA-Konzentration wurden in allen Proben mehr Oxidationspeaks erzeugt. Die erzielten ausgezeichneten Wiederfindungsergebnisse von 95 bis 102 % (Tabelle 1) bestätigten die Anwendbarkeit des entwickelten Sensors zur Bestimmung von GA in Getränkeproben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zum ersten Mal das erneuerbare Biopolymer Spongin und Atacamit in Kombination mit modifizierten MWCNTs (SP-At/MWCNTs) erfolgreich als Sensormaterial für die Herstellung eines einfachen, kostengünstigen und zuverlässigen GA-Sensors eingesetzt wurde. SP-At/MWCNTs sorgten für schnellen Elektronentransfer, Ladungsleitung und effizienten Massentransport von GA an der Elektrodenoberfläche. Darüber hinaus zeigten die SP-At/MWCNTs/CPE eine verbesserte GA-Detektion bei einem niedrigeren Potential, was auf die hohe elektroaktive Oberfläche von 3D Sp-At mit der großen Adsorptionskapazität von GA auf der Oberfläche des CPE zurückzuführen ist. Es wurden eine hohe Empfindlichkeit, eine annehmbare Selektivität unter verschiedenen Störfaktoren, eine niedrige Nachweisgrenze und breite lineare Bereiche mit ausgezeichneter Stabilität, guter Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit erzielt. Auf dieser Grundlage wurde eine empfindliche und selektive elektrochemische Methode zur Bestimmung von GA in Getränkeproben wie Schwarz-/Grüntee und Rotwein entwickelt, die zufriedenstellende Wiederfindungsergebnisse liefert.

Literatur

- [1] ZEHIROGLU, C. ; OZTURK SARIKAYA, S. B.: The importance of antioxidants and place in today's scientific and technological studies. In: *J Food Sci Technol* 56 (2019), Nr. 11, S. 4757–4774
- [2] BADEA, M. ; DI MODUGNO, F. ; FLOROIAN, L. ; TIT, D. M. ; RESTANI, P. ; BUNGAU, S. ; IOVAN, C. ; BADEA, G. E. ; ALEYA, L.: Electrochemical strategies for gallic acid detection: Potential for application in clinical, food or environmental analyses. In: *Sci Total Environ* 672 (2019), S. 129–140
- [3] JIANG, Y. ; PEI, J. ; ZHENG, Y. ; MIAO, Y.-J. ; DUAN, B.-Z. ; HUANG, L.-F.: Gallic Acid: A Potential Anti-Cancer Agent. In: *Chin J Integr Med* 28 (2022), Nr. 7, S. 661–671
- [4] VARIYA, B. C. ; BAKRANIA, A. K. ; PATEL, S. S.: Antidiabetic potential of gallic acid from *Emblica officinalis*: Improved glucose transporters and insulin sensitivity through PPAR- γ and Akt signaling. In: *Phytomedicine* 73 (2020), S. 152906
- [5] KIM, S.-H. ; JUN, C.-D. ; SUK, K. ; CHOI, B.-J. ; LIM, H. ; PARK, S. ; LEE, S. H. ; SHIN, H.-Y. ; KIM, D.-K. ; SHIN, T.-Y.: Gallic acid inhibits histamine release and pro-inflammatory cytokine production in mast cells. In: *Toxicol Sci* 91 (2006), Nr. 1, S. 123–131
- [6] LI, Z.-J. ; LIU, M. ; DAWUTI, G. ; DOU, Q. ; MA, Y. ; LIU, H.-G. ; AIBAI, S.: Antifungal Activity of Gallic Acid In Vitro and In Vivo. In: *Phytother Res* 31 (2017), Nr. 7, S. 1039–1045
- [7] DOS SANTOS, J. F. S. ; TINTINO, S. R. ; FREITAS, T. S. de ; CAMPINA, F. F. ; A MENEZES, I. R. de ; SIQUEIRA-JÚNIOR, J. P. ; COUTINHO, H. D. M. ; CUNHA, F. A. B.: In vitro e in silico evaluation of the inhibition of *Staphylococcus aureus* efflux pumps by caffeic and gallic acid. In: *Comp Immunol Microbiol Infect Dis* 57 (2018), S. 22–28
- [8] BENSAD, L. A. ; KIM, K. H. ; QUAH, C. C. ; KIM, W. R. ; SHAHIMI, M.: Anti-inflammatory potential of ellagic acid, gallic acid and punicalagin A&B isolated from *Punica granatum*. In: *BMC Complement Altern Med* 17 (2017), Nr. 1, S. 47–57
- [9] MAYA, S. ; PRAKASH, T. ; MADHU, K.: Assessment of neuroprotective effects of Gallic acid against glutamate-induced neurotoxicity in primary rat cortex neuronal culture. In: *Neurochem Int* 121 (2018), S. 50–58
- [10] EKINCI AKDEMIR, F. N. ; YILDIRIM, S. ; KANDEMIR, F. M. ; TANYELI, A. ; KÜÇÜKLER, S. ; BAHAEDDIN DORTBUDAK, M.: Protective effects of gallic acid on doxorubicin-induced cardiotoxicity; an experimental study. In: *Arch Physiol Biochem* 127 (2021), Nr. 3, S. 258–265
- [11] NARUMI, K. ; SONODA, J.-I. ; SHIOTANI, K. ; SHIGERU, M. ; SHIBATA, M. ; KAWACHI, A. ; TOMISHIGE, E. ; SATO, K. ; MOTOYA, T.: Simultaneous detection of green tea catechins and gallic acid in human serum after ingestion of green tea tablets using ion-pair high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. In: *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 945–946 (2014), S. 147–153
- [12] López, M.: Study of phenolic compounds as natural antioxidants by a fluorescence method. In: *Talanta* 60 (2003), 2–3, S. 609–616
- [13] PHAKTHONG, W. ; LIARUANGRATH, B. ; LIARUANGRATH, S.: Determination of gallic acid with rhodanine by reverse flow injection analysis using simplex optimization. In: *Talanta* 130 (2014), S. 577–584
- [14] YUE, M.-E. ; JIANG, T.-F. ; SHI, Y.-P.: Determination of gallic acid and salidroside in *Rhodiola* and its preparation by capillary electrophoresis. In: *J Anal Chem* 61 (2006), Nr. 4, S. 365–368
- [15] WANG, X. ; WANG, J. ; YANG, N.: Flow injection chemiluminescent detection of gallic acid in olive fruits. In: *Food Chemistry* 105 (2007), Nr. 1, S. 340–345
- [16] WANG, L. ; WANG, Y. ; ZHUANG, Q.: Simple self-referenced ratiometric electrochemical sensor for dopamine detection using electrochemically pretreated glassy carbon electrode modified by acid-treated multi-walled carbon nanotube. In: *J Electroanal Chem* 851 (2019), S. 113446
- [17] FALAHI, S. ; JAAFAR, A. ; PETRENKO, I. ; ZAREJOUSHEGHANI, M. ; EHRlich, H. ; RAHIMI, P. ; JOSEPH, Y.: High-Performance Three-Dimensional Spongin-Atacamite Biocomposite for Electrochemical Non-enzymatic Glucose Sensing. In: *ACS Appl Bio Mater* 5 (2022), Nr. 2, S. 873–880
- [18] TSURKAN, D. ; SIMON, P. ; SCHIMPF, C. ; MOTYLENKO, M. ; RAFAJA, D. ; ROTH, F. ; INOSOV, D. S. ; MAKAROVA, A. A. ; STEPNIAK, I. ; PETRENKO, I. ; SPRINGER, A. ; LANGER, E. ; KULBAKOV, A. A. ; AVDEEV, M. ; STEFANKIEWICZ, A. R. ; HEIMLER, K. ; KONONCHUK, O. ; HIPPMANN, S. ; KAISER, D. ; VIEHWEGER, C. ; ROGOLL, A. ; VORONKINA, A. ; KOVALCHUK, V. ; BAZHENOV,

- V. V. ; GALLI, R. ; RAHIMI-NASRABADI, M. ; MO-
LODTSOV, S. L. ; RAHIMI, P. ; FALAHI, S. ; JOSEPH,
Y. ; VOGT, C. ; VYALIKH, D. V. ; BERTAU, M. ; EHR-
LICH, H.: Extreme Biomimetics: Designing of the First
Nanostructured 3D Spongin-Atacamite Composite and
its Application. In: *Adv Mater* 33 (2021), Nr. 30,
e2101682
- [19] SOUZA, L. P. ; CALEGARI, F. ; ZARBIN, A. J. G.
; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. ; BERGAMINI, M. F.:
Voltammetric determination of the antioxidant capacity
in wine samples using a carbon nanotube modified elec-
trode. In: *J Agric Food Chem* 59 (2011), Nr. 14, S.
7620–7625
- [20] ZHAO, H. ; RAN, Q. ; LI, Y. ; LI, B. ; LIU, B. ; MA, H.
; ZHANG, M. ; KOMARNENI, S.: Highly sensitive de-
tection of gallic acid based on 3D interconnected porous
carbon nanotubes/carbon nanosheets modified glassy
carbon electrode. In: *J Mater Res Technol* 9 (2020), Nr.
4, S. 9422–9433

Charakterisierung kommerzieller Gassensoren zur Detektion von Verderbsmarkern in Kuhmilch

Maximilian Köhne^{1,3}, Michael Henfling^{2,4}, Kristina Amtmann⁵, Andrea Büttner^{1,5}, Gina Zeh¹, Sabine Trupp^{2,4}, Tilman Sauerwald^{1,3}

¹Fraunhofer IVV Freising, ²Fraunhofer EMFT München, ³Universität des Saarlands, Saarbrücken, ⁴Universität der Bundeswehr München, ⁵Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Lehrstuhl für Aroma- und Geruchsforschung

Einleitung

Frische Kuhmilch ist als Rohprodukt besonders anfällig für Verderbsprozesse, welche die Qualität beeinträchtigen. Diese Beeinträchtigungen können durch die Entstehung von Fehlparmen aufgrund chemischer Zersetzung, beispielsweise durch Lichteinfluss oder Wärme erfolgen, oder durch einen mikrobiellen Verderb hervorgerufen werden [1]. Durch eine frühzeitige Detektion kann dem entgegengewirkt und die Lebensmittelsicherheit und -qualität gewährleistet werden. Während des Verderbsprozesses bilden sich charakteristische Gerüche, bestehend aus einer Vielzahl volatiler organischer Komponenten (engl. *volatile organic compounds*, VOCs), die eine Qualitätsbeeinträchtigung signalisieren [2, 3]. Eine Detektion dieser Verderbsmarker kann daher zum Erkennen von Qualitätsänderungen beitragen. Eines der gängigsten Analyseverfahren ist hierbei zum Beispiel die Analytik der mikrobiellen Probenbelastung. Auch kann eine laborgestützte detektorgekoppelte Gaschromatographie beispielsweise zur Kontrolle eingesetzt werden und eignet sich zur Verderbsmarker-Identifikation. Sie ist jedoch mit einem hohen Geräteaufwand verbunden. Generell sind diese Methoden daher in aller Regel entweder nicht spezifisch zur Aufklärung von Fehlparmen geeignet, oder aber ressourcen-, zeit- und personalintensiv. Sie eignen sich daher nur für stichprobenartige Kontrollen und sind meist standortgebunden. Eine kontinuierliche Untersuchung der Qualität bedarf daher eines dauerhaft messenden, kostengünstigen (im Vergleich zur konventionellen GC) und schnellen Sensorik- und Analysesystems.

In dieser Arbeit werden daher die ersten Schritte zur Entwicklung eines Messsystems von Verderbsmarkern, basierend auf Halbleitersensoren (MOS-Sensor; engl. *metal oxide semiconductor sensor*) gezeigt [4]. Zunächst wurde eine Laboranalyse zur Bestimmung der zu detektierenden Marker durchgeführt. Dazu wurden frische Rohmilchproben (Gut- und Schlechtproben) von umliegenden bayrischen Höfen bereitgestellt und anschließend durch das *Solvent Assisted Flavour Evaporation* (SAFE) Verfahren isoliert [5] und mittels GC-MS (Gaschromatographie-Massenspektrometrie) und

GC-O (Gaschromatographie-Olfaktometrie) auf spezifische Verderbsmarker analysiert. Auf Basis von Retentionsindizes zweier Gaschromatographiesäulen mit unterschiedlicher Polarität wurden einzelne, in der Milch gebildete VOCs durch die Aufnahme von Massenspektren identifiziert und mit den jeweiligen Geruchseindrücken korreliert. Basierend auf diesen vorläufigen eigenen Ergebnissen wurden 3-Methyl-1-butanol und, zunächst ergänzend aus der Literatur [6, 7], 1-Pentanol und 1-Hexanol als potentielle Fehlparmen und somit Verderbsmarker ausgewählt (siehe Tabelle 1).

Im nächsten Schritt wurden kommerziell verfügbare und handelsübliche MOS-Sensoren für die systemspezifische Entwicklung hinsichtlich ihrer Detektionseigenschaften gegenüber den genannten Verderbsmarkern charakterisiert. Hierfür wurden die VOC-Sensoren SGP 40 (Sensirion, Schweiz), ZMOD 4410 (Renesas, Japan) und der Multigas-Sensor BME 688 (Bosch, Deutschland) verwendet. Zur Charakterisierung wurden diese in eine speziell entwickelte Sensorkammer (siehe Abb. 1, links Seite) integriert und die verdampften Verderbsmarker in definierten Konzentrationen mit Hilfe einer Gasmischanlage (GMA) den Sensoren zugeführt. Die Charakteristika des Ansprechverhaltens der Sensoren können in einem darauffolgenden Schritt für die Entwicklung des kostengünstigen Analysesystems genutzt werden.

Tab. 1: Verderbsmarker, deren Geruchseindrücke nach Leibniz Database und FAU, sowie die an der GMA angebotenen Konzentrationen

Marker	Konzentration	Geruchseindruck	
		Leibniz Database [8]	Nach FAU
3-Methyl-1-butanol	50 ppb, 100 ppb, 200 ppb, 500 ppb	Malzig	Malzig, nach Lösungsmittel
1-Pentanol	50 ppb, 100 ppb, 200 ppb, 500 ppb	Fruchtig, ätherisch	Malzig, nach Mandel, nach Lösungsmittel
1-Hexanol	50 ppb, 100 ppb, 200 ppb, 500 ppb	Grasig, nach Marzipan	Nach grünem Apfel, grün, nach Mandel

Methoden und Materialien

Gaschromatographische Analytik

Chemikalien

Dichlormethan (DCM) und Natriumsulfat-Anhydrat wurden bei VWR International GmbH (Deutschland) erworben. Das DCM wurde direkt vor dem Gebrauch destilliert.

Materialien

Frische Rohmilchproben (Gut- und Schlechtmilchproben) wurden als Sammelproben über ein lokales Molkereiunternehmen von umliegende bayerischen Höfen bereitgestellt. Die Differenzierung nach Schlecht- und Gutmilchproben erfolgte durch das Unternehmen anhand interner Qualitätsparameter, u.a. mikrobiologische Kennzahlen und Geruchseindrücke. Die Schlechtmilchproben waren ausschließlich zufällige Befunde. Sowohl in der Molkerei als auch am Lehrstuhl für Aroma- und Geruchsforschung wurden die Rohmilchproben bis zur Analyse bei -20 °C gelagert.

Solvent Assisted Flavour Evaporation (SAFE)

Zur Extraktion der flüchtigen Verderbsmarker wurden die Rohmilchproben mit Dichlormethan im Verhältnis 1:1 für 30 Minuten gerührt. Die entstandene Emulsion wurde im Anschluss in einem SAFE System bei 50 °C und einem Druck von 10^{-4} mbar destilliert. Es erfolgte eine Trennung des Destillats in organische und wässrige Phase, wonach die organische Phase über Natriumsulfat-Anhydrat getrocknet wurde. Eine Aufkonzentrierung wurde mit Vigreux-Destillation und einer Mikrodestillation auf 100 µl durchgeführt [5].

Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion/-Olfaktometrie (GC-FID/-O)

Die GC-FID/-O-Messungen von 2 µl Probenextrakt erfolgten mittels verschiedener Trace GC Ultra Systeme (Thermo-Fisher Scientific GmbH, Deutschland), welche entweder mit einer DB-FFAP Kapillarsäule (30 m x 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm, Agilent Technologies, USA) oder einer DB-5 Kapillarsäule (30 m x 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm, Agilent Technologies, USA) ausgestattet waren. Ein 1:1-Split am Ende der Säule lässt eine parallele Detektion mittels Flammenionisationsdetektor und Olfaktometrie zu. Folgende Temperaturprogramme wurden zur Analyse verwendet: Bei Messungen mithilfe der DB-FFAP-Säule wurde die Anfangstemperatur von 40 °C für 2 Minuten gehalten. Anschließend wurde die Temperatur um 10 °C/min bis zur Endtemperatur von 240 °C erhöht, welche für 5 Minuten gehalten wurde. Bei Messungen mithilfe der DB-5-Säule wurde die Probe bei 35 °C injiziert.

Nach 5 Minuten wurde die Temperatur mit 6 °C/min auf 100 °C, anschließend mit 10 °C/min auf 300 °C erhöht. Diese wurde für 10 Minuten gehalten. Der Fluss des Heliumträgergases betrug in beiden Fällen konstant 2,5 ml/min.

Hochauflösende Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Zur Identifizierung der das Milcharoma prägenden Aromastoffe in Gutmilch als auch der Verderbsmarker von Schlechtmilch wurden ein MSD Quadrupol System (GC 7890 A gekoppelt mit einem MS5970 C MSD, beide: Agilent Technologies, USA), ausgestattet mit einem MPS 2 Autosampler und einem Kaltaufgabesystem (CIS) 4 (beide von Gerstel GmbH & Co. KG, Deutschland), sowie Xcalibur Data System (Version 1.4, Thermo Electron Corporation/Thermo Scientific) als Datenauswertesoftware verwendet. Für die chromatographische Auftrennung wurde eine DB-FFAP Kapillarsäule (30 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm, Agilent Technologies, USA), oder eine DB-5 (30 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm, Agilent Technologies, USA) verwendet. Die Starttemperatur betrug bei Messungen an der DB-FFAP-Säule 40 °C und wurde für 2 Minuten gehalten. Anschließend wurde der GC-Ofen mit einer Rampe von 8 °C/min auf 240 °C erhitzt und für 10 Minuten gehalten. Bei Verwendung der DB-5-Säule wurde das Ofenprogramm bei 35 °C gestartet und für 5 Minuten gehalten. Der Ofen wurde zuerst auf 200 °C mit 6 °C/min, danach auf 300 °C mit 10 °C/min erhitzt. Die Endtemperatur wurde für 10 Minuten gehalten. Injektionsvolumen war bei beiden Varianten 1 µl und der Gasfluss betrug 1 ml/min.

Charakterisierung der Gassensoren

Sensoren

Zur Entwicklung eines mobilen Analysensystems wurden kommerzielle Gassensoren bezüglich ihres Ansprechverhaltens auf die Verderbsmarker charakterisiert. In dieser Arbeit werden die Ergebnisse des VOC-Sensors SGP 40 (Sensirion, Schweiz) mit vier verschiedenen Sensorschichten (Schicht 0 - 3) präsentiert. Zusätzlich wurden zwei weitere Sensoren ZMOD 4510 (Renesas, Japan) und BME 688 (Bosch, Deutschland) vermessen. Der ZMOD 4510 wurde ebenfalls zum Erfassen von VOC Signalen eingesetzt. Mit dem BME 688 wurden während der Messung Temperatur, Luftfeuchte und Druck aufgenommen, um die Stabilität dieser Parameter im Messverlauf zu überwachen. Alle drei Sensoren wurden auf eigenen Sensorplatinen integriert und in einer dafür konstruierten Sensorkammer (Abb. 1) vermessen. Die Sensorsteuerung befindet sich auf einer weiteren Platine, welche per USB mit einem Computer (Datenaufzeichnung) verbunden wurde.

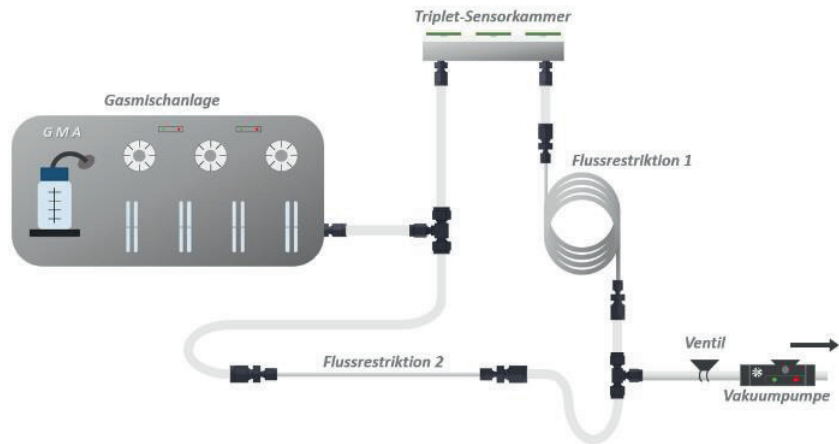
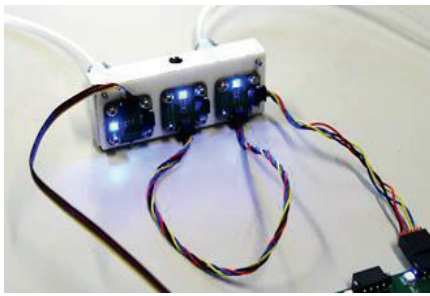


Abb. 1: (Links) Sensorkammer mit eingebauten Sensoren. (Rechts) Skizze gesamter Testaufbau mit Gasmischanlage, Sensorkammer und Restriktionsleitungen.

Sensorkammer und Sensorsteuerung basieren auf Arbeiten von Baur et al. [9]. Der SGP 40 und der ZMOD 4510 wurden zur Steigerung der Empfindlichkeit der Sensoren mit einer in [10] entwickelte Temperaturmodulation betrieben. Dazu wurde für den SGP 40 ein Hochtemperaturplateau von 400 °C (für je 15 Sekunden) abwechselnd mit Niedrigtemperaturplateaus von 150 °C, 200 °C, 250 °C und 300 °C (für je 21 Sekunden) mit einer Gesamtzykluslänge von 144 Sekunden eingestellt, für den ZMOD 4510 wurde ein Hochtemperaturplateau von 300 °C (zu je 15 Sekunden) abwechselnd mit Niedrigtemperaturplateaus von 175 °C, 200 °C, 225 °C und 250 °C (für je 21 Sekunden) eingestellt. Zur Auswertung der so vom SGP 40 und ZMOD 4510 aufgenommenen Daten wurde die MatLab-basierte *open-access* Analytiksoftware DAV3E (Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Messtechnik, Deutschland) genutzt [11].

Charakterisierungssystem

Die Sensorkammer wurde aus Edelstahl gefertigt und besitzt einen gasdurchströmten Kanal mit einem Querschnitt von 1 x 1 mm, in dem die drei Sensoren in Reihe montiert wurden. Damit die Sensorkammer ein möglichst kleines Totvolumen besitzt, wurden die Sensoren in Aussparungen von je 4 x 4 x 1,2 mm platziert. Die Abdichtung erfolgte über eine 3 mm dicke Polytetrafluorethylen- (PTFE) Platte, auf der die Platinen mit einem entsprechenden Anpressdruck aufgeschraubt wurden. Als Gasleitungen wurden handelsübliche 1/8" PTFE-Schläuche verwendet, die über Rohrverschraubungen (Swagelok, USA) aus Edelstahl an die Sensorkammer angeschlossen wurden.

Die Verderbsmarker wurden als flüssige Reinstsubstanzen mit dem Kalibriergasgenerator HovaCAL®

7836-VOC (IAS GmbH, Deutschland) dem Trägergas aus synthetischer Luft durch Verdampfung von präzisen Mengen hinzugefügt. Die entsprechenden Konzentrationen im ppb Bereich wurden durch zusätzliche Verdünnungsstufen mit synthetischer Luft erzeugt. Die Feuchte des Testgases wurde auf 50 % r.F. bei einer Gastemperatur von 23,5 °C eingestellt. Ebenso wurde der Absolutdruck in der Sensorkammer mit Hilfe einer Vakuumpumpe hinter den Restriktionen auf 1013 mbar eingestellt (siehe Abbildung 1, rechte Seite). Um den Gesamtgasfluss des Gasmischers von 1500 Nml/min auf 200 Nml/min durch die Messkammer zu reduzieren, wurden entsprechende Flussrestriktionen, wie in Abbildung 1 zu sehen, in den Aufbau integriert. Zur Flussrestriktion wurden zwei 1/16" Edelstahlrohre mit unterschiedlichen Längen verwendet.

Ergebnisse

Identifizierung von Aromastoffen mittels GC-MS und GC-O

Eine erste Charakterisierung von Aromastoffen, die den Fehlgeruch definieren, konnte durch Messungen mittels GC-MS und GC-O durchgeführt werden. Die Identifizierung erfolgte mittels Geruchseindruck, Retentionsindex nach van der Dool und Kratz [12] auf den zwei verschiedenen Kapillarsäulen, sowie via Massenspektren im Vergleich mit Referenzsubstanzen. Hierbei konnte 3-Methylbutanol in verdorbener Milch identifiziert werden (RI(DB-FFAP): 1198, RI(DB-5); 741).

Abb. 2 zeigt Ausschnitte zweier Chromatogramme, einer Gutmilch (schwarze Linie) und einer bereits verdorbenen Milch (blaue Linie). Wie deutlich zu erkennen zeigt sich die Bildung eines Peaks bei der Retentionszeit 5,62 min im Fall der Schlechtmilchprobe gegenüber der Gutmilchprobe. Dieser Peak entspricht dem 3-Methylbutanol, welches bei verdorbenen Milchproben in höheren Konzentrationen gebildet wird und daher einen der benannten Verderbsmarker darstellt. Die weiteren Verderbsmarker (1-Pentanol und 1-Hexanol) wurden ergänzend aus der Literatur [2, 3] als potentielle Fehlalarmen gewählt.

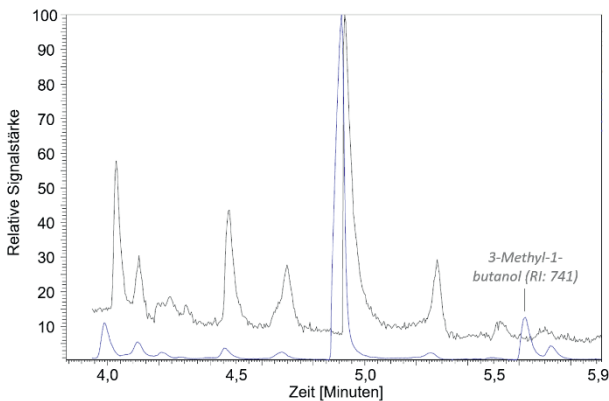


Abb. 2: Chromatogramm der Schlechtmilchmessung (blau) über Gutmilchmessung (schwarz).

Charakterisierung der Sensoren

Zur Auswertung der temperaturzyklischen Daten wurden quasistatische Signale durch Bildung einer Signalkurve auf einem Punkt im Zyklus der Temperaturmodulation erstellt. Dabei wurde beispielhaft die Kurve nach 105 Sekunden Zykluszeit gewählt. Im Zyklusverlauf kann der Verlauf zwischen Hoch- und Niedrigtemperaturphase verfolgt werden (s. Abb. 3).

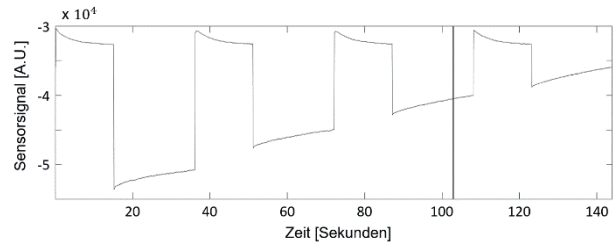


Abb. 3: Sensorantwort in einem Temperaturzyklus mit ausgewähltem Punkt (schwarzer Balken) bei 105 Sekunden.

Der SGP 40 zeigte für die verschiedenen Substanzen ein konzentrationsabhängiges Ansprechverhalten im ppb-Bereich, entsprechend der jeweiligen Sensorschicht (Abb. 4). Dargestellt sind die einzelnen Sensorschichten 0 – 3 mit den jeweils von der Gasmischanlage (GMA) dargereichten Konzentrationen (Balkendiagramme) und der entsprechenden Sensorantwort über der Zeit (Liniendiagramme). Dabei ist zu erkennen, dass unabhängig von der Sensorschicht 3-Methyl-1-butanol das geringste Ansprechverhalten der Sensorschichten hervorruft. Dem gegenüber zeigte 1-Hexanol allgemein das Signal mit der vergleichsweise stärksten Intensität und damit das deutlichste Ansprechverhalten. Im Vergleich zu 1-Pentanol zeigte sich, dass 1-Hexanol ein leicht stärkeres Signal aufwies. So ist für 1-Pentanol im 50 ppb Bereich kaum eine Signalantwort ersichtlich, bei 1-Hexanol hingegen kann ab der 50 ppb Stufe ein Ansprechverhalten beobachtet werden. Ab 100 ppb sind deutliche Sensorantworten für 1-Pentanol und 1-Hexanol zu beobachten. 3-Methyl-1-butanol zeigt dagegen erst bei einer Konzentration von 500 ppb eine eindeutige Sensorantwort. Zwischen den Schichten lässt sich eine Unterscheidung vor allem für das Signal von 3-Methyl-1-butanol feststellen.

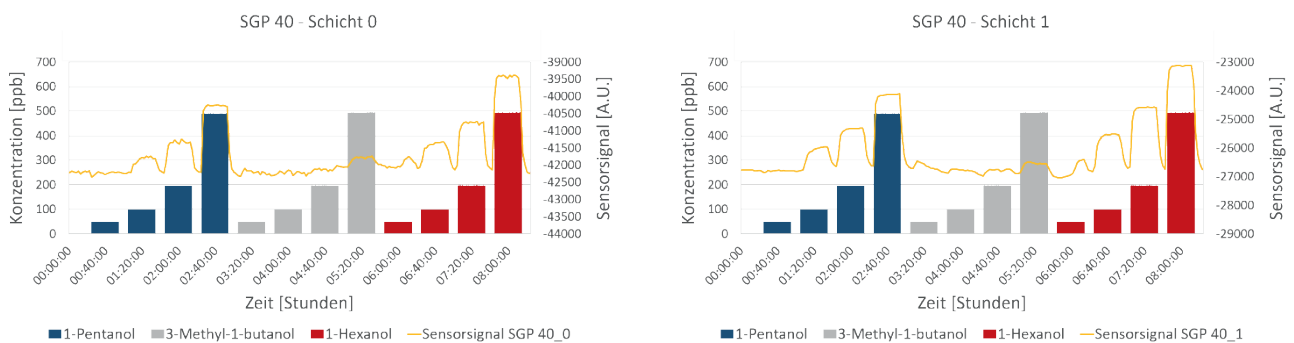


Abb. 4a: Sensorantworten im Quasistatischen Signal der unterschiedlichen Sensorschichten 0 und 1 des SGP 40 gegenüber 1-Pentanol (blau), 3-Methyl-1-butanol (grau) und 1-Hexanol (rot) in der Konzentrationen 50 ppb, 100 ppb, 200 ppb und 500 ppb.

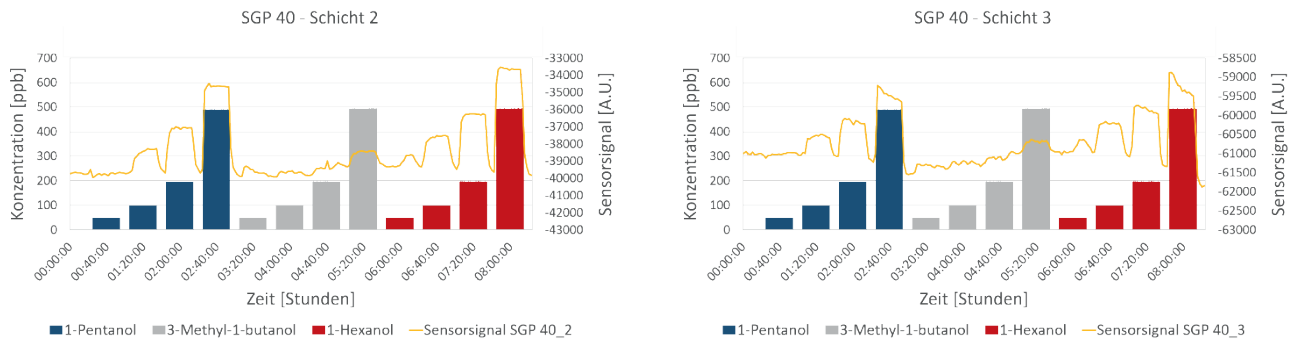


Abb. 4b: Sensorantworten im Quasistatischen Signal der unterschiedlichen Sensorschichten 2 und 3 des SGP 40 gegenüber 1-Pentanol (blau), 3-Methyl-1-butanol (grau) und 1-Hexanol (rot) in den Konzentrationen 50 ppb, 100 ppb, 200 ppb und 500 ppb.

Dabei zeigen Schicht 2 und Schicht 3 ein langsam ansteigendes Signal über die Konzentrationsstufen hinweg. Schicht 2 zeigt generell ein deutlicheres Signal im Verhältnis zu den anderen Schichten. Der verwendete ZMOD 4510 zeigte unter den gewählten Einstellungen keine eindeutige Reaktion und wurde daher nicht näher betrachtet.

Diskussion und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass der verwendete SGP 40 in der Lage ist, auf die ausgewählten Verderbsmarker im ppb Bereich zu reagieren. Für den hier verwendeten ZMOD 4510 konnten mit der eingestellten Temperaturmodulation keine eindeutigen Sensorsignale gemessen werden, weshalb er in diesen Ergebnissen zunächst nicht näher betrachtet wurde. Der BME 688 wurde zur Messung der Temperatur, des Drucks und der Feuchte des Testgases verwendet. Er zeigte einen konstanten Verlauf der eingestellten Parameter im Versuchszeitraum an.

Bei näherer Betrachtung der einzelnen sensitiven Schichten des SGP 40 konnte festgestellt werden, dass diese unterschiedlich auf die einzelnen Reinstoffe reagieren. Vor allem reagierte Schicht 2 deutlich empfindlicher auf die Verderbsmarker gegenüber den anderen Schichten. Dieses differenzielle Verhalten der Schichten kann nun dazu genutzt werden, Einzelsubstanzen zu diskriminieren bzw. komplexe Gasgemische durch maschinelles Lernen zu unterscheiden. Mit Blick auf die Komplexität der Geruchsprofile von frischer und verdorbener Rohmilch, bestehend aus einer Vielzahl an unterschiedlichen volatilen Substanzen, kann dies dazu verwendet werden, die einzelnen Qualitätsstadien der Milch zu unterscheiden. In einem nächsten Schritt werden weitere Verderbsmarker definiert und getestet. Ebenso sollen die Sensorantworten in Bezug auf reale Störgrößen und Querempfindlichkeiten überprüft werden. Dafür wird der jeweilige Verderbsmarker zusammen mit Störgrößen wie z.B.

Spuren von Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid als ubiquitär vorkommende Gase versetzt und gemessen. Zeigen sich auch hier eindeutige Ergebnisse, können die Sensoren an Real Milchproben getestet und entsprechende Modelle zur Detektion des Qualitätszustands entwickelt werden. Gegebenenfalls wird bei Signalüberlagerung dann eine einfache chromatographische Trenneinheit in Form eines kurzen *fused silica* Säulenstücks von wenigen Zentimetern Länge eingebaut werden.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsverbunds „SHIELD - Sichere heimische (Bio-)Lebensmittel durch sensorische Detektionsverfahren“ durchgeführt und durch die Bayerische Forschungsförderung gefördert.

Die Vorarbeiten zur Triplet-Sensorkammer wurden vom Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft, Landesentwicklung und Energie im Rahmen des Projektes „Campus der Sinne“ gefördert.

Vielen Dank außerdem für die freundliche Unterstützung des Lehrstuhls für Messtechnik an der Universität des Saarlandes, im Besonderen bei Johannes Amann, bei der Implementierung der Datenauswertung mit dem Programm DAV3E.

Interessenskonflikte

Die Autoren bestätigen hiermit, dass keinerlei Interessenskonflikte bei der Erstellung dieser Arbeit vorlagen.

Literatur

- [1] D. A. Forss, Mechanisms of formation of aroma compounds in milk and milk products, In: *Journal of Dairy Research* (1979), 46, No. 4, S. 691–706.

- [2] C. D. Azzara, L. B. Campbell, in *Developments in Food Science Off-Flavors in Foods and Beverages*, Vol. 28 (Eds: G. CHARALAMBOUS), Elsevier 1992.
- [3] A. Rashid, I. Javed, B. Rasco, S. Sablani, M. Ayaz, M. Ali, M. Abdullah, M. Imran, T. Gondal, M. Afzal, M. Atif, B. Salehi, C. Rodrigues, J. Sharifi-Rad, N. Martins, Measurement of Off-Flavoring Volatile Compounds and Microbial Load as a Probable Marker for Keeping Quality of Pasteurized Milk, In: *Applied Sciences* (2019), 9, No. 5, S. 959.
- [4] G. Zeh, M. Koehne, A. Grasskamp, H. Haug, S. Singh, T. Sauerwald, in *2022 IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)*, IEEE 2022.
- [5] W. Engel, W. Bahr, P. Schieberle, Solvent assisted flavour evaporation - a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices, In: *Eur Food Res Technol* (1999), 209, No. 3-4, S. 237–241.
- [6] B. Toso, G. Procida, B. Stefanon, Determination of volatile compounds in cows' milk using headspace GC-MS, In: *Journal of Dairy Research* (2002), 69, No. 4, S. 569–577.
- [7] G. Natrella, G. Gambacorta, M. Faccia, Volatile organic compounds throughout the manufacturing process of Mozzarella di Gioia del Colle PDO cheese, In: *Czech J. Food Sci.* (2020), 38, No. 4, S. 215–222.
- [8] Kreissl J, Mall V, Steinhaus P, Steinhaus M, Leibniz-LSB@TUM Odorant Database, Version 1.2., Leibniz Institute for Food Systems Biology at the Technical University of Munich: Freising, Germany. 2022, <https://www.leibniz-lsb.de/en/databases/leibniz-lsb-tum-odorant-database>.
- [9] T. Baur, C. Schultealbert, A. Schütze, T. Sauerwald, Device for the detection of short trace gas pulses, In: *tm - Technisches Messen* (2018), 85, No. 7-8, S. 496–503.
- [10] T. Baur, A. Schütze, T. Sauerwald, Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitersensoren, In: *tm - Technisches Messen* (2015), 82, No. 4, S. 187–195.
- [11] M. Bastuck, T. Baur, A. Schütze, DAV³E – a MATLAB toolbox for multivariate sensor data evaluation, In: *J. Sens. Syst.* (2018), 7, No. 2, S. 489–506.
- [12] H. van den Dool, P. D. Kratz, A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography, In: *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY RESEARCH*.

Optimization of an Inductive Sensor for Real-time Geometry Detection of Rotating Components in Agricultural Machinery

Christoph Lehmann¹ und Prof. Dr. Heyno Garbe¹

¹Leibniz Universität Hannover - Institute of Electrical Engineering and Measurement Technology, Germany
Kontakt: lehmann@geml.uni-hannover.de

Introduction

This paper presents a procedure for the optimization of a real-time capable inductive sensor (Fig. 1) for monitoring the geometry of a rotating component during operation in agricultural machinery. Monitoring the geometry of rotating components during operation is of great importance especially for the wear-loaded forage harvesters. The transmission of force at the points of engagement, the transport of the material and environmental influences result in wear of the components in the process and thus in a change in the geometry of these parts. In general, this wear leads to a reduction in the efficiency of the system or even to a standstill. For this reason, the plant components are maintained at regular intervals and replaced if necessary.

In most of the applications mentioned above, rotors made of magnetically conductive, ferromagnetic material are used which rotate at a high speed. An application-dependent number of teeth or blades are usually fitted over the circumference of the rotors to transmit power or transport the material. The efficiency of the plant is strongly influenced - among other things - by the distance between the tip and the root of the tooth. This distance should be as uniform as possible over the gear wheel width. The abrasion depends on many influencing factors such as the properties of the material or the distribution across the width of the system. In the applications investigated the material or coolant usually have a significantly lower permeability than the rotor under investigation. For this reason, inductive measurement offers the possibility of measuring geometric changes in the teeth almost independently of the flow velocity or the type of bulk material [3]. Even minimal changes in the tooth tip can significantly impair the effectiveness of the system. Therefore, the sensor should be as sensitive as possible to changes in the air gap. The previous sensor system can detect coarse geometric changes in the rotating components, but the signal changes are small, making the system susceptible to external interference and noise [4].

The geometric properties of the sensor system are to be optimized through simulation studies in a magnetic field calculation program based on the FEM method. For this optimization a large number of parameters have to be considered and the given space restrictions must be observed.

Optimization Procedure and Results

A. Problem Description and Procedure

The inductive sensor to be optimized for geometry detection consists of an odd number of permanent magnets that are installed across the width of the system. The number of

measuring points is adjusted depending on the width of the system to be monitored. The polarity of the permanent magnets is chosen alternately so that the magnetic circuits form particularly between the neighbouring poles. In order to reduce the magnetic flux losses and to be able to optimally introduce the field into the teeth, electrical steel sheets are used as flux conductors. The rotation of the teeth along the sensor unit changes the magnetic flux depending on the shape of the air gap. As a result of the change in the magnetic flux a voltage is induced in the measuring coils which are mounted on the permanent magnets. A signal evaluation of the induced voltage signals allows conclusions to be drawn about changes in the tooth geometry and thus enables monitoring during operation. Fig. 1 shows the basic schematic structure of the inductive sensor and clarifies the terms used below for the individual components.

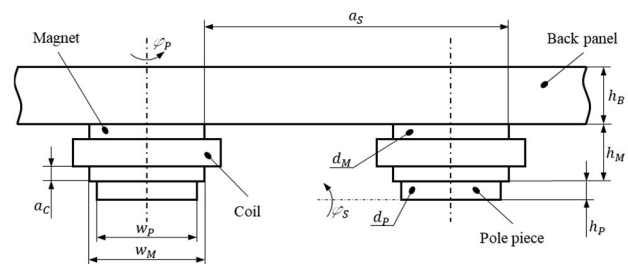


Fig. 1: Schematic representation of the inductive sensor with the component names and main dimensions used

Magnetic field simulations are used to optimize the sensor. Some of the basic conditions of the sensor system should be observed, such as the compliance with the given space restrictions for the application or the maintenance of the basic sensor concept. Therefore, the used materials and the measurement unit should not be changed. The geometric properties of the sensor components are used as optimization parameters. The procedure in this study can be divided into the following main steps: In the first step the target of the optimization study is defined and the changing influencing factors are selected. The limit values of the parameters are also defined on the basis of the installation space restrictions. In the second step the problem is modeled and parameterized in the magnetic field calculation program. Then - based on this model - a factor screening is carried out on the basis of a two-stage Plackett-Burman test plan [5][6]. In this step the number of influencing factors to be considered should be reduced to the most significant ones. Then the most closely linked parameters with the greatest effect are set in the main optimization. For this

purpose, a test plan is generated from the Latin Hypercube Sampling [7] and a regression model is created from the results. After having determined the most important influencing factors, the other influencing variables are selected on the basis of individual parameter optimizations. Finally, the results of the optimized sensor are compared with the original system.

B. Target and Optimization Parameters

For the optimization, a target function or a target value has to be defined which should be improved. Since the goal is to enhance the sensor with regard to the sensitivity to record the geometric changes of the teeth and thus the change in the air gap, the study simulates and evaluates two geometric conditions for each factor setting. The first simulated geometry is a non-worn tooth in an ideal condition after the adjustment of the conveyor edge. In the second case a slightly worn edge is used which should be reliably detected by the sensor. Depending on the type and extent of the geometric changes, the air gap between sensor and teeth varies and with it the induced voltage in the measuring coils. The average rectified value of the differential voltage of the two gear wheel states is used to evaluate the sensitivity of the sensor for the investigated geometric changes. This procedure allows all signal changes to be considered with the same weighting and filters out high-frequency noise components that can be expected due to the discretization in the FEM. The following target function is used for the optimization study:

$$|\bar{u}| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |u_{\text{ind, sharp}}(\vec{x}, i) - u_{\text{ind, worn}}(\vec{x}, i)| \quad (1)$$

The target variable $|\bar{u}|$ thus depends on the induced voltage signals u_{ind} of the two configurations. An increase in the target value indicates an improvement in the sensitivity of the sensor. n corresponds to a period of the tooth pass and \vec{x} describes the factor setting of the sensor selected in the pass. The optimization should be limited to the geometric properties of the sensor unit. The permanent magnet geometry significantly influences the magnetic energy available to the system. This is determined via the operating point of the system and depends - among other things - on the magnet width, depth and height of the square magnet used. The geometry of the so-called pole piece has been identified as another significant influencing variable. This mainly affects the flow conduction in the teeth of the gear wheel. Both the width and depth as well as the rotation of the component around the central axis of the permanent magnet are examined. The height of the back panel is also considered in the optimization. Other investigated influencing variables are the distance between the measuring points, referred to as the pole distance, the tilt of the overall sensor with the fixation on the surface line and the distance between the pole piece and the coil body in relation to the magnet height. This results in ten considered optimization parameters that have been examined.

C. Factor Screening

In this step the effects of the individual factors on the target value will be examined in order to find the important factors for the main optimization. This is necessary because a fully fledged, multi-stage test plan cannot be implemented with the large number of parameters and this would exceed the simulation capacities significantly. The interactions between the factors are also considered in the selection since some of these can be classified as significant due to the effects on the operating point of the magnet system. In this step, a two-stage Plackett-Burman design with 12 runs is used. The defined minimum and maximum factor settings are selected as levels. This partial factor plan enables a resolution level of III, which can be converted into a resolution of IV by a convolution of the test plan [8]. This results in 24 test runs for both gear wheel configurations to be examined. This procedure enables a statistically reliable evaluation of the main effects of the individual factors. Table 1 shows the results of the main effects of the target for the investigated influencing parameters. The step width of the individual factors are also listed in the table. The step width is the difference between the upper and the lower limit of a factor. A positive main effect thus indicates a system improvement in the direction of the upper limit.

Tab. 1: Main effects of examined factors and step width

Factor	Main Effect	Step Width
Magnet height h_M	-72.6 mV	20 mm
Magnet width w_M	185.4 mV	15 mm
Magnet depth d_M	172.6 mV	15 mm
Pole piece width w_P	-55.9 mV	30 mm
Pole piece depth d_P	44.7 mV	10 mm
Pole piece rotation f_P	-26.7 mV	15 °
Back panel height h_B	61.7 mV	15 mm
Pole distance a_S	45.5 mV	25 mm
Sensor tilt f_S	-6.9 mV	20 °
Coil position b_C ^a	-92.5	100 %

^a $b_C = a_C \cdot (h_M - h_C)^{-1} \cdot 100\%$ with h_C : coil height and a_C : distance between coil and pole piece

The main effects are calculated for factor i as follows:

$$E_{\text{Factor } i} = \frac{\sum_{k=1}^{12} |\bar{u}|_{\text{Factor } i \text{ upper limit}} - \sum_{k=1}^{12} |\bar{u}|_{\text{Factor } i \text{ lower limit}}}{24} \quad (2)$$

It can be concluded from the results that the magnet geometry parameters significantly influence the target value. High interactions are also expected among these factors, so that these should be analyzed in more detail in a multi-stage investigation. The factor of the coil position also shows a clear effect. This can be justified by stray fields on the back panel and this parameter can be set independently of the other influencing variables on the lower limit. Both the sensor tilt and the rotation of the pole pieces show a slightly negative main effect. In combination with the significantly higher manufacturing effort, these influencing factors are rejected in further investigation. Saturation is expected for

the back panel height from which no significant improvements are supposed to occur. The interactions with other factors can therefore be assessed as low and a one-factor optimization is classified as sufficient. Due to the higher main effect of the pole piece width, this parameter is examined in the main optimization and its depth is only determined on the basis of a single parameter study.

D. Main Optimization

In the main optimization the factors for the application should be set in best possible way. The findings from the factor screening are used to get the optimal setting with the least possible simulation effort. The goal of the multi-factor investigation in this step is to determine the magnet geometry and the pole piece width. A test plan is created using the Latin Hypercube Sampling with 100 runs. This method is based on the Monte Carlo Simulation and enables the evaluation of the parameters across the entire examination area [6]. This also considers the interactions between the parameters that are assessed as significant. All test runs are simulated with both gear wheel configurations and the target value is calculated. The other factors are set constantly. To find the optimal factor setting the Response Surface Method [9] is used and the optimization problem is modeled as follows:

$$y = \beta_0 + \beta_A x_A + \beta_B x_B + \beta_C x_C + \beta_D x_D + \beta_{AA} x_{AA}^2 + \beta_{BB} x_{BB}^2 + \beta_{CC} x_{CC}^2 + \beta_{DD} x_{DD}^2 + \beta_{AB} x_A x_B + \beta_{AC} x_A x_C + \beta_{AD} x_A x_D + \beta_{BC} x_B x_C + \beta_{BD} x_B x_D + \beta_{CD} x_C x_D + e \quad (3)$$

The target value y corresponds to the rectification value and the variables x_i correspond to the four influencing factors examined. The magnet width is described by index A, its height by B, its depth by C and the pole piece width by D. The variable e describes the error term of the regression analysis. The model of the problem is determined by means of a regression calculation. An adjusted coefficient of determination of $\bar{R}^2 = 0.996$ can be calculated for this modeling. This results in a good adaptation of the model function to

the support points from the simulation results. The model used is therefore suitable for further optimization of the sensor. The calculated regression parameters are shown in Table 2. In addition, a constant coefficient of the regression of $\beta_0 = 216.04$ mV was determined.

