

Ortung und Erkennung von Gasquellen mit elektronischer Nase

W. Andlauer, M. Harms, R. Körber, J. Goschnick, IFIA

Einführung

Jeder kennt die Situation: Man kommt nach Hause und stellt einen unbekanntem Geruch in der Wohnung fest, aber es ist nichts zu sehen. Also benutzt man bewusst die Nase, verfolgt entlang der Geruchsfahne den Weg zur Geruchsquelle zurück, um gegebenenfalls eine Gefahrenquelle zu beseitigen oder zumindest einen Geruchsherd zu entfernen. Obwohl der Geruch in der Regel aus einem Ensemble vieler gasförmiger Komponenten besteht, nehmen wir den Geruch summarisch wahr und nutzen den Geruchseindruck zur Erkennung eines Objekts und seines Zustands. So stellen wir die sauer gewordene Milch fest oder bemerken ein schmorendes Elektrokabel. Die Nase ist für uns eine Art chemischer Fernmelder, der es erlaubt kontaktlos Objekte zu erkennen, ihren Ort festzustellen und ihren Zustand in Erfahrung zu bringen.

Es liegt nahe, eine elektronische Nase (EN) in ähnlicher Weise einzusetzen, um Objekte zu orten oder chemische Zustände in ihrer Ausdehnung zu erfassen. So kann mit einem mobilen Instrument eine kontinuierliche lokale Gasuntersuchung durchgeführt werden, um entlang wachsender Signale eine Gas- oder Geruchsquelle zu finden. Mehr Informationen lassen sich jedoch mit einer Art Landkarte der Gas- oder Geruchsemissionen eines Areals erhalten, die durch kontinuierliche Aufzeichnung der Signale einer entlang eines Rasters über die Fläche bewegten EN erhalten wird. Eine solche Kartierung der Gasemission ermöglicht mm-große Flecken flüchtiger Che-

mikalien auf Textilien in Art, Ort und Ausdehnung zu erfassen wie auch Gaslecks in Industrieanlagen aufzuspüren und zu charakterisieren, Geruchsherde auf Deponien zu orten oder die Verteilung von Schadstoffen in Böden zu bestimmen.

Ein leichtes mobiles Instrument mit schneller kontinuierlicher Messfähigkeit, wie die am IFIA entwickelte Karlsruher Mikronase KAMINA, ist dafür von Vorteil. Die KAMINA kann, um einige m² zu untersuchen, zügig von Hand über das Untersuchungsgebiet geführt werden. Fußballfeldgroße Gebiete, insbesondere mit unzugänglicher Topographie, sind allerdings besser abzusuchen, wenn die

KAMINA mit einem lenkbaren Träger bewegt wird. Für diesen Zweck ist im letzten Jahr das Luftschiff mit elektronischer Nase LENA aufgebaut worden, das die KAMINA funkferngesteuert über das Untersuchungsgebiet fährt (s. Abb. 1). Die derzeitigen Arbeiten des IFIA zielen darauf, Verfahrensweise, Betriebsbedingungen und Datenverarbeitung für Messungen im fahrenden Betrieb auszuarbeiten, wie sie für den Einsatz der KAMINA als Ortungsinstrument gebraucht werden. Der Bericht stellt erste grundlegende Ergebnisse zur Ortung flüchtiger Stoffe vor, wie sie mit der KAMINA in handgeführter Messung und von bewegter Plattform aus erhalten wurden.



Abb. 1. Das funkferngesteuerte Luftschiff mit elektronischer Nase LENA mit Videokamera und Ansaugrohr zur bodennahen Probenahme.

Prinzip und Technik der KAMINA

Eine EN kann als gasanalytisches Instrument vielfältige Dienste leisten, sei es bei der Überwachung industrieller Prozesse, in der Umweltanalytik oder medizinischen Diagnostik (z. B. Krankheitserkennung durch Atemanalyse). Die Entwicklung der KAMINA zielt vornehmlich auf die Ausrüstung von Massenprodukten mit kontinuierlicher Gasanalytik, um aus diesen intelligente Systeme zu machen, die überwachen und warnen oder sogar autonom reaktionsfähig sind [1]. Backofenregelung, Luftqualitätsüberwachung mit Brandmeldung oder die Kontrolle von Heizsystemen sind Anwendungsbeispiele aus der Haushaltstechnik. Dabei gilt es grundsätzlich einen chemischen Zustandsmelder zu entwickeln, der hohe gasanalytische Leistung mit besonders kostengünstiger Herstellung, geringstem Platzanspruch und niedrigem Betriebsaufwand kombinieren muss, um in Masseprodukte integrierbar zu sein.

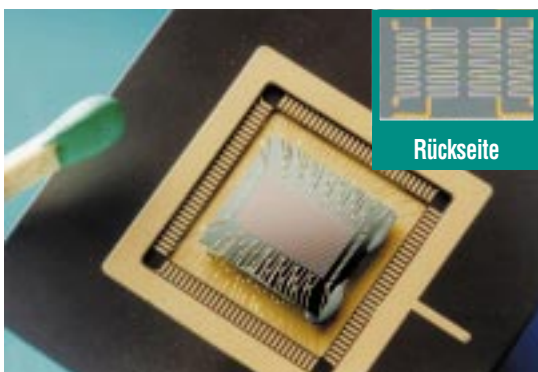


Abb. 2: Im Gehäuse montierter Gassensorchip mit Gradienten-Mikroarray. Die Chiprückseite (oben rechts) trägt vier Heizmäander.

