



**SUS***mobil*

Modul 2: Kalibrierung von Gassensoren

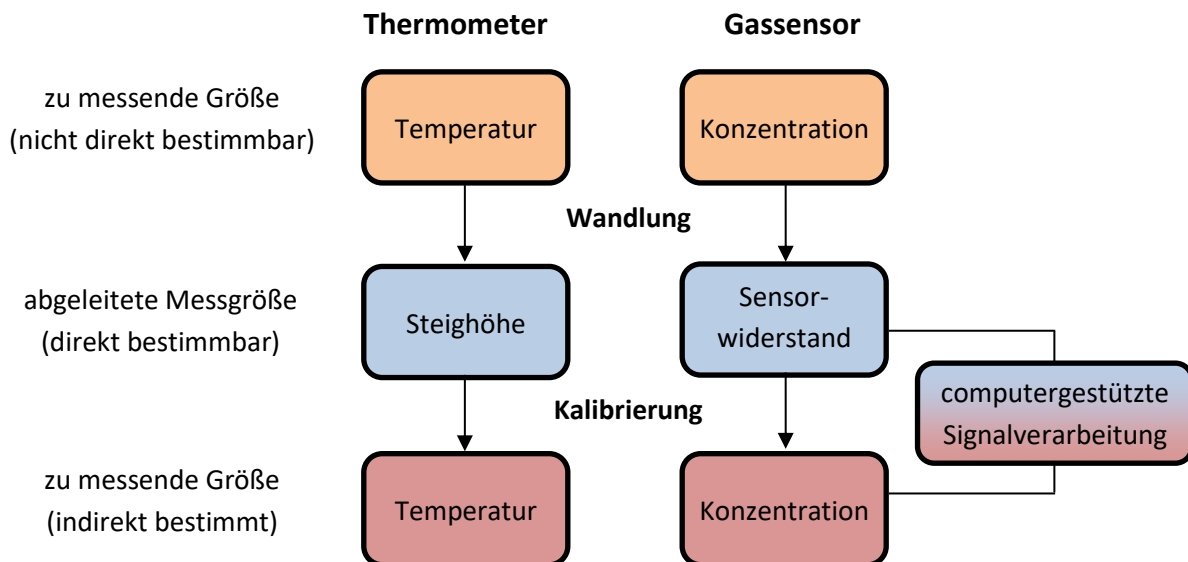
Theorie

## Inhalt

1. Wandlung und Kalibrierung.....	3
2. Funktionsweise Halbleitersensoren – Wiederholung des Wandlungsprinzips.....	3
3. Sensorantwort auf Temperatursprünge.....	5
a) Abwesenheit eines Zielgases.....	5
b) Einfluss von Zielgasen und Merkmale der Widerstands-Zeit-Kurven .....	7
4. Versuchsaufbau .....	8
5. Die Konzentration als Teilchenanteil und Einheiten .....	9
6. Von Kurvenmerkmalen zu Konzentrationswerten .....	10

## 1. Wandlung und Kalibrierung

Nur wenige Größen können direkt gemessen werden. Mit einem Flüssigkeitsthermometer etwa messen wir streng genommen nicht die Temperatur, sondern die Steighöhe der Flüssigkeit. Erst dank einer Skala kann der Steighöhe eine Temperatur zugeordnet werden. Die Skala ist das Ergebnis einer **Kalibrierung**, die den physikalischen Zusammenhang der Temperaturerhöhung und der Volumenausdehnung der Flüssigkeit „anwendungsfreundlich übersetzt“ hat (**Abb. 1** links).



