

Benedikt Schlatt

**Entwicklung und Charakterisierung  
eines Sensorarrays  
zur reproduzierbaren Messung  
von flüchtigen Kohlenwasserstoffen**

– 2002 –







Analytische Chemie

**Entwicklung und Charakterisierung  
eines Sensorarrays  
zur reproduzierbaren Messung  
von flüchtigen Kohlenwasserstoffen**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
Benedikt Schlatt  
aus Bocholt

– Münster 2002 –

Dekan: Prof. Dr. V. Leute

Erster Gutachter: Prof. Dr. K. Cammann

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. H.-D. Wiemhöfer

Tag der mündlichen Prüfungen: .....

Tag der Promotion: .....

Die vorliegende Arbeit wurde am Anorganisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster in der Zeit von Januar 1997 bis Mai 2002 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl Cammann angefertigt.





Meinen Eltern



## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Ziel der Arbeit</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Theoretischer Teil</b> .....	<b>5</b>
<b>3.1</b>	<b>Gassensoren</b> .....	<b>5</b>
3.1.1	Allgemeines .....	5
3.1.2	Schlüsselbegriffe.....	6
3.1.3	Polymergassensoren .....	9
3.1.4	Polymergassensoren mit Leitfähigkeitsänderungen als Messgröße.....	10
3.1.5	Polymerelektrolyte .....	10
3.1.6	Interdigitalstrukturen als Transducer für Sensoren .....	12
<b>3.2</b>	<b>Verteilungsgleichgewicht in Sensormembranen</b> .....	<b>14</b>
3.2.1	Siedepunkt-Modell.....	15
3.2.2	Löslichkeitsparameter-Modell.....	16
3.2.3	LSE-Modell.....	16
<b>3.3</b>	<b>Kenngrößen von Signalen bei stationären und transienten Konzentrationsverläufen</b> ....	<b>19</b>
3.3.1	Der stationäre Signalverlauf .....	19
3.3.2	Der transiente Signalverlauf .....	20
3.3.3	Signalmodelle für die Auswertung von Sensorsignalen .....	21
<b>3.4</b>	<b>Sensorarrays</b> .....	<b>22</b>
3.4.1	Grund für den Einsatz von Sensorarrays.....	22
3.4.2	Das Sensorsystem „Elektronische Nase“.....	23
<b>3.5</b>	<b>Ionische Leitfähigkeit</b> .....	<b>25</b>
<b>3.6</b>	<b>Polymere und Additive</b> .....	<b>27</b>
<b>3.7</b>	<b>Oberflächenmodifizierung durch Silanisierung</b> .....	<b>28</b>
<b>3.8</b>	<b>Kontaktwinkelbestimmung</b> .....	<b>29</b>
<b>3.9</b>	<b>Chemometrie</b> .....	<b>31</b>
3.9.1	Allgemeines .....	31
3.9.2	Qualitative Verfahren .....	31
3.9.3	Quantitative Verfahren .....	34

<b>4</b>	<b>Apparativer Teil .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1</b>	<b>Gasmischanlage.....</b>	<b>35</b>
4.1.1	Anforderungen.....	35
4.1.2	Fluidischer Aufbau .....	35
4.1.3	Gesamtaufbau .....	38
<b>4.2</b>	<b>Prüfgasgenerierung .....</b>	<b>40</b>
4.2.1	Prüfgasgenerierung durch die Sättigungsmethode nach VDI 3490.....	40
4.2.2	Praktische Umsetzung der VDI-Richtlinie 3490 .....	41
4.2.3	Grenzen der Prüfgasgenerierung nach VDI-Richtlinie 3490.....	42
<b>4.3</b>	<b>Fehlerbetrachtung für die Prüfgasgenerierung nach VDI 3490.....</b>	<b>42</b>
4.3.1	Theoretische Betrachtung .....	42
4.3.2	Berechnung und Bestimmung der Regelfehler .....	43
<b>4.4</b>	<b>Transducer.....</b>	<b>45</b>
<b>4.5</b>	<b>Messzellen für das Sensorarray .....</b>	<b>47</b>
4.5.1	Messzellen für einzelne Sensoren.....	48
4.5.2	Multisensoreinheit (MSE).....	49
<b>4.6</b>	<b>Entwicklung einer austauschbaren Sensorkarte .....</b>	<b>50</b>
4.6.1	Vorüberlegungen .....	50
4.6.2	Die Kunststoffkarte mit eingesetzter Messzelle.....	51
4.6.3	Die Sensorkarte aus Messing .....	54
4.6.4	Das Einschubmodul.....	55
<b>4.7</b>	<b>Messtechnik.....</b>	<b>57</b>
4.7.1	Messtechnik der Multisensoreinheit .....	58
4.7.2	Messtechnik und -prinzip des AIRCHECK-Messgerätes .....	60
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>63</b>
<b>5.1</b>	<b>Herstellung von Sensoren und Arrays.....</b>	<b>63</b>
5.1.1	Sensitive Membranen.....	63
5.1.2	Membrancocktails.....	65
5.1.3	Beschichtung der Interdigitalstrukturen mit Sensormembranen .....	66
5.1.3.1	<i>Methoden gegen das Verlaufen von Membrancocktails.....</i>	<i>67</i>
5.1.3.2	<i>Flächenbegrenzung durch Laminierverfahren.....</i>	<i>67</i>
5.1.3.3	<i>Strukturierte Modifizierung der Oberflächen durch Silanisierung.....</i>	<i>68</i>

---

5.1.3.4	<i>Charakterisierung der Substratoberfläche durch Kontaktwinkelmessungen</i> .....	70
5.1.3.5	<i>Auftragung der Sensormembranen</i> .....	72
5.1.4	Konditionierung.....	75
5.1.4.1	<i>Kriterien und Notwendigkeit</i> .....	75
5.1.4.2	<i>Vergleich unterschiedlicher Konditionierungsmethoden</i> .....	77
<b>5.2</b>	<b>Einfluss des organischen Leitsalzes auf die Selektivität</b> .....	<b>82</b>
<b>5.3</b>	<b>Einfluss der Schichtdicke auf das Sensorsignal</b> .....	<b>91</b>
<b>5.4</b>	<b>Verbesserungen und Charakterisierung verschiedener Sensorparameter</b> .....	<b>100</b>
5.4.1	Arbeiten zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit in Bezug auf die Herstellung der Arrays .	100
5.4.1.1	<i>Homogenität von Membranen</i> .....	101
5.4.1.2	<i>Das relative Sensorsignal bzw. die relative Sensorsignaländerung</i> .....	105
5.4.1.3	<i>Sensoren ohne Eingrenzung der Membranfläche</i> .....	107
5.4.1.4	<i>Sensoren mit Eingrenzung der Membranfläche durch Laminierfolie</i> .....	112
5.4.1.5	<i>Sensoren mit Eingrenzung der Membranfläche durch Silanisierung</i> .....	117
5.4.1.6	<i>Vergleich der Reproduzierbarkeiten in Abhängigkeit vom Herstellungsprozess</i> .....	120
5.4.2	Stabilität.....	124
5.4.2.1	<i>Einfluss des Weichmachers</i> .....	124
5.4.2.2	<i>Stabilitätsprobleme nach dem Ummanteln des Sensorarrays mit einem Fließkanal</i> .....	125
5.4.2.3	<i>GC-Untersuchungen zur Klärung der Driftzunahme bei der Nutzung von doppelseitigem Klebefilm</i> .....	128
5.4.2.4	<i>Stabilitätsuntersuchungen an den Membranen des Standardarrays</i> .....	128
5.4.2.5	<i>Ausdampfuntersuchungen der Membranen mittels GC</i> .....	133
5.4.3	Sensitivität und Selektivität.....	134
5.4.3.1	<i>Einfluss der Temperatur auf das Sensorsignal</i> .....	134
5.4.3.2	<i>Einfluss des Drucks auf die Sensitivität und Selektivität</i> .....	146
5.4.3.3	<i>Änderung des Ansprechverhaltens in Gegenwart von Feuchtigkeit</i> .....	150
5.4.3.4	<i>Bestimmung von Sensitivitäten und Nachweisgrenzen</i> .....	159
5.4.4	Kinetik von Stationärsignalen.....	162
5.4.4.1	<i>Versuchsbeschreibung zur Messung der Sensorkinetik</i> .....	163
5.4.4.2	<i>Auswertung der Messungen</i> .....	164
5.4.4.3	<i>Untersuchungen am Schwerflüchtler Triethylphosphat</i> .....	172
<b>5.5</b>	<b>Verwendung der Arrays im AIRCHECK-Messgerät</b> .....	<b>176</b>
5.5.1	Analytenaufgabe.....	176
5.5.2	Adsorption und Probenanreicherung.....	178
5.5.3	Desorptionsvolumen und Analytdurchgangskonzentration.....	178
5.5.4	Vergleich von transienten Signalen am AIRCHECK-Messgerät mit Stationärsignalen.....	180

5.5.4.1	<i>Messungen am AIRCHECK-Messgerät</i> .....	180
5.5.4.2	<i>Auswertung der Signalverläufe</i> .....	181
5.5.4.3	<i>Verringerung der Peakmaxima auf Grund von Verdünnungseffekten</i> .....	184
5.5.4.4	<i>Auswirkungen auf das Ansprechmuster</i> .....	185
5.5.4.5	<i>Signalverlauf bei Messung des Schwerflüchters Triethylphosphat</i> .....	187
5.5.5	Zeitliche Signalverschiebungen auf dem Sensorarray .....	189
5.5.6	Abhängigkeit des Ansprechmusters von der Konzentration.....	191
5.5.7	Funktionsstabilität der Sensorkarte aus Messing.....	193
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>199</b>
<b>7</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>207</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>213</b>
<b>8.1</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>213</b>
<b>8.2</b>	<b>Verwendete Chemikalien</b> .....	<b>218</b>
<b>8.3</b>	<b>Verwendete Geräte</b> .....	<b>219</b>
8.3.1	Hardware.....	219
8.3.2	Software .....	220
<b>8.4</b>	<b>Inhaltsstoffe der Sensormembranen</b> .....	<b>221</b>
8.4.1	Polymere .....	221
8.4.2	Weichmacher.....	221
8.4.3	Salze .....	222
<b>8.5</b>	<b>Schichtenschlüssel</b> .....	<b>223</b>
8.5.1	Einfacher Schichtenschlüssel.....	223
8.5.2	Erweiterter Schichtenschlüssel .....	224
<b>8.6</b>	<b>Standardarray mit Standardpositionen im Array</b> .....	<b>225</b>
8.6.1	Optische Betrachtung von Sensormembranen .....	225
8.6.2	LSER-Parameter .....	226
<b>8.7</b>	<b>Dampfdruckbestimmungen</b> .....	<b>226</b>

## 1 Einleitung

Die Nachfrage nach Gassensoren für unterschiedlichste Applikationen ist in den vergangenen Jahren kontinuierlich angestiegen [1]. Der Grund für diesen steigenden Bedarf liegt in der breitgefächerten Messanwendung solcher Sensoren. Als mögliche Einsatzgebiete sind z.B. Prozess- und Qualitätskontrolle, Umweltanalytik, Sicherheitstechnik oder die Medizintechnik zu nennen [2].

Eine weitere Ursache für eine steigende Nachfrage nach Gassensoren begründet sich in strenger werdenden Grenzwerten für Stoffe, die in die Umgebungsluft emittiert werden. So wird etwa Mitte des Jahres 2002 eine Neuregelung der TA-Luft in Kraft treten, die jene aus dem Jahre 1986 ersetzen wird und höhere Anforderungen in Bezug auf die Überwachung der Luft und deren Reinhaltung vorsieht [3-6]. Die TA-Luft bezieht sich auf das Bundes-Immissionsschutzgesetz, in dem Luftverunreinigungen als Veränderung der natürlichen Zusammensetzung der Luft bezeichnet werden. Aufgelistet werden darin Stoffe wie Rauch, Russ, Gase und auch Gerüche, die einer Überwachung bedürfen [7].

Die Messung und Klassifizierung von Gerüchen erweist sich als sehr aufwendig. Stand der Technik der Geruchsmessung ist die Olfaktometrie [8-10]. Die Messung der Geruchsbelastung geschieht dabei dadurch, dass Probanden mit ihrer Nase die Gerüche wahrnehmen und protokollarisch festhalten. Als nachteilig erweisen sich hier hohe Personalkosten und die subjektive Wahrnehmung der einzelnen Testpersonen. Zudem ist es keine online-Methode. Auch die Reproduzierbarkeit muss in Frage gestellt werden, da durch die subjektive Wahrnehmung und die „Tagesform“ der Probanden unterschiedliche Ergebnisse zu erwarten sind. Dieser Sachverhalt begründet das große Interesse an praktikablen Geräten zur Geruchsmessung, die das olfaktometrische Verfahren ersetzen könnten.

Die Komplexität der Geruchsmessung erschwert aber die Umsetzung in ein objektives technisches Verfahren. Das menschliche Riechorgan lässt sich nicht ohne Weiteres durch maschinelle Verfahren ersetzen. Vorhandene Geräte zur Geruchsstoffanalyse, die zum Großteil Sensoren zur Erfassung der gasförmigen Proben nutzen, befinden sich daher in einer kontinuierlichen Weiterentwicklung. Der Grund dafür liegt in den hohen Anforderungen, die an Geräte zur Geruchsmessung gestellt werden. Dazu zählen beispielweise niedrige Nachweisgrenzen, Onlinefähigkeit, keine Querempfindlichkeiten, Sensorstabilität und Feuchtigkeitsunabhängigkeit [11, 12]. Zudem müssen diese Geräte kalibriert werden, um eine Identifikation und Quantifizierung von zu messenden Gerüchen zu ermöglichen. Die Kalibrierung, auch Lern- oder Trainingsphase genannt, ist für ein solches Gerät je nach Anwendungsfall mit einem hohen Aufwand verknüpft. Im Prinzip müssten dazu alle relevanten Permutationen typischer Analytkombinationen untersucht werden. Bei komplexeren Gemischen ist dies auf Grund der dazu nötigen Anzahl von Testproben nicht mehr realisierbar. Man schränkt daher die Trainingsphase auf die wichtigsten Analytkombinationen oder ausgewählte Testproben ein. Das führt aber auf der anderen Seite dazu, dass nach Messung einer unbekannt Probe eine Identifikation oder Quantifizierung nur noch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bzw. höherer Unsicherheit möglich ist. Kommt dann noch hinzu, dass die Messwerte einen Signaldrift aufweisen, was bei den in der Entwicklung oder Erprobung befindlichen Geräten häufig der Fall ist, so erschwert dies eine Erstellung von Geruchsdatenbanken bzw. macht dies unmöglich [13, 92].

Trotz bestehender Probleme belegt eine Vielzahl von Publikationen die generelle Funktionstüchtigkeit von Messgeräten, die mittels Sensoren eine Bewertung von Gerüchen oder ganz allgemein von gasförmigen

gen Proben vornehmen. Als Beispiele können genannt werden: Abwasserausdünstungen, Frischeprüfung von Lebensmitteln, Prozesskontrolle bei der Züchtung von Hefepilzen, Erkennung von Wein- und Biersorten oder Atemluftdiagnostik bei Diabetes [14-18].

Die Geräte, die derzeit eingesetzt werden, benutzen das gleiche Funktionsprinzip. Anders als bei der Gaschromatographie wird dabei die Probe nicht in ihre Bestandteile zerlegt, sondern als Gesamtheit untersucht. Aus dem Ansprechverhalten mehrerer Sensoren mit (partiell) unterschiedlichen Selektivitäten wird ein Ansprechmuster erhalten, das für eine Probe charakteristisch ist. Wenn das Gerät durch die Trainingsphase gelernt hat, gemessene Ansprechmuster bestimmten Stoffen oder Stoffmischungen (Gerüche) zuzuordnen, kann nach Messung einer unbekannt Probe mit einer entsprechenden Wahrscheinlichkeit festgestellt werden, ob sie mit einer der zuvor untersuchten Proben identisch ist oder ob Abweichungen existieren. Bei bestehenden Abweichungen kann jedoch nicht unbedingt auf den Grund für die zu beobachtende Abweichung geschlossen werden. Für qualitätssichernde Untersuchungen muss dem Messgerät z.B. beigebracht werden, was eine verdorbene Frucht von einer guten unterscheidet. Ein solches Gerät muss folglich durch die Messung von Vergleichsproben trainiert werden, um aussagekräftige Ergebnisse abliefern zu können [19].

Gerüche können von einzelnen Stoffen herrühren oder sehr komplex aufgebaut sein. Der Geruch von Kaffee zum Beispiel kann aus einer komplexen Mischung von über 1000 unterschiedlichen Molekülen zusammengesetzt sein [12]. Bevor Messgeräte mit den darin verwendeten Sensoren solch komplexen Proben ausgesetzt werden, wird in der Regel an ausgewählten flüchtigen Kohlenwasserstoffen die prinzipielle Funktionsweise untersucht [20-23].

Metalloxidsensoren, massensensitive Sensoren und Sensoren auf Basis von leitfähigen Polymeren finden in vielen Geräten zur Überwachung von gasförmigen Proben weite Verbreitung [24], weisen aber, wie weiter oben schon erwähnt, Probleme auf. Dazu zählen zum Beispiel die mangelnde Stabilität oder eine unzureichende Reproduzierbarkeit [25]. Auf Grund dieser Probleme ist eine korrekte Bewertung von Proben unter Zuhilfenahme alter Kalibrierungsdaten nicht mehr möglich. Daher müssen diese System ständig rekaliert werden, um fehlerhafte Ergebnisse zu vermeiden. Der Aufbau von Datenbanken, auf die für eine Identifizierung aktuell gemessener Proben zurückgegriffen wird, macht damit keinen Sinn.

Bisher weitgehend unerprobt ist eine neue Klasse von leitfähigen Polymersensoren, die in der vorliegenden Arbeit als weichgemachte Polymerelektrolytsensoren (WPES) bezeichnet werden [26]. Sie besitzen Rezeptorschichten, die aus einer Mischung von einem Polymer, einem Weichmacher und einem organischen Salzzusatz bestehen. Als Messgröße wird die Änderung der Leitfähigkeit bei Gegenwart von zu untersuchenden Analyten genutzt. Diese Rezeptorschichten lassen sich durch Auftropfen der gelösten Sensormembran leicht auftragen. Durch einfache Variation käuflicher Inhaltsstoffe können ohne komplizierte Syntheseschritte viele unterschiedliche Rezeptorschichten hergestellt werden. Damit scheinen diese Sensoren für die Anwendung in einem Gerät zur Überwachung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen gut geeignet zu sein. Jedoch gibt es eine Reihe von Problemen, die für einen Einsatz dieser Sensoren zur Messung flüchtiger Kohlenwasserstoffe zu lösen sind. Die Lösung dieser Probleme und ein damit verbundenes besseres Funktionsverständnis der WPES stehen im Vordergrund der vorzunehmenden Arbeiten.



## 2 Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, weichgemachte Polymerelektrolytsensoren (WPES) so weiterzuentwickeln, dass diese in einem Gerät zur Messung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen genutzt werden können. Die WPES sollen dabei eine solche Stabilität und Reproduzierbarkeit besitzen, dass nach einmonatiger Messdauer oder nach einem Austausch der Sensoren zur Bewertung der untersuchten Proben auf alte Kalibrierungsdaten zurückgegriffen werden kann.

Zur Identifikation von flüchtigen Kohlenwasserstoffen mit Gassensoren werden, wie in der Einleitung beschrieben, Sensoren mit (partiell) unterschiedlicher Selektivität benötigt, die zu einem Sensorarray zusammengefasst werden. Die Entwicklung eines Arrays, das diesem Anspruch gerecht wird, stellt daher einen weiteren wichtigen Punkt dieser Arbeit dar.

In Bezug auf die Selektivität der WPES soll der Einfluss des in den Membranen enthaltenen organischen Leitsalzzusatzes untersucht werden. Gelingt es, eine Korrelation zwischen der beobachteten Selektivität und des eingesetzten Leitsalzes auszumachen, könnte damit bei der Entwicklung neuer Sensormembranen gezielter eine gewünschte Selektivität erreicht werden.

Bei den WPES finden Dünnschichtmembranen Verwendung, die durch das Auftropfen von gelösten Sensormembranen auf Glassubstrate gebildet werden. Aus diesem Grunde ist im Hinblick auf den Erhalt von reproduzierbaren Sensorsignalen zu klären, wie sich eine Membrandickenänderung auf das Sensorsignal auswirkt.

Weitere Anforderungen an Sensoren für einen Einsatz in einem Messgerät sind Robustheit und gute Handhabbarkeit. Daher ist für das gebildete Sensorarray eine entsprechende Verkapselung zu entwickeln, um die empfindlichen Sensormembranen zu schützen. Zudem ist die Anbindung des Sensorarrays in ein Messsystem zu realisieren, mit dem eine sichere und einfache Austauschbarkeit des Arrays gewährleistet wird.

Polymersensoren sind der Alterung unterworfen. Aus diesem Grunde müssen sie von Zeit zu Zeit durch neue ersetzt werden. Soll nach diesem Austausch zur Identifikation von Proben auf die in einer Datenbank abgelegten Messdaten zurückgegriffen werden, ist eine reproduzierbare Herstellung der WPES notwendig. Die Entwicklung eines Prozesses, der eine reproduzierbare und zudem massenfertigungstaugliche Herstellung der Sensoren ermöglicht, stellt einen Kernpunkt dieser Arbeit dar.

Eine Anwendung dieser Sensoren für die Messung von luftgetragenen Kohlenwasserstoffen ist nur dann sinnvoll, wenn die Sensoren eine gewisse Funktionsstabilität aufweisen. Ziel ist es, die Sensoren so zu konzipieren, dass sie im Messeinsatz über einen Zeitraum von mindestens einem Monat verwendet werden können.

Für eine Anwendung dieser Sensoren in einem Gerät, das eine Messung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (Volatile organic compounds: VOC's) in der Luft ermöglicht, ist zu klären, unter welchen Arbeitsbedingungen die Sensoren am besten zu betreiben sind. Zu diesen Bedingungen zählen die Messtemperatur, der Druck in der Sensorkammer und die Trägergasgeschwindigkeit, mit der die Analyten an den Sensormembranen vorbeigeführt werden. Die Wahl der Arbeitsbedingungen kann wesentlichen Einfluss auf die Sensorparameter Stabilität, Sensitivität und Selektivität haben. Daher soll

innerhalb dieser Arbeit die Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Trägergasgeschwindigkeit auf die Sensoren untersucht und mit theoretischen Erwartungen verglichen werden.

Bei der Messung von VOC's in Luftproben stellt die darin vorhandene Feuchtigkeit, die in der Regel Schwankungen unterliegt, eine in jedem Fall zu beachtende Störung dar. Daher ist es notwendig, die Querempfindlichkeit der Sensoren gegenüber Wasser zu untersuchen und zu klären, in welchem Maße sich eine schwankende Luftfeuchtigkeit auf das Messergebnis auswirkt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit geht es um die Anwendung ausgewählter WPES im AIRCHECK-Messgerät, das speziell für die Messung von VOC's unter Nutzung dieser Sensoren im Institut für Chemo- und Biosensorik entwickelt wurde. Bei diesem Gerät werden die zu untersuchenden gasförmigen Proben zunächst auf einem Adsorbiermaterial gesammelt. Zur Messung werden die adsorbierten Analyten durch ein Thermodesorptionsverfahren wieder freigesetzt. Die Sensoren werden bei diesem Verfahren mit einem sich rasch ändernden, gaussförmigen Konzentrationsprofil belastet. Die gemessenen Signale stellen somit keine Stationärsignale dar. Es stellt sich so die Frage, ob die Selektivitäten, die für die Sensoren durch Messung von Stationärsignalen unter Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtes ermittelt werden, innerhalb eines solchen Messgerätes Gültigkeit besitzen. Es ist also zu prüfen, welche Einflüsse die Ansprechgeschwindigkeit der Sensoren auf die sich ergebenden Messsignale besitzen.

## 3 Theoretischer Teil

### 3.1 Gassensoren

#### 3.1.1 Allgemeines

Bevor Eigenschaften und Funktionsweisen von chemischen Sensoren vorgestellt werden, ist es zunächst sinnvoll zu klären, was unter einem chemischen Sensor zu verstehen ist. Die IUPAC definiert in einem vorläufigen Entwurf einen Sensor wie folgt [28]: „Analytische (chemische) Sensoren sind miniaturisierte Messwertfühler, die selektiv und reversibel auf chemische Verbindungen oder Ionen ansprechen und ein konzentrationsabhängiges elektrisches Signal liefern.“

Eine allgemeinere und weitreichendere Definition findet sich bei Janata [29]: „Ein chemischer Sensor sollte einen Echtzeiteinblick in die chemische Zusammensetzung eines Systems bieten und dabei die Erkennung und die Verstärkung zu einem elektrischen Signal verbinden.“

Es gibt noch andere Definitionen, in denen als Messsignal nicht zwingend eine elektrische Größe verlangt wird, sondern auch eine optische Ausgangsgröße als geeignetes Signal angesehen wird [30, 31].

Ein chemischer Sensor besitzt also die Aufgabe, eine oder mehrere chemische Eigenschaften einer zu untersuchenden Probe in ein verwertbares Signal zu wandeln.

Da es sich bei den in dieser Arbeit behandelten chemischen Sensoren um Gassensoren handelt, die als eine Untergruppe der chemischen Sensoren betrachtet werden können, beschränkt sich die nachfolgende theoretische Abhandlung auf diese Sensorgruppe. Bei der theoretischen Betrachtung von Gassensoren lassen sich diese in zwei Funktionsgruppen aufteilen: Rezeptor bzw. Rezeptorschicht und Transducer [32, 33].

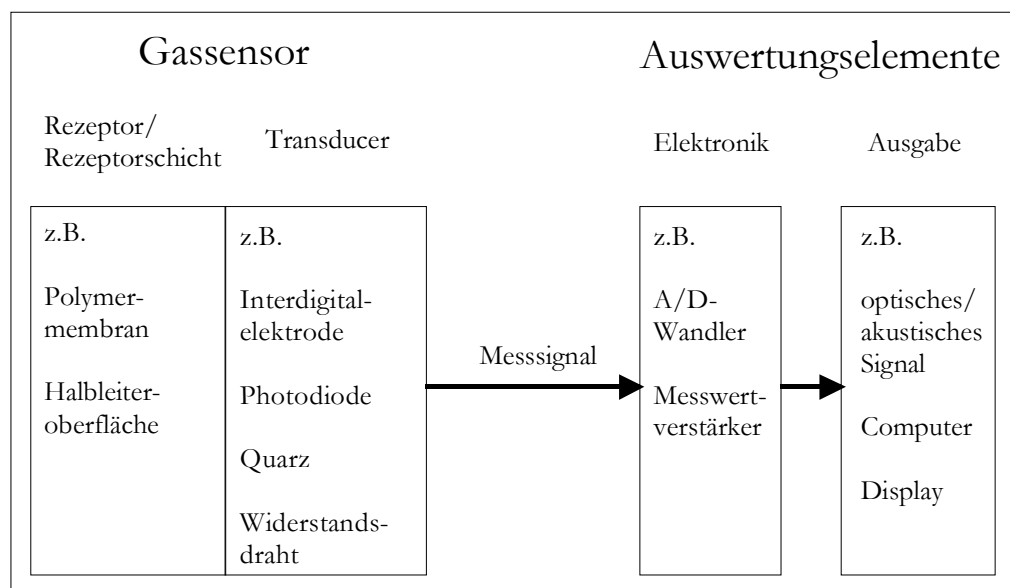


Abbildung 3-1: Theoretischer Aufbau eines Gassensors mit Anbindung an die Auswertungselemente. Für die jeweilige Funktionseinheit sind Beispiele angegeben.

Der Rezeptor steht unmittelbar mit dem zu messenden Medium in Kontakt. Durch chemische und/oder physikalische Wechselwirkungen ändert sich die Eigenschaft des Rezeptors. Der Transducer besitzt nun die Aufgabe, diese Veränderung der Rezeptoreigenschaft in ein Messsignal umzuformen. Dieses eignet sich in der Regel nicht für eine direkte Auswertung. Durch entsprechende elektronische Bauelemente wie Verstärker und A/D-Wandler wird das Messsignal nachbearbeitet. Anschließend gelangt dieses aufgearbeitete Messsignal zur Ausgabe. Die Abbildung 3-1 verdeutlicht dieses Modell und gibt Beispiele für die einzelnen Funktionseinheiten [34].

### 3.1.2 Schlüsselbegriffe

Um Funktionscharakteristika von Sensoren beschreiben zu können, werden eine Reihe von Schlüsselbegriffen verwendet. Sieben wichtige Begriffe sollen im Folgenden erläutert werden [35-37, 75]:

- Sensitivität
- Selektivität
- Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze
- Stabilität
- Ansprechgeschwindigkeit

#### Sensitivität:

Die Sensitivität gibt Auskunft über die Signaländerung in Abhängigkeit der zu messenden Konzentration. Es ist möglich, die Sensitivität auf verschiedene Weise anzugeben. Eine Möglichkeit besteht darin, die Steigung der Kalibrierungsgeraden bei der Konzentration  $x = c$  als Sensitivität  $Sens_{partuell}$  anzugeben:

$$\text{Gleichung 3-1:} \quad Sens_{partuell} = \left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=c}$$

Da sich diese Steigung über den Messbereich ändern kann, spricht man von einer partiellen Selektivität.

Eine andere Möglichkeit sieht vor, die Sensitivität als dimensionslose Größe  $Sens_{rel}$  anzugeben. Dazu wird das Sensorsignal  $S$  in Bezug zu einer Referenzgröße, meist dem Grundliniensignal  $S_0$ , gestellt:

$$\text{Gleichung 3-2:} \quad Sens_{rel}(\Delta c) = \frac{S(\Delta c)}{S_0}$$

Statt des absoluten Sensorsignals  $S$  kann auch die Signaländerung  $\Delta S$  genutzt werden, so dass man die relative Sensitivität  $Sens_{rel Diff}$  in Bezug auf die Signaländerung bzw. das Differenzsignal  $\Delta S$  erhält:

$$\text{Gleichung 3-3:} \quad Sens_{rel Diff}(\Delta c) = \frac{\Delta S(\Delta c)}{S_0} = \frac{S(\Delta c)}{S_0} - 1$$

Obwohl die beiden Größen  $Sens_{rel}$  und  $Sens_{rel Diff}$  selbst dimensionslos sind, macht ihre Verwendung nur Sinn, wenn sie in Zusammenhang mit der zugrunde liegenden Konzentrationsänderung  $\Delta c$  genannt werden.

Selektivität:

Die Selektivität wird auch als Querempfindlichkeit bezeichnet. Sie lässt sich am einfachsten am Selektivitätskoeffizienten  $SK$  verdeutlichen. Dieser kann definiert werden als das Verhältnis aus der Konzentration  $c_{Analyt}$  des zu messenden Analyten und der Konzentration  $c_{Störung}$  einer Störkomponente, die bei einem Sensor das gleiche Signal  $S$  hervorruft.

$$\text{Gleichung 3-4:} \quad SK = \frac{c_{Analyt}}{c_{Störung}} \quad \text{unter der Bedingung } S(c_{Analyt}) = S(c_{Störung})$$

Man gewinnt den Selektivitätskoeffizienten  $SK$  am einfachsten aus dem Quotienten der partiellen Sensitivitäten  $Sens_{partiell}$  im unteren Messbereich:

$$\text{Gleichung 3-5:} \quad SK = \frac{Sens_{partiell}(c_{Störung})}{Sens_{partiell}(c_{Analyt})}$$

Im Zusammenhang mit der Selektivität wird teilweise der Begriff „spezifisch“ benutzt. Als spezifisch darf ein Sensor aber nur dann bezeichnet werden, wenn er auf einen einzelnen Analyten anspricht und keine Querempfindlichkeiten zu anderen Substanzen besitzt. Dieser Begriff ist demnach nur mit äußerster Vorsicht zu gebrauchen bzw. nur mit entsprechenden Einschränkungen.

Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze:

Diese drei Begriffe definieren in Bezug auf einen Sensor die unteren Grenzen des Messbereiches. Es wird geschaut, inwieweit sich ein Sensorsignal vom Messwertauschen abhebt. Damit werden die drei Grenzen unmittelbar mit der Streuung des Grundlinien- bzw. Messsignals verknüpft. Die statistische Sicherheit  $P$  fließt direkt in die Definition mit ein. Zur Erklärung der drei Begriffe ist es sinnvoll, sechs Grenzfälle zu betrachten, die bei der Messung eines Analyten in einer Probe mit sehr geringem Gehalt nach DIN 32645 auftreten können:

- Der Nachweis einer Analytkonzentration unterhalb der Nachweisgrenze ist mit weniger als 50% erfolgreich.
- An der Nachweisgrenze gelingt der Nachweis einer Analytkonzentration durchschnittlich in 50% der Fälle.
- Konzentrationen, die zwischen der Nachweisgrenze und der Erfassungsgrenze liegen, können zwischen 50% und 95% der Fälle erfolgreich nachgewiesen werden.
- An der Erfassungsgrenze ist der Nachweis eines zu messenden Analyten im Durchschnitt zu 95% positiv.
- Liegt die Konzentration zwischen Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, ist der Nachweis gelungen. Eine Quantifizierung mit einer statistischen Sicherheit mit  $P \geq 95\%$  ist jedoch unsicher.
- An der Bestimmungsgrenze wird die Quantifizierung mit der notwendigen statistischen Sicherheit  $P$  möglich.

Als Näherungen zur Bestimmung der Grenzwerte können auch folgende Gleichungen herangezogen werden, wobei  $\bar{y}_{c=0}$  für den Mittelwert und  $\sigma_{c=0}$  für die Standardabweichung des Messwerttrauschens stehen [35, 36]:

*Nachweisgrenze: Gleichung 3-6:*  $NWG = \bar{y}_{c=0} + 3 \cdot \sigma_{c=0}$

*Erfassungsgrenze: Gleichung 3-7:*  $EG = \bar{y}_{c=0} + 6 \cdot \sigma_{c=0}$

*Bestimmungsgrenze: Gleichung 3-8:*  $BG = \bar{y}_{c=0} + 9 \cdot \sigma_{c=0}$

#### Stabilität:

Die Stabilität von Sensoren wird daran festgemacht, wie sich ein Sensorsignal, das unter gleichen Bedingungen aufgenommen wird, zwischen einer Messung zum Zeitpunkt  $t_0$  und einem zweiten Messzeitpunkt  $t$  ändert. Wird eine Änderung des Sensorsignals in eine Richtung beobachtet, wird auch von einer Drift gesprochen. Es kann zwischen der zeitlichen Veränderung des Differenzsignals gegenüber einem Analyten und der zeitlichen Veränderung des Sensorgrundliniensignals, die unabhängig von einem Analyten ist, unterschieden werden.

*Gleichung 3-9: Messsignaldrift:* 
$$\Delta(\Delta S)_{rel} = \frac{\Delta S(t_0) - \Delta S(t)}{\Delta S(t_0)}$$

*Gleichung 3-10: Grundliniensignaldrift:* 
$$\Delta(S_0)_{rel} = \frac{S_0(t) - S_0(t_0)}{S_0(t_0)}$$

#### Ansprechgeschwindigkeit:

Die Ansprechgeschwindigkeit lässt sich auf verschiedene Weisen beschreiben. Bei einer sprunghaften Änderung der Analytkonzentration kann zum einen die Anfangssteigung des Sensorsignals betrachtet werden, zum anderen kann die Zeit gemessen werden, die vergeht, bis ein entsprechender Anteil eines sich einstellenden Stationärsignals erreicht wird.

Die Steigung des Sensorsignals wird in der Regel kurz nach der sprunghaften Änderung der Analytkonzentration bei der Zeit  $t_0$  ermittelt. Liegt keine kinetische Hemmung vor, hat die Signalsteigung im Allgemeinen dort ihr Maximum.

Erreicht das Signal bei der Messung einen stationären Wert, ist es üblich, die Zeit zu bestimmen, bis ein entsprechender Anteil dieses Signals erreicht ist. Häufig wird die Zeit, die bis zum Erreichen von 90% des Stationärsignals vergeht, für einen Sensor als  $t_{90}$  angegeben. Aber auch Zeiten für die Erlangung einer Signaländerung, die 95% oder 99% des Stationärsignals beträgt, finden Beachtung. Solche Zeiten lassen sich nicht nur für den Signalanstieg, sondern auch für den Signalabfall bestimmen.

### 3.1.3 Polymergassensoren

Bei den bisher entwickelten Gassensoren beruht die Signalerzeugung auf einer ganzen Reihe unterschiedlicher Funktionsprinzipien. Zum Beispiel gibt es Gassensoren, die direkt oder indirekt auf der Messung einer chemischen Reaktion beruhen. Andere nutzen die Sorption von Analyten auf bzw. in Rezeptorschichten aus. Betrachtet man bei diesen zerstörungsfrei arbeitenden Gassensoren solche, bei deren Rezeptorschichten Polymere genutzt werden, eröffnet sich damit die Gruppe der Polymergassensoren.

Auch innerhalb der Gruppe der Polymergassensoren, die auf der Sorption von Analyten beruhen, lassen sich in Abhängigkeit vom verwendeten Transducer unterschiedliche Funktionsweisen festmachen. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Eindruck über verschiedene Arten von Polymergassensoren:

*Tabelle 3-1: Übersicht über verschiedenartige Gassensoren, in deren Rezeptorschichten Polymere verwendet werden. Dabei wird in Kürze die Funktionsweise erklärt [38-42, 142].*

Sensorbezeichnung	Transducertyp	Messgröße	Erklärung
QMB-Gassensor	Schwingquarz	Massenänderung/Frequenzänderung	Eine auf einem Schwingquarz aufgebrachte Polymermembran ändert bei Aufnahme von Analyten ihre Masse, die sich als Frequenzänderung messen lässt.
SAW-Gassensor	SAW-Bauelement (Piezoelektrisches Substrat mit zwei Interdigitalstrukturen)	Massenänderung/Frequenzänderung	Auf einem piezoelektrischen Substrat ist zwischen zwei Interdigitalstrukturen eine Polymermembran aufgebracht. In diese Membran wird über die Interdigitalstruktur ein hochfrequentes Feld eingestrahlt. Eine auftretende Phasenverschiebung durch die Aufnahme von Analyten in die Polymermembran bewirkt eine Frequenzverschiebung und dient als Sensorsignal.
Dielektrischer Gassensor	Kondensator	Kapazitätsänderung	Die Aufnahme von Analyten in eine Polymermembran ändert deren dielektrische Eigenschaft, die kapazitiv zwischen zwei Elektroden gemessen wird.
Leitfähiger Polymergassensor	Kondensator	Leitfähigkeitsänderung	Ein Polymer, das von sich aus leitfähig ist oder durch Zusätze leitfähig gemacht wird, erfährt eine Änderung der Leitfähigkeit bei der Wechselwirkung mit entsprechenden Analyten. Die Leitfähigkeitsänderung wird als Messsignal nutzbar gemacht.
Optischer Gassensor	Glassubstrat (z.B. Glasfaser)	Absorptionsänderung/Fluoreszenzintensität	Eine Polymermembran ändert durch die Aufnahme von Analyten ihre optische Eigenschaft. Über die Messung der Absorption einer entsprechenden Wellenlänge oder durch auftretende Fluoreszenz kann diese Änderung als Signal genutzt werden.

Die Tabelle zeigt, dass bei Nutzung von Polymeren in bzw. als Sensormembranen ganz unterschiedliche Messgrößen zur Signalbildung genutzt werden können. Die in dieser Arbeit untersuchten Gassensoren lassen sich in die Gruppe der leitfähigen Polymergassensoren einordnen.

### 3.1.4 Polymergassensoren mit Leitfähigkeitsänderungen als Messgröße

Im Folgenden soll auf Merkmale und weitere Unterscheidbarkeit der Polymergassensoren, die als Messgröße die Leitfähigkeit bzw. ihre Änderung nutzen, detaillierter eingegangen werden [43]:

Zum einen werden als Rezeptorschichten Mischungen genutzt, die aus einem Polymer und aus einem Zusatz, der von sich aus leitende bzw. halbleitende Eigenschaften besitzt, bestehen. Im angelsächsischen wird diese Art von Sensoren *conductive polymer composites* genannt. Als Zusätze finden Metalle wie Platin, Kupfer, Palladium oder Gold, Kohlenstoff oder halbleitende Metalloxide, z.B. Vanadium-(III)-oxid oder Titandioxid, Verwendung. Die Leitfähigkeit dieser Rezeptorschichten geht auf die feine Verteilung dieser Leitstoffzusätze zurück. Zur Erklärung der Leitfähigkeit werden quantenmechanische Tunneleffekte oder Feldemissionen herangezogen [44].

Zum anderen gibt es Polymergassensoren, die Rezeptorschichten besitzen, die als Polymerelektrolyten (eng.: *polymer electrolytes*) bezeichnet werden. Innerhalb dieser Schichten finden sich ionische Ladungsträger, die sich z.B. an funktionellen Seitengruppen des Polymers befinden oder durch den Zusatz von organischen oder anorganischen Salzen in ein organisches Polymer eingebracht werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Sensoren fallen in diese Sensorklasse, wobei neben einem Polymer und einem organischen Leitsalz zusätzlich noch ein Weichmacher in der Rezeptorschicht enthalten ist.

### 3.1.5 Polymerelektrolyte

Wird genauer auf die Funktionsweise der Polymerelektrolyten geschaut, lassen sich auch hier Unterschiede ausmachen, die von der Art des ionischen Zusatzes abhängen. Folgende Klassen lassen sich unterscheiden:

#### Protonen leitende Polymerelektrolyte:

Die elektrische Leitfähigkeit geht auf die Anwesenheit von Protonen zurück. Diese können zum Beispiel von Sulfonsäure- ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) oder Carboxylsäuregruppen ( $-\text{COOH}$ ) stammen, die sich als Seitengruppen am Polymer befinden [45]. Durch die besondere Art der Protonenleitung werden Protonen leitenden Polymerelektrolyte von den Polymersalzen unterschieden.

#### Polymersalze:

Diese Untergruppe der Polymerelektrolyte erhält man, wenn die Protonen, die sich an Säuregruppen in entsprechenden Polymeren befinden, durch Metallionen, in der Regel Alkaliionen, ersetzt werden. Die elektrische Leitfähigkeit wird dominiert durch diese Kationen.

#### Alkalisalzpolymerkomplexe:

Dass eine Kombination aus einem Polymer und einem Alkalisalz eine erhöhte Leitfähigkeit aufweist, wurde zum ersten Mal 1973 berichtet [46]. Bei dieser Klasse von Polymerelektrolyten werden meist Lithiumsalze wie  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiSCN}$  usw. mit Polyethern, z.B. Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid, gemischt. Die polaren Gruppen in den Polymeren begünstigen eine Komplexierung der Ionen. Für die Leitfähigkeit sind sowohl das Kation als auch das Anion verantwortlich [47].



### Quaternisierte Polymere:

Im Gegensatz zu Polymersalzen begründet sich hier die Leitfähigkeit in der Beweglichkeit und Wanderung von Anionen. Quaternisierte aminfunktionelle Gruppen ermöglichen die Stabilisierung von Halogenidionen [48]. Diese Gruppen entstehen z.B. bei der Quervernetzung von Poly(4-vinyl)pyridin mit 1,3-Dichlorpropan.

### Hydrogele oder Wasser beeinflussende Polymere:

In diesen Polymeren kann sich in großen Mengen Wasser einlagern. Als Haupteffekt, der für die Leitfähigkeit verantwortlich gemacht wird, gilt die Eigendissoziation des Wassers.

### Isolierende absorbierende Polymere:

Es wurde beobachtet, dass ein von sich aus nicht leitendes Polymer nach Absorption von  $\text{NO}_2$  ionische Leitfähigkeit aufweist. Erklärt wurde dieser Effekt durch die Dimerisierung und Eigendissoziation von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{NO}^+\text{NO}_3^-$  [49].

### Weichgemachte Polymere mit organischen Leitsalzzusätzen:

Durch die Mischung von einem Polymer, einem Weichmacher und einem organischen Salz, beispielsweise Tetradodecylammoniumbromid oder Natriumphenylborat, erhält man ein weichgemachtes leitfähiges Polymer. Diese neuartige Klasse von Polymerelektrolyten wurde 1995 als Rezeptorschicht für Polymergassensoren als Patent angemeldet [27].

Der Mechanismus der Leitfähigkeit von Polymerelektrolyten ist bis heute nicht einheitlich geklärt. Für die Leitfähigkeit werden die in das Polymer eingebrachten Ionen verantwortlich gemacht. Es handelt sich demnach um Ionenleitung, die durch die Wanderung bzw. entsprechende Beweglichkeit der eingebrachten Ionen hervorgerufen wird. Der Ionentransport wird gelenkt durch die Sprungwahrscheinlichkeit der Ionen zu den Koordinationsstellen im Polymer.

Bekannt ist, dass sich die Leitfähigkeit durch verschiedene äußere Einflüsse, z.B. durch die Wechselwirkungen mit Analyten, ändern kann, was sie als Rezeptorschichten für Sensoren interessant macht. Prinzipiell kann eine Steigerung der Leitfähigkeit auf folgende Gründe zurückgeführt werden:

- 1) Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration
- 2) Erhöhung des Dissoziationsgrades des Salzes
- 3) Erhöhung der Beweglichkeit der Ionen

Die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration lässt sich z.B. bei WPES durch eine erhöhte Zugabe an organischem Salz bewerkstelligen. Die Punkte 2) und 3) können auch durch äußere Einflüsse erreicht werden. Das Eindringen von Lösungsmitteln in einen Polymerelektrolyten kann zum einen kristallin vorliegendes Leitsalz lösen und damit den Dissoziationsgrad erhöhen, zum anderen folgt daraus eine Weichmachung des Polymers und damit eine erhöhte Beweglichkeit der Ionen in der Polymermatrix.

Diese drei Punkte lassen sich, wie in Gleichung 3-11 dargestellt, zusammenfassen [47]. Danach setzt sich die Leitfähigkeit von Polymerelektrolyten aus der Summe der Leitfähigkeiten für die im Polymer enthaltenen Ionenarten  $i$  zusammen. Die Anzahl  $n_i$  der Ionen ergibt sich aus der Dissoziation der im Polymerelektrolyten vorhandenen Ladungsträgerkonzentration.

Gleichung 3-11: 
$$\sigma = \sum_i (n_i \cdot z_i \cdot e \cdot \mu_i)$$

mit  $\sigma$  : Leitfähigkeit  
 $n_i$  : Anzahl der ionischen Ladungsträger pro Volumeneinheit  
 $z_i$  : Ladung der ionischen Ladungsträger  
 $e$  : elektrische Elementarladung  
 $\mu_i$  : Beweglichkeit der Ionen  $i$

### 3.1.6 Interdigitalstrukturen als Transducer für Sensoren

Zur Messung von Leitfähigkeiten eines Stoffes sind mindestens zwei Elektroden notwendig. Durch entsprechende elektronische Schaltungen lassen sich die Leitfähigkeit bzw. der Widerstand einer Substanz, die sich zwischen den Elektroden befindet, messen. Die Nutzung eines Plattenkondensators stellt dafür eine einfache Lösung dar:

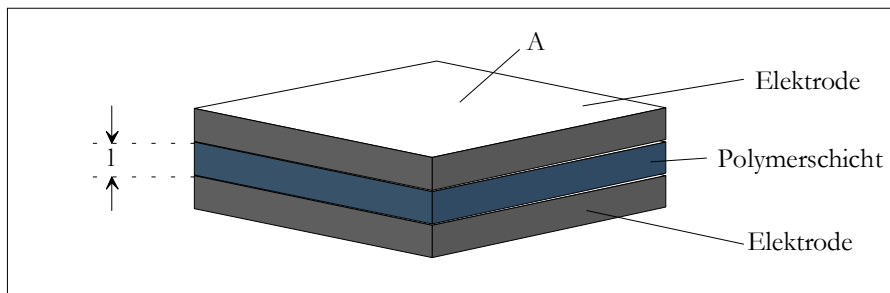


Abbildung 3-2: Plattenkondensator mit dazwischen liegender Polymerschicht:  $l$ : Abstand der Platten;  $A$ : Fläche

Die Kapazität  $C$  eines solchen Kondensators berechnet sich nach Gleichung 3-12 [50]:

Gleichung 3-12: 
$$C = \frac{A \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{l}$$

mit  $A$ : Fläche der Elektrodenplatten  
 $l$ : Abstand der Platten  
 $\epsilon_0$ : Dielektrizitätskonstante des Vakuums  
 $\epsilon_r$ : relative Dielektrizitätskonstante

Der Einsatz einer solchen Anordnung als Sensor besitzt jedoch den Nachteil, dass ein zu messender Analyt entweder nur seitlich in die Polymerschicht eindringen kann oder zunächst durch eine diffusionsoffene Elektrode hindurch wandern muss. Das Resultat ist ein verlangsamtes Ansprechverhalten des Sensors. Daher erscheint es sinnvoller, eine Sensormembran offen zwischen zwei Leiterbahnen zu bringen. Um dennoch einen großen, dielektrisch wirksamen Bereich zu haben, bietet sich eine Elektrodenanordnung an, bei der zwei Elektroden kammartig ineinander greifen. Diese sogenannten

Interdigitalelektroden haben sich für die Messung der Leitfähigkeit oder auch der Änderung der dielektrischen Eigenschaften bewährt [51, 52]. Den prinzipiellen Aufbau einer Interdigitalelektrode mit der Benennung der wichtigsten Kenngrößen zeigt die Abbildung 3-3.

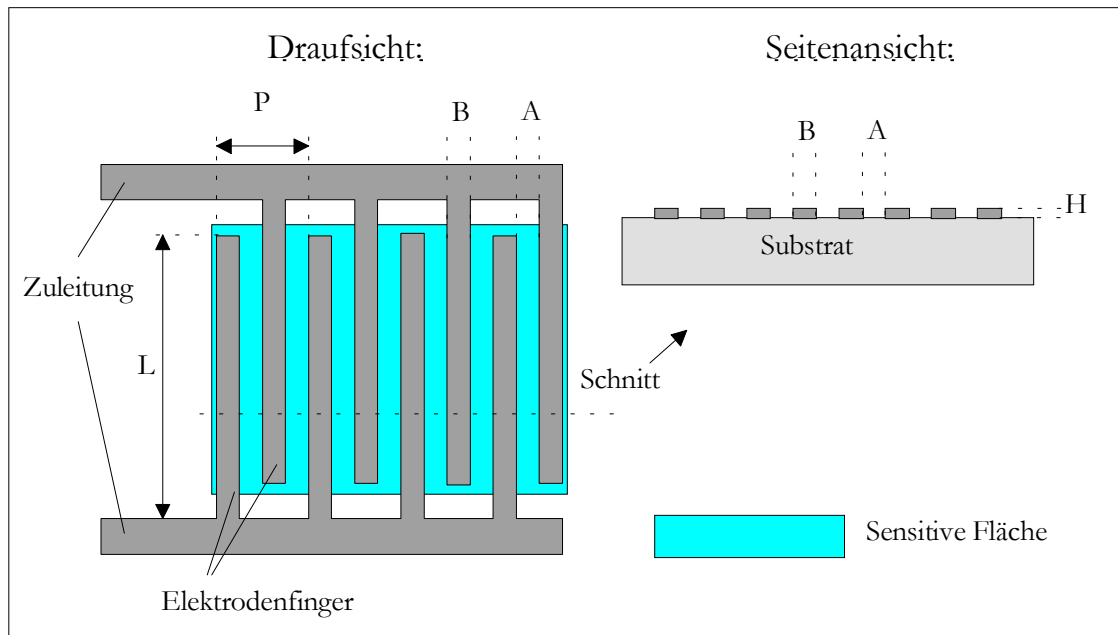


Abbildung 3-3: Draufsicht und Seitenansicht (Schnitt) einer Interdigitalelektrode.

B: Breite eines Elektrodenfingers

H: Höhe eines Elektrodenfingers

P: Periodizität, in der sich die Elektrodenanordnung wiederholt.

A: Abstand zwischen zwei Elektrodenfingern

L: Länge eines Elektrodenfingers

Durch entsprechende Fertigungstechniken lassen sich Breite und Abstände der Elektrodenfinger bis hinunter zu einigen hundert Nanometern realisieren [53].

Wird an einer solchen Interdigitalelektrode eine Wechselspannung angelegt, so baut sich zwischen den Leiterbahnen ein elektromagnetisches Feld auf. In der Abbildung 3-4 sind typische Feldlinienprofile, wie sie bei einem Transducer auf einem Siliziumsubstrat entstehen, dargestellt. Im linken Bild werden die Feldlinienprofile auf dem unbeschichteten Transducer gezeigt, auf dem rechten Bild bei einem Transducer, der mit einer Membran beschichtet ist.

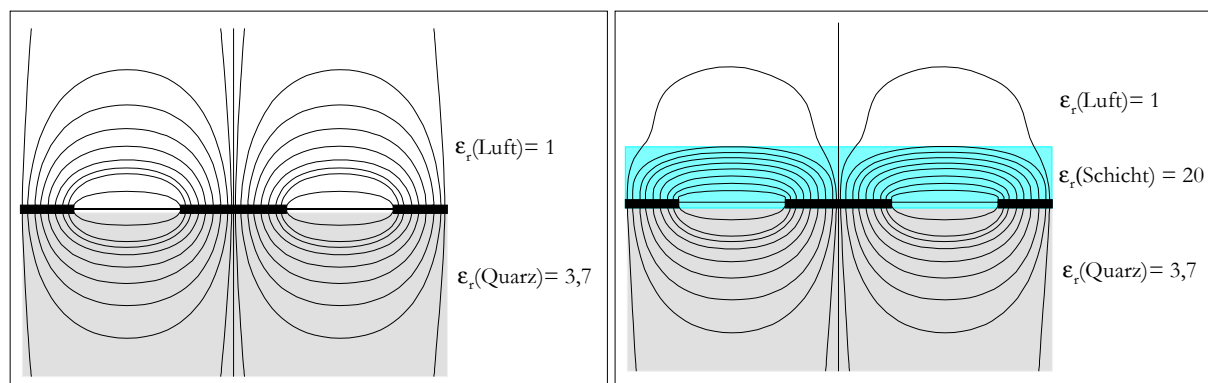


Abbildung 3-4: Ausbreitung des elektrischen Feldes auf einer unbeschichteten (links) und beschichteten (rechts) Interdigitalelektrode. Bei dem Substrat handelt es sich um Quarz. Die aufgetragene Schicht besitzt eine relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  von 20 [54].

Aus der Abbildung 3-4 wird ersichtlich, dass die Feldliniendichte mit zunehmendem Abstand zu den Elektroden abnimmt. Beträgt die Dicke einer aufgetragenen Schicht mehr als  $P/2\pi$  (P: Periodizität, siehe Abbildung 3-3), so besitzen die Feldlinien, die sich außerhalb der Schicht ausbreiten, einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Eigenschaften des Systems. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke führt damit zu keiner Änderung der Leitfähigkeit oder Kapazität. In diesem Falle tragen allein die inneren Eigenschaften, die sogenannten Bulk-Eigenschaften, zur Signalerzeugung bei [55].

In Wechselstromkreisen wird der Widerstand auch als Impedanz bezeichnet. Der Widerstand bzw. die Leitfähigkeit, die den Kehrwert des Widerstandes darstellt, setzt sich dabei aus einem Realteil und einem Imaginärteil zusammen. Der Realteil der Impedanz ist vergleichbar mit dem Widerstand beim Anlegen einer Gleichspannung. Der Imaginärteil der Impedanz beschreibt den Widerstand eines Kondensators oder einer Spule, der in diesen Elementen durch das Anlegen eines Wechselstroms entsteht. Der Realteil und der Imaginärteil der Impedanz lassen sich mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers getrennt voneinander messen. Werden diese Interdigitalelektroden mit einer sensitiven Schicht belegt, die bei der Wechselwirkung mit Analyten ihre dielektrische Eigenschaft bzw. ihren Widerstand ändert, so reicht es jedoch aus, den Betrag der Impedanz als Messwert zu nutzen.

### 3.2 Verteilungsgleichgewicht in Sensormembranen

Grundlage für die Detektion von Analyten mit Sensoren, die als Rezeptorschichten Polymere einsetzen, ist die Wechselwirkung der Analyten mit dem Polymer. Es findet eine Sorption der Analytmoleküle auf bzw. in die Sensormembran statt, wobei unter der Voraussetzung eines reversiblen Sensoransprechens keine Reaktion des Analyten mit der Polymermembran eintreten darf. Beschrieben wird diese Wechselwirkung durch das Verteilungsgleichgewicht eines Analyten zwischen der Rezeptorschicht und der Gasphase. Quantitativ lässt sich diese Verteilung mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  ausdrücken [56, 57]. Wie Gleichung 3-13 zeigt, wird die Analytkonzentration im Schichtmaterial  $c_{\text{Schichtmaterial}}$  ins Verhältnis zur Analytkonzentration in der Gasphase  $c_{\text{Gasphase}}$  gesetzt. Zur korrekten Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  ist dabei die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes notwendig.

**Gleichung 3-13:** 
$$K_p = \frac{c_{\text{Schichtmaterial}}}{c_{\text{Gasphase}}}$$

Die Absorption von gasförmigen Analyten in einer Polymermembran ist vergleichbar mit der Absorption von Analyten auf der Trennsäule bei der Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC). Die Polymermembran entspricht in der Funktion der stationären Phase. Der Gasstrom, mit dem die darin enthaltenen Analytmoleküle über die Sensormembran geleitet werden, kann als mobile Phase betrachtet werden.

Im Folgenden werden die drei wichtigsten Modelle für die Gleichgewichtsverteilung angesprochen, die zur Beschreibung und Abschätzung von Gleichgewichtskonstanten für Analyten zwischen Sensormembranen und Gasphase entwickelt wurden.

### 3.2.1 Siedepunkt-Modell

Mit diesem Modell wird versucht, die Gleichgewichtskonstante  $K_P$  mit nur einer Variablen zu bestimmen, und zwar der Siedetemperatur  $T_B$  des Analyten.

Unter der Berücksichtigung eines Bezuges zwischen der Siedetemperatur  $T_B$  und dem Sättigungsdampfdruck  $p_0$  erhält man aus Gleichung 3-13 unter Anwendung des Raoult'schen Gesetzes und des idealen Gasgesetzes zunächst folgende Gleichung [58]:

$$\text{Gleichung 3-14:} \quad K_P = \frac{\rho_s \cdot R \cdot T}{\gamma \cdot p_0 \cdot M_s}$$

Darin ist  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Mit  $\rho_s$  geht die Dichte und mit  $M_s$  die Molmasse des Schichtmaterials in die Gleichung ein. Der Aktivitätskoeffizient, der mit  $\gamma$  bezeichnet wird und für ideale Lösungen gleich eins ist, und der Sättigungsdampfdruck  $p_0$  lassen Eigenschaften des Analyten in die Gleichung einfließen.

Dieser Gleichung ist zu entnehmen, dass  $K_P$  umgekehrt proportional zum Sättigungsdampfdruck  $p_0$  eines Analyten ist. Analyten mit niedrigen Sättigungsdampfdrücken gehen danach in größerem Maße in eine Polymermembran über als solche mit hohen Sättigungsdampfdrücken.

Das Siedepunkt-Modell geht davon aus, dass die gasförmigen Analyten beim Eindringen ins Polymer einen Übergang in die kondensierte Phase vollziehen. Das Polymer kann in diesem Fall als Lösungsmittel angesehen werden und die Analytteilchen als Gelöstes. Diese Sichtweise ist dann erlaubt, wenn für unendliche Verdünnung ideales Henry-Verhalten angenommen werden kann. Für die Beschreibung des Sättigungsdampfdruckes  $p_0$  kann in diesem Fall auf die Gleichung von Clausius-Clapeyron zurückgegriffen werden [59]:

$$\text{Gleichung 3-15:} \quad \frac{d \ln p_0}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{Verd}}}{R \cdot T^2}$$

$\Delta H_{\text{Verd}}$  ist darin die Verdampfungsenthalpie. Die Integration dieser Gleichung und die Nutzung der Troutonschen Konstanten  $t$ , bei der davon ausgegangen wird, dass die Verdampfungsentropie  $\Delta S_{\text{Verd}}$  für unpolare Analyten bei Atmosphärendruck  $\sim 88 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  ist, führt zu folgender Gleichung:

$$\text{Gleichung 3-16:} \quad \ln p_0 = -\frac{\Delta H_{\text{Verd}}}{R \cdot T} + A = -\frac{t \cdot T_B}{R \cdot T} + A$$

Darin beschreibt  $T_B$  den Siedepunkt des Analyten und  $A$  eine Konstante.

Mit dieser Annahme lässt sich die Gleichgewichtskonstante  $K_P$  so ausdrücken, dass sie als Variable nur noch vom Siedepunkt des Lösungsmittels abhängt. Alle konstanten Glieder wie die Dichte und Molmasse des Polymers etc. fließen in eine Konstante  $C$  ein. Damit erhält man Gleichung 3-17:

Gleichung 3-17: 
$$\log K_p = C + T_B \cdot \frac{t}{2,303 \cdot R \cdot T}$$

Die Gleichung besagt, dass der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  für eine gegebene Rezeptorschicht linear von der Siedetemperatur  $T_B$  der zu messenden Analyten abhängt. Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Proportionalität für unpolare Polymer-Analytkombinationen gut erfüllt wird [60]. Insgesamt besitzt diese Gleichung aber nur für ideale Gase und Mischungen Gültigkeit, so dass bei realen Messungen mit dementsprechenden Abweichungen zu rechnen ist. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Sensitivität eines Sensors nicht nur überwiegend von der Masseaufnahme eines Analyten in die Rezeptorschicht abhängig sein muss, wie dies bei QMB-Sensoren beispielsweise der Fall ist. So spielt für die weichgemachten Polymerelektrolytsensoren die chemische Beschaffenheit eines Analyten für das Sensorsignal ebenso eine wichtige Rolle [61].

### 3.2.2 Löslichkeitsparameter-Modell

Das Löslichkeitsparameter-Modell rückt von dem grundsätzlichen Idealverhalten von Analyten zwischen Schichtmaterial und Gasphase ab, indem es kein ideales Henry-Verhalten mehr fordert. Dazu werden für das Schichtmaterial der Aktivitätskoeffizient  $\delta_S$  und für den Analyten der Aktivitätskoeffizient  $\delta_A$  eingeführt. Mit der Einführung dieser Koeffizienten wird die Änderung der Mischungsenthalpie beim Lösen der Analytmoleküle in einem Schichtmaterial berücksichtigt. Bestimmen lassen sich diese Aktivitätskoeffizienten experimentell über eine Messung von Polymer-Lösemittel-Wechselwirkungsparametern [62]. Auch eine theoretische Abschätzung über eine Inkrementmethode ist möglich [63]. Damit erweitert sich das Siedepunkt-Modell um einen weiteren Ausdruck, in dem auch noch das molare Volumen  $V_{m,A}$  des Analyten mit einfließt:

Gleichung 3-18: 
$$\log K_p = C + \frac{T_B \cdot t - V_{m,A} \cdot (\delta_A - \delta_S)^2}{2,303 \cdot R \cdot T}$$

Dadurch, dass neben der Siedetemperatur  $T_B$  auch Polymer-Analyt-Wechselwirkungen berücksichtigt werden, beschreiben die nach dieser Gleichung berechneten Gleichgewichtskonstanten die real gemessenen Verhältnisse besser. Für genauere Berechnungen werden aber bei diesem Modell immer noch zu wenig die chemischen Eigenschaften vom Polymer und vom Analyten in Betracht gezogen, so dass gerade bei polaren Substanzen mit größeren Abweichungen zwischen berechneter und real gemessener Gleichgewichtskonstante zu rechnen ist.

### 3.2.3 LSER-Modell

Hinter den Buchstaben LSER versteckt sich der Ausdruck *Linear Solvation Energy Relationship*. Eine Übersetzung dieses Ausdruckes ins Deutsche liefert den Begriff *lineare Solvatationsenergie-Beziehungen*. Mit diesem Modell wird versucht, die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  auf chemische Grundeigenschaften von Schicht-

materialen und Analyten zurückzuführen [64,65]. In die Gleichung gehen jeweils fünf Parameter für den Analyten und für das Schichtmaterial ein:

$$\text{Gleichung 3-19:} \quad \log K_p = c + r \cdot R_2 + s \cdot \pi_2^H + a \cdot \alpha_2^H + b \cdot \beta_2^H + l \cdot \log L^{16}$$

Insgesamt befinden sich in dieser Gleichung sechs additiv verknüpfte Terme. Neben einer Konstante  $c$  beschreiben diese Terme die Wechselwirkungsparameter, denen die in Tabelle 3-2 aufgeführten chemisch-physikalischen Eigenschaften zugeordnet werden:

*Tabelle 3-2: Zugesprochene chemisch-physikalische Eigenschaften der Terme der LSER-Gleichung*

<b>Term</b>	<b>Zugesprochene chemisch-physikalische Eigenschaft</b>
$r \cdot R_2$	Polarisierbarkeit
$s \cdot \pi_2^H$	Dipolarität
$a \cdot \alpha_2^H$	Wasserstoffbrückenbindungsdonor-Eigenschaft
$b \cdot \beta_2^H$	Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor-Eigenschaft
$l \cdot \log L^{16}$	Dispersionswechselwirkung

Die mit kleinen lateinischen Buchstaben ausgedrückten Parameter beschreiben Eigenschaften des Schichtmaterials, die anderen Parameter beziehen sich auf den Analyten. Zur Berechnung der einzelnen Terme werden zunächst über entsprechende Bestimmungsmethoden die Parameter für die zu untersuchenden Analyten bestimmt.

Der Analytparameter  $R_2$ , der zum Polarisierbarkeitsterm gehört, beschreibt die molare Überschuss-Refraktion. Dieser Parameter ist über die Bestimmung des Brechungsindex des zu untersuchenden Analyten zugänglich [65,66].

Der zur Dipolarität zugehörige Parameter  $\pi_2^H$  beschreibt die Polarisierbarkeit eines Analyten. Er lässt sich durch vergleichende UV-VIS-Messungen mit neun aprotischen Indikatoren bestimmen. Die Absorptionsmaxima verschieben sich dabei mit steigender Dipolarität des Analyten zu höheren Frequenzen [65, 67].

Durch IR-spektroskopische Untersuchungen an Säure-Base-Gleichgewichten lassen sich für einen Analyten die Parameter  $\alpha_2^H$  und  $\beta_2^H$  ermitteln. Bei diesen Werten handelt es sich um die Summenwerte der Acidität bzw. Basizität der Analyten [65, 68,69].

Der 5. LSER-Parameter  $\log L^{16}$ , der zum Dispersionswechselwirkungsterm gehört, ist über eine Messung mittels Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC) auf einer Hexadecan-Säule zugänglich. Er ist ein Maß für die Lipophilie des Analyten und basiert auf induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen [65, 70,71].

Damit die Parameter, die sich auf das Schichtmaterial beziehen, berechnet werden können, wird vorgeschlagen, von mindestens 30 Analyten die Retentionszeiten bei einer GLC-Messung zu bestimmen [66]. Ausgehend von diesen Werten lässt sich eine multiple lineare Regression durchführen, die als Ergebnis die Parameter für das Schichtmaterial ergibt. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften, die diesen Parametern zugeordnet werden, enthält die nachfolgende Tabelle 3-3:

*Tabelle 3-3: Zuordnung der chemisch-physikalischen Eigenschaften für die Parameter, die innerhalb der LSER-Gleichung für die Eigenschaften des Schichtmaterials stehen.*

<b>Parameter</b>	<b>Zugesprochene chemisch-physikalische Eigenschaft</b>
<i>r</i>	Maß für die Fähigkeit des Schichtmaterials, mit $\pi$ - und n-Elektronen wechselwirken zu können
<i>s</i>	Ausbildung von Dipol-Dipol und Dipol-induzierten Dipol-Wechselwirkungen
<i>a</i>	Maß für die Basisizität des Schichtmaterials
<i>b</i>	Maß für die Acidität des Schichtmaterials
<i>l</i>	Cavitätbildung

Neben diesen fünf Parametern resultiert aus der multiplen linearen Regression ein Wert für die Konstante  $c$ , der ebenfalls dem untersuchten Schichtmaterial zugeordnet wird, so dass sich für dieses prinzipiell sechs Parameter ergeben.

Zur Beschreibung und Vorhersage von GLC-Messungen hat sich dieses Modell bewährt. Es wurde auch dazu benutzt, um Selektivitätseigenschaften von Rezeptorschichten auf massesensitiven Transducern zu bestimmen [72]. Dabei stellte sich heraus, dass bei diesen Sensormessungen der  $K_p$ -Wert durchschnittlich um den Faktor vier höher ausfiel als bei den GLC-Messungen. Unter der Berücksichtigung dieses Faktors war jedoch eine Voraussage von Selektivitäten möglich.

Das Interessante an diesem Modell ist die Rückführung der Gleichgewichtskonstante auf chemisch-physikalische Grundeigenschaften. Schon in den 60er Jahren wurden von Rohrschneider und später auch von McReynolds Vorschläge gemacht, wie Trennsäulen in der GLC am besten zu charakterisieren seien [73, 74]. Durch die Messung der Retentionszeiten speziell ausgesuchter Analyten, die möglichst breitgefächerte chemische Eigenschaften aufweisen, konnte dabei eine entsprechende Charakterisierung der chromatographisch genutzten Trennflüssigkeiten erreicht werden. Rohrschneider bezog sich dabei auf die Substanzen Benzol, Ethanol, Nitromethan, 2-Butanon und Pyridin. Adäquat zum LSER-Modell konnte er mit Bezug auf diese fünf Substanzen Retentionszeiten vorausberechnen. Im Gegensatz zum LSER-Modell sind die dabei ermittelten Parameter aber auf die fünf Analyten bezogen und werden nicht direkt chemisch-physikalischen Grundeigenschaften zugeordnet.

Da die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten bei stationären Phasen in der Chromatographie prinzipiell auf Rezeptorschichten für Sensoren übertragbar ist, erweist sich das LSER-Modell für die Entwicklung von Polymersensoren bei Verwendung von massesensitiven Transducern als nützlich. Sind für die Rezeptorschicht und die zu messenden Analyten die LSER-Parameter bekannt, so lassen sich damit die zu erwartenden Sensorsignale vorausberechnen und damit die Selektivitäten von Sensoren bestimmen.

Beruhet das Sensorsignal nicht nur auf einem massesensitiven Effekt, wie dies bei den weichgemachten Polymerelektrolytsensoren der Fall ist, so haben die Untersuchungen von Müller [61] gezeigt, dass eine Übertragbarkeit des LSER-Modells auf diese Art von Sensoren nicht ohne Weiteres möglich ist. Hier sind neben der Aufnahme der Analyten, die sich durch die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  ausdrücken lässt, weitere, von der chemischen Beschaffenheit des Analyten abhängige Eigenschaften für die Bildung des Sensorsignals verantwortlich, die durch das LSER-Modell so nicht berücksichtigt werden.



### 3.3 Kenngrößen von Signalen bei stationären und transienten Konzentrationsverläufen

Je nach Messdurchführung können mit Gassensoren unterschiedliche Signalverläufe beobachtet werden. In den folgenden beiden Unterkapiteln werden die wichtigsten Kenngrößen des stationären Signals und des transienten Signalverlaufes, das entsteht, wenn ein Sensor sich rasch ändernden Konzentrationen ausgesetzt wird, näher erläutert [75, 76].

#### 3.3.1 Der stationäre Signalverlauf

In Abbildung 3-5 ist der Signalverlauf eines fast ideal verlaufenden Stationärsignals zu sehen, der eine leichte Grundliniendrift aufweist. Der zu messende Analyt wird vorzugsweise in einer sprunghaften Konzentrationsänderung aufgegeben. Besonders bei kinetischen Untersuchungen ist dies wichtig.

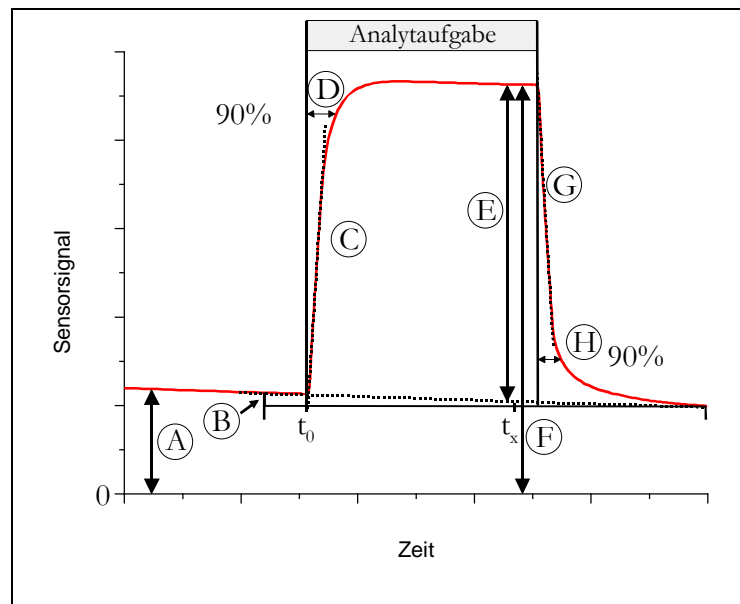


Abbildung 3-5: Signalverlauf und Kenngrößen eines Stationärsignals: A: Grundliniensignal; B: Grundliniensignaldrift über eine festzulegende Zeit; C: Maximaler Signalanstieg; D: Zeit zur Erreichung von 90% der Signalthöhe ( $t_{90}$ ); E: Signaländerung oder Differenzsignal; F: Absolutes Sensorsignal; G: Maximaler Signalabfall; H: Zeit für den 90%-igen Signalfall

Als Grundliniensignal (A) wird das Signal bezeichnet, welches der Sensor mit der angeschlossenen Messelektronik erzeugt, wenn er mit dem Grundgas in Wechselwirkung steht. Das kann zum Beispiel synthetische Luft oder saubere getrocknete Raumluft sein.

Das Grundliniensignal kann einer Drift (B) unterworfen sein. Diese ergibt sich aus der Ab- oder Zunahme des Signals über eine festzulegende Zeit.

Durch die Zugabe eines Analyten zum Zeitpunkt  $t_0$  in das Grundgas ändert sich das Signal. Die Wendetangente am Signalanstieg (C) und die Zeit, die zum Erreichen von 90% der Signalthöhe benötigt wird (D), bilden zwei Größen, die kinetische Eigenschaften des Sensors beschreiben. Dabei ist zu beachten, dass die Bestimmung dieser Parameter bei einer vorhandenen Grundliniendrift nur dann Sinn

macht, wenn die Drift im Vergleich zur Signalsteigung bzw. -änderung vernachlässigbar ist. Daher ist bei Ermittlung dieser Kenngrößen auf ein stabiles Grundliniensignal zu achten.

Die Signaländerung (E), die auch als Differenzsignal bezeichnet wird, ergibt sich aus der Subtraktion des Grundliniensignals (A) mit dem absoluten Sensorsignal (F). Dieses sollte beim Stationärsignal durch ein Plateau gekennzeichnet sein. Bei einer vorhandenen Grundliniendrift besitzt diese Plateau die Steigung des Grundliniensignals. Zur fehlerfreien Bestimmung des Differenzsignals ist hier eine Extrapolation der Grundlinie auf den Zeitpunkt  $t_x$  notwendig. Liegt kein ausgeprägtes Plateau vor, ist eine korrekte Auswertung des Stationärsignals im Allgemeinen deutlich erschwert oder gar unmöglich.

Wird nun wieder reines Grundgas auf den Sensor geleitet, kehrt das Signal auf die Grundlinie zurück. Dabei können aus der Wendetangente des Signalabfalls (G) und der Zeit, die bis zum 90%-igen Signalabfall vergeht (H), kinetische Parameter des Sensors bestimmt werden. Auch hier ist wieder darauf zu achten, dass das Grundliniensignal für diese Bestimmung stabil sein sollte.

### 3.3.2 Der transiente Signalverlauf

Beim transienten Signalverlauf wird im Gegensatz zum Stationärsignal kein konstantes Signalmaximum erreicht, da sich die Analytkonzentration im Gasstrom während der Detektion kontinuierlich ändert und ein Konzentrationsmaximum durchläuft. Das entstehende Signal wird im Allgemeinen als Peak bezeichnet. Abbildung 3-6 zeigt einen solchen ideal verlaufenden Peak, in der Kenngrößen markiert sind, die zur Beschreibung eines solchen Signalverlaufes wichtig sind:

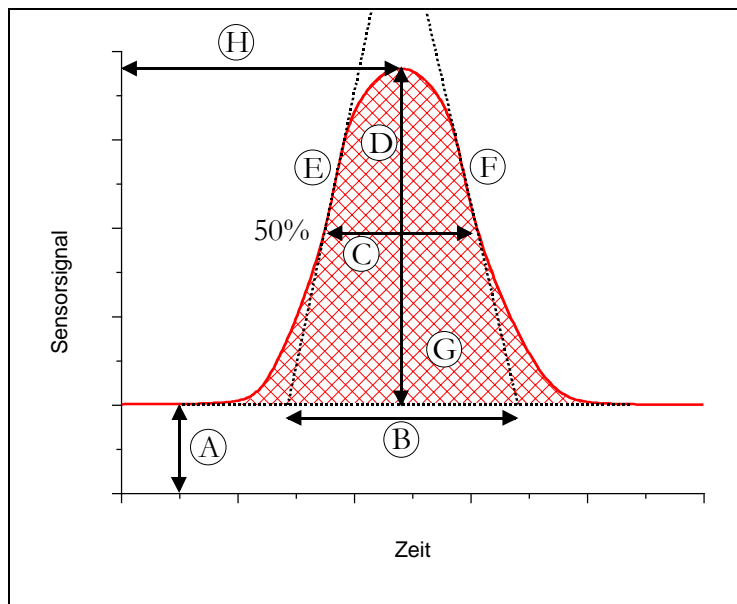


Abbildung 3-6: Darstellung eines transienten Signalverlaufs, der zu beobachten ist, wenn sich während der Detektion die Analytkonzentration kontinuierlich ändert. Die wichtigsten Kenngrößen sind mit Buchstaben bezeichnet: A: Grundliniensignal; B: Peakbasisbreite; C: Peakhalbwidth; D: Maximale Peakhöhe; E: Wendetangente am Peakanstieg; F: Wendetangente am Signalabfall; G: Peakfläche; H: Zeit zum Erreichen des Peakmaximums.

Folgende Kenngrößen lassen sich zur Charakterisierung eines solchen Signalverlaufes heranziehen: Der Signalverlauf basiert auf dem Grundliniensignal (A). Mit Hilfe der Wendetangenten im Peakanstieg (E) und -abfall (F) lässt sich die Basisbreite (B) bestimmen. Die Peakhalbwertsbreite (C), die mit  $\omega_{0,5}$  bezeichnet wird, ergibt sich aus der Breite des Peaks bei 50% der maximalen Peakhöhe (D). Die Fläche (G) unterhalb des Peaks ist eine weitere wichtige Kenngröße dieses Signalverlaufs. Bei einem gausförmigen Signalverlauf kann die Fläche  $A$  des Peak bei Kenntnis der Peakhalbwertsbreite  $\omega_{0,5}$  und der Peakhöhe  $H$  wie folgt berechnet werden [77]:

*Gleichung 3-20:* 
$$A = 1,065 \cdot H \cdot \omega_{0,5}$$

Ist das Auftreten eines transienten Signals in einen zeitlich koordinierten Messablauf eingebunden, wie dies bei chromatographischen Verfahren der Fall ist, beschreibt auch die Zeit bis zum Peakmaximum (H) eine bedeutsame Messgröße, die als Retentionszeit bezeichnet wird [78].

### 3.3.3 Signalmodelle für die Auswertung von Sensorsignalen

Zur Bewertung eines Sensorsignals lassen sich verschiedene Signalmodelle nutzen [122]. Diese sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

*Tabelle 3-4: Signalmodelle für die Auswertung von Sensorsignalen*

Signalmodell	Beschreibung	Entsprechung in Abbildung 3-5	Entsprechung in Abbildung 3-6
Absolut	$S$	F bzw. A	A bzw. A + C
Differenz	$S - S_0 = \Delta S$	$F - A = E$	C
Relativ	$\frac{S}{S_0} = S_{rel}$	$\frac{F}{A}$	$\frac{A + C}{A}$
Relative Differenz	$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S}{S_0} - 1 = \Delta S_{rel}$	$\frac{E}{A} = \frac{F}{A} - 1$	$\frac{C}{A}$

Je nach Intention der durchgeführten Messung ist die Wahl eines entsprechenden Modells sinnvoll.

Das absolute Sensorsignal  $S$  findet Verwendung, wenn zum Beispiel die Sensordrift untersucht werden soll.

Mit der Betrachtung des Differenzsignals  $\Delta S$  wird eine störende Grundliniendrift beseitigt. Eine Nutzung dieses Signalmodells bietet sich an, wenn es z.B. um die Bewertung der absoluten Sensitivität geht.

Die Nutzung des dimensionslosen relativen Sensorsignals  $S_{rel}$  erleichtert die Vergleichbarkeit der Signale von unterschiedlichen Sensoren. Bei einer Proportionalität zwischen Grundlinien- und Differenzsignal führt der Gebrauch des relativen Sensorsignals zudem zu einer Angleichung der Signalverläufe von Sensoren, die jeweils mit der gleichen sensitiven Membran belegt sind.

Das relative Differenzsignal  $\Delta S_{rel}$  unterscheidet sich vom relativen Signal  $S_{rel}$  durch die Subtraktion von eins. Im Falle der Nutzung dieses Signalmodells bietet sich eine prozentuale Wertangabe an. Damit beschreibt dieser Wert die prozentuale Änderung des Sensorsignals in Bezug auf das Grundliniensignal.

## 3.4 Sensorarrays

### 3.4.1 Grund für den Einsatz von Sensorarrays

Zur Online-Messung der Konzentrationen von einzelnen Analyten bietet es sich an, selektive Sensoren einzusetzen. [79, 80]. Vielfach ist es aber so, dass Querempfindlichkeit von Sensoren gegenüber den in der Probenmatrix vorhandenen Analyten auftreten. Im Falle der Messung von Substanzgemischen, wie dies bei Gerüchen der Fall ist, macht die selektive Messung einzelner Inhaltsstoffe nicht einmal Sinn, da die Anzahl der gleichzeitig zu messenden Stoffe zu groß ist [81]. Zudem ist kaum zu erwarten, dass sich Sensoren konzipieren lassen, mit denen sich die Inhaltsstoffe von Gerüchen selektiv bestimmen lassen. In diesem Fall versucht man andere Wege zu gehen.

Durch die Messung von Analyten mit mehreren Sensoren unterschiedlicher Selektivität erhält man für die untersuchte Probe so viele Sensorsignale, wie Sensoren zur Messung eingesetzt werden. Der Zusammenschluss von mehreren Sensoren führt zur Bildung eines Sensorarrays. Die Selektivitäten der Sensoren dürfen dabei überlappen. Reagieren die einzelnen Sensoren unterschiedlich auf die zu messenden Analyten, können aus den unterschiedlichen Ansprechverhalten der Sensoren Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der gemessenen Probe gemacht werden.

Generell gibt es kein theoretisches Modell, das es ermöglicht zu sagen, wie viele Sensoren für ein Array günstig sind. Grate und Abraham machen den Vorschlag [65], dass ein Sensorarray zur Messung von organischen Kohlenwasserstoffen in Anlehnung an das LSER-Modell (vgl. Kapitel 3.2.3) sechs Sensoren besitzen sollte. Deren Sensitivitäten sollten mit jeweils einem der folgenden chemisch-physikalischen Eigenschaften korrelieren:

- Dispersionswechselwirkungen (Induzierte Dipol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen bzw. Londonkräfte)
- Polarisierbarkeit (Induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung)
- Dipolarität (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen), damit einhergehend Minimierung der Basizität
- Wasserstoffbrückenbindungsbasizität (Protonenakzeptorvermögen), damit einhergehend Minimierung der Dipolarität
- Wasserstoffbrückenbindungsbasizität und Dipolarität
- Wasserstoffbrückenbindungsazidität (Protonendonatorvermögen)

Seit Ende der 80er Jahre wurden intensive Anstrengungen unternommen, Geräte zu entwickeln, die mit der Nutzung von Sensorarrays und einer entsprechenden Signalauswertung eine Bewertung, Identifikation und Quantifizierung von Gerüchen oder anderen komplexen Stoffgemischen ermöglichen. Für diese Geräte wurde der Begriff „Elektronische Nase“ geprägt. Im folgenden Kapitel wird das Konzept für ein solches analytisches Gerätes näher betrachtet.

### 3.4.2 Das Sensorsystem „Elektronische Nase“

Als Elektronische Nase wird ein Gerät bezeichnet, welches über die multisensorische Messung einer gasförmigen Probe und chemometrischer Auswertung der aufgenommenen Signale eine analytische Beurteilung der gemessenen Probe zu erreichen versucht [82]. Das Konzept dieses Gerätes besteht darin, die untersuchte Probe mit dem schon vorhandenen Datensatz von Referenzproben zu vergleichen und damit eine Einordnung der Probe zu ermöglichen [83]. Abbildung 3-7 gibt das Funktionsprinzip einer Elektronischen Nase wieder:

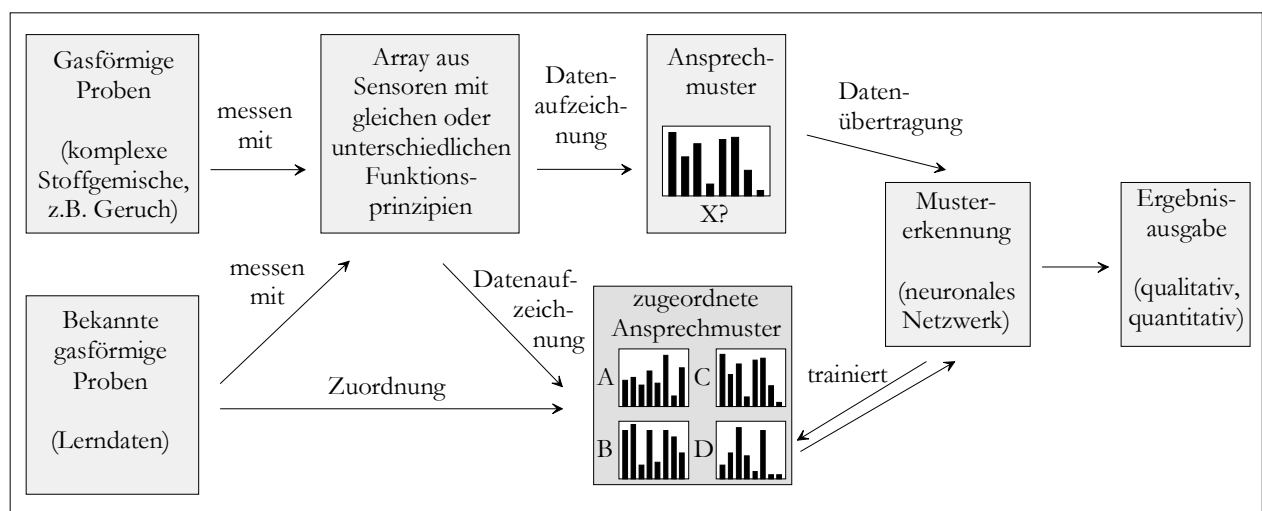


Abbildung 3-7: Funktionsprinzip einer Elektronischen Nase.

Die Sensoren erzeugen je nach Selektivität und Sensitivität für eine zu messende Probe ein entsprechendes Ansprechmuster. Die Probe wird dabei als Ganzes gemessen und nicht, wie dies bei chromatographischen Verfahren versucht wird, in ihre Einzelsubstanzen aufgetrennt. Jeder Sensor liefert ein Signal, das aus dem Ansprechverhalten des jeweiligen Sensors gegenüber allen in der Probe enthaltenen Substanzen resultiert [11].

Anhand bekannter zugeordneter Ansprechmuster wird z.B. ein neuronales Netzwerk trainiert, so dass es diese Muster zu erkennen lernt. Werden nach einer Trainingsphase unbekannte Proben untersucht, so vergleicht die Mustererkennung das Ansprechmuster dieser Probe mit denen aus den Trainingsdatensätzen. Als mögliches Ergebnis kann das System herausgeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit die aktuell gemessene Probe mit einer schon bekannten Probe bzw. Probengruppe übereinstimmt. Ist auch eine quantitative Datenanalyse implementiert, ist u. U. darüber hinaus auch eine Aussage über die Konzentration möglich [84].

Nach einer großen Euphoriewelle in den 90er Jahren, in der man hoffte, schwierige analytische Probleme wie die Geruchsmessung mit Hilfe der elektronischen Nase lösen zu können, trat zum Jahrtausendwechsel hin Ernüchterung ein. Die im Folgenden genannten Gründe, die zu diesem Stimmungswandel führten, gehen auf eine zu hohe Erwartungshaltung zurück:

Zunächst glaubte man, mit der elektronischen Nase könne man viele analytische Probleme besser lösen als mit herkömmlichen Geräten [85, 86]. Gerade im Bereich der Qualitätssicherung, wo es zum

Beispiel darum geht, komplexe Aromen zu überwachen, wurde von den Entwicklern der Elektronischen Nase dieses Gerät als das Mittel der Wahl angesehen. Dabei erweisen sich in einigen Fällen standardisierte Analyseverfahren wie die Gaschromatographie (GC) oder andere spektroskopische Verfahren als günstiger [87].

Darüber hinaus ist es ein Irrglaube, dass die Elektronische Nase Gerüche so detektiert wie der menschliche Geruchssinn. Die sensorischen Systeme von kommerziell erhältlichen Elektronischen Nasen messen die Substanzen, die sich von den verwendeten Sensoren detektieren lassen. Diese Substanzen können sich deutlich von denen unterscheiden, die die menschlichen Geruchsrezeptoren wahrnehmen können [88].

Zudem reagieren viele Sensoren auf Basis von leitfähigen Polymeren in erhöhtem Maße auf Luftfeuchtigkeit. Gerade diese Querempfindlichkeit führte dazu, dass Elektronische Nasen auch als teure Feuchtigkeitsmessgeräte bezeichnet wurden. Die Korrelation zu schwankenden Luftfeuchtigkeitsgehalten war so ausgeprägt, dass sich die eigentlich zu messenden Substanzen in dieser Matrix nicht eindeutig erkennen ließen [89].

Die Auswertung der gemessenen Daten über neuronale Netzwerke kommt dem menschlichen Vorbild schon näher. Wie der menschliche Geruchssinn muss das Gerät nun erst einmal lernen, die zu messenden Stoffe zuzuordnen zu können, was mit einem hohen Aufwand verbunden sein kann. Man bedenke, dass der menschliche Geruchssinn das gesamte Leben lernt, Gerüche einzuordnen.

Was die hedonische Wirkung, d.h. den menschlichen Eindruck, ob etwas angenehm oder unangenehm riecht, angeht, so besteht alles in allem keine Korrelation zwischen der Geruchsmessung mit der Elektronischen Nase und dem menschlichen Geruchssinn [90]. Während der Mensch verschiedene, völlig unterschiedliche Stoffe oder Stoffgemische von sich aus als angenehm oder unangenehm riechend identifiziert, muss einer elektronische Nase dieses durch eine Vielzahl von Testproben beigebracht bekommen. Und auch danach ist es fraglich, ob dieses Gerät anschließend eine unbekannte Probe nach angenehm oder unangenehm riechend einordnen kann.

Zwischenzeitlich gab es auch die Meinung, es müssten nur genügend Sensoren eingesetzt werden, um eine gegebene analytische Problem lösen zu können. Es zeigte sich aber, dass die eindeutige Identifizierung von Stoffen teilweise mit weniger Sensoren besser verläuft als mit vielen. Bei der kommerziell erhältlichen Elektronischen Nase der Firma Cyrano Science Inc. beispielsweise werden häufig nur die Daten von 8 der insgesamt 32 Sensoren zur Mustererkennung eingesetzt [90]. Der Grund für diese Vorgehensweise ist vornehmlich darin zu suchen, dass die Nutzung von vielen Sensoren mit hoher Redundanz zu einem größeren Rauschen im erhaltenen Signalmuster führt [91].

Ein weiteres großes Problem bei der Nutzung von Sensoren zur Messung von Gerüchen stellt die zeitliche Signaldrift dar. Gerade diese Drift stellt in Frage, ob es Sinn macht, wie bei der Gaschromatographie üblich Datenbanken anzulegen, da die gemessenen Muster sich mit der Zeit verändern [92]. Das führt dazu, dass eine Elektronische Nase immer wieder recalibriert werden muss, um eine korrekte Beurteilung gemessener Proben zu erzielen. Dazu müssten die Testdatensätze immer wieder erneut vermessen werden [93, 94]. Der dazu nötige Aufwand ist nicht zu unterschätzen. Für eine korrekte Funktionsweise müssten nämlich sämtliche Analyten, die das Sensorsignal beeinflussen, in einer Permutation ihres gemeinsamen Auftretens und sämtlicher relevanter Konzentrationen als Testmischungen untersucht werden. Bei komplexen Mischungen, wie

Gerüche sie darstellen, würde dies zu einer ungeheuren Menge an Kalibrierungsmessungen führen. Dies ist praktisch nicht umzusetzen und geht auf Kosten der Genauigkeit der Bestimmung.

Was die Selektivitäten der eingesetzten Sensoren angeht, so ist es generell wünschenswert und notwendig, dass diese möglichst unterschiedlich sind. Wie schon im Kapitel 3.4.1 erläutert wurde, wird von Abraham und Grate für die Messung von unterschiedlichen Analyten mit Sensorarrays vorgeschlagen, sechs Sensoren zu nutzen, die bestimmte chemisch-physikalische Eigenschaften zeigen [65]. Insgesamt lässt sich aber zur Beurteilung von gasförmigen Proben durch die Messung mit Sensorarrays keine bevorzugte Anzahl von zu nutzenden Sensoren festmachen.

Diese angesprochenen Probleme legen nahe, dass sich die Kalibrierung von Elektronischen Nasen schwierig gestaltet. Die Datenbankfähigkeit des Systems wird durch die vorhandene Drift der Sensoren in Frage gestellt. Darüber hinaus hat sich die hohe Empfindlichkeit dieser Geräte gegenüber Luftfeuchtigkeit als weiterer Mangel herausgestellt [95]. Demnach konnte das Gerät „Elektronische Nase“ nicht das halten, was man sich von ihm versprochen hatte.

Der Bedarf nach einfach zu bedienenden Geräten, die kostengünstig und vor Ort zur Messung von komplexen gasförmigen Proben eingesetzt werden können, ist aber weiterhin hoch. Entscheidend ist dabei, dass diese Geräte in der Lage sind, objektiv qualitative und/oder quantitative Bewertungen für untersuchte Proben zu liefern. Mögliche Einsatzgebiete sind dann z.B. die Qualitätssicherung in der Lebensmittelindustrie, die medizinische Diagnostik über die Atemluft oder Hautausdünstungen oder die Messung komplexer Stoffgemische in der Umwelt oder der Industrie.

### 3.5 Ionische Leitfähigkeit

Die in dieser Arbeit behandelten Sensoren nutzen als Signal die Änderung der Leitfähigkeit der Rezeptorschicht. Die Leitfähigkeit der Rezeptorschichten geht maßgeblich auf den Zusatz von organischen Leitsalzen zurück, die innerhalb der Rezeptorschicht ionisch vorliegen [142]. Demnach handelt es sich bei der Leitfähigkeit innerhalb der Rezeptorschichten um ionische Leitfähigkeit. Im Folgenden wird daher auf die Theorie der ionischen Leitfähigkeit eingegangen [59, 97, 98].

Grundlage für die ionische Leitfähigkeit ist, dass auf Ionen, die sich in einem elektrischen Feld befinden, eine Kraft ausgeübt wird. Betrachtet man ein Ion  $i$  im elektrischen Feld, so berechnet sich die auf dieses Ion  $i$  wirkende Kraft aus dem Produkt der Ladungszahl des Ions  $z_i$ , der Elementarladung  $e$  und der elektrischen Feldesstärke  $\vec{E}$ :

$$\text{Gleichung 3-21:} \quad \vec{F}_E = z_i \cdot e \cdot \vec{E}$$

Diese Kraft bewirkt, dass Anionen in Richtung Anode und Kationen in Richtung Kathode beschleunigt werden. Auf der anderen Seite werden die Ionen durch eine entgegengesetzte Reibungskraft  $\vec{F}_R$  in ihrer Bewegung gebremst. Nach dem Stokes'schen Reibungsgesetz gilt die Gleichung 3-22:

$$\text{Gleichung 3-22:} \quad \vec{F}_R = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i \cdot \vec{v}_i$$

mit  $\eta$  : Viskosität des umgebenden Mediums  
 $r_i$  : Radius des Ions  $i$   
 $\vec{v}_i$  : Geschwindigkeit des Ions  $i$

Zwischen diesen beiden Kräften stellt sich unter gleichbleibenden Bedingungen innerhalb kurzer Zeit ein Gleichgewicht ein, so dass für die Geschwindigkeit  $\vec{v}_i$  des Ions  $i$  folgt:

$$\text{Gleichung 3-23:} \quad \vec{v}_i = \frac{z_i \cdot e \cdot \vec{E}}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i}$$

Aus dieser Gleichung lässt sich die Ionenbeweglichkeit  $u_i$  definieren. Sie ergibt sich aus dem Quotienten von  $\vec{v}_i$  durch die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  und ist damit unabhängig von der elektrischen Feldstärke:

$$\text{Gleichung 3-24:} \quad u_i = \frac{|\vec{v}_i|}{|\vec{E}|} = \frac{z_i \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i}$$

Der elektrische Strom bei der Ionenleitung wird dadurch bestimmt, wie viele positive und negative Ladungsträger in der Zeit  $t$  von einer Elektrode zur anderen gelangen. Für die elektrische Leitfähigkeit  $\chi$  [ $S = 1/\Omega$ ] kann daher formuliert werden:

$$\text{Gleichung 3-25:} \quad \chi = \frac{l}{R \cdot A} = F \cdot c \cdot (z^+ \cdot u^+ \cdot \nu^+ + z^- \cdot u^- \cdot \nu^-)$$

Darin ist  $R$  [ $\Omega$ ] der Widerstand des Materials zwischen zwei Elektroden mit der Fläche  $A$  [ $m^2$ ] und dem Abstand  $l$  [ $m$ ],  $F$  die Faraday-Konstante [ $96485 \text{ C/mol}$ ],  $c$  [ $\text{mol}/m^3$ ] die Konzentration der Ionen,  $z^+$  bzw.  $z^-$  die Ladungszahlen der vorhandenen Ionen und  $u^+$  bzw.  $u^-$  die Ionenbeweglichkeit. Die Variablen  $\nu^+$  bzw.  $\nu^-$  stellen stöchiometrische Koeffizienten dar.

Indem  $\chi$  durch die Konzentration  $c$  dividiert wird, erhält man aus der Leitfähigkeit des untersuchten Systems die molare Leitfähigkeit  $\Lambda$ , die sich in die molare kationische Leitfähigkeit  $\Lambda^+$  und die molare anionische Leitfähigkeit  $\Lambda^-$  aufspalten lässt:

$$\text{Gleichung 3-26:} \quad \Lambda = \frac{\chi}{c} = \Lambda^+ + \Lambda^-$$

Die Messung der Leitfähigkeiten erfolgt durch Wechselstromuntersuchungen, da damit die Bildung einer Doppelschicht an den Elektroden vermieden werden kann.