Dieser Zielstellung trägt die besondere Mikrokonstruktion des KAMINA-Chips Rechnung (s. Abb. 2), die auf Unterteilung eines einzigen Metalloxidfilms mit parallelen Elektroden in viele Sensorsegmente beruht. Die elektrische Leitfähigkeit der beheizten Metalloxidsegmente (aus SnO_2 oder WO_3) reagiert sehr empfindlich auf die Zusammensetzung der Gasphase, weil Gasmoleküle durch Adsorption und katalytische

Reaktion den Elektronenhaushalt der Metalloxidoberfläche stark beeinflussen. Bei oxidierbaren Gasen tritt eine Erniedrigung des elektrischen Widerstands auf (s. Abb. 3). Bei anderen Gasen wie NO_2 steigt der Widerstand. Nur chemisch passive Gase, wie Edelgase oder Stickstoff, sind nicht detektierbar. Wegen der Reversibilität des seit langem bekannten Effekts [2] kann damit eine kontinuierliche Gassensorik

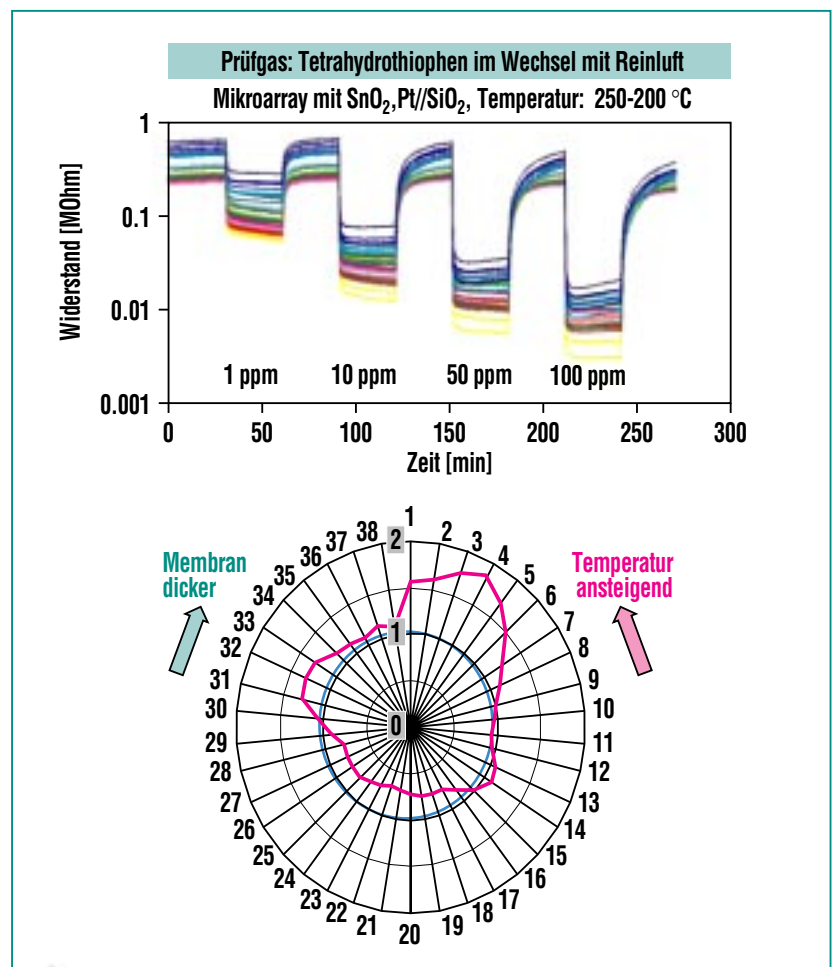


Abb. 3: Widerstandsverläufe der 38 Sensorsegmente eines platin-dotierten SnO_2 -Mikroarrays mit SiO_2 -Gradientenmembran bei Expositionen mit Tetrahydrothiophen in Luft im Wechsel mit Reinfluft (oben). Darunter das Polardiagramm des auf Reinfluft bezogenen mediannormierten Leitfähigkeitsmusters. Der Innenkreis (blau) repräsentiert die Referenz Reinfluft.

realisiert werden [3]. So erlaubt das KAMINA-Mikrosystem bei üblicher Ausrüstung mit gesputterten Metalloxidfilmen nahezu alle Gase, sei es H_2 , CO , NO_2 , NH_3 , H_2S oder organische Gasbestandteile, meist noch bei Konzentrationen ≤ 1 ppm nachzuweisen. Erste Prototypen mit nanogranularen SnO_2 -Schichten zeigen sogar noch erheblich höhere Empfindlichkeit, die Nachweisgrenzen im ppt-Bereich als machbar erscheinen lassen.

Der KAMINA-Chip zeichnet sich dadurch aus, dass die Funktionalität einer EN durch ein Array (Reihe) von unterschiedlich selektiven Gassensoren erreicht wird, die in hochintegrierter Bauweise, aber auf dennoch einfache Art mit der Segmentierung des Metalloxidfilms entstehen und durch Gradiententechnik differenziert werden. Einerseits wird mit den vier Heizelementen des Chips (s. Abb. 2) ein Temperaturunterschied von etwa $50^\circ C$ über dem Mikroarray aufrechterhalten und andererseits ist der Metalloxidfilm mit einer gaspermeablen Membran aus SiO_2 oder Al_2O_3 beschichtet, deren Dicke über dem Mikroarray variiert. So befindet sich jedes Sensorsegment auf einer etwas anderen Temperatur und weist eine graduell andere Membrandicke als die Nachbarsegmente auf. Obwohl alle Segmente auf nahezu alle Gase ansprechen, tun sie das mit graduell unterschiedlichem Empfindlichkeitsspektrum. Infolgedessen ergeben sich an den Segmenten des Arrays charakteristische Leitfähigkeitsmuster (s. Abb. 3), die ein hohes Gasunterscheidungsvermögen ermöglichen

und so über Art und Menge der Gase in der Umgebung des Mikroarrays Auskunft geben.

