



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 057 350 B3 2006.07.13**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 057 350.6**
 (22) Anmeldetag: **27.11.2004**
 (43) Offenlegungstag: –
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **13.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 33/00 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

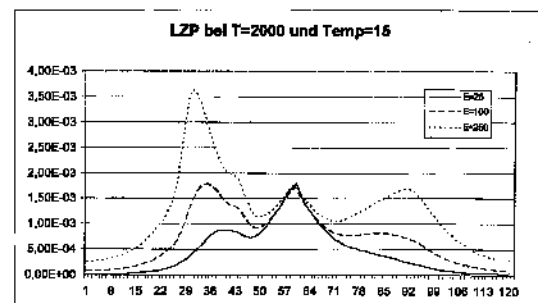
(73) Patentinhaber:
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133
 Karlsruhe, DE; Hochschule Karlsruhe-Technik
 und Wirtschaft, 76133 Karlsruhe, DE**

(72) Erfinder:
**Seifert, Rolf, 79365 Rheinhausen, DE; Keller,
 Hubert, Dr., 76139 Karlsruhe, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
EP 14 47 664 A2
EP 08 29 718 A1
WO 00/34 766 A2
**Jerger, A., (u.a.): New applications of tin oxide
 gas sensors: II. Intelligent sensor system for
 reliable monitoring of ammonia leakages. In:
 Sensors and Actuators B, 2002, Vol. 81, Nr. 2-3,
 S. 301-307;**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Klassifikation und zur Bestimmung der Einzelkonzentrationen eines Stoffgemisches**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Analyse der mit einem Analysegerät aus einer Umgebung gewonnenen Messwerte von einem mehrkomponentigen Stoffgemisch, dem n-Komponenten-Stoff-Gemisch, das der Absicht wegen kurz als Zielstoff bezeichnet wird, beschrieben. Das Verfahren dient zur Stoff-Klassifikation/-Identifikation und damit zum Nachweis, ob es sich beim untersuchten Stoffgemisch tatsächlich um den Zielstoff handelt, und gegebenenfalls zur Bestimmung der Einzelkonzentrationen c_i mit $i = 1, \dots, n$ bei variablen Umgebungsbedingungen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Analyse der mit einem Analysegerät aus einer Umgebung gewonnenen Messwerte von einem mehrkomponentigen Stoffgemisch, dem n-Komponenten-Stoff-Gemisch, das der Absicht wegen kurz als Zielstoff bezeichnet wird. Das Verfahren dient zur Stoff-Klassifikation/-Identifikation und damit zum Nachweis, ob es sich beim untersuchten Stoffgemisch tatsächlich um den Zielstoff handelt, und gegebenenfalls zur Bestimmung der Einzelkonzentrationen c_i mit $i = 1, \dots, n$ bei variablen Umgebungsbedingungen.

[0002] Der Bedarf an kontinuierlichen, wirtschaftlichen Analysegeräten für eine Vielzahl von Anwendungen auf den Gebieten Umweltanalytik, Sicherheitstechnik und bio-/chemischer Prozesstechnik hat mit fortschreitendem Einzug der Automatisierungstechnik in die Mess- und Prozesssteuerungstechnik zugenommen. Eingesetzt werden solche Analysegeräte beispielsweise als Warnmelder vor Undichtigkeiten in Gasanlagen, vor Rauchentwicklungen im Brandfall, als Leckagedetektoren zur Überwachung von Kühlanlagen, als Alarmgeber bei einer Vielzahl von toxischen Gasen z.B. zur MAK-Überwachung (MAK: Maximale Arbeitsplatz-Konzentration) oder zur Online-Analyse von chemischen und biochemischen Prozessen zur Optimierung des Produktionsprozesses durch intelligente Regelungssysteme als Beitrag zum produktionsintegrierten Umweltschutz.

[0003] Mit einem solchen Analysegerät, das aus einem oder mehreren Sensoren oder einem oder mehreren Sensorarrays besteht, wird ein unbekanntes Stoffgemisch gemessen, um festzustellen, ob es sich dabei um einen bestimmten Zielstoff handelt – das wäre die Klassifikation – und um gegebenenfalls die Einzelkonzentrationen zu bestimmen – das wäre die Konzentrationsanalyse.

[0004] Da Umgebungseinflüsse, wie z.B. die Umgebungstemperatur, die Luftfeuchte, der Luftdruck, die Messungen beeinflussen können, wird die Auswertung unter Berücksichtigung variabler Umgebungsbedingungen durchgeführt.

Stand der Technik

[0005] In der EP 0 829 718 A1 wird die Analyse von 1-komponentigen Gasgemischen beschrieben. Es handelt sich dabei nur um eine Konzentrationsbestimmung ohne vorherige Klassifikation, d.h. ohne den Nachweis, dass es sich bei der Probe tatsächlich um den zu analysierenden Zielstoff handelt. Es berücksichtigt auch keine variablen, relevanten Umgebungseinflüsse.

[0006] In der WO 00/34 766 A2 wird ebenfalls die Analyse von 1-komponentigen Gasgemischen mit einem Gasanalysegerät, das als Rohdaten Leitwertzeitprofile, LZP, liefert, beschrieben.

[0007] In der EP 1 447 664 A2 und in Sensors and Actuators B 81 (2002) 301–307, ELSEVIER, von R. Seifert u. a., werden ebenfalls die Analyse von 1-komponentigen Gasgemischen mit einem Gasanalysegerät beschrieben, das als Rohdaten Leitwertzeitprofile liefert.

Aufgabenstellung

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, zu bestimmen, ob es sich bei einer mit einem Analysegerät gemessenen unbekannt Probe um ein bestimmtes, vorab festgelegtes n-Stoff-Gemisch, dem Zielstoff, beispielsweise ein Toluol-Ethanol-Gemisch, handelt – das wäre die Stoffidentifikation/Klassifikation – und wenn ja, sind die Einzelkonzentrationen des Zielstoffes zu bestimmen – das wäre dann die Einzelkonzentrationsanalyse.