The optimal sensor configuration is determined with the help of an extreme point search with inequality constraints. These space restrictions due to constraints are necessary because the modeling is only valid for the problem up to the edges of the test plan. Using this method, the four examined parameters can be optimally defined for the application. An optimal factor setting is shown with an increase in the magnetic area and a decrease in the magnet height. The pole piece width has a significantly smaller influence on the target size and primarily shows a clear dependence on the magnet width. Possible installation space adaptations can be quickly incorporated in the sensor design by the created model.

Tab. 2: Model parameters of the model function to describe the test room for optimization

Model Parameters			
Constant Term [mV]	Linear Effects $\left[\frac{\text{mV}}{\text{mm}^2}\right]$	Square Effects $\left[\frac{\text{mV}}{\text{mm}^2}\right]$	Two-way Interactions $\left[\frac{\text{mV}}{\text{mm}^2}\right]$
$\beta_0 = 216.04$	$\beta_A = -30.06$	$\beta_{AA} = 0.38$	$\beta_{AB} = -0.29$
	$\beta_B = -1.31$	$\beta_{BB} = 0.32$	$\beta_{AC} = 2.89$
	$\beta_C = -19.79$	$\beta_{CC} = 0.07$	$\beta_{AD} = 0.26$
	$\beta_D = 9.98$	$\beta_{DD} = -0.31$	$\beta_{BC} = -0.23$
			$\beta_{BD} = -0.05$
			$\beta_{CD} = -0.11$

The other factors are then optimally set using the One-Factor-At-Time method. For each parameter, the value range is scanned over ten measuring points and determined using problem-appropriate modelling.

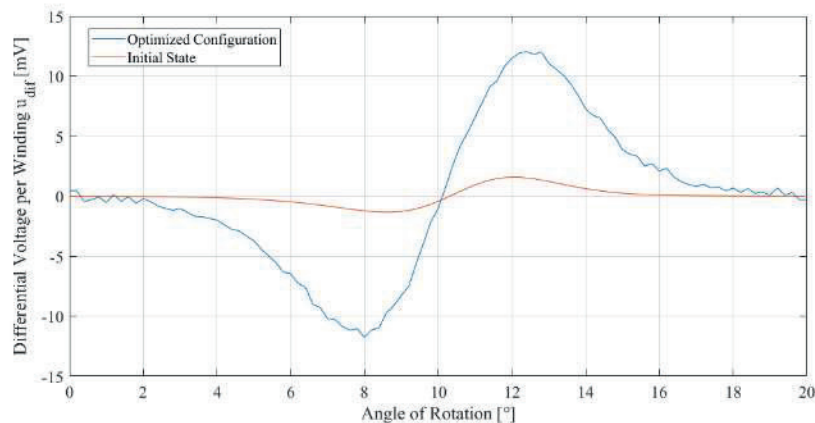


Fig. 2: Difference signal formed from the induced voltage signals of the two gear wheel configurations examined via the angle of rotation

E. Comparison with the Original System

After the main optimization the examined factors are optimally adjusted to the application. The difference signal calculated from the induced voltages for the gear wheel configurations used in this optimization is shown for the initial state and for the optimized sensor via the angle of rotation of the gear wheel in Fig. 2.

The diagram clearly shows the significant improvement in the sensitivity of the sensor upon changes in the air gap. The target size of the simulation study could be improved by a factor of 9. This increase in sensitivity enables an improvement in the monitoring of rotating components and enhances the interference immunity of the system. The clearly increased induced voltage signal can be adapted to the measuring electronics by modifying the number of coil turns.

E. Comparison with the Original System

To prove the improvement of the sensor on the basis of the field simulations, the simulation model was first validated using reference conditions on the test stand. A laser scanner serves as a reference, which is used for modelling in the simulation. After the successful validation of the basic model, the new sensor was built in the optimized dimensions. For the acquisition of the data, an evaluation electronics is used, which acquires the coil signals in parallel and in real time. The pre-amplification can be significantly reduced due to the significantly increased voltage changes and amplitudes. In the field tests, the output system on the one hand and the optimized system on the other were attached to the drum. This allowed a direct comparison to be made between the two sensors. In the field tests, the wear of the drum was tested to the limits, so that both a non-worn and a completely worn drum were recorded. This allows the analysis of the improvement over the entire measurement range. The gain-compensated improvements from the simulation studies could be proven and shown in the field measurements. In particular, in the areas of advanced wear where the sensitivity of the overall system is reduced due to the lower magnetic flux, changes in the teeth can now be reliably detected due to the adjustments in the sensor design. By reducing the necessary amplification of the individual coil signals, it was also possible to reduce the signal-to-noise ratio (SNR). Thus, the optimization based on electromagnetic field simulations could be proven in reality by means of field tests.

Conclusion

In this work three-dimensional magnetic field simulations were used to optimize an inductive sensor for real-time geometry of a rotating component during operation in agricultural machinery. The geometric dimensions of the sensor system were changed to improve the sensitivity of the sensor upon changes in the air gap between the inductive sensor and the ferromagnetic teeth. The most significant and most closely-linked factors were selected with the help of a

Plackett-Burman test plan and theoretical considerations about possible interactions between the influencing factors and were optimally adjusted to the application using the Response Surface Method. The test plan for recording the support points was created from a Latin Hypercube Sampling. Thanks to the optimization the sensitivity of the inductive sensor was improved by a factor of 9. The improvements of the sensor could be proven in real field tests on the agricultural machine. This enables a finer resolution of the geometry monitoring and improvements in the interference immunity of the sensor system. In addition, the model created can support the effects of an installation space adjustment. The prediction of wear is improved by the optimization, as conditions with greater wear can also be precisely recorded.

References

- [1] T. SCHNEIDER, J. PERWAS, B. KÜSTER, M. STONIS AND L. OVERMEYER, "Validation of an Inductive Sensor for Monitoring Marine Gearboxes", AST - Symposium on Automated Systems and Technologies, TEWISS Verlag, 2018.
- [2] X. CAO, X. ZHANG, Z. ZHOU, J. FEI, G. ZHANG AND W. JIANG, "Research on the Monitoring System of Belt Conveyor Based on Suspension Inspection Robot," 2018 IEEE International Conference on Real-time Computing and Robotics (RCAR), pp. 657-661, 2018, doi: 10.1109/RCAR.2018.8621649.
- [3] R. DEYNEKA, M. TYKHAN AND O. MARKINA, "Non-destructive testing of ferromagnetic materials using hand inductive sensor", In Materials Science and Engineering, vol. 1, pp. 32-41, 2019, doi: 10.5604/01.3001.0013.3392.
- [4] C. LEHMANN, M. ROGOWSKI, S. FISAHN, H. GARBE, "Simulation of the Temperature Influence of an Inductive Sensor for the Geometry Detection of Rotating Components", Sensor+Test 2020, doi: 10.5162/SMSI2020/P2.6.
- [5] R. L. PLACKETT AND J. P. BURMAN, "The Design of Optimum Multifactorial Experiments", In Biometrika 33 (4), pp. 305-325, 1946.
- [6] K. SIEBERTZ, T. HOCHKIRCHEN AND D. VAN BEBBER, "Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE)", Springer Vieweg, 2017.
- [7] R. A. VISCARRA ROSSEL, A. B. MCBRATNEY AND B. MINASNY, "Conditioned Latin Hypercube Sampling for Calibrating Soil Sensor Data to Soil Properties", 2010, doi: 10.1007/978-90-481-8859-8_9.

- [8] D. WIECZOREK, "Das ist gar kein Modell!", Gabler Verlag, pp. 167-187, 2010.
- [9] D. R. JONES, "A Taxonomy of Global Optimization Methods Based on Response Surfaces", In Journal of Global Optimization, vol. 21, pp. 345-383, 2001.

Das Elektrosponnen von halbleitenden Zinndioxidfasern für die Detektion von Wasserstoff

Anna Bungart, Peter Kaul

Institut für Sicherheitsforschung, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach, Deutschland

Kontakt: anna.bungart@h-brs.de, peter.kaul@h-brs.de

Einleitung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von dünnen keramischen Fasern als halbleitendes Sensormaterial zum Nachweis von Wasserstoff, möglichst bei Raumtemperatur. Die elektrische Leitfähigkeit halbleitender Metalloxide ändert sich durch die Einwirkung von oxidierenden und reduzierenden Gasen auf die Oberfläche des Metalloxids. Dieser Effekt kann zur Messung der Gaskonzentration genutzt werden. Die Reaktion von Zinn(IV)-oxid mit Wasserstoff basiert auf der Reduktion des Zinn(IV)-oxids zum Zinn, wobei die Elektronen des Zinn(IV)-oxids im metallischen Zinn verbleiben und dort im nicht gebundenen Zustand zu einer Leitfähigkeitserhöhung beitragen. Die Reaktion des Wasserstoffes kann sowohl mit den Sauerstoffatomen des Oxids als auch mit adsorbierten Sauerstoffatomen an der Oxidoberfläche stattfinden.[6] Da die Reaktionen an der Oberfläche des Oxids stattfinden, sollten Sensoren mit einer großen Oberfläche im Vergleich zu metalloxidischen Bulkmaterialien eine höhere Empfindlichkeit aufweisen. [3] Die Verwendung von Fasern anstelle von Dünn- oder Dickschichten führt dabei zu einer besseren Sensitivität gegenüber Gasen. [3] So konnten Cho et al zeigen, dass amorphe InGaZnO_4 -Nanofasern eine 3,7-fach höhere Sensitivität gegenüber Stickoxiden im Vergleich zu Dünnfilmen haben. [2] [3] Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass metalloxidische Fasern im Vergleich zu Dünn- und Dickschichten eine höhere Leitfähigkeit haben. [3]

Methoden und Materialien

Elektrosponnen

Für die Herstellung der Fasern wird das Elektrosponnenverfahren eingesetzt. Beim Elektrosponnen werden dünne Polymerfäden durch die Induzierung eines elektrischen Feldes zwischen zwei Elektroden über das Anlegen einer Hochspannung an den Elektroden, erzeugt. [10] Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau und das Prinzip des Elektrosponnens. Der Aufbau einer Elektrosponningapparatur besteht aus einer Kapillare, durch die die verwendete Lösung zur Spinnnadel geleitet wird, die gleichzeitig die erste Elektrode darstellt. Die gegenüberliegende Elektrode ist die Gegenelektrode an der die Fasern aufgefangen werden. Durch Integration eines Sensorsubstrates in die Gegenelektrode ist es möglich, den Spinnfaden direkt auf eine Interdigitalstruktur des Substrates zu applizieren. Abb. 2 zeigt den Aufbau der eingesetzten Gegenelektrode.

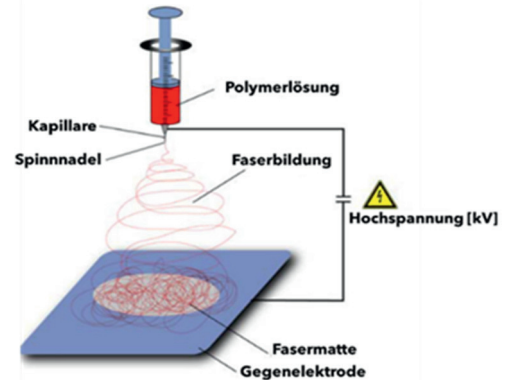


Abb. 1: Prinzipieller Aufbau und Funktionsprinzip des Elektrosponnens. Die Faserbildung findet zwischen den Elektroden durch das Anlegen der Hochspannung statt.[5]

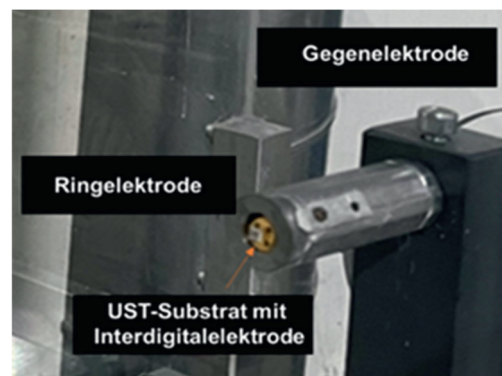


Abb. 2: Aufbau der eingesetzten Gegenelektrode mit Ringelektrode und integriertem Sensorsubstrat das die Interdigitalstruktur auf der Oberfläche enthält.

Um keramische Fasern herstellen zu können, wird eine Polymerlösung verwendet, in die Zinn (IV)-chlorid Pentahydrat gegeben wird. In der folgenden Auflistung sind die getesteten Spinnlösungen mit den zugehörigen Spinnparametern und den Umgebungsbedingungen gelistet.

1. Spinnlösung (1): 3,0315g. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 6,0261g 25%tiger Polyvinylacetat ($M_w=500.000\text{g/mol}$) Aceton Lösung. Eingesetzte Spinnparameter: $3\mu\text{L/min}$ als Flussrate, 6,8kV Spannung, 10cm Elektrodenabstand, 57% relative Luftfeuchte, 22°C Umgebungstemperatur.
2. Spinnlösung (2): 0,9522g Polyvinylacetat ($M_w=500.000\text{g/mol}$) und 1,7489g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 0,6792g Ethanol und 3,0353g Aceton. Eingesetzte Spinnparameter: $25\mu\text{L/min}$ als Flussrate, 8,6kV Spannung, 15cm Elektrodenabstand, 53% relative Luftfeuchte, $22,3^\circ\text{C}$ Umgebungstemperatur.

Sintern

Ziel des Sinterns ist es zum einen das Zinn (IV)-chlorid Pentahydrat zu Zinn (IV)-oxid umzusetzen und

zum anderen das Polymer und Lösemittelreste aus den Fasern zu entfernen. Das Sintern der Fasern erfolgt direkt auf dem Sensorsubstrat über das Anlegen verschiedener Spannungen an das Platinheizelement des Substrates (unbeschichtete Gassensoren der Firma UST, TO-39, mikrostrukturiertes Al_2O_3 Substrat mit Platinheizer und Platininterdigitalstruktur, Abmessung $2 \times 2,3 \text{ mm}^2$). Die verwendeten Platinelemente sind Pt_{10} Heizer. Die Temperatur des Heizelements ist mit einer von UST empirisch ermittelten Formel in Abhängigkeit von der Heizspannung bestimmbar. [15] Für das Sintern werden zwei Heizkurven eingesetzt.

1. Heizkurve (1): Aufheizen der Fasern mit einer Heizrate von $50^\circ\text{C}/\text{min}$ mit anschließendem Sintern bei 530°C an der Luft für 5 Stunden.
2. Heizkurve (2) Sintern der Fasern bei 600°C für 15 Minuten an der der Umgebungsluft.

Gasmischermessungen

Für die Bestimmung der Wasserstoffsensitivität der Fasern, wird ein Gasmessaufbau verwendet (Abb. 3). Der Gesamtfluss sowie die relative Luftfeuchte ($rH = 10\text{-}95\%$) wird über die Massflowcontroller (MFC) fünf und sechs eingestellt, der Gesamtfluss wird bei allen Messungen konstant auf 200 sccm gehalten. Im gezeigten Aufbau wird an MFC1 ein Testgas mit einer 100% Wasserstoffkonzentration angeschlossen (für die Ergebnisse, die hier gezeigt werden).

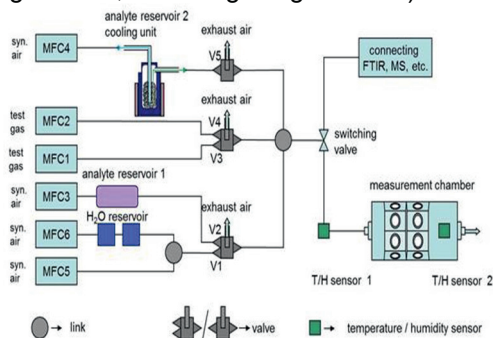


Abb. 3: Schematischer Aufbau des verwendeten Gasmessaufbaus mit 6 Massflowcontrollern.

Die Konzentration des Testgases in der Messkammer ergibt sich aus der Konzentration des angeschlossenen Testgases und dem Verhältnis aus dem eingestellten Fluss des Testgases und dem Gesamtfluss.

$$C_{\text{Testgas, Messkammer}} = \frac{C_{\text{Testgas, Flasche}} \cdot F_{\text{Testgas}}}{F_{\text{Ges}}}$$

Die Steuerung der Ventile und das Einstellen der Flüsse und Konzentrationen erfolgt über ein Labview Programm des Gasmessaufbaus.

Mikroskopie

Zur lichtmikroskopischen Vermessung der gesinterten Fasern werden zwei Digitalmikroskope von Keyence VHX 7000 mit maximal 2500-facher Vergrößerung verwendet. Um eine Aussage über die Morphologie der Fasern und deren Kontaktierung auf, an und zwischen den Elektroden der Interdigitalstruktur

machen zu können werden elektronenmikroskopische Aufnahmen mit einem FE-SEM ZEISS Ultra 55 erstellt. Die Aufnahmen der Fasern erfolgen direkt auf den Substraten. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls wird mit $15,00\text{kV}$ und 7kV eingestellt.

Ramanmikrospektroskopie

Zur Charakterisierung der Fasern wird ein Ramanmikroskop Bruker Senterra verwendet. Die Ramanpektren geben Auskunft über mögliche Verunreinigungen in den Fasern und können zur Bewertung der kristallinen Zusammensetzung herangezogen werden. Die eingesetzten Messparameter sind 20mW Laserstärke mit 532nm Laserwellenlänge. Die Integrationsdauer beträgt 10s pro Messpunkt, die Scanzahl ist mit 3 Scans pro Messpunkt ausgewählt. Der wellenlängendispersive Detektor wird auf Wellenzahlen im Bereich von 50cm^{-1} bis 1550cm^{-1} eingestellt.

Der Laserspot auf der Messstelle beträgt ca. $1\mu\text{m}$ im Durchmesser. Mit dem Ramanmikroskop können so Spektren punktweise auf der Faser aufgenommen werden. Der Laserstrahl wird durch das Objektiv auf die Probe eingekoppelt und das gestreute Licht durch das Objektiv zum Detektor geleitet. Die Auswahl der Messpunkte sowie die Auswertung der Spektren erfolgt über die Bruker-Software- „Opus“.

Ergebnisse

In den folgenden Kapiteln sind exemplarisch einige Ergebnisse der Arbeit gelistet, da alle Ergebnisse den Umfang dieses Beitrags überschreiten würden. Insgesamt konnten mit verschiedenen Spinn- und Sinterparametern 14 Sensoren erfolgreich hergestellt und untersucht werden.

Herstellung der Fasern

Abb. 4 zeigt exemplarisch mit Spinnlösung (1) und Heizkurve (2) erzeugte Fasern auf den Interdigitalelektroden des Sensorsubstrats bei 350x -facher Vergrößerung. Der Mittelwert der gemessenen Faserdurchmesser beträgt $2,3 \pm 0,6\mu\text{m}$. Durch Variation der Spinnlösung können Fasern mit mittleren Durchmessern zwischen $1,2\mu\text{m}$ und $4,0\mu\text{m}$. realisiert werden.

Abb. 5 zeigt die Fasern aus Abb. 4 bei 1000x -facher Vergrößerung. Die Fasern sind nach dem Sintern erhalten und mit den Elektroden verbunden. Aus den Aufnahmen ist gut zu erkennen, dass die Fasern nach dem Sintern gleichmäßig und durchgehend über die Finger der Interdigitalstruktur ausgerichtet sind. Abb. 6 zeigt die Fasern bei 800-facher Vergrößerung im Elektronenmikroskop. Zu sehen ist die Verbindung der Fasern zwischen, auf und an den Elektroden der Interdigitalstruktur. Die Fasern hängen als keramische Fasern zwischen den erhöhten Elektroden und haben keinen Kontakt mit dem Sensorsubstrat. Durch den Sinterprozess sind die Fasern an den Rändern der Elektroden festgesintert.

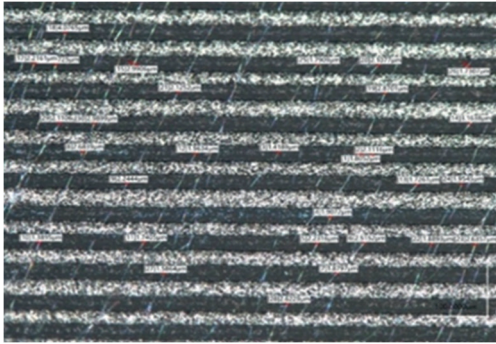


Abb. 4: Mit Spinnlösung (1) und Heizkurve (2) hergestellte Fasern (350-fach Vergrößert).

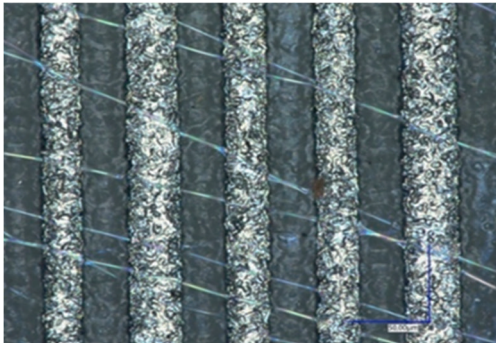


Abb. 5: Ausschnittvergrößerung von Abb. 4 bei 1000-facher Vergrößerung.

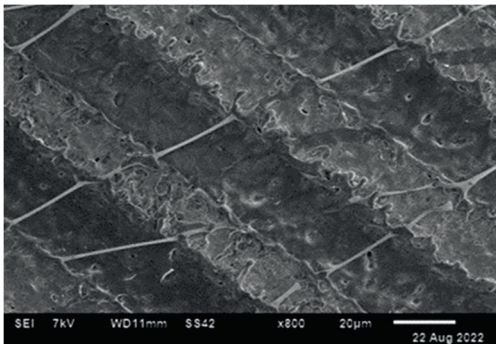


Abb. 6: Mit Spinnlösung (1) und Heizkurve (2) erzeugte Fasern bei 7kV und 800-facher Vergrößerung.

Abb. 7 zeigt die morphologische Struktur der mit Spinnlösung (1) und Heizkurve (2) erzeugten Fasern. Die Fasern zeigen eine glatte Oberfläche mit einzelnen Riffeln. Eine Ausprägung von einzelnen Körnern mit versinterten Korn-Korn-Übergängen konnte nicht beobachtet werden. Sensoren, die mit Spinnlösung (2) und Heizkurve (1) erzeugte Fasern enthalten, weisen deutlich kleinere Durchmesser von $0,73 \pm 0,16 \mu\text{m}$ auf. Die Fasern liegen nicht mehr geordnet über die Elektroden und sind untereinander vernetzt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Fasern teilweise eine eher flache Struktur haben. Die Fasern bleiben auch hier nach dem Sintern erhalten und hängen in der Luft zwischen den Fingern der Interdigitalstruktur.

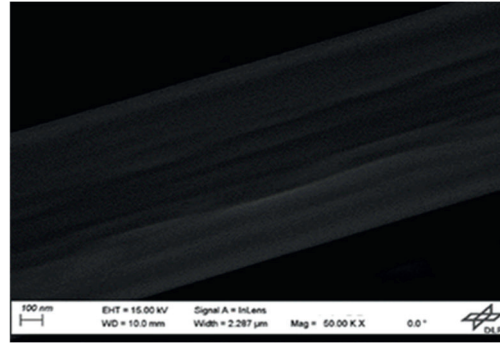


Abb. 7: Morphologie der mit Spinnlösung (1) und Heizkurve (2) erzeugten Fasern bei 50.000-facher Vergrößerung.

Sintern

Abb. 8 zeigt den zeitlichen Verlauf des Widerstands von Fasern, die mit Spinnlösung (2) hergestellt wurden, während dem Sintervorgang mit Heizkurve (1). Die ursprünglich nicht leitfähigen Fasern gehen ab einer Temperatur von etwa 340°C in den leitfähigen Zustand über. Der Abfall bis zur endgültigen Sintertertemperatur deutet darauf hin, dass sich das ursprüngliche Salz in das Oxid umwandelt und dass eine miteinander verbundene kristalline Struktur aus SnO_2 gebildet wird, die das typische halbleitende Verhalten über der Temperatur zeigt.

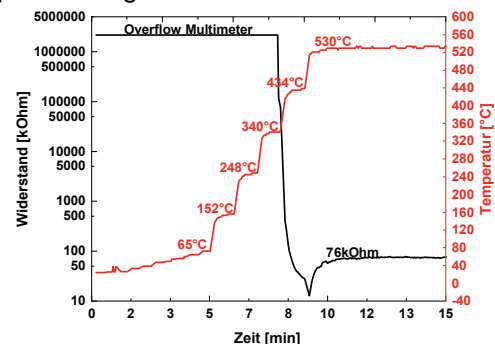


Abb. 8: Zeitlicher Widerstandsverlauf (schwarze Kurve) von mit Spinnlösung (2) hergestellten ursprünglich nicht leitfähigen Fasern während dem Sintern mit Heizkurve (1) mit eingezeichneter Temperatur/Zeitkurve (rot).

Gasmessungen

Abb. 9 zeigt einen Ausschnitt aus dem Widerstandsverlauf der mit Spinnlösung (2) und Heizkurve (1) gesinterten Fasern bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurve dient der Erstellung der Arrheniuskurve. Auffällig sind hier die bereits bei niedrigen Temperaturen vorhandenen kleinen Widerstandswerte (im Vergleich zu polykristallinen Dünn- oder Dickschichtsensoren), obwohl die Elektroden der Interdigitalstruktur nur mit wenigen Fasern belegt sind.

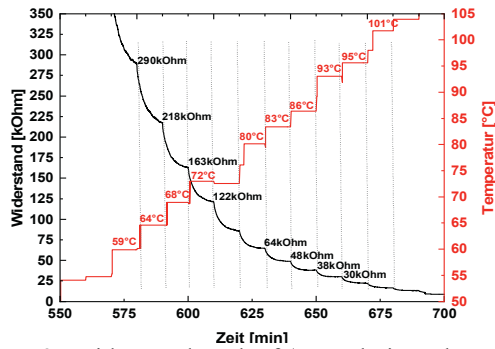


Abb. 9: Widerstandsverlauf (Ausschnitt, schwarze Kurve) von mit Spinnlösung (2) hergestellten und mit Heizkurve (1) gesinterten Fasern bei verschiedenen Temperaturen (rote Kurve).

Abb. 10 gibt die Arrheniuskurve der Widerstandstemperaturwerte aus Abb. 9 an. Die Aktivierungsenergie ergibt sich aus der Steigung der Kurve zu $E_A = 1,45\text{eV}$. Die Kurve wurde mit der linearen Fitfunktion mit Origin ermittelt.

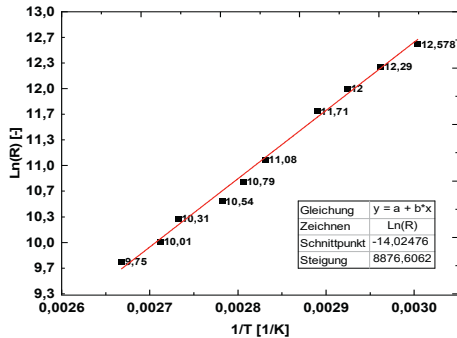


Abb. 10: Arrheniuskurve der in Abb. 9 gemessenen temperaturabhängigen Widerstandswerte.

Abb. 11 zeigt den zeitlichen Widerstandsverlauf von mit Spinnlösung (2) und Heizkurve (1) hergestellten Fasern bei steigenden Temperaturen und 20.000ppm Wasserstoffaufgabe.

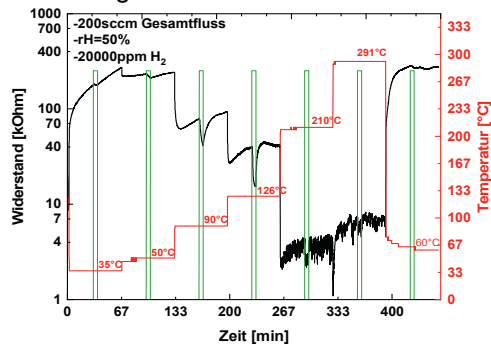


Abb. 11: Widerstandsverlauf (schwarze Kurve) der mit Spinnlösung (2) und Heizkurve (1) erzeugten Fasern bei 20.000ppm Wasserstoff über 5 Minuten (grüner Balken) bei 200sccm Gesamtfluss und $rH= 50\%$, bei verschiedenen Temperaturen (rote Kurve).

Solange der Widerstandswert der Fasern oberhalb von etwa $10\text{k}\Omega$ liegt, sind bei den verschiedenen Temperaturen deutlich Abnahmen der Widerstände bei Wasserstoffzugabe erkennbar. Unterhalb von Wi-

derstandswerten von $4\text{k}\Omega$ nimmt das Rauschen deutlich zu und es können die Änderungen nicht mehr sinnvoll gemessen werden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass erstens auch niedrige Wasserstoffkonzentrationen im Bereich von 10ppm bei höheren Temperaturen bei allen Sensoren gemessen werden können und zweitens deutliche Signale bei Wasserstoffzugabe erkannt werden, wenn die Widerstandswert oberhalb von $10\text{k}\Omega$ bleibt. Aus Platzgründen können die Ergebnisse hier aber nicht mehr dargestellt werden. Bei allen Messungen ist das starke Ansteigen des Widerstandes auffällig, wenn die Temperatur im letzten Schritt von ca. 290°C wieder auf nahe Zimmertemperatur gesenkt wird. Abb. 12 zeigt die Sensitivitätskurve für die Widerstandsänderung $(R-R_0)/R_0$ der Fasern bei 20.000ppm Wasserstoff an. Die Sensitivität steigt mit zunehmender Temperatur, durchläuft zwischen 125°C und 175°C ein Maximum und sinkt darauf wieder.

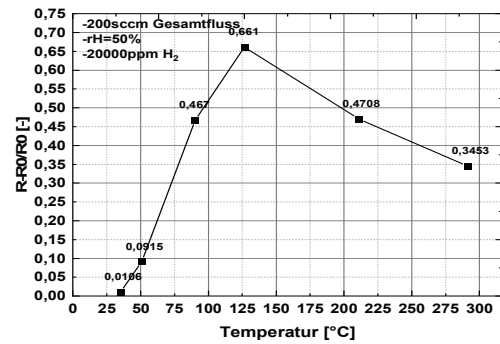


Abb. 12: Sensitivitätsverlauf der Fasern bei steigender Temperatur mit 20.000ppm Wasserstoff. Die Fasern wurden mit Spinnlösung (2) und Heizkurve (1) hergestellt.

Ramanspektroskopie

Die Ramanspektren wurden auf den Fasern an unterschiedlichen Stellen gemessen. Abb. 13 gibt die gemessenen Punkte in farbiger Darstellung mit nummerierten Messpunkten an, deren Spektren in Abb. 14 dargestellt sind.

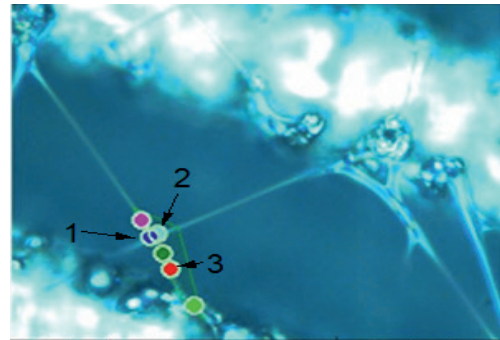


Abb. 13: Auf den Fasern gemessene Punkte. Die Spektren der nummerierten Messpunkte sind in Abb. 14 dargestellt. Die Spektren wurden mit Fasern aufgenommen, die aus Spinnlösung (2) bestehen und mit Heizkurve (1) gesintert wurden.

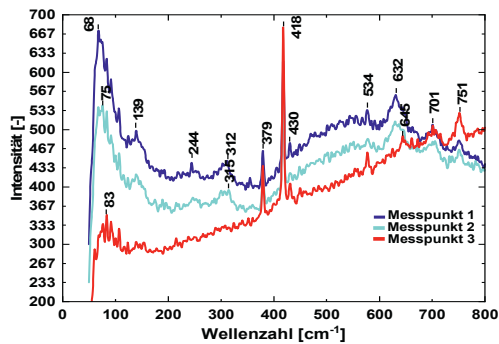


Abb. 14: Ramanspektren der nummerierten Messpunkte aus Abb. 13 mit eingetragenen Wellenzahlen der Peaks.

In Abb. 14 sind die wichtigsten Peaks markiert, die Diskussion der Ergebnisse erfolgt im nächsten Kapitel. Der wesentliche Unterschied der Spektren 1 und 2 zum Vergleich zu 3 ist das Vorhandensein des Peaks bei 632cm^{-1} , der immer an den Stellen erscheint, an denen zwei Fasern zusammengesintert sind und mehr Bulk-Material im Vergleich zur reinen Faser aufweisen. Verunreinigungen durch das verwendete Polymer oder das Salz konnten nicht gefunden werden.

Diskussion

Über die getesteten Spinnlösungen konnten Fasern erzeugt werden, die auch nach dem Sintern sowohl mit Heizkurve (1) als auch (2) erhalten geblieben sind. Die Spinnlösungen ergeben Fasern mit unterschiedlichen Durchmessern und Durchmesserverteilungen. Die mit Spinnlösung (2) gesponnenen Fasern ergeben mit den verwendeten Spinnparametern und der eingesetzten Heizkurve (1) deutlich kleinere Durchmesser mit höherem Vernetzungsgrad. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen sowohl die Kontaktierung als auch die Oberflächenmorphologie der Fasern. Die Fasern zeigen, anders als in anderen Arbeiten (Abb. 15) [18] [11], keine porösen Körner, sondern eine glatte Struktur mit vereinzelt Riffeln (Abb. 7).

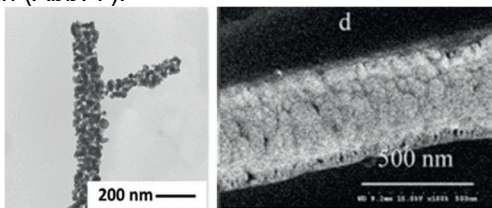


Abb. 15: TEM-Aufnahme von Zinndioxidfasern aus $6,8\%$ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $17,2\%$ PVP und $75,8\%$ DMF (links) und SEM-Aufnahme von Zinndioxidfasern aus Polyvinylalkohol (PVA) und $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Fasern zeigen eine poröse Struktur mit Korn-Korn Übergängen. [16] [18]

Die Art des verwendeten Polymers, Lösemittels sowie die Art der Vorläufersubstanz und eingesetzter Mengenanteil scheint einen Einfluss auf die Morphologie der Fasern zu haben. So zeigen die in dieser Arbeit hergestellten Fasern mit $33,4\%$ und $27,26\%$

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zu den Fasern aus der Literatur mit $6,8\%$ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $6,25\%$ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eine glatte Oberfläche mit Riffeln. Es liegen aufgrund der großen Menge des $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ möglicherweise auch sehr feine Körner vor, die bei gezeigter Vergrößerung und auch bei maximal möglicher Vergrößerung nicht sichtbar gemacht werden konnten. Die Riffeln in den Fasern (Abb. 7) resultieren dabei sehr wahrscheinlich aus dem Herstellungsprozess und/oder dem Sintervorgang. Die Ramanspektren (Abb. 14) zeigen in Abhängigkeit vom Messpunkt leichte Verschiebungen in den Peaks im Vergleich zu Literaturwerten, was auf das Vorhandensein unterschiedliche Kristallinitäten hindeutet. [13]. Der Peak mit der Wellenzahl 632cm^{-1} entspricht jedoch dem A_{1g} Modus von rutilen Zinndioxid. [4] Die Gittervibrationsmoden für rutilen Zinndioxid betragen nach der Gruppentheorie $\Gamma = 1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u$, wobei nur die $1B_{1g}$, $1E_g$, $1A_{1g}$, und $1B_{2g}$ Ramanaktive Moden sind. [4] Die Wellenzahlen der einzelnen Moden betragen 479cm^{-1} (E_g), 632cm^{-1} (A_{1g}) und 776cm^{-1} (B_{2g}) (experimentelle Werte). [13] Wenn alle drei Peaks im Spektrum vorliegen, dann weist dies auf eine rutil Kristallstruktur des Zinndioxids hin. [13] Vibrationsmoden bei 315cm^{-1} und 690cm^{-1} sind IR-aktive Zinndioxidmoden, die bei Zinndioxid Nanostäben aufgrund der geringen Größe aufgrund quantenmechanischer Effekte, sogenannter „Nanoeffekte“ Raman-aktiv werden können [13]. Die Spektren der Fasern (Abb. 14) zeigen Peaks bei 632cm^{-1} und 313cm^{-1} die dem Zinndioxid zugeordnet werden können. Die Peaks bei 417cm^{-1} können dem A_{1g} Modus von Aluminiumoxid und somit dem Material zwischen bzw. unter den ID-Fingern der Substrate zugeordnet werden. [7] An den Stellen, an denen sich die Fasern in Abb. 13 überschneiden werden die Aluminiumoxidpeaks schwächer, während die Peaks des Zinndioxids bei 632cm^{-1} und 313cm^{-1} stärker werden. Der Widerstandsverlauf der Fasern während dem Sintern weist zusätzlich darauf hin, dass in den Fasern eine Umwandlung ab circa 340°C des Salzes zum Oxid stattfindet (plötzliches Abfallen des Widerstands in Abb. 8). Die Fasern zeigen bei der Anwesenheit von 20.000ppm Wasserstoff bereits ab 50°C eine gut messbare Sensorantwort. Unter den gemessenen Bedingungen haben die Fasern bei 130°C ihre größte Sensitivität gegenüber Wasserstoff. Dieses Ergebnis lässt sich mit den Ergebnissen von Ab Kadir et al [1] vergleichen, die hohle Zinndioxidfasern aus Polyacrylnitril, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und DMF mit einem Sensitivitätsmaximum gegenüber Wasserstoff von 150°C hergestellt haben. Die Modelle für die Widerstandsabnahme bei Kontakt von Metalloxiden mit reduzierenden Gasen entspricht den bereits publizierten Ergebnissen [6] [17] [1] [17], so dass hier davon ausgegangen wird, dass der Sensormechanismus sich nicht unterscheiden wird. Die Bandlücke von tetragonalen rutilen elektrogesponnenen Zinndioxidfasern

wurde in der Literatur mit 3,59eV, die von tetragonal rutilen-amorphen im Bereich von 3,3-3,9eV bestimmt. [9] Die hier bestimmte Bandlücke beträgt dagegen nur 1,45eV, Phuoc, Hung et al. konnten für elektrogesponnene Zindioxidfasern mit 0,61eV ebenfalls eine kleinere Bandlücke bestimmen [12] und Meng et al. messen in ihren rutilen Zindioxidnanostäben mit 2,41eV einen ebenfalls kleineren Wert und erklären dies über die nanoskalige Morphologie der Fasern [13]. Die geringere Bandlücke erklärt auch die hohe Leitfähigkeit der Sensoren bereits bei Zimmertemperatur. Weiterführende Arbeiten werden sich mit Zugabe von Dotierstoffen wie Palladium [14], das Verwenden von Mischoxiden zur Verbesserung der Sensitivität und Selektivität gegenüber Wasserstoff sowie mit einer weiteren Analyse der Modifikation und Morphologie der Fasern beschäftigen. [8]

Literatur

- [1] Ab Kadir, R., Li, Z., Sadek, A. Z., Abdul Rani, R., Zoolfakar, A. S., Field, M. R., Ou, J. Z., Chrimes, A. F., and Kalantar-zadeh, K. 2014. *Electrospun Granular Hollow SnO₂ Nanofibers Hydrogen Gas Sensors Operating at Low Temperatures*. *J. Phys. Chem. C* 118, 6, 3129–3139.
- [2] Cho, N. G. and Kim, I.-D. 2011. *NO₂ gas sensing properties of amorphous InGaZnO₄ submicron-tubes prepared by polymeric fiber templating route*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 160, 1, 499–504.
- [3] Christoph Seitz, D. *Kupferoxid-Modellsysteme zur Untersuchung von perkolation-basierter H₂S-Detektion*. http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2018/13820/pdf/SeitzChristoph_2018_10_05.pdf. Accessed 13 October 2022.
- [4] Dharmaraj, N., Kim, C. H., Kim, K. W., Kim, H. Y., and Suh, E. K. 2006. *Spectral studies of SnO₂ nanofibres prepared by electrospinning method*. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* 64, 1, 136–140.
- [5] Dipl. Chem. Ulrike Wangerheim. 2011. *Untersuchung von physikalisch-chemischen Einflüssen auf die Morphologie elektrogesponnener Nanofasern und deren Anwendung*. *Dissertation*. <https://www.repo.uni-hannover.de/handle/123456789/7828>. Accessed 13 October 2022.
- [6] Elbel, T., Ed. 1996. *Mikrosensorik*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [7] K R NAGABHUSHANA, B N LAKSHMINA-RASAPPA* and FOURAN SINGH†. *Photoluminescence and Raman studies in swift heavy ion irradiated polycrystalline aluminum oxide*. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s12034-009-0076-y.pdf>. Accessed 25 October 2022.
- [8] Lee, J.-H., Kim, J.-H., Kim, J.-Y., Mirzaei, A., Kim, H. W., and Kim, S. S. 2019. *ppb-Level Selective Hydrogen Gas Detection of Pd-Functionalized In₂O₃-Loaded ZnO Nanofiber Gas Sensors*. *Sensors (Basel, Switzerland)* 19, 19.
- [9] Matysiak, W., Tański, T., Smok, W., and Polishchuk, O. 2020. *Synthesis of hybrid amorphous/crystalline SnO₂ 1D nanostructures: investigation of morphology, structure and optical properties*. *Scientific reports* 10, 1, 14802.
- [10] N. Laar, S. Köppl, E. Wintermantel. *Electrospinning*. https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-540-93936-8_19.pdf. Accessed 30 March 2022.
- [11] Park, J. Y., Asokan, K., Choi, S.-W., and Kim, S. S. 2011. *Growth kinetics of nanograins in SnO₂ fibers and size dependent sensing properties*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 152, 2, 254–260.
- [12] Phuoc, P. H., Hung, C. M., van Toan, N., van Duy, N., Hoa, N. D., and van Hieu, N. 2020. *One-step fabrication of SnO₂ porous nanofiber gas sensors for sub-ppm H₂S detection*. *Sensors and Actuators A: Physical* 303, 111722.
- [13] Sun, S., Meng, G., Zhang, G., Gao, T., Geng, B., Zhang, L., and Zuo, J. 2003. *Raman scattering study of rutile SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders*. *Chemical Physics Letters* 376, 1-2, 103–107.
- [14] Wang, Z., Li, Z., Jiang, T., Xu, X., and Wang, C. 2013. *Ultrasensitive hydrogen sensor based on Pd(0)-loaded SnO₂ electrospun nanofibers at room temperature*. *ACS applied materials & interfaces* 5, 6, 2013–2021.
- [15] www.ust.de. *MOX-Gassensoren Funktionsprinzip*. <https://www.umweltsensortechnik.de/gassensoren/mox-gassensor-funktionsprinzip.html>. Accessed 12 October 2022.
- [16] Xu, X., Sun, J., Zhang, H., Wang, Z., Dong, B., Jiang, T., Wang, W., Li, Z., and Wang, C. 2011. *Effects of Al doping on SnO₂ nanofibers in hydrogen sensor*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 160, 1, 858–863.
- [17] Zhang, H., Li, Z., Liu, L., Xu, X., Wang, Z., Wang, W., Zheng, W., Dong, B., and Wang, C. 2010. *Enhancement of hydrogen monitoring properties based on Pd–SnO₂ composite nanofibers*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 147, 1, 111–115.
- [18] Zhang, Y., Li, J., An, G., and He, X. 2010. *Highly porous SnO₂ fibers by electrospinning and oxygen plasma etching and its ethanol-sensing properties*. *Sensors and Actuators B: Chemical* 144, 1, 43–48.

Danksagung

Durch die Flutkatastrophe im Juli 2022 in Rheinbach standen leider wichtige Untersuchungsmethoden wie μ -XRD und FE-SEM nicht zur Verfügung. Unser Dank gilt dem DLR-WF und DLR-PI, die die REM-Aufnahmen unkompliziert ermöglicht haben.

Electronics for Continuously Measuring the Resonance Frequency and Attenuation of a Split-Ring Resonator

Martin Lippmann, Leonardo Hermeling, Moritz Hitzemann, Kirsten J. Dehning and Stefan Zimmermann

Leibniz University Hannover, Institute of Electrical Engineering and Measurement Technology, Department of Sensors and Measurement Technology, Appelstr. 9A, 30167 Hannover, Germany

Contact: lippmann@geml.uni-hannover.de

Introduction

Split-ring resonators (SRRs) are structures that originate from the field of metamaterials and can induce effects such as negative permittivities and permeabilities [1]. However, there is an increasing use in various fields of sensor and measurement technology [2–4], since SRRs allow highly sensitive detection of the electromagnetic properties of a sample at or near the split capacitor. SRRs are simple electrical resonant circuits consisting of a transmission line and a ring structure with a split. Fig. 1 shows a schematic of a SRR and an equivalent simple electrical equivalent circuit.

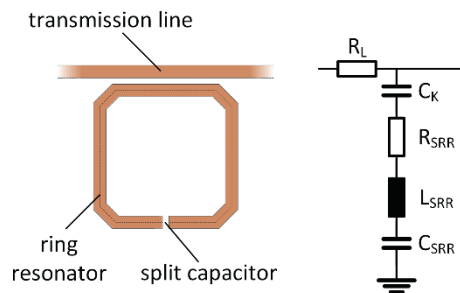


Fig 1: Schematic of a split-ring resonator (left) and a simple electrical equivalent circuit (right) with the line resistance R_L , the coupling capacitance C_K and the impedance of the ring consisting of R_{SRR} , L_{SRR} and C_{SRR} .

Assuming that the parasitic inductance and the capacitance to the ground of the transmission line are small compared to the capacitance to the ring, the transmission line can be approximated as an ideal ohmic resistor R_L , which is linked to the ring structure via the coupling capacitance C_K . The ring structure itself forms an RLC resonant circuit consisting of the inductance of the ring L_{SRR} , the ohmic resistance of the ring R_{SRR} , and the capacitance C_{SRR} . In this case, the capacitance C_{SRR} includes the capacitance of the split as well as the parasitic capacitances against the ground and the environment. Typically, SRRs are characterized via a transmission measurement, i.e., the amplitude ratio of received and transmitted wave.

Off resonance, most of the introduced power is transferred through the transmission line, while in resonance, power transmission is significantly diminished [5]. According to the electrical equivalent circuit from Fig 1, the resonance frequency of an SRR $f_{res,SRR}$ can be determined with the inductance L_{SRR} of the ring and the total capacitance $C_{ges} = \frac{C_K \cdot C_{SRR}}{C_K + C_{SRR}}$ as shown in Eq. 1.

$$f_{res,SRR} = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{L_{SRR} C_{ges}}} \quad (1)$$

Since the inductance mainly depends on the geometric dimensions of the ring and is thus almost constant, changes in the resonance frequency of the SRR are directly related to a change in the split capacitance. The split capacitance depends on the geometric dimensions and on the permittivity of the dielectric at the split capacitor C_{split} . Considering the damped SRR, changes in permittivity, but also dielectric losses, and conductivity of a sample at or near the split capacitor can be measured as a change in resonance frequency. Dielectric losses and conductivity can be also seen in the quality factor. Usually, the resonance frequency of SRRs used in sensor applications are in the triple-digit MHz range, however, the electronics must be able to accurately detect changes in the frequency in the lower Hz range [6].

Typically, the frequency response of oscillating systems, such as the SRR, is determined using a vector network analyzer. Based on the results of a sweep in excitation frequency, the resonance frequency and attenuation at resonance frequency can be determined. However, a frequency sweep with high frequency resolution to accurately determine the resonance frequency and attenuation at resonance frequency can take several seconds or even minutes. For this reason, besides costs, it is not practical to use a network analyzer for measuring rapidly changing sample properties at the split capacitance, i.e., as a detector in liquid chromatography (LC) [7,8]. In this case, the SRR may combine measurement of sample permittivity and conductivity in a single detector.

Since in LC the individual components of a liquid solution elute from the column at different times, a detector with response times of less than 1 s is required. The electronics presented in this work is designed to continuously measure the resonance frequency and attenuation at resonance frequency of a SRR within less than one second.

Concept

Continuous measurement of resonance frequency and attenuation at resonance frequency is based on the excitation of the SRR with three frequencies of equal amplitude in a single signal and individual analysis of the transmission of these three frequencies. The three frequencies consist of a center frequency and two sidebands symmetrically spaced around this center frequency. Fig. 2 shows the concept divided into signal generation, excitation of the SRR, and analysis of the received signal.