Die patentierte Mikrokonstruktion ermöglicht niedrigste Herstellungskosten, spart Platz, hält den Heizleistungsverbrauch klein und hat auch gasanalytische Vorteile. So ist die übliche Verwendung separater, chemisch differenzierter Gassensoren, etwa der Einsatz unterschiedlicher Metalloxide nicht nur erheblich teurer, sondern führt auch zu individueller Alterung und somit zu langfristig instabilen Gaserkennungseigenschaften. Darüberhinaus ergibt die Gradientendifferenzierung der Segmenteigenschaften eine entsprechend quasikontinuierliche Variation der Segmentensignale, die eine Erkennung fehlerhafter Signale einzelner Segmente und eine Rauschreduktion ohne Erniedrigung der Messgeschwindigkeit erlaubt. Der Aufbau der Multischicht-Mikrosysteme mit Schichtdicken zwischen 2 und 2000 nm erfolgt durch Hochfrequenz-Sputterverfahren und ionenstrahlgestützte Gasphasenabscheidung auf 3" bzw. 6"-Siliziumscheiben, auf denen 26 bzw. 122 Standardchips (38 Sensorsegmente auf $8 \times 9 \text{ mm}^2$) gleichzeitig gefertigt werden ([4], [5]).

Das derzeit eingesetzte KAMINA-Betriebsgerät in der Größenordnung eines Mobiltelefons, enthält den Mikroarray-Chip, eine Mikropumpe zur Probenahme und die komplette mikroprozessorgesteuerte Betriebselektronik. Abb. 4 zeigt die Version der KAMINA, wie sie für die Untersuchung kleinster Geruchsflecken eingesetzt wurde. Mit einem Messkontakt von 1 Sekunde werden alle



Abb. 4: KAMINA-Betriebsgerät mit Ansaugkanüle und Mikropumpe (im Gehäuse).

Widerstände des Mikroarrays abgefragt und in Echtzeit an einen Steuercomputer zur Online-Auswertung übertragen. Ohne vorheriges Training können mit den originären Signalmustern des KAMINA-Chips unmittelbar Unterschiede der Gaszusammensetzung sichtbar gemacht werden. Nach einer Kalibrierung des Systems mit Zielgasen oder -gerüchen können diese erkannt und als Hauptkomponente des beprobten Gasensembles auch quantifiziert werden.

Ortung kleinster Flecken

Um die Lokalisation kleinster gasemittierender Objekte oder Quellgebiete zu erproben, wurde auf handelsüblichem Millimeterpapier $1 \mu\text{l}$ des farblosen, mittelflüchtigen Lösemittels Phenylacetone aufgebracht. Es ergab sich ein wenige mm^2 großer Fleck, der nach einer Wartezeit

Ortung flüchtiger Bodenschadstoffe

Eine weitere wesentliche Anwendung einer EN ist die schnelle Prüfung eines Bodenareals im Hinblick auf leicht- oder mittel-flüchtige Schadstoffe, sei es eine Altlastensondierung oder die Bestimmung der Kontaminationszone bei einem Verkehrsunfall eines Chemikalienverkehrs. Zur Simulation dieses Falls wurde eine Schadstoffverteilung in einem mit Sand gefüllten Bodencontainer modelliert, indem ein 7 cm breites und 15 cm tiefes Rundloch mit toluolkontaminiertem Sand (0.5 ml/kg) gefüllt wurde. Um nachfolgend eine gerichtete Ausbreitung des Toluols zu erreichen, wurde in den Boden eine Polyethylen-Folie als Transportbarriere senkrecht eingebracht, die etwa rechtwinklig das mit kontaminiertem Sand gefüllte Loch einschloss. Nach Einbringung des kontaminierten Sandes wurde dem Toluol eine Stunde Zeit gegeben, sich in Richtung des geöffneten Folienwinkels in den nicht kontaminierten Sand auszubreiten. Anschliessend wurde mit der KAMINA an einem Raster von 41 Messpositionen (im Abstand von 5 cm) die Luft im Sand aus 10 cm Tiefe analysiert. Dazu wurde die Sandluft mit 0.4 l/min über ein Ansaugrohr aus Edelstahl dem KAMINA-Chip zugeführt, der wegen der höheren Empfindlichkeit für Toluol in diesem Fall mit einer Temperaturvariation von 250-300 °C über dem Mikroarray betrieben wurde.

In Abb. 6 sind die durch das Toluol verursachten mittleren Widerstandsabnahmen gegenüber rei-

von 30 min optisch nicht mehr erkennbar war. Anschließend wurde ein Raster von 5 x 5 Messpunkten in jeweils einem Abstand von 1 cm mit einer KAMINA untersucht, die mit 2 mm weiter und 10 cm langer Kanüle für lokale Gasansaugung ausgestattet war (s. Abb. 4). Der Phenylacetone-Fleck befand sich in der Mitte des untersuchten Gebiets. Es wurde ein mit platindotiertem SnO₂ ausgerüsteter Mikroarraychip mit 38 Segmenten eingesetzt, die durch eine SiO₂-Gradientenmembran und einen Temperaturunterschied von 300-350 °C über dem Mikroarray sensorisch differenziert wurden. Die Gasförderleistung der Mikropumpe wurde auf 0.4 l/min eingestellt. Die Haltezeit in den Messpositionen war jeweils eine knappe Minute.

Das in Abb. 5 dargestellte Ergebnis lässt klar erkennen, dass sich das stärkste Signal an der zentralen Position ergab, wo das Phenylacetone deponiert worden war. Insofern war der Ort der Quelle klar auszumachen. Verständlicherweise hat sich der Dampf des Phenylacetons ausgebreitet und ist in geringerem Maß auch an anderer Stelle nachweisbar, da das Phenylacetone mit der Zeit sowohl durch das Papier als auch über die Gasphase vom Depositionsort abtransportiert wird. Die tendenziell höheren Konzentrationen im Bereich rechts unten sind ebenfalls leicht verständlich, weil – auch im geschlossenen Raum – Luftbewegungen durch Klimatechnik und Konvektion hervorgerufen werden, die einen Abfluss der Gasemission in eine Vorzugsrichtung hervorrufen.