[0009] Die Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

[0010] Wird mit einem Analysegerät ein Stoffgemisch gemessen, so ergeben sich eine Reihe von Analysewerten, sogenannte Rohdaten, wie Leitwertzeitprofilkurven, mit denen eine Klassifikation und Konzentrationsanalyse durchgeführt wird.

[0011] Ziel ist es, nach einer vorausgehenden, einmaligen Kalibrierung mit diesem Analyseverfahren mit einem dafür geeigneten Analysegerät festzustellen, ob es sich bei einer aus einer Umgebung gezogenen, zunächst unbekannt Stoffprobe um den Zielstoff, das n-Komponenten-Stoffgemisch handelt oder nicht. Wenn über die Auswertung diese Frage bejaht werden kann, schließt sich die Einzelkonzentrations-Bestimmung an. Dies geschieht auf der Grundlage der vom Analysegerät gemessenen Rohdaten sowie der ebenfalls gemess-

senen relevanten Umgebungsdaten. (Die Indizes i, j, k, l, m, n , sind natürliche Zahlen, die hier in diesem Zusammenhang in keiner Beziehung zueinander stehen.)

[0012] Wird zum Beispiel zur Online-Überwachung von Bodensanierungsprozessen – hier sind häufig Toluol/Ethanol-Gemische die Zielstoffe – eine unbekannte Probe gemessen, wird zunächst festgestellt, ob es sich dabei überhaupt um ein Toluol/Ethanol-Gemisch handelt. Es wird also eine Klassifikation vorgenommen. Ohne diese Klassifizierung würde eine anschließende Einzelkonzentrationsanalyse falsche Werte liefern. Sowohl Klassifikation als auch Einzelkonzentrationsanalyse berücksichtigen relevante, variable Umgebungsbedingungen, wie z.B. Umgebungstemperatur, Feuchte, Luftdruck.

[0013] Das Ergebnis der Messung einer unbekanntes Stoffprobe mit dem Analysegerät liefert die K Rohdaten $R_k, k = 1, \dots, K$, zum Beispiel Leitwertzeitprofile. Diese und die gemessenen relevanten m Umgebungsdaten $U_j, j = 1, \dots, m$, dienen als Ausgangswerte zur Klassifikation und Einzelkonzentrationsanalyse.

[0014] Das Analyseverfahren besteht somit notwendig aus zwei Teilen: dem Kalibrierteil und dem Auswerteteil.

[0015] Im Kalibrierteil wird das mathematische Modell zur Auswertung des Zielstoffs erstellt. Dieser Teil wird ein- und erstmalig vor dem routinemäßigen Einsatz des Auswerteverfahrens erstellt und dient zur Kalibrierung.

[0016] Im Auswerteteil wird mit Hilfe der im Kalibrierteil gewonnenen Modelldaten, der vom Analysegerät gemessenen K Rohdaten R_k und den gemessenen m relevanten Umgebungsdaten U_j die Klassifikation und gegebenenfalls Einzelkonzentrationsanalyse $C_i, i = 1, \dots, n$, durchgeführt.

[0017] Aus den gemessenen Rohdaten werden im Falle eines n -Stoff-Gemisches n Merkmalsgrößen M_1, \dots, M_n extrahiert. Diese n Merkmalsgrößen hängen von Einzelkonzentrationen c_1, \dots, c_n und m relevanten Umgebungsdaten U_1, \dots, U_m und damit vom konkreten Problem ab. Dabei bezeichnet c_i die wahre Konzentration des i -ten Stoffes im n -Stoffgemisch und U_j den gemessenen Wert der j -ten Umgebungsbedingung. Es besteht der funktionale Zusammenhang:

$$M_i = M_i(c_1, \dots, c_n; U_1, \dots, U_m), \text{ für } i = 1, \dots, n. \quad (1)$$

[0018] Um die Schreibweise zu vereinfachen, werden sowohl die Merkmalsgrößen als auch der entsprechende funktionale Zusammenhang mit M_i bezeichnet.

[0019] Bei der Einzelkonzentrationsanalyse sollen aus den gemessenen Rohdaten und den daraus extrahierten Merkmalsgrößen M_i und den ebenfalls gemessenen Umgebungsdaten U_j die wahren Einzelkonzentrationen c_i ermittelt werden. Es wird also der funktionale Zusammenhang:

$$c_i = c_i(M_1, \dots, M_n; U_1, \dots, U_m), \text{ für } i = 1, \dots, n, \quad (2)$$

gesucht.

[0020] Auch hier werden der Einfachheit halber die Merkmalsgrößen als auch der entsprechende funktionale Zusammenhang mit c_i bezeichnet.

[0021] Die n Gleichungen (2) bestehen aus den Umkehrabbildungen des Gleichungssystems (1) mit U_j, \dots, U_m als Parameter. Damit diese Umkehrabbildungen existieren, müssen die Merkmalsgrößen M_1, \dots, M_n entsprechend aus den Rohdaten R_k extrahiert werden. Insbesondere müssen die Merkmalsgrößen monoton in den c_i und in den U_j sein, um Eineindeutigkeit zu erhalten. Mathematisch gesehen bedeutet dies, dass die Abbildung:

$$F: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n \text{ mit } F(c_1, \dots, c_n) = (M_1, \dots, M_n)$$

bijektiv, d.h. eineindeutig und somit umkehrbar ist, wobei \mathbb{R} symbolisch für die Menge der reellen Zahlen steht. \mathbb{R}^n ist der entsprechende n -dimensionale Raum.

[0022] Die jeweilige Extraktion der Merkmalsgrößen hängt vom konkreten Anwendungsfall ab. Bestehen die Rohdaten aus Leitwertzeitprofilen, so können z.B. Teilsummen, relative oder absolute Extrema als Merkmalsgrößen dienen.