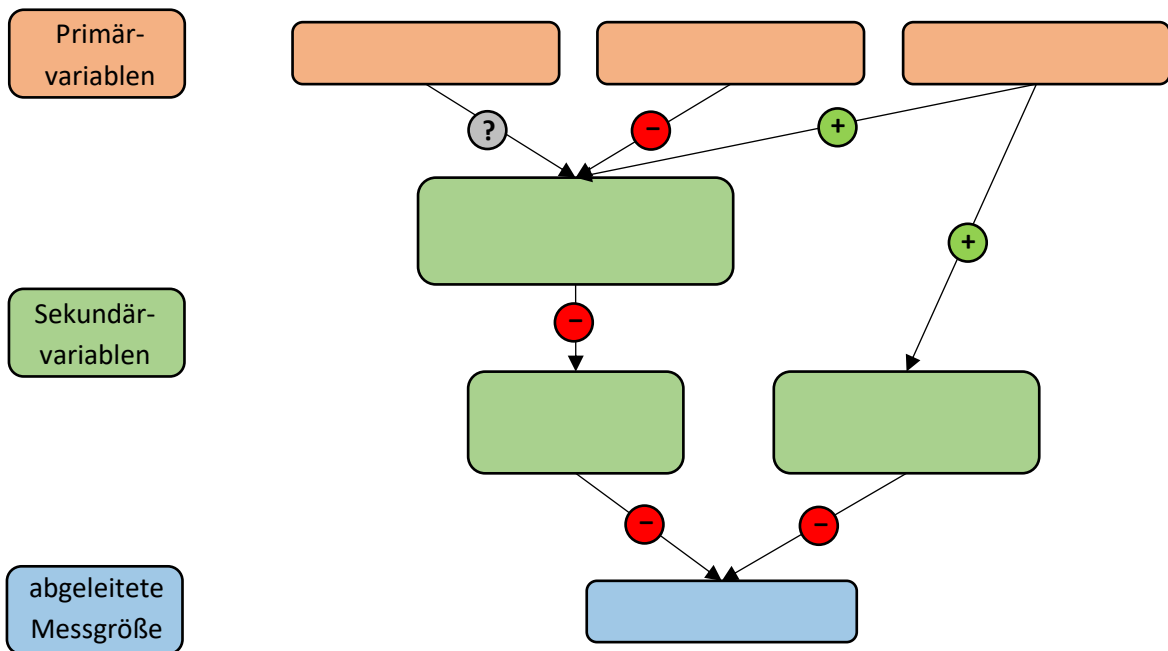
**Abb. 1:** Prinzip der Wandlung und Kalibrierung am Beispiel des Flüssigkeitsthermometers und des Halbleitersensors.

Auch Gaskonzentrationen können wir weder mit unseren Sinnen noch mit Messgeräten oder Sensoren direkt bestimmen (**Abb. 1** rechts). Während die zu messende Größe beim Flüssigkeitsthermometer in eine geometrische Größe gewandelt wird, geschieht die **Wandlung** beim Gassensor von der Konzentration in eine elektrische Größe (Sensorwiderstand). Das Sensorprinzip (Wandlung) habt ihr in Modul 1 kennengelernt. Damit man anhand der Widerstandsmessung auf die Konzentration schließen kann, muss der Gassensor kalibriert werden. Hierzu ist eine computergestützte Signalverarbeitung der Widerstandsdaten unter Anwendung numerischer mathematischer Methoden von Nöten.