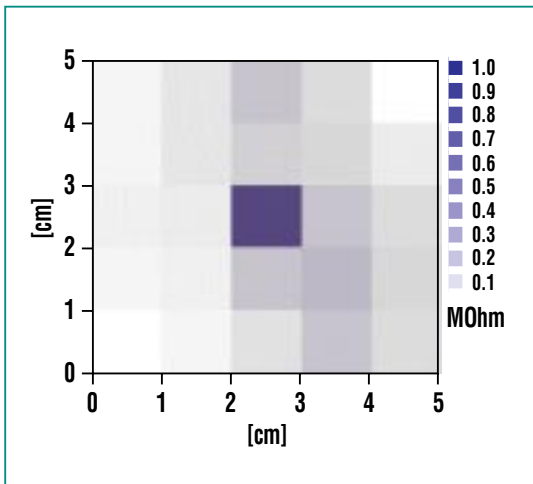


Abb. 5: Untersuchung eines 5 x 5 cm² großen Papierbereichs, auf den in der Mitte 1 µl flüssiges Phenylacetone aufgetropft worden war. Die Farbintensität gibt die mittlere Widerstandserniedrigung der Sensorsegmente ($R_0 - R$) im Vergleich zu unkontaminiertem Papier wieder.

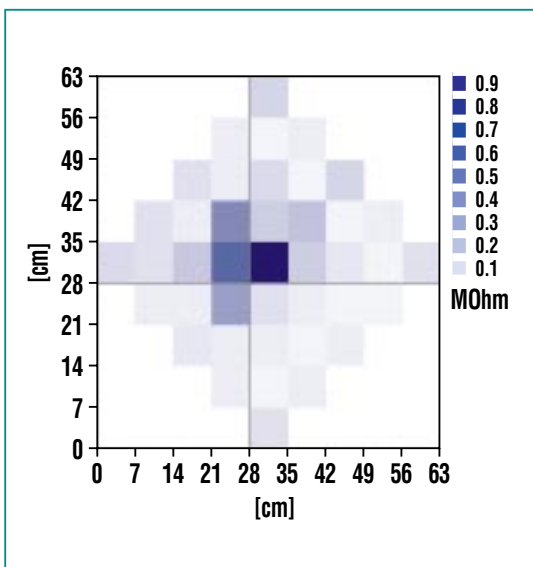


Abb. 6: Untersuchung von 40 x 40 cm² einer Sandoberfläche, in die mittig toluolkontaminiertes Sand appliziert war. Im Abstand von ca. 7 cm wurden 41 Positionen mit der KAMINA 1 h nach Deposition des kontaminierten Sandes geprüft. Die Farbintensität gibt die mittlere Widerstandserniedrigung der Sensorsegmente ($R_0 - R$) im Vergleich zu Reinluft wieder.

ner Bodenluft am Raster der Messpositionen wiedergegeben. Klar erkennbar ist die stärkste Widerstandssenkung im mittleren Quadranten, an der der kontaminierte Sand platziert wurde. Fast gleich niedrig sind die Segmentwiderstände in den drei angrenzenden Quadranten zur Linken. In diese Richtung war die Folienbarriere (s. oben) offen, d.h. Diffusionstransport einfacher möglich als in die entgegengesetzte Richtung. Die erzwungene Asymmetrie des Konzentrationsprofils wird demnach richtig abgebildet. In weiterer Entfernung von diesem Bereich klingt die Konzentration in alle Richtungen deutlich ab. Es wird aber nie Reinluftverhalten erreicht. Entweder das Toluol hat sich sehr schnell weitläufig verbreitet und/oder die angesaugte Luft, die teilweise von oberhalb der Sandoberfläche kommt, bringt bereits einen gewissen Grundpegel von Toluol mit, da oberhalb des Sandes eine laterale Durchmischung stattgefunden hat. Dennoch wird die Position der Toluolquelle richtig geortet und das Konzentrationsprofil erscheint in seinen abfallenden Flanken rings um den Quellort plausibel.

Großflächige Untersuchungen mit LENA

Ein Luftschiff als Trägerfahrzeug

Für die Erkundung größerer Areale, insbesondere wenn sie nicht begebar sind, ist statt manueller

Führung der Transport des Instruments auf einer kontrolliert bewegbaren Plattform sinnvoll. Hierfür einen funkferngesteuerten Mini-Zeppelin^{*)} mit Elektromotorantrieb einzusetzen, hat verschiedene Vorteile. Er kann in alle Raumrichtungen frei bewegt werden, sodass Gas- oder Geruchsverteilungen dreidimensional ausgemessen werden können oder die Höhe der Messebene über einem untersuchten Areal frei wählbar ist. Wegen fehlender Abgase wird dabei das Umgebungsgas durch eigene Emissionen nicht verfälscht. Da die Geschwindigkeit bis auf Stillstand reduziert werden kann, ist gegebenenfalls an einer Position auch eine genauere Messung längerer Dauer möglich. Im Gegensatz zum Hubschrauber ist ein wesentlich niedrigeres Vibrationsniveau möglich und eine deutlich geringere Vermischung des Umgebungsgases durch die Rotoren. Schließlich ist ein Zeppelin wesentlich einfacher zu navigieren als ein Hubschrauber und nicht zuletzt ist der vergleichsweise niedrige Preis für eine auf diese Weise flugfähig gemachte EN ein ebenso wesentlicher Aspekt für die Anwendung eines solchen Systems.

Das mit einer KAMINA ausgerüstete Luftschiff mit elektronischer Nase (LENA) hat im prallen Zustand eine Länge von 9 Metern und an der breitesten Stelle einen Querschnitt von 2.6 Meter (s. Abb. 1). Die Heliumfüllung von 27 m³ erlaubt über das Gewicht der Motoren, der Mechanik und

insbesondere der Akkus hinaus noch eine Nutzladekapazität von etwa 4 kg. Davon beansprucht die KAMINA im Leichtbaugeschäft nur 270 g. Die weitere Instrumentierung schöpft jedoch die Nutzladekapazität voll aus: So ist eine zweiachsig schwenkbare Videokamera (auch funkferngesteuert) an Bord, ein GPS-System zur Bestimmung der momentanen Position und ein Bordrechner mit Funktransmitter, der die Messdaten zwischenspeichert und sie gleichzeitig kontinuierlich zur Bodenstation funkt, wo Videobild, Zeppelinposition und KAMINA-Daten in Echtzeit verfügbar sind.