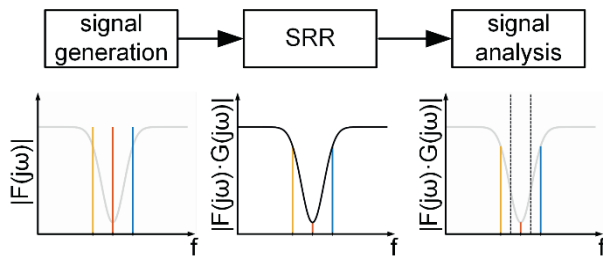


Fig 2: Concept for continuous measurement of the resonance frequency and attenuation at resonance frequency of a split-ring resonator (SRR) divided into three parts: signal generation, excitation of the SRR, and signal analysis. A signal consisting of three frequencies, a lower sideband frequency (yellow, S_{LSB}), a center frequency (red, S_{CN}), and an upper sideband frequency (blue, S_{USB}), is generated, then fed to the SRR, and the transmission of the three frequencies is analyzed individually.

By using two sidebands S_{LSB} and S_{USB} symmetrically around a center frequency, it is possible to determine the resonance frequency as well as attenuation at resonance frequency and to react to changes in resonance frequency over a wide frequency range. The amplitude response of an SRR $|G(j\omega)|$ according to the equivalent circuit shown in Fig. 1 is given in Eq. 2 with the damping ratio D

$$D = \frac{R_{SRR}}{2} \cdot \sqrt{\frac{C_{ges}}{L_{SRR}}}$$

the factor α

$$\alpha = \left(1 + \frac{R_L}{R_{SRR}}\right)$$

and the resonance circuit frequency ω_{res} .

$$|G(j\omega)| = \frac{\sqrt{\omega^4 + (4D - 2)\omega_{res}^2\omega^2 + \omega_{res}^4}}{\sqrt{\omega^4 + (4\alpha^2 D - 2)\omega_{res}^2\omega^2 + \omega_{res}^4}} \quad (2)$$

The amplitude response in Eq. 2 shows a symmetry in the logarithmic scale, which allows the use of the geometric mean to determine the resonance frequency. This symmetry in the logarithmic scale means that even if the center frequency is selected in a way that the amplitudes of the two sideband frequencies are equal, it differs slightly from the resonance frequency. However, in this case, the resonance frequency $f_{res,SRR}$ can be calculated from the center frequency f_{CN} and the frequency spacing BW of the two sidebands according to Eq. 3.

$$f_{res,SRR} = \sqrt{f_{CN}^2 - \frac{BW^2}{4}} \quad (3)$$

The attenuation at resonance frequency of the SRR can then be approximated from the attenuation of the center frequency. In particular, changes in the attenuation of a SRR can be determined with sufficient accuracy.

When the resonance frequency of an SRR changes, the center frequency can be tracked by controlling the error signal $e = |S_{USB}| - |S_{LSB}|$. Fig 3 shows the theoretically expected error function resulting from a sweep of the center frequency with the frequency spacing of the sidebands $BW = 10$ MHz for a simulated SRR according to Eq. 2 with $f_{res,SRR} = 500$ MHz, $D = 0,01$ and $\alpha = 2$.

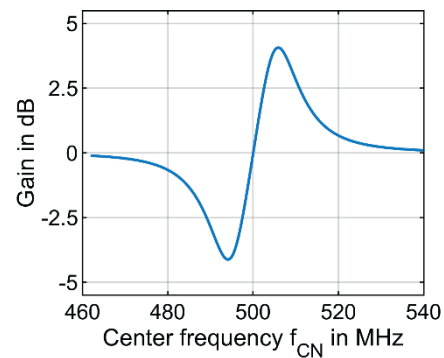


Fig 3: Simulated error function of a frequency sweep of the center frequency with a sideband frequency spacing $BW = 10$ MHz using a simulated split-ring resonator with $f_{res,SRR} = 500$ MHz, $D = 0.01$ and $\alpha = 2$.

The error function has a global minimum and a global maximum near the resonance frequency, which limits the frequency tracking to the range between the maximum and minimum. Due to the limited

linear range between the minimum and maximum, changes in resonance frequency between two successive measurements need to be smaller than the frequency spacing of the extremes from the actual resonance frequency. Besides the error function of the SRR, the maximum trackable change in resonance frequency also depends on the minimum measurement time t_{\min} of the electronics, which is determined by the time for signal generation, amplitude analysis and calculation of the new center frequency for the next cycle.

Materials and Methods

The hardware implementation of the concept described above consists of a digitally controlled signal generation with analog modulation of the initial signals and analog demodulation of the received signal, as well as a digital analysis of the three frequency components. For tracking of resonance frequency over a wide frequency range, a digital controller is implemented. Alternatively, it is possible, to take a fully digital approach using a fast Digital Analog Converter (DAC) combined with a Field Programmable Gate Array (FPGA), but this approach is much more complex to implement.

The generation of the test signal, consisting of the center frequency f_{CN} , the lower sideband frequency f_{LSB} and the upper sideband frequency f_{USB} starts with the generation of three low-frequency signals and one high-frequency carrier (HF). The low-frequency sideband signal S_{BB} is generated via direct digital synthesis (DDS), with an adjustable frequency spanning 0 – 9 MHz, low-pass filtered, and post-amplified with a variable-gain amplifier. This frequency defines the frequency spacing of the two sidebands from the center frequency f_{CN} in the frequency spectrum of the test signal. In addition, an offset signal S_{offset} with a frequency of 10.7 MHz is generated, which is obtained from a 42.8 MHz crystal oscillator whose frequency is divided by a factor of four via a concatenated ring counter consisting of 2 D-flip-flops. Thus, the signal is provided in an in-phase form $S_{\text{offset,I}}$ and quadrature form $S_{\text{offset,Q}}$ and each of the signals is band-pass filtered and variably amplified. The offset signal allows the use of a crystal filter in the 10 MHz range for signal analysis. The HF carrier frequency S_{HF} is generated by an adjustable PLL in a frequency range from 0.1 MHz to 1.8 GHz. This signal is also low-pass filtered and provided with adjustable amplification.

The frequency spectrum of the test signal is generated from the four initial signals via several modulation steps, as shown in Fig. 4. The modulation of the signals is a modified Weaver Method, but in contrast

to the original Weaver Method, the frequency components of the low-frequency offset signal are not suppressed, since these are required to generate the center frequency. The two amplitude modulations (AM) of S_{BB} with $S_{\text{offset,I}}$ and S_{BB} with $S_{\text{offset,Q}}$ generate the two low-frequency intermediate signals $S_{\text{NF,I}}$ and its Hilbert transform $S_{\text{NF,Q}}$. These intermediate signals are fed to the baseband inputs of an IQ modulator and shifted into the high-frequency range by mixing with the HF carrier signal S_{HF} . This modulation generates the test signal S_{test} with a center frequency $f_{\text{CN}} = f_{\text{HF}} + f_{\text{offset}}$ and the two sidebands $f_{\text{LSB}} = f_{\text{CN}} - \frac{f_{\text{BB}}}{2}$ and $f_{\text{USB}} = f_{\text{CN}} + \frac{f_{\text{BB}}}{2}$.

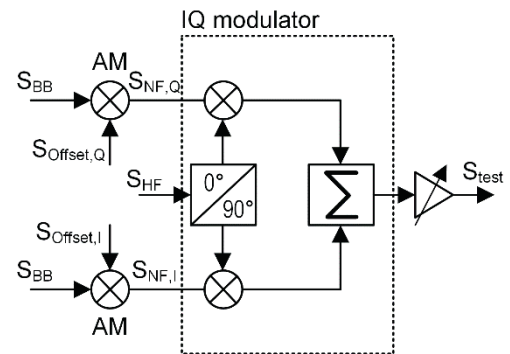


Fig 4: Block diagram for generating the test signal for excitation of a SRR. The test signal S_{test} is generated by two amplitude modulations (AM) of the low-frequency sideband signal S_{BB} with the in-phase offset signal $S_{\text{offset,I}}$ and the quadrature offset signal $S_{\text{offset,Q}}$ followed by IQ modulation of the intermediate signals $S_{\text{NF,I}}$ and $S_{\text{NF,Q}}$ with the HF carrier signal S_{HF} .

Fig. 5 shows the block diagram of the demodulator circuit used for the analysis of the received signal. In a first step, the received signal from the SRR S_{SRR} is mixed down with the HF signal S_{HF} and a band-pass filter at the output of the mixer suppresses the upper sideband generated during mixing. This approach allows the use of narrow-band crystal filters in the 10 MHz range independent of the resonance frequency of the SRR. The signal is then processed in parallel branches. A notch filter separates the sidebands from the center frequency, while in the other branch a band-pass filter extracts the center frequency. The intensity of the center signal is then analyzed directly with a detector (DET). In the parallel branch, the lower sideband is analyzed after another low-pass filter following the band-stop filter, while for the upper sideband, the spectrum has to be inverted and then low-pass filtered to separate it from the lower sideband before it can be analyzed.

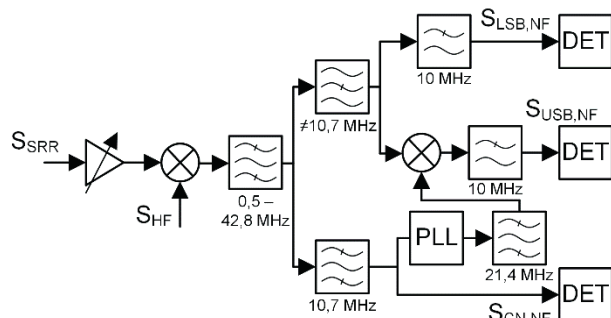


Fig 5: Block diagram of the demodulation of the received signal S_{SRR} . First, the signal is mixed down with the HF carrier S_{HF} and band-pass filtered. The sidebands and the center frequency are analyzed in parallel branches after a band-pass and a band-stop filter. The center frequency $S_{CN,NF}$ is then directly analyzed with a detector (DET). The lower sideband $S_{LSB,NF}$ is low-pass filtered before being fed to a detector. The spectrum of the upper sideband $S_{USB,NF}$ is inverted and low-pass filtered before being fed to a detector.

Signal generation, acquisition of the amplitudes of the received signal and tracking of the resonance frequency is controlled by an external microcontroller, which is connected via USB to a computer. The printed circuit board developed in this work is shown in Fig. 6.

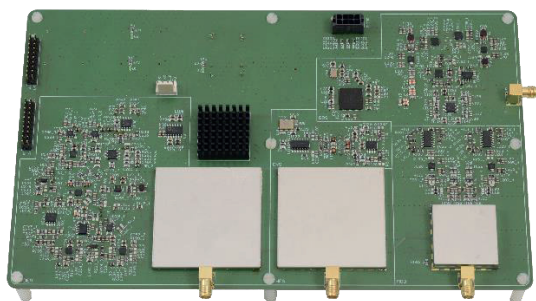


Fig 6: Photo of the electronics for the continuous measurement of the resonance frequency and attenuation of a SRR.

In all measurements, the electronics was tested in combination with an SRR consisting of a transmission line on PCB (FR4) and a stainless-steel capillary splitting structure forming the split-ring resonator (CaSRR) as used in Hitzemann et al. [6]. This CaSRR is specifically developed for liquid analysis in LC applications.

In a first measurement, the amplitude response of the CaSRR was determined when rinsed with pure water and acetonitrile with a sweep of the center frequency. For comparison, the same measurement

was subsequently performed using a commercial vector network analyzer (Rhode and Schwarz, ZNL6).

To investigate the tracking on changes in resonance frequency of the CaSRR, a sweep of the center frequency was recorded while the CaSRR was rinsed with pure water. The error signal was determined from the attenuation of the upper and lower sideband frequency. Finally, a solvent gradient of ultrapure water and acetonitrile generated with a Knauer high performance LC (HPLC) system was recorded. The HPLC consists of a solvent reservoir, a binary high-pressure pump P 6.1L with two 10 mL-heads, a degasser and a high-pressure mixing chamber, a 6-port-injection valve with 20 μ L sample loop, a HPLC-column in a column thermostat CT 2.1. The program started with pure water for 2 min, followed by a linear ramp of acetonitrile concentration from 0% to 100% during 2 min, hold for 2 min, and a linear ramp down from 100% to 0% acetonitrile during 2 min.

The chemicals acetonitrile (Sigma product: 1037252002) and ultrapure water (Sigma product: 1037282002) were purchased from Sigma-Aldrich, Germany, with a purity of > 99%.

Results and Discussion

Fig. 7 shows the results of comparative measurements of the resonance frequency of the CaSRR rinsed with pure water (top) and rinsed with acetonitrile (bottom). The data of the commercial network analyzer are shown in blue, and those from the electronics developed here are shown in orange. For the measurement with pure water, the difference in the measured resonance frequency is 2.976 MHz, and for the measurement of acetonitrile, the difference is 0.389 MHz. The difference in the measured attenuation at resonance frequency between the commercial ZNL6 and our electronics is 0.224 dB for pure water, while there is a larger difference of 4.06 dB for acetonitrile. A possible explanation for the discrepancies between these two detectors could be an insufficient suppression of the image frequency, which leads to additive interference in superheterodyne receivers such as those used for the demodulation.

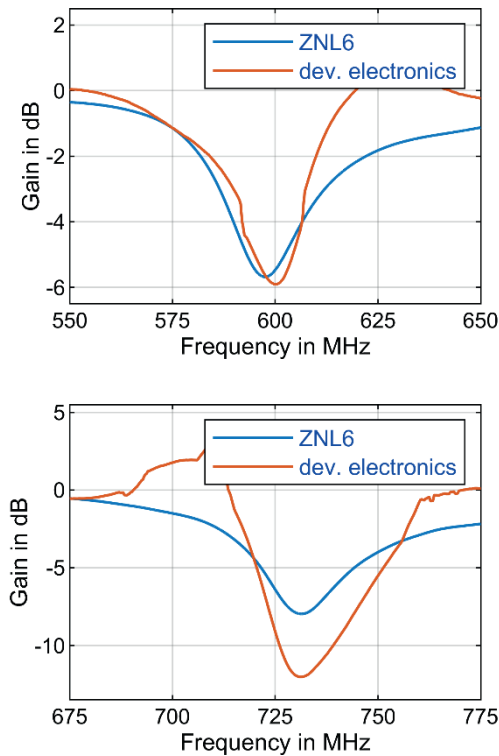


Fig 7: Comparison of the measured values obtained with the electronics shown in Fig 6 (orange) and a ZNL6 from Rohde and Schwarz (blue) for the capillary split-ring resonator rinsed with pure water (top) and with acetonitrile (bottom).

The error signal of the CaSRR rinsed with pure water is shown in Fig 8. Comparing this with the shape of the theoretically expected curve, as shown in Fig. 3, it can be seen that the error signal is not symmetrical around the resonance frequency. This is mainly due to the asymmetry of the frequency response of the CaSRR causing the asymmetry of the error signal. Nevertheless, the error signal has a linear range near the resonance frequency, allowing for tracking the resonance frequency with reasonable accuracy of 150 kHz.

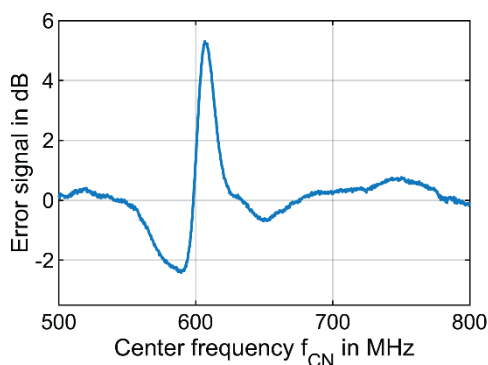


Fig 8: Error signal of the capillary split-ring resonator rinsed with pure water, measured with the electronics presented in Fig 6.

Finally, tracking of the resonance frequency of the CaSRR was tested with a solvent gradient of water and acetonitrile. The results shown in Fig. 9 clearly demonstrate that the control circuit allows the test signal to track the changes in resonance frequency over the entire range of about 130 MHz, thus responding to the change in electromagnetic properties of the liquid. These results confirm that the considerations on tracking the resonance frequency developed in theory could also be implemented in practice with the electronics presented in this work.

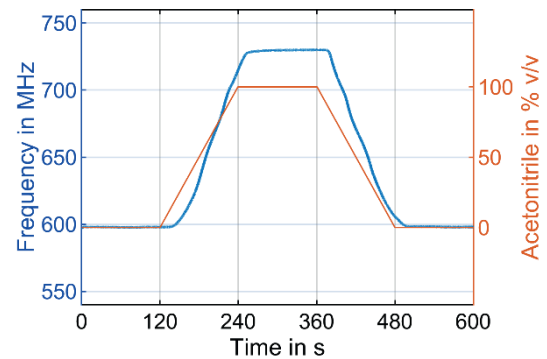


Fig 9: Measurement of a solvent gradient of water and acetonitrile with the electronics shown in Fig 6. The solvent gradient is shown in orange, and the resonance frequency is shown in blue.

Conclusion

In this paper, we present a new concept and the hardware implementation in electronics for continuous measurement of resonance frequency and attenuation at resonance frequency of SRRs. First measurements demonstrate feasibility. In particular, it is shown that the resonance frequency of a SRR can be tracked over a wide frequency range, which allows the use of SRRs as a detector in LC or HPLC. In future work, the remaining deviations between the measurements with our new electronics and a commercial network analyzer will be further investigated. Additionally, the mentioned CaSRR will be tested together with our new electronics as a HPLC detector.

References

- [1] Smith, Padilla, Vier, Nemat-Nasser, Schultz, Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity, *Physical Review Letters* 84, 4184–4187 (2000); doi: 10.1103/PhysRevLett.84.4184.
- [2] D. J. Rowe, S. al-Malki, A. A. Abduljabar, A. Porch, D. A. Barrow, C. J. Allender, Improved Split-Ring Resonator for Microfluidic Sensing, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 62, 689–699 (2014); doi: 10.1109/TMTT.2014.2299514.

- [3] T. Chretiennot, D. Dubuc, K. Grenier, A Microwave and Microfluidic Planar Resonator for Efficient and Accurate Complex Permittivity Characterization of Aqueous Solutions, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 61, 972–978 (2013); doi: 10.1109/TMTT.2012.2231877.
- [4] M. Schueler, C. Mandel, M. Puentes, R. Jakoby, Metamaterial Inspired Microwave Sensors, *IEEE Microwave Magazine* 13, 57–68 (2012); doi: 10.1109/MMM.2011.2181448.
- [5] T. Reinecke, J.-G. Walter, T. Kobelt, A. Ahrens, T. Scheper, S. Zimmermann, Design and evaluation of split-ring resonators for aptamer-based biosensors, *Journal of Sensors and Sensor Systems* 7, 101–111 (2018); doi: 10.5194/jsss-7-101-2018.
- [6] M. Hitzemann, K. J. Dehning, A. V. Gehl, E.-F. Sterr, S. Zimmermann, Fast Readout of Split-Ring Resonators Made Simple and Low-Cost for Application in HPLC, *Electronics* 11, 1139 (2022); doi: 10.3390/electronics11071139.
- [7] A. Gehl, S. Zimmermann, Ein neues Detektorkonzept für die Flüssigchromatographie basierend auf einem Split-Ring-Resonator / A new detector concept for liquid chromatography based on a split-ring resonator, *tm - Technisches Messen* 85, s33-s37 (2018); doi: 10.1515/teme-2018-0032.
- [8] K. J. Dehning, M. Hitzemann, E.-F. Sterr, S. Zimmermann, P8.9 - Split-Ring Resonator as Detector for Liquid Chromatography, *Dresdner Sensor-Symposium*, 285–289 (2021); doi: 10.5162/15dss2021/P8.9.

Qualification of a Gas Mixing Apparatus for Complex Trace Gas Mixtures

Dennis Arendes, Johannes Amann, Oliver Brieger, Christian Bur, Andreas Schütze

*Saarland University, Lab for Measurement Technology, Saarbrücken, Germany
Contact: d.arendes@lmt.uni-saarland.de*

Introduction

The detection of gases, especially Volatile Organic Compounds (VOCs), is important for many areas of daily life, such as Indoor Air Quality (IAQ) [1]. VOCs in particular can negatively affect cognitive performance or even cause health impairments in higher concentrations or long-term exposure [2]. However, the current gold standard to detect these VOCs, gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS), is not suitable for these everyday situations due to cost and real-time constraints. A cost-effective alternative for IAQ monitoring is offered by metal oxide semiconductor (MOS) gas sensors, which offer, however, very poor selectivity. Temperature cycled operation (TCO) [3] can be used to boost the sensitivity as well as increase the selectivity together with advanced signal processing, but requires a complex lab calibration [4]. For this calibration, a gas mixing apparatus (GMA) is used to provide the required gas mixtures. Due to the large number of VOCs found in indoor air, it is not possible to include all occurring VOCs in the calibration. In a previous work we could show that it is sufficient to use only a few representatives per substance group, due to the fact that the reaction of MOS sensors depend mostly on the functional group of the VOC [5]. This reduces the number of relevant target gases to 12 [6], but interfering gases (at least CO, H₂, RH) also have to be included in the calibration. Thus, a new GMA, Fig. 1, was designed and constructed for calibrating MOS gas sensors with a realistic setting for applications like IAQ [7]. In this study, qualification measurements of the GMA are carried out and discussed which are the basis for sensor calibration.

Modular design and functionality

The GMA is designed on a modular basis, Fig. 2. Desired gases are injected into the so-called measurement line with zero air as carrier gas provided by a zero air generator (GT Plus 30000 Ultra-Zero Air Generator, Labor + Service GmbH & Co. KG, Dettlingen, Germany). Zero air is dry and highly purified air with low concentrations of other trace gases. It is controlled by the carrier flow module with a mass flow controller (MFC). The total flow in the measurement line is kept constant during the measurement with typical values between 500 and 1000 ml/min. MFCs precisely control the flow given a sufficient pressure difference between inlet and outlet. The concentration



Figure 1 Picture of the assembled and ready-to-operate system from the operator's site

of added gases is given by the dilution factor defined by the ratio of the injection flow of the gas to the total flow. Humidity is set by a dedicated module (marked blue in Fig. 2) bubbling a flow of the zero air through water (HPLC grade) in a temperature controlled wash bottle (typically 20 °C). By this procedure the zero air is humidified to saturation vapor pressure (100 % relative humidity at the controlled temperature). To filter out large water particles and aerosols, a second wash bottle filled with analytical grade glass wool is used downstream. This prevents water droplets in the GMA which could corrupt the measurement due to an incorrect RH or even damage MFCs or sensors.

The desired gases are usually provided in gas cylinders. The test gas from these cylinders can be injected into the measurement line through different modules. The most basic is the so-called normal line (marked yellow in Fig. 2). It consists of only one MFC, the Injection MFC (typically max. 20 ml/min), which injects a flow of gas into the measurement line achieving a one stage dilution.

Another module is the predilution module (marked green in Fig. 2) featuring two dilution stages. The gas from the cylinder is diluted with zero air prior to injection into the measurement line by the Injection MFC. The MFC connected to the gas cylinder ("Gas MFC")

typically provides 20 ml/min, while the Dilution MFC provides zero air with up to 500 ml/min. This predilution is required for very small concentrations. Even gas cylinders with a purity class of e.g. 5.0 (purity of 99.999 %) include up to 10 ppm of impurities. To ensure that the target gas dominates over any impurities cylinder concentrations below 100 ppm have to be avoided. The predilution lines dilute not only the target gas, but also the impurities. Thus, the GMA can provide very low concentrations of a target gas down to 1 ppb without impurities becoming dominant.

For predilution modules, a distinction is made between two operation modes. Dilution mode with two stage dilution and No-Dilution mode with just one. If higher concentrations are required, predilution is not necessary, so No-Dilution is chosen. A fully equipped predilution module allows switching smoothly between the two modes offering a very large dynamic concentration range that can be set purely via MFC settings. With known gas cylinder concentrations and flow rates of each MFC, the correct set-points for a desired gas concentration at the outlet can be calculated automatically by a software.

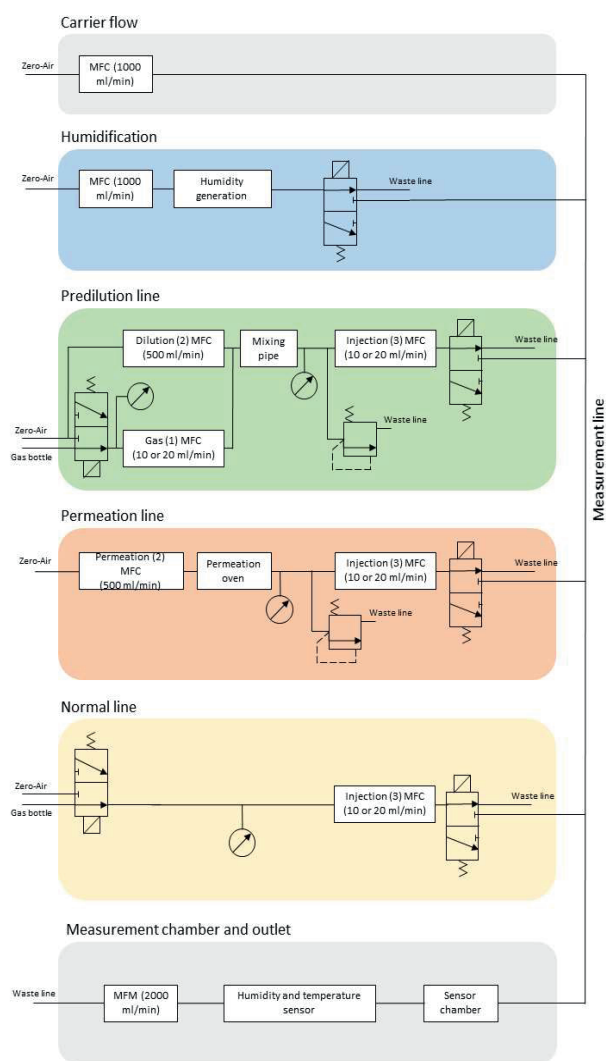


Figure 2 Overall schematic of the GMA based on [7]

Each MFC is identified by two numbers in addition to the letter M. The number before the M denotes the module in which the MFC is installed and the number after the M the position in the module. The Injection MFC always has number 3. Therefore, the Injection MFC in the fifth module of the GMA is called 5M3.

It is also possible to provide gases via permeation modules consisting of a so called Permeation MFCs (typically max. 500 ml/min), which control the flow through an oven kept precisely at a constant temperature. Based on the permeation rate of the gas and the tube used, a certain amount of the substance in the tube permeates into the zero air flow. To allow variable concentrations a pressure regulator and an Injection MFC are installed after the oven. Note that this module is not yet realized and is therefore not part of the measurements carried out in this study.

In addition to the MFCs, 3/2-way valves have been installed, with which the gas flow can be switched on and off selectively in order to provide additional functions, which are described in detail below. Finally, pressure sensors have been installed for self-monitoring of the system in the gas lines (downstream of the pressure regulator at the gas cylinder) and, for predilution modules, also the pressure in the modules themselves.

Basic functional investigation

At the beginning of the qualification of the system, basic checks were carried out. On the one hand, this includes the electrical side, which was carried out via an industry-typical commissioning. In addition to a classic visual inspection, the resistance of the protective conductor in the AC part of the electrical system and the shutdown devices were checked. On the other hand, the important fluidic side was also checked. Here, the control values of all components such as pressure regulators are adjusted and tested, as are the MFCs themselves.

The offset calibration of the MFCs is particularly important for the correct concentration setpoint. These were recalibrated on site for the first time when the system was assembled on 12 February 2021. The second recalibration took place as a check on 12.05.2022. The documented offsets before the second recalibration are shown in Table 1. The offset depends on the maximum flow rate of the MFCs. For reliable operation the manufacturer recommends a monthly recalibration in the data sheet [8].

Table 1 Measured offset values of the MFC before and after recalibration

MFC & max. flow in ml/min	Feedback before cal. in ml/min	Feedback after cal. in ml/min	Delta in ml/min
4M1 (20)	0.781	-0.001	0.780
10M2 (500)	2.735	-0.081	2.654
5M1 (10)	0.249	-0.001	0.248

If a common setting in dilution mode for module 4, chosen at random, is considered, a large difference in the set concentrations with and without offset errors can be observed. One example is shown in Table 2, where the first line describes the set state and the second line the real set values due to the offset error.

Table 2 Comparison of resulting concentration for settings with and without offset errors, calculated for a total flow of 500 ml/min and a gas cylinder concentration of 100 ppm

4M1 in ml/min	4M2 in ml/min	4M3 in ml/min	Concentration in ppb
2	25	18	266.67
1.219	25.881	18.024	177.82

It becomes apparent that recalibration should be carried out regularly on a monthly basis in order to avoid such major errors. However, recalibration is time-consuming (approx. 2 hours) and requires all MFCs to be in a completely depressurised state during the recalibration phase.

Another very important aspect are impurities in the system, i.e. residual compounds in the system, e.g. from cleaning etc., which uncontrollably change the gas mixture that is offered to the sensor. To rule this out, the system was flushed with zero air for four days. For this purpose, all inputs were switched to zero air and all MFCs were set to maximum flow. The total flow rate of the system was 630 ml/min. In order to detect any remaining impurities, samples were taken with thermal desorption tubes (Tenax and Sulficarb) and analysed by a certified laboratory using GC-MS (eco-INSTITUT [9]). Due to uncertainties regarding the suitability of the tubes under humid air, the humidity module was not tested for the time being. A sample volume of 10 l was taken at a flow rate of 100 ml/min. The high sampling volume (normally 3 l samples are used) was chosen because only minimal contaminations were expected. Since a new zero air generator was purchased for the GMA, the measurement was carried out twice, once with the older zero air generator connected and once with the new generator. The results are shown in Table 3. For reference, the values were compared with a background air measurement in a standard office room.

Table 3 VOCs found when flushing the entire apparatus with a newly acquired zero air generator (ZAG) compared to the old ZAG. A background air measurement taken in an office room serves as a reference.

Gas	New ZAG in ppb	Old ZAG in ppb	Reference in ppb
Toluene	0.39	0.39	0.79
Ethanol	4.18	3.13	10.97
Acetone	1.24	2.07	/
2-Propanol	0.80	0.80	26.42
Acetic acid	0.4	0.20	3.61

Many other VOCs were below the detection limit. It should be noted that errors of up to 23.9 % are given

by the laboratory for toluene. The remaining VOC concentrations are therefore considered negligible, also with regard to the accuracy of MOS sensors. The system is therefore clean, as far as can be reasonably verified.

Optimization of GMA time constant

The possibility to generate identical concentrations by different MFC settings also provides the possibility to optimize these parameters with respect to different target values. More important, unfavourable, slow, or error-prone combinations should be avoided. Since calibration measurements take a long time, it makes sense to optimize the gas adjustment time considering the GMA utilization. In order to find a sensible optimum, investigations in this respect were already carried out on existing GMAs during the design phase of the GMA [7]. In order to verify the obtained results on the new apparatus and, if necessary, to optimize them further, additional measurements were carried out. These measurements investigate the influence of the three MFCs in the pre-dilution modules on the time constant for gas adjustment times. For this purpose, one MFC was varied in each case, while the other two were kept at a constant level. A total flow of 500 ml/min at 40 % relative humidity was used throughout. A commercially available MOS sensor, i.e. layer 1 of SGP30 (Sensirion, Stäfa, Switzerland), was used for evaluation. The sensor response (i.e. signal in gas normalized to signal under zero air), was used for evaluation. The results for all three variations are shown in Fig. 3.

The results correspond to the previous tests. Accordingly, the influence of the Injection MFC is particularly relevant, while the Dilution MFC can be neglected. This is explained by the fact that the section upstream of the Injection MFC has a large volume due to its structure, which is flushed only by the relatively small flow of the Injection MFC. The greater the flow, the faster this relevant section is flushed. This volume is marked blue in Fig. 4. The Dilution MFC, on the other hand, flushes a smaller part of the module with a larger flow. The Gas MFC also has an influence which is, however, smaller than that of the Injection MFC. The influence here is assumed to be that the line was purged with zero air from the Dilution MFC in preparation for the measurement. The part of the module behind the Gas MFC (marked green in Fig. 4), which is filled with the full cylinder concentration is thus also purged. This reduces the concentration of the gas in this section, which must be increased again by the small Gas MFC flow for the next gas supply. Furthermore, this has the disadvantage of greater gas consumption while being opened wider. For the system, the settings are therefore optimized by first maximising the flow of the Injection MFC before increasing the flow of the Gas MFC. Further adjustments should

Variations of MFC setpoints for acetone

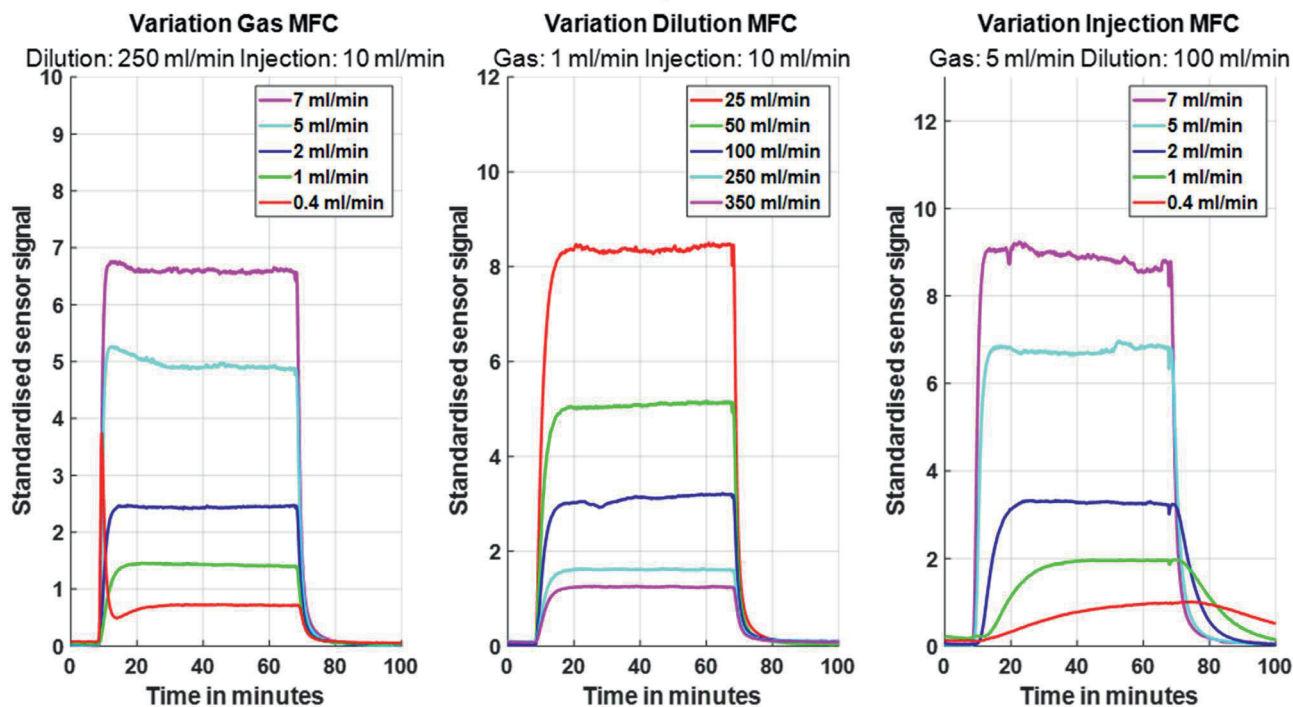


Figure 3 Sensor signals for different variations of MFCs for constant values of the other two MFCs

always be made by the Dilution MFC, as this shows no relevant influence on the adjustment speed. Similarly, the reduction of all dead volumes, especially the part before the Injection MFC, is beneficial.

The automatic control software of the GMA was also adapted. In order to further optimise the setting time, a new so-called flush state was integrated into the software. The 3/2-way valve behind the Injection MFC is used for this purpose. For six minutes, the Gas and Dilution MFCs are set to their respective target values. The Injection MFC on the other hand is set to its maximum value in order to flush the relevant volume as quickly as possible, while the valve is set to exhaust. After this flush period, the Injection MFC is set to its target value and the injection valve is switched to the measurement line. The flush duration was determined by tests with different VOCs (acetone and ethanol) and represents a compromise between time and signal quality. By using all these optimisations, it is possible to produce the desired concentrations stably and reproducibly with the GMA. Fig. 5 shows a measurement in which all optimisations were integrated. For this purpose, layer 0 of an SGP 40 (Sensirion, Stäfa, Switzerland) was evaluated. The data were recorded in TCO, with the quasi-static signal at 400 °C shown. Standard flow was 1000 ml/min at 50 % RH, changed flow at 200 ml/min and humidity at 25/75 % RH are indicated. It is noticeable that almost all gas sequences show stable plateaus without large transient effects, which is required for the calibration of MOS sensors. Exceptions are the first ethanol signal around 20 hours, which can be explained by the slow recovery after the acetaldehyde

exposure, which could be caused by adsorption effects in the GMA. The overshoot for the first gas sequence of ethyl acetate can be explained by the simultaneous change of the concentration and the total flow. Furthermore, it can be seen from the mean

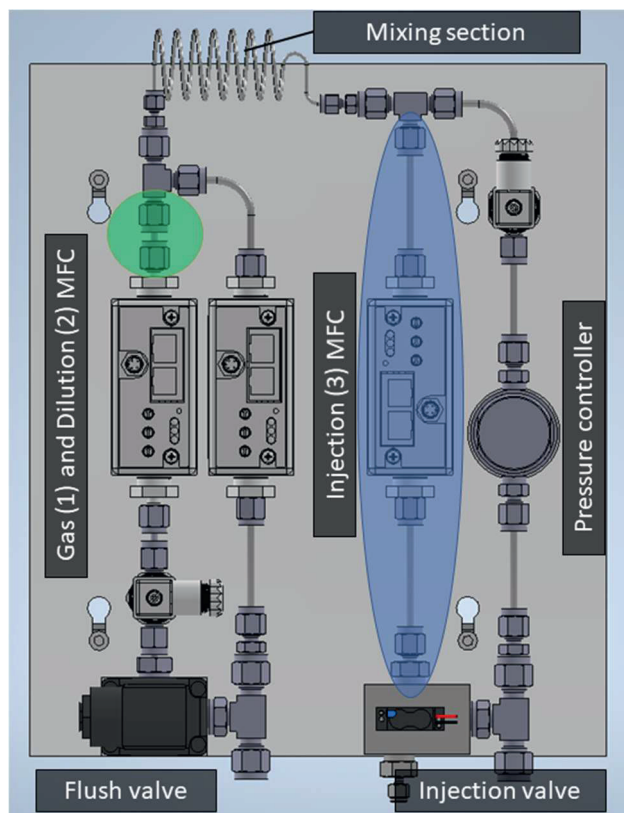


Figure 4 CAD model of a predilution module. Marked in green is the volume behind the Gas MFC. The section in blue is only influenced by the flow of the Injection MFC.

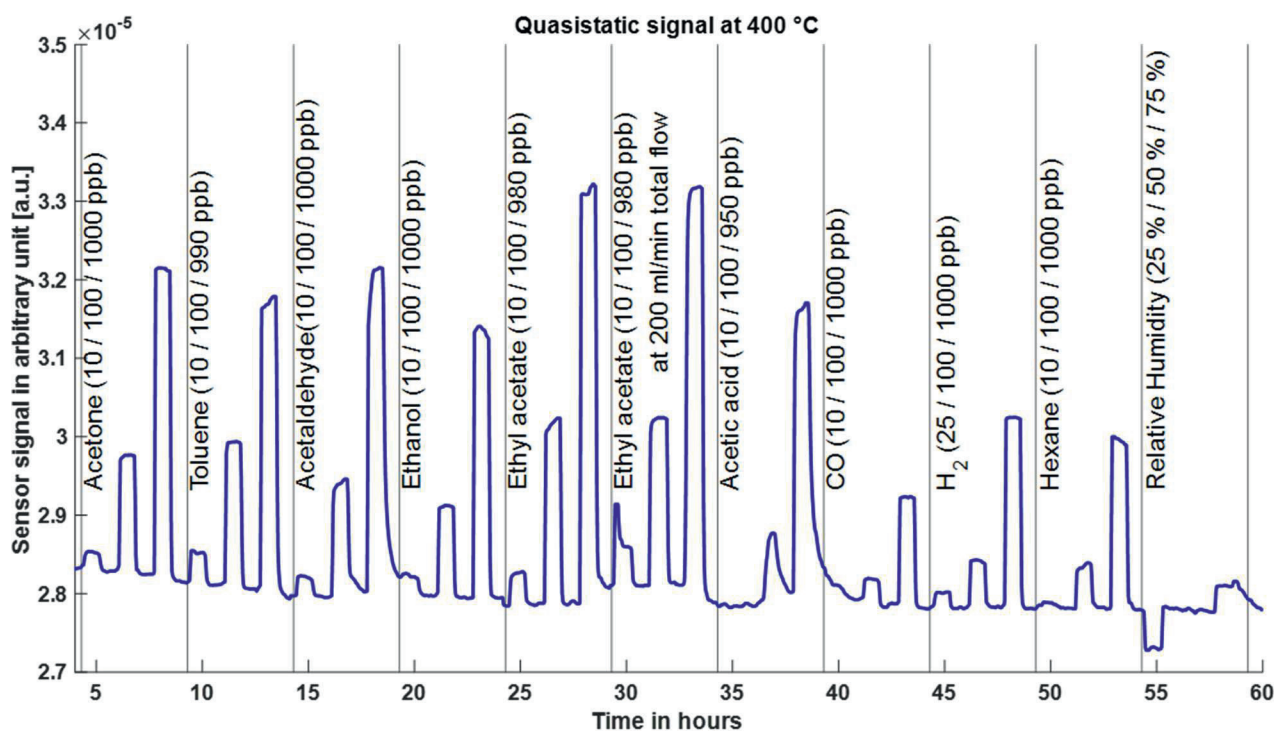


Figure 5 Multiple sequential gas peaks with different concentrations at 1000 ml/min total flow and 50 % humidity

values during the ethyl acetate exposures that the total flow of the system has little influence on the MOS sensor signal, although a baseline shift can be observed. In particular, this shows the reproducibility of the concentration sequences, since other MFC set-points are also changed to adjust to the reduced total flow. The sequences with acetic acid exposures do not show the expected stable plateaus. This is attributed to adsorption effects of the gas. Finally, the change in relative humidity is also easy to see as well as the good reproducibility of 50 % RH after reduction to 25 %.

In summary, both the hardware improvements (dead volumes) and the software improvements (MFC settings and flush state) are useful for generating stable gas supplies as quickly as possible. Taking ethanol (bottle concentration of 200 ppm) at a total flow of 500 ml/min as an example, it is possible to set any concentration in the range from 4 ppm down to 16 ppt (dilution ratio of 50 to 1.563.750, dynamic range 31.275) within about 10 minutes with the GMA.

Reference analytics

Just as important as the time constant for the GMA is the accuracy of the GMA in setting desired concentration values. To test this, various analytical reference instruments were used. Again, as for the detection of impurities, samples were taken with thermal desorption tubes and evaluated by the eco-INSTITUT. A concentration of 150 ppb was set in the GMA at 500 ml/min total flow and 50 % RH. All optimisations described above were used and an additional 9 min delay after the flush state was selected before

starting the sampling to ensure that the set concentration is correctly present at the tube. This was additionally monitored and verified with MOS sensors. Two gases, toluene and ethanol, were tested. The tubes were filled with 3 l at 100 ml/min. Sampling material for Toluene was again Tenax while Carboxen were used for ethanol. The results were 109,5 ppb for Toluene (Δ -40,5 ppb) and 87,6 ppb for Ethanol (-62,4 ppb).

The determined concentrations show a large offset of more than 40 % from the nominal value. However, the determined concentrations are heavily influenced by several factors. On the one hand, by the sampling method itself, which is usually optimized for measurement without a constant flow as generated by the GMA. On the other hand, the evaluation by means of Tenax thermodesorption tubes, which has an uncertainty of 23.9 % for toluene as described above, corresponding to \pm 35.85 ppb at 150 ppb. Since both sources of error show a great influence and no other validation is available, the results are satisfactory for the time being. More important is the excellent reproducibility, which was observed for multiple measurement points at the same concentration but with gas changes in between.

During similar measurements with other gases even lower concentrations were recorded. Here, a decay of the gases in the gas cylinder itself was suspected. To test this hypothesis, glass vials were filled with the maximum cylinder concentration, sealed airtight with a septum and then analysed qualitatively by GC-MS (Thermo Fischer scientific, Trace 13000 Gas Chromatograph, ISQ 7000 Single Quadrupole Mass

Spectrometer) in the range of 15-200 u. The evaluation was carried out using the usual NIST sources (mainlib and replib). In addition to the expected gases (N₂, O₂, CO₂, water, and ethyl acetate), acetaldehyde, ethanol, and ethyl ether were also identified in the sample. These gases could be the result of a decomposition of ethyl acetate molecules and, thus, support the above theory. A control measurement with ammonia and toluene samples showed no additional gases, so this method can help to identify impurities or decay in gas cylinders.

In conclusion, GC-MS analysis can primarily be used to qualitatively evaluate the GMA mixture to back up all measurements, but not to quantify the concentration set-points. Quantitative validation of the GMA has proven to be difficult, due to the inherent high uncertainty of even the best analytical methods. However, for the calibration of not only MOS sensors reproducibility of the concentrations is more important than the absolute value. High reproducibility was shown with repeated analytical measurements and is also supported by the MOS sensor data themselves showing excellent quantification of unknown mixtures.

Conclusion and Discussion

This paper describes several measurements and verification possibilities that can and should be carried out on any GMA. First, impurities in the GMA, which could distort any measurement result or impair the long-term reproducibility, were shown to be negligible. Second, existing operating parameters such as the set-points of the MFCs, especially for the predilution modules which allow different set-point combinations for a given target concentration, were further optimised. In the process, a new flush state was integrated, which further improves the time constant and thus the efficiency of the system. Finally, several possibilities for quantitative validation of the system were tested. Analytical reference methods often showed large deviations, which can be attributed either to the high inherent uncertainty of the method or problems in sampling. Using other methods, the importance of monitoring all relevant GMA components, not least of all the test gas cylinders themselves, but also the MFCs by periodic calibration, was also demonstrated. All findings should also be applied also to any existing GMAs. Especially the set point parameters and the flush state can achieve a significant improvement with minimal software input.

The lack of quantification remains a challenge. In order to achieve reliable quantification, the sampling method for all applied methods, e.g. thermal desorption tubes, must be improved. However, doing this empirically is expensive and requires a calibrated GC-MS which is not available in our laboratory. More important than the absolute concentration for sensor

system calibration are reproducibility and correct scaling, since an offset can easily be added later. Finally, the new highly complex GMA is now fully functional for our research priorities and suitable for upcoming tasks. These will include not only the calibration of MOS sensor systems for complex gas mixtures in indoor air, but also development and optimization of gas measurement systems for challenging applications in medicine [10].

Literature

- [1] Belazzi T., et al.: „Datenbankgestütztes Chemikalienmanagement zur Minimierung der VOC-Belastung der Innenraumlufte“, Conference transcript of the „Gesunde Raumlufte-Schadstoffe in Innenräumen Prävention und Sanierung“, P.52, Vienna 12.2.2004 – 13.2.2004 ISBN 3-900 403-34-1
- [2] Mølhave L. & Nielsen G. D.: „Interpretation and Limitations of the Concept “Total Volatile Organic Compounds” (TVOC) as an Indicator of Human Responses to Exposures of Volatile Organic Compounds (VOC) in Indoor Air“, *Indoor Air* (1992) 2, 65-77
- [3] Schütze A. & Sauerwald T.: „Dynamic operation of semiconductor sensors“, in: Jaaniso R. & Ooi Kiang T. (eds.): *Semiconductor Gas Sensors*, Woodhead Publishing, 2nd Edition, 2020, 385-412.
- [4] Baur T., et al.: „Random gas mixtures for efficient gas sensor calibration“, *Journal Sensors and Sensor Systems* (2020) 9, 411-424, DOI 10.5194/jsss-9-411-2020
- [5] Baur T., et al.: „Field Study of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Temperature Cycled Operation for Selective VOC Monitoring in Indoor Air“, *Atmosphere* 2021, 12(5) 647, DOI 10.3390/atmos12050647
- [6] VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Automatisierungstechnik (GMA): „Multigas sensors - Standardized test instructions and test gases for VOC detectors for indoor air quality measurement“, Richtlinie 3518 Blatt 4, <https://www.vdi.de/richtlinien/details/vdivde-3518-blatt-4-multigassensoren-standardisierte-pruefanweisung-und-pruefgase-fuer-voc-detektoren-zur-innenraumlufteguetemessung>, Latest Check: 23.10.2022
- [7] Arendes D., et al.: „Modular design of a gas mixing apparatus for complex trace gas mixtures“, *Proceedings 15. Dresdner Sensor-Symposium* (2021) 326 – 331, DOI 10.5162/15dss2021/P13.1
- [8] MKS Instruments Inc.: „MKS G-Series Digital Mass Flow Controllers Instruction Manual“, 1046210-001, Rev A, January 2013
- [9] Eco-INSTITUT Germany GmbH, <https://www.eco-institut.de/de/>, Köln, Latest Check: 23.10.2022
- [10] Bur, C., et al.: „Propofol Detection with Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors“, *Proceedings 16. Dresdner Sensor-Symposium* (2022)

Acknowledgement

This research was partly performed within the project “VOC4IAQ” funded by the German Federal Ministry for Economic Affairs and Climate Action (BMWK) through the program Industrial Collective Research (AiF-iGF) under the grant number 22084N/1.