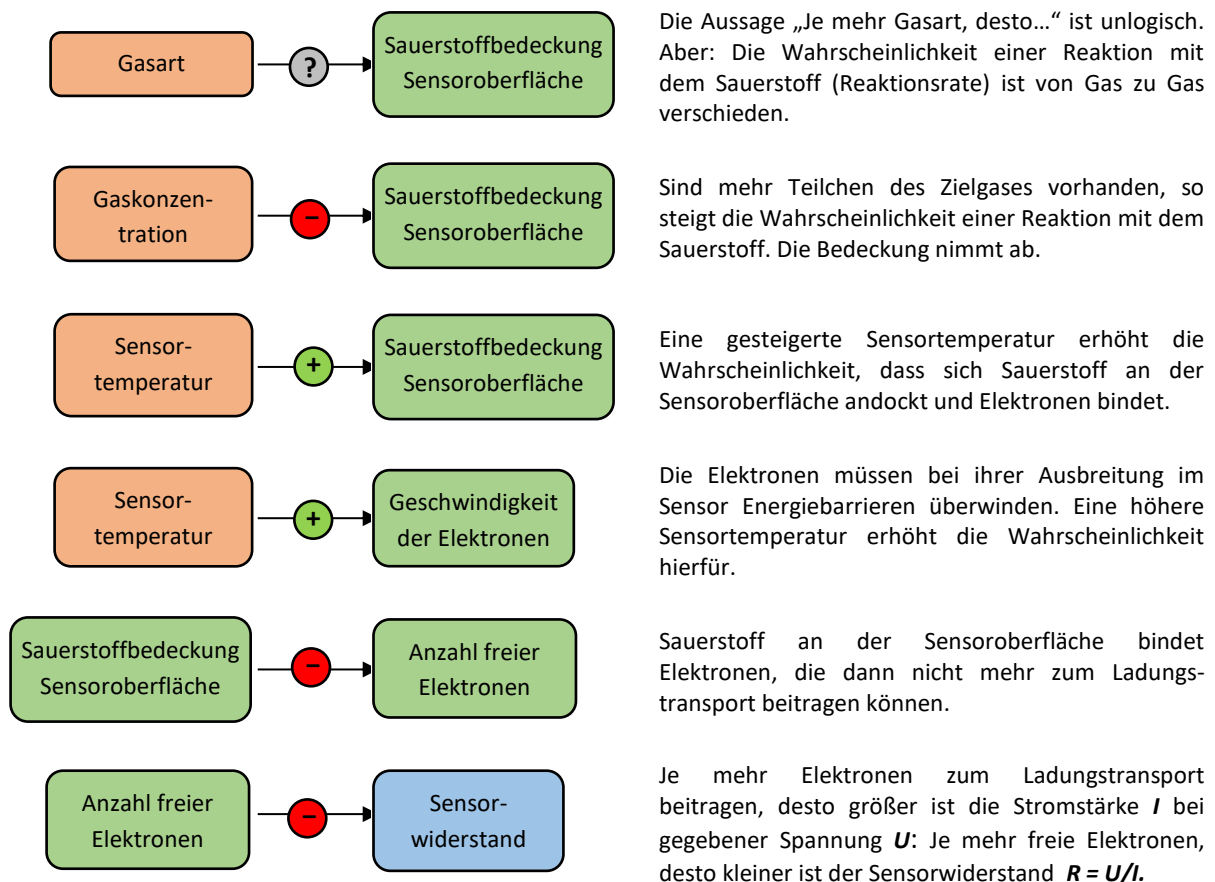
## 2. Funktionsweise Halbleitersensoren – Wiederholung des Wandlungsprinzips

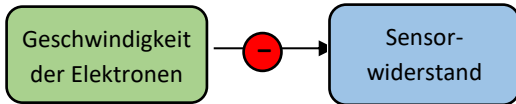
Die **Abb. 2** auf der nächsten Seite zeigt eine zusammenfassende Übersicht des komplexen Wandlungsprinzips von Halbleitersensoren. Der Sensorwiderstand hängt im Wesentlichen von den drei Primärvariablen Gasart, Konzentration und Sensortemperatur ab. Letztere beeinflussen den Widerstand über die Sekundärvariablen Elektronengeschwindigkeit, Sauerstoffbedeckung der Sensoroberfläche und damit Anzahl freier Ladungsträger.

Die Pfeile  $X \rightarrow Y$  informieren, ob der Einfluss von  $X$  auf  $Y$  gleichsinnig (  $\oplus$  ) oder gegensinnig (  $\ominus$  ) ist oder, ob keine Aussage getroffen werden kann (  $\odot$  ). In **Tab. 1** werden die Einflussbeziehungen kurz erläutert.



**Abb. 2:** Wandlungsprinzip des Halbleitergassensors im Flussdiagramm.





Sind die Elektronen schneller, werden in gleichen Zeiten mehr Ladungen transportiert. Die Stromstärke  $I$  bei gegebener Spannung  $U$  steigt, der Sensorwiderstand  $R = U/I$  sinkt.

Tab. 1: Einflussbeziehungen der Variablen beim Wandlungsprinzip eines Halbleitersensors.

### 3. Sensorantwort auf Temperatursprünge

Halbleitersensoren können kalibriert werden, indem die „Sensorantwort“ – also der Verlauf des Sensorwiderstands in Abhängigkeit der Zeit – auf plötzliche Temperatursprünge erfasst wird. Was damit gemeint ist, wird in diesem Abschnitt erläutert.

#### a) Abwesenheit eines Zielgases

Die Bilder in **Abb. 3** zeigen die Sensorantwort auf zwei Temperatursprünge ( $\vartheta_1 \rightarrow \vartheta_2$  und  $\vartheta_2 \rightarrow \vartheta_1$ ), wenn die Atmosphäre über dem Sensor nur Luft enthält. Bei plötzlicher Temperaturänderung wird der Sensor in einen Übergangszustand versetzt: Dabei verändert sich die Elektronengeschwindigkeit abrupt. Die Sauerstoffbedeckung und damit die Anzahl freier Elektronen passt sich aber erst nach und nach der neuen Temperatur an. Nach einiger Zeit sind Elektronengeschwindigkeit und Sauerstoffbedeckung (je nach Temperatur) im zeitlichen Mittel konstant. Der Sensor geht so in einen stationären Zustand über. Die Eigenschaften des Sensors in den Phasen der Temperaturänderungen fasst **Tab. 2** zusammen.