Das Hauptziel besteht darin, mit LENA Gasemissionen eines Geländes kartografieren zu können, um damit die Position und Ausdehnung von Gas- und Geruchsquellen am Boden nachzuweisen. Die ortsaufgelöst gemessenen Signalmuster des KAMINA-Mikroarrays ermöglichen entweder die Erkennung typischer Muster, die vorher durch Training an Quellen bestimmter Art „erlernt“ wurden oder den Nachweis der Ortsverteilung von zunächst unbekanntem Mustern, die erst im Nachhinein einem bestimmten Ursprung zugeordnet werden, z.B. der Abgasfahne eines Schornsteins oder der Geruchsemission eines Klärwerks. Auf diese Weise können Gaslecks einer industriellen Anlage, Geruchsherde auf einer Deponie, ölkontaminierte Bodenflächen, Unterschiede in der Vegetation oder andere gasaktive Objekte geortet werden.

^{*)} Der Begriff Zeppelin ist zwar für Luftschiffe in Zigarrenform allgemein gebräuchlich, doch genau genommen ist LENA ein Blimp, womit Luftschiffe bezeichnet werden, die wie ein Luftballon ihre Form lediglich von der aufgeblasenen Hülle bekommen. Ein Zeppelin ist technisch korrekt ein Luftschiff mit starrer formgebender Tragkonstruktion. Dennoch soll der Begriff Zeppelin der Einfachheit halber in diesem Artikel für LENA weiterhin benutzt werden.

Die Videokamera dient als zusätzliches Mittel der Identifizierung. Abgesehen von eindimensionalen Objekten, wie z.B. Pipelines, erfordert das Abtasten eines Geländes, die KAMINA in einem Rasterkurs mit LENA über das zu untersuchende Areal zu bewegen, um die Gasemission zu registrieren. Die jederzeitige Kenntnis der Probenahme-position der KAMINA durch das GPS-System erübrigt zudem ein exaktes (möglicherweise windgestörtes) Abfliegen eines Rasterkurses zur Bestimmung eines rechtwinkligen Datennetzes, weil dieses auch im Nachhinein durch Interpolation aus den ortsbekanntenen Daten berechnet werden kann.

Simulation von Rasterflügen

Um erste Erfahrungen mit einer auf Rasterkursen bewegten KAMINA zu sammeln, wurde in der großen Versuchshalle des IFIA eine Gasanalyse auf Mäanderkursen erprobt. Für die bodennahe Luftanalyse sind zwei Probenahmevarianten mit einem 10 cm weiten Aluminiumtrichter getestet worden. Zum einen wurde mit einem 2 m langen Aluminiumzwischenrohr ($\varnothing = 6 \text{ mm}$) gearbeitet, wie es auf Abb. 1 am Zeppelin hängend gezeigt ist. Hiermit wurde die Konfiguration geprüft, wo das Rohr die bodennah aufgenommene Luft zum direkt am Zeppelin befestigten KAMINA-Betriebsgerät transportiert. Zum

anderen wurde mit der in Abb. 8 gezeigten KAMINA gearbeitet, wo sich der Probenahmetrichter ohne Zwischenrohr direkt am Betriebsgerät befindet, das unterhalb des Zeppelins hängend nah über den Boden geführt wird.

Zunächst wurden beide Varianten in handgeführter Messung getestet, wobei der Trichter mit einer Geschwindigkeit von etwa 0.35 km/h in 10 cm Abstand über den Boden geführt und die bodennahe Luft mit 0.75 l/min zum Chip gepumpt wurde. In beiden Fällen ist der gleiche Chiptyp wie bei den Bodenuntersuchungen mit entsprechender Betriebsweise eingesetzt worden. Wie in Abb. 7 dargestellt, wurde ein 3 x 4 m