Kombiniert man Gleichung 3-23 bis Gleichung 3-26 miteinander, so lässt sich die molare Leitfähigkeit bezüglich einer Ionensorte  $i$  formulieren als:

$$\text{Gleichung 3-27:} \quad \Lambda_i^\pm = F \cdot z_i \cdot u_i^\pm = \frac{F \cdot z_i^2 \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot r_i \cdot \eta}$$



Experimente haben gezeigt, dass das Produkt aus der molaren elektrischen Leitfähigkeit  $\Lambda_i^\pm$  und der Viskosität  $\eta$  unabhängig von der Art des Lösungsmittels und der Temperatur ist. Dies ist Inhalt der Walden'schen Regel:

$$\text{Gleichung 3-28: } \Lambda_i^\pm \cdot \eta = \frac{F \cdot z_i^2 \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot r_i} \approx \text{const.} \quad (\text{für unterschiedliche } T \text{ bzw. Lösungsmittel})$$

Die Theorie der ionischen Leitfähigkeit macht deutlich, dass die Leitfähigkeit maßgeblich von der Konzentration, also der Anzahl der ionischen Ladungsträger im zu untersuchenden System, und der Viskosität der Umgebung, die für die Beweglichkeit der Ionen verantwortlich ist, abhängt.

### 3.6 Polymere und Additive

Da die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Sensoren aus einer Mischung von einem Polymer mit einem Weichmacher und einem organischen Leitsalz bestehen, soll in diesem Kapitel dargelegt werden, aus welchem Grund Additive Polymeren zugesetzt werden und was dabei zu beachten ist.

Industriell werden Polymeren eine ganze Reihe verschiedener Funktionszusatzstoffe zugesetzt, von denen im Folgenden einige genannt sind: Antioxidantien, Farbmittel, Härter, Haftvermittler, UV- bzw. Wärmestabilisatoren, Weichmacher [99]. Die Liste ließe sich um etliche weitere Stoffe erweitern. Sie zeigt, dass der Werkstoff Polymer in vielen Fällen erst durch die entsprechenden Zusätze zu dem wird, was von dem Kunststoff gefordert wird.

Geht es darum, Polymermischungen als Rezeptorschichten zu verwenden, muss sichergestellt werden, dass die hergestellten Rezeptorschichten stabil und reproduzierbar herstellbar sind. Nur unter diesen Umständen sind auch stabile und reproduzierbare Sensorsignale zu erwarten. Die Reproduzierbarkeit geht dabei einher mit einer entsprechenden Homogenität der Rezeptorschichten [132]. Voraussetzung dafür ist die Mischbarkeit der verwendeten Substanzen miteinander. Soll eine kristalline Substanz sich in einem Polymer lösen, heißt das, dass die negative freie Mischungsenergie mindestens so groß sein muss wie die positive freie Energie, die zur Umwandlung der kristallinen Substanzstruktur in eine flüssige notwendig ist [100]. Ist die Konzentration des Additivs bei einer gegebenen Temperatur oberhalb des Löslichkeitsgleichgewichtes, so kann es zur Kristallisation innerhalb des Polymers kommen [101].

Ein weiteres Problem besteht darin, dass es zu einem Ausdampfen der zugegebenen Additive kommen kann. Wenn die zugesetzten Stoffe nicht chemisch am Polymer gebunden sind, können sie durch Diffusion aus dem Polymer herausdampfen. Durch den Verlust von Weichmacher oder Stabilisatoren aus dem Polymer kommt es zu Eigenschaftsveränderungen der Polymermischung [100, 136].

Die Anforderungen, die an einen Weichmacher in einer Polymermischung gestellt werden, müssen auch für beliebige weitere Additive erfüllt sein. Dazu zählen unter anderem [102]:

- Gute Verträglichkeit
- Kein Verdunsten oder Auswaschen

Weniger wichtig für die Anwendung im sensorischen Bereich sind dagegen Forderung nach Geschmacklosigkeit, Farblosigkeit oder Lichtechtheit.

Der Grund für die Verwendung von Additiven in Kunststoffen liegt in einer Veränderung der Kunststoffeigenschaften, die durch chemische Veränderungen der Polymerstruktur alleine nicht erzielbar sind. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, den Begriff der Glasübergangstemperatur zu erläutern, die auch als Einfriertemperatur bezeichnet wird. Darunter versteht man die mittlere Temperatur eines Polymers oder einer Polymermischung, bei der die mikrobrownsche Bewegung von Molekülketten-Teilstücken einfriert und das Material dadurch in den Glaszustand übergeht [136]. Durch die Zugabe von Weichmachern lässt sich diese Temperatur erniedrigen. Polymere oder Polymermischungen, die Glasübergangstemperaturen oberhalb der Verwendungstemperatur besitzen, sind für die Nutzung als Sensormembranen ungeeignet, da sie in der Regel durch ihre Struktur eine zu langsame und/oder zu geringe Aufnahme von Analyten ermöglichen bzw. die Beweglichkeit von ionischen Ladungsträger innerhalb der Membran zu sehr eingeschränkt ist [26].

Die zugesetzten Additive sind jedoch nicht immer mit dem Polymer gut verträglich. Es gibt eine ganze Reihe organischer und anorganischer Füllstoffe, die in Polymeren genutzt werden und keine homogene Mischung mit der Polymermatrix ausbilden. Die Füllstoffe unterscheiden sich voneinander in ihrem chemischen Aufbau, ihrer Größe, Form und Verteilung. Das kann leicht dazu führen, dass sich ein Mehrphasensystem ausbildet. Durch eine günstige Mischung oder haftvermittelnde Zusätze kann aber die Verträglichkeit dieser Füllstoffe untereinander erhöht werden [103]. Für die geforderte Homogenität von Sensormembranen kann diese gesteigerte Verträglichkeit entscheidend sein.

### **3.7 Oberflächenmodifizierung durch Silanisierung**

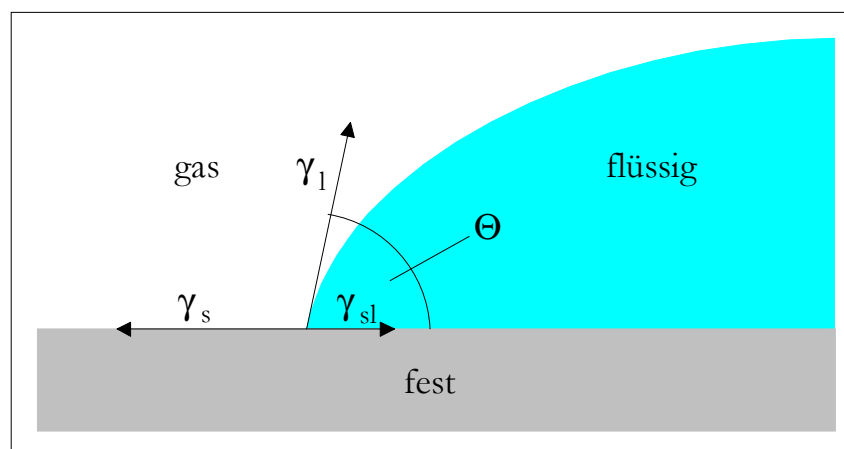
Vorhandene Oberflächen von Festkörpern besitzen nicht immer die Eigenschaften, wie sie für eine Anwendung gewünscht oder erforderlich sind. In solchen Fällen muss eine entsprechende Modifizierung der Oberfläche vorgenommen werden. Für eine solche Modifizierung haben sich Silane als hervorragend geeignet erwiesen, da sich mit diesen auf der einen Seite durch das Anbinden von funktionellen Gruppen unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften auf die Oberfläche übertragen lassen und sie sich auf der anderen Seite auf unterschiedlichsten Oberflächen wie Polymeren, Gläsern oder Metallen chemisch anbinden lassen [104].

Die chemische Anbindung der Silane an eine Glasoberfläche findet in einer Kondensationsreaktion statt. Bei dieser Reaktion lässt man häufig Alkoxy- oder Chloridgruppen, die sich am Silan befinden, mit den auf der Oberfläche befindlichen Hydroxygruppen reagieren. Nach dieser Reaktion erhält die Oberfläche die Funktionalität der am Silan angebondenen funktionellen Gruppen. Mit dieser Verfahrensweise ist es möglich, gezielt die Benetzbarkeit von Oberflächen durch das Anbinden von hydrophoben oder hydrophilen Silanen zu verändern.

Außer mit der Oberfläche reagieren solche Silane schnell mit Wasser. Diese Hydrolyse ist wegen der Reaktionsfreudigkeit besonders bei den Chlorosilanen ausgeprägt. Für eine gleichförmige Anbindung der Chlorosilane ist daher eine wasserfreie Lösung notwendig. In diesem Fall ist die Ausbildung einer Monolayerschicht möglich. In wasserhaltiger Umgebung findet neben der Anbindung an die Oberfläche durch Hydrolyse eine Quervernetzung der anzubindenden Silane statt, so dass sich eine mehrlagige, ungleichmäßigere Silanisierungsschicht bildet.

### 3.8 Kontaktwinkelbestimmung

Ein Charakterisierungsmerkmal von Oberflächen stellt die Benetzbarkeit dar. Beispielsweise spielt sie bei der Bedruckung von Oberflächen mit entsprechenden Farbstoffen eine entscheidende Rolle für die Auftragsqualität und Haltbarkeit der Farbe [105]. Die Benetzbarkeit selbst ist aber keine physikalische Messgröße. Daher sind Verfahren entwickelt worden, die als Ergebnis eine Aussage über die Benetzbarkeit von Oberflächen zulassen. Dazu gehört unter anderem die Messung des Kontaktwinkels, der sich bestimmen lässt, wenn sich auf einer Festkörperoberfläche nach Aufbringung einer Flüssigkeit ein Tropfen bildet. Entsteht kein Tropfen, so sagt man, die Flüssigkeit spreitet auf der Oberfläche. In einem solchen Fall spricht man auch von einer vollständigen Benetzbarkeit [106].



*Abbildung 3-8: Kontaktwinkelbestimmung eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festkörperoberfläche. Der Kontaktwinkel  $\Theta$  entsteht durch das Zusammenspiel folgender Kräfte:  $\gamma_s$  Oberflächenspannung des Feststoffes,  $\gamma_l$  Oberflächenspannung der Flüssigkeit,  $\gamma_{sl}$  Grenzflächen- oder Benetzungsspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff.*

Als Kontaktwinkel  $\Theta$  wird der Winkel bezeichnet, den ein Flüssigkeitstropfen auf einer planaren Oberfläche am Rand des Tropfens mit der Oberfläche bildet:

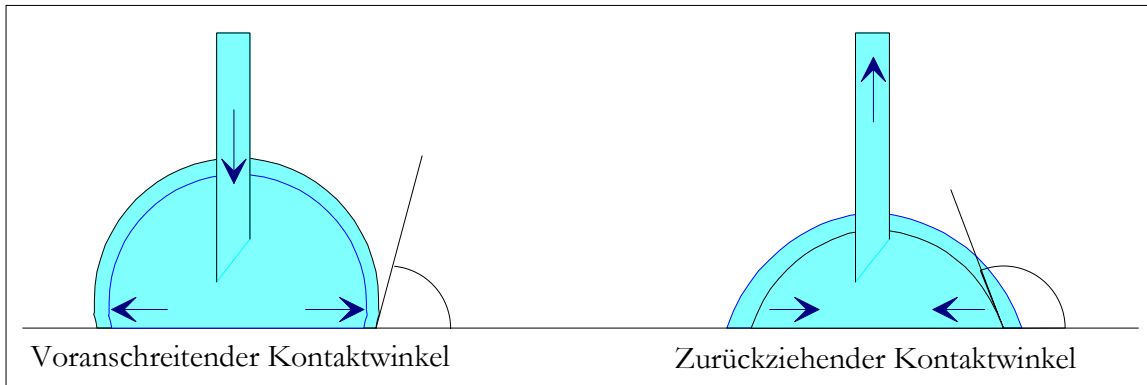
Der Grund für die Ausbildung dieses Winkels liegt in den spezifischen Oberflächenspannungen des Festkörpers und der Flüssigkeit und der Grenzflächen- bzw. Benetzungsspannung zwischen diesen beiden Stoffen. Schon Anfang des 19. Jahrhunderts stellte Young eine Gleichung auf, die den Kontaktwinkel in Bezug zu diesen unterschiedlichen Spannungen setzt [107]:

*Gleichung 3-29:* 
$$\cos \Theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l}$$

mit  $\gamma_s$  der Oberflächenspannung des Feststoffes,  $\gamma_l$  der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und  $\gamma_{sl}$  der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff.

Es gibt verschiedene Methoden, den Kontaktwinkel zu bestimmen [108]. Eine Methode, die im Folgenden vorgestellt wird, ist die Sessile Drop Methode. Dazu wird auf einer ebenen Oberfläche durch eine Kapillare ein Flüssigkeitstropfen aufgebracht. Mit einem Goniometer lässt sich der Winkel, der sich am Rand des Tropfens zwischen der Flüssigkeit und der Oberfläche einstellt, messen [109]. Da der statische

Kontaktwinkel durch Verdampfen der Flüssigkeit zeitabhängig ist, erweist sich die Messung des dynamischen Kontaktwinkels als günstiger [110]. Man unterscheidet dabei zwischen dem voranschreitenden und zurückziehenden Kontaktwinkel. Die folgende Abbildung verdeutlicht das Messprinzip:



**Abbildung 3-9:** Grafik zur Beschreibung des voranschreitenden und zurückziehenden Kontaktwinkels. Durch eine Kapillare wird Flüssigkeit zugeführt oder abgesogen, so dass sich der Tropfen auf der Oberfläche ausdehnt bzw. zusammenzieht.

Durch Zugabe einer Flüssigkeit über eine Kapillare dehnt sich der Tropfen auf der Oberfläche langsam aus, wobei der Kontaktwinkel konstant bleibt. Wird die Flüssigkeit durch die Kapillare aus dem Tropfen herausgesaugt, zieht sich der Tropfen zurück, wobei sich der zurückziehende Kontaktwinkel einstellt. Der Unterschied zwischen diesen zwei Winkeln wird als Kontaktwinkelhysterese bezeichnet und spiegelt die Rauigkeit der Oberfläche wider.

Der Kontaktwinkel selbst wird nicht als physikalische Größe zur Beschreibung der Benetzbarkeit genutzt, da er flüssigkeitsabhängig ist. Zisman entdeckte einen empirischen Zusammenhang zwischen den Kontaktwinkeln  $\Theta_i$  und den Oberflächenspannungen  $\gamma_i$  verschiedener Flüssigkeiten  $i$  einer homologen Reihe auf ein und derselben niederenergetischen Festkörperoberfläche [111]:

**Gleichung 3-30:** 
$$\cos \Theta = 1 + m \cdot (\gamma_l - \gamma_{krit})$$

Trägt man also verschiedene Oberflächenspannungen gegen die gemessenen  $\cos \Theta$ -Werte auf, so erhält man für eine gegebene Festkörperoberfläche eine Gerade mit einer charakteristischen Steigung. Die Extrapolation dieser Geraden auf  $\cos \Theta = 1$  ergibt einen Wert  $\gamma_{krit}$ , der als kritische Oberflächenspannung bezeichnet wird. Da die Substanzen von verschiedenen homologen Reihen auf etwa denselben Wert  $\gamma_{krit} = \gamma_s - \gamma_{sl}$  führen, stellt dieser für eine Festkörperoberfläche eine charakteristische Größe dar. Bei Kenntnis der Oberflächenspannungen, die für viele Flüssigkeiten bestimmt worden sind und sich in Nachschlagewerken finden lassen [112, 140], lässt sich so die kritische Oberflächenspannung einer unbekanntenen Festkörperoberfläche messtechnisch ermitteln.

## 3.9 Chemometrie

### 3.9.1 Allgemeines

Die immer größer werdenden Mengen an Rohdaten machen es notwendig, geeignete Verfahren zu entwickeln, die es ermöglichen, aus der großen Datenmenge die relevanten und gewünschten Informationen herauszufiltern. Das Arbeiten mit Sensorarrays beispielsweise führt dazu, dass zu jeder Messung eine entsprechende Anzahl an Sensorsignalen registriert wird. Wenn die Sensoren Querempfindlichkeiten aufweisen, so kann über die einzelne Auswertung der Sensorsignale keine verlässliche analytische Aussage über die gemessene Probe gemacht werden. Weisen die im Sensorarray verwendeten Sensoren aber partiell unterschiedliche Selektivitäten auf, so kann durch die gemeinsame Betrachtung aller Sensorsignale ein Rückschluss auf die gemessene Probe erreicht werden [113].

Durch die Messung einer Probe mit mehreren unterschiedlichen Sensoren erhält man somit eine Datenmenge, in der etliche Informationen bezüglich der gemessenen Probe enthalten sind. Eine in diesem Zusammenhang häufig gestellte Frage ist die, ob die aktuell gemessene Probe Ähnlichkeiten zu schon gemessenen besitzt. Je komplexer die Sensorsignale ausfallen, um so schwieriger fällt die Beantwortung einer solchen Frage. Abhilfe schafft hier die Chemometrie. Im Folgenden soll ein kurzer Einblick in verschiedene chemometrische Verfahren gegeben werden [114, 115].

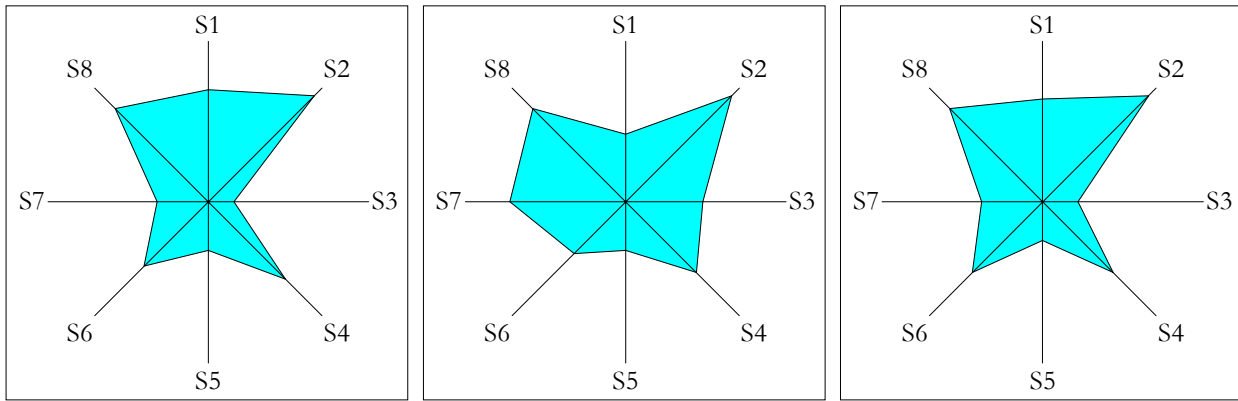
### 3.9.2 Qualitative Verfahren

Bei den qualitativen chemometrischen Verfahren handelt es sich in der Regel um eine Visualisierung der Daten, die eine Interpretation und Einschätzung der gemessenen Datensätze zulässt. Nachfolgend werden drei solche Verfahren angesprochen:

#### Netzplots:

Hier handelt es sich um die einfachste Art der Darstellung. Die gemessenen bzw. vornormierten Messsignale werden auf den Achsen eines sternförmigen Koordinatensystems aufgetragen. In der Abbildung 3-10 sind beispielhaft potentielle Netzplots von drei Messungen mit einem Array aus acht Sensoren dargestellt.

Auf den acht Achsen sind die den Sensoren entsprechenden Signale aufgetragen. Durch das Verbinden dieser Punkte erhält man eine Fläche, die als Ansprechmuster bezeichnet wird. Auf Grund der Form lassen sich anschaulich die gemessenen Datensätze vergleichen. In der obigen Darstellung weisen z.B. der rechte und linke Netzplot große Ähnlichkeiten auf, während sich der mittlere von diesen deutlich unterscheidet.



*Abbildung 3-10: Exemplarische Netzplots von drei Messungen mit einem Array, auf dem sich 8 Sensoren befinden. Auf den acht Achsen werden jeweils die Werte der Messsignale, meist in normierter Form, aufgetragen. Das Verbinden dieser Werte auf den Achsen schließt eine Fläche ein, die als Ansprechmuster bezeichnet werden kann.*

Wichtig für die Darstellung der Daten in Netzplots, aber auch mit anderen chemometrischen Methoden, ist die Vorbehandlung der Daten. Häufig werden nicht direkt die Sensorsignale, sondern normierte Werte dargestellt. Eine brauchbare Normierung ist zum Beispiel die Division der Einzelsignale durch die Summe aller Sensorsignale. Diese Normierung findet im Rahmen der vorliegenden Arbeit Verwendung.

#### Hauptkomponentenanalyse:

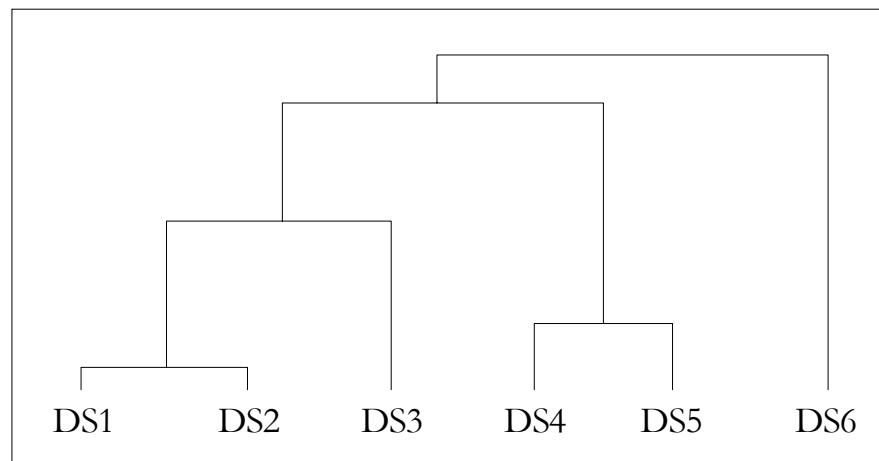
Die Hauptkomponentenanalyse ist besser bekannt unter dem Namen PCA, was die Abkürzung von Principal Component Analysis ist. Sie spielt zwar im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle, soll aber der Vollständigkeit halber hier erwähnt und erklärt werden.

Zur Erklärung dieser Methode wird von  $n$  Datensätzen ausgegangen, die durch Messungen mit  $m$  Sensoren entstanden sind. Diese Daten können als  $m$ -dimensionaler Vektorraum aufgefasst werden, in dem sich  $n$  Datenpunkte befinden. Mit der Hauptkomponentenanalyse macht man nun nichts anderes, als in diesem Vektorraum die Achse zu finden, die in der Summe den geringsten Abstand zu den vorhandenen Datenpunkten besitzt. Auf diese Achse werden dann die Datenpunkte projiziert. Anschließend wird orthogonal zu dieser Achse nach dem gleichen Muster eine weitere Achse gesucht. Diese ersten beiden Achsen nennt man erste und zweite Hauptkomponente. Trägt man diese beiden Achsen mit den zugehörigen Datenpunkten in ein kartesisches Koordinatensystem ein, so erhält man eine zweidimensionale Darstellung des  $m$ -dimensionalen Datensatzes, der die größtmögliche Ähnlichkeit zum Ausgangsdatsatz besitzt. In der Regel haben Datenpunkte, die in dieser Darstellung nahe zusammenliegen, eine gewisse Ähnlichkeit, so dass eine Interpretation am Datensatz vorgenommen werden kann, die jedoch subjektiv geprägt sein kann.

Bei der Hauptkomponentenanalyse ist zudem zu beachten, dass durch die Herunterdimensionierung und durch vorangehende Normierungsschritte ein Informationsverlust in Bezug auf die Ausgangsdaten stattfindet.

### Clusteranalyse:

Ziel der Clusteranalyse ist die Einordnung von Daten entsprechend ihrer Ähnlichkeit. Zur Erklärung dieser Methode wird die Messung von sechs Proben mit einem Sensorarray, das aus  $m$  Sensoren besteht, angesetzt. Die Anzahl der Sensoren bestimmt die Dimension des Gesamtdatensatzes, die einen entsprechenden Vektorraum aufspannt. In diesem  $m$ -dimensionalen Vektorraum wird der Abstand der sechs Datenpunkte, die auch als Objekte bezeichnet werden, zu einander bestimmt. Es entsteht die Abstandsmatrix. Zunächst werden die beiden Objekte mit dem geringsten Abstand zueinander gesucht. Dieser Abstand wird als Index gespeichert. Diese beiden Objekte werden nach einem entsprechenden Algorithmus zu einem gemeinsamen Objekt vereinigt. Anschließend wird in der modifizierten Abstandsmatrix wieder nach dem geringsten Abstand zweier Objekte gesucht, die wieder zusammengefasst werden. Dies geschieht solange, bis alle Objekte zu einem einzigen Objekt vereinigt sind. Das Ergebnis dieser Verfahrensweise lässt sich in einem Dendrogramm darstellen:



**Abbildung 3-11:** *Ergebnisdarstellung einer Clusteranalyse. Eine solche Darstellung wird als Dendrogramm bezeichnet. Die Datensätze, die sich auch als Objekte bezeichnet lassen, werden ihrer Ähnlichkeit entsprechend zusammengefasst. Je weiter entfernt die Zusammenführung von unterschiedlichen Objekten durch die Verbindung von Querlinien stattfindet, um so verschiedenartiger sind diese Objekte. Eine schnelle Zusammenführung steht für eine hohe Ähnlichkeit.*

Je eher, d.h. je weiter unten die Datensätze durch horizontale Linien miteinander verbunden werden, um so ähnlicher sind sie sich. Im dargestellten Beispiel weisen die Datensätze DS1 und DS2 bzw. DS4 und DS5 eine recht hohe Ähnlichkeit auf. Der Datensatz DS3 hat laut Dendrogramm eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Datensatz DS1/DS2. Sehr unterschiedlich zu diesen 5 Datensätzen erweist sich der Datensatz DS6. Entsprechend dieser Anordnung lässt sich der Datensatz in Gruppen, sogenannte Cluster, aufteilen. Es findet somit eine Einteilung des gesamten Datensatz entsprechend der Ähnlichkeit der einzelnen Datensätze statt.

### 3.9.3 Quantitative Verfahren

Da quantitative Verfahren für die Bewertung von Sensordatensätzen eine wichtige Rolle spielen, sollen im Folgenden zwei dieser Verfahren kurz angesprochen werden:

PCR (Principal Component Regression: Hauptkomponentenregression):

Die PCR ähnelt der PCA. Im Gegensatz zur PCA geht in die PCR aber die Konzentrationsabhängigkeit der Signale mit ein. Es wird ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Sensorsignalen und den vorhandenen Analytkonzentrationen hergestellt. Die ermittelten Hauptkomponenten stehen wie bei der PCA orthogonal zueinander.

BPN (Back Propagation Neural Network):

Hinter diesem Begriff verbirgt sich die Nutzung eines neuronalen Netzwerkes, das in der Lage ist, erlernte Daten wiederzuerkennen. Das neuronale Netz entsteht durch eine Vernetzung mehrere Prozesseinheiten. Durch Trainingsdatensätze wird dieses Netz mit möglichen Messdatensätzen vertraut gemacht, bis es diese richtig erkennt. Später ist dieses neuronale Netz dann in der Lage, real gemessene Proben mit den Trainingsdaten zu vergleichen und eine entsprechende Einordnung vorzunehmen [116].



## 4 Apparativer Teil

### 4.1 Gasmischanlage

#### 4.1.1 Anforderungen

Sollen analytische Messeinrichtungen oder –verfahren geprüft werden, ist es notwendig, die zu messenden Analyten in definierten Konzentrationen generieren zu können. Für die Untersuchung von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen in Luft ist es demnach erforderlich, diese in den entsprechend gewünschten Konzentrationen in Luft anzureichern. Neben der reproduzierbaren Generierung von Gasgemischen muss je nach Messanforderung gewährleistet sein, dass die zu messenden Analyten in einem möglichst großen Konzentrationsbereich in dem zu erzeugenden Gasgemisch angereichert werden können.

In manchen Fällen ist es notwendig, Gemische aus zwei Analyten in definierten Konzentrationen bereitzustellen zu können. Bei der Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalten in einem Gasgemisch muss neben der Generierung einer variablen Menge eines Lösungsmittels auch die Beimengung von Wasser in gewünschten Konzentrationen ermöglicht werden. Somit muss die aufzubauende Anlage zur Prüfgasgenerierung die Möglichkeit bieten, Gasgemische aus zwei Komponenten zu erzeugen.

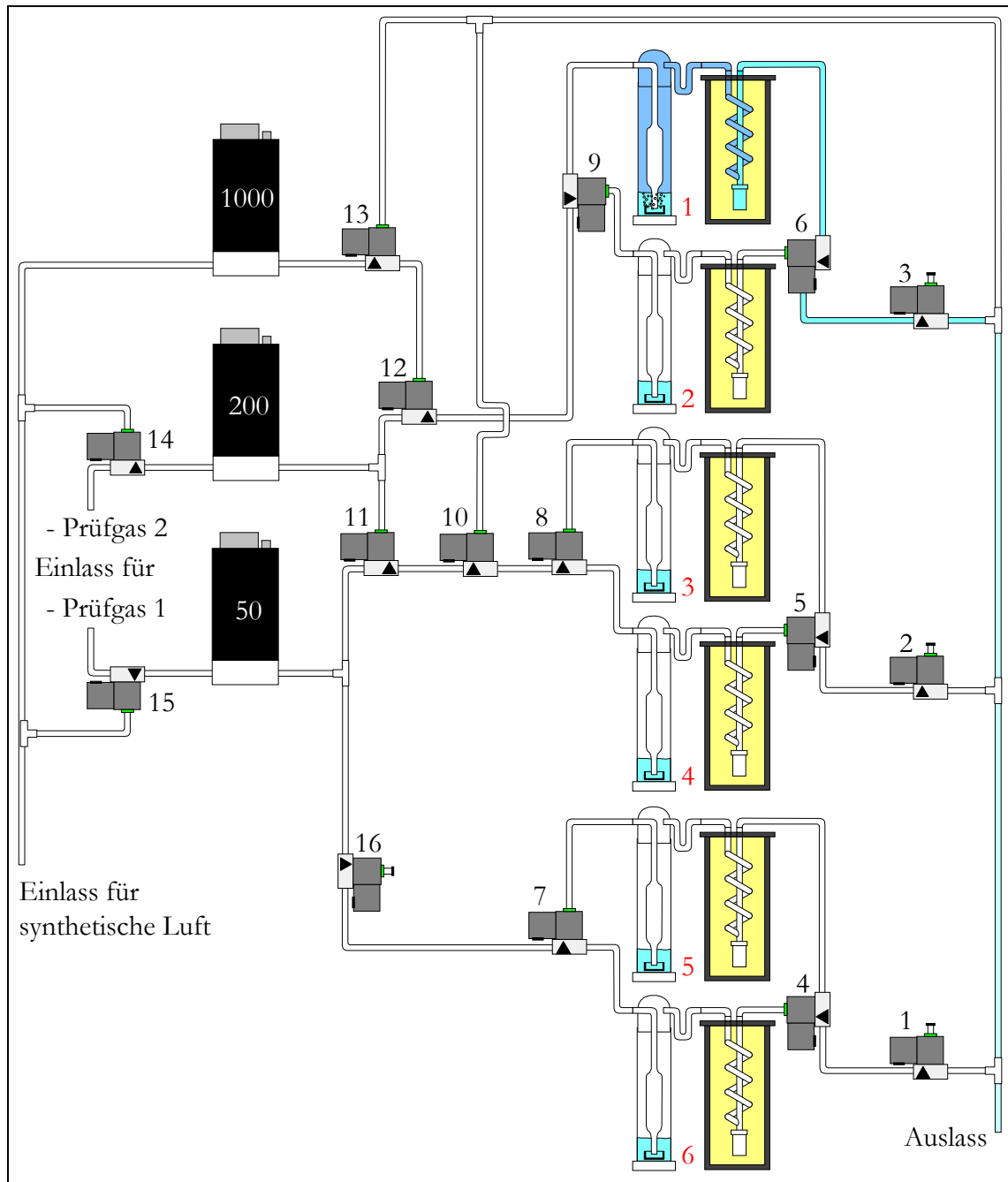
Im Folgenden wird die Gasmischanlage (GMA) beschrieben, die entwickelt wurde, um die oben genannten Anforderungen zu erfüllen.

Die GMA lässt sich in mehrere Funktionseinheiten aufteilen. Dazu zählen die Steuerungseinheit mit dem PC, der fluidische Teil mit Massenflussreglern (MFR), Ventilen etc. und die temperierbare Messkammer. Der fluidische Aufbau stellt den zentralen Baustein der Anlage dar und bestimmt die Funktionalitäten der GMA. Daher soll zuerst dieser Bereich näher beschrieben werden.

#### 4.1.2 Fluidischer Aufbau

Die Abbildung 4-1 zeigt schematisch die Verrohrung der Gasmischanlage (GMA). Diese Komponenten sind über 1/4“-Edelstahlrohre so zusammengesetzt, dass die oben aufgeführten Anforderungen möglichst weitreichend erfüllt werden.

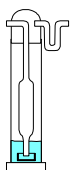
Die Hauptregelelemente der GMA stellen die Massenflussregler (MFR) dar. Diese sind in der Lage, den Volumenstrom für ein Gas, auf das sie zuvor kalibriert wurden, zu messen und über ein entsprechendes Regelventil einzustellen.



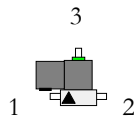
Legende:



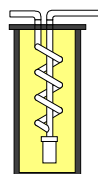
digitaler MFR  
(innere Zahl gibt den max. Regelfluss in mL/min an)



Sättiger aus Glas mit Fritte und vorgelegter Flüssigkeit



3/2-Wegeventil, Durchlass von Anschluss 1 nach 2 oder 3



Messgaskühler aus Messing mit Kupferrohren

Abbildung 4-1: Übersicht über den fluidischen Teil der Gasmischanlage. Die Grafik zeigt an, wie die 3 Massenflussregler, die 16 Ventile und die 6 Sättiger mit den nachgeschalteten Messgaskühlern verrohrt sind. Zusätzlich ist durch unterschiedliche Blautönung der Konzentrationsverlauf bei Ansteuerung der oberen Sättiger-/Messgaskühler-Einheit angedeutet.

Die drei MFR besitzen unterschiedliche Regelbereiche. Als maximale Flüsse lassen sich 1000mL/min, 200mL/min und 50mL/min einstellen. Der Grund für die Wahl von unterschiedlichen Regelbereichen besteht darin, dass der Fehler für die Einstellung des Volumenstroms mit  $\pm 1\%$  des Messbereichsendwerts angegeben ist. Zur Regelung kleinerer Fließgeschwindigkeiten ist es demnach ratsam, MFR mit geringeren Flussraten zu benutzen, um den Fehler gering zu halten. (siehe Kapitel 4.3.2). Die MFR sind auf Stickstoff kalibriert. Eine Verwendung für synthetische Luft, die aus 80% Stickstoff und 20% Sauerstoff besteht, ist jedoch ohne Anwendung eines Umrechnungsfaktors zulässig, da dieser für synthetische Luft gleich eins ist [117].

Die 3/2-Wegeventile bestimmen die Fliessrichtung der Gasströme durch die Anlage. Mit ihnen wird bestimmt, mit welchen Analyten die Luft bei Regelung der entsprechenden MFR angereichert wird.

Die Sättiger werden aus Gaswaschflaschen hergestellt. Am Ende des Glasrohres ist eine Fritte angesetzt, die dafür sorgt, dass das durchströmende Gas in feinen Blasen durch den flüssigen Analyten strömt. Zudem wurde oberhalb der Fritte eine Verbreiterung des Glasrohres eingebaut, die ein Zurücksteigen von Flüssigkeit in die Gasmischanlage bei einem auftretenden Unterdruck verhindert.

Die Messgaskühler bestehen aus verschlossenen, durch Rohrleitungen miteinander verbundenen Messingzylindern. Über diese Rohrleitungen wird ein Kühlkreislauf hergestellt, der die Zylinder mit einem Kryostaten verbindet. Dieser sorgt für eine kontinuierliche Durchspülung mit Kühlmittel. In jedem Zylinder befindet sich eine Wendel aus Kupfer, an deren Ende ein ca. 12mL fassender, aufschraubbarer Messingbehälter angelötet ist. Dieser dient zum Auffangen der Kondensationsflüssigkeit und wird in regelmäßigen Zeitintervallen geleert.

Die 3/2-Wegeventile besitzen nur 2 Schaltstellungen. In der Abbildung 4-1 ist in jedes Ventil ein schwarzes Dreieck eingezeichnet. Von diesem Anschluss aus kann entweder auf den um 90°C abgewinkelten Anschluss durchgeschaltet werden, wenn kein Strom anliegt, oder geradeaus, wenn das Ventil geschaltet wird.

Mit Hilfe dieser Ventile ist es nicht möglich, in der vorliegenden Verrohrung von jedem Massenflussregler Luft aus durch jeden der 6 Sättiger zu leiten. In der folgenden Tabelle ist angegeben, wozu die einzelnen MFR bei dem in Abbildung 4-1 gezeigten Aufbau genutzt werden können.

*Tabelle 4-1: Ansteuerungsmöglichkeiten für die Sättiger und für die Zumischungsmöglichkeit von synthetischer Luft in Bezug auf die drei Massenflussregler.*

<b>Sättiger</b>	<b>Angesteuert durch</b>	<b>Zumischung von synthetischer Luft durch</b>
1 / 2	200er MFR	50mL- oder 1000mL-MFR
1 / 2	1000er MFR	50mL- oder 200mL-MFR
3 / 4	50er MFR	200mL- oder 1000mL-MFR
3 / 4	200er MFR	1000mL-MFR
5 / 6	50er MFR	200mL- oder 1000mL-MFR

Bei geringen Prüfgaskonzentrationen kann es sinnvoll sein, diese nicht nach der Sättigungsmethode innerhalb der GMA herzustellen, da der Regelfluss der MFR zu gering eingestellt werden müsste und damit der Fehler im Volumenfluss zu groß würde. In diesem Fall ist es möglich, über den 50er bzw.

200er MFR zertifizierte Prüfgase aus Druckgasflaschen in die GMA einzubringen. Diese Prüfgase können durch das Zumischen von synthetischer Luft auf die gewünschten Konzentrationen gebracht werden.

Des Weiteren können auch Gemische erzeugt werden, indem die Analyten aus verschiedenen Sättigern miteinander gemischt werden. Natürlich ist auch eine Mischung aus zertifiziertem Prüfgas mit in der GMA nach der Sättigungsmethode erzeugtem Prüfgas machbar. Die Mischung von binären Gemischen ist aber durch die Nutzung der gleichen Messgaskühlertemperatur eingeschränkt. Z.B. bietet sich im Falle der Feuchtigkeitsbeimengung in das Prüfgas die Nutzung eines weiteren Messgaskühlers mit höherer Kondensationstemperatur an, um höhere Gehalte an Feuchtigkeit generieren zu können. Durch den Einsatz von schraubbaren Verbindungen ist ein gesonderter Messgaskühler für solche Anwendungen nachträglich leicht zu integrieren.

### 4.1.3 Gesamtaufbau

Die GMA wird vollständig von einem PC gesteuert. Über eine I/O-Karte werden Signale an eine Steuereinheit übertragen, die die Ventile schaltet und auch die notwendige elektrische Leistung dafür bereitstellt. Diese Einheit liefert auch die Regelspannung für die Massenflussregler. Deren Steuerung erfolgt über eine RS485-Schnittstelle.

Ebenfalls über die RS485-Schnittstellen werden zwei Kryostaten angesteuert. Abbildung 4-2 zeigt den gesamten Aufbau der GMA mit den Verknüpfungen der in diesem Abschnitt beschriebenen Baugruppen.

Der eine Kryostat ist für die exakte und konstante Temperierung der Messgaskühler nötig. Diese ist bei der Prüfgasgenerierung nach VDI 3490 (siehe Kapitel 4.2.1) möglichst konstant zu halten, um den Fehler für die gewünschte Konzentration klein zu halten. Entsprechend der Flüchtigkeit der zu messenden Analyten und der gewünschten Prüfgaskonzentrationen wird die passende Messgaskühlertemperatur ausgewählt.

Der 2. Kryostat hat für die GMA selbst keine Bedeutung mehr. Dieser regelt im vorhandenen Aufbau die Temperatur eines Temperierschranks. In diesem ist eine gleichmäßige und genaue Temperierung von  $< \pm 0,05\text{K}$  gewährleistet.

Die Integration der Regelung des Temperierschranks in die Ablaufsteuerung der GMA ist sehr vorteilhaft, da so von einem Programm aus Messreihen gesteuert werden können, bei denen die Abhängigkeit des Messsystems von der Konzentration und der Temperatur untersucht werden können.

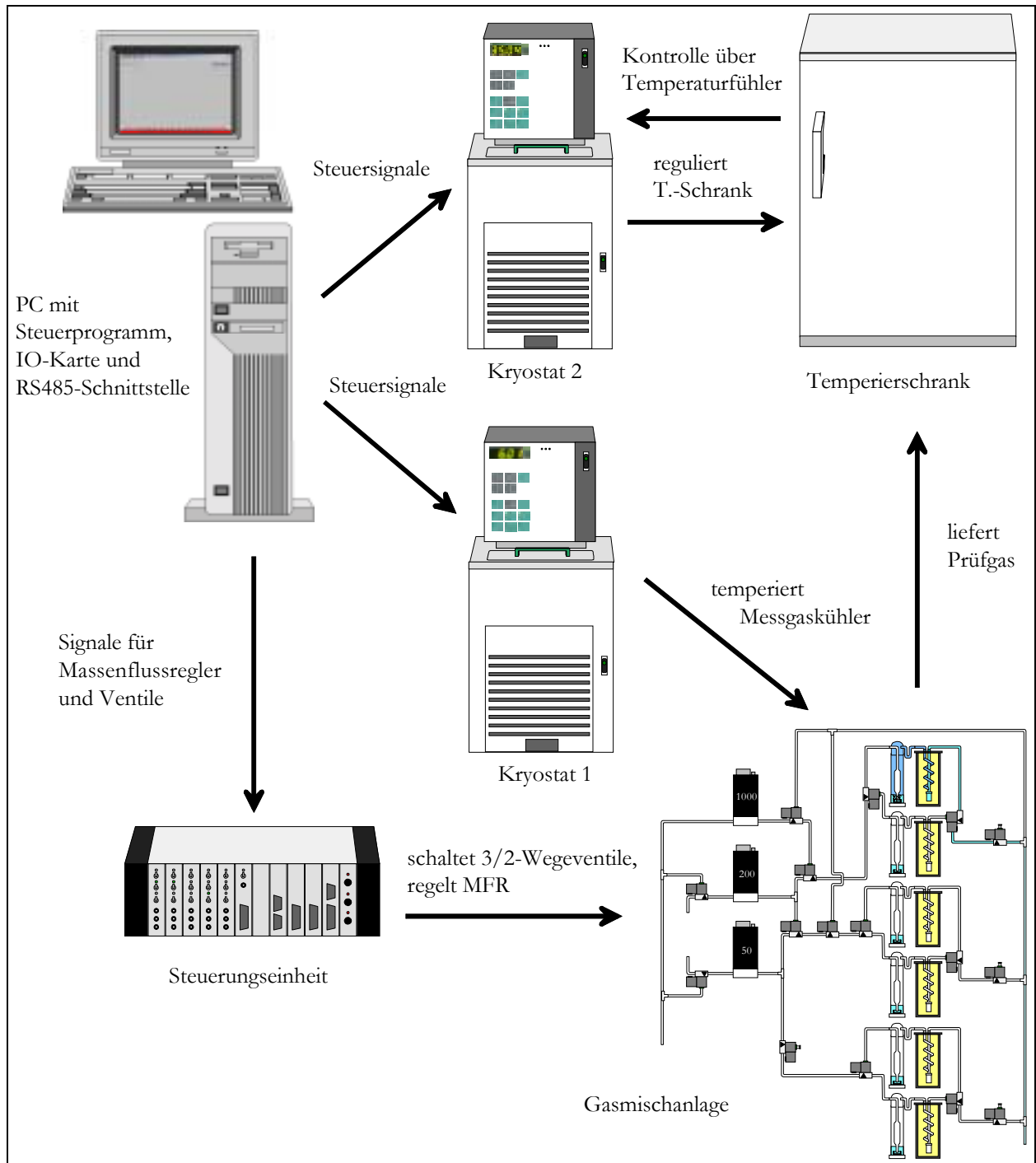


Abbildung 4-2: Übersicht über die einzelnen Elemente der GMA. Vom PC aus werden über eine RS485-Schnittstelle 2 Kryostaten und die Massenflussregler gesteuert. Die Schaltung der sechzehn 3/2-Wegeventile erfolgt über eine IO-Karte. Kryostat 1 sorgt für die Temperierung der Messgaskühler, Kryostat 2 reguliert den Temperierschrank, dessen aktuelle Temperatur über einen Fühler kontrolliert wird.

## 4.2 Prüfgasgenerierung

Für die Untersuchung des Ansprechverhaltens von Sensoren auf flüchtige Kohlenwasserstoffe in Luft ist die zuverlässige und genaue Generierung einer Konzentration an einem zu messenden Analyten eine wichtige Voraussetzung, um vertrauenswürdige Ergebnisse zu erhalten. Diese Voraussetzung lässt sich verwirklichen, indem zertifizierte Prüfgase aus Druckgasflaschen mit synthetischer Luft gemischt werden. Bei höher konzentrierten Prüfgasen kann es jedoch Probleme geben. Zum einen kann es zur Kondensation des Analyten an den Innenwänden der Druckgasflasche kommen. Ein weiterer systematischer Fehler kann entstehen, wenn die Massenflussregler, die zur Regelung des Volumenstroms eingesetzt werden, fehlerhafte Flüsse einregeln. Der Grund dafür liegt in einer geänderten Wärmetönung des Prüfgases im Vergleich zum Kalibrierungsgas des Massenflussreglers. In der Regel liegen für solche Prüfgase keine Korrekturfaktoren vor, so dass keine fehlerfreie VolumenstromEinstellung gewährleistet werden kann.

In solchen Fällen kann auf ein anderes Verfahren zur Prüfgasgenerierung zurückgegriffen werden, welches im Folgenden beschrieben wird.

### 4.2.1 Prüfgasgenerierung durch die Sättigungsmethode nach VDI 3490

Die Bereitstellung von zertifizierten Prüfgasen und das Problem, dass Massenflussregler fehlerhafte Flüsse bei hoch konzentrierten Prüfgasen einstellen könnten, kann umgangen werden, indem das benötigte Prüfgas vor Ort generiert wird. In der VDI-Richtlinie 3490 wird ein Verfahren beschrieben, das Prüfgase nach der sogenannten Sättigungsmethode herstellt [118]:

Aus einem Vorratsbehälter (z.B. einer Druckluftleitung) wird Grundgas bereitgestellt. Dieses wird ggf. in einem ersten Schritt gereinigt und getrocknet. Anschließend wird der Gasstrom in einem Sättiger bei der Temperatur  $T_1$  – in der benutzten Apparatur ist dies die Raumtemperatur – durch den flüssigen Analyten geleitet, der sich so in dem Grundgas anreichert. Da nicht sichergestellt werden kann, ob das Grundgas bei der Temperatur  $T_1$  mit dem Analyten unzureichend gesättigt, vollständig gesättigt oder gar übersättigt wurde, wird das Gas nun in den Messgaskühler geleitet. In diesem wird das Gas auf eine möglichst exakt eingestellte Temperatur  $T_2$  abgekühlt. Diese Temperatur sollte deutlich unter der bei der zuvor vorgenommenen Sättigung liegen. Die im Messgaskühler eingesetzten Materialien sollten einen guten Wärmetransfer gewährleisten. Des Weiteren ist sicherzustellen, dass die Verweilzeit des Gasstromes im Messgaskühler ausreicht, um alles durchströmende Gas auf die darin eingestellte Temperatur zu bringen. Bei der nun stattfindenden Abkühlung des Gases kondensiert der im Grundgas gelöste Analyt wieder aus. Es bleibt soviel Analyt im Grundgas zurück, wie es dem Dampfdruck des Analyten bei dieser Temperatur entspricht. Um eine Aussage über die Konzentration der generierten Prüfgase machen zu können, ist somit eine genaue Kenntnis des Dampfdruckes der anzureichernden Verbindung bei der Kondensationstemperatur  $T_2$  nötig. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Konzentration des generierten Prüfgases berechnen.

Der auskondensierte Stoff wird als Kondensat aufgefangen bzw. abgeleitet. Hinter dem Messgaskühler erwärmt sich das Gas auf die Arbeitstemperatur, die oberhalb von  $T_2$  liegen muss, um weitere Kondens-

sation auszuschließen. Wird nicht unter konstantem Druck gearbeitet, sollte hinter dem Messgaskühler auch noch der Druck gemessen werden, um eine genaue Berechnung der Prüfgaskonzentration zu ermöglichen.

Die Variation der generierten Prüfgaskonzentration erfolgt einerseits über die Wahl der Kondensations-temperatur, andererseits kann das Prüfgas durch Mischung mit synthetischer Luft auf kleinere Konzen-trationen herunter verdünnt werden. Mit der für diese Arbeit genutzten Gasmischanlage lassen sich Prüfgaskonzentrationen mischen, die nur noch ca. ein Zweihundertstel der erzeugten Konzentration enthalten. Dafür wird ein Prüfgasstrom von 5mL/min mit einem Gasstrom von 1000mL/min aus reiner synthetischer Luft gemischt. Eine noch höhere Verdünnung in einem Verdünnungsschritt ist nicht rat-sam, da der Regelfehler der eingesetzten Massenflussregler ansonsten zu groß würde (siehe Kapitel 4.3).

#### 4.2.2 Praktische Umsetzung der VDI-Richtlinie 3490

Die Umsetzung der in der VDI-Richtlinie 3490 beschriebenen Sättigungsmethode erfolgt mit der Entwicklung der in Kapitel 4.1 beschriebenen GMA: Als Grundgas findet synthetische Luft des Reinheitsgrades 5.0 Verwendung. Damit entfällt der Schritt einer Reinigung und Trocknung. Die Regelung des Grundgasstromes übernimmt ein Massenflussregler. Je nach zu regelndem Volumenfluss stehen drei Massenflussregler mit unterschiedlichen Regelbereichen zur Verfügung, um den Fehler im Volumenfluss gering zu halten.

Die Sättigung des Grundgases mit dem anzureichernden Analyten findet in Gaswaschflaschen mit ange-setzter Fritte statt. Die dadurch geleitete synthetische Luft perlt so bei Raumtemperatur (ca. 25°C) in feinen Bläschen durch den Analyten. Von da aus wird das Gas direkt in den Messgaskühler geleitet. Die Leitung innerhalb des Messgaskühlers sind aus Kupfer und wendelartig eingepasst. Damit ist eine schnel-le Wärmeübertragung gewährleistet. Am unteren Ende der Wendel ist ein aufschraubbares Kondensatge-fäß aus Messing angelötet. Von diesem aus führt die Leitung wieder nach oben heraus aus dem Messgas-kühler. Ein Kühlkreislauf sorgt dafür, dass die Kupferrohre innerhalb eines Messinggefäßes kontinuier-lich von einer Kühlflüssigkeit umspült werden. Die Temperierung der Kühlflüssigkeit übernimmt ein Kryostat. Mit dem Kryostaten lässt sich die Temperatur des Messgaskühlers auf  $\pm 0,02$  K einstellen.

Der Volumenanteil  $\phi_x$  des beigemengten Analyten  $x$  ist in guter Näherung gleich dem Verhältnis aus dem Dampfdruck  $p_x$  der Beimengung bei der Temperatur des Messgaskühlers und dem Gasamtdruck  $p$ . Damit gilt:

*Gleichung 4-1:* 
$$\phi_x = \frac{p_x}{p}$$

Das so generierte Prüfgas kann nun innerhalb der Gasmischanlage zur Verdünnung mit reiner syntheti-scher Luft gemischt werden.

### 4.2.3 Grenzen der Prüfgasgenerierung nach VDI-Richtlinie 3490

Die Generierung von Prüfgasen nach der VDI-Richtlinie 3490 hat auch ihre Grenzen. Für große Konzentrationen ist logischerweise die Sättigung, die der Analyt bei der Kondensationstemperatur im Messgaskühler erfährt, die begrenzende Größe. Die Bereitstellung noch höher konzentrierter Prüfgase macht insofern auch keinen Sinn, da solche Prüfgase der Kondensation der in ihr angereicherten Analyten unterlägen, sobald diese bei einer zu geringen Arbeitstemperatur verwendet würden.

Bei der Erzeugung von Prüfgasen mit geringen Konzentrationen spielt der Dampfdruck oder auch der Festpunkt eines Analyten eine entscheidende Rolle. Verdeutlicht werden soll dies am Beispiel von Benzol:

Der Festpunkt von Benzol liegt bei  $5,5^{\circ}\text{C}$ . Die Temperatur im Messgaskühler darf demnach keinesfalls geringer als  $5,5^{\circ}\text{C}$  gewählt werden, um ein Verstopfen des Messgaskühlers zu verhindern. Bei  $6^{\circ}\text{C}$  hat Benzol einen Dampfdruck von  $4,94\text{kPa}$ . Unter Voraussetzung von idealem Verhalten entspricht dies bei Messungen unter Normaldruck ( $101,315\text{kPa}$ ) einer Konzentration von  $48750\text{ppm}$ . Eine geringere Konzentration im gesättigten Gasstrom lässt sich auf Grund des Festpunktes von  $5,5^{\circ}\text{C}$  durch Erniedrigung der Messgaskühlertemperatur nicht ohne Weiteres erreichen. Wird dieser Gasstrom nun innerhalb der Gasmischanlage um den Faktor 200 herunter verdünnt, wird eine niedrigste Konzentration von  $\sim 25\text{ppm}$  erreicht. Eine niedrigere Konzentration bei akzeptabler Fehlertoleranz lässt sich also innerhalb der Gasmischanlage, mit der nur ein Verdünnungsschritt realisiert werden kann, nach der Sättigungsmethode nicht herstellen. Sind also noch geringere Konzentrationen gefordert, muss in diesem Fall auf zertifiziertes Prüfgas aus Druckgasflaschen zurückgegriffen werden, da die entwickelte Gasmischanlage es nicht ermöglicht, maximal verdünntes generiertes Prüfgas ein weiteres Mal herunter zu verdünnen.

## 4.3 Fehlerbetrachtung für die Prüfgasgenerierung nach VDI 3490

### 4.3.1 Theoretische Betrachtung

Jeder analytisch bestimmte Wert besitzt einen Fehler. Werden mehrere solcher Werte zur Berechnung einer neuen Größe herangezogen, so lässt sich der Fehler dieser Größe unter Einbeziehung der Fehler der einzelnen Werte erneut berechnen. Zur Berechnung einer Prüfgaskonzentration, die nach der Sättigungsmethode VDI 3490 generiert wird, ist die Kenntnis von Werten wie der Kondensationstemperatur, des Gesamtdrucks und des Dampfdrucks notwendig. Diese Werte sind mit entsprechenden Fehlern behaftet. Mit der Gleichung 4-2 lässt sich der relative Fehler, der sich aus der Ungenauigkeit dieser Werte ergibt, berechnen:



$$\text{Gleichung 4-2:} \quad \left| \frac{\Delta\phi_x}{\phi_x} \right| \leq \left| \left( \frac{\Delta p_x}{p_x} \right)_{T_2} \right| + \left| \frac{\Delta p}{p} \right| + \left[ \left[ \frac{T_2}{p_x} \cdot \left( \frac{d p_x}{d T} \right)_{T_2} - 1 \right] \cdot \left( \frac{\Delta T}{T} \right)_{T_2} \right]$$

Darin bedeuten:

$\frac{\Delta\phi_x}{\phi_x}$	relativer Fehler der Prüfgasgenerierung
$\left( \frac{\Delta p_x}{p_x} \right)_{T_2}$	relativer Fehler der Dampfdruckkurve am Arbeitspunkt $T_2$
$\frac{\Delta p}{p}$	relativer Fehler durch die Schwankung des Gesamtdrucks
$\left( \frac{d p_x}{d T} \right)_{T_2}$	Steigung der Dampfdruckkurve am Arbeitspunkt $T_2$
$\left( \frac{\Delta T}{T} \right)_{T_2}$	relativer Fehler durch Temperaturschwankungen im Messgaskühler

Diese Fehlerberechnung bezieht sich nur auf die Bestimmung eines statistischen Fehlers. Demnach lässt sich mit ihr berechnen, mit wie großen Konzentrationsschwankungen bei der Prüfgasgenerierung gerechnet werden muss, wenn die eingesetzten Größen die vorgegebenen Fehler besitzen.

### 4.3.2 Berechnung und Bestimmung der Regelfehler

Um Gleichung 4-2 entsprechend anwenden zu können, ist zunächst eine Fehlerabschätzung der einzelnen Größen notwendig:

Die Temperierung der Messgaskühler durch einen Kryostaten wird mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1\text{K}$  belegt, da kein externer Temperaturfühler direkt in den Messgaskühlern eingebaut ist.

Die Genauigkeit der Dampfdrücke ergibt sich aus der Mehrfachberechnung über verschiedene Gleichungen bzw. aus dem Fehler, der für diese Gleichung in der Literatur angegeben wird.

Die Steigung wird grafisch aus der Dampfdruckkurve ermittelt.

Neben diesen Fehlern stellt die Bestimmung des Gesamtdrucks die größte Fehlerquelle dar. Da innerhalb der Anlage kein Drucksensor den aktuellen Druck bestimmt, muss für diesen Fehler die normale Schwankung des Luftdruckes herangezogen werden. Unter normalen Wetterbedingungen kann dieser mit  $\pm 20\text{hPa}$  abgeschätzt werden. Da der Dampfdruck bei der Kondensationstemperatur konstant bleibt und die Konzentration sich aus dem Anteil der Beimengung zum Gesamtdruck (ca.  $1000\text{hPa}$ ) ergibt, entsteht mit dieser angenommenen Schwankung ein Fehler von ca. 2% für die Prüfgasgenerierung.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Fehler der Prüfgasgenerierung für die eingesetzten Substanzen aufgeführt:

Tabelle 4-2: Berechnete Fehler der Prüfgasgenerierung. Die Werte ergeben sich für unverdünnte Prüfgas, die von der GMA nach dem Sättigungsverfahren generiert werden.

Prüfgas	Relativer Fehler der Dampfdruckbestimmung [%]	Steigung der Dampfdruckkurve bei der Temperatur T [Pa/K]	Dampfdruck bei Temperatur T = 6°C [Pa]	Relativer Fehler der Prüfgasgenerierung
<b>Benzol</b>	1	266	4900	3,5%
<b>Ethanol</b>	0,5	162	2390	3,1%
<b>Pyridin</b>	1	56	832	3,6%
<b>2-Pentanon</b>	1	42	560	3,7%
<b>1-Nitropropan</b>	1	26,7	410	3,6%
<b>Wasser</b>	0,1	64,8	936	2,7%

Ganz außer Acht gelassen wurde bisher der Fehler, der durch Schwankungen im Volumenfluss der Massenflussregler entsteht. Der Hersteller gibt diesen Fehler mit 1% vom maximalen Regelfluss an [117]. Damit ist auch klar, dass die Massenflussregler möglichst so eingesetzt werden sollten, dass möglichst entsprechend große Flüsse durch sie gesteuert werden.

Aus Abbildung 4-3 geht hervor, dass es zur Einstellung einer wenig fehlerbehafteten Fließgeschwindigkeit auf die korrekte Wahl der Massenflussregler ankommt. So muss z.B. bei Regelung eines Volumensstromes von 100 mL/min mit dem 1000er Massenflussregler mit einem Fehler von 10% gerechnet werden, während bei Benutzung des 200er Massenflussregler dieser nur bei 2% liegt.

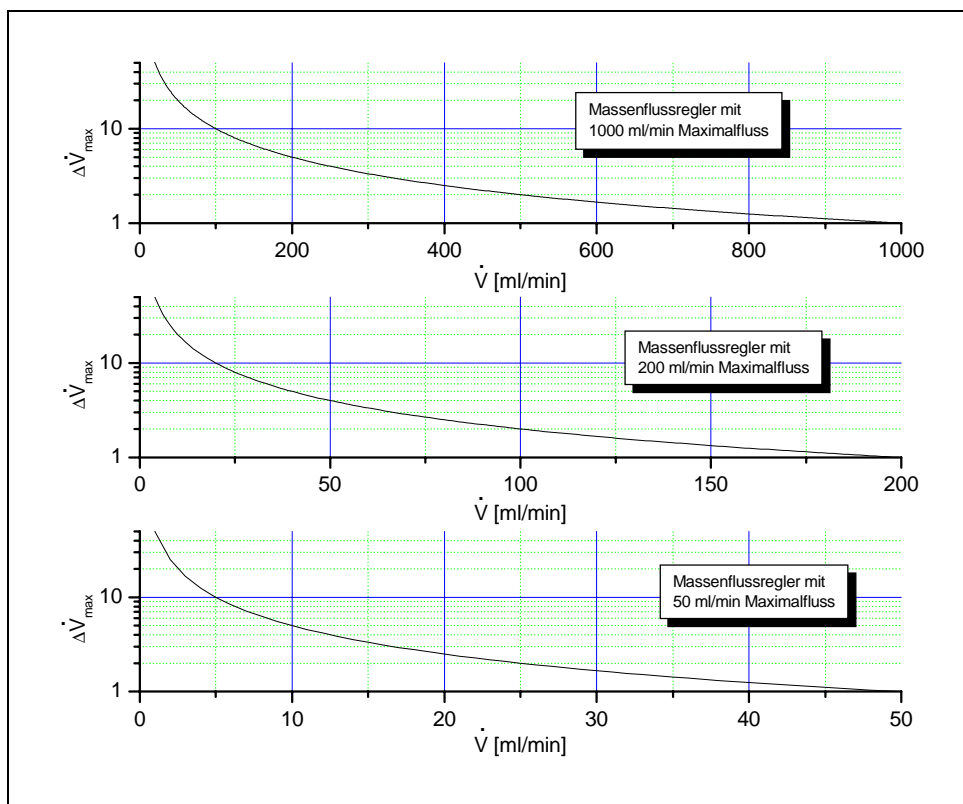


Abbildung 4-3: Darstellung des maximalen Regelfehlers  $\Delta \dot{V}_{\max}$  der drei verwendeten Massenflussregler in Abhängigkeit vom geregelten Volumenstrom  $\dot{V}$ .

Werden die Regelfehler der Massenflussregler berücksichtigt, wachsen die Fehler in der Prüfgasgenerierung noch einmal deutlich an. In der nachfolgende Tabelle sind für einige Analyten und Konzentrationen, die im Laufe dieser Arbeit genutzt werden, die statistischen Fehler der Prüfgasgenerierung der verwendeten GMA aufgelistet:

*Tabelle 4-3: Fehler der Prüfgasgenerierung für herunter verdünnte Prüfgase. Die Fehler ergeben sich durch Berücksichtigung des Fehlers der Prüfgasgenerierung für unverdünnte Prüfgase und den Regelfehlern der Massenflussregler.*

Konzentration	Analyt	Fehler der Prüfgasgenerierung
500ppm	Benzol	24%
1000ppm	Benzol	13%
500ppm	Ethanol	12%
1000ppm	Ethanol	6,8%
1000ppm	Pyridin	7,0%
1000ppm	2-Pentanon	7,3%
1000ppm	1-Nitropropan	8,6%
1000ppm	Wasser	11%

Eine Überprüfung der Konzentrationen der Prüfgase, die von der GMA nach der Sättigungsmethode generiert werden, geschieht, indem die Differenzsignale von Sensoren gegenüber diesen Prüfgasen mit solchen verglichen werden, die bei der Messung von zertifiziertem Prüfgas entstehen. Untersucht werden dazu die Signale auf 500ppm Benzol und 500ppm Ethanol. Es zeigt sich, dass die Signale bei Prüfgasen, die von der Gasmischanlage nach der Sättigungsmethode hergestellt werden, um 10 bis 12 Prozent höher sind als solche, die bei der Messung der zertifizierten Prüfgasen entstehen. Die Abweichung zu höheren Konzentrationen für die nach der Sättigungsmethode hergestellten Prüfgase kann in einem systematischen Fehler begründet sein. Beispielsweise könnte es sein, dass das Prüfgas im Messgaskühler nicht vollständig auf die dortige Temperatur abgekühlt wird, wodurch zu wenig Analyt auskondensieren würde. Unter Berücksichtigung des Fehlers für die Generierung dieser beiden Prüfgase (siehe obige Tabelle) kann aber festgestellt werden, dass die Abweichung mit maximal 12% noch innerhalb der Regelgenauigkeit der GMA liegt. Daher wird auf eine rechnerische Anpassung der Konzentrationen verzichtet.

#### 4.4 Transducer

Als Transducer wird der Teil eines Sensors bezeichnet, der die Verbindung zwischen dem auswertbaren Sensorsignal (z.B. elektrisches Signal) und der primären Messgröße (z.B. Änderung der Membranleitfähigkeit) herstellt.

Im Falle der hier behandelten weichgemachten Polymerelektrolytsensoren ist der Transducer ein Glassubstrat, auf dem eine Interdigitalstruktur aus Platin aufgebracht ist. Abbildung 4-4 zeigt die vergrößerte Darstellung der verwendeten Interdigitalstruktur mit Bemaßungen:

Es handelt sich demnach bei der benutzten Struktur um eine Zweielektrodenanordnung, wobei die Elektroden mit sogenannten Elektrodenfingern (digitus (lat.): Finger) ineinander (inter (lat.): dazwischen) greifen. Eine solche Struktur wird auch als Interdigitalkondensator bezeichnet. Durch das Ineinandergreifen der beiden Elektroden wird eine große dielektrisch wirksame Fläche erzeugt. Durch lithografische Fertigungstechniken lassen sich diese Elektroden im Mikrometermaßstab fertigen. Die in dieser Arbeit benutzten Interdigitalstrukturen besitzen eine Elektrodenfläche von ca.  $1\text{mm}^2$ , wobei jeweils 25 Elektrodenfinger mit einer Breite und einem Abstand von  $10\mu\text{m}$  ineinander greifen. Sie bestehen aus Platin und sind auf Glas aufgesputtert worden. Die Höhe der Leiterbahnen beträgt  $0,2\mu\text{m}$ .

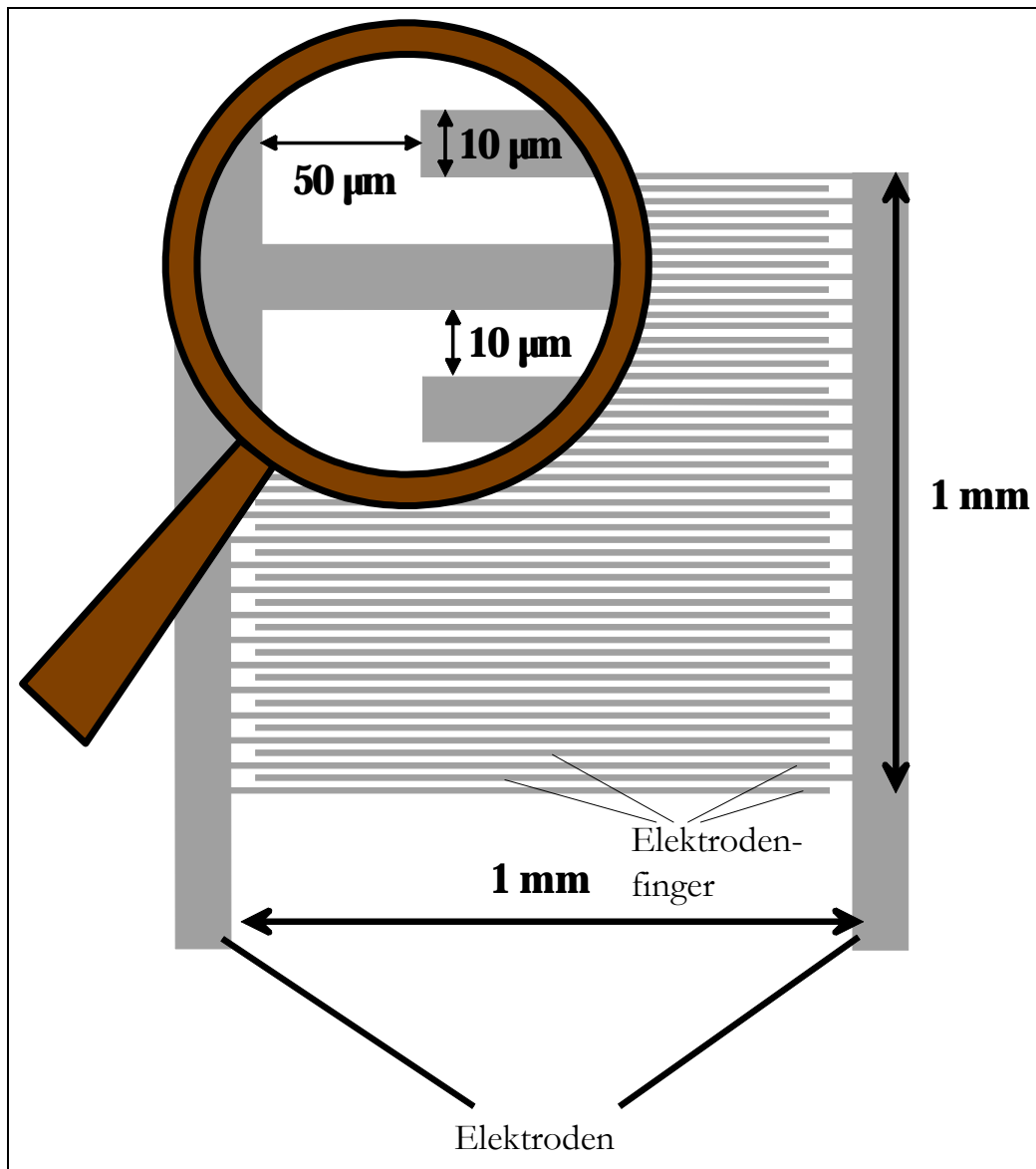
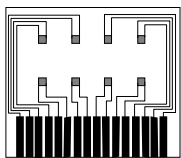
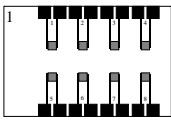
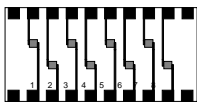


Abbildung 4-4: Vergrößerte Darstellung der verwendeten Interdigitalstruktur. Die Breite der Elektrodenfinger und der Abstand zwischen den Elektroden beträgt  $10\mu\text{m}$ . Jede Elektrode besitzt 25 Elektrodenfinger mit einer Länge von  $950\mu\text{m}$ . Die gesamte Fläche, die die Finger bedecken, beträgt damit  $\sim 1\text{mm}^2$ .

Da die Transducer zur Herstellung von Sensorarrays herangezogen werden sollen, werden mehrere Interdigitalstrukturen auf einem Glassubstrat zusammengelegt. Im Laufe der vorliegenden Arbeit werden mehrere dieser Strukturen entwickelt. Die Erfahrungen, die mit jedem einzelnen Transducer gemacht werden, fließen jeweils in die Entwicklung zu einer neuen Struktur ein. In der folgenden Tabelle sind drei der entwickelten Strukturen aufgeführt:

*Tabelle 4-4: Übersicht über drei entwickelte und verwendete Transducerdesigns mit Angabe der Anzahl der Strukturen pro Wafer.*

<b>Design A</b>	<b>Design B</b>	<b>Design C</b>
		
22,3mm x 20,1mm	22,0mm x 14,5mm	25,5mm x 12,5mm
6 Strukturen pro 3 <sup>er</sup> -Wafer	19 Strukturen pro 4 <sup>er</sup> -Wafer	17 Strukturen pro 4 <sup>er</sup> Wafer

Design A nutzt den Wafer auf Grund seiner Größe schlecht aus. Damit durch die Messzelle keine Leiterbahnen führen, werden diese außen an der Struktur entlang geführt. Das führt jedoch dazu, dass immer wieder Defekte durch Glasabsplitterung an den äußeren Leiterbahnen auftreten. Meist entstehen diese beim Zersägen des Wafers, um die sechs Einzelstrukturen zu erhalten. Als weiterer Nachteil erweisen sich die unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften der Interdigitalstrukturen, hervorgerufen durch die unterschiedlich verlaufenden Zuleitungen. Eine Vergleichbarkeit der aufgetragenen Membranen ist dadurch nicht gegeben.

Design B besitzt identisch gestaltete Interdigitalstrukturen. Durch Verwendung eines 4<sup>er</sup>-Wafers finden darauf 19 Strukturen Platz. Zur Verwirklichung einer gleichmäßigen Umspülung wird bei dieser Struktur ein Fließkanal konstruiert, der die Form des Buchstabens U besitzt. Dieser lässt sich jedoch schwer abdichten, so dass erneut eine neue Generation von Transducern entwickelt wird.

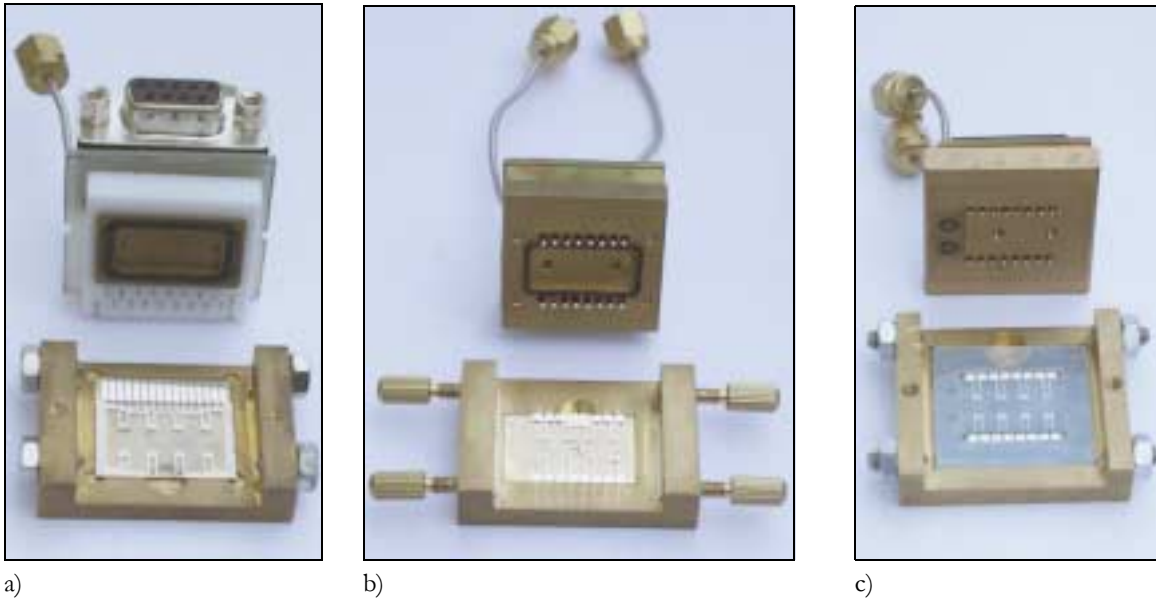
Das Design C besitzt wiederum 8 vollständig identisch gestaltete Interdigitalstrukturen. Durch den Versatz der Interdigitalstrukturen gegeneinander konnte der Abstand der Strukturen zueinander so groß gestaltet werden, dass noch genügend Platz für die darauf aufzutragenden Sensormembranen bleibt. Bei dieser Struktur kommt ein 6mm breiter, gradlinig verlaufender Fließkanal zum Einsatz, durch den die Analyten über die Sensormembranen geleitet werden.

## 4.5 Messzellen für das Sensorarray

Eine Charakterisierung von Sensorarrays setzt voraus, dass diese gegenüber ausgesuchten Analyten bei bestimmten äußeren Bedingungen vermessen werden können. Im Folgenden werden kurz einige Messzellen vorgestellt, die entwickelt wurden, um die hergestellten Sensorarrays elektrisch zu kontaktieren und über diese einen Gasstrom zu leiten.

### 4.5.1 Messzellen für einzelne Sensoren

Zum Testen von Sensormembranen und daraus gebildeten Arrays ist es notwendig, diese ohne großen Aufwand gegenüber ausgesuchten Analyten vermessen zu können. Die nachfolgende Abbildung zeigt für die Transducerdesigns A und B die dafür entwickelten Messzellen aus Messing.



*Abbildung 4-5: Fotos verschiedener Messzellen aus Messing mit elektrischer Kontaktierung durch Federstifte: a) für Transducerdesign A, b) für Transducerdesign B und c) für Arrays mit aufgebrachtem Fließkanal.*

Allen Messzellen gemeinsam ist eine Abdichtung durch O-Ringe aus Viton und eine Kontaktierung über Federstifte. In den Messzellen in Bild a) und b) ist im Deckel die Messkammer integriert, durch die der Gasstrom geleitet wird.

Bei Messzelle c) findet eine Gaskontaktierung zu den Öffnungen eines auf dem Array aufgebrachtene Fließkanals statt. Mit dieser Messzelle lassen sich Arrays untersuchen, die mit einem Fließkanal ummantelt wurden. Diese lassen sich in eine entsprechende Kunststoffkarte integrieren (vgl. Kapitel 4.6.2).

Zum Vergleich verschiedener Arrays untereinander, um z.B. deren reproduzierbare Herstellung zu untersuchen, ist die Vermessung einzelner Arrays gegenüber ausgesuchten Analyten nicht sehr praktikabel. Damit vergleichbare Ergebnisse zwischen verschiedenen Arrays erzielt werden können, ist es notwendig, immer die gleichen äußeren Bedingungen einzuhalten. Besonderes Augenmerk muss dabei auf eine konstante Messtemperatur ( $< \pm 0,05\text{K}$ ) gelegt werden, da diese Sensorklasse sehr temperaturabhängige Signale liefert [119]. Diese stellt sich aber in der verwendeten Apparatur (siehe Abbildung 4-2 auf Seite 39) erst nach mehr als einer Stunde nach Austausch des Sensorarrays wieder ein. Wird darüber hinaus noch ein mehrere Stunden dauerndes Messprogramm zur Charakterisierung der Arrays benötigt, ist kein entsprechender Messdurchsatz vorhanden, um eine statistische Bewertung der hergestellten Sensorarrays vornehmen zu können.

Abhilfe schafft hier eine Multisensoreinheit (MSE). In ihr können bis zu 16 Arrays mit je acht Sensoren (Transducerdesign C) zeitgleich unter identischen Messbedingungen untersucht werden. Im folgenden Kapitel wird diese Messeinheit vorgestellt, in der auch ein Teil der Messelektronik direkt integriert ist.

### 4.5.2 Multisensoreinheit (MSE)

Sollen vergleichende Messungen zwischen Sensorarrays vorgenommen werden, ist es von Vorteil, mehrere Arrays gleichzeitig in einer Apparatur untersuchen zu können. Damit ist sichergestellt, dass alle äußeren Bedingungen auf alle Arrays gleich wirken. Signalschwankungen, die auf die Temperatur zurückzuführen sind, treffen somit alle Arrays in gleichem Maße und stören damit nicht die Vergleichbarkeit der gemessenen Signale.

Damit statistische Aussagen über die reproduzierbare Herstellung von Sensorarrays gemacht werden können, ist es notwendig, eine gewisse Anzahl an gleichartig beschichteten Arrays unter gleichen Bedingungen zu vermessen. Es lässt sich zwar keine bestimmte Anzahl an nötigen Messungen festlegen, betrachtet man aber den statistischen t-Faktor für das 95%-Vertrauensintervall, so wird deutlich, dass ein Minimum von 4 Messungen vorgenommen werden sollte, um eine tiefgehende Aussagekraft der gemessenen Werte zu erhalten. Während bei einer Doppelbestimmung der t-Faktor einen Wert von 12,11 annimmt, fällt er bei drei Messungen schon auf 4,30 ab. Bei vier Messungen beträgt er nur noch 3,12. Bei einer weiteren Zunahme an statistischen Messwerten fällt er nur noch langsam ab, bei 8 Werten beträgt er 2,56, bei 16 dann 2,12 [137]. Bei einer unendlichen Anzahl an Messungen nimmt er den Wert 1 an. Genutzt wird dieser Faktor, um die vorhandene Unsicherheit der Standardabweichung, die durch eine zu geringe Anzahl an Messwerten hervorgerufen wird, durch einen Faktor zu begleichen.

Es ist also eine gewisse Durchsatz an Messungen von Sensorarrays nötig, um eine aussagekräftige statistische Aussage über die hergestellten Arrays zu erhalten.

Die aus dieser Überlegung heraus entstandene Multisensoreinheit (MSE) ermöglicht es, bis zu 16 Sensorarrays mit je acht Sensoren nahezu gleichzeitig zu untersuchen. In der nachfolgenden Abbildung ist diese Messeinheit zu sehen.

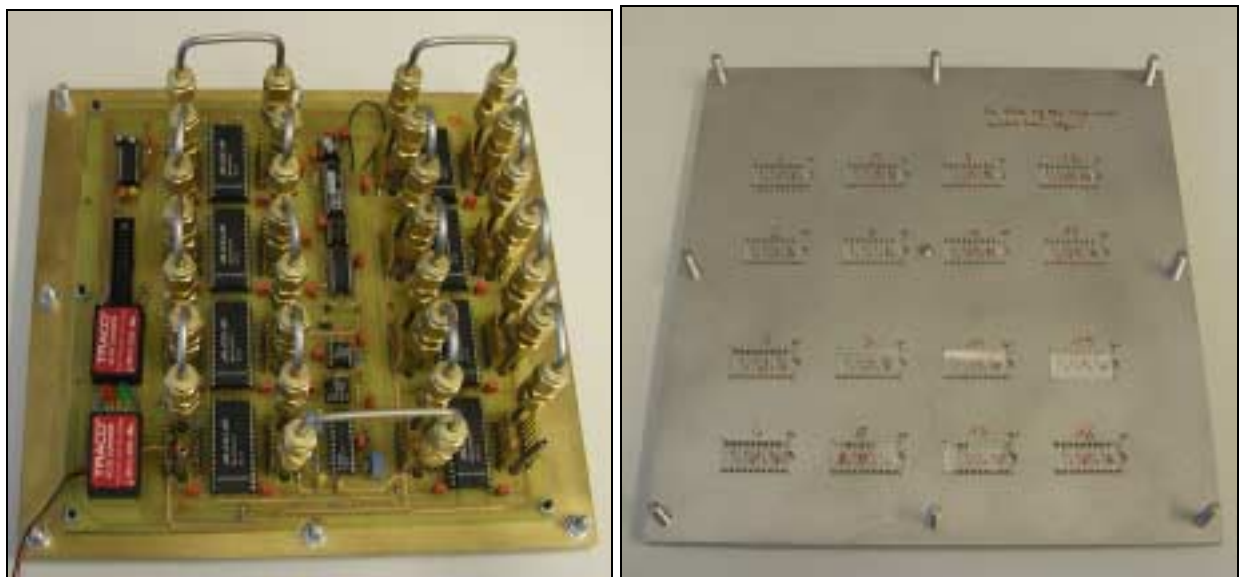


Abbildung 4-6: Bild der Multisensoreinheit. Links: Draufsicht auf die geschlossene Einheit mit Blick auf die Elektronik. Rechts: Blick auf die untere Platte, in der 16 Sensorarrays mit je 8 sensitiven Schichten eingelegt sind.

Die Sensoren werden in dem in Abbildung 4-6 dargestellten Aufbau nacheinander vom durchströmenden Medium überspült.

Jedes Array wird von einer Messkammer bedeckt, die 5,9mm breit und 21,7mm lang ist. Die Höhe der Messkammern beträgt 0,7mm. Damit ergibt sich ein Messzellenvolumen von 90µl. Die Abdichtung erfolgt mit einem 1mm breiten O-Ring aus Viton. Die Leitungen bestehen aus Edelstahlrohren mit einem Innendurchmesser von 2mm. Das Totvolumen der gesamten Einheit beträgt bei der in Abbildung 4-6 dargestellten Verrohrung ca. 9,5mL. Bei geringen Fließgeschwindigkeiten ist demnach zu beachten, dass die Analyten eine gewisse Verweilzeit innerhalb der Fluidik dieser Einheit besitzen.

## 4.6 Entwicklung einer austauschbaren Sensorkarte

Generell zeigen Polymersensoren das Problem einer alterungsbedingten Signaldrift [95, 120, 121]. Die in dieser Arbeit untersuchten Sensoren sind ebenfalls der Alterung unterworfen. So zeigen Messungen über längere Zeit, dass die Grundleitfähigkeit der Sensoren in der Regel abnimmt. Gründe für diese Abnahme können z.B. im Ausdampfen des Weichermachers oder in einer stetig fortschreitenden Modifikationsumwandlung, z.B. durch einsetzende Kristallisation innerhalb der Sensormembran, gesucht werden.

Aus dieser Ausgangssituation heraus ist die Überlegung entstanden, Sensorarrays, deren Sensitivität sich über ein zulässiges Maß hinaus verringert hat, durch neue auszutauschen, wobei die neuen Arrays die gleiche Charakteristik in Bezug auf Sensitivität und Selektivität aufweisen müssen. Im folgenden Kapitel werden Überlegungen beschrieben, die bei der Entwicklung eines austauschbaren Sensorarrays eine Rolle spielen.

### 4.6.1 Vorüberlegungen

Bei der Entwicklung eines einfach auszutauschenden Sensorarrays stehen vorab mehrere Fragen an, die einer Klärung bedürfen:

- 1) Wie können empfindliche Sensormembranen vor äußeren Einwirkungen geschützt werden?
- 2) Wie soll die elektrische Kontaktierung erfolgen?
- 3) Wie kann eine Gaszu- und -abführung realisiert werden?

Das zu entwickelnde austauschbare Sensorarray hat die Verkapselung der Sensormembranen zur Aufgabe. Das heißt, dass in dem austauschbaren Medium eine Messzelle, in der die Sensoren von dem zu messenden Medium umströmt werden, integriert wird. Gleichzeitig muss von außen die elektrische Kontaktierung der einzelnen Sensoren und die Gaszu- und -abführung möglich sein.

Die elektrische Kontaktierung erfolgt am einfachsten mit Miniaturfederstiften. Diese lassen sich beliebig anordnen und haben darüber hinaus eine sehr hohe Lebensdauer ( $>10^6$  Kontaktzyklen).

Für die Fluidikanschlüsse wird in Anlehnung an die elektrische Kontaktierung durch Federstifte ein Gasanschluss entwickelt, bei dem ein federnd gelagertes Röhrchen mit einem konisch angeschliffenen Ende



auf einen O-Ring aufdrückt. Dieser ist in der Verkapselung des Sensorarrays eingelassen und stellt die Abdichtung zur Sensorkammer sicher, die in dem austauschbaren Medium integriert ist.

Aus diesen Überlegungen heraus entsteht die im Folgenden vorgestellte Sensorkarte. Dabei kann zwischen zwei Entwicklungsstufen, einer Kunststoffkarte mit eingesetzter Messzelle und einer Messingkarte, unterschieden werden.

#### 4.6.2 Die Kunststoffkarte mit eingesetzter Messzelle

Bei der Entwicklung einer ersten Sensorkarte finden standardisierte Kunststoffkarten nach DIN ISO 7810 Verwendung. Insgesamt werden für ein Sensorarray vier Karten benötigt, die übereinander geklebt werden. In jede Karte müssen vor dem Zusammenkleben die notwendigen Ausfräsungen vorgenommen werden. Ein Bild der ungeklebten Sensorkarte, die auch als AIRCHECK-Sensormodul bezeichnet wird, zeigt die folgende Abbildung.

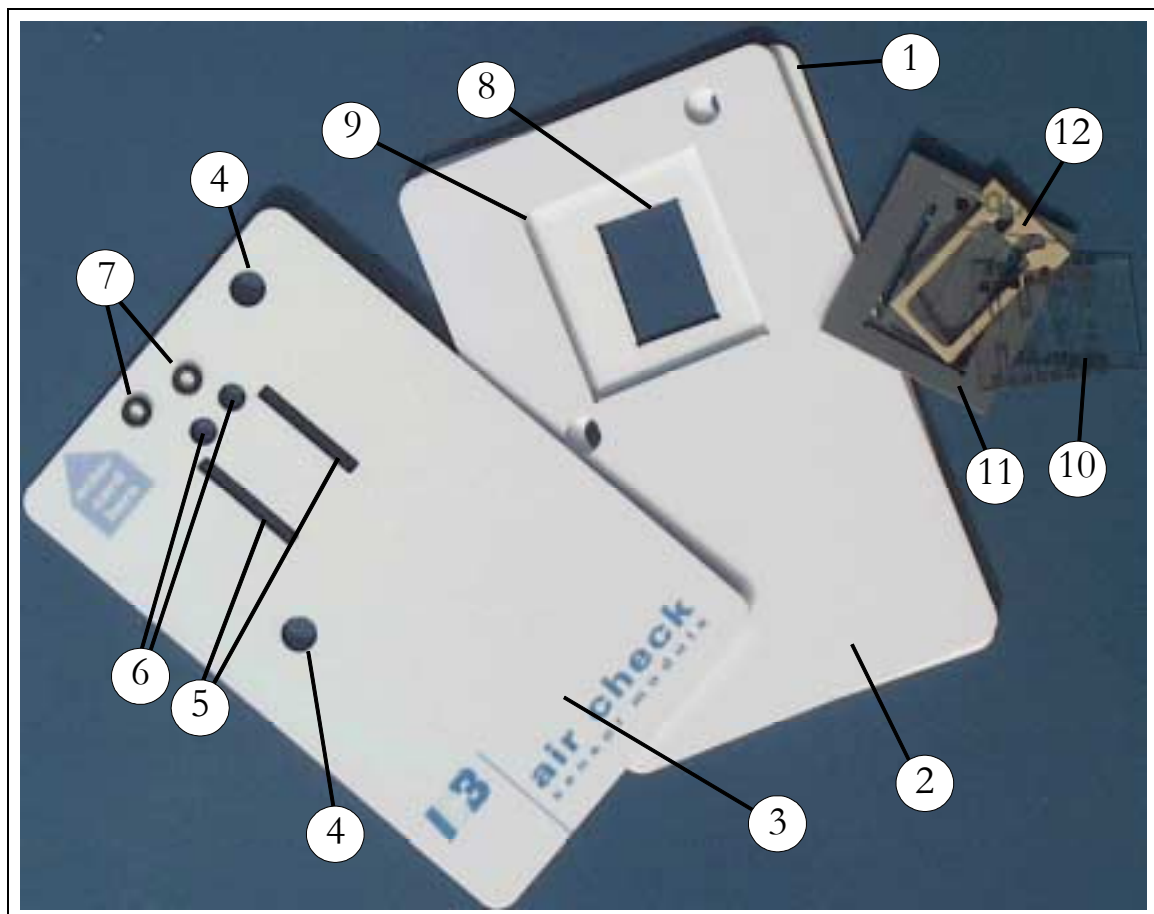
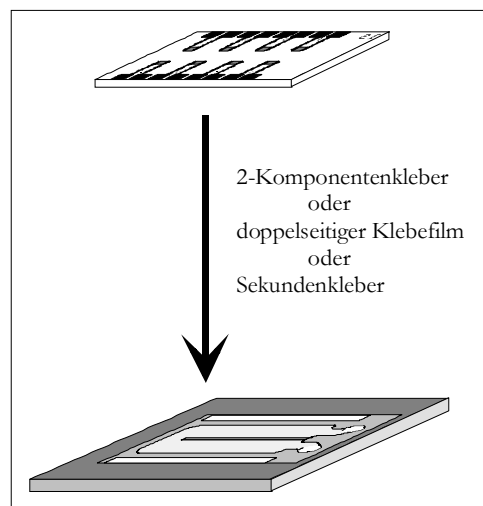


Abbildung 4-7: Foto einer ungeklebten Sensorkarte. 1: Unterteil; 2: Mittelteil (bestehend aus 2 Einzelkarten); 3: Oberteil; 4: Positionierungslöcher; 5: Ausfräsungen für die elektrische Kontaktierung; 6: Löcher für die Gasanschlüsse; 7: Dichtringe für die Gasanschlüsse; 8: Ausfräsung für die direkte Temperierung des Arrays; 9: Karteninnenraum für die Aufnahme des verkapselten Arrays; 10: Array mit 8 Einzelsensoren; 11: Verkapselung aus PVC mit integriertem Fließkanal; 12: Doppelseitiger Klebefilm zum Abdichten der Fluidik. Jede Karte besitzt eine Dicke von 0,8mm. Die Dicke der generierten Sensorkarte beträgt demnach 3,2mm.

Der Mittelteil der Sensorkarte (2) besteht aus zwei identisch gefrästen Einzelkarten. Der durch die Ausfräsung geschaffene Raum (9) nimmt das in einer Miniaturmesszelle verkapselte Sensorarray (10-12) auf. Im Oberteil der Karte (3) befinden sich 2 Löcher für die Gaskontaktierung (6) mit den zugehörigen Dichtringen (7). Die länglichen Ausfräsungen (5) werden für die elektrische Kontaktierung der Sensoren benötigt. Die Löcher (4) gehen durch die gesamte Sensorkarte und sichern die exakte Positionierung der Karte. Zudem verhindern sie, dass die Karte falsch in den Sensorkarteneinschub eingeführt werden kann.

Da sich in den übereinander zu klebenden Kunststoffkarten kein Durchflusskanal integrieren lässt, wird dieser mit einer gesonderten Verkapselung verwirklicht, der anschließend in die Sensorkarte eingefasst wird. Die in Abbildung 4-7 dargestellte Verkapselung (11) besteht aus PVC. Mit Hilfe eines doppelseitigen Klebefilms (12) kann das Array (10) gasdicht damit verbunden werden. Den Vorgang des Zusammensetzens von Array und einer Verkapselung zeigt die folgende Abbildung:



*Abbildung 4-8: Zusammensetzen einer Verkapselung aus PVC mit integriertem Flusskanal mit dem Sensorarray zu einer Miniaturmesszelle*

Zur Fixierung und Abdichtung des Arrays mit dem aus PVC bestehenden Bauteil kommen 2-Komponentenkleber, Sekundenkleber und ein doppelseitiger Klebefilm zum Einsatz. Neben dieser beschriebenen Verkapselung aus PVC werden auch andere Möglichkeiten, das Array mit einem Flusskanal zu versehen, getestet. Abbildung 4-9 zeigt zum einen Verkapselungen aus PVC, in denen das Array einmal mit doppelseitigem Klebefilm und ein andermal mit 2-Komponentenkleber fixiert ist. Das Bild a) zeigt eine Verkapselung, in der ein Fließkanal durch das Zusammenkleben unterschiedlich ausgeschnittener Laminierfolien entstanden ist. Diese Art der Sensorverpackung wurde schon bei ionenselektiven Sensoren erfolgreich eingesetzt [122]. In Bild b) ist eine Arrayverpackung zu sehen, die aus 2 übereinander geklebten Plexiglasplättchen besteht, in denen entsprechende Ausfräsungen zur Bildung eines Fließkanals vorgenommen wurden. Zur Verdeutlichung des Fließkanals ist dieser in den Fotos rot umrandet. Alle diese Verkapselungen lassen sich in das in Abbildung 4-7 beschriebene AIRCHECK-Sensormodul einsetzen.

Grund für die Entwicklung verschiedenartiger Arrayverkapselungen sind die Probleme, die sich bei der Untersuchung dieser so eingefassten Arrays ergeben. Zu nennen sind z.B. auftretende Stabilitätsprobleme (vgl. Kapitel 5.4.2.2). Darüber hinaus ist die Mittelbarriere beim U-förmig verlaufenden Fließkanal nicht immer gasdicht, so dass sich Unterschiede in der Fluidik von Struktur zu Struktur ergeben. Außerdem kann der nicht unproblematische Umgang mit Flüssigklebern (2-Komponentenkleber, Sekundenkleber) genannt werden. In manchen Fällen verklebt dieser die Kanäle, dichtet nicht vollständig ab oder verläuft während des Einklebens des Arrays auf die Sensormembranen. Probleme wie die hier beschriebenen führen dazu, dass eine weitere Sensorkarte entwickelt wird, welche keine Bestandteile aus Kunststoff besitzt. Außerdem wird bei dieser auf eine Fixierung des Arrays mit Klebern jeglicher Art verzichtet werden.

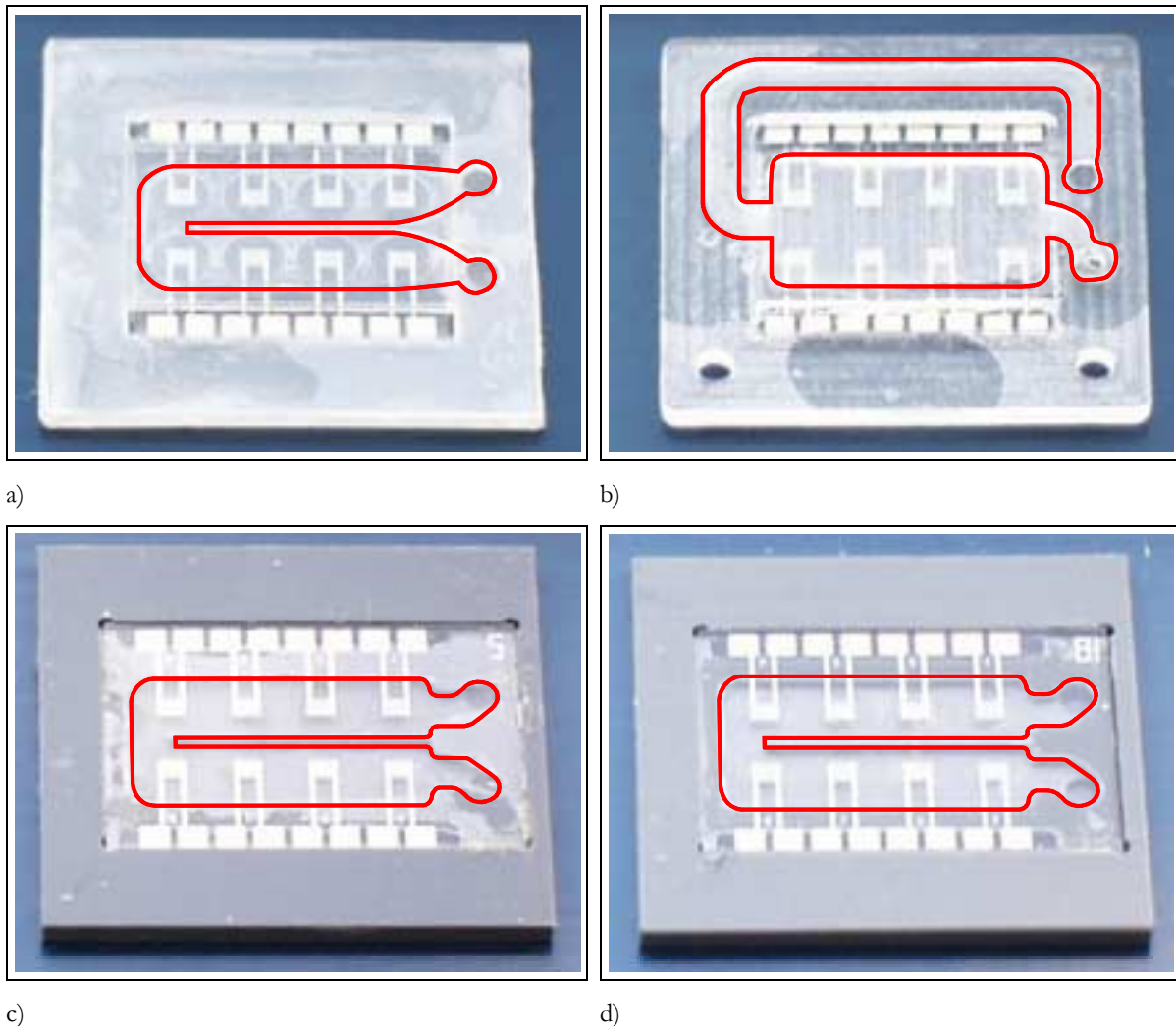


Abbildung 4-9: Unterschiedliche Verkapselungen von Sensorarrays: Diese bestehen aus ...