Untersuchung der dynamischen Energieverteilung in ko-resonant gekoppelten Cantilever-Sensoren

Nynne Britt Edeler¹, Ioannis Lampouras,^{1,2} und Julia Körner¹

¹Institut für Grundlagen der Elektrotechnik & Messtechnik, Leibniz Universität Hannover, Deutschland

²Technische Universität Ilmenau, Deutschland

Kontakt: koerner@geml.uni-hannover.de

Einleitung

Dynamische Cantilever-Sensoren werden in vielen verschiedenen Bereichen als sensitive Massen- oder Kraftsensoren eingesetzt, z.B. in der Materialcharakterisierung mittels Rastersonden-Methoden oder in der Gassensorik [1,2]. Ein Hauptanliegen ist dabei die Steigerung der Empfindlichkeit bei gleichzeitig zuverlässiger Anregung und Detektion des Schwingungszustandes. Hierfür wurde in den letzten Jahren ein ko-resonanter Ansatz entwickelt, mit dem in verschiedenen experimentellen Arbeiten eine Steigerung des Messsignals um mehrere Größenordnungen gezeigt werden konnte [3,4].

Das Konzept beruht auf der mechanischen Kopplung und Eigenfrequenzanpassung zwischen einem Mikrocantilever und einem hochempfindlichen Nanocantilever. Je nach Anpassungsgrad, d.h. Stärke der Kopplung, entsteht ein ko-resonanter Schwingungszustand, bei dem ein äußerer Einfluss auf den Nanocantilever (z.B. Massebeladung, Kraftwirkung) das Schwingungsverhalten des Gesamtsystems verändert. Diese Änderung kann mit etablierten Methoden am Mikrocantilever detektiert werden [5].

Der frequenzanpassungs-abhängige ko-resonante Zustand basiert auf der komplexen Wechselwirkung zwischen beiden Cantilevern und führt zu einer Reihe von Effekten, die für eine Sensoranwendung berücksichtigt werden müssen. Dazu gehören u.a. die Ausbildung effektiver Sensorparameter, Amplitudenverstärkung und die Linearität / Stabilität der Schwingung [6]. Diese Effekte können auf fundamentaler Ebene durch den Energieaustausch zwischen Oszillatoren beschrieben werden [7,8].

Um dies für das ko-resonante System zu untersuchen, wurde ein entsprechendes Modell in der finite Elemente Software *Comsol Multiphysics* implementiert und dort hinsichtlich der Energieverteilungen für verschiedenen Anpassungsgrade und Anregungsfrequenzen für harmonische Anregung im Zeitbereich analysiert.

Methoden und Materialien

Comsol-Modell des ko-resonanten Systems

Basierend auf einem realen ko-resonanten Cantilever-System wurde ein entsprechendes Modell in *Comsol Multiphysics* erstellt (vgl. Abb 1a). Die verwendeten Abmessungen sowie für die Simulation relevante Materialparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Das Modell besteht zusätzlich aus einem Trägerchip, der deutlich größere Abmessungen als die beiden Cantilever aufweist, so dass dessen Eigenfrequenz sehr weit von denen der Schwinger entfernt ist.

In der praktischen Anwendung wird das System in der Regel mittels eines piezoelektrischen Aktors zum Schwingen angeregt. Im Modell wird dies durch eine periodische Auslenkungskraft, die am Trägerchip ansetzt, abgebildet. Hierfür wird eine harmonische Flächenkraftdichte in der Form $\sigma = -10 \cdot \sin(2\pi \cdot f_R \cdot t)$ kPa mit der Anregungsfrequenz f_R verwendet.

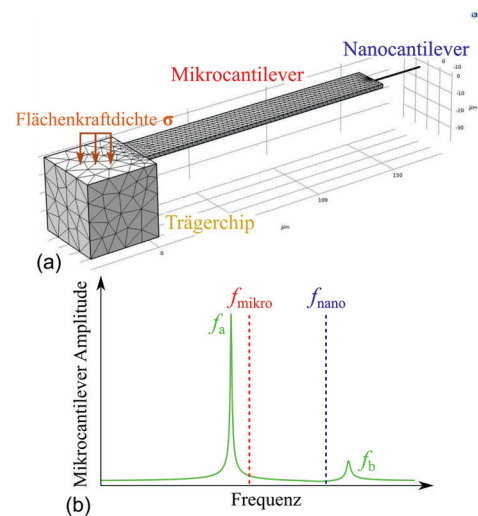


Abb. 1: (a) Vernetztes Comsol-Modell des untersuchten ko-resonanten Cantilever-Systems und (b) Schema zur Verdeutlichung der relevanten Anregungsfrequenzen. Hierbei sind f_a und f_b die Eigenfrequenzen des gekoppelten Systems und f_{mikro} bzw. f_{nano} die Eigenfrequenzen der Einzelschwinger.

Tab. 1: Für die Simulation verwendete Abmessungen und Materialparameter der Cantilever

Parameter	Wert
Mikrocantilever	
Länge L_1	150 μm
Breite B_1	20 μm
Dicke D_1	2 μm
Nanocantilever	
Länge L_2	33,55 μm
Breite B_2	1 μm
Dicke D_2	(0,0805 - 0,1205) μm
Materialwerte (Silizium)	
Dichte ρ	2329 kg/m ³
Elastizitätsmodul E	170 GPa
Poissonzahl ν	0,28

Durchgeführte Studien

In *Comsol Multiphysics* können zur Analyse des Systemverhaltens verschiedene stationäre und zeitanhängige Studien durchgeführt werden. Im Folgenden werden die verwendeten Ansätze kurz hinsichtlich der zugrunde liegenden mathematischen Hintergründe beschrieben.

Eigenfrequenzanalyse: Hierbei werden mittels Modalanalyse die Eigenfrequenzen eines ungedämpften Systems ohne äußere Kraftereinwirkung bestimmt. Dafür wird zuerst eine endliche Anzahl an Eigenwerten λ berechnet, aus welchen anschließend über $f = -\lambda/(2\pi j)$ die jeweilige Eigenfrequenz f bestimmt wird [9]. Der Zusammenhang $\lambda = -j\omega$ verknüpft schlussendlich die Eigenwerte mit der zugehörigen Differentialgleichung:

$$-\rho\omega^2\mathbf{u} = \nabla \cdot \mathbf{S} \quad (1)$$

Hierbei beschreiben ω die Kreisfrequenz, \mathbf{u} die Auslenkung, ρ die Dichte und \mathbf{S} den zweiten *Piola-Kirchhoff* Spannungstensor, in welchem die Spannungs- und Dehnungstensoren sowie der Einfluss des Elastizitätsmoduls und der Poissonzahl zusammengefasst sind [9].

Frequenzbereichsanalyse: Hier wird die Reaktion eines Systems bei Anregung mit einer frequenzabhängigen harmonischen Kraft simuliert. Daher wird die Differentialgleichung aus der Eigenfrequenzanalyse auf der rechten Seite durch einen Term ergänzt, der aus der Amplitude der Anregungskraft \mathbf{F}_v und der zugehörigen Phase φ besteht [9]:

$$-\rho\omega^2\mathbf{u} = \nabla \cdot \mathbf{S} + \mathbf{F}_v e^{i\varphi} \quad (2)$$

Zeitabhängige Analyse und Energieberechnung: Hierbei wird das Systemverhalten bei einer zeitabhängigen Anregung (im vorliegenden Fall einer Sinusfunktion) bestimmt. Aus der zeitabhängigen Differentialgleichung:

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot \mathbf{S} + \mathbf{F}_v \quad (3)$$

wird zunächst die Auslenkung und daraus die Geschwindigkeit v ermittelt. Durch Volumenintegration über die kinetische Energiedichte W_{kin} erhält man schlussendlich die kinetische Energie E_{kin} :

$$E_{kin} = \iiint W_{kin} dV = \iiint \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) dV \quad (4)$$

Für die Bestimmung der elastischen Energie E_{el} kann eine ähnliche Volumenintegration auf Basis des *Hookeschen* Gesetzes und der Annahme eines linear-elastischen Materials erfolgen [9].

Die Gesamtenergie, die sich zu einem beliebigen Zeitpunkt in einem Cantilever befindet, ergibt sich aus der Summe beider Energieanteile.

Ergebnisse

Zur Untersuchung des ko-resonant gekoppelten Systems wurden über Variation der Dicke des Nanocantilevers verschiedene Anpassungszustände der Eigenfrequenzen eingestellt (vgl. Tab. 2) und jeweils die folgenden Studien durchgeführt:

1. Modalanalyse zur Bestimmung der vier relevanten Frequenzen des Systems (vgl. Abb. 1b): f_a und f_b als Eigenfrequenzen des gekoppelten Systems sowie f_{mikro} bzw. f_{nano} als Eigenfrequenzen der Einzelschwinger.
2. Frequenzbereichsanalyse für jede der ermittelten Eigenfrequenzen zur Untersuchung von Phasenverhältnissen (hier nicht gezeigt).
3. Zeitabhängige Analyse und Bestimmung der Energien in jedem Cantilever, wiederum bei Anregung mit jeder der ermittelten Eigenfrequenzen.

In Tabelle 2 sind die Anpassungsgrade mit den zugehörigen Eigenfrequenzen des Nanocantilevers sowie des gekoppelten Systems zusammengefasst. Die Eigenfrequenz des Mikrocantilevers ist stets konstant und beträgt $f_{\text{mikro}} = 123,68$ kHz.

Tab. 2: Eigenfrequenzen des Nanocantilevers f_{nano} und des gekoppelten Systems f_a, f_b für die untersuchten Anpassungsgrade Δf . Die Eigenfrequenz des Mikrocantilevers ist stets konstant und beträgt $f_{\text{mikro}} = 123,68$ kHz.

Δf in %	f_{nano} in kHz	f_a in kHz	f_b in kHz
-20	98,98	98,62	123,81
-15	105,11	104,66	123,90
-10	111,24	110,55	124,09
-5	117,38	116,21	124,56
-1	122,28	119,94	125,71
0	123,52	120,62	126,25
1	124,76	121,16	126,91
5	129,37	122,34	130,58
10	135,80	122,82	136,28
15	141,94	123,01	142,18
20	148,10	123,10	148,22

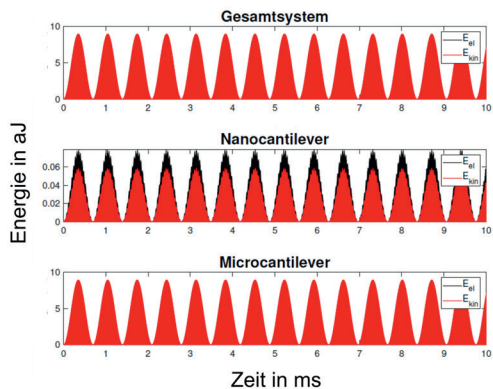
Abb. 2 zeigt exemplarisch simulierte zeitabhängige Energieverläufe bei einer Anregung mit der gekoppelten Eigenfrequenz f_b für die Anpassungsgrade -20% und +1%. Hierbei bedeutet das negative Vorzeichen, dass die Eigenfrequenz des Nanocantilevers (eingestellt über dessen Dicke) kleiner ist als die des Mikrocantilevers. Dargestellt sind beide Energieanteile (kinetische und elastische) für jeden Einzelbalken sowie für das Gesamtsystem.

Aus diesen Zeitverläufen können die Mittelwerte der prozentualen Energieanteile für jeden untersuchten Anpassungsgrad und beide Teilsysteme extrahiert werden. Diese sind in Abb. 3 für jede der vier Anregungsfrequenzen dargestellt.

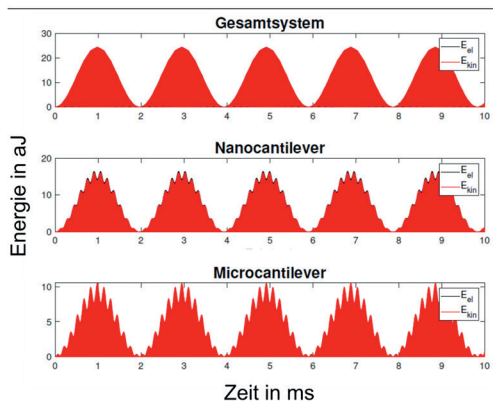
Diskussion

Die Zeitverläufe der Energien unterscheiden sich deutlich je nach Anpassungsgrad und für die beiden Einzelschwinger. Je nachdem mit welcher Frequenz das System ange regt wird, hat derjenige Cantilever mehr kinetische Energie, dessen Eigenfrequenz näher an der Anregungsfrequenz liegt. Für den in Abb. 2a gezeigten Fall ($\Delta f = -20\%$, $f_{\text{nano}} < f_{\text{mikro}}$) ist das bei Anregung mit f_b der Mikrocantilever. Zwar

wird auch der Nanocantilever mit zum Schwingen angeregt, bekommt jedoch einen wesentlich geringeren Energieanteil. Für den Fall der sehr starken Kopplung in Abb. 2b ($\Delta f = 1\%$, $f_{\text{nano}} > f_{\text{mikro}}$) sind die Energien in beiden Schwingern etwa gleich groß. Der Nanocantilever erhält einen etwas größeren Anteil, da die gezeigte Anregungsfrequenz f_b etwas näher an dessen Eigenfrequenz liegt (vgl. Tab. 2). Zudem fällt auf, dass die Grundperiode der Energie „Oberwellen“ zeigt, die für geringe Kopplung nur im Nanocantilever, für starke Kopplung aber in den zeitabhängigen Energieverläufen beider Schwingener auftreten. Dies deutet darauf hin, dass mit einer stärkeren Frequenzanpassung der Nanocantilever zunehmend das Schwingungsverhalten des Mikrocantilevers und damit des Gesamtsystems beeinflussen kann.



(a) Anregung mit f_b ; Anpassungsgrad von -20%



(b) Anregung mit f_b ; Anpassungsgrad von +1%

Abb. 2: Zeitabhängige Verläufe der kinetischen (rot) und elastischen (schwarz) Energien in beiden Einzelbalken sowie im Gesamtsystem bei Anregung mit der Eigenfrequenz des gekoppelten Systems f_b und für einen Anpassungsgrad von (a) -20% (d.h. $f_{\text{nano}} < f_{\text{mikro}}$) und (b) +1% (d.h. $f_{\text{nano}} > f_{\text{mikro}}$).

Für die prozentualen Mittelwerte der Energien bei Anregung mit den Eigenfrequenzen des gekoppelten Systems f_a und f_b ergeben sich sehr ähnliche Verläufe, die allerdings hinsichtlich der betreffenden Cantilever invertiert sind (vgl. Abb. 3a und b).

Für negative Eigenfrequenzanpassungsgrade Δf befinden sich sowohl der Großteil der kinetischen Energie, als auch der elastischen Energie im Nanocantilever (bei Anregung

mit f_a) bzw. Mikrocantilever (bei Anregung mit f_b). Wird die Frequenzkopplung der Cantilever verstärkt (Δf wird kleiner), teilen sich beide Energieanteile stärker zwischen den Cantilevern auf, wobei eine gleichberechtigte Teilung von 50 % allerdings nie erreicht wird.

Für positives Δf steigen die prozentualen Energieanteile im Mikrocantilever (für f_a) bzw. Nanocantilever (für f_b) weiter an, wohingegen die des jeweils anderen Schwingers sinken.

Dieses Verhalten kann damit begründet werden, dass bei negativem Anpassungsgrad, die Eigenfrequenz des Nanocantilevers näher an f_a liegt. Deshalb fällt diesem Schwingener mehr Energie zu. Bei positivem Anpassungsgrad liegt genau der umgekehrte Fall vor: die Eigenfrequenz des Mikrocantilevers liegt näher an f_a und somit bekommt dieser auch einen größeren Energieanteil.

Für f_b kann dieselbe Argumentation mit umgekehrtem Vorzeichen geführt werden: für negatives Δf liegt f_{mikro} näher an f_b und der Mikrocantilever bekommt den höheren Energieanteil. Für positives Δf liegt f_{nano} näher an f_b und der Nanocantilever erhält mehr Energie.

Dies bedeutet, dass immer demjenigen Cantilever mehr Energie zufällt, dessen Eigenfrequenz näher an der Anregungsfrequenz liegt, wobei bei stark gekoppelten Systemen die Energie fast gleich aufgeteilt wird, da die Eigenfrequenzen der einzelnen Cantilever sehr nah beieinander liegen.

Ein deutlich anderes Bild ergibt sich bei der Anregung des gekoppelten Systems mit den jeweiligen Eigenfrequenzen der Einzelcantilever (vgl. Abb. 3c und d). Bei betragsmäßig großem Eigenfrequenzanpassungsgrad Δf entfällt ein größerer Anteil der gesamten Energie auf denjenigen Cantilever, mit dessen Eigenfrequenz angeregt wird. Ist das System stärker gekoppelt, also der Betrag des Eigenfrequenzanpassungsgrades Δf klein, so gleichen sich die Mittelwerte der prozentualen Anteile an der Gesamtenergie an und der Nanocantilever übernimmt einen größeren Anteil, sowohl bei Anregung mit f_{mikro} als auch mit f_{nano} .

Das heißt, bei stark gekoppelten Systemen dominiert der Nanocantilever den Mikrocantilever und übernimmt mehr Energie.

Dies ist insbesondere von Interesse, wenn es um Rauschbetrachtungen und Linearität bzw. Stabilität und Eignung von ko-resonant gekoppelten Systemen als Sensoren geht. Für eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung ist eine sehr gute Frequenzanpassung (kleines Δf) vorteilhaft. Allerdings kann es hierbei, je nach Wahl der Anregungsfrequenz, dazu kommen, dass Störeinflüsse am empfindlichen Nanocantilever (z.B. thermisches Rauschen oder nichtlineares Schwingungsverhalten auf Grund sehr hoher Anregungsamplitude) deutlich in den Mikrocantilever ein-koppeln und die Detektivität des Gesamtsystems ungünstig beeinflussen.

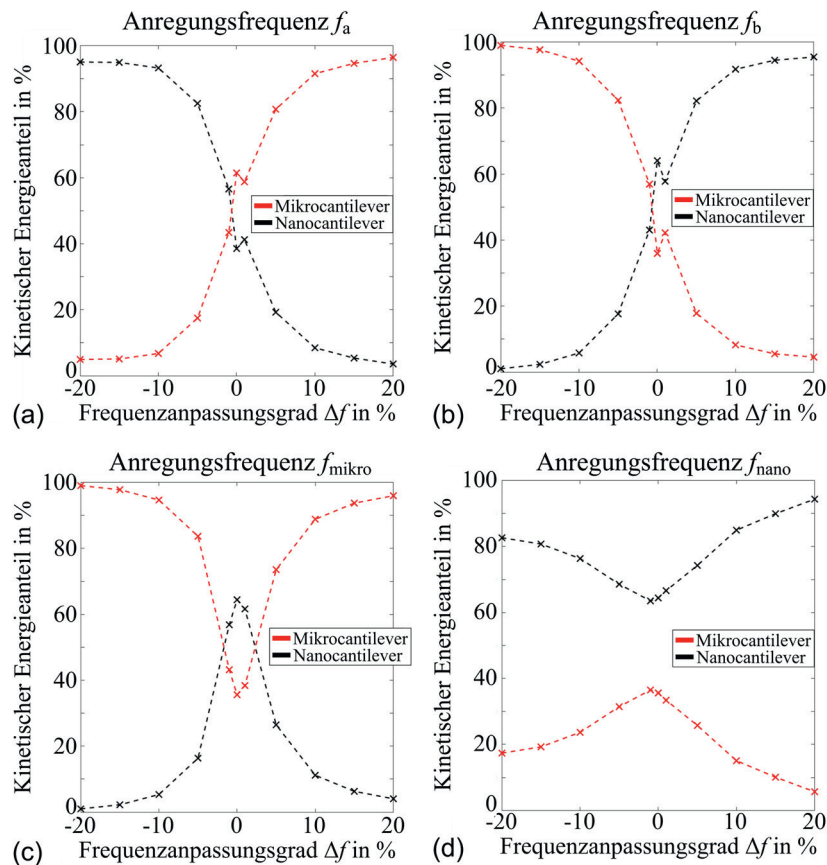


Abb. 3: Aus der Simulation abgeleitete Mittelwerte der prozentualen kinetischen Energie in Mikro- und Nanocantilever für die vier verschiedenen Anregungsfrequenzen und Anpassungsgrade zwischen -20% bis $+20\%$ (negatives Vorzeichen: $f_{\text{nano}} < f_{\text{mikro}}$). Die gestrichelte Linie dient nur der Veranschaulichung, simuliert wurden nur die mit ‚x‘ gekennzeichneten Datenpunkte.

Diese Effekte müssen deshalb bei der Auslegung entsprechender Sensoren berücksichtigt werden. Dazu sind weitere Untersuchungen im Hinblick auf Rausch- und Nichtlinearitätsverhalten basierend auf dem entwickelten Modell Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

Literatur

- [1] A. Boisen et al.: *Cantilever-like Micromechanical Sensors*, Reports of Progress in Physics, 74:036101, 2011
- [2] B. N. Johnson et al.: *Biosensing Using Dynamic-Mode Cantilever Sensors: A Review*, Biosensors and Bioelectronics, 32:1, 2012
- [3] J. Körner et al.: *Magnetic properties of individual Co_2FeGa Heusler nanoparticles studied at room temperature by a highly sensitive co-resonant cantilever sensor*, Scientific Reports, 7:8881, 2017
- [4] J. Körner: *A highly sensitive co-resonant cantilever sensor for materials research: Application to nano-material characterization*, Journal of Materials Research, 33:2504, 2018
- [5] C. F. Reiche et al.: *Introduction of a co-resonant detection concept for mechanical oscillation-based sensors*, Nanotechnology, 26:335501, 2015
- [6] J. Körner: *Co-resonant cantilevers for materials research and sensor applications*, Technical Digest of the 2022 Hilton Head Sensors & Actuators Workshop, USA, June 2022
- [7] R. Sosa et al.: *Energy exchange in globally coupled mechanical phase oscillators*, Physical Review E, 102:012208, 2020
- [8] D. H. Zanette: *Energy exchange between coupled mechanical oscillators: linear regimes*, Journal of Physics Communications, 2:095015, 2018
- [9] COMSOL: *The Structural Mechanics Module User's Guide* (Version 2022)

Danksagung

Die Autoren danken Univ.-Prof. Dr.-Ing. Steffen Strehle und der Technischen Universität Ilmenau für die Möglichkeit zur Nutzung von Comsol Multiphysics im Rechencluster zur Durchführung der umfangreichen Simulationen.

Integration von modularen Sensor-Frontends für die Fusion von Daten aus industriellen und biologischen Prozessen

Tim Schulze¹, Heinrich Gröger¹, Olaf R. Hild¹, Ireneusz Jablonski^{1,2}, Marcel Krenkel¹ und Jens Knobbe¹

¹Fraunhofer Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS), Dresden, Deutschland

²Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg (BTU), Deutschland

Kontakt: tim.schulze@ipms.fraunhofer.de

Einleitung

Der Anstieg der Verfügbarkeit hochqualitativer Einzelsensoren setzt sich in allen technologischen Bereichen ununterbrochen fort. Dies ermöglicht es den Anforderungen gerecht zu werden, Verwertungskreisläufe im Rahmen eines nachhaltigen Wirtschaftens umfänglich quantitativ zu bewerten. Hierbei spielt beispielsweise die Produktion von Nahrungsmitteln, von der Landwirtschaft bis hin zu Bioreaktoren, eine essentielle Rolle für die Versorgungssicherheit. Entsprechend besteht ein hoher Bedarf an Sensorik für die einzelnen Prozesse in jedem Abschnitt des Kreislaufs. Es gilt, die physikalischen und chemischen Parameter zu analysieren, um Kenntnisse über deren Zustände für eine anschließende Einstellung bzw. Optimierung zu erlangen. Die hardwareseitigen Herausforderungen, die aus einer derartigen Integration von Sensoren entstehen, können durch modulare Systemansätze überwunden werden. Diese können sowohl für stationäre [1] als auch mobile Trägersysteme [2] umgesetzt werden. Letztlich kann durch Datenfusion und eine Auswertung mit Künstlicher Intelligenz bzw. Methoden des maschinellen Lernens (ML) ein Mehrwert an Informationen der verschiedenartigen Sensoren erzielt werden [3,4]. Für eine zuverlässige und stabile Auswertung sind aussagekräftige Daten schließlich zwingend erforderlich.

In diesem Rahmen ermöglichen aktuelle MEMS-Technologieentwicklungen im Bereich von Festkörper- (*solid-state*) Sensoren einen hohen Integrationsgrad. Die Miniaturisierung erlaubt die kosteneffiziente Erstellung von Sensornetzwerken, um größere Flächen, wie Felder und Wasserflächen kontinuierlich und wartungsarm zu überwachen, z. B. bei der Bestimmung des pH-Werts für die Bodenanalyse oder Partikelidentifikation durch Ultraschall. Die erhaltenen Messwerte können dann mit zusätzlichen Sensordaten, z. B. Wetterdaten, zusammengeführt und evaluiert werden. Eine erweiterte Überwachung kann zudem durch die zusätzliche Integration von optischen Systemen erfolgen, welche von optischer Spektroskopie im Infraroten bis hin zu anspruchsvolleren Methoden wie Fluoreszenzanalyse oder Raman-Spektroskopie reichen. Sie erlauben es sowohl die Zusammensetzung als auch die mikrobiologische Aktivität bewerten zu können [5].

Somit kann die Datenfusion von chemischen, photonischen und Ultraschallsensoren in Einklang mit einer Auswertung mittels ML - Algorithmen vor allem die nachhaltige Nahrungsmittelproduktion unterstützen und darin ihr volles Potential entfalten.

Sensortechnologien

Für die elektrochemische Sensorik sind die Parameter pH-Wert und Leitfähigkeit von herausragender Bedeutung. Während in der chemischen Industrie die Glaselektrode zu pH-Messung noch der Standard ist, wird im Lebensmittelbereich und sensiblen chemischen Verfahren ein ionensensitiver Feldeffekttransistor (ISFET) eingesetzt. Die Vorteile der ISFET-Technologie gegenüber der Glaselektrode sind u. a. die Bruchunempfindlichkeit, die Druckstabilität und sehr gute Haltbarkeit gegenüber Säuren und Basen. Darüber hinaus ist die Handhabung einfacher, da ISFETs trocken gelagert werden können. Sowohl die Glaselektrode als auch die ISFETs haben allerdings einen Nachteil. Sie sind jeweils nur eine Halbzelle und müssen mit einer Referenzelektrode komplettiert werden. Stand der Technik sind hier Silber/Silberchlorid(Ag/AgCl)-Elektroden, die in einem Elektrolytreservoir bekannter Konzentration, zumeist 3M KCl, vorgehalten werden und über ein Diaphragma mit der zu messenden Lösung und damit mit der pH-Messelektrode verbunden ist. Die Spannung zwischen der pH-Messelektrode und der Referenzelektrode ist dann proportional zum pH-Wert. Referenzelektroden, wie die Ag/AgCl-Elektroden, bei denen die potentialbestimmende Metallionenaktivität $a_{Me^{z+}}$ der Lösungsphase eines schwerlöslichen Metallsalzes, wie AgCl, mit dem korrespondierenden Festkörper im Gleichgewicht steht, werden Elektroden 2. Art [6] genannt. Sie sind sehr gut reproduzierbar und im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode (NHE) leicht handhabbar. Allerdings ist die Langzeitstabilität ungenügend, da es im Lauf der Zeit zum Eindringen von Messlösungen über das Diaphragma und gleichzeitig zum Austritt vor allem von K^+ - und Cl^- -Ionen aus dem Elektrolytreservoir kommt, wodurch sich das Potential der Referenzelektrode verändert. Somit muss die Referenzelektrode häufig gewartet und kalibriert werden.

den, was Langzeitmessungen oder eine Vielzahl an Systemen aufwändig, wenn nicht gar unmöglich macht. Um dieses Problem zu lösen, ist eine Festkörperreferenzelektrode erforderlich. Das vielversprechendste Konzept wurde bereits in den 1980er Jahren von P. Bergveld et al. [7] vorgestellt, bei dem zwei ISFETs mit unterschiedlichen pH-Steilheiten auf eine Pseudoreferenzelektrode, beispielsweise einen Platindraht bezogen werden (s. Abb. 1). Ein ISFET weist dabei im Idealfall Nernst'sches Verhalten, also 59 mV/pH, auf. Der andere ISFET zeigt eine deutlich geringere Steilheit, z.B. 5 mV/pH, und wird als REFET, also als Referenzfeldeffekttransistor bezeichnet. Die Potentiale der ISFETs gegen den Platindraht sind nicht aussagekräftig, aber aus dem Verhältnis der beiden Potentiale zueinander kann nach einer Kalibrierung der pH-Wert berechnet werden, wie in Abb. 2 dargestellt. Der derzeitige Stand am IPMS erlaubt bisher nur einen eingeschränkten pH-Bereich für den REFET, hier sind weitere Materialentwicklungen und Prozessoptimierungen erforderlich, um einen weiten pH-Bereich zuverlässig abdecken zu können.

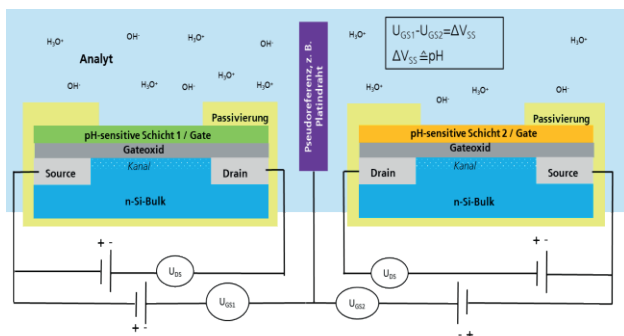


Abb. 1: Schematische Darstellung einer pH-Messung mit ISFET und REFET. Nicht maßstabsgerecht.

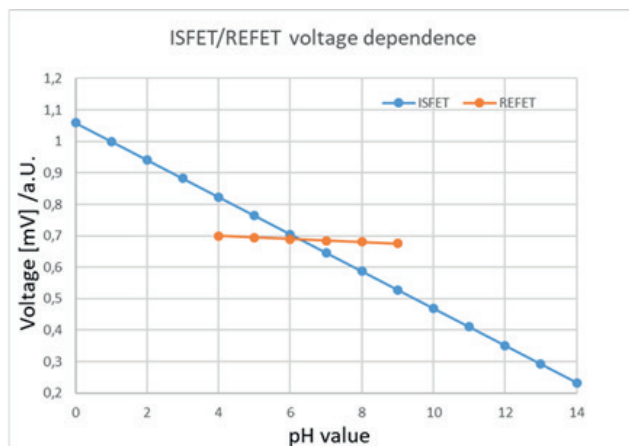


Abb. 2: pH-Abhängigkeit von ISFET und REFET gegen einen Platindraht

Da der pH-Wert temperaturabhängig ist, ist die Integration eines Temperatursensors vorteilhaft. Dies kann im Halbleit-

terbereich über eine p/n-Diode erfolgen. Zusätzlich ist oftmals die Leitfähigkeit eine weitere wichtige Größe und kann ebenfalls über Leitfähigkeitsstrukturen, wie in Abb. 3 dargestellt, mit Halbleitertechnologie realisiert werden.



Abb. 3: Kapazitive Leitfähigkeitsstrukturen auf 5x5 mm² großen Chips

Die volle Leistungsfähigkeit der elektrochemischen Sensorik wird somit durch die Kombination von Temperatursensor, pH-Sensoren und Leitfähigkeitssensor erreicht und wurde am Fraunhofer IPMS zunächst mit individuellen Bauelementen realisiert. Der resultierende Demonstrator ist in Abb. 4 dargestellt.

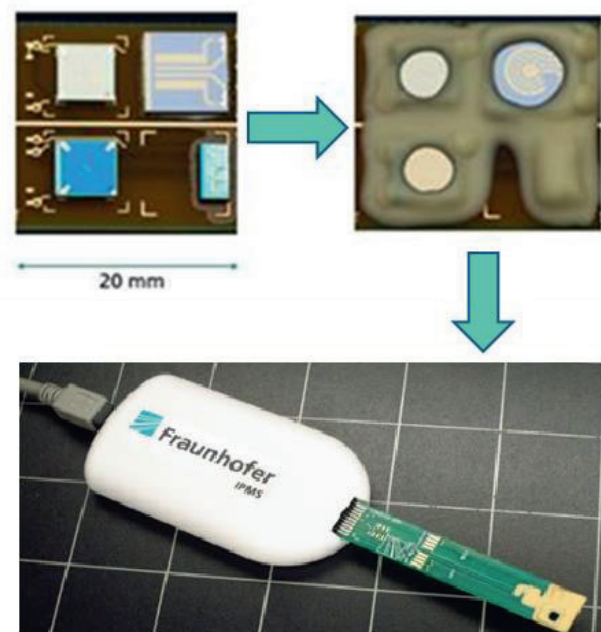


Abb. 4: Oben links: ISFET, REFET, Temperatur- und Leitfähigkeitssensor integriert auf einer Platine, Oben rechts: Durch eine Vergussmasse geschützte Sensoren, Unten: Auf einer FR4-Steckplatine integrierte Sensoren, angesteckt an eine Treiberelektronik, die über USB mit einem Computer verbunden werden kann.

Je nach Anwendung kann es nun sinnvoll sein, die elektrochemischen Messdaten mit weiteren Daten, beispielsweise optischen Daten zu kombinieren. Insbesondere im Bereich des Smart Farmings sind optische bzw. spektroskopische Daten sehr gut mit elektrochemischen Daten zu verbinden, um den Reifegrad und das Wohlbefinden von Pflanzen zu bewerten und geeignete Maßnahmen zur Optimierung einleiten zu können.

Optische Messverfahren ermöglichen berührungslose und zerstörungsfreie Analysen. Das Repertoire photonischer Sensorik beginnt mit der bereits weit verbreiteten Bildaufnahme mittels Standard-Kameramodulen für den sichtbaren Spektralbereich, die über entsprechende Bildauswertungsalgorithmen wichtige Informationen zu Objektzuständen, aber auch Füllstände, Homogenität oder Blasen in Flüssigkeiten erfassbar machen. Viele Anwendungen, speziell in der Lebensmittel- oder Textilverarbeitung, benötigen kalibrierte Farbmessungen, die reproduzierbar und langzeitstabil das Erscheinungsbild des Produkts erfassen und sichern. Dies wird durch eine entsprechende Beleuchtung und die spektrale Kalibrierung der Sensoren ermöglicht [8].

Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung, speziell organischer Materialien, ist mittels nahinfrarot Spektralanalyse für viele Anwendungen möglich. Das Bandenspektrum im Bereich der Wellenlängen von 1100 bis etwa 2500 nm beinhaltet Informationen über die chemischen Bindungen der Moleküle des gemessenen Objekts. Durch chemometrische Verfahren und die Nutzung von Referenzdaten lassen sich hieraus Stoffkonzentrationen der Hauptkomponenten berechnen. Dieses im Laboreinsatz seit vielen Jahren etablierte Verfahren ist durch die Nutzung von MEMS-Technologien und einen dadurch erreichten hohen Miniaturisierungsgrad auch für den mobilen Einsatz [9] und die Vor-Ort- und In-Line-Messtechnik verfügbar. Mit MEMS-Technologie lassen sich scannende Spektrometer bauen, bei denen die sonst üblichen sehr kostenintensiven Indium-Gallium-Arsenid-Zeilendetektoren durch günstige Einzelsensoren ersetzt werden. Daraus resultieren dann vertretbare Herstellungskosten. Neben der Scanning-Grating-Technologie mit beweglichem MEMS-Beugungsgitter wurden Scanning-Mirror-Mikrospektrometer entwickelt [10], die besonders breite Spektralbereiche ermöglichen. Die Größe der Spektrometer hat einen Miniaturisierungsgrad erreicht, der sogar die Integration in ein Mobiltelefon erlauben würde (s. Abb. 5).

Organische Verbindungen sind in sehr vielen Bereichen allgegenwärtig. Besonders hohe Relevanz für die Vor-Ort-Analyse ist im Lebensmittelkontext gegeben, beispielsweise zur Bewertung der Qualität von Speiseölen oder Molkeerzeugnissen. Beimischungen von billigen Ölen können zuverlässig und quantitativ ermittelt werden [11].

Beimischungen in geringen und geringsten Anteilen erfordern Verfahren mit hoher spezifischer Selektivität. Die Anregung von Fluoreszenzprozessen, beispielsweise durch intensive UV-Beleuchtung, ermöglicht den Nachweis fluoreszierender Substanzen bereits in sehr geringen Mengen. Hierbei kann alternativ spektral aufgelöst gemessen wer-

den, um verschiedene Substanzen zu erfassen oder auf einem genau definierten Spektralkanal mittels Filter und Bildaufnahme die räumliche Verteilung eventuell vorhandener Kontaminationen bei einer bekannten spektralen Signatur bestimmt werden. Im Lebensmittelkontext können hierdurch beispielsweise Myko- und Aflatoxine bei der Sortierung von Nüssen hochempfindlich erfasst werden.

Alternativ zur Fluoreszenzanalyse sind Raman-Analysen möglich. Die Anregung erfolgt hierbei durch einen schmalbandigen Laser, die Erfassung durch ein hochauflösendes Spektrometer. Hier wurden ebenfalls durch die Nutzung von MEMS-Technologien kompakte und kostengünstige Systeme realisiert.



Abb. 5: Ultrakompaktes MEMS basiertes NIR-Spektrometer vor einem Mobiltelefon [12]

Darüber hinaus ermöglichen Ultraschallkomponenten eine zuverlässige Implementierung in zahlreichen Anwendungen, von der einfachen Distanzmessung bis zur komplexen 3D-Bilderstellung. Im Gegensatz zu weit verbreiteten piezoelektrischen Wandlern (PZT) können kapazitive Ultraschallwandler auf Siliziumbasis (*capacitive micromachined ultrasonic transducers*, „CMUT“) als RoHS-konforme Bauelemente in hohen Stückzahlen sehr kostengünstig reproduzierbar gefertigt werden. Auf der derzeitigen 200 mm Wafer-Technologie können so auch in sehr kleinen Fertigungslinien Bauelemente der genannten Baugröße ohne Kapazitätsprobleme erzeugt werden (30.000 Bauelemente pro Wafer).

CMUTs wurden federführend von Prof. Khuri-Yakub von der Stanford University entwickelt. Die grundlegende Idee ist die Umkehrung von kapazitiven Drucksensoren, die durch Anlegen einer Wechselspannung, oftmals unterstützt durch eine Gleichspannung, zum Schwingen angeregt werden können (s. Abb. 6). Im Sendebetrieb erzeugt die angetriebene Struktur Schallwellen. Beim Empfang eines Schalls wird die flexible CMUT-Elektrode ausgelenkt, so dass die auftretende Kapazitätsänderung über einen Ausgleichsstrom detektiert werden kann.

Mit unterschiedlichen CMUT-Konzepten lassen sich Ultraschallwandler von der unteren Grenzfrequenz des Ultraschalls (20 kHz) bis in den Bereich oberhalb von 100 MHz realisieren.

CMUTs sind insbesondere in Bezug auf ihre sensorischen Eigenschaften wie hohe Empfangsensitivität und große Bandbreite sehr vorteilhaft. CMUTs können im Waferverbund mit CMOS-kompatibler Technologie gefertigt werden. Dabei ist sowohl die monolithische Herstellung von CMUTs auf einen CMOS-Schaltkreis als auch die nachträgliche heterogene Verbindung von Schaltkreis und CMUT-Bauelement möglich [13]. Weitere Vorteile der Mikrotechnologien stellen die Flexibilität und die hohe Genauigkeit bei der Herstellung von kleinen Strukturabmessungen dar. Damit können einfacher und genauer beliebige Ultraschallarrays realisiert und kontaktiert werden als mit PZT-Wandlern. Die Integration der Elektronik vereinfacht zusätzlich deren elektrische Ansteuerung.

Das Fraunhofer IPMS entwickelt und fertigt CMUT-Sensoren seit 2013. Zahlreiche wissenschaftliche Publikationen und Schutzrechte sind in dieser Zeit entstanden [14–20].

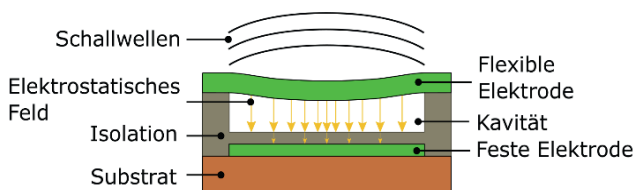


Abb. 6: Schematischer Aufbau eines CMUTs im Sendebetriebsmodus zur Darstellung der prinzipiellen Funktionsweise [21]

Sensorfusion

Da die heutige Wissenschaft und Technik mit immer komplexeren Systemen arbeitet, für die typischerweise zu Beginn des Experiments kein signifikantes Wissen vorhanden ist, kommen Algorithmen der Datenverarbeitung zum Einsatz, die das Lernen des Menschen nachahmen (s. Tab. 1) und daher auch als Künstliche Intelligenz (KI) bezeichnet werden [22]. Darüber hinaus ist das maschinelle Lernen (ML) eines der bedeutendsten Themen im Bereich der KI, bei dem bestimmte Algorithmen eingesetzt werden, um Computersysteme mittels gegebener Daten ohne spezielle Programmierung "lernen" zu lassen [23]. Dieser Trend korrespondiert mit der Entwicklung der Sensortechnik, insbesondere der Multisensorik, die sich mit immer komplexeren Problemen befasst und mehrdimensionale Ergebnisse von vielen Sensoren liefert. Wenn sie in geeigneter Weise integriert - d.h. fusioniert - werden, kann ein Bündel von erfassten Signalen ein erweitertes Wissen über das untersuchte System oder Prozess liefern [23, 24].

Tab. 1: Eigenschaften von Aufgabe im Bereich Data Science

Problemkomplexität und Ausgangswissen	Für Problemlösung geeignete Methodik
Vollständiges Wissen über die Regeln des untersuchten Systems, geringe bis mittlere Komplexität	präzise Algorithmen
Teilweises Wissen über die Regeln des untersuchten Systems, geringe bis mittlere Komplexität	statistische Modelle, Expertensysteme, deduktive Methoden
Teilweise oder vollständige Unkenntnis der Regeln des untersuchten Systems, hohe Komplexität	Künstliche neuronale Netze, induktive Methoden

Beim maschinellen Lernen mit mehreren Sensoren wird das erworbene Wissen in Form von spezifischen Ergebnissen wie Erkennung, Klassifizierung und Vorhersage dargestellt. Zahlreiche Methoden wurden zur Erfüllung dieser Aufgaben eingesetzt, z. B. künstliche neuronale Netze (ANN), Support Vector Machine (SVM), Random Forest (RF), k-means, Fuzzy Inference usw. [25-29]. Der Literaturüberblick zeigt die Einschränkung, dass sich die berichteten KI/ML-Anwendungen auf die Erreichung eines einzigen Forschungsziels konzentrierten, ohne alle für die Datenfusion wichtigen Leistungsanforderungen und Kriterien umfassend zu erfüllen, wie z.B. Datenunvollkommenheit, Dateninkonsistenz, Datenkonflikte, Datenausrichtung/Registrierung und Korrelation, Heterogenität der Datentypen, Fusionsort, dynamische Fusion, Effizienz, Qualität, Stabilität, Robustheit, Erweiterbarkeit, Datenschutz, Tests mit realen Datensätzen [22]. Obwohl ein erster Vorschlag für eine Datenfusionsarchitektur (Joint Directors of Laboratories - JDL [30]) diese Technologie auf die militärische Nutzung ausgerichtet hat, erstreckt sich das aktuelle Interesse auf nahezu alle Bereiche von Wissenschaft und Industrie. Die jüngsten Fortschritte in der 5G-Kommunikationstechnologie, im Internet der Dinge (IoT) und in den Schnittstellen zwischen Mensch und Maschine bringen neue Herausforderungen und Möglichkeiten für die Fusion von Multisensordaten im Rahmen der Initiative Industrie 4.0 und Farming 4.0 mit sich [29].

Aufgrund der zunehmenden Systemkomplexität können die oben genannten Anforderungen und Kriterien selbst für aktuelle KI/ML-Ansätze einen Engpass darstellen. Nichtsdestotrotz wird erwartet, dass die Leistungsfähigkeit von Methoden des maschinellen Lernens weitaus größer sein wird als bisher. Heutzutage wird zum Beispiel Deep Learning als ein bedeutendes Forschungsgebiet der künstlichen Intelligenz in den nächsten 10 Jahren angesehen [23].

Abschließend ist anzumerken, dass die kommerziell erhältlichen IT-Tools, z. B. MS Azure, AWS, Matlab, Python usw.,

zwar eine Reihe spezieller Bibliotheken und Toolbox-Funktionen bieten, aber keine direkten Lösungen ("aus dem Regal") für die Lösung wissenschaftlicher und industrieller Probleme der Multisensordatenfusion verfügbar sind. All dies zeigt, dass, obwohl der Begriff der Datenfusion seit mehreren Jahrzehnten bekannt und in gewissem Umfang systematisiert ist, noch immer ein erheblicher Beitrag zur intelligenten Fusion von Multisensor-Signalen zu leisten ist.

Modulare Systemintegration

Jede Messanwendung bringt spezifische Anforderungen an die Sensorik mit sich. Für den effizienten Einsatz der Sensorik ist die Auswahl der notwendigen Module eines Systembaukastens vorteilhaft, die in ein entsprechendes Systemchassis eingefügt und an der Messstelle angeordnet werden. Erste Ansätze zur Standardisierung von Komponenten wurden im Bereich der optischen Erfassungs- und Beleuchtungsmodulen bereits umgesetzt. Verschiedene Module für die Beleuchtung im sichtbaren, ultravioletten und nahinfraroten Spektralbereich wurden für einen Messsystemdemonstrator realisiert und im Bereich der Sensorik mit Kameramodulen, kompakten UV-VIS Spektrometern, sowie weiteren Modulen zur faserbasierten Ankopplung von externen Spektrometern kombiniert.

Hohe Anforderungen erwachsen insbesondere an die Software zur Auswertung. Bislang war es notwendig, die Auswertelgorithmen den jeweiligen Sensoren zuzuordnen und die Datenfusion entsprechend zu implementieren. Selbstlernende Algorithmen ermöglichen künftig die automatisierte Zusammenführung der Messwerte. Zusätzlich können die Korrelationen der verschiedenen Messverfahren genutzt werden, um die Kalibrierung zu automatisieren. Hierdurch wird der Aufwand für die Implementierung der Messstelle signifikant reduziert.

Ergebnisse

Mit den aufgebauten Labordemonstrationssystemen wurden erste Messreihen in ausgewählten Beispielanwendungen durchgeführt. In einer ersten Versuchsreihe wurden verschiedene photonische Sensoren für die Untersuchung von Lebensmittelproben eingesetzt. Die Probe wurde mittels einer Standardkamera erfasst. Die Hauptkomponenten der Zusammensetzung wurden mittels Nahinfrarot-Spektroskopie untersucht. Zusätzlich wurden durch UV-LEDs Fluoreszenzprozesse angeregt und spektroskopisch erfasst. Die Auswertung und Korrelation erfolgten noch manuell. An Nussproben konnten Mykotoxine erfasst werden. An Geflügelfleischproben wurden Nahinfrarot-Spektralmessungen mit der Frische korreliert. Die Anteile binärer Mischungen von Oliven- und Sonnenblumenöl konnten quantitativ erfasst werden (s. Abb. 7). Beimischungen zu Milch, beispielsweise Wasser, Öl, Zucker und Waschlösung im

Prozentbereich können erfasst und zugeordnet werden (s. Abb. 8).

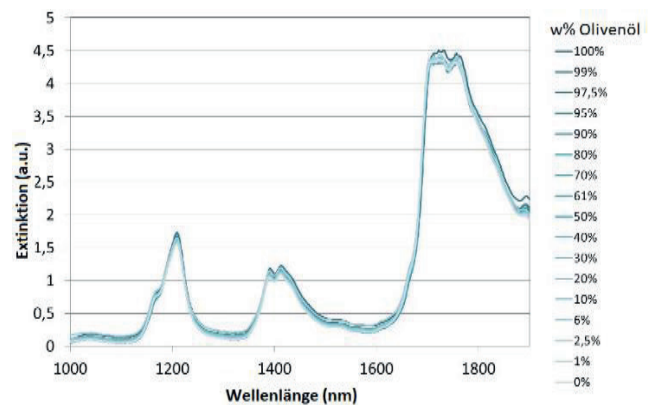


Abb. 7: Extinktionsspektren von Oliven-/Rapsölmischungen bei verschiedenen Massenanteilen w , gemessen mit einem NIR-Spektrometer [11]

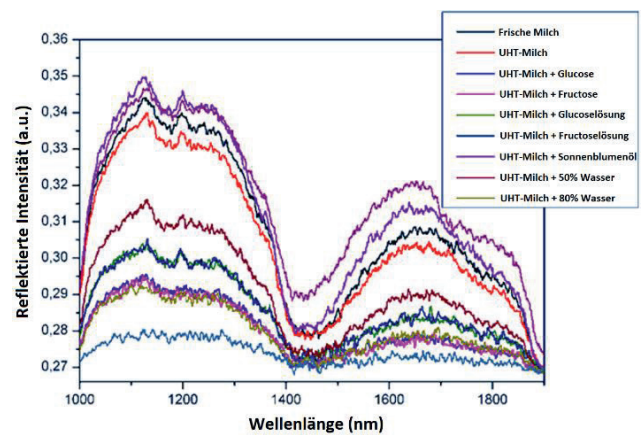


Abb. 8: Diffuses NIR-Reflexionsvermögen von Milch mit verschiedenen Verfälschungen [31]

Diskussion

Die Realisierung von modularen Sensor-Frontends hat auf der Seite der Hardware erste modulare Systemansätze hervorgebracht. Zusätzlich zu den photonischen Verfahren stehen auch Ultraschallsensoren und Festkörpersensoren für chemische Messgrößen zur Verfügung. Dieser Ansatz ist sehr vielversprechend, da komplexe Messaufgaben effizient bedient werden können. Die Einbindungen weiterer Messprinzipien und Sensormodule ist mit geringem Aufwand möglich. Der Hauptfokus neuer Arbeiten liegt im Bereich der automatisierten Auswertung und Nutzung der Methoden der sogenannten Künstlichen Intelligenz zur Automatisierung der Kalibrierung und Auswertung der Messungen.

Literatur

- [1] KRAUSE, J., et al. SmartSpectrometer—Embedded optical spectroscopy for applications in agriculture and industry. *Sensors*, 2021, 21. Jg., Nr. 13, S. 4476.

- [2] REINIG, P., et al. Bringing NIR spectrometers into mobile phones. In: MOEMS and Miniaturized Systems XVII. SPIE, 2018. S. 97-104.
- [3] CHIDEPATIL, A., et al. From trash to cash: how blockchain and multi-sensor-driven artificial intelligence can transform circular economy of plastic waste?. Administrative Sciences, 2020, 10. Jg., Nr. 2, S. 23.
- [4] SUAWA FOGOU, P., et al. Modeling and Fault Detection of Brushless Direct Current Motor by Deep Learning Sensor Data Fusion. 2022.
- [5] LIESKE, T., et al. System on chip generation for multi-sensor and sensor fusion applications. In: 2017 International Conference on Embedded Computer Systems: Architectures, Modeling, and Simulation (SAMOS). IEEE, 2017. S. 20-29.
- [6] HAMANN, C. H.; VIELSTICH, W.; "Elektrochemie"; 4. Auflage, ISBN: 978-3-527-31068-5, Wiley-VCH, Weinheim
- [7] BERGVELD, P., et al. How electrical and chemical requirements for REFETs may coincide. Sensors and Actuators, 1989, 18. Jg., Nr. 3-4, S. 309-327.
- [8] HUEBER, J. "Hier kommt Farbe ins Spiel", Elektronik in der Automation, Ausgabe 2/2015, S. 50 – 53
- [9] PÜGNER, T., et al. Near-infrared grating spectrometer for mobile phone applications. Applied spectroscopy, 2016, 70. Jg., Nr. 5, S. 734-745.
- [10] GRÜGER, Heinrich; KNOBBE, Jens; PÜGNER, Tino. MEMS based NIR spectrometer with extended spectral range. In: MOEMS and Miniaturized Systems XVIII. SPIE, 2019. S. 45-54.
- [11] HINTSCHICH, S. I., et al. MEMS-based miniature near-infrared spectrometer for application in environmental and food monitoring. International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems, 2014, 7. Jg., Nr. 5, S. 1-5.
- [12] REINIG, P., et al. SmartNIR-Development of a highly miniaturised NIR-spectrometer for integration into mobile devices. In: MikroSystemTechnik Congress 2021; Congress. VDE, 2021. S. 1-4.
- [13] BRENNER, K. et al. Advances in capacitive micromachined ultrasonic transducers. *Micromachines*, 2019, 10. Jg., Nr. 2, S. 152.
- [14] ELSÄESSER, L., et al. Stress controlled CMUT fabrication based on a CMOS compatible sacrificial release process. In: 2015 Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP). IEEE, 2015. S. 1-4.
- [15] KLEMM, M., et al. Performance assessment of CMUT arrays based on electrical impedance test results. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2015, 24. Jg., Nr. 6, S. 1848-1855.
- [16] KOCH, S.G. et al., „Kapazitive mikromechanische Ultraschallwandler (CMUT) für die zerstörungsfreie Prüfung und Überwachung“ in MikroSystemTechnik Kongress, München, 2017, S. 735–738.
- [17] KRENKEL, M., et al. CMUT with mechanically coupled plate actuators. In: 2018 19th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE). IEEE, 2018. S. 1-8.
- [18] ELSÄESSER, L.; KLEMM, M.; KUPNIK, M.; UNAMUNO, A.; UNGER, A. "Sound transducer array comprising coupled transducers," WO16146467A1 WO2016EP55091, Sep 22, 2016.
- [19] FRIEDRICH, M.; UNAMUNO, A. "Verfahren zum Herstellen eines kapazitiven Ultraschallwandlers und Anordnung einer Mehrzahl von kapazitiven Ultraschallwandlern," DE 10 2013 223 695 B4, Mai 21, 2015.
- [20] Klemm, M.; UNAMUNO, A. "Vorrichtung, verfahren und System zum Prüfen eines Schallwandlers," DE102015206225 A1 DE201510206225, Okt 13, 2016.
- [21] KRENKEL, M. *Mechanisch gekoppelte mikroelektromechanische Ultraschallwandler*. TUDpress, 2020.
- [22] HOGG, T.; HUBERMAN, B. A. Artificial intelligence and large scale computation: A physics perspective. Physics Reports, 1987, 156. Jg., Nr. 5, S. 227-310.
- [23] MENG, T.; JING, X.; YAN, Z.; PERDRYCYZ, W. "A survey on machine learning for data fusion," Information Fusion, Nr. 57, S. 115-129, 2020.
- [24] KHALEGHI, B., et al. Multisensor data fusion: A review of the state-of-the-art. Information fusion, 2013, 14. Jg., Nr. 1, S. 28-44.
- [25] GIACINTO, G.; ROLI, Fabio; DIDACI, Luca. Fusion of multiple classifiers for intrusion detection in computer networks. Pattern recognition letters, 2003, 24. Jg., Nr. 12, S. 1795-1803.
- [26] BANERJEE, T. P.; DAS, Swagatam. Multi-sensor data fusion using support vector machine for motor fault detection. Information Sciences, 2012, 217. Jg., S. 96-107.
- [27] CHALLA, S.; PALANISWAMI, M.; SHILTON, Alistair. Distributed data fusion using support vector machines. In: Proceedings of the Fifth International Conference on Information Fusion. FUSION 2002.(IEEE Cat. No. 02EX5997). IEEE, 2002. S. 881-885.
- [28] MUZAMMAL, M., et al. A multi-sensor data fusion enabled ensemble approach for medical data from body sensor networks. Information Fusion, 2020, 53. Jg., S. 155-164.
- [29] DIEZ-OLIVAN, Alberto, et al. Data fusion and machine learning for industrial prognosis: Trends and perspectives towards Industry 4.0. Information Fusion, 2019, 50. Jg., S. 92-111.
- [30] WHITE, F. E. "Data Fusion Lexicon," Joint Directors of Laboratories, USA, San Diego 1991.
- [31] Reinig, P. Novel applications of photonic micro sensor systems - Real-world examples from plastics recycling to burglary monitoring, Sensors Expo & Conference, San Jose (CA), 2016.

Danksagung

Diese Veröffentlichung wurde teilweise gefördert durch das BMBF im Rahmen des Projekts iCampus Cottbus (Förderkennzeichen 16ES1128K), sowie im Rahmen der Internen Programm der Fraunhofer-Gesellschaft, Fördernummer MEF 838 780. Wir danken den Kollegen Julius Krause und Robin Gruna vom Fraunhofer IOSB in Karlsruhe für die Kooperation im Bereich der Software.

Entwicklung instrumenteller Geruchsmessung

Gina Zeh¹, Maximilian Köhne^{1,2}, Helen Haug^{1,3}, Bianca Lok^{1,3} und Tilman Sauerwald^{1,2}

¹*Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising, Deutschland*

²*Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Deutschland*

³*Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Aroma- und Geruchsforschung, Erlangen, Deutschland*

Kontakt: gina.zeh@ivv.fraunhofer.de

Einleitung

Der Geruchssinn prägt im hohen Maße die Wahrnehmung unserer Umgebung – von der Auswahl und Qualitätsbewertung unserer Speisen und Getränke bis zur Zu- oder Abneigung gegenüber anderen Personen. Trotz dieser hohen Bedeutung ist eine technische Messung und Nachbildung von Gerüchen sehr viel weniger entwickelt, als dies für andere Sinne der Fall ist. Die Identifikation und Quantifizierung von chemischen Verbindungen, die zum Geruchseindruck eines Produkts oder Rohstoffes beitragen, erfordert komplexe analytische Instrumente wie Gaschromatographen, gekoppelt mit verschiedenen Detektoren, trainierte humansensorische Analysen und für die Datenaus- und -bewertung erfahrene Wissenschaftler. Ein kontinuierliches Monitoring von Lagerbeständen oder Prozessschritten, bei denen geruchsaktive Verbindungen über die Qualität, Fertigungsdauer oder gar Maschinenzustände Auskunft geben können, ist durch die Laboranalysen aus Zeit- und Kostengründen nicht möglich. Hier können miniaturisierte, kostengünstige Geruchsmesssysteme die Lücke zur Automatisierung der Geruchsmesstechnik schließen. Aktuell fehlen jedoch solche miniaturisierten Messsysteme, die den applikationsspezifischen Anforderungen gerecht werden und auch durch Laien bedient werden können. Ein Grund dafür ist die hohe Komplexität des menschlichen Geruchssinnes, Die Wahrnehmung von Gerüchen hängt von den Transporteigenschaften zehntausender verschiedener chemischer Verbindungen durch die menschliche Nasenschleimhaut sowie ihrer Interaktion mit über 300 verschiedenen Geruchsrezeptoren ab [1]. Um trotz dieser Herausforderung erfolgreich instrumentelle Geruchsmesstechnik zu entwickeln, ist eine konsequente Zusammenarbeit verschiedener Disziplinen erforderlich.

Im Zuge der Ressourcenknappheit und der steigenden Umweltproblematik gewinnt die Rezyklisierung von erdöl-, aber auch biobasierten Materialien und Rohstoffen drastisch an Dringlichkeit. Während vor gut 100 Jahren die „Entdeckung“ von Kunststoffen und Prozessen zu deren effizienter und schneller Verarbeitung den Verbrauchermarkt revolutionierten, stehen wir nun vor der Herausforderung, das schlecht abbaubare und in großen Mengen vorhandene Material sinnvoll weiterzuverwenden [2].

Allein im europäischen Wirtschaftsraum sind im Jahr 2020 rund 29 Mt Kunststoffabfälle angefallen, von denen nur etwa ein Drittel dem Recycling zugeführt wird [3]. Dies liegt zu einem Großteil daran, dass Verunreinigungen der Kunststoffabfälle die Erhöhung des Rezyklatanteils in Kunststoffprodukten hemmen [4]. Die Verunreinigungen, die sowohl aus dem Kunststoffabfall selbst durch Produktrückstände als auch aus den Verarbeitungsmaschinen resultieren können, führen oftmals zum Auftreten unerwünschter Gerüche oder potenziell gesundheitsschädlicher flüchtiger organischer Verbindungen (engl. *volatile organic compounds*, VOCs). Rezyklate emittieren durch den hohen Grad an Verunreinigungen meist eine Vielzahl an VOCs, von denen jedoch nur ein kleiner Teil auch tatsächlich geruchsaktiv ist. Für eine gezielte Deodorisierung der Rezyklate und eine bessere und sichere Nutzbarmachung rezyklierter Kunststoffe ist eine kontinuierliche, schnelle Analyse der austretenden flüchtigen Verbindungen und deren Korrelation mit dem tatsächlichen Geruchseindruck notwendig.

Geruchsentschlüsselung im Labor

Um Gerüche eindeutig chemischen Größen zuzuordnen, müssen humansensorische und chemisch-analytische Messungen kombiniert werden. Darauf aufbauend kann anschließend ein geeignetes Sensorsystem entwickelt werden, welches auftretende VOC-Marker zuverlässig und schnell detektiert.

Probenahme

Zunächst müssen Gerüche einer Probe möglichst vollständig extrahiert werden [5]. Für Matrices wie Kunststoffe stellt dies eine besondere Herausforderung dar, da eine genaue Zusammensetzung der Materialien oftmals auch den Compoundierern unbekannt ist und Additive wie auch Füllstoffe, die den Kunststoff gegenüber physikalischen, mechanischen und anderen Umgebungseinflüssen schützen sollen, die Rheologie des Materials maßgeblich beeinflussen.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Methoden und Materialien entwickelt, die eine einfache, schnelle und reproduzierbare Probenahme aus unterschiedlichen Matrices – flüssig, fest und gasför-

mig – ermöglichen [6]. Im Bereich klassischer automatisierter Probenahme-Methoden wird in der Regel zuerst eine repräsentative Probe genommen und in ein geschlossenes System (Vial) überführt. Im Hinblick auf eine Übertragbarkeit auf Sensorsysteme wurden drei Probenahme-Methoden genauer untersucht: Die Untersuchung des statischen oder dynamischen Kopfraums über dem Probenmaterial (engl. *headspace-analysis* (HS)), die Anreicherung von VOCs mittels Sorptionsmaterialien im Kopfraum oder in der Lösung (Festphasenmikroextraktion, engl. *solid phase microextraction*, SPME) sowie die Flüssigextraktion von VOCs mit anschließender Destillation im Hochvakuum (Abb. 1).

Die Untersuchung der flüchtigen Verbindungen im Kopfraum stellt hierbei die einfachste und schnellste Methode der Probenahme dar. Das Kopfraumvolumen kann statisch über eine gasdichte Spritze und einem Septum oder kontinuierlich mittels einer Pumpe entnommen werden. Die Probe wird dabei, sofern sie nicht erhitzt wird, nicht zerstört und kann über Zeit- und Lagerbedingungen hinweg untersucht werden, sodass auch Probenveränderung beobachtet werden können. Der Informationsgehalt der HS-Methode hält sich meist in Grenzen, da die Methode auf dem Verteilungskoeffizienten zwischen Probenmatrix und HS sowie dem Dampfdruck der Analyten bei gegebener Temperatur beruht und somit vorwiegend Permanentgase detektiert werden können. Zumeist muss ein Feuchtigkeitsfilter vor der gaschromatographischen Trennsäule eingebaut werden.

Eine Festphasenmikroextraktion aus der flüssigen Probe oder deren Kopfraum wirkt den Nachteilen der HS-Methode entgegen. VOCs werden, abhängig von dem Festphasenmaterial, in den Kavitäten der Sorptionsmaterialien angereichert und können anschließend in einen Extrakt überführt oder direkt am Gaschromatographen desorbiert werden. Diese Probenahme-Methode kann, wie auch die Kopfraum-Analyse, auch ohne explizite Expertise durchgeführt werden, die Freisetzung der VOCs von der Festphase jedoch erfordert spezielles Equipment und Expertise. Der Informationsgehalt der Festphasenmikroextraktion ist jedoch stark von dem Sorptionsmaterial und dem Verteilungskoeffizienten der Analyten und damit verbundenen Diskriminierungseffekten sowie von der Probenahmedauer abhängig.

Im Rahmen der Methodenentwicklung für die Analyse von Gerüchen und flüchtigen Verbindungen aus Rezyklaten werden die Kunststoff-Proben mittels *solvent-assisted flavour evaporation* (SAFE)-Methode mit vorhergehender Lösungsmittelextraktion aufgearbeitet [7,8]. Dabei werden flüchtige Verbindungen vergleichsweise schonend aus der Matrix gewonnen und in einen tiefgekühlten Extrakt überführt (Abb. 1). Der Vorteil der zeitintensiven

SAFE-Methode liegt darin, dass nahezu alle flüchtigen Verbindungen ohne Dekomposition in den Extrakt überführt werden können. Somit erhält man ein Matrix-freies, lagerbares, möglichst vollständiges VOC-Abbild der Probe zu einem bestimmten Zeitpunkt.

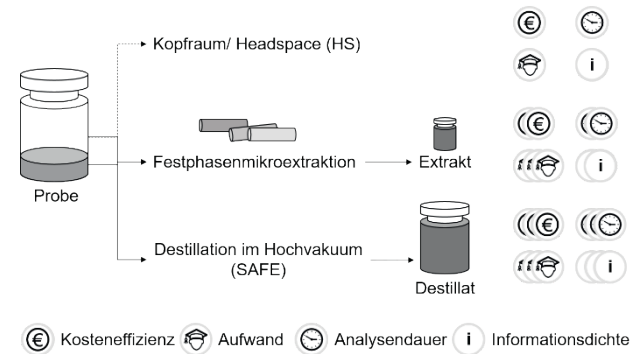


Abbildung 1: Exemplarische, vergleichende Auswahl verschiedener Probenahme-Methoden hinsichtlich Kosteneffizienz, Aufwand, Analysendauer und Informationsdichte.

Gaschromatographische Analyse

Um die VOCs eindeutig zu identifizieren und Geruchseigenschaften zuzuordnen, muss das Gasgemisch/ Destillat in seine einzelnen Bestandteile aufgetrennt werden. Dazu nutzt man die Gaschromatographie, ein Verfahren, bei dem gemäß der Verteilungskoeffizienten der Einzelsubstanzen diese an einer chromatographischen Trennsäule retardieren. Für viele Anwendungsfelder, die ein breites Spektrum an flüchtigen Verbindungen aufweisen, wie es beispielsweise bei der Analyse von Gerüchen aus Kunststoffen der Fall ist, muss hierbei auf eine mehrdimensionale Gaschromatographie mittels Heart-Cut-Techniken zurückgegriffen werden. Diese Methoden erlauben die chromatographische Trennung des Gasgemisches an orthogonal geschalteten Trennsäulen mit unterschiedlicher Beschichtung, sodass eine vollständige Auftrennung der Gasbestandteile und damit eine eindeutige Zuordnung von Massenspektren zu Einzelkomponenten möglich wird.

Für eine eindeutige analytische Bestimmung der Komponenten müssen in vielen Fällen neben der Auswertung der Massenspektren noch weitere Moleküleigenschaften wie Retentionsindizes (RI) genutzt werden und ein Rückgriff auf Datenbanken erfolgen, in denen anwendungsspezifische und mittels Referenzmessungen bestimmte Substanzen enthalten sind. Letztere können heute weitgehend automatisch ausgewertet werden [9].

Automatisierte Auswertung

Im Hinblick auf die Komplexität der gewonnenen Daten aus den Laboranalysen mittels Gaschromatographie und Detektor/ Massenspektrometer, sowie die Übertragbarkeit auf kleine, effiziente Sensorsysteme, fällt auf, dass die Datenauswertung von verschiedenen Datenströmen mit sehr unterschiedlichem Informationsgehalt, z.B. Massenspektren und Retentionsindizes, nicht nur zeit- sowie ressourcenintensiv ist, sondern auch Experten vorbehalten ist. In vorangegangenen Arbeiten konnten wir bereits eine Software zur automatisierten Auswertung von Gaschromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS) von Whisky entwickeln [9], welche nun auf weitere Produktgruppen, wie Kunststoff-Rezyklate, ausgeweitet werden soll (Abb. 2). Die Software vereinfacht neben den Laboranalysen auch die Auswertung der Daten, die mit GC-Sensorsystemen gewonnen werden.

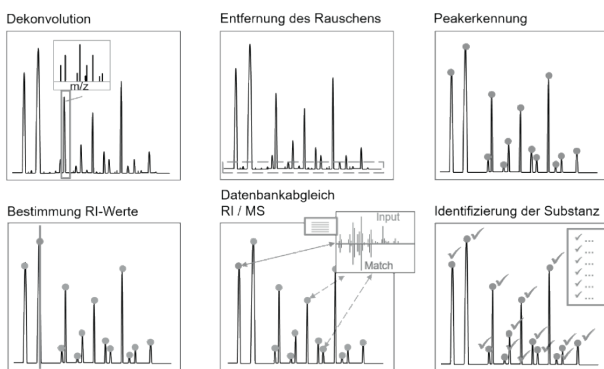


Abbildung 2: schematische Darstellung der automatisierten Auswertung von GC-MS-Daten.

Mit entsprechendem Fachwissen können nun aus der Gesamtheit der Signale aus der GC, den Massenspektren und den Geruchseigenschaften Markerverbindungen bestimmt werden, die beispielsweise für eine Produkt-/ Probenänderung über die Zeit repräsentativ herangezogen werden können. Dabei können die Markerverbindungen selbst nicht geruchsaktiv oder an dem zugrundeliegenden chemischen Prozess nicht beteiligt sein, jedoch korrelieren sie möglicherweise mit der zu beobachtenden Veränderung in der Gasphase. Beispielsweise lässt sich post-consumer Polyethylen-Terephthalat (PET) anhand des Markers Limonen identifizieren, der in nativem PET nicht vorkommt [10].

Kleine, kostengünstige und intelligente Messsysteme

Die oben beschriebenen Labor-Messmethoden eignen sich optimal für eine einmalige Bestimmung aller VOCs in einer Probe und erlauben eine (automatisierte) Korrelation mit den Geruchseindrücken

mittels Olfaktometrie-Port und/ oder mit humansen-sorischen Daten. Jedoch kann ein kontinuierliches Monitoring der selektierten Marker mit den Laboranalysen-Geräten nicht vor Ort, schnell und kosteneffizient durchgeführt werden. Daher werden die beschriebenen Methoden auf miniaturisierte Systeme übertragen, die dieselben Funktionskomponenten enthalten (Abb. 3). Um die Komplexität dieser Systeme zu begrenzen, ist es sinnvoll, sowohl die Anforderung an die Auftrennung der Geruchskomponenten als auch die Spezifität des Detektors applikationsspezifisch auszulegen [11]. So muss die Trennleistung nur ausreichen, um die in der Geruchaufklärung als Marker bestimmten Substanzen voneinander zu trennen. Folglich müssen die Detektoren diese sicher und quantitativ abbilden. Für die Entwicklung eines solchen Gerätes können

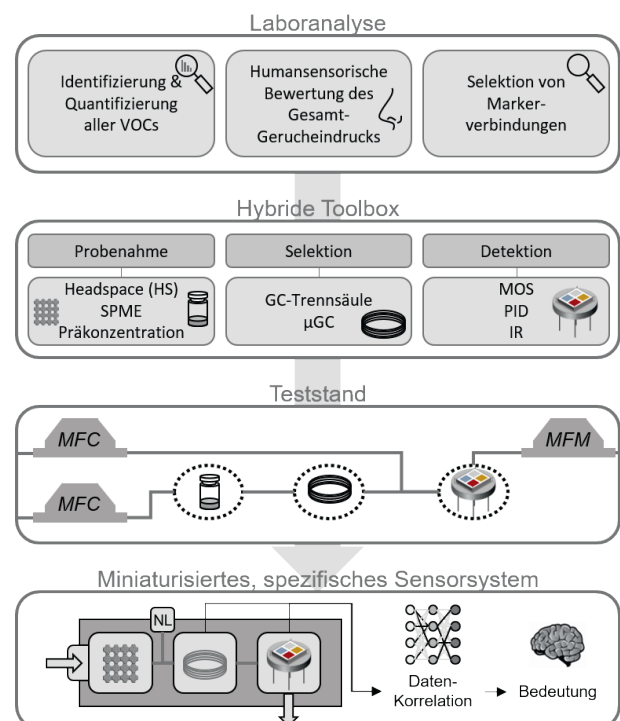


Abbildung 3: Prinzip eines Entwicklungszyklus für anwendungsspezifische miniaturisierte Systeme

Vorhersagemodelle für die GC-Trennung [12] und die Detektoreigenschaften [13] genutzt werden.

Analyse von Kunststoffen: Methodenentwicklung im Labor

Die zuvor dargestellten parallel entwickelten Komponenten sollen nun in einem Anwendungsfall, der Analyse von Kunststoff-Rezyklaten, zusammengebracht und evaluiert werden.

Humansensorische Beurteilung

In einem ersten Schritt wird der Gesamtgeruchseindruck eines Kunststoff-Rezyklats erfasst. Das erfordert die objektive geruchliche Beurteilung durch

ein geschultes Sensorik-Panel. Nur trainierten Nasen ist es möglich, komplexe und intensive Gerüche und Geruchsmischungen einheitlich zu bewerten. Herangezogen werden dabei verschiedenste Normen, wie beispielsweise eine sensorische Bewertung nach DIN 10967-2 oder ein Geruchstest nach VDA 270. Je nach Methode werden dazu 5-20 g an Kunststoffrezyklat in Sensorik-Gläschen eingewogen. Nach definierter Äquilibrierungszeit beurteilen die Panelist/-innen den Gesamtgeruch der Probe. Solche humansensorischen Prüfungen sind wichtig, um den realen Geruchseindruck dieser Materialien zu bestimmen, wie er, ausgelöst durch ein komplexes Geruchsstoff-Gemisch, vom menschlichen Geruchssinn wahrgenommen wird.

Probenahme und Extraktion

Die Aufschlüsselung der geruchsaktiven chemischen Verbindungen innerhalb dieses Gemischs erfordert gaschromatographische Analysen. Hierfür müssen die Proben zunächst in eine für die GC-Analytik angemessene Form überführt und die zu messenden Analyten extrahiert werden. Eine Möglichkeit hierfür ist die Extraktion mit Lösemittel und anschließende Destillation. Die Geruchsstoffe werden zuerst mit einem geeigneten Lösungsmittel aus der Polymermatrix extrahiert. Je nach Geruchsintensität des Kunststoffs werden 10-100 g für 30 min bis zwei Stunden unter ständigem Rühren extrahiert. Die anschließende SAFE-Destillationstechnik ermöglicht die Trennung der oftmals nur im Spurenbereich vorliegenden Geruchsstoffe von anderen, nichtflüchtigen Komponenten. Das angelegte Hochvakuum sorgt dabei für eine schonende Destillation bei geringer Temperatur, damit auch labile geruchsaktive Verbindungen nicht abgebaut sowie Artefakte oder neue Geruchsstoffe gebildet werden.

Hierzu wird eine speziell entwickelte Glasapparatur verwendet [7]. In diese wird der Probenextrakt langsam - und ohne das Hochvakuum zu zerstören - eingetropft. Gleichzeitiges Heizen mit einem Wasserbad sorgt für eine schlagartige Verdampfung der Analyten, welche auf der Destillationsseite durch Kühlen mit Flüssigstickstoff direkt auskondensiert werden.

Eine vollständige und diskriminierungsfreie Extraktion ist Voraussetzung für ein unverfälschtes Gesamtbild aller geruchsaktiven Verbindungen im jeweiligen Rezyklat. Der erhaltene Extrakt wird schließlich noch über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und auf ~ 100 µL aufkonzentriert. Zu beachten ist, dass bei einer Lösungsmittelextraktion nicht nur Geruchsstoffe, sondern die Gesamtheit aller VOCs erfasst werden. Um dann die tatsächlich geruchsaktiven Substanzen von anderen, geruchsinaktiven VOCs unterscheiden zu können, bedarf es einer speziellen Technik, der sogenannte Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O).

Identifizierung der Geruchsstoffe mittels GC-O und (2D)-GC-MS/O

Konventionelle gaschromatographische Vermessungen von Kunststoff-Extrakten sind oftmals schwierig zu interpretieren. Grund hierfür ist die enorme Kontaminierung von vor allem post-consumer Rezyklaten [4,14]. Dementsprechend finden sich in den meisten Chromatogrammen keine einzelnen, aufgetrennten Analyt-Peaks, sondern ein „Berg“ an koeluiierenden Verbindungen (Abb. 4, unten).

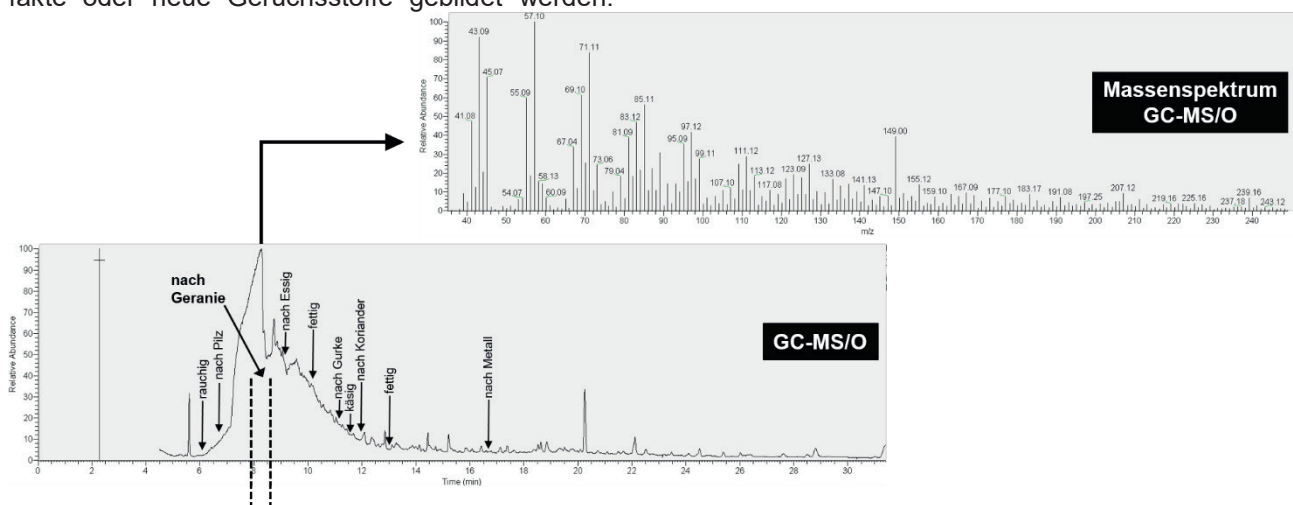


Abbildung 4: GC-MS/O-Chromatogramm eines Kunststoff-Rezyklats. Oben: Extrahiertes Massenspektrum im Bereich „nach Geranie“. Eine Identifikation der chemischen Verbindung mit der Geruchseigenschaft „nach Geranie“ war aufgrund der Überlagerung mehrerer Analyten nicht möglich.

Um herauszufinden, welche dieser VOC tatsächlich geruchlich aktiv sind, kommt ein olfaktorischer Detektor (Olfactory Detection Port, ODP, Gerstel GmbH & Co. KG, Mülheim a.d. Ruhr, DE) zum Einsatz.

Dort lässt sich der GC-Gasausstrom unmittelbar abriechnen und geschulte Panelist/-innen können geruchsaktive Verbindungen erkennen, sowie deren Geruchseindruck direkt benennen. Die reine Beschreibung des wahrgenommenen Geruchs reicht zur molekularen Identifizierung der Geruchsstoffe nicht aus. Hierfür müssen GC-MS-Messungen durchgeführt werden, um die chemische Struktur der Geruchsstoffe anhand der Massenspektren aufzuklären. Eindimensionale GC-MS Messungen stoßen aufgrund der extremen Matrix-Analyten-Koelution jedoch oft an ihre Grenzen. Ein Massenspektrum einer Einzelsubstanz ist in diesem Fall nicht extrahierbar, weshalb der zugrundeliegende Geruchsstoff unbekannt bleibt (Abb. 4, oben). Deshalb ist gerade für die Geruchsstoff-Aufklärung von hochbelasteten Rezyklaten eine weitere Technik notwendig. Zum Einsatz kommt eine zweidimensionale (2D) GC-MS/O (auch Heart-Cut-GC). Damit kann ein Teilbereich des Chromatogramms mit dem Geruchsstoff von Interesse auf eine zweite GC-Kapillarsäule mit unterschiedlicher Polarität transferiert werden. Das ermöglicht die weitere Auftrennung

des VOC-Gemischs und in den meisten Fällen die Zuordnung des genauen Massenspektrums zum verantwortlichen Geruchsstoff (Abb. 5).

Alternative zur Extraktion: Headspace-Techniken

Anstelle der Flüssigextraktion kann der Kopfraum einer Probe auch direkt mittels GC-O oder GC-MS/O vermessen werden. Solche Methoden geben Aufschluss über die von den Kunststoffrezyklaten emittierten Verbindungen unter definierten Bedingungen, beispielsweise auch bei erhöhten Temperaturen. So lassen sich mittels einer direkten Erhitzung weniger Milligramm Kunststoff auf über 230°C die Verarbeitungstemperaturen von Kunststoffen imitieren [14]. Die so freigesetzten VOCs können entweder direkt vermessen oder mittels spezieller Adsorbentmaterialien fokussiert werden. Hierfür eingesetzt werden häufig mit PDMS beschichtete Twister® oder eine direkte Kryo-Fokussierung mittels Flüssigstickstoff in einer Desorptionseinheit (Thermal Desorption Unit, TDU, ebenfalls Gerstel GmbH & Co. KG) [4]. Großer Vorteil hierbei ist die Anreicherung der Analyten. Jedoch kann auch bei Headspace-Techniken die Koelution von Geruchsstoffen mit geruchslosen Matrixkomponenten zum Problem werden.

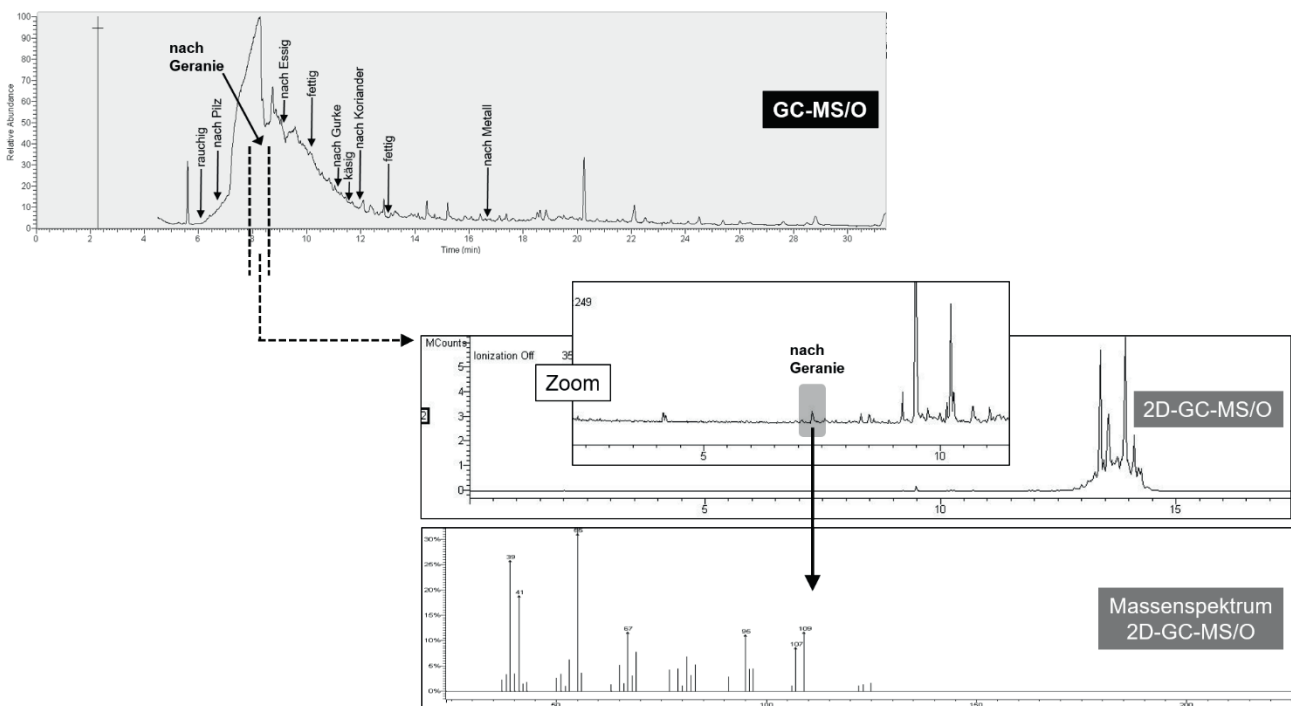


Abbildung 5: (2D)-GC-MS/O-Analyse des Kunststoff-Rezyklats mit dem „nach Geranie“ riechendem Geruchsstoff. Oben: eindimensionales GC-MS/O-Chromatogramm. Mitte: zweidimensionales GC-MS/O-Chromatogramm mit dem ausgeschnittenen Geruchsstoff „nach Geranie“ (*cut* gestrichelt dargestellt). Unten: Eindeutig identifizierbares Massenspektrum des Geruchsstoffs mit der Geruchsqualität „nach Geranie“.

Zusammenfassung

Die Identifizierung von geruchsaktiven Substanzen in Mischungen flüchtiger Verbindungen ist eine herausfordernde Aufgabe, welche aktuell von wissenschaftlichen Experten mit spezialisierten Methoden im Labor vorgenommen wird. Eine Übertragung der Laboranalysen auf kosteneffiziente vor-Ort-Messsysteme für VOCs und Gerüche erfordert neben Entwicklungen auf dem Gebiet der Digitalisierung der Laborarbeiten vor allem die Qualifizierung einer reproduzierbaren Probenahme, die Selektion anwendungsspezifischer Markerverbindungen sowie eine automatisierte, anwenderfreundliche Datenauswertung. Neben der Entwicklung von vor-Ort-Methoden werden außerdem schnellanalytische Methoden für die Untersuchung großer Probenmengen im Labor evaluiert, z.B. unter Einsatz optimierter Probenahmetechniken oder beschleunigter GC-Verfahren.

Im Rahmen unserer Arbeiten im Projekt „Campus der Sinne“ sind wir dem Ziel, die menschliche Geruchssinnes-Wahrnehmung auf technische Sensorsysteme zu übertragen, durch die Entwicklung und Validierung von Probenahmemethoden und gaschromatographischer Analysen für Kunststoff-Rezyklate, eine automatisierte Datenauswertung für Whisky-Proben und einer Software für die effiziente GC-Sensorsystementwicklung bedeutend nähergekommen. In einem nächsten Schritt muss sich nun zeigen, ob die Übertragung der Laboranalysen-Methoden im Bereich Kunststoffe auf ein Sensorsystem ohne größeren Mehraufwand möglich ist. Parallel wird die automatisierte Auswertung für die Kunststoff-Analyse validiert.

Literatur

- [1] GOLEBIOWSKI, J.; TOPIN, J.; CHARLIER, L.; BRIAND, L. Interaction between odorants and proteins involved in the perception of smell: the case of odorant-binding proteins probed by molecular modelling and biophysical data 27 (2012), *Flavour Fragr. J.*, Nr. 6, S. 445-453.
- [2] GALL, M.; WIENER, M.; DEOLIVIERA, C. C.; LANG, R. W.; HANSEN, E. G. Building a circular plastics economy with informal waste pickers: Recyclate quality, business model, and societal impacts. In: *Resources, Conservation and Recycling* 156 (2020), Nr. 104685.
- [3] PLASTICS EUROPE ORG. Plastics – The Facts 2021. Online: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf>, aufgerufen am 25.10.22.
- [4] CABANES, A.; VALDÉS, F. J.; FULLANA, A. A review on VOCs from recycled plastics. In: *Sustainable materials and technologies* 25 (2020), S. 179.
- [5] SCHEFFLER, L.; SAUERMAN, Y.; ZEH, G.; HAUF, K.; HEINLEIN, A.; SHARAPA, C.; BUETTNER, A. Detection of volatile metabolites of garlic in human breast milk. In: *Metabolites* 6 (2016), Nr. 18.
- [6] HAUG, H.; KLEIN, L.; SAUERWALD, T.; POELKE, B.; BEAUCHAMP, J.; ROLOFF, A. Sampling Volatile Organic Compound Emissions from Consumer Products: A Review. In: *Critical Reviews in Analytical Chemistry* (2022).
- [7] ENGEL, W.; BAHR, W.; SCHIEBERLE, P. Solvent assisted flavour evaporation—a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices. In: *European Food Research and Technology* 209 (1999), Nr. 3, S. 237-241.
- [8] BEMELMANS, J. M. H. Review of isolation and concentration techniques. In: *Progress in flavour research* 8 (1979), S. 79-98.
- [9] HAUG, H.; SINGH, S.; GRASSKAMP, A.; SAUERWALD, T. P5.1 – Automatisierte Auswertung chromatographischer Daten für die Bewertung von Whisky. In: *Tagungsband des 15. Dresdner Sensor Symposiums*. Dresden, Dezember 2021.
- [10] FRANZ, R.; WELLE, F. Contamination levels in recycled PET bottles from non-food applications and their impact on the safety of recycled PET for food contact. In: *Molecules* 25 (2020), Nr. 21, S. 4998.
- [11] ZEH, G.; KOEHNE, M.; GRASSKAMP, A.; HAUG, H.; SINGH, S.; SAUERWALD, T. Towards Artificial Intelligent Olfactory Systems. In: *2022 IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)*. IEEE, 2022. S. 1-2.
- [12] KOEHNE, M.; ZEH, G.; SCHMIDT, C.; SAUERWALD, T. P13. 4- Entwicklung eines kostengünstigen Gaschromatographie-Systems für die Messung von Reifegas mit Kompensation der Temperatureinflüsse auf die Säule. In: *Tagungsband des 15. Dresdner Sensor Symposiums*. Dresden, Dezember 2021.
- [13] BAUR, T.; SCHULTEALBERT, C.; SCHUETZE, A.; SAUERWALD, T. Novel method for the detection of short trace gas pulses with metal oxide semiconductor gas sensors. In: *Journal of Sensor and Sensor Systems* 7 (2018), Nr. 1, S. 411-419.
- [14] STRANGL, M.; LOK, B.; BREUNIG, P.; ORTNER, E.; BUETTNER, A. The challenge of deodorizing post-consumer polypropylene packaging: Screening of the effect of washing, color-sorting and heat exposure. In: *Resources, Conservation and Recycling* 164 (2021), S. 105143.

Danksagung

Wir bedanken uns beim Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft, Landesentwicklung und Energie für die Förderung im Rahmen des Projekts „Campus der Sinne“.

Impedanzbasierter Ammoniaksensor für SCR-Anwendungen

Thomas Wöhrli, Gunter Hagen und Ralf Moos

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Zentrum für Energietechnik, Universität Bayreuth, Bayreuth, Deutschland
Kontakt: funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

Einleitung

Im Rahmen des Ausbaus der erneuerbaren Energien zur Verringerung der Treibhausgasemissionen besitzt neben der Solar- und Windenergie auch die Nutzung von biogenen Rest- und Abfallstoffen eine große Bedeutung im Bereich der Wärme- und Stromerzeugung [1]. Allerdings fördert der hohe Anteil an gebundenem Stickstoff (N_2) in der Biomasse die Bildung gesundheitsgefährdender Stickoxide (NO_x) bei der Verbrennung [2]. Zur Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben sind daher Abgasmachbehandlungskonzepte zur NO_x -Minderung erforderlich [3].

Als Verfahren zur Verringerung der NO_x -Emissionen kommen auch bei Biomasse-Verbrennungsanlagen SCR-Systeme zum Einsatz, die beispielsweise im Automobilbereich bereits große Anwendung finden. Dabei dient Ammoniak (NH_3), der in einer Harnstoff-Wasser-Lösung (AdBlue) gebunden ist, als Reduktionsmittel für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden [4].

Für Anwendungen im Gebiet der Biomasseverbrennung soll im Folgenden ein entsprechender Ammoniak-Sensor näher beschrieben werden, mit dem die Regelung der Dosierung des Reduktionsmittels auf effiziente Weise erfolgen kann.

Die rauen Umgebungsbedingungen im Abgas solcher Verbrennungsanlagen stellen dabei eine besondere Herausforderung bei der Entwicklung und den Betrieb eines entsprechenden Sensors dar.

Messprinzip und Sensoraufbau

Das Sensorelement besteht aus einem Aluminiumoxid-Trägersubstrat (CeramTec Rubalit® 708S), auf das im weiteren Herstellungsablauf mehrere unterschiedliche Schichten im Dickschicht-Verfahren aufgebracht werden (siehe Abbildung 1).

Im ersten Schritt wird auf der Rückseite eine Platin-Heizleiterstruktur aufgetragen, die den Bereich der Funktionsschicht auf der Vorderseite des Sensors auf die gewünschte Einsatztemperatur (z.B. 440 °C) erwärmt und dabei eine möglichst homogene Temperaturverteilung bereitstellt. Um die Oxidation des Ammoniaks an der Heizleiterstruktur zu verhindern, wird diese mit einer zusätzlichen Isolationsschicht versehen.

Die elektrischen Eigenschaften der auf der Vorderseite aufgedruckten Zeolith-Funktionsschicht (H-ZSM-5) werden mit Hilfe einer darunter befindlichen Interdigital-Elektrodenstruktur (IDE) aus Gold vermessen. Dabei beeinflusst die im Abgas vorhandene Ammoniakkonzentration das elektrische Verhalten der Funktionsschicht [5].

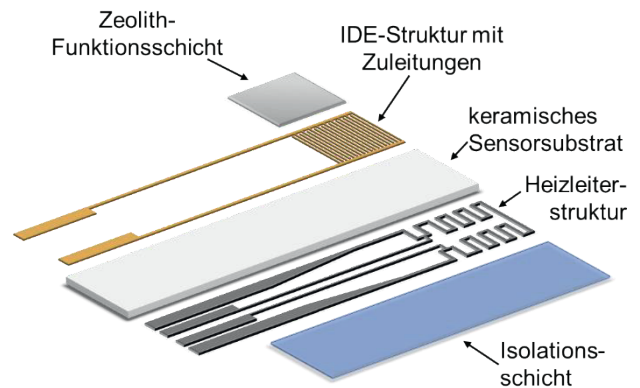


Abb. 2: Schematischer Aufbau des Zeolith-basierten Ammoniak-Sensors

Als Messgröße dient in diesem Fall der Betrag der Impedanz $|Z|$, der bei einer bestimmten Messfrequenz (einige hundert kHz) ermittelt wird. Mithilfe des dazugehörigen Phasenwinkels φ kann unter Annahme eines $R||C$ -Ersatzschaltbildes die Kapazität C der Funktionsschicht berechnet werden [6].

Messergebnisse und Diskussion

Erste Untersuchungen zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit der Sensoren erfolgten an einer Mischanlage für synthetische Abgase, an der steigende Ammoniakkonzentrationen ($0 - 240\text{ ppm } NH_3$, $3\% CO_2$, $10\% O_2$ in N_2) bei unterschiedlichen Wassergehalten ($1, 2, 5\%$) dosiert wurden.

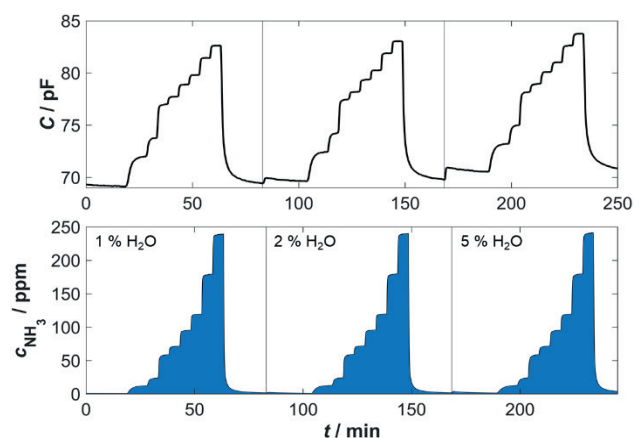


Abb. 1: Zeitlicher Verlauf der Kapazität bei einer Variation der Ammoniakkonzentration ($0 - 240\text{ ppm}$) und des Wassergehaltes ($1, 2, 5\%$), IDE $20 / 20\text{ }\mu\text{m}$, Modul 27, $T_H = 440\text{ °C}$

Im Zuge dessen wurden Messungen mit einer Reihe unterschiedlicher Sensoren durchgeführt, die die Variation verschiedener Parameter, u.a. von Linienabstand und -breite der IDE-Struktur, Zusammensetzung der Zeolith-Funktionsschicht und Betriebstemperatur des Sensors, beinhalten.

Als ideale Konfiguration im Hinblick auf eine hohe Ammoniak-Empfindlichkeit und eine schnelle Ansprechzeit stellte sich dabei ein Sensor mit einem IDE-Abstand bzw. einer -Breite von $20\ \mu\text{m}$ und einem Zeolith-Modul von 27 bei einer Betriebstemperatur von ca. $440\ \text{°C}$ dar. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf diese Sensorkonfiguration näher untersucht.