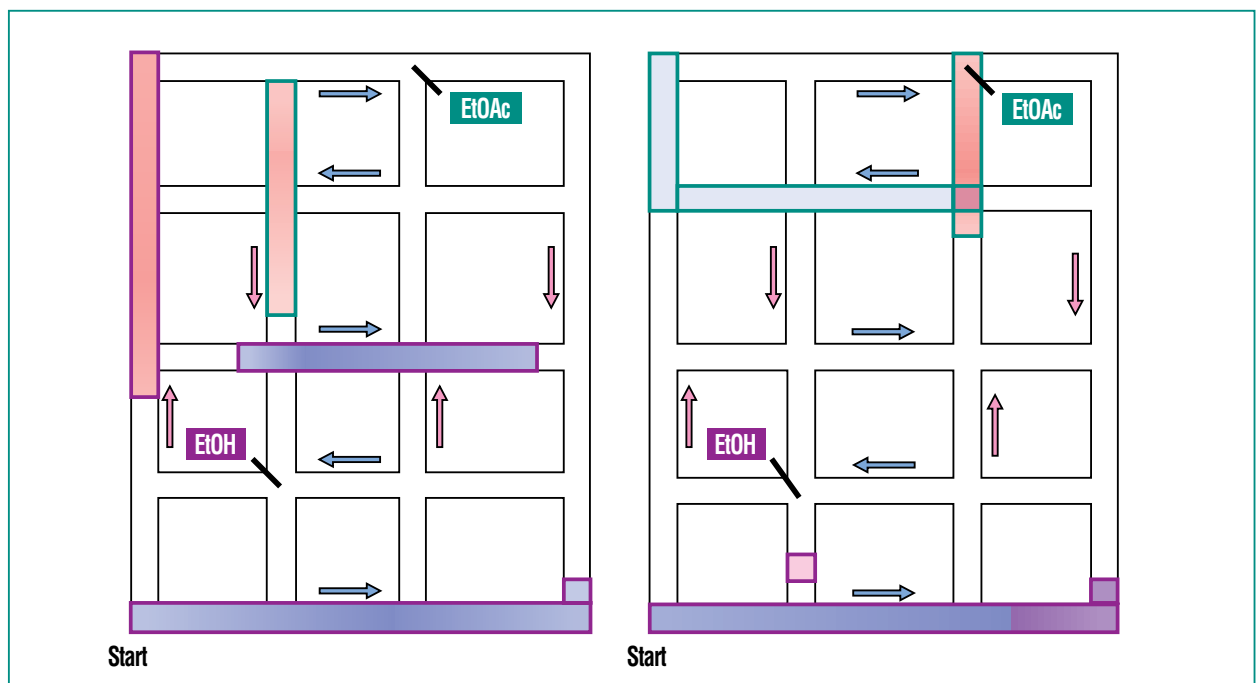


Abb. 7: Ergebnis der Signalmusteranalyse bei Durchfahren eines Rasterkurses mit (links) und ohne (rechts) 2 m langem Verbindungsrohr zwischen KAMINA und Trichter. Der Ausgangspunkt für den Rasterkurs in zwei senkrecht zueinander angeordneten Mäandern war links unten. Die Position der beiden Quellen, Petrischalen mit den Flüssigkeiten Ethanol (EtOH) bzw. Ethylacetat (EtOAc), ist markiert. Die Farbintensität ist ein Maß für die Ausprägung der Signalmuster im Vergleich zu reiner Luft (s. Text). Die farbliche Umrandung gibt an, welchem Stoff die Signalmuster zuzuordnen waren: violett = EtOH, grün = EtOAc.

großes Feld in meterbreite Quadrate unterteilt, über deren Grenzlinien die KAMINA in einem Mäanderkurs geführt wurde. Auf dem Feld waren zwei Gasquellen aufgestellt: Zwei Schalen mit Sand, der in einem Fall mit Ethanol (C_2H_5OH , EtOH) und im anderen Fall mit Ethylacetat ($C_2H_5OOCCH_3$, EtOAc) getränkt war. Die Entfernung der Schalen voneinander betrug etwa 3 m. Ihre Positionen wie auch der Weg der KAMINA über das Feld sind in Abb. 7 markiert. Der Mäanderkurs wurde links unten nach rechts laufend begonnen. Nach Abschluss des ersten Mäanders mit waagerechten Strecken wurde das Feld ein zweites Mal in einem Mäander mit senkrechten Strecken durchlaufen.

Mit beiden Probenahmearrangements konnten die von den Quellen emittierten Gase klar detektiert werden. Doch zeigte sich, dass beim Einsatz des langen Verbindungsrohres zwischen KAMINA-Kopf und Trichter eine gasartabhängige Verschleppung (verzögertes Signalmaximum nach Quellenüberfahrt) die Ortung der Gasquellen beeinträchtigt. Offenbar bewirkt die Wechselwirkung mit der Rohrwand (durch Adsorption) eine gasartabhängige Transportverzögerung des Zielgases gegenüber dem Trägergas Luft. Wurde ohne Verbindungsrohr gearbeitet, so konnten die Zielgase aus beiden Quellen jedoch nahezu momentan nach Passieren der Quelle detektiert werden. Bei beiden Probenahmevarianten wurde zusätzlich eine leichte Drift beider Quellgase in die gleiche Richtung detektiert, was auf die Luftströ-

mung in der Versuchshalle zurückgeführt wurde.

Die Auswertung der Leitfähigkeitsmuster, wie sie mit den beiden Probenahmevarianten erhalten wurden, sind in Abb. 7 farbkodiert wiedergegeben. Die Daten des ersten Mäanderdurchlaufs sind blau, die des zweiten sind rot dargestellt. Dadurch ergibt sich an Kreuzungspunkten der Messstrecken teilweise eine violette Tönung durch Überlagerung. Die Auswertung erfolgte mit einer zweidimensionalen Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA [6], [7]), die die Ähnlichkeit multivariater Daten – wie die Leitfähigkeitsmuster der KAMINA – zu quantifizieren vermag. Es zeigten sich zwei deutlich von Reinluft verschiedene Typen von Leitfähigkeitsmustern, die eindeutig dem Beitrag der beiden Quellen zur Luftzusammensetzung im Untersuchungsfeld zuzuordnen waren. In Folge der unterschiedlichen Konzentration des jeweiligen Beitrags (abhängig von der Nähe der Quelle und den Gegebenheiten der Probenahme) war die Ausprägung des Leitfähigkeitsmusters unterschiedlich stark. Die Farbintensität in Abb. 7 gibt die Stärke der Musterausprägung des jeweils festgestellten Quellgases wieder. Die Musterauswertung zeigt klar, dass sich im Umkreis der jeweiligen Quelle auch nur das zugehörige Signalmuster findet, das insofern die Quelle markiert. Wenn also bei einer realen Rastersuche ohne vorheriges Training die detektierten Signalmuster unbekannt wären, würde so auf das Vorhandensein und die Position von zwei unter-

schiedlichen Gasquellen geschlossen werden können.

Die Probenahme, bei der die KAMINA unmittelbar am Sammeltrichter sitzt, erscheint aus gasanalytischer Sicht wegen der Vermeidung von gasartabhängigen Laufzeiteffekten als die besser geeignete Methode zur Kartierung der Gasemission mit dem Zeppelin. Damit ist das Herablassen des KAMINA-Betriebsgerätes vom Zeppelin auf Bodennähe unumgänglich.