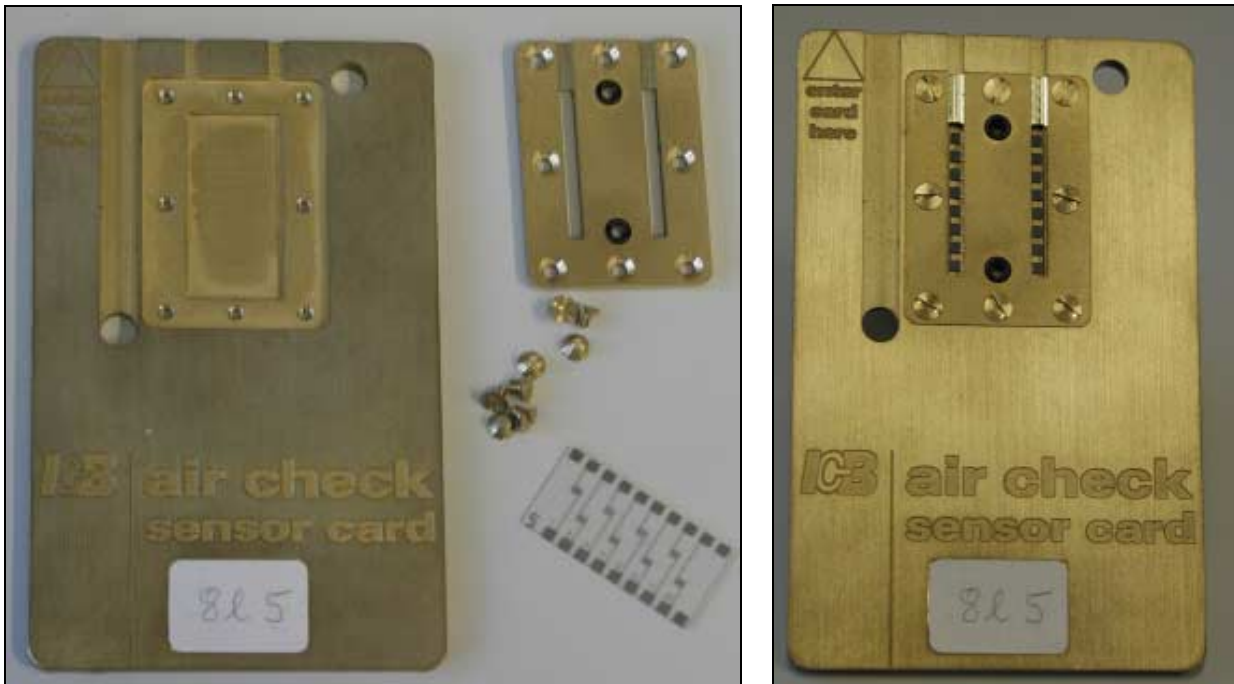
- a) ... mehreren Schichten aufeinandergeklebter Laminierfolie. Das Array ist mit doppelseitigem Klebefilm fixiert
- b) ... zwei mit Sekundenkleber verklebten Plexiglasplättchen
- c) ... PVC mit Arrayfixierung aus 2-Komponentenkleber
- d) ... PVC mit Arrayfixierung aus doppelseitigem Klebefilm.

Die Fließkanäle entstehen durch Ausfräsungen bzw. entsprechend zugeschnittenen Folien. Zur Hervorhebung sind die Fließkanäle rot umrandet.

### 4.6.3 Die Sensorkarte aus Messing

Die in diesem Kapitel vorgestellte Sensorkarte besitzt die gleichen äußeren Abmessungen wie die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene aus Kunststoff. In diese Karte können Arrays eingesetzt werden, die auf dem Transducerdesign C beruhen (vgl. Kapitel 4.4).

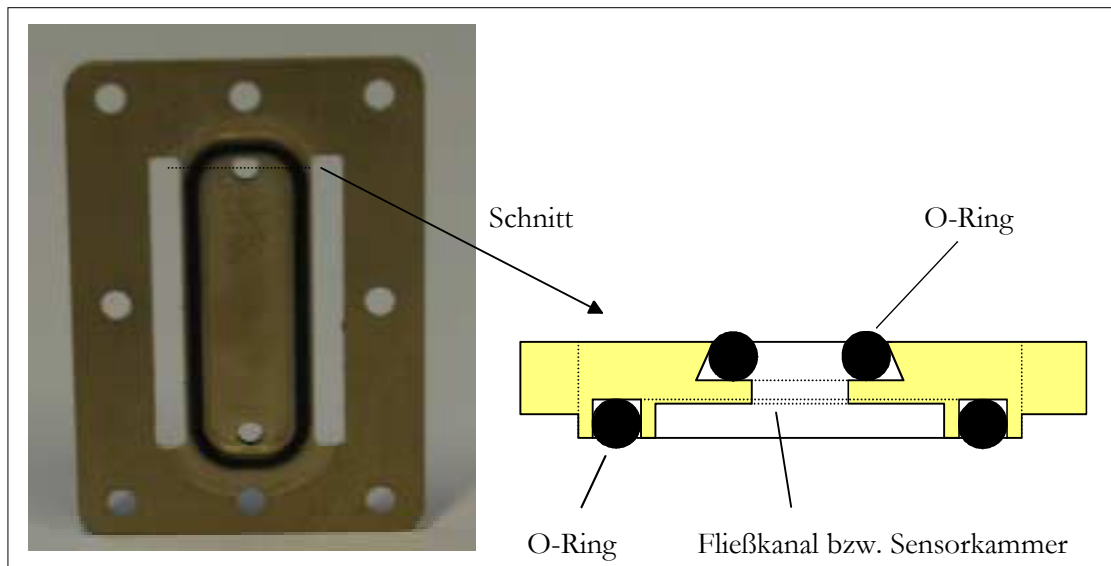
Zur besseren Veranschaulichung wird in der nachfolgenden Abbildung eine Sensorkarte im geöffneten und geschlossenen Zustand gezeigt.



*Abbildung 4-10: Darstellung einer Sensorkarte aus Messing im geöffneten und geschlossenen Zustand. Die einsetzbare Sensorkarte (rechts) entsteht, indem das Array in die passend eingefräste Vertiefung der Sensorkarte eingelegt, der Deckel aufgelegt und festgeschraubt wird.*

Nachdem die Sensorkarte durch feinmechanische Arbeitsschritte das obige Aussehen erhalten hat, wird das Array in die Vertiefung der Karte eingelegt. Anschließend wird der Deckel aufgelegt und mit Hilfe von acht Schrauben fixiert.

In dem Deckel integriert ist ein Fließkanal bzw. eine Sensorkammer. Diese ist im Foto der Abbildung 4-11 zu erkennen. Die Abbildung enthält ebenfalls zur besseren Veranschaulichung eine Grafik mit einem Schnitt durch den Deckel. Der Deckel besitzt eine Dicke von 2mm. In ihm sind drei O-Ringe eingefasst. Zwei kleine O-Ringe, die in Abbildung 4-10 zu sehen sind, werden benötigt, um die Abdichtung des Fluidikanschlusses sicherzustellen. Der dritte O-Ring dichtet unter dem Druck der 8 Schrauben den Fließkanal bzw. die Sensorkammer des Arrays ab. Sie ist 21,7mm lang, 5,9mm breit und 0,7mm tief und hat damit ein Volumen von  $\sim 90\mu\text{l}$ . Bei einer Fließgeschwindigkeit von 7mL/min wird das Volumen der Sensorkammer so mehr als einmal pro Sekunde vollständig durchgespült.



*Abbildung 4-11: Foto der Rückseite des Deckels für die Sensorkarte aus Messing und Skizze eines Schnittes durch die Seitenansicht des Deckels. Der im Foto zu sehende O-Ring schließt den Fließkanal bzw. die Sensorkammer zum Array hin ab. Sie ist 21,7mm lang 5,9mm breit und 0,7mm tief. Er verhindert zudem einen Kurzschluss an Zuleitungen der einzelnen Sensoren durch das Messing*

Im Gegensatz zur Kunststoffkarte wird bei der Messingkarte kein Kleber zur Fixierung benötigt. Die länglichen Ausfräsungen sind notwendig, um mit Federstiften die Kontaktpads des Sensorarrays erreichen zu können.

#### 4.6.4 Das Einschubmodul

Als Gegenstück zu den entwickelten Sensorkarten muss ein Sensorkartenaufnehmer zur Verfügung stehen, der die elektrische Kontaktierung, die Gasanschlüsse und die Thermostatisierung der Sensorkarte gewährleistet.

Der entwickelte Sensoreinschub, dessen Funktionsprinzip in Abbildung 4-12 dargestellt ist, ermöglicht ein scherungsfreies Kontaktieren des Sensorarrays. Beim Einschieben der Sensorkarte bewegen sich durch die seitlich eingelassenen Führungsschienen die Kontaktierungsplatten, die über die inneren Führungsleisten den gleichen Vorschub wie die Sensorkarte erfahren, von oben und unten auf die Sensorkarte zu. Zwei an der oberen Kontaktierungsplatte befestigte Positionierstifte, die in die entsprechenden Bohrungen (gestrichelt) der Sensorkarte passen, stellen die korrekte Lage des Sensors sicher. Die Federstifte treffen so exakt auf die Kontaktpads des Sensors. Die federnd gelagerten Gaszuführungen treffen ebenso, ohne zu verkanten, die Dichtringe, die in der Sensorkarte eingelassen sind. Von unten wird gleichzeitig eine beheizte Platte, die über Federn mit der unteren Kontaktierungsplatte verbunden ist, an die Sensorkarte herangeführt. Um einen bestmöglichen Wärmeübergang zu gewährleisten, ist diese Platte mit einer kompressiblen, Wärme leitenden Folie beklebt. Damit der Sensor nach dem Einschieben nicht wieder hinausgleitet, ist eine Schnappverriegelung eingebaut. Durch Drücken des Auswurfknopfes wird die Verriegelung gelöst. Durch Federkräfte gleitet daraufhin die Sensorkarte aus dem Einschubmodul wieder heraus.

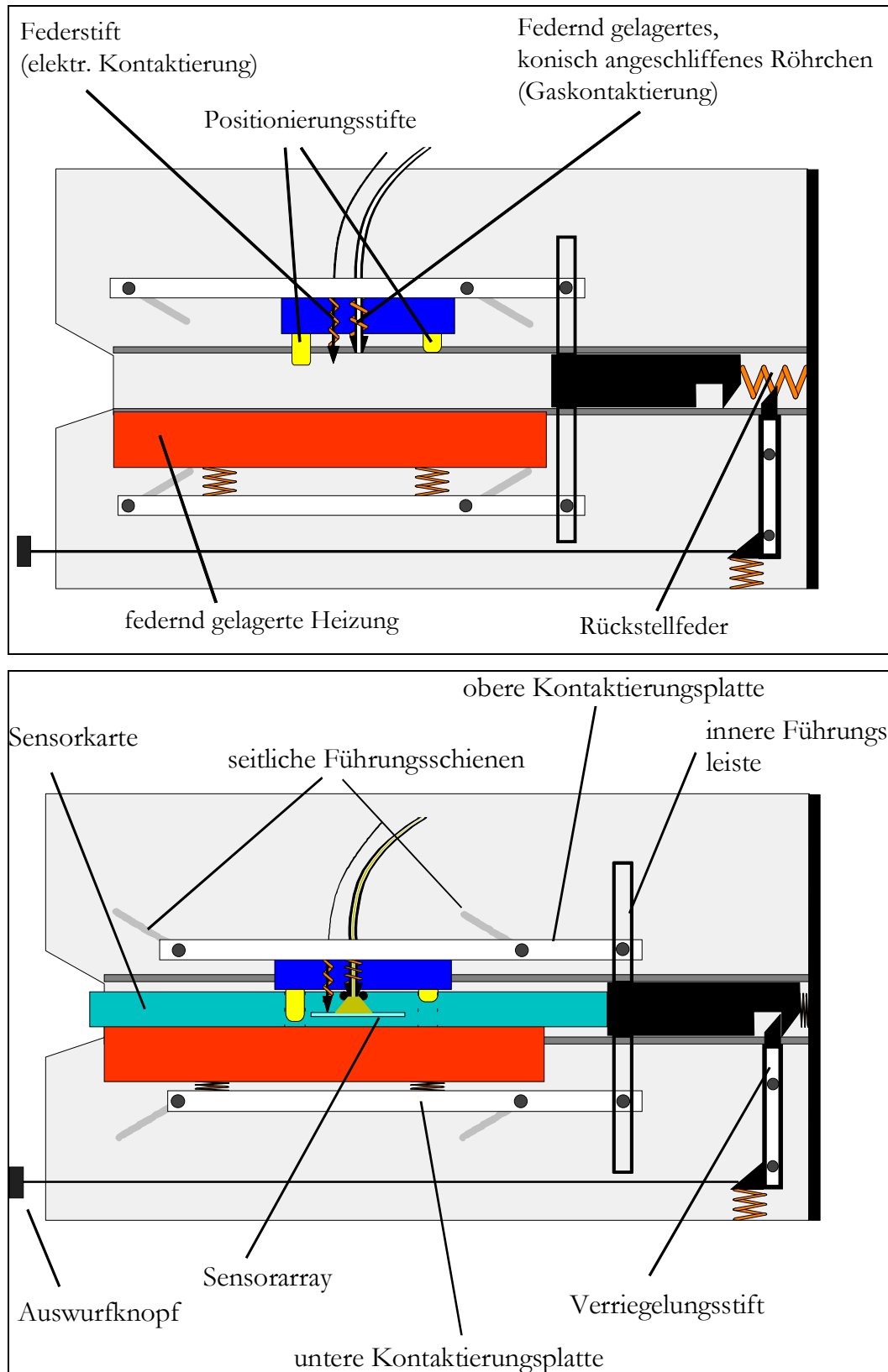


Abbildung 4-12: Funktionszeichnung des Einschubmoduls. Oben ist das Modul ohne eingeschobene Sensorkarte dargestellt. Die untere Zeichnung zeigt, wie die Sensorkarte im Einschubmodul kontaktiert ist.



Im Foto der Abbildung 4-13 ist das Einschubmodul mit seitlich angebrachter Messwerterfassungsplatine zu sehen.



*Abbildung 4-13: Foto vom Einschubmodul mit seitlich angebrachter Messwerterfassungsplatine.*

Auf dem Foto sind deutlich die vier seitlichen, schräg eingefrästen Führungsschienen zu sehen, die dafür sorgen, dass die obere und untere Kontaktierungsplatte parallel zur Sensorkarte bewegt werden.

Die Signale werden über ein kurzes Flachbandkabel und ein abgeschirmtes Kabel auf die neben dem Modul angebrachte Messwerterfassungskarte übertragen. Das Modul ist für den Einbau in ein entsprechendes Gehäuse gedacht.

## **4.7 Messtechnik**

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen an den weichgemachten Polymerelektrolytsensoren finden zum einen mit der Multisensoreinheit (MSE) statt, in der bis zu 16 Arrays mit je 8 Sensoren innerhalb von ca. 16 Sekunden abgefragt werden können. Zum anderen wird die Messtechnik des AIRCHECK-Messgerätes genutzt, die sich durch ein niedriges Signal-Rausch-Verhältnis auszeichnet. Nur 2 bis maximal 3 von den 16 Bits, die der A/D-Wandler aus dem Messsignal erzeugt, gehen durch das Signalrauschen verloren.

Im Folgenden wird die Messtechnik, beim AIRCHECK-Messgerät auch das Messprinzip, erläutert.

### 4.7.1 Messtechnik der Multisensoreinheit

Die in Kapitel 4.5.2 vorgestellte MSE wurde entwickelt, um bis zu 128 einzelne Sensoren unabhängig voneinander adressieren und somit auswerten zu können. Auf Grund der großen Anzahl von zu messenden Sensoren musste das Schaltungsdesign besondere Anforderungen erfüllen. Hierbei wurde besonders Wert auf eine hohe Kanaltrennung, d.h. geringes Übersprechen der einzelnen Sensorkanäle gelegt. Eine saubere Entkopplung der Sensoren sowie eine Minimierung von störenden Querimpedanzen an den Sensoranschlüssen waren Grundforderungen bei der Schaltungsentwicklung.

Damit Spannungsabfälle bzw. Leitwerte – hier besser Admittanzen – gemessen werden können, findet ein Synchrondetektor Verwendung. Nach dem Prinzip der Synchronphasendemodulation können auch sehr kleine Spannungsabfälle bei geringen Strömen erfasst werden. Mit Hilfe der folgenden beiden Abbildungen soll das Messprinzip erklärt werden.

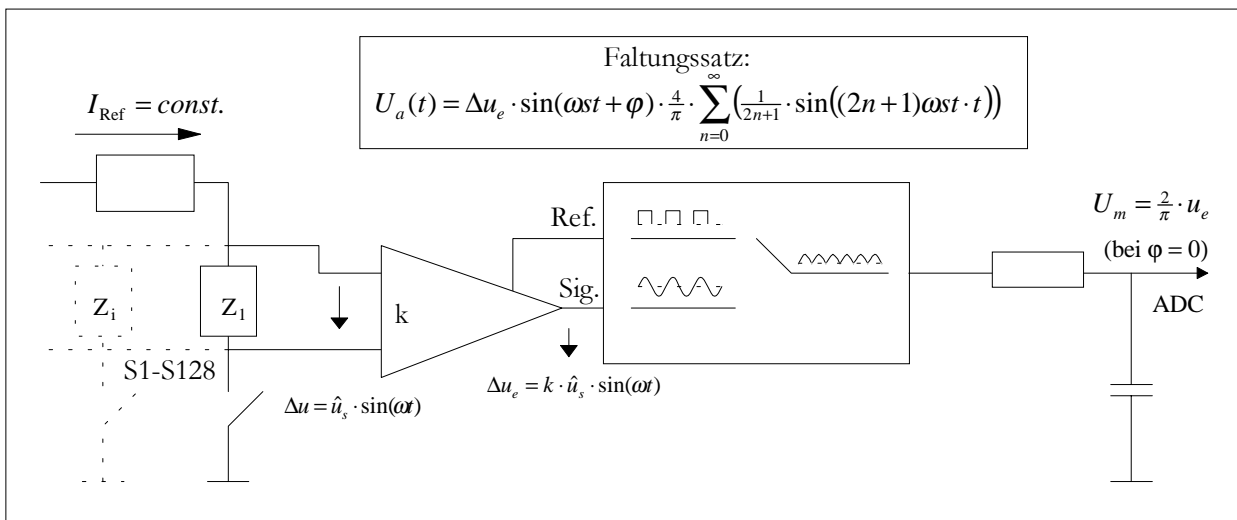


Abbildung 4-14: Schaltbild zur Erklärung der Synchronphasendemodulation. Sie stellt das zentrale Element der Messwertbildung dar. Mathematisch bedeutet eine Synchronphasendemodulation eine Multiplikation zweier Sinusgrößen. Im Demodulator wird aus dem sinusförmigen Referenzsignal intern ein Rechtecksignal geformt, das es ermöglicht, den negativen Signalanteil des sinusförmigen Sensorsignals zu invertieren.

Ein konstanter Referenzstrom  $I_{Ref}$  wird durch die entsprechende Schaltstellung der eingebauten Multiplexer auf den zu messenden Sensor geleitet. Die abgegriffene Sinusspannung wird über eine Verstärkerstufe um den Faktor  $k$  verstärkt. Anschließend wird das Sinussignal des Sensors mit Hilfe eines phasengleichen Referenzsignals durch eine Synchronphasendemodulation gleichgerichtet. Dies geschieht über eine Reihenentwicklung durch Anwendung des Faltungssatzes. Bei einer Phasenverschiebung  $\varphi$  von  $0^\circ$  ergibt sich die Ausgangsspannung  $U_m$ .

Die Einbindung dieser Funktionseinheit in die gesamte Messelektronik zeigt Abbildung 4-15. Der 10kHz-Sinusgenerator liefert über eine Strompumpe einen einstellbaren Referenzstrom. Dieser durchfließt die unbekannte Impedanz  $Z_s$  eines der angeschlossenen und vom Multiplexer durchgeschalteten Sensoren. Die Differenzverstärker PGA 1 und PGA 2 verstärken die abfallende Spannung um den Faktor 1 bis 800.



Nach der Demodulierung durch den Synchrondetektor durchläuft das Signal den Tiefpass. Der Tiefpass (Salen-Key 2. Ordnung) unterdrückt die nicht korrelierenden Signalanteile (Rauschen, Brummen), so dass die Ausgangsspannung proportional zum bestimmenden Leitwert ist.

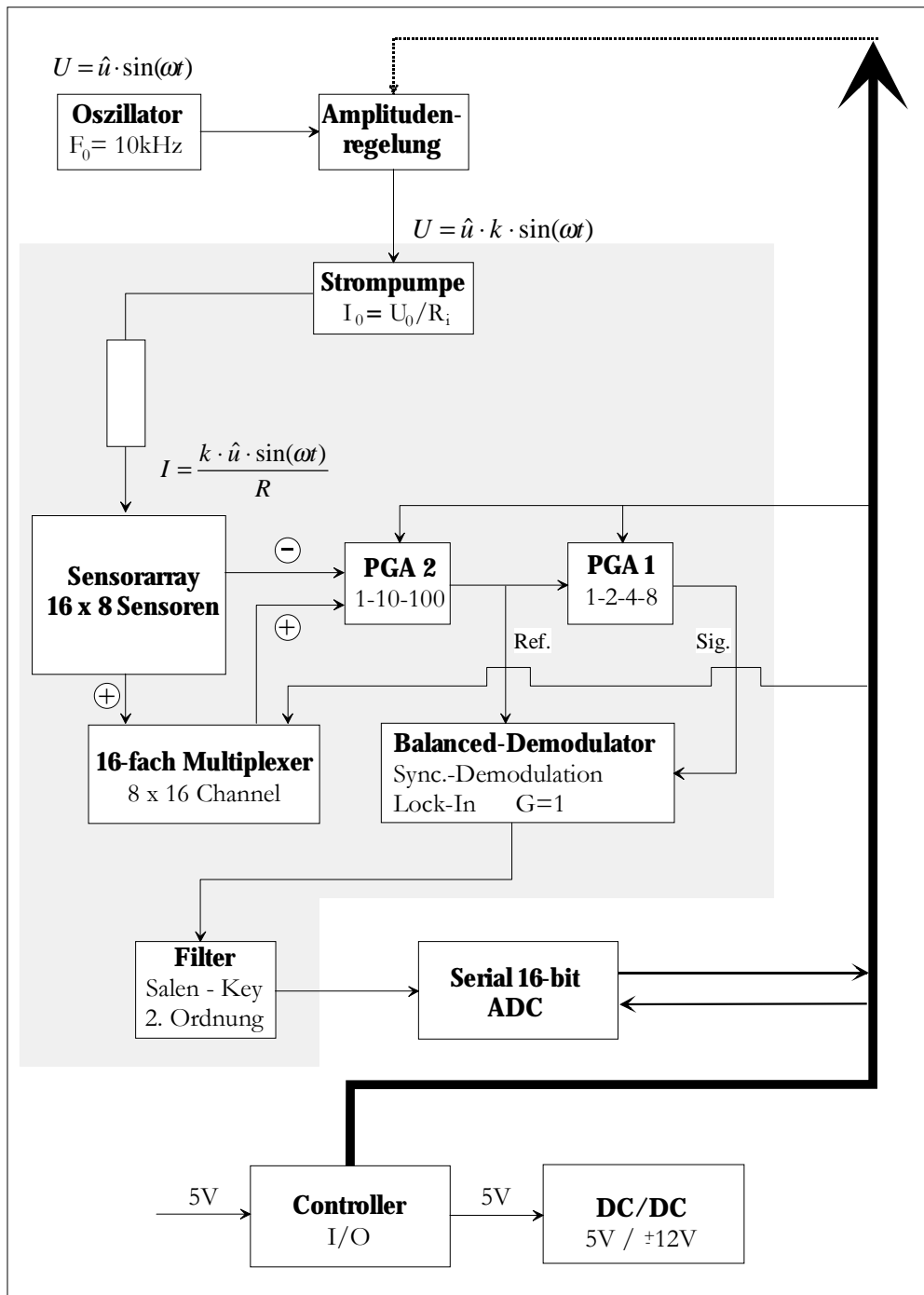


Abbildung 4-15: Blockschaltbild der Messelektronik, die in der MSE verwendet wird. Es zeigt die wichtigsten elektronischen Baugruppen und ihre Verknüpfung. Die eingebauten Multiplexer erlauben eine Messung von bis zu 128 Sensoren, die sich innerhalb von ca. 16 Sekunden abfragen lassen. Der grau hinterlegte Teil entspricht der Darstellung der Abbildung 4-14.

Bei einem Phasenwinkel  $\varphi$  von 0 Grad ergibt sich nach dem Tiefpass der arithmetische Mittelwert einer vollweggleichgerichteten Sinusspannung  $U_m = \frac{2}{\pi} \cdot u_e$ .

Die nachfolgende Abtastung und Digitalisierung der analogen Ausgangsspannung übernimmt ein 16bit Analog-Digital-Wandler (ADC).

Das Signal-Rausch-Verhältnis ist in dieser Elektronik nicht optimiert. Von den 16 Bit, die der AD-Wandler aus dem analogen Signal erzeugt, gehen 4 bis 5 fürs Signalrauschen verloren. Zur vergleichenden Messung und statistischen Betrachtung von bis zu 128 Sensoren ist die Anlage auf Grund ihrer gut getrennten Messkanäle jedoch hervorragend geeignet.

#### 4.7.2 Messtechnik und -prinzip des AIRCHECK-Messgerätes

Im diesem Kapitel wird in Kürze die Messtechnik und die Funktionsweise des AIRCHECK-Messgerätes dargelegt. Eine ausführlichere Beschreibung des Systems findet sich bei Degen [145]. Die einzige Änderung zu den dortigen Ausführungen betrifft die Messwerteerfassungselektronik. Im Blockschaltbild der Abbildung 4-16 ist die Funktionsweise der in dieser Arbeit genutzten Elektronik dargestellt.

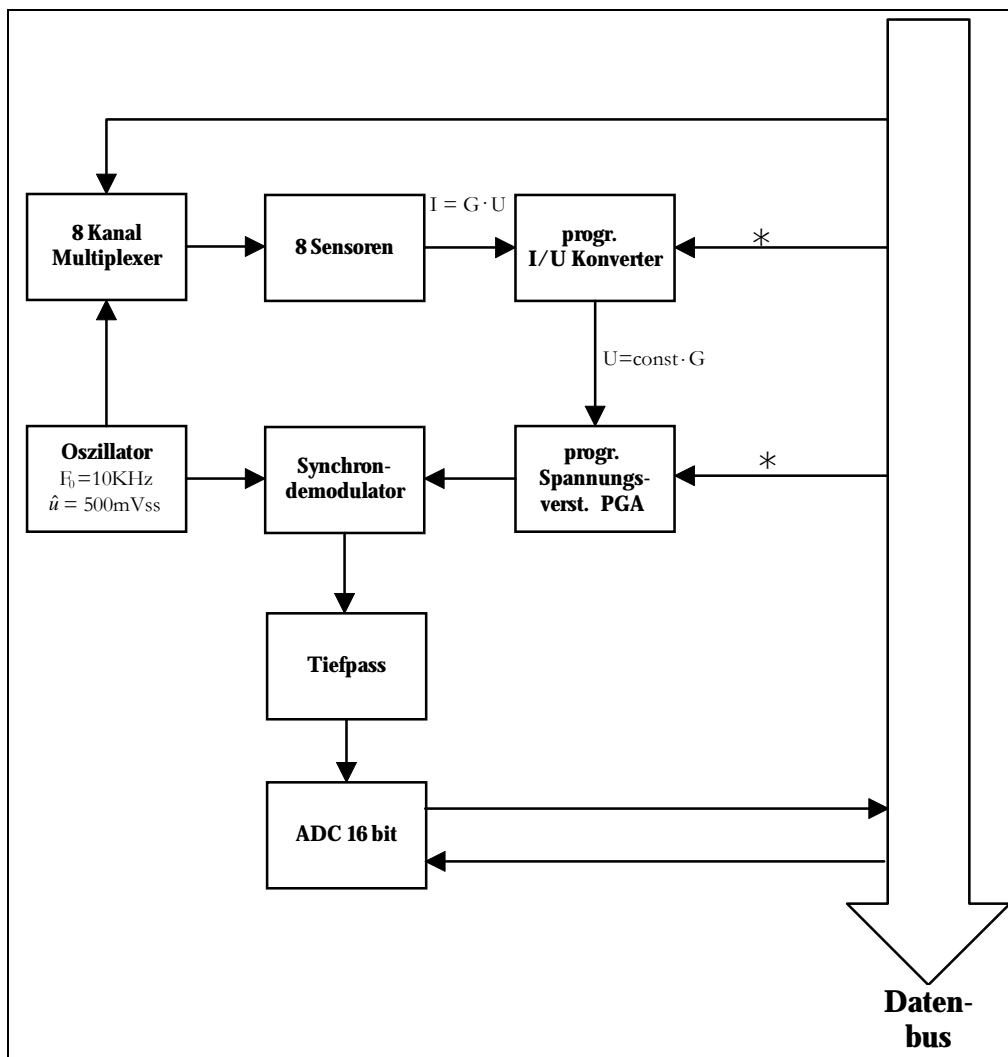


Abbildung 4-16: Blockschaltbild der im AIRCHECK-Messgerät eingebauten Messelektronik. Über die mit \* markierten Pfeile lässt sich vom Datenbus aus die Verstärkung der Elektronik steuern. Über einen 16bit AD-Wandler wird das Signal in digitaler Form auf den Datenbus übertragen.



Das AIRCHECK-Messgerät besteht aus 2 Einheiten. In der einen Einheit befindet sich das austauschbare Sensorarray und der Mikrocontroller mit den notwendigen Peripheriebausteinen. Die zweite Einheit, das sogenannte Enrichment Modul, enthält den Thermodesorber, in dem sich ein austauschbares Probenahmerohr mit Tenax® als Adsorbens befindet. Der Volumenstrom wird über zwei Pumpen, ein 6/2-Wegeventil und zwei Drosselventile geregelt. Zudem ist ein Volumenflussmesser und ein Trägergasfilter, bestehend aus zwei Kartuschen mit Silikagel bzw. Aktivkohle, eingebaut. Die Rohrleitungen bestehen aus Edelstahl mit Innendurchmessern von 0,8mm bzw. 1mm.

Im Folgenden wird die Funktionsweise des AIRCHECK-Messgerätes im Desorptionszyklus beschrieben: Das 6/2-Wegeventil ist auf die Position gedreht, dass die Trägergaspumpe einen Volumenstrom durch das Probenahmerohr und über das Sensorarray saugt. Die angesaugte Luft wird zuvor über eine Aktivkohle- und Silikagelkartusche gereinigt und getrocknet. Die Drosselventile 1 und 2 sind so eingestellt, dass sich ein Volumenstrom von 7,5mL/min im System ergibt. Dieser wird von einem internen Volumenstrommesser überwacht. Der Druck zwischen den Drosselventilen beträgt ca. 650hPa.

Das Standardmessprogramm zur Desorption von Analyten, die sich auf dem Probenahmeröhrchen befinden, gliedert sich in folgende Schritte:

- 1) Das Probenahmeröhrchen und die Sensorkammer werden für 5 Minuten mit Nullluft gespült.
- 2) Der Thermodesorber wird mit einer Aufheizrate von 2,24K/s innerhalb von zwei Minuten von Raumtemperatur auf 250°C aufgeheizt. Dabei werden die Analyten, die auf dem Tenax® adsorbiert sind, entsprechend ihres Siedepunktes in den Trägergasstrom freigesetzt.
- 3) Diese Temperatur wird für drei Minuten gehalten. Der Volumenstrom geht bei der Erwärmung des Tenax® bis auf ca. 6,2mL/min zurück. Da dieser Rückgang sich von Messung zu Messung als wiederholbar erweist, ergeben sich daraus für vergleichende Analytmessungen keine Probleme.
- 4) Durch das Abschalten der Heizung und das Einschalten von Ventilatoren wird der Thermodesorber wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei der Volumenstrom wieder auf 7,5mL/min ansteigt. Die Dauer der Abkühlphase beträgt 10 Minuten.

Während der gesamten Desorptionsphase werden die Messsignale der acht Sensoren, die Desorbtemperatur, der interne Fluss und die Sensortemperatur im Sekundentakt vom internen Microcontroller aufgezeichnet und über die serielle Schnittstelle an den PC übertragen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Herstellung von Sensoren und Arrays

In den folgenden Kapiteln werden die Schritte zur Herstellung eines Sensorarrays beschrieben. Zunächst wird auf die Zusammensetzungen der Sensormembranen eingegangen. Im Anschluss daran werden die Beschichtung der Transducer, die damit verbundenen Probleme und Ansätze zu deren Lösung beschrieben. Abschließend geht es um eine Vorbehandlung, die sogenannte Konditionierung, der hergestellten Arrays.

#### 5.1.1 Sensitive Membranen

Die in dieser Arbeit eingesetzten Sensoren entstehen aus der Kombination eines Transducers und einer sensitiven Membran. Die Transducer bestehen aus einem Glassubstrat (vgl. Kap. 4.4), auf dem in einem lithografischen Prozess Interdigitalstrukturen aus Platin aufgesputtert werden. Die sensitive Membran beinhaltet eine Dreikomponentenmischung aus einem Polymer, einem Weichmacher und einem organischen Salz. In Abbildung 5-1 ist eine typische Zusammensetzung einer Sensormembran mit drei Teilen Polymer, fünf Teilen Weichmacher und einem Teil organischem Salz grafisch dargestellt. Die Anteile beziehen sich auf die eingesetzten Massen der Membranzinhaltsstoffe.

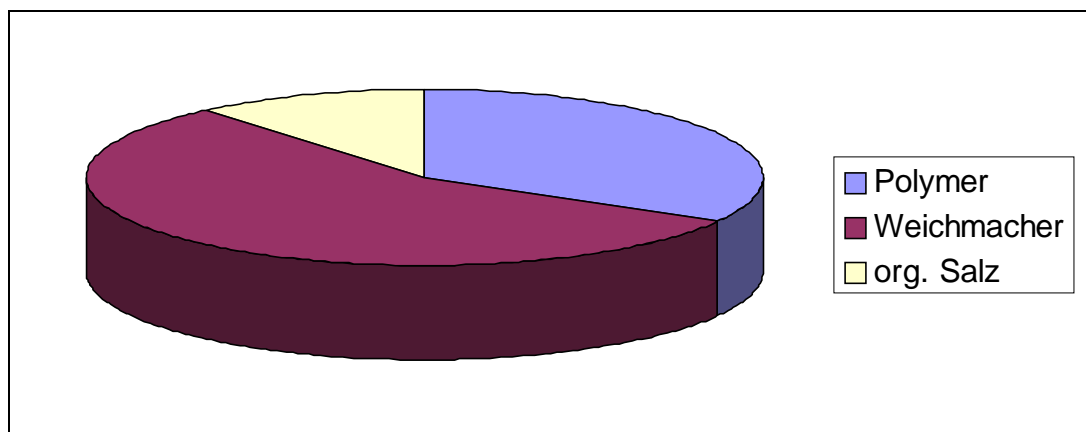


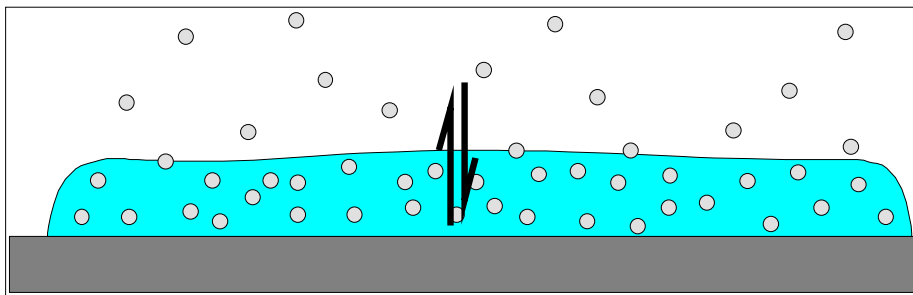
Abbildung 5-1: Typische Zusammensetzung einer eingesetzten Sensormembran. Die Anteile beziehen sich auf die eingesetzten Massen der Membranzinhaltsstoffe.

Prinzipiell ist die Zusammensetzung frei wählbar. Frühere Messungen haben aber schon gezeigt, dass die Sensitivität bei Salzgehalten zwischen 5% und 20% am höchsten ist [142]. Auf eine Untersuchung von Sensormembranen mit Leitsalzanteilen außerhalb dieses Bereiches wird demnach verzichtet. Generell ist es dennoch sinnvoll, die Zusammensetzung der Membranen zu variieren und die daraus hergestellten Sensormembranen zu untersuchen, um ggf. Verbesserungen der Sensorcharakteristik z.B. in Bezug auf

die Sensitivität zu erzielen. So führt bei der Membran E3 die Erhöhung des Salzgehaltes von zunächst verwendeten 11% auf 20% zu einer Erhöhung der Sensitivität.

Jede einzelne eingesetzte Komponente erfüllt eine besondere Funktion: Das Polymer sorgt für eine stabile Matrix. Der Weichmacher führt, wie der Name schon sagt, zu einer Aufweichung der Polymermembran. Damit können Polymere eingesetzt werden, deren Glasübergangstemperaturen oberhalb der Messtemperatur liegen [123]. Andernfalls wäre das Eindringen von Analyten kinetisch so gehemmt, dass diese nicht in angemessener Zeit in die Membran eindringen. Das organische Salz schließlich sorgt dafür, dass die Leitfähigkeit dieser Mixtur deutlich erhöht wird [26].

Eine Membran aus diesen drei Komponenten kann bei Anlegen einer Wechselspannung den Strom leiten. Die Grundleitfähigkeit der Membran ändert sich, wenn sich darin flüchtige Kohlenwasserstoffe (engl.: volatile organic compound: VOC) anreichern. Allgemein beruht die Signalbildung bei Polymerensensoren auf einem Verteilungsgleichgewicht, das sich zwischen Sensormembran und Gasphase in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen einstellt (vgl. Kap. 3.2) [124, 125].



*Abbildung 5-2: Grafische Darstellung zur Verdeutlichung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Gasphase und Sensormembran.*

Bei den in dieser Arbeit behandelten leitfähiggemachten Polymersensoren führt das Eindringen von Analyten in der Regel zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit, die dann als Sensorsignal gemessen werden kann. Diese Leitfähigkeitssteigerung ist unter anderem mit einem Quellen der Sensormembran zu erklären, das dazu führt, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger in der Membran erhöht wird [126, 127]

Durch den Einsatz von handelsüblichen Polymeren, Weichmachern und Salzen eröffnen sich durch die grundsätzlich beliebige Kombination der drei Komponenten eine nahezu unbegrenzte Anzahl möglicher Sensormembranen. Wie sich jedoch zeigen wird, lassen sich unter Berücksichtigung noch zu definierender Qualitätsmerkmale nur wenige der möglichen Mischungskombinationen als Sensormembran verwenden.

Trotzdem bleibt als großer hervorzuhebender Vorteil der hier beschriebenen Sensorklasse zu nennen, dass für die Herstellung unterschiedlichster Membranen kommerziell erhältliche Substanzen verwendet werden können. Aufwendige Syntheseverfahren, welche bei Modifizierungen von Sensoren notwendig sind, die aus leitfähigen Polymeren bestehen, sind daher nicht notwendig [128]. Die Herstellung der leitfähiggemachten Polymersensoren läuft stattdessen nach dem Schema „Lösen, mischen, auftragen“ ab. Was das im einzelnen bedeutet, wird in den kommenden Kapiteln genauer erläutert.

### **5.1.2 Membrancocktails**

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Sensormembranen müssen bei der Herstellung der Sensoren auf einen Transducer aufgebracht werden. Generell bietet es sich dafür an, die Membranzinhaltsstoffe als Gemisch in Lösung zu bringen. So lassen sich die Membranen in definierter Zusammensetzung in flüssiger Form auf den Transducer aufbringen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleiben dann die Sensormembranen zurück.

Voraussetzung für die Herstellung solcher Membrancocktails ist die Löslichkeit der drei Membrankomponenten in demselben Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch. In Voruntersuchungen ist die Löslichkeit der einzelnen Membrankomponenten in typischen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Chloroform, Diethylether u.a. getestet worden. Als universelles Lösungsmittel hat sich dabei Tetrahydrofuran (THF) erwiesen. Nur bei wenigen der eingesetzten Stoffe wie Polyethylenoxid (POX) oder Tetraoctadecylammoniumbromid (TODAB) wurde auf Chloroform als Lösungsmittel zurückgegriffen.

#### ***Benennung***

Zur Verkürzung der Benennung der Inhaltsstoffe der Sensormembranen wird ein Schichtenschlüssel eingeführt, der im Anhang 8.5.1 zu finden ist. Dieser wird zur Beschreibung von Membrancocktails und daraus gebildeten Sensoren noch erweitert, indem neben der Angabe der Inhaltsstoffe auch Informationen zum Zusammensetzungsverhältnis, zur Menge der aufgetragenen Membran und zum Lösungsmittelzusatz gemacht werden. Der erweiterte Schichtenschlüssel ist im Anhang 8.5.2 aufgeführt.

#### ***Herstellung von Stammlösungen***

Prinzipiell ist es denkbar, die drei Substanzen trocken einzuwiegen und dann als Ganzes zu lösen. Zum Testen verschiedener Membranzusammensetzungen ist es jedoch einfacher, die Membrancocktails aus zuvor gelösten Einzelsubstanzen herzustellen, da die volumetrische Zugabe dieser gelösten Stoffe mit entsprechenden Dosiergeräten deutlich schneller vorzunehmen ist als eine gravimetrische Einwaage.

Zur Herstellung der Membrancocktails werden Stammlösungen der Reinsubstanzen von 50mg/mL hergestellt. Die Zugabe des Lösungsmittels wird gravimetrisch überwacht, um einen Einwaagefehler durch zwischenzeitliches Abdampfen zu vermeiden. Außerdem kann das Abmessen von Lösungsmitteln mit Pipetten auf Grund des teilweise hohen Dampfdrucks der Stoffe leicht zu fehlerhaften Maßvolumina führen. Als Gefäße finden braune Schraubdeckelgläschen Verwendung. Die Lagerung der Stammlösungen erfolgt bei einer Temperatur von 5°C und im Dunkeln. Um dennoch eine Kontrolle über ein mögliches Verdampfen von Lösungsmittel bei der Lagerung zu haben, wird das Gesamtgewicht des verschlossenen Gefäßes protokolliert. Vor der Benutzung einer Stammlösung wird das Gewicht des Gefäßes erneut gemessen und mit dem protokollierten verglichen.

### ***Herstellung der Membrancocktails***

Die Herstellung der Sensormembranen verläuft nach folgendem Arbeitsschema:

Zunächst werden die Stammlösungen, nachdem sie aus dem Kühlraum geholt wurden, eine Stunde stehen gelassen, damit sie sich auf Raumtemperatur erwärmen können. Kondensierte Luftfeuchtigkeit, die sich unter Umständen auf der Gefäßoberfläche niederschlägt, hat sich nach dieser Zeit wieder verflüchtigt. Die Stammlösungen werden nun auf ihr Gewicht hin kontrolliert. Wird eine Gewichtsreduzierung festgestellt, die mehr als zwei Promille der sich im Gefäß befindlichen Stammlösung ausmacht, wird das entsprechende Lösungsmittel nachgefüllt.

Es werden entsprechend etikettierte, braune Schraubdeckelgläschen bereitgestellt. Das gewünschte Verhältnis der Inhaltsstoffe im Membrancocktail wird über die Zugabe der identisch konzentrierten Stammlösungen erreicht. Die entsprechende Menge Stammlösung des Polymers, des Weichmachers und des Leitsalzes wird möglichst zügig eingefüllt, wobei die Gefäße nur zur Entnahme und Befüllung geöffnet werden. Damit wird das Abdampfen von Lösungsmitteln gering gehalten. Zur Einstellung der geforderten Konzentration eines Membrancocktails werden die konzentrierten Stammlösungsmischungen mit einem Lösungsmittel verdünnt. Ist in dem zu verdünnenden Membrancocktail Chloroform enthalten (Lösungsmittel für POX), so wird die Verdünnung mit Chloroform vorgenommen. In allen anderen Fällen wird mit THF verdünnt.

Bei manchen Membranen ist es sinnvoll, neben dem verwendeten Lösungsmittel noch Cyclohexanon dazuzugeben, um das Abdampfen des Lösungsmittels bei der Auftragung der Cocktails zu verlangsamen, da sich damit gleichmäßigere Sensormembranen bilden [129]. Bei anderen Membranen wiederum erweist sich die Zugabe von Cyclohexanon als nachteilhaft, da eine verlängerte Abdampfzeit bei manchen Membrancocktails zu einem In-sich-Zusammenziehen der Sensormembranen führt. Das Gesamtgewicht wird ebenso wie bei den Stammlösungen notiert, um auftretende Lösungsmittelverluste während der Lagerung, die ebenfalls bei einer Temperatur von 5°C im Dunkeln geschieht, ausgleichen zu können.

#### **5.1.3 Beschichtung der Interdigitalstrukturen mit Sensormembranen**

Das Aufbringen der Membranen auf die Interdigitalstrukturen des Transducers stellt einen zentralen Punkt in der Herstellung der Sensoren dar. Für die Auftragung von gelösten Sensormembranen auf Transduceroberflächen gibt es eine Reihe verschiedener Möglichkeiten wie das Sprühen oder Aufschleudern, das Eintauchen oder Auftropfen [130]. Die Bewertung der möglichen Methoden führt zu dem Ergebnis, dass die Aufbringung von Sensormembranen auf die in Kapitel 4.4 beschriebenen Transducer am besten durch Auftropfen verwirklicht werden kann.

Zur Bildung von reproduzierbaren Sensorsignalen ist es erforderlich, die Auftragung der Membranen so gleichartig wie nur möglich stattfinden zu lassen. Soll die Dicke der Membranen oberhalb der Interdigitalstrukturen immer gleich sein, ist es notwendig, dass die aufzubringende gelöste Membran bei gleicher Auftragsmenge immer die gleiche Fläche bedeckt. Das Abmessen eines definierten Volumens ist mit entsprechend gewählten Volumenmaßgeräten möglich. Problematischer erweist sich die Begrenzung der von der Membran eingenommenen Fläche.

Im Folgenden werden Verfahren vorgestellt, die das Verlaufen der Membrancocktails bei der Auftragung verhindern und so zu gleichartigen Sensormembranen führen sollen.



### 5.1.3.1 Methoden gegen das Verlaufen von Membrancocktails

Eine einfach umzusetzende Methode, das unkontrollierte Verlaufen von Membrancocktails bei der Auftragung zu verhindern, besteht darin, das Lösungsmittel beim Auftragen der Membrancocktails schnell verdampfen zu lassen. Dazu wird das Auftropfen der gelösten Sensormembranen auf einer Heizplatte bei 50°C durchgeführt. Statt einer Temperaturerhöhung ist es auch möglich, die Benetzbarkeit der Oberfläche durch eine Silanisierung mit Octadecyltrichlorosilan (OTS) so zu verändern, dass der aufgebraute Membrancocktail nicht verläuft.

Bei diesen beiden Verfahren spielt jedoch die Art und Weise der Auftragung eine wichtige Rolle. So führen unterschiedlichen Auftragungsgeschwindigkeiten oder ein verschiedenartiges Wegziehen des Auftragungsgerätes zu unterschiedlichen Membrangrößen. Zudem führt die Silanisierung der Oberfläche dazu, dass sich manche Membranen während der Abdampfphase zusammenziehen, da keine ausreichende Haftung zum Untergrund besteht. Diese beiden Methoden eignen sich folglich nicht, um gleichartige Sensormembranen herstellen zu können.

Als weitere Möglichkeit, das Verlaufen der Cocktails während der Auftragung auf dem Transducer zu verhindern, bietet sich die Eingrenzung der zu benetzenden Fläche an, indem „Barrieren“ rund um die Interdigitalstrukturen aufgebracht werden. Im folgenden Kapitel ist diese Vorgehensweise näher beschrieben.

Anstatt Barrieren auf den Transducer aufzubringen, ist es auch möglich, die Benetzbarkeit der Oberfläche des Transducers strukturiert durchzuführen. Danach besitzt die Oberfläche zwei Bereiche mit unterschiedlicher Benetzbarkeit. Hat die Oberfläche unterhalb der Interdigitalstruktur eine gute Benetzbarkeit, während die Benetzbarkeit rund um die Struktur herum niedrig ist, kann damit ein unkontrolliertes Verlaufen eines aufgebrauchten Membrancocktails verhindert werden. Der Membrancocktail nimmt so nach der Auftragung die Form eines Tropfens an, der eine definierte Fläche bedeckt, die durch die gut benetzbare Oberfläche definiert wird. Das Verfahren zur Herstellung einer strukturierten Oberfläche durch Silanisierung wird in Kapitel 5.1.3.3 vorgestellt.

### 5.1.3.2 Flächenbegrenzung durch Laminierverfahren

Das Aufbringen von Barrieren rund um die zu beschichtenden Interdigitalstrukturen bietet eine einfache Möglichkeit, das Verlaufen von Membrancocktails bis zum Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern. Die Höhe dieser Barriere muss dabei so gewählt werden, dass der aufzutragende Tropfen nicht verläuft.

Dazu werden Laminierfolien der Stärke 150µm und 250µm verwendet. Mittels eines Schneideplotters, der computergesteuert das Schneiden einer vorgelegten Folie ermöglicht, werden in diese kreisrunde oder auch ovale Löcher geschnitten. Die Position der Löcher wird so gewählt, dass deren Mittelpunkte identisch mit den Mittelpunkten der Interdigitalstrukturen des Transducers sind. Die so hergestellten Folien werden auf einer Heizplatte bei 140°C auf den Transducer auflaminiert.

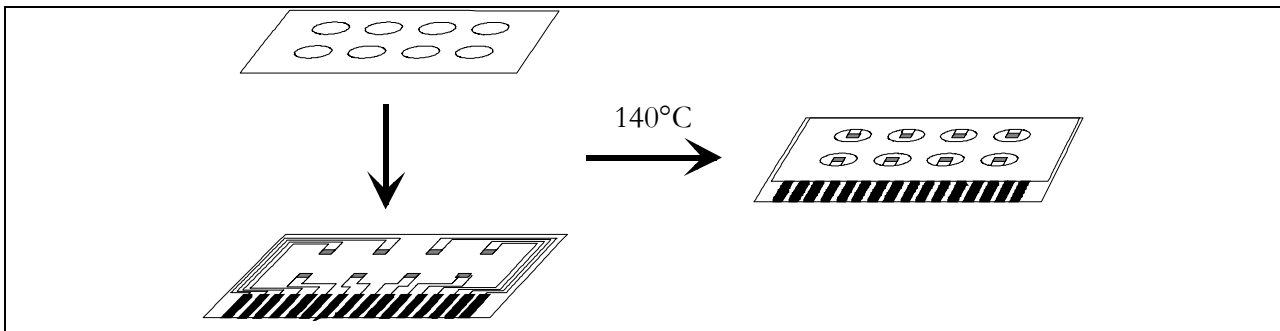


Abbildung 5-3: Aufbringung von Laminierfolie, in die zuvor mittels Schneideplotter Öffnungen geschnitten wurden, auf einen Transducer des Designs A.

Bei den verwendeten Laminierfolien ergibt sich somit bei eingeschnittenen Öffnungen von 3mm Durchmesser ein Füllvolumen von 1,1µl bzw. 1,8µl. In diese lassen sich unter Ausnutzung der Oberflächenspannung bei 150µm dicker Folie bis zu 1,5µl, bei 250µm dicker Folie bis zu 2,5µl Membrancocktail einfüllen. Nachfolgend werden die so hergestellten Vertiefungen auch als *Pools* bezeichnet.

### 5.1.3.3 Strukturierte Modifizierung der Oberflächen durch Silanisierung

Mit Hilfe des in diesem Kapitel beschriebenen Verfahrens ist es möglich, strukturiert eine Silanisierung auf einem Glassubstrat vorzunehmen. Damit wird eine unterschiedliche Benetzbarkeit der Oberfläche erreicht. Die Erzeugung dieser strukturierten Silanisierung wird auf zweierlei Weisen durchgeführt:

- 1) Durch Auflegen einer Maske aus Adhäsionsfolie und nasschemischer Oxidation.
- 2) Lithographisch unter Nutzung von Fotolack und Ätztechniken.

Im Folgenden wird der anfänglich angewandte Prozess 1) beschrieben:

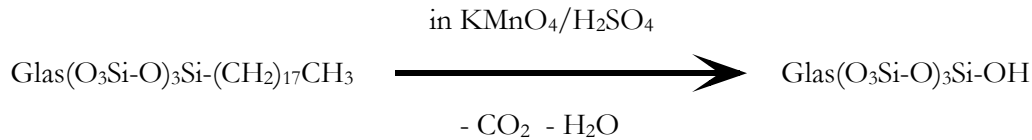
Die Transducer werden zunächst mit einem fusselfreien Baumwolltuch, das mit Aceton getränkt wird, abgerieben. Anschließend werden die Substrate für 15 Minuten in eine grüne Lösung aus 98%-iger Schwefelsäure, der ca. 0,5mg/mL Kaliumpermanganat zugefügt wurde, eingelegt, um die Oberfläche von allen noch anhaftenden organischen Verschmutzungen zu befreien. Daraufhin werden die Transducer mit deionisiertem Wasser abgespült und mit einem fusselfreien Baumwolltuch trockengerieben. Die trockenen Substrate werden nun für 25 Minuten in eine wasserfreie Lösung von 2% Octadecyltrichlorosilan (OTS) in n-Oktan eingelegt. Dabei reagieren die an der Glasoberfläche sitzenden SiOH-Gruppen mit dem OTS, so dass sich an der Oberfläche ein Monolayer dieser Substanz ausbildet [104]



Nach dem gründlichen Spülen der Transducer mit n-Oktan werden diese mit deionisiertem Wasser abgespült und wiederum mit einem Baumwolltuch trockengerieben.

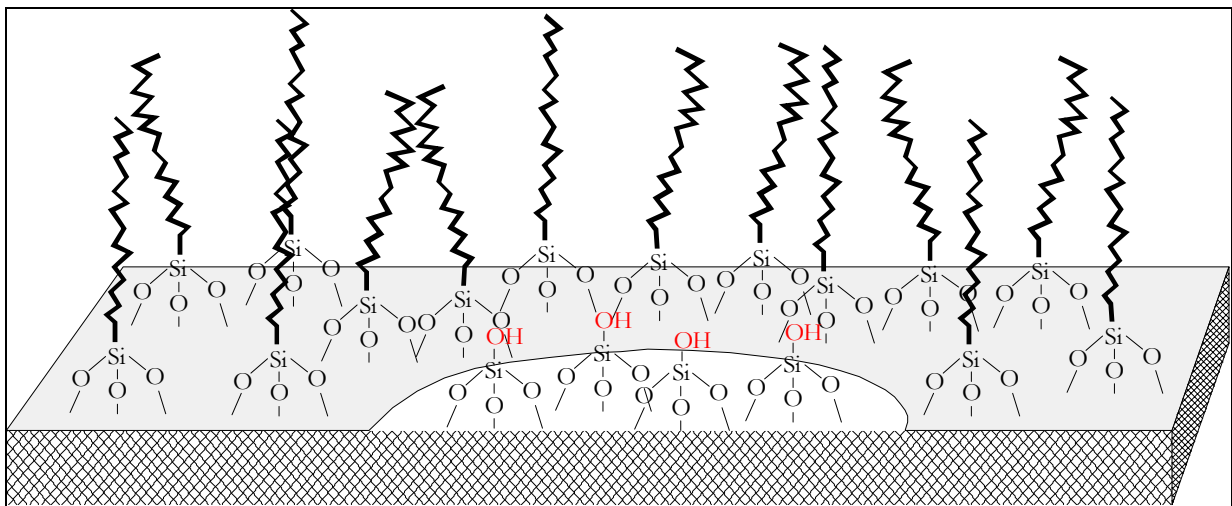
Nun wird auf jedem Transducer eine Adhäsionsfolie aufgelegt, in die für jede vorhandene Interdigitalstruktur eine entsprechende Öffnung geschnitten wird. Die Folie liegt so auf, dass die Öffnungen zentriert um die Interdigitalstrukturen zu liegen kommen. Blasen, die sich dabei unter der Folie bilden,

werden so weit wie möglich ausgerieben. Wichtig bei diesem Schritt ist, dass die Adhäsionsfolie an den Kanten der Folie vollständig aufliegt. Die so vorbereiteten Transducer werden nun noch einmal für 90 Sekunden in die Lösung aus Schwefelsäure und Kaliumpermanganat gelegt. Die Zeit ist so gewählt, dass sich die Folie bei diesem Prozess nicht vom Transducer ablöst.



Nach dem Abspülen der Substrate mit Wasser wird die Folie entfernt. Die Strukturen werden nun ein letztes Mal mit Wasser abgespült und abschließend mit einem fusselfreien Baumwolltuch trockengerieben.

Die so behandelten Transducer besitzen nun an den Stellen, an denen die Oberfläche mit der Adhäsionsfolie überzogen war, eine Silanisierung aus Trioctadecylsilan, während an den offenen Stellen die aufgebraachte Kohlenstoffketten vollständig wegoxydiert wurden.



**Abbildung 5-4:** Schematische Darstellung der idealisierten Oberfläche nach der strukturierten Silanisierung. Die Oberfläche ist mit einem Monolayer überzogen. In einem Bereich der Oberfläche sorgen Octadecylreste für eine starke Hydrophobierung in einem anderen Bereich Hydroxygruppen für eine Hydrophilierung

Dieses Verfahren ist aber durch die Einzelbehandlung der Transducer sehr zeitaufwendig. Zudem ist die strukturierte Silanisierung von Substrat zu Substrat leicht verschieden, da es manuell nicht möglich ist, die Adhäsionsfolien exakt gleich aufzulegen. Daher wird eine Umsetzung dieser strukturierten Silanisierung durch lithographische Fertigungstechniken entwickelt. Bei diesem Verfahren wird der gesamte Wafer mit allen darauf befindlichen Einzelstrukturen als Ganzes behandelt. Das Verfahren schließt sich direkt an die Herstellung der Interdigitalstrukturen an und ist im Folgenden tabellarisch beschrieben. Dabei wird für die Aufoxydation der Octadecylketten das Verfahren des reaktiven Ionenätzens verwendet.

*Tabelle 5-1: Prozessbeschreibung zur automatisierbaren lithographischen Aufbringung von Silanpools auf ein Glassubstrat.*

Lfd. Nr.	Arbeitsschritt
1	5min einlegen in Lsg. aus konz. Schwefelsäure und Spatelspitze Kaliumpermanganat
2	Gründliche Reinstwasserbrause
3	5min einlegen in halbkonz. Salzsäure (Entfernung von ggf. entstandenem Braunstein)
4	5min Reinstwasserkaskade mit anschließendem Abschleudern
5	5min Vakuum
6	1min in Ozonatmosphäre
7	10min einlegen in 1%-ige Lsg. von OTS in n-Oktan (wasserfrei)
8	Zweimaliges Spülen mit wasserfreiem n-Oktan
9	Aufschleudern von Fotolack und anschließendem Softbake bei 100°C für 90s
10	Belichtung mit entsprechender Maske
11	Entwicklung des Fotolacks (mit AZ Developer)
12	Hardbake bei 120°C für 90s
13	Reaktives Ionenätzen
14	Lackentfernung durch Aceton

#### 5.1.3.4 Charakterisierung der Substratoberfläche durch Kontaktwinkelmessungen

Unsilanierte, mit OTS silanierte und solche Oberflächen, die nach der Silanisierung nasschemisch aufoxidiert werden, weisen eine unterschiedliche Benetzbarkeit auf. Diese Benetzbarkeit drückt sich in unterschiedlichen Kontaktwinkeln aus. Diese lassen sich unter verschiedenen Bedingungen bestimmen. Betrachtet werden in diesem Abschnitt voranschreitende und zurückziehende Kontaktwinkel auf der plan liegenden Oberfläche. Zur näheren Erläuterung der Messtechnik vgl. Kapitel 3.8.

Die Kontaktwinkel werden für Wasser, Tetrahydrofuran, Cyclohexanon und Chloroform ermittelt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Kontaktwinkel  $\Theta$  für die vier Flüssigkeiten auf drei unterschiedlichen Oberflächen aufgelistet. Die Oberflächen werden vor der Messung mit einem fussselfreien Baumwolltuch abgerieben, welches zuvor mit Aceton getränkt wurde.

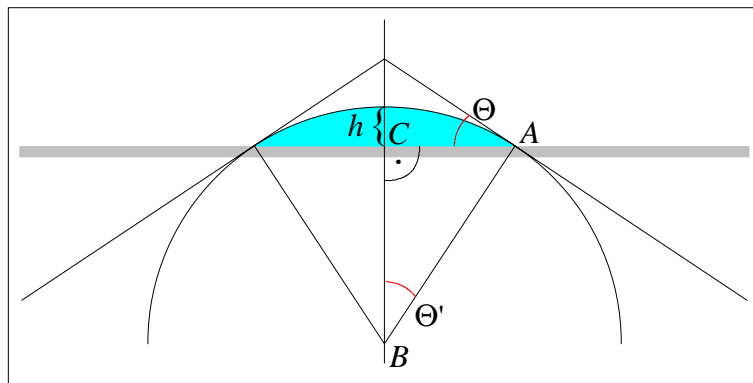
*Tabelle 5-2: Voranschreitende und zurückziehende Kontaktwinkel  $\Theta$  für vier Flüssigkeiten auf drei unterschiedlichen behandelten Oberflächen. Die Fehler stammen aus der Standardabweichung einer Mehrfachbestimmung der Winkel an verschiedenen Stellen der Oberfläche.*

Flüssigkeit	Oberfläche	$\Theta$ (voranschreitend)	$\Theta$ (zurückziehend)
Wasser	Unbehandelt	$45^\circ \pm 3^\circ$	$23^\circ \pm 3^\circ$
Wasser	Silaniert	$109^\circ \pm 5^\circ$	$89^\circ \pm 4^\circ$
Wasser	Silanisierung entfernt	$18^\circ \pm 3^\circ$	$9^\circ \pm 2^\circ$
Cyclohexanon	Unbehandelt	$20^\circ \pm 4^\circ$	$10^\circ \pm 2^\circ$
Cyclohexanon	Silaniert	$47^\circ \pm 5^\circ$	$36^\circ \pm 5^\circ$
Cyclohexanon	Silanisierung entfernt	$16^\circ \pm 2^\circ$	$8^\circ \pm 3^\circ$
THF	Unbehandelt	$15^\circ \pm 2^\circ$	$8^\circ \pm 1^\circ$
THF	Silaniert	$30^\circ \pm 5^\circ$	$22^\circ \pm 5^\circ$
THF	Silan entfernt	$13^\circ \pm 1^\circ$	$7^\circ \pm 4^\circ$
Chloroform	Unbehandelt	$14^\circ \pm 2^\circ$	$7^\circ \pm 2^\circ$
Chloroform	Silaniert	$28^\circ \pm 4^\circ$	$21^\circ \pm 4^\circ$
Chloroform	Silanisierung entfernt	$10^\circ \pm 1^\circ$	$4^\circ \pm 2^\circ$

Schaut man sich die Kontaktwinkel für die unterschiedlichen Oberflächen an, erkennt man, dass diese für die silanierte Oberfläche mit Abstand am größten ausfallen, während die Winkel für die Oberflächen, auf denen die Silanisierung durch eine Oxidation mit einer Lösung aus Schwefelsäure und Kaliumpermanganat entfernt wurde, am geringsten sind. Auf dieser zuletzt genannten Oberfläche ist somit die Benetzbarkeit am höchsten.

Der Vergleich zwischen der unbehandelten und mit OTS silanierten Oberfläche zeigt, dass die Silanisierung die Benetzbarkeit der Oberfläche deutlich herabsetzt. Dies spiegelt sich darin wider, dass die Kontaktwinkel sich nach der Silanisierung für Chloroform bzw. THF verdoppeln. Für Wasser und Cyclohexanon ist die Kontaktwinkelzunahme noch ausgeprägter.

Die strukturiert silanierte Oberfläche, deren Herstellung im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, kombiniert hohe Benetzbarkeit mit niedriger. Der Tropfen eines Membrancocktails, der auf die gut benetzbare Oberfläche, die sich unterhalb der Interdigitalstrukturen und in einem schmalen Bereich um die Interdigitalstrukturen herum befindet, aufgetragen wird, breitet sich auf dieser Fläche mit niedrigem Kontaktwinkel soweit aus, bis der Tropfen die Oberfläche berührt, die mit OTS silaniert ist. An diesem Punkt kann der Tropfen ohne zu verlaufen so lange vergrößert werden, bis der voranschreitende Kontaktwinkel für die silanierte Oberfläche erreicht wird. Aus dem ermittelten Kontaktwinkel und der Größe der Fläche, die die hohe Benetzbarkeit aufweist, lässt sich abschätzen, wie viel Volumen auf dieser Fläche aufgebracht werden kann, ohne dass sich der Tropfen auf die silanierte Oberfläche ausdehnt. Die Abschätzung wird für eine Kreisfläche mit 3mm Durchmesser und für die vier reinen Lösungsmittel vorgenommen. Der Tropfen auf der Oberfläche verteilt sich auf Grund der vorhandenen Oberflächenspannung der Flüssigkeiten kugelförmig. Anhand der folgenden Grafik lässt sich erklären, wie sich aus dem Radius der benetzten Fläche  $\overline{AC}$  und dem Kontaktwinkel  $\Theta$  der Radius der Tropfenoberfläche  $\overline{AB}$  und die Höhe  $h$  des Tropfens berechnen lässt.



*Abbildung 5-5: Querschnitt durch einen Tropfen (hellblau), der sich auf einer Oberfläche (grau) ausbreitet. Der Tropfen ist in eine geometrische Zeichnung eingebettet. Mit Hilfe von trigonometrischen Funktionen lassen sich aus dem Kontaktwinkel  $\Theta$  und dem Radius der benetzten Fläche  $\overline{AC}$  der Radius der Tropfenoberfläche  $\overline{AB}$  und die Höhe  $h$  des Tropfens berechnen.*

Da die Summe der Winkel eines Dreiecks  $180^\circ$  beträgt, ist  $\Theta = \Theta'$ . Mit Hilfe des Sinus und des Tangens lassen sich die Strecke  $\overline{AB}$ , die dem Radius der Tropfenoberfläche entspricht, und die Strecke  $\overline{BC}$  berechnen.

$$\text{Gleichung 5-1:} \quad \overline{AB} = \frac{\overline{AC}}{\sin(\Theta)}$$

$$\text{Gleichung 5-2:} \quad \overline{BC} = \frac{\overline{AC}}{\tan(\Theta)}$$

Zur Berechnung des Tropfenvolumens muss über die Fläche des Tropfens über die Höhe  $h$  integriert werden. Da  $h$  die Differenz der beiden berechneten Strecken darstellt, liefert die Lösung des folgenden Integrals das Tropfenvolumen  $V_{\text{Tropfen}}$  [131]:

$$\text{Gleichung 5-3:} \quad V_{\text{Tropfen}} = \int_{\overline{BC}}^{\overline{AB}} \pi \cdot (r^2 - h^2) dh = \pi \cdot \left[ r^2 \cdot h - \frac{h^3}{3} \right]_{\overline{BC}}^{\overline{AB}}$$

Die nachfolgende Tabelle enthält die damit berechneten Volumina, wenn der Tropfen eine Kreisfläche mit einem Durchmesser von 3mm benetzt.

*Tabelle 5-3: Volumen des Tropfens, das sich aus dem Kontaktwinkel für die jeweilige Flüssigkeit berechnen lässt, wenn der Tropfen eine Kreisfläche von 3mm Durchmesser benetzt.*

Flüssigkeit	Volumen [ $\mu\text{l}$ ]
Wasser	$12 \pm 3$
Cyclohexanon	$2,5 \pm 0,3$
THF	$1,5 \pm 0,2$
Chloroform	$1,4 \pm 0,3$

Unter der Voraussetzung, dass die Kontaktwinkel für die Membrancocktails im ähnlichen Bereich liegen wie für die reinen Lösungsmittel THF bzw. Chloroform und dass eine benetzte ovale Fläche von 2,6mm x 3,4mm ein ähnliches Tropfenvolumen nach sich zieht wie eine Kreisfläche von 3mm, ist die Auftragung eines Membrancocktailvolumens von 1,3 $\mu\text{l}$  geeignet, um ein Verlaufen des Tropfens über die Fläche, auf der die Silanisierung durch Oxidation entfernt wurde, hinaus auf die mit OTS silanierte Oberfläche zu vermeiden.

### 5.1.3.5 Auftragung der Sensormembranen

Die Auftragung der Membranen geschieht mittels Auftropfens (Drop-Coating). Dazu sollte ein Dosiergerät verwendet werden, dessen vom Hersteller angegebener Arbeitsbereich innerhalb der abzumessenden Volumina liegt und mit dem sich auch höher viskose Membrancocktails ohne Maßfehler auftropfen lassen. Zur Auswahl stehen eine Pipette der Firma Eppendorf® mit einem Arbeitsbereich von 0,5 $\mu\text{l}$  – 2,5 $\mu\text{l}$  und ein Transferpettor der Firma Brand® mit einem Arbeitsbereich von 1 $\mu\text{l}$  – 10 $\mu\text{l}$ . Trotz des vermeintlich ungünstigeren Arbeitsbereiches findet zur Beschichtung der Sensoren der Transferpettor

Verwendung, da er anders als die Pipette, die die Flüssigkeit über Änderung eines darüber liegenden Luftpolsters aufsaugt und abgibt, das Volumen nach einem Direktverdrängungsprinzip abmisst. Gerade bei höher viskosen Flüssigkeiten, wie sie teilweise die Membrancocktails darstellen, bietet dieses Verfahren mehr Sicherheit bei der exakten Volumenabmessung. Außerdem kann das Verdampfen von Lösungsmittel in das Luftposter der Pipette zu einem vorzeitigen Auslaufen des Membrancocktails führen. Da beim Transferpettor kein Gasraum existiert, ist auch dieser Effekt beim Direktverdrängungsprinzip nicht vorhanden. Ein drittes Problem, das bei der Pipette auftaucht, nicht aber beim Transferpettor, besteht in der Blasenbildung im aufzutragenden Tropfen beim vollständigen Ausdrücken der Pipette.

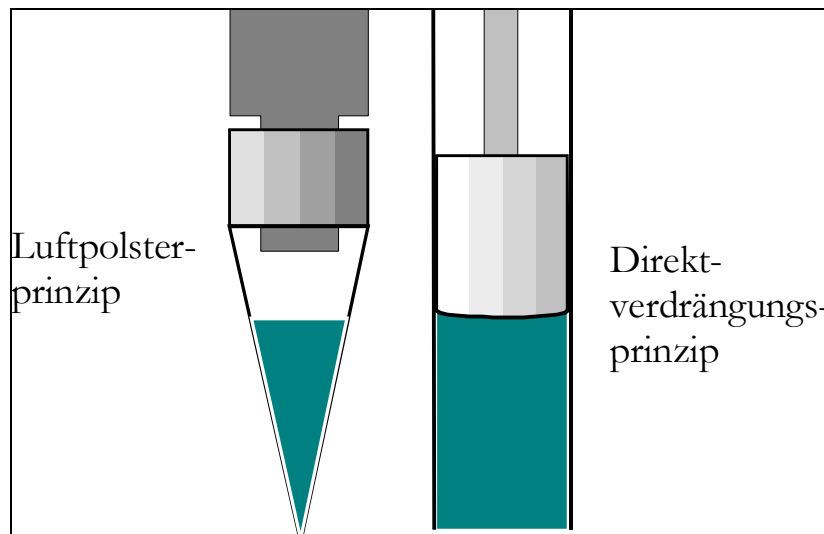


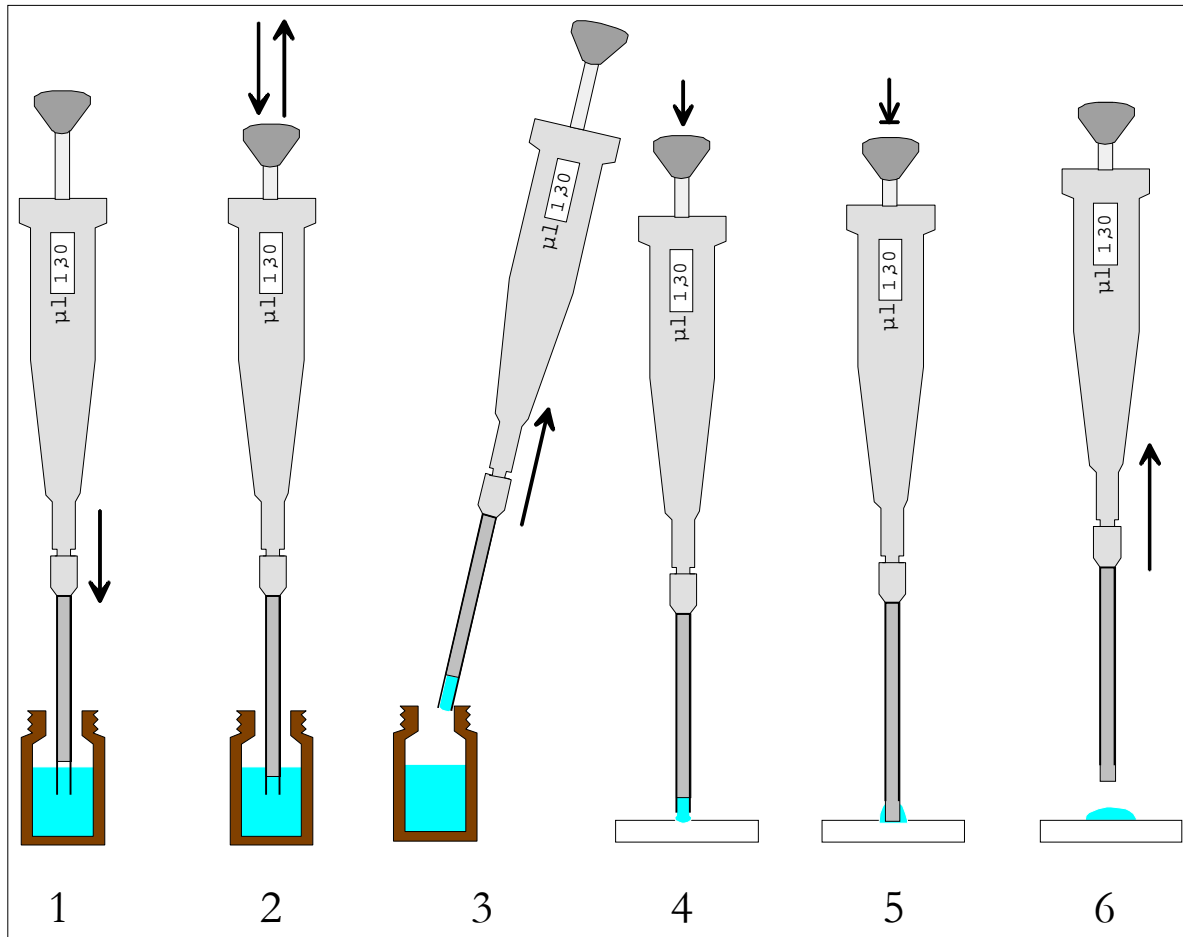
Abbildung 5-6: Vergleich der Funktionsprinzipien einer Pipette und eines Transferpettors.

Eine Überprüfung der Genauigkeit des Auftrags durch Pipette und Transferpettor durch das Auswiegen von Membranen lässt sich nicht realisieren. Das Gewicht einer Membran, die aus  $1,3\mu\text{l}$  eines Cocktail mit einer Konzentration von  $35\text{mg/mL}$  hergestellt wird, beträgt ca.  $0,05\text{mg}$ . Auch mit einer Waage, die eine Ablesegenauigkeit von  $0,01\text{mg}$  besitzt, lassen sich solch geringe Auftragungsmassen nicht aussagekräftig abwägen. Die drei genannten Argumente, die für die Wahl des Transferpettors sprechen, bekräftigen aber auch ohne eine solche Messung die Wahl für dieses Maßgerät. Die Auftragung der Sensormembranen läuft nach folgendem Schema ab:

Die kühl und dunkel gelagerten Membrancocktails werden mindestens eine Stunde vor der Beschichtung bereitgestellt, damit sie sich der Raumtemperatur anpassen können und kein Schweißwasser mehr entsteht. Anschließend wird das Gewicht der Gefäße kontrolliert und mit dem vor der Lagerung protokollierten verglichen. Wird eine Gewichtsreduzierung festgestellt, die mehr 2 Promille des sich im Gefäß befindlichen Membrancocktails ausmacht, wird eine entsprechende Menge Lösungsmittel nachgefüllt, um den Verlust auszugleichen.

Nachdem der Transferpettor auf das aufzubringende Volumen eingestellt wurde, wird das Gefäß des Membrancocktails zur Entnahme geöffnet. Die Öffnungszeiten des Gefäßes werden so kurz wie möglich gehalten, um das Abdampfen des Lösungsmittels gering zu halten. Die weitere Arbeitsweise ist in der Abbildung 5-7 grafisch dargestellt. Nach dem Aufziehen des Membrancocktails (1 und 2) wird der

Transferpettor am Gefäßhals abgestrichen (3). Der Transferpettor wird nun senkrecht so über die Auftragsstelle gehalten, dass der Membrancocktail während des Betätigen des Stempels die Oberfläche benetzt (4). Dann wird der Stempel ganz herausgedrückt, bis er die Substratoberfläche berührt (5) und schließlich senkrecht abgehoben (6). Die Beschichtung findet unter Laborbedingungen bei 23°C bis 27°C und den vorherrschenden Druckbedingungen statt.



*Abbildung 5-7: Arbeitsschritte der Sensorbeschichtung mit dem Transferpettor. 1: Eintauchen in den Membrancocktail; 2: Aufziehen des Cocktails; 3: Abstreifen von anhaftendem Cocktail; 4: Benetzung der Oberfläche während des Ausdrückens; 5: Aufsetzen des ausgedrückten Stempels; 6: Senkrecht Wegziehen des Transferpettors.*

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels sind die Sensoren soweit, dass mit ihnen gemessen werden kann. Jedoch weisen Sensoren mit solch „frischen“ Membranen driftende Signalverläufe auf. Daher ist es vor dem Einsatz der Sensoren notwendig, diese einer Vorbehandlung zu unterziehen, um diese Drift zu beheben oder zumindest zu minimieren.



## 5.1.4 Konditionierung

Mit „Konditionierung“ wird in der vorliegenden Arbeit der Prozess bezeichnet, der sich an die Herstellung der Sensoren anschließt, um die Anfangsdrift neuer Sensormembranen zu verringern. In diesem Kapitel wird zunächst kurz die Notwendigkeit der Konditionierung und die Kriterien, die diese erfüllen soll, diskutiert. Anschließend werden verschiedene getestete Verfahren miteinander verglichen.

### 5.1.4.1 Kriterien und Notwendigkeit

Zur Nutzung von Gassensoren mit modifizierten Polymersensoren wurde am ICB das AIRCHECK-Messgerät entwickelt. Die in diesem Gerät genutzten Sensoren müssen eine gewisse Stabilität aufweisen, um über einen Zeitraum von mindestens einem Monat gleichbleibende Messwerte zu liefern. Gefordert wird hierfür, dass die Drift des Sensorgrundliniensignals einen Wert von 2,5% pro Tag nicht überschreitet. Dieser Wert bezieht sich auf Messungen bei einer Temperatur von 35°C, einer Fließgeschwindigkeit von 200mL/min synthetischer Luft und einem normalen Luftdruck um ca. 1013hPa. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei der Nutzung der relativen Sensorsignaländerung, die am Ende des Kapitels 3.3 auf Seite 21 vorgestellt wurde, eine Grundlinienänderung um 2,5% nicht zu einer Messsignaländerung in dieser Größenordnung führt. Vielmehr folgt aus der Abnahme des Grundliniensignals in erster Linie ein Verlust in der Signalauflösung, was einem Sensitivitätsverlust und damit einer Senkung der Nachweisgrenze gleichkommt.

Bei Verwendung eines Arrays, auf dem acht Sensoren mit unterschiedlichen Membranen platziert werden, ist es notwendig, dass alle Sensoren den geforderten Qualitätsanspruch erfüllen. Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Verfahren der Konditionierung fällt also besonderes Augenmerk auf die Sensormembran mit der schlechtesten Grundlinienstabilität.

Zur Kontrolle der Konditionierungen werden die Messungen der einzelnen Sensoren in der MSE, die in Kapitel 4.5.2 beschrieben wurde, bei einer Temperatur von 35°C und unter normalen Druckbedingungen durchgeführt. Als Trägergas findet in allen Messungen synthetische Luft Verwendung, die mit einer Fließgeschwindigkeit von 200mL/min an den Sensoren vorbeigeführt wird. Die Sensitivität der Sensoren wird dabei durch die zeitweise Zumischung von unterschiedlichen Analyten in einer Konzentration von 1000ppm kontrolliert. Als Testanalyten werden genutzt Ethanol, Benzol, Pyridin, 2-Pentanon, 1-Nitropropan und Wasser. Die Auswahl dieser Analyten fällt in Anlehnung an Rohrschneider [73]. Die fünf organischen Verbindungen dienen zur Charakterisierung der Retentionsfähigkeit von GLC-Phasen. Den Substanzen werden in Anlehnung an ihre Funktionalität folgende Eigenschaften zugewiesen [78]:

- Benzol: Nur Dispersionskräfte wirksam
- Ethanol: Orientierungskräfte, verbunden mit Protonen-Donor- und Akzeptoreigenschaften
- 2-Pentanon: Orientierungskräfte ohne Protonen-Donor- und Akzeptoreigenschaften
- 1-Nitropropan: Dipolorientierung
- Pyridin: Protonenakzeptor

Wasser wird als sechster Analyt ausgesucht, da Wasser in Form von Luftfeuchtigkeit in der Regel an jeder möglichen Realmessung beteiligt sein wird.

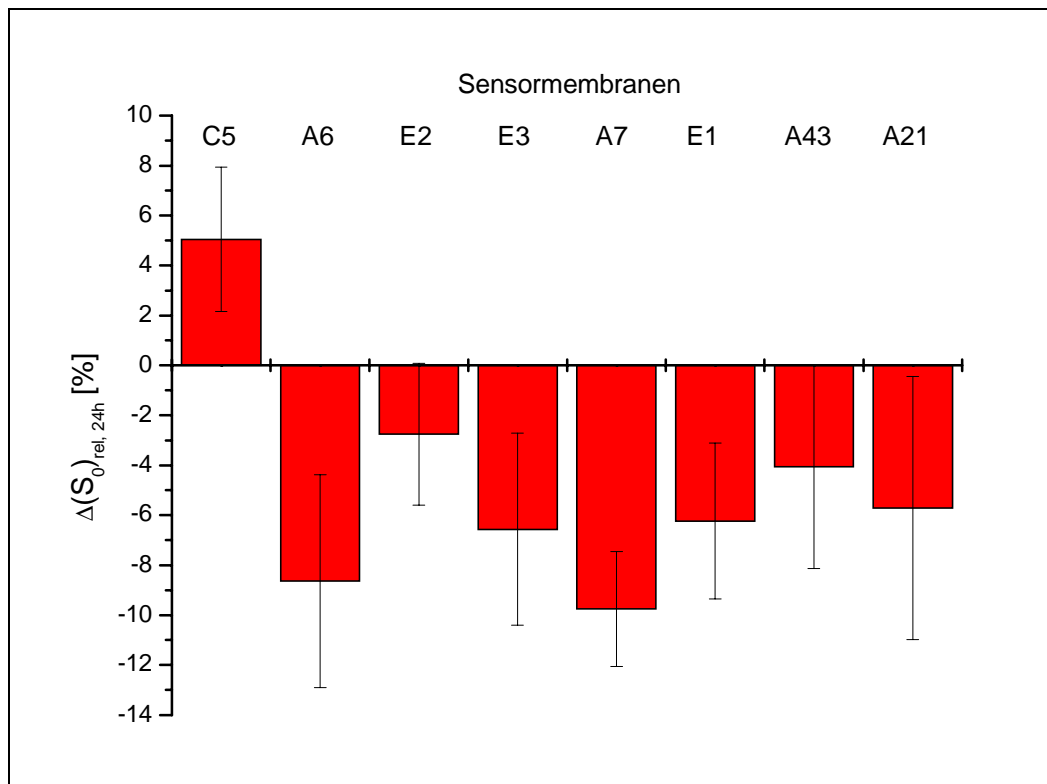
Die Untersuchung findet an den acht Sensormembranen des Standardarrays statt. Auf diesem Array befinden sich Sensormembranen, die die Qualitätsanforderungen, die im Verlaufe dieser Arbeit an das Array gestellt werden, am besten erfüllen. Die Zusammensetzung dieses Arrays findet sich im Anhang 8.6 .

Wenn es möglich ist, finden auch die Konditionierungsverfahren selbst innerhalb der MSE statt. In solchen Fällen wird gleichzeitig der Signalverlauf der Sensoren aufgezeichnet, um verfolgen zu können, wie sich die Signale während dieser Behandlung verhalten.

Die Notwendigkeit eines Konditionierungsverfahrens wird in der Abbildung 5-8 demonstriert. Diese zeigt die Grundliniensignaldrift von Sensoren über einen Zeitraum von 24 Stunden. Mathematisch bedeutet dies folgendes:

*Gleichung 5-4:* 
$$\Delta(S_0)_{rel,24h} = \frac{S_0(t_0 + 24h) - S_0(t_0)}{S_0(t_0)}$$

Die Ergebnisse für die nachfolgende Abbildung stammen aus einer Messung von 16 Standardarrays, die 12 Stunden nach der Auftragung unter den oben angegebenen Messbedingungen vermessen werden.



*Abbildung 5-8: Relative Drift  $\Delta(S_0)_{rel,24h}$  der Grundliniensignale der Sensoren des Standardarrays (genaue Membranzusammensetzung siehe Anhang 8.6) über einen Zeitraum von 24h. Die Werte ergeben sich durch die Mittelung der Driftwerte von jeweils 16 identisch behandelten Sensoren, die bei 35°C in einem Fluss von 200mL/min bei Normaldruckbedingungen in der MSE untersucht werden. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung*

Bis auf den Sensor mit der Membran C5 zeigen alle Sensoren einen Abfall des Grundliniensignal von mehr als zwei Prozent. Nur bei der Membran E2 ist die Forderung von max. 2,5% Grundliniendrift pro Tag annähernd erfüllt.

Neben der Signaldrift ist die Größe der Fehlerbalken auffällig. Je größer sie ausfallen, um so uneinheitlicher sind die Signaldrifts und damit die Signalentwicklungen. Daher findet auch die Größe der Fehlerbalken bei der Wahl einer Konditionierungsmethode Beachtung.

Das Konditionierungsverfahren darf aber auf der anderen Seite nicht dazu führen, dass die Sensoren vorab deutlich an Sensitivität einbüßen. Außerdem muss es für alle auf dem Array befindlichen Sensoren tauglich sein.

### 5.1.4.2 Vergleich unterschiedlicher Konditionierungsmethoden

#### **Lagerung an Umgebungsluft für 72 Stunden**

Zunächst wird untersucht, welchen Einfluss eine längere Lagerung unter Laborbedingungen auf die Sensoren hat. Die folgende Abbildung zeigt die relative Grundliniendrift  $\Delta(S_0)_{rel, 24h}$ , wenn die Sensoren über einen Zeitraum von 72 Stunden an Raumluft gelagert werden. Die Ergebnisse stammen aus einer Untersuchung von insgesamt vier identisch beschichteten Standardarrays unter den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Messbedingungen.

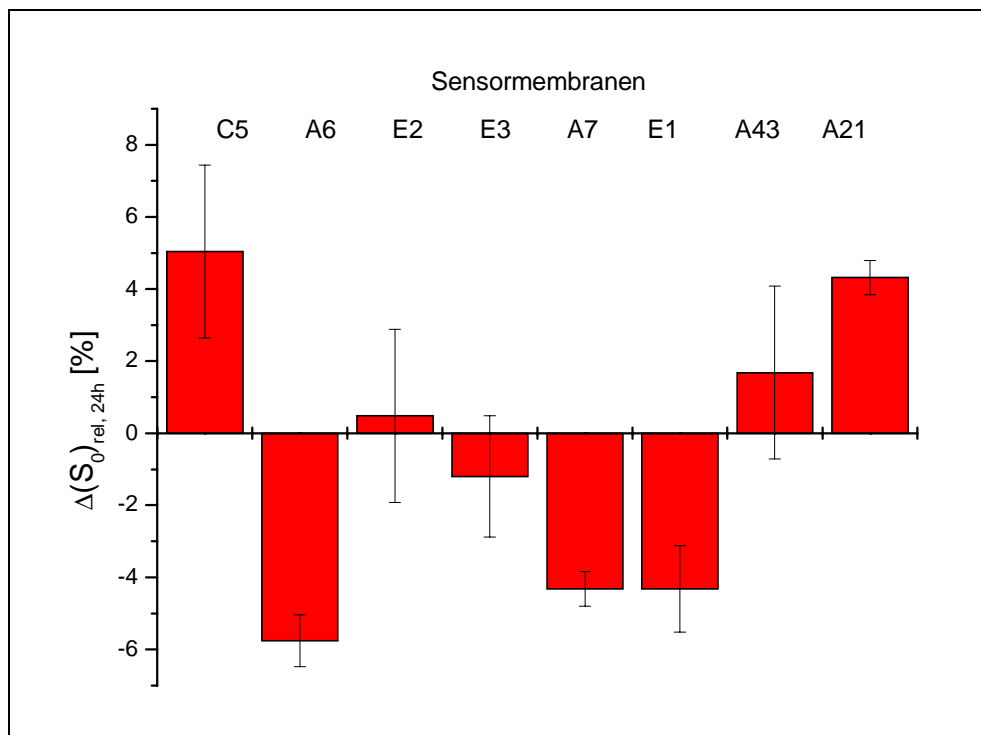


Abbildung 5-9: Relative Drift  $\Delta(S_0)_{rel, 4h}$  der Grundliniensignale des Standardarrays über eine Messdauer von 24h, nachdem das Array zuvor für 72h an Raumluft gelagert wurde. Die Werte ergeben sich durch die Mittelung der Driftwerte von jeweils vier identisch behandelten Sensoren, die bei 35°C in einem Fluss von 200mL/min bei Normaldruckbedingungen in der MSE untersucht werden. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung

Im Gegensatz zu den Sensoren, die 12 Stunden nach der Beschichtung untersucht wurden, zeigt sich hier insgesamt eine deutliche Abnahme der Grundliniendrifts. Teilweise, bei den Membranen E2, A43 und A21 ergeben sich nach dieser Zeit sogar steigende Signalverläufe für die Grundlinie.

Dennoch bedarf es noch einer weiteren Verbesserung, um die geforderten 2,5% Grundliniendrift pro Tag für jeden der Sensoren zu erzielen.

### ***Konditionierungsparameter***

Die im Folgenden vorgenommenen Konditionierungen finden allesamt mit dem Standardarray statt (siehe Anhang 8.6), um die Vergleichbarkeit untereinander sicherzustellen. Als Methoden werden neben der Länge der Konditionierung drei Umgebungsvariablen variiert :

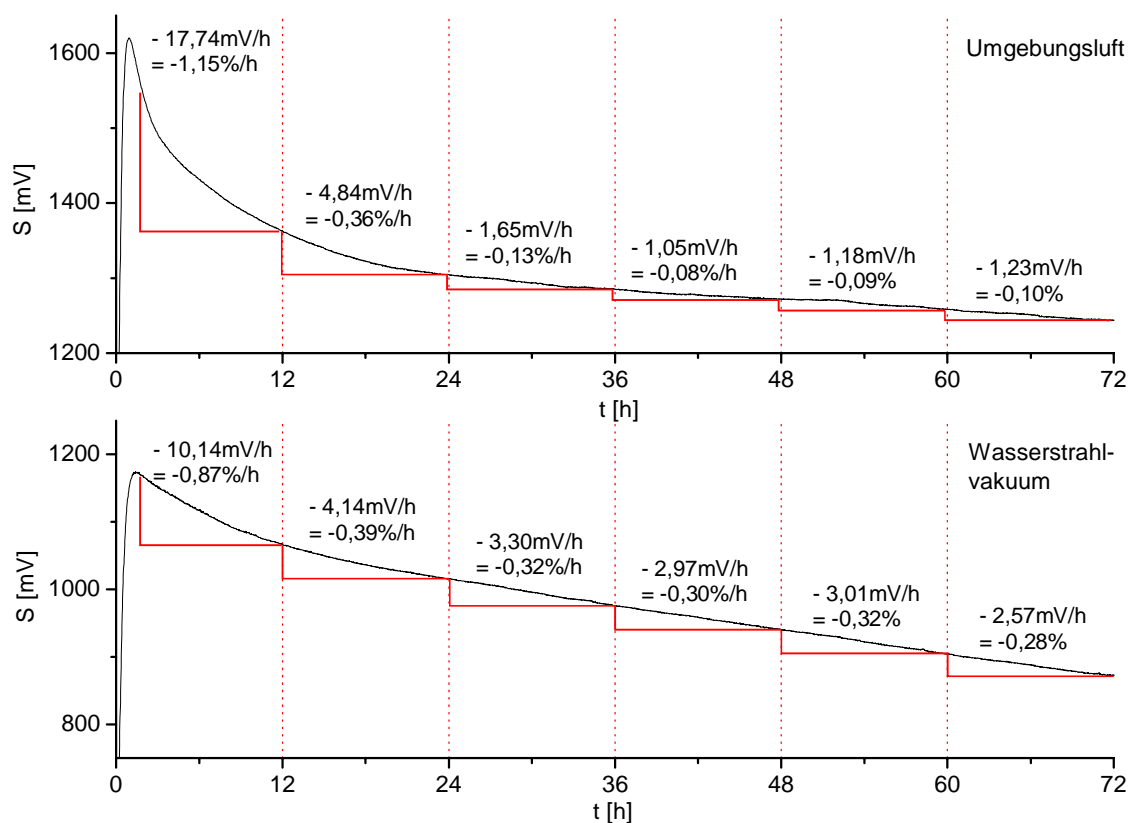
- a) Druck
- b) Temperatur
- c) Fließgeschwindigkeit

### ***Kombination von Druck und Temperatur***

In einem direkten Vergleich werden in der MSE bei einer Temperatur von 50°C zum einen Arrays für 72 Stunden unter Wasserstrahlvakuum gehalten, zum anderen wird das System offen gelassen, so dass Umgebungsluft im Temperierschrank an die Sensoren kommen kann. Während dieses Verfahrens werden die Signale aufgezeichnet. Die sich ergebenden Signalverläufe zweier Sensoren mit der Membran A6 zeigt die Abbildung 5-10. Ähnliche Ergebnisse in Bezug auf den dauerhaft fallenden Signalverlauf im Wasserstrahlvakuum liefern auch die Sensoren mit den Membranen C5, A7, E1 und E2, während bei den Membranen E3, A43 und A21 unter diesen Bedingungen steigende Signalverläufe beobachtet werden.

Betrachtet man die beiden Signalverläufe der Sensormembran A6, so erkennt man, dass beide Kurven mit der Zeit abflachen. Nach einem Signalmaximum bei ein bis zwei Stunden, das durch die Aufwärmung des Sensors von Raumtemperatur auf 50°C zustande kommt, fällt das Signal innerhalb von 10h um durchschnittlich 1,15% bzw. 0,87% ab. Während bei der Konditionierung, die in Umgebungsluft durchgeführt wird, nach 36h die Signaldrift auf einen konstanten Wert von ca. 0,1% pro Stunde zurückgeht, stellt sich bei der Konditionierung unter Wasserstrahlvakuum eine durchschnittliche Signaldrift von 0,3% pro Stunde ein, die über zwei Tage bis zum Ende der Konditionierung in dieser Größenordnung anhält. Der Sensor verliert demnach über diese Dauer deutlich an Sensitivität, ohne dass eine Gleichgewichtseinstellung in Sicht ist. Der Grund dafür könnte darin liegen, dass unter diesen Bedingungen ein Austreiben von Membraninhaltsstoffen wie z.B. des Weichmachers aus der Sensormembran stattfindet.

Für den Sensor, der unter normalen Druckbedingungen konditioniert wird, stellt sich mit einer Signaldrift von umgerechnet 2,4% pro Tag bei Weitem noch kein konstantes Signal ein. Es ist jedoch so, dass sich mit einer Änderung der Temperatur von 50°C auf 35°C, wie sie bei Messungen verwendet wird, diese Driftgeschwindigkeit verringert.



**Abbildung 5-10:** Darstellung des Signalverlaufs zweier Sensoren mit der Membran A6-3:3:1-1,3-20-3 während einer Konditionierung bei 50°C an Umgebungsluft unter Normaldruck und unter Wasserstrahlvakuum. Aufgetragen ist das absolute Sensorsignal  $S$  gegen die Konditionierungsdauer  $t$ . Die beiden Messverläufe werden zeitgleich in der MSE aufgezeichnet. Der anfängliche Signalanstieg geht auf die Erwärmung der Sensoren von Raumtemperatur auf 50°C zurück. Zusätzlich sind die durchschnittlichen Signaldrifts in Millivolt und in Prozent pro Stunde für die eingezeichneten Bereiche angegeben.

Fazit dieser Untersuchung ist, dass infolge der gleichbleibend hohen Signaldrift und des damit einhergehenden Sensitivitätsverlustes von einem Konditionierungsverfahren unter reduzierten Druckbedingungen generell Abstand genommen wird.

### **Kombination von Fluss und Temperatur**

Eine Konditionierung bei einer Temperatur von 35°C, wie sie auch der Messtemperatur entspricht, und bei Flussraten von 600mL/min synthetischer Luft, durchgeführt in der MSE, führt zu keiner signifikanten Änderung in der Sensorstabilität. Die erhaltenen Drifts nach 12 Stunden Konditionierung unterscheiden sich kaum von denen, die man erhält, wenn die Sensoren für 12 Stunden an Raumluft gelagert werden. Eine Konditionierung im Luftstrom bei nur wenig erhöhter Temperatur scheint demnach kein geeignetes Mittel zu sein, um die Drift der Sensoren zu vermindern.

Bei den nachfolgenden Konditionierungsverfahren wird die Temperatur daher für alle Versuchreihen mit unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten auf 50°C gehalten. Von einer weiteren Temperaturerhöhung wird abgesehen, um nicht Membranzinhaltsstoffe wie den Weichmacher auszutreiben oder thermische

Zersetzung stattfinden zu lassen, wie dies bei Membranen an deren Verfärbung oberhalb von einer Temperatur von 70 °C schon beobachtet werden konnte. Für diese Untersuchung werden bei 50°C je vier Arrays in der MSE mit 20mL/min, 200mL/min und 1000mL/min synthetischer Luft für 72h gespült.

Nach dieser Behandlung werden die Sensoren 24h mit dem Messverfahren, das auch schon bei den zuvor behandelten Sensoren genutzt wurde, auf ihre Grundliniendrift hin untersucht. Wie sich herausstellt, verschlechtert diese Konditionierung die Grundliniensignaldrifts der Sensoren eher als dass sie sie verbessert. Das Ergebnis dieser Konditionierung wird im Folgenden in kurzer Form tabellarisch zusammengefasst.

*Tabelle 5-4: Übersicht über die relative Grundliniendrift  $\Delta(S_0)_{rel, 24h}$  des Standardarrays, nachdem die Sensoren 72h bei 50°C in der MSE mit den in der Tabelle angegebenen Fließgeschwindigkeiten an synthetischer Luft gespült wurden. Die Werte werden nach Gleichung 5-4 berechnet und ergeben sich durch die Mittelung der Driftwerte von jeweils vier identisch behandelten Sensoren, die bei 35°C 24h in einem Fluss von 200mL/min bei Normaldruckbedingungen untersucht werden. Die Fehler bei den Sensoren C5 und E3 ergeben sich aus der Standardabweichung*

<b>Fließgeschwindigkeit</b>	<b>C5</b>	<b>E3</b>	<b>E1 E2 A21 A43 A6 A7</b>
20mL/min	(7,2 ± 7,0) %	(2,4 ± 9,7) %	5 % – 10 %
200mL/min	(2,3 ± 6,5) %	(-1,7 ± 1,2) %	- 10 % – -2 %
1000mL/min	(4,8 ± 3,5) %	(6,0 ± 4,8) %	- 14 % – -5 %

Die in der Tabelle angegebenen Werte stellen Mittelwerte von jeweils vier Messungen dar. Insgesamt ergeben sich teilweise enorme Grundliniendrifts von in Einzelfällen über -20% bis hinauf zu Werten von über 10%. Die großen Standardabweichungen, die für die Sensormembranen C5 und E3 angegeben sind, bezeugen die großen Schwankungen der Drifts, die bei den Messungen der Sensoren auftauchen. Die sechs anderen Sensormembranen des Standardarrays lassen sich in einer Gruppe zusammenfassen, da sie insgesamt gesehen ähnliches Verhalten aufweisen.