Grundsätzlich ist bei der in Abbildung 2 dargestellten Messung eines Sensors dieser Art eine schnelle Reaktion bei einer stufenweisen Veränderung der Ammoniakkonzentration feststellbar. Die größte Empfindlichkeit liegt hier bei niedrigen Konzentrationen im Abgas vor (siehe Abbildung 3), was auch die langsame Rückkehr der Kapazität zum Ausgangswert nach der Dosierung aufgrund des trägen Verhaltens von Ammoniak in der Gasmischanlage erklärt.

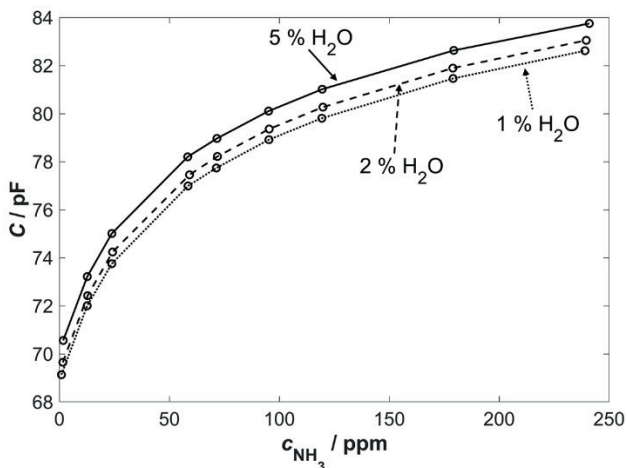


Abb. 3: Kapazität in Abhängigkeit der Ammoniakkonzentration für unterschiedliche Wassergehalte, IDE $20 / 20\ \mu\text{m}$, Modul 27, $T_H = 440\ \text{°C}$

Dieser Verlauf des Messsignals, gekennzeichnet durch die größte Empfindlichkeit bei niedrigen Konzentrationen und der Annäherung an einem Maximalwert bei hohen Konzentrationen, entspricht dem bekannten Sorptions-Verhalten von Zeolithen [7].

Neben der bereits erwähnten Abhängigkeit des Messsignals von der Ammoniakkonzentration ist in Abbildung 3 ebenfalls eine Querempfindlichkeit gegenüber dem Wassergehalt im Abgas erkennbar. Dabei zeigen die Wassermoleküle ein ähnlich charakteristisches Verhalten in der Adsorption am Zeolithen wie Ammoniak, was zu einer Verschiebung des Signals im gesamten Messbereich führt. Allerdings bleibt die relative Empfindlichkeit gegenüber Ammoniak bezogen auf den jeweiligen Grundwert nahezu identisch.

Durch die kontinuierliche Verbrennung der Biomasse in den Anlagen herrschen im Vergleich zu automobilen

Anwendungen jedoch meist stationäre Betriebs- und Abgasbedingungen [8]. Durch eine vorherige Kalibration des Sensors kann somit der Einfluss des Wassergehalts minimiert werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Die erfolgreiche Evaluation eines impedanzbasierten Ammoniak-Sensors und die Ausarbeitung einer idealen Konfiguration für eine Anwendung bei Biomasse-Verbrennungsanlagen beinhaltete ausführliche Messreihen im Hinblick auf die Ammoniak-Empfindlichkeit, aber auch Wasser-Querempfindlichkeit dieses Sensorprinzips.

Neben den hier untersuchten Einflüssen spielen natürlich auch weitere Faktoren eine große Rolle bei der Entwicklung eines entsprechenden Sensorelements. Durch den hohen HCl- und SO₂-Gehalt im Abgas bei der Biomasseverbrennung muss auch die Vergiftung der Funktionsschicht, bzw. die Langzeitstabilität des Sensors im weiteren Verlauf näher betrachtet werden.

Dazu trägt auch die Entwicklung einer der Anwendung angepassten Schutzkappe bei, die den Einfluss durch die Strömung und von Partikeln im Abgas minimieren soll.

Literatur

- [1] FÖRSTNER, U. ; KÖSTER, S.: *Umweltschutztechnik*, Springer-Verlag, 2018, S. 194 – 199
- [2] BECKMANN, M.: *Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungspotentiale zur Minderung von Stickoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen*. Technische Universität Dresden, 2011, S. 18 – 28
- [3] KALTSCHMITT, M. ; HARTMANN, H. ; HOFBAUER, H.: *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer-Verlag, 2016, S. 936 – 972
- [4] NOVA, I. ; TRONCONI, E.: *Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts*. Springer-Verlag, 2014, S. 18 – 28
- [5] MOOS, R. ; MÜLLER, R. ; PLOG, C. ; KNEZEVIC, A. ; LEYE, H. ; IRION, E. ; BRAUN, T. ; MARQUARDT, K.J. ; BINDER, K.: Selective ammonia exhaust gas sensor for automotive applications. In: *Sensors and Actuators B* 83 (2002), S. 181 – 189
- [6] BARSOUKOV, E. ; MACDONALD, J.R.: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2005
- [7] SMIT, B. ; MAESEN, T.L.M.: Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity. In: *Chemical Reviews* 108 (2008), Nr. 10, S. 4125 – 4184
- [8] JONES, J.M. ; LEA-LANGTON, A.R. ; MA, L. ; POUR-KASHANIAN, M. ; WILLIAMS, A.: *Pollutants Generated by the Combustion of Solid Biomass Fuels*. Springer-Verlag, 2014, S. 63 – 68

Danksagung

Vielen herzlichen Dank an das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz und den Projektträger Jülich für die Förderung des Projekts (FKZ: 03E15435B), sowie dem DBFZ, CPK Automotive und H+H Engineering & Service für die gute Zusammenarbeit.

Simulationsgestützte Entwicklung individueller Gassensor-Schutzkappen

Julia Herrmann, Thomas Kern, Thomas Wöhrl, Ralf Moos, Gunter Hagen

Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Funktionsmaterialien,
Zentrum für Energietechnik (ZET), Bayreuth / Deutschland
Kontakt: gunter.hagen@uni-bayreuth.de

Einleitung

Hochtemperatur-Gassensoren sind notwendig für die In-situ-Überwachung und -Regelung von Verbrennungsprozessen oder nachgeschalteter Abgasnachbehandlungskonzepte zur Erfüllung gesetzlicher Vorgaben. Die Genauigkeit der sensorischen Messung hängt nicht nur von der Empfindlichkeit und der Selektivität des verwendeten Sensorprinzips ab, sondern auch von der Peripherie des Sensorelements. Hier spielen die konstante und homogene Beheizung der Sensorfunktionsschicht, Einbauposition und Einbaulage, schnelles Ansprechen, Unempfindlichkeit gegen äußere Störungen oder dynamische Anströmung eine Rolle [1]. Daher sind häufig anwendungsspezifisch angepasste Schutzkappen nötig.

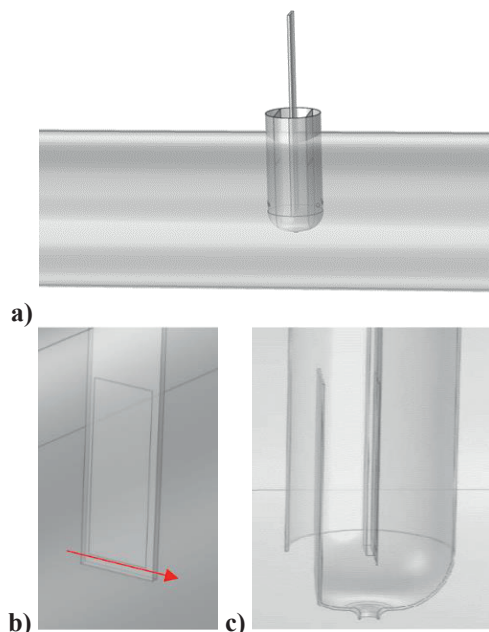


Abb. 1: a) Simulationsmodell eines hängend eingebauten Sensorelements mit Kappe, Sensoroberfläche zeigt in Richtung der Anströmung (im Bild von links kommend) in einem Rohr (Querschnitt 40 mm); b) Vorderseite des Sensorelements mit Linie zur Auswertung der Temperaturhomogenität über dessen waagerechten Querschnitt; c) simulierte Schutzkappe mit Gaseintrittsöffnung auf der Anströmungsseite, Gasumlenkung und Gasaustrittsöffnung mit Nase unten

Simulationen

Als Basis für die Entwicklung dient beispielhaft ein Sensorelement, bestehend aus einem rückseitig beheizten Al_2O_3 -Substrat (50,8 mm x 6,35 mm, Dicke 635 μm), auf dessen Vorderseite im Bereich der Sensorfunktionsschicht eine Temperatur von $T_{\text{soll}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ möglichst konstant gehalten werden soll. Ein Sensor dieser Art kann in hängender (Abb. 1) oder waagerechter Einbaulage betrieben werden.

Weitreichende FE-Simulationen (ComsolMultiphysics) ein- und zweistufiger Schutzkappenkonzepte hatten zum Ziel, den Gaseintritt, das Strömungsverhalten in der Kappe und den Gasaustritt in einer Weise zu optimieren, dass der beste Kompromiss zwischen möglichst gleichmäßiger Temperaturverteilung auf der Sensoroberfläche und hoher Durchströmungsrate der Kappe (schnelles Ansprechverhalten) erreicht wird. Die besten Ergebnisse zeigte eine zweistufige Kappe, bei der das Gas mittels einer Umlenkung definiert am Sensor entlanggeführt wird (Abb. 2).

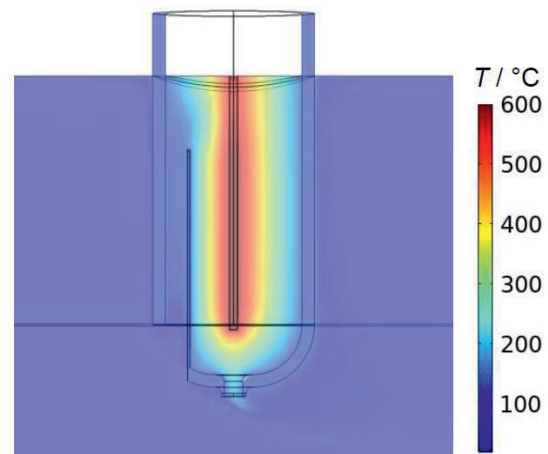


Abb. 2: Simulierte Wärmeverteilung für Anströmung (von links) des Sensorelements innerhalb einer zweistufigen Kappe mit Gasumlenkung (hängender Einbau)

Validierung und Messergebnisse

Die Validierung in Labormessungen erfolgte nach Herstellung der Sensorschutzkappen und anschließender Messung in Synthesegasanlagen.

Prototypen der simulationsgestützt entwickelten Schutzkappen wurden sowohl mit konventionellen Fertigungsmethoden aus Vollmaterial als auch additiv (Metall-Filament-3D-Druck) hergestellt.

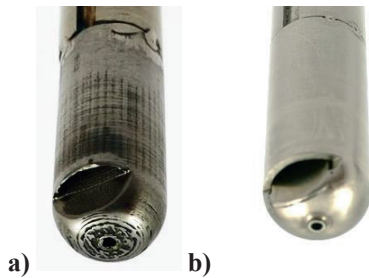


Abb. 2: Prototypen der hergestellten Sensorschutzkappen: a) mittels additiver Fertigung hergestellt (äußere Oberfläche nachbearbeitet) und b) konventionell gefertigt

Messungen beinhalteten die Verwendung verschiedener Sensorstrukturen zur Ermittlung

- 1) der Temperaturhomogenität (hierbei befinden sich gedruckte Thermoelementstrukturen auf der Vorderseite des Sensorelements, die eine Temperaturmessung an fünf Punkten im Bereich der Sensorfunktionsschicht erlauben [2]) und
- 2) der Sensorantwort bezüglich reduzierender Gase (mittels einer Struktur zur Messung der Exothermie umgesetzter Gase mittels einer thermoelektrischen Vergleichsmessung zwischen katalytisch aktivem und inertem Bereich des Sensorelements, Sensormechanismus nach [3]).

Die gewünschte Temperaturhomogenität auf der Sensoroberfläche konnte bestätigt werden. Messungen zeigen geringe Abweichungen zwischen der Mitte und dem Rand des Messbereichs sogar dann, wenn der Sensor (inkl. Kappe) mit einer Gasströmung von 50 l/min in einem Messrohr von ca. 40 mm Durchmesser angeströmt wird. Die gemessenen Daten stimmen sehr gut mit Simulationen überein. Die Temperaturkonstanz in der Mitte des Messbereichs bleibt auch bei Verdrehung des Sensors mit Kappe um +/- 30° bestehen.

Gasmessungen hinsichtlich zudosierter Kohlenwasserstoffe zeigen ein schnelles und reproduzierbares Ansprechen, obwohl die Empfindlichkeit gegenüber Messungen ohne Kappe etwas reduziert ist. Allerdings wird durch die Verwendung der Schutzkappen auch das Signalrauschen auf ein Minimum reduziert und bleibt unabhängig vom Massenstrom der Testgase.

Ausblick

Die erfolgreiche simulationsgestützte Entwicklung individueller Gassensorschutzkappen und die Möglichkeit der additiven Fertigung erlaubt zukünftig die Bereitstellung einer anwendungsangepassten Sensorperipherie.

Literatur

- [1] HAGEN, G.; HARSCH, A.; MOOS, R.: A pathway to eliminate the gas flow dependency of a hydrocarbon sensor for automotive exhaust applications, *J. Sens. Sens. Syst.*, 7 (2018), S. 79–84, doi: 10.5194/jsss-7-79-2018
- [2] HERRMANN, J.; WÖHRL, T.; WERNER, R.; HAGEN, G.; KITA, J.; MOOS, R.: Experimental Verification of the Temperature Homogeneity of Heated Gas Sensor Transducers Inside a Protection Cap, *The 18th International Meeting on Chemical Sensors, IMCS2021, online conference, May 30 - June 6 2021*, ECS Meeting Abstracts, MA2021-01, 1580 (2021), doi: 10.1149/MA2021-01581580mtgabs
- [3] WIEGÄRTNER, S.; HAGEN, G.; KITA, J.; REITMEIER, W.; HIEN, M.; GRASS, P.; MOOS, R.: Thermoelectric hydrocarbon sensor in thick-film technology for on-board-diagnostics of a diesel oxidation catalyst, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 214 (2015), S. 234–240, doi: 10.1016/j.snb.2015.02.083

Danksagung

Herzlicher Dank gilt Hr. Tobias Rosnitschek M.Sc. vom Lehrstuhl für Konstruktionslehre und CAD (Universität Bayreuth) für die additive Fertigung der Prototypen.

Koaxial elektrogessponnene Fasern mit flüssigkristallinem Kern zur optischen Detektion von Amphetamin in der Gasphase

Antonia Vollbehr und Peter Kaul

Institut für Sicherheitsforschung, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach, Deutschland

Kontakt: antonia.vollbehr@h-brs.de, peter.kaul@h-brs.de

Einleitung

Sensoren können verschiedene Aufgaben erfüllen, wie beispielsweise die Optimierung von Prozessen, die Interaktion zwischen Geräten oder die Verbesserung der zivilen Sicherheit. [1–3] Ihr Bedarf für die Industrie oder den Alltag wächst seit Jahren stetig. Besonders mobile Gassensoren sind von großem Interesse. Jedoch ist ihre Anwendung meist durch ihre integrierte Batterie begrenzt. Gassensoren ohne oder mit einem nur sehr geringen Energieverbrauch stehen daher im Interesse bei neuen Anwendungsgebieten, beispielsweise im Brandschutz oder in der Textilindustrie. [4,5] Die Sensoren könnten zum Beispiel in die Textilien einer persönlichen Schutzausrüstung eingearbeitet werden und durch einen Farbumschlag die Anwesenheit eines Gases oder die Überschreitung des Grenzwertes toxischer Substanzen anzeigen. [6] Auch für die Drogenbekämpfung durch die Polizei wären solche einfach auszuwertende Sensoren hilfreich. Eine Möglichkeit diese Kriterien zu erfüllen, ist die Verwendung von Flüssigkristallen als chemische Sensoren, womit sich seit 2017 das BMBF-geförderte Projekt OptoSpin beschäftigt. Anders als bei den gängigen Gassensoren, welche beispielsweise auf Widerstandsänderungen beruhen, basiert der hier untersuchte Sensor auf der Farbänderung eines Flüssigkristalls. Dabei funktionieren diese Gassensoren vollständig ohne Energieversorgung und sind bei Raumtemperatur anwendbar. Bisher gibt es Veröffentlichungen zu flüssigkristallbasierten Sensoren für verschiedene Analyten, wie beispielsweise NO₂ [2], Aceton [1], VOCs [3,5], CO₂ [7] und Luftfeuchtigkeit [8].

Das Sensorprinzip beruht auf der selektiven Reflexion von chiral-nematischen Flüssigkristallen (N*LC). [9] Um diese herzustellen, wird ein nematischer Flüssigkristall mit einer chiralen Substanz dotiert. Dadurch ordnen sich die einzelnen Moleküle (sog. Mesogene) in einer helixartigen Überstruktur an. Sie richten sich entlang eines um die Längsachse rotierenden Direktors aus, wobei die Ganghöhe p (engl. pitch) einer Drehung der Helix um 360° entspricht. Sie ist abhängig von dem Verdrillungsvermögen (engl. helical twisting power, HTP) des Dotierstoffs (Abb. 1). Die chiral-nematische Phase hat außergewöhnliche optische Eigenschaften. Üblicherweise erscheint ein Gegenstand in einer bestimmten Farbe, weil ein oder mehrere Wellenlängenbereiche von diesem absor-

biert werden und das menschliche Auge das Restspektrum wahrnimmt. Chiral-nematische Flüssigkristalle hingegen erscheinen in einer bestimmten Farbe, da nur ein schmaler Wellenlängenbereich reflektiert wird. Dieser ist von der Ganghöhe p , dem Einfallswinkel des Lichts θ und dem mittleren Brechungsindex \bar{n} abhängig und kann mit $\lambda = p * \bar{n} * \cos \theta$ beschrieben werden. [9]

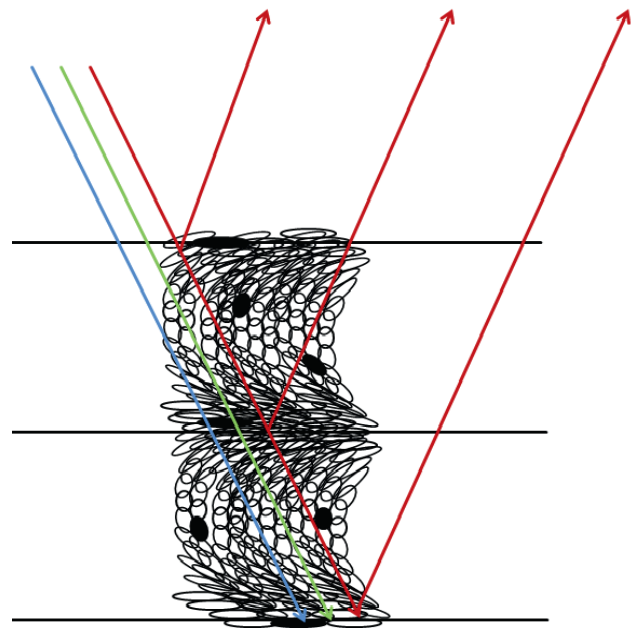


Abb. 1: Prinzip der wellenlängenselektiven Reflexion an der chiral-nematischen Flüssigkristallstruktur [6]

Wird ein solcher Flüssigkristall einem Gas ausgesetzt, welches sich gut in ihm löst, quillt dieser auf. Dadurch wird dessen Ganghöhe p vergrößert, wodurch sich auch der reflektierte Wellenlängenbereich ändert. Diese Farbänderung kann mit dem bloßen Auge wahrgenommen werden. Allerdings ist die Selektivität eines solchen Sensors gering, da beispielsweise Lösungsmittel auch Sensorantworten hervorrufen können. [1] Die Selektivität kann erhöht werden, indem der physikalische Auflösungsprozess durch eine chemische Reaktion ersetzt wird. Bei Zugabe eines reaktiven Dotierstoffs zum Flüssigkristall läuft eine Reaktion zwischen diesem und dem gasförmigen Analyten ab, wodurch ebenfalls eine sichtbare und messbare Verschiebung des reflektierten sowie transmittierten Wellenlängenbereiches hervorgerufen wird (Abb. 2).

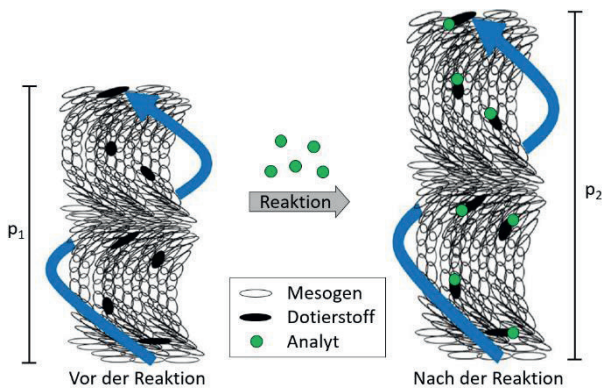


Abb. 2: Änderung der Ganghöhe p nach der Reaktion des Dotierstoff mit einem Analyten

Die Anwendung des beschriebenen Sensorprinzips scheiterte bislang am Fließverhalten des Flüssigkristalls. Als flächig aufgebracht Film weist dieser weder mechanischen Schutz noch Schutz vor Umwelteinflüssen auf, wie beispielsweise gegenüber Staub oder Verschmutzung. Zur Einkapselung des Flüssigkristalls in eine schützende Polymerschale bietet sich das koaxiale Elektrosponnen an. [10–12]

Methoden und Materialien

Für den chiral-nematischen Flüssigkristall (N^*LC) wird die Flüssigkristallmischung E8 (Synthon Chemicals) mit dem Dotierstoff (S)-4-Cyano-4'-(2-methylbutyl)biphenyl (CB15, Synthon Chemicals) im Verhältnis 65:35 gemischt. Anschließend wird darin 1,3 wt-% des reaktiven Dotierstoffs (S)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-disulfonimid (DSI, Sigma Aldrich) gelöst, welcher zur Detektion des Analyten Amphetamin verwendet wird. [13,14]

Die Ganghöhe des chiral-nematischen Flüssigkristalls wird mit der Grandjean-Cano-Methode [15] bestimmt (Abb. 3). Dabei werden eine plankonvexe Linse und ein Objektträger mit einer Schicht aus Polyvinylalkohol (PVA) beschichtet und uniaxial orientiert. Anschließend wird eine dünne Schicht des Flüssigkristalls zwischen Linse und Objektträger aufgebracht. Die Disklinationslinien der chiral-nematischen Phase werden mit einem Auflichtmikroskop (Keyence VHX-7000) ausgemessen und die Ganghöhe mithilfe des Linsenradius bestimmt.

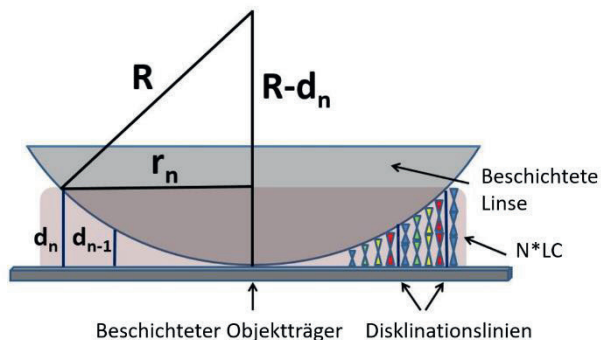


Abb. 3: Grandjean-Cano-Methode zur Bestimmung der Ganghöhe chiral-nematischer Flüssigkristalle

Zur Verarbeitung des Flüssigkristalls wird das Elektrosponnen-Verfahren verwendet, welches der Herstellung von Fasern mit Durchmessern im Mikro- bis Nanometerbereich dient. [16] Dabei wird typischerweise eine Polymerlösung kontinuierlich durch eine unter Hochspannung stehende Kanüle geleitet. Durch die Spannung erfolgt innerhalb der Lösung eine Ladungstrennung. Die positiven Ladungen konzentrieren sich an der Spitze des an der Kanüle hängenden Tropfens. Bei Überschreitung einer kritischen Spannung formt sich ein Jet, der in Richtung einer wenige Zentimeter entfernten Gegenelektrode (sog. Kollektor) beschleunigt wird. In der Flugphase unterliegt der Jet einigen Instabilitäten, die durch eine inhomogene Ladungsverteilung an der Jetoberfläche hervorgerufen werden. Diese Instabilitäten sorgen für eine Biegung und Streckung des Jets. Der Jetdurchmesser nimmt ab und durch die Oberflächenvergrößerung verdunstet das Lösungsmittel schnell. [16,17] Sind die Prozessparameter (Flussraten, Elektrodenabstand, Spannung) richtig abgestimmt, sammeln sich an der Gegenelektrode feste Polymerfasern. Beim koaxialen Elektrosponnen werden zwei konzentrisch ineinander gesteckte Kanülen genutzt, sodass beim Elektrosponnen eine Kern-Schalen-Struktur entsteht (Abb. 4). [10,11,17]

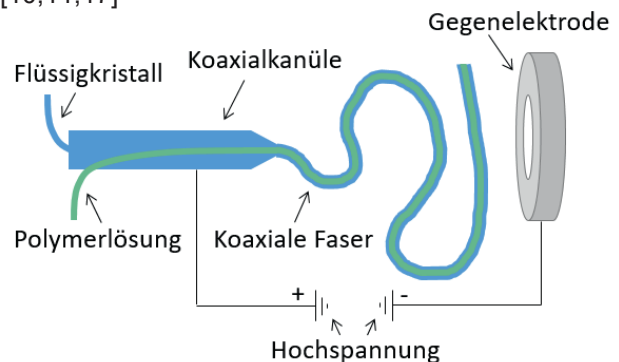


Abb. 4: Schematische Darstellung des Elektrosponnens mit Koaxialkanüle und ringförmiger Gegenelektrode

Als Schalenmaterial wird eine Polymerlösung aus 20 wt-% Polyvinylpyrrolidon (PVP, Alfa Aesar) in Ethanol (absolut, Sigma Aldrich) angesetzt. Der Flüssigkristall wird im Kern versponnen, sodass die Fasern einen Durchmesser von über 5 μm aufwiesen. Die angelegte Spannung beträgt 10-12 kV, der Elektrodenabstand 25 cm und die Flussraten 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ (N^*LC) und 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ (PVP). Als Kollektor wird ein Ring aus Aluminium verwendet. Die Umgebungsparameter werden konstant bei 22-24 $^{\circ}\text{C}$ und 36-44 % relative Luftfeuchtigkeit gehalten.

Für die Messung der Sensorreaktion wird ein Gasmessaufbau genutzt, mit welchem sowohl koaxialen Fasern als auch mit N^*LC beschichtete Deckgläschen mit Analyt bedampft und vermessen werden (Abb. 5). Mithilfe eines Vis-Spektrometers (Flame-S,

Ocean Optics) werden Reflektionsspektren aufgenommen und zur Auswertung das Peakmaximums gegen die Zeit aufgetragen.

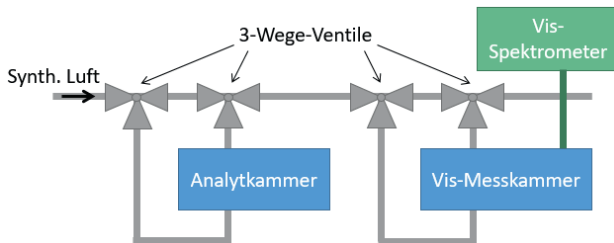


Abb. 5: Schematische Darstellung des Gasmessaufbaus: Analyt- und Messkammer verbunden über Gasleitungen

Zur Erhöhung der Wasserbeständigkeit wird das PVP auf molekularer Ebene vernetzt. [18,19] Dazu werden die elektrogesponnenen, coaxialen Fasern abwechselnd dreimal einer Wasserstoffperoxid-Atmosphäre (30 %, Alfa Aesar) ausgesetzt und mit UV-Licht bestrahlt (Abb. 6).

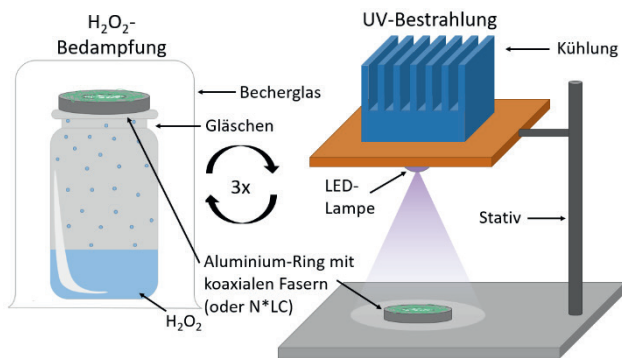


Abb. 6: Schematische Darstellung der H_2O_2 -Bedampfung und UV-Bestrahlung zur Vernetzung der coaxialen Fasern

Durch das Wasserstoffperoxid und die Energiezufuhr werden einige Polymerketten radikalisiert. Diese radikalisierten Polymere greifen weitere Polymermoleküle an, sodass sich diese verknüpfen. Dieser Effekt kann nicht nur intermolekular, sondern auch intramolekular ablaufen. Die verwendete UV-LED besitzt eine maximale optische Leistung von 1,45 W bei einer Wellenlänge von 365 nm. Der Abstand zwischen Fasern und LED wird so eingestellt, dass die Leistungsdichte auf der Probe etwa $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt. Diese Einstellung werden mit einem optischen Leistungsmessgerät (PM400, Thorlabs) überprüft. Um den N*LC vor der UV-Bestrahlung zu schützen, werden diesem 2 wt-% 1-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-tert-butylphenyl)-1,3-propandion (Avobenzon, TCI Chemicals) zugegeben.

Ergebnisse

Die Auswertung der Grandjean-Cano-Methode [15] erfolgt über die Bestimmung der Radien der Disklinalenlinien und ergibt eine Ganghöhe des N*LCs von $318 \pm 14 \text{ nm}$ (Abb. 7).

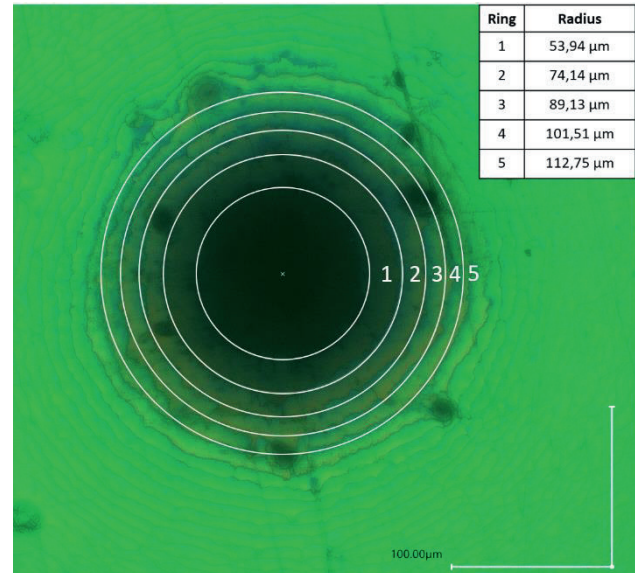


Abb. 7: Disklinalenlinien des verwendeten N*LC mit 1,3 wt-% DSI

Bei senkrechtem Lichteinfall ($\theta = 0^\circ$) und einem geschätzten mittleren Brechungsindex von $\bar{n} = 1,63$ [20] befindet sich das errechnete reflektierte Wellenlängenmaximum bei $\lambda = 519 \pm 22 \text{ nm}$ und entspricht somit in etwa den spektroskopisch gemessenen Werten von 537 nm. Abb. 8 zeigt die Reflektionsspektren des flächig applizierten Flüssigkristalls unter Zufuhr von synthetischer Luft (schwarz) mit einem Maximum bei 537 nm und unter Zufuhr des Analyten Amphetamin (rot) mit einem durch die Reaktion verschobenen Maximums bei 618 nm.

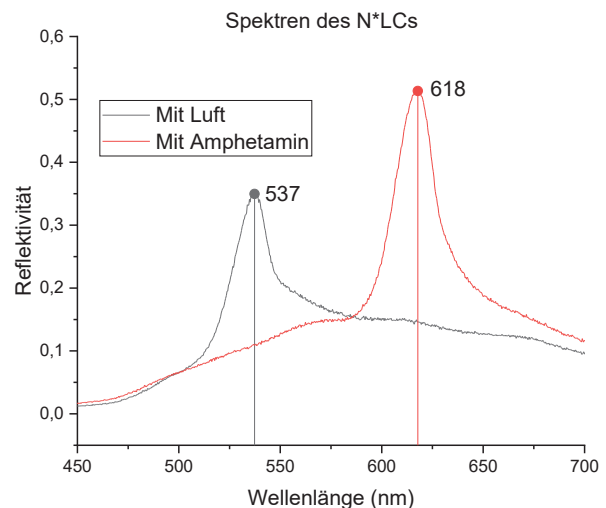


Abb. 8: Reflektionsspektren des flächig auf einem Deckgläschen applizierten Flüssigkristalls

Der Verlauf des Peakmaximums während der Amphetamin-Exposition verdeutlicht die sichtbare Rotverschiebung und zeigt, dass die Verschiebung auch bei Abschalten der Amphetamin-Zufuhr nicht vollständig zurückgeht und die Reaktion somit teilweise irreversibel ist (Abb. 9 a).

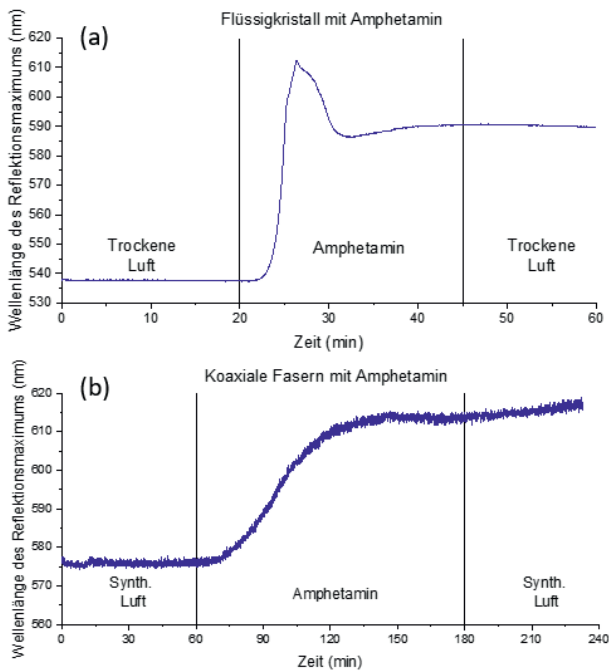


Abb. 9: Verschiebung des Reflektionsmaximums (a) des flächig applizierten N*LCs und (b) der koaxialen Fasern bei der Reaktion von DSI mit Amphetamin

Die koaxial gesponnenen Fasern besitzen einen mittleren Durchmesser von 6-9 μm und weisen in Übereinstimmung mit dem Reflektionsmaximum von 538 nm eine grüne Färbung auf (Abb. 10 a/b). Mit Amphetamin-Zufuhr verfärbten sich die Fasern rötlich, welches mit der spektroskopisch gemessenen Wellenlänge von 615 nm übereinstimmt (Abb. 10 c/d).

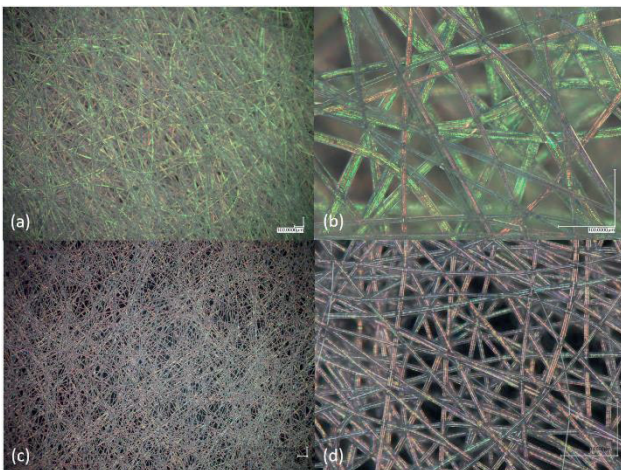


Abb. 10: Koaxial gesponnene Fasern unter dem Auflichtmikroskop (Keyence VHX-7000) (a/b) vor und (c/d) nach Amphetamin-Bedampfung

Durch das Einkapseln des N*LC in die Faser zeigt sich eine leichte Verschiebung des Reflektionsmaximums um ~ 40 nm (Abb. 9 b). Eine mögliche Erklärung hierfür sind kleine Lösungsmittelreste der Polymerlösung, welche in den N*LC diffundieren und ein Aufquellen verursachen. Bei Zugabe von Amphetamin zeigten die koaxialen Fasern eine Rotverschiebung des Peakmaximums von 538 nm auf 615 nm.

Die Reaktion läuft allerdings deutlich langsamer ab als beim flächig applizierten Flüssigkristall, was an der Steigung des Graphen im Bereich der Amphetamin-Zufuhr ersichtlich ist (Abb. 9). Dadurch ist die maximale Peakverschiebung der koaxialen Fasern später erreicht als bei dem flächig applizierten N*LC. Die Stabilität der Fasern ist jedoch begrenzt, da diese aufgrund des hygroskopischen PVPs Wasser aus der Umgebungsluft aufnehmen und sich somit auflösen. Verschiedene Versuche das PVP durch ein anderes, wasserbeständiges Polymer zu ersetzen, scheiterten an der Unverträglichkeit des verwendeten Lösungsmittels mit dem Flüssigkristall (Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA)), der limitierten Spinnbarkeit des Polymers (Polyacrylnitril, PAN)) oder der hohen Doppelbrechung der Polymerhülle (Polyvinylacetat (PVAc), PAN), welche die Messung der Sensorantwort behindert. Die Wasserbeständigkeit wird durch direktes Aufbringen eines Tropfens auf das Faservlies getestet. Vor der Behandlung zur Steigerung der Wasserlöslichkeit lösen sich die Fasern direkt auf, während sie dem Tropfen nach der Behandlung standhalten (Abb. 11).

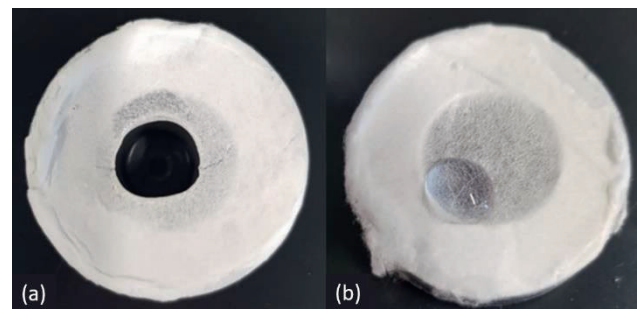


Abb. 11: Wassertropfen auf koaxialen Faservlies (a) ohne und (b) mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ -Behandlung

Das UV-Licht beeinflusst jedoch das Reflektionsmaximum des N*LCs. Nach 40 Minuten Bestrahlung verschiebt sich dieses um ~ 100 nm in Richtung größerer Wellenlängen (Abb. 12 a). Nach Zugabe von Avobenzon als UV-Filter reduziert sich diese Verschiebung auf ~ 30 nm (Abb. 12 b). Damit wird gezeigt, dass Avobenzon die Stabilität der Fasern gegenüber UV-Licht deutlich stabilisiert. Ausreichender UV-Schutz wird jedoch nur bei einer Avobenzon-Konzentration von 1,5 wt-% bis 2 wt-% erreicht. Bei höheren Konzentrationen tritt eine irreversible Rotverschiebung des Reflektionsmaximums außerhalb des sichtbaren Bereichs auf, wenn der Flüssigkristall dem UV-Licht ausgesetzt wird.

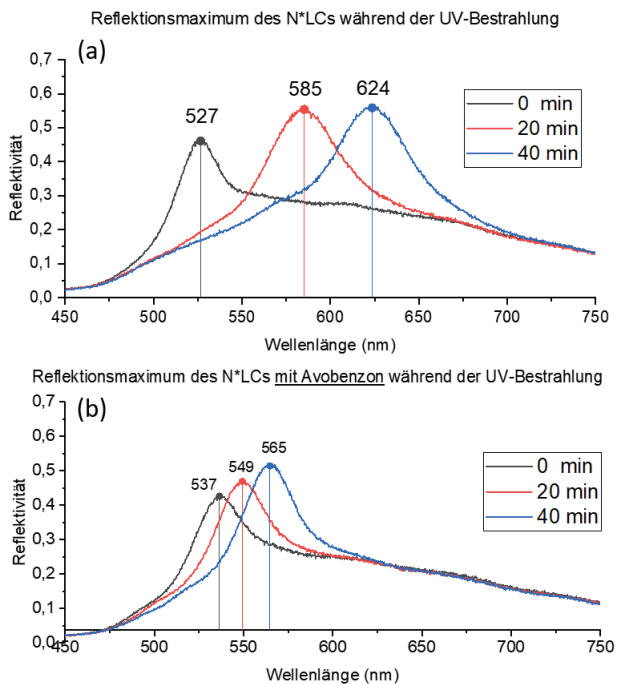


Abb. 12: Reflektionsmaxima des N*LCs während der UV-Bestrahlung (a) ohne und (b) mit Avobenzone

Zudem ist festzuhalten, dass nur koaxiale Fasern vernetzt werden können und eine erhöhte Wasserbeständigkeit zeigen. Für die Vernetzung ist es notwendig, dass das PVP in einem teilweise gelösten Zustand ist, wie bei der Vernetzung von PVP-Lösungen bekannt. [18,19,21] Der N*LC weist eine gewisse Löslichkeit in PVP auf und erniedrig zudem dessen Glasübergangstemperatur, was schon zuvor durch DSC-Untersuchungen gezeigt werden konnte. [20] Dadurch ist es besser für die Wasserstoffperoxid-Moleküle erreichbar und begünstigt die Vernetzung.

Zur Untersuchung der Selektivität des Flüssigkristalls werden verschiedene Lösungsmittel (Ethanol, Isopropanol, Acetonitril) über den flächig applizierten N*LC geleitet. Bei allen drei Lösungsmitteln entfärbt sich der Flüssigkristall jedoch vollständig.

Diskussion

In dieser Arbeit ist es gelungen, einen chiral-nematischen Flüssigkristall in eine PVP-Schale einzukapseln, welcher fähig ist auf gasförmiges Amphetamin zu reagieren. Die Sensorantwort von eingekapseltem N*LC ist jedoch sehr langsam. Während ein flächig aufgebrachtener Flüssigkristall in Anwesenheit von Amphetamin nach wenigen Minuten eine Farbänderung aufweist, dauert dies bei eingekapseltem Flüssigkristall mehrere Stunden. Grund für die langsamere Reaktion der koaxialen Fasern ist ihre Polymerschale, durch welche der gasförmige Analyt (Amphetamin) zunächst diffundieren muss, bevor er im Faserkern mit dem Dotierstoff des N*LCs reagieren kann. Die

Diffusionsgeschwindigkeit des Amphetamins durch die PVP-Hülle muss daher noch verbessert werden. Bei Zufuhr von Lösungsmitteln zeigt der N*LC keine Verschiebung des Reflektionsmaximums, stattdessen geht dieser direkt in seine isotrope Phase über, in welcher die Mesogene ungeordnet vorliegen und keine selektive Reflexion mehr möglich ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Lösungsmittel nicht mit dem Dotierstoff reagieren, sondern nur in den Flüssigkristall hinein diffundieren und dort die Ordnung der Mesogene zerstören. Demnach kann mit dem Flüssigkristall zwischen Amphetamin und Lösungsmittel unterschieden werden. Allerdings reagiert der Dotierstoff neben Amphetamin auch mit anderen Aminen, sodass die Selektivität trotzdem noch stark eingeschränkt ist. Durch weitere Modifikationen am Dotierstoff könnte die Selektivität möglicherweise noch gesteigert werden.

Dennoch ist die Vernetzung des PVPs auf molekularer Ebene und somit die Steigerung der Wasserbeständigkeit der koaxialen Fasern ein großer Schritt in Richtung Anwendung, da die Stabilität deutlich gesteigert werden konnte. Die optimale Avobenzonekonzentration zum Schutz des N*LC vor UV-Licht ist dabei abhängig von der Form, in welcher das Avobenzone vorliegt. Es besitzt zwei Enol-Formen sowie eine Keto-Form, wobei jedoch nur die Enol-Formen eine starke Absorption im UVA-Bereich zeigen. Obwohl bekannt ist, dass Avobenzone dazu neigt in die Keto-Form überzugehen, wenn es UV-Strahlung ausgesetzt ist oder sich bei höheren Konzentrationen photolytisch abbaut, können wir keine gültige Erklärung für die gefundene Konzentrationsschwelle geben. [13,14]

Die vorgestellte Methode zur Steigerung der Wasserbeständigkeit von PVP könnte auch über die klassischen sensorischen Anwendungen hinaus für die Entwicklung intelligenter Textilien bestehend aus PVP genutzt werden.

Literatur

- [1] CACHELIN, P.; GREEN, J. P.; PEIJS, T.; HEENEY, M.; BASTIAANSEN, C. W.: Optical Acetone Vapor Sensors Based on Chiral Nematic Liquid Crystals and Reactive Chiral Dopants. In: *Advanced Optical Materials* 4 (2016), Nr. 4, S. 592–596.
- [2] SPENGLER, M.; PSCHYKLENK, L.; NIEMEYER, J.; KAUL, P.; GIESE, M.: Photonic NO₂ Gas Sensing with Binaphthyl-Based Dopants. In: *Advanced Optical Materials* 9 (2021), Nr. 7, S. 2001828.
- [3] REYES, C.; SHARMA, A.; LAGERWALL, J.: Non-electronic gas sensors from electrospun mats of liquid crystal core fibers for detecting volatile organic compounds at room temperature. In: *Liquid Crystals* (2016), S. 1–16.
- [4] GUAN, Y.; AGRA-KOOIJMAN, D. M.; FU, S.; JÁKLI, A.; WEST, J. L.: Responsive Liquid-Crystal-Clad Fibers for Advanced Textiles and Wearable Sensors. In: *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.) 31 (2019), Nr. 29, S. e1902168.

- [5] SCHELSKI, K.; REYES, C. G.; PSCHYKLENK, L.; KAUL, P.-M.; LAGERWALL, J. P.: Quantitative volatile organic compound sensing with liquid crystal core fibers. In: *Cell reports. Physical science* 2 (2021), Nr. 12, S. 100661.
- [6] PSCHYKLENK, P.; WAGNER, T.; KAUL, P.: Optische Gassensorik mit chiral-nematischen Flüssigkristallen und koaxialem Elektrosinnen. In: *12. Dresdner Sensor-Symposium* (2015), S. 278–282.
- [7] HAN, Y.; PACHECO, K.; BASTIAANSEN, C. W.; BROER, D. J.; SIJBESMA, R. P.: Optical monitoring of gases with cholesteric liquid crystals. In: *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010), Nr. 9, S. 2961–2967.
- [8] SAHA, A.; TANAKA, Y.; HAN, Y.; BASTIAANSEN, C. M.; BROER, D. J.; SIJBESMA, R. P.: Irreversible visual sensing of humidity using a cholesteric liquid crystal. In: *Chemical communications (Cambridge, England)* 48 (2012), Nr. 38, S. 4579–4581.
- [9] SCHENNING, A.; CRAWFORD, G. P.; BROER, D. J.: *LIQUID CRYSTAL SENSORS* (2022).
- [10] ENZ, E.; BAUMEISTER, U.; LAGERWALL, J.: Coaxial electrospinning of liquid crystal-containing poly(vinylpyrrolidone) microfibres. In: *Beilstein journal of organic chemistry* 5 (2009), S. 58.
- [11] LAGERWALL, J. P.; MCCANN, J. T.; FORMO, E.; SCALIA, G.; XIA, Y.: Coaxial electrospinning of microfibres with liquid crystal in the core. In: *Chemical communications (Cambridge, England)* (2008), Nr. 42, S. 5420–5422.
- [12] YOON, J.; YANG, H.-S.; LEE, B.-S.; YU, W.-R.: Recent Progress in Coaxial Electrospinning: New Parameters, Various Structures, and Wide Applications. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 30 (2018), Nr. 42, S. 1704765 (1-23).
- [13] BERENBEIM, J. A.; WONG, N. G.; COCKETT, M. C.; BERDEN, G.; OOMENS, J.; RIJS, A. M.; DESSENT, C. E.: Unravelling the Keto-Enol Tautomer Dependent Photochemistry and Degradation Pathways of the Protonated UVA Filter Avobenzon. In: *The journal of physical chemistry. A* 124 (2020), Nr. 15, S. 2919–2930.
- [14] MURPHY, R. B.; STATON, J.; RAWAL, A.; DARWISH, T. A.: The effect of deuteration on the keto-enol equilibrium and photostability of the sunscreen agent avobenzon. In: *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* 19 (2020), Nr. 10, S. 1410–1422.
- [15] HEPPEKE, G.; OESTREICHER, F.: Bestimmung des Helixdrehsinnes cholesterischer Phasen mit der Grandjean-Cano-Methode. In: *Zeitschrift für Naturforschung* (1977), Nr. 32, S. 899–901.
- [16] LI, Z.; WANG, C.: *One-dimensional nanostructures* (2013). Electrospinning technique and unique nanofibers. Springer, Berlin, New York.
- [17] REYES, C. G.; LAGERWALL, J. P.: Disruption of Electrospinning due to Water Condensation into the Taylor Cone. In: *ACS applied materials & interfaces* 12 (2020), Nr. 23, S. 26566–26576.
- [18] MACIEJEWSKA, B. M.; WYCHOWANIEC, J. K.; WOŹNIAK-BUDYCH, M.; POPENDA, Ł.; WAROWICKA, A.; GOLBA, K.; LITOWCZENKO, J.; FOJUD, Z.; WERESZCZYŃSKA, B.; JURGA, S.: UV cross-linked polyvinylpyrrolidone electrospun fibres as antibacterial surfaces. In: *Science and technology of advanced materials* 20 (2019), Nr. 1, S. 979–991.
- [19] ZHU, X.; LU, P.; CHEN, W.; DONG, J.: Studies of UV crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone) hydrogels by FTIR, Raman and solid-state NMR spectroscopies. In: *Polymer* 51 (2010), Nr. 14, S. 3054–3063.
- [20] PSCHYKLENK, L.; WAGNER, T.; LORENZ, A.; KAUL, P.: Optical gas sensing with encapsulated chiral-nematic liquid crystals. In: *ACS Applied Polymer Materials* (2020), Nr. 2, S. 1925–1932.
- [21] FECHINE, G.; BARROS, J.; CATALANI, L. H.: Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogel production by ultraviolet radiation: new methodologies to accelerate crosslinking. In: *Polymer* 45 (2004), Nr. 14, S. 4705–4709.

Danksagung

Diese Arbeit ist Teil des BMBF-Projekts OptoSpin (FKZ 13FH023IX6). Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF).

Mess- und Datenplanung für Modelle des maschinellen Lernens an Bestandsanlagen

Christopher Schnur^{1,2}, Steffen Klein¹, Anne Blum², Tizian Schneider^{1,2}, Rainer Müller^{2,3} und Andreas Schütze^{1,2}

¹*Lehrstuhl für Messtechnik, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Deutschland*

²*Zentrum für Mechatronik und Automatisierungstechnik gGmbH, Saarbrücken, Deutschland*

³*Lehrstuhl für Montagesysteme, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Deutschland*

Kontakt: c.schnur@lmt.uni-saarland.de

Einleitung

Um maschinelles Lernen im industriellen Kontext zuverlässig anwenden zu können, spielen neben den entsprechenden Algorithmen auch die Daten und deren Qualität eine entscheidende Rolle. Während die Algorithmen und deren Entwicklung momentan im Vordergrund stehen, wird den Daten, deren Erfassung und Annotation insbesondere in der Industrie nicht genügend Aufmerksamkeit gewidmet. In diesem Beitrag liegt der Fokus auf der produzierenden Industrie und speziell auf der Montage.

Aktuell herrscht in der Industrie eine hohe Diskrepanz zwischen idealen Daten, welche einen hohen Informationsgehalt beinhalten und bestmöglich die Realität abbilden, und realen Daten, die an den Anlagen aufgezeichnet werden. Ausschlaggebend für diese Diskrepanz sind diverse Herausforderungen, die Wilhelm et al. in die vier Bereiche produktionspezifische (z. B. heterogene Produktionslandschaften), datenspezifische (z. B. fehlende Eindeutigkeit und Zuordenbarkeit der Daten), analytische (z. B. Ursache-Wirkungs-Analyse) und softwarespezifische Herausforderungen (z. B. fehlende Datenschnittstellen) einteilt [1]. Die Bewältigung dieser Herausforderungen resultiert oftmals in einem gesteigerten Aufwand bei der Aufbereitung der Daten von schätzungsweise 80%, während lediglich 20% des Arbeitsaufwandes für die eigentliche Modellierung des maschinellen Lernmodells benötigt werden (80/20-Regel) [2]. Oftmals besteht auch ein Interessenskonflikt zwischen den direkten Zielen der Industrie, wie bspw. einer hohen Produktionsstückzahl bei gleichzeitig geringen Ausschusszahlen, und den Anforderungen an hochqualitative Daten.

Methode

Im Rahmen der Projekte „Messtechnisch gestützte Montage“ (MessMo) und „iTecPro – Erforschung und Entwicklung von innovativen Prozessen und Technologien für die Produktion der Zukunft“ wurde daher eine Checkliste entwickelt, die den Anwender bei der Bearbeitung maschineller Lernprojekte (ML-Projekte) an Bestandsanlagen der Montage unterstützt [3]. Nachfolgend werden beide Projekte vorgestellt.

Projekt MessMo

Im Projekt MessMo wurden drei Serienprodukte eines großen deutschen Herstellers hinsichtlich des Toleranzmanagements, der statistischen und physikalischen Analyse,

dem maschinellen Lernen und dem Condition Monitoring vom Lehrstuhl für Messtechnik und dem Lehrstuhl für Montagesysteme der Universität des Saarlandes untersucht. Zwei dieser Produkte wurden vollständig und ein Produkt teilweise auf Brownfield-Anlagen (Bestandsanlagen) gefertigt. Im Projekt bestätigte sich einerseits die 80/20-Regel und andererseits waren weitergehende Datenanalysen aufgrund einer geringen Datenqualität nicht möglich. Die Hauptgründe für die geringe Datenqualität waren:

- Keine eindeutige Zuordnung der Daten zu den Produkten bzw. Prozessen möglich (z.B. durch fehlende oder doppelte IDs).
- Fehlende Synchronisation zwischen Stationen und Prozessen.
- Fehlende Schnittstellen zum Auslesen von Daten und proprietäre Datenformate.
- Prozesstrends wie z. B. Mittelwertverschiebungen ändern die ursprüngliche Verteilungsfunktion.
- Systematische Muster und unzureichende Datenbasis.
- Unvollständige Daten und Metadaten

Abb. 1 zeigt die schematische Nachbildung einer Messreihe eines realen Prozesses mit Mittelwertverschiebungen und systematisch auftretenden Messfehlern. Die dargestellte Messreihe enthielt keinen Ausschuss (fehlerhafte Produkte) und eine Ursachen-Rückführung war nur mit hohem Aufwand möglich.

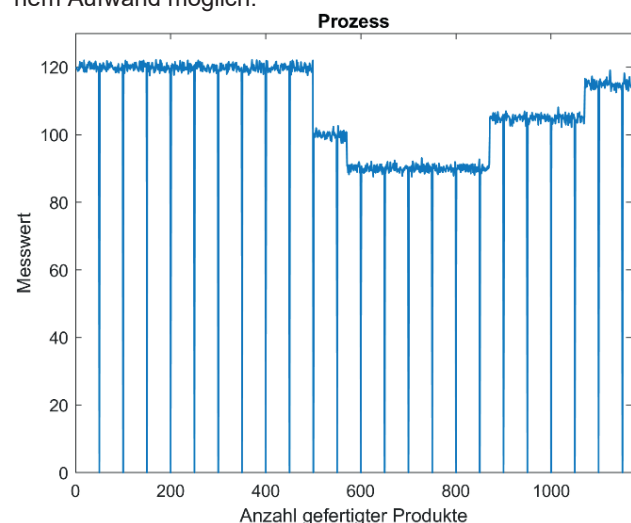


Abb. 1: Beispielhafte Ergebnisse eines realen, kritischen Prozesses.

Ein Ergebnis des Projekts MessMo war daher die Identifizierung der Notwendigkeit einer Mess- und Datenplanung im industriellen Kontext. Aus den gewonnenen Erkenntnissen der beiden Lehrstühle wurde zusammen mit dem Projektpartner eine erste Checkliste zur Steigerung der Datenqualität entwickelt.

Projekt iTecPro

Im Projekt iTecPro, in dem die Erforschung und Entwicklung von innovativen Prozessen und Technologien für die Produktion der Zukunft im Fokus stand, wurde ein Arbeitspaket explizit der Mess- und Datenplanung gewidmet. In diesem Kontext wurde die Checkliste aus dem Projekt MessMo grundlegend überarbeitet und hinsichtlich der FAIR-Prinzipien ergänzt. Die FAIR-Prinzipien stammen aus dem Forschungsdatenmanagement und stehen für die Attribute [4, 5]:

- Findable (auffindbar)
- Accessible (zugänglich)
- Interoperable (interoperabel)
- Reusable (wiederverwendbar)

Grundlegend basiert die Checkliste auf den sechs Phasen (Verständnis aufbau vom Business, Verständnis aufbau von den Daten, Datenaufbereitung, Modellbildung, Evaluation und Anwendung) des Cross-Industry Standard Process for Data Mining (Crisp-DM) [6].

Ergebnisse

Ähnlich dem Crisp-DM enthält die Checkliste Punkte, die parallel und iterativ durchgeführt werden müssen. Die erarbeitete Checkliste umfasst dabei die Themengebiete:

- Vorbereitung und Projektplanung
- Mess- und Datenplanung
- Datenaufnahme
- Datenprüfung und Datenbereinigung
- Datenauswertung und Modellbildung
- Projektabschluss

Nachfolgend werden die Inhalte der einzelnen Themengebiete kurz erläutert.

1. Vorbereitung und Projektplanung

Ein wichtiger Schritt zur Durchführung von ML-Projekten ist eine gründliche Vorbereitung und Projektplanung. In diesem Themengebiet werden die Ziele des Projektes definiert und dessen Rahmenbedingungen festgelegt.

2. Mess- und Datenplanung

Bei der Mess- und Datenplanung handelt es sich in der Regel um einen iterativen Prozess, bei dem zunächst Prozesswissen aufgebaut werden muss, welches dann zur Gestaltung des Aufbaus der Daten genutzt werden kann. Weiterhin müssen geltende Standards (wie z. B. Normen) recherchiert und beachtet werden.

3. Datenaufnahme

Bevor die eigentliche Datenaufnahme startet, wird eine Testmessung mit anschließender Beurteilung der Datenqualität durchgeführt. Auf diese Weise können frühzeitig Änderungen und Korrekturen angewandt werden. Anschließend folgt eine Langzeitdatenaufnahme mit regelmäßigen

Prüfintervallen, um die ordnungsgemäße Funktion der Sensoren und eine konstant hohe Qualität der Daten zu gewährleisten.

4. Datenprüfung und Datenbereinigung

Nach Abschluss der Langzeitdatenaufzeichnung muss der Datensatz auf Plausibilität und Vollständigkeit (vor allem der Metadaten) geprüft und ggf. ergänzt werden. Fehlerhafte Messungen gilt es zu bereinigen.

5. Datenauswertung und Modellbildung

Der geprüfte und bereinigte Datensatz kann nun analysiert werden. Zunächst wird ein Verständnis durch statistische Analysen und Visualisierungsmethoden über die Daten aufgebaut. Anschließend kann ein maschinelles Lernmodell gebildet und abschließend validiert werden. Aufgrund der hohen Anzahl verfügbarer Algorithmen wird die Modellbildung im Rahmen der Checkliste nur grundlegend behandelt.

6. Projektabschluss

Im Projektabschluss werden die erlangten Erkenntnisse in einem Abschlussbericht dokumentiert, Lessons Learned formuliert und alle notwendigen Unterlagen zentral und leicht auffindbar abgelegt.

Aufbau der Checkliste

Jedes der aufgezählten Themengebiete wird mittels eines kurzen Abschnittes eingeführt, bevor anschließend spezifischere Unterkapitel mit den jeweiligen Checkpunkten folgen. Weiterhin besitzt jeder der Checkpunkte eine Beschreibung. Abb. 2 zeigt die Struktur der Checkliste. Bei den Checkpunkten wird zwischen Pflicht-Checkpunkten, deren Erfüllung zwingend erforderlich ist, und Best-Practice-Checkpunkten, deren Erfüllung optional, aber empfehlenswert ist, unterschieden. Weiterhin enthält die Checkliste zusätzliche Tipps und Hinweise, die den Anwender im entsprechenden Themengebiet unterstützen. Die entsprechenden Symbole sind in Abb. 3 dargestellt.

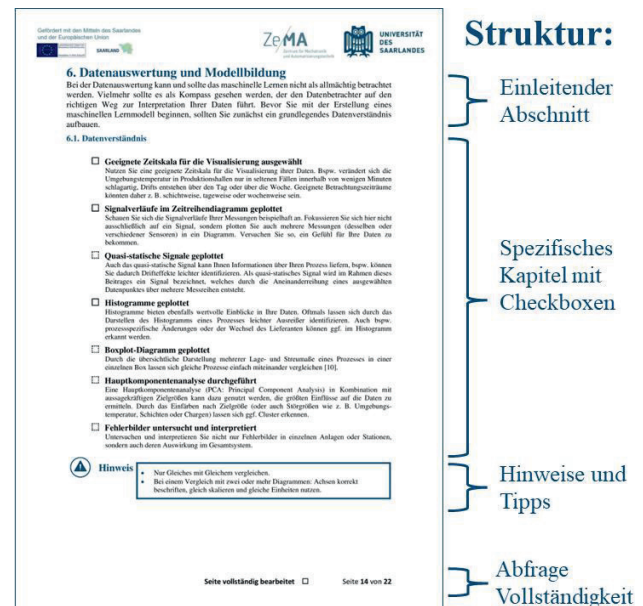


Abb. 2: Struktur der Checkliste.

Legende:



Abb. 3: Legende der Checkliste.

Die Checkliste wurde unter der Creative Commons Attribution 4.0 International Lizenz beim Online-Speicherdienst Zenodo veröffentlicht [7].

Diskussion

Obwohl die vorgestellte Checkliste zur Mess- und Datenplanung für Modelle des maschinellen Lernens an Bestandsanlagen anhand von Produktionsprozessen in der Montage entwickelt wurde, ist sie auch in anderen Domänen gültig und kann in diese übertragen werden. Um dies zu ermöglichen, geht die Checkliste einen Kompromiss hinsichtlich einer detaillierten Beschreibung der Vorgehensweisen zugunsten ihrer Allgemeingültigkeit ein. Durch weiterführende Literaturquellen bzw. Literaturempfehlungen (wie z.B. [8-11]) ist der Aufbau von tiefgehendem Verständnis möglich.

Literatur

1. WILHELM, Y.; SCHREIER, U.; REIMANN, P.; MITSCHANG, B.; ZIEKOW, H.: *Data Science Approaches to Quality Control in Manufacturing: A Review of Problems, Challenges and Architecture*. In: Dustdar S, ed. *Service-Oriented Computing*. Vol 1310. Communications in Computer and Information Science. Springer International Publishing; 2020:45-65. doi:10.1007/978-3-030-64846-6_4
2. MENDE, L.: *Merkmalentstehungs- und -wechselwirkungsanalyse (MEWA) für das prozessorientierte Toleranzmanagement in der Montage*. Dissertation. Universität des Saarlandes; 2020.
3. SCHNUR, C.; KLEIN, S.; BLUM, A.; SCHÜTZE, A.; SCHNEIDER, T.: *Steigerung der Datenqualität in der Montage*, 2022, Werkstattstechnik : wt, [submitted]
4. THE FAIRSHARING COMMUNITY; SANSONE, S.A.; MCQUILTON, P.: *FAIRsharing as a community approach to standards, repositories and policies*. *Nat Biotechnol*. 2019;37(4):358-367. doi:10.1038/s41587-019-0080-8

5. ALLEN, R.; HARTLAND, D.: *Fair In Practice - Jisc Report On The Findable Accessible Interoperable And Reuseable Data Principles*. Zenodo; 2018. doi:10.5281/ZENODO.1245568
6. CHAPMAN, P.; CLINTON, J.; KERBER, R.; et al.: *CRISP-DM 1.0: Step-by-step data mining guide*, 2000, Zugriff am 27 Oktober 2022, URL: <https://www.kde.cs.uni-kassel.de/wp-content/uploads/lehre/ws2012-13/kdd/files/CRISPWP-0800.pdf>
7. SCHNUR, C.; KLEIN, S.; BLUM, A.: *Checkliste – Mess- und Datenplanung für das maschinelle Lernen in der Montage*, 2022, doi:10.5281/ZENODO.6943476 URL: <https://zenodo.org/record/6943476#.Y10pYnZ-BxD8>
8. MATZKA, S.: *Crashkurs KI im Unternehmen: alles, was Sie über Data Science wissen müssen*, 1. Auflage, Haufe Group, 2021
9. METTERNICH, J.; BIEGEL, T.; CASSOLI, B.B.; et al.: *Leitfaden zur Expertise des Forschungsbeirats der Plattform Industrie 4.0 - Künstliche Intelligenz zur Umsetzung von Industrie 4.0 im Mittelstand*, Forschungsbeirat der Plattform Industrie 4.0 / acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, 2021, Zugriff am 27 Oktober 2022, URL: https://www.vdma.org/documents/34570/4887324/Leitfaden_KI-fuer-I40-in-KMU.pdf/95df11bc-1c64-8a99-7e49-56a099e25ebc?t=1631272708548
10. RÖHLER, M.; HAGHI, S.: *Leitfaden Künstliche Intelligenz – Potenziale und Umsetzungen im Mittelstand*. VDMA Bayern, 2020, Zugriff am 27 Oktober 2022, URL: <https://www.vdma.org/documents/34570/1052572/Leitfaden+K%C3%BCnstliche+Intelligenz-Potenziale+und+Umsetzungen+im+Mittelstand.pdf/ce38a591-68cb-9775-101e-d7cad064b149?t=1615364023575>
11. BLUM, A.; WILHELM, Y.; KLEIN, S.; SCHNUR, C.; REIMANN, P.; MÜLLER, R.; SCHÜTZE, A.: *Ganzheitlicher Ablaufplan für wissensgetriebene Projekte des maschinellen Lernens in der Produktion*, 2022, *tm - Technisches Messen* 89, 363–383. <https://doi.org/doi:10.1515/teme-2022-0027>

Danksagung

Diese Arbeit wurde gefördert durch den Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) im Rahmen der Forschungsprojekte „iTecPro – Erforschung und Entwicklung von innovativen Prozessen und Technologien für die Produktion der Zukunft“ und „Messtechnisch gestützte Montage“.

Design of an AI-supported Sensor for Process Relevant Parameters in Emulsification Processes

Inga Burke¹, Ahmed S. Youssef¹, and Norbert Kockmann¹

¹TU Dortmund University, Department of Biochemical and Chemical Engineering,
Laboratory of Equipment Design, Dortmund/Germany

Contact: inga.burke@tu-dortmund.de

Introduction

The development of smart sensors for online process supervision is an increasing trend in the process industry [1]. In particular, multiphase processes benefit from smart image sensors during processing steps such as emulsification. Emulsions consist of two immiscible liquids dispersed in fine droplets and can be found in a variety of daily life and industrial products such as food products, cosmetics, and pharmaceutical productions [2].

Since the droplet size represents a significant parameter determining the progress of the emulsification process and needs to be monitored, an optical sensor is developed for the investigation of the droplet size within the emulsification process. The actual state of the emulsification process is often determined by analog sampling and testing, which results in inefficient process control due to the delay and bias caused by the offline analysis. The use of a smart optical sensor for just-in-time evaluation of the emulsification progress is presented to increase the efficiency of the process and to reduce process costs. In this work, a Deep Learning (DL) approach is applied to digital images for contour recognition that automatically determines the droplet size distribution (DSD) within the emulsification process. For this purpose, the DL algorithm YOLOv4 is used as object detector.

Material and Methods

Experimental Setup

The schematic setup of the emulsification process used in this work is shown in Fig.1. The emulsification process is performed in a glass vessel. The emulsion vessel has a volume of 1L and is temperature-controlled. The temperature control of the emulsion vessel is achieved by a Pilot ONE ministat 230 (Huber Kältemaschinenbau AG, Germany). The production of the emulsion bases on mechanical dispersion by a rotor-stator system. The disperser used (HG-15D, witeg Labortechnik GmbH, Germany) is equipped with a dispersing tool (HT1018, witeg Labortechnik GmbH, Germany), whose rotor has a diameter of 20 mm and stator of 25 mm, resulting in a gap width of 0.35 mm. The emulsion vessel contains four GL-14 fluid connections. Two of these connections are located at the head of the container for sensors to be

inserted into the system, e.g. for temperature measurement and control. The two other outlets are located at the lower end of the vessel and on the opposite upper end. These are the connections for a mini channel bypass, in which the optical analysis of the emulsification process takes place. The analytical bypass consists of an FEP tube with an inner diameter of 1.6 mm. The optical analysis includes the optical, non-invasive measurement flow cell made of glass adapted from [3], a microscope (Bresser Science ADL 601P, Bresser GmbH, Germany), and a camera (Z6, Nikon GmbH, Japan) attached to the microscope.

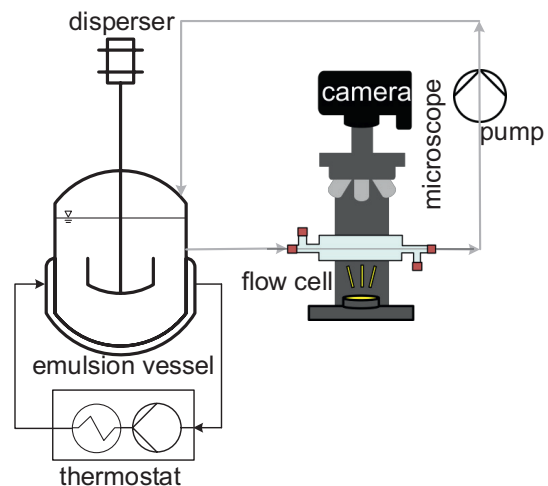


Fig. 1: Schematic experimental setup of the emulsification process with the analytical bypass.

Fig. 2 shows a more detailed image of the optical analysis unit. The measuring cell is shown with the bypass FEP tube, placed under the microscope. For the optical observation of the emulsification process, the flow cell is filled with water to optically compensate the rounding of the tube. Due to the similar refractive index of water (1.3312 - 1.3372) [4] and FEP (1.3380 - 1.334) [5] a distortion-free observation of a water-based emulsion is carried out. Several further investigations confirm this experience [3, 6, 7]. A peristaltic pump (LabDos Easy-Load, HiTec Zang GmbH, Germany) pumps the emulsion through the analytic bypass, where it returns to the emulsion vessel. The volume of the bypass is significantly smaller than the volume of the vessel.



Fig. 2: Setup of the measurement flow cell for optical accessibility of the emulsification process.

Dispersion Experiments

The experiments to generate the training of the DL algorithm, its validation, and the test data set have been carried out in the setup described above. For this purpose, commercially available sunflower oil was dispersed in deionized water as continuous phase. The droplet formation occurs because of high shear rates in the gap between the rotor and stator. The emulsion preparation was done to record initial data sets for the DL algorithm, so the focus is not considered on process parameter settings. The basic parameters of the data set generating experiments are displayed in Tab. 1.

Tab. 1: Process parameter settings.

Process parameter / Operation	Setting
continuous phase	99 vol.-%
disperse phase	1 vol.-%
disperser speed	5000 rpm
temperature in the emulsion vessel	22 °C
flow rate of the analytic bypass	4.225 mL min ⁻¹

In the experiments, the continuous phase and dispersed phase were fed into the emulsion vessel, where the emulsification process takes place. The emulsion is pumped through the analysis bypass to achieve optical accessibility and to capture the process progress. Therefore, the process was observed over the whole process time for data collection using the optical sensor.

The optical sensor in form of a camera (Nikon Z6) observes the progress of the emulsification experiments via a bypass and detects the DSD of the occurring droplets. The set magnification of the microscope, to which the optical sensor is attached, is 10x. Depending on the used quality of the image capturing, the optical information is converted to a pixel-to- μm ratio to add a scale bar that is used for the droplet size analysis.

Dataset Construction

The dataset, which is used to train the DL algorithm YOLOv4, was recorded based on the experiments

described in the previous section on dispersion experiments. Tab. 2 shows the subdivision of the data set into parts for training, validation, and testing. A second data set was recorded and labeled to test the algorithm in order to verify the robustness of the applied methodology. The second data set was recorded using a different light source, which results in a different color temperature of the captured images. The data set for extended testing of YOLOv4 is defined in Tab. 2, too.

Tab. 2: Data set split.

Aspect	Training	Validation	Test 1	Test 2
No. images	32	8	7	10
No. objects	7075	1769	978	2040

The training and validation data sets share common characteristics as having been divided in a ratio of 80:20. Images taken for the different test sets are given in Fig. 3.

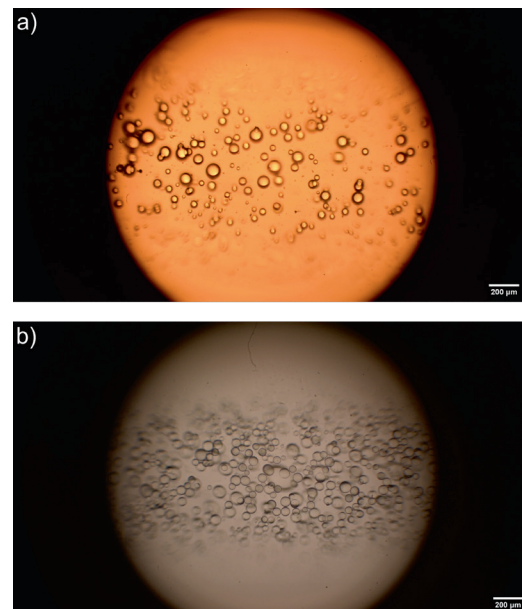


Fig. 3: Example image for a) test data set 1, and b) test data set 2.

YOLOv4 was trained to detect two different classes, the class “droplet” and “outRange”. Since droplets that are out of focus (or out of range) are not usable for an accurate representation of the droplet size, the class “outRange” is introduced to minimize resulting errors of droplets that appear smaller or even bigger because there are not focused.

Optical Sensor – Neural Network Implementation

Since smart process control is an increasing trend in the process industry, a digital camera is used as an optical sensor for the investigation of droplet sizes within an emulsification process. To obtain the droplet size the AI-based object detection YOLOv4 is used.

YOLOv4 is capable of detecting objects and assigning a confidence score to this object in a single evaluation. It combines a series of different computer vision techniques to achieve efficiently real-time object detection. YOLOv4 predicts the class of the detected object, the probability of the class as well as the position of the object within the image. By drawing bounding boxes around the detected classes YOLOv4 gives information about the center position of the bounding box (b_x, b_y), the width b_w , and the height b_h of the box as well as about the class of the detected object c . [8] Fig. 4 shows the overall workflow for droplet detection and size determination. An image series of the emulsification process captured by the digital camera is used as the input for the AI-based examination. The used object detection method, feature extraction, and processing of the output run in a closed processing unit. The computer-processing unit (CPU) is an *Intel Xeon* with 3.3 GHz, ten cores, and 128 GB of RAM. The graphical-processing unit (GPU) is an *NVIDIA Quadro RTX 5000* with 16 GB and 3072 CUDA parallel-processing cores.

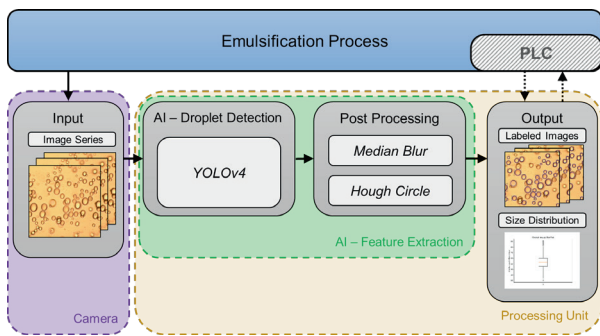


Fig. 4: Flow sheet of the developed workflow with YOLOv4 as network including future PLC connection.

During droplet detection, the input images, which show the emulsification process, are examined. The detected droplets of the class "droplet" are finally evaluated. The bounding boxes detected by YOLOv4 contain the identified focused droplets. The determination of the individual droplet sizes is necessary to determine a droplet size distribution characterizing the process progress. Each bounding box of the class "droplet" is examined individually using the feature detection method *Hough Circle* [9]. *Hough Circle* detects circles in a grayscale image. For this purpose, the center of the detected circle $[a, b]$ as well as the radius R are part of the output $[a, b, R]$. [10] Before applying *Hough Circle*, the median blur filter is applied to get rid of noises within the image of the detected bounding box. These features of each detected bounding box of the class "droplet" are extracted to infer the individual droplet sizes. In the present case, the size of the droplet is unknown, thus multiple circles with different radii are drawn, and the point that has the highest number of intersections is considered

the center of the required circle. The radius is the radius of the circles that intersect in the center of the main circle, as shown in Fig. 5. Due to the directional manipulation of the *Hough Circle* descriptive parameters in OpenCV [9], the accuracy of detecting the droplets inside the bounding boxes is increased. An increase in accuracy significantly influences the credibility of the statistical evaluation of the emulsion process.

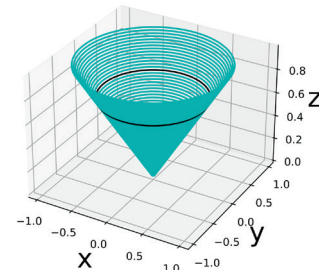


Fig. 5: *Hough Circle* transformation examples: 3D drawing of circle detection with unknown radius.

Since the output of *Hough Circle* is the radius of the detected droplets, the calculation of the droplet diameter is possible. By evaluating at least 600 droplets out of at least ten different process-describing images, a statistical evaluation is performed. A boxplot of the results is printed as the result of the statistical evaluation.

The entire YOLOv4 implementation for training, validation, and testing is based on a *darknet* backend. *Darknet* is an open-source framework for convolutional neural networks (CNN). It can be used with CPU and GPU. [11] The final detection is implemented using OpenCV as open source library. The programming language is Python (Version: 3.8.13, Delaware, USA).

Comparing Image Analysis

A comparative image analysis methodology is used to assess the trustworthiness of the resulting droplet size distributions and, thus, to evaluate the optical sensor. For this purpose, an independent evaluation of the images considered by YOLOv4 is performed manually in ImageJ [12]. In addition, only the class "droplet" was considered for the evaluation. Assuming that the droplets are spherical, the area of the droplets was used to determine the droplet diameter.

Evaluation Criteria

To get quantitative information of the performance of the neural network and about how well YOLOv4 detects and recognizes classified objects in this case, precision and recall are typically applied metrics [13]. The recall R and precision P of a model are defined by their true positives tp , false positives fp , and false negatives fn .

$$R = \frac{tp}{tp + fn} \quad (1)$$

$$P = \frac{tp}{tp + fp} \quad (2)$$

Additionally, the mean average precision (mAP) is used to evaluate the training of the neural network. The mAP is calculated by the mean of the average precision (AP) across all classes. AP is defined as the area under the curve of R and P.[14]

Results and Discussion

During training, the neural net's accuracy increases after 6000 iterations of training, where the neural net reaches an mAP of 80.65 % for an overall training time of 7:06 h and an Intersection of Union threshold (IoU) of 0.50. Intersection over Union indicates the overlap of the predicted bounding box coordinates to the ground truth box. Even for longer training duration, no better results were achieved. The average precision of the class "droplet" is 85.19 %, which indicates a successful detection of this class. Obtained on the previously unseen first test data set, the final mAP (min. IoU 0.5) and the AP for the class "droplet" are 76.09 % and 85.80 %, respectively. This results in 129 out of 978 total objects being misclassified as "droplets" or failing to achieve an IoU of 0.5 for a confidence score of 0.8 (fp). This results in $R = 0.52$, which means that 52.00 % of the predictions are actually predicted. Although the recall can be improved, there is no big influence on the statistical evaluation of the emulsification process, since the droplet size distribution is calculated from at least ten different images. A high precision that the detected object is a "droplet" is therefore more important than detecting every single object. Finally, it is more important to have a higher precision in detection, since it indicates how much the model is reliable. Since the precision of the model is $P = 0.75$ for a confidence score of 0.8, trustworthiness is given. The mAP clearly articulates the tradeoff of using precision and recall as independent metrics. Having a high precision, but low recall results in having an accurate model when classifying a positive object but it may classify only some of the positive samples. The mAP of 76.09 % leads to 505 tp, 170 fp, and 473 fn detected. This means that 505 objects out of 978 are detected correctly, whether 170 being misclassified as "droplets" or failed to achieve an IoU of 0.5 for a confidence score of 0.8, and 473 being not classified at all or failed to achieve the IoU of 0.5.

However, since YOLOv4 misclassifies some objects, the trustworthiness of the final droplet size distributions is evaluated. Additionally, the impact of the "out-Range" depends on the setup of the optical accessibility as well as on the content of the dispersed phase. Since there are many overlapping droplets in the measurement flow cell, there is no chance to evaluate droplets in the background of the image.

Comparing Image Analysis

It is important for process decisions to know whether the object detection is right or wrong. For this reason, the trustworthiness of the results as well as the impact of incorrectly detected droplets used for the evaluation need to be considered. To investigate both, a comparison with another, manually performed, image-based evaluation is carried out.

Fig. 6 shows the resulting boxplot of the evaluation of the same images of the emulsification process.

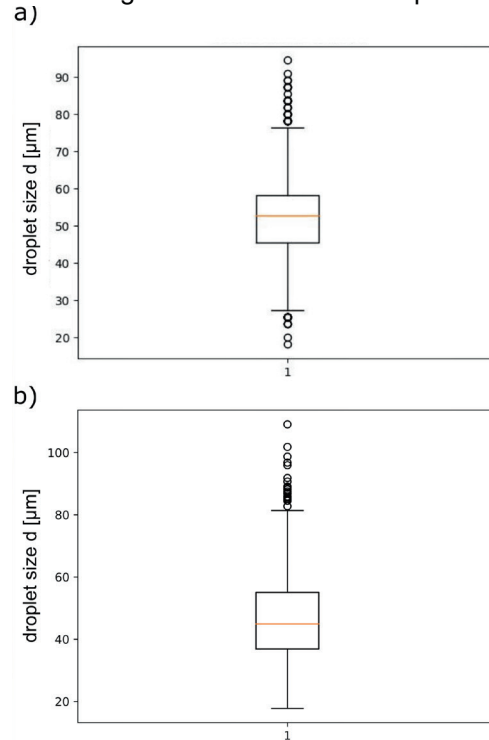


Fig. 6: Resulting boxplot for image evaluation of emulsification process by using a) AI and feature extraction, and b) manual evaluation in ImageJ.

The droplet detection and droplet size analysis were done with a set confidence score of 0.9 concerning the droplet class. A confidence score of 90 % means that the algorithm is 90 % sure that the detected object belongs to the class "droplet". The used DL algorithm YOLOv4 as well as the manual evaluation in ImageJ were applied to 15 images with a total amount of 1225 detected droplets using YOLOv4. The overall detection and evaluation time for these images is 7.7 seconds. The detected focused droplets using ImageJ in these 15 images were in total 924. This difference in the number of evaluated droplets occurs because of the decision on which droplet is in range and which one is out of range. This decision depends on the person, who did the labeling and the ImageJ comparison, and due to the number of droplets, that are falsely detected by YOLOv4.

By comparing the median droplet size ($d_{50, \text{ImageJ}} = 44.92 \mu\text{m}$, $d_{50, \text{AI}} = 52.73 \mu\text{m}$) there is a difference of $7.81 \mu\text{m}$. The values of the first and third quartile are

also varying, but the interquartile range (IQR), the difference between the third and first quartile, is similar ($IQR_{\text{ImageJ}} = 18.19 \mu\text{m}$ to $IQR_{\text{AI}} = 12.73 \mu\text{m}$). However, the mean and the IQR of the distribution are in similar ranges.

The evaluated droplet size range in a) and b) are close to each other, which means that the results from the droplet detection and subsequent size determination are reliable. Deviations can be explained on the one hand by the fact that for the manual evaluation the circular area was assumed as the basis for calculation, but also by the incorrect evaluation of non-focused droplets in both evaluation cases. The work shows that AI-based droplet detection provides similar DSD compared to manual evaluation while requiring only a fraction of the time to evaluate (7.7 s in total). This enables future online monitoring of DSD, since droplets can be successfully detected, and plausible size determination can be performed. Further investigation, what method (manual vs. AI) is more trustworthy needs to be performed by using a reference with known size distribution.

Robustness

To demonstrate the model's flexibility and robustness, an additional test with a second, unseen image set is carried out. The images of the emulsification process were taken with different illumination source resulting in a different color temperature. No additional training was performed for this testing. The final mAP at 0.50 IoU is 82.81 %, so 6.72 % higher than for the first test data set. This leads into a more reliable tradeoff of precision and recall. The AP for the class "droplets" is 88.64 %, which is again an increase in comparison to the first data set. The sensitivity to predict the true positive is $R = 0.49$, and the precision is $P = 0.81$. This leads to 120 droplets out of 2040 total objects that were misclassified or failed to achieve the 0.5 IoU, for a confidence score of 0.8. Since there is an increase in the precision and just a slight decrease in the recall, the overall detection quality of "droplets" increased for this different light setting. In conclusion, these results show the flexibility and robustness of the used algorithm regarding changes in the experimental setup. Further investigation of using this lighting source in the experimental setup and including an additional training data set out of these data are planned.

Conclusions and Outlook

In summary, a workflow to design a smart sensor for emulsification analysis in form of a digital camera was shown. The used object detector, YOLOv4 as chosen DL algorithm, was trained, and used for object detection, and an additional feature extraction step, using *Hough Circle*, was added to analyze the droplet sizes. The work demonstrates that YOLOv4 can be used to

identify droplets in an emulsification process. The trustworthiness and robustness of the used algorithm were discussed, with the result that a deeper investigation regarding the correct size determination is needed since the used pixel-to- μm ratio is not working for droplets, which are out of focus. A comparison with a manual image evaluation also demonstrates that the AI-based result has a similar DSD. In addition to saving time, one advantage of AI-based droplet detection is that the deviation of detection by the algorithm is constant, which is not necessarily the case with manual evaluation, as this depends on the user. Further investigations are essential in order to evaluate the classification and the influence of the "out-Range" class more precisely. In addition, an applicability to emulsions with higher disperse phase fractions is required.

The AI-supported sensor is used to determine quantitative parameters such as mean droplet size based on image data. The next step is the use of data-driven modeling, which aims to develop a real-time determination of process-relevant parameters. This can be used to control a stable and efficient emulsification process. For this aim, a programmable logic control will be implemented to communicate with the actuators and sensors of the setup in order to control the emulsification process more efficiently, as already shown in Fig. 4.

References

- [1] KOCKMANN, N.; BITTORF, L.; KRIEGER, W.; REICHMANN, F.; SCHMALENBERG, M.; SOBOLL, S.: Smart Equipment – A Perspective Paper. *Chem. Ing. Technik* 90 (2018), no. 11, pp 1806-1822, doi.org/10.1002/cite.201800020.
- [2] HIEMENZ, P.; RAJAGOPALAN, R. (editor): Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded, Crc Press Inc, 3rd edition, 1997.
- [3] SCHMALENBERG, M.; SALLAMON, F.; HAAS, C.; KOCKMANN, N.: Temperature-Controlled Minichannel Flow-Cell for Non-Invasive Particle Measurements in Solid-Liquid Flow. *Proceeding of ASME 2020 18th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels* (2020), V001T16A005. ASME, https://doi.org/10.1115/ICNMM2020-1062.
- [4] BUDWIG, R.: Refractive index matching methods for liquid flow investigations. *Experiments in Fluids* (1994), pp. 350–355.
- [5] WYPYCH, G.: Handbook of Polymers: FEP fluorinated ethylene-propylene copolymer, 2016.
- [6] SCHMALENBERG, M.; KREIS, S.; WEICK, L.K.; HAAS, C.; SALLAMON, F.; KOCKMANN, N.: Continuous Cooling Crystallization in a Coiled Flow Inverter Crystallizer Technology – Design, Characterization, and Hurdles. *Processes* 9 (2021), p.1537, https://doi.org/10.3390/pr9091537.
- [7] KRIEGER, W.; HÖRBEIT, M.; SCHUSTER, S.; HENNEKES, J.; KOCKMANN, N.: Kinetic Study of Leuco-Indigo Carmine Oxidation and Investigation of Taylor and Dean Flow Superposition in a Coiled Flow

- Inverter. *Chem. Eng. Technol.* 42 (2019), 10, pp. 2052–2060, <https://doi.org/10.1002/ceat.201800753>.
- [8] BOCHKOVSKIY A., WANG, C.-Y.; LIAO H.-Y- M.: YOLOv4: Optimal Speed and Accuracy of Object Detection. (2020), <https://doi.org/10.48550/arXiv.2004.10934>.
- [9] OpenCV Hough Circle Documentation, https://docs.opencv.org/3.4/d4/d70/tutorial_hough_circle.html; (last access: 2022-10-17).
- [10] FERGUSON, T.; BAKER, D.: Feature Extraction Using the Hough Transform, *Computer Science* (2002).
- [11] SOWA, P.; IZYDORCZYK, J.: Darknet on OpenCL: A multiplatform tool for object detection and classification. *Concurrency Computat. Pract. Exper.* 34 (2022), <https://doi.org/10.1002/cpe.6936>.
- [12] SCHNEIDER, C.A.; RASBAND, W.S.; ELICEIRI, K.W.: NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods* 9 (2012), 7, pp. 671-675, doi:10.1038/nmeth.2089.
- [13] KOSSMANN, D.; WILHELM, T.; FINK, G. A.: Towards Tackling Multi-Label Imbalances in Remote Sensing Imagery. *25th International Conference on Pattern Recognition (ICPR)*; IEEE (2021); pp.5782–5789.
- [14] HEMANTH,D.J.; ESTRELA. V.V.: Deep Learning for Image Processing Applications. *Advances in Parallel Computing* (2017). IOS Press.

Acknowledgments

The authors thank Carsten Schrömges for his support and the German Federal Ministry for Economic Affairs and Climate Action (BMWK) for funding this research as part of AiF (Support code: KK5168501).

From Whisky to Aroma Investigating mixture data for odor prediction

S. Singh^{1*}, S. Saloman^{2*}, T. Scholz², H. Haug^{1,3}, T. Gorges^{2,4},
A. Strube¹, B. Saha², A. Grasskamp^{1†}, S. Hettenkofer^{2‡}

¹Sensory Analytics and Technology, Fraunhofer Institute for Process Engineering and Packaging IVV, Freising, Germany

²Digital Sensory Perception, Fraunhofer Institute for Integrated Circuits IIS, Erlangen, Germany

³Chair of Aroma and Smell Research, Department of Chemistry and Pharmacy, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Germany

⁴Pattern Recognition Lab, Department of Computer Science, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Germany

Contact: andreas.grasskamp@ivv.fraunhofer.de & sebastian.hettenkofer@iis.fraunhofer.de

Introduction

Hedonic impression of food products largely depends on consistency, taste, and smell. While process control over other factors is quite feasible, perception of smell is not something easily predictable or measurable as volatile organic compounds (VOCs) are immensely diverse in odorant quality and detection threshold. Furthermore, investigating key aroma compounds in food products is costly in time and effort. Therefore, it is desirable to develop a system for the efficient and reliable interpretation of the decisive aroma components that influence consumer satisfaction. Recent years have seen considerable progress in computer aided analysis of molecules for different purposes. To avail ourselves of this progress, we utilized machine learning methods to predict the aroma qualities of whisky spirits, which are classically valued for their diverse aroma profiles depending on process parameters like aging duration, cask origin and blending.

Materials and Methods

Description of sensory and analytical data

As described in Haug et al. [1] 16 different commercial whiskies were chosen, including 9 Scotch and 7 American whiskies. Analytical and sensory data obtained by the studies described in Haug et al. were used for the present research. In short, the following procedures were conducted [1]: The alcohol content of these samples was adjusted to 40% vol., additionally whiskies were diluted to 20% vol. to gain insight into their aroma profiles. The 16 samples at 40% vol. were chemically analyzed using Stir-Bar-Sorptive-Extraction [2] followed by thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and then an in-house semi-automated software processed the GC-MS data to create a list of molecules identified in each sample along with their SMILES [3] strings and the confidence of the match [4], [5]. It must be noted that the data on identified analytes used for the present study slightly differs from the data used in Haug et al. [1]. The reason for this is the use of an older version of the database for analyte identification as well as

a stricter rejection threshold of 0.9. For these whisky samples, 818 compounds were detected in total, 102 of which were unique.

Furthermore, samples were analyzed sensorially [1]. For this purpose, 11 members of the IVV sensory panel were provided with said samples in either 20% vol. or 40% vol. (in total 32 samples relevant for the present study; however, whiskies with an original alcohol content higher than 40% vol. were also investigated, but are not taken into account) and asked to rate the 5 most applicable descriptors from the

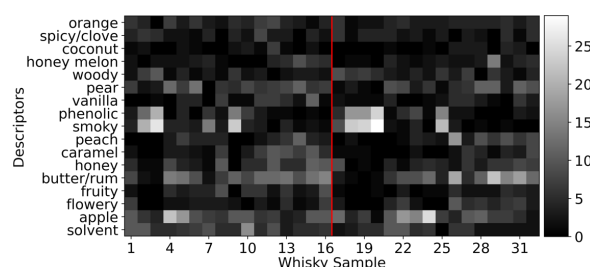


Fig. 1: Distribution of descriptors across all whisky samples. The sample on the left of the red line contain 40% vol. alcohol, and on the right are samples diluted to 20% vol.

given descriptors by Rate All That Apply (RATA [6], [7]) in the range of 1-3 in terms of their applicability through orthonasal assessment. These RATA values were later summed up for each descriptor across different panelists and an aggregated RATA label set was created where the applicability ranged from a low of 0 to the highest applicability of 29. The distribution of the descriptors across different whisky samples is shown in Figure 1. Upon visual inspection, descriptors such as 'smoky', 'phenolic' and 'apple' occur more often than others and descriptors 'smoky' and 'phenolic' seem to be coexistent.

Encoding of mixture proportions

In a related work a neural network for odor prediction based on mono-molecular data was trained with multiple datasets and validated on the DREAM Olfaction Prediction Challenge data [8]. Its feature space, capturing the relation

between odors and molecular properties was added to the whisky data by adding all corresponding features to each molecule contained in a whisky. For each molecule contained in a whisky the features were weighted by the normalized peak area of the GC-MS measurements to encode the mixture proportions as shown in Figure 2.

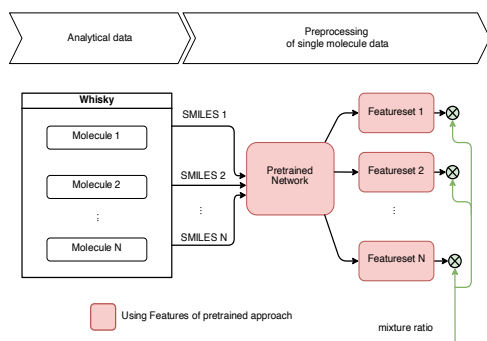


Fig. 2: Encoding of the single molecular properties with a pretrained network to generate meaningful feature sets

Classification Targets

For the classification of the aroma profile of the whiskeys, a new dataset was created by binarizing the 4 highest rated scents per whisky. In case of a tie in the top 4, the scent which was rated more frequently was used.

Modeling a mixture problem

Two models were trained on all possible 0.8/0.2 train-test splits: a recurrent neural network (RNN) and a random forest (RF), shown in Figure 3. The RNN was used due to the structure of the problem, that each whiskey has a different number of molecules. The RNN architecture allows a variable input length thus no padding is needed. Additionally, the network was allowed to transport the whole feature sequence through the network for a deeper analysis. The number of layers was set to four, with three leading recurrent layers with 16 cells each and a trailing Dense layer to map the human sensory data. This keeps the number of total trainable parameter low, so that the network can train only with a few samples. As metric the Top-K accuracy is used with a k of 4 (Equation 1)

$$\text{Metric} = \sum_{i \in \text{Top}k} \delta(y_i^{\text{pred}}, y_i) / k \quad (1)$$

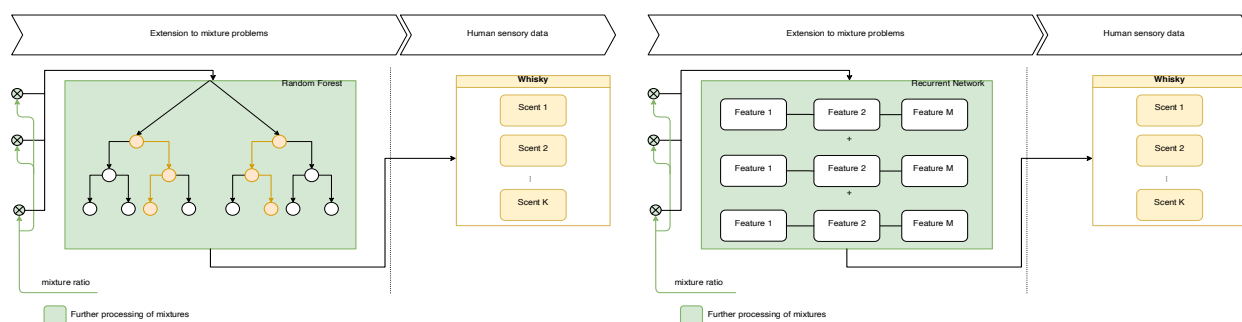


Fig. 3: Illustration of the mixed models

where Top-K is the set of indices corresponding to the 4 highest rated scents per whisky and $\delta(y_i^{\text{pred}}, y_i) = 1$, if $y_i^{\text{pred}} = y_i$ and zero otherwise.

Data preparation and feature extraction

To vectorize the SMILES strings obtained after processing the GC-MS data for each sample, an initial literature search was performed to obtain a list of 390 substances commonly found in whisky samples [9–17]. The SMILES strings of these molecules served as a general dataset corpus. Features were extracted from these SMILES by performing a pairwise search to find the maximum common substructures. These extracted features consist of SMARTS [18] strings that denote the overlaps between substructures within a pair of molecules. These features were then vectorized by counting the occurrences of each of these substructure features in the 102 unique SMILES obtained from our whisky samples.

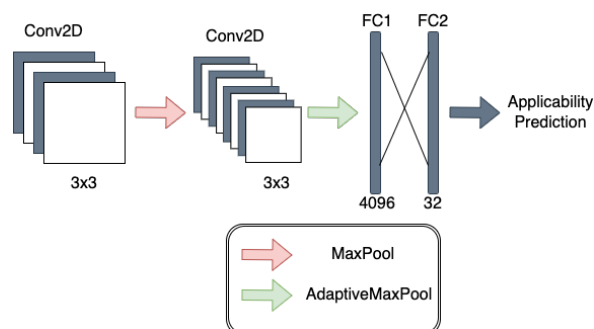


Fig. 4: Convolutional Neural Network architecture used to regress the descriptor applicability values

The final feature matrix obtained is of the shape (102, 3425) denoting 3425 extracted features for each of the 102 unique SMILES and served as the input for the neural network architecture chosen for regression.

Regression analysis

The regression problem tries to predict applicability ratings for each descriptor associated with each whisky sample using a neural network architecture. For this purpose, a neural network architecture consisting of 2 convolutional

layers, adaptive pooling and two further fully connected layers was developed. The architecture is shown in Figure 4. Four-fold cross validation was used to train this network due to the limited amount of available data. For each fold, the training data was sampled from the feature matrix. For example, if sample 1 consisted of 50 identified substances, the input data was of the shape (50,3425) sampled from the global feature matrix and weighted by the normalized peak areas of those 50 substances.

The weighting of features using normalization of peak areas provided the neural network with the influence of the said substances to the overall aroma. A higher normalized peak area would indicate that a substance and its features would play a more important role than a substance present in scarcity.

Each fold was trained 100 epochs with a learning rate of $1e-3$ and a rate decay of 0.1 after every 30 epochs. To reduce the effect of overfitting, a L2 penalty term of the order of $1e-6$ was included in the Mean Square Error (MSE) loss function. The results of the training were evaluated using three metrics. These include the Mean Absolute Error (MAE) and R^2 score between the predicted and ground truth applicability, defined in Equation 2 and 3 respectively. Additionally, an overlap was calculated between the five highest predicted descriptors by the neural network and the five largest ground truth descriptors. These metrics were calculated across each fold of cross-validation and then averaged out.

$$MAE = \sum_i |y_i - x_i|/n \quad (2)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (3)$$

Results and Discussion

Average rating of scents and whiskies

Analysis of the human sensory data shows that whiskies strongly differ regarding the perception of individual scents. Figure 5 shows the rating averaged over all whiskies and all panelists together with the standard deviation. For some whiskies, the standard deviation is very high (for example

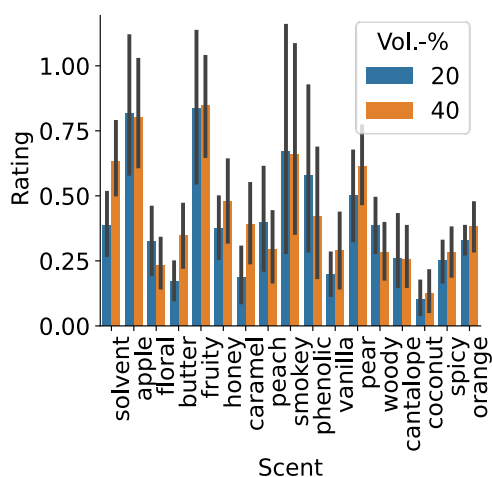


Fig. 5: Average Rating over all whiskies and panelists

“smokey”), which indicates that the perception of this scent varies a lot within whiskies. Moreover, it can be seen that dilution plays an essential role in the perception of scents, however, no correlation can be observed.

Distinguishing between American whisky and scotch

Overall, aroma impressions such as caramel, vanilla or honey are more frequently observed in American whisky, a smoky scent is more frequently observed in Scotch (Figure 6). A close analysis of the molecular composition revealed that testing for 6-propyloxan-2-one (δ -octalactone) suffices to distinguish Scotches from American Whisky (Figure 7).

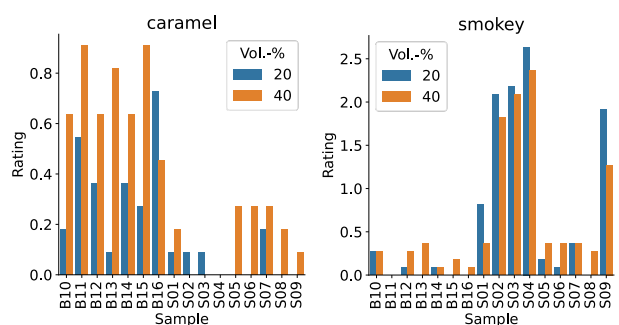


Fig. 6: Average rating of caramel and smokey over all panelists

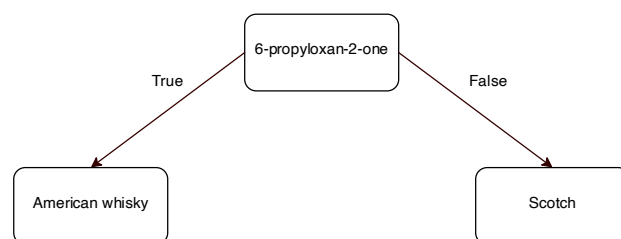


Fig 7: Decision tree distinguishing between American whisky and Scotch

Correlation between aroma profile and molecular composition

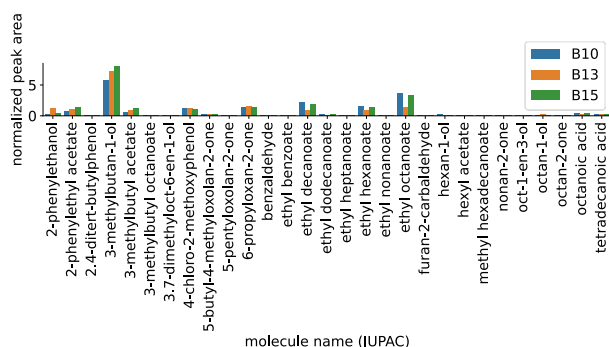
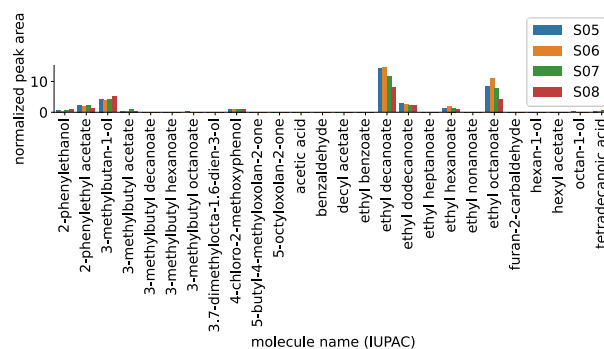
There are some whiskies in the data set that have an apparently dominant odor, which the majority of panelists rated as relevant. For further analysis, an odor was defined as “dominant” if it was rated by at least 60% of the testers (in at least one of the two dilutions). The resulting odors and whiskies are listed in Table 1.

The odors phenolic, smoky, fruity, apple, and vanilla have been identified as the dominant odor notes. Analysis of the whiskies exhibiting such a dominant odor revealed an overlap in the molecular composition: the apple-smelling whiskies have 67.8% of all molecules in common, the fruity ones 85.7%, the smoky ones 52.8% and the phenolic ones 69.2%.

Table 1: Mean and standard deviation of dominant odors

ID	Dilution	Scent	Mean	STD
B10	20	fruity	1.727	1.368
B13	20	fruity	2.000	1.296
B15	20	fruity	1.636	1.259
B15	40	vanilla	1.000	0.922
S02	20	smoky	2.090	0.950
S02	20	phenolic	1.545	1.286
S02	40	smoky	1.818	0.950
S03	20	smoky	2.181	1.037
S03	20	phenolic	1.545	1.221
S03	40	smoky	2.090	1.037
S04	20	smoky	2.636	0.912
S04	20	phenolic	2.181	1.069
S04	40	smoky	2.363	0.912
S04	40	phenolic	1.818	1.069
S05	40	apple	2.000	1.438
S06	20	apple	1.545	1.299
S06	40	apple	1.545	1.299
S07	20	apple	1.363	1.245
S08	20	apple	2.272	1.262
S09	20	smoky	1.909	1.181
S09	40	smoky	1.272	1.181

In addition, it was investigated whether whiskies with the same dominant odors had a similar composition in their molecules. This is shown in Figure 8 and Figure 9 demonstrating the examples of the scents fruity and apple respectively

**Fig. 8:** The molecular composition for the Whiskies B10, B13 and B15 with the dominant scent fruity**Fig. 9:** The molecular composition for the Whiskies S05, S06, S07 and S08 with the dominant scent apple

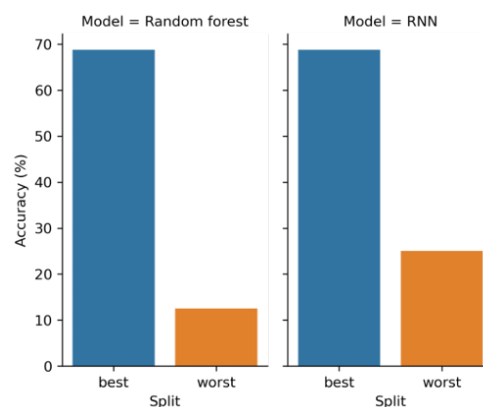
Moreover, a vector was generated for each whisky containing the normalized peak area per molecule. These vectors were compared in pairs using cosine similarity and the minimum and maximum values were determined for each group (Table 2). The distance is overall high for each group (at least 0.9).

Table 2: The cosine similarity for different scents

Scent	Apple	fruity	smoky	phenolic
Max	0.995	0.978	0.989	0.984
Min	0.937	0.909	0.952	0.950

Classification results

The Results show that the train-test split strongly influences the model performance: Accuracies range between 25 and 68.75 % for the RNN and 12.5 and 68.75 for the RF (Figure 10). An analysis of the best and worst splits for each model was carried out as follows: For each whisky in the train set, its cosine similarity to each whisky in the test set was computed for both, the olfactory and molecular profile. Results are illustrated in Figure 11, where a light color indicates a high similarity and darker color a low similarity between the whiskies. It can be seen, that for the well-pre-

**Fig. 10:** Classification performance of recurrent neural network and random forest

dicted whiskies in the test set, whiskies with a similar olfactory profile and molecular composition can be found in the training dataset. For the worst split, whiskies both similar in

scent and molecular composition were found to be either in the test or the training data.

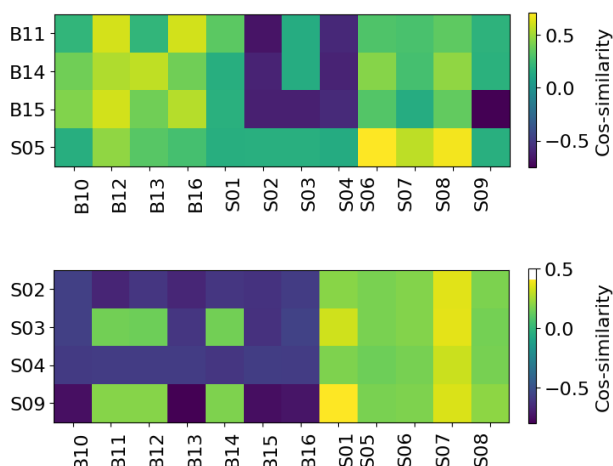


Fig. 11: Cosine similarity between the best (top) and worst (bottom) split for the random forest model

Regression results

The MAE and the R^2 metrics explained above were calculated for each fold and then averaged out. These are shown in Figure 12. As seen in the results for classification, the train-test split makes a significant influence on the ability of the neural network to regress the descriptor applicability

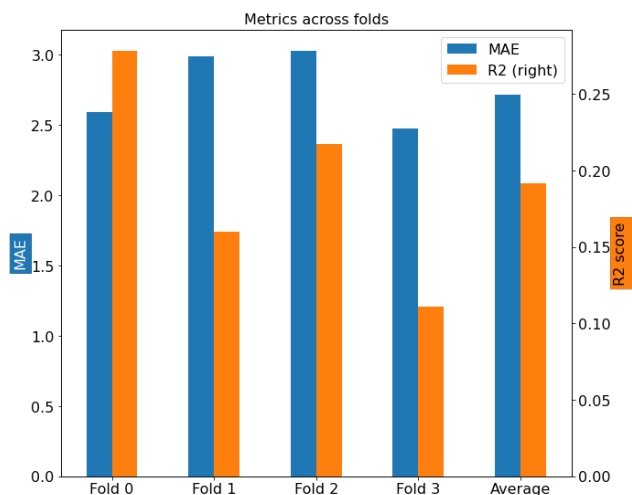


Fig. 12: Bar plot for metrics across folds

values. A 'favorable' split that consists of similarly dominant descriptors across the train and test set lead to better MAE and R^2 score, as seen in Folds 0 and Fold 2 compared to fold 1 and 3. On average, we achieve a R^2 score of 0.1917 and an average MAE of 2.7164.

Furthermore, for each whisky in each test set, an intersection overlap between the five largest actual descriptors and the five largest predicted descriptors was calculated to estimate the overall ability of the network to predict similar descriptor trends. For example, if a whisky is marked as having the five most dominant descriptors of 'smoky', 'phe-

nolic', 'woody', 'apple' and 'pear' with predictions of 'phenolic', 'pear', 'woody', 'fruity' and 'solvent', the intersection overlap would be of 3 descriptors that occur in both. The resulting overlaps are shown in Table 3. We achieve an overlap of 2.6875, i.e., we can, on average predict almost 3/5 of the largest descriptors correctly. This can be used to estimate how a hypothetical sensory panel would rate an unknown sample.

Table 3: Overlap of top 5 descriptors across different folds

Whisky	Overlap	Fold Index	Fold Avg.
Sample 1	4	0	3
Sample 2	2		
Sample 3	2		
Sample 4	4		
Sample 5	3	1	2.75
Sample 6	2		
Sample 7	2		
Sample 8	4		
Sample 9	4	2	2.75
Sample 10	4		
Sample 11	1		
Sample 12	2		
Sample 13	4	3	2.25
Sample 14	2		
Sample 15	1		
Sample 16	2		
Average	2.6875		

In conclusion, it can be shown that using the limited data that is available, neural network algorithms can be used to classify and regress meaningful information related to the aroma of a whisky sample. This can be in the form of a Top-K descriptor classification or to predict the intensity of the descriptors associated with such an unknown sample. While the whisky samples currently consist of not only a significant overlap in their composition but also an imbalance towards particular descriptors such as 'apple', 'smoky' and 'phenolic', we hypothesize that this can be countered with a larger dataset of whisky samples that would allow capturing of more features that better distinguish the changes in perception of aroma across different dilutions and descriptors.

Acknowledgments

This work was funded as part of the Campus of the Senses by the Bavarian Ministry of Economic Affairs, Regional Development and Energy (funding number: RMF-SG20-3410-2-14-3).

Literature

- [1] HAUG, HELEN ; GRASSKAMP, ANDREAS T ; SINGH, SATNAM ; STRUBE, ANDREA ; SAUERWALD, TILMAN: Quick insights into whisky – investigating rapid and efficient methods for sensory evaluation and chemical analysis (Submitted). In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2022)
- [2] BALTUSSEN, ERIK ; SANDRA, PAT ; DAVID, FRANK ; CRAMERS, CAREL: Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. In: *Journal of Microcolumn Separations* Bd. 11, John Wiley & Sons, Ltd (1999), Nr. 10, S. 737–747
- [3] WEININGER, DAVID: SMILES, a chemical language and information system. 1. Introduction to methodology and encoding rules. In: *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* Bd. 28, American Chemical Society (1988), Nr. 1, S. 31–36
- [4] GRASSKAMP, ANDREAS T ; SINGH, SATNAM ; HAUG, HELEN: Assisting the automated analysis of chemical-analytical measurements in spirits using validated algorithms and an intuitive user interface. In: *Sensoren und Messsysteme - 21. ITG/GMA-Fachtagung* (2022)
- [5] GRASSKAMP, ANDREAS T ; SINGH, SATNAM ; HAUG, HELEN ; SAUERWALD, TILMAN: Assisting the automated analysis of chemical-analytical measurements in spirits using validated algorithms and an intuitive user interface (Submitted)
- [6] VIDAL, LETICIA ; ARES, GASTÓN ; HEDDERLEY, DUNCAN I. ; MEYERS, MICHAEL ; JAEGER, SARA R.: *Comparison of rate-all-that-apply (RATA) and check-all-that-apply (CATA) questions across seven consumer studies*. Bd. 67, 2018 — ISBN 5982922021
- [7] ARES, GASTÓN ; BRUZZONE, FERNANDA ; VIDAL, LETICIA ; CADENA, RAFAEL SILVA ; GIMÉNEZ, ANA ; PINEAU, BENEDICTE ; HUNTER, DENISE C ; PAISLEY, AMY G ; U. A.: Evaluation of a rating-based variant of check-all-that-apply questions: Rate-all-that-apply (RATA). In: *Food Quality and Preference* Bd. 36 (2014), S. 87–95
- [8] KELLER, ANDREAS ; GERKIN, RICHARD C. ; GUAN, YUANFANG ; DHURANDHAR, AMIT ; TURU, GABOR ; SZALAI, BENCE ; MAINLAND, JOEL D. ; IHARA, YUSUKE ; U. A.: Predicting human olfactory perception from chemical features of odor molecules. In: *Science* Bd. 355 (2017), Nr. 6327, S. 820–826
- [9] JELEŃ, HENRYK H ; MAJCHER, MALGORZATA ; SZWENGIEL, ARTUR: Key odorants in peated malt whisky and its differentiation from other whisky types using profiling of flavor and volatile compounds. In: *LWT* Bd. 107 (2019), S. 56–63
- [10] DEMYTTENAERE, JAN ; MARTÍNEZ, JORGE ; VERHÉ, ROLAND ; SANDRA, PAT ; KIMPE, NORBERT: Analysis of volatiles of malt whisky by solid-phase microextraction and stir bar sorptive extraction. In: *Journal of chromatography. A* Bd. 985 (2003), S. 221–232
- [11] POISSON, LUIGI ; SCHIEBERLE, PETER: Characterization of the Most Odor-Active Compounds in an American Bourbon Whisky by Application of the Aroma Extract Dilution Analysis. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Bd. 56, American Chemical Society (2008), Nr. 14, S. 5813–5819
- [12] DAUTE, MARTINA ; JACK, FRANCES ; BAXTER, IRENE ; HARRISON, BARRY ; GRIGOR, JOHN ; WALKER, GRAEME: Comparison of three approaches to assess the flavour characteristics of scotch whisky spirit. In: *Applied Sciences (Switzerland)* Bd. 11 (2021), Nr. 4, S. 1–27
- [13] CÂMARA, J S ; MARQUES, J C ; PERESTRELO, R M ; RODRIGUES, F ; OLIVEIRA, L ; ANDRADE, P ; CALDEIRA, M: Comparative study of the whisky aroma profile based on headspace solid phase microextraction using different fibre coatings. In: *Journal of Chromatography A* Bd. 1150 (2007), Nr. 1, S. 198–207
- [14] OWENS, JANEL E. ; ZIMMERMAN, LAURA B. ; GARDNER, MICHAEL A. ; LOWE, LUIS E.: Analysis of Whiskey by Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Coupled with Gas Chromatography/Mass Spectrometry: An Upper Division Analytical Chemistry Experiment Guided by Green Chemistry. In: *Journal of Chemical Education* Bd. 93, American Chemical Society (2016), Nr. 1, S. 186–192
- [15] MAC NAMARA, K., MCGUIGAN, F., & HOFFMANN, A.: Auf den Geschmack gekom- men Nr. 44. Gerstel Aktuell (2011), S. S. 12-14
- [16] NIE, YUNYUN ; KLEINE-BENNE, EIKE: Determining Phenolic Compounds in Whisky using Direct Large Volume Injection and Stir Bar Sorptive Extraction Bd. I, S. 1–8
- [17] STUPAK, MICHAL ; GOODALL, IAN ; TOMANIOVA, MONIKA ; PULKRABOVA, JANA ; HAJŠLOVA, JANA: A novel approach to assess the quality and authenticity of Scotch Whisky based on gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. In: *Analytica Chimica Acta* Bd. 1042 (2018), S. 60–70
- [18] DAYLIGHT: Daylight Theory: SMARTS - A Language for Describing Molecular Patterns (2012)

Künstliche Intelligenz (KI)-basierte optische Sensorik für flüssig-flüssig Systeme

Laura Neuendorf¹, Pascal Müller¹, Christian Bergeest¹, Arjan Meijer², Christiane Schlander² und Norbert Kockmann¹

¹Arbeitsgruppe Apparatedesign, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund, Dortmund, Deutschland

²Merck KGaA, 64293 Darmstadt, Deutschland

Kontakt: laura.neuendorf@tu-dortmund.de

Einleitung

Mit der rapide voranschreitenden Entwicklung des maschinellen Lernens für Bilderkennung gerät sie zunehmend in den Fokus um Prozesse in der Industrie zu überwachen. Hierzu wird optische Sensorik mit einer KI-basierten Bildauswertung kombiniert und in einem zweiten Schritt eine auf den Ergebnissen basierende Automatisierung zu ermöglichen.

In diesem Beitrag werden drei Use Cases für optische Sensoren auf Basis von Künstlicher Intelligenz (KI) vorgestellt. Dazu wird eine Kamera in verschiedenen Aufbauten eingesetzt, um drei verschiedene Anwendungsfälle flüssig-flüssiger Systeme kontinuierlich zu überwachen.

Der erste Aufbau befasst sich mit der Entwicklung eines Online-Messsystems zur Bestimmung von Substanzparametern von nicht mischbaren flüssig-flüssig-Stoffsystemen. Durch iterative Lösung einer Kraftbilanz des aufsteigenden Tropfens siehe Abb. 1 links, können Dichte, Grenzflächen-spannung und geometrische Parameter bestimmt werden.

Der zweite Aufbau siehe Abb. 2 dient der Überwachung von Koaleszenz-Experimenten, um deren zeitlichen Verlauf zu ermitteln. Auf Grundlage des Absetzverhaltens der Stoffsysteme kann ein geeignetes Prozess Scale-Up ausgewählt werden. Das Bild in der Mitte der Abbildung zeigt den Koaleszenzprozess. Die Untersuchung von Flüssig-Flüssig-Grenzflächen ermöglicht Rückschlüsse auf das Verhalten von Flüssigkeiten bei großtechnischen Anwendungen. Üblicherweise werden Koaleszenzexperimente im Labor manuell durchgeführt, was zeitaufwändig ist und oft nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen führt. Die KI-basierte Auswertung von Bildern während der Analyse der Absetzversuche gibt detaillierte Informationen über das zeitliche Verhalten des flüssig-flüssig Systems und wird automatisch ausgewertet.

Bei dem dritten Aufbau handelt es sich um eine gerührte Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonne im Labormaßstab (DN32), bei der eine KI-gestützte Überwachung für eine genauere Prozessüberwachung eingesetzt wird (vgl. Abb. 3). Aufgrund dieser kann die Prozessregelung verfeinert werden. Es werden zwei den Prozess überwachende KIs präsentiert. Die erste klassifiziert den Betriebszustand des Systems und entscheidet, ob es sich in einem unerwünschten Zustand, dem sogenannten Fluten, oder im regulären

Betriebszustand befindet. Die zweite KI überwacht die Tropfengrößen in den aktuellen hydrodynamischen Einstellungen in Abhängigkeit von der Rührergeschwindigkeit n und der aktuellen Beladung B . Die daraus resultierende durchschnittliche Tropfengröße des Systems wird berechnet, um zu sehen, ob die aktuellen Einstellungen für eine optimale Hydrodynamik der Extraktionskolonne sorgen.

Methoden und Materialien

Der erste Aufbau befasst sich mit der Untersuchung einzeln aufsteigender Tropfen zur Bestimmung von Substanzparametern von nicht mischbaren flüssig-flüssig-Stoffsystemen, siehe Abb. 1 links. Hierzu wird eine Extraktionsmesszelle mit einem LED Panel gleichmäßig ausgeleuchtet und von einer Kamera werden Bilder und Videos aufsteigender Tropfen aufgezeichnet. Es werden in einem Video 24 Bilder pro Sekunde aufgenommen.

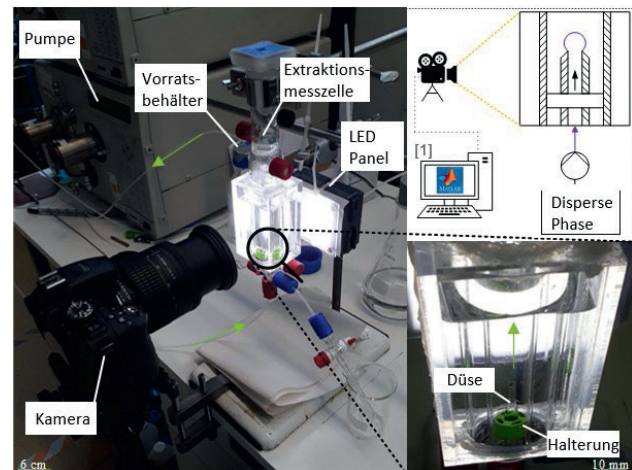


Abb. 1: Versuchsaufbau für Untersuchungen von einzeln aufsteigenden Tropfen. In einem Bild oder Video verfolgt eine KI das Aufsteigen eines Tropfens

Die Extraktionsmesszelle ist mit Wasser gefüllt und die disperse Phase wird durch eine Glaskanüle in einer festen Halterung in die Extraktionsmesszelle geleitet, sodass einzelne Tropfen aufsteigen können. An die KI-basierte Bildauswertung schließt die iterative Lösung einer Kraftbilanz des aufsteigenden Tropfens an.

Für einen diskreten Zeitpunkt kann eine Kraftbilanz zwischen der Auftriebskraft F_A , der Trägheitskraft F_D und der

Widerstandskraft F_W zur Beschreibung des aufsteigenden Tropfens verwendet werden [1].

$$\sum F_z = 0 = F_A - F_D - F_W$$

Durch Vergleich des letzten Bildes des anhaftenden Tropfens als Referenzbild mit den Bildern des sich ablösenden Tropfens kann eine Aufstiegs geschwindigkeit ermittelt werden. Mit dieser Information lässt sich die Kräftebilanz lösen. Durch sie können Dichte, Grenzflächenspannung und geometrische Parameter bestimmt werden.

Der zweite Versuchsaufbau besteht aus einem Kamerasystem, das kontinuierlich Bilder des Rührbehälters mit beheiztem Mantel aufnimmt, siehe Abb. 2. Als KI wird das in Python laufende neuronale Netzwerk resnet-34 [2] verwendet. Es wertet die Bilder kontinuierlich aus und zeichnet die Höhe der jeweiligen Flüssigkeitsphasen über die Zeit auf. Eine Live-Online-Überwachung ist somit möglich und hilft bei der Koaleszenzerkennung.

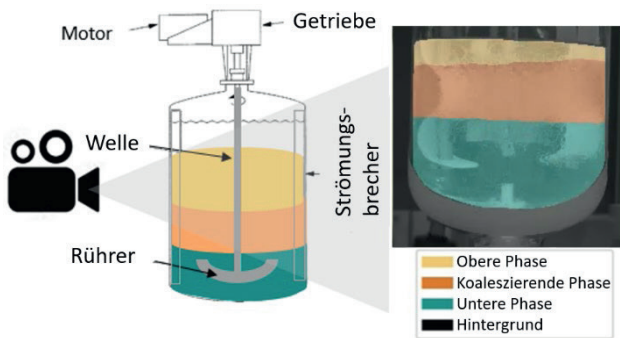


Abb. 2: Versuchsaufbau für Flüssig-Flüssig-Interphasenuntersuchungen. In einem Bild oder Video verfolgt ein neuronales Netz die zeitliche Entwicklung der Grenzflächen zwischen den flüssigen Phasen und erkennt die Phasenhöhen zu verschiedenen Zeitpunkten auf. Gefäß adaptiert nach [3]

Physikalische Modelle, die die Untersuchung komplexer Mischungsoberflächen ermöglichen, wurden von Kopriva [4] entwickelt. Sie beobachtete für viele Zweiphasensysteme eine sogenannte Totzeit, wenn der Energieeintrag des Rührers gestoppt wird. Das bedeutet, dass während dieser Zeit kein Absetzen einer Phase beobachtet werden kann. Anschließend ist zu beobachten, dass sich die Tröpfchen in Richtung ihrer eigenen Phase bewegen, Tröpfchen der leichten Phase bewegen sich nach oben, die schwerere Phase bewegt sich nach unten [4]. Die für den Koaleszenzprozess benötigte Zeit wird als Trennungszeit t_E bezeichnet [4]. Liegen die in den Experimenten ermittelten Zeiten t_E unter 60 s, ist die Koaleszenz des Systems sehr schnell. Trennzeiten unter 300 s sind ebenfalls akzeptabel, aber längere Trennzeiten erschweren den Scale Up des auszulegenden Prozesses [5].

Der dritte Aufbau besteht aus einer gerührten Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonne im Labormaßstab (DN32), siehe Abb. 3.

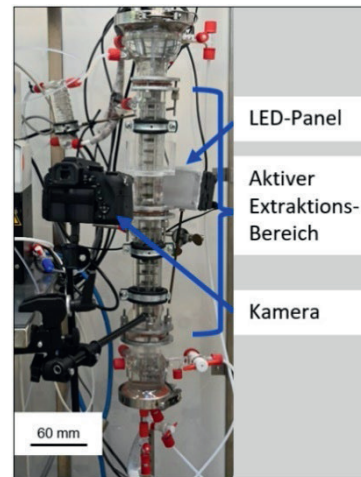


Abb. 3: Gerührte Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonne im Labormaßstab (DN32)

Hier wird ebenfalls ein LED-Panel hinter dem Aufbau verwendet um die Bildebene, die mit der Kamera aufgenommen wird, besser auszuleuchten. Es werden zwei Rührzellenkompartiments, die jeweils durch eine Siebplatte vom darauffolgenden Kompartiment getrennt sind, mit der Kamera beobachtet.

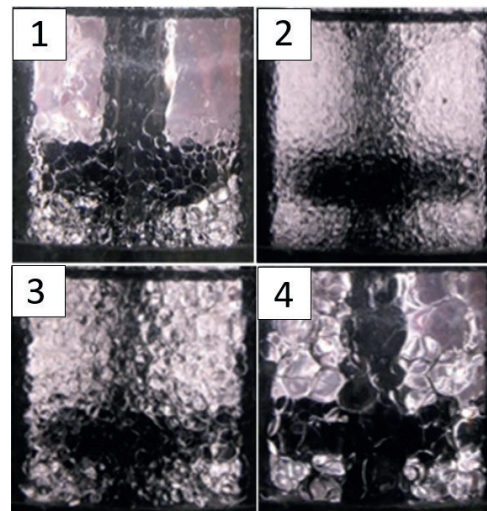


Abb. 4: Auftretende Betriebszustände der Kolonne, (1) Fluten in der Kolonne und (2, 3 und 4) regulärer Betriebszustand mit Tropfen unterschiedlicher Größe

Es lassen sich das unerwünschte Fluten der Kolonne Foto 1 in Abb. 4) oder verschieden große Zustände von Tropfen (Foto 2,3 und 4) beobachten. Der ideale Zustand ist Bild 3, Tropfen von etwa 1 mm Durchmesser bieten optimale hydrodynamische Eigenschaften für den Kolonnenbetrieb. Wenn der Durchmesser zu klein ist, ist die Auftriebsge-

schwindigkeit der Tropfen nicht groß genug und ihre Verweilzeit in der Kolonne zu lang (Foto 2) wenn hingegen der Durchmesser zu groß ist, ist der Stoffaustausch aufgrund der insgesamt zu geringen Stoffaustauschfläche zwischen den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten deionisiertes Wasser und Butylacetat zu gering, was die Aufreinigung der wässrigen Phase erschweren würde.

Ergebnisse

Der erste Aufbau stellt einen KI-basierten Ansatz für Online-Messungen der Stoffparameter Dichte und Grenzflächenspannung dar. Hierfür wird ein neuronales Netz erfolgreich trainiert Tröpfchen dreier Substanzsysteme mit hoher Genauigkeit zu erkennen und zu segmentieren, da das Netz für alle relevanten Segmentierungsparameter Werte von über 97,7 % erreicht.

Darauf aufbauend wird eine Nachbearbeitungsroutine entwickelt, die eine Vielzahl von geometrischen und physikalischen Daten der untersuchten Tröpfchen erzeugt. Exemplarisch wird in Abb. 5 die Dichte des aufsteigenden Einzeltropfens aus Butylacetat gezeigt.

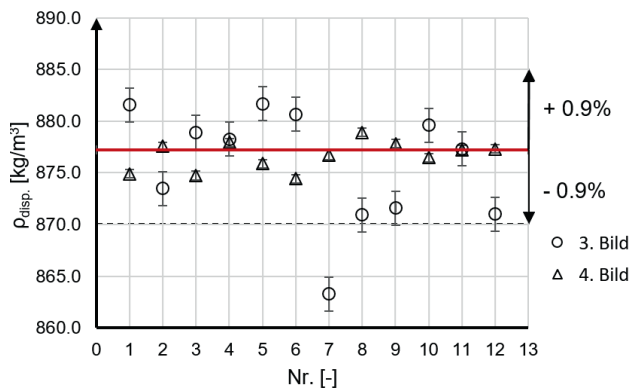


Abb. 5: Ermittelte Dichte von aufsteigenden Einzeltropfen von Butylacetat in deionisiertem Wasser; die rote Linie zeigt den Literaturwert des Systems [6]

Zwölf aufsteigende Tropfen werden im dritten und vierten Bild nach Ablösung von der Kanüle analysiert. Insgesamt liegt das vierte Bild nach Ablösung etwas näher am rot eingezeichneten Literaturwert. Es wird vermutet, dass der Tropfen seine Deformation durch Verlassen der Kanüle etwas weiter reduzieren konnte, was der Übereinstimmung von Experiment und Literaturwert zugutekommt. Jedoch bewegen sich alle Messpunkte in einem Fehlerbereich von unter 1 % bezogen auf die Literaturwerte von der Dichte von Butylacetat. Die Genauigkeit oder „Trueness“ der Mess- und Auswertemethode für die Bestimmung von Dichten liegt somit bei ca. $\pm 1 \text{ kg m}^{-3}$ mit einer Präzision von ca. $\pm 11 \text{ kg m}^{-3}$.

Ebenfalls wurde die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Butylacetat analysiert (siehe Abb. 6), erneut am dritten und vierten Bild nach Ablösung des Tropfens von der Kanüle.

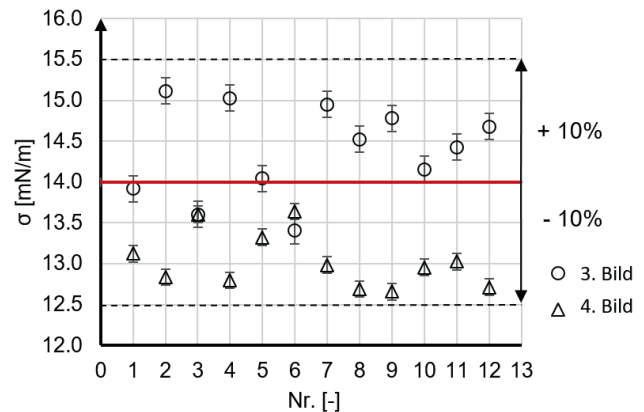


Abb. 6: Ermittelte Grenzflächenspannung von aufsteigenden Einzeltropfen im Stoffsystem Butylacetat/deionisiertes Wasser; in Rot der Literaturwert des Systems [6]

Es ist zu sehen, dass der Messfehler im Vergleich zur Dichtebestimmung etwas ansteigt. Während hier das dritte Bild nach Ablösung leicht über dem Literaturwert für das Stoffsystem liegt, ist das vierte Bild leicht darunter. Messschwankungen aufgrund der sinkenden Deformation des Tropfens treten auf. Nichtsdestotrotz liegen die analysierten Werte nahe der Literaturangaben. Der Genauigkeitsgrad der Bestimmung der Grenzflächenspannung liegt bei ca. $\pm 1,25 \text{ mN m}^{-1}$ und die Präzision beträgt ca. $\pm 0,6 \text{ mN m}^{-1}$.

Bei dem zweiten Versuchsaufbau wird ebenfalls das Testsystem Butylacetat/Wasser untersucht. Hierfür wurde der in Abb. 2 gezeigte Rührbehälter auf verschiedene Temperaturen erhitzt, um die Abhängigkeit der Koaleszenz des Stoffsystems von der Betriebstemperatur zu untersuchen. In Abb. 7 ist ein Versuch dargestellt, der den Einfluss der Temperatur auf das Koaleszenzverhalten der beiden Stoffe zeigt. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der koaleszierenden, oberen Phasengrenze (OPG, Quadrate) und der sedimentierenden, unteren Phasengrenze (UPG, Dreiecke).

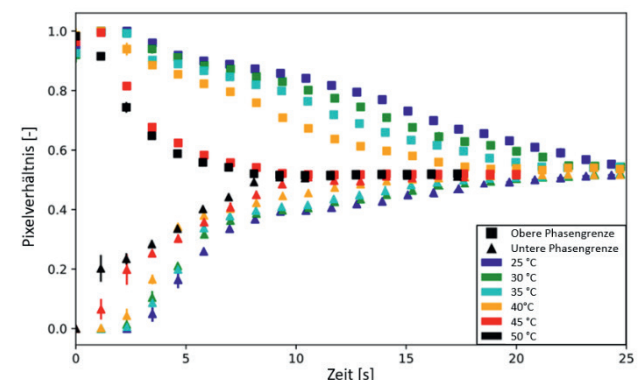


Abb. 7: Ergebnisse des Einflusses der Temperatur auf das Koaleszenzverhalten von n-Butylacetat/Wasser. Dargestellt ist der Verlauf der koaleszierenden, oberen Phasengrenze (OPG, Quadrate) und der sedimentierenden, unteren Phasengrenze (UPG, Dreiecke) über die Zeit.

Zu Beginn bildet sich die obere Phasengrenze ganz oben im Rührgefäß, während sich die untere Grenze an der tiefstmöglichen Stelle bildet. Dies bedeutet, dass das Gemisch zu Beginn der Versuche perfekt dispergiert war. Die Totzeit [4] ist auch bei diesem chemischen System mit einer Dauer von ca. 2,5 s zu Beginn aller Versuche zu beobachten. Es fällt auf, dass die steigende Temperatur zu einer deutlich schnelleren Trennzeit der beiden Flüssigkeiten führt. Während t_E für das Gemisch bei 25 °C ca. 25 s beträgt, ist der Prozess bei einer Erwärmung auf 50 °C doppelt so schnell. Die obere Phase n-Butylacetat sedimentiert oberhalb von 45 °C wesentlich schneller als bei 40 °C. Diese feinen Unterschiede zeigen die hohe Genauigkeit der entwickelten CNN-basierten Prozessüberwachung.

Bei dem dritten Aufbau wird eine KI-gestützte Überwachung für eine genauere Prozessüberwachung eingesetzt. Zwei den Prozess überwachende KIs kommen zum Einsatz. Die erste klassifiziert den Betriebszustand des Systems und entscheidet, ob es sich in einem unerwünschten Zustand, dem sogenannten Fluten, oder im regulären Betriebszustand befindet. Da sich die Zustände optisch unterscheiden lassen, ist Resnet-18 [2] gut in der Lage die Bilder in entweder den regulären Betriebszustand oder das unerwünschte Fluten einzuteilen. Über 99 % Genauigkeit bei der Klassifizierung ermöglichen die online Überwachung des Betriebs der Extraktionskolonne. Für weitere Details sei hierzu ebenfalls auf Referenz [7] verwiesen.

In der zweiten KI-Anwendung werden die Tropfengrößen in den aktuellen hydrodynamischen Einstellungen in Abhängigkeit von der Rührergeschwindigkeit n und der aktuellen Beladung B überwacht.

$$B = \frac{\dot{V}_k + \dot{V}_d}{A}$$

Die Beladung gibt dabei die Summe der Volumenströme der kontinuierlichen Phase \dot{V}_k und der dispersen Phase \dot{V}_d bezogen auf die Querschnittsfläche A in der Kolonne an. Als KI-Algorithmus kommt hierbei Mask R-CNN zum Einsatz. Dieser fortschrittliche Algorithmus ist in der Lage eine Segmentierung einzelner Instanzen innerhalb eines Bildes durchzuführen. So erkennt er viele einzelne Tropfen innerhalb eines Bildes, die sich dabei sogar zum Teil überlappen. Einfache Computer Vision Methoden sind dazu nicht in der Lage. Eine beispielhafte Analyse eines Bildes mit überlappenden Tropfen ist in Abb. 8 gezeigt.

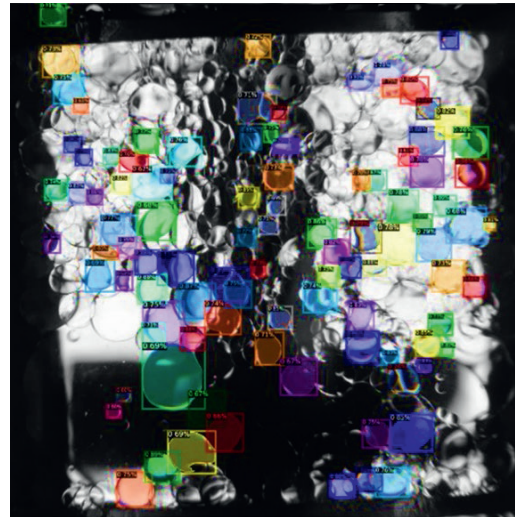


Abb. 8: Überlagerung der von dem KI-Algorithmus Mask-RCNN [8] erkannten Tropfen im Stoffsystem Butylacetat/deionisiertes Wasser in der gerührten Extraktionskolonne

Die daraus resultierende durchschnittliche Tropfengröße des Systems wird berechnet, um zu sehen, ob die aktuellen Einstellungen für eine optimale Hydrodynamik der Extraktionskolonne sorgen. In der Kolonne zeigte sich durch frühere Arbeiten eine durchschnittliche Tropfengröße von 1 mm als der hydrodynamisch bevorzugte Betriebszustand. [7] Ergebnisse dieser Untersuchung werden in Abb. 9 gezeigt.

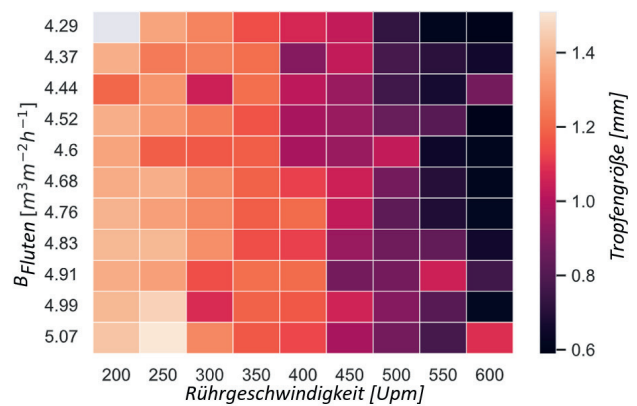


Abb. 9: Ermittelte durchschnittliche Tropfengröße von Tropfen im Stoffsystem Butylacetat/deionisiertes Wasser in der gerührten Extraktionskolonne in Abhängigkeit ihrer Beladung sowie der Rührergeschwindigkeit

Es ist zu sehen, dass sich die Tropfengröße für das System in einem Bereich von 0,6 mm bis 1,5 mm im Betriebsbereich bewegt. Bei verschiedenen Beladungen und Rührerdrehzahlen zeigt sich im Bereich von 350 – 400 Upm der favorisierte Betriebszustand von ca. 1 mm durchschnittlicher Tropfengröße. Des Weiteren ist zu sehen, dass die Rührerdrehzahl einen stärkeren Einfluss auf die Tropfen-

größe besitzt als die Beladung B der Kolonne. Das ist aufgrund des hohen mechanischen Energieeintrags so zu erwarten.

Diskussion

Es wurden optische Sensoren auf Basis von Künstlicher Intelligenz (KI) vorgestellt.

Der erste Aufbau stellt ein kostengünstiges Online Analysetool zur Bestimmung verschiedener Stoffparameter dar. Exemplarisch präsentiert werden hier die Dichte und die Grenzflächenspannung.

Bei dem zweiten Versuchsaufbau wurden Bilder von koaleszierenden Flüssigkeiten während Absetzversuchen mit CNNs ausgewertet. Diese Auswertung liefert detaillierte Informationen über das Koaleszenzverhalten der Flüssigkeiten über die Zeit und wird anschließend automatisch ausgewertet. Der entwickelte Aufbau ist in hohem Maße reproduzierbar und ermöglicht so einen bequemeren Weg für Experimente mit höherem Durchsatz an Flüssig-Flüssig-Grenzflächen im Labor. Mit diesem Wissen über das Koaleszenzverhalten eines Systems kann eine geeignete großtechnische Trenneinheit mit Hilfe heuristischer Regeln entworfen werden [5]. Der Einfluss von Additiven oder unterschiedlichen Temperaturen auf verschiedene chemische Systeme kann leicht bewertet werden.

Bei dem dritten Aufbau zeigt sich ebenfalls, dass KI-basierte optische Sensorik einen Beitrag zur besseren Überwachung des Systems Extraktionskolonne leistet. Die durchschnittliche Tropfengröße lässt sich ebenso wie das Auftreten vom Flutzustand online überwachen.

In Zukunft ist geplant die Tropfen erkennende KI ebenfalls anzuwenden um Tropfen in Schläuchen analysieren. Da Schläuche, beispielsweise als Coiled Flow Inverter (CFI), ein vielversprechendes Reaktordesign bieten, um Batch-Prozessen auf kontinuierliche Prozesse zu übertragen [9] kann auch hier eine automatisierte optische Prozessüberwachung einen Mehrwert bieten.

Eine auf der KI-basierten optische Prozessüberwachung aufbauende Regelungsstrategie mittels Reinforcement Learning wird an der Extraktionskolonne ebenfalls realisiert, sodass die Kolonne komplett autonom betrieben werden kann. [10]

Literatur

- [1] ZIEREP, J.; BÜHLER, K., *Grundzüge der Strömungslehre: Grundlagen, Statik und Dynamik der Fluide mit zahlreichen Übungen*, 9. Ausg.; Springer Vieweg: Wiesbaden, 2013
- [2] KAIMING, H.; ZHANG, X.; REN, S.; SUN, J.; *Deep Residual Learning for Image Recognition*, IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), pp. 770-778, 2016
- [3] PAUL, E. L.; KRESTA, S. M.; ATIEMO-OBENG, V. A. *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*. In *Wiley-Interscience*, 6.2, 2004

- [4] KOPRIWA, N. S., *Quantitative description of Coalescence behavior in Extraction columns*, RWTH Aachen, Dissertation, 2013
- [5] PFENNIG, A.; PILLHOFER, T.; SCHRÖTER, J.; *Flüssig-Flüssig-Extraktion*, Goedecke (Ed.) Fluidverfahrenstechnik, vol. 2, Wiley-VCH, S. 907-992, 2006
- [6] BÄUMLER, K.; WEGENER, M.; PASCHEDAG, A.R.; BÄNSCH, E. *Drop rise velocities and fluid dynamic behavior in standard test systems for liquid/liquid extraction - experimental and numerical investigations*, Chemical Engineering Science, 66, 426-439., 2011
- [7] NEUENDORF, L. M.; KOLLOCH, P.; BAYGI, F.; KOCKMANN, N.; *Implementation of a Control Strategy for Hydrodynamics of a Stirred Liquid-Liquid Extraction Column Based on Convolutional Neural Networks*, ACS Engineering Au, 2022
- [8] KAIMING, H.; GKIOXARI, G.; DOLLÁR, P.; GIRSHICK, R.; *Mask R-CNN* IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, vol. 42, no. 2, pp. 386-397, 2020
- [9] BOBERS, J.; GRÜHN, J.; HÖVING, S.; PYKA, T.; KOCKMANN, N.; *Two-Phase Flow in a Coiled Flow Inverter: Process Development from Batch to Continuous Flow*, Org. Process Res. 24, 2094-2104, 2020
- [10] NEUENDORF, L. SCHWING, M.; KOCKMANN, N.; *Control of an Extraction Column Using Reinforcement Learning*, Chemie Ingenieur Technik vol. 94, no. 9, 2022

Danksagung

Wir danken Carsten Schrómgés für seine Unterstützung im Labor und dem BMWK (Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, Förderkennzeichen: 01MK20014S) für seine finanzielle Unterstützung im KEEN-Projekt <http://keen-plattform.de/>.