Geschwindigkeit der Ortung einer Gasquelle

Für die Strategie zur Raster-Gaserkundung eines Geländes ist neben der Probenahmeanordnung die Abhängigkeit der gassensorischen Signale von der Flugge-

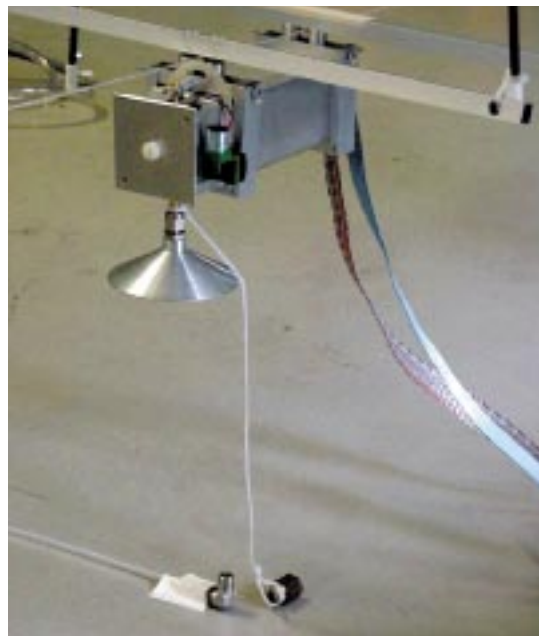


Abb. 8: Aufbau zur Bestimmung der Signalabhängigkeit von der Zeppelin-Fahrtgeschwindigkeit. Unten ist der Auslass für das Testgas Methan zu sehen. Darüber die am Zeppelin montierte KAMINA mit direkt angeschlossenem Probenahmetrichter.

schwindigkeit des Zeppelins (unter Einbeziehung der Rotorverwirbelung) und von der Entfernung zur Gasquelle wichtig. Um hierzu erste Erfahrungen zu sammeln, wurde das Luftschiff mit einer unter dem Zeppelin hängenden KAMINA samt direkt aufgesetztem Probenmetriecher ausgerüstet (s. Abb. 8) und über eine Strecke von 3 m in lateraler Richtung direkt über eine Rohröffnung gesteuert, aus der Methan mit etwa 8 l/min ausströmte. Die Rotoren wurden unter einem Achsenwinkel von 45° zur Horizontalen betrieben. Mit Hilfe einer Leitschnur wurde ein exakt linearer Kurs und eine über die gesamte Strecke gleichbleibende Entfernung des Luftschiffes zum Boden sichergestellt, so dass der Probenmetriecher beständig 30 cm über den Boden bewegt wurde. Die KAMINA war über eine Konstruktion aus Karbonröhren im Abstand von 1.2 m zu den Rotoren an der Unterseite des Zeppelins befestigt (s. Abb. 8).

Zur Untersuchung des Zusammenhangs von Fahrgeschwindigkeit und Signalhöhe wurde die Geschwindigkeit des Luftschiffes durch Erhöhung der Rotorleistung von 0 km/h bis 3.6 km/h variiert, wobei sich für $v = 0$ km/h das Luftschiff mit horizontal gestellten, laufenden Rotoren direkt über der Methanquelle befand. In Abb. 9 ist beispielhaft der Verlauf des mittleren Widerstands der Sensorsegmente dargestellt, wie er bei einer Geschwindigkeit von $v = 1.5$ km/h gemessen wurde. Das Gassensor-Mikroarray zeigt einen schnellen Abfall der Sensorwiderstände innerhalb weniger Sekunden bei Überflug der Methanquelle. Dementsprechend ändert sich auch das Signalmuster von dem für Reinluft zu Methan. Die vergleichsweise lange Erholzeit der Segmentwiderstände bis auf Reinluftwerte ist noch Gegenstand von Untersuchungen, steht aber einer wesentlich kürzeren Wiederholbarkeit (< 100 sec) der Detektion einer

Gasquelle, wie der modellierten Methanquelle, nicht entgegen.

Mit zunehmender Fluggeschwindigkeit wird der Widerstandsabfall kontinuierlich geringer und somit die mögliche Erkennung einer Gasquelle schlechter, da die Gasaufnahme von der Verweildauer der KAMINA in der Gaswolke über der Quelle abhängig ist. Zudem trägt die Verwirbelung durch die von der Geschwindigkeit abhängige Rotorbewegung dazu bei, weil dadurch die Konzentration des Quellgases im Einzugsbereich der Probenahme herabgesetzt wird. Werden die Sensorsignale gegen die Fluggeschwindigkeit aufgetragen, ergibt die Extrapolation der resultierenden Gerade, dass ab einer Geschwindigkeit von ca. 5 km/h das Signal kleiner als die Rauschamplitude der Sensorwiderstände wird. Zur Exploration eines unbekanntes Geländes erscheint demnach eine Geschwindigkeit von immerhin etwa 3 km/h realistisch.

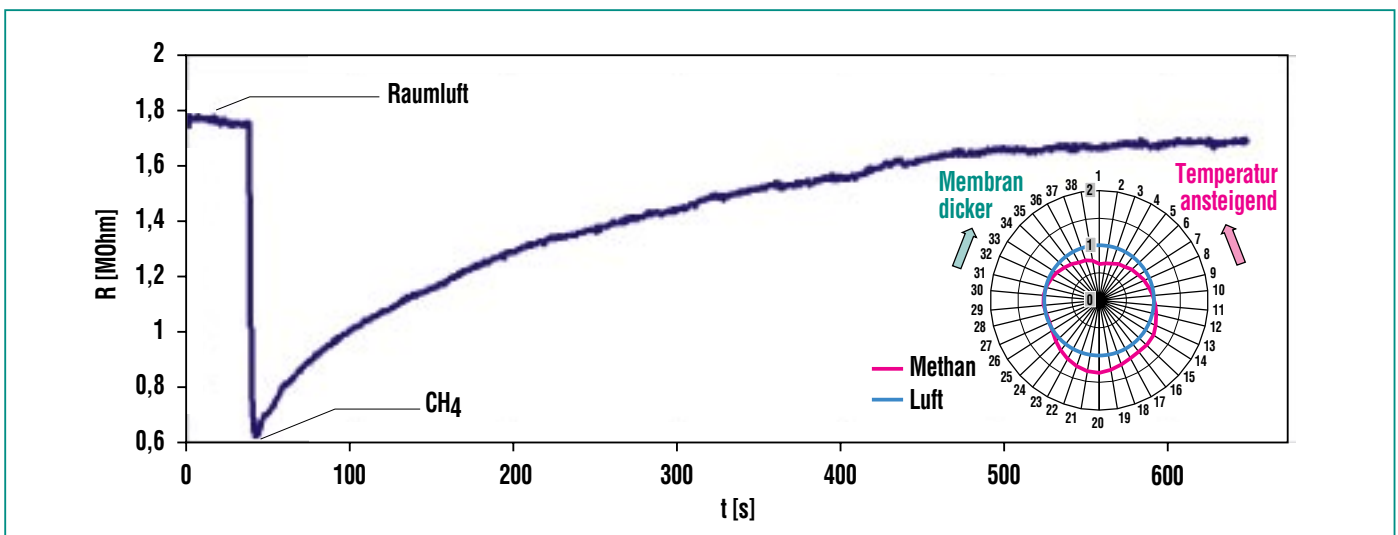


Abb. 9: Verlauf des mittleren Widerstands der Sensorsegmente bei einem direktem Überflug einer Methanquelle in 30 cm Höhe. Das Polardiagramm zeigt rot das für Methan gemessene normierte Signalmuster, wie es im Bereich des Minimums der Widerstandskurve auftritt gegenüber Reinluft (blau).

Um die Ortsauflösung abzuschätzen wurde der Lateralabstand zwischen Luftschiff und Gasquelle variiert. Bei einem Lateralabstand von 25 cm von der Quelle mit einer Fluggeschwindigkeit von 1.3 km/h und gleichbleibender Höhe von 30 cm wurde die Signalhöhe für das Methan bereits auf ca. 4 % der Signalhöhe bei direktem Überflug erniedrigt. Bei doppelter Entfernung wird kein Quellgas mehr wahrgenommen. Diese hohe Ortsauflösung ermöglicht eine präzise Lokalisierung gasemittierender Objekte. Um allerdings eine solche kleinformatige Quelle in einem weitläufigen Gelände zeitsparend zu finden, wird man zweckmäßigerweise zunächst ein „Screening“ des Geländes mit niedrigerer Ortsauflösung vornehmen, indem ein großformatiges Raster in größerer Höhe abgeflogen wird, in der sich die zu detektierenden Gase weiträumiger verteilt haben und sich die Quelle leichter finden lässt.

Zusammenfassung

Wie die ersten Untersuchungen zeigen, kann die am IFIA entwickelte elektronische Nase KAMINA als mobiles Ortungsinstrument eingesetzt werden. Ge-

genüber der biogenen Nase ist die größere Bandbreite nachweisbarer Gase der mit gasempfindlichen Metalloxiden arbeitenden KAMINA, die stabile Empfindlichkeit und der gefahrlose Einsatz in gesundheitsschädlichem Ambiente vorteilhaft. Zudem ist ihre Ortsauflösung anwendungsgerecht anpassbar. Die Ortung von Gasquellen mit nur einem Zentimeter Ausdehnung hat sich als problemlos machbar erwiesen, so dass auch noch kleinere Objekte lokalisierbar erscheinen. Die Erfassung von Konzentrationsverteilungen in Dimensionen von einigen 10 cm bis zu einigen Metern, wie z.B. in der Bodensondierung nach leicht- und mittelflüchtigen organischen Schadstoffen, kann durch manuelles Abrastern eines Geländes mit einer Einstechsonde bei Messzeiten von etwa einer Minute pro Rasterposition zügig erledigt werden.

Zur Erkundung noch größerer Flächen wird an Technik und Verfahren der Kartierung von Gas- oder Geruchsemissionen mit einer zeppelingestützten elektronischen Nase gearbeitet. LENA, das Luftschiff mit elektronischer Nase, ist ein funkferngesteuerter Zeppelin, der neben einer KAMINA auch ein GPS-System zur Positionsbestim-

mung und eine Videokamera zur Identifizierung von gasemittierenden Objekten an Bord hat. Erste Untersuchungen zeigen, dass eine Probenahme mit möglichst kurzem Gasweg zum KAMINA-Sensorchip notwendig ist, um Chromatographieeffekte in der Gasleitung zu unterbinden. Eine Ortung von Passivquellen mit einer Auflösung unter einem Meter in Kombination mit einer Gasquellenenerkennung konnte in der Halle bei einer Probenahme von 30 cm über dem Boden realisiert werden. Für eine aktive Modellquelle mit 8 l/min Methanemission war die Erkennung der Quelle auch noch bei einigen Stundenkilometern Fahrgeschwindigkeit des Zeppelins möglich, so dass ein Abrastern von großen Geländeflächen in erträglichen Zeiten möglich erscheint. Es bleibt abzuwarten, wie sich diese vielversprechenden Ergebnisse auf Außenluftbedingungen übertragen lassen.

Danksagung

Herrn Markus Kochbeck sei ausführlich gedankt, der mit großem Engagement die Experimente am Boden und als Pilot die Untersuchungen mit fliegender LENA durchgeführt hat.

Literatur

- [1] J. Goschnick, *Proceedings of the 10th International Conference SENSOR 2001, Nürnberg, Vol. 1, 123*
- [2] T. Seiyama, A. Kato, K. Fukiishi, M. Nagatini, *Anal. Chem. 34 (1962), 1502*
- [3] W. Göpel, K.-D. Schierbaum in „Sensors“; Vol. 2 „Chemical and Biochemical Sensors“: W. Göpel, T.A. Jones, M. Kleitz, J. Lundsrom, T. Seiyama (Hrsg.), Verlag VCH (1991) 429
- [4] J. Goschnick, M. Frietsch, T. Schneider, *J. Surface and Coatings Technology, 108-109 (1998) 292*
- [5] J. Goschnick, *Microelectronic Engineering, 57-58 (2001) 693-704*
- [6] A. Hierlemann, M. Schweizer-Berbasch, V. Weimar, G. Kraus, A. Pfau, W. Göpel, „Pattern Recognition and Multicomponent Analysis“, in: H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse (Ed.), *Sensors Update Vol. 2, 119-180, VCH, 1996*
- [7] M. Rapp, *dieser Band*