### **Konditionierung in Umgebungsluft bei 50°C**

Da die bisherigen Verfahren, die Grundliniendrift der Sensoren mit Hilfe von Unterdruck oder durch intensives Spülen mit synthetischer Luft zu senken, keinen Erfolg hatte, wird in der kommenden Versuchsreihe untersucht, inwieweit die Erwärmung des Arrays auf 50°C nützlich sein kann, wenn es dabei mit normaler Umgebungsluft in Kontakt steht. Dazu werden 16 identisch beschichtete Standardarrays in einen Trockenschrank gelegt, der auf 50°C geheizt wird. Nach 12h, 24h, 48h und 72h werden jeweils vier Arrays herausgenommen und unter Raumtemperatur weiter gelagert.

Im Anschluss daran werden alle 16 Sensoren zeitgleich bei 35°C auf ihre Signaldrift hin untersucht. Das Ergebnis dieser Messung ist in der nachfolgenden Balkengrafik dargestellt:

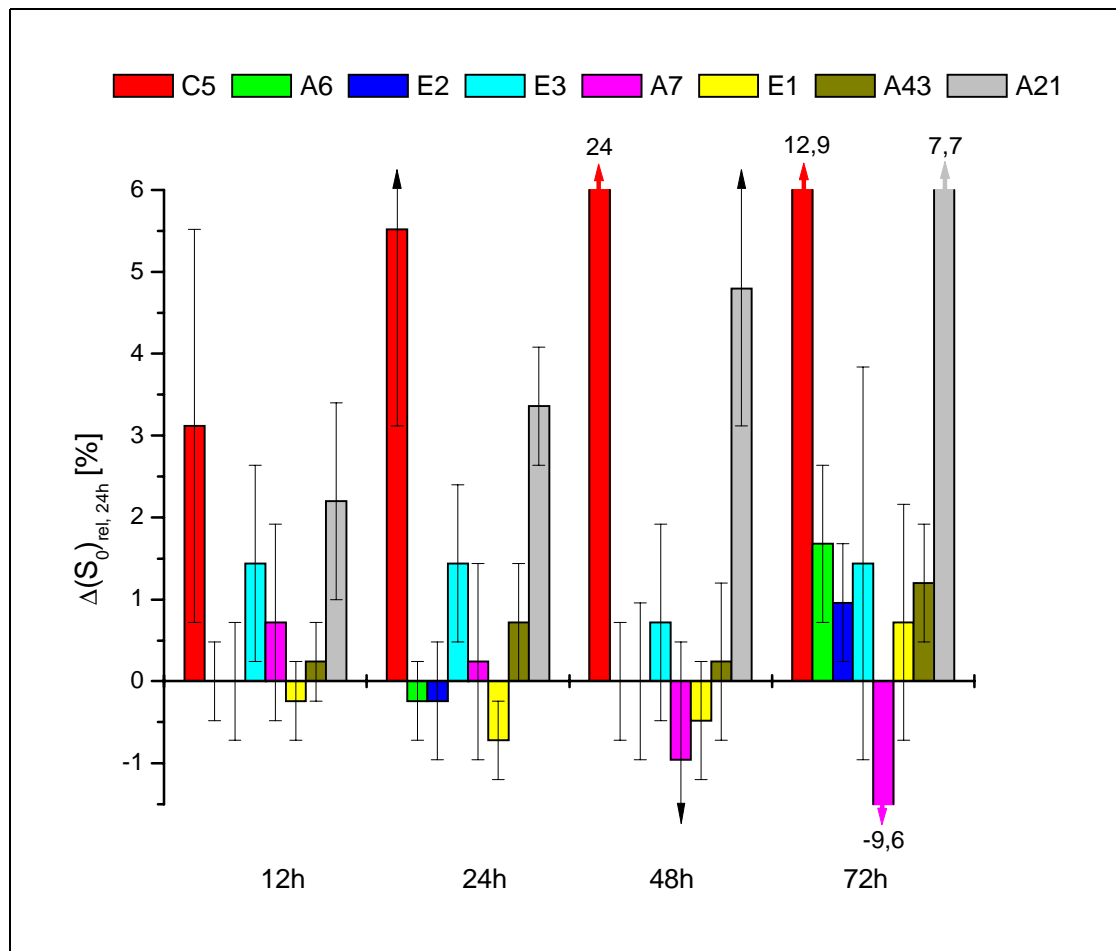


Abbildung 5-11: Relative Drift  $\Delta(S_0)_{rel,24h}$  der Grundliniensignale des Standardarrays über eine Messdauer von 24h. Die untersuchten Arrays wurden für die in der Grafik angegebenen Zeiten in einem Trockenschrank auf 50°C erwärmt und stehen dabei mit der Raumluft in Kontakt. Die Werte ergeben sich durch die Mittelung der Driftwerte von jeweils vier identisch behandelten Sensoren, die bei 35°C in einem Fluss von 200mL/min bei Normaldruckbedingungen in der MSE untersucht werden. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung

Eine Betrachtung der Grafik zeigt, dass nach einer Erwärmung des Arrays für 12h sich die besten Ergebnisse ergeben. Die Konditionierung über 24h hinaus führt wiederum zu unbefriedigenden Werten, die in der Mehrzahl steigend sind. Eine Erklärung für das Steigen der Grundliniensignale kann anhand der vorgenommenen Untersuchungen nicht angegeben werden.

An dieser Stelle sei wieder an die Forderung erinnert, dass die Drift einen maximalen Wert von 2,5% pro Tag nicht überstreiten soll. Problematisch erweist sich bezüglich dieser Forderung die Sensormembran C5. Für diese Membran finden sich bei allen durchgeführten Konditionierungen größere Grundliniendrifts in Verbindung mit hohen Streuungen.

Werden alle durchgeführten Konditionierungen miteinander verglichen, führt die Lagerung der Sensoren für 12h bei 50°C an Umgebungsluft zum besten Ergebnis. Sieben von acht Sensoren erfüllen das Kriterium einer Signaldrift von weniger als 2,5% pro Tag. Auch der achte Sensor liegt mit einer Drift von ca. drei Prozent pro Tag in der Nähe dieses Wertes. Daher werden die Sensoren zukünftig mit diesem Verfahren behandelt, bevor sie zu Messungen herangezogen werden.

## 5.2 Einfluss des organischen Leitsalzes auf die Selektivität

Schon in früheren Arbeiten wurde auf den besonderen Einfluss des organischen Salzes für das Selektivitätsprofil eines Sensors dieser Sensorklasse hingewiesen [132]. Aus diesem Grunde soll an dieser Stelle eine tiefere Untersuchung des Leitsalzeinflusses geschehen. Dabei soll versucht werden, die sich ergebenden Selektivitäten auf die Struktur des Leitsalzes zurückzuführen.

### Sensorenherstellung

Damit der Einfluss des organischen Salzes auf die Selektivität der weichgemachten Polymerelektrolytsensoren erkannt werden kann, werden Membrancocktails mit gleichem Polymer und Weichmacher hergestellt. Eine Änderung der Membranzusammensetzung im Hinblick auf die Homogenität und die damit einhergehende Reproduzierbarkeit des einzelnen Sensors wird nicht vorgenommen werden. Die Untersuchung von Sensoren mit gleicher Membran, die auf Grund unterschiedlicher Schichtdicken verschieden hohe Grundliniensignale aufweisen, zeigt nämlich, dass sich dabei die Selektivität gegenüber verschiedenen Analyten nicht erkennbar ändert. Daher ist anzunehmen, dass bei einem Sensor, deren Membran sich inhomogen abscheidet und der damit unterschiedliche Grundliniensignale aufweist, in Bezug auf die Selektivität gegenüber verschiedenen Analyten keine Änderungen zu erwarten sind. Für die nachfolgende Untersuchung bedeutet das, dass in allen Membranen ein Zusammensetzungsverhältnis Polymer zu Weichmacher zu Leitsalz von 3:5:1 verwendet wird. Auf den Zusatz von Cyclohexanon, das ein langsames Abdampfen der Membrancocktails zur Folge hat, wird bei der Herstellung der Membrancocktails verzichtet.

*Tabelle 5-5: Auflistung der organischen Salze, die als Leitsalz weichgemachten Polymerelektrolytsensoren zugesetzt werden. Die Substanzen werden zunächst in Stammlösungen im angegebenen Lösungsmittel mit einer Konzentration von 50mg/mL gelöst. Die Substanz mit der Kennziffer B lässt sich weder THF noch Chloroform nicht lösen.*

Kennziffer	Lösungsmittel	Bezeichnung	Abkürzung
1	THF	Tridodecylmethylammoniumnitrat	TDDMANO3
2	THF	Tetradodecylammoniumtetrakis(4-chlorophenyl)borat	TDDABR4
3	THF	Tridodecylmethylammoniumchlorid	TDDMAC
4	CHCl <sub>3</sub>	Tetraoctadecylammoniumbromid (*)	TODAB
5	THF	Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat	KBR4
6	THF	Tetraheptylammoniumbromid	THAB
7	THF	Tetraoctylammoniumbromid	TOAB
8	THF	Methyltrioctadecylammoniumbromid (*)	MTODAB
9	THF	Tetradodecylammoniumnitrat	TDDANO3
A	CHCl <sub>3</sub>	Hexadecyltrioctadecylammoniumbromid	HDTODAB
B	-	Tetraphenylphosphoniumtetraphenylborat	TPPTPB
C	THF	Tetrabutylammoniumtetraphenylborat	TBATPB
D	THF	Dimethyldioctadecylammoniumbromid (*)	DMDODAB
E	THF	Tetraoctylammoniumtetrafluoroborat	TOATFB
F	THF	Natriumtetraphenylborat	NTPB

(\*)Vollständige Löslichkeit nur in der Wärme bei 50°C



Für die folgende Untersuchung stehen 15 organische Salze, die in der Tabelle 5-5 im einzelnen aufgelistet sind, zur Verfügung. Die Strukturformeln zu den eingesetzten Verbindungen finden sich im Anhang 8.4. Die Salze werden in Chloroform bzw. THF zur Lösung gebracht. Die Substanz mit der Kennziffer B lässt sich in diesen beiden Lösungsmitteln nicht lösen und fällt daher als Zusatz für eine Sensormembran aus.

Neben diesen Salzen wird in den Membrancocktails als Polymer PVC verwendet. Als Weichmacher kommt TPP zum Einsatz. In den Fällen, in denen die Salze nur in der Wärme vollständige Löslichkeit aufweisen, wird als Membrancocktail eine Suspension erhalten. In allen anderen Fällen ergeben sich klare Lösungen. Neben diesen 14 Cocktails werden noch zwei weitere angemischt, die keinen Salzzusatz erhalten und ein Verhältnis von Polymer zu Weichmacher von 4:5 bzw. 1:5 aufweisen. Insgesamt stehen so 16 unterschiedliche Membrancocktails zur Membranherstellung bereit.

Zur Herstellung der Sensormembranen werden jeweils 1,3µl Membrancocktail auf strukturiert silanisierte Transducer aufgetropft. Jeder Membrancocktail wird auf acht Interdigitalstrukturen aufgetragen, um acht vergleichbare Sensoren zu erhalten, die eine statistische Betrachtung der Messergebnisse ermöglicht. Insgesamt ergeben sich somit 128 zu messende Sensoren, die sich auf 16 Arrays befinden. Sie werden in der MSE bei 35°C und einer Fließgeschwindigkeit von 200mL/min synthetischer Luft auf die Analyten Benzol, Ethanol, Pyridin, 2-Pentanon, 1-Nitropropan und Wasser, die jeweils in einer Konzentration von 1000ppm von der Gasmischanlage gemischt werden, hin vermessen.

### **Grundliniensignalbetrachtungen**

Die Betrachtung der Grundliniensignale in der Abbildung 5-12 zeigt, dass sich sehr starke Unterschiede durch die Verwendung verschiedener organischer Salze ergeben.

Da die Membranzinhaltsstoffe in Masseverhältnissen eingewogen werden, folgt daraus, dass die Leitsalzzusätze bei molarer Betrachtungsweise unterschiedlich sind. Daher wird geklärt, ob in erster Linie die molaren Verhältnisse des eingesetzten Leitsalzes in den Membranen für diese Unterschiede in den Grundliniensignalen verantwortlich sind. Dazu wird das Grundliniensignal ins Verhältnis zur eingesetzten molaren Menge gesetzt. Das Ergebnis findet sich in den blauen Balken der Abbildung 5-12.

Betrachtet man die Spannung der Grundlinie pro Mikromol des in der Membran vorhandenen Leitsalzes, so lässt sich feststellen, dass diese stark schwankt. Das bedeutet, dass die Anzahl der in die Membran eingebrachten Salzmoleküle nicht die gleiche Membranleitfähigkeit nach sich zieht. Generell hat die Unterschiedlichkeit der eingewogenen Molmasse einen Einfluss auf das Grundliniensignal, da damit eine unterschiedliche Anzahl an Ladungsträgern in den Membranen zur Verfügung steht. Eine klare und eindeutige Abhängigkeit lässt sich aber anhand des vorliegenden Ergebnisses nicht erkennen. So stellt sich nun die Frage, inwieweit die Höhe des Grundliniensignals auf die Eigenschaft des eingesetzten Leitsalzes zurückgeführt werden kann.

Die beiden Sensoren mit Membranen ohne Zusatz einer Salzkomponente weisen mit Grundliniensignalen knapp über 100mV nur geringe Leitfähigkeiten auf. Vornehmlich stammt dieses Grundliniensignal vom Offset der Auswertelektronik. So weisen unbeschichtete Sensoren Grundliniensignale von ~90mV auf. Wegen der fehlenden Ionen innerhalb der Membran ohne Leitsalz ist das geringe Grundliniensignal einleuchtend.

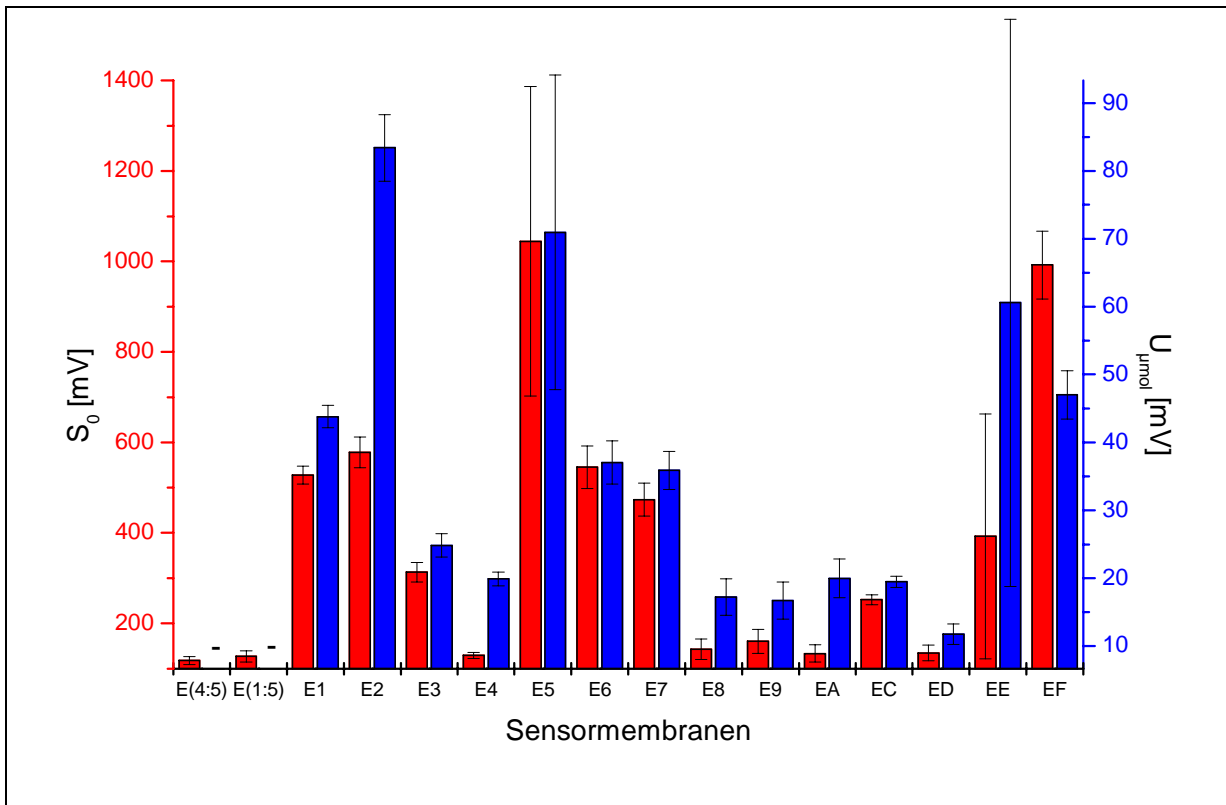


Abbildung 5-12: Balkengrafik der Grundliniensignale  $S_0$  von Sensormembranen aus PVC und TPP mit unterschiedlichen Leitsalzen, die sich bei einer Messung bei 35°C in der MSE ergeben (rot). Die Fehler resultieren aus der Standardabweichung der Messung von acht identisch beschichteten Sensoren. Die beiden linken Membranen besitzen kein Leitsalz. Die Zahl in Klammern gibt das Verhältnis von Polymer zu Weichmacher an. Zudem ist jeweils die Spannung  $U_{\mu\text{mol}}$  der Grundlinie pro Mikromol des sich in der Membran befindlichen Leitsalzes dargestellt.

Ähnlich geringe Grundliniensignale zeigen Sensoren, in deren Membranen als Zusatz die Salze mit den Kennziffern 4, 8, A, und D verwendet werden. Schaut man sich die chemische Zusammensetzung dieser vier Leitsalze an, erkennt man, dass am Ammoniumstickstoff zwei bis vier Octadecylgruppen gebunden sind. Diese Salze besitzen damit die längsten Kohlenstoffketten der untersuchten Leitsalze. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die Salze mit den Kennziffern 4, 8 und D als Stammlösung bei Raumtemperatur nicht vollständig in Lösung bringen lassen. Geht diese geringe Löslichkeit mit einer geringen Tendenz zur Dissoziation der Salze in die Ionen einher, so ist auch innerhalb der Sensormembran mit einer geringen Dissoziation in Ionen zu rechnen. Durch fehlende Ionen in der Membran fehlen die beweglichen Ladungsträger, die für die Leitfähigkeit der Sensormembran im Wechselstromkreis verantwortlich sind. Zudem schränken lange Kohlenstoffketten die Beweglichkeit der Ionen innerhalb der Polymermatrix ein. Das schlägt sich in niedrigen Grundliniensignalen nieder. Dies bestätigt ein mikroskopischer Blick auf die Sensormembranen. So weisen die Membranen mit den Leitsalzzusätzen TODAB, MTODAB, HDTODAB und DMDODAB geringe Grundliniensignale auf und zeigen allesamt Kristallisation innerhalb der Membranen. Bei den Membranen mit den Salzen TODAB, MTODAB und DMDODAB ist dies auch zu erwarten, da schon die Membrancocktails auf Grund der unvollständigen Löslichkeit der organischen Salze als Suspensionen vorliegen.

Werden langkettige Kohlenstoffketten mit 16 bis 18 C-Atomen als Leitsalz in den Membranen eingesetzt, besitzen die Sensoren mit solchen Membranen somit geringe Grundliniensignale, da das Leitsalz

teilweise kristallin und nicht in Ionen dissoziiert vorliegt. Ob sich trotz geringer Grundliniensignale brauchbare Signale für die Messung von Analyten ergeben können, wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels untersucht werden.

Nur geringfügig über den Grundliniensignalen dieser vier Sensoren liegt das Grundliniensignal des Sensors mit der Membran E9. Das darin eingesetzte Salz, TDDANO<sub>3</sub>, basiert im Kation wie die vier zuvor betrachteten Membranen auf einer Ammoniumstruktur. Der einfach positiv geladene Stickstoff wird hier von vier Dodecylgruppen umgeben. Damit besitzt das Kation die gleiche Struktur wie im Salz TDDABR<sub>4</sub>. Der Sensor mit der Membran E2, der dieses Leitsalz enthält, weist jedoch wesentlich höhere Grundliniensignale auf. An diesem Vergleich zeigt sich deutlich, dass dieser Unterschied in den Grundliniensignalen nicht auf eine unterschiedliche molare Einwaage der Leitsalze zurückzuführen ist. Die molare Einwaage des Leitsalzes in der Membran E2 ist nämlich um fast 40% geringer als in der Membran E9. Zieht man zum weiteren Vergleich die Sensormembran E1 dazu, legt sich dar, dass sich die Membranen E9 und E1 im Leitsalz nur durch den Austausch einer Dodecylgruppe durch eine Methylgruppe unterscheiden. Der Sensor mit der Membran E1 weist wie auch der mit der Membran E2 Grundliniensignale von über 500mV auf, während der Sensor mit der Membran E9 nur ein Grundliniensignal von unter 200mV liefert. Damit scheint in diesem Falle die Abschirmung des Ammoniumstickstoffs durch die vier Dodecylgruppen ein Grund für die niedrige Grundleitfähigkeit und das sich daraus ergebene geringe Grundliniensignal des Sensors E9 zu sein. Darüber hinaus muss die Beweglichkeit bzw. Dissoziation von TDDABR<sub>4</sub> bei 35°C innerhalb der Sensormembran höher ausfallen als bei TDDANO<sub>3</sub>. Das geringe Grundliniensignal für den Sensor mit der Membran E9 mit dem Leitsalz TDDANO<sub>3</sub> kann also nicht alleine auf die Abschirmung des Ammoniumstickstoffs zurückgeführt werden, da der Austausch des Nitrat-Anions durch ein sterisch abgeschirmtes Borat-Ion zu höheren Grundliniensignalen führt. Eine weitergehende Begründung für das beobachtete Verhalten in Abhängigkeit von der Art des Anions kann aus den durchgeführten Messungen nicht entnommen werden und wäre reine Spekulation.

Abschließend wird an dieser Stelle auf die auffällig hohen Signale der Sensoren mit den Membranen E5 und EF eingegangen. Zum einen finden sich in den Membranen dieser beiden Sensoren auf Grund der verhältnismäßig geringen Molmasse der eingesetzten Leitsalze relativ viele Ladungsträger, wenn die Leitsalze innerhalb der Membran dissoziiert vorliegen. Zum anderen sind diese beiden Membranen die einzigen, die im Leitsalz als Kation keine Ammoniumgruppe besitzen. Statt dessen enthalten sie als Kation die Alkaliionen des Natriums und des Kaliums. Das Natriumion hat mit weniger als 100pm den geringsten Ionenradius der eingesetzten Salze. Das Kaliumion mit 133pm liegt in der Größenordnung des NH<sub>4</sub>-Ions, das eine Größe von 143pm aufweist [133]. Da die den Stickstoff umgebenden Kohlenstoffketten den Ionenradius vergrößern werden, ist für diese Ionen von einem noch größeren Radius auszugehen. Damit wäre zu erwarten, dass die Grundliniensignale für die Sensoren mit diesen beiden Membranen auf Grund der kleinen Ionenradien und der daraus abgeleiteten besseren Beweglichkeit der Ladungsträger vergleichsweise hoch ausfallen. Die Betrachtung der absoluten Grundliniensignale scheint diese Vermutung zu bestätigen. Zieht man dafür jedoch die Grundliniensignale pro Mikromol des in der Membran vorhandenen Leitsalzes heran, so ergibt sich ein anderes Bild:

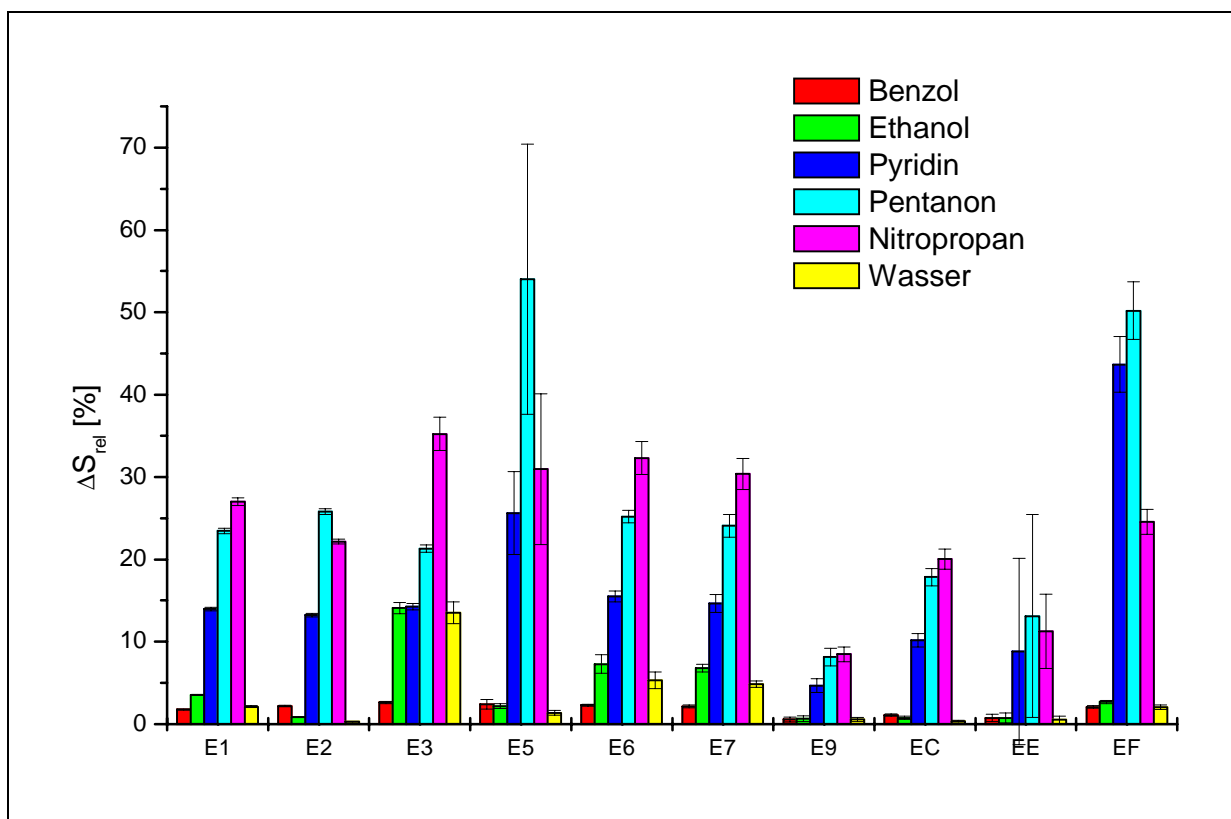
Für den Sensor mit der Membran E5 ist das auf die vorhandene Molmenge bezogenen Grundliniensignal kleiner als für den Sensor mit der Membran E2. Dabei unterscheiden sich diese beiden Membranen nur darin, dass in der einen Membran als Kation ein Kaliumion und in der anderen ein Tetra-

dodecylammoniumion verwendet wird. Das vermeintlich größere Ion führt dennoch zu einem höheren Grundliniensignal in Bezug auf die vorhandene Leitsalzmenge in der Membran. Beim Sensor mit der Membran EF bietet sich ein Vergleich mit dem Sensor mit der Membran EC an. Die Leitsalze dieser beiden Membranen unterscheiden sich wiederum nur im Kation. Einmal findet das Natriumion Verwendung, einmal ein Tetrabutylammoniumion. In diesem Falle trifft die aufgestellte Behauptung, dass das Natriumion auf Grund des kleineren Ionenradius' im Gegensatz zum Tetrabutylammoniumion eine größere Beweglichkeit und damit ein höheres Grundliniensignal besitzt, zu. Dies gilt auch bei Betrachtung des Grundliniensignals pro Mikromol eingesetzten Leitsalzes.

Dieser vorgenommene Vergleich der vier Sensoren macht deutlich, wie schwierig es ist, ausgehend von den eingesetzten Membranzustoffen Aussagen über zu erwartenden Grundliniensignale zu machen.

### **Analytsignalbetrachtungen**

Das Balkendiagramm in Abbildung 5-13 zeigt die relativen Signale auf jeweils 1000ppm Analyt. Als Analyten dienen Benzol, Ethanol, Pyridin, 2-Pentanon, 1-Nitropropan und Wasser. Die Sensoren, die schon bei der Untersuchung der Grundlinie sehr geringe Signale aufwiesen, liefern auch bei Betrachtung der relativen Sensorsignale gegenüber 1000ppm verschiedenartiger Analyten bei 35°C und Normaldruck keine verwertbaren Ergebnisse und sind deshalb nicht dargestellt.



*Abbildung 5-13: Darstellung der rel. Signaländerung  $\Delta S_{rel}$  von Sensoren mit Membranen aus PVC und TPP mit unterschiedlichen Leitsalzen. Untersucht werden die Sensoren auf jeweils 1000ppm Analyt bei 35°C unter Normaldruck innerhalb der MSE. Die Fehler ergeben sich aus der Standardabweichung aus den Messungen von acht identisch beschichteten Sensoren.*

Auffällig sind die großen Fehlerbalken beim Sensor EE, hervorgerufen durch starke Signalschwankungen zwischen acht identisch behandelten Sensoren. Auch schon bei den Grundliniensignalen zeigten sich deutliche Streuungen. Der Blick durch das Mikroskop auf die Sensormembranen gibt eine Erklärung. Bei der Membran EE bilden sich in unterschiedlich großen Anteilen Bereiche mit partieller Kristallisation. Der Grund dafür ist darin zu suchen, dass die abgeschiedene Sensormembran sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Durch die eingeschränkte Beweglichkeit innerhalb der Polymermatrix ist eine Entmischung der Membranzinhaltsstoffe nach dem Abdampfen des Lösungsmittels aber kinetisch gehemmt. Hat sich aber ein Kristallisationskeim gebildet, z.B. durch eingetragene Schwebstoffe aus der Umgebungsluft, so kann an dieser Stelle vermehrte Kristallisationsbildung einsetzen. Je größer dieser Kristallisationsanteil in der Membran ausfällt, um so geringer ist bei dieser Sensormembran das Sensorsignal. Auf Grund der großen Signalunsicherheit wird auch die Membran EE bei der nachfolgenden Selektivitätsuntersuchung nicht weiter Beachtung finden.

Damit eine Aussage über die Selektivität der Sensormembranen möglich ist, wird eine Normierung der Daten vorgenommen. Ziel dieser Normierung ist es, die insgesamt unterschiedlich hoch ausfallenden Signale gegenüber den sechs untersuchten Analyten gleich zu gewichten. Allgemein niedrige Sensorsignale für einen Analyten wie zum Beispiel Benzol sollen im Folgenden mit gleicher Gewichtung betrachtet werden wie durchschnittlich höhere Signale gegenüber anderen Analyten. Gleiches gilt auch für die unterschiedlich hoch ausfallenden Signale beim Vergleich der neun zur Untersuchung herangezogenen Sensoren untereinander. So sollen beispielsweise die niedrigen Signale des Sensors mit der Membran E9 die gleiche Gewichtung erfahren wie die hohen Signale des Sensors mit der Membran E5.

Diese Vorgabe wird durch eine doppelte Normierung der relativen Sensorsignaländerung  $\Delta S_{rel}$  erreicht. Die folgenden beiden Gleichungen werden für die Berechnung des normierten Differenzsignals  $\Delta S_{rel, norm}$  und des daraus ermittelten doppelt normierten Differenzsignals  $\Delta S_{rel, norm}$  verwendet:

$$\text{Gleichung 5-5:} \quad \Delta S_{rel, norm}(Analyt A) = \frac{\Delta S_{rel}(Analyt A)}{\sum_{i=1}^6 (\Delta S_{rel}(Analyt i))} \cdot 100\%$$

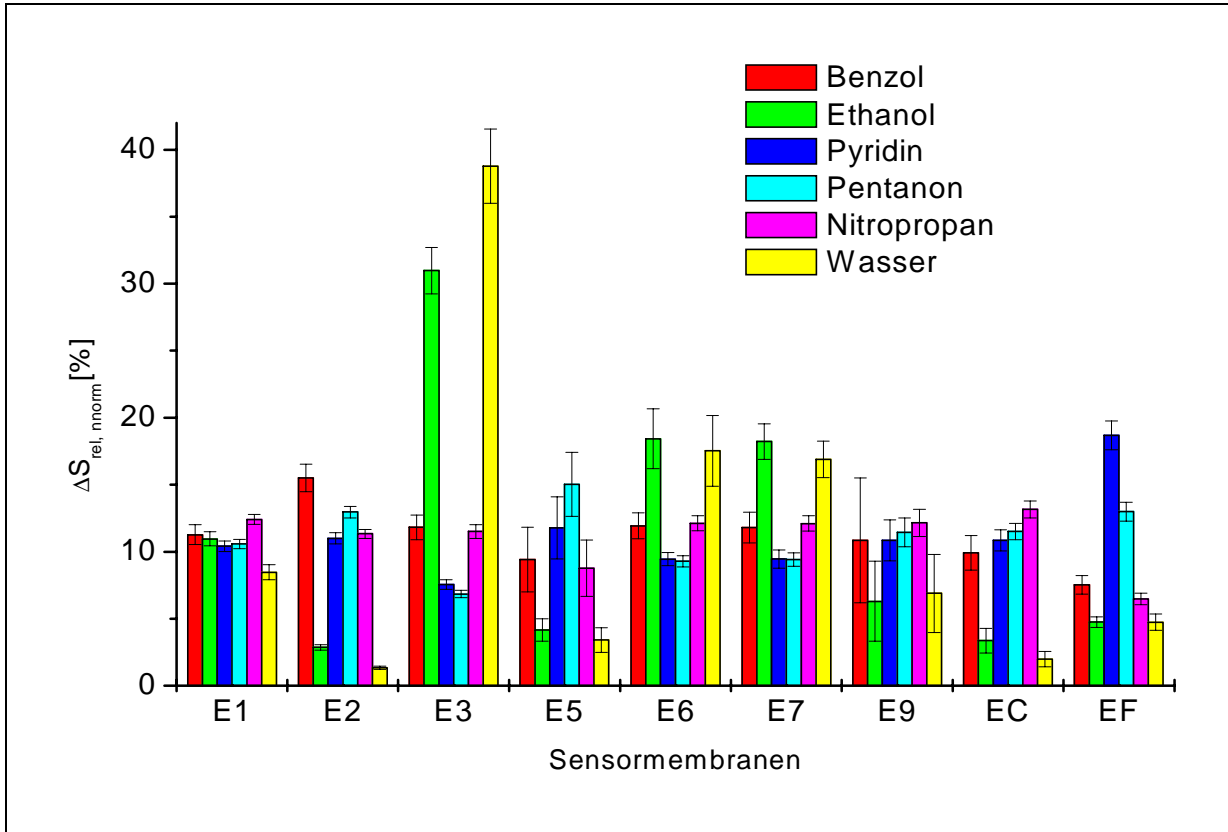
$$\text{Gleichung 5-6:} \quad \Delta S_{rel, norm}(Sensor k) = \frac{\Delta S_{rel, norm}(Sensor k)}{\sum_{i=1}^9 (\Delta S_{rel, norm}(Sensor i))} \cdot 100\%$$

In Gleichung 5-5 wird die Summe im Nenner über die Signale der sechs untersuchten Analyten gebildet. Die Gleichung sorgt dafür, dass sich die Sensoren untereinander bezüglich der gemessenen Analyten vergleichen lassen. Die Summe der normierten Sensorsignale auf die 6 Analyten ergibt sich zu 100 Prozent. Nach dieser Berechnung bleibt das Verhältnis der Signalgrößen zwischen den gemessenen Analyten erhalten.

Die Summe im Nenner der Gleichung 5-6 besteht aus den Signalen der neun ausgewählten Sensoren. Mit diesem zweiten Normierungsschritt werden die Signalgrößen der neun Sensoren auf die unterschiedlichen Analyten einander angepasst. Nach dieser Berechnung ergibt die Summe der doppelt normierten Signale über die 9 betrachteten Sensoren 100%. Ein Wert um 11,1% entspricht bei den neun Sensoren

damit einer durchschnittlichen Selektivität. Eine Abweichung zu höheren oder niedrigeren Werten bedeutet demnach, dass der Sensor eine vergleichsweise höhere bzw. geringe Selektivität bezüglich des betrachteten Analyten besitzt.

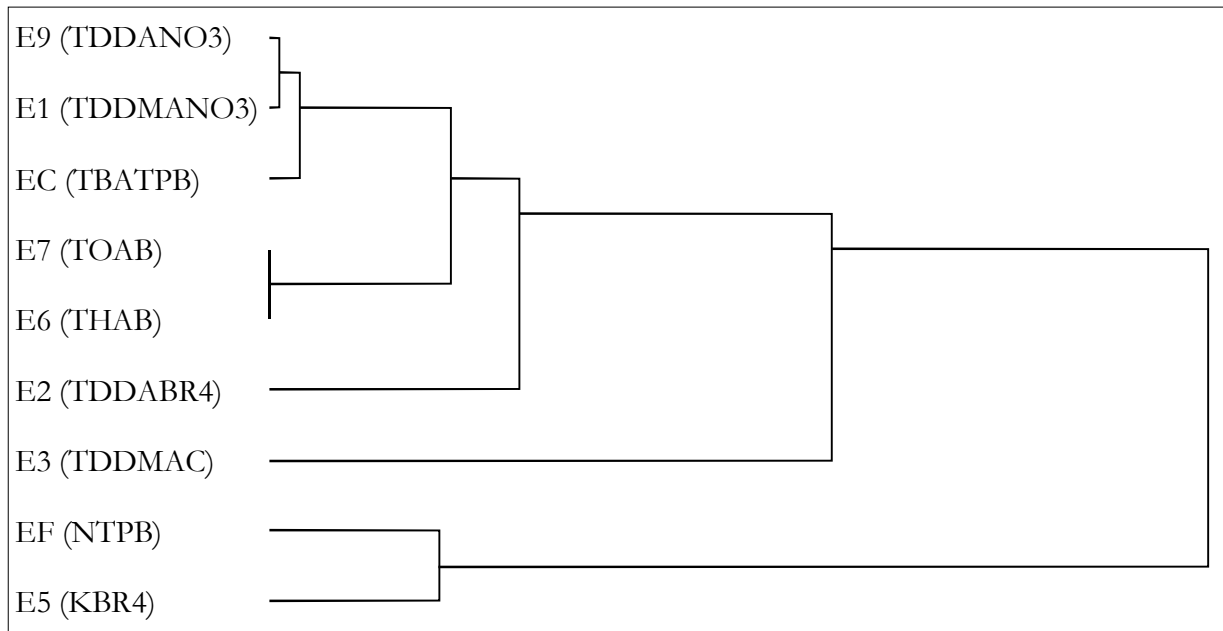
In der Abbildung 5-14 ist das Ergebnis dieser doppelten Normierung, die sich aus der Wahl der sechs Analyten und der neuen Sensormembranen ergibt, dargestellt.



*Abbildung 5-14: Darstellung zum Selektivitätsvergleich von neun Sensoren gegenüber den sechs untersuchten Analyten. Die Werte  $\Delta S_{rel, norm}$  ergeben sich durch doppelte Normierung nach Gleichung 5-5 und Gleichung 5-6. Die untersuchten Sensormembranen bestehen aus PVC und TPP mit unterschiedlichen Leitsalzen. Untersucht werden die Sensoren auf jeweils 1000ppm Analyt bei 35°C unter Normaldruck innerhalb der MSE. Die Fehler ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung der Standardabweichung aus den Messungen von jeweils acht Sensoren, die mit identischen Membranen beschichtet wurden.*

Insgesamt gestaltet sich der Vergleich der jeweils sechs doppelt normierten Signale pro Sensormembran untereinander schwierig. Abhilfe schafft hier die Zuhilfenahme chemometrischer Auswerteverfahren. Durch eine Clusterung der doppelt normierten Signale gegenüber den neun ausgewählten Sensoren werden diese ihrer Ähnlichkeit nach angeordnet (vgl. Kapitel 3.9.2). Das Ergebnis einer Clusteranalyse stellt das Dendrogramm dar. Für die Daten, die in Abbildung 5-14 dargestellt sind, ergibt sich ein Dendrogramm, das in Abbildung 5-15 zu sehen ist. Auf der linken Seite des Dendrogramms stehen die Sensormembranen, die als Objekte bezeichnet werden. Diese werden nun ihrer Ähnlichkeit entsprechend zusammengefasst. Die Ähnlichkeit bezieht sich dabei auf die sechs doppelt normierten Signale eines jeden Sensors, die im Folgenden als Ansprechmuster bezeichnet werden.

Als Zusammenfassungsverfahren wird die Wards-Methode genutzt [115]. Nach und nach werden die Objekte durch Linien miteinander verbunden. Je weiter rechts der Zusammenschluss von Linien stattfindet, um so unterschiedlicher sind die betrachteten Objekte.



**Abbildung 5-15:** Dendrogramm, das mit der Wards-Methode aus den doppelt normierten Sensorsignalen entwickelt wurde. Neben jeder Sensormembran ist in Klammern die Abkürzung des eingesetzten Salzes angegeben. Je weiter links die Zusammenführung von sogenannten Objekten – im vorliegenden Fall sind das die Sensormembranen – stattfindet, um so ähnlicher ist deren Ansprechverhalten in der doppelt normierten Darstellungsform.

Ohne jedes einzelne Sensorsignal betrachten zu müssen, erhält man so eine Einteilung der Sensormembranen durch die Clusteranalyse der Ansprechmuster, die durch die doppelte Normierung entstanden sind. Ausgehend von dieser Einteilung ist es nun wieder sinnvoll, in den Ausgangsdatensatz zu schauen und die Gründe für die vorgenommene Anordnung der Ansprechmuster ausfindig zu machen.

Die Ähnlichkeit der Ansprechmuster der Membranen E6 und E7 zeigt sich im Dendrogramm in einer direkten Zusammenfassung dieser beiden Objekte. Dies liegt auch nahe, da sich die in den Membranen eingesetzten Salze nur dadurch unterscheiden, dass vier Heptylgruppen durch vier Octylgruppen ersetzt wurden.

Durch das Dendrogramm lassen sich jetzt die Ansprechmuster der neun Sensoren miteinander leichter vergleichen, als dies anhand der Abbildung 5-14 möglich gewesen wäre. Ob und inwieweit sich die aus den Ansprechmustern entstandene Anordnung der Membranen auf die Eigenschaften des eingesetzten Salzes zurückführen lässt, soll nun im einzelnen untersucht werden.

Dem Dendrogramm ist zu entnehmen, dass sich die Ansprechmuster der Sensoren mit den Membranen E9 und E1 ähneln. Ein Blick auf die Abbildung 5-14 zeigt, dass sich die Ansprechmuster dieser beiden Sensoren nur darin unterscheiden, dass der Sensor mit der Membran E9 eine vergleichsweise geringere Sensitivität für Wasser und Ethanol besitzt, während die Werte für die anderen Analyten recht ähnlich sind. Schaut man sich die Salze dieser beiden Membranen an, fällt auf, dass bei der Membran E1 eine der vier Dodecylgruppen durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Ansonsten handelt es sich um gleich aufge-

baute Ammoniumnitratverbindungen. Durch die Verringerung der Kettenlänge und die daraus resultierende verminderte Abschirmung des Ammoniumions steigt die Hydrophilie der Sensormembran an. Demnach sollte, wie auch die Messung zeigt, das Signal eines Sensors mit dieser Membran gegenüber Wasser vergleichsweise größer sein. Damit kann erstmals eine zu erwartende Selektivitätseigenschaft auf die Struktur des organischen Salzzusatzes in den Membranen von WPES zurückgeführt werden.

Laut Dendrogramm erzeugen die Sensoren mit diesen beiden Membranen ein ähnliches Ansprechmuster wie der Sensor mit der Membran EC. Dieser Sensor zeichnet sich durch ein noch geringeres Signal gegenüber Wasser und Ethanol aus, ansonsten sind die Signale gegenüber den anderen Analyten jedoch vergleichbar. Auch dies kann auf den hydrophoben Charakter des zugesetzten Leitsalzes zurückgeführt werden. Zwar sind die vier Octyl-Kohlenstoffketten am Ammoniumion um jeweils vier Kohlenstoffatome kürzer, das Anion aber ist in diesem Fall kein Nitration wie bei den Membranen E9 und E1, sondern ein Triphenylboration. Im Gegensatz zum Nitrat besitzt dieses Borat einen deutlich hydrophoberen Charakter, der sich auf die Gesamteigenschaft der Verbindung und der Membran auswirkt. Damit nimmt die Sensitivität von Sensoren mit einer solchen Membran gegenüber Verbindungen wie Wasser oder Ethanol ab.

Durch die immer mehr nach rechts hin stattfindende Verknüpfung von Objekten im Dendrogramm nehmen auch die Ähnlichkeiten der Ansprechmuster ab. Die Ansprechmuster der fünf Sensoren, auf die bisher näher eingegangen wurde, werden nun zu einer Gruppe zusammengefügt. Neben den unterschiedlichen Signalen gegenüber Wasser und Ethanol ergeben sich für die anderen vier Analyten wieder vergleichbare Signale. Die Gruppe aus diesen fünf Objekten verknüpft sich mit dem Ansprechmuster des Sensors mit der Membran E2. Auch dieser Sensor besitzt für 1-Nitropropan noch vergleichbare Signalhöhen. Die Werte für 2-Pentanon und Pyridin sind höher. Besonderes Augenmerk verdient das vergleichsweise hohe Signal für Benzol. Im Vergleich zu allen anderen Sensoren besitzt der Sensor mit der Membran E2 die beste Sensitivität bezüglich dieses Analyten. Da Benzol eine hydrophobe Substanz ist, sollte auch das eingesetzte Salz hydrophob sein, was auch die niedrigen Signale für Ethanol und Wasser bestätigte. Ein Blick auf die Zusammensetzung des Leitsalzes bestätigt diese Vermutung. Sowohl Anion als auch Kation weisen langkettige bzw. voluminöse organische Reste auf. Das Kation ist ein Tetradodecylammoniumion und das Anion ist Tetrakis(4-chlorophenyl)boration.

Nur noch recht wenig Gemeinsamkeiten im Ansprechmuster zu diesen Sensoren besitzt der Sensor mit der Membran E3, der eher als eigenständig angesehen werden kann. Der Sensor zeichnet sich, wie der Abbildung 5-14 entnommen werden kann, durch extrem hohe Sensitivitäten gegenüber Wasser und Ethanol aus. Dafür ist er vergleichsweise unsensitiv gegenüber Pyridin und 2-Pentanon. Interessant bei diesem Sensor ist der Vergleich zum Sensor mit der Membran E1. Danach wird die Sensitivität eines Sensors auf Wasser bzw. Ethanol deutlich erhöht, indem das Leitsalz nicht als Nitrat, sondern als Chlorid, wie es beim Sensor mit der Membran E3 geschieht, verwendet wird. Da nach dem Pearson-Konzept das Nitrat als hart eingestuft wird und auch das Chlorid eher für hart als für weich befunden wird, kann diese Betrachtungsweise nicht zur Erklärung der gesteigerten Sensitivität gegenüber Wasser für das Chlorid herangezogen werden [134]. Aus den vorliegenden Messungen und Ergebnissen lässt sich das Selektivitätsverhalten der Sensoren bezüglich des eingesetzten Leitsalzes nicht erklären. Dafür wäre eine weitergehende systematische Untersuchung notwendig, in der z.B. auch die anderen Halogenide von diesem Salz eingesetzt werden.



Alle bisher betrachteten Sensoren basieren auf einer Ammoniumstruktur. Demnach resultiert aus der Clusterung der Sensoren eine Einteilung, die sich nach der Struktur des eingesetzten Leitsalzes richtet. Die beiden noch nicht erwähnten Sensoren mit den Membranen EF und E5 haben als Leitsalz Alkaliborate. Das Kation ist in einem Fall ein Natriumion, im anderen Fall ein Kaliumion. Tetraphenylborat und Tetrakis(4-chlorophenyl)borat stellen beide voluminöse, hydrophobe Anionen dar. Die Signale, die die Sensoren mit diesen Salzen gegenüber den untersuchten Analyten hervorrufen, zeigen eine verminderte Sensitivität gegenüber Wasser und Ethanol. Deutlichster Unterschied zu der Gruppe der Ammoniumsalze ist das vergleichsweise niedrige Ansprechverhalten dieser Sensoren gegenüber 1-Nitropropan, das gerade für den Sensor mit der Membran EF deutlich geringer ausfällt als das Ansprechverhalten auf Pyridin oder 2-Pentanon. Im Hinblick auf die zugeordneten chemisch-physikalischen Eigenschaften der Analyten nach Rohrschneider (vgl. Seite 75) lässt dies auf eine verringerte Dipolorientierung schließen.

Abschließend sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass es sich bei der hier vorgenommenen Betrachtung der Ansprechmuster um doppelt normierte Signale handelt. Generell ist das Verteilungsgleichgewicht der Sensoren, das für die Signalfeldbildung verantwortlich ist, in erster Linie vom Dampfdruck der zu untersuchenden Verbindung abhängig. Dass durch die Wahl des Salzes in einer Sensormembran diese natürlich gegebene Selektivität geändert werden kann, hat diese Untersuchung verschiedener Leitsalzzusätze eindeutig belegen können. Am deutlichsten zeigt sich dies bei der Membran E3 (siehe Abbildung 5-13 auf Seite 86). Bei der Messung von 1000ppm Pyridin bzw. Ethanol ergeben sich trotz eines Dampfdruckunterschiedes von ca. 9000Pa (siehe Anhang 8.7) bei einer Temperatur von 35°C für diesen Sensor gleiche Signaländerungen.

Auch wenn es nicht immer gelungen ist, die Ansprechmuster für die Sensoren auf die Eigenschaften des eingesetzten Salzes zurückzuführen, so hat diese Untersuchung doch gezeigt, dass zumindest die Sensitivität der Sensoren gegenüber polaren Substanzen wie Wasser und Ethanol durch die Wahl eines Leitsalzes mit hydrophilerem oder hydrophoberem Charakter gesteuert werden kann.

### 5.3 Einfluss der Schichtdicke auf das Sensorsignal

Die Signale der weichgemachten Polymerelektrolytsensoren ergeben sich aus der Leitfähigkeitsänderung der Sensormembran in Gegenwart von zu messenden Analyten. Die Leitfähigkeit solcher Membranen beruht auf dem Vorhandensein ionischer Ladungsträger, die sich beim Anlegen einer Wechselspannung in dem sich ausbildenden elektrischen Feld ausrichten bzw. partiell bewegen. Werden die Feldlinien in einer dünnen Sensormembran betrachtet, durchströmen sie die gesamte Sensormembran, wobei die Feldliniendichte mit weiterem Abstand zu den Elektroden abnimmt [54]. Die Dicke der Membran spielt demnach für die Grundleitfähigkeit und damit für das Grundliniensignal eine entscheidende Rolle. Im nun folgenden Abschnitt werden zunächst Messungen der Membrandicke vorgestellt. Diese werden dann mit dem sich daraus ergebenden Grundliniensignal verglichen. Zuletzt wird die Auswirkung auf das absolute und relative Differenzsignal gegenüber verschiedenen Analyten untersucht.

## Membrandickenbestimmung

Die Schichtdicken werden bestimmt, indem ein dünner beweglicher Stift horizontal über die zu messende Membran fährt. Anschaulich dargestellt ist dies in Abbildung 5-16.

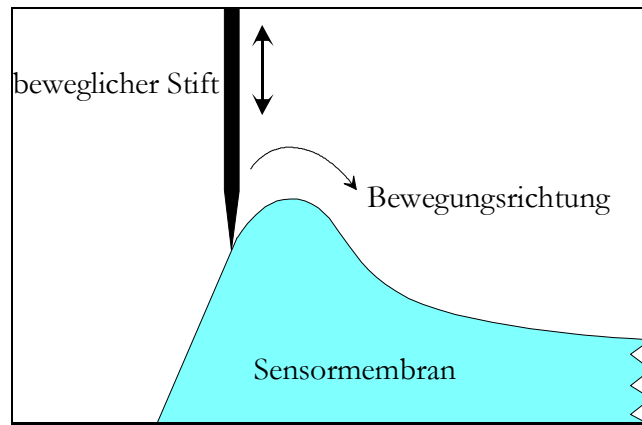


Abbildung 5-16: Membrandickenmessung. Ein Stift mit einer feinen Spitze fährt mit einem Anpressgewicht von  $1\text{mg}$  über die zu messende Oberfläche. Die vertikale Bewegung des Stiftes wird mit der horizontalen Bewegungsrichtung gekoppelt, so dass sich ein Oberflächenprofil ergibt.

Auf dem Stift wirkt eine geringe Kraft von ca.  $10\mu\text{N}$ . Oberflächenerhebungen drücken den Stift hoch, so dass sich die Kraft auf den Stift erhöht. Die Halterung des Stiftes wird nun hochgefahren, bis sich wieder eine Kraft von  $10\mu\text{N}$  auf den Stift einstellt. Die Bewegung der Stifthalterung wird schließlich mit der horizontalen Bewegungsrichtung gekoppelt, so dass sich ein Oberflächenprofil ausbildet.

Für feste Oberflächen ist dies ein Verfahren, mit dem auf einfache Weise Schichtdicken ermittelt werden können. Für die zu untersuchenden Membranen hingegen ist dieses Verfahren nicht immer geeignet. Durch den hohen Anteil an Weichmacher bildet sich bei Membranen, die als Polymer PECH (Kennziffer A) besitzen, keine feste Substanz, sondern eine zähflüssige Masse.

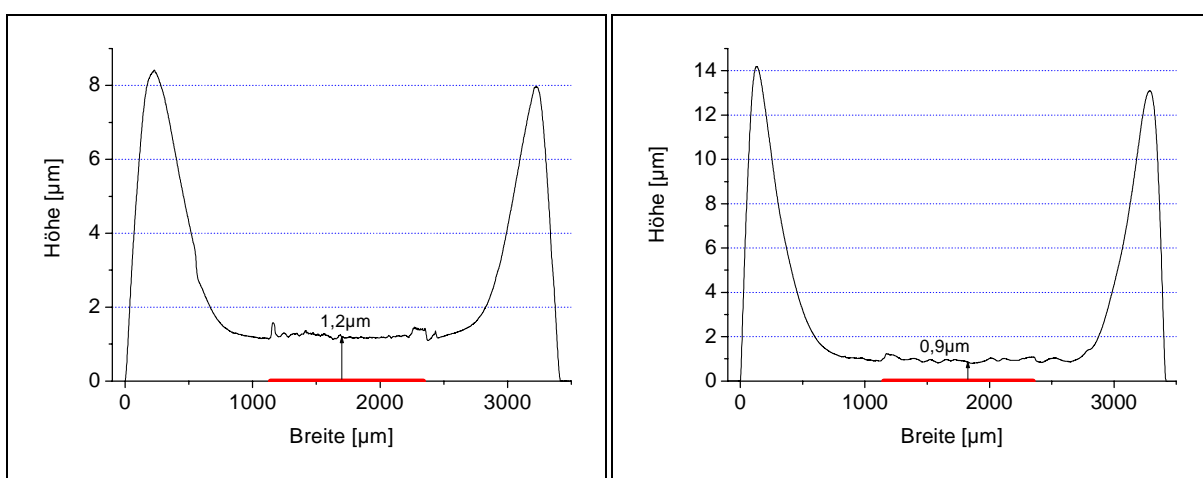


Abbildung 5-17: Darstellung der Oberflächenprofile der Sensormembranen E1-3:5:1-1,3-35-3 (links) und E3-3:5:2-1,3-35-3 (rechts). Die Messung an der ovalen Membran der Größe von  $3,4 \times 2,6\text{mm}$  findet dort statt, wo die Membran die größte Ausbreitung besitzt. Die Lage der Interdigitalstruktur ist mit einem roten Strich angedeutet.

Alle Membranen lassen sich nach diesem Verfahren also nicht untersuchen. Lichtmikroskopische Betrachtungen der unterschiedlichen Membranen lassen aber keine signifikanten Unterschiede in der Membranabscheidung erkennen. Für PVC-Membranen ergeben sich Ergebnisse, die in der Abbildung 5-17 dargestellt sind.

Die Transducer dieser Sensoren besitzen eine Oberfläche, an denen eine strukturierte Modifizierung durch Silanisierung vorgenommen worden ist. Die ovale benetzbare Fläche für die Sensormembranen ist 3,4x2,6mm groß. Die Aufnahmen zeigen das Oberflächenprofil entlang des großen Radius'.

Obwohl die Membranen nach außen hin nicht durch eine Barriere, sondern einzig durch die Oberflächenbenetzbarkeit begrenzt werden, weisen sie zum Rand hin sehr große Membrandicken auf. Für die Membran E3 ist die Höhe nahe am Rand 15 Mal so hoch wie in der Mitte. Entscheidend aber ist, dass sich über der Interdigitalstruktur eine recht gleichmäßig dicke Schicht bildet.

### **Grundlinienmessung in Abhängigkeit von der Schichtdicke**

Eine detaillierte Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit wird exemplarisch an der Sensormembran E1 durchgeführt, da sich die Dicke dieser Membran auf Grund ihrer festen Konsistenz ohne weiteren Aufwand bestimmen lässt. Dazu wird ein Membrancocktail in einer Konzentration von 6mg/mL hergestellt. Auf einem strukturiert silanisierten Transducer des Designs C (vgl. Kapitel 4.4) werden nun über der ersten Interdigitalstruktur einmal 1,3 $\mu$ l Membrancocktail aufgetragen, über der zweiten zweimal 1,3 $\mu$ l und so fort.

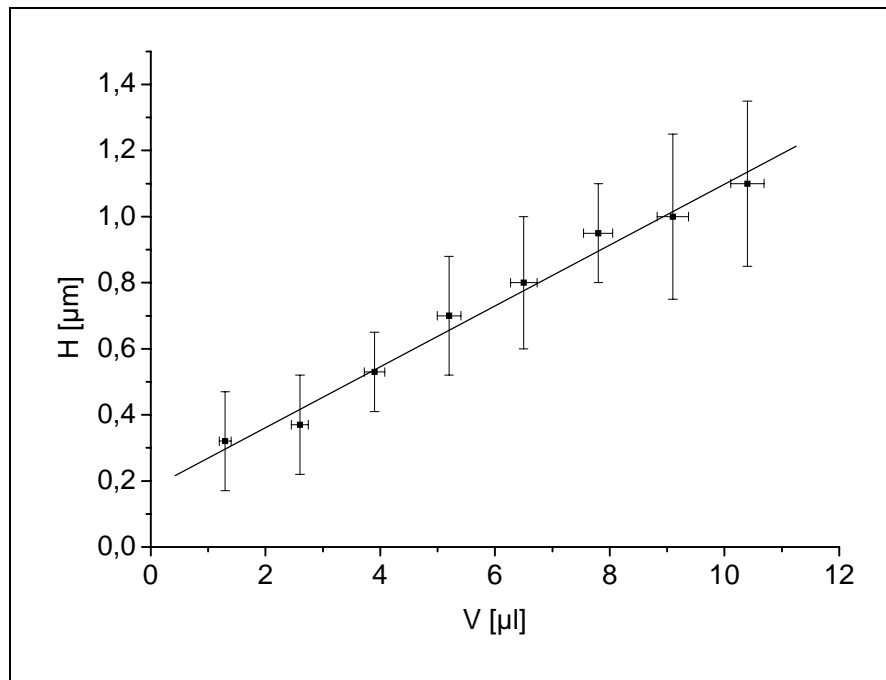
Nach dem Auftragen der Membranen werden die Sensoren für 12 Stunden bei 50°C an Umgebungsluft konditioniert. Am folgenden Tag werden bei einem Volumenstrom von 200mL./min synthetischer Luft und einer Messtemperatur von 35°C unter Normaldruckbedingungen die Grundliniensignale  $S_0$  aufgenommen. Nach der Messung werden die Schichtdicken  $H$  der Membranen wie oben beschrieben bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die ermittelten Werte für diese Versuchsdurchführung angegeben:

*Tabelle 5-6: Messwerte für die Untersuchung der Schichtdicke  $H$  und der sich daraus ergebenden Grundliniensignale  $S_0$  für die Sensormembran E1-3:5:2-V-6-3. Die Fehler der Schichtdicke werden aus der grafischen Auswertung der gemessenen Oberflächenprofile abgeschätzt, die Fehler des Grundliniensignals ergeben sich aus den Streuungen der Grundliniensignale während der Messung über 18 Stunden. Zusätzlich ist noch der Quotient aus Grundliniensignal und Schichtdicke angegeben.*

Gesamtauftragungsvolumen $V$ [ $\mu$ l]	$H$ [ $\mu$ m]	$S_0$ [mV]	$S_0/H$ [mV/ $\mu$ m]
1,3 $\pm$ 0,1	0,32 $\pm$ 0,15	246 $\pm$ 5	768 $\pm$ 360
2,6 $\pm$ 0,1	0,37 $\pm$ 0,15	325 $\pm$ 6	878 $\pm$ 360
3,9 $\pm$ 0,2	0,53 $\pm$ 0,12	533 $\pm$ 10	1005 $\pm$ 230
5,2 $\pm$ 0,2	0,70 $\pm$ 0,18	726 $\pm$ 16	1037 $\pm$ 270
6,5 $\pm$ 0,2	0,80 $\pm$ 0,20	745 $\pm$ 17	931 $\pm$ 230
7,8 $\pm$ 0,2	0,95 $\pm$ 0,15	934 $\pm$ 23	984 $\pm$ 160
9,1 $\pm$ 0,3	1,00 $\pm$ 0,25	917 $\pm$ 20	917 $\pm$ 230
10,4 $\pm$ 0,3	1,10 $\pm$ 0,25	1071 $\pm$ 31	974 $\pm$ 220

Zunächst wird kontrolliert, ob sich entsprechend der aufgetragenen Menge die Schichtdicke  $H$  proportional entwickelt. Dazu ist in der Abbildung 5-18 das aufgetragene Volumen  $V$ , das bei gleichbleibender Membrancocktailkonzentration anstatt der absoluten Menge genutzt werden kann, gegen die Schichtdicke, die sich in Mittel über der Interdigitalstruktur befindet, aufgetragen. Eine Gerade, die aus der linearen Regression mit den Messpunkten berechnet wird, besitzt eine Steigung von  $(0,091 \pm 0,005)$  Mikrometer Schichtdicke pro Mikroliter aufgetropfter Membrancocktail. Der Y-Achsenabschnitt ist mit ca.  $0,18\mu\text{m}$  ungleich Null. Das entspricht nicht ganz der Höhe der aufgesputterten Interdigitalelektroden. Deren Höhe ist bisher außer Acht gelassen worden.

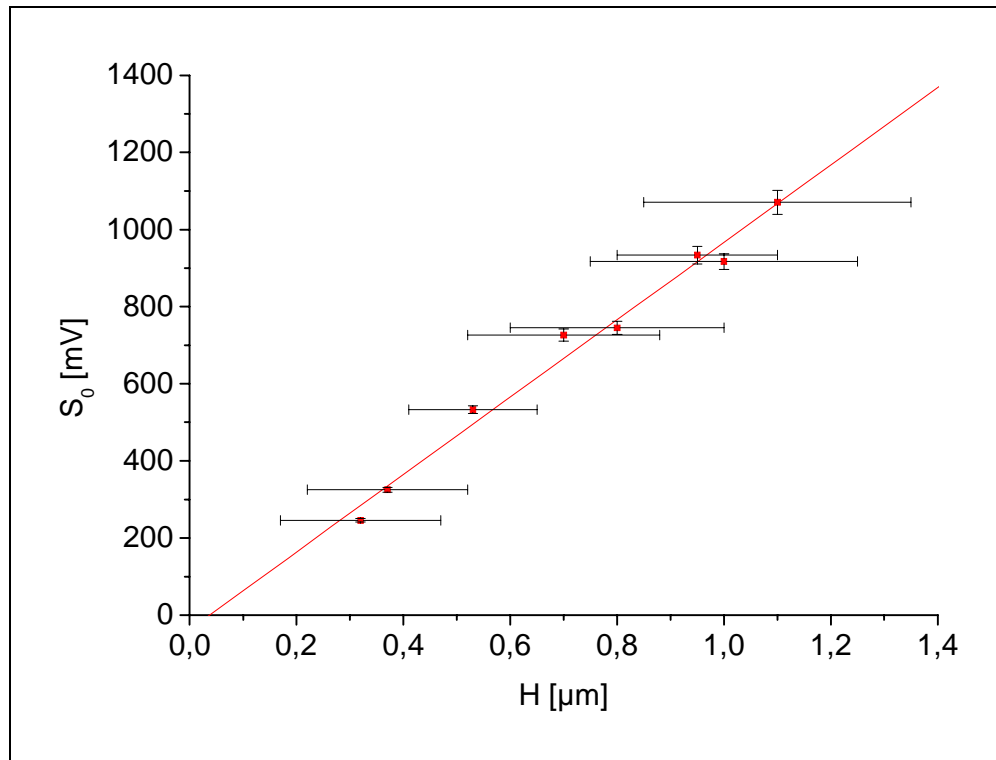
Der Abbildung 5-18 lässt sich entnehmen, dass in dem untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit zwischen der Auftragungsmenge und der Schichtdicke oberhalb der Interdigitalstruktur besteht. So kann also bei der Untersuchung der Abhängigkeit von Schichtdicke und Sensorsignal anstatt der zu messenden Schichtdicke auch das aufgetragene Volumen angegeben werden, wenn die Konzentration des Membrancocktails konstant gehalten wird.



*Abbildung 5-18: Auftragung des Volumens  $V$ , welches als Membrancocktail auf den Transducer aufgetropft wurde, gegen die sich ergebende Schichtdicke  $H$  über der Interdigitalstruktur. Als Membrancocktail diente E1-3:5:1--6-3. Die Fehler der Schichtdicke werden aus der grafischen Auswertung der gemessenen Oberflächenprofile abgeschätzt. Der Volumenfehler ergibt sich aus der vom Hersteller angegebenen Varianz des benutzten Transferpipettors.*

Die Auftragung der gemessenen Schichtdicke gegen das Grundliniensignal in Abbildung 5-19 zeigt innerhalb der Fehlergrenzen ebenfalls eine lineare Abhängigkeit in dem untersuchten Bereich. Somit muss davon ausgegangen werden, dass die Feldstärke innerhalb der Sensormembran im Abstand von  $0,4\mu\text{m}$  bis  $1,1\mu\text{m}$  zu den Interdigitalelektroden sich nicht signifikant ändert, da die Zunahme des Grundliniensignals proportional zur Schichtdickenänderung verläuft. Von der Theorie her ist mit einer Abnahme der Feldliniendichte in Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante zu rechnen [135]. Für Interdigitalelektroden, die als Transducer in der Sensorik mit Membranen belegt werden, wurde postuliert,

dass die außerhalb der Membran verlaufenden Feldlinien keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Systems haben, wenn die Membrandicke  $\frac{2A}{\pi}$  beträgt, wobei  $A$  den Elektrodenabstand beschreibt. Mit  $A = 10\mu\text{m}$  kommt man bei den in dieser Arbeit genutzten Interdigitalstrukturen auf eine Membrandicke von ca.  $6\mu\text{m}$ . Da die maximal gemessene Dicke bei der Membran E1 oberhalb der Interdigitalelektrode nur ungefähr ein Sechstel dieser Dicke ausmacht, kann bei den Schichtdicken, die bei der Membran ermittelt wurden, mit einer annähernd homogenen Feldliniendichte innerhalb der Membran gerechnet werden.



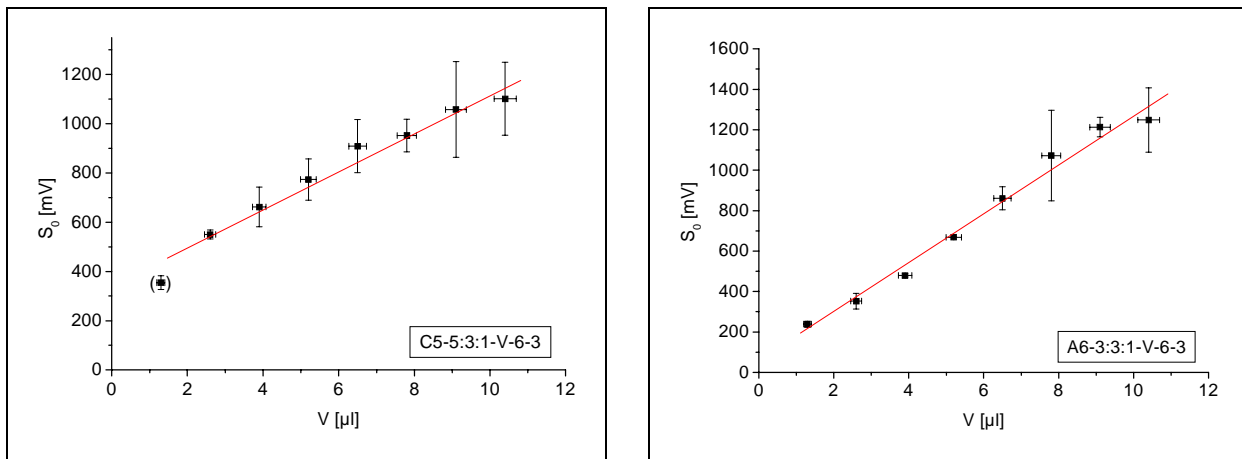
*Abbildung 5-19: Auftragung der Schichtdicke  $H$  gegen das Grundliniensignal  $S_0$  der Sensoren E1-3:5:1-V-6-3 mit  $V=1,3; 2,6 \dots 10,4$ . Die Abhängigkeit der beiden Größen wird im untersuchten Bereich linear angenähert. Die Fehler des Grundliniensignals ergeben sich aus der Standardabweichung über 18h Messdauer. Die Fehler der Schichtdicke werden aus der grafischen Auswertung der gemessenen Oberflächenprofile abgeschätzt. Die zugrundeliegende Messung wurde mit der MSE durchgeführt.*

Für die untersuchten Auftragungsmengen, ca.  $10\mu\text{g} - 62\mu\text{g}$ , folgt also für den Sensor mit der Membran E1, dass bei gleichartiger Abscheidung der Membran das Grundliniensignal linear von der aufgetragenen Menge abhängt. Damit lässt sich das Grundliniensignal entsprechend variieren und anpassen.

Im Folgenden soll die Übertragbarkeit dieser Untersuchungsergebnisse auf die anderen Sensormembranen des Standardarrays untersucht werden. Die dazu benötigten Sensoren werden in gleicher Art und Weise hergestellt wie die untersuchten Sensoren mit der Membran E1. Das heißt, es werden wiederum Membrancocktails mit der Konzentration  $6\text{mg/mL}$  angesetzt, die einfach bis achtfach auf die Transducer aufgetropft werden. Zur besseren Überprüfbarkeit der Ergebnisse wird jede Sensorschicht zweimal hergestellt.

Zunächst wird nach der 12-stündigen Konditionierung über 18h die Grundlinie der Sensoren bei 35°C in der MSE aufgenommen. Die erhaltenen Messwerte werden grafisch ausgewertet.

Im Folgenden werden die Sensoren mit den Membranen C5 und A6, die als Polymer POX bzw. PECH enthalten, exemplarisch betrachtet. Die Messpunkte, die sich bei der Auftragung des aufgetropften Membrancocktailvolumens gegen das Grundliniensignal ergeben, sind in der kommenden Abbildung dargestellt:



**Abbildung 5-20:** Auftragung des Auftragungsvolumens  $V$  des Membrancocktails zur Sensorherstellung gegen das Grundliniensignal  $S_0$ . Die Messungen werden mit der MSE durchgeführt. Die Konzentrationen der Membrancocktails betragen 6mg/mL. Die Fehler des Grundliniensignals ergeben sich aus der Standardabweichung der Grundliniensignalaufzeichnung von jeweils zwei identisch beschichteten Sensoren. Der Volumenfehler resultiert aus der vom Hersteller angegebenen Varianz des Transferpeltors.

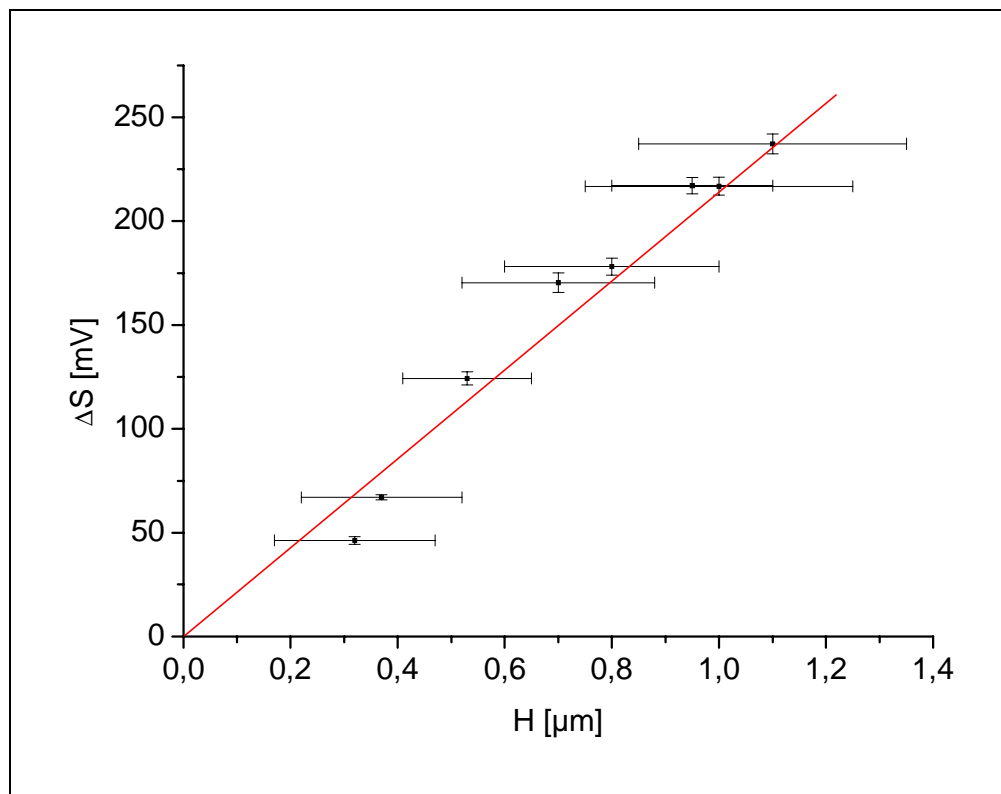
Wiederum lassen sich die meisten Werte unter Berücksichtigung der Fehlerbalken linear verbinden. Für eine Auftragungsmenge zwischen 3 $\mu$ l und 10 $\mu$ l bei einer Membrankonzentration von 6mg/mL kann damit für eine entsprechende Sensormembran von einer linearen Abhängigkeit zwischen Grundliniensignal und Auftragungsmenge ausgegangen werden.

Was die Ergebnisse der Sensoren angeht, die hier nicht im einzelnen diskutiert werden, so kann noch auf die Schwierigkeit hingewiesen werden, die bei der Untersuchung der Sensoren mit den Membranen A43 und A21 entstehen. Die Grundliniensignalmessung weist für diese Membranen große Signalschwankungen auf, die dadurch hervorgerufen werden, dass sich keine homogene Membranabscheidung ergibt. Werden zu geringe Mengen an Membrancocktail aufgetragen, führt dies teilweise zu einem Aufreißen der Membran. D.h., Teilbereiche der Interdigitalstruktur sind unbedeckt, andere Teilbereiche dafür dicker belegt. Diese Verteilung ist von Membran zu Membran anders. Bei einigen Sensoren wird mehr Elektrodenfläche bedeckt als bei anderen, so dass sich damit die starke Streuung der Messwerte erklären lässt. Es kann also festhalten werden, dass manche Membranen eine gewisse Dicke bzw. aufgebrauchte Membranmenge benötigen, um ein Aufreißen der Membranen durch die Relaxation der in den Membranen wirkenden Elastizitätskräfte zu verhindern [136]. Für die Membran A21 liegt die Auftragungsmenge bei  $\sim 15\mu$ g und für die Membran A43 bei  $\sim 35\mu$ g, um eine sensitive Fläche von 7mm<sup>2</sup> ohne Aufreißen zu bedecken.

### **Schichtdickenabhängigkeit bei der Messung von Analyten**

Bei der Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit wird zunächst wieder auf die Membran E1 eingegangen, da sich bei dieser Membran die Schichtdicke mit dem in diesem Kapitel beschriebenen Verfahren bestimmen lässt.

Wie auch das Grundliniensignal wächst das Sensorsignal mit zunehmender Schichtdicke an. Im betrachteten Schichtdickenbereich lässt sich innerhalb der Fehlerbalken lineares Verhalten annehmen. Dies spiegelt die nächste Abbildung wider. Die Messwerte stammen aus einer Messung in der MSE bei 35°C, in der die Membranen einem Stationärsignal von 1000ppm 1-Nitropropan ausgesetzt wurden.



*Abbildung 5-21: Auftragung der Differenzsignale  $\Delta S$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $H$ . Gemessen wurden verschieden dick beschichtete Sensoren mit der Membran E1-3:5:1-V-6-3 mit  $V=1,3; 2,6...10,4$  gegenüber einer stationären Konzentration von 1000ppm 1-Nitropropan. Den Fehlern des Differenzsignals liegen die Standardabweichung von jeweils zwei gemessenen Sensoren und der Fehler der Prüfgasgenerierung zugrunde. Die Fehler der Schichtdicke werden aus der grafischen Auswertung der gemessenen Oberflächenprofile abgeschätzt.*

Sowohl das Grundliniensignal als auch das Differenzsignal steigen mit der Schichtdicke an. Die Frage ist nun, wie sich die Signale bei relativer Signalardarstellung in Abhängigkeit zur Schichtdicke verhalten. Das Ergebnis zeigt die Abbildung 5-22 a), in der die Entwicklung der relativen Signaländerung auf Nitropropan in Abhängigkeit von der Schichtdicke für die Membran E1 zu sehen ist.

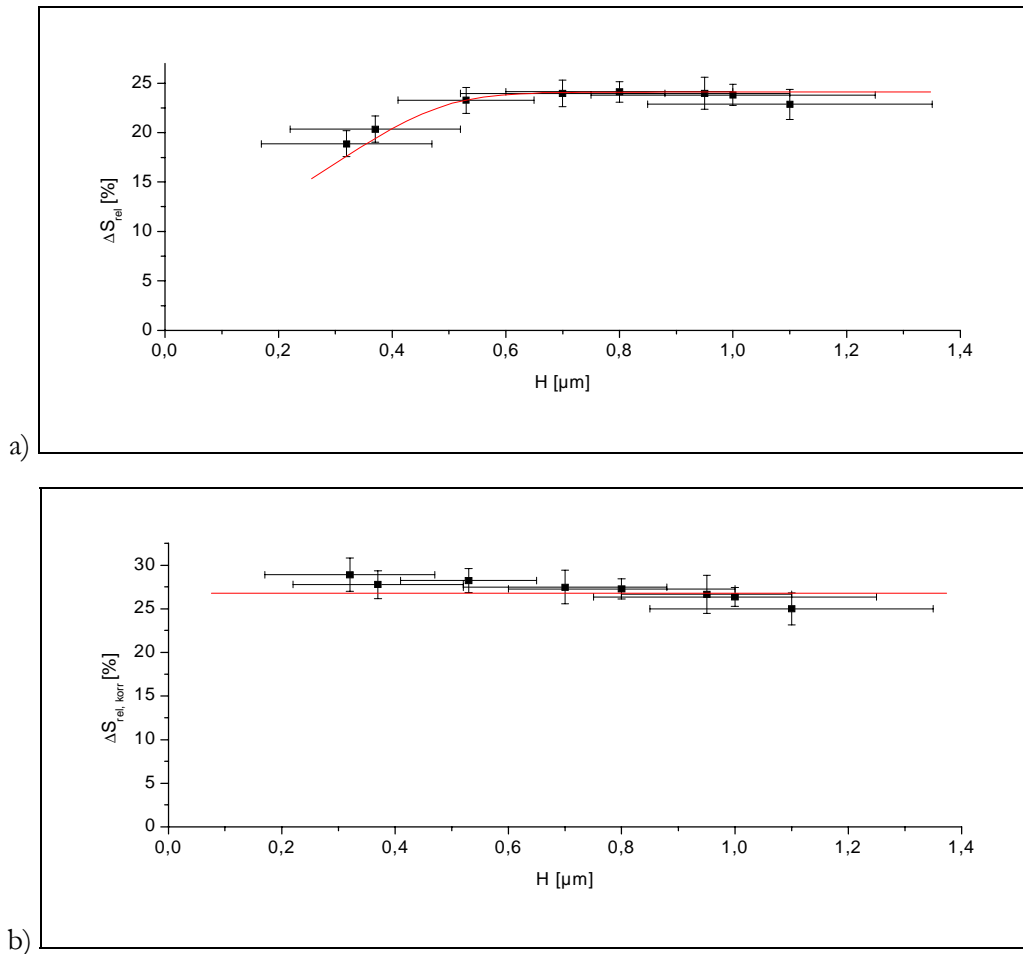


Abbildung 5-22: Auftragung der relativen Sensorsignaländerung  $\Delta S_{rel}$  (a) und der korrigierten relativen Signaländerung  $\Delta S_{rel, korr}$  (b) in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $H$ . Gemessen wurden verschieden dick beschichtete Sensoren mit der Membran E1-3:5:1-x-6-3 mit  $x=1,3; 2,6 \dots 10,4$  gegenüber einer stationären Konzentration von 1000ppm 1-Nitropropan in der MSE. Den Fehlern der relativen Signaländerung liegt die Standardabweichung von jeweils zwei gemessenen Sensoren und der Fehler der Prüfgasgenerierung zugrunde. Die Fehler der Schichtdicke werden aus der grafischen Auswertung der gemessenen Oberflächenprofile abgeschätzt.

Die Abbildung 5-22 a) zeigt, dass die relativen Signaländerungen gegenüber 1000ppm 1-Nitropropan für die Membran E1 bei einer Dicke zwischen  $0,5\mu\text{m}$  und  $1,1\mu\text{m}$  einen konstanten Wert annehmen. Bei Membrandicken unterhalb dieser Dicke nehmen die relative Signaländerungen ab. Der Grund dafür liegt darin, dass Sensoren ohne Beschichtung in der MSE ein Offset-Signal von  $\sim 85\text{mV}$  aufweisen. Definiert man eine um diesen Betrag normierte relative Signaländerung  $\Delta S_{rel, korr}$  nach Gleichung 5-7, so erkennt man in Abbildung 5-22 b), dass nun kein Abknicken der Messpunkte bei kleinen Schichtdicken mehr stattfindet.

Gleichung 5-7:

$$\Delta S_{rel, korr} = \frac{\Delta S}{S_0 - S_{Offset, MSE}} = \frac{\Delta S}{S_0 - 85\text{mV}}$$

Ein Vergleich zu Signalverläufen gegenüber anderen Analyten zeigt keine signifikanten Unterschiede zu dem dargestellten Verlauf.



Um einen Überblick über die Abhängigkeit von Auftragungsmenge und relativer Signaländerung für alle Membranen auf dem Standardarray zu erhalten, sind in den Graphen der Abbildung 5-23 die relativen Signaländerungen gegenüber 1000ppm 1-Nitropropan für die acht genutzten Membranen dargestellt.

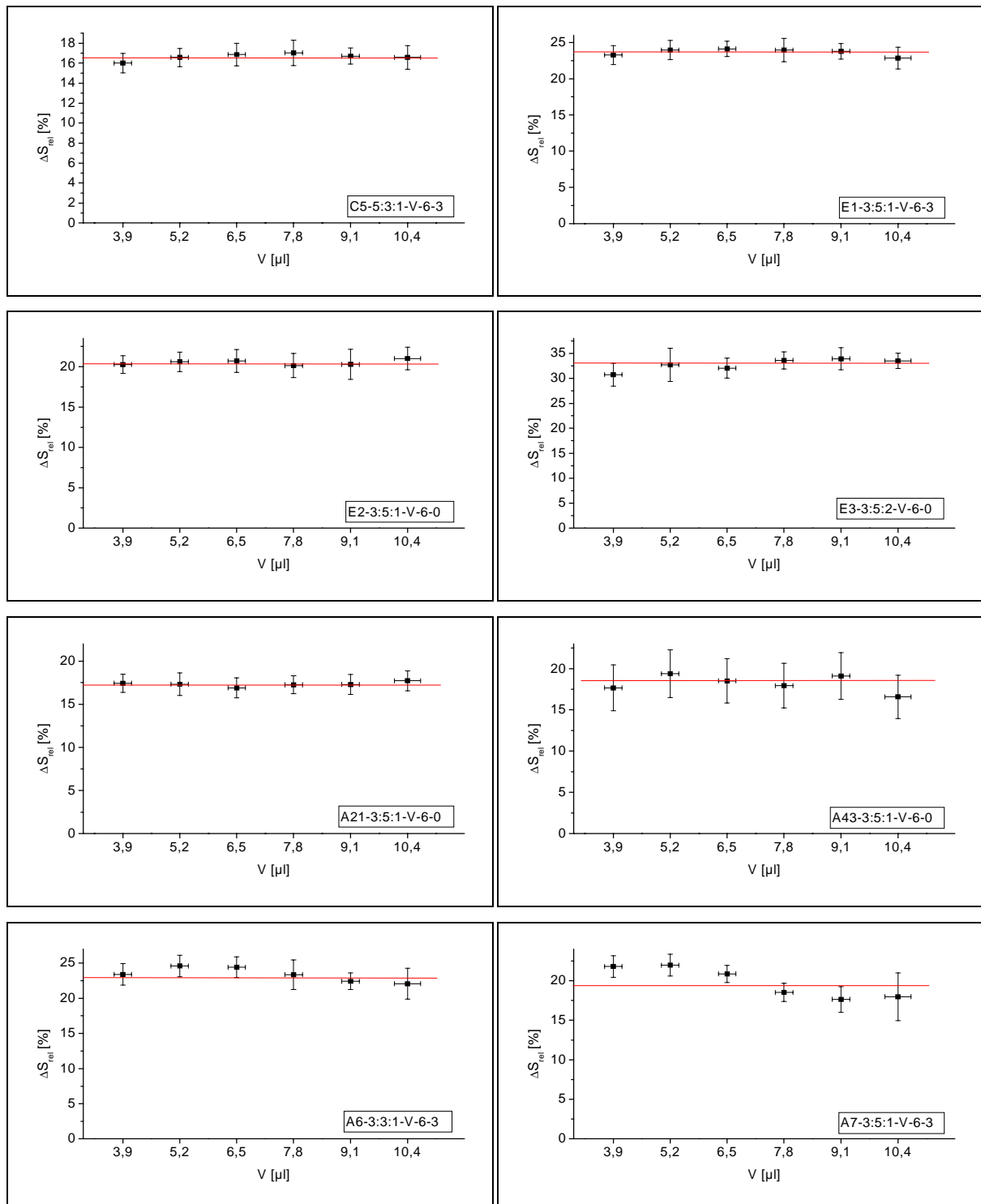


Abbildung 5-23: Auftragung der relativen Sensorsignalsänderung  $\Delta S_{rel}$  in Abhängigkeit vom Auftragungsvolumen  $V$  des Membrancocktails. Die Konzentrationen der Membrancocktails betragen 6mg/mL. Gemessen werden Stationärsignale auf 1000ppm 1-Nitropropan bei 35°C in der MSE. Den Fehlern der relativen Signaländerung liegen die Standardabweichung von jeweils zwei gemessenen Sensoren und der Fehler der Prüfgasgenerierung zugrunde. Der Volumenfehler resultiert aus der vom Hersteller angegebenen Varianz des Transferpetteurs.

Es zeigt sich, dass sich für die untersuchten Auftragungsmengen von  $3,9\mu\text{l}$  bis  $10,4\mu\text{l}$  ein annähernd konstantes Relativsignal ergibt. Eine Ausnahme bilden die Sensoren mit der Membran A7, die mit zunehmender Membrandicke eine abnehmende relative Signaländerung aufweisen. Schaut man sich bei den Sensoren mit dieser Membran die absoluten Grundliniensignale an, fällt auf, dass diese um mindestens 30% höher ausfallen als für die anderen Sensoren. Die Abnahme der relativen Signaländerung kann daher auf die Elektronik der MSE zurückgeführt werden, da die MSE im oberen Messbereich eine Abweichung vom linearen Verhalten zwischen Membranleitfähigkeit und Messsignal aufweist.

Dieses Kapitel hat gezeigt, dass für die untersuchte Auftragungsmenge die Grundleitfähigkeit linear von dieser abhängt. Somit lässt sich bei festgelegter Membrankonzentration über die Menge des aufgetragenen Membrancocktails die Höhe des sich ergebenden Grundliniensignals abschätzen bzw. einstellen. Überträgt man die hier gewonnene Schichtdickenmessung auf das Standardarray, besitzen die darin verwendeten Membranen Schichtdicken zwischen  $0,4\mu\text{m}$  und  $1\mu\text{m}$ .

Die Ergebnisse dieses Kapitels bestätigen, dass zwischen Grundlinien- und Differenzsignal eine Proportionalität besteht. Die Untersuchung hat gezeigt, dass durch die Nutzung der relativen Signaldarstellung unterschiedlich hohe Differenzsignale, die durch unterschiedliche Membrandicken hervorgerufen werden, in begrenzten Größenordnungen eliminiert werden können.

## 5.4 Verbesserungen und Charakterisierung verschiedener Sensorparameter

### 5.4.1 Arbeiten zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit in Bezug auf die Herstellung der Arrays

Ein Hauptziel dieser Arbeit ist es, die in dieser Arbeit entwickelten Arrays so herzustellen, dass bei deren Austausch die Vergleichbarkeit mit zuvor aufgenommenen Messungen erhalten bleibt. Demnach kommt der reproduzierbaren Herstellung der einzelnen Sensoren und dem Array als Kombination aus 8 Sensoren eine zentrale Bedeutung zu.

Der Begriff *Reproduzierbarkeit* ist dabei für die Herstellung der Sensormembranen wie folgt definiert: Ausgehend von den Membrancocktails werden auf  $n$  Transducern  $n$  Sensormembranen aufgebracht. Nach dem Herstellungsprozess werden diese Sensoren auf die Signaländerung hin untersucht, die bei einer Beimengung von 1000ppm 2-Pentanon in synthetischer Luft entsteht. Dieser Analyt wird gewählt, da er bei allen untersuchten Sensoren gut auswertbare Signale erzeugt. Für diese Messung ist es wichtig, eine hohe Wiederholgenauigkeit zu erzielen. Eine schlechte Wiederholgenauigkeit bei dieser Messung ließe eine korrekte Bewertung der Reproduzierbarkeit bei der Sensorherstellung nicht zu.

Als Qualitätsmerkmal für die Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung wird folgende statistische Gleichung herangezogen [137].

Gleichung 5-8: 
$$\Delta x_{\text{proz.}} = \frac{t(P, f) \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

$t(P, f)$	t-Faktor mit der Wahrscheinlichkeit $P$ und den Freiheitsgraden $f$ ( $f = n - 1$ )
$\sigma$	Standardabweichung der $n$ Sensorsignale
$n$	Zahl der Parallelbestimmungen
$\bar{x}$	Mittelwert
$x_{\text{proz.}}$	Prozentuale Varianz

Da zum Testen der Reproduzierbarkeit von Sensoren nur eine begrenzte Anzahl getestet werden kann und der resultierende Wert unabhängig von der Anzahl der gemessenen Sensoren sein soll, ist es notwendig, auf die statistische  $t$ -Verteilung zurückzugreifen. Die prozentuale Varianz  $\Delta x_{\text{proz.}}$  ist ein Maß für die Streuung von Messwerten bei Parallelbestimmungen. Wird der  $t$ -Faktor mit den Werten für das 95%-Vertrauensintervall belegt, zeigt das Ergebnis der obigen Gleichung an, wieviel Prozent der Sensoren statistisch gesehen um mehr als  $\pm 5\%$  vom ermittelten Mittelwert abweichen.

Als Ziel für das Qualitätskriterium in Bezug auf die Reproduzierbarkeit wird ein Ergebnis kleiner gleich fünf Prozent gefordert. Dies bedeutet also, dass maximal ein Sensor von zwanzig ein Signal auf den Testanalyten 2-Pentanon erzeugt, welches um mehr als 5 Prozent vom Mittelwert der Messungen abweicht.

In den folgenden Kapiteln wird beschrieben, wie dieses Qualitätsmerkmal bei den weichgemachten Polymerelektrolytsensoren zu verwirklichen ist.

### 5.4.1.1 Homogenität von Membranen

Die Sensoren auf Basis von weichgemachten Polymeren besitzen den großen Vorteil, dass sich durch die beliebige Mischung von einem Polymer, einem Weichmacher und einem organischen Salz leicht eine große Anzahl unterschiedlicher Sensormembranen mit unterschiedlichen Eigenschaften erzeugen lassen. Die freie Wahl wird aber dadurch eingeschränkt, dass an die herzustellenden Membranen bestimmte Anforderungen in Bezug auf Stabilität, Reproduzierbarkeit und ähnlichem gestellt werden.

Neben der Notwendigkeit, dass sich die Ausgangssubstanzen zur Auftragung auf den Transducer in einem organischen Lösungsmittel lösen lassen müssen, ergibt sich als weitere, noch gravierendere Eingrenzung für die freie Wahl der 3 Ausgangssubstanzen die Bedingung, dass sich nach dem Abdampfen homogene Membranen bilden müssen. In früheren Arbeiten zeigte sich, dass bei Sensoren für reproduzierbare Sensorsignale die Ausbildung einer homogenen Membran notwendig ist [132]. Unter inhomogenen Membranen verstehen sich dabei Membranen, in denen z.B. Kristallisation beobachtet werden kann oder die Risse aufweisen.

Im Falle von inhomogenen Membranen ist es unmöglich, eine reproduzierbare Herstellung sicherzustellen. Außer inhomogene Membranen erweisen sich auch solche als ungeeignet, die nach dem Auftragen des Membrancocktails und dem Abdampfen des Lösungsmittels flüssig bleiben oder die keine

ausreichende Haftung zum Substrat besitzen. Der letztere Fall liegt dann vor, wenn Membranen mit fester Konsistenz auf einem dünnen Flüssigkeitsfilm verschiebbar bleiben.

Werden nur homogene Sensormembranen, die eine feste oder zähflüssige Konsistenz besitzen und sich durch eine gute Haftung zum Transducer auszeichnen, als brauchbar bezeichnet, so grenzt sich die Anzahl der möglichen Sensormembranen sehr stark ein. Obschon in vorangegangenen Arbeiten über 1000 verschiedene Sensormembranen, deren Membranen sich zum einen in den Inhaltsstoffen, zum anderen in deren Zusammensetzungsanteilen unterschieden, untersucht wurden [142], ist es nicht ohne Weiteres möglich, aus diesen getesteten Sensormembranen welche auszuwählen, die die geforderten Qualitätsmerkmale auf Anhieb erfüllen.

Verschiedene Sensormembranen werden daher auf ihre Verwendbarkeit in einem Array hin untersucht. Auf diesem Array sollen sich acht Sensormembranen befinden, mit denen durch ihre partiell unterschiedliche Selektivität auf die zu untersuchenden Substanzen eine Stofferkennung ermöglicht werden soll. Die partiell unterschiedliche Selektivität zeigt sich darin, dass Sensoren auf verschiedene zu messende Analyten unterschiedliches Ansprechverhalten aufweisen.

Die Suche nach geeigneten Membranen für dieses 8er-Sensorarray findet dabei hauptsächlich auf empirischem Wege statt. Im Folgenden sind die vorgenommenen Arbeitsschritte zum Auffinden passender Sensormembranen beschrieben. Dabei zeigt sich auch die Komplexität, die sich durch die Verwendung von 3 Ausgangssubstanzen bei prinzipiell freier Mischbarkeit ergibt:

Zunächst werden aus der großen Anzahl von Sensormembranen, die schon in vorangegangenen Arbeiten untersucht und charakterisiert wurden, die ausgewählt, die auf Grund ihrer Sensitivität und Selektivität für ein Array brauchbar erscheinen. Unter diesen Membranen befinden sich einige, die auf Grund von Inhomogenität, schlechter Haftung oder einer flüssigen Konsistenz ungeeignet erscheinen, in einem Array zum Einsatz zu kommen. Durch Änderungen in den Membranzusammensetzungen wird versucht, diese Membranen als homogene Schichten zu erhalten, wobei sich die Sensitivität und Selektivität nur wenig ändern sollen.

Als erstes wird versucht, über die Änderung des Zusammensetzungsverhältnisses eine homogene Membran zu erhalten. Das heißt, die verschiedenen Inhaltsstoffe werden in ihren Anteilen variiert. In der folgenden Tabelle sind die Zusammensetzungen, die bei einer optischen Untersuchung der Membran C43 (Schichtenschlüssel siehe Anhang 8.5.1) eingesetzt werden, aufgeführt:

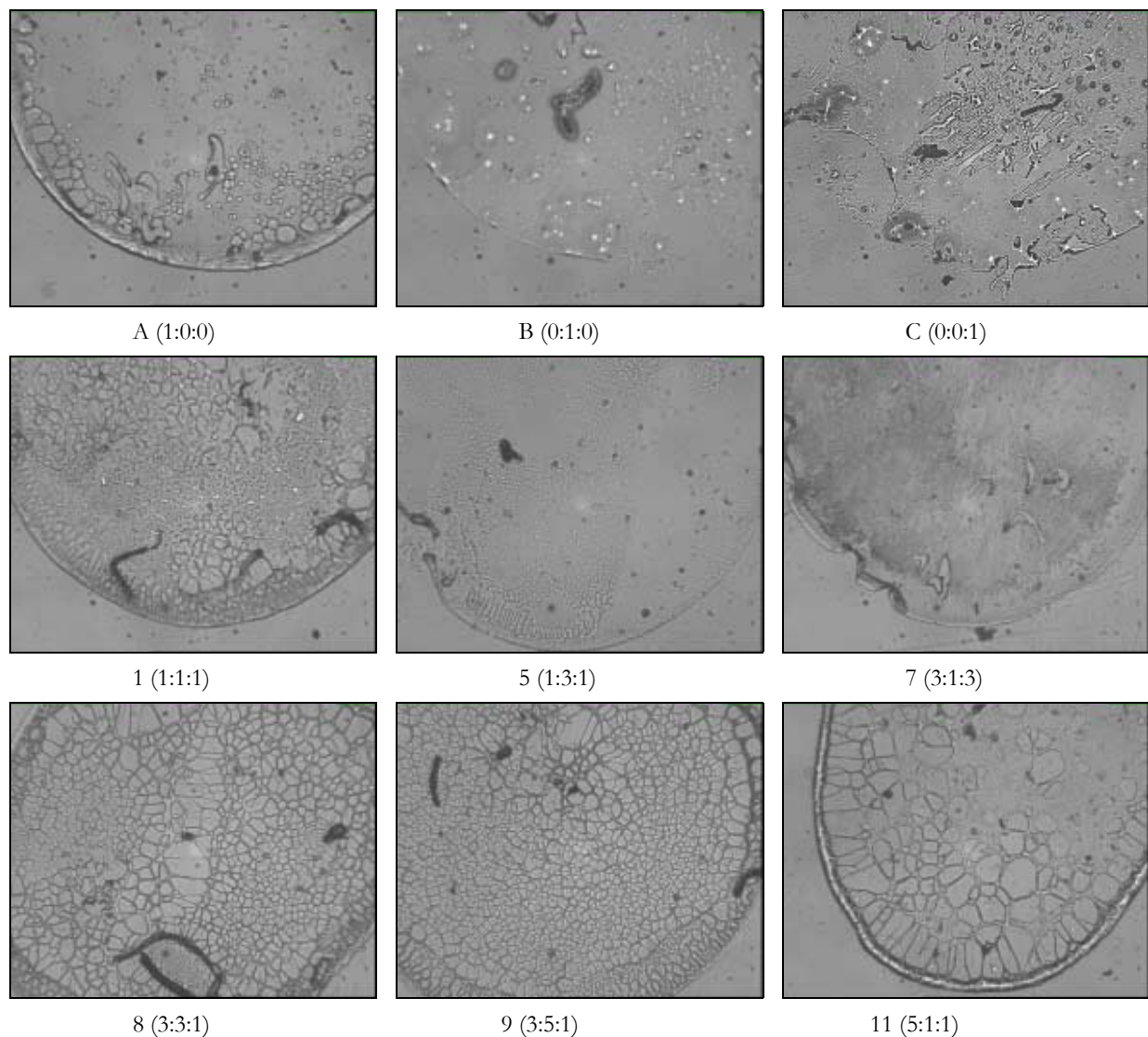
*Tabelle 5-7: Gewichtsanteile von Zusammensetzungen, die optisch unter dem Mikroskop betrachtet werden. Die Proben mit den Bezeichnern A-C enthalten die reinen Substanzen, während die Proben 1-16 die Membran C43 in unterschiedlichen Zusammensetzungsverhältnissen beinhalten.*

Bezeichner	POX	TETHPO	TDDMAC
<b>A</b>	1	0	0
<b>B</b>	0	1	0
<b>C</b>	0	0	1
<b>1</b>	1	1	1
<b>2</b>	1	1	3
<b>3</b>	1	3	1
<b>4</b>	1	3	3
<b>5</b>	1	5	3
<b>6</b>	3	1	1

Bezeichner	POX	TETHPO	TDDMAC
<b>7</b>	3	1	3
<b>8</b>	3	3	1
<b>9</b>	3	5	1
<b>10</b>	3	5	3
<b>11</b>	5	1	1
<b>12</b>	5	1	3
<b>13</b>	5	3	1
<b>14</b>	5	3	3
<b>15</b>	5	5	1
<b>16</b>	5	5	3

In Abbildung 5-24 sind 9 lichtmikroskopische Aufnahmen der Membran C43 dargestellt. Schon im Bild A, das eine Aufnahme des reinen Polymers zeigt, erkennt man gerade im unteren Bereich der Membran mehr oder weniger runde Aufreißungen. Beim reinen Weichmacher hingegen ergibt sich ein recht homogenes Bild. Jedoch ist dieser auch in seiner Konsistenz noch flüssig. Auch das reine Salz zeigt, wie zu erwarten ist, keine homogene Abscheidung, sondern Kristallbildung.