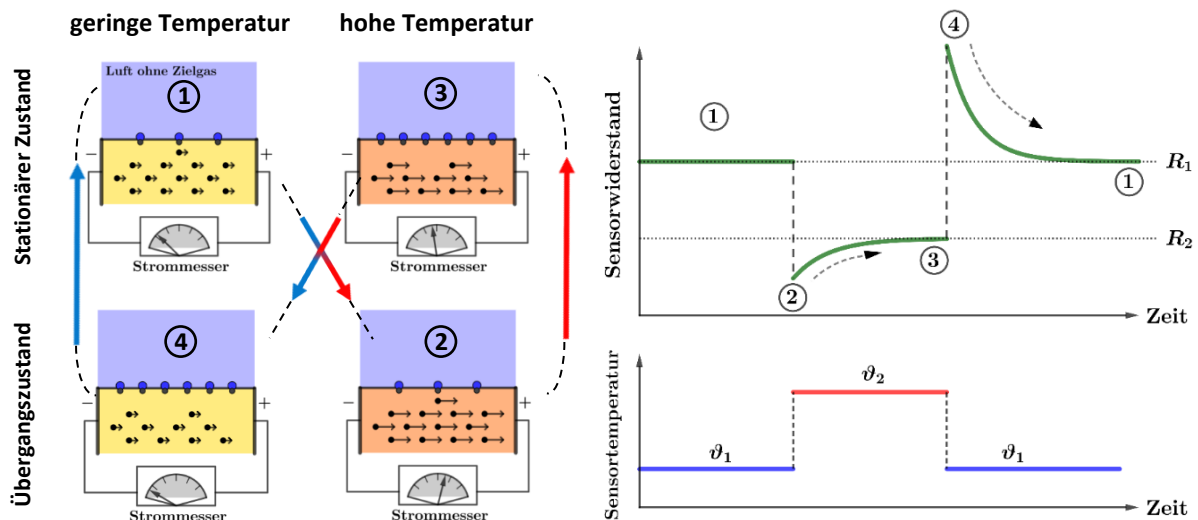


Abb. 3: Stationäre und Übergangszustände des Halbleitersensors bei verschiedenen Sensortemperaturen. Links im Modell und rechts im Temperatur-Zeit- und Widerstands-Zeit-Diagramm.

Phase	Elektronengeschwindigkeit	Sauerstoffbedeckung	Anzahl freier Elektronen	Stromstärke	Sensorwiderstand
1	niedrig und im zeitlichen Mittel konstant	niedrig und im zeitlichen Mittel konstant	hoch und im zeitlichen Mittel konstant	im zeitlichen Mittel konstant	stationärer Wert $R_1$
2	unmittelbar erhöht	Erhöhung erst nach und nach	Reduktion erst nach und nach	unmittelbar erhöht, dann nach und nach reduziert	unmittelbar reduziert, dann nach und nach erhöht

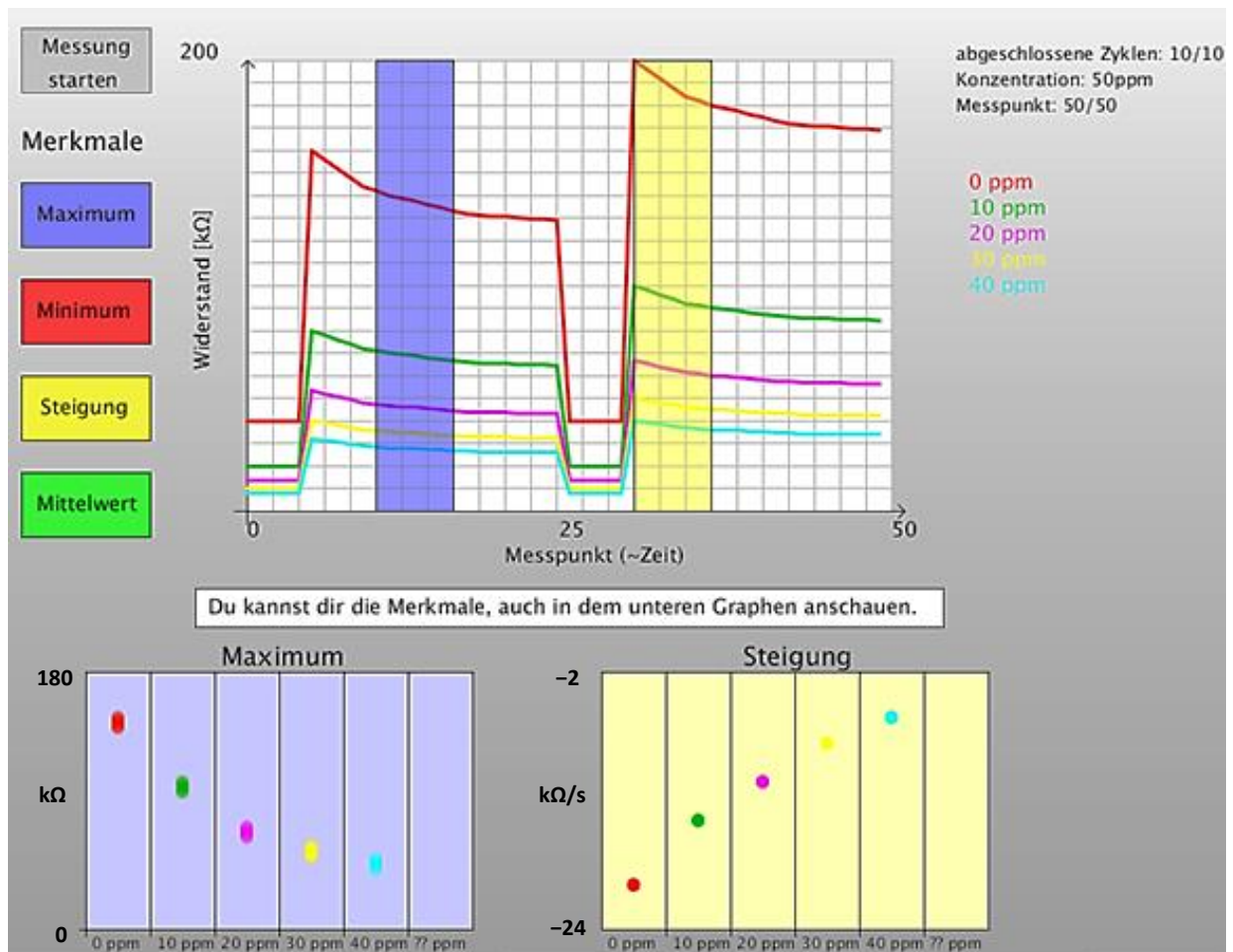
3	höher als in 1, im zeitlichen Mittel konstant	höher als in 1, im zeitlichen Mittel konstant	niedriger als in 1, im zeitlichen Mittel konstant	im zeitlichen Mittel konstant	Stationärer Wert $R_2$
4	unmittelbar reduziert	Reduktion erst nach und nach	Erhöhung erst nach und nach	unmittelbar reduziert, dann nach und nach erhöht	unmittelbar erhöht, dann nach und nach reduziert

**Tab. 2:** Zusammenfassung der Sensoreigenschaften in den vier Phasen nach Abb. 3.

## b) Einfluss von Zielgasen und Merkmale der Widerstands-Zeit-Kurven

Zielgase beeinflussen den Sensorwiderstand, indem sie mit dem Oberflächensauerstoff reagieren und so gebundene Ladungsträger wieder frei gegeben werden. Die genauen Mechanismen sind extrem komplex. Wichtig zu wissen ist aber, dass der Verlauf der Widerstands-Zeit-Kurve für ein gegebenes Zielgas abhängig von der Konzentration des Zielgases ist. Um diese Unterschiedlichkeit besser greifbar zu machen, betrachtet man aber nicht den gesamten Verlauf. Vielmehr sucht man nach geeigneten Kurvenmerkmalen, deren Ausprägung man mit Zahlen ausdrücken und damit weiterrechnen kann.