[0023] Die Gleichungen (2) sind im Allgemeinen nicht bekannt und müssen daher approximiert werden. Dazu wird das n-Stoff-Gemisch bei vorgegebenen, bekannten Einzelkonzentrationen c_i und vorgegebenen, bekannten (relevanten) Umgebungsdaten U_j mit dem Analysegerät gemessen und aus den Rohdaten R_k die Merkmalsgrößen M_i extrahiert. Die dadurch gewonnenen Rohdaten nennt man Kalibrierdaten, das durch die Variation der Einzelkonzentrationen und der Umgebungsbedingungen aufgespannte Feld Kalibrierfeld.

[0024] Die dadurch erhaltenen Datenpunkte, die die funktionalen Gleichungen (2) erfüllen, dienen mit Hilfe von Regressionsverfahren, etwa die für die Anwendung geeignete lineare, andere nicht ausschließende Regression, zur Approximation der unbekannt Funktionen (2).

[0025] Dazu werden L , wobei L eine beliebige aber feste natürliche Zahl ist, feste Funktionen X_1, \dots, X_L definiert, auch als Basisfunktionen bezeichnet, die alle von c_1, \dots, c_n und von U_1, \dots, U_m abhängen. Diese Basisfunktionen können beliebig gewählt, bzw. an das jeweilige Anwendungsbeispiel angepasst werden. Zum Beispiel kann es sich um Polynome in c_1, \dots, c_n und U_1, \dots, U_m handeln. Die Approximationsfunktion C_i an die unbekannt Funktion c_i ist dann eine Linearkombination der fest gewählten Basisfunktionen X_i :

$$(3) \quad C_i = \sum_{l=1}^L a_l(i) * X_l, \quad i = 1, \dots, n.$$

[0026] Die Regressionsparameter $a_l(i)$ werden aus den gewonnenen Datenpunkten mit Hilfe mathematischer Verfahren, wie zum Beispiel der Kleinsten-Quadrate-Methode, ermittelt. Bei der Kleinsten-Quadrate-Methode werden die Regressionsparameter $a_l(i)$ so bestimmt, dass der aufsummierte quadratische Fehler zwischen den Datenpunkten und einer Approximationsfunktion C_i minimiert wird. Dies erfolgt für alle Approximationsfunktionen C_i für die unbekannt Funktionen c_i .

[0027] Für jede Einzelkonzentration c_i des i -ten Stoffes im n-Stoff-Gemisch ergibt sich so ein Datensatz $a_1(i), \dots, a_L(i)$, und somit explizit die Approximationsfunktionen:

$$C_i = C_i(M_1, \dots, M_n; U_1, \dots, U_m) \quad \text{für } i = 1, \dots, n. \quad (2a)$$

[0028] Die so gewonnenen, explizit bekannten Approximationsfunktionen C_i dienen der Bestimmung der unbekannt Einzelkonzentrationen c_i .

[0029] Zur Klassifikation des n-Stoffgemisches werden die Rohdaten bzw. eine geeignete Auswahl der Rohdaten verwendet, z. B. bei Leitwertzeitprofilen die einzelnen Leitwerte oder Teile davon. Diese geeignete Auswahl der Rohdaten wird mit R_1, \dots, R_K bezeichnet.

[0030] Auch die K Rohdaten hängen natürlich von den Einzelkonzentrationen c_1, \dots, c_n und den m relevanten Umgebungsdaten U_1, \dots, U_m ab. Somit gilt folgender funktionaler Zusammenhang:

$$R_k = R_k(c_1, \dots, c_n; U_1, \dots, U_m) \quad \text{für } k = 1, \dots, K. \quad (4)$$

[0031] Auch hier werden zur Vereinfachung die Rohdaten als auch der entsprechende funktionale Zusammenhang mit R_k bezeichnet.

[0032] Da die c_1, \dots, c_n nach (2) funktional von den Merkmalen M_1, \dots, M_n abhängen, lässt sich (4) auch, wie folgt, schreiben:

$$R_k = \rho_k(M_1, \dots, M_n; U_1, \dots, U_m) \quad \text{für } k = 1, \dots, K. \quad (5)$$

[0033] Diese funktionalen Zusammenhänge ρ_k sind wiederum nicht explizit bekannt. Wie bei der Einzelkonzentrationsbestimmung werden sie aus diesen oben gewonnenen Datenpunkten mittels geeigneter Regressionsverfahren, auch der der linearen Regression z.B., approximiert. Für alle Rohdaten R_k bzw. Funktionen ρ_k ergeben sich wieder Approximationsfunktionen SR_k bzw. entsprechende Datensätze an Regressionsparametern $b_1(i), \dots, b_L(i)$ für $i = 1, \dots, K$. Man erhält also:

$$S_k = SR_k(M_1, \dots, M_n; U_1, \dots, U_m) \quad \text{für } i = 1, \dots, K, \quad (5a)$$

wobei die SR_k explizit bekannte Approximationsfunktionen für die R_k sind.

Der Gedanke der Klassifikation ist folgender:

[0034] Besteht eine zu analysierende Stoffprobe aus dem Zielstoff, das n-Stoff-Gemisch, so unterscheiden sich gemessene Rohdaten R_k und die berechneten Werte S_k nur wenig. Handelt es sich bei der zu untersuchenden Probe nicht um den Zielstoff, so werden diese Werte weit auseinander liegen. Mit Hilfe einer Metrik D , einem Abstandsmaß, wie zum Beispiel der aufsummierten quadratischen Differenz zwischen gemessenen R_k und berechneten S_k wird entschieden, ob es sich bei der zu analysierenden Probe um den Zielstoff handelt oder nicht. Nimmt D einen Wert \leq als eine Schranke s an, so handelt es sich bei der zu analysierenden Probe um den Zielstoff, sonst nicht ($>$). Die Schranke s wird aufgrund von Erfahrungen mit dem konkreten Anwendungsfall festgelegt. Sie wird so gewählt, dass damit einerseits Zielstoffe als solche erkannt werden, andererseits der Wert D von Nicht-Zielstoffen größer als s ist. Der Zielstoff muss als Zielstoff und der Nicht-Zielstoff als Nicht-Zielstoff erkannt werden. Die Wahl der Testschranke s hängt auch hier vom konkreten Problem ab. Bestehen die Rohdaten beispielsweise aus Leitwertprofilen, so werden mittels der S_k die „theoretischen“ Leitwertprofile bestimmt und diese mit den tatsächlich gemessenen Leitwertprofilen verglichen.

Zum Kalibrierteil des Verfahrens:

[0035] Aus den aus den Kalibrierdaten gewonnenen Rohdaten – das ist die Messung des Zielstoffes bei vorgegebenen, bekannten Einzelkonzentrationen und vorgegebenen, bekannten (relevanten) Umgebungsdaten mit dem Analysegerät – und den daraus extrahierten Merkmalsgrößen werden für jede Einzelkonzentration c_i , $i = 1, \dots, n$, die Approximationsfunktionen C_i , bzw. die Datensätze der entsprechenden Regressionsparameter $a_1(i), \dots, a_L(i)$, und für alle Rohdaten R_k , ($k = 1, \dots, K$) die Approximationsfunktionen SR_k , bzw. die Datensätze der entsprechenden Regressionsparameter $b_1(i), \dots, b_L(i)$ ermittelt. Diese Datensätze werden dem eigentlichen Auswerteteil zur Verfügung gestellt.

Zum Auswerteteil des Verfahrens:

[0036] Zunächst werden die mit dem Analysegerät gemessenen Rohdaten, bzw. die daraus extrahierten Merkmalsgrößen einer zu untersuchenden Probe, und die gemessenen Umgebungsbedingungen in Gleichungssystem (5a), dessen Parametersatz vom Kalibrierteil des Verfahrens bestimmt und dem Auswerteteil zur Verfügung gestellt wurde, eingesetzt und so die „theoretischen“ Rohdaten S_k , $k = 1, \dots, K$, bestimmt.

[0037] Mit Hilfe einer Metrik D , das ist ein Abstandsmaß, geeignet ist hier die aufsummierte quadratische (gewichtete oder nicht-gewichtete) Differenz zwischen tatsächlich gemessenen R_k und berechneten S_k , wird entschieden, ob es sich bei der zu analysierenden Probe um den Zielstoff handelt oder nicht. Nimmt D einen Wert kleiner gleich als die vorab festgelegte Schranke s an, so handelt es sich bei der zu analysierenden Probe um den Zielstoff, sonst nicht. Handelt es sich bei der zu analysierenden Probe um den Zielstoff, so werden anschließend die extrahierten Merkmalsgrößen und die gemessenen Umgebungsgrößen in Gleichungssystem (2a), deren Parametersatz vom Kalibrierteil des Verfahrens bestimmt und dem Auswerteteil zur Verfügung gestellt wurden, eingesetzt und so die Einzelkonzentrationen C_i bestimmt.

[0038] Die Bestimmung der Einzelkonzentrationen erfolgt durch eine „globale“ Approximation des unbekannt funktionalen Zusammenhangs der Einzelkonzentrationen von den Merkmalsgrößen und den Umgebungsbedingungen über das gesamte Kalibrierfeld. Dies hat den Vorteil, dass rechenintensive und speicherplatzintensive Operationen vorab im Kalibrierteil ausgeführt werden können und der eigentliche Auswerteteil sehr ökonomisch sowohl bezüglich der Rechenzeit als auch bezüglich des Speicherplatzbedarfs arbeitet. Dies ermöglicht eine schnelle Auswertung vor Ort und die Implementierung in kostengünstigen Sensorsystemen.

[0039] Zusammenfassend ist dieses globale Verfahren ein mathematisch orientiertes Auswerte-/Analyseverfahren und eignet sich daher zu Analyse unterschiedlicher n-komponentiger Stoffgemische.

Ausführungsbeispiel

[0040] Im folgenden wird das Verfahren an Hand eines beispielhaften Anwendungsfalls beschrieben. Es zeigt

[0041] Fig. 1 das LZP bei $T = 2000$ ppb und $Temp = 15^\circ C$,

[0042] Fig. 2 das LZP bei $E = 100$ ppm und $Temp = 25^\circ C$,

[0043] Fig. 3 das LZP bei $E = 25$ ppm und $T = 700$ ppb,

[0044] **Fig. 4** das Kalibrierfeld,

[0045] **Fig. 5** den Vergleich von gemessenen Rohdaten und approximierten Rohdaten bei Analyse des Zielstoffs,

[0046] **Fig. 6** den Vergleich von gemessenen Rohdaten und approximierten Rohdaten bei Analyse eines Nicht-Zielstoffs.

[0047] Es wird ein 2-Komponenten-Stoffgemisch Toluol/Ethanol bei variabler Umgebungstemperatur als relevante Umgebungsbedingung analysiert, wie es typischerweise bei der Überwachung von Bodensanierungsprozessen vorkommt. In diesem Anwendungsbeispiel ist $n = 2$ und $m = 1$. Als Analysegerät wird ein Metalloxid-Sensor bei dynamischem Betrieb, periodische Variation der Arbeitstemperatur im Sensorkopf, eingesetzt. Als Rohdaten werden Leitwertzeitprofile, LZP, gewonnen, die über der Zeit aufgenommen werden. ($K = 120$).

[0048] **Fig. 1** bis **Fig. 3** zeigen die Leitwertzeitprofilkurven. In **Fig. 1** sind bei sonst konstanten Größen die Leitwertzeitprofilkurven in Abhängigkeit der Konzentration von Ethanol (E) bei konstanter Konzentration von Toluol ($T = 2000$ ppb) und konstanter Temperatur (Temp = 15°C) dargestellt. Die Konzentration von Ethanol variiert entsprechend dem Eintrag für die E-Werte in der **Fig. 1**. **Fig. 2** zeigt die Leitwertzeitprofilkurven in Abhängigkeit der Konzentration von Toluol (T) bei konstanter Konzentration von Ethanol ($E = 100$ ppm) und konstanter Temperatur (Temp = 25°C).

[0049] **Fig. 3** zeigt schließlich die Leitwertzeitprofilkurven in Abhängigkeit der Temperatur (Temp) bei konstanter Konzentration von Ethanol ($E = 25$ ppm) und Toluol ($T = 700$ ppb).

[0050] Als Kalibrierfeld – Kalibrierpunkte (Konzentration Ethanol/Konzentration Toluol/Temperatur) zur Erstellung des mathematischen Modells im Kalibrierteil des Verfahrens – wurden Gemische mit dosierten Ethanol-Konzentrationen von 25 ppm, 100 ppm und 250 ppm sowie dosierte Toluol-Konzentrationen von 0 ppb, 700 ppb, 2000 ppb und 5000 ppb gewählt. Das ganze wurde bei zwei verschiedenen Umgebungstemperaturen: Temp 1 = 15°C und Temp 2 = 25°C durchgeführt. Ingesamt ergibt sich ein 3-dimensionales Kalibrierfeld mit $3 \times 4 \times 2 = 24$ Kalibrierpunkten oder zwei 2-dimensionale Kalibrierfelder mit 3×4 Kalibrierpunkten, eines für beide Werte der Umgebungstemperatur. **Fig. 4** zeigt das 2-dimensionale Kalibrierfeld jeweils für Temp 1 und Temp 2.

[0051] Als Merkmalsgrößen wurde die Summe der Leitwerte von 20 bis 40 Sekunden bzw. von 41 bis 80 sec gewählt, und zwar aus dem Bereich der Leitwerte von 1 bis 120, siehe **Abb. 3**,

$$M_1 = \sum_{k=20}^{40} y_k \quad \text{und} \quad M_2 = \sum_{k=41}^{80} y_k.$$

[0052] Als Metrik/Abstandsmaß D wurde die Summe der gewichteten quadratischen Differenzen zwischen den gemessenen Rohdaten R_k (hier die Leitwerte y_k) und den nach (5a) berechneten Approximationen S_k (hier theoretische Leitwerte z_k) gewählt.

$$(6) \quad D = \sum_{k=20}^{40} (y_i - z_i)^2 / M_1 + \sum_{k=41}^{80} (y_i - z_i)^2 / M_2$$

[0053] Als Testschranke s wurde aufgrund praktischer Erfahrungen der Wert $s = 0,1 \cdot 10^{-4}$ gewählt. Zum Test des Analyseverfahrens wurde zwei Proben untersucht. Bei der ersten handelte es sich um ein Toluol/Ethanol-Gemisch mit $E = 200$ ppm (dosiert) und $T = 1000$ ppb (dosiert) bei Temp = 18°C , bei der zweiten um einen Fremdstoff (kein Toluol/Ethanol-Gemisch).

[0054] Die Auswertung der ersten Stoffprobe ergab einen D-Wert von $0,2 \cdot 10^{-5}$. Dieser liegt deutlich unter der vorgegebenen Testschranke s von $0,1 \cdot 10^{-4}$. Dies bedeutet, dass der Stoff als Toluol/Ethanol-Gemisch erkannt wurde. Als Ergebnis der Einzelkonzentration wurden folgende Werte erhalten: $E = 205$ (bei 200 dosiert) und $T = 12$ (bei 10 dosiert).

[0055] Die Auswertung der zweiten Stoffprobe ergab einen D-Wert von $0,1 \cdot 10^{-2}$. Dieser liegt deutlich über der vorgegebenen Testschranke s von $0,2 \cdot 10^{-4}$. Dies bedeutet, dass der Stoff als Nicht-Toluol/Ethanol-Gemisch erkannt wurde und somit hier kein Zielstoff war. Eine Einzelkonzentrationsanalyse für Ethanol und Toluol wurde deswegen nicht durchgeführt.

[0056] **Fig. 5** und **Fig. 6** zeigen graphisch die gemessene und die theoretische/berechnete Leitwertzeitprofilkurve für den Zielstoff, erste Stoffprobe (**Fig. 5**), und einen Fremdstoff, zweite Stoffprobe (**Fig. 6**).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Klassifikation der mit einem Analysegerät aus einer Umgebung gewonnenen Rohdaten von einem mehrkomponentigen Stoffgemisch mit n Komponenten und zur Bestimmung der Einzelkonzentrationen c_i , $i = 1, \dots, n$, der Komponenten bei m relevanten, variablen Umgebungsbedingungen, wobei das Verfahren aus einem Kalibrierteil und einem Auswerteteil besteht, wobei im Kalibrierteil ein mathematisches Modell einmalig vor dem Einsatz des Auswerteteils des Verfahrens zur Bereitstellung von Modelldaten für die Auswertung erstellt wird, wobei mit dem Analysegerät k Rohdaten für ein bestimmtes Stoffgemisch mit vorgegebenen Einzelkonzentrationen der n Komponenten bei festgelegten Werten der m relevanten Umgebungsdaten gewonnen werden und aus den k Rohdaten n Merkmale M_i , $i = 1, \dots, n$, extrahiert werden, wobei die aus den Rohdaten R_k extrahierten Merkmale M_i so gewählt werden müssen, dass die Abbildung:

$$F: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n \text{ mit } F(c_1, \dots, c_n) = (M_1, \dots, M_n)$$

bijektiv ist, wobei \mathbb{R} die Menge der reellen Zahlen ist, und mit Hilfe von Regressionsverfahren Approximationsfunktionen C_i , $i = 1, \dots, n$, für die wahren Einzelkonzentrationen c_i bestimmt werden, wobei die Approximationsfunktionen C_i von aus den K Rohdaten extrahierten n Merkmalen M_i , $i = 1, \dots, n$, und den m Umgebungsdaten U_j , $j = 1, \dots, m$, abhängen, und mit Hilfe von Regressionsverfahren Approximationsfunktionen SR_k , $k = 1, \dots, K$, für die K Rohdaten R_k , $k = 1, \dots, K$, bestimmt werden, wobei auch diese Approximationsfunktionen SR_k von den aus den Rohdaten R_k , $k = 1, \dots, K$, extrahierten n Merkmalen M_i , $i = 1, \dots, n$, und m Umgebungsdaten U_j abhängen, und die Approximationsfunktionen C_i und SR_k dem Auswerteteil des Verfahrens zur Verfügung gestellt werden, und im Auswerteteil mit dem Analysegerät k Rohdaten für eine unbekannte Probe gewonnen werden, wobei bei der Probenziehung m Umgebungsdaten U_j gemessen werden, und aus den gemessenen Rohdaten R_k der unbekannt Probe n Merkmale M_i extrahiert werden, und die Merkmale M_i und die bei der Probenziehung gemessenen m Umgebungsdaten U_j in die Approximationsfunktionen SR_k eingesetzt werden und mit Hilfe einer Metrik die Differenz D zwischen den gemessenen Rohdaten R_k der Probe und den aus den Approximationsfunktionen SR_k gewonnenen approximierten Rohdaten S_k berechnet wird, und die Differenz D mit einer vorgegebenen Schranke verglichen wird, wobei es sich bei der gezogenen Probe nicht um das bestimmte Stoffgemisch handelt, wenn die Differenz D größer als die vorgegebene Schranke s ist, und wobei es sich um das bestimmte Stoffgemisch handelt, wenn die Differenz D kleiner oder gleich der vorgegebenen Schranke s ist, wobei sich bei diesem Fall eine Einzelkonzentrationsanalyse anschließt, wozu die aus den gemessenen Rohdaten R_k der unbekannt Probe extrahierten Merkmale M_i und die gemessenen Umgebungsdaten U_j in die Approximationsfunktionen C_i eingesetzt und daraus Näherungsergebnisse für die wahren Einzelkonzentrationen c_i erhalten werden.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

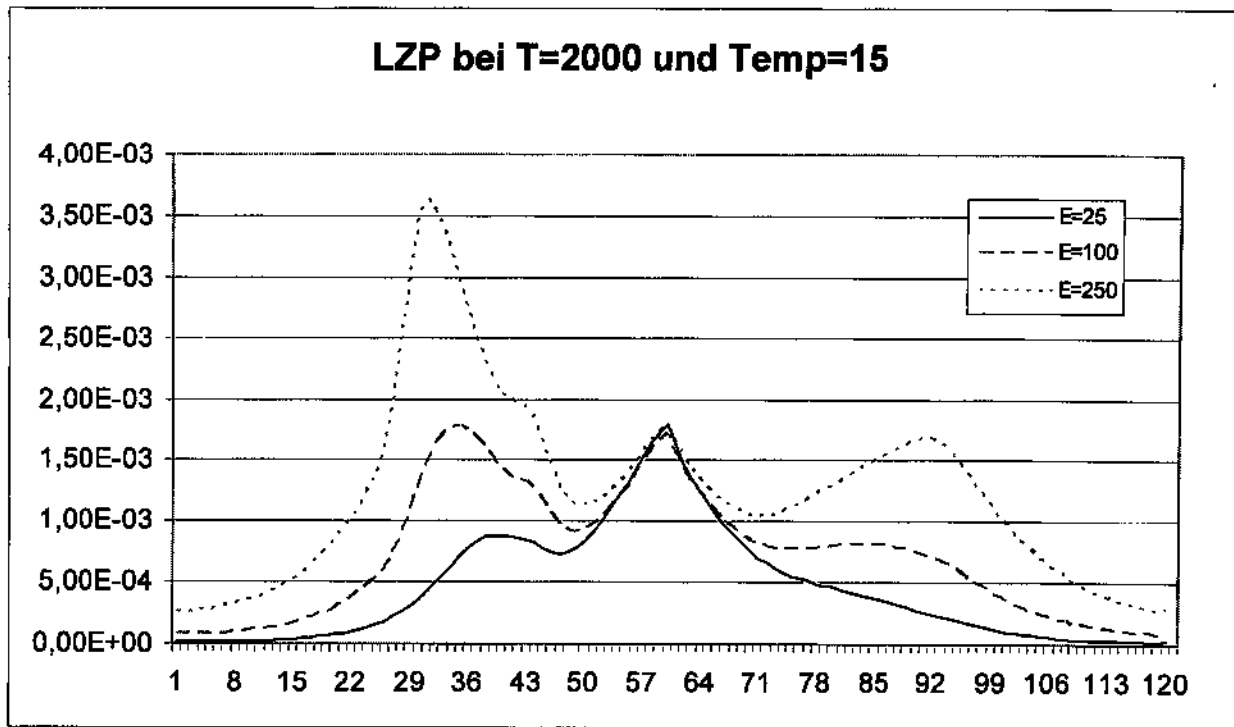


Fig. 1

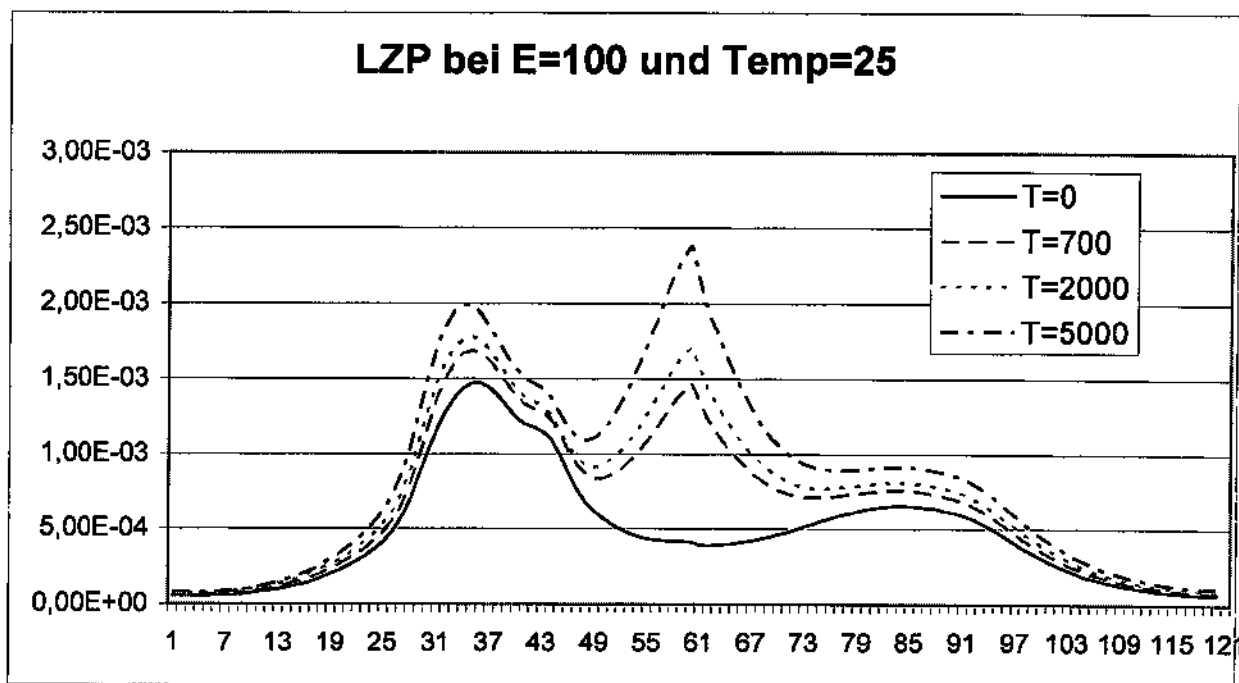


Fig. 2

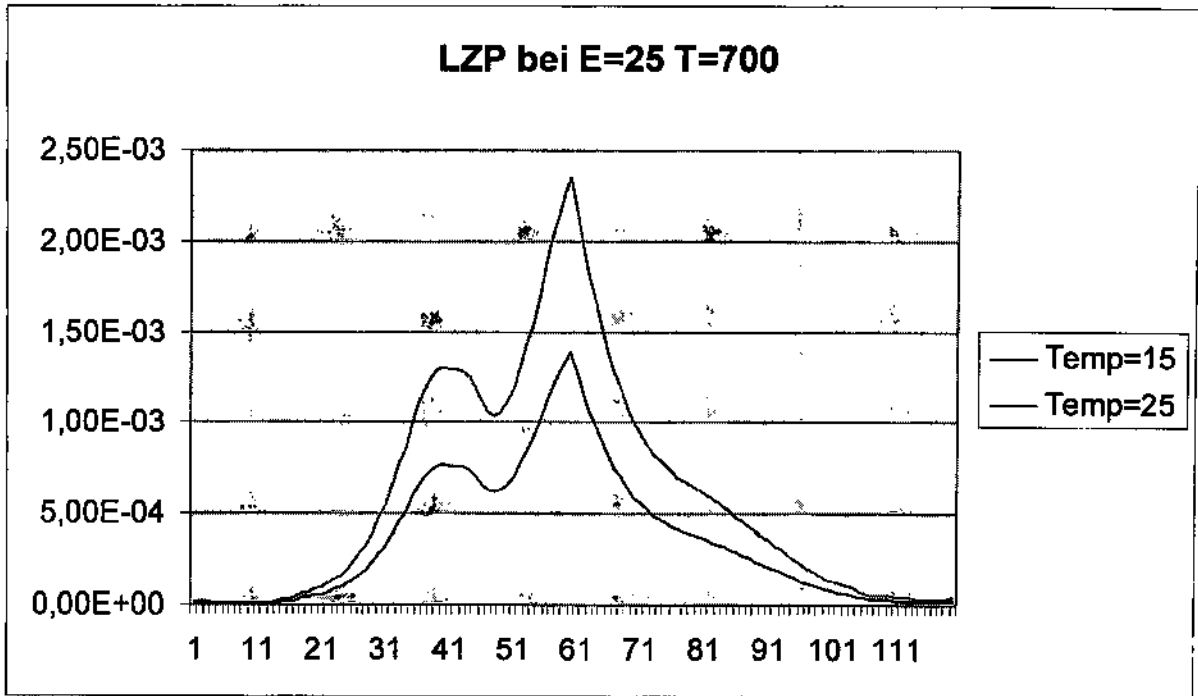


Fig. 3

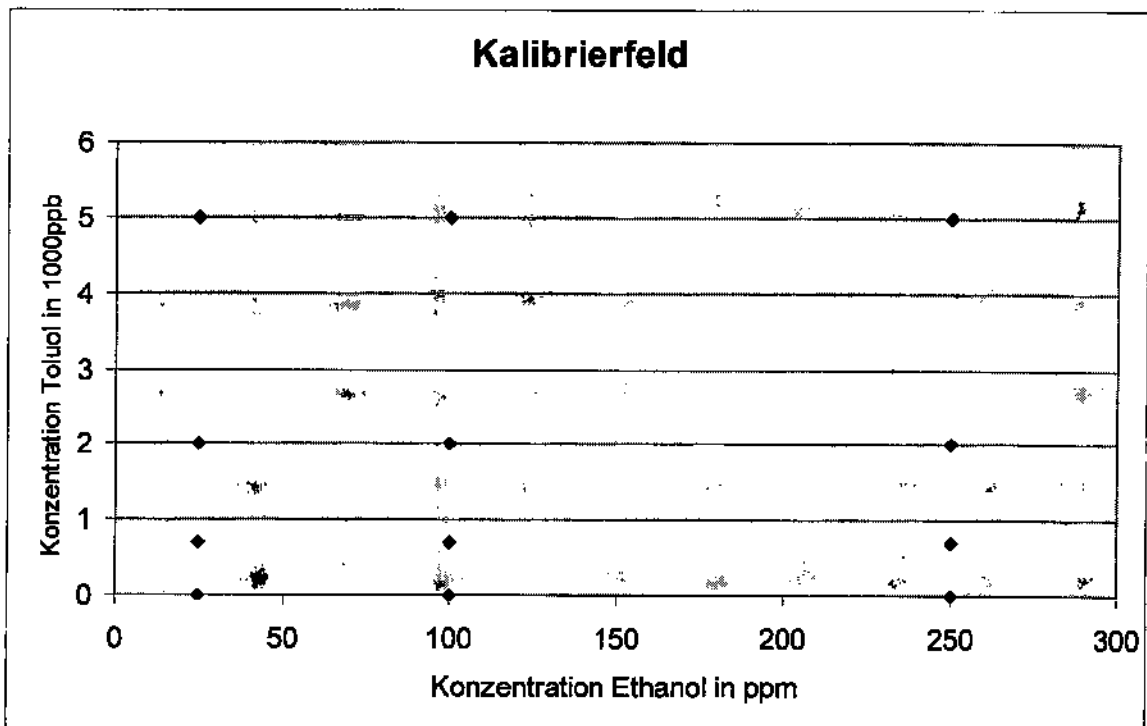


Fig. 4

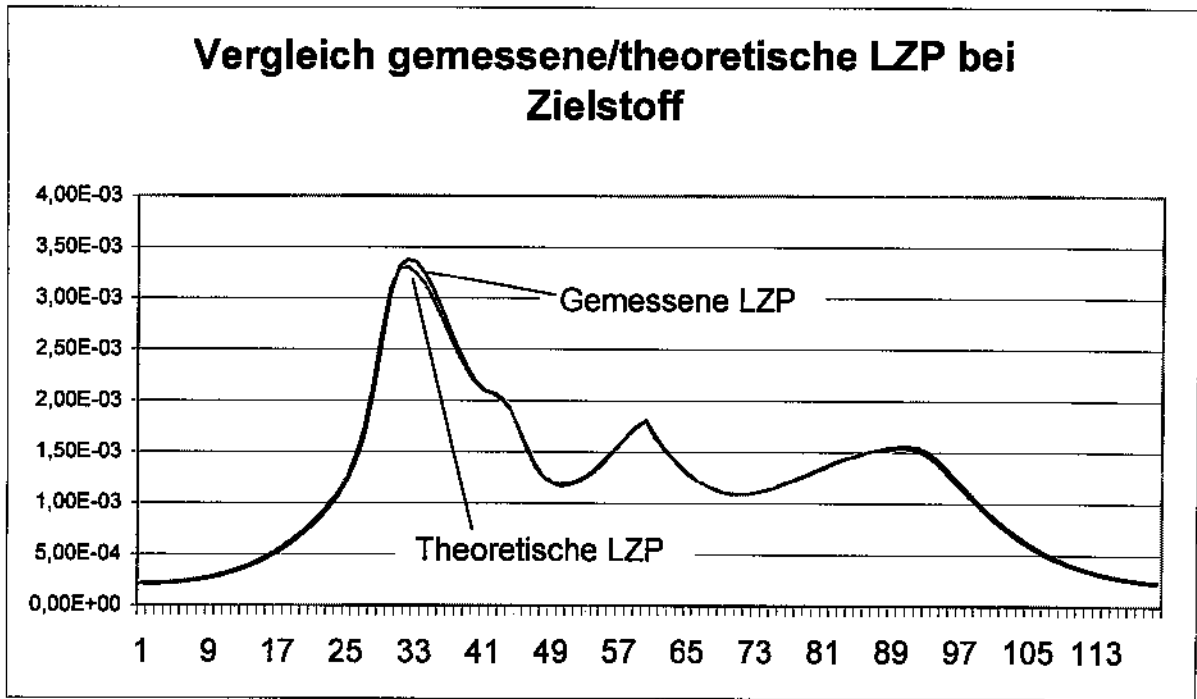


Fig. 5

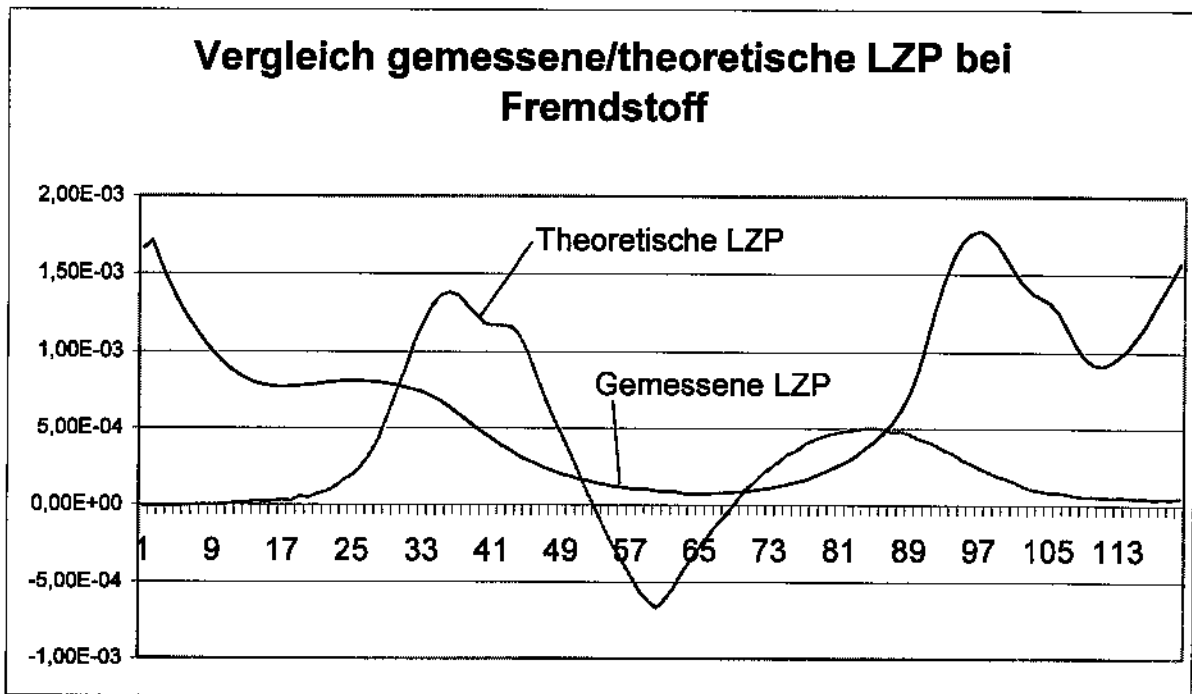


Fig. 6