Das aufreißende Verhalten des Polymers zeigt sich auch in Membranmischungen. Mit Ausnahme der Zusammensetzung 7 führt ein hoher Anteil an Polyethylenoxid zur vermehrten Lochbildung innerhalb der sich abscheidenden Membran. Bei der Zusammensetzung 5 wird dieser Effekt durch Erhöhung des Weichmacheranteils verringert. Dennoch ergibt sich keine homogene Membran. Auch die Zusammensetzung 7, die ebenfalls zu einer deutlichen Reduzierung von großflächigen Aufreißungen führt, ergibt keine homogen abgeschiedene Sensormembran. Bei diesem Ergebnis ist es nun auch nicht nötig, einen funktionalen Test der Membranen im Sensor durchzuführen, da mit diesen drei Ausgangsstoffen in den untersuchten Zusammensetzungen keine homogene Membranbildung erreicht werden kann.



**Abbildung 5-24:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Membran C43. Die in Klammern gestellten Zahlen geben das Verhältnis von Polymer zu Weichmacher zu organischem Salz wieder. Die vorangestellte Nummer deckt sich mit der Beschriftung aus Tabelle 5-7.

Als Fazit dieser Versuchreihe muss festgehalten werden, dass diese Kombinationen von Membranzustoffen auch in unterschiedlicher Zusammensetzung nicht geeignet sind, eine brauchbare Sensormembran zu erzeugen.

Wie aus früheren Arbeiten hervorgeht (vgl. [132]), hat das eingesetzte organische Salz einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität eines WPES. Demnach wird in weitergehenden Untersuchungen geprüft, ob durch den Einsatz eines anderen Weichmachers oder Polymers eine homogene Membran entsteht.

Wie sich aus diesen Ausführungen erkennen lässt, führt dies ggf. zu einer langwierigen Suche nach einer verwendbaren Membran. Im vorliegenden Fall der Sensormembran C43 führt ein Austausch von Polyethylenoxid durch Polyepichlorhydrin zu einer entscheidenden Verbesserung der Membranhomogenität. Der zur Beschichtung heranzuziehende Membrancocktail A43 besitzt mit einer Konzentration von 35mg/mL eine recht dickflüssige Konsistenz. Diese ist nötig, um ein Aufreißen der Membran durch eine ungenügende Membrandicke zu verhindern. Das Verhältnis von Polymer zu Weichmacher zu organischem Salz beträgt 3:5:1 und ist damit für die WPES als typisch einzustufen.

Bei der Suche nach brauchbaren Sensormembranen muss nach langen Messreihen festgestellt werden, dass bei Membranen, die als Polymer Polyurethan oder Polyvinylpropionat enthalten, keine homogene Auftragung bei gleichzeitig guter Haftung auf dem Glassubstrat erzielt werden kann. Die Zusammensetzungen der acht Sensormembranen, die am Ende dieser Testreihen als brauchbar erscheinen, um in einem Array eingesetzt zu werden, sind in Anhang 8.6 aufgeführt. Das Array mit diesen acht Sensormembranen wird im Folgenden als *Standardarray* bezeichnet. Die Charakterisierungen, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgenommen werden, beziehen sich größtenteils auf dieses Array.

Der Grund für die Schwierigkeiten, brauchbare, in erster Linie homogene Membranen zu finden, ist darin zu suchen, dass sich für die Mischung aus Polymer, Weichmacher und Salz Mischungslücken auftun. Es ist bekannt, dass Weichmacher auf Polymere abgestimmt werden, um eine gute Verträglichkeit zu gewährleisten. Die Zumischung von Weichmacher in Anteilen von über 50%, wie es in den benutzten Membranen geschieht, geht über die handelsübliche Nutzung hinaus [138]. Im theoretischen Modell geht man von einer Einlagerung der Weichmachermoleküle zwischen die Polymermoleküle aus, wobei Dipolwechselwirkungen zum Tragen kommen [139]. Zusätzlich zu dieser binären Mischung wird nun ein organisches Salz zugemischt, welches sich auf Grund seines ionischen Aufbaus in den chemischen Eigenschaften vom Polymer gravierend unterscheidet. Eine Übersicht der unterschiedlichen Löslichkeit vom Polymer PVC, vom Weichmacher TPP und von den organischen Salzen TDDANO<sub>3</sub>, KBR<sub>4</sub> und TOAB in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt die Tabelle 5-8.

Die verschiedenartige Löslichkeit der Substanzen in den Lösungsmitteln lässt auf unterschiedliche chemische Eigenschaften schließen, die eine schlechte Mischbarkeit untereinander nach sich ziehen kann. Für eine brauchbare Membran darf bei der gewählten Zusammensetzung keine ausgeprägte Mischungslücke vorliegen. Ggf. kann es aber auch ausreichen, dass innerhalb der Membran metastabile Zustände vorherrschen. Damit ist gemeint, dass eine Wanderung der Inhaltsstoffe, die zur Erlangung eines thermodynamischen Gleichgewichtszustands notwendig sind, auf Grund des polymeren Aufbaus der Membran nicht erfolgt. Somit kann beispielsweise die Kristallbildung des zugesetzten organischen Salzes ausbleiben, weil der Stofftransport innerhalb der Membran verhindert wird.

Eine generelle Vorhersage, ob sich aus einem Membrancocktail eine homogene Sensormembran ergibt, kann an dieser Stelle auf der Grundlage der durchgeführten Untersuchungen und wegen der Komplexität der Membranzmischungen nicht gemacht werden.

*Tabelle 5-8: Übersicht über die Löslichkeit von eingesetzten Membranzsubstanzen in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur. Ein Plus steht für leicht löslich, ein Kreis für schlechte Löslichkeit und ein Minus, wenn sich der Stoff nicht löst.*

<b>Substanz</b>	<b>PVC</b>	<b>TPP</b>	<b>TDDANO3</b>	<b>KBR4</b>	<b>TDDMAC</b>
<b>Lösungsm.</b>					
<b>Toluol</b>	○	+	-	-	+
<b>Diethylether</b>	○	+	-	-	-
<b>Chloroform</b>	○	+	+	○	+
<b>Tetrachlorethylen</b>	-	○	○	-	+
<b>Cyclohexan</b>	-	-	+	-	-
<b>Tetrahydrofuran</b>	+	+	+	+	+
<b>Isopropanol</b>	-	-	+	-	-
<b>Aceton</b>	-	+	-	+	+

#### 5.4.1.2 Das relative Sensorsignal bzw. die relative Sensorsignaländerung

Eine genaue Betrachtung des Verhältnisses des Differenzsignals bei der Analytmessung gegenüber dem Grundliniensignal lässt vermuten, dass zwischen diesen beiden Größen in der Regel eine proportionale Beziehung besteht. Wenn also zwei Sensoren mit gleicher Membran auf Grund ungleichmäßiger Membranabscheidung unterschiedliche Grundliniensignale besitzen, werden sie entsprechend ihres Grundliniensignals unterschiedlich große Differenzsignale bei der Messung auf einen Analyten aufweisen. Wird nun das Differenzsignal, das auch als absolute Sensorsignaländerung bezeichnet wird, durch das Grundliniensignal dividiert, ergibt sich die relative Signaländerung (vgl. Tabelle 3-4 auf Seite 21). Ein Hauptgrund für die verschiedenen Grundliniensignalhöhen bei gleichen Sensormembranen wird in der unterschiedlichen Schichtdicke der Membran zu suchen sein. Eine genauere Betrachtung dieses Sachverhaltes findet in Kapitel 5.3 statt. Schaut man sich von Sensoren mit unterschiedlich hohen Grundliniensignalen, wie sie in der Abbildung 5-25 dargestellt sind, die relativen Signale an, die durch die Division des absoluten Signals durch das Grundliniensignal gebildet werden, so lässt sich erkennen, dass nach Bildung der relativen Signaländerung die Signale auf die Analyten nahezu gleich werden. In der Abbildung sind sieben absolut gemessene Signale den relativen Signalen gegenüber gestellt.

Es zeigt sich, dass die Division des Sensorsignals durch das Grundliniensignal bei einem Sensor mit dieser Sensormembran zu annäherungsweise identischen relativen Signalen führt. Untersucht man beispielsweise die Signale für den Analyten 1-Nitropropan (5. Peak in Abbildung 5-25), so streuen die absoluten Signaländerungen zwischen Werten von 120mV bis 260mV, während die relative Signaländerung nur noch eine Änderung zwischen dem größten und kleinsten Messwert von ca. 3% aufweist.

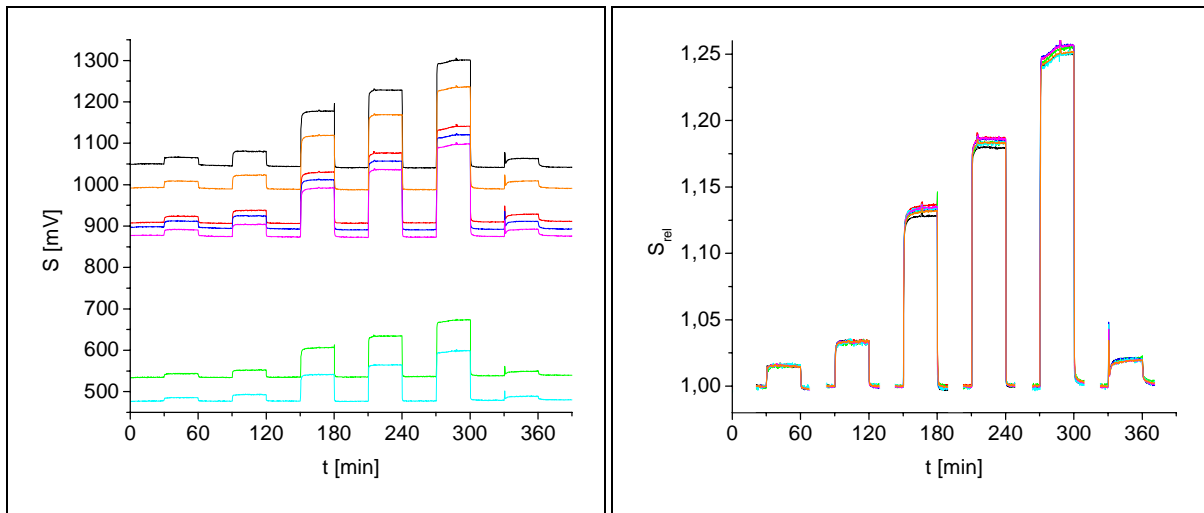


Abbildung 5-25: Darstellung von Ansprechkurven von 7 Sensoren, die mit der Membran E1-3:5:1-1,3-35-3 beschichtet wurden. Die Messung wurde mit der MSE durchgeführt. Die Signale entstanden durch Analytkonzentrationen von je 1000ppm Benzol, Ethanol, Pyridin, 2-Pentanon, 1-Nitropropan und Wasser. Links sind die absoluten Signalverläufe  $S$ , rechts die relativen Signale  $S_{rel}$  für den jeweiligen Analyten gegen die Zeit  $t$  dargestellt.

Jedoch ist diese Angleichung der Sensorsignale durch die Bildung des relativen Signals nicht immer so erfolgreich. Im kommenden Beispiel werden sieben Sensoren mit der Membran A7 betrachtet, deren Signalverläufe in der Abbildung 5-26 dargestellt sind. Durch Bildung des relativen Signals wird zwar auch hier die Streuung der Signale verringert, sie ist aber wesentlich größer als im zuvor betrachteten Beispiel. Bei Betrachtung der relativen Signaländerung gegenüber 1000ppm 1-Nitropropan ist das höchste Signal mehr als 30% größer als das kleinste. Ein Blick auf die Streuungen der absoluten Signaländerung zeigt aber, dass die Bildung des relativen Signals zu einer deutlichen Verringerung der Signalstreuungen führt: Die größte absolute Signaldifferenz ist ca. 3,5-mal größer als die kleinste.

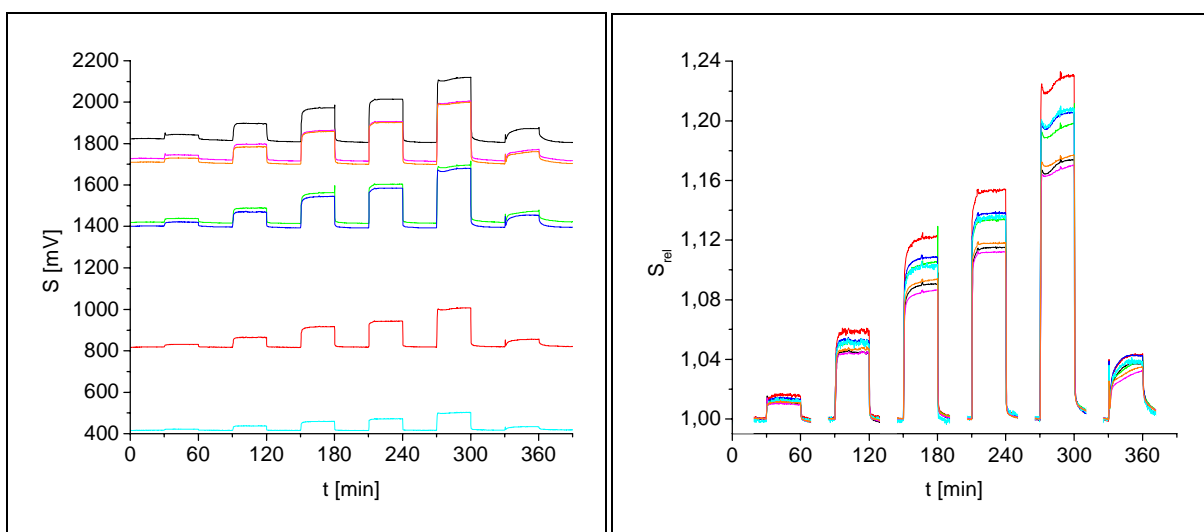


Abbildung 5-26: Darstellung von 7 Sensoren, die mit der Membran A7-3:5:1-1,3-20-3 beschichtet wurden. Die Messung wurde mit der MSE durchgeführt. Die Signale entstanden durch Analytkonzentrationen von je 1000ppm Benzol, Ethanol, Pyridin, 2-Pentanon, 1-Nitropropan und Wasser. Links sind die absoluten Signalverläufe  $S$ , rechts die relativen Signale  $S_{rel}$  für den jeweiligen Analyten dargestellt.



Aus der Messung der Sensoren mit der Membran A7 geht demnach hervor, dass die Bildung des relativen Signals zwar eine deutliche Verringerung in der Streuung der Messwerte verschiedener Sensoren erzielt, aber allein nicht ausreicht, um Messwerte zu erhalten, die die geforderte Reproduzierbarkeit erreichen (vgl. Seite 101).

An beiden vorgestellten Signalverläufen zeigt sich, dass große Unterschiede im Grundliniensignal bestehen, obwohl jeweils alle sieben Sensoren in gleicher Weise hergestellt wurden. Daher wird versucht, durch geeignete Verfahren, wie sie in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, das unkontrollierte Verlaufen der Membrancocktails beim Beschichten zu verhindern. Damit sollen Streuungen bei den Grundliniensignalen verschiedener Sensoren, die mit der gleichen Membran beschichtet sind, verringert werden. Unter Verwendung des relativen Signals bzw. der relativen Signaländerung soll so die geforderte Reproduzierbarkeit erzielt werden.

### 5.4.1.3 Sensoren ohne Eingrenzung der Membranfläche

Die in diesem Kapitel zu untersuchenden Sensoren werden hergestellt, ohne dass sich auf dem Transducer eine Begrenzung gegen das Verlaufen der Membrancocktails befindet. Drei unterschiedliche Ansätze werden verfolgt, um dennoch das unkontrollierte Verlaufen der gelösten Sensormembran bei der Auftragung zu verhindern:

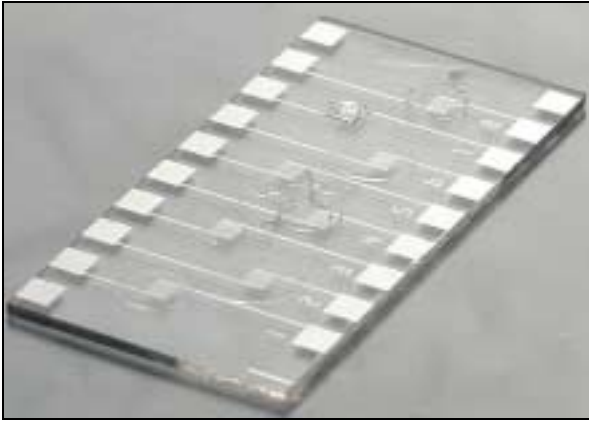
Methode 1) Unmodifizierter Transducer, Beschichtung bei 50°C.

Methode 2) Vollständig mit OTS silanisierter Transducer, Beschichtung bei Raumtemperatur.

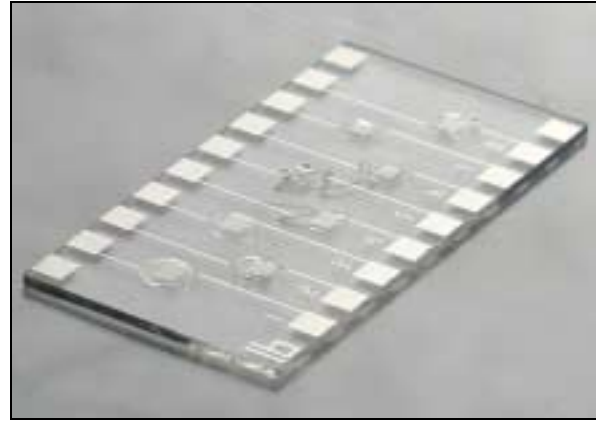
Methode 3) Vollständig mit OTS silanisierter Transducer, Beschichtung bei 50°C.

Um die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Sensoren bewerten zu können, wird die Gleichung 5-8 auf Seite 101 herangezogen. Die Werte für diese Gleichung stammen von den Signalen von jeweils 8 Standardarrays (siehe Anhang 8.6), die jeweils auf die gleiche Art und Weise hergestellt werden. Die Messung selbst findet in der MSE statt, die auf 35°C temperiert wird. Der Gasstrom wird auf 200mL/min eingestellt. Da die Fluidik nach hinten hin offen ist, herrscht innerhalb der Apparatur Außendruck. Eine Abschätzung des Staudrucks innerhalb der Fluidik zeigt, dass dieser vernachlässigbar ist. Bei dem eingestellten Volumenstrom und einer Gesamtröhrlänge von 3m, wobei das verwendete Edelstahlrohr einen Innendurchmesser von 2mm besitzt, ergibt sich nach der Gleichung von Hagen-Poiseuille für Luft eine Druckdifferenz zwischen Einlass und Auslass von ungefähr 400Pa [140, 141]. Bei 10<sup>6</sup>Pa Außendruck sind dies nur 4 Promille.

In der Abbildung 5-27 sind Fotos von drei Sensorarrays zu sehen. Das Array in Bild a) besitzt einen Transducer, dessen Oberfläche unmodifiziert ist, während die Transducer der Arrays in Bild b) und c) vollständig mit OTS silanisiert wurden. Auf diese Transducer wird über jeder Interdigitalstruktur 1,3µl Membrancocktail aufgetropft. Die Interdigitalstrukturen sind von 1 bis 8 durchnummeriert und geben die Position einer Membran im Array an. Beim Array b) geschieht dies bei Raumtemperatur. Im Falle der Arrays a) und c) wird der Transducer während der Beschichtung auf 50°C erwärmt, um das Verlaufen der Membrancocktails durch das schnelle Verdampfen des Lösungsmittels einzuschränken.

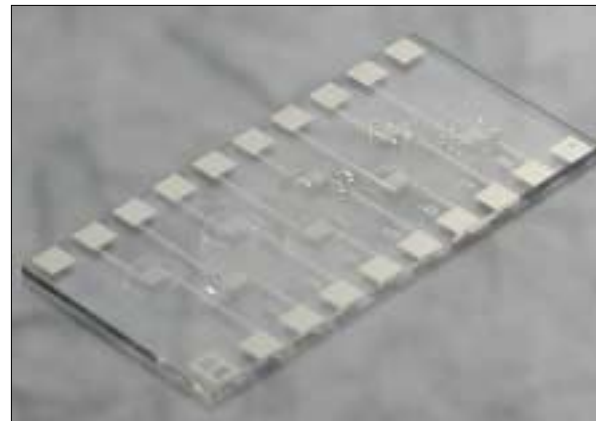


a)



b)

*Abbildung 5-27: Fotos von 3 Standardarrays, bei denen für die Membranauftragung unterschiedliche Bedingungen eingehalten wurden. Einheitlich ist das Auftropfen von jeweils  $1,3\mu\text{l}$  Membrancocktail. a) Der Transducer besitzt eine unbehandelte Oberfläche. Um das Verlaufen der Cocktails während der Beschichtung zu verhindern, wurde der Transducer dabei auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Transducer in Bild b) und c) wurden vor der Beschichtung vollständig mit OTS silanisiert. Beim Array im Bild b) wurde der Transducer während der Beschichtung auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt, während beim Array im Bild c) die Beschichtung bei Raumtemperatur stattfand.*



Eine Betrachtung der acht Membranen auf den drei Arrays zeigt, dass sich diese nicht gleichmäßig abgeschieden haben. Teilweise verlaufen die Membranen großflächig. Beispiele dafür sind die Membranen auf dem Array mit dem unsilanisierten Transducer an den Positionen 2, 5 und 6. Zum anderen weisen einige Membranen Tropfenbildung auf. Diese zeigt sich im Bild a) an der Sensorposition 8, im Foto b) bei den Positionen 2, 5 und 8 und im Bild c) an den Positionen 2, 5, 7 und 8. Im Folgenden werden die Gründe für diese ungleichmäßige und unterschiedliche Membranabscheidung in Bezug auf die Beschichtungsbedingungen beleuchtet.

Bei Arrays mit unsilanisiertem Transducer ist die Benetzbarkeit der Glasoberfläche für die Membrancocktails groß. Die Membrancocktails verlaufen auf dem Transducer so lange, bis die sich bildenden Membranen durch das Abdampfen des Lösungsmittels zu zähflüssig werden. Dieses Verlaufen der Cocktails ist bei den Membranen am deutlichsten ausgeprägt, denen als Lösungsmittelzusatz noch Cyclohexanon zugesetzt wird (Sensorpositionen 1, 2, 5 und 6). Dieses hat den Zweck, dass sich durch das verlangsamte Abdampfen eine gleichmäßigere Membran abscheiden kann [129].

Die Ausbreitung der Membran hängt bei dieser Beschichtungsmethode von der Geschwindigkeit des Auftropfens der Membrancocktails ab. Die Folge sind Membranen, die unreproduzierbare Flächen des Transducers bedecken. Im Falle der Membran A43, die sich an Position 8 befindet, führt zudem noch die erhöhte Temperatur des Transducers dazu, dass sich keine homogene Membranen, sondern viele kleine Tröpfchen bilden, die eine reproduzierbare Beschichtung unmöglich machen.

Wird der Transducer nun vollständig mit OTS silanisiert, wird das unkontrollierte Verlaufen der Membrancocktails weiter eingeschränkt. Sowohl die erhöhte Temperatur und das damit verbundene schnelle Abdampfen des Lösungsmittels als auch die herabgesetzte Benetzbarkeit der Glasoberfläche führen dazu, dass aufgetragene Tropfen während der Beschichtung nicht mehr verlaufen. Die erhöhte Temperatur und die schlechte Benetzbarkeit führen aber auch zu einem Nachteil. Die fehlende Haftung begünstigt in Kombination mit der erhöhten Temperatur die Bildung von Tröpfchen. Besonders deutlich zeigt sich dies bei den Membranen an den Positionen 2, 5 und 8.

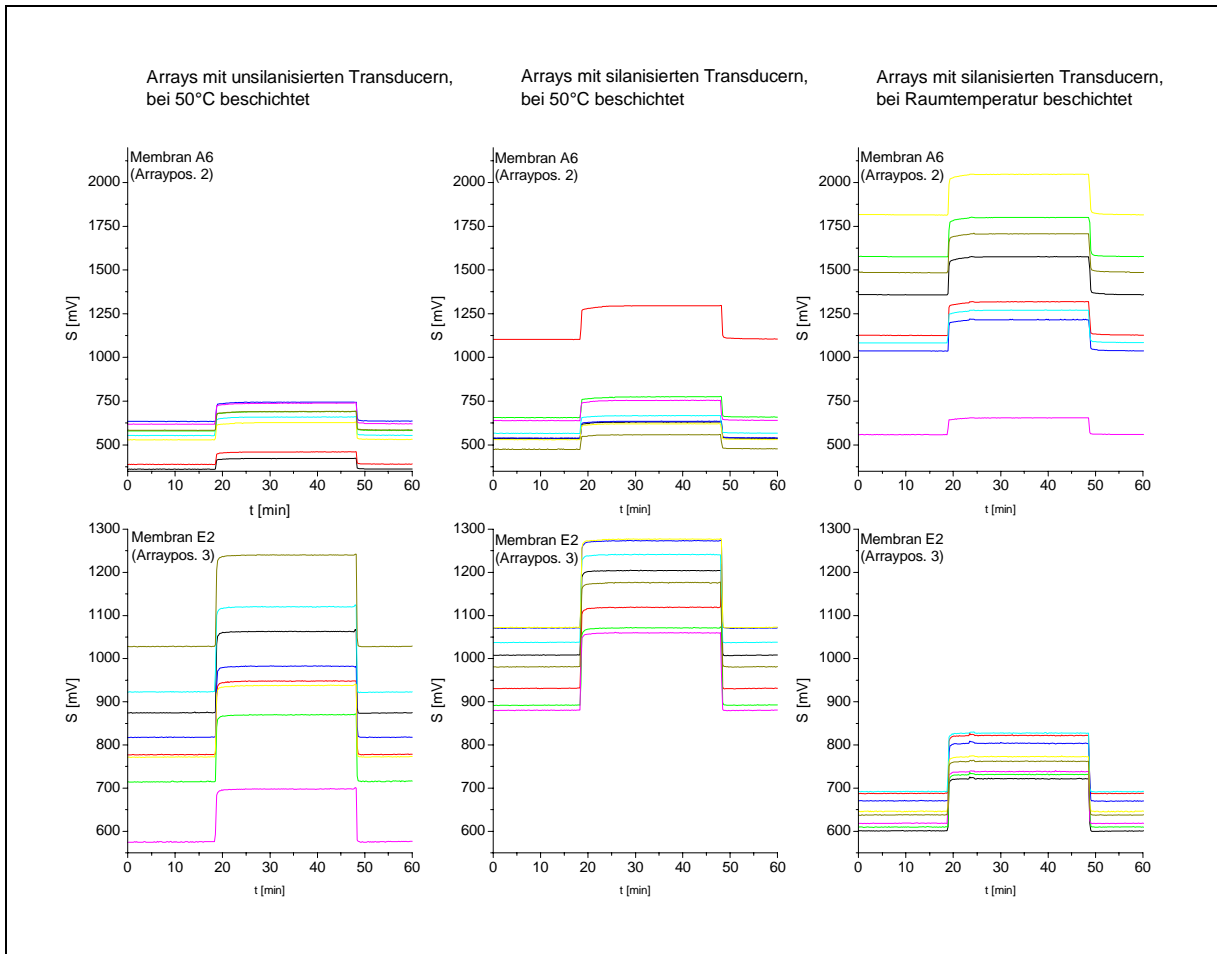
Verzichtet man auf eine Temperierung auf 50°C bei der Beschichtung eines vollständig mit OTS silanisierten Transducers, so laufen die Membrancocktails bei Raumtemperatur wieder etwas mehr auseinander. Dies lässt sich durch einen Vergleich der Membranen an den Positionen 1, 2 und 4 zwischen den Bildern b) und c) erkennen. Eine Tröpfchenbildung findet auf Grund der schlechten Benetzbarkeit und damit unzureichenden Haftung der Membranen auf dem Untergrund immer noch statt.

Als Fazit dieser Untersuchung lässt sich festhalten, dass die Silanisierung das unkontrollierte Verlaufen der Membrancocktails einschränkt, wodurch sich auf dem Transducer gleichmäßigere Membranen abscheiden lassen. Die Temperatur spielt dann für die Bildung gleichmäßiger Membranen keine entscheidende Rolle. Es bleibt jedoch das Problem bestehen, dass die Geschwindigkeit und die exakte Position beim Auftropfen des Membrancocktails für die Größe und die Verteilung der sich bildenden Membran genau gleichgehalten werden müssen. Bei manueller Beschichtung ist dies nur unzureichend zu gewährleisten.

Nach der optischen Betrachtung der Sensoren wird nun untersucht, inwieweit sich das Erscheinungsbild der Sensormembranen auf die Signalentwicklung auswirkt. D.h., es wird geprüft, wie sehr sich die Signale von unterschiedlichen Sensoren streuen. Wie schon erwähnt, werden dazu die Signale auf den Analyten 1000ppm 2-Pentanon gemessen.

Um einen Eindruck von den tatsächlich gemessenen Signalen und den daraus gewonnenen Werten für die Reproduzierbarkeit zu bekommen, werden beispielhaft die Ansprechkurven von jeweils 8 gleich beschichteten Sensoren mit den Membranen A6 und E2 in der Abbildung 5-28 dargestellt.

Bei Sensoren mit der Membran A6 auf unsilanisierten Transducern werden vergleichsweise niedrige Grundliniensignale registriert. Der Grund dafür ist darin zu finden, dass durch das starke Verlaufen des Membrancocktails nur dünne Sensormembranen entstehen, die demnach nur ein geringes Grundliniensignal erzeugen. Ebenfalls niedrige Sensorsignale werden bei Sensoren auf vollständig silanisierten Transducern, die bei 50°C beschichtet werden, beobachtet. Hier liegt der Grund für das niedrige Signal in einer Tröpfchenbildung. Die Interdigitalelektroden werden nur von ein paar Tröpfchen der Sensormembran bedeckt. Die meisten Tröpfchen befinden sich auf dem Glassubstrat neben den Interdigitalelektroden, so dass sich nur geringe Grundliniensignale ergeben. Bei den Sensoren auf vollständig silanisierten Transducern, die bei Raumtemperatur beschichtet werden, bilden sich oberhalb der Interdigitalstrukturen in der Regel dickere Membranen, wodurch sich höhere Grundliniensignale entstehen. Jedoch zeigen sich große Streuungen in den Grundliniensignalen, da es nicht möglich ist, die Membranen so aufzubringen, dass sie immer die gleiche Fläche einnehmen.



**Abbildung 5-28:** Ansprechkurven von Sensoren mit den Membranen A6 und E2, die sich an der angegebenen Position im Standardarray befinden. Zu sehen sind die unterschiedlichen Sensorsignale  $S$  auf 1000ppm 2-Pentanon von je acht gleich beschichteten Sensoren. Die Y-Achsenkalibrierung ist für die beiden Membranen jeweils gleich gewählt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Streuung der Sensorsignale erkennen zu können.

Für die Sensoren mit der Membran E2 zeigt sich ein anderes Bild. Da der Cocktail dieser Membran schneller abdampft als der der Membran A6, resultieren teilweise dickere Sensormembranen. Die große Streuung der Grundliniensignale ist die Folge der manuellen Auftragung. Eine gleichmäßige Membranausbreitung lässt sich nicht umsetzen. Bei den Sensoren auf silanisierten Substraten ist das unkontrollierte Verlaufen der Membrancocktails eingeschränkt. Wird während der Beschichtung der Transducer auf 50°C erhitzt, fällt das Verlaufen der Membrancocktails noch geringer aus (vgl. Bild b) in Abbildung 5-27), wodurch sich dicke Membranen und damit hohe Grundliniensignale ergeben. Die Streuung der Signale geht im Vergleich zu den Signalen für Sensoren auf unsilanisierten Transducern zurück. Hauptgrund für die Streuung der Sensorsignale ist auch hier die manuelle Auftragung und die damit verbundene unterschiedliche Ausbreitung der Sensormembranen auf dem Transducer.

Die Höhe der Grundliniensignale und deren Streuung kann, wie gezeigt wurde, auf die Bedingungen der Sensorherstellung zurückgeführt werden. Die bisher vorgenommene Interpretation war jedoch nur qualitativ. In der folgenden Tabelle sind für die beiden betrachteten Sensoren die Werte für die Reproduzierbarkeit der Grundlinie und des Differenzsignals angegeben, wie sie sich durch Anwendung der Gleichung 5-8 berechnen lassen:

*Tabelle 5-9: Auflistung der Werte, die sich durch Anwendung der Gleichung 5-8 auf die gemessenen Sensorsignale ergeben. Die Werte stellen die Grundlage für die Bewertung der Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung dar. Sie sind für die Grundliniensignale und die relative Signaländerung der beiden zuvor betrachteten Sensormembranen in Abhängigkeit der Beschichtungsumstände aufgestellt.*

<b>Membran und Beschichtungsumstände</b>	<b>Grundliniensignal <math>S_0</math></b>	<b>rel. Signaländerung <math>\Delta S_{rel}</math> auf 2-Pentanon</b>
A6, unsilanisiert bei 50°C	16,1%	17,6%
A6, vollständig silanisiert, 50°C	27%	26%
A6, vollständig silanisiert, Raumtemperatur	26%	19,3%
E2, unsilanisiert bei 50°C	14,1%	13,5%
E2, vollständig silanisiert, 50°C	6,5%	4,5%
E2, vollständig silanisiert, Raumtemperatur	4,5%	4,3%

Der Tabelle kann entnommen werden, dass sich die Werte für Grundlinien- und Differenzsignal, die sich für eine Membran bei gleichen Beschichtungsumständen ergeben, nicht wesentlich unterscheiden. Das bestätigt die Abhängigkeit der Größe des Differenzsignals vom Grundliniensignal. Die Werte liegen für das Differenzsignal des Sensors mit der Membran E2 in zwei Fällen knapp unter der Anforderung von 5%. Da die Werte für den Sensor mit der Membran A6 bei dieser Art der Sensorherstellung aber bei 19,3% bzw. 26% liegen, ist eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Herstellung in Bezug auf das Array als Ganzes nicht gewährleistet.

Da sich gezeigt hat, dass die Nutzung des relativen Sensorsignals bzw. der relativen Sensorsignaländerung die Signalstreuung verringert, wird für die beiden betrachteten Sensoren dieses untersucht und die sich daraus ergebende Reproduzierbarkeit nach Gleichung 5-8 berechnet. Das Ergebnis enthält die nachfolgende Tabelle:

*Tabelle 5-10: Auflistung der Werte, die sich durch Anwendung der Gleichung 5-8 auf die relative Signaländerungen gegenüber 1000ppm 2-Pentanon berechnen ließen. Die Werte stellen die Grundlage für die Bewertung der Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung dar und sind für Sensoren mit den Membranen A6 bzw. E2 in Abhängigkeit der Beschichtungsumstände angegeben.*

<b>Membran und Beschichtungsumstände</b>	<b>Reproduzierbarkeit <math>x_{proz}</math> nach Gleichung 5-8</b>
A6, unsilanisiert bei 50°C	3,6%
A6, vollständig silanisiert, 50°C	1,5%
A6, vollständig silanisiert, Raumtemperatur	8,4%
E2, unsilanisiert bei 50°C	2,2%
E2, vollständig silanisiert, 50°C	2,2%
E2, vollständig silanisiert, Raumtemperatur	1,3%

Die Werte  $x_{proz}$  für die Reproduzierbarkeit liegen in 5 von 6 Fällen im geforderten Bereich. Allein die Sensoren mit der Membran A6, die bei Raumtemperatur auf vollständig silanisierte Transducer aufgetragen werden, liefern Werte, die mit 8,4% außerhalb des geforderten Wertes von 5% liegen. Da sich diese niedrigen Werte nicht für alle Membranen des Standardarrays ergeben – eine vergleichende Betrachtung aller gemessenen und berechneten Werte für die Reproduzierbarkeit wird in Kapitel 5.4.1.6 vorgenom-

men – wird nach weiteren Möglichkeiten gesucht, die Reproduzierbarkeit der Auftragung der Sensor-membran zu verbessern. Dabei wird versucht, das Verlaufen der Membrancocktails durch Barrieren, die auf dem Transducer aufgebracht werden, zu verhindern. Damit wäre die Ausbreitung der Membranen auf den Transducern nicht mehr von der Art und Weise der manuellen Auftragung abhängig.

#### 5.4.1.4 Sensoren mit Eingrenzung der Membranfläche durch Laminierfolie

Auf der Suche nach einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Signale, die von Sensoren mit Membranen gleicher Zusammensetzung stammen, wird im Folgenden untersucht, ob das Aufbringen von gelochter Laminierfolie Vorteile bietet, wenn damit das Verlaufen der Membrancocktails verhindert wird. Dieses Verfahren wurde schon bei den ionenselektiven konduktometrischen Sensoren, die den hier behandelten Sensoren sehr ähneln, aber für Messungen in Lösungen genutzt werden, erfolgreich eingesetzt [122]. Zwei verschieden dicke Laminierfolien, 150 $\mu\text{m}$  und 250 $\mu\text{m}$ , werden auf die Transducer aufgeklebt (vgl. Kapitel 5.1.3.2). Es werden vier Arten von Arrays untersucht, die sich in der aufgetragenen Membranmenge bzw. der Laminierfoliendicke unterscheiden. Die folgende Tabelle enthält die genauen Daten zu diesen Arrays:

*Tabelle 5-11: Dicken der Laminierfolie und aufgetragenes Volumen der Membrancocktails der in diesem Kapitel untersuchten Sensoren.*

Dicke der Laminierfolie	Auftragungsvolumen $V$
150 $\mu\text{m}$	1 x 1 $\mu\text{l}$
150 $\mu\text{m}$	3 x 1 $\mu\text{l}$ = 3 $\mu\text{l}$
250 $\mu\text{m}$	1 x 1,3 $\mu\text{l}$
250 $\mu\text{m}$	3 x 1,3 $\mu\text{l}$ = 3,9 $\mu\text{l}$

Für die durchzuführenden Messungen werden wieder jeweils 8 Arrays in gleicher Weise hergestellt. Das Foto in der Abbildung 5-29 zeigt ein Array, dessen Transducer mit 150 $\mu\text{m}$  dicker Laminierfolie überzogen wurde.

Durch die Vertiefungen (2,6mm x 3,4mm groß), auch als *Pools* bezeichnet, wurde sichergestellt, dass sich die aufgetropften Membrancocktails nicht unkontrolliert über den Transducer ausbreiten. Da die Laminierfolien manuell mit Hilfe einer Heizplatte aufgeklebt werden, kommt es dazu, dass die Interdigitalstrukturen nicht immer im Zentrum der Pools zu liegen kommen. In diesem Punkt müssen in Bezug auf die gleichartige Herstellung der Arrays Abstriche gemacht werden.

Im Folgenden werden für die gemessenen Signale auf 1000ppm 2-Pentanon die Berechnungen zur Bewertung der Reproduzierbarkeit durchgeführt. Die Darstellung wird auf die Sensoren beschränkt, die schon im vorangegangenen Kapitel beispielhaft untersucht wurden. Die Tabelle 5-12 enthält die Werte, die sich durch die Berechnung nach Gleichung 5-8 ergeben, in Bezug auf das Grundliniensignal und die relative Signaländerung.

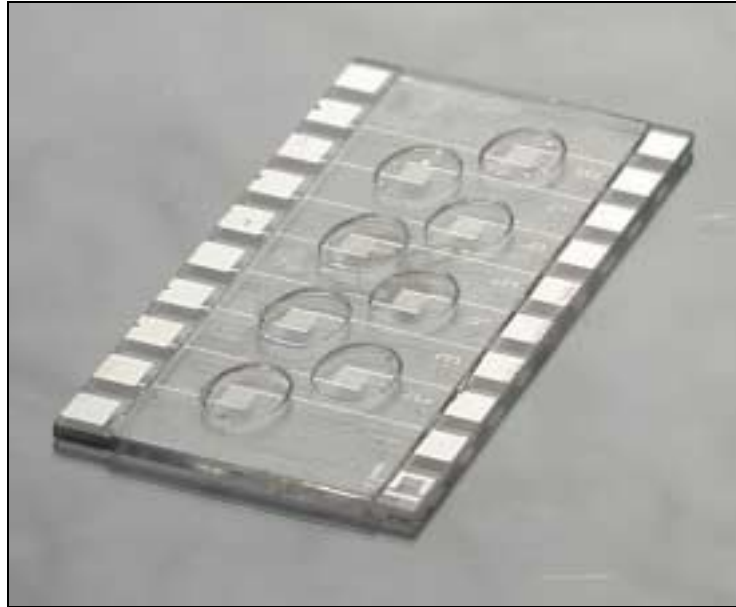


Abbildung 5-29: Foto eines Arrays, dessen Transducer mit Laminierfolie überzogen ist. Die ovalen, ausgeschnittenen Bereiche besitzen die Maße  $2,6 \times 3,4 \text{ mm}$ . In diesen Bereich befinden sich die Sensormembranen. Die Dicke der Laminierfolie beträgt beim dargestellten Array  $150 \mu\text{m}$ .

Tabelle 5-12: Auflistung der Werte, die sich durch Anwendung der Gleichung 5-8 auf die Grundliniensignale und die relative Signaländerungen gegenüber  $1000 \text{ ppm}$  2-Pentanon ergeben. Die Werte stellen die Grundlage für die Bewertung der Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung dar und sind für Sensoren mit den Membranen A6 bzw. E2 in Abhängigkeit des Beschichtungsvolumens und der Dicke der Laminierfolie angegeben.

Membran, Beschichtungsvolumen und Laminierfoliendicke	Grundliniensignal $S_0$	rel. Signaländerung $\Delta S_{rel}$ auf 2-Pentanon
A6, 1 x $1 \mu\text{l}$ , $150 \mu\text{m}$	17,6%	9,3%
A6, 3 x $1 \mu\text{l}$ , $150 \mu\text{m}$	8,1%	10,0%
A6, 1 x $1,3 \mu\text{l}$ , $250 \mu\text{m}$	30%	47%
A6, 3 x $1,3 \mu\text{l}$ , $250 \mu\text{m}$	18,4%	56%
E2, 1 x $1 \mu\text{l}$ , $150 \mu\text{m}$	10,5%	12,7%
E2, 3 x $1 \mu\text{l}$ , $150 \mu\text{m}$	5,6%	11,0%
E2, 1 x $1,3 \mu\text{l}$ , $250 \mu\text{m}$	11,0%	45%
E2, 3 x $1,3 \mu\text{l}$ , $250 \mu\text{m}$	9,8%	48%

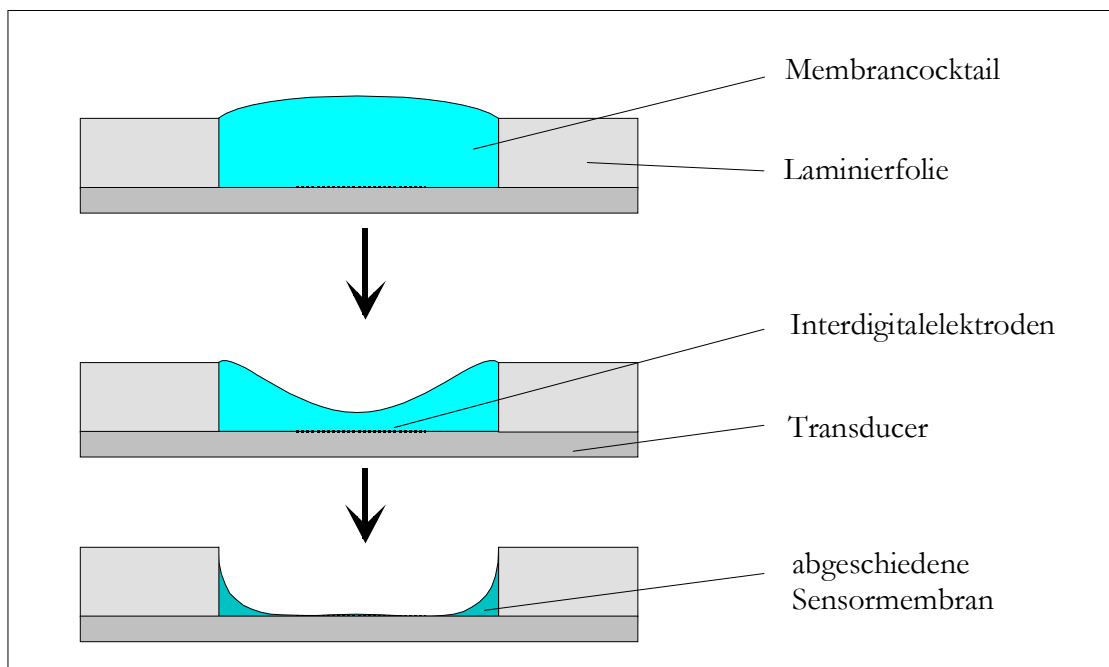
Die Werte sind sowohl für das Grundliniensignal als auch für die relative Signaländerung auf  $1000 \text{ ppm}$  2-Pentanon allgemein zu hoch. Dabei zeigt sich, dass bei den Sensoren, deren Transducer mit einer  $250 \mu\text{m}$  dicken Laminierfolie belegt wird, die Werte für die Signaländerung mit über 40% verhältnismäßig hoch ausfallen. Hier kann in keiner Weise mehr von reproduzierbaren Sensorsignalen gesprochen werden. Was die Zahlen für das Grundliniensignal angeht, so sind diese für die Sensoren, die einmal mit dem entsprechenden Volumen an Membrancocktail beschichtet werden, generell größer als für solche Sensoren, die mit dreifacher Menge beschichtet werden. Ein Grund für die Streuung der Grundliniensignale lässt sich erkennen, wenn man sich die Grundliniensignale selbst anschaut. In der nachfolgenden Tabelle werden dieses für die Sensoren, die nur einmal beschichtet werden, denen gegenübergestellt, die von Sensoren herrühren, deren Membranen auf einem Transducer mit unbehaltener Oberfläche bei  $50^\circ\text{C}$  aufgetropft werden.

*Tabelle 5-13: Gegenüberstellung der Grundliniensignale für Sensoren mit den Membranen A6 und E2, die wie in dieser Tabelle beschrieben auf den Transducer aufgebracht werden. Die Spannungen ergeben sich jeweils aus der Mittelung der Messwerte von acht identisch beschichteten Sensoren. Als Fehler ist die Standardabweichung angegeben.*

Beschichtungsumstände	Grundliniensignal $S_0$ (A6)	Grundliniensignal $S_0$ (E2)
Transducer mit 150 $\mu$ m dicker Laminierfolie, mit 1 $\mu$ l Membrancocktail beschichtet	(250 $\pm$ 55) mV	(700 $\pm$ 90) mV
Transducer mit 250 $\mu$ m dicker Laminierfolie, mit 1,3 $\mu$ l Membrancocktail beschichtet	(205 $\pm$ 75) mV	(800 $\pm$ 100) mV
Unbehandelte Transducer, bei 50°C mit 1,3 $\mu$ l Membrancocktail beschichtet	(530 $\pm$ 100) mV	(810 $\pm$ 140) mV

Wie schon in vorangegangenen Kapitel erwähnt wurde, bilden die Membrancocktails, die auf einem unbehandelten Transducer aufgetropft werden, vergleichsweise dünne Membranen, da die aufgetragenen Tropfen verlaufen. Sensoren mit dünnen Membranen besitzen vergleichsweise niedrige Grundliniensignale. Wenn nun die Sensoren mit der Laminierfolie im Falle der Membran A6 noch niedrigere Grundliniensignale aufweisen, deutet dies darauf hin, dass die effektive Membrandicke oberhalb der Interdigitalelektroden sehr klein ist. Bei Sensoren mit der Membran E2 sind die Grundliniensignale und damit die Membrandicken vergleichbar bzw. geringfügig kleiner.

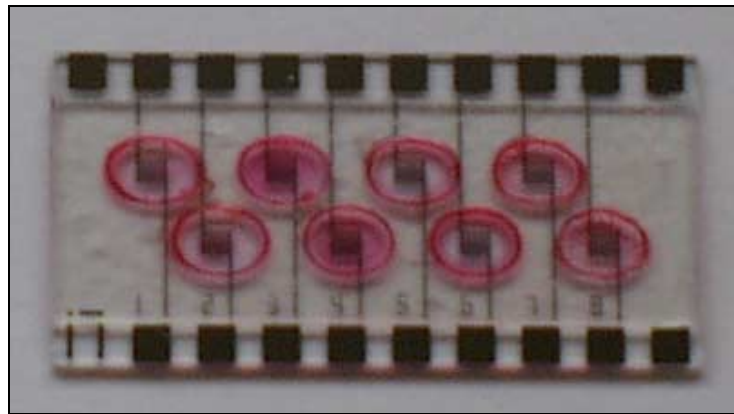
Der Grund für die Ausbildung von so dünnen Membranen liegt an den Adhäsionskräften, die an der Schnittkante der Laminierfolie auf die aufgetropften Membrancocktails wirken. Die nachfolgende Abbildung veranschaulicht, was passiert, wenn das Lösungsmittel des Membrancocktails in einem Pool aus Laminierfolie abdampft:



*Abbildung 5-30: Graphische Darstellung der Membranausbreitung im Pool aus Laminierfolie. Der Membrancocktail wird durch die Adhäsionskräfte an der Schnittkante der Laminierfolie während des Abdampfen des Lösungsmittels nach außen gezogen, so dass nur eine geringe Membrandicke oberhalb der Interdigitalelektroden resultiert.*



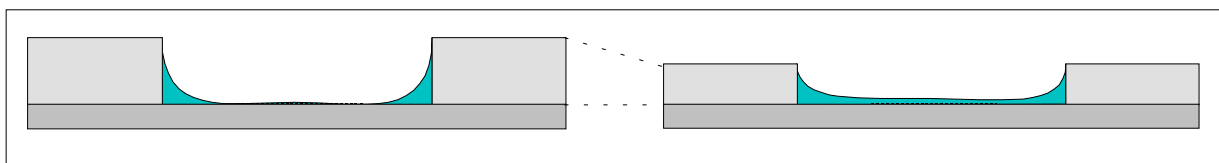
Anfangs füllt der auftragene Tropfen noch den gesamten Pool aus. Durch Adhäsionskräfte an der Schnittkante der Laminierfolie wird der Membrancocktail von den Interdigitalstrukturen weg an den Rand gezogen. Die Ausbreitung der getrockneten Membranen bei Pools aus 250µm dicker Laminierfolie gibt das nachfolgende Foto wieder, bei dem die Membranen des Standardarrays mit dem Farbstoff Scarlet R eingefärbt wurden:



*Abbildung 5-31: Foto eines Arrays nach Beschichtung mit gefärbten Membranen, die auf dem Standardarray verwendet werden (vgl. Anhang 8.6). Auf dem Transducer wurde zuvor 250µm dicke Laminierfolie aufgebracht.*

An den intensiv rot gefärbten Rändern der durch die Laminierfolie erzeugten Vertiefungen lässt sich erkennen, dass der in Abbildung 5-30 beschriebene Effekt in großem Maße stattfindet. Eine Folge dieses Effektes ist, dass die Varianzen in der Membrandicke groß ausfallen, da die Menge der Membran, die über der Interdigitalelektrode verbleibt, sehr unterschiedlich ist. Der Grund dafür liegt in verschiedenen ausgeprägten Adhäsionskräften, die durch Ungleichmäßigkeiten an Schnittkante hervorgerufen werden.

Verringert werden kann dieser Effekt, indem die Dicke der Laminierfolie herabgesetzt wird. In der folgenden Abbildung ist dargestellt, dass sich die durch die Reduzierung der Pooltiefe weniger Membran an den Schnittkanten hochziehen kann, so dass die effektive Membrandicke oberhalb der Interdigitalstrukturen größer wird.



*Abbildung 5-32: Auswirkung der Verringerung der Laminierfoliendicke für die Ausbreitung der Sensormembran im Pool.*

Eine Verringerung der Pooltiefe ist aber nur in einem gewissen Rahmen möglich, da die einzufüllenden Volumina an Membrancocktail nicht beliebig verkleinert werden können. Schon die eingefüllten Volumina von 1µl ziehen mit den genutzten Maßgeräten einen Fehler von ca. 10% nach sich.

Dass eine Verringerung der Pooltiefe zu einer dickeren Membran und damit zu einem höheren Grundliniensignal führt, bestätigen die Werte für den Sensor mit der Membran A6 in Tabelle 5-13. Für die Werte des Sensors mit der Membran E2 hingegen gilt diese Behauptung nicht. Der Grund dafür liegt darin, dass dem Cocktail der Membran A6 als Lösungsmittel zusätzlich Cyclohexanon zugesetzt wird,

wodurch sich die Zeit für das Verdampfen des Lösungsmittel auf einige Minuten erhöht. Damit wird für diese Membran eine gleichmäßigere Abscheidung auf dem Transducer erzielt. Ohne Zusatz von Cyclohexanon verdampft das Lösungsmittel der Membrancocktail nach wenigen Sekunden. Eine Untersuchung an Sensoren mit der Membran E2 hat gezeigt, dass hier der Zusatz von Cyclohexanon für eine gleichmäßige Membranabscheidung nicht notwendig ist.

Neben dem Cocktail der Membran A6 enthalten noch drei weitere einen Zusatz an Cyclohexanon. Diese Membranen befinden sich im Array an den Positionen 1, 5 und 6. Schaut man sich mit diesem Wissen die gefärbten Membranen im Array der Abbildung 5-31 noch einmal an, ist zu ersehen, dass eine intensivere Färbung oberhalb der Interdigitalstrukturen an den Positionen 3, 4, 7 und 8 vorliegt. Diese Membranen wurden ohne Zusatz von Cyclohexanon hergestellt. Das schnelle Verdampfen des Lösungsmittels führt in diesen Fällen dazu, dass die aufgetragenen Cocktails in stärkerem Maße über den Interdigitalelektroden verbleiben. In der Tabelle 5-14 werden die Grundliniensignale aller acht Sensoren des Standardarrays in Bezug auf die unterschiedliche Auftragungsmengen und Laminierfoliendicke miteinander verglichen. Zu berücksichtigen ist dabei das im Membrancocktail befindliche Lösungsmittel.

*Tabelle 5-14: Vergleich der gemittelten Grundliniensignale  $S_0$  von jeweils 8 identisch beschichteten Sensoren. Bei gleicher Auftragungsmenge werden die Signale der Sensoren mit unterschiedlicher Laminierfoliendicke miteinander verglichen. Um die Abhängigkeit vom Lösungsmittelzusatz zu verdeutlichen, ist das Lösungsmittelverhältnis im Membrancocktail angegeben.*

Membran	Lösungsmittelverhältnis	Laminierfoliendicke	150µm		250µm	150µm		250µm
		Auftr.-vol.	1 x 1µl		1 x 1,3µl	3 x 1µl		3 x 1,3µl
			$S_0$		$S_0$	$S_0$		$S_0$
<b>C5</b>	<b>CHCl<sub>3</sub>:Cyclohexanon</b>	<b>7:3<sup>(*)</sup></b>	750mV	>	340 mV	1050 mV	>	920 mV
<b>A6</b>	<b>THF:Cyclohexanon</b>	<b>7:3</b>	250mV	>	205 mV	510 mV	>	420 mV
<b>E2</b>	<b>THF:Cyclohexanon</b>	<b>10:0</b>	700 mV	<	800 mV	1000 mV	<	1370 mV
<b>E3</b>	<b>THF:Cyclohexanon</b>	<b>10:0</b>	510 mV	<	690 mV	715 mV	<	1000 mV
<b>A7</b>	<b>THF:Cyclohexanon</b>	<b>7:3</b>	290 mV	>	240 mV	705 mV	>	675 mV
<b>E1</b>	<b>THF:Cyclohexanon</b>	<b>7:3</b>	185 mV	>	160 mV	370 mV	>	295 mV
<b>A43</b>	<b>THF:Cyclohexanon</b>	<b>10:0</b>	265 mV	<	320 mV	365 mV	<	580 mV
<b>A41</b>	<b>THF:Cyclohexanon</b>	<b>10:0</b>	340 mV	<	440 mV	500 mV	<	1140 mV

<sup>(\*)</sup> Der Membrancocktail enthält zur Lösung des Weichmachers und organischen Salzes auch THF.

Wie zu ersehen ist, sind die gemittelten Grundliniensignale bei Verwendung der 150µm dicken Laminierfolie größer, wenn dem Membrancocktail Cyclohexanon zugesetzt wird. Demnach wird für diese Membranen die effektive Membrandicke über der Interdigitalstruktur größer sein. Bei den Sensoren, die aus einem Cocktail ohne Zusatz von Cyclohexanon entstehen, dreht sich das Bild um. Durch das rasche Abdampfen des Lösungsmittels ist der Effekt, dass die Membran durch die Adhäsionskräfte, die an der Schnittkante der Laminierfolie herrschen, nach außen gezogen wird, nicht so stark ausgeprägt. In diesem Fall wirkt sich die Menge der aufgetropften Membrancocktails verstärkt auf die Höhe des Grundliniensignals aus. Diese ist bei Verwendung der dickeren Laminierfolie um 30% größer.

Als Fazit aus dieser Versuchsreihe kann resümiert werden, dass sich zwar Effekte der Abscheidung der Membranen in den Pools aus Laminierfolie mit den sich ergebenden Ergebnissen erklären lassen, ein Nutzen für die gleichartige und reproduzierbarer Herstellung von Sensoren aber nicht erkennen lässt. Der Hauptgrund für die ungleichmäßige Abscheidung der Membranen liegt in den starken Adhäsionskräften an den Rändern der Pools.

#### 5.4.1.5 Sensoren mit Eingrenzung der Membranfläche durch Silanisierung

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, wirken sich die Kanten der Pools aus Laminierfolie nachteilig auf eine gleichmäßige Abscheidung der Membranen aus. In diesem Kapitel wird ein Verfahren vorgestellt, das die Randhöhe eines Pools auf Null reduziert. Das aufzubringende Volumen an Membrancocktail kann dabei unverändert bleiben, wobei aber das unkontrollierte Verlaufen des aufgetropften Cocktails verhindert wird. Erzielt wird dies durch das in Kapitel 5.1.3.3 beschriebene Verfahren zur Modifizierung der Glassubstratoberfläche.

Die nach diesem Verfahren behandelten Transducer besitzen eine Substratoberfläche, die zwei verschiedene Benetzbarkeiten aufweist: Um die Interdigitalstrukturen herum befinden sich auf der Oberfläche hydrophile Bereiche, die durch starke Oxidation dieser Stellen erzielt werden. Der restliche Teil der Glasoberfläche ist mit einem Monolayer aus Octadecylsilan überzogen. Durch die lange Kohlenstoffkette ohne funktionelle Gruppe ergibt sich damit eine extrem hydrophobe Oberfläche. Dieser Unterschied in der Hydrophilie reicht aus, um das Verlaufen eines nicht zu großen Tropfens gelöster Sensormembran zu verhindern. Das maximal aufzutropfende Volumen eines Membrancocktails lässt sich aus dem Kontaktwinkel, der sich für den Cocktail auf der hydrophoben Oberfläche ausbildet, und der Größe der zu benetzenden hydrophilen Fläche berechnen (vgl. Kapitel 5.1.3.4).

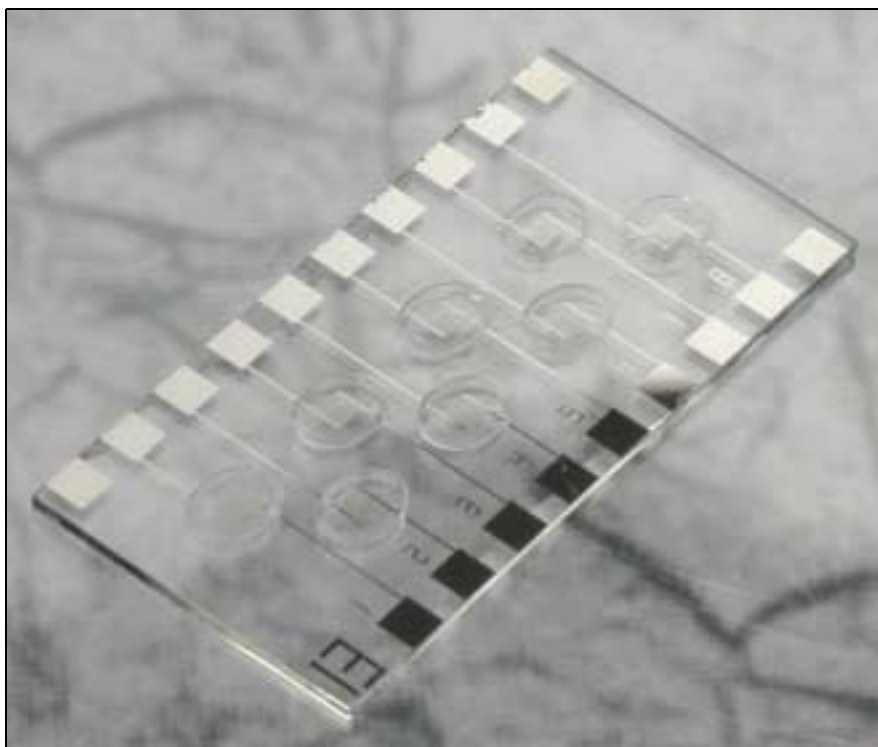
Um die Effektivität dieser Modifizierung noch stärker zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5-33 ein Transducer dargestellt, dessen hydrophile Flächen über den Interdigitalstrukturen mit Wassertropfen belegt wurden.



Abbildung 5-33: Ansicht eines strukturiert silanisierten Transducers, auf dem über den 8 Interdigitalstrukturen Wassertropfen aufgebracht wurden. Die hydrophobe Oberfläche außerhalb des Benetzungsbereiches der Tropfen verhindert ein Verlaufen.

Durch die gute Benetzbarkeit der Oberfläche über der Interdigitalstruktur breitet sich dort der Cocktail sehr gleichmäßig bis zum Erreichen der hydrophoben Bereiche aus. Das Ergebnis einer solchen Beschichtung ist in Abbildung 5-34 dargestellt. Wie zu sehen ist, verteilen sich die Membranen homogen und gleichmäßig über den ovalen, 2,6mm x 3,4mm großen Bereich, in dem die Oberfläche des Glassubstrates hydrophil ist. Die hydrophoben, silanisierten Bereiche des Substrates bleiben unbenetzt.

Im Gegensatz zu Transducern, die mit eingeschnittener Laminierfolie überzogen sind, gibt es hier keine Adhäsionskräfte durch die Begrenzungen der Pools. In der folgenden Abbildung wird das Foto eines Arrays gezeigt, dessen Transduceroberfläche vor der Beschichtung der Membranen strukturiert silanisiert wurde. Die acht Sensormembranen nehmen auf diesem Array immer die Flächen ein, die nach dem strukturierten Silanisierungsverfahren besser benetzbar sind.



*Abbildung 5-34: Sensor, auf dessen Glassubstrat eine strukturierte Modifizierung durch Silanisierung vorgenommen wurde.*

In Abbildung 5-35 ist der zeitliche Prozess, der zur Bildung einer reproduzierbaren Sensormembran auf einem strukturiert silanisiertem Transducer stattfindet, aufgezeigt.

Der gleichartige optische Eindruck der so hergestellten Arrays spiegelt sich in den vergleichsweise niedrigen Streuungen der Messsignale wider. Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung wird wieder die Gleichung 5-8 herangezogen. Die darin einzusetzenden Werte stammen aus der Messung von jeweils 8 identisch hergestellten Sensoren auf 1000ppm 2-Pentanon in synthetischer Luft. In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte, die sich mit dieser Gleichung berechnen lassen, für alle acht Sensoren, die sich auf dem Standardarray befinden, angegeben.

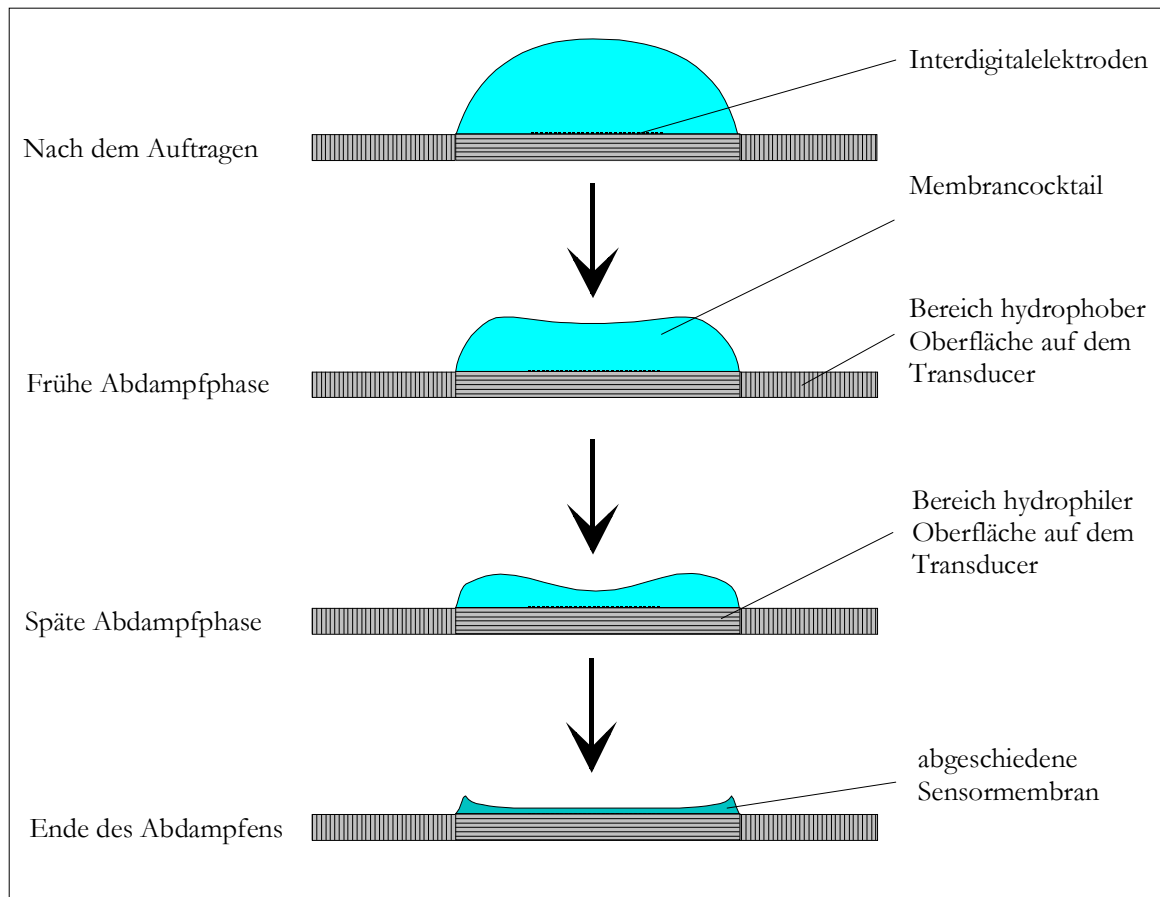


Abbildung 5-35: Graphische Darstellung des Abdampfens eines Membrancocktails auf einem „Silanpool“. Die fehlende seitliche Abgrenzung verhindert, dass Adhäsionskräfte die gelöste Membran an den Rand ziehen. Das Ergebnis ist in d) eine homogen abgeschiedene Sensormembran.

Tabelle 5-15: Auflistung der Werte, die sich durch Anwendung der Gleichung 5-8 auf die gemessenen Sensorsignale berechnen lassen. Sie dienen zur Bewertung der Reproduzierbarkeit der Sensoren und den sich ergebenden Sensorsignalen. Herangezogen werden die Streuungen der Grundliniensignale und der Signaländerungen auf 1000ppm 2-Pentanon.

Sensormembranen des Standardarrays	Reproduzierbarkeit für die Grundliniensignale $S_0$ $x_{\text{proz}}$	Reproduzierbarkeit für die Differenzsignale $\Delta S$ $x_{\text{proz}}$	Reproduzierbarkeit für die rel. Signaländerungen $\Delta S_{\text{rel}}$ $x_{\text{proz}}$
<b>C5</b>	2,7%	1,6%	1,9%
<b>A6</b>	4,7%	5,4%	2,6%
<b>E2</b>	4,3%	4,3%	2,0%
<b>E3</b>	4,5%	4,2%	4,5%
<b>A7</b>	2,9%	2,7%	2,2%
<b>E1</b>	3,2%	3,4%	1,0%
<b>A21</b>	4,6%	5,6%	3,0%
<b>A43</b>	6,6%	8,7%	2,7%

Schon die Werte, die für die Reproduzierbarkeit der Grundliniensignale berechnet werden, liegen nur für den Sensor mit der Membran A43 oberhalb von 5%. Dieser Wert wurde als Anforderung für die zu erzielende Reproduzierbarkeit der sich ergebenden Sensorsignale aufgestellt. Die Werte, die bezüglich der Differenzsignale berechnet werden, unterscheiden sich nur geringfügig von denen, die für die Grundliniensignale berechnet wurden.

Entscheidend sind aber die Zahlen, die sich für die relative Signaländerung ergeben, da diese zur Messung und Bewertung von Analytkonzentrationen herangezogen werden. Diese liegen durchweg unterhalb von 5%, so dass festgehalten werden kann, dass durch die strukturierte Modifizierung der Transduceroberfläche durch Silanisierung eine gleichförmige Membranabscheidung gefördert wird. Das Resultat zeigt sich in einer geringen Streuung der gemessenen Signale. Mit Arrays, die auf diese Weise hergestellt werden, ergibt sich eine Reproduzierbarkeit in den Signalen sämtlicher Sensoren auf dem Array, die es ermöglichen sollte, dass nach dem Austauschen eines Arrays in einem entsprechenden Messgerät auf eine erneute Kalibrierung für die zu messenden Substanzen verzichtet werden kann.

Die Untersuchung der Reproduzierbarkeit in der Sensorherstellung und der daraus resultierenden Sensorsignale wurde an Sensoren untersucht, für deren Herstellung unterschiedliche Methoden getestet wurden, die das Verlaufen der Membrancocktails im Herstellungsprozess verringerten bzw. verhinderten. Abschließend wird im folgenden Kapitel ein statistischer Vergleich für alle acht untersuchten Sensormembranen unter Berücksichtigung der genutzten Herstellungsverfahren durchgeführt.

#### 5.4.1.6 Vergleich der Reproduzierbarkeiten in Abhängigkeit vom Herstellungsprozess

In diesem Kapitel findet eine vergleichende statistische Betrachtung aller zuvor untersuchten Sensoren in Bezug auf die Reproduzierbarkeit des verwendeten Herstellungsprozesses statt. Die Grundlage der Bewertung ergibt sich durch die Anwendung der Gleichung 5-8 (siehe Seite 101) auf die gemessenen Signalverläufe bzw. Signalstreuungen von jeweils acht identisch beschichteten Sensoren. Die resultierenden Werte  $x_{\text{proz}}$  werden im Folgenden nur noch kurz als *Varianz* bezeichnet.

Das Ergebnis für die Reproduzierbarkeit in den Grundliniensignalen für alle auf die beschriebenen Weisen hergestellten Sensoren ist auf der kommenden Seite in der Abbildung 5-36 aufgezeigt.

Zu jedem der acht Balkendiagramme ist die zugehörige Sensormembran mit der Position im Sensorarray angegeben. In grün sind solche Varianzen dargestellt, die von Sensoren stammen, auf deren Transducern Laminierfolie aufgebracht ist. Die in blauer Farbe beziehen sich auf Sensoren mit vollständig silanisierter Transduceroberfläche. Hellblau dargestellt sind die Varianzen von Sensoren, deren Transduceroberfläche unbehandelt ist. Die roten Balken schließlich stehen für Sensoren, bei denen zur Herstellung die Membrancocktails auf strukturiert silanierte Transducer aufgetropft wurden. Oberhalb der Balken sind neben den berechneten Werten auch Kürzel angegeben, die die Bedingungen bei der Sensorbeschichtung (Laminierfoliendicke, Anzahl der Beschichtungen, Temperatur) beinhalten. Auf die Angabe von Fehlerbalken wird verzichtet, da die Varianz selbst den Fehler bzw. die Streuung der Messwerte darstellt.

Anhand der sich doch stark von einander unterscheidenden Balkengrößen innerhalb jedem der acht Diagramme spiegelt sich der Einfluss der Beschichtungsbedingungen auf die Güte der reproduzierbaren Herstellung der Sensoren, ausgedrückt durch niedrige Varianzen, wider. Die größten Varianzen finden sich in den meisten Fällen bei den Sensoren, deren Transducer mit Laminierfolie überzogen sind. Es zeigt sich aber, dass es bei diesen Sensoren nicht immer von Vorteil für die Varianz ist, eine Dreifachauftragung vorzunehmen. So sind die Varianzen der Sensoren mit den Membranen E1, A43 und A21, bei denen die dreifache Membrancocktailmenge aufgetragen wird, in der Regel größer als bei der einfachen Auftragung.

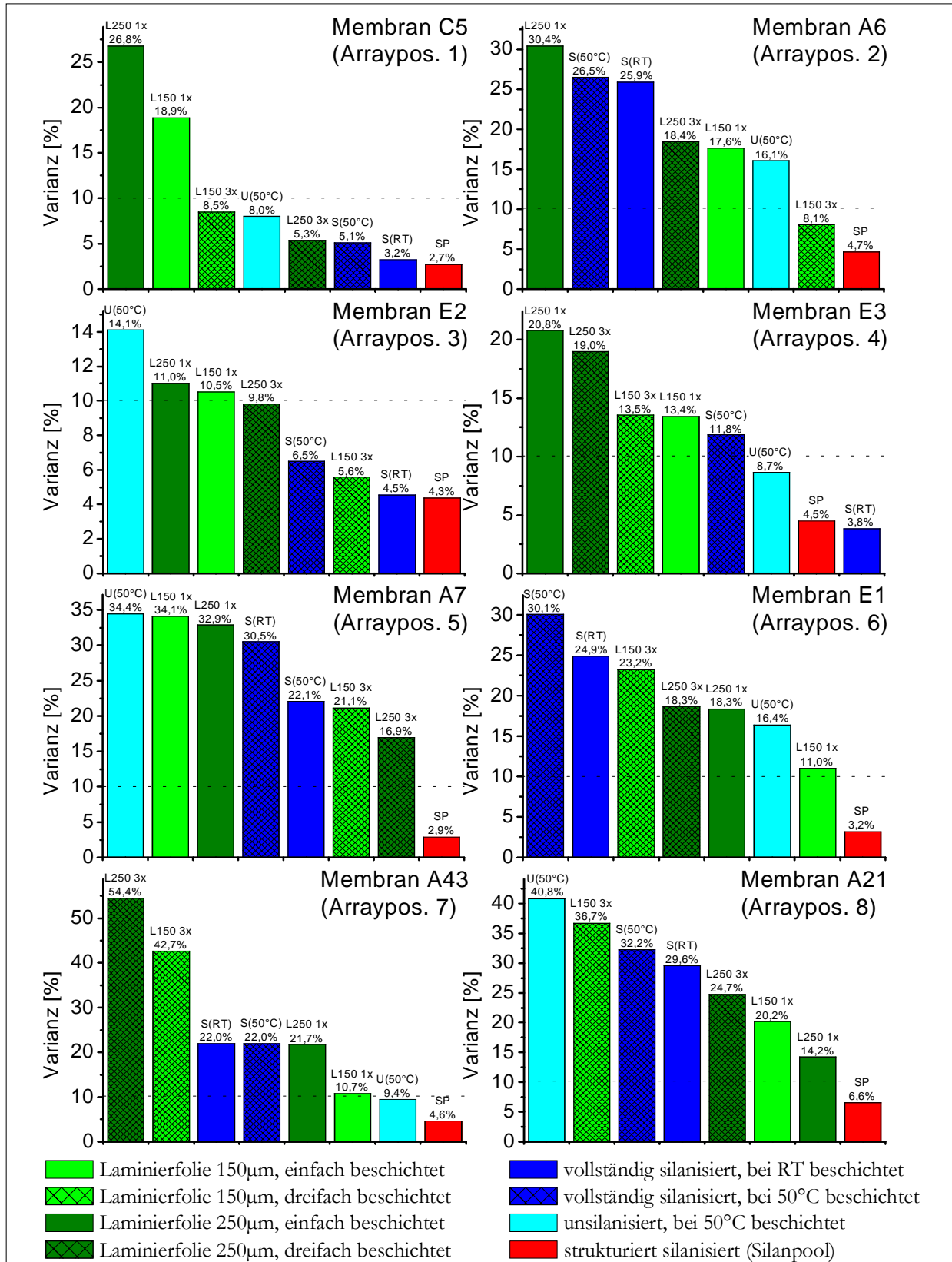


Abbildung 5-36: Darstellung der Varianzen  $x_{proz}$  bezüglich der Grundliniensignale, die sich nach Gleichung 5-8 jeweils für acht identisch beschichtete Sensoren berechnen lassen. Sie bilden die Grundlage für die Bewertung der reproduzierbaren Herstellung von Sensoren, deren Transducer unterschiedlich modifiziert bzw. beschichtet wurden. Die Legende und die Kürzel oberhalb der Balken geben die Verfahrensunterschiede bei der Sensorherstellung an. Zur besseren Vergleichbarkeit der Diagramme untereinander ist bei 10% eine gestrichelte Linie eingezeichnet worden.

Der Vergleich aller Varianzen legt jedoch dar, dass das Beschichtungsverfahren, bei dem die strukturierte Silanisierung des Transducer verwendet wird, in fast allen Fällen zu den niedrigsten Varianzen bezüglich der Grundlinie führt.

Es lässt sich aber auch feststellen, dass die Güte der reproduzierbaren Herstellung der Sensoren nicht allein von den Beschichtungsbedingungen abhängt, sondern auch in beachtlicher Weise von der aufgetragenen Sensormembran. Zur besseren Vergleichbarkeit der unterschiedlich skalierten Balkendiagramme untereinander ist bei 10% eine gestrichelte Linie eingezeichnet. Vergleicht man beispielsweise die Sensoren mit den Membranen C5 bzw. E2 mit solchen, bei denen die Membranen E1 bzw. A21 aufgetragen sind, lässt sich erkennen, dass die beiden zuerst genannten Sensoren im Schnitt geringere Varianzen aufweisen. Die Grundliniensignalstreuungen bei diesen Sensoren fällt demnach geringer aus. Es lässt sich aber nicht ausmachen, von welchen Parametern dieser Effekt abhängt. So muss dieser Effekt auf unterschiedliche Wechselwirkungen der Membranzusammensetzungen untereinander zurückzuführen sein.

Die Schwierigkeit, die Membranen gleichartig zu beschichten, ist demnach nicht nur von der Art der Beschichtung und der Modifizierung der Transducer abhängig, sondern auch von der aufzubringenden Membran.

Auf eine weitere detaillierte Betrachtung der Varianzen der Grundliniensignale in Abhängigkeit der aufgetragenen Sensormembranen und deren Beschichtungsbedingungen soll verzichtet werden, da die Varianzen bezüglich der Grundliniensignale zwar einen Eindruck von der Güte der reproduzierbaren Auftragung der Sensormembranen aufzeigen, aber noch keinen direkten Bezug zum Sensorsignal auf einen zu messenden Analyten besitzen. Wie in Kapitel 5.4.1.2 beschrieben wurde, kann die Bildung des relativen Sensorsignals zu einer deutlichen Steigerung der Reproduzierbarkeit in den gemessenen Sensorsignalen beitragen. Daher wird das relative Signal und nicht das absolute Signal für die Messung von Analyten als Bewertungsgrundlage benutzt.

In der Abbildung 5-37 sind die Balkendiagramme der Varianzen  $x_{\text{proz}}$  der gegenüber 1000ppm 2-Pentanon gemessenen relativen Sensorsignaländerungen für die acht sich auf dem Standardarray befindlichen Sensormembranen dargestellt. Die Normierung auf das Grundliniensignal, wie es bei Bildung der relativen Signaländerung geschieht (vgl. Kapitel 3.3), führt zu einer Verringerung der Varianzen bei den gemessenen Sensorsignalen. Im Prinzip erhöht so die Nutzung der relativen Signale die Reproduzierbarkeit der zur Auswertung genutzten Messsignale. Einzige Ausnahme bilden die Sensoren, deren Transducer mit einer 250µm dicken gelöcherten Laminierfolie überzogen werden. Aber auch Sensoren, bei denen die dünnere Laminierfolie Verwendung findet, erreichen nach Bildung der relativen Sensorsignale kein zufriedenstellendes Ergebnis. Die Varianzen liegen für diese Sensoren zwischen 8,7% und 20,8%. Der Grund muss in einer Wechselwirkung der Membranen mit der Laminierfolie liegen. Das Aufbringen von gelochter Laminierfolie führt somit zu keiner Steigerung der reproduzierbaren Sensorherstellung und stellt für die in dieser Arbeit untersuchten Sensoren somit eine unbrauchbare Methode dar.



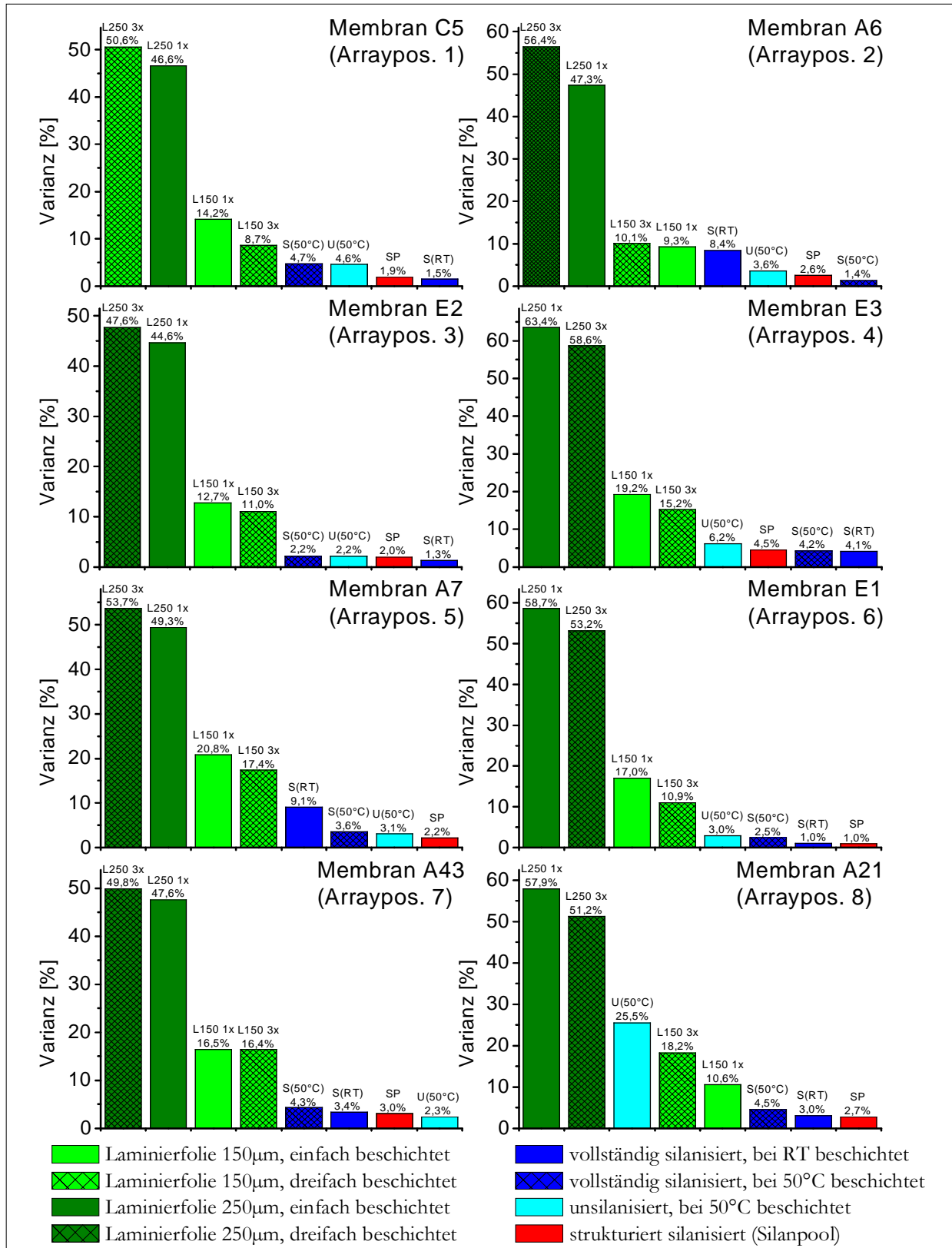


Abbildung 5-37: Darstellung der Varianzen  $x_{proz}$  bezüglich der relativen Signaländerungen auf 1000ppm 2-Pentanon, die sich nach Gleichung 5-8 jeweils für acht identisch beschichtete Sensoren berechnen lassen. Sie bilden die Grundlage für die Bewertung der reproduzierbaren Herstellung von Sensoren, deren Transducer unterschiedlich modifiziert bzw. beschichtet wurden. Die Legende und die Kürzel oberhalb der Balken geben die Verfahrensunterschiede bei der Sensorherstellung an.

Bei den anderen angewandten Modifizierungen und Beschichtungsumständen wirkt sich die gute Korrelation zwischen Grundlinien- und Differenzsignalen auf eine Abnahme der Streuung der relative Signaländerungen aus, wodurch sich vergleichsweise niedrige Werte für die berechneten Varianzen ergeben. So besitzen Sensoren mit niedrigen Grundliniensignalen auch niedrige Sensorsignaländerungen auf zu messende Analyten, während Sensoren mit hohen Grundliniensignalen dementsprechend hohe Signaländerungen aufweisen. Der Quotient aus Grundliniensignal und Differenzsignal trägt, wie in Kapitel 5.4.1.2 schon gezeigt wurde, somit zu einer Steigerung der Reproduzierbarkeit von Signalen bei, die von Sensoren mit gleichen Membranen herrühren. Dennoch lassen sich immer noch Unterschiede in den Varianzen bei den relativen Signaländerungen der Sensoren, die auf verschiedenartige Weise hergestellt wurden, erkennen.

Der unsilanisierte Transducer, der bei 50°C beschichtet wird, liefert z.B. für die Sensormembran A21 mit 25,5% eine hohe Varianz für die relative Signaländerung. Hinter solch einem Wert verbirgt sich eine hohe Streuung der Signale, was diesbezüglich eine schlechte Reproduzierbarkeit bedeutet. Generell wirkt sich eine fehlende Reproduzierbarkeit für das Signal von einem der insgesamt acht Sensoren, die sich auf dem Array befinden, nachteilig aus. Durch die Streuung der Signale eines Sensors in einem Array, das austauschbar sein soll, wird das aus den acht Sensoren gebildete Ansprechmuster auch unsicherer.

Für die relativen Signaländerungen von Sensoren, deren Transducer vollständig silanisiert wurden, werden durchweg Varianzen unter 10% erreicht. Für solche, die bei 50°C beschichtet werden, liegen die Werte sogar unter 5%, obwohl bei den Varianzen der Grundliniensignale noch welche von bis zu 30% beobachtet werden konnten. Für diese Art der Sensorherstellung sind also die geforderten Qualitätsmerkmale bezüglich der Reproduzierbarkeit der relativen Sensorsignale erfüllt.

Sensoren, deren Transducer eine strukturierte Silanisierung besitzen, sind den vollständig silanisierten Sensoren jedoch noch überlegen. An den kleinen Varianzen der Grundliniensignale war schon die gesteigerte Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung zu erkennen. Diese setzt sich bei der Bildung der relativen Sensorsignale gegenüber 1000ppm 2-Pentanon fort. Vorteilhaft wirkt sich auf jeden Fall aus, dass bei diesen Sensoren die Art und Weise der Cocktailauftragung eine untergeordnete Rolle spielt, da die Membranausbreitung durch die unterschiedliche Benetzbarkeit der Oberfläche gesteuert wird.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass die strukturierte Silanisierung der Transduceroberfläche zu Sensoren führt, die die geforderten Qualitätsmerkmale bezüglich der Reproduzierbarkeit (vgl. Seite 101) am besten erfüllen. Dies gilt sowohl für die Grundliniensignale als auch für die relative Signaländerung auf 1000ppm 2-Pentanon.

## **5.4.2 Stabilität**

### **5.4.2.1 Einfluss des Weichmachers**

Ein Vorteil der Sensoren auf Basis weichgemachter Polymerelektrolyten liegt darin, dass in einfacher Weise eine partielle Selektivitätsänderung durch Mischungen verschiedener handelsüblicher Inhaltsstoffe erzielt werden kann. Jedoch muss diese anfänglich freie Wahl von beliebigen „Sensorzutaten“ nicht nur

in Bezug auf die Reproduzierbarkeit (vgl. Kapitel 5.4.1.1) eingeschränkt werden, wenn für den daraus herzustellenden Sensor auch in Bezug auf deren Stabilität entsprechende Qualitätsmerkmale festgelegt werden. Besitzen Sensoren eine starke Drift in ihren Sensorsignalen, ist die Eignung zur genauen Messung beliebiger Analyten meist deutlich herabgesetzt. Auch entsprechende Algorithmen, mit denen versucht wird, solche Effekte herausrechnen, bieten hier keine richtige Alternative.

Aus diesen Überlegungen heraus wird bei der Auswahl der Substanzen, die zur Herstellung der Sensormembranen herangezogen werden, ein besonderer Wert darauf gelegt, dass die daraus resultierenden Sensormembranen eine ausreichende Stabilität besitzen. Aus der Literatur ist z.B. das Problem bekannt, dass Weichmacher aus Polymeren ausdampfen [103]. Bei der Wahl des Weichmachers für die Sensormembranen wird deshalb Wert darauf gelegt, dass dieser Effekt möglichst gering ausfällt.

Eine Messung der Grundlinienstabilität von 3 Sensoren mit PECH als Polymer, TDDMAC als Leitsalz und verschiedenen Weichmachern zeigt den Einfluss des Weichmachers. Dazu werden von diesen Sensoren an 4 Tagen für eine halbe Stunde die Grundliniensignale aufgenommen. Dazwischen werden die Sensoren an Raumluft gelagert. Das Ergebnis liefert die nachfolgende Tabelle:

*Tabelle 5-16: Durchschnittliche Änderung des Grundliniensensorsignals in Abhängigkeit des verwendeten Weichmachers innerhalb von 3 Tagen. Die Membranen wurden auf Transducern mit strukturierter Silanisierung aufgebracht und nicht konditioniert.*

Weichmacher	Grundliniensignaländerung	Aggregatzustand bei 25°C
2-Fluorophenyl-2-nitrophenylether	-57%	Flüssig
Dibutylsebacat	-30%	Flüssig
Triphenylphosphat	-5%	Fest

Diese Messung zeigt beispielhaft, dass die flüssigen Weichmacher in den untersuchten Membranen zu einer deutlich größeren Grundliniendrift führen.

Auf Grund dieses Ergebnisses werden bei der Herstellung der Membranen möglichst feste bzw. sehr schwer flüchtige Weichmacher eingesetzt. In der Literatur wird bezüglich der Verwendung von Weichmachern auch darauf hingewiesen, dass dieser auf das Polymer abgestimmt sein sollte. Demnach verbietet sich die Nutzung flüssiger Weichmacher nicht grundsätzlich, wenn dieser z.B. durch dipolare Wechselwirkungskräfte am Polymer gebunden wird.

Jedoch haben gerade Untersuchungen an Sensoren, die den Weichmacher 2-Fluorophenyl-2-nitrophenylether enthalten, gezeigt, dass die daraus gebildeten Sensormembranen unabhängig vom eingesetzten Polymer keine ausreichende Grundlinienstabilität besitzen, obwohl in einer vorangegangenen Arbeit gerade solche Sensormembranen als stabil und sehr sensitiv bezeichnet werden [142].

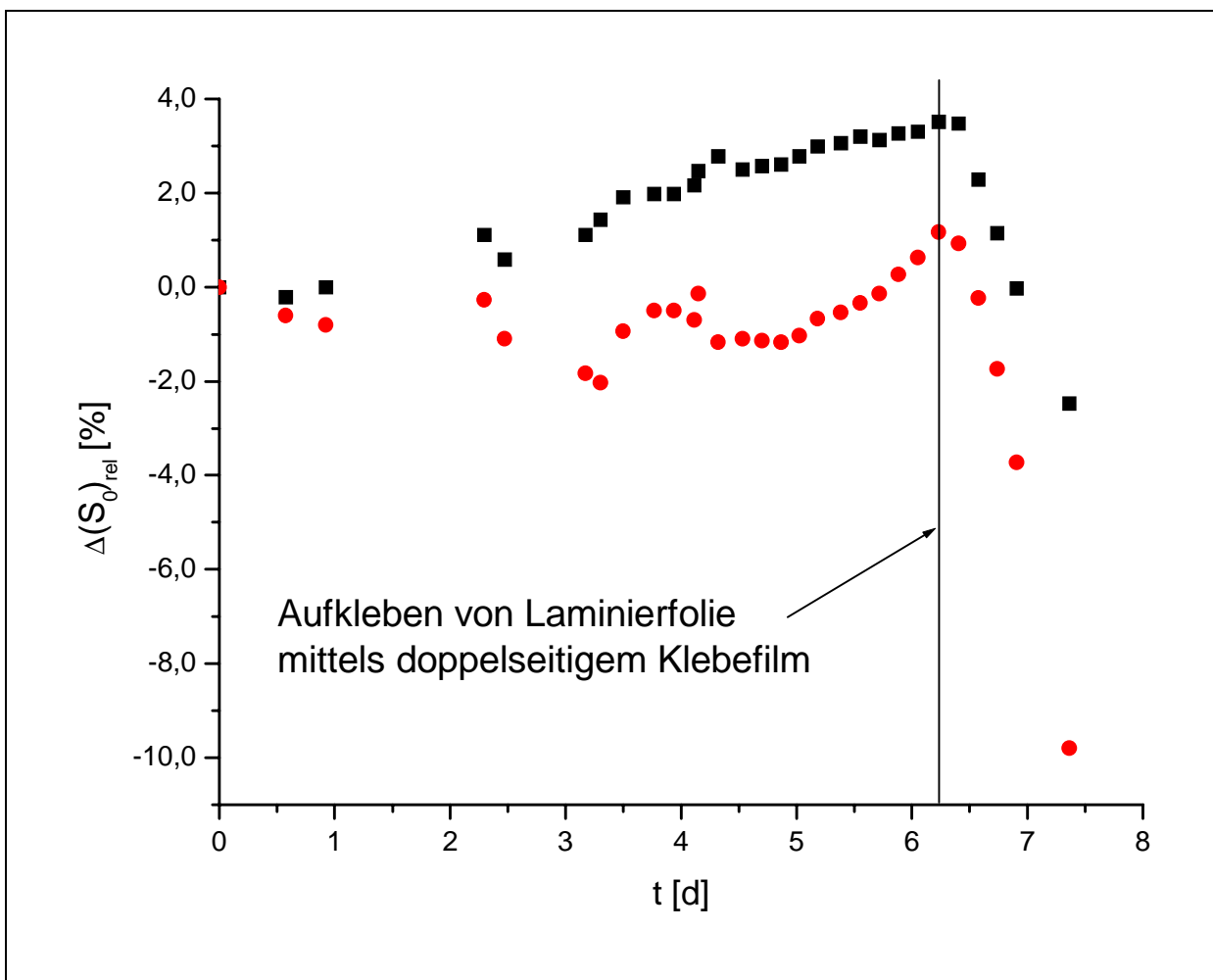
#### **5.4.2.2 Stabilitätsprobleme nach dem Ummanteln des Sensorarrays mit einem Fließkanal**

Das austauschbare AIRCHECK-Sensormodul bestand in der zuerst entwickelten Ausführung, abgesehen vom Transducer, vollständig aus Kunststoff. Die Sensoren, die zuvor in einer kleinen Messingmesszelle mit O-Ring-Dichtung getestet werden, werden zum Einsatz in der Sensorkarte mit einem Fließkanal versehen. Der genaue Aufbau dieses Sensormoduls ist in Kapitel 4.6.2 beschrieben. Das Auftragen

der Sensormembranen geschieht bei sämtlichen Arrays, die in den nachfolgenden Versuchen verwendet werden, durch das Auftropfen der Membrancocktails auf strukturiert silanisierte Transducer.

Zunächst werden Arrays mit einem Fließkanal, der aus mehreren Schichten Laminierfolie besteht und mittels eines doppelseitigen Klebefilms auf das Array aufgeklebt wird, versehen. Die Sensoren kommen dabei mit der Sensormembran in Berührung, da die Aussparungen in der Laminierfolie die gleiche Größe wie die Ausbreitung der Sensormembranen haben. Das aus dieser Verfahrensweise resultierende Ergebnis zeigt die nachfolgende Abbildung, in der die Grundliniensignale von 2 Sensoren eines Arrays dargestellt sind.

Zunächst wird das Array 150 Stunden in einer Messingmesszelle mit Viton-O-Ringdichtung (vgl. Kapitel 4.5.1) auf verschiedene Analyten wie 2-Pentanon, Ethanol und Toluol vermessen. Dann wird Laminierfolie mit dem doppelseitigen Klebefilm aufgeklebt. In den sich anschließenden Messungen nehmen die Grundliniensignale, wie aus Abbildung 5-38 ersichtlich ist, rapide ab.



**Abbildung 5-38:** Darstellung der relativen Grundliniensignaländerung  $\Delta(S_0)_{rel}$  von Sensoren mit den Membranen A43-3:5:1-1,3-35-0 (schwarz) und A7-3:5:1-1,3-10-3 (rot) über siebeneinhalb Tage nach Gleichung 3-10. Diese werden wiederholt mit 1000ppm 2-Pentanon, Ethanol und Toluol in synth. Luft innerhalb einer Messingmesszelle mit O-Ringdichtung belastet. Nach 150h wird das Array mit doppelseitigem Klebefilm mit einer gelochten Laminierfolie überzogen, deren Aussparungen die Größe der Sensormembranen besitzt.

Aus diesen Ergebnis geht klar hervor, dass aufgetragene Membranen nicht mit einem Klebefilm bzw. mit Laminierfolie in Berührung kommen dürfen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse, die mit vier unterschiedliche Sensorverkapselungen erhalten werden, vorgestellt. Diese Verkapselungen kommen mit den Sensormembranen auf dem Transducer nicht in Berührung. Bei drei der vier hier vorgestellten Verkapselungen handelt es sich um Einsätze für die austauschbare Kunststoffkarte (vgl. Abbildung 4-9 b) c) und d) auf Seite 53). Die vierte Verkapselung stellt die Messingkarte dar, deren Foto die Abbildung 4-10 auf Seite 54 zeigt. Zur Auswertung dienen die Signale von sechs unterschiedlichen Sensoren mit den Membranen A6, A7, A43, C5, E1 und E3. Um die Auswirkungen der Verkapselung auf die Stabilität der Sensoren besser beurteilen zu können, werden die Signaldrifts aller 6 Sensoren gemittelt.

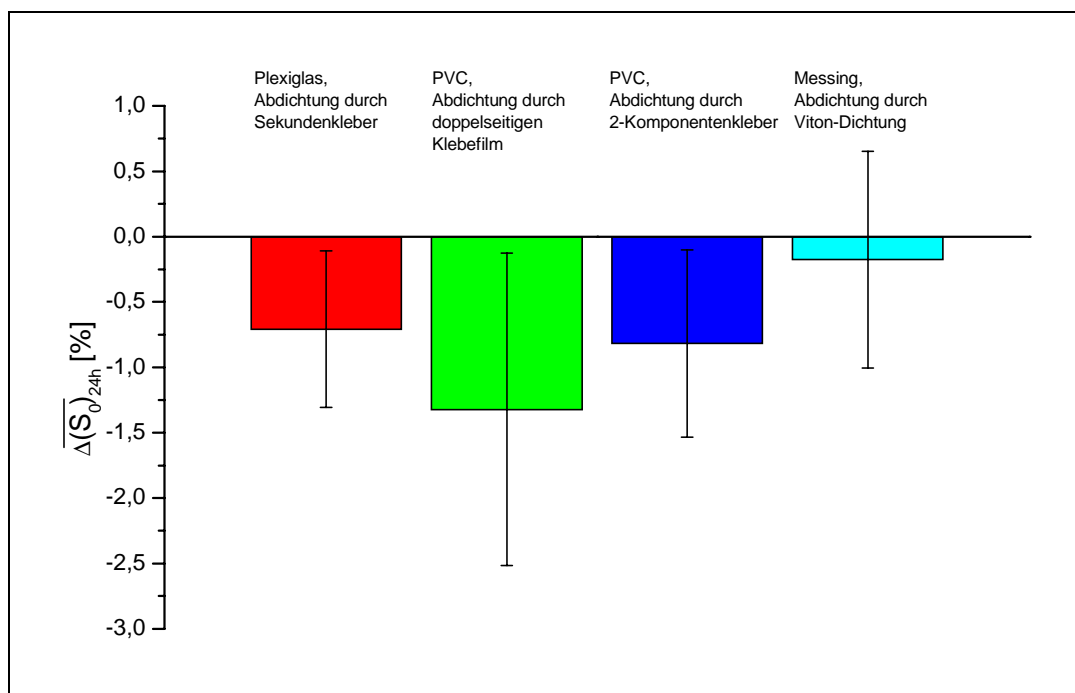


Abbildung 5-39: Gegenüberstellung der durchschnittlichen Grundliniensignaldrifts  $\overline{\Delta(S_0)_{24h}}$  von unterschiedlich verkapselten Sensorarrays bezogen auf einen Zeitraum von 24h. Die Drifts ergeben sich aus Messungen von Arrays über 8-14 Tage mit dem AIRCHECK-Messgerät, wobei das Array ständig einer Temperatur von 35°C ausgesetzt ist. Untersucht werden die Signale von Sensoren mit sechs unterschiedlichen Membranen (A43, A6, A7, C5, E1, E3). Die relativ großen Fehler ergeben sich aus der Standardabweichung des Mittelwerts der zusammengefasst betrachteten Sensoren.

Ein Vergleich der Signaldrifts zeigt, dass die Messingmesszelle mit Viton-Dichtung als Sensorverkapselung zu den stabilsten Grundliniensignalen führt. Hier finden sich nahezu in gleichen Verhältnissen negative wie positive Grundliniensignalentwicklungen, so dass als Resultat kein grundsätzlicher Signalverlust zu beobachten ist.

Betrachtet man die drei Verkapselungen aus Kunststoff, so fällt auf, dass die Verwendung eines Klebefilms die Abnahme der Grundliniensignale begünstigt. Im Gegensatz zum Sekundenkleber und zum 2-Komponentenkleber härtet ein Klebefilm nicht aus. D.h., bei Verwendung eines Klebefilms können über längere Zeit die im Film verwendeten Substanzen ausdampfen und in die Membranen eindringen.

Welche Substanzen unter anderem dafür in Frage kommen, soll eine Messung zeigen, bei der die Ausdünstungen aus einem Klebefilm gaschromatographisch ermittelt werden.

### **5.4.2.3 GC-Untersuchungen zur Klärung der Driftzunahme bei der Nutzung von doppel-seitigem Klebefilm**

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Nutzung von doppelseitigem Klebefilm zum Verkleben von Sensorarray und Sensorverkapselfung bei der Mehrzahl der Sensoren eine vergleichsweise große Grundliniensignalabnahme zu beobachten ist. Ob an dieser Abnahme das Ausdampfen von Stoffen aus dem Klebefilm verantwortlich sein kann, wird in einer Messung an einem Gaschromatographen mit Massendetektor untersucht.

Dazu werden die Ausgasungen einer Probe des Klebefilms für 30 Minuten bei 45°C auf einem Liner, der mit dem Adsorbiermaterial Tenax® gefüllt ist, in einer Kühlfalle gesammelt. Die darauf gesammelten Substanzen werden anschließend desorbiert, indem der Liner mit 12°C/s auf 220°C aufgeheizt wird.

Das sich ergebende Chromatogramm zeigt eine Reihe von Peaks, die deutlich machen, dass bei einer Temperatur von 45°C eine Vielzahl von Stoffen aus dem Klebefilm ausgedampft sind, von denen sich einige aus den Massenspektren, die sich mit dem Detektor messen lassen, identifizieren lassen.

Zu den identifizierten Substanzen gehören zum Beispiel Benzoesäuremethylester, Phthalat und Ethyldibenzothiophen. Der Ester wird dem Film als Duftstoff zugesetzt worden sein. Phthalat ist ein bei Polymeren üblicher Weichmacher. Beide Substanzen sollten, wenn sie mit der Sensormembran in Wechselwirkung stehen, nicht zu einer Abnahme des Grundliniensignals führen. Der Grund für das Vorhandensein des Thiophens ist nicht auszumachen. Ein solcher Stoff könnte aber durchaus nach dem Eindringen zu einer Abnahme des Sensorsignals führen. Darüber können mit den vorliegenden Ergebnissen aber nur Mutmaßungen gemacht werden. Fest steht, dass aus dem Klebefilm eine Vielzahl von Substanzen ausdampft, die anschließend mit der Sensormembran in Wechselwirkung treten werden. Da die Nutzung des Klebefilm bei der Mehrzahl der Membranen zu einer erhöhten Abnahme des Grundliniensignals führt, muss folglich daraus geschlossen werden, dass einer oder mehrere der ausdampfenden Stoffe in diesen Membranen Prozesse auslösen, die eine Grundliniensignalabnahme zur Folge haben. Das Gaschromatogramm der Ausgasungen des Klebefilms bestätigt, dass dafür eine Vielzahl von Substanzen in Frage kommen.

### **5.4.2.4 Stabilitätsuntersuchungen an den Membranen des Standardarrays**

In diesem Kapitel geht es um die Betrachtung der Stabilität der Sensoren bei verschiedenen äußeren Bedingungen. Untersucht werden Einflüsse des Druckes, der Fließgeschwindigkeit und der Messtemperatur. Diese Untersuchung soll Aufschluss darüber geben, unter welchen Bedingungen die Sensoren in einem späteren Messeinsatz betrieben werden sollen bzw. mit welchen Problemen bei entsprechend gewählten Umgebungsbedingungen gerechnet werden muss.

### Beschreibung der Versuchsdurchführung

Zur Untersuchung der Stabilitätsmerkmale von unterschiedlichen Sensormembranen wird eine Langzeitmessung mit 16 Standardarrays (siehe Anhang 8.6) durchgeführt. Dabei werden die Arrays unterschiedlichen Drücken, Temperaturen und Fließgeschwindigkeiten ausgesetzt. Die in Kapitel 4.5.2 beschriebene MSE wird dazu so umgebaut, dass jeweils 4 Arrays gleichen Trägergasgeschwindigkeiten und Druckbedingungen unterliegen. Dazu werden, wie in Abbildung 5-40 dargestellt, Nadelventile und Membranpumpen eingesetzt.

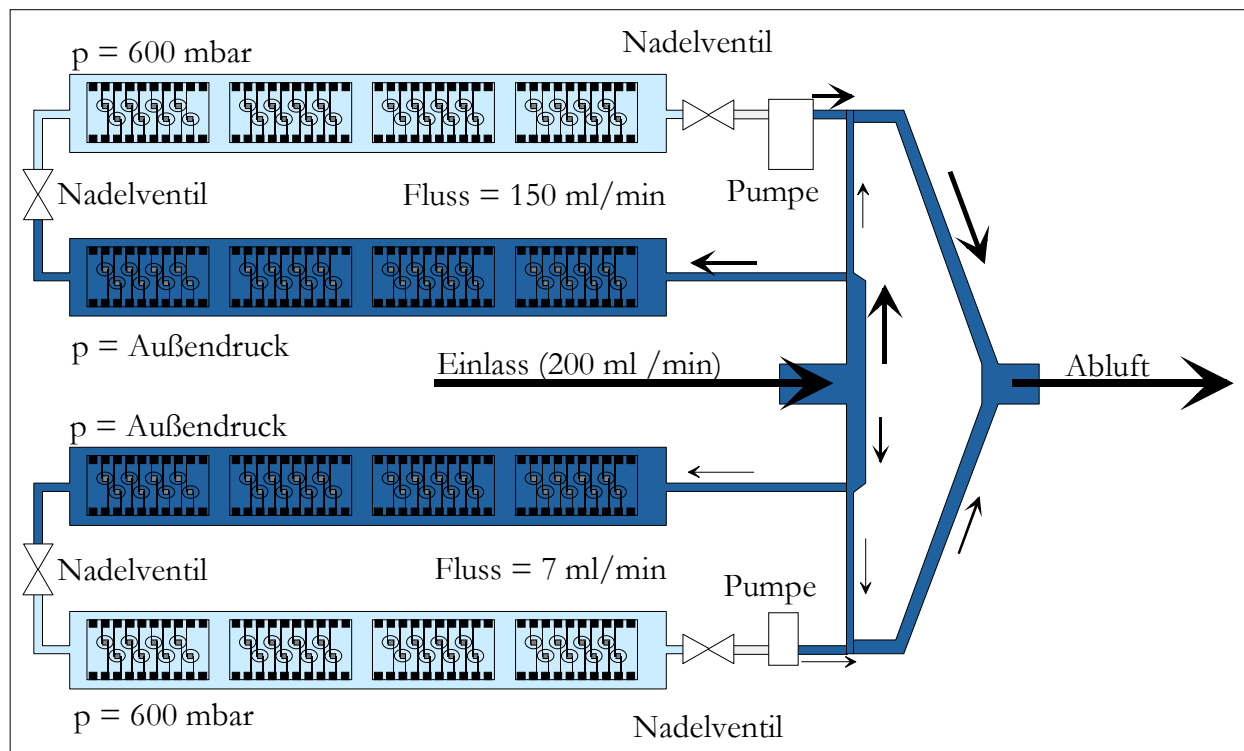


Abbildung 5-40: Schema der Fluidik an der MSE zur Ermittlung der Stabilität von Sensoren in Abhängigkeit vom Volumenstrom, vom Druck und von der Temperatur. Die Nadelventile werden so eingestellt, dass an den 8 oberen ein Volumenstrom von 150 mL/min, bei den unteren 8 Arrays einer von 7 mL/min herrscht. Außerdem dienen sie zum Einstellen der unterschiedlichen Druckbereiche (Außendruck  $\approx$  1000 hPa (blau) und 600 hPa (hellblau)).

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit werden 4 Messdurchgänge bei Temperaturen von 20°C, 25°C, 30°C und 35°C durchgeführt. Die Gesamtdauer eines Messdurchgangs beträgt 165h. Der Gesamtfluss, den die Gasmischanlage zur Verfügung stellt, liegt bei 200 mL/min. Die Gasmischanlage liefert zunächst eine Stunde lang synthetische Luft. Anschließend werden abwechselnd 1000 ppm Prüfgas und reine synthetische Luft für jeweils eine halbe Stunde von der Gasmischanlage bereitgestellt. Als Analyten kommen Benzol, Ethanol, Pyridin, 2-Pentanon, 1-Nitropropan und Wasser zum Einsatz. Sie dienen der Belastung der Sensormembranen. Nach dem letzten Analyten wird 6,5h mit synthetischer Luft gespült. Danach beginnt die Messung der Analyten erneut. Insgesamt findet 14 Mal die Messung der Analyten statt.

Die Arrays werden vor jedem der vier Messdurchgänge neu beschichtet und für 12 Stunden bei 50°C konditioniert, um bei jedem Durchgang die gleichen Ausgangsbedingungen zu haben.

### ***Darstellung der Ergebnisse***

Die Menge an Informationen macht es nicht einfach, diese entsprechend übersichtlich darzustellen: Die Auswirkung der drei variierten Umgebungsvariablen – zwei unterschiedliche Drücke, vier verschiedene Temperaturen und zwei unterschiedlichen Trägergasgeschwindigkeiten – wird gegenüber acht Sensoren untersucht. Über diese Sensoren werden in 14 Durchgängen sechs Analyten geleitet. Es lassen sich Grundliniensignal- oder Differenzsignalverläufe betrachten.

Da das Grundliniensignal mit dem Differenzsignal korreliert und in das relative Signal mit einfließt, beschränkt sich die nachfolgende Untersuchung der Signalstabilität auf die der Grundlinie. Des Weiteren wird auf die Analyse der genauen Signalverläufe über den Zeitraum von knapp sieben Tagen verzichtet. Stattdessen wird die durchschnittliche Änderung der Grundliniensignale über einen bestimmten Zeitraum betrachtet. Um dabei aber nicht Effekten zu unterliegen, die innerhalb der ersten Stunden, der Einlaufphase, auftreten, werden als erste Messpunkte die Grundliniensignale nach 16 Stunden Messung herangezogen. Dieser Wert wird vom Grundliniensignal nach 160 Stunden abgezogen. Die Differenz wird durch das Grundliniensignal nach 16 Stunden dividiert und in Prozent angegeben. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist die prozentuale Änderung der Grundliniensignale über 6 Tage im Bezug auf das Signal nach 16 Stunden. Diese Verfahrensweise geschieht in Anlehnung an Gleichung 5-4, wobei  $t_0$  die Zeit nach 16 Stunden Messung und die Zeitdifferenz zwischen den beiden Messpunkten 144 Stunden beträgt.

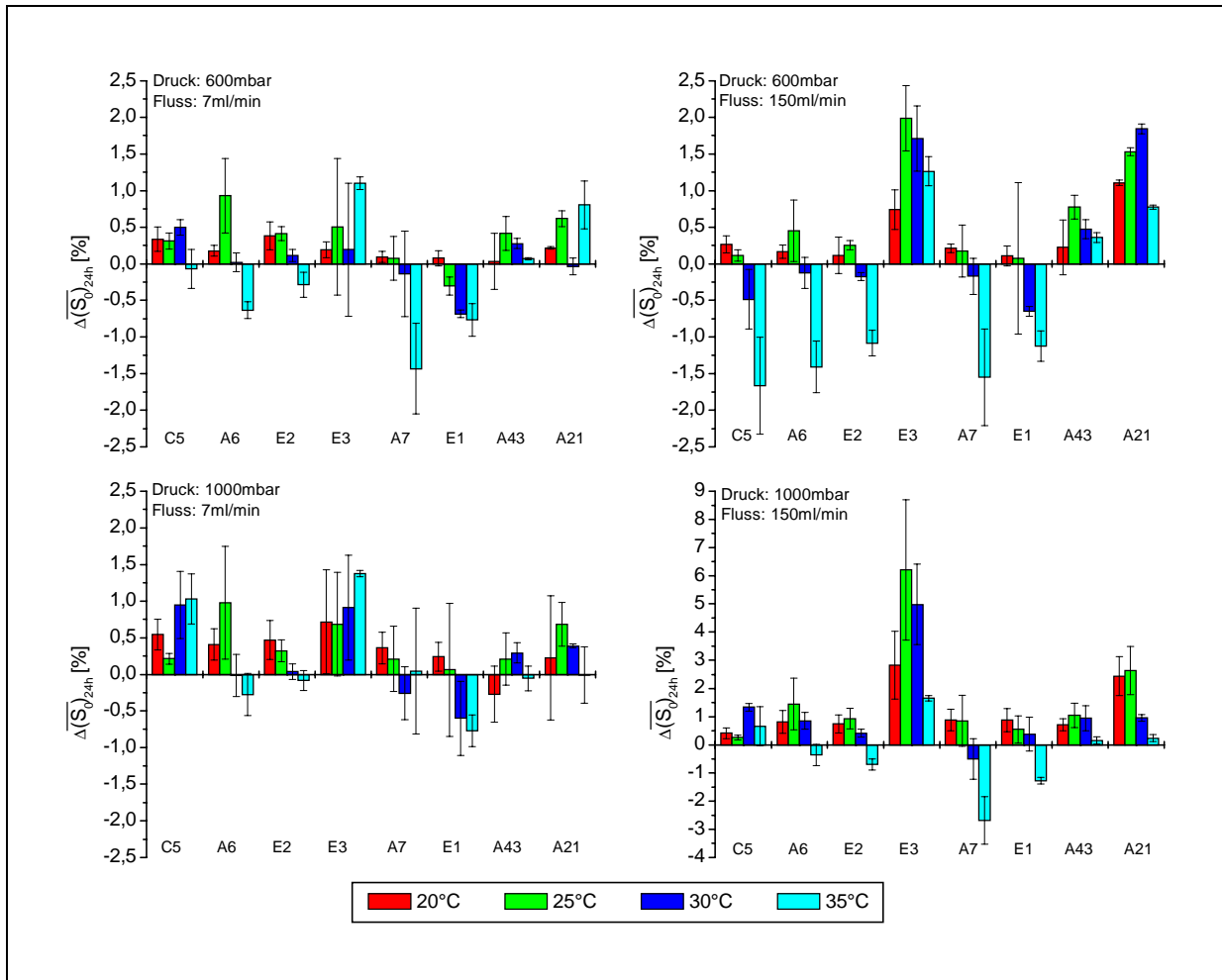
Wenn jeweils die Grundliniensignale von 4 identisch behandelten Sensoren gemittelt werden, bleiben so insgesamt 128 Messwerte übrig. Diese stellen zwar auch noch eine große Datenmenge dar, werden aber der Übersicht halber in der Abbildung 5-41 dargestellt. In vier Balkendiagrammen sind die Sensoren nach Druckverhältnis und Trägergasgeschwindigkeit eingeteilt. Innerhalb der Balkendiagramme sind jeweils die Grundliniensignale eines Sensors bei den vier verschiedenen Temperaturen gegenüber gestellt. Damit lässt sich recht gut der Einfluss der Temperatur auf jeden der einzelnen Sensoren erkennen.

### ***Diskussion der Stabilitätsmessungen***

Da sich die Signalentwicklungen der Sensoren mit den unterschiedlichen Membranen uneinheitlich verhalten, ist der Einfluss von Druck, Temperatur und Trägergasgeschwindigkeit nicht leicht auszumachen. Im Folgenden wird dennoch versucht, generelle Tendenzen in Bezug auf die herrschenden Umgebungsverhältnisse zu finden.

Schaut man sich in erster Linie den Einfluss der Temperatur auf die Stabilität des Grundliniensignals an, so erkennt man, dass die höchste untersuchte Messtemperatur von 35°C in vielen Fällen zu den größten negativen Grundliniendrifts führt. Besonders ausgeprägt sind diese Drifts bei niedrigem Druck und hoher Trägergasgeschwindigkeit. Ein Grund für diese starke negative Drift bei diesen Bedingungen lässt sich am Sensor mit der Membran C5 erkennen:





**Abbildung 5-41:** Darstellung der durchschnittlichen Grundliniensignaländerung  $\overline{\Delta(S_0)_{24h}}$  über einen Zeitraum von 24h. Bezugspunkt ist der Messwert nach 16-stündiger Versuchsführung. Insgesamt wird die Drift über 6 Tage an jeweils vier identisch behandelten Arrays ermittelt. In jedem Balkendiagramm stehen die Messungen der Sensoren mit gleicher Membran bei den vier untersuchten Temperaturen, die unter gleichen Druckverhältnissen und Trägergasgeschwindigkeiten gemessen werden, nebeneinander. Der eingezeichnete Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung des Mittelwertes von vier gleich behandelten Arrays.

Die Leitfähigkeit der weichgemachten Polymerelektrolytsensoren beruht auf ionischer Leitfähigkeit. D.h., die zugesetzten Leitsalze müssen, zumindest teilweise, dissoziiert vorliegen, um beim Anlegen einer Wechselspannung den Strom leiten zu können. Eine beobachtete abnehmende Grundleitfähigkeit lässt sich somit auf eine eingeschränkere Beweglichkeit, eine Abnahme der Ladungsträger oder einen Rückgang des Dissoziationsgrades zurückführen. Letzteres kommt einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration gleich. Im Falle der Membran C5 sind nach der Messreihe unter geringem Druck und hoher Trägergasgeschwindigkeit unter dem Mikroskop Bereiche in der Sensormembran zu erkennen, die Kristallisation aufweisen. Demnach hat sich das zunächst in der Membran in Ionen gelöste Leitsalz wieder zu einer Kristallstruktur zusammengeballt. Der Dissoziationsgrad des Leitsalzes hat also abgenommen. Die vorher noch vorhandenen freien Ladungsträger sind damit wieder im Kristallgitter gebunden. Da die Membran C5 mit dem Kalium ein vergleichsweise kleines Kation besitzt, dessen Beweglichkeit dadurch als sehr hoch angesehen werden kann, ist die Tendenz zu Wiederherstellung einer Kristallstruktur durch interne Wanderungsprozesse als recht hoch anzusehen. Eine hohe Trägergasgeschwindigkeit und Unterdruck scheint dieses Verhalten zu begünstigen.

Nicht alle Membranen zeigen Tendenzen zu fallenden Grundliniensignaldrifts. Besonders beim Sensor mit der Membran E3 finden sich ausgeprägte positive Grundliniensignalverläufe. Im Falle niedriger Trägergasgeschwindigkeiten nehmen diese mit Steigerung der Temperatur weiter zu, während bei niedrigen Trägergasgeschwindigkeiten bei 25°C ein Maximum durchlaufen wird.

Was die Trägergasgeschwindigkeit angeht, so zeigt sich beim Vergleich der linken mit den rechten Balkendiagrammen, dass niedrige Trägergasgeschwindigkeiten zu bevorzugen sind. Im Falle der hohen Trägergasgeschwindigkeit bei einem Druck von 1000hPa wird die Skalierung so angepasst, dass die sich einstellenden Grundliniendrifts darstellbar bleiben. Ein Grund für dieses Verhalten kann im erhöhten Auswaschen von Membraninhaltsstoffen gesucht werden. Es fällt auf, dass im Gegensatz zur Messung bei niedrigeren Trägergasgeschwindigkeiten bei den Sensoren, die zu steigenden Grundliniensignalen tendieren, bei der höchsten Messtemperatur nicht die größte Signaldrift beobachtet wird. Bei Sensoren mit fallenden Grundliniensignalen fallen diese bei höheren Trägergasgeschwindigkeiten ausgeprägter aus. Da sich eine hohe Trägergasgeschwindigkeit als nachteilig erweist, werden bei der abschließenden Betrachtung der Einflusses des Druckes auf den Grundliniensignalverlauf nur die beiden Messreihen mit niedriger Trägergasgeschwindigkeit berücksichtigt. Insgesamt betrachtet tendieren die Grundliniensignale bei höheren Drücken zu größeren Werten. Besonders ausgeprägt ist diese Verhalten aber nicht. Sehr auffällig ist jedoch der Unterschied der Grundliniensignalstabilität des Sensors mit der Membran A7 bei einer Temperatur von 35°C. Während bei Normaldruck die Grundliniensignale der vier gleichbehandelten Sensoren im Mittel nahezu unverändert bleiben, ergibt sich bei einem Druck von 600hPa eine klare Abnahme des Grundliniensignals. Bei höheren Temperaturen ist daher die Messung bei niedrigen Drücken als ungünstig anzusehen. Die Belastung der Sensormembranen mit erhöhter Temperatur und im Unterdruck wirkt sich demnach negativ auf die Stabilität des Grundliniensignals aus.

In der folgenden Tabelle wird versucht, die Auswirkungen von verschiedenen Kombinationen der drei Einflussgrößen auf die Stabilität der Sensoren bzw. der Signale qualitativ zusammenzufassen.

**Tabelle 5-17: Vergleichende Betrachtung der Sensorstabilität in Abhängigkeit der äußeren Einflussgrößen Druck, Temperatur und Trägergasgeschwindigkeit. Ein doppeltes Plus steht für die beste beobachtete Stabilität der Sensoren, ein doppeltes Minus steht für sehr schlechte Stabilität.**

Niedrige Trägergasgeschwindigkeit			Hohe Trägergasgeschwindigkeit		
	Niedriger Druck	Hoher Druck		Niedriger Druck	Hoher Druck
Niedrige Temperatur	++	+	Niedrige Temperatur	+	--
Hohe Temperatur	-	±	Hohe Temperatur	-	-

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass hohe Trägergasgeschwindigkeiten zu vermeiden sind. Gleichzeitig erniedrigen erhöhte Messtemperaturen die Stabilität der Sensorsignale. Eine Erniedrigung des Druckes von Normaldruck auf 600mbar führt bei niedrigerer Temperatur eher zu einer Verbesserung der Signalstabilität, während bei erhöhter Temperatur der Druck für eine bessere Sensorstabilität nicht vermindert werden sollte. Als günstigste Messbedingungen in Bezug auf die Signalstabilität erweisen sich eine niedrige Trägergasgeschwindigkeit von 7mL/min, eine Messtemperatur von 20°C oder 25°C und ein auf 600hPa vermindertes Druck.

#### 5.4.2.5 Ausdampfuntersuchungen der Membranen mittels GC

Im Folgenden soll mittels gaschromatographischer Untersuchungen geklärt werden, ob Ausdampfungen aus den Sensormembranen für auftretende negative Grundliniensignaldrifts verantwortlich gemacht werden können.

Es ist hinlänglich bekannt, dass Weichmacher aus Polymeren ausdampfen können [103]. Auch bei den zu untersuchenden weichgemachten Polymerelektrolytsensoren könnte das Ausdampfen von Membranzusatzstoffen, wobei vornehmlich der Weichmacher in Betracht zu ziehen ist, der Grund für eine Abnahme der Sensitivität sein. Um zu untersuchen, ob bei den vorliegenden Sensoren Ausdampfungen auftreten, werden die Ausgasungen der Membranen am einem Gaschromatographen mit angeschlossenen Quadrupol-Massendetektor gemessen.

Zunächst werden dazu jeweils 50 µl Membrancocktail mit einer Konzentration von 6 mg/mL in ein Glasröhrchen gefüllt und dort für 12 h bei 50 °C getrocknet. Die Cocktails sind abgesehen von der Konzentration mit denen für das Standardarray identisch. Nach dem Trocknen befinden sich die Membranen auf der Oberfläche der Rohrinne.

Diese Röhrchen werden für 30 Minuten bei 45 °C in einem Thermodesorber erwärmt, wobei die Ausgasungen auf einem mit Tenax® gefüllten Liner in einer Kühlfalle gesammelt werden. Der Liner wird nach dieser Zeit mit 12 °C/s auf 220 °C erhitzt, wobei die gesammelten Analyten freigesetzt werden.

Die Chromatogramme, die sich nach diesem Verfahren ergeben, zeigen bei jeder Membran das Vorhandensein von Cyclohexanon, wobei die detektierten Mengen für die Membranen, für deren Herstellung Cocktails mit Zusatz von Cyclohexanon genutzt werden, um ein Vielfaches höher liegen. Die Detektion von Cyclohexanon in Membranen, bei denen dieser Stoff nicht eingesetzt wurde, kann darauf zurückgeführt werden, dass alle Röhrchen bei der Trocknung unmittelbar nebeneinander lagen. Die Messung zeigt, dass auch nach 12 h bei 50 °C noch deutliche Mengen an Cyclohexanon in der Membran vorhanden sind, die durchaus für einen Teil der vorhandenen Sensitivität verantwortlich sein können. Ein langsames Ausdampfen dieses Stoffes wird demnach zu einer Reduktion der Grundleitfähigkeit führen.

Neben Cyclohexanon lassen sich aus dem Chromatogramm mit Hilfe des angeschlossenen Massendetektors nur noch Verbindungen nachweisen, die auf Zusätze oder Verschmutzungen der Ausgangssubstanzen zurückgeführt werden können. Identifiziert werden hier z.B. Chlorphenole, Butylhydroxyanisol (BHA) oder Butylhydroxytoluol (BHT). Die zuletzt genannten finden als Antioxidantien Verwendung [143].

Die verwendeten Lösungsmittel THF und Chloroform lassen sich nicht detektieren. Auch andere Inhaltsstoffe der Membranen finden sich im Chromatogramm nicht wieder. Das kann auch damit zusammenhängen, dass z.B. Triphenylphosphat (TPP) mit einem Siedepunkt von 244 °C bei 10 Torr mit den Bedingungen, die am Thermodesorber und im Gaschromatographen herrschen, nicht nachgewiesen werden kann. Fest steht aber, dass aus den Membranen nach einer Konditionierung bei 50 °C für 12 Stunden Cyclohexanon ausdampft. Da das Vorhandensein dieses Stoffes einen weichmachenden Effekt auf die Membranen ausübt, wird, solange diese Substanz aus der Membran ausdampft, mit einer Abnahme der Grundleitfähigkeit zu rechnen sein.

### 5.4.3 Sensitivität und Selektivität

Zwei wichtige Parameter für die Beschreibung von Sensoren sind die Sensitivität und die Selektivität. Kurze Definitionen für diese beiden Begriffe wurden bereits in Kapitel 3.1.1 gegeben. Dabei wurde die Selektivität über den Selektivitätskoeffizienten in Bezug auf eine Störkomponente definiert. Soll ein Sensor dazu genutzt, nur eine Substanz oder eine Stoffgruppe zu messen, ist diese so formulierte Definition sinnvoll. Es gibt aber auch Fälle, in denen eine partielle Selektivität von Sensoren nicht unerwünscht erscheint. In diesen Fällen lässt sich dann nicht mehr von Störkomponenten sprechen, da der Sensor auch dazu genutzt wird, diese Substanz zu messen. Selektivität kann hier also verstanden werden als eine unterschiedliche Sensitivität gegenüber unterschiedlichen Substanzen.

Zwei Sensoren, die unterschiedliche Sensitivitäten auf Einzelsubstanzen besitzen, zeigen somit unterschiedliche Selektivitäten, die sich auf zweierlei Weise betrachten lassen:

- Selektivität der einzelnen Sensoren bezüglich verschiedenartiger Analyten (Querempfindlichkeit)
- Zusammenfassende Betrachtung der Sensorsignale auf einen Analyten (Selektivitätsmuster)

Besitzen Sensoren für die zu messenden Analyten unterschiedliche Sensitivitäten, ergibt sich bei Betrachtung mehrerer Sensorsignale – diese Zusammenfassung wird dann als Array bezeichnet – ein Selektivitätsmuster, das je nach Ausprägung für einen Analyten oder eine Stoffgruppe charakteristisch sein kann.

Die in dieser Arbeit untersuchte Sensorklasse weist auf Grund ihrer Funktionsweise, dass ein zum Großteil vom Dampfdruck abhängiger Verteilungsprozess zwischen dem Analyten in der Gasphase und der Sensormembran besteht, keine ausgeprägte Selektivität auf (vgl. Kapitel 3.2). Es kann von einer relativen Sättigung der Analyten in der Sensormembran gesprochen werden. Jedoch kann durch Variation der Membranzinhaltsstoffe erreicht werden, dass sich die Selektivitäten partiell unterscheiden. So weist beispielweise ein Sensor eine hohe Sensitivität gegenüber polaren Verbindungen auf, während ein anderer Sensor besser auf unpolare Substanzen reagiert.

Grundsätzlich hängt die Sensitivität von Sensoren, die auf einem Verteilungsgleichgewicht der Analyten zwischen Sensormembran und Gasphase beruhen, vom Dampfdruck der zu messenden Verbindung ab. Je geringer der Dampfdruck ist, um so größer ist das Bestreben eines Stoffes, die Gasphase zu verlassen und in die Sensormembran einzudringen. Demnach reagieren die Sensoren in der Regel sensitiver auf Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck.

Im Folgenden sollen verschiedene Einflussgrößen, die die Sensitivität und die Selektivität verändern können, untersucht und diskutiert werden.

#### 5.4.3.1 Einfluss der Temperatur auf das Sensorsignal

Die Abhängigkeit der Messsignale von der Temperatur soll im Hinblick auf die relative Sensorauswertung betrachtet werden, da sich dieses Modell als am günstigsten für die Auswertung von Messdaten erweist (vgl. Kapitel 5.4.1.2). Da das relative Sensorsignal aus dem Quotienten von Differenzsignal und

Grundliniensignal gebildet wird, ist es notwendig, den Einfluss der Temperatur sowohl auf das Grundliniensignal als auch auf das Differenzsignal, das durch die Wechselwirkung von Analyten mit der Sensormembran hervorgerufen wird, zu untersuchen. Es wird ermittelt, wie sich Temperaturschwankungen quantitativ auf das Sensorsignal auswirken. Zudem soll versucht werden, die Temperaturabhängigkeit der Signale in Anlehnung an theoretische Modelle mathematisch zu beschreiben. Abschließend wird ermittelt, welchen Einfluss Temperaturschwankungen auf das Ansprechmuster des Standardarrays gegenüber unterschiedlichen Analyten besitzen.

Zunächst wird ausgehend von der Definition des relativen Signals abgeschätzt, welcher Einfluss von der Temperatur zu erwarten ist. Dazu wird in diesem Fall das Sensorsignal in das Grundsignal  $S_0$  und die vom Analyten hervorgerufene Signaländerung  $\Delta S$  zerlegt:

$$\text{Relatives Sensorsignal:} \quad \frac{S}{S_0} = \frac{(S_0 + \Delta S)}{S_0} = 1 + \frac{\Delta S}{S_0}$$

Da die ionische Leitfähigkeit im Sensor auf Polymerbasis vergleichbar ist mit der in Flüssigkeiten, wird eine Erhöhung der Temperatur, vornehmlich hervorgerufen durch eine Viskositätsniedrigung, zu einer Steigerung der Leitfähigkeit und damit zu einer Erhöhung des Grundliniensignals führen:

$$\text{Grundliniensignalentwicklung:} \quad \frac{dS_0}{dT} > 0$$

In die vom Analyten hervorgerufene Signaländerung  $\Delta S$  werden zwei Effekte eingehen, die von der Temperatur beeinflusst werden. Der eine Effekt wird mit der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes  $p(T)$  zusammenhängen, die eine Veränderung des Verteilungskoeffizienten  $K_p$  der zu messenden Analyten zwischen der Polymermembran und der Gasphase nach sich ziehen wird. Der andere Effekt wird darauf zurückgehen, dass der Prozess, der für die Signaländerung gegenüber einem Analyten verantwortlich ist, auf der Grundleitfähigkeit  $G_0$  des Sensors aufbaut und in Abhängigkeit von dieser eine entsprechende Signaländerung zu erwarten ist.

$$\text{Abhängigkeit der Signaländerung:} \quad \Delta S(K_p(p(T)), G_0(T))$$

Da mit steigender Temperatur der Sättigungsdampfdruck  $p_0$  eines Stoffes zunimmt, verschiebt sich der Verteilungskoeffizient eines Analyten  $K_p$  zwischen Polymer und Gasphase Richtung Gasphase:

$$\text{Verteilungskoeffiziententwicklung:} \quad \frac{dK_p}{dT} < 0 \quad \text{mit} \quad K_p = \frac{c_{\text{Polymer}}}{c_{\text{Gasphase}}}$$

Die Grundleitfähigkeit ist proportional zum Grundliniensignal:

$$\text{Grundleitfähigkeitsentwicklung:} \quad \frac{dG_0}{dT} > 0$$

Durch die gegensätzliche Entwicklung muss für die Signaländerung  $\Delta S$  damit eine Fallunterscheidung bezüglich des Temperatureinflusses vorgenommen werden.

Ist für die Signaländerung  $\Delta S$  der Temperatureffekt des Verteilungskoeffizienten  $K_p$  ausgeprägter als der der Grundleitfähigkeit  $G_0$ , gilt:

$$\frac{d(\Delta S)}{dT} < 0$$

Sind diese beiden Effekte gleich groß, folgt daraus:

$$\frac{d(\Delta S)}{dT} = 0$$

Für den Fall, bei dem für die Signaländerung  $\Delta S$  der Temperatureffekt des Verteilungskoeffizienten  $K_p$  weniger ausgeprägt ist als der der Grundleitfähigkeit  $G_0$ , gilt schließlich:

$$\frac{d(\Delta S)}{dT} > 0$$

Bezieht man die angenommenen Signalentwicklungen nun wieder auf das relative Sensorsignal und geht davon aus, dass  $\frac{dS_0}{dT} > \frac{d(\Delta S)}{dT}$  ist, so ist für das relative Sensorsignal  $\frac{S}{S_0}$  bei steigender Temperatur mit einem Signlrückgang zu rechnen.

Im Folgenden wird die Richtigkeit dieser Annahmen experimentell geprüft und versucht, einen mathematischen Zusammenhang zwischen relativer Signalangabe und Messtemperatur zu finden.

Dazu werden in einer Messreihe vier Arrays unter Normaldruckverhältnissen und einer Trägergeschwindigkeit von 150mL/min bei Temperaturen von 20°C, 25°C, 30°C und 35°C untersucht. Die Messung findet statt gegenüber synthetischer Luft und verschiedenen Prüfgasen, die jeweils eine Konzentration von 1000ppm aufweisen.

Zunächst geht es um die Temperaturabhängigkeit der Grundliniensignale. In der Abbildung 5-42 sind beispielhaft die gemittelten Grundliniensignale  $S_0$  der Sensoren mit den Membranen C5, E2, A7 und A43 bei den vier untersuchten Temperaturen dargestellt.

Der Verlauf der Messpunkte legt nahe, dass innerhalb dieser Temperaturspanne keine lineare Abhängigkeit zwischen der Temperatur und dem Grundliniensignal angenommen werden kann. Mit der Gleichung 5-9 lassen sich die Signale aller acht Sensoren des Standardarrays gut anfiten. Für die in der Abbildung 5-42 dargestellten Sensorsignale sind die jeweiligen Fittkurven mit eingezeichnet. Sie zeigen im untersuchten Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

**Gleichung 5-9:** 
$$S_0 = y_0 + A \cdot e^{\frac{T}{t}}$$

In der Tabelle 5-18 sind die Variablen, die sich durch das Anfiten der Messpunkte über Gleichung 5-9 ergeben, für die acht Sensoren auf dem Standardarray angegebenen. Die teilweise großen Fehlerbereiche resultieren aus Streuungen der Grundliniensignale von jeweils vier identisch beschichteten Sensoren.

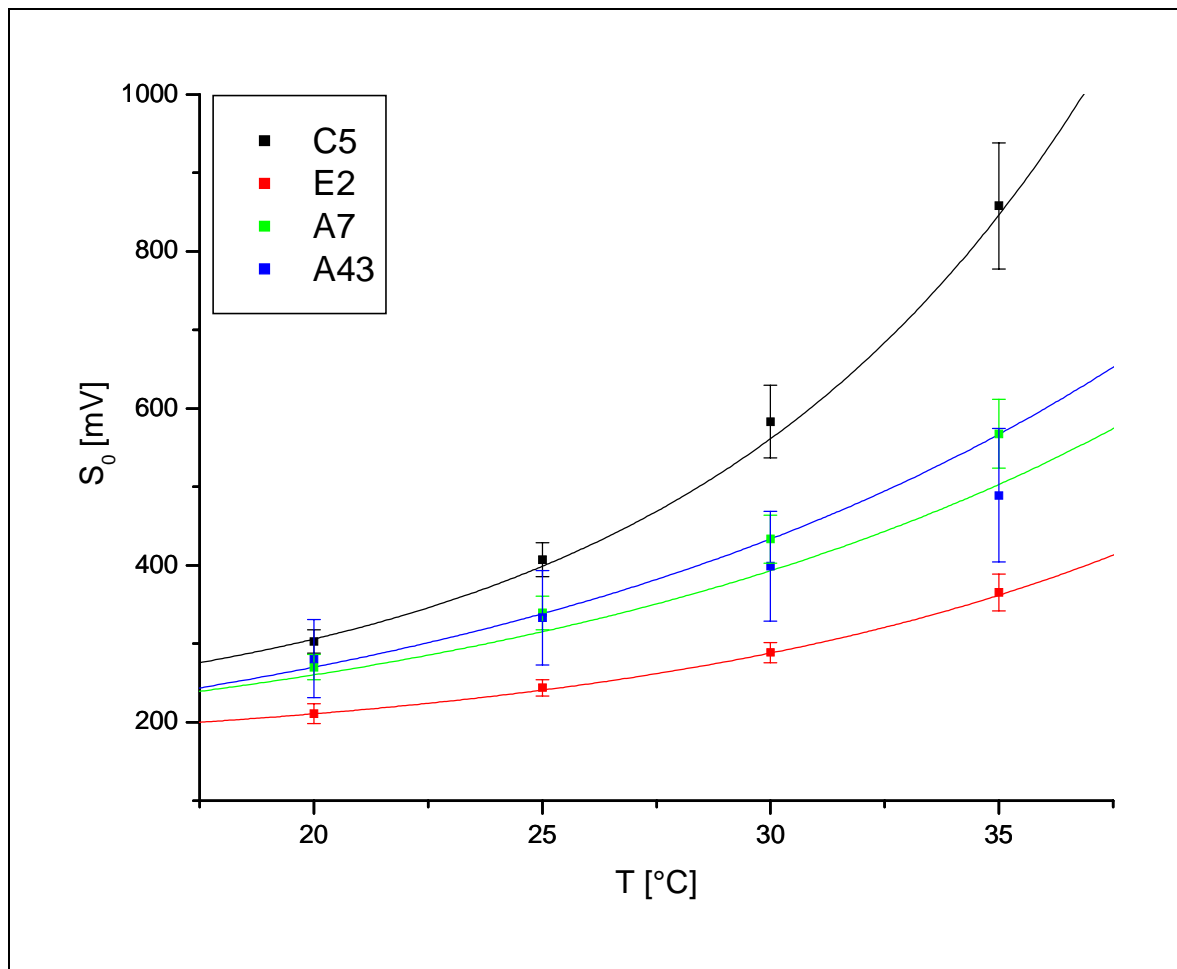


Abbildung 5-42: Gemittelte Grundliniensignale  $S_0$  von vier Sensoren auf dem Standardarray. Die Signale wurden mit der MSE bei Normaldruck in synthetischer Luft bei vier unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Die Trägergasgeschwindigkeit betrug 150mL/min. Der Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung des Mittelwertes von vier jeweils identisch beschichteten Sensoren. Die eingezeichneten Kurven ergeben sich durch ein Anfitzen über Gleichung 5-9. Die ermittelten Variablen sind in der in der Tabelle 5-18 zu finden.

Tabelle 5-18: Variablen und Regressionskoeffizienten, die beim Anfitzen von Grundliniensignalen der acht Sensoren des Standardarrays über Gleichung 5-9 resultieren. Die Messwerte zur Berechnung der Regression entstammen von 4 gemittelten Grundliniensignalen bei Temperaturen von 20°C, 25°C, 30°C und 35°C, unter Normaldruckbedingungen und einem synth. Luftstrom von 7mL/min und wurden mit der MSE ermittelt. Zur Berechnung des zu erwartenden Grundliniensignals in mV bei einer Temperatur  $T$  sind die Variablen in die Gleichung 5-9 einzusetzen.

Membran	$y_0$	A	t	R
<b>C5</b>	183 ± 70	13 ± 7	8,9 ± 1,9	0,99791
<b>A6</b>	140 ± 9	16,4 ± 2,7	11,81 ± 0,55	0,99993
<b>E2</b>	157 ± 12	9,0 ± 3,5	11,2 ± 1,2	0,99963
<b>E3</b>	128 ± 28	33 ± 12	14,4 ± 1,8	0,99967
<b>A7</b>	100 ± 9	44,3 ± 4,1	14,86 ± 0,47	0,99998
<b>E1</b>	137 ± 8	19,0 ± 2,9	12,4 ± 0,56	0,99994
<b>A43</b>	150 ± 19	41 ± 10	16,7 ± 1,5	0,99988
<b>A21</b>	201 ± 67	16 ± 12	12 ± 5	0,99545

Die Entwicklung der Grundliniensignale lässt sich im untersuchten Temperaturbereich somit exponentiell mit der Temperatur verknüpfen.

Um die Temperaturempfindlichkeit der Sensoren zu verdeutlichen, werden die Steigungen der Grundliniensignale bei den vier untersuchten Temperaturen grafisch bestimmt. Diese Steigung wird durch das Grundliniensignal dividiert. In der nachfolgenden Tabelle sind die so ermittelten Werte in prozentualer Angabe aufgelistet.

*Tabelle 5-19: Auflistung der prozentualen Steigung pro Grad Celsius der Sensoren bei vier verschiedenen Temperaturen. Die Fehler ergeben sich aus der Auswertung der Grundliniensignale von insgesamt 16 identisch beschichteten Sensoren.*

<b>Temp.</b>	<b>A21</b>	<b>A43</b>	<b>A6</b>	<b>A7</b>	<b>C5</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>
<b>20°C</b>	(3,1±0,6)%	(3,0±0,4)%	(4,0±0,2)%	(5,1±0,2)%	(5,1±1,2)%	(3,9±0,2)%	(2,6±0,4)%	(4,8±2,6)%
<b>25°C</b>	(3,6±0,7)%	(3,4±0,5)%	(4,8±0,3)%	(5,4±0,2)%	(6,6±1,5)%	(4,6±0,3)%	(3,5±0,6)%	(4,7±2,5)%
<b>30°C</b>	(4,0±0,8)%	(3,8±0,6)%	(5,6±0,3)%	(5,6±0,3)%	(7,9±1,8)%	(5,3±0,3)%	(4,5±0,7)%	(4,7±2,5)%
<b>35°C</b>	(4,4±0,9)%	(4,2±0,9)%	(6,3±0,3)%	(5,9±0,3)%	(8,9±2,0)%	(5,9±0,4)%	(5,5±0,9)%	(4,7±2,5)%

Bis auf den Sensor mit der Membran E3 nimmt die so berechnete, prozentuale Steigung pro Grad Celsius mit steigender Temperatur zu. Die Werte zwischen 2,6% und 8,9% lassen die große Temperaturabhängigkeit der Grundliniensignale erkennen. Ein konstantes Grundliniensignal bedarf daher einer sehr exakten Temperierung. Sollen Signaländerung von 0,1% zur Messung von Analyten bei einer Messtemperatur von 35°C aussagekräftig sein, so ist, wenn man den Sensor mit der Membran C5 heranzieht, eine Temperierung auf  $\pm 0,01^\circ\text{C}$  für die Dauer der Messung notwendig. Bei gleicher Anforderung an die Signalgenauigkeit ist auch bei 20°C eine hohe Temperaturstabilität von kleiner gleich  $\pm 0,02^\circ\text{C}$  erforderlich. Eine solch genaue Temperierung bedarf eines größeren technischen und apparativen Aufwands.

Durch die exakte Messung der Temperatur lässt sich jedoch der Einfluss der Temperatur auf das Grundliniensignal herausrechnen. Ob dies auch bei der Analytmessung in Bezug auf die Signaländerung möglich ist, kann bezweifelt werden und wird im Folgenden untersucht.

In Abbildung 5-43 sind Balkendiagramme dargestellt, in denen die Signaländerungen  $\Delta S$  für vier unterschiedliche Sensoren bei den vier untersuchten Temperaturen zu sehen sind, die bei der Stationärsignalmessung auf jeweils 1000ppm der angegebenen Analyten entstehen.

Eine Betrachtung der real gemessenen, unschraffiert dargestellten Signaländerungen zeigt, dass diese sich uneinheitlich mit der Temperatur entwickeln. Beim Sensor C5 finden sich bei steigenden Temperaturen unabhängig vom gemessenen Analyten deutlich steigende Differenzsignale. Bei Sensoren mit der Membran A43 und A7 können beim Analyten 1-Nitropropan fallende Differenzsignale beobachtet werden, während der Sensor mit der Membran E2 bei diesem Analyten unabhängig von der Temperatur nahezu konstant bleibende Signale zeigt.



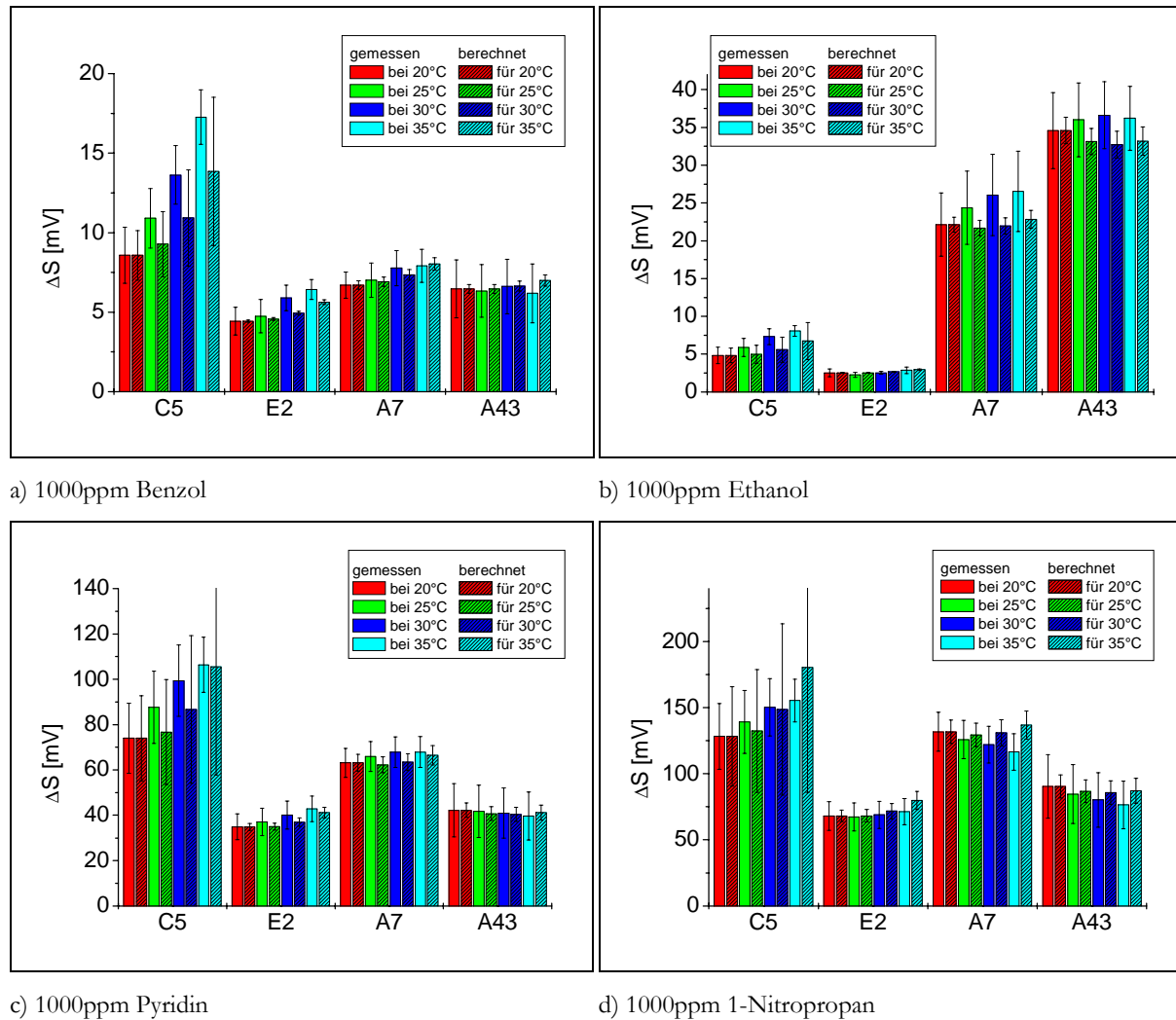


Abbildung 5-43: Darstellung der Signaländerung  $\Delta S$  auf die jeweils unter dem Diagramm angegebenen Prüfgas. Die Signale sind für vier verschiedene Sensoren bei vier verschiedene Temperaturen dargestellt. Für die realen Messwerte ergeben sich die Fehler als Standardabweichung von vier identisch behandelten Sensoren. Für die berechneten Werte folgen die Fehler aus der Fehlerfortpflanzung bei Nutzung der Gleichung 5-9.

Dieses Verhalten bestätigt die mögliche uneinheitliche Entwicklung der Signaländerungen in Abhängigkeit von der Temperatur, wie sie auf Seite 136 prognostiziert wurde.

Durch die bei höherer Temperatur gesteigerte Beweglichkeit der Ladungsträger in der Sensormembran wird der signalbildende Effekt, der mit der Wechselwirkung der Analyten verknüpft ist, verstärkt. Trotz geringerer Analytanreicherung in der Sensormembran bei höheren Temperaturen kann somit teilweise dennoch eine größere Signaländerung beobachtet werden.

Im Folgenden soll untersucht werden, ob und wie exakt eine einfache mathematische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Signaländerung  $\Delta S$  möglich ist. Dazu müssen Grundleitfähigkeit und Dampfdruck miteinander verknüpft werden.

Zunächst wird ein Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit des Verteilungsgleichgewichtes Gasphase-Sensormembran vom Dampfdruck eines zu messenden Analyten gesucht. Entsprechend der Funktionsweise dieser Sensorklasse muss sich zur Erzeugung eines Sensorsignals ein Analyt in der Sensormembran

lösen. Der Verteilungskoeffizient  $K_p$  zwischen Sensormembran und Gasphase kann nach der Theorie mit  $A \cdot \ln K_p \propto \ln \frac{1}{p}$  beschrieben werden (vgl. Kapitel 3.2). Darin beschreibt  $p$  den Dampfdruck des zu messenden Stoffes und  $A$  eine Konstante. Stellt man diese Proportionalitätsbeziehung nach  $K_p$  hin um, kann damit die folgende Gleichung aufgestellt werden:

Gleichung 5-10: 
$$K_p = \exp \left( \frac{\ln \left( \frac{1}{p(T)} \right)}{A} \right)$$

Der Dampfdruck selbst kann exponentiell mit der Temperatur verknüpft werden, wie dies beispielsweise bei Nutzung der Antoine-Gleichung geschieht. Mögliche Gleichungen für  $p(T)$  und die dazugehörigen Konstanten finden sich im Anhang 8.7. So führt eine Temperaturzunahme zu einer Verringerung von  $K_p$  und damit zu einer abnehmenden Konzentration von Analytmolekülen innerhalb der Sensormembran.

Zur Verknüpfung des Grundliniensignals  $S_0$  mit der Temperatur kann für den untersuchten Temperaturbereich Gleichung 5-9 herangezogen werden.

Da das Signal auf der Grundlinie aufbaut und eine Proportionalität zwischen Grundlinie und Signal zu beobachten ist (vgl. Kapitel 5.4.1.2), liegt eine multiplikative Verknüpfung der beiden Einflussgrößen nahe. Zusätzlich wird noch ein Selektivitätsfaktor eingeführt. Als Ergebnis resultiert die folgende Gleichung:

Gleichung 5-11: 
$$\Delta S = S_0(T) \cdot \exp \left( \frac{\ln \left( \frac{1}{p(T)} \right)}{A} \right) \cdot SF(20^\circ C)$$

Darin bedeuten:  $\Delta S$  : Signaländerung  
 $S_0(T)$  : Grundliniensignal in Abhängigkeit von T  
 $p(T)$  : Dampfdruck in Abhängigkeit von T  
 $A$  : Konstante  
 $SF(20^\circ C)$  : Selektivitätsfaktor zur Angleichung an eine Realmessung bei 20°C

$\Delta S$  gibt die absolute Signaländerung an, die durch die Wechselwirkung eines Analyten mit der Sensormembran entsteht. Hinter  $S_0(T)$  stehen für jede einzelne Sensormembran die Gleichung 5-9 mit den Werten aus Tabelle 5-18. Der Einfluss des Dampfdrucks geht nicht einfach mit  $1/p(T)$  in diese Gleichung ein. Er wird zusätzlich exponentiell logarithmisch mit einer Konstanten  $A$  verknüpft. Die Konstante  $A$  legt fest, welche Einflussnahme die Dampfdruckänderung auf die Signaländerung hat, d.h. wie die Membran auf eine Änderung des Dampfdruckes reagiert. Sie wird für jede Membran einzeln bestimmt, indem folgenden Gleichung gelöst wird:

$$\text{Gleichung 5-12: } \frac{\sum(\Delta S_{\text{berechnet}}(20^{\circ}\text{C}, n))}{\sum(\Delta S_{\text{berechnet}}(35^{\circ}\text{C}, n))} = \frac{\sum(\Delta S_{\text{gemessen}}(20^{\circ}\text{C}, n))}{\sum(\Delta S_{\text{gemessen}}(35^{\circ}\text{C}, n))}$$

Als Analyten dienen die durch die Gasmischanlage bereitgestellten Prüfgase von Benzol, Ethanol, Pyridin, 2-Pentanon, 1-Nitropropan und Wasser, jeweils in einer Konzentration von 1000ppm.

Nach Bestimmung der Konstanten  $A$  wird der Selektivitätsfaktor  $SF(20^{\circ}\text{C})$  bestimmt. Er beinhaltet alle Faktoren, die nötig sind, um eine Übereinstimmung des gemessenen Signals bei  $20^{\circ}\text{C}$  mit dem berechneten zu erzielen:

$$\text{Gleichung 5-13: } \Delta S_{\text{berechnet, Analyt}}(20^{\circ}\text{C}) = \Delta S_{\text{gemessen, Analyt}}(20^{\circ}\text{C})$$

Für jeden gemessenen Analyten und jede Membran ist dieser Faktor zu bestimmen. Für die in der Abbildung 5-43 schraffiert dargestellten, berechneten Sensorsignaländerungen sind die zugehörigen Selektivitätsfaktoren  $SF(20^{\circ}\text{C})$  und Konstanten  $A$  in Tabelle 5-20 angegeben.

*Tabelle 5-20: Selektivitätsfaktoren  $SF(20^{\circ}\text{C})$  und Konstanten  $A$  für die in Abbildung 5-43 dargestellten Sensorsignaländerungen.*

	<b>C5</b>	<b>E2</b>	<b>A7</b>	<b>A43</b>
<b><math>SF(20^{\circ}\text{C})</math> Benzol</b>	0,138	0,027	0,138	0,068
<b><math>SF(20^{\circ}\text{C})</math> Ethanol</b>	0,050	0,012	0,290	0,254
<b><math>SF(20^{\circ}\text{C})</math> Pyridin</b>	0,338	0,104	0,350	0,157
<b><math>SF(20^{\circ}\text{C})</math> 1-Nitropropan</b>	0,329	0,146	0,401	0,208
<b>A</b>	1,26	2,20	1,21	1,52

Durch diese Vorgehensweise bei der Bestimmung der Faktoren wird versucht, eine möglichst hohe Angleichung der gemessenen Signale mit den theoretisch berechneten zu erzielen.

Der Vergleich von gemessenen und berechneten Signaländerungen in der Abbildung 5-43 auf Seite 139 zeigt, ob sich mit der Gleichung 5-11 und den ermittelten empirischen Konstanten die Temperaturabhängigkeit der Signaländerung durchführen lässt. Es ist ersichtlich, dass in manchen Fällen die berechneten Werte die gemessenen Werte gut wiedergeben, während in anderen Fällen größere Abweichungen auftreten. Diese ergeben sich z.B. bei den Differenzsignalen für die Membran C5. Trotz der Abweichungen liegen die zu beobachtenden Abweichungen aber innerhalb der Fehlerbereiche. Die deutlichsten Abweichungen unter Berücksichtigung der Fehlerbalken zeigt der Sensor mit der Membran A7 bei der Messung von 1-Nitropropan. In diesem Falle werden real fallende Signaländerungen beobachtet, während theoretisch leicht steigende Signale berechnet werden. Bei der Messung von Ethanol werden hingegen zu geringe Signalzunahmen bestimmt. Dies zeigt, dass der Zusammenhang zwischen der Signaländerung und der Messtemperatur komplexer ist als es die Gleichung 5-11 beschreiben kann.

Da die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes durch Anwendung von Dampfdruckgleichungen mit empirisch ermittelten Konstanten in die Gleichung 5-11 mit einfließt, ist von dieser Seite her der Temperatureinfluss entsprechend genau berücksichtigt. Nicht beachtet werden hingegen unterschiedliche Wechselwirkungsmöglichkeiten der Analyten mit den Membranen. Zur Erzielung einer besseren Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Signalen ist daher eine komplexere Gleichung

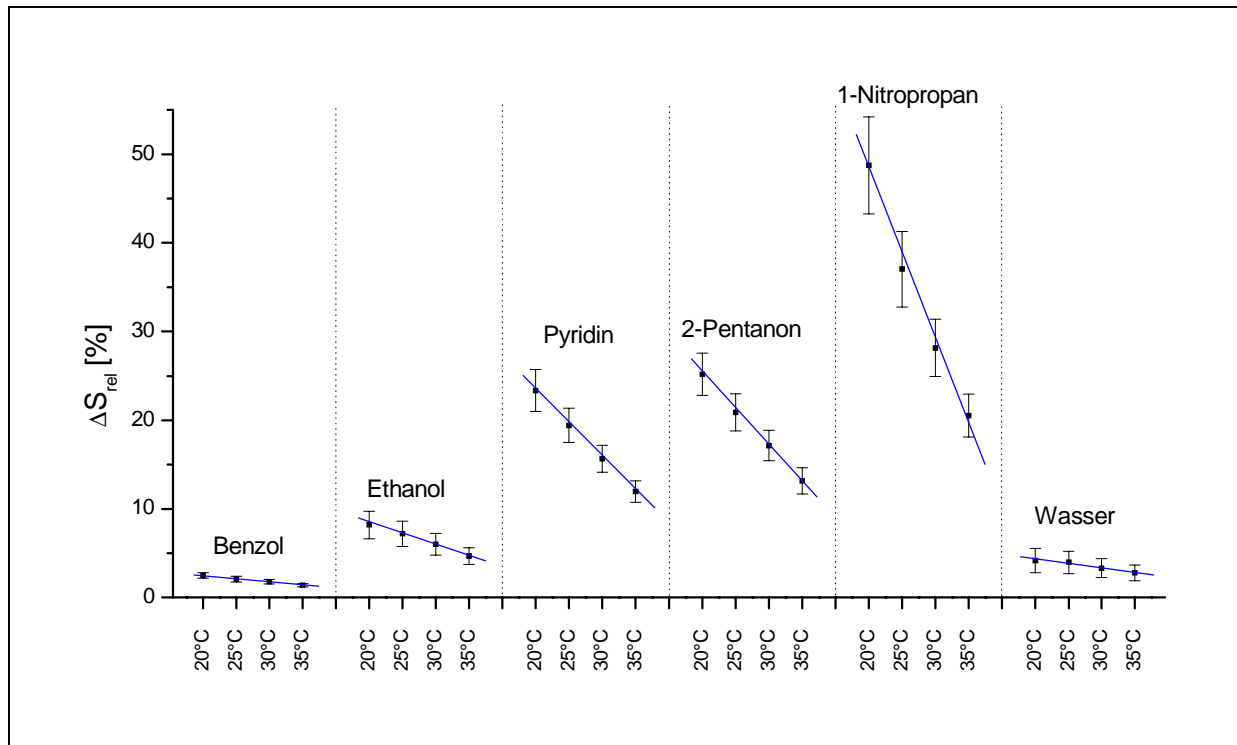
notwendig, die chemische und physikalische Eigenschaften, wie dies beim LSER-Modell zur Berechnung von Verteilungsgleichgewichten zwischen Polymeren und organischen Substanzen geschieht, mit einzu- beziehen (vgl. Kapitel 3.2.3). In der hier benutzten Gleichung stellen die Konstante  $A$  und der Selektivitätsfaktor  $SF(20^{\circ}\text{C})$  so gesehen auch nur empirisch berechnete Werte dar, in denen verschiedene Temperaturabhängigkeiten von auftretenden Wechselwirkungen zusammengefasst werden. Die in Abbildung 5-43 dargestellten Balkendiagramme legen aber nahe, dass der auf theoretischen Überlegungen aufgebaute mathematische Zusammenhang von Differenzsignal, Dampfdruck und Grundliniensignal bezüglich der Temperatur die gegensätzlichen Effekte, die das Differenzsignal beeinflussen, richtig verknüpft.

Welche Auswirkungen haben nun diese Ergebnisse auf die bei einer Messung einzuhaltende Konstanz der Messtemperatur? Erst einmal muss festgestellt werden, dass die Abweichungen bei der Berechnung der Signaländerung deutlich größer sind als beim Grundliniensignal. Entscheidender ist aber, dass die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes durch Nutzung entsprechender Dampfdruckgleichungen geschieht. Wird eine unbekannte Probe untersucht, die im Realfall aus eine Reihe unterschiedlicher Substanzen besteht, ist in der Regel unbekannt, welche Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes hier zugrunde gelegt werden muss. Daher ist eine exakte Temperaturkompensation der Signaländerung nicht möglich. Es bleibt demnach nur die Möglichkeit, für eine entsprechend exakte Temperierung der Sensoren und des zugeführten Gasstromes zu sorgen, um Signalveränderungen zu vermeiden.

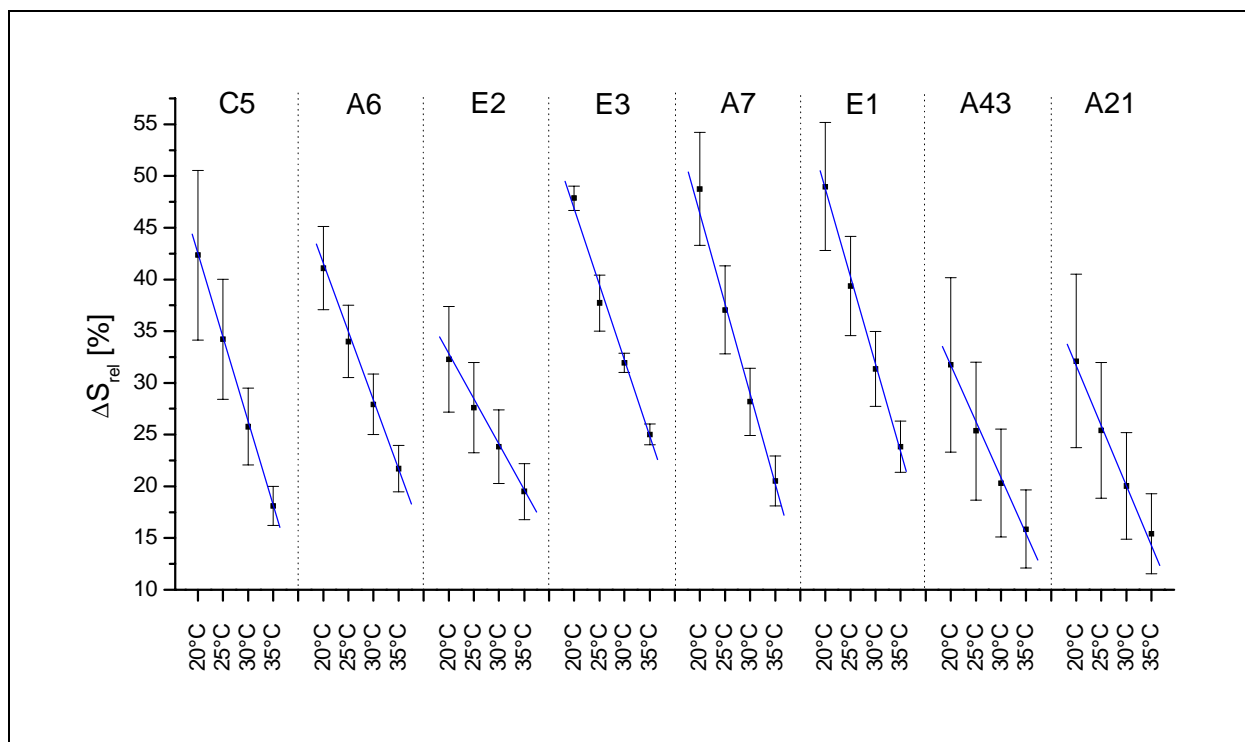
Wie sich die Temperaturentwicklung schließlich auf die relative Signaländerung auswirkt, zeigen die beiden Grafiken der Abbildung 5-44.

Wie zu Beginn des Kapitels vermutet, nimmt die relative Signaländerung bei Messung einer konstanten Analytkonzentration mit steigender Temperatur ab. Dies legen die beiden Graphen der Abbildung 5-44 dar, in der beispielhaft einige Entwicklungen der relativen Signaländerung dargestellt sind. Die Abnahme der relativen Signaländerung mit zunehmender Temperatur ist besonders beim Analyten 1-Nitropropan ausgeprägt. Aber auch die anderen 5 untersuchten Analyten zeigen ausnahmslos abnehmende Werte. Betrachtet man die relative Signaländerung bei  $20^{\circ}\text{C}$  und  $35^{\circ}\text{C}$ , so nehmen die Werte durch die Temperaturerhöhung von  $15^{\circ}\text{C}$  zwischen 12% minimal und 58% maximal ab. D.h., dass sich das betrachtete Signal durch die Temperaturerhöhung teilweise mehr als halbiert. Deshalb ist es sinnvoll, eher niedrigere Messtemperaturen zu wählen.

Nun besteht noch die Frage, ob die Änderung der Temperatur auch zu einer signifikanten Änderung der Signalmuster führt. Eine von Sensor zu Sensor unterschiedlich verhaltende Entwicklung der relativen Signaländerung mit der Temperatur auf eine zu messende Substanz könnte eine Veränderung der Signalmuster nach sich ziehen.



a)



b)

Abbildung 5-44: Darstellung der relativen Sensorsignaländerungen  $\Delta S_{rel}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ . Gemessen wurde in der MSE bei einer Trägergasgeschwindigkeit von 7 mL/min und Normaldruckbedingungen. Die Fehler ergeben sich aus der Standardabweichung von vier simultan gemessenen identisch beschichteten Arrays. In a) sind die rel. Signaländerungen des Sensors mit der Membran A7 auf jeweils 1000ppm Prüfgas dargestellt. In b) finden sich die relativen Signaländerungen auf 1000ppm 1-Nitropropan für die acht Sensoren des Standardarrays.

In der Abbildung 5-45 auf der kommenden Seite sind die Netzplots zu sehen, die sich aus den Signalen für das Standardarray gegenüber den sechs untersuchten Analyten bei 20°C und 35°C ergeben. Die Werte für die acht Sensoren auf den sternförmig angeordneten Achsen berechnen sich durch die folgende Gleichung, die eine Normierung der Sensorsignale vornimmt:

$$\text{Gleichung 5-14:} \quad \Delta S_{rel, norm}(Sensor_k) = \frac{\Delta S_{rel}(Sensor_k)}{\sum_{i=1}^8 (\Delta S_{rel}(Sensor_i))} \cdot 100\%$$

Demzufolge beträgt die Summe aller Sensorsignale in den Netzplots 100%.

Wie in Abbildung 5-45 zu sehen ist, bleiben trotz unterschiedlicher Messtemperaturen die Ansprechmuster für die Substanzen charakteristisch. Die Ansprechmuster für 20°C und 35°C sind in etwa deckungsgleich. Das liegt daran, dass der Temperatureinfluss auf die Sensorsignale der acht Sensoren in Bezug auf eine zu messende Probe doch überwiegend gleichartig ausfällt. Schaut man auf die Steigungen der relativen Signaländerungen in der Abbildung 5-44 b) an, so lässt sich erkennen, dass sich diese gegenüber dem Analyten 1-Nitropropan nicht grundlegend voneinander unterscheiden.

Schwankende Temperaturen haben somit auf das Ansprechmuster nur einen geringen Einfluss. Das Ansprechmuster liefert jedoch nur eine qualitative Information und kann zu Zwecken der Identifizierung herangezogen werden. Durch den Normierungsschritt verlieren die angegebenen Werte ihre quantitativen Informationen. D.h., werden über die Identifizierung hinaus auch quantitative Aussagen über die gemessene Probe benötigt, wird die relative Signaländerung als Messgröße benötigt. Diese ist, wie gezeigt wurde, sehr temperaturabhängig. Folglich muss hier, je nach gewünschter analytischer Genauigkeit, eine entsprechende Temperierung der Sensoren und des zu messenden Gasgemisches vorgenommen werden. Eine allgemeine Abschätzung ist in diesem Falle nicht möglich, da die Veränderung der relativen Signaländerung mit der Temperatur eine vom zu messenden Analyten abhängige Größe darstellt.

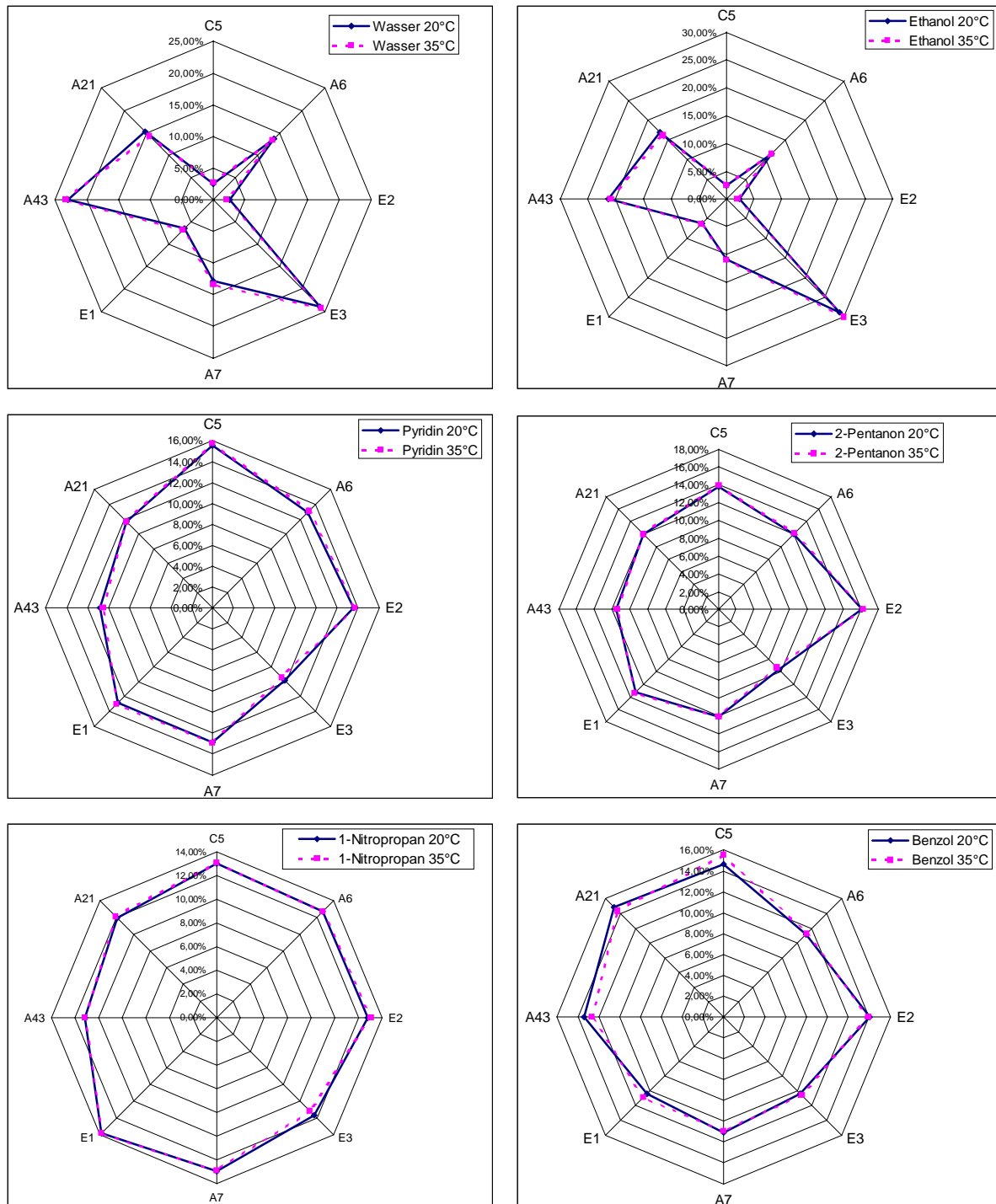


Abbildung 5-45: Netzplots für die Signale der Sensoren auf dem Standardarray für die Messung von 1000ppm Analyt bei 20°C bzw. 35°C in synthetischer Luft. Die Werte auf den Achsen ergeben sich durch die Normierung nach Gleichung 5-14. Die untersuchten Analyten sind in der Legende jeden einzelnen Plots angegeben. Gemessen wurde mit der MSE bei einem Volumenstrom von 7mL/min und Normaldruckbedingungen.

### 5.4.3.2 Einfluss des Drucks auf die Sensitivität und Selektivität

In diesem Abschnitt wird untersucht, inwieweit sich eine Änderung des Druckes auf das Sensorsignal auswirkt. Zunächst soll eine Abschätzung des zu erwartenden Verhaltens gegeben werden.

Grundlage für eine Signaländerung ist, wie schon mehrfach erwähnt, die Anreicherung von Analyten in die Sensormembran. Eine Polymermembran lässt sich damit als Lösungsmittel auffassen, in der sich der Analyt löst. Sind nur geringe Mengen Analyt in der Lösung gelöst, so kann die Mischung als verdünnte ideale Lösung aufgefasst werden. Damit gilt das Henry'sche Gesetz [144]:

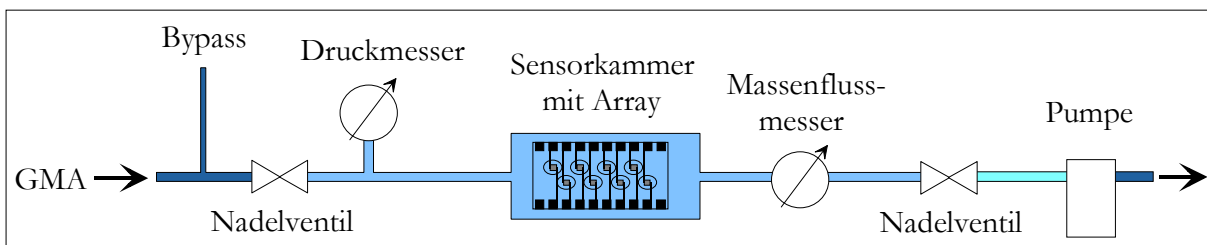
*Gleichung 5-15:* 
$$p_i = k_H \cdot x_i$$

mit  $p_i$  als dem Dampfdruck des Analyten  $i$ , mit  $k_H$  als der stoffspezifischen Henry-Konstanten und  $x_i$  dem Molenbruch des Analyten im Lösungsmittel.

Damit ist zu erwarten, dass sich das Lösen eines Analyten in eine Polymermembran und damit auch die Sensorsignaländerung proportional zum Umgebungsdruck verhalten wird.

Da eine Polymermembran entsprechend einer nicht kompressiblen Flüssigkeit angesehen werden kann, ist zu erwarten, dass die Druckabhängigkeit bezüglich des Grundliniensignals vernachlässigbar sein wird [59].

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit erfolgt mit dem in der Abbildung 5-46 beschriebenen Versuchsaufbau an den Sensoren des Standardarrays.



*Abbildung 5-46: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Sensorsignale. Mittels der beiden Nadelventile kann der Druck manuell eingestellt werden, wobei die Fließgeschwindigkeit durch die Sensorkammer unverändert bleibt.*

Die Gasmischanlage (GMA) stellt das zu messende Prüfgas mit einer Fließgeschwindigkeit von 200mL/min zur Verfügung, das großteils durch einen Bypass das System wieder verlässt. Durch die beiden Nadelventile lassen sich in der Sensorkammer Druck und Fließgeschwindigkeit variieren. Beides wird mit entsprechenden Messgeräten kontrolliert. Die Fließgeschwindigkeit wird auf  $(7,5 \pm 0,2)$ mL/min eingestellt. Als Sensorkammer dient die austauschbare Messingkarte, die im Einschubmodul auf 35°C temperiert wird. Als Pumpe wird eine Membranpumpe eingesetzt, mit der sich auch bei Drücken um 400hPa noch Fließgeschwindigkeiten von 7,5mL/min problemlos realisieren lassen.

Zunächst wird untersucht, ob das Grundliniensignal der Sensoren sich ändert, wenn der Druck schlagartig geändert wird. Innerhalb von 1 Minute werden die beiden Nadelventile so reguliert, dass der Druck in der Sensorkammer von 400hPa auf 1000hPa ansteigt, wobei der Volumenfluss von 7,5mL/min an



synthetischer Luft erhalten bleibt. Anschließend werden die Grundliniensignale bei den beiden Drücken miteinander verglichen. Das Ergebnis zeigt die nachfolgende Tabelle:

*Tabelle 5-21: Änderung der Grundliniensignale bei einer Druckänderung um 600hPa von 400hPa auf 1000hPa. Die Fehler wurden aus der grafischen Auswertung abgeschätzt.*

Sensormembran	Grundliniensignaländerung $\Delta(S_0)_{rel}$
C5	$(-0,06 \pm 0,13)\%$
A6	$(-0,96 \pm 0,26)\%$
E2	$(0,04 \pm 0,09)\%$
E3	$(-0,08 \pm 0,21)\%$
A7	$(-0,05 \pm 0,09)\%$
E1	$(-0,08 \pm 0,12)\%$
A43	$(-0,04 \pm 0,40)\%$
A21	$(-0,12 \pm 0,27)\%$

Eine Drucksteigerung um 600hPa hat nur beim Sensor mit der Membran A6 zu einer signifikanten Signaländerung geführt, die mit knapp -1% jedoch immer noch sehr gering ausfällt. In allen anderen Fällen liegen die Grundliniensignaländerungen innerhalb der Messunsicherheit. Die Druckabhängigkeit der Grundliniensignale ist wie erwartet demnach vernachlässigbar gering.

Im folgenden Versuch wird von der Gasmischanlage für jeweils 15 Minuten im Wechsel Prüfgas und synthetische Luft bereitgestellt. Als Analyten werden Benzol, Ethanol, 2-Pentanon und 1-Nitropropan eingesetzt. Alle vier Analyten werden dreimal untersucht. Nach jedem Durchgang wird manuell der Druck geändert, wobei die Fließgeschwindigkeit beibehalten wird. Untersucht werden Drücke von 1000hPa, 650hPa und 400hPa.

Beispielhaft sind in der Abbildung 5-47 die Ansprechkurven zweier Sensoren für Ethanol bzw. 1-Nitropropan dargestellt. Die Signaländerungen sind relativ zum Grundliniensignal dargestellt. Als Grundliniensignal wird das konstante Signal vor der jeweiligen Analytzugabe herangezogen.

Wie zu erwarten war, verringert sich die Signalthöhe mit abnehmendem Druck. Durch die Druckverminderung befinden sich weniger Gasmoleküle im Gasraum. Bei konstantem Verteilungsgleichgewicht zwischen Gasphase und Sensormembran sind damit weniger Analytmoleküle in der Sensormembran vorhanden sind. Folglich ergibt sich eine geringere relative Signaländerung  $\Delta S_{rel}$ .

Die Frage, die sich nun stellt, ist, ob sich die Signalthöhen proportional zum Umgebungsdruck verhalten und ob eine Kompensation von Druckschwankungen möglich ist. Zur Klärung dieser Frage wird zum einen untersucht, ob sich bei der Auftragung Druck gegen Differenzsignal eine lineare Abhängigkeit ergibt. Zum anderen werden die Signale bei 400hPa bzw. 650hPa entsprechend ihres Druckverhältnisses zu 1000hPa mit 2,5 bzw. mit 1,54 multipliziert, um festzustellen, ob sich damit übereinstimmende Signale ergeben. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist für die beiden oben betrachteten Sensoren in der Abbildung 5-48 aufgezeigt.

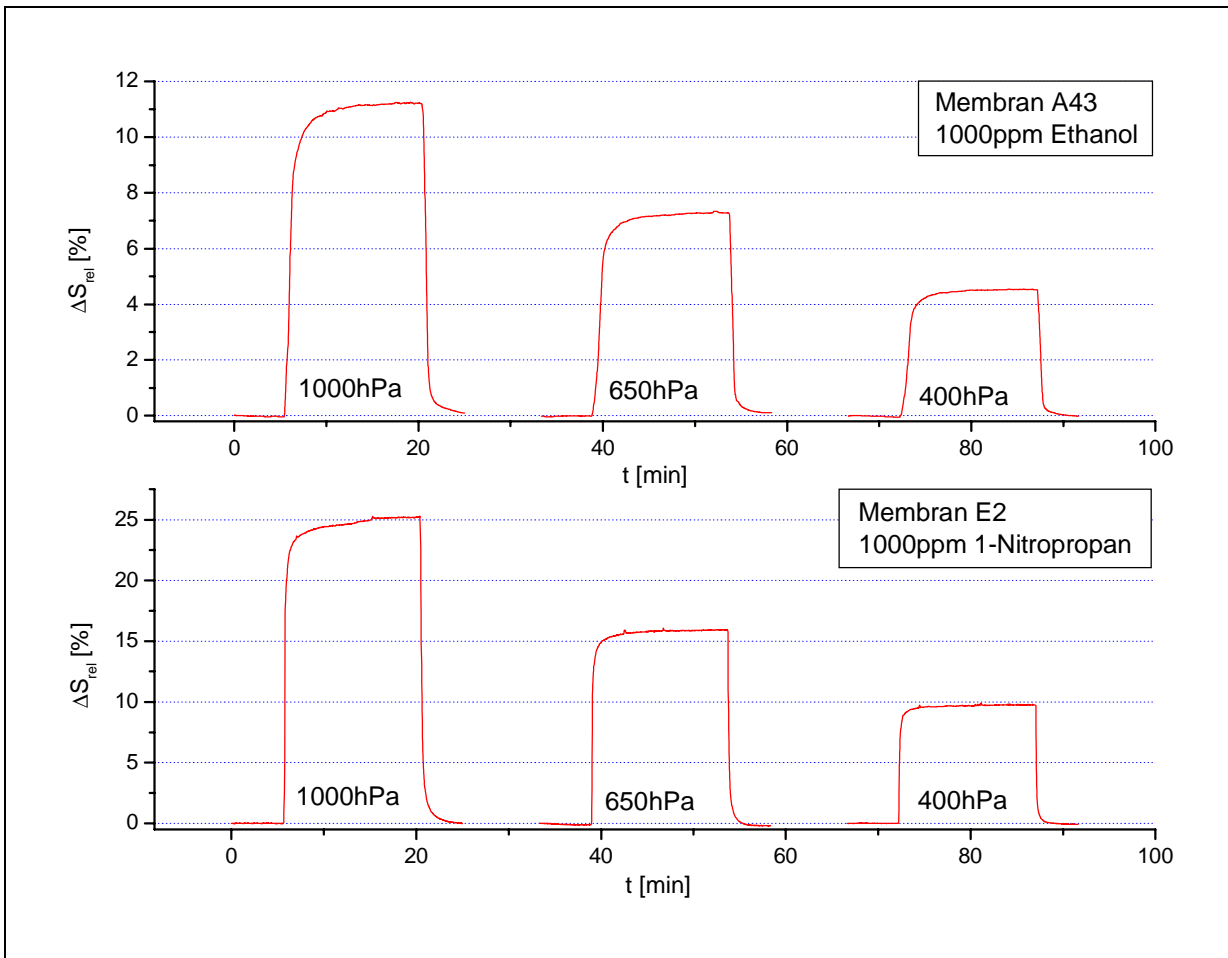


Abbildung 5-47: Darstellung Ansprechkurven bei 3 unterschiedlichen Druckbedingungen. Die Messungen wurden durchgeführt mit der Messwertfassung des AIRCHECK bei 35°C und einer Fließgeschwindigkeit von 7,5mL/min. Dargestellt sind die relativen Signaländerungen bezogen auf das Grundliniensignal zu Beginn des jeweils dargestellten Messbereichs.

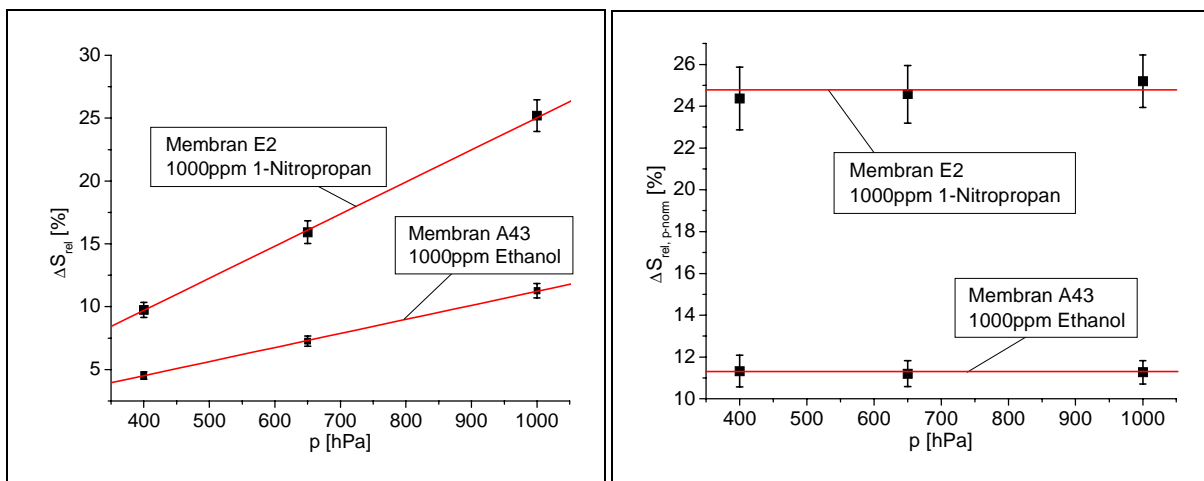


Abbildung 5-48: Auftragung der relativen Signaländerung  $\Delta S_{rel}$  gegen den Umgebungsdruck  $p$  (links). Die Regressionsgeraden verdeutlichen die lineare Abhängigkeit der relativen Sensorsignaländerung vom Druck. Die rechte Grafik ergibt sich, indem die relativen Signaländerungen entsprechend ihres Druckverhältnisses zu 1000hPa mit 2,5 für die Messung bei 400hPa bzw. mit 1,54 für die Messung bei 650hPa multipliziert werden. Die Fehler ergeben sich durch die Regelfehler der Gasmischanlage und durch die Fehlerabschätzung bei der grafischen Auswertung

Im linken Bild der Abbildung 5-48 wird die lineare Abhängigkeit der relativen Sensorsignaländerung vom Druck gezeigt. Die beiden Geraden gehen unter Berücksichtigung der Regressionsfehler durch den Ursprung. Aus der linearen Regression für den Sensor mit der Membran E2 ergibt sich für die Messung auf 1-Nitropropan ein Y-Achsenabschnitt von  $-0,5\% \pm 1,1\%$ . Für die andere dargestellte Gerade erhält man einen Y-Achsenabschnitt von  $0,05\% \pm 0,52\%$ . Auch für die anderen Sensoren des Standardarrays ergeben sich für die untersuchten Analyten Benzol, Ethanol, 2-Pentanon und 1-Nitropropan ebenfalls bei der Regression Geradengleichungen, deren Y-Achsenabschnitte innerhalb der Fehlerbereiche Werte von Null ergeben. Dies entspricht der theoretischen Erwartung, da bei einem Druck gegen 0 keine Analyten mehr vorliegen und damit keine Signaländerung mehr hervorrufen können.

Für die drucknormierten relativen Signaländerungen  $\Delta S_{rel, p-norm}$ , die entsprechend ihres Druckverhältnisses zu 1000hPa multipliziert werden, ergeben sich Geraden, die innerhalb ihrer Fehlerbalken parallel zur X-Achse verlaufen. Auch die anderen untersuchten Sensoren zeigen dieses Verhalten. Um die druckbedingte Abweichung in Zahlen zu fassen, wird die nachfolgende Gleichung aufgestellt:

$$\text{Gleichung 5-16:} \quad \Delta S_{rel, p-norm}(400hPa) = \frac{\Delta S_{rel}(400hPa) - \Delta S_{rel}(1000hPa)}{\Delta S_{rel}(1000hPa)} \cdot 100\%$$

Die mit dieser Gleichung berechneten Werte sind in der Tabelle 5-22 aufgelistet. Die Signalabweichungen streuen zwischen  $-9\%$  und  $+6\%$  relativ. Die Unsicherheit bei diesen Werten liegt aber nahezu in allen Fällen oberhalb der berechneten Signalabweichung. Das bedeutet, dass die relativen Signaländerungen, die sich bei der Messung auf einen Analyten bei 400hPa ergeben und entsprechend dem Druckverhältnis zu 1000hPa mit 2,5 multipliziert werden, sich ohne systematische Abweichung auf einen anderen Umgebungsdruck umrechnen lassen. Eine Druckkompensation ist somit möglich, solange das Signal oberhalb der Bestimmungsgrenze liegt.

*Tabelle 5-22: Vergleich der im Druckverhältnis umgerechneten relativen Signaländerung bei 400hPa mit der bei 1000hPa. Der Wert sagt aus, um wie viel Prozent sich die umgerechneten Werte bei 400hPa von den gemessenen bei 1000hPa unterscheiden. Der Fehler ergibt sich aus den Regelfehlern der Massenflussregler und der Fehlerabschätzung der grafischen Auswertung*

Analyt	C5 [%]	A6 [%]	E2 [%]	E3 [%]	A7 [%]	E1 [%]	A43 [%]	A21 [%]
<b>Benzol</b>	$-0,6 \pm 12,8$	$-0,5 \pm 8,2$	$-3,1 \pm 5,5$	$-0,2 \pm 11,3$	$5,8 \pm 9,2$	$0,6 \pm 17,6$	$-2,9 \pm 9,1$	$5,8 \pm 13,7$
<b>Ethanol</b>	$6,2 \pm 20,1$	$-5,5 \pm 4,7$	$6,2 \pm 7,8$	$3,9 \pm 3,9$	$-8,7 \pm 4,8$	$1,0 \pm 10,3$	$3,3 \pm 4,0$	$4,6 \pm 6,5$
<b>2-Pentanon</b>	$-1,3 \pm 4,7$	$-1,9 \pm 4,1$	$-3,7 \pm 3,9$	$3,7 \pm 4,4$	$-0,7 \pm 4,1$	$-4,1 \pm 4,7$	$2,0 \pm 4,2$	$1,7 \pm 4,9$
<b>1-Nitropropan</b>	$-1,6 \pm 4,6$	$-3,1 \pm 4,0$	$-2,8 \pm 3,8$	$-0,7 \pm 4,2$	$-2,7 \pm 4,0$	$-4,2 \pm 4,6$	$0,1 \pm 4,1$	$-2,3 \pm 4,6$

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Sensorsignale hat damit auch gezeigt, dass sich das Selektivitätsmuster der Sensoren bezüglich eines zu messenden Analyten nicht ändert, da sich alle Signale nur im Verhältnis der Druckänderung verändern.

Sollen geringe Analytkonzentrationen gemessen werden, bei denen die Nachweisgrenze der Sensoren von belang ist, sollte der Druck jedoch nicht vermindert werden, da die Sensitivität der Sensoren bei einer Druckabnahme sinkt.

### 5.4.3.3 Änderung des Ansprechverhaltens in Gegenwart von Feuchtigkeit

Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Sensorsignal von Polymersensoren ist sehr ausgeprägt [95]. Teilweise scheidet die Messung einer zu untersuchenden Substanz an schwankenden Luftfeuchtigkeitsgehalten [89]. Das am Institut für Chemo- und Biosensorik entwickelte AIRCHECK-Messgerät ermöglicht es, durch ein Thermodesorptionsverfahren nahezu feuchtigkeitsunabhängig zu messen [145]. Das Trägergas, mit dem das Gerät arbeitet, wird durch zwei Kartuschen, die Aktivkohle und Silikagel enthalten, hergestellt. Die Aktivkohle dient dazu, Luftverunreinigungen zu entfernen. Das Silikagel entfernt einen Großteil der Luftfeuchtigkeit. Je nach Gebrauch verlieren die Kartuschen an Wirkung. D.h., dass sich im Trägergasstrom des AIRCHECK-Messgerätes mit abnehmender Effizienz der Silikagel-Kartusche höhere Luftfeuchtigkeitsgehalte befinden werden. Daher ist es von belang, auch für dieses System die Auswirkungen der Luftfeuchtigkeitsgehalte auf das Sensorsignal der WPES zu untersuchen. Untersucht werden im Folgenden die acht Sensoren des Standardarrays. Ziel dieses Kapitels ist es zu klären, welchen Einfluss schwankende Luftfeuchtigkeitsgehalte auf das Sensorsignal dieser Sensoren haben. Damit kann abgeschätzt werden, welche Luftfeuchtigkeitsveränderungen toleriert werden können, um eine geforderte Genauigkeit bei der Messung ausgewählter Analyten zu erzielen.

Zur Untersuchung der Sensorsignale in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit des Trägergases wird in der Gasmischanlage ein weiterer Messgaskühler eingesetzt, der zur Kondensation des Wassers auf eine Temperatur von 20°C anstatt der für die anderen Analyten üblichen 6°C gekühlt wird. Damit lässt sich ein größerer Luftfeuchtigkeitsbereich abdecken. Bei der Messtemperatur von 35°C liegt so die maximal zu mischende Luftfeuchtigkeit bei 41,5%. Untersucht werden Luftfeuchtigkeitsgehalte von 0%, 10%, 20%, 30%, 35% und 40% relativer Feuchte. In der nachfolgenden Tabelle sind die gemessenen Analyten mit ihren Konzentrationen und dem untersuchten Feuchtigkeitsbereich aufgelistet.

*Tabelle 5-23: Übersicht über die gemessenen Analyten und die eingestellten Konzentrationen im unterschiedlich befeuchteten Prüfgas. Die Fehler ergeben sich aus den Regelfehlern der Massenflussregler und der Unsicherheit in der Dampfdruckbestimmung*

Analyt	Konzentration	Untersuchter Feuchtigkeitsbereich
Benzol	(1840 ± 150)ppm	0% - 40% r.F.
Ethanol	(900 ± 80)ppm	0% - 40% r.F.
Pyridin (*)	(1280 ± 100)ppm	0% - 35% r.F.
2-Pentanon (*)	(870 ± 60)ppm	0% - 35% r.F.

Für eine Luftfeuchtigkeit von 40% relativ lassen sich Pyridin und 2-Pentanon nicht mehr in der entsprechenden Konzentration der feuchten synthetischen Luft zusetzen. Daher muss in diesem Feuchtigkeitsbereich auf die Messung dieser beiden Analyten verzichtet werden.

Die Messung wird in der MSE mit je 8 identisch beschichteten Standardarrays durchgeführt. In der Abbildung 5-49 ist das Resultat der Messung am Beispiel von zwei Sensoren dargestellt. Die Messkurven dieser beiden Sensoren werden ausgewählt, weil an ihnen das unterschiedliche Ansprechverhalten auf Wasser am deutlichsten ausgeprägt ist. Während der Sensor mit der Membran E3 bei der Luftfeuchtigkeitsänderung von 0% auf 40% rel. F. eine Grundliniensignalsteigerung von ~150% aufweist, beträgt diese beim Sensor mit der Membran E2 lediglich ~6%.

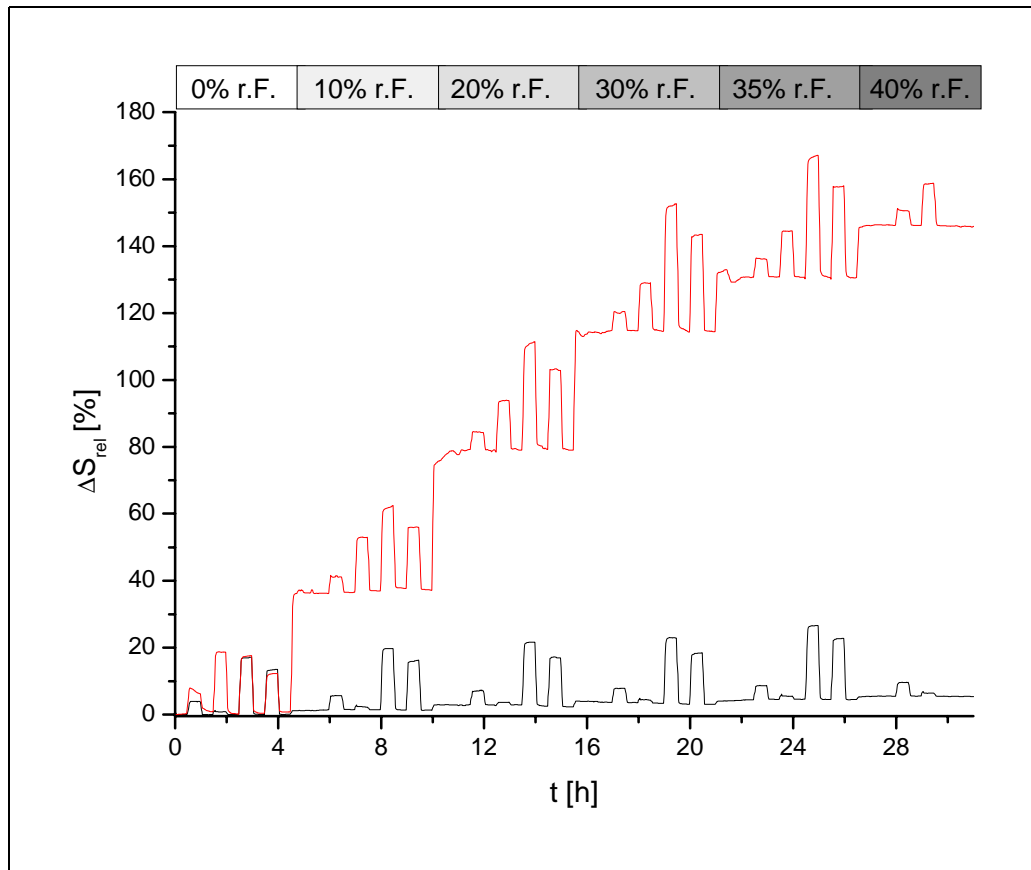


Abbildung 5-49: Darstellung des Messverlaufes des Sensors mit der Membran E2 (schwarz) und des Sensors mit der Membran E3 (rot) in den Zusammensetzungen, wie sie im Standardarray verwendet werden. Die Sensoren werden den in Tabelle 5-23 angegebenen Konzentrationen an Benzol, Ethanol, Pyridin und 2-Pentanon bei verschiedenen Luftfeuchtigkeitsgehalten ausgesetzt. Gemessen wurde mit der MSE mit einem Volumenstrom von 200mL/min, bei einer Temperatur von 35°C und unter Normaldruckbedingungen. Bei diesen beiden Sensoren ist deutlich der unterschiedlich starke Feuchtigkeits-einfluss auf das Sensorsignal zu erkennen.

#### Grundliniensignaluntersuchungen:

Zunächst wird die Entwicklung des Grundliniensignals untersucht. Imgrunde handelt es sich dabei um die Kalibrierung der Sensoren auf Wasser über einen weiten Konzentrationsbereich. Die relative Feuchte von 40% bei einer Temperatur von 35°C entspricht einer Konzentration von 22200ppm Wasser. Da die Feuchte hier aber als Hintergrund betrachtet wird, wird im Folgenden von einer Änderung des Grundliniensignals in Abhängigkeit der rel. Feuchte gesprochen.

Grundlage für die Untersuchung des Einflusses der Luftfeuchtigkeit auf das Grundliniensignal der Sensoren bildet die nachfolgende Gleichung:

$$\text{Gleichung 5-17:} \quad \Delta(S_0)_{rel,r.F.} = \frac{S_{0,r.F.,i} - S_{0,0\%r.F.,i}}{S_{0,0\%r.F.,i}} \cdot 100\%$$

Der berechnete Wert  $\Delta(S_0)_{rel,r.F.}$  beschreibt die prozentuale Änderung der Grundliniensignale in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit in Bezug zum Grundliniensignal  $S_{0,0\%r.F.}$  bei 0% rel. Feuchte. Das Ergebnis für die acht Sensoren des Standardarrays zeigen die Graphen der Abbildung 5-50, wobei jeder Wert aus dem Mittelwert der Messwerte von jeweils acht identisch beschichteten Sensoren bestimmt wurde.

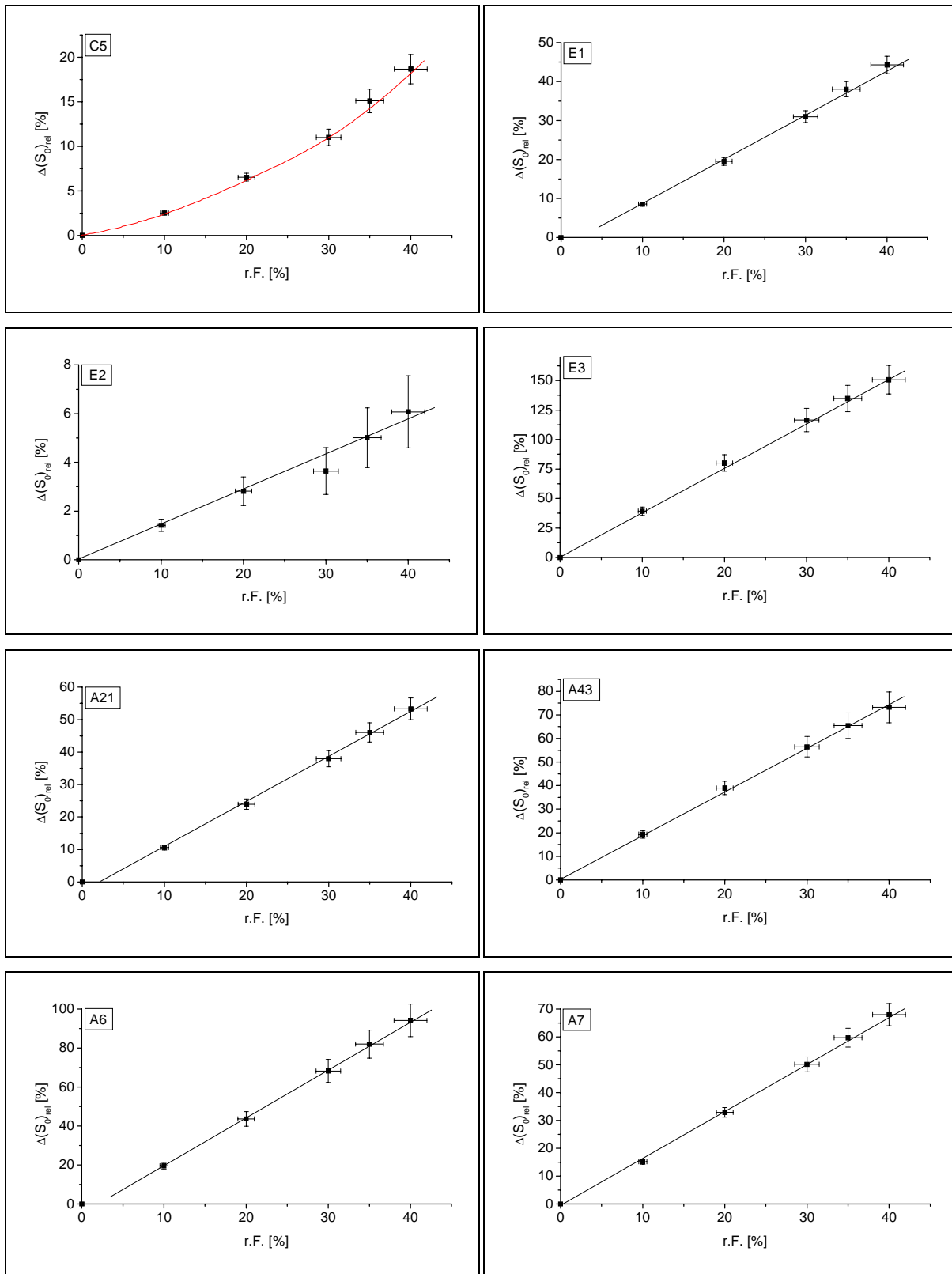


Abbildung 5-50: Relative Grundliniensignaländerung  $\Delta(S_0)_{rel}$  in Abhängigkeit der rel. Feuchte (r.F.). Die aufgetragene Sensormembran ist jedem Graphen beigelegt. Die Änderung ist bezogen auf das Grundliniensignal bei 0% rel. Feuchte. Gemessen wurde mit der MSE mit einem Volumenstrom von 200mL/min, bei einer Temperatur von 35°C und unter Normaldruckbedingungen. Die Fehler ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung der Standardabweichung von acht identisch beschichteten Sensoren und den Regel Fehlern der Gasmischanlage.

Außer für die Signale des Sensors mit der Membran C5 kann für die Signale aller anderen untersuchten Sensoren eine lineare Steigung des Grundliniensignals in Abhängigkeit der relativen Feuchte beobachtet werden. Für die Sensoren mit den Membranen E1, A1 und A6 ist mit einem Abflachen dieser Steigung zwischen 0% und 10% relativer Feuchte zu rechnen, da der Messpunkt bei 0% relativer Feuchte mit der eingezeichneten Gerade nicht getroffen wird.

Beim Sensor mit der Membran C5 findet sich kein lineares Verhalten. In diesem Falle wird durch die Aufnahme von Wasser eine weitere Feuchtigkeitsaufnahme begünstigt bzw. der signalbildende Effekt verstärkt. Schon in früheren Arbeiten wurde gezeigt [142], dass eine Membran mit dem Polymer POX bezüglich ihrer Signalentwicklung bei einer Luftfeuchtigkeitänderung keinem linearen Verhalten folgt. Es kann angenommen werden, dass durch das starke Quellen dieser Membran durch Wasser sich das Membranzvolumen vergrößert. Das führt dazu, dass bei zunehmendem Wassergehalt die Änderung des Signals größer wird.

Was den quantitativen Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Sensorsignal angeht, so lässt sich an den Graphen der Abbildung 5-50 erkennen, dass dieser sehr unterschiedlich ausfällt. Während der Sensor mit der Membran E2 mit 6% Grundliniensignaländerung nur schwach auf eine Feuchtigkeitsänderung von 0% auf 40% relative Feuchte reagiert, ist dies bei den Sensoren mit den Membranen E1 bzw. E3 mit 94% bzw. 151% sehr viel höher.

### ***Differenzsignaluntersuchungen:***

Für die Analyten Pyridin und 2-Pentanon ergibt sich eine weitestgehend identische Entwicklung der Differenzsignale. Innerhalb der Fehlergrenzen nehmen die Differenzsignale auf diese beiden Analyten bei allen Sensoren durchweg zu, wenn die Luftfeuchtigkeit erhöht wird. Beispielhaft ist dies in der Abbildung 5-51 für beide Analyten an zwei unterschiedlichen Sensoren gezeigt.

Beim Analyten Benzol zeigt sich ein anderes Bild. Für 20% bzw. 30% relative Luftfeuchtigkeit ergibt sich hier für die Sensoren ein Maximum des Differenzsignals. In der Abbildung 5-51 wird dies am Beispiel des Sensors mit der Membran A6 demonstriert, der für 1000ppm Benzol ein Differenzsignalmaximum bei 30% relativer Feuchte besitzt. Das Verhalten dieses Sensors gegenüber Benzol lässt sich aber verstehen, wenn man berücksichtigt, dass die Sensormembranen durch die Aufnahme des Wassers immer polarer werden. Je polarer die Membran wird, umso schlechter lässt sich ein völlig unpolarer Analyt wie Benzol in der Membran lösen. Das Verteilungsgleichgewicht zwischen Membran und Gasphase verschiebt sich für Benzol also immer mehr in Richtung Gasphase. Bei geringen Feuchtigkeitsgehalten ist dieses Verhalten noch nicht sehr ausgeprägt, so dass das Differenzsignal, das auf das Grundliniensignal aufbaut, durch das steigende Grundliniensignal zunächst anwächst. Durch die zunehmende Aufnahme von Wasser in die Sensormembran bei steigendem Feuchtigkeitsgehalt wird das Verteilungsgleichgewicht von Benzol zwischen Gasphase und Membran immer mehr Richtung Gasphase verschoben, so dass trotz steigenden Grundliniensignals das Differenzsignal für Benzol bei sich erhöhenden Feuchtigkeitsgehalten abnimmt.

Wiederum ganz anders verhalten sich die Sensormembranen bei Änderung der Luftfeuchtigkeit gegenüber dem Analyten Ethanol. In der Abbildung 5-51 sind für drei unterschiedliche Sensoren die Signalentwicklungen für Ethanol aufgezeigt. Es handelt sich um die gleichen Sensoren, die für die anderen drei Analyten als Beispiel ausgesucht wurden. Während sich für die Sensoren mit der Membranen A6 und

A21 in etwa konstante Signale bei sich änderndem Luftfeuchtigkeitshintergrund ergeben, lässt sich für den Sensor mit der Membran A43 eine abnehmende Tendenz in den Differenzsignalen mit steigenden Luftfeuchtigkeitsgehalten erkennen. Besonders ausgeprägt ist diese Abnahme beim Sensor mit der Membran E3. Hier lässt sich ein Signalverlust von 30% für das Differenzsignal zwischen 0% und 40% relativer Luftfeuchtigkeit feststellen. Leicht zunehmende Differenzsignale lassen sich nur beim Sensor mit der Membran E2 beobachten, der dadurch auffällt, dass er sehr unsensitiv für Wasser und somit auch für Ethanol ist. Auf Grund der Korrelation der Signaländerungen zwischen Ethanol und Wasser kann als Grund für dieses Verhalten prognostiziert werden, dass Ethanol und Wasser mit einander um die Aufnahme in die Sensormembran konkurrieren. Das Wasser, das bei 40% relativer Feuchte in fast 25-fachem Überschuss gegenüber 900ppm Ethanol vorliegt, verdrängt dieses demnach aus der Sensormembran.

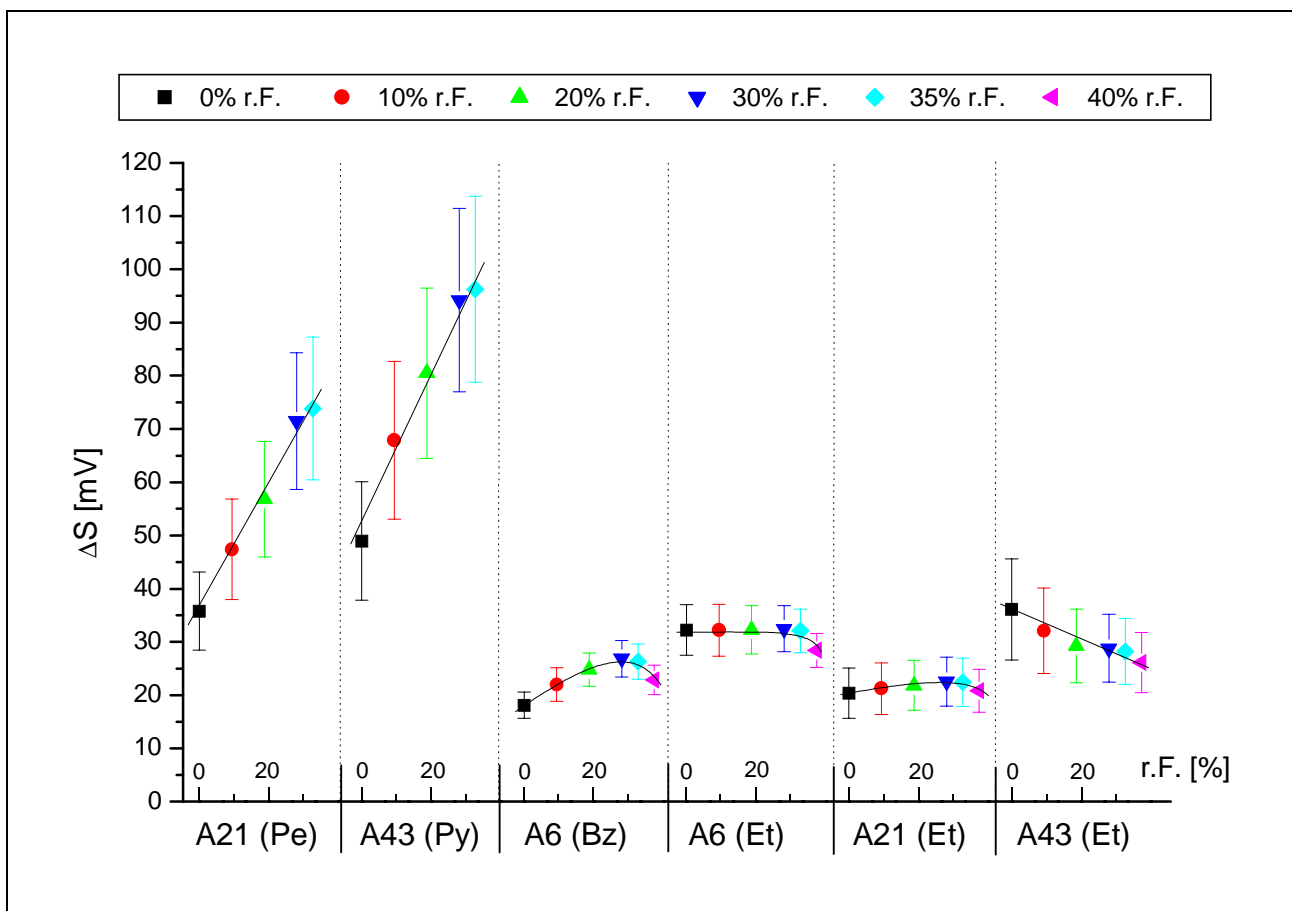


Abbildung 5-51: Differenzsignale  $\Delta S$  von ausgesuchten Sensoren auf die vier gemessenen Analyten. Die Werte stammen aus einer Messung in der MSE, in der 8 identisch beschichtete Standardarrays auf Benzol (Bz), Ethanol (Et), Pyridin (Py) und 2-Pentanone (Pe) hin untersucht wurden. Gemessen wurde mit der MSE mit einem Volumenstrom von 200mL/min, bei einer Temperatur von 35°C und unter Normaldruckbedingungen. Die Fehler ergeben sich aus der Standardabweichung von jeweils acht Sensorsignalen.

Die Betrachtung der Differenzsignale hat gezeigt, dass für sich ändernde Luftfeuchtigkeitshintergründe unterschiedliche Signalentwicklungen zu erwarten sind, die sowohl vom zu messenden Analyten als auch von der Sensormembran abhängen.



### Untersuchungen in Bezug auf das relative Sensorsignal

Für die Auswirkungen der Luftfeuchtigkeit auf die relative Signaländerung lassen sich, wie an den Signalen von ausgesuchten Sensoren in der Abbildung 5-52 zu erkennen ist, Pyridin und 2-Pentanon wieder gemeinsam betrachten. Dabei zeigen sich für die Sensoren mit den Membranen C5 und E1 durchweg leicht steigende relative Signaländerungen. Für den Sensor mit der Membran A6 ergibt sich bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30% ein Signalmaximum. Selbiges Verhalten zeigen auch die anderen Sensoren mit dem Polymer PECH. Für den Sensor mit der Membran E3 liegt dieses Maximum beim Analyten Pyridin schon bei einer rel. Feuchte von 10%. Lässt man diesen Sensor unberücksichtigt, so führen steigende relative Feuchtigkeitsgehalte bis 35% zu durchschnittlich steigenden relativen Signaländerungen. Für diese beiden Analyten wirken demnach entsprechende Mengen Wasser in der Sensormembran leicht signalverstärkend.

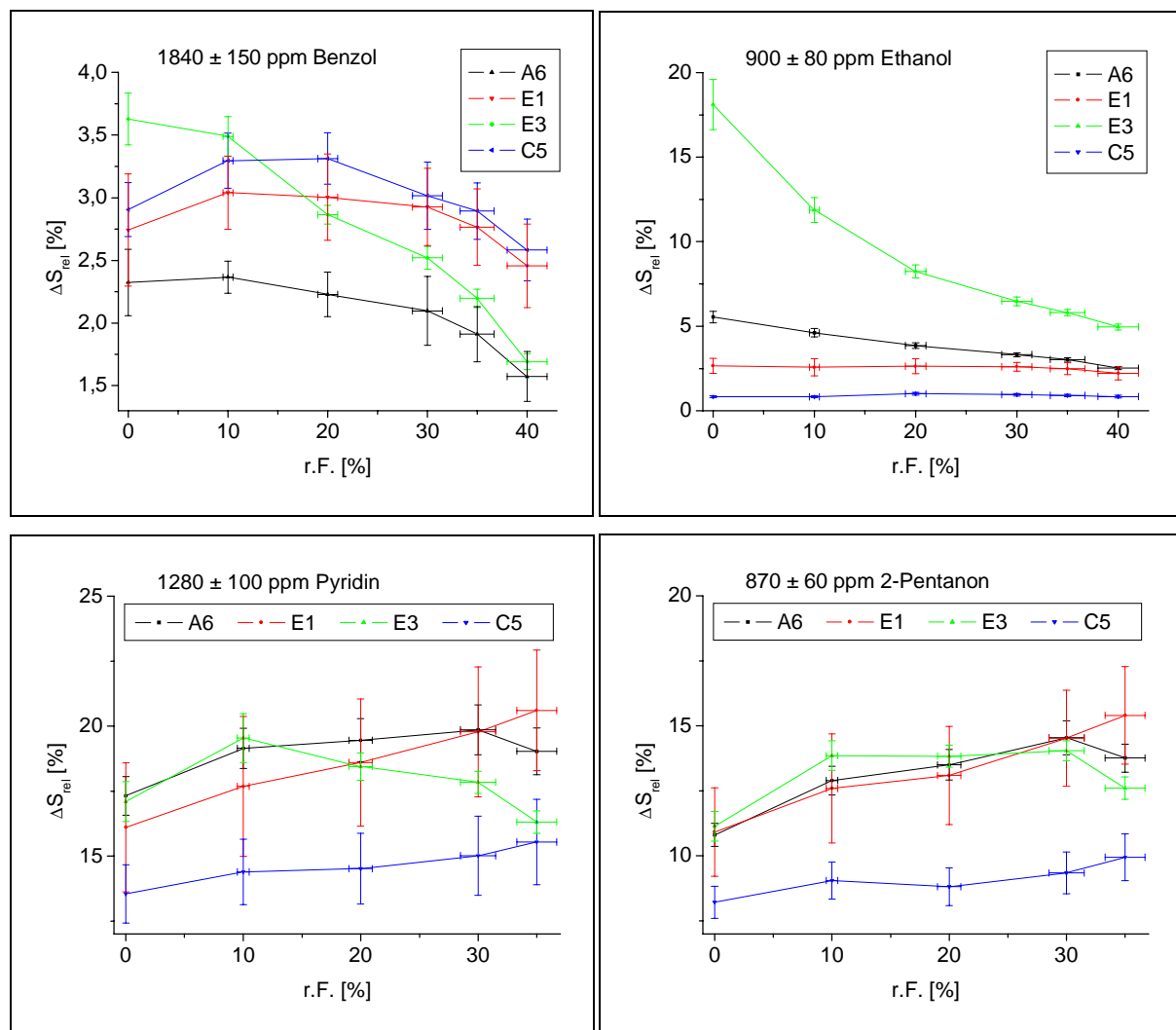


Abbildung 5-52: Entwicklung der relativen Signaländerung  $\Delta S_{rel}$  in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit für ausgesuchte Sensoren. Gemessen wurde mit der MSE mit einem Volumenstrom von 200 mL/min und bei 35°C und Normaldruckbedingungen. Die Fehler ergeben sich aus der Standardabweichung von acht identisch beschichteten Sensoren und aus den Fehlern der Prüfsgenerierung.

Beim Analyten Benzol zeigen sich andere Entwicklungen in Abhängigkeit von der Sensormembran, wie in der Abbildung 5-52 zu sehen ist. Hier führt ein zunehmender Luftfeuchtigkeitsgehalt früher oder später zu geringer werdenden relativen Signaländerungen. Teilweise, wie bei den Sensoren mit den Membranen E1 oder C5, durchlaufen die relativen Signaländerungen zwischen 10% und 20% relativer Feuchte ein Maximum. Ein kontinuierlich fallender Signalverlauf tritt beim Sensor mit der Membran E3 zu Tage. Die Aufnahme von Wasser steigert das Grundliniensignal wesentlich ausgeprägter als das Differenzsignal. Bei hohen Feuchtigkeitsgehalten sinkt, wie mit der Abbildung 5-51 gezeigt wurde, sogar das Differenzsignal für Benzol, so dass als Folge die relative Signaländerung drastisch sinkt.

Für den Analyten Ethanol schließlich zeigt sich wieder ein anderes Bild. Auch hier lassen sich unterschiedliche Entwicklungen der relativen Signaländerung in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit erkennen, wie sich an den Signalverläufen in der Abbildung 5-52 erkennen lässt. Zum einen zeigen sich kontinuierlich sinkende relative Signaländerungen bei steigenden Feuchtigkeitsgehalten. Der dargestellte Signalverlauf des Sensors mit der Membran A6 ist ein Beispiel dafür, wie mit zunehmender Feuchte das Relativsignal kontinuierlich abnimmt. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten beim Sensor mit der Membran E3. Hier sinkt das betrachtete Signal von 0% auf 10% rel. Feuchte um über 30%. Das Konkurrieren von Ethanol und Wasser beim Eindringen in die Sensormembran schlägt sich somit in Bezug auf die relative Signaländerung in einem deutlichen Verlust an Sensitivität nieder.

Bei den Sensoren mit den Membranen E1 oder C5 wiederum sind keine signifikant fallenden relativen Signaländerungen bei steigenden Feuchtigkeitsgehalten bis zu 40% relativ zu beobachten.

Unverändert mit steigenden Feuchtigkeitsgehalten bleiben auch die relativen Signaländerungen des Sensor mit der Membran E2. Die geringe Aufnahmefähigkeit dieser Membran für Wasser führt nicht dazu, dass Ethanol aus der Membran gedrängt wird. Das Verteilungsgleichgewicht zwischen Gasphase und Membran ist hier für Ethanol ohnedies stark in Richtung Gasphase verschoben, was sich in einer geringen relativen Signaländerung von 0,7-1% niederschlägt. Das Verteilungsgleichgewicht für Ethanol ist bei dieser Membran also nahezu unabhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit.

Da diese Sensoren für den Einsatz im AIRCHECK-Messgerät gedacht sind, stellt sich hier die Frage, in welchem Luftfeuchtigkeitsbereich das durch die Silikagel-Kartusche getrocknete Trägergas liegt. Dazu wird eine Kartusche für 24h bei 130°C ausgeheizt und somit regeneriert. Die Messung der rel. Feuchte des Trägergases bei Nutzung dieser Silikagel-Kartusche ergibt einen Wert von 3,5%.

Für das AIRCHECK-Messgerät ist es somit relevant, sich den Einfluss der Feuchtigkeit auf die relative Signaländerung der Sensoren im unteren Feuchtigkeitsbereich anzusehen und zu quantifizieren. Dies geschieht durch Übertragung der Gleichung 5-17 auf die relative Sensorsignaländerung:

*Gleichung 5-18:*

$$\Delta(\Delta S_{rel})_{rel,0 \rightarrow 10\% r.F.} = \frac{\Delta S_{rel,10\% r.F.,i} - \Delta S_{rel,0\% r.F.,i}}{\Delta S_{rel,0\% r.F.,i}} \cdot 100\%$$

In der folgenden Balkengrafik ist das Ergebnis dieser Berechnung auf die acht Sensoren des Standardarrays gegenüber den vier untersuchten Analyten dargestellt, wobei jeder Wert aus dem Mittelwert der Messwerte von jeweils acht identisch beschichtete Sensoren bestimmt wurde:

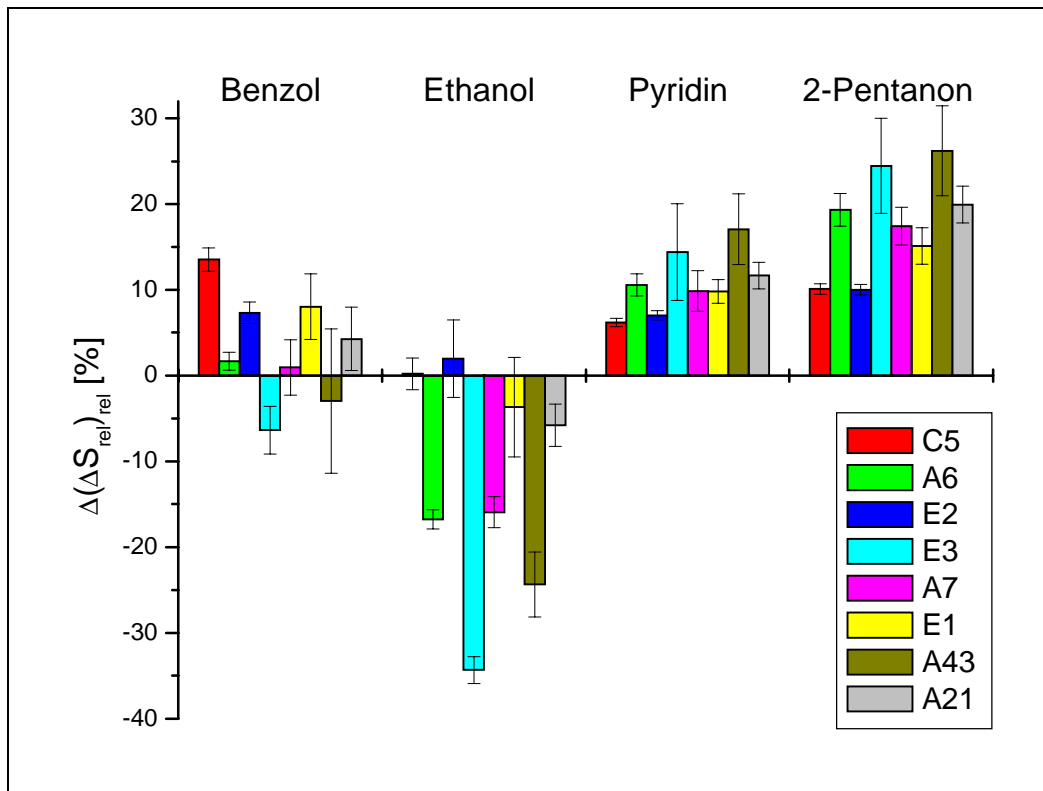


Abbildung 5-53: Balkendiagramm über die prozentualen Änderungen der relativen Sensorsignaländerung  $\Delta(\Delta S_{rel})_{rel}$  auf die vier untersuchten Analyten im Bereich von 0% bis 10% relativer Feuchte zum Signal bei 0% relativer Feuchte. Die Fehler ergeben sich aus der Standardabweichung der Werte von acht identisch beschichteten Sensoren.

Dem Diagramm kann entnommen werden, um wie viel Prozent sich die relative Signaländerung auf den jeweiligen Analyten im Vergleich zur relativen Signaländerung bei 0% relativer Feuchte ändert, wenn die Luftfeuchtigkeit von 0% auf 10% relative Feuchte erhöht wird.

Während für Pyridin und 2-Pentanon eine Zunahme aller relativen Signaländerungen eintritt, kommt es bei Ethanol fast durchweg zu einer Verringerung. Für Benzol ergeben sich für zunehmende Feuchtigkeitsgehalte steigende und fallende relative Signaländerungen, wobei die steigenden Signaländerungen überwiegen.

Ist eine Identifizierung von Substanzen über die Ansprechmuster angedacht, müssen diese für zu messende Substanzen charakteristisch sein. Eine Änderung der Ansprechmuster kann zu Fehlklassifizierungen führen. Damit die Änderung gering bleibt, ist es entscheidend, dass sich die Entwicklung der relativen Signale mit steigenden Luftfeuchtigkeitsgehalten gleichartig verhalten. Dies ist aber für die Sensoren des Standardarrays gegenüber den untersuchten Substanzen nicht erfüllt. Im Falle von Pyridin beträgt der Unterschied in der Änderung der relativen Signaländerungen zwischen dem am geringsten und am höchsten anwachsenden Signal 17%, wenn die relative Feuchte von 0% auf 10% erhöht wird. Für Ethanol ist dieser Unterschied mit 40% sogar mehr als doppelt so groß.

Sind als Ergebnis bei einer angedachten Messung mit dem AIRCHECK-Messgerät neben dem Ansprechmuster auch quantitative Aussagen über die gemessenen Proben gefordert, verliert das Ergebnis durch die sich verändernden relativen Signaländerungen an Genauigkeit. Demnach müssen diese so gering wie möglich gehalten werden.

Im Folgenden soll abgeschätzt werden, wie groß die Luftfeuchtigkeitsänderung sein darf, damit sich die relative Signaländerung auf 1000ppm Analyt nicht um mehr als 5% verändert. Betrachtet werden dazu die Signale von den Sensoren, die sich bei der Erhöhung der relativen Feuchte von 0% auf 10% am stärksten verändern. Dabei wird eine lineare Abhängigkeit zwischen Signal- und Feuchtigkeitsänderung in diesem Feuchtigkeitsbereich zugrunde gelegt. Die Berechnung geschieht über folgende Gleichung:

$$\text{Gleichung 5-19: } \Delta F_{\max, \pm 5\% \Delta S_{rel}} = \frac{0,05 \cdot 0,1}{\Delta(\Delta S_{rel})_{0 \rightarrow 10\% r.F., \max}} \cdot 100\%$$

Die Sensoren und die dazugehörigen Werte können der folgenden Tabelle entnommen werden.

*Tabelle 5-24: Zulässige maximale Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit bei einer Messtemperatur von 35°C und unter Normaldruckbedingungen, wenn die daraus resultierende Änderung der relativen Signaländerung auf 1000ppm Analyt nicht mehr als 5% betragen darf. Zugrunde liegt der Feuchtigkeitsbereich von 0% bis 10% relativ.*

Analyt	Feuchtempfindlichste Membran	$\Delta F_{\max, \pm 5\% \Delta S_{rel}}$
Benzol	C5	(3,7 ± 0,4)%
Ethanol	E3	(1,5 ± 0,1)%
Pyridin	A43	(2,9 ± 0,7)%
2-Pentanon	A43	(1,9 ± 0,4)%

Für Benzol ergibt sich eine zulässige Feuchtigkeitsschwankung von 3,7%. Ändert sich die Feuchtigkeit um diesen Betrag, ist für diesen Analyten mit einer Zunahme der relativen Signaländerung von 5% beim Sensor mit der Membran C5 zu rechnen. Gegenüber dem Analyten Ethanol zeigt sich der Sensor mit der Membran E3 als am feuchtigkeitsempfindlichsten. Für die Analyten Pyridin und 2-Pentanon liegen die Werte für eine resultierende Änderung der relativen Signaländerung von 5% bei knapp 3% bzw. 2% relativer Feuchte.

Als Fazit dieser Untersuchung lässt sich festhalten, dass bei Verwendung dieser Sensoren im AIRCHECK-Messgerät sichergestellt sein muss, dass sich die Luftfeuchtigkeit im Nullluftstrom nur wenig ändert, wenn eine entsprechende Genauigkeit der Ergebnisse gefordert ist. Nur dann ist die Wiederholbarkeit der Messungen gewährleistet.

Wie die unterschiedlichen Ergebnisse auf die untersuchten vier Analyten gezeigt haben, lässt sich keine generelle Voraussage des Luftfeuchtigkeitseinflusses auf zu untersuchende Analyten machen. Es hat sich gezeigt, dass die Aufnahme von Wasser in die Sensormembran ihre Selektivitätseigenschaften verändert. Nimmt eine Membran viel Wasser auf, kann dies beispielsweise dazu führen, dass die Sensitivität gegenüber unpolaren Substanzen wie Benzol sinkt. Demnach muss der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Sensorsignale gegenüber zu messenden Analyten einzeln bestimmt werden.

#### 5.4.3.4 Bestimmung von Sensitivitäten und Nachweisgrenzen

Die Sensitivität und die Nachweisgrenze unter festgelegten Bedingungen stellen wichtige Kenngrößen für Sensoren dar. Daher wird auf diese beiden Charakteristika im Folgenden eingegangen. Wie die vorangegangenen Kapitel gezeigt haben, spielen die Messbedingungen dabei eine wichtige Rolle. Die nachfolgend bestimmten Sensitivitäten und Nachweisgrenzen werden bei folgende Bedingungen ermittelt:

- Temperatur : 35°C
- Druck : Außendruckbedingungen (~1000hPa)
- Volumenfluss : 7,5mL/min

Als Sensoren werden die acht des Standardarrays untersucht.

Die Sensitivitäten werden durch Messungen von Einzelanalyten im Konzentrationsbereich von 50ppm bis 1000ppm bestimmt. Beispielfhaft ist in den folgenden beiden Abbildungen die Messkurve und die sich daraus ergebende lineare Regression des Sensors mit der Membran E1 auf den Analyten Pyridin dargestellt. Die anderen Sensoren und Analyten zeigen ähnliches Verhalten. Neben Pyridin werden die Sensoren auch auf die Analyten Benzol, Ethanol, 2-Pentanon, 1-Nitropropan und Wasser hin untersucht. Die Messung zeigt, dass für den betrachteten Messbereich eine lineare Abhängigkeit zwischen Sensorsignal und Analytkonzentration besteht.

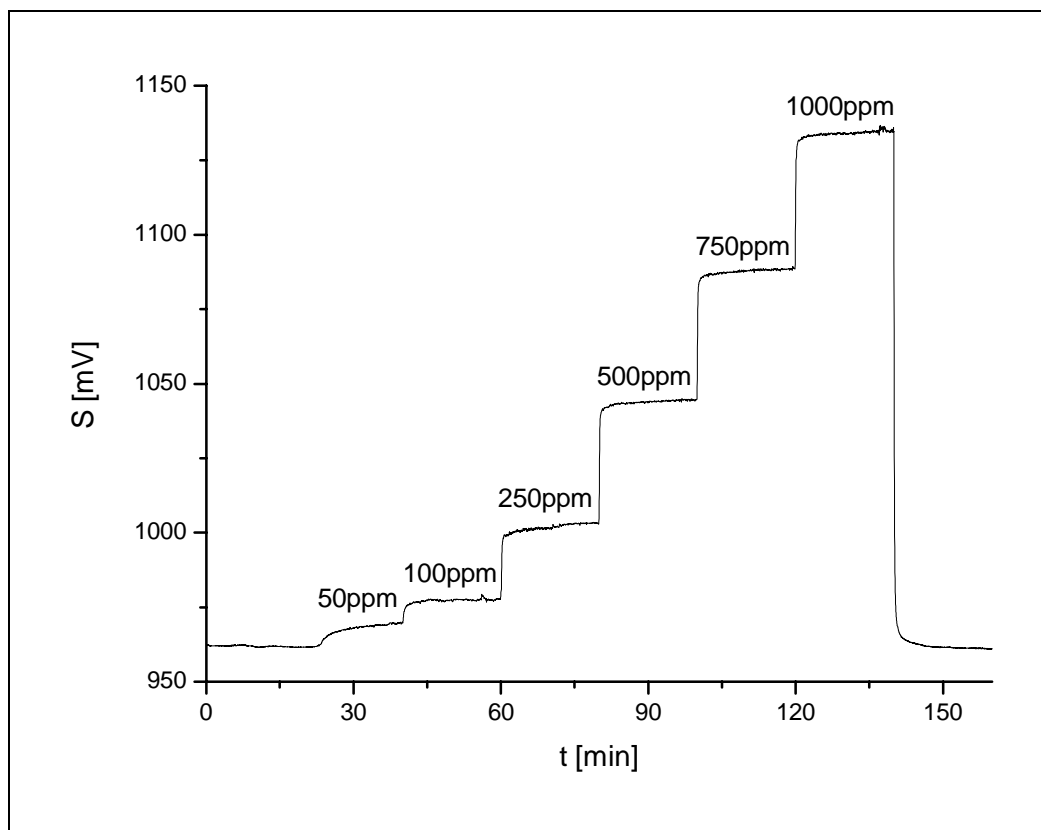


Abbildung 5-54: Darstellung einer Messkurve des Sensors mit der Membran E1, wie er im Standardarray genutzt wird. Aufgetragen ist das Sensorsignal  $S$  gegen die Zeit  $t$ . Es handelt sich um eine Aufstockung von Pyridin in synthetischer Luft.

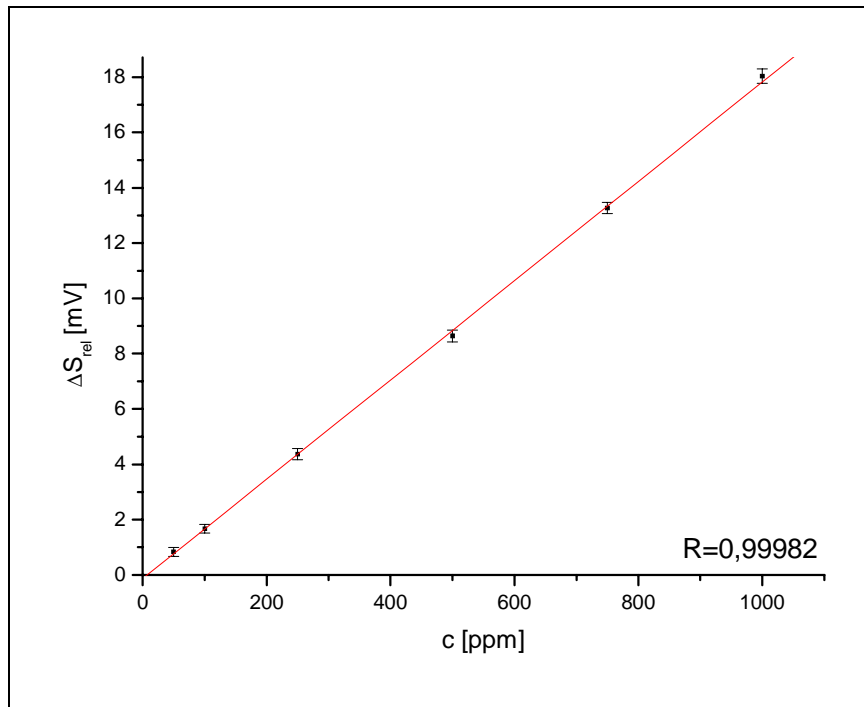


Abbildung 5-55: Auswertung der Ansprechkurve aus Abbildung 5-54, indem die dortigen Stationärsignale als relative Differenzsignale gegen die Konzentration aufgetragen werden. Die lineare Regression der Messpunkte ergibt einen Regressionsfaktor  $R$  nahe eins. Die Fehler ergeben sich aus der grafischen Auswertung der Messwerte.

Eine vollständige Auswertung aller durchgeführten Kalibrierungsmessungen führt zu den Werten in der Tabelle 5-25. Ein Blick in diese Tabelle zeigt, dass die Sensitivitäten der Sensoren für die Analyten Benzol, Pyridin, 2-Pentanon und 1-Nitropropan nicht besonders unterschiedlich sind. Die acht Sensoren des Standardarrays besitzen also in Bezug auf diese Substanzen keine ausgeprägten Selektivitätsunterschiede. Bei Ethanol und Wasser sieht dies anders aus. Hier finden sich teilweise immense Unterschiede in der Sensitivität zwischen den einzelnen Sensoren. Darüber hinaus lässt sich erkennen, dass die Sensitivitäten von Ethanol und Wasser miteinander korrelieren.

Tabelle 5-25: Übersicht über die Sensitivitäten der Sensormembranen, die im Standardarray verwendet werden. Die Werte geben die relative Signaländerung in Promille pro ppm wider. Der Fehler ergibt sich aus der linearen Regression der Werte, die aus den Kalibrierungsmessungen grafisch ermittelt wurden.

Sensor-membran	Benzol [‰/ppm]	Ethanol [‰/ppm]	Pyridin [‰/ppm]	2-Pentanon [‰/ppm]	1-Nitropropan [‰/ppm]	Wasser [‰/ppm]
<b>C5</b>	0,021 ± 0,004	0,012 ± 0,001	0,154 ± 0,002	0,214 ± 0,003	0,255 ± 0,001	0,009 ± 0,001
<b>A6</b>	0,021 ± 0,004	0,076 ± 0,004	0,182 ± 0,002	0,261 ± 0,003	0,368 ± 0,004	0,089 ± 0,003
<b>E2</b>	0,023 ± 0,005	0,010 ± 0,002	0,160 ± 0,003	0,301 ± 0,005	0,303 ± 0,003	0,004 ± 0,002
<b>E3</b>	0,025 ± 0,003	0,220 ± 0,002	0,203 ± 0,004	0,285 ± 0,004	0,314 ± 0,003	0,335 ± 0,006
<b>A7</b>	0,017 ± 0,003	0,062 ± 0,003	0,155 ± 0,002	0,223 ± 0,004	0,320 ± 0,003	0,075 ± 0,004
<b>E1</b>	0,020 ± 0,003	0,040 ± 0,003	0,180 ± 0,002	0,291 ± 0,005	0,376 ± 0,003	0,030 ± 0,003
<b>A43</b>	0,017 ± 0,004	0,113 ± 0,004	0,126 ± 0,003	0,209 ± 0,006	0,270 ± 0,004	0,138 ± 0,004
<b>A21</b>	0,019 ± 0,004	0,067 ± 0,004	0,120 ± 0,003	0,184 ± 0,006	0,236 ± 0,004	0,035 ± 0,003

Aus der Sensitivität heraus lässt sich die Nachweisgrenze berechnen. Die Nachweisgrenze kann über die dreifache Standardabweichung des Signalrauschens abgeschätzt werden (vgl. Kapitel 3.1.1).

Die Messtechnik des AIRCHECK-Gerätes ist so ausgelegt, dass der eingebaute 16bit-Wandler möglichst effektiv arbeitet. Das bedeutet, dass das Rauschen des Signals nur wenige Bit ausmacht. Bei einem Signalmaximum von 3333mV beträgt das Signalrauschen, bedingt durch die Messelektronik, in der Regel nicht mehr als 0,4mV. Die Berechnung der Standardabweichungen für die Grundliniensignale der Sensoren liefern Werte von 0,3mV. Wird dieser Wert für die Nachweisgrenze zu Grunde gelegt, führt dies dazu, dass die Größe eines Signals  $\sim 1\text{mV}$  betragen muss. Ausgehend von den Werten in Tabelle 5-25 lassen sich unter Hinzuziehung der Grundliniensignale damit die Nachweisgrenzen für die untersuchten Sensoren und Analyten berechnen. Die sich ergebenden Werte sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Es zeigt sich, dass die Nachweisgrenzen für die untersuchten Analyten im mittleren und unteren ppm-Bereich angesiedelt sind. Diese Werte sind für Sensoren, die Rezeptorschichten auf Basis von Polymeren nutzen, typisch.

*Tabelle 5-26: Nachweisgrenzen der Sensoren des Standardarrays. Die Werte ergeben sich aus den in Tabelle 5-25 angegebenen Sensitivität unter Berücksichtigung des Grundliniensignals und einem Signalrauschen von 1,2mV und sind in ppm angegeben. Die Werte sind jeweils aufgerundet.*

<b>Sensormembran</b>	<b>Benzol</b>	<b>Ethanol</b>	<b>Pyridin</b>	<b>2-Pentanon</b>	<b>1-Nitropropan</b>	<b>Wasser</b>
<b>C5</b>	35	55	4	3,0	2,5	75
<b>A6</b>	75	20	8	6,0	4,0	20
<b>E2</b>	50	120	7	4,0	4,0	310
<b>E3</b>	55	10	7	5,0	4,5	5
<b>A7</b>	70	20	8	5,5	4,0	20
<b>E1</b>	75	40	8	5,0	4,0	50
<b>A43</b>	110	20	14	9,0	7,0	15
<b>A21</b>	90	25	14	9,0	7,0	50

Für Ethanol und Wasser ergeben sich großen Schwankungen in den Nachweisgrenzen zwischen den unterschiedlichen Sensoren. Werden aber die Mittelwerte und als Fehler die Standardabweichungen der Nachweisgrenzen über alle acht Sensoren gebildet – die Nachweisgrenzen der Membran E2 für Ethanol und Wasser bleiben dabei auf Grund ihres Ausnahmewertes unberücksichtigt – , so zeigt sich wieder eine Korrelation zum Dampfdruck des zu messenden Analyten. Dies verdeutlicht die Abbildung 5-56.

Bei dieser Auftragung bleiben alle andern Eigenschaften der Substanzen unberücksichtigt. Damit sind dementsprechend große Abweichungen zu erwarten. Insgesamt bestätigt die Auftragung in dieser Abbildung, dass die Nachweisgrenzen deutlich vom Dampfdruck des zu messenden Analyten abhängen. Analyten mit geringem Dampfdruck lassen sich daher also auf Grund der Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes Sensormembran/Gasphase Richtung Sensormembran mit höherer Sensitivität und in niedrigeren Konzentrationen bestimmen.

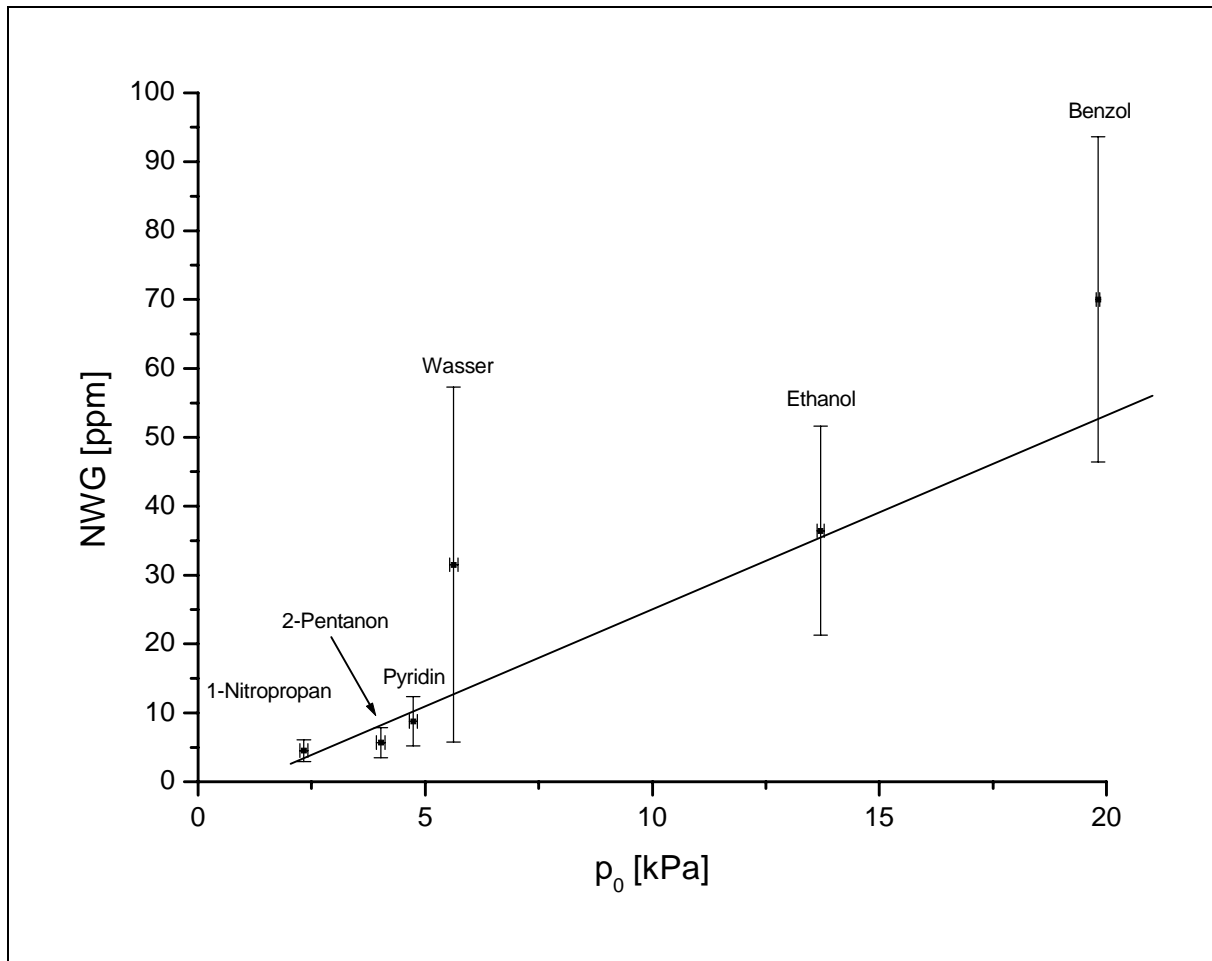


Abbildung 5-56: Auftragung ermittelten Nachweisgrenzen (NWG) gegen den Dampfdruck  $p_0$  der untersuchten Analyten bei einer Temperatur von  $35^\circ\text{C}$  (Messtemperatur). Die Fehler ergeben sich aus der Standardabweichung der Werte der acht Sensoren, wobei für Benzol und Ethanol die Nachweisgrenzen des Sensors mit der Membran E2 unberücksichtigt blieben.

#### 5.4.4 Kinetik von Stationärsignalen

Bisher wurde in den vorangegangenen Kapiteln die Größe der Signaländerungen an stationären Sensorsignalen behandelt. Die Ansprechzeiten der Sensoren sind dabei völlig außer Acht gelassen worden. In diesem Kapitel wird nun die Geschwindigkeit des Signalanstiegs und -abfalls untersucht. Eine genauere Untersuchung der Kinetik der Sensoren ist erforderlich, weil im AIRCHECK-Messgerät, in dem die Sensoren eingesetzt werden, transiente Signalverläufe gemessen werden. Bei der Messung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen im AIRCHECK-Messgerät beträgt die Durchgangszeit der Analyten durch die Sensorkammer teilweise nur wenige Sekunden, so dass nur wenig Zeit für eine Wechselwirkung der Analyten mit den Sensormembranen bleibt. Reagiert in solchen Fällen ein Sensor zu träge, hat dies zur Folge, dass kein entsprechendes Signal detektiert werden kann. Im Gegensatz zu stationären Signalen fließt deshalb die Ansprechzeit in die resultierende Signalhöhe mit ein.

Im folgenden Kapitel wird der Versuchsaufbau, der zur Messung der Kinetik verwendet wird, beschrieben. Anschließend werden maximale Ansprechgeschwindigkeiten und die Zeiten, die bis zum Erreichen von 90% des Stationärsignalmaximums vergehen, bestimmt und diskutiert.



### 5.4.4.1 Versuchsbeschreibung zur Messung der Sensorkinetik

Zur Messung der Kinetik ist es notwendig, den Konzentrationsverlauf der Analyten oberhalb der Sensormembranen zu kennen. Am zweckmäßigsten ist es, die Konzentration in Form einer Sprungfunktion mit rechteckigem Verlauf vorliegen zu haben. Um dies zu erreichen, wird zur Untersuchung der Kinetik von Sensoren der in der folgenden Grafik aufgezeichnete Versuchsaufbau verwendet:

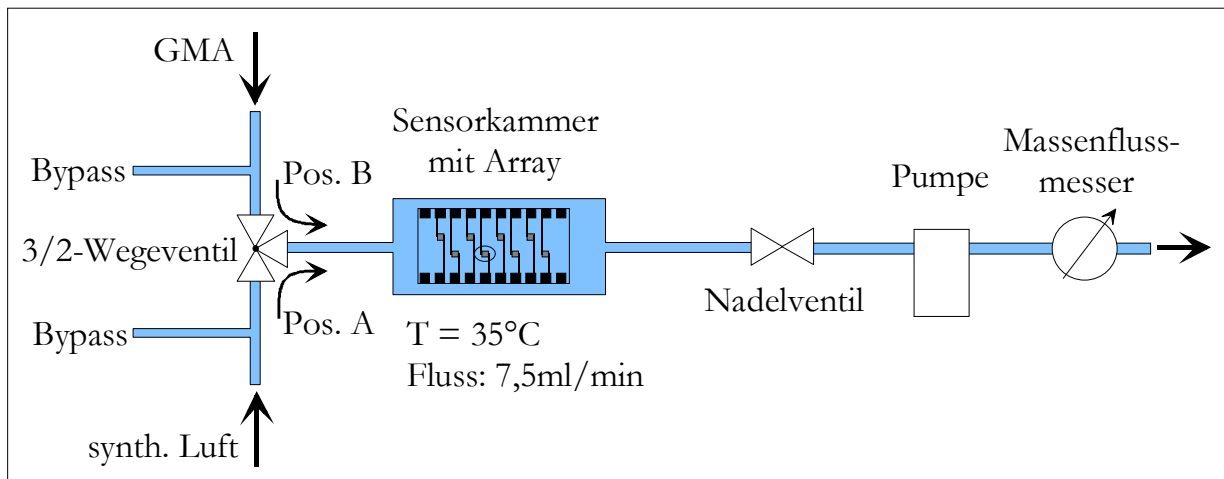


Abbildung 5-57: Versuchsaufbau zur Messung der Kinetik von Sensoren. Von der Gasmischanlage (GMA) wird Prüfgas bereitgestellt. Durch Umstellung des 3/2-Wegeventils kann der Gasstrom Richtung Sensorkammer schlagartig von reiner synthetischer Luft (Ventilposition A) auf Prüfgas (Ventilposition B) verändert werden.

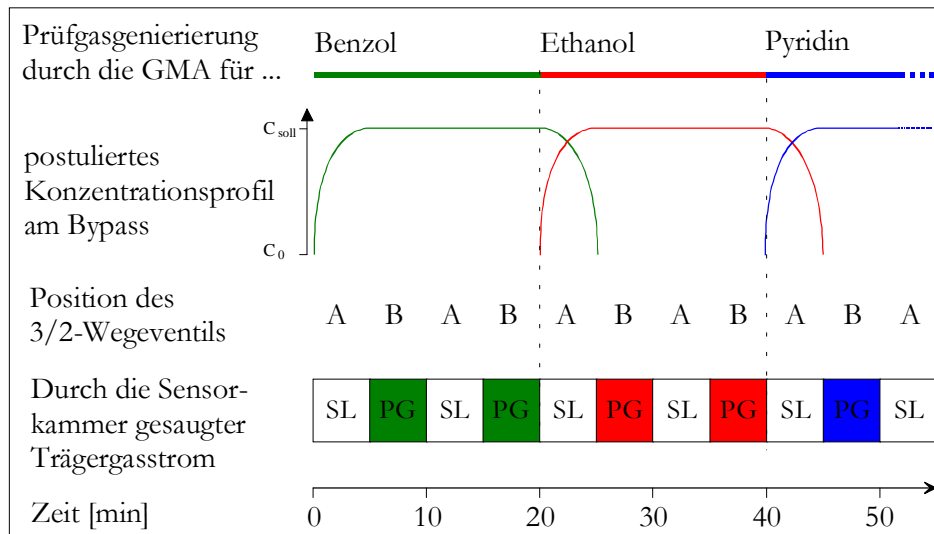
Das 3/2-Wegeventil ermöglicht es, den Trägergasstrom sprunghaft von reiner synthetischer Luft auf von der Gasmischanlage (GMA) bereitgestelltes Prüfgas umzustellen. Die Wegstrecke zwischen Ventil und Sensorkammer besteht aus einer ca. 5cm langen Kapillare mit 1mm Innendurchmesser. Das darin vorhandene Volumen von ca. 4 $\mu$ l ist bei einer Fließgeschwindigkeit von 7,5mL/min vernachlässigbar klein. Selbst das Sensorkammervolumen innerhalb der verwendeten Messingkarte, das ca. 90 $\mu$ l beträgt, wird im Mittel mehr als einmal pro Sekunde ausgetauscht. Der Sensor ist für die nachfolgenden Untersuchungen auf 35°C temperiert. Durch die Öffnung des Systems über die beiden Bypässe liegt Umgebungsdruck im System vor.

Für eine korrekte Messung muss gewährleistet sein, dass das Prüfgas vor dem Umstellen des 3/2-Wegeventils eine konstante Konzentration inne hat. Das wird erreicht, indem über 5 Minuten kontinuierlich das Prüfgas durch einen Bypass abgeleitet wird. Die eingeleiteten Gasströme sind mit einem Volumestrom von 200mL/min so hoch, dass gleichgültig von der Ventilstellung die Hauptmenge des Gasstromes durch den Bypass abgeleitet wird. Als Prüfgas werden von der GMA 1000ppm der Analyten Benzol, Ethanol, Pyridin, 2-Pentanon, 1-Nitropropan und Wasser in synthetischer Luft generiert. Die Abbildung 5-58 verdeutlicht den zeitlichen Verlauf und die Konzentrationsverhältnisse im Messzyklus:

Die von der Gasmischanlage bereitgestellten Prüfgas werden je zweimal gemessen, um sicherzustellen, dass die Konzentration des Prüfgas konstant ist bzw. keine Mischung zweier Analyten vorliegt.

Mit diesem Aufbau ist es nun möglich, die Sensoren schlagartig mit einem Analyten in einer konstanten Konzentration zu belasten. Da in diesem Versuch die Kinetik einer einzelnen Sensormembran unter-

sucht werden soll, wird jeder Transducer mit nur einer Sensormembran belegt. Dazu werden an der vierten Position auf dem Transducer jeweils eine der Sensormembranen, die sich auf dem Standardarray befinden, aufgetragen.



**Abbildung 5-58:** Flusschema zur Verdeutlichung des verwendeten Messzyklus'. Das von der GMA generierte Prüfgas unterliegt einem Konzentrationsprofil. Durch die Ventilstellung im verwendeten Versuchsaufbau wird in der Zeit, in der noch keine konstante Prüfgaskonzentration vorliegt, die Sensor-kammer mit reiner synthetischer Luft (SL) gespült. Durch das Umstellen des Ventils auf die Position B wird das bis dahin vollständig durch den Bypass abgeführte Prüfgas (PG) durch die Sensor-kammer gesaugt. Jeder Analyt wird zweimal gemessen.

Die Signalaufzeichnung der AIRCHECK-Elektronik wird für diesen Versuch so programmiert, dass nur das Signal gemessen wird, das von der mit der Membran überzogenen Interdigitalelektrodenstruktur ausgeht. Damit wird eine Signalaufzeichnungsrate von ca. 0,1Hz erreicht.

#### 5.4.4.2 Auswertung der Messungen

Um einen Eindruck der sich ergebenden Signale zu erhalten, ist in Abbildung 5-59 beispielhaft die Ansprechkurve des Sensors mit der Membran C5 dargestellt:

Betrachtet man den ersten Peak auf Wasser und vergleicht diesen mit dem zweiten, so lässt sich erkennen, dass beim ersten Peak ein Übersprechen des Sensors stattfindet. Als Erklärung ist am wahrscheinlichsten, dass noch Reste von 1-Nitropropan im Prüfgas vorhanden sind. Im Falle des Wassers fällt dieser Effekt am ehesten auf, da die Sensoren auf Wasser im Gegensatz zu 1-Nitropropan wesentlich geringere Signale erzeugen. Zur Auswertung der Signale werden daher nur die Werte des zweiten Peaks herangezogen.

Zunächst wird untersucht, wie groß die maximalen Signalsteigungen beim Umschalten von synthetischer Luft auf Prüfgas und umgekehrt ist. Mathematisch bedeutet dies:

$$\left( \frac{dS}{dt} \right) \rightarrow \text{Maximum} \quad \text{bzw.} \quad \left( \frac{d^2S}{dt^2} \right) = 0$$

Die Werte der maximalen Steigungen werden grafisch durch das Anlegen von Tangenten an den Signalverlauf beim Peakanstieg und -abfall ermittelt. Sie ergeben sich gegenüber den sechs untersuchten Analyten innerhalb der ersten 2 Sekunden nach Umstellung des 3/2-Wegeventils. Dieses schnelle Ansprechen zeigt, dass bei diesen Sensoren keine kinetische Hemmung vorliegt.

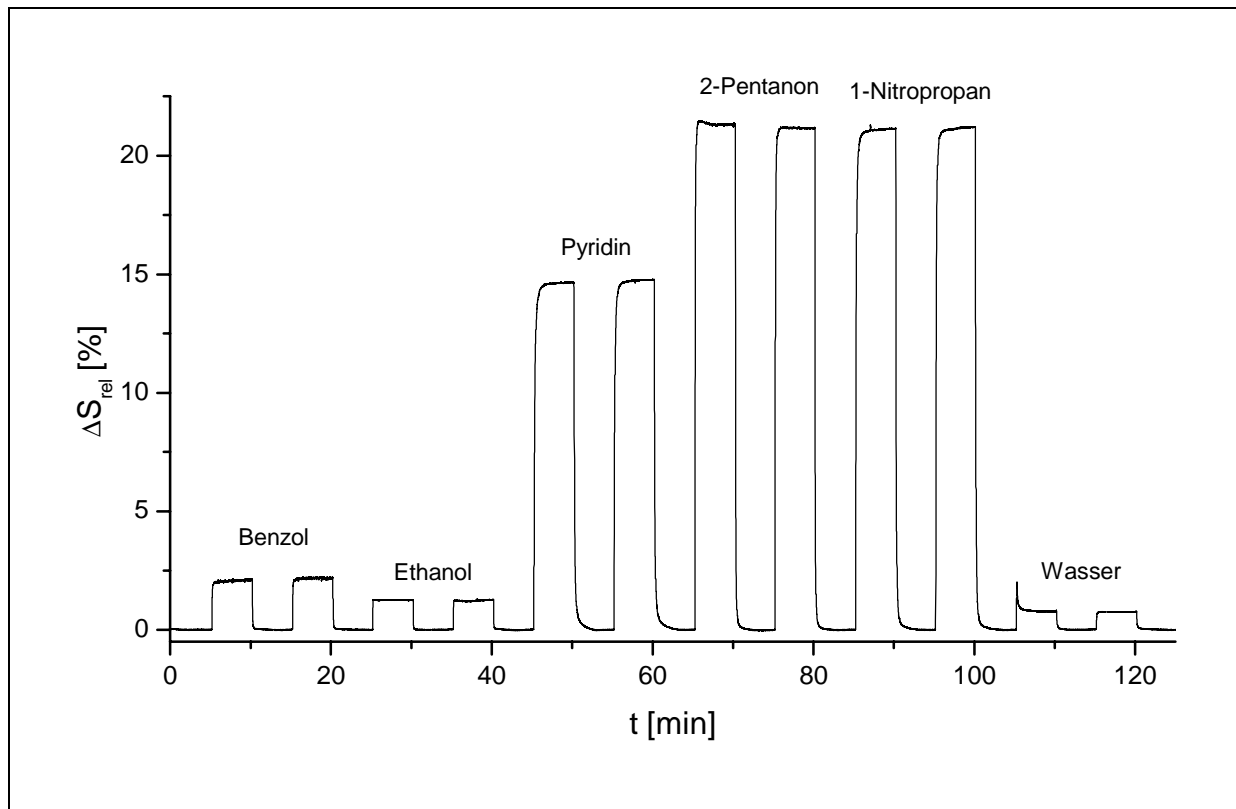


Abbildung 5-59: Ansprechkurve des Sensors mit der Membran C5. Die Messung dient zur Untersuchung der Sensorkinetik. Die Analyten wurden von der GMA in Konzentrationen von 1000ppm erzeugt.

Der zugrundeliegende Prozess für die Signalentwicklung, die Absorption von Analyten in die Sensormembran, ist bei Polymersensoren diffusionskontrolliert [146, 147]. Es gilt das Ficksche Gesetz. Das 2. Ficksche Gesetz ist im Folgenden, und zwar nur für die Diffusion in x-Richtung, formuliert. Dies entspricht der Diffusion von Analyten senkrecht in die Sensormembran:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

mit  $\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x$  als dem Differenzialquotienten der zeitlichen Konzentrationsänderung,

$D$  als dem Diffusionskoeffizienten und

$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$  als der 2. Ableitung der Konzentration nach dem Ort in x-Richtung.

Unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten  $D$  ist zu erwarten, dass der Signalverlauf am Signalanstieg und -abfall gleich ist. Dass dies qualitativ gesehen zutrifft, veranschaulicht der in der folgenden Abbildung beispielhaft dargestellte Signalverlauf für die Signalflanken, die sich bei der Messung auf 2-Pentanon für den Sensor mit der Membran C5 ergeben. Damit der Vergleich besser möglich ist, wird neben dem Signalanstieg leicht versetzt der Signalabfall dargestellt, wobei hier der Signalverlauf von 100% auf 0%, also gespiegelt gezeichnet wird.

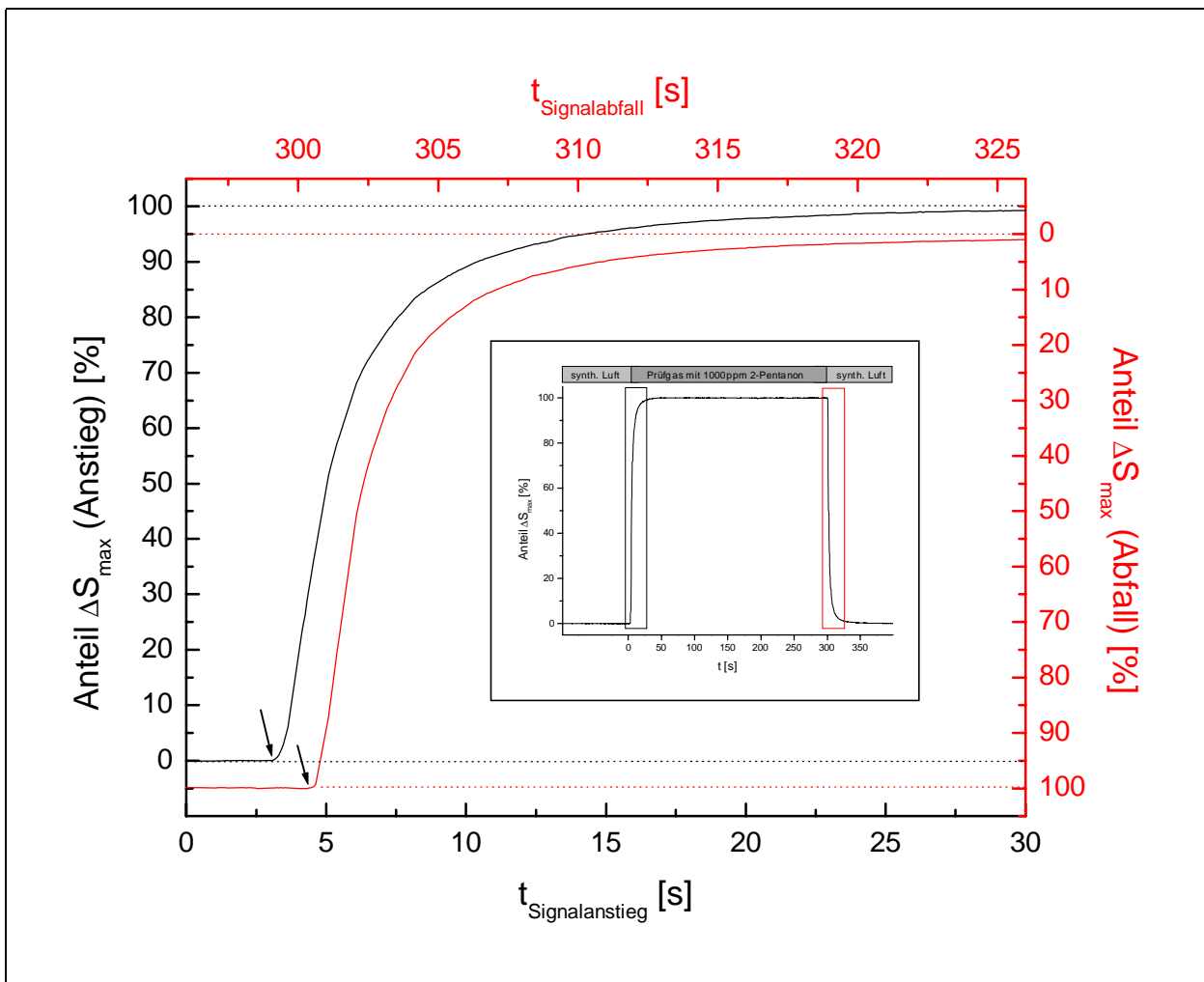


Abbildung 5-60: Darstellung des Signalanstiegs und -abfalls einer Messung des Sensors mit der Membran C5 auf 1000ppm 2-Pentanon. Durch Verwendung des in Abbildung 5-57 dargestellten Versuchsaufbaus entspricht das über den Sensor geleitete Konzentrationsprofil einer Rechteckform. Die mit Pfeilen markierten Stellen geben den Zeitpunkt der Ventilumstellung an. Die Verläufe sind zu besseren Vergleichbarkeit leicht versetzt gezeichnet. Die Skalierung für den Signalabfall geht von großen zu kleinen Werten, so dass sich ein gespiegelter Signalverlauf ergibt. Die prozentuale Angabe der Signaländerung bezieht sich auf das sich einstellende Stationärsignal.

### **Untersuchung der maximalen Steigungen an den Signalflanken des Stationärsignals**

Unter der Voraussetzung eines gleichbleibenden Diffusionskoeffizienten  $D$  sollten die Steigungen der Signalflanken im Rahmen der Messungenauigkeit gleich sein. Ein Blick auf die Abbildung 5-60 lässt das vermuten. Eine genaue Untersuchung der gemessenen Signalflanken zeigt aber, dass die Steigungen bei der Desorption größer sind als bei der Absorption. Über alle gemessenen Signalverläufe fallen die Steigungen bei der Desorption durchschnittlich ca. 13% größer aus. Durch die Art und Weise der Versuchsführung ist die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung beim Signalanstieg und -abfall identisch. Daher ist davon auszugehen, dass sich der Diffusionskoeffizient geändert hat. Die zu beobachtende Signaländerung legt dar, dass sich verschiedene Eigenschaften der Sensormembran ändern. Es wird angenommen, dass das Quellen der Membranen einen großen, wenn nicht den größten Einfluss auf die Signalbildung gegenüber den zu messenden Analyten hat. So leuchtet es ein, dass eine gequollene und damit aufgeweichte Membran einen schnelleren Analytenaustausch zulässt als eine Membran, die sich in einem weniger gequollenen und damit weniger durchdringbaren Zustand befindet.

Da für ein sich bildendes Signal der Signalanstieg zunächst entscheidend ist, wird in der nachfolgenden Untersuchung der Sensorkinetik der Signalanstieg ausgewertet.

Die maximale Steigung der Signalflanken lässt sich unter zwei Gesichtspunkten betrachten. Der eine besteht darin, die Steigung  $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\max}$  nach Gleichung 5-20 relativ zum Grundliniensignal  $S_0$  zu bewerten.

Die sich ergebende Größe  $m_{0, \max, rel}$  ist prinzipiell online aus den Messwerten zu bestimmen. Sie stellt das Analogon zur relativen Signaländerung in Bezug zur Sensorkinetik dar und ermöglicht eine bessere Vergleichbarkeit der Signalsteigungen von verschiedenen Sensoren. Der andere Gesichtspunkt besteht darin, die Steigung  $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\max}$  in Bezug zur stationären Signaländerung  $\Delta S_{\max}$ , im Folgenden als Stationärsignal bezeichnet, auf den jeweiligen Analyten zu stellen. Mit dieser Betrachtungsweise lässt sich erkennen, ob die Geschwindigkeit des Signalanstiegs mit der Größe des Stationärsignals korreliert. Es wird also der kinetisch begründete Messwert  $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\max}$  mit dem thermodynamischen begründeten Messwert  $\Delta S_{\max}$  nach Gleichung 5-21 miteinander verknüpft. Das Ergebnis liefert eine Aussage darüber, wie schnell ein Sensor dem Stationärsignal entgegenstrebt. Damit lassen sich die Signalsteigungen gegenüber Analyten mit unterschiedlichen Stationärsignalhöhen besser vergleichen.

$$\text{Gleichung 5-20:} \quad m_{0, \max, rel} = \frac{\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\max}}{S_0} \cdot 100\%$$

$$\text{Gleichung 5-21:} \quad m_{\Delta, \max, rel} = \frac{\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\max}}{\Delta S_{\max}} \cdot 100\%$$

Zunächst sollen die Werte  $m_{0, \max, rel}$  betrachtet werden. Um die Streuung der  $m_{0, \max, rel}$ -Werte zu demonstrieren, sind in der Tabelle 5-27 die maximalen und minimalen Werte für  $m_{0, \max, rel}$  nach Analyten geordnet angegeben. Zusätzlich sind die entsprechenden Sensormembranen und die zugehörigen Sensorsignaländerungen für das Stationärsignal aufgelistet.

Die Ergebnisse legen dar, dass sich unter Berücksichtigung der maximalen Steigung starke Unterschiede zwischen den Werten  $m_{0, \max, rel}$  der untersuchten Sensoren ergeben. Für Ethanol und Wasser fallen diese

Unterschiede besonders groß aus. Für 1000ppm Ethanol ist der ermittelte Wert für  $m_{0, \max, \text{rel}}$  für den Sensor mit der Membran E3 20-mal höher als die für solche mit den Membranen C5 bzw. E2.

*Tabelle 5-27: Minimale und maximale Werte für  $m_{0, \max, \text{rel}}$  bezüglich der sechs untersuchten Analyten. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 5-20. Zu jedem Wert von  $m_{0, \max, \text{rel}}$  sind die entsprechenden Membranen und Signaländerungen  $\Delta S_{\max}$  für das Stationärsignal angegeben.*

Analyten (1000ppm)	$m_{0, \max, \text{rel}}$ maximal	$\Delta S_{\max}$	Sensormembran	$m_{0, \max, \text{rel}}$ minimal	$\Delta S_{\max}$	Sensormembran
<b>Benzol</b>	1,5%/s	2,4%	E2-3:5:1-1,3-35-0	0,8%/s	2,2%	C5-5:3:1-1,3-30-3
					1,7%	A7-3:5:1-1,3-10-3
<b>Ethanol</b>	14,0%/s	24,8%	E3-3:5:2-1,3-35-0	0,7%/s	1,2%	C5-5:3:1-1,3-30-3
					1,1%	E2-3:5:1-1,3-35-0
<b>Pyridin</b>	4,5%/s	18,3%	A6-3:3:1-1,3-18-3	2,2%/s	10,4%	A43-3:5:1-1,3-35-0
<b>2-Pentanon</b>	12,3%/s	26,4%	A6-3:3:1-1,3-18-3	6,9%/s	21,1%	C5-5:3:1-1,3-30-3
<b>1-Nitropropan</b>	8,9%/s	28,6%	A6-3:3:1-1,3-18-3	4,7%/s	18,5%	A43-3:5:1-1,3-35-0
<b>Wasser</b>	1,7%/s	17,7%	E3-3:5:2-1,3-35-0	0,2%/s	0,8%	C5-5:3:1-1,3-30-3
					0,5%	E2-3:5:1-1,3-35-0

Grundlage für diese starken Unterschiede ist die Aufgabe der Analyten in Form einer Rechteckfunktion. Ist die Konzentrationsänderung nicht sprunghaft, sondern schleichend, werden die Unterschiede von  $m_{0, \max, \text{rel}}$  geringer ausfallen. Unter Voraussetzung eines schnell ansteigenden und gleichbleibenden Konzentrationsprofils bei aufeinanderfolgenden Messungen ist es nach diesen Ergebnissen aber durchaus denkbar, durch die gleichzeitige Nutzung der acht  $m_{0, \max, \text{rel}}$ -Werte, die das Standardarray liefert, über entsprechende Algorithmen eine Identifizierung der gemessenen Analyten zu erzielen. Eine Überprüfung dieser Aussage durch eine Messung mit dem AIRCHECK-Messgerät ist auf Grund der zu geringen Abtastrate von ca. 1 Hz, die sich bei Nutzung von acht Sensoren ergibt, jedoch nicht möglich.

Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit die maximalen Steigungen im Signalanstieg mit dem Stationärsignal korrelieren. Dazu werden die Werte für  $m_{\Delta, \max, \text{rel}}$  nach Gleichung 5-21 berechnet.

Beispielhaft werden die Ergebnisse von vier der acht Sensoren des Standardarrays betrachtet. In der Abbildung 5-61 sind an Hand eines Balkendiagramms die Werte für  $m_{\Delta, \max, \text{rel}}$  gegenüber den sechs untersuchten Analyten dargestellt.

Extrapoliert man die differenziell bestimmten Steigungen  $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\max}$  auf den Zeitraum von einer Sekunde, so geben die  $m_{\Delta, \max, \text{rel}}$ -Werte an, wie viel Prozent des sich einstellenden Stationärsignals unter der Annahme eines gleichbleibenden maximalen Signalanstiegs innerhalb einer Sekunde erreicht werden.

Es zeigt sich, dass die Größe dieser Signaländerungen in erster Linie vom Analyten abhängt. Die diffusionskontrollierte Absorption von Pyridin und 1-Nitropropan in die Sensormembranen verlaufen demnach mit Werten von  $\sim 20\%/s$  vergleichsweise langsam. Der höchste Werte mit  $\sim 80\%$  ergibt sich für den Sensor mit der Membran A6 gegenüber Ethanol. Aber auch die anderen betrachteten Sensoren besitzen mit Signaländerungen von durchweg über  $50\%/s$  für Ethanol relativ hohe Werte.

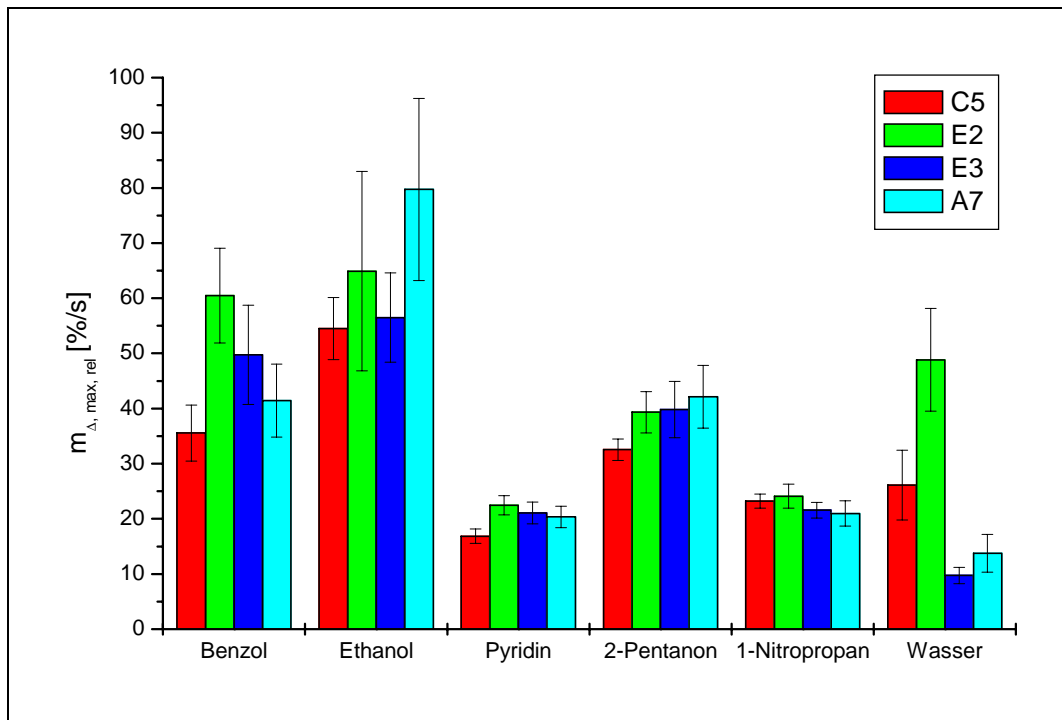


Abbildung 5-61: Balkendiagramm bezüglich der zeitlichen relativen Signaländerungen  $m_{\Delta, max, rel}$  nach Gleichung 5-21. Die Werte zeigen an, wie viel Prozent des sich ergebenden Stationärsignals erreicht werden, wenn das Sensorsignal eine Sekunde lang mit der maximalen Signaländerung  $\left(\frac{ds}{dt}\right)_{max}$  zunimmt. Die Fehler resultieren aus der Fehlerabschätzung der grafischen Bestimmung der Signalsteigungen und Signalthöhen.

Auffällig sind die starken Unterschiede der  $m_{\Delta, max, rel}$ -Werte für Wasser. Für den Sensor mit der Membran E2 resultiert ein vergleichsweise hoher Wert. Dieser folgt daraus, dass bei dem sehr geringen Stationärsignal gegenüber Wasser, das dieser Sensor besitzt, sich schon geringe Signaländerungen zu einem hohen  $m_{\Delta, max, rel}$ -Wert führen. Durch die Division durch einen kleinen Wert ergibt sich auch der vergleichsweise größere Fehlerbereich. Im Falle des Sensors mit der Membran E3 verhält sich die Sache anders. In der Abbildung 5-62 ist eine Ansprechkurve für diesen Sensor gegenüber 1000ppm Wasser dargestellt, wobei die Zeit, in der dieser Sensor mit Prüfgas belastet wird, von 5min auf 50min verlängert wird, da sich innerhalb von 5min kein Stationärsignal einstellt. Nachdem 40% der Höhe des Stationärsignals innerhalb weniger Sekunden erreicht sind, flacht der Signalanstieg deutlich ab. Anschließend nimmt das Signal in etwa konstanter Geschwindigkeit über einen Zeitraum von 15 Minuten um ca. 40% zu. Insgesamt benötigt der Sensor 35-40 Minuten, bis er das Stationärsignal erreicht hat. Der Signalabfall verläuft adäquat zum Signalanstieg. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Sensor mit der Membran A43. Das legt den Verdacht nahe, dass der Grund für diesen Signalverlauf vom Zusatz des organischen Salzes TDDMAC abhängt, das in diesen beiden Membranen enthalten ist.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre, den schnellen Signalanstieg auf eine Adsorption von Wasser auf der Membranoberfläche und den langsameren Signalanstieg auf eine Absorption in die Membran zurückzuführen. Fraglich bei diesem Erklärungsansatz ist jedoch, ob adsorbiertes Wasser zu einem solch drastischen Signalanstieg führen würde und warum nicht alle Membranen in den Grundzügen dieses Verhalten zeigen, da die Adsorption von Analyten auf der Oberfläche der Absorption in die Sensormembran vorangeht. Dass die sich ergebenden Sensorsignale prinzipiell auf eine Absorption und

nicht auf eine Adsorption der Analyten in die Sensormembran zurückgehen, zeigten Müller [61] und Reinbold [130] durch eine massensensitive Messung von Analyten mit solchen Membranen auf Schwingquarzen als Transducer.

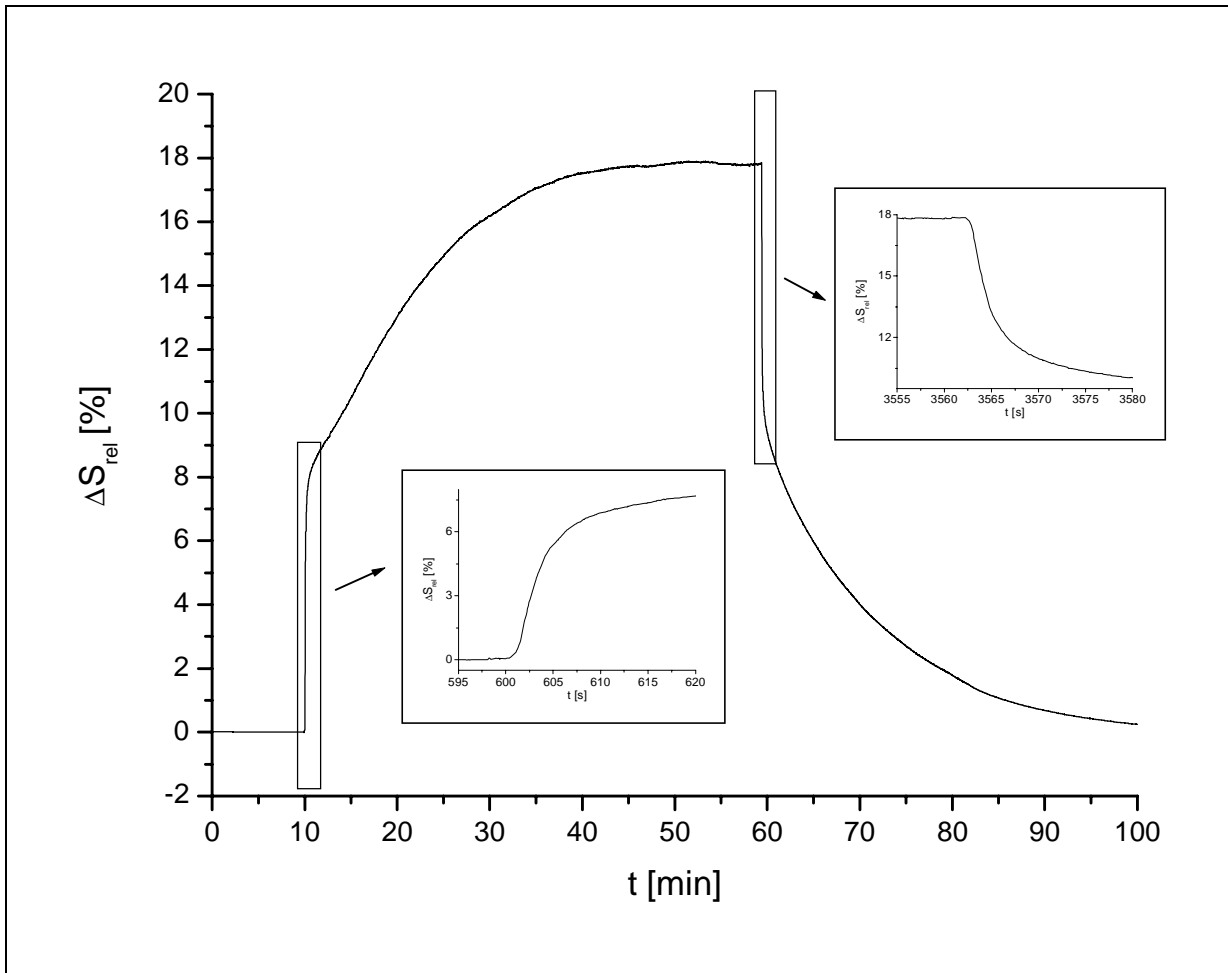


Abbildung 5-62: Ansprechkurve des Signalverlaufs auf 1000ppm Wasser für den Sensor mit der Membran E3. Aufgetragen ist die relative Sensorsignaländerung  $\Delta S_{rel}$  gegen die Zeit  $t$ .

Wahrscheinlicher ist es daher anzunehmen, dass die Verlangsamung des Signalanstiegs bei den Sensoren mit den Membranen E3 bzw. A43 durch eine grundlegende Änderung der Membraneigenschaften durch das Eindringen von Wasser bedingt wird. Dadurch kann sich z.B. das Diffusionsverhalten, der signalbildende Prozess oder auch die Lage des Verteilungsgleichgewichtes Gasphase/Sensormembran für die untersuchte Membran nach und nach ändern.

Unabhängig von der Erklärung für dieses Verhalten zeigt dieses Ergebnis, dass zwischen dem kinetischem Sensorverhalten, ausgedrückt durch die maximale Signalsteigung  $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{max}$ , und dem thermodynamischen Sensorverhalten, ausgedrückt durch das Stationärsignal  $\Delta S_{max}$ , kein klarer Zusammenhang besteht. Ein Sensor mit einem hohen Sensorsignal besitzt demzufolge nicht zwangsläufig ein entsprechend schnelles Ansprechverhalten oder umgekehrt. Es scheint teilweise aber schon Korrelationen zwischen der Ansprechgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Analyten zu geben, wie dies am Beispiel der Analyten Pyridin und 1-Nitropropan angesprochen wurde.



Die Betrachtung der maximalen Steigungen in den Signalflanken sind eine Möglichkeit, das kinetische Verhalten der Sensoren in Zahlen zu fassen. Die Zeit, die vergeht, bis ein gewisser Anteil des Stationärsignals erreicht sind, stellt ein weitere Möglichkeit für die Beschreibung der Sensorkinetik dar. Dies soll im Folgenden geschehen.

### **Untersuchung der $t_{90}$ -Zeiten für Stationärsignale auf 1000ppm Prüfgas verschiedener Analyten**

Zur der Bestimmung der  $t_{90}$ -Zeit (vgl. Kapitel 3.1.1 bzw. 3.3) wird die Zeitspanne ermittelt, die zwischen dem ersten Auftreten einer Signaländerung, die auf die Analytzugabe im Trägergas zurückzuführen ist, und dem Erreichen von 90% der Stationärsignalhöhe vergeht. Da keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Signalanstieg und dem Signalabfall auszumachen sind, wird nur eine Betrachtung der  $t_{90}$ -Zeit für den Signalanstieg vorgenommen. Zudem wird bei der Auswertung der  $t_{90}$ -Zeiten auf die Betrachtung des Ansprechverhaltens der Sensoren gegenüber Wasser verzichtet, weil für die Sensoren mit den Membranen E3 und A43 gegenüber Wasser eine schleppende Entwicklung des Stationärsignals vorliegt. Die nachfolgende Abbildung zeigt grafisch die ermittelten  $t_{90}$ -Zeiten für die Messung von Prüfgasen in einer Konzentration von 1000ppm auf die acht Sensoren, die sich auf dem Standardarray befinden.

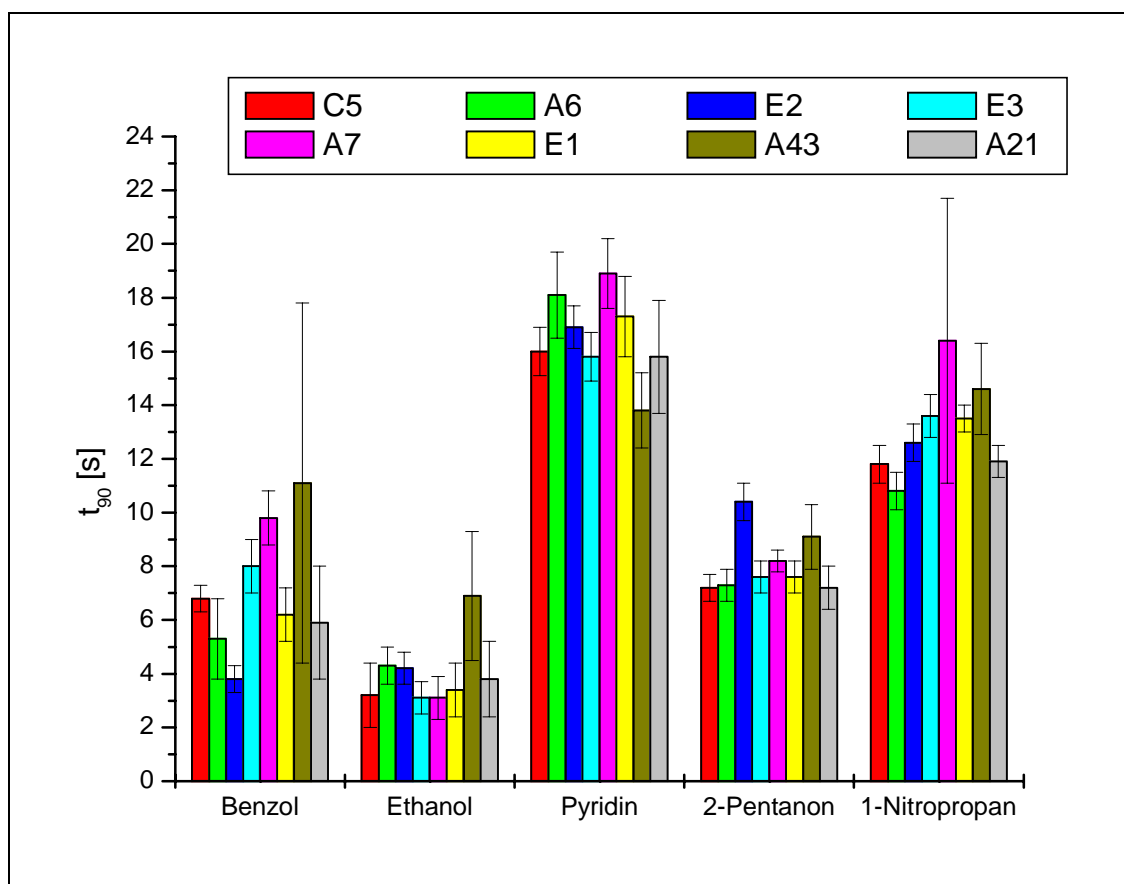


Abbildung 5-63:  $t_{90}$ -Zeiten für die acht Sensoren des Standardarrays gegenüber einer sprunghaften Änderung der Prüfgaskonzentrationen auf 1000ppm von im Balkendiagramm angegebenen Analyten. Die Fehlerbalken stammen aus der Abschätzung der Fehler bei der grafischen Signalauswertung. Große Fehlerbereiche gehen auf eine schleppende Einstellung des Stationärsignals zurück.

Im Prinzip ergibt sich ein umgekehrtes Bild im Vergleich zur Abbildung 5-61. Das ist verständlich, da Sensoren mit steileren Signalflanken in kürzerer Zeit 90% des Stationärsignals erreichen sollten.

Die Größe der  $t_{90}$ -Zeiten hängt überwiegend vom Analyten ab. Das bedeutet, dass die Unterschiede in den chemischen Eigenschaften der Analyten größer sind als die der Sensormembranen. Da die Auswahl der Analyten in Anlehnung an Rohrschneider stattgefunden hat, ist dieses Ergebnis verständlich.

Sieht man von den Streuungen der  $t_{90}$ -Zeiten auf den Analyten Benzol ab, ergeben sich gegenüber den einzelnen Analyten ähnliche  $t_{90}$ -Zeiten. Die kürzesten  $t_{90}$ -Zeiten, in der Regel um 4 Sekunden, werden bei den Signalen auf den Analyten Ethanol beobachtet. Dies liegt nicht daran, dass Ethanol bei den Sensoren durchweg geringe Signale erzeugt. So ist zum Beispiel das Stationärsignal vom Sensor mit der Membran E3 mehr als 20-mal größer als das vom Sensor mit der Membran E2, und dennoch ist die ermittelte  $t_{90}$ -Zeit für den Sensor mit dem größeren Stationärsignal ca. 1 Sekunde schneller.

Beim Analyten Pyridin dauert es z.B. zwischen 14s und 19s, bis 90% des Stationärsignals erreicht werden. Bei solchen  $t_{90}$ -Zeiten muss damit gerechnet werden, dass bei Messungen, in denen die Wechselwirkungsdauer der Analyten mit der Sensormembran nur wenige Sekunden beträgt, die Kinetik einen zunehmenden Einfluss auf die Größe und das Erscheinungsbild des Sensorsignals haben wird.

Inwieweit sich die kinetischen Merkmale der Sensoren gegenüber den einzelnen Analyten auf die Größe des Signals bei transientem Konzentrationsverlauf auswirken, wie dies bei Nutzung der Sensoren im AIRCHECK-Messgerät geschieht, wird im Kapitel 5.5.4 untersucht werden. Zunächst wird im folgenden Kapitel geprüft, wie das Ansprechverhalten der Sensoren auf eine schwerflüchtige Substanz aussieht. Die Untersuchung findet am Beispiel des Analyten Triethylphosphat statt. Die Überwachung dieses Analyten ist bei Produktionsprozessen, die in Reinräumen stattfinden, von Interesse [148, 96].

#### 5.4.4.3 Untersuchungen am Schwerflüchter Triethylphosphat

Neben den sechs bisher analysierten Substanzen findet auch eine Messung auf den Analyten Triethylphosphat (TEP) statt. TEP stellt mit einem Siedepunkt von 216°C und einem Dampfdruck bei 35°C (Sensortemperatur) von 137,9Pa eine hochsiedende und schwerflüchtige Verbindung dar. Gerade solche Verbindungen sind auf Grund des vom Dampfdruck abhängigen Verteilungsgleichgewichtes zwischen Gasphase und Sensormembran für eine Messung interessant, da sie sich auch ohne Voranreicherung in besonders niedrigen Konzentrationen (sub ppm-Bereich) messen lassen. Der Versuchsaufbau entspricht dem, der in Abbildung 5-57 dargestellt. Das Prüfgas wird bei dieser Versuchreihe generiert, indem synthetische Luft, die bei Raumtemperatur mit TEP gesättigt wird, mit einer Fließgeschwindigkeit von 200mL/min durch einen auf 10°C gekühlten Messgaskühler geleitet wird. Da für den Analyten TEP aus der Literatur keine Daten zur Berechnung des Dampfdrucks  $p_0$  für eine Temperatur unterhalb von 35°C vorliegen, kann die sich einstellende Konzentration nur durch Extrapolation der vorhandenen Dampfdruckgleichung abgeschätzt werden [149]. Danach ergibt sich für die obige Prüfgasgenerierung eine Konzentration von ~450ppm. Die Sensoren mit den acht Membranen des Standardarrays werden nach und nach zweimal mit diesem Analyten für ca. 10min belastet.

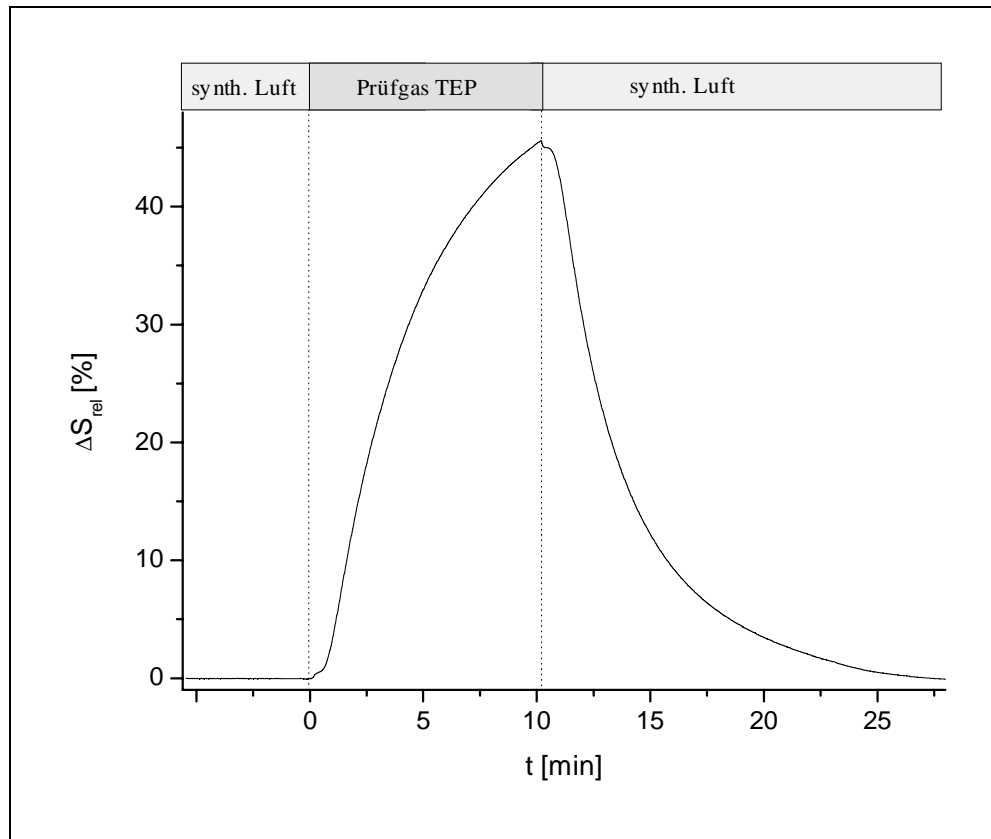


Abbildung 5-64: Ansprechkurve des Sensors mit der Membran A7 auf TEP. Die Konzentration an TEP entspricht einer vollständigen Sättigung bei 10°C. Angegeben ist das Signal als relative Signaländerung  $\Delta S_{rel}$ .

Die obige Abbildung zeigt beispielhaft den Signalverlauf auf TEP für den Sensor mit der Membran A7. Die anderen Sensoren zeigen einen ähnlichen Verlauf. Das Stationärsignal wird für diesen Analyten innerhalb von 10 Minuten nicht erreicht. Das sich ergebende Stationärsignal spielt im Hinblick auf die Nutzung dieser Sensoren im AIRCHECK-Messgerät bei diesem langsamen Ansprechverhalten auch keine Rolle, da die Zeitspanne, in der ein Analyt wie TEP mit den Sensoren in Kontakt tritt, nicht so lang sein wird. Daher kommt der Kinetik der Sensoren für diesen Analyten in Bezug auf das sich ergebende Sensorsignal eine stärkere Bedeutung zu.

Eine genaue Betrachtung des Signalverlaufes des Sensors mit der Membran A7 auf den Analyten TEP lässt erkennen, dass vor dem eigentlichen Signalanstieg und zu Beginn des Signalabfalls ein kurzer Signalsprung stattfindet. Noch ausgeprägter ist dieses Effekt beim Sensor mit der Membran E3, während er beim Sensor mit der Membran E2 kaum erkennbar ist. In der Abbildung 5-65 ist für diese beiden Sensoren dieser Bereich des Signalverlaufes vergrößert dargestellt.

Während beim Signalverlauf im oberen rechten Bild bei ca. 610s nur eine kurzzeitige unerwartete Veränderung des gleichmäßigen Signalverlaufes zu beobachten ist, läuft die Signalentwicklung beim Sensor mit der Membran E3 in mehreren Stufen ab. Beim Signalanstieg knickt die Signalkurve bis zum eigentlichen Anstieg zweimal ab, beim Signalabfall ist ein sehr ausgeprägtes, zwischenzeitliches Abnehmen der Signalsteigung zu erkennen. Die Wiederholbarkeit dieses Effektes schließt das Vorliegen eines Artefaktes aus.

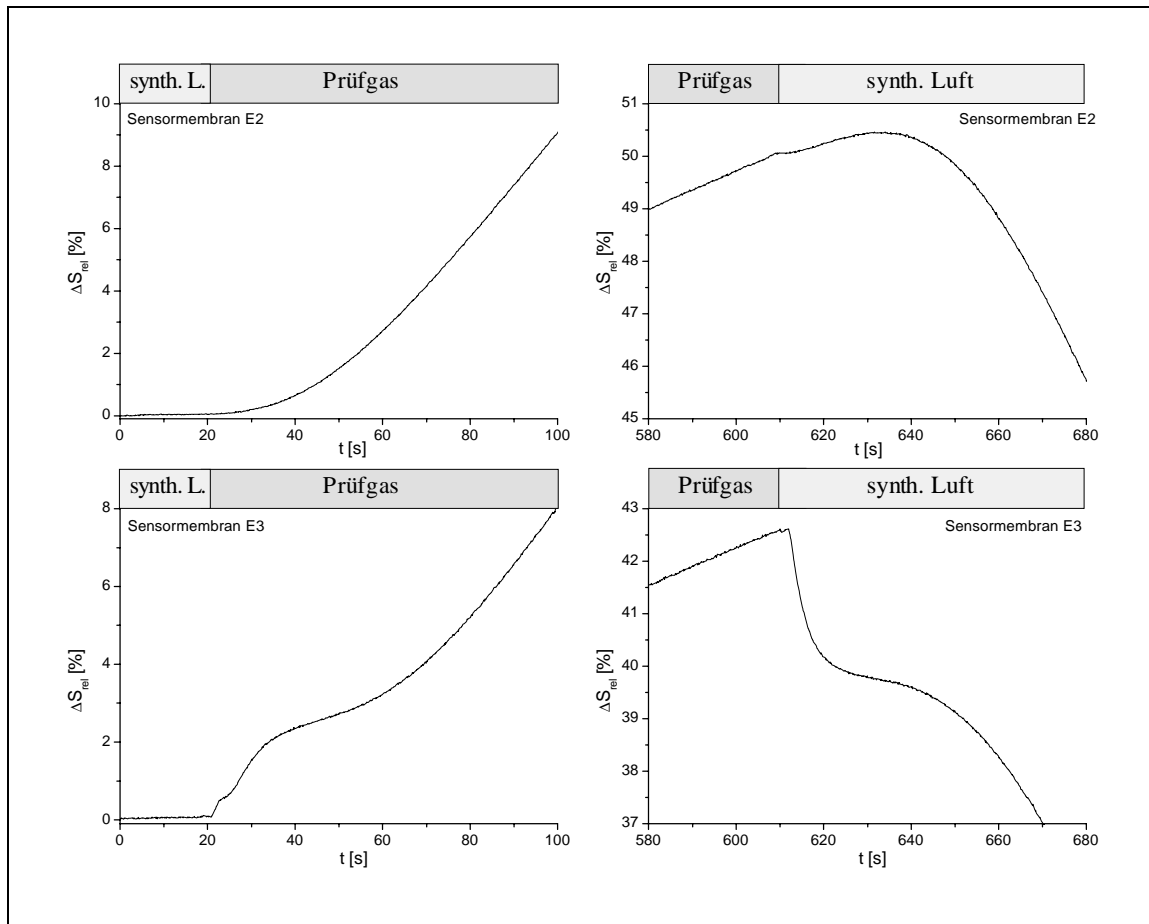


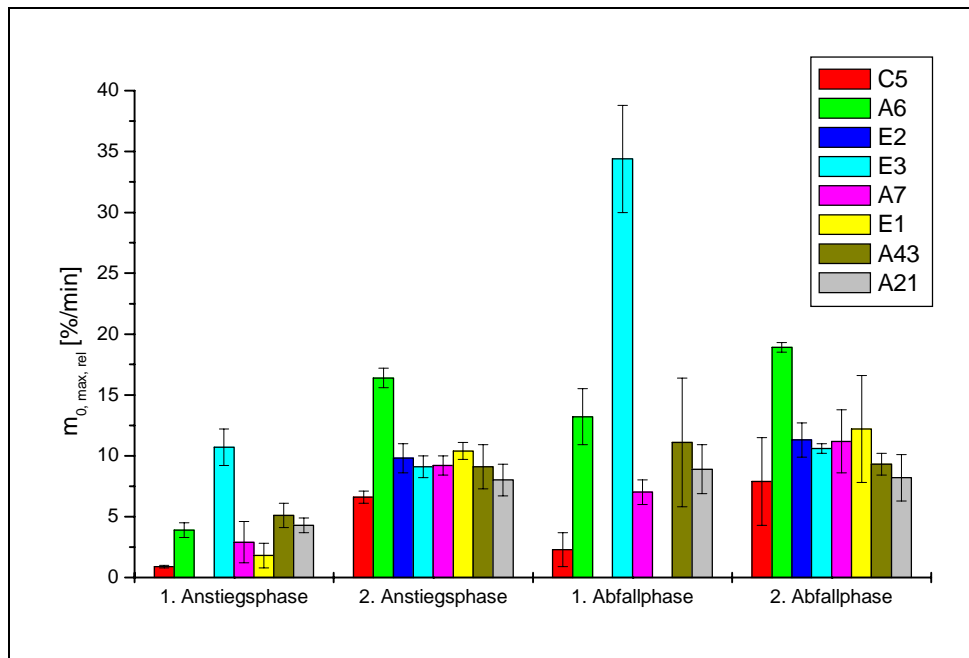
Abbildung 5-65: Ausschnitte der Ansprechkurven für die Sensoren mit den Membranen E2 und E3 auf den Analyten TEP. Die dargestellten Bereiche zeigen den Signalverlauf des Signalanstiegs und -abfalls im Bereich der Umstellung von synthetischer Luft auf Prüfgas und umgekehrt.

Dass dieser Effekt von einer Adsorption des Analyten auf der Membranoberfläche herrührt, ist unwahrscheinlich. Da die Adsorption der Analyten an der Oberfläche der Absorption in die Sensormembran vorangeht, sollte zu erwarten sein, dass auch beim Sensor mit der Membran E2 ein solches Verhalten auftritt. Dies ist aber nicht der Fall. Folglich muss dieser Effekt in einer Veränderung der Membraneigenschaft begründet sein, die zur Folge hat, dass sich die Diffusionsgeschwindigkeit in die Membran verändert bzw. der Prozess, der zu einer Leitfähigkeitsänderung der Sensormembran und damit zur Veränderung Sensorsignals führt, beeinflusst wird.

Eine Bewertung der maximalen Signalsteigungen  $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\max}$  erfolgt unter Berücksichtigung dieses Effektes. Demnach werden nach Möglichkeit jeweils zwei maximale Steigungen im Signalanstieg und -abfall für die Sensoren bestimmt. Da beim Vorliegen von drei maximalen Steigungen im Signalanstieg die Dauer des ersten Signalanstiegs mit max. 2,5s nur sehr kurz ausfällt und damit nur wenige Messpunkte vorliegen, ist eine Auswertung dieses Maximums nur mit großer Unsicherheit möglich. Daher bleibt dieses Steigungsmaximum bei der quantitativen Betrachtung unberücksichtigt.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der maximalen Signalsteigungen  $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\max}$  zu erreichen, werden diese nach Gleichung 5-20 in Relation zu den Grundliniensignalen  $S_0$  gesetzt. Auf Grund des vergleichsweise langsamen Ansprechverhaltens der Sensoren gegenüber TEP werden die differentiell ermittelten

Steigungen auf eine Zeitspanne von einer Minute betrachtet. D.h., die berechneten Werte geben an, um wie viel Prozent sich das Sensorsignal im Vergleich zum Grundliniensignal ändert, wenn die maximal ermittelte Steigung über eine Minute konstant bliebe.



**Abbildung 5-66:** Balkendiagramm der relativ zum Grundliniensignal ermittelten Steigungen  $m_{0,max,rel}$  im Signalverlauf der Sensoren auf den Analyten TEP. Auf Grund des Signalverlaufes sind, wenn dies möglich war, jeweils 2 maximale Steigungen bestimmt worden. Die  $m_{0,max,rel}$ -Werte sind als Absolutwerte und auf die Zeitspanne von einer Minute angegeben. Die Fehlerbalken stammen aus der Fehlerabschätzung der grafischen Auswertung

Wie schon an den Ansprechkurven ersichtlich wird, ist die Ansprechgeschwindigkeit der Sensoren gegenüber TEP deutlich geringer als gegenüber den mittelflüchtigen Substanzen, die im vorangegangenen Kapitel untersucht wurden. Die Werte für die zweite Anstiegsphase, die Bestandteil des eigentlichen Signalanstieges sind, liegen im Schnitt bei rund 10 Prozent pro Minute. Eine solche Signaländerung findet bei Analyten wie 2-Pentanon oder Ethanol innerhalb einer Sekunde statt.

Vergleicht man die  $m_{0,max,rel}$ -Werte des 2. Signalanstiegs auf TEP mit denen des 2. Abfalls, so zeigt sich, dass diese für den Signalabfall im Durchschnitt um 16% größer sind. Ein ähnlicher Wert ergab sich bei der Auswertung der sechs leichter flüchtigen Analyten. Da TEP auch als Weichmacher Verwendung findet, leuchtet es ein, dass durch die Wechselwirkung dieses Analyten mit der Sensormembran eine leichte Weichmachung stattfindet, die eine anfängliche Diffusion des Analyten aus der Membran heraus erleichtert. Diese Behauptung bestätigt ein Vergleich der  $m_{0,max,rel}$ -Werte für die erste Anstiegs- und Abfallphase. Danach erfolgt der Signalabfall in Bezug zum Grundliniensignal in den sechs Fällen, in denen eine Bestimmung der Steigungen während dieser Phase möglich ist, mehr als doppelt bis dreimal so schnell wie der Signalanstieg.

Ein Vergleich der Unterschiede in den  $m_{0,max,rel}$ -Werten für die beiden Anstiegs- und Abfallphasen zeigt, dass diese für die erste Anstiegs- bzw. Abfallphase größer ausfallen. D.h., innerhalb der ersten Anstiegs- und Abfallphasen sind größere Unterschiede der  $m_{0,max,rel}$ -Werte in Abhängigkeit von der

Sensormembran auszumachen. Während dieser Phasen besitzen die Sensoren demnach eine höhere „kinetisch begründete“ Selektivität.

Die Dauer der ersten Anstiegsphase, die definiert wird als die Zeit zwischen dem Umschalten des Gasstromes und dem Wendepunkt des Signalverlaufes vor dem langen Anstieg, beträgt zwischen 18 und 25 Sekunden. Bei der adäquaten Definition für den Signalabfall ergeben sich Zeiten von 14 bis 21 Sekunden, die damit um ca. 20% kürzer ausfallen. Werden die Sensoren für eine Zeitspanne von ca. 20 Sekunden mit dem Analyten TEP belastet, kommt es somit gar nicht zu einer weiteren Signalsteigerung, die dem Profil des 2. Anstieges folgt. In einem solchen Fall wäre die Kinetik der ersten Anstiegsphase für das sich ergebende Sensorsignal entscheidend.

An der Untersuchung des kinetischen Verhalten der Sensoren gegenüber TEP zeigt sich, dass die Sensorkinetik einen entscheidenden Einfluss auf das sich bildende Signal bezüglich der Signalhöhe haben kann. Bei dem vergleichsweise langsamen Ansprechverhalten der Sensoren gegenüber TEP ist bei Messungen mit dem AIRCHECK-Messgerät demnach nicht damit zu rechnen, dass Signalhöhen erreicht werden, die mit einem sich einstellenden Stationärsignal vergleichbar wären.

Mit der Bestimmung der Kinetik wird die Untersuchung der Sensoreigenschaften an stationären Konzentrationen abgeschlossen. Im folgenden Teil der Arbeit soll nun geprüft werden, wie sich die Sensoren verhalten, wenn sie im AIRCHECK-Messgerät eingesetzt werden. Das Array wird in diesem Gerät im Verlauf einer Messung mit sich rasch ändernden Analytkonzentrationen belastet. Geklärt werden soll z.B., ob bzw. welchen Einfluss kinetische Effekte auf die sich ergebenden Messsignale besitzen. Darüber hinaus wird untersucht werden, welche Folgen die Wechselwirkung der Analyten mit den Sensormembranen für das Ansprechmuster, das sich aus der Betrachtung der Sensorsignale aller acht Sensoren des Standardarrays ergibt, hat.

## **5.5 Verwendung der Arrays im AIRCHECK-Messgerät**

### **5.5.1 Analytenaufgabe**

In den folgenden Kapiteln geht es um Nutzung der WPES im AIRCHECK-Messgerät. Dieses Gerät nutzt zur Messung von Analyten ein Adsorptions-/Desorptionsverfahren. D.h., dass die Analyten nicht direkt über das Array geleitet werden, sondern erst, nachdem sie auf einem Adsorbiermaterial gesammelt worden sind. Auf Grund der Temperaturstabilität bei Nutzung von sauerstoffhaltigem Trägergas erweist sich das Adsorbiermaterial Tenax® als sehr brauchbar [150].

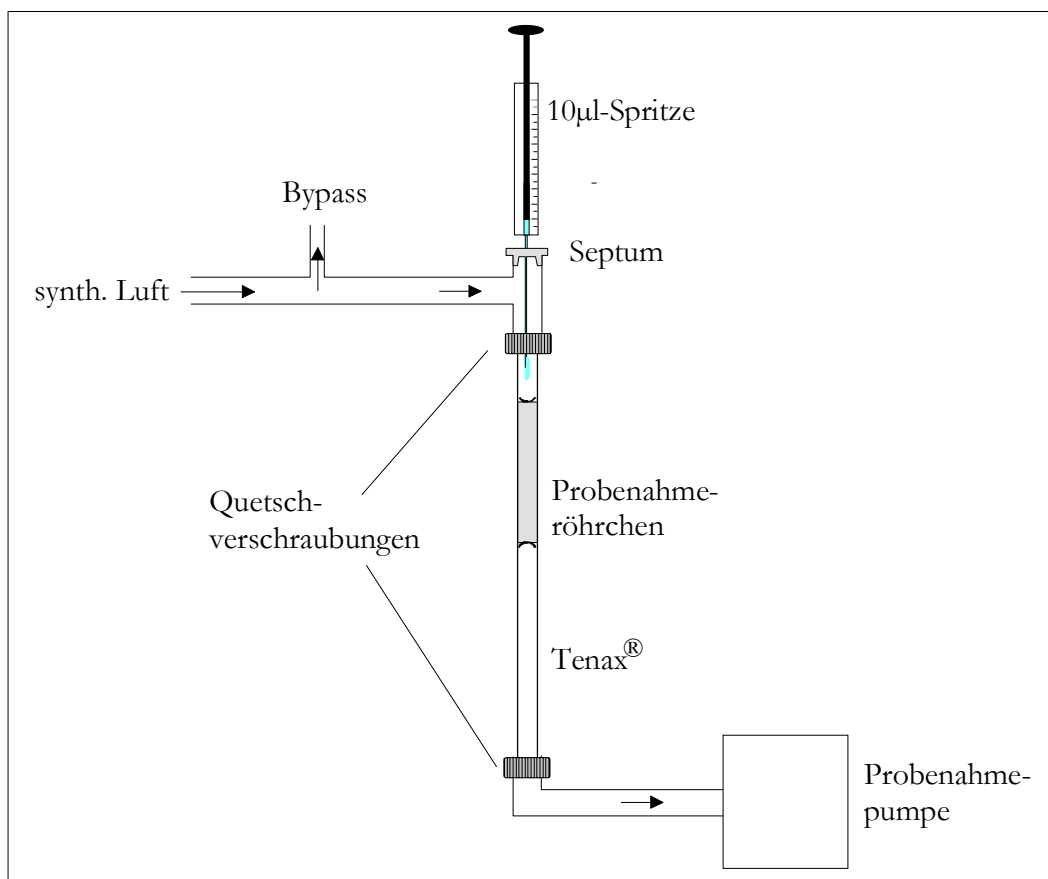
Da die Probenahmeröhrchen, die im AIRCHECK-Messgerät verwendet werden, sich auf einfache Weise austauschen lassen, ist es möglich, Proben extern zu sammeln. Bei einer externen Probenahme kann auf zwei unterschiedlichen Sammelmethoden zurückgegriffen werden:

Zum einen lassen sich gasförmige Proben sammeln, indem mit einer Probenahmepumpe ein definiertes Volumen durch das Probenahmeröhrchen gesaugt wird.

Zum anderen kann das Flüssigaufgabeverfahren genutzt werden. In der folgenden Abbildung ist eine Grafik zur Erläuterung des Flüssigaufgabeverfahrens dargestellt. Eine exakte Menge eines oder mehrerer

Analyten, die in Methanol eingewogen werden, werden mittels einer Mikroliterspritze in einen Gasstrom aus synthetischer Luft eingespritzt. Eine Pumpe zieht nun diesen Gasstrom mit 300-400mL/min durch das mit Tenax® befüllte Probenahmeröhrchen. Dabei macht man sich zu Nutze, dass das Methanol nur in sehr geringem Maße vom Tenax® adsorbiert wird und sich durch Spülen mit synthetischer Luft vertreiben lässt [151].

Die synthetische Luft wird einer Druckgasleitung entnommen. Vor der Adsorption ist durch einen Blindlauf des Probenahmeröhrchen im AIRCHECK-Messgerät sicherzustellen, dass das Adsorbiermaterial sauber ist.



**Abbildung 5-67:** Grafik zur Erklärung des Verfahrens der Flüssigaufgabe. Mittels einer Mikroliterspritze wird die zu untersuchende Substanz, die in Methanol gelöst ist, in einen Gasstrom aus synthetischer Luft eingespritzt. Die Substanz wird mit Hilfe einer Probenahmpumpe über das Tenax® gesaugt und entsprechend ihrer Adsorptionseigenschaft darauf adsorbiert. Wegen der schlechten Adsorption von Methanol auf Tenax® lässt sich dieses durch Spülen mit synthetischer Luft vertreiben.

Unter der Annahme eines gasförmigen Probenvolumens  $V_{Ads}$  [L], dass anstelle der Flüssigaufgabe gesammelt würde, lässt sich aus dem angegebenen Volumen  $V_{Lsg}$  [L] durch Anwendung der Gleichung 5-22 eine entsprechende Konzentration  $c_{(g)}$  [ppm] berechnen, die bei gasförmiger Probenahme vorgelegen hätte:

Gleichung 5-22:

$$c_{(g)} = \frac{V_{A(g)}}{V_{Ads}} = \frac{V_{Lsg} \cdot \frac{m_A}{V_{MeOH}} \cdot V_m}{M_A \cdot V_{P(g)}}$$

In dieser Gleichung steht  $m_A$  [g] für die eingewogene Masse des Analyten, die im Lösungsmittelvolumen  $V_{MeOH}$  [L] gelöst wird.  $M_A$  [g/mol] ist die molare Masse des Analyten,  $V_m$  das molare Gasvolumen, das bei 25°C 24,47L/mol beträgt.

Durch eine entsprechende Analyteinwaage bzw. eine leicht durchzuführende Verdünnung der methanolischen Lösung lassen sich durch das Flüssigaufgabeverfahren Analyten in einem sehr weiten Konzentrationsbereich auf einem Adsorbermaterial sammeln.

### 5.5.2 Adsorption und Probenanreicherung

Die maximale Menge, die auf einem Adsorbermaterial gesammelt werden kann, wird durch das Durchbruchvolumen quantifiziert. Für Tenax® ist dieses für zahlreiche organische Analyten bereits experimentell bestimmt worden und kann daher häufig mit Hilfe der Literatur ermittelt werden [152-156]. Um mit dem AIRCHECK-Messgerät quantifizierbare Ergebnisse zu erhalten, ist es erforderlich, das Sammelvolumen so zu wählen, dass das Durchbruchvolumen nicht erreicht wird.

Unter dieser Voraussetzung lässt sich im AIRCHECK-Messgerät eine Probenanreicherung erzielen, indem das Desorptionsvolumen kleiner als das Sammelvolumen gehalten wird. Mit einem Volumenstrom von einigen hundert Millilitern pro Minute lassen sich in wenigen Minuten bis zu einigen Litern Probe sammeln. Der Volumenstrom der Desorption ist mit 7,5mL/min deutlich geringer. Durch das schnelle Aufheizen des Adsorbermaterials mit 2,24K/s werden die Analyten meist innerhalb kurzer Zeit – für organische Lösungsmittel sind Werte zwischen 5 und 20 Sekunden typisch – vom Tenax® in den Trägergasstrom desorbiert. Das Verhältnis von Desorptions- und Adsorptionsvolumen bestimmt damit den Anreicherungsgrad  $\alpha$ :

Gleichung 5-23:

$$\alpha = \frac{V_{Des}}{V_{Ads}}$$

### 5.5.3 Desorptionsvolumen und Analytdurchgangskonzentration

Tritt innerhalb der Fluidik des AIRCHECK-Messgerätes keine Kondensation des zu messenden Analyten auf (vgl. [145]), erhält man bei der Desorption als transientes Signal einen gaussförmigen Peak. Das Desorptionsvolumen  $V_{Des}$ , in dem ein vom Tenax® desorbierter Analyt über die Sensormembranen geleitet wird, wird definiert als das Produkt aus der Trägergasgeschwindigkeit  $v_{Des}$  und der Peakbasisbreite  $\omega$ :

Gleichung 5-24:

$$V_{Des} = v_{Des} \cdot \omega_0$$



Innerhalb des Volumens  $V_{Des}$  ist ein Konzentrationsanstieg und -abfall des Analyten zu verzeichnen.

Bei den bisherigen Untersuchungen wurden die Sensoren zur Bestimmung des Stationärsignals mit einer über längere Zeit konstanten Konzentration eines Analyten belastet. Eine Bestimmung der Ansprechgeschwindigkeit der Sensoren wurde durch eine sprunghafte Konzentrationsänderung erzielt. Bei einem sich rasch ändernden Konzentrationsverlauf liegen auf der einen Seite die Analyten nicht lange genug vor, um bei einem nicht sehr schnell ansprechenden Sensor das Stationärsignal zu erreichen, das der aktuell vorhandenen Konzentration entspricht. Auf der anderen Seite werden mit dem im AIRCHECK-Messgerät genutzten Analyseverfahren keine rechteckförmigen Analytkonzentrationen über die Sensoren geleitet. Die gemessenen Signalfanken können daher nicht mit denen verglichen werden, die bei einer sprungartigen Konzentrationsänderung, wie sie in Kapitel 5.4.4 untersucht wurden, auftreten. Um dennoch abschätzen zu können, inwieweit die Höhe des gemessenen Signals von der über die Sensoren geleiteten Analytkonzentration abhängt, wäre es erforderlich, den Konzentrationsverlauf quantitativ zu kennen. Da dieser nicht direkt zugänglich ist, wird die mittlere Analytdurchgangskonzentration  $\bar{c}_{Des}$ , die während der Desorption über einen Sensor geleitet wird, wie folgt definiert:

$$\text{Gleichung 5-25:} \quad \bar{c}_{Des} = \frac{V_{Des} \cdot \omega_{0,5}}{V_{A(g)}} = \frac{V_{Des} \cdot \omega_{0,5}}{c_{(g)} \cdot V_{Ads}}$$

Darin beschreibt  $V_{Des}$  die Trägergasgeschwindigkeit während der Desorption,  $\omega_{0,5}$  die Signalhalbwertsbreite und  $V_{A(g)}$  das Volumen, das der Analyt im gasförmigen Zustand einnimmt. Dieses lässt sich bei gasförmiger Probenahme bestimmen aus dem Produkt der Analytkonzentration  $c_{(g)}$  [ppm] und dem Sammelvolumen  $V_{Ads}$ .

Mit der Analytdurchgangskonzentration (ADK)  $\bar{c}_{Des}$  wird angenommen, dass innerhalb der Zeitspanne, die der Peakhalbwertsbreite  $\omega_{0,5}$  entspricht, der im Volumenstrom mitgeführte Analyt in gleichbleibender Konzentration mit der Sensormembran in Wechselwirkung tritt. Bestimmt man nun die Peakhöhe, d.h. die maximale Signaländerung  $\Delta S_{max, tr}$  bei transientem Konzentrationsverlauf, und ermittelt in einer zweiten Messung die Signaländerung  $\Delta S_{max, st}$  gegenüber der berechneten ADK  $\bar{c}_{Des}$  als konstante Konzentration, so dass sich ein Stationärsignal einstellt, kann nach Gleichung 5-26 der prozentuale erreichte Anteil  $\Delta S_{max, Anteil}(\bar{c}_{Des})$  berechnet werden.

$$\text{Gleichung 5-26:} \quad \Delta S_{max, Anteil}(\bar{c}_{Des}) = \frac{\Delta S_{max, tr}(\bar{c}_{Des})}{\Delta S_{max, st}(\bar{c}_{Des})} \cdot 100\%$$

Dieser Wert gibt an, wie viel Prozent des Stationärsignals  $\Delta S_{max, st}$  das transiente Signal  $\Delta S_{max, tr}$  im Maximum erreicht, wenn die ADK  $\bar{c}_{Des}$  zugrunde gelegt wird. Damit lässt sich das transiente Signal mit dem stationären vergleichen.

## 5.5.4 Vergleich von transienten Signalen am AIRCHECK-Messgerät mit Stationärsignalen

### 5.5.4.1 Messungen am AIRCHECK-Messgerät

Unter Zuhilfenahme der ADK  $\bar{c}_{Des}$  lässt sich das Maximum eines transienten Signals  $\Delta S_{\max, tr}$  mit dem Signal  $\Delta S_{\max, st}$  vergleichen, welches sich unter gleichen Messbedingungen gegenüber einer konstanten Konzentration  $\bar{c}_{Des}$  einstellt. Im Folgenden wird dies für die Sensoren des Standardarrays gegenüber den Analyten Benzol, Pyridin, 2-Pentanon und 1-Nitropropan durchgeführt.

Zunächst werden die Analyten extern in gasförmiger Form auf dem Adsorbentmaterial gesammelt. Dazu wird die Apparatur genutzt, die auch schon zur Messung der Kinetik benutzt wurde (vgl. Abbildung 5-57 auf Seite 163). Anstelle der Sensorkammer wird das Probenahmeröhrchen in die Apparatur eingesetzt.

Um nicht zu hohe Konzentrationen auf dem Adsorbentmaterial aufzubringen, wird mit einem Volumenstrom von 5 mL/min gearbeitet. Zunächst wird das Röhrchen für 30 Sekunden mit synthetischer Luft gespült. Anschließend wird, wiederum für 30 Sekunden, Prüfgas aus der GMA durch das Rohr gesaugt. Abgeschlossen wird die Probenahme mit einem ca. 3-minütigen Nachspülen von synthetischer Luft. Die Prüfgaskonzentrationen betragen für Benzol 2000 ppm und für die anderen drei Analyten 500 ppm.

Das mit einem der genannten Analyten beladene Probenahmeröhrchen wird in das AIRCHECK-Messgerät eingelegt. Daraufhin wird das Standardmessprogramm, das in Kapitel 4.7.2 auf Seite 62 beschrieben ist, gestartet.

In der folgenden Abbildung sind beispielhaft für den Sensor C5 vom Standardarray die Messverläufe gegenüber den 4 Analyten im Zeitfenster von 70 bis 190 Sekunden dargestellt, die sich bei einer Messung mit dem AIRCHECK-Messgerät ergeben. Die vier Messverläufe sind zur besseren Vergleichbarkeit übereinandergelegt.

Der Peak bei 100 Sekunden findet sich in jedem Messverlauf und ist auf die Desorption der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen, die sich während der 5-minütigen Vorspülung des Probenahmerohres mit dem nicht 100%-ig getrockneten Trägergas anreichert. Aus der Überlagerung der Luftfeuchtigkeitspeaks von vier nacheinander durchgeführten Messkurven ist die gute Wiederholbarkeit des Messverfahrens zu erkennen.

Von diesem Luftfeuchtigkeitspeak getrennt findet ab ca. 140 Sekunden die Desorption der untersuchten Analyten statt. Dass die Peaks zu unterschiedlichen Zeiten auftauchen, liegt an der Temperaturzunahme des Thermodesorbers und der damit verbundenen temperaturabhängigen Desorption der adsorbierten Analyten. Der zeitliche Verlauf der Thermodesorbentemperatur ist in der Grafik als rot-gestrichelte Linie mit eingezeichnet worden. Bei wiederholbar gestalteter Messführung, d.h. bei identischem Temperaturverlauf des Thermodesorbers und unverändertem Volumenfluss von Messung zu Messung, kann somit die Signallage als ein Parameter zur Identifizierung bzw. Wiedererkennung einer Verbindung genutzt werden.

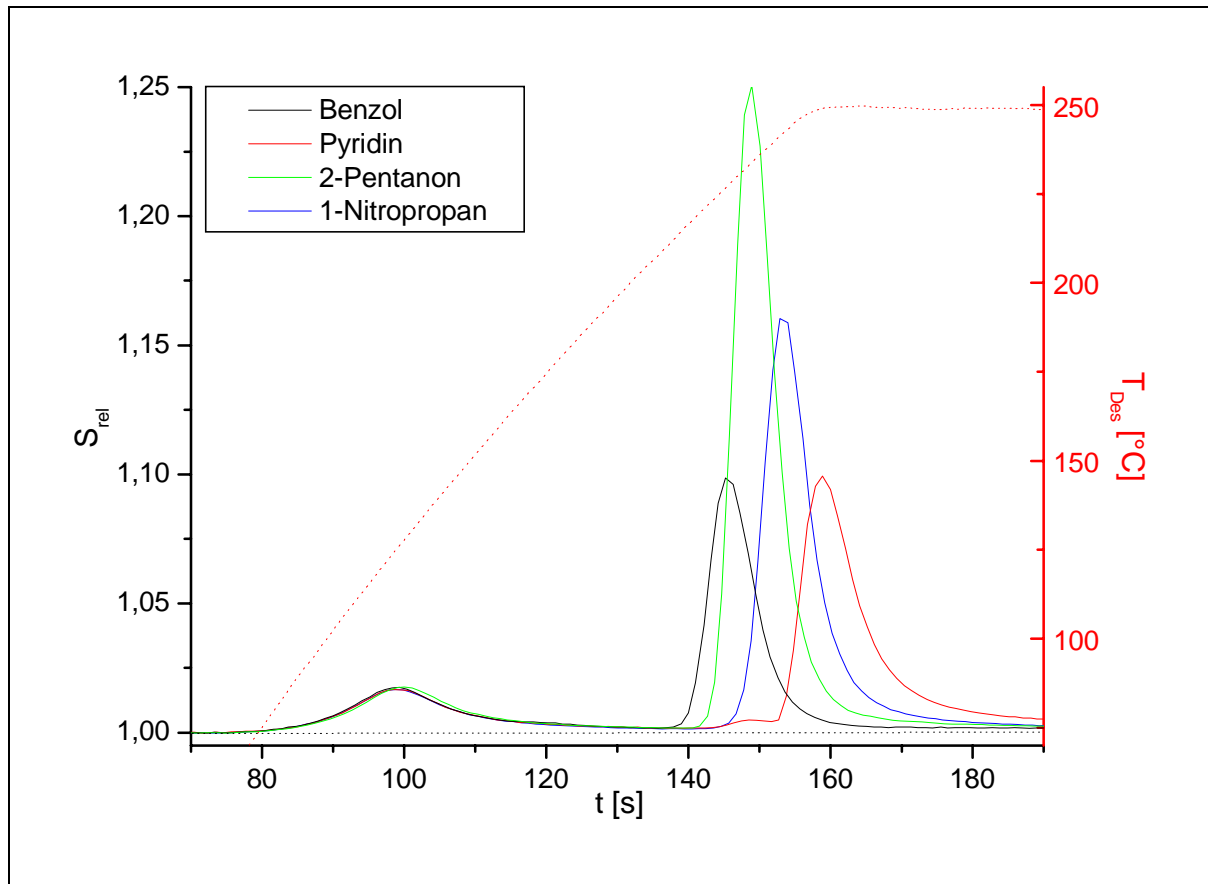


Abbildung 5-68: Darstellung der Messverläufe von Messungen des Sensors C5 auf dem Standardarray mit dem AIRCHECK-Messgerät. Dazu wurden jeweils 2,5 mL der Analyten Benzol (2000 ppm), Pyridin, 2-Pentanon und 1-Nitropropan (je 500 ppm) auf einem Probenahmeröhrchen gesammelt. Die vier Messverläufe gegenüber den Analyten sind zur besseren Vergleichbarkeit übereinandergelegt. Der Peak bei 100 Sekunden findet sich in allen 4 Messverläufen und ist auf die in der Nullluft vorhandene Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. Die gegeneinander verschobene Lage der Peaks hängt mit den unterschiedlichen Desorptionszeiten der Analyten zusammen. Zusätzlich ist der Verlauf der Desorbtemperatur  $T_{Des}$  eingezeichnet.

### 5.5.4.2 Auswertung der Signalverläufe

Damit eine Konzentrationsabschätzung der desorbierten Analyten vorgenommen werden kann, wird die ADK  $\bar{c}_{Des}$ , die im vorangegangenen Kapitel definiert wurde, genutzt. In der folgenden Tabelle sind die ADK, die sich als Mittelwert für die acht auf dem Standardarray befindlichen Sensoren gegenüber dem jeweiligen Analyten ergeben, und die zu deren Berechnung benötigten Werte aufgelistet.

Für einen Vergleich der transienten Signale mit stationären Signalen werden für dieses Array nach Berechnung der gemittelten ADK  $\bar{c}_{Des}$  die Stationärsignale für diese Konzentration bestimmt. Die Messung erfolgt, indem unter gleichem Fluss, Druck und Volumenstrom die berechneten Analytkonzentrationen von der GMA so lange über das Array geleitet werden, bis sich ein Stationärsignal eingestellt hat.

*Tabelle 5-28: Auflistung der über die acht Sensoren des Standardarrays gemittelten ADK und der zu deren Berechnung notwendigen Werte. Die Fehler der Peakhalbwertsbreiten sind aus der grafischen Auswertung abgeschätzt worden. Der Volumenstrom  $\dot{V}_{Des}$  beschreibt den Volumenstrom, der im Peakmaximum vorliegt.*

	<b>Benzol</b>	<b>Pyridin</b>	<b>2-Pentanon</b>	<b>1-Nitropropan</b>
<b>Prüfgaskonzentration <math>c_{(g)}</math></b>	(2000 ± 140)ppm	(500 ± 30)ppm	(500 ± 25)ppm	(500 ± 50)ppm
<b>Sammelvolumen <math>V_{Ads}</math></b>	(2,5 ± 0,1)mL	(2,5 ± 0,1)mL	(2,5 ± 0,1)mL	(2,5 ± 0,1)mL
<b>Volumenstrom <math>\dot{V}_{Des}</math></b>	(6,4 ± 0,1)mL/min	(6,3 ± 0,1)mL/min	(6,4 ± 0,1)mL/min	(6,3 ± 0,1)mL/min
<b>PHWB <math>\omega_{0,5}(C5)</math></b>	(7,1 ± 0,1)s	(8,1 ± 0,2)s	(5,9 ± 0,3)s	(7,2 ± 0,2)s
<b>PHWB <math>\omega_{0,5}(A6)</math></b>	(6,0 ± 0,2)s	(6,8 ± 0,1)s	(5,8 ± 0,3)s	(6,2 ± 0,2)s
<b>PHWB <math>\omega_{0,5}(E2)</math></b>	(6,0 ± 0,1)s	(7,3 ± 0,2)s	(5,8 ± 0,2)s	(7,0 ± 0,1)s
<b>PHWB <math>\omega_{0,5}(E3)</math></b>	(6,2 ± 0,2)s	(7,8 ± 0,2)s	(6,0 ± 0,2)s	(7,5 ± 0,1)s
<b>PHWB <math>\omega_{0,5}(A7)</math></b>	(6,1 ± 0,2)s	(8,2 ± 0,1)s	(6,0 ± 0,2)s	(7,8 ± 0,2)s
<b>PHWB <math>\omega_{0,5}(E1)</math></b>	(6,3 ± 0,2)s	(9,3 ± 0,3)s	(6,2 ± 0,2)s	(9,2 ± 0,2)s
<b>PHWB <math>\omega_{0,5}(A43)</math></b>	(6,3 ± 0,2)s	(9,6 ± 0,3)s	(6,3 ± 0,3)s	(10,0 ± 0,3)s
<b>PHWB <math>\omega_{0,5}(A21)</math></b>	(6,4 ± 0,2)s	(10,0 ± 0,1)s	(6,4 ± 0,2)s	(10,3 ± 0,2)s
<b>ADK <math>\bar{c}_{Des}</math> (gemittelt)</b>	(7800 ± 700)ppm	(1600 ± 140)ppm	(2000 ± 120)ppm	(1700 ± 150)ppm

In der folgenden Abbildung werden die Signaländerungen der Stationärsignale  $\Delta S_{\max, st}$  mit den Maxima der transienten Signale  $\Delta S_{\max, tr}$  nach Gleichung 5-26 verglichen. Im rechten Diagramm wird für die Berechnung der durch die Balken visualisierten  $\Delta S_{\max, Anteil}(\bar{c}_{Des})$ -Werte die gemittelte ADK über die acht Sensoren des Standardarrays genutzt. Die Werte von  $\Delta S_{\max, Anteil}(\bar{c}_{Des})$  im linken Diagramm resultieren, wenn für jeden Sensor eine eigene ADK zugrunde gelegt wird, die aus der Halbwertsbreite jedes einzelnen Sensors bestimmt wird. Für die Bestimmung der Stationärsignale  $\Delta S_{\max, st}$  wird in diesem Fall für jeden Sensor des Standardarrays bei seiner entsprechenden ADK lineares Verhalten zwischen Sensorsignal und Konzentration angenommen. Unter dieser Voraussetzung kann aus den für die mittlere ADK experimentell bestimmten Stationärsignalen das entsprechende Stationärsignal für eine vom Mittelwert abweichende ADK berechnet werden.

Wird die ADK aus dem Mittelwert der Halbwertsbreiten jedes einzelnen Sensors genutzt, wie dies im linken Diagramm geschieht, so ist ersichtlich, dass zwischen den  $\Delta S_{\max, Anteil}(\bar{c}_{Des})$ -Werten der acht Sensoren keine signifikanten Unterschiede bestehen. Unter diesen Voraussetzungen wirkt sich die unterschiedliche Kinetik der Sensoren, wie sie in Kapitel 5.4.4.2 festgestellt wurde, nicht auf die Höhe des sich ergebenden transienten Signals bei einer Messung mit dem AIRCHECK-Messgerät aus. Der Grund dafür, dass die Kinetik der einzelnen Sensoren nur einen unbedeutenden Einfluss auf den so kalkulierten erreichten Anteil des Stationärsignals hat, kann unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen wurde die Bestimmung der maximalen Steigung der Sensoren gegenüber einer Konzentration von 1000ppm Analyt bestimmt. Inwieweit die Steigung von der Konzentration abhängig ist, wurde nicht weiter untersucht. Darüber hinaus wurde bei der Bestimmung der Kinetik darauf geachtet, dass der zeitliche Konzentrationsverlauf der Analyten einem Rechteckprofil sehr nahe kommt. Diese Versuchsführung ist bei der Desorption von Analyten im AIRCHECK-Messgerät nicht gegeben.

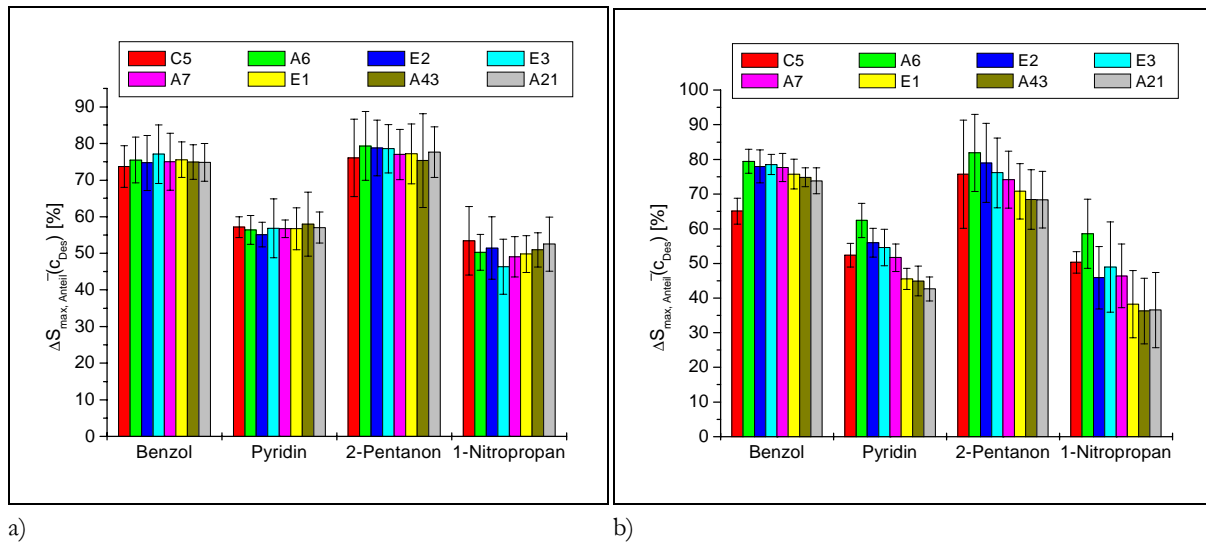


Abbildung 5-69: Balkendiagramm über den erreichten Anteil des Stationärsignals  $\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{\text{Des}})$  auf eine ADK  $\bar{c}_{\text{Des}}$  in Bezug auf das Maximum  $\Delta S_{\max, \text{tr}}$  bei einem transienten Signalverlauf, wie er im AIRCHECK-Messgerät stattfindet. In a) wird die ADK für jeden Sensor aus deren PHWB einzeln bestimmt. In b) wird für die Berechnung der Werte die ADK zugrunde gelegt, die sich durch Mittelung der ADK aller acht Sensoren des Standardarrays ergibt. Die Anordnung der Balken von links nach rechts entspricht der Position der Sensoren auf dem Array. Die Fehlerbalken resultieren aus der Berücksichtigung des Fehlers der ADK und des Fehlers, der aus der grafischen Auswertung der Sensorsignalhöhen abgeschätzt wurde.

Das vorhandene Konzentrationsprofil wurde durch eine Kopplung der Thermodesorber-Einheit des AIRCHECK-Messgerät mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) von Degen [145] untersucht. Die Ansprechzeit des FID liegt im Bereich von unter einer Sekunde [157]. Seine Nachweisgrenze ist so gering, dass sich flüchtige Kohlenwasserstoffe im ppm- bzw. sub-ppm-Bereich messen lassen. Die Abhängigkeit des Messsignals von der Konzentration ist über einen weiten Bereich linear. Der Signalverlauf des FID bei Anschluss an die Thermodesorber-Einheit liefert demnach ein Abbild der nahezu gegenwärtigen Analytkonzentration. Das Ergebnis dieser Untersuchung bei der Desorption von n-Oktan war ein gaussförmiger Signalverlauf. Somit werden, wenn anstatt des FID's die Sensorkammer an die Thermodesorber-Einheit angeschlossen wird, die Sensoren mit gaussförmig steigenden und fallenden Analytkonzentrationen belastet.

Der Anteil  $\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{\text{Des}})$ , den die Sensoren im Mittel gegenüber dem jeweiligen Analyten besitzen, weist aber eine Korrelation zu der Messung in Kapitel 5.4.4 auf. In der nachfolgenden Tabelle sind die über die 8 Sensoren des Standardarrays gemittelten Werte für  $\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{\text{Des}})$  und  $m_{\Delta, \max, \text{rel}}$  und deren Verhältnis angegeben.

Tabelle 5-29: Werte für  $\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{\text{Des}})$  und  $m_{\Delta, \max, \text{rel}}$  und deren Verhältnis. Sie ergeben sich durch die Mittelung der Werte der acht Sensoren des Standardarrays. Die Fehler ergeben sich aus der Standardabweichung des Mittelwertes.

	Benzol	Pyridin	2-Pentanon	1-Nitropropan
$\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{\text{Des}})$ [%]	$75 \pm 6$	$57 \pm 5$	$77 \pm 9$	$50 \pm 7$
$M_{\Delta, \max, \text{rel}}$ [%]	$50 \pm 9$	$21 \pm 2$	$39 \pm 4$	$24 \pm 3$
Verh. ( $\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{\text{Des}}) / m_{\Delta, \max, \text{rel}}$ )	$1,5 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,4$

Das Verhältnis der beiden Werte zueinander liegt im Bereich von 1,5 bis 2,7. Es zeigt sich, dass die Analyten Benzol und 2-Pentanon einen höheren Anteil  $\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{Des})$  erreichen als die Analyten Pyridin und 1-Nitropropan. Schon bei der Untersuchung der Ansprechgeschwindigkeit an sprunghaften Konzentrationsänderungen in Kapitel 5.4.4 ergaben sich für die zuerst genannten Analyten ein schnelleres Ansprechverhalten. Es kann also festgestellt werden, dass die unterschiedlichen Ansprechgeschwindigkeiten, die sich in Bezug auf die Analyten bei sprunghaften Konzentrationsänderungen ergaben, auf die zu erwartende Signalentwicklung im AIRCHECK-Messgerät prinzipiell übertragen werden können. Sensoren mit langsamerem Ansprechverhalten erreichen damit bei der Verwendung im AIRCHECK-Messgerät nur einen geringeren Anteil  $\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{Des})$  eines vergleichbaren Stationärsignals.

Bezüglich der  $\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{Des})$ -Werte zeigt sich im rechten Diagramm der Abbildung 5-69 ein differenzierteres Bild, wenn für alle Werte die gleiche ADK, die sich durch Mittelung der ADK der acht Sensoren ergibt, genutzt wird. Die Balken, die in der Reihenfolge den Positionen der Membranen auf dem Sensorarray entsprechen, nehmen bei dieser Betrachtungsweise ab der Position 2 tendenziell ab. Eine genauere Betrachtung dieses Effektes geschieht im folgenden Kapitel.

### 5.5.4.3 Verringerung der Peakmaxima auf Grund von Verdünnungseffekten

Legt man für alle Sensorsignale die gleiche ADK zugrunde, was auch nahe liegt, da die in die Sensorkammer eingeleiteten Analyten diese ohne Verluste wieder verlassen werden, ergibt sich für die  $\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{Des})$ -Werte neben der Abhängigkeit vom Analyten eine Abhängigkeit von der Position der Membranen im Array. Der Grund für tendenzielle Abnahme der  $\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{Des})$ -Werte ab der 2. Position auf dem Array liegt an einer Abnahme der Signalhöhen. Bevor Sensoren, die weiter hinten auf dem Array platziert, die Analyten detektieren können, sind sie schon über die vorher angeordneten Sensormembranen geleitet worden. Indem die erste Sensormembran auf dem Array einen Teil der Analyten aufnimmt und zeitversetzt wieder abgibt, resultiert für den zweiten Sensor auf dem Array schon eine Verdünnung der zu messenden Analyten. Diese Verdünnung nimmt mit jeder Membran, die sich in einer seriell durchströmten Sensorkammer befindetet, zu.

Bestätigt werden kann diese Verdünnung innerhalb des Sensorarrays durch eine Messreihe, in der statt des Standardarrays solche Arrays genutzt werden, auf denen sich achtmal die gleiche Membran befindet. Führt man mit diesem Array die gleichen Messungen durch, ergeben sich Signalverläufe, die für weiter hinten auf dem Array aufgebrauchte Membranen kontinuierlich abnehmende Signalhöhen und kontinuierlich zunehmende PHWB zeigen. Eine Berechnung der Signalflächen nach Gleichung 3-20 liefert bei den acht Signalverläufen, die sich bei einer Messung mit dem Array ergeben, im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede zwischen den Signalflächen.

Stellt sich nun noch die Frage, warum der Anteil  $\Delta S_{\max, \text{Anteil}}(\bar{c}_{Des})$  bei Grundlage einer gemittelten ADC für die Membran C5, die sich an erster Position im Array befindet, bei allen vier Analyten signifikant zu gering ausfällt (vgl. Abbildung 5-69 b)).

Eine mögliche Erklärung kann gegeben werden unter der Annahme, dass der erste Sensor auf dem Array mit dem kürzesten, aber auch höchsten Konzentrationsverlauf belastet wird, weil bis dahin keine

Verdünnung durch Wechselwirkungen mit anderen Sensoren stattgefunden hat. Ein Sensor, der auf Grund eines nicht genügend schnellen Ansprechverhaltens dem Konzentrationsverlauf nicht 1:1 folgen kann, wird daher einen Teil der vorbeigespülten Analyten nicht detektieren. Für die weiteren Sensoren auf dem Array tritt zwar eine zunehmende Verdünnung der zu messenden Analyten ein, jedoch flachen die Flanken des Konzentrationsprofils auf Grund einer gewissen Wechselwirkungsdauer der Analyten mit der Sensormembran ab. Die Untersuchungen an Arrays mit acht identischen Membranen zeigen, dass beim Signalverlauf des ersten Sensors auf dem Array die Signalhöhe häufig kleiner ist als die des zweiten Sensors.

Nicht erklärbar hingegen bleiben die hohen Peakhalbwertsbreiten für die Signale des Sensors mit der Membran C5 (vgl. Tabelle 5-28). Diese sollten demnach eher geringer ausfallen als bei den nachfolgenden Sensoren. Welcher Effekt für dieses Verhalten verantwortlich ist, bleibt unklar.

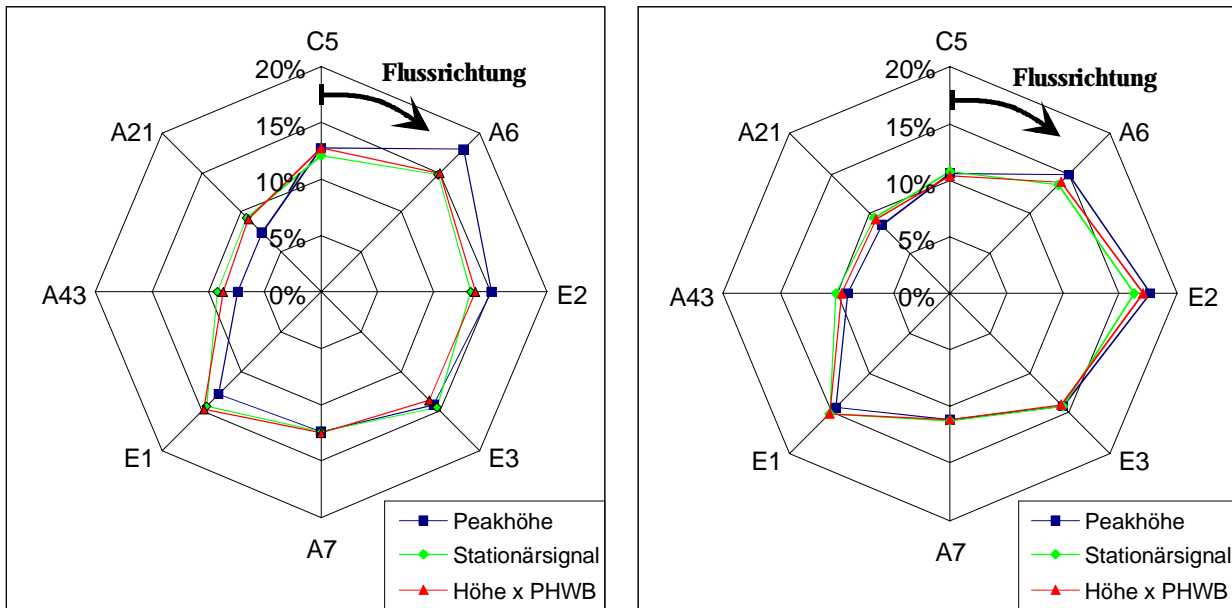
#### 5.5.4.4 Auswirkungen auf das Ansprechmuster

Inwieweit sich das Ansprechmuster, das durch die Division der Einzelwerte durch die Summe aller Sensorwerte auf den jeweiligen Analyten entsteht (vgl. Gleichung 5-14 auf Seite 144), ändert, wenn statt stationärer Signale transiente Signalverläufe mit dem Standardarray gemessen werden, wird im Folgenden betrachtet. Dabei wird wieder auf die Darstellung als Netzplot zurückgegriffen. Beispielfhaft werden die Muster auf die Analyten 2-Pentanon und Pyridin betrachtet. Neben den Mustern, die sich aus den Stationärsignalen und den Peakmaxima der transienten Signale herleiten lassen, ist in die Netzplots noch ein Muster eingezeichnet, das aus den Werten einer multiplikativen Verknüpfung von Peakmaximum und PHWB nach Gleichung 3-20 herrührt.

Ein Blick auf die beiden Netzplots zeigt, dass für Pyridin größere Abweichungen unter den drei Netzplots bestehen, als dies bei 2-Pentanon der Fall ist.

Die Muster für das Stationärsignal und für die Kombination aus Peakmaxima und PHWB sind sowohl bei Pyridin als auch bei 2-Pentanon nur geringfügig unterschiedlich. Die zunehmende Verringerung der Signalhöhen, die sich für weiter hinten auf dem Array angeordnete Sensormembranen beobachten lassen, sind auf eine Verringerung der Maximalkonzentration beim Durchfluss durch die Sensorkammer zurückzuführen. Durch die damit einhergehende Peakverbreiterung bleibt die Fläche unter dem Peak gleich. Bei gaussförmigem Signalverlauf lässt sich diese nach Gleichung 3-20 berechnen. Die Verringerung der Signalhöhen durch die Verdünnung der Analyten innerhalb der Sensorkammer lässt sich damit eliminieren.

Bei Messungen von Proben, in denen mehrere Analyten vorhanden sind, ist die Trennung der sich ergebenden Peaks häufig nur unzureichend. In solchen Fällen ist eine Bestimmung der PHWB nicht oder nur durch Anwendung geeigneter Algorithmen möglich. Eine Nutzung von Algorithmen zur Entfaltung des Signalverlaufs in Einzelpeaks ist jedoch immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, so dass der Fehler in der Bestimmung der PHWB zunimmt [158].



a) Pyridin

b) 2-Pentanon

**Abbildung 5-70:** Netzplotdarstellung für die Ansprechmuster des Standardarrays auf Pyridin und 2-Pentanon. Die Werte auf den Achsen entstehen durch Normierung auf die Summe der Werte aller Sensoren (vgl. Gleichung 5-14 auf Seite 144). Dargestellt sind die Muster für die Peakmaxima des transienten Signals bei der Desorption, für das Stationärsignal der Konzentrationen im Bereich der ADK und für die multiplikative Kombination aus den Peakmaxima und den PHWB der transienten Signale bei der Desorption nach Gleichung 3-20. In den Netzplots ist die Flussrichtung der Analyten über die Sensoren des Arrays angegeben, wobei die Membran C5 an erster Position und die Membran A21 an letzter Position im Array angeordnet sind. Auf Grund der Übersichtlichkeit wird auf die Angabe von Fehlerbalken verzichtet.

Eine multiplikative Kombination aus Peakmaxima und PHWB nach Gleichung 3-20 ist damit nicht immer möglich oder sinnvoll. Ist mit der Messung eine Identifikation der Analyten per Mustererkennung gefordert, muss in Fällen mit komplexerem Signalverlauf also mit den Werten der Peakmaxima gearbeitet werden. Ggf. ist durch die Nutzung geeigneter chemometrischen Verfahren über die Bewertung der kompletten Signalverläufe der acht Sensoren oder Teilen davon eine Interpretation der gemessenen Probe, z.B. eine Stofferkennung, möglich. Dazu ist das System zuvor mit entsprechenden Proben auf eine Mustererkennung hin zu trainieren.

Werden die Signalmaxima für die Bildung des Ansprechmusters herangezogen, lassen sich für Pyridin deutliche Abweichungen zum Ansprechmusters bezüglich des Stationärsignals erkennen. So sind die Werte auf den Achsen, die für die Signale der Sensoren mit den Membranen A6 und E2 stehen, im Vergleich zum Stationärsignal leicht erhöht, während die für die Sensoren mit den Membranen E1, A43 und A21 niedriger ausfallen. Der Grund liegt in der Verdünnung der Analyten und der damit verbundenen Abnahme der Peakmaxima. Bei 2-Pentanon fallen diese Abweichungen gegenüber dem Stationärsignalmuster geringer aus, was damit begründet werden kann, dass die Sensoren auf 2-Pentanon nahezu doppelt so schnell ansprechen wie auf Pyridin. Dies lässt sich an den in Kapitel 5.4.4.2 ermittelten  $t_{90}$ -Zeiten festmachen.

Als Fazit dieser Untersuchung ergibt sich, dass sich das Ansprechmuster um so deutlicher ändert, je langsamer die Sensoren des Arrays auf einen Analyten ansprechen. Der Hauptgrund liegt darin, dass die Analyten für eine gewisse Zeit mit den Sensormembranen in Wechselwirkung treten, was dann zu einer Verdünnung der Analyten im Volumenstrom führt. Nachfolgende Sensormembran werden somit in



einem geänderten, abgeflachteren Konzentrationsprofil mit den Analyten belastet. Soll dieser Effekt verhindert werden, muss dafür gesorgt werden, dass die Analyten alle Sensormembranen gleichzeitig erreichen. Das könnte zum Beispiel mit einer sternenförmigen Anordnung der Sensormembranen auf dem Array realisiert werden, auf das der Analytstrom von der Mitte nach außen geleitet wird. Bei der Verwendung des Arrays in seiner jetzigen Form, wobei der Volumenstrom seriell über die Membranen des Sensorarrays geleitet wird, ist es auf jeden Fall wichtig, die Position der unterschiedlichen Sensormembranen auf dem Array beizubehalten, da die Position auf Grund der stattfindenden Verdünnung der Analyten in der Sensorkammer eine entsprechende Rolle spielt.

Andererseits kann das unterschiedliche Zurückhalten der Analyten in den Sensormembranen als weiterer Messparameter nutzbar gemacht werden. Durch die Verdünnung der Analyten innerhalb der Sensorkammer und der Wechselwirkungsdauer der Analyten mit den Sensormembranen folgt, dass sich die Peakmaxima auf einen untersuchten Analyten zwischen den unterschiedlichen Sensoren verschieben. Eine Untersuchung dieses Effektes findet in Kapitel 5.5.5 statt.

#### 5.5.4.5 Signalverlauf bei Messung des Schwerflüchters Triethylphosphat

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln Ergebnisse der Messungen von mittelflüchtigen Kohlenwasserstoffen und Wasser mit dem AIRCHECK behandelt wurden, wird in diesem Kapitel geprüft, wie der Signalverlauf im AIRCHECK-Messgerät ausfällt, wenn der Schwerflüchter Triethylphosphat (TEP) als Analyt gemessen wird. Diese Untersuchung findet im Hinblick auf die Ergebnisse statt, die für TEP erhalten wurden, als die Sensoren mit einem sprunghaften Konzentrationsanstieg belastet wurden.

Augenmerk wird daher auf die Sensoren mit den Membranen A6, E2 und E3 gelegt. Die Wahl fällt auf zudem auf diese Sensoren, da sie bei der Untersuchung der Sensorkinetik in Kapitel 5.4.4.3 die signifikantesten Unterschiede zeigten:

Der Sensor mit der Membran A6 fällt durch ein vergleichsweise schnelles Ansprechen auf. Für den Sensor mit der Membran E3 ergibt sich in der ersten Signalanstiegs- und -abfallphase eine erhöhte Signalsteigung bzw. ein erhöhtes Signalgefälle, während dies beim Sensor mit der Membran E2 nicht zu beobachten ist.

Im Folgenden wird geprüft werden, ob diese Effekte für den Signalverlauf im AIRCHECK ein Rolle spielen. Dafür sind in der Abbildung 5-71 die Signalverläufe dieser drei Sensoren gegenüber  $2,78\mu\text{g}$  TEP, das im Flüssigaufgabeverfahren aufgegeben wird, aufgezeigt. Um keine Beeinflussung des Signalverlaufes durch die Wechselwirkung der Analyten mit anderen Membranen des Arrays zu haben, wird nur die zu untersuchende Membran auf dem Transducer aufgebracht.

Ein Vergleich der Signalverläufe mit dem Verlauf der Thermodesorbtemperatur verdeutlicht, dass TEP erst dann ein Signal bei den Sensoren hervorruft, nachdem sich die Desorbtemperatur schon 20 Sekunden auf Maximaltemperatur befindet. Der Analyt braucht demnach eine geraume Zeit, um vom Tenax® zu desorbieren und durch die Fluidik zur Sensorkammer zu gelangen. Damit verbunden ist eine extreme Peakverbreiterung und ein stark ausgeprägtes Tailing. Unter Tailing versteht man den verzögerten Signalarückgang, der den Peak unsymmetrisch werden lässt. Selbst 7 Minuten nach Erreichen des Peakmaximums ist das Signal noch nicht auf das Niveau des Grundliniensignals zurückgekehrt.

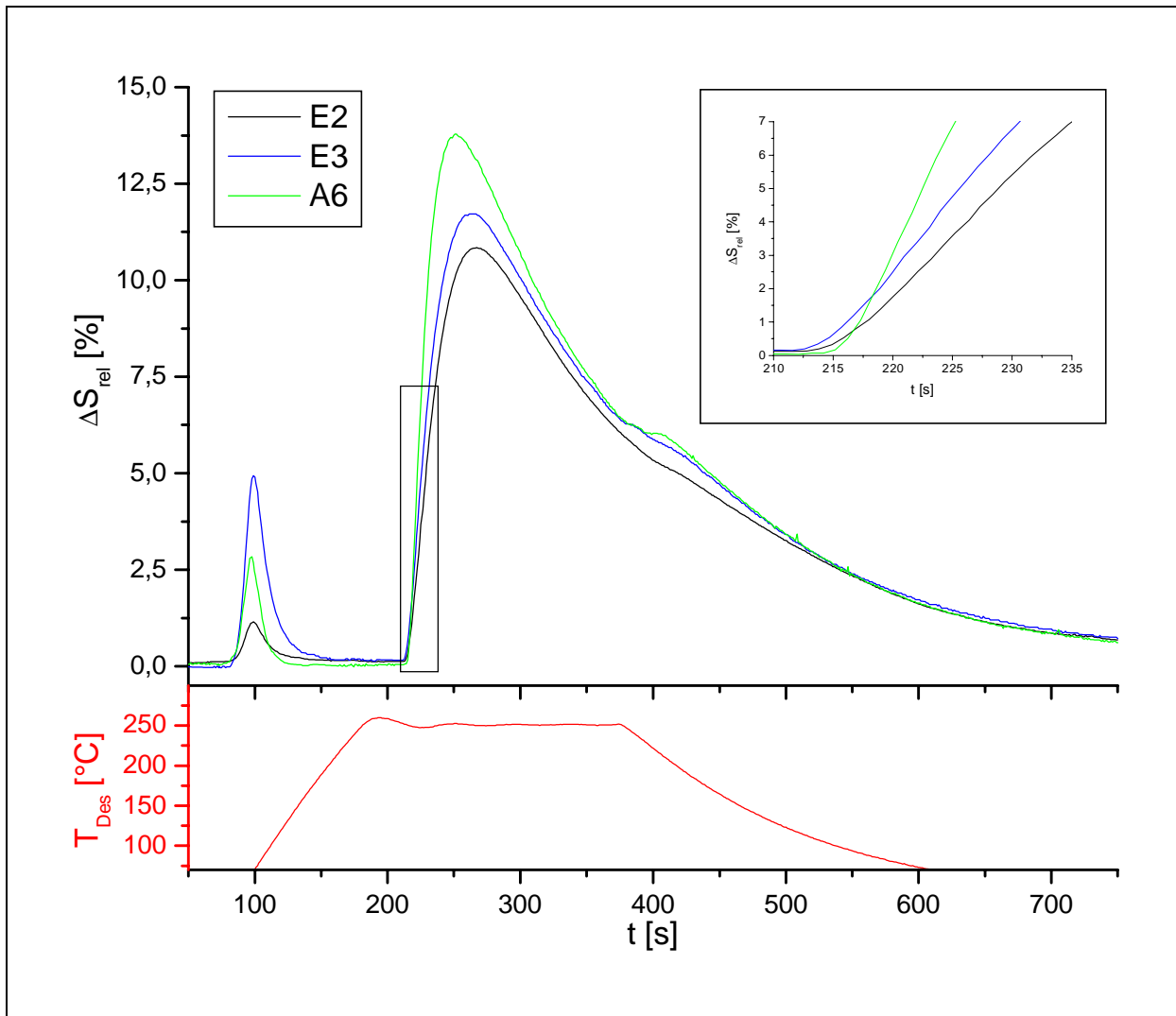


Abbildung 5-71: Darstellung der übereinandergelegten Ansprechkurven von drei Sensoren auf den Analyten TEP. Die Messung wurde im AIRCHECK-Messgerät mit dem Standardmessprogramm durchgeführt (vgl. Kapitel 4.7.2). Beschichtet wurde nur die vierte Position auf dem Transducer mit den im Graphen angegebenen Membranen. Die im Flüssigaufgabeverfahren aufgegebenen Probe von  $2,78\mu\text{g}$  TEP entspricht bei 1l Sammelvolumen 370ppb. Der Peak bei 100s geht auf die Restfeuchtigkeit in der Nullluft zurück. Der erste Anstieg des Peaks auf TEP ist rechts oben vergrößert dargestellt. Unter die Signalverläufe der drei Sensoren ist der Verlauf der Thermodesorbtemperatur  $T_{Des}$  aufgezeigt.

Schaut man sich die Signalverläufe für die einzelnen Sensoren an, so fällt auf, dass der Signalverlauf für den Sensor mit der Membran A6 nicht nur etwas höher ausfällt, sondern auch mit einer signifikant höheren Steigung verläuft. Der Sensor mit dieser Membran zeigte auch schon bei Messungen einer sprunghaft geänderten TEP-Konzentration das schnellste Ansprechen.

Der Effekt eines kurzzeitigen schnellen Signalanstiegs, wie er bei einer sprunghaften Konzentrationsänderung beim Sensor mit der Membran E3 zu beobachten ist, kann hier nicht festgestellt werden. Außer einer leicht erhöhten Steigung im Vergleich zum Sensor mit der Membran E2 können bei diesem Sensor keine Besonderheiten im Signalverlauf erkannt werden. Der Grund dafür ist darin zu suchen, dass für einen solchen Effekt die Konzentrationsänderung zu langsam verläuft.

Die Untersuchung zeigt, dass sich für einen Analyten wie TEP Signalverläufe ergeben, die Peakbreiten von einigen Minuten erreichen. Der Effekt von unterschiedlichen Signalsteigungs- und -abfallphasen,

wie er bei einer schlagartigen Belastung mit TEP zu beobachten ist, spielt für den Signalverlauf bei Messungen im AIRCHECK-Messgerät keine Rolle. Die Ansprechgeschwindigkeit, die an der maximalen Steigung in der Hauptanstiegsphase des Sensorsignal bei einer Messung mit rechteckförmigen Konzentrationsverlauf festgemacht werden kann, hat demnach wesentlichen Einfluss auf die Signalverläufe, die sich bei Messungen im AIRCHECK-Messgerät ergeben.

### 5.5.5 Zeitliche Signalverschiebungen auf dem Sensorarray

Beim Einsatz eines Arrays mit acht in Reihe versetzt angeordneten Sensormembranen (siehe Abbildung 5-34 auf Seite 118) im AIRCHECK-Messgerät fällt auf, dass sich die Peakmaxima der Signalverläufe der acht Sensoren für einen Analyten verschieben. Der Grund für diese Verschiebung liegt in der Wechselwirkungsdauer der Analyten mit den Sensormembranen. Die Signalbildung bei dieser Art von Sensoren beruht auf einem Verteilungsgleichgewicht, das sich zwischen der Sensormembran und der darüber befindlichen Gasphase einstellt. Je geringer der Dampfdruck einer Verbindung ist, umso stärker verschiebt sich dieses Gleichgewicht in Richtung Sensormembran. Für schwerflüchtige Analyten ist demnach mit einer ausgeprägteren Wechselwirkung zu rechnen, die zu einer stärkeren Verschiebung der Peakmaxima führen wird. Im Folgenden wird diese Verschiebung in Abhängigkeit vom gemessenen Analyten geprüft.

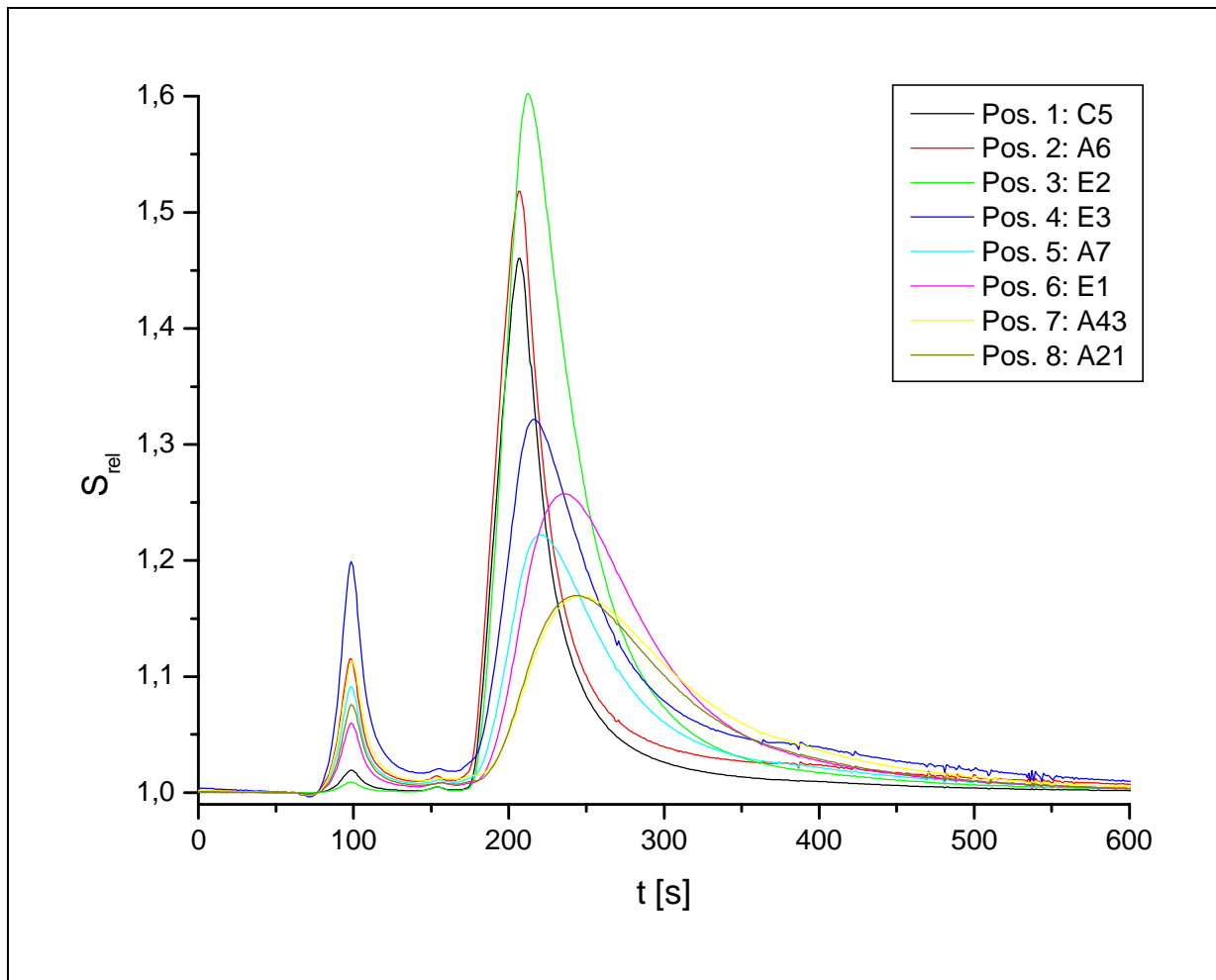
Die Untersuchung, wie das Verschieben der Peakmaxima vom Analyten abhängig ist, wird anhand der Messungen der Analyten Benzol, Pyridin, 2-Pentanon, 2-Heptanon, 2- und 5-Nonanon, 1-Nitropropan und TEP durchgeführt. Die Analyten werden im AIRCHECK-Messgerät mit dem Standardarray unter den Standardbedingungen (vgl. Kapitel 4.7.2 auf Seite 60) vermessen. Neben diesen Analyten lässt sich auch die Auswirkung der Verschiebung der Peakmaxima auf Wasser untersuchen, im AIRCHECK-Messgerät aufgrund des nicht vollständig trockenen Trägergases bei jeder Messung ein Wasserpeak zu beobachten ist.

Als Maß für die Verzögerung auf dem Sensorarray wird die Zeit zwischen dem Peakmaximum des 2. Sensors und dem des 8. Sensors auf dem Array herangezogen, weil bei der Messung mit dem Standardarray das Signal, das vom Sensor mit der Membran C5 stammt, häufig nicht als erstes ein Peakmaximum erreicht, obwohl dieser Sensor an Position eins auf dem Sensorarray liegt.

Zunächst wird untersucht, ob dieser Versatz von der Menge des aufgegeben Analyten abhängig ist. Da der Analyt 2-Nonanon ein Versatz der Peakmaxima zwischen dem 2. und 8. Sensor im Bereich von 30-40s zeigt, die sich gut auswerten lassen, wird dieser Analyt in 3 unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Die gemessenen Konzentrationen stehen im Verhältnis von 1 zu 5 zu 12,5. Die Verschiebungen der Peakmaxima liegen im Bereich von  $37s \pm 4s$  und sind im untersuchten Konzentrationsbereich nicht signifikant unterschiedlich.

Die zu messenden Konzentrationen für die durchzuführende Messreihe werden so gewählt, dass die sich ergebende Signaländerung durchschnittlich mindestens 5% beträgt. Zusätzlich wird darauf geachtet, dass es zu keiner Kondensation auf Grund zu hoher Konzentration der Analyten im System kommt, die zu einem stark unsymmetrischen Peak führen würde.

Beispielhaft sind in der nachfolgenden Abbildung die Ansprechkurven der 8 Sensoren auf 5-Nonanon dargestellt. Dafür wurden  $9,9\mu\text{g}$  der Substanz vorgelegt. Während der Peak bei 100s, der durch die im Trägergas enthaltene Restfeuchte entsteht, keine Verschiebung der Peakmaxima zu erkennen ist, spalten sich die Peakmaxima für 5-Nonanon über fast 40 Sekunden auf.



*Abbildung 5-72: Darstellung der Ansprechkurven auf den Analyten 5-Nonanon. Die Messung wurde im AIRCHECK-Messgerät mit dem Standardmessprogramm durchgeführt (vgl. Kapitel 4.7.2). Die im Flüssigaufgabeverfahren aufgegebenen Probe von  $9,9\mu\text{g}$  Nonanon entspricht bei 1l Sammelvolumen 1700ppb. Der Peak bei 100s geht auf die Restfeuchtigkeit im Trägergas zurück.*

Da die Lage des Verteilungsgleichgewichtes bei den WPES und damit das Sensorsignal in Näherung als proportional zum Kehrbuch des Dampfdruckes steht, werden in der folgenden Abbildung die gemessenen Verschiebungen der Peakmaxima gegen den Kehrbuch des berechneten Dampfdruckes aufgetragen. Damit kann festgestellt werden, ob auch die Verschiebungen der Peakmaxima in Korrelation zum Dampfdruck gesetzt werden können.

Obwohl nur der Dampfdruck zugrunde gelegt wird und alle anderen chemisch physikalischen Eigenschaften der Analyten außer Acht gelassen werden, spiegelt die Abbildung 5-73 eine eindeutige Entwicklung wider. Die Verschiebung der Peakmaxima zwischen dem 2. und 8. Sensor zeigt eine stark vom Dampfdruck des Analyten abhängige Entwicklung, die sich bei doppelt logarithmischer Auftragung linear nähern lässt.

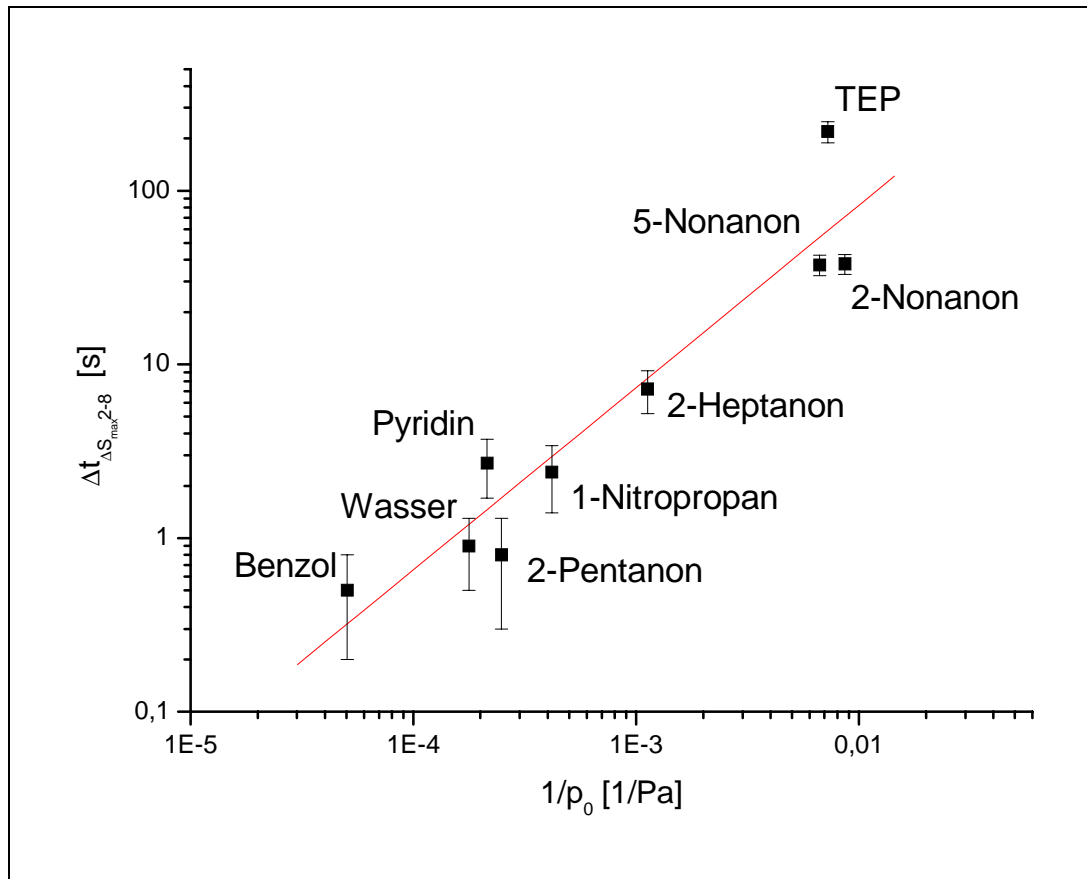


Abbildung 5-73: Auftragung des zeitlichen Versatzes  $\Delta t_{\Delta S_{max}^{2-8}}$  der Peakmaxima auf dem Standardarray zwischen dem Sensor an Position 2 und dem an Position 8 gegen den Kehrwert des Sättigungsdampfdrucks  $p_0$ . Der Fehler resultiert aus der grafischen Auswertung einer Messung

Beim Analyten TEP beträgt diese Verschiebung über 200 Sekunden. Bei diesem schwerflüchtigen Analyten ergibt sich die Schwierigkeit, ein reversibles Sensorsignal sicherzustellen. Die Rückführung auf das Grundliniensignal kann bei einer Konzentration, die noch keine Sättigung im System erzeugt, bis zu einigen Stunden dauern. Deshalb muss bei der Messung solcher Substanzen mit einem längeren Messzyklus gerechnet werden.

### 5.5.6 Abhängigkeit des Ansprechmusters von der Konzentration

Im Folgenden geht es darum zu entscheiden, ob bei Messungen mit dem AIRCHECK-Messgerät unterschiedlich angereicherte Analytkonzentrationen zu einer signifikanten Änderung des Ansprechmusters führen, wenn als Grundlage dafür die Peakmaxima im transienten Signalverlauf herangezogen werden.

Für diese Untersuchung wird das Flüssigaufgabeverfahren genutzt. Als Analyten dienen Pyridin und 2-Pentanon. Die aufgegebenen Mengen sind so gewählt, dass sie bei einem Sammelvolumen von einem Liter Analytkonzentrationen von 2 bis 20ppm simulieren.

Die für jede Konzentration gemessenen Peakmaxima der acht Sensoren des Standardarrays werden zunächst durch die Summe der Peakmaxima dividiert:

Gleichung 5-27: 
$$\Delta S_{norm,tr}(Sensor_k) = \frac{\Delta S_{max,tr}(Sensor_k)}{\sum_{i=1}^8 (\Delta S_{max,tr}(Sensor_i))} \cdot 100\%$$

Diese Werte bilden die Grundlage für das Ansprechmuster. Dieses wird für die beiden untersuchten Analyten dann konzentrationsabhängig sein, wenn die Signale aller acht Sensoren auf dem Array sich anteilig gleich verändern. Dabei spielt nicht nur das lineare Ansprechverhalten der einzelnen Sensoren im Bezug auf die Konzentration ein Rolle, sondern auch, ob sich die Peakmaxima durch die Verweilzeiten der Analyten in den Sensormembranen oder durch eine unterschiedliche Sensorkinetik für die acht Sensoren verschiedenartig entwickeln.

Zur Beantwortung dieser Frage wird die Größe  $\Delta M_{rel}$  nach Gleichung 3-26 definiert:

Gleichung 5-28: 
$$\Delta M_{rel}(c, Sensor_k) = \frac{\Delta S_{norm,tr}(Sensor_k, 20\text{ ppm}) - \Delta S_{norm,tr}(Sensor_k, c)}{\Delta S_{norm,tr}(Sensor_k, 20\text{ ppm})} \cdot 100\%$$

Die Größe  $\Delta M_{rel}$  beschreibt die prozentuale Änderung von  $\Delta S_{norm, tr}$  in Bezug zu den Werten, die bei einer Analytkonzentration von 20ppm gemessen werden. Aus den acht  $\Delta S_{norm, tr}$ -Werten selbst wird das Ansprechmuster gebildet. Somit beschreibt  $\Delta M_{rel}$  die Veränderung der Achsen des Ansprechmusters. In der folgenden Abbildung ist das Ergebnis der Messreihe anhand der berechneten  $\Delta M_{rel}$ -Werte angegeben.

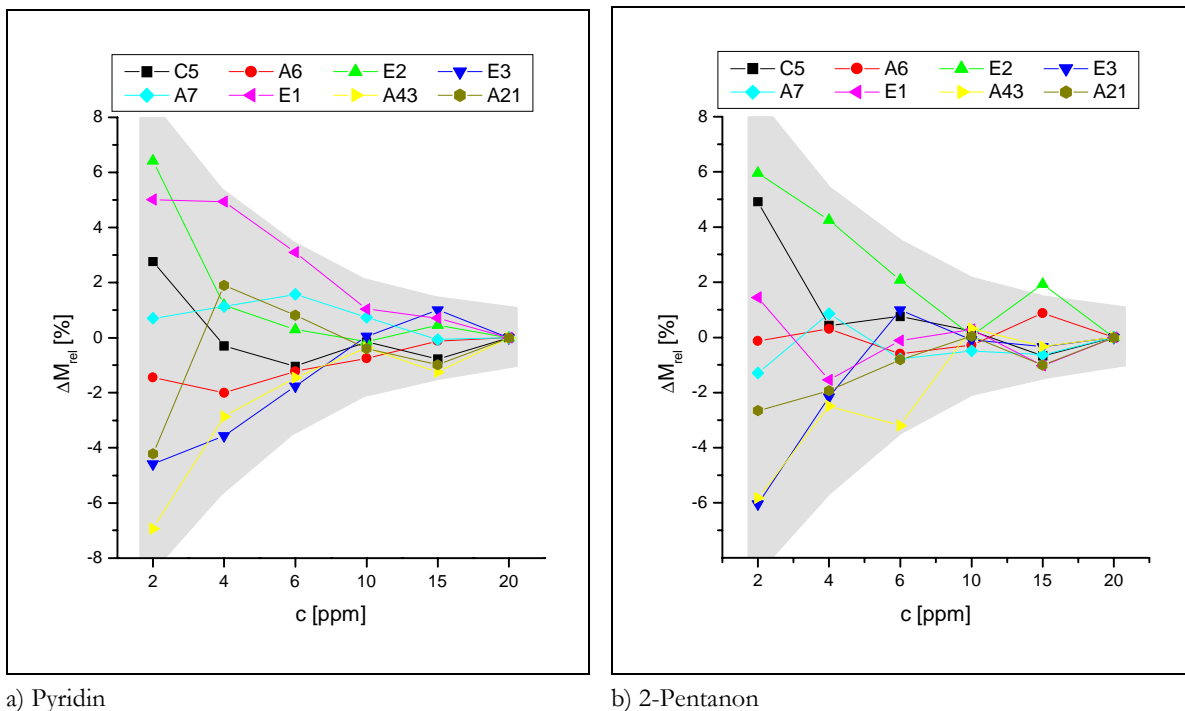


Abbildung 5-74: Grafische Darstellung zur Beschreibung des Konzentrationseinflusses auf das Ansprechmuster. Die  $\Delta M_{rel}$ -Werte stehen für die prozentuale Änderung der Achsen bei einer Netzplotdarstellung des Ansprechmusters und werden nach Gleichung 5-28 berechnet. Normiert sind sie auf das Muster bei 20ppm. Die graue Fläche beschreibt den Fehlerbereich. Grundlage dafür ist die Abschätzung des Fehlers bei der Bestimmung der Peakhöhe. Dieser nimmt mit größer werdendem Signal anteilig ab.

Die Abbildung 5-74 zeigt, dass die Änderung des Ansprechmusters in Abhängigkeit von der Konzentration im untersuchten Bereich nicht als signifikant bezeichnet werden kann. Die Veränderung des Ansprechmusters bei geringen Konzentrationen kann noch mit der Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Signalhöhen begründet werden.

Es fällt aber auf, dass manche  $\Delta M_{rel}$ -Werte eine gerichtete Entwicklung bei geringer werdenden Konzentrationen besitzen. Der Graph für Pyridin als auch der für 2-Pentanon legen nahe, dass die  $\Delta S_{norm, tr}$ -Werte bei sinkenden Konzentrationen für den Sensor mit der Membran E2 zunehmen, während sie für den weiter hinten im Array liegenden Sensor mit der Membran A43 abnehmende Tendenzen aufzeigen. Es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass die zu messende Konzentration einen entsprechenden Einfluss auf das Ansprechmuster hat. Am Ergebnis dieser Untersuchung ändert sich im übrigen nichts, wenn statt der Signalhöhen die Signalflächen als Grundlage für das Ansprechmuster genommen werden.

Es bleibt zu beachten, dass für das Ansprechmuster eine Normierung jedes Einzelsignals auf die Summe der Sensorsignale vorgenommen wird (vgl. Gleichung 5-27). Die Änderung eines Sensorsignals zum positiven oder negativen führt daher bei der Bildung des Ansprechmuster bei anderen Sensoren zu einer gegenteiligen Entwicklung, da die Summe der gebildeten Werte für die acht Sensoren immer gleich eins ist. Demnach ist es umso wichtiger, dass jeder der Werte, die das Ansprechmuster bilden, nur geringen Veränderungen unterliegt, da sich jede Veränderung doppelt auswirkt.

### 5.5.7 Funktionsstabilität der Sensorkarte aus Messing

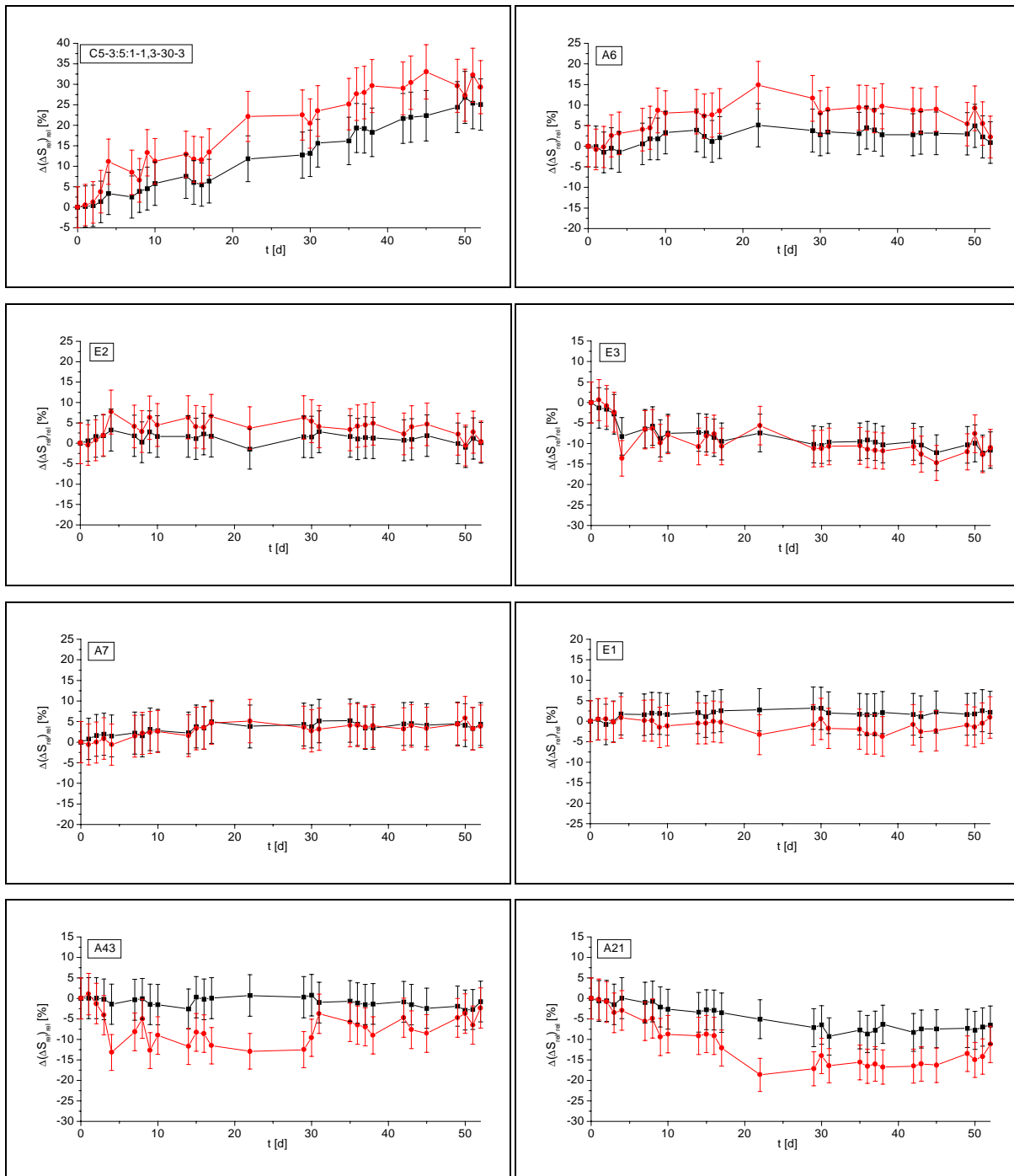
Im Kapitel 5.4.2 wurde bereits die Stabilität der Sensoren untersucht. Dabei ging es unter anderem um die Membranzusammensetzung und den Einfluss der Umgebungsparameter wie Druck, Temperatur und Fluss. In diesem Kapitel geht es um die Stabilität der entwickelten Sensorkarte unter festgelegten Messbedingungen, wie sie im AIRCHECK-Messgerät gewählt wurden.

Im Folgenden wird die Funktionsstabilität eines Sensorarrays, das mehr als 7 Wochen lang in einem AIRCHECK-Messgerät verwendet und dabei kontinuierlich auf 35°C gehalten wird, untersucht. Die auf dem Sensorarray befindlichen Sensoren entsprechen bis auf eine Ausnahme denen des Standardarrays. Für den Sensor mit der Membran C5 ist das Verhältnis der Inhaltsstoffe Polymer zu Weichmacher zu organischem Salz 3:5:1 anstatt 5:3:1.

Die Stabilität selbst wird festgemacht an der Veränderung der Sensorsignale mit der Zeit. Die Anforderung an die Stabilität der Sensoren richtet sich nach der Messaufgabe und die damit einhergehende nötige Genauigkeit der Ergebnisse. Sie lässt sich daher nicht in konkrete Zahlen fassen. Wünschenswert ist es aber, dass diese gering ausfällt, um eine lange Funktionsdauer gewährleisten zu können.

Als Bewertungsgrundlage für die Funktionsstabilität wird die zeitliche Entwicklung der relativen Sensor-signaländerung gegenüber zu messenden Analyten untersucht. Dazu wird im AIRCHECK-Messgerät über den Zeitraum von 52 Tagen immer wieder eine Kombination von 8,73µg n-Dekan und 2,61µg n-Dodekan gemessen, die im Flüssigaufgabeverfahren extern auf das Probenahmeröhrchen aufgