Messung von VOC in Innenräumen mit low-cost Sensorik und Vergleich mit analytischen Messungen

Prof. Dr. Andreas Schütze

Lehrstuhl für Messtechnik, Universität des Saarlandes

Innenraumtage, Berlin, 10.-12. Mai 2021

Kurzvorstellung

- Werdegang: Physikstudium, Promotion in angewandter Physik, Thema: cabin air quality - CAQ
- Seit 2000 Lehrstuhl für Messtechnik (LMT), Universität des Saarlandes
- Forschungsschwerpunkt: Gasmesssysteme auf der Basis preiswerter Sensoren (MOS, FET, IR,…) kombiniert mit dynamischem Betrieb (z.B. Temperature Cycled Operation, TCO) und Mustererkennung
- Kooperation mit Forschungsgruppen im Bereich Gassensorik, Sensorherstellern und -nutzern; Spin-off 3S – Sensors, Signal processing, Systems GmbH (gegründet 2006)
- wesentliche Forschungsergebnisse:
  - applikationsspezifische Gasmesssysteme, Sensorselbstüberwachung
  - EU-Projekte zu Indoor Air Quality - IAQ (VOC-IDS; SENSIndoor 2011-16)
  - einfaches physikalisches Modell für MOS-Sensors im TCO-Betrieb
  - Neue Ansätze zur (Vor-Ort) Kalibrierung von (VOC-)Sensorsystemen
  - Umfassende Matlab Toolbox DAV^{3}E für Sensordatenfusion und -analyse

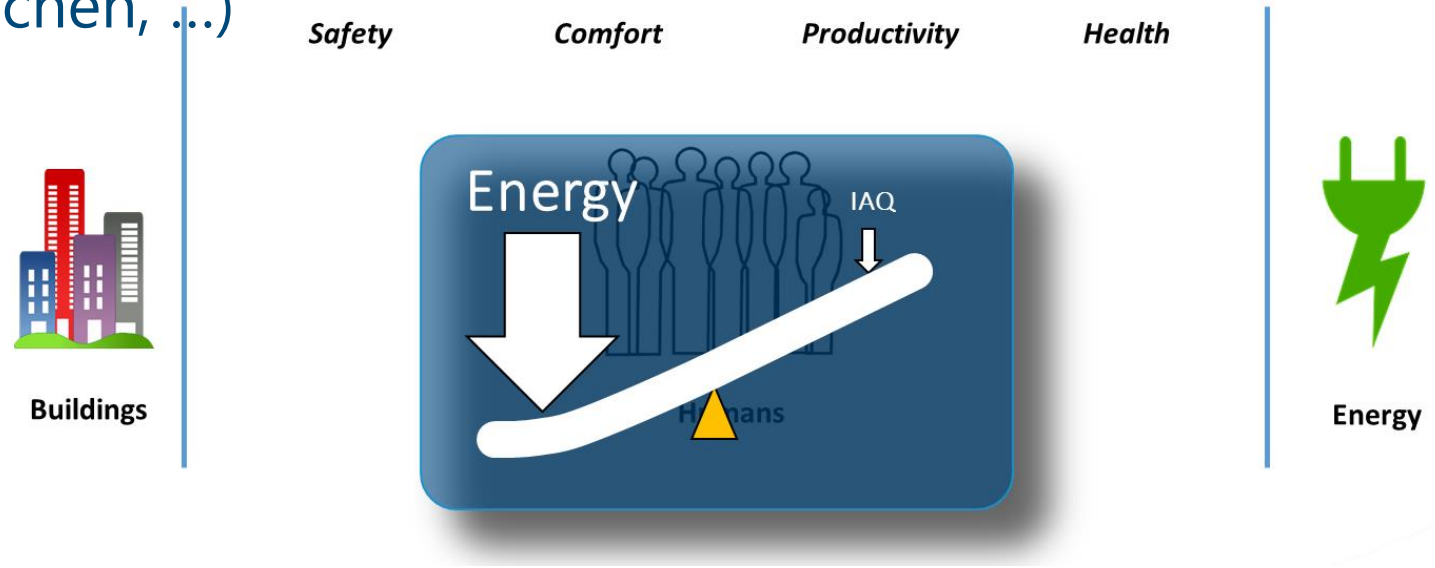
Agenda

- Motivation
- (digitale) Halbleitergassensoren
- Signalauswertung mittels Maschinellem Lernen
- Kalibrierung
- Feldversuche
- Ausblick

Innenraumluftqualität

Schadstoffe in Innenräumen

- Chemikalien aus Möbeln, Baumaterialien
- Feinstaub (Rauchen, Kerzen, Kochen, ...)
- CO, NO_2 aus Kamin, Herd, ...
- Schimmel
- Radon
- Außenluft
- **der Mensch**
  wir „verbrauchen“ die Luft



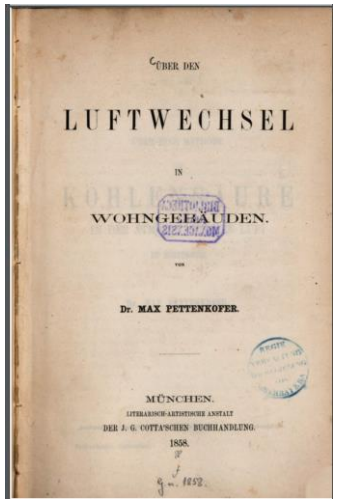
Mats Sándor (Systemair AB, Sweden): Presentation at Indoor Air 2016, Ghent, Belgium

Lösung: Lüften!

... aber Lüften ist teuer (erhöhter Energiebedarf)

Bedarfsgerechte Lüftung – das Pettenkofer-Limit

- Max von Pettenkofer (1818 – 1901) schreibt 1858:


ÜBER DEN

LUFTWECHSEL

IN

WOHNGEBÄUDEN.

VON

Dr. MAX PETTENKOFER.

MÜNCHEN.

LITHERARISCH-ARTISTISCHE ANSTALT

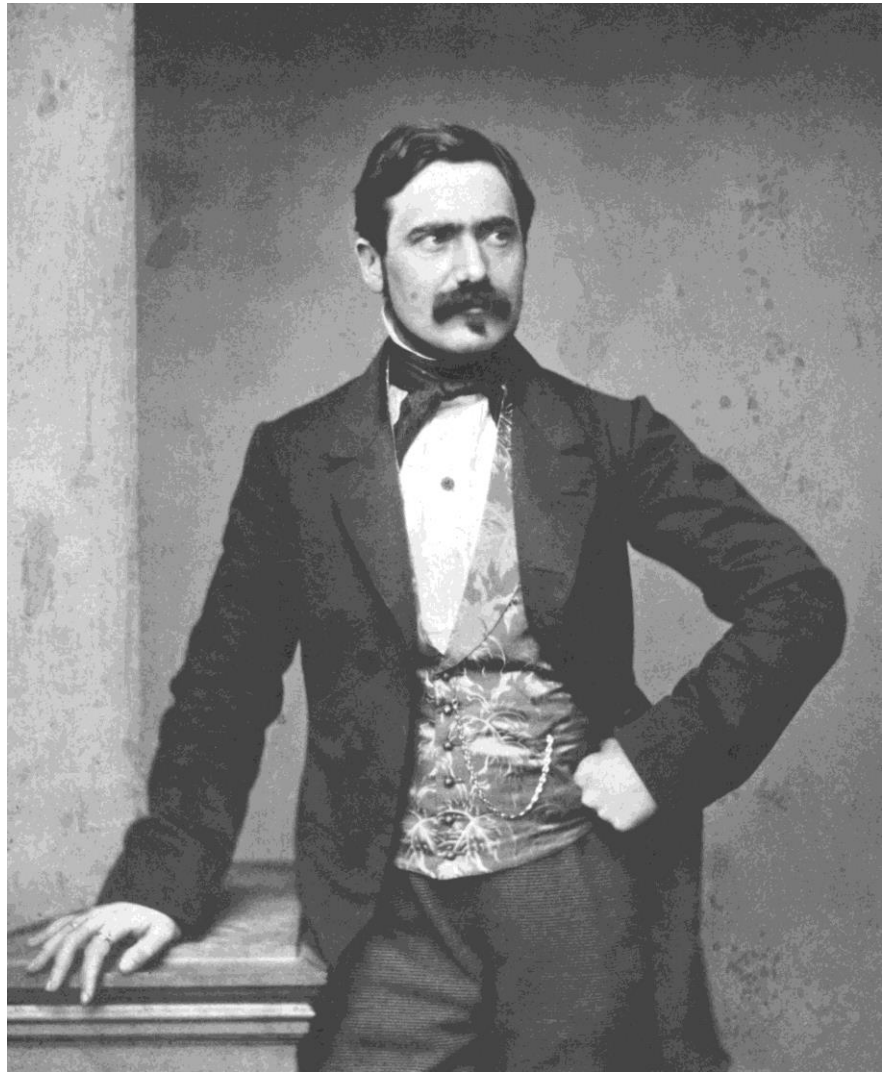
DER J. G. COTTA'SCHEN BUCHHANDLUNG.

1858.

Vor allem die organischen Verbindungen, „die sich bei einiger Anhäufung durch den Geruch verräth“, kann als Maßstab für die Luftqualität dienen, „aber leider besitzen wir keine Methode, dieselben quantitativ zu bestimmen“. „Somit bleibt uns kein anderer Anhaltspunkt, als die Kohlensäure.“

  - CO_2 als Indikator für von Menschen emittierte VOCs (flüchtige organische Verbindungen, volatile organic compounds)

- **Sollte man nicht besser direkt VOC messen?!**
  Damit auch Erfassung von Schadstoffen aus Baumaterialien, Möbeln, Reinigungsmitteln, Kochen etc. möglich.



Wikipedia: Max von Pettenkofer

US-EPA Air Quality Index (AQI) – für Außenluft

https://resphealth.org/clean-air/understanding-air-pollution/air-pollution-action-days/

Definiert für die fünf wichtigsten Schadstoffe:

① Ozon
② Kohlenmonoxid
③ Schwefeldioxid
④ Stickstoffdioxid
⑤ Feinstaub:
PM2.5, PM10

→ Daten verfügbar von offiziellen Messstationen (auch als Referenz für Test/Kalibrierung preis-werter Sensorsysteme!)

Air Quality Index Levels of Health Concern	Numerical Value	Meaning
Good	0 to 50	Air quality is considered satisfactory, and air pollution poses little or no risk
Moderate	51 to 100	Air quality is acceptable; however, for some pollutants there may be a moderate health concern for a very small number of people who are unusually sensitive to air pollution.
Unhealthy for Sensitive Groups	101 to 150	Members of sensitive groups may experience health effects. The general public is not likely to be affected.
Unhealthy	151 to 200	Everyone may begin to experience health effects; members of sensitive groups may experience more serious health effects.
Very Unhealthy	201 to 300	Health warnings of emergency conditions. The entire population is more likely to be affected.
Hazardous	301 to 500	Health alert: everyone may experience more serious health effects

Innenraumluftqualitätsindex basierend auf TVOC

Umweltbundesamt (UBA)

- 5 (6) Stufen analog zum EPA-AQI
  Beurteilung von Innenraumluftkontaminationen mittels Referenz- und Richtwerten: *Handreichung der Ad-hoc-Arbeitsgruppe der Innenraumlufthygiene-Kommission des UBA und der Obersten Landesgesundheitsbehörden*
  https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/Handreichung.pdf
- Für Werte ab Stufe 3 ist eine weitergehende Untersuchung empfohlen, um Quellen zu identifizieren und zu entfernen

	TVOC conc.	Hygienic assessment
1	≤0.3 mg/m³	harmless
2	>0.3 – 1 mg/m³	mostly harmless, individual TLVs have to be considered
3	> 1 – 3 mg/m³	conspicuous, increased ventilation required, acceptable in regularly used rooms only up to 12 months
4	> 3 – 10 mg/m³	questionable/alarming, increased ventilation mandatory, acceptable in regularly used rooms only up to 1 month
5	> 10 mg/m³	inacceptable, room should be used only for a few hours
	> 25 mg/m³	room use should be avoided

Excellent – good air

Air Quality <100
⟶ **No ventilation needed**

Lightly – moderately polluted air

Air Quality 100-200
⟶ **Consider ventilation**

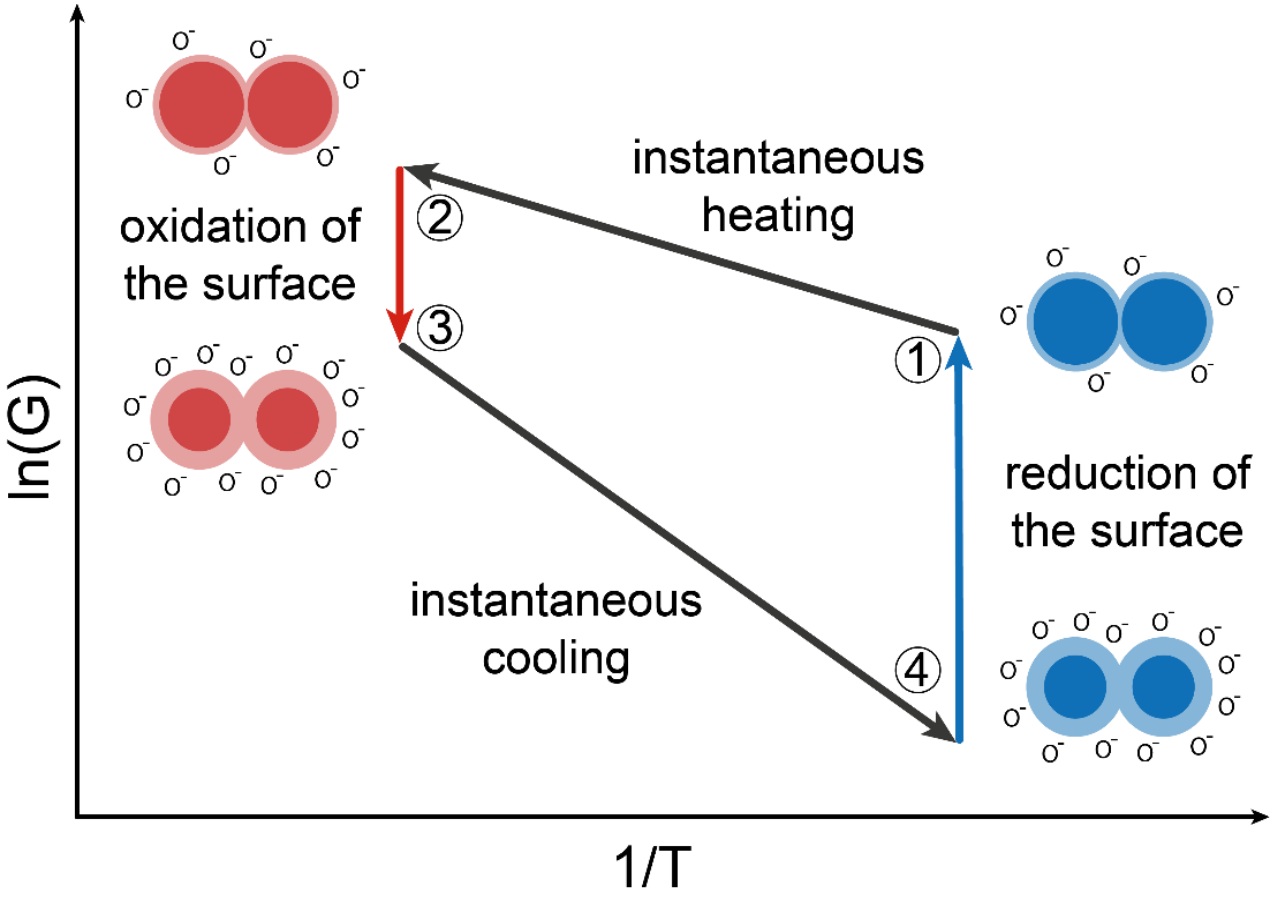
Heavily – extremly polluted air

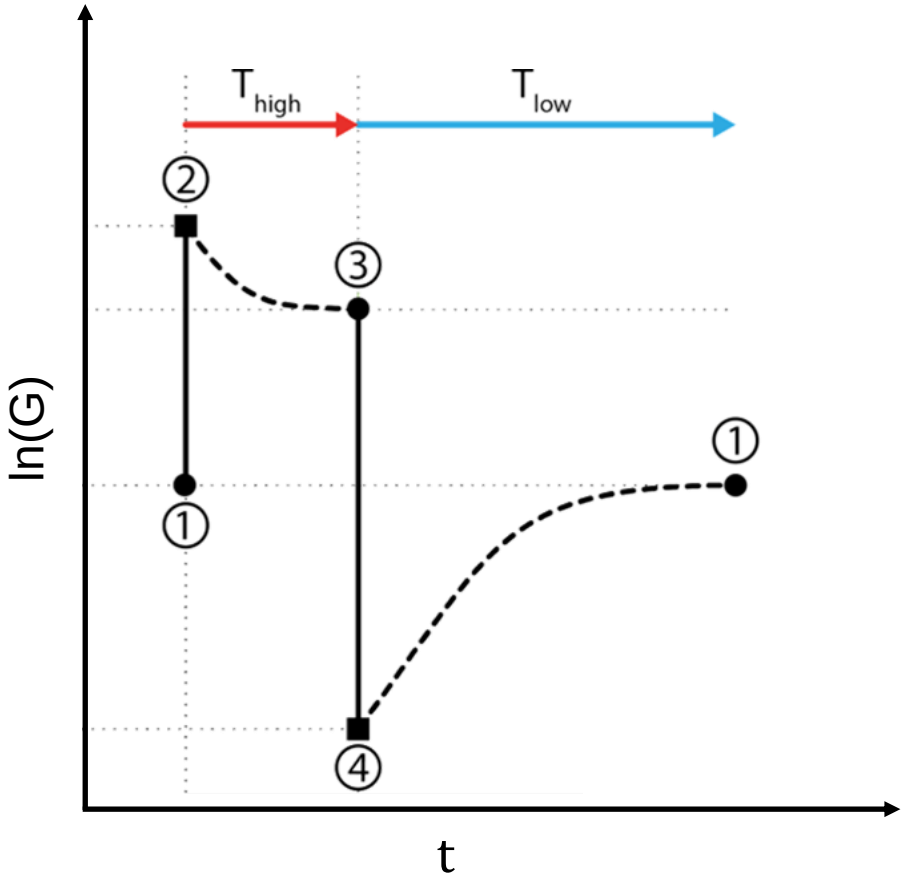
Air Quality >200
⟶ **Please ventilate**

Reduzierter IAQ-Index (Bosch Sensortec)

Dynamischer Betrieb von MOS-Sensoren

Hohe Selektivität und verbesserte Stabilität durch temperaturzyklischen Betrieb





nach: A. Schütze et al.: Environments **2017**, *4*, 20; doi: 10.3390/environments4010020

Neue Generation “digitaler” Gassensoren

MOS (Metal Oxide Semiconductor) Gassensoren

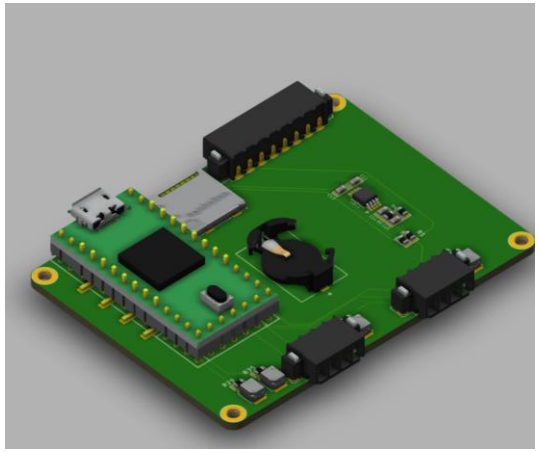
- heute vielfach im Einsatz (primär automotive CAQ)

  → **preiswerte Sensoren für reduzierende (CO, VOC) & oxidierende (NO_x, O_3) Gase**

- aktuell: „digitale“ Gassensoren,
  z. B. Renesas ZMOD4410 (seit 2018)
  3 * 3 * 0,7 mm^3, Leistungsaufnahme <14 mW
- integrierter Mikroprozessor & Signalverarbeitung
- auch verfügbar: integrierte Multigassensoren,
  z. B. Sciosense ENS160: vier unabhängige Sensorelemente, jeweils ca. 200 µm Ø

Sensor Control Digital

- Board für digitale Sensoren über I^2C
- 3 Kanäle
  - Vorderseite: 2 Kanäle mit I^2C
  - Rückseite: 1 Kanal mit I^2C, SPI bzw. 6 digitale In- oder Outputs
- SD-Kartenslot und RTC mit Batterie für Standalone-Betrieb
- Unterstützt ein breites Spektrum kommerzieller Sensorelemente
- Änderung u.a. des Betriebsmodus und Temperaturzyklus über Kontroll- und Messsoftware
- Erfassung aller Rohdaten für Offline-Auswertung
- Zukünftig geplant: Online-Auswertung

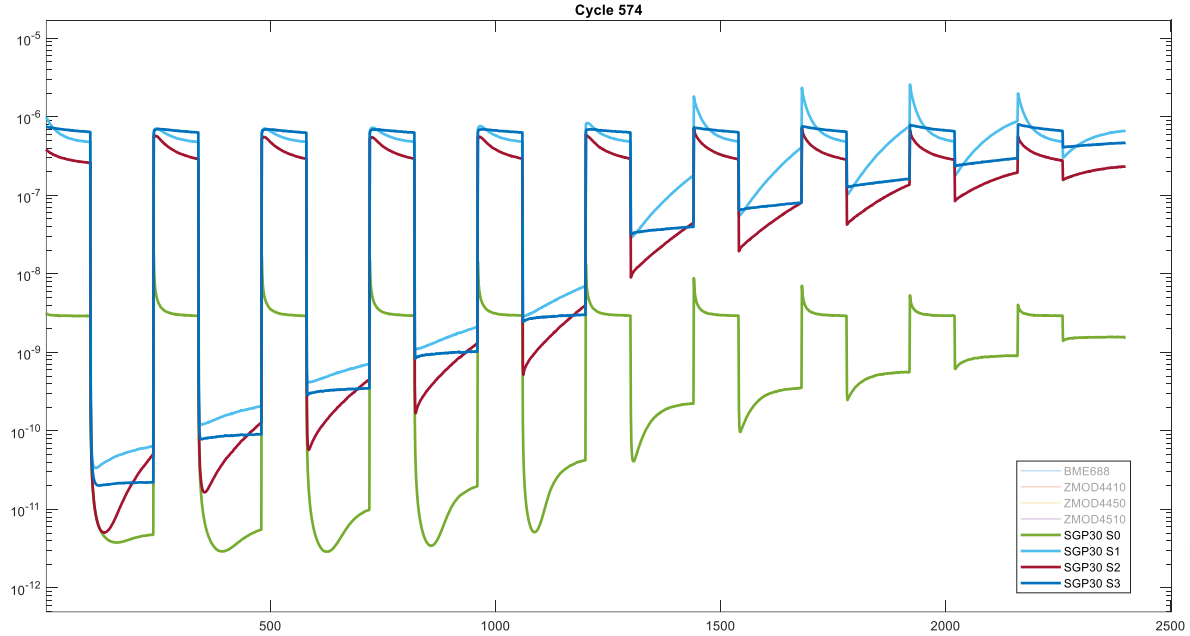


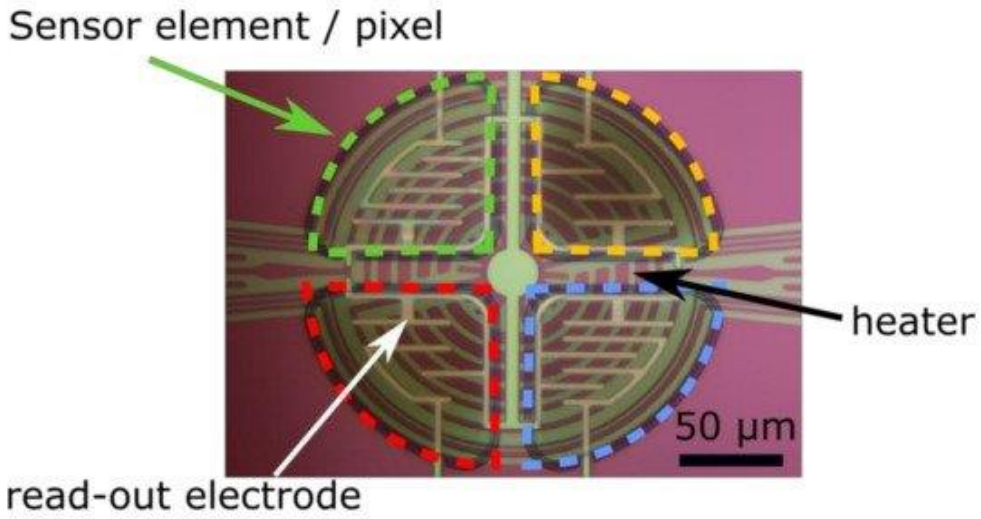
© UdS-LMT, Tobias Baur

Quantifizierung von Gasen mit MOS-Sensoren

- Gase (reduzierende und oxidierende) reagieren auf der Sensoroberfläche
- Reaktionen sind abhängig vom Gas, Sensormaterial und Temperatur
- Beispiel: Sensirion SGP30 (4 gassensitive Schichten auf einer µ-hotplate)

J. Amann, Masterarbeit, UdS-LMT, 2021





Rüffer D, Hoehne F, Bühler J., *Sensors*. 2018; 18(4):1052.

Rohdaten → Merkmalsextraktion: Mittelwert & Steigung → Merkmalsselektion: RFE-LSR → Quantifizierung: PLSR

Standardisierte Prüfgase für VOC Detektoren

- Keine Referenzmessstationen für Innenraumluftqualität
- Reale Umgebungen weisen hunderte VOC auf

  → Laborkalibrierung mit reduzierter Anzahl von Gasen

Wie lassen sich dafür repräsentative Prüfgase definieren?

- MOS-Sensoren reagieren ähnlich auf VOC einer Klasse →
  - ➢ Wähle wichtigste(n) Repräsentanten jeder VOC-Klasse

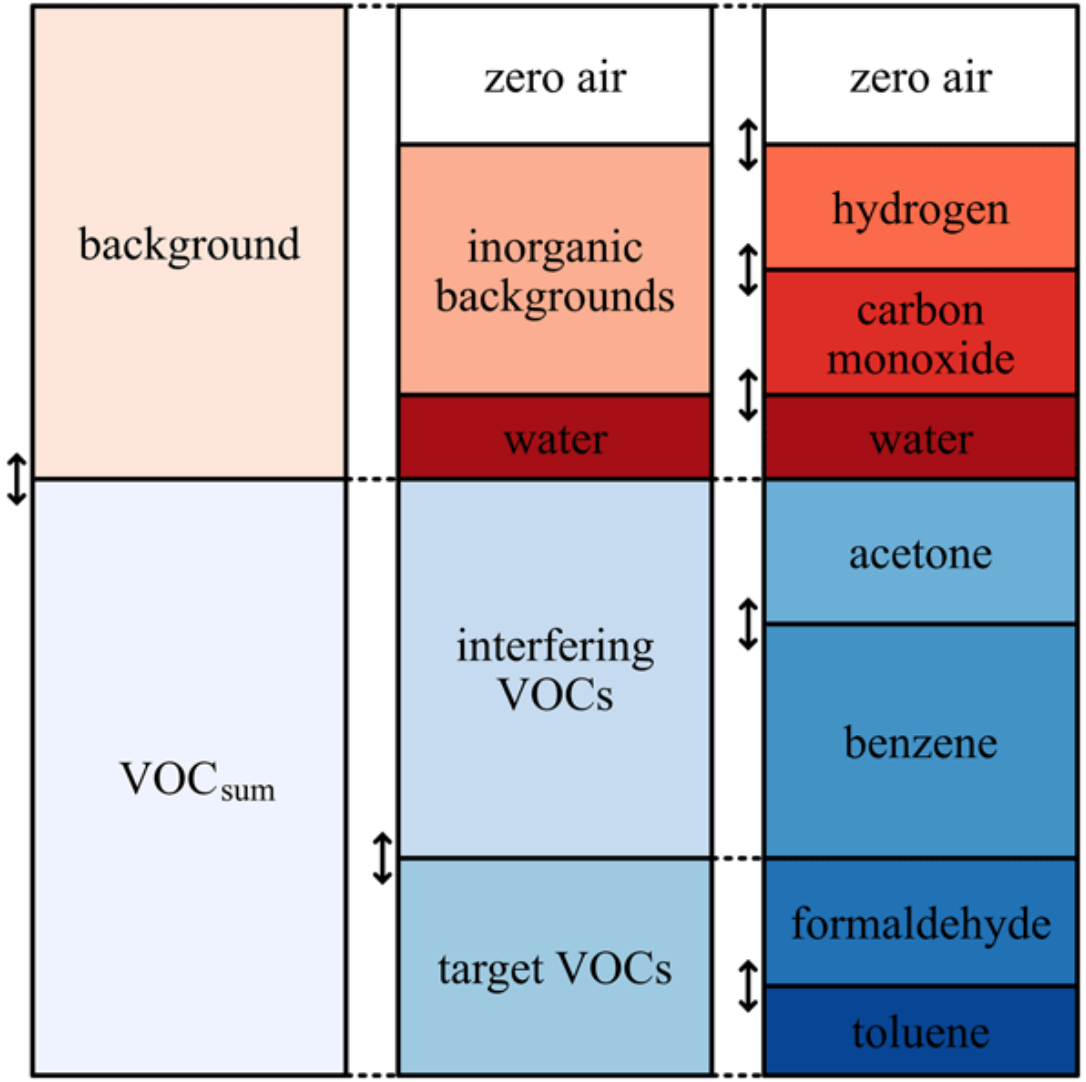
    Alkohole, Aldehyde, Alkane, (Alkene), Aromaten, Ester, Glycole/Glycol-ester, (HKW), Ketone, organische Säuren, (Siloxane), Terpene

    (VOC in Klammern: typ. sehr niedrige Konzentration, können entfallen)
  - ➢ Teste Mischungen aller Klassen in typ. Konzentration
- berücksichtige zus. Störgrößen: (T), RH, CO, H_2, (CO_2), …
- Herausforderung: 12 (– 17)-dimensionaler Prüfraum

  → vollfaktorieller Test mit je 4 Stufen: > 16 Mio. Versuche

Kalibrierung mit randomisierten Gasgemischen

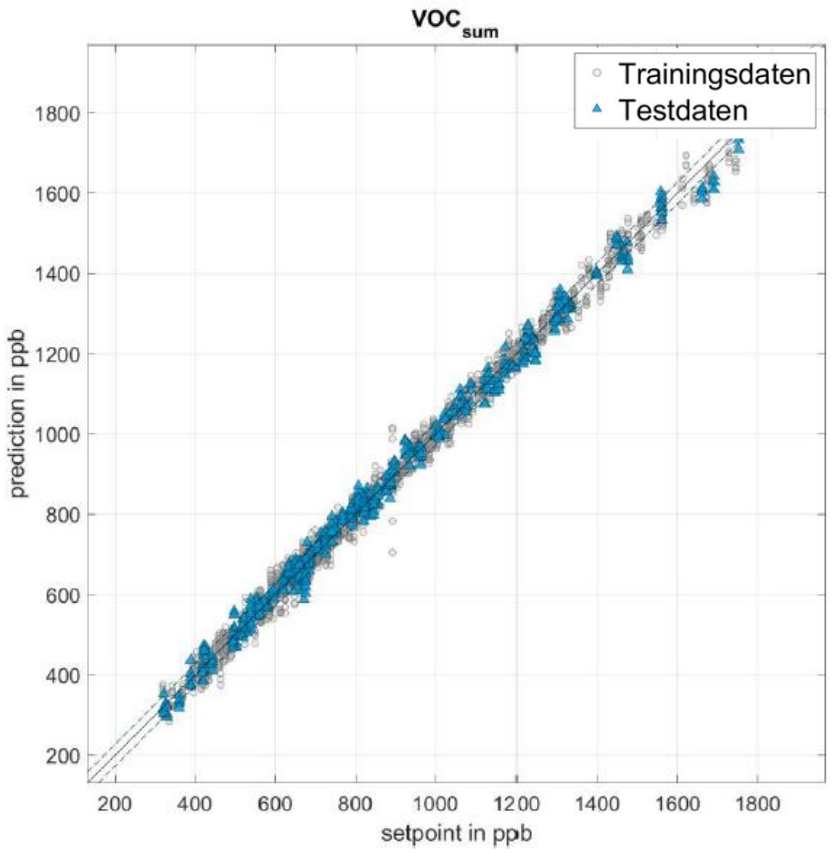
- Daten-basiertes Modell durch maschinelles Lernen
- Für Vollständigkeit und Validität adäquates DoE (Design-of-Experiment) erforderlich
- Unser Ansatz: definiere Zufallsverteilungen (Bereich, Modell) für alle relevanten Variablen
  - RF: homogene Verteilung zwischen RF_{min} … RF_{max}
  - Störgase (CO, H_2) ausgehend vom permanenten Hintergrund bis zu typischen Maximalwerten
  - einzelne VOCs von Null bis typ. Maximalwerte (spiegelt Verteilung aus Feldstudien wider)
  - Latin Hypercube Sampling zur Minimierung von Korrelationen zwischen den Variablen
- Separate Modelle für alle Variablen, zwei Modelle für VOC_{sum}: Konzentration in ppb bzw. mg/m^3

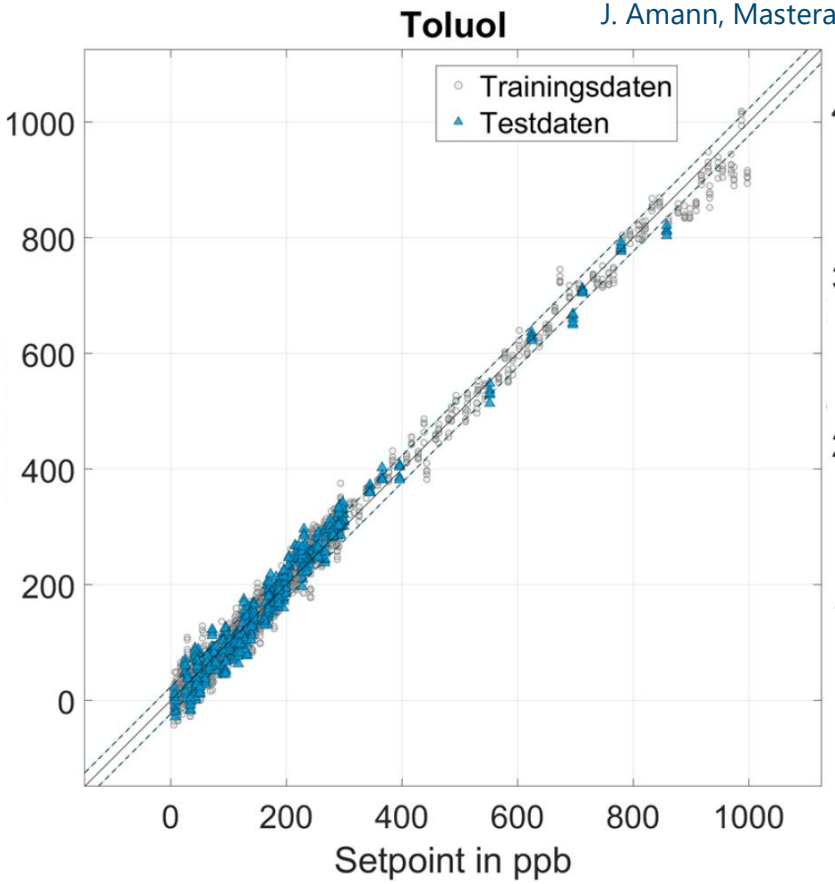


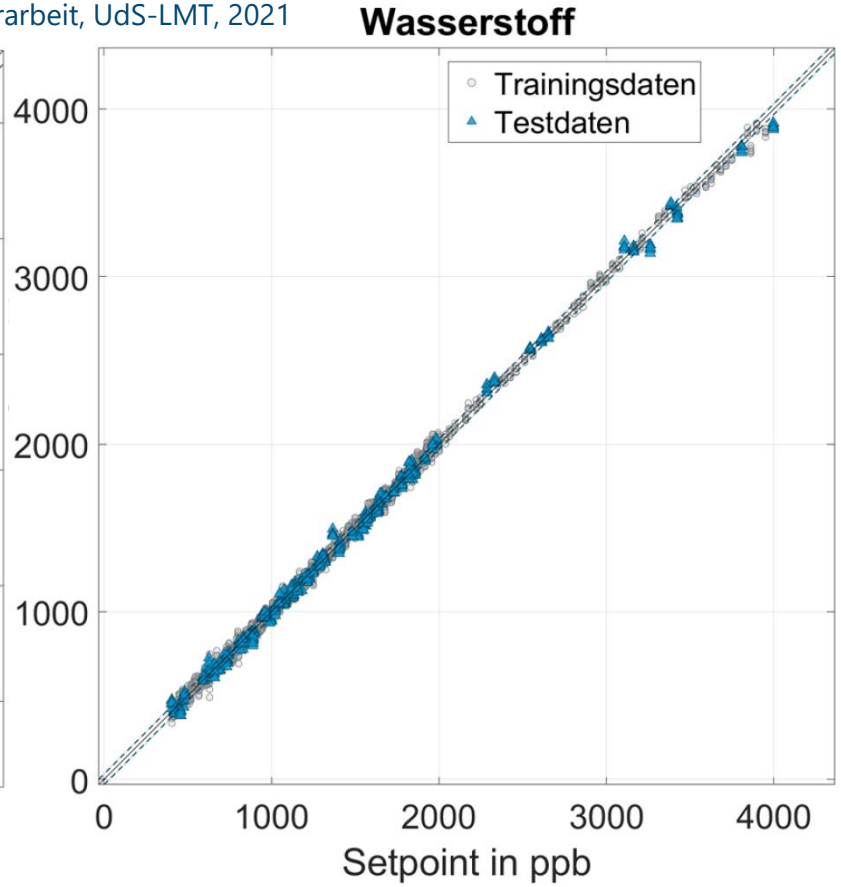
Tobias Baur et al.. Sens. Sens. Syst. (2020) 9, 411-424, DOI 10.5194/jsss-9-411-2020

Kalibrierergebnisse (vorläufige Studie mit 6 Gasen)

J. Amann, Masterarbeit, UdS-LMT, 2021





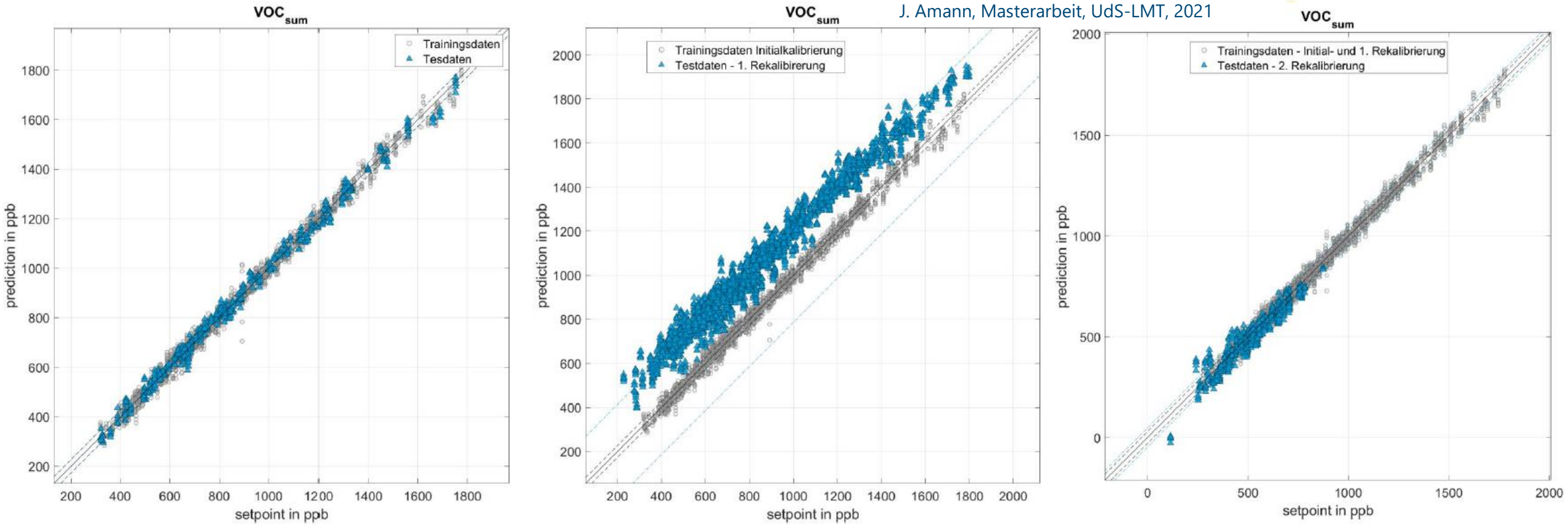


Mehrere selektive Modelle (VOC_{sum}, Toluol, H_2 , ...) abgeleitet aus einem Sensorelement

cf.: J. Amann et al., Field tests of smart MOS gas sensor systems for selective quantification of VOCs, IMCS2021, accepted

Verbesserte Stabilität durch erweiterte Kalibrierung

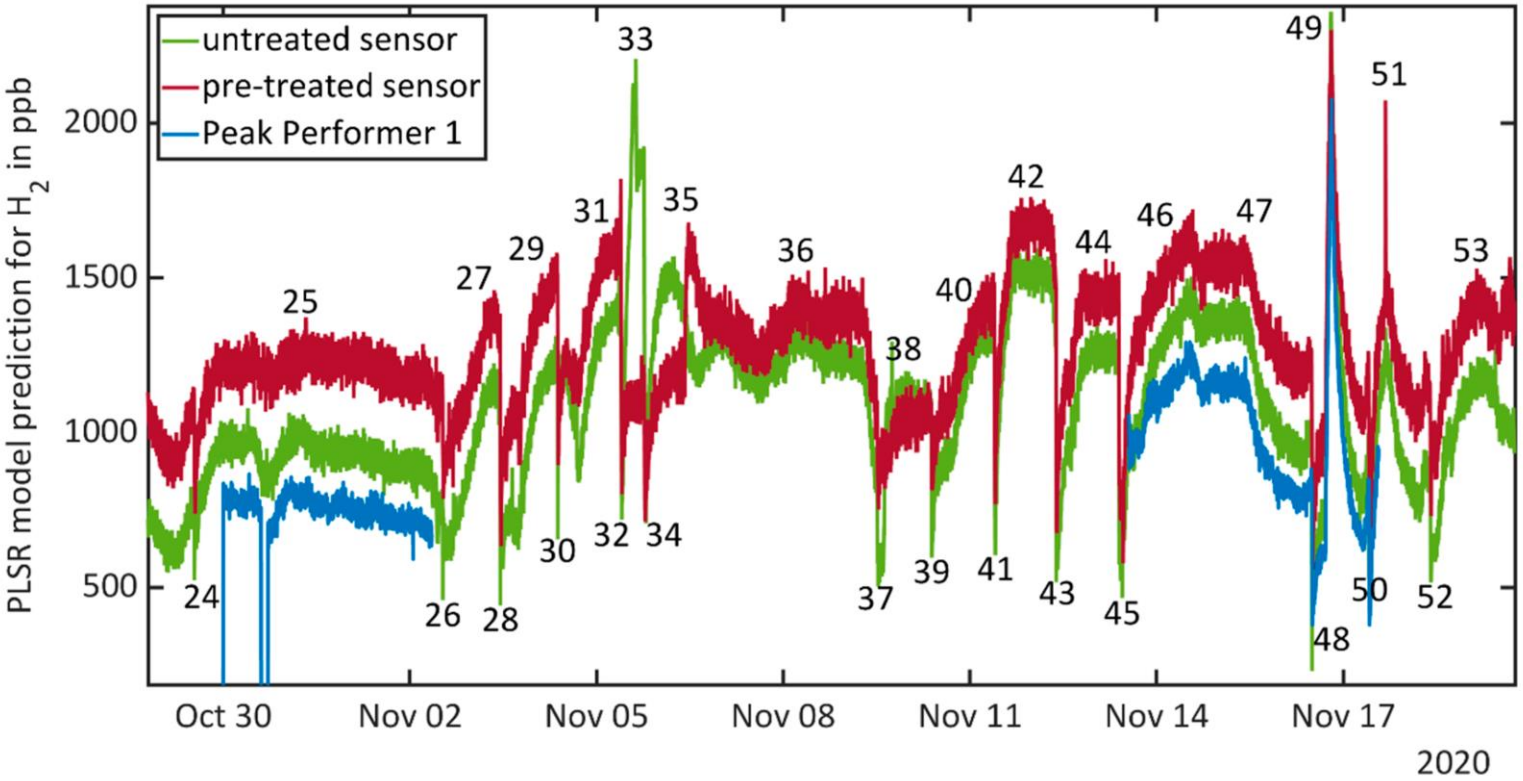
J. Amann, Masterarbeit, UdS-LMT, 2021

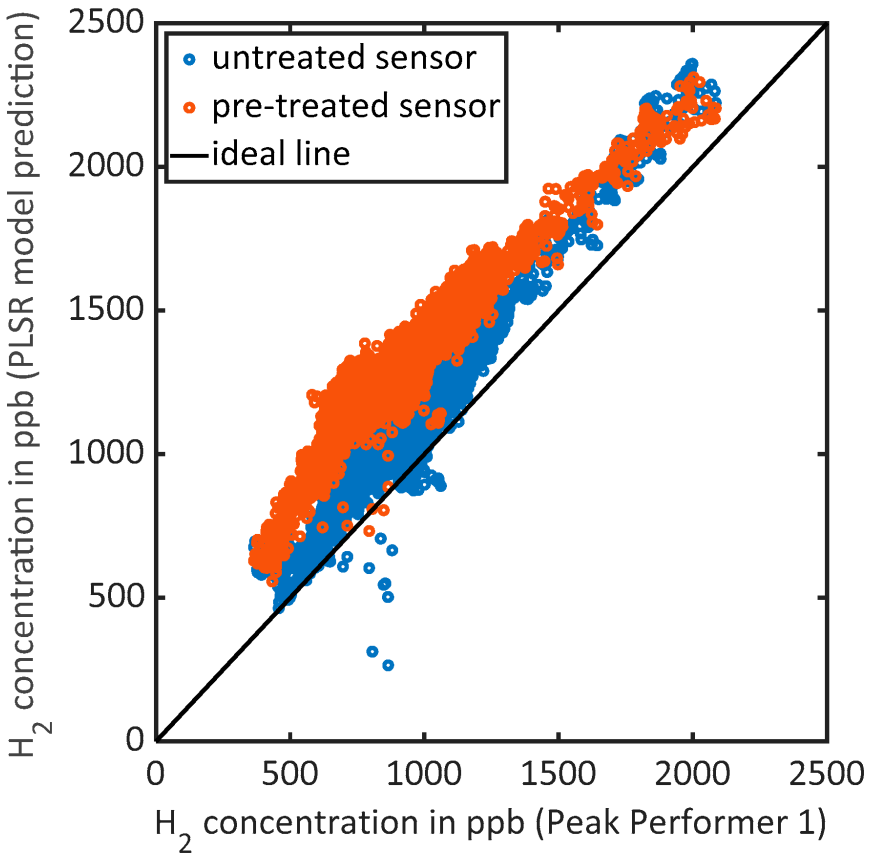


VOC_{sum}-Modell aus Initial-Kalibrierung (links), Wiederholung der Kalibriermessung nach 5 Wochen zeigt Drift (Mitte), stabiler Betrieb über mindestens 10 Wochen erzielt durch erweiterte Kalibrierung (rechts; Kalibrierdaten aus Initial- und Re-Kalibrierung; Validierung nach weiteren 5 Wochen im Labor)

Feldtests mit Freisetzungsversuchen

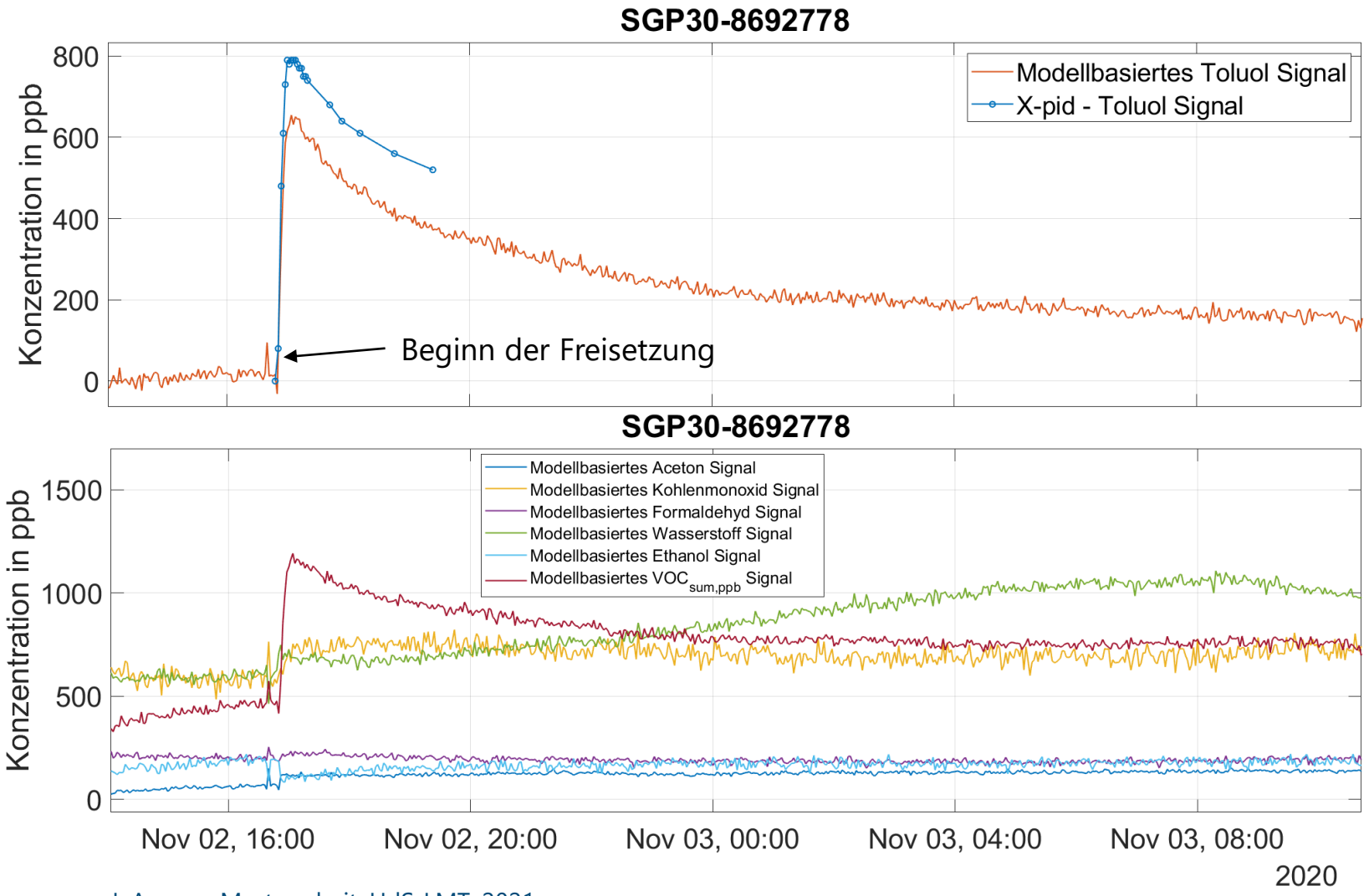
Vorhersagequalität geprüft mit analytischem Messsystem: **H_2-Modelle** (2 Sensoren, einer Siloxan-behandelt für erhöhte Selektivität) im Vergleich zu **GC mit RCP-Detektor** (Peak Performer 1)





Caroline Schultealbert et al., Atmosphere (2021) 12(3), 366, DOI 10.3390/atmos12030366

Feldtests mit Freisetzungsversuchen (vorläufige Ergebnisse)



J. Amann, Masterarbeit, UdS-LMT, 2021

Freisetzungstest:

- 0,164 ml Toluol verdampft
  → 600 ppb (theoretisch)

Selektive Vorhersage

- Toluol Sensormodell @ SGP30
  → Signalanstieg 655 ppb
- Analytische Messung
  X-pid 9500: Anstieg 800 ppb

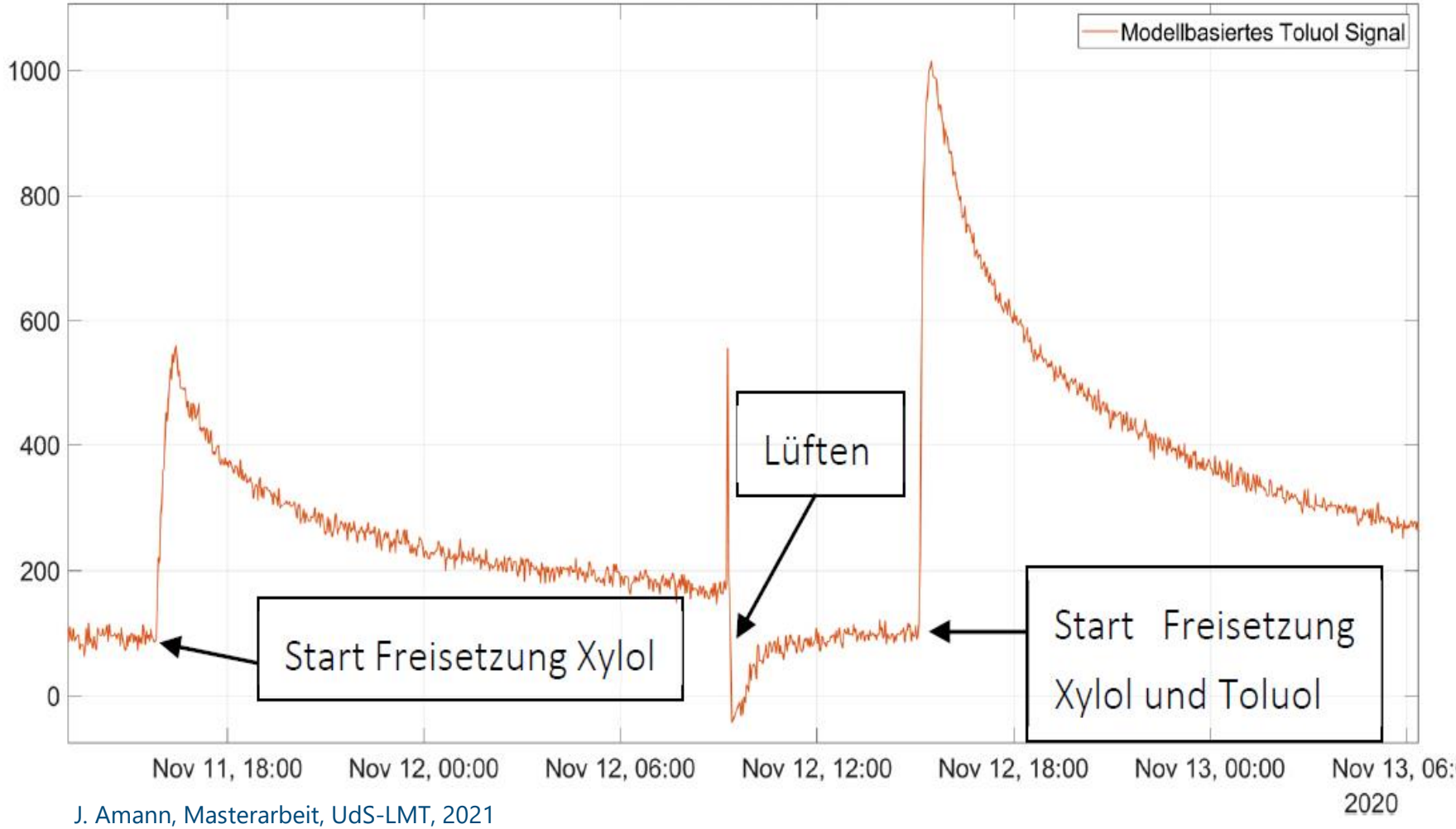
VOC_{sum} Modell

→ Signalanstieg: 710 ppb

Feldtests mit Freisetzungsversuchen (vorläufige Ergebnisse)

Ansatz der Repräsentanten für VOC-Klassen getestet mit

- Aromaten
  - Toluol (Kalibrierung)
  - Xylol (Test)
  - ➢ Modell reagiert wie erwartet/erhofft
  - ➢ größere Messunsicherheit
- Alkohole
  - Ethanol (Kalibrierung)
  - Isopropanol (Test)
  - ➢ Ethanol-Modell reagiert nicht auf Isopropanol



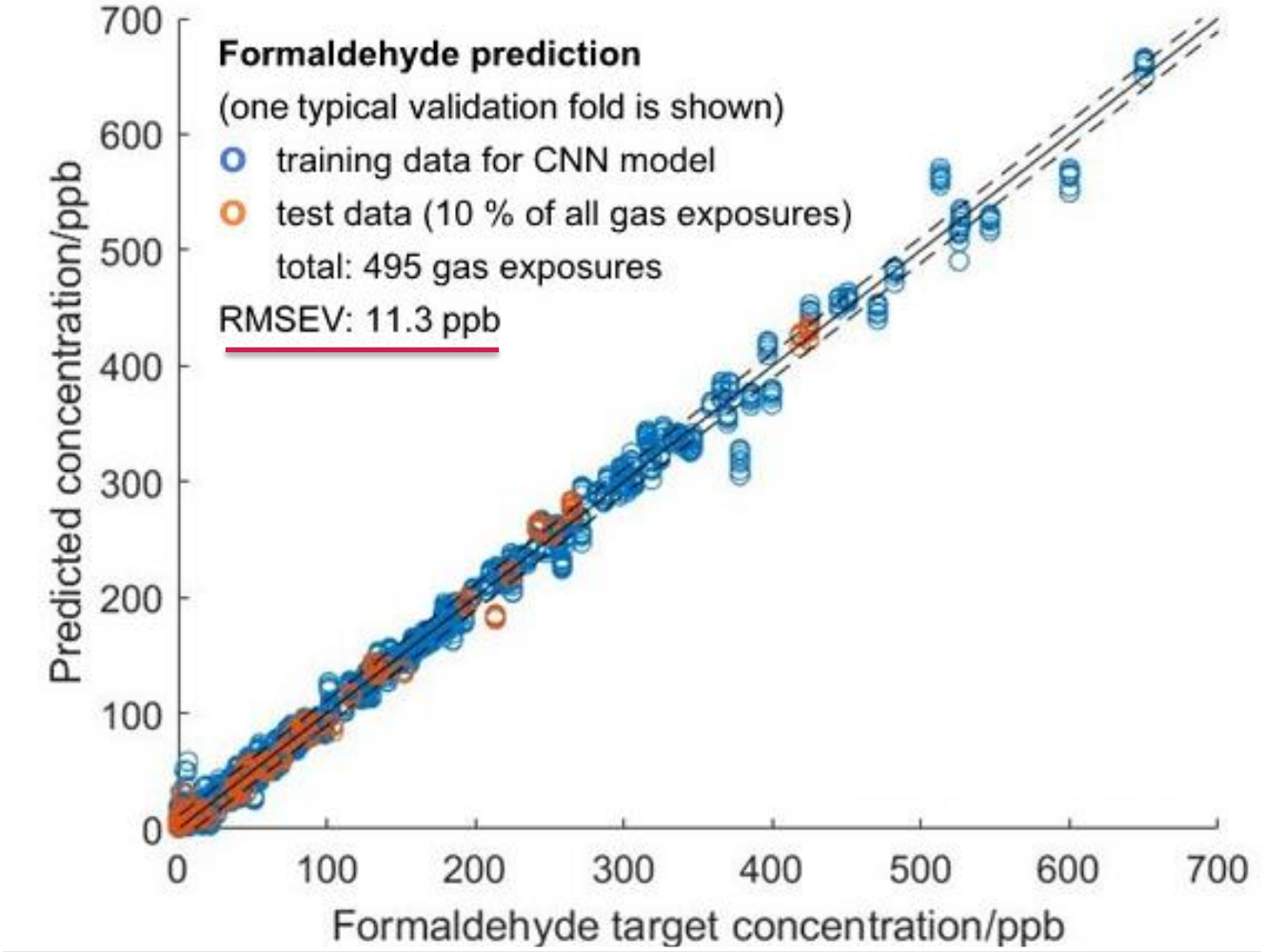
J. Amann, Masterarbeit, UdS-LMT, 2021

Ausblick: Quantifizierung gesundheitsschädlicher VOC

Ist die Erkennung und Quantifizierung bei relevanten Konzentrationen möglich?

- hier: **Formaldehyd**, CH_2O
  - WHO Richtwert für Innenräume: **81 ppb**
- Kalibrierung in Gemisch von 6 Gasen + RF
  - VOC_{sum} 300 … 2200 ppb
  - Aceton 0 … 1850 ppb
  - Benzol 0 … 1180 ppb
  - Toluol 0 … 250 ppb
  - H_2 300 … 2500 ppb
  - CO 100 … 2000 ppb
  - RF 25 … 75%

cf.: T. Baur et al., Accurate Quantification of Formaldehyde at ppb Level for Indoor Air Quality Monitoring, IMCS2021, accepted



Ausblick: Prüfanweisung für VOC-Detektoren

- Grundkonzept vereinbart in Arbeitsgruppe
  - VOC-Klassen repräsentiert durch wenige Gase
  - komplexe Prüfung mit randomisierten Gemischen
  - wichtige Störgrößen werden berücksichtigt
  - weitere Vorteile:
    - Erweiterung für selektive VOC-Messung möglich
    - Kein “Dieselgate”: Systeme können Prüfung nicht erkennen
- Offene Fragen
  - AQI_{VOC} für Innenraumluft: VOC_{sum} Grenzwerte?
  - Vereinfachtes Testschema mit wenigen Gaslinien?
- Umfangreiche Feldversuche geplant zur Validierung

VDI/VDE 3518 Blatt 4 - Projekt

Multigassensoren - Standardisierte Prüfanweisung und Prüfgase für VOC-Detektoren zur Innenraumluftgütemessung

Auf einen Blick

Englischer Titel
Multigas sensors - Standardized test instructions and test gases for VOC detectors for indoor air quality measurement

Mögliches Erscheinungsdatum
2023-04

Herausgeber
VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Automatisierungstechnik

Autor
Fachbereich Prozessmesstechnik und Strukturanalyse

Zugehörige Handbücher
VDI-Handbuch Raumlufttechnik
VDI/VDE-Handbuch Prozessmesstechnik und Strukturanalyse

Kurzreferat
Die geplante Richtlinie gilt

- für Sensoren zur Messung von VOC-Gasen zur Bewertung der Innenraumluftgüte und

- für Sensoren, die eines oder mehrere VOC-Gase messen und einen Wert ausgeben, der die Innenraumluftgüte bezogen auf VOC-Gase beschreibt.

Es sollen

- Zielgasgemische definiert werden, die das Anwendungsszenario der Innenraumluftgütemessung realistisch widergeben, und

- Prüfverfahren zum Ansprechverhalten, Sensorvergiftungen, Lebensdauertest und Test zur Langzeitgenauigkeit beschrieben werden.

Kontakt:

Prof. Dr. Andreas Schütze

Web: www.lmt.uni-saarland.de

Email: schuetze@lmt.uni-saarland.de

Tel.: +49 681 302 4663