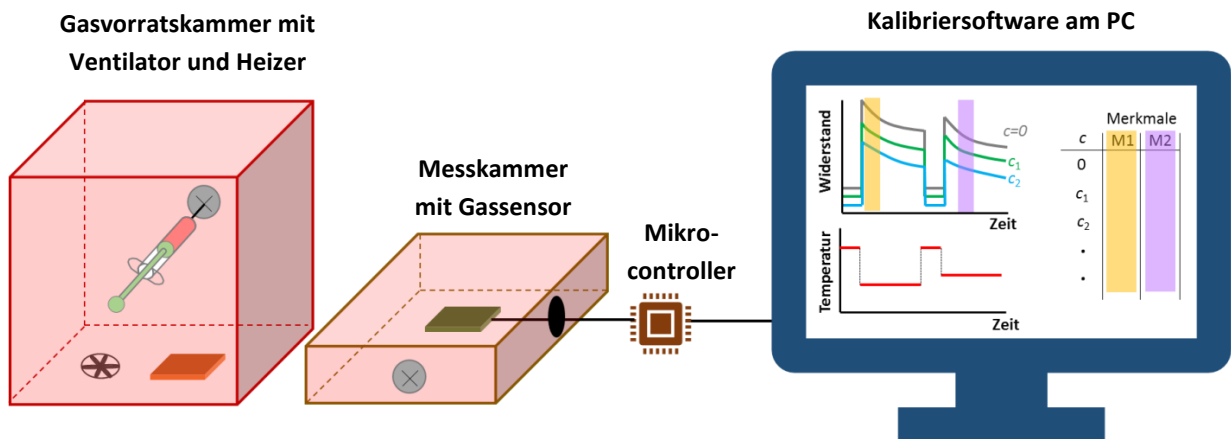
In **Abb. 4** wird dies anhand der Widerstands-Zeit-Kurven von fünf Konzentrationen ( $c = 0, 10, 20, 30, 40$  ppm) veranschaulicht. Als Merkmale sind die jeweiligen Maxima (im blauen Bereich) und die jeweiligen mittleren Steigungen (im gelben Bereich) gemessen worden. In den beiden unteren Diagramme sieht man deutlich, dass das Maximum mit steigender Konzentration sinkt, die (immer negative) Steigung dagegen immer flacher wird.



**Abb. 4:** Oben: Widerstands-Zeit-Kurven für fünf verschiedene Konzentrationen eines Zielgases. Unten: Zuordnung der gemessenen Merkmale zu den Konzentrationen.

## 4. Versuchsaufbau

In **Abb. 5** wird der prinzipielle Aufbau des Kalibrierversuches gezeigt. Danach werden die vier Komponenten Gasvorratskammer, Messkammer, Mikrocontroller und Kalibriersoftware kurz erläutert.



**Abb. 5:** Schematischer Versuchsaufbau für den Kalibrierversuch mit den vier Komponenten

### Gasvorratskammer

- In ihr wird ein Tropfen flüssigen Ethanol eingefügt, der durch den Heizer verdunstet wird.
- Der Ventilator verteilt das gasförmige Ethanol möglichst gleichmäßig über das Volumen.
- Mit einer Spritze werden kleine Mengen des Ethanol-Luftgemisches (Konzentration  $c_0$ ) entnommen und in die Messkammer überführt.

### Messkammer

- In der Messkammer befindet sich ein Gassensor (Modell BME680). Dieser ist mit einem Mikrocontroller verbunden, der ihn steuert und ausliest.
- Zu Beginn enthält die Messkammer nur Luft ( $c = 0$ ). Wird Ethanol-Luft-Gemisch eingespritzt, beträgt die zu  $c_0$  (in der Gasvorratskammer) weiter verdünnte Konzentration  $c_1$ .
- Wiederholtes Einspritzen derselben Menge Ethanol-Luft-Gemisch erhöht die Konzentration in der Messkammer nacheinander auf  $2c_1$ ,  $3c_1$  usw.

### Mikrocontroller

- Er ist vergleichbar mit einem Minicomputer, der eine automatisierte Messung und Kalibrierung ermöglicht.
- Er versorgt den Sensor mit einer veränderlichen Heizspannung (Temperaturzyklus).
- Er leitet die Widerstands-Zeitverläufe vom Sensor zur Kalibriersoftware weiter.

### Kalibriersoftware

- In ihr werden die Widerstands-Zeit-Kurven in Echtzeit grafisch dargestellt.



- Aus diesen Kurven werden die Ausprägungen der ausgewählten Merkmale berechnet. Es stehen vier Merkmale zur Auswahl: Maximum, Minimum, Mittelwert und (mittlere) Steigung.

## 5. Die Konzentration als Teilchenanteil und Einheiten

Stoffkonzentrationen können als Massenanteil oder als Teilchenanteil angegeben werden. Die **Tab. 3** zeigt hierfür jeweils ein Beispiel.

Konzentration als Massenanteil	Konzentration als Teilchenanteil
WHO-Grenzwert NO <sub>2</sub> (Jahresmittelwert) 40 µg/m <sup>3</sup> In einem Kubikmeter der Außenluft ist im Jahresmittel ein Massenanteil von 40 µg NO <sub>2</sub> zulässig.	Zusammensetzung der trockenen Luft N <sub>2</sub> 78 % Von 100 Luftteilchen sind 78 Stickstoff O <sub>2</sub> 21 % und 21 Sauerstoff. Nur 1 von 100 Teil- Rest 1 % chen gehört zu einem anderen Gas.

**Tab. 3:** Konzentrationen als Massenanteil und als Teilchenanteil.

Massenanteile und Teilchenanteile können ineinander umgerechnet werden. In Modul 2 wurde nur mit der Konzentration als Teilchenanteil gearbeitet. Weil Anteile von Schadstoffen in der Luft in der Regel oft nur sehr klein sind, verwendet man entsprechend sehr kleine Einheiten (**Tab. 4**).

Einheit	Wert in Worten	Wert als Bruch	Wert als Potenz	%	‰	ppm	ppb
1 Prozent	Anteile pro Hundert	$\frac{1}{100}$	10 <sup>-2</sup>	1	10	10 <sup>4</sup>	10 <sup>7</sup>
1 Promille	Anteile pro Tausend	$\frac{1}{1.000}$	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	1	10 <sup>3</sup>	10 <sup>6</sup>
1 ppm	Anteile pro Million	$\frac{1}{1.000.000}$	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	1	10 <sup>3</sup>
1 ppb	Anteile pro Milliarde	$\frac{1}{1.000.000.000}$	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-3</sup>	1

**Tab. 4:** Beziehungen zwischen den Einheiten der Konzentration als Teilchenanteil.

**Beispiel:** Ein Gemisch aus gasförmigem Ethanol und Luft ( $V_G = 2 \text{ ml} = 2 \text{ cm}^3$ ,  $c_0 = 5000 \text{ ppm}$ ) wird mit einer Spritze in eine Messkammer überführt ( $V_{MK} = 1600 \text{ cm}^3$ ). Das Gemisch verteilt sich in der Kammer, wodurch es auf die Konzentration  $c_1$  verdünnt wird. Berechne die Konzentration  $c_1$  und gib sie als Dezimalzahl, in %, ‰, ppm und ppb an.

**Lösung:** Die Konzentration des Ethanols verdünnt sich näherungsweise im Verhältnis der Volumina in der Spritze und der Kammer. Berücksichtigt man, dass das Volumen  $V_G$  eingespritzt wird und so die Teilchenzahl in der Kammer erhöht wird (im Nenner wird der Summand  $V_G$  ergänzt), so ist

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{V_G}{V_{MK} + V_G} = \frac{2 \text{ cm}^3}{1600 \text{ cm}^3 + 2 \text{ cm}^3} = 0,001248 \quad \Rightarrow \quad c_1 = 0,001248 \cdot c_0$$

Mit  $c_0 = 5000 \text{ ppm}$  folgt für  $c_1$

Dezimalzahl	%	‰	ppm	ppb
-------------	---	---	-----	-----

0,00000624	0,000624	0,00624	6,24	6240
$6,24 \cdot 10^{-6}$	$6,24 \cdot 10^{-4}$	$6,24 \cdot 10^{-3}$	$6,24 \cdot 10^0$	$6,24 \cdot 10^3$

Die Werte sind unten zusätzlich in der Potenzschreibweise angegeben.

## 6. Von Kurvenmerkmalen zu Konzentrationswerten

Die Kalibrierung umfasst die Zuordnung von Merkmalen der Widerstands-Zeit-Kurven zu bekannten Konzentrationen (Trainingsdaten). Man verwendet dazu anspruchsvolle mathematischen Methoden, deren Auswertung nur mithilfe von Computern gelingt. Vereinfacht nimmt man eine lineare Modellgleichung an, z. B. für die zwei Merkmale Maximum (*Max*) und Steigung (*St*) bei Konzentrationen von fünf Trainingsdaten  $c_1, c_2, c_3, c_4$  und  $c_5$  (wie in **Abb. 4**):

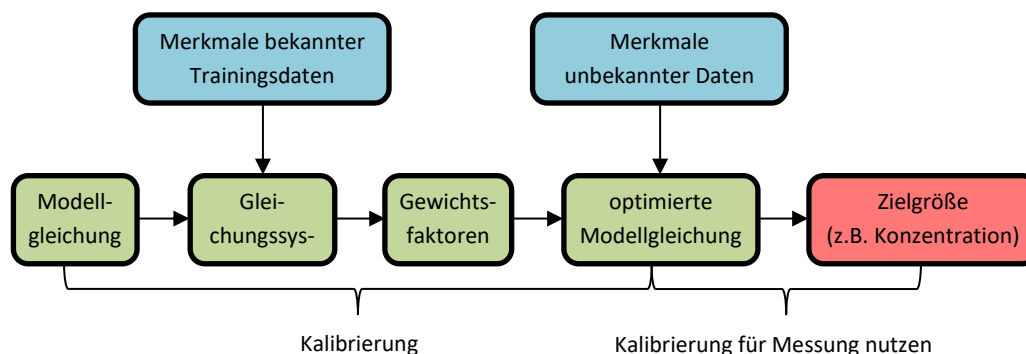
$$\begin{array}{ll}
 \text{I} & c_1 = g_{Max} \cdot Max_1 + g_{St} \cdot St_1 \\
 \text{II} & c_2 = g_{Max} \cdot Max_2 + g_{St} \cdot St_2 \\
 \text{III} & c_3 = g_{Max} \cdot Max_3 + g_{St} \cdot St_3 \\
 \text{IV} & c_4 = g_{Max} \cdot Max_4 + g_{St} \cdot St_4 \\
 \text{V} & c_5 = g_{Max} \cdot Max_5 + g_{St} \cdot St_5
 \end{array}$$

Fünf Gleichungen bei zwei  
Unbekannten  $g_{Max}$  und  $g_{St}$

Das Gleichungssystem ist überbestimmt und hat im Allgemeinen keine Lösung. Das Ziel der Berechnung ist daher „nur“ das Auffinden von Faktoren  $g_{Max}^*$  und  $g_{St}^*$ , mit denen die Konzentrationen anhand der Kurvenmerkmale so genau wie möglich vorhergesagt werden. Diese „am wenigsten falsche Lösung“ – die optimierte Modellgleichung – ist das Ergebnis der Kalibrierung.

$$c = (g_{Max}^*) \cdot Max + (g_{St}^*) \cdot St$$

Für eine unbekannte Konzentration misst man die Merkmale *Max* und *St*, setzt diese in die optimierte Gleichung ein und erhält (je nach Güte der Kalibrierung) eine Schätzung der Konzentration. Das geschilderte Prinzip ist in **Abb. 6** in einem Flussdiagramm zusammengefasst.



**Abb. 6:** Für die Kalibrierung eines Halbleitersensors müssen Trainingsdaten in ein mathematisches Modell (z.B. ein neuronales Netz) gespeist werden. Das Ergebnis der Kalibrierung ist eine optimierte Modellgleichung, mit der unbekannte Konzentrationen aus den Merkmalen „ihrer“ Widerstands-Zeit-Kurven ermittelt werden können.

**Ein Beispiel:** Anhand einer Kalibrierung an fünf bekannten Konzentrationen (siehe **Abb. 4**) wurde die folgende optimierte Modellgleichung bestimmt.

$$c = \left(-3,89 \frac{\text{ppm}}{\text{k}\Omega}\right) \cdot Max + \left(-28,2 \frac{\text{ppm}}{\frac{\text{k}\Omega}{\text{s}}}\right) \cdot St$$

Für eine unbekannte Konzentration werden  $Max = 80 \text{ k}\Omega$  und  $St = -11,3 \text{ k}\Omega/\text{s}$  ermittelt. Aus der Modellgleichung folgt für die Konzentration ein Schätzwert von  $c = 7,3 \text{ ppm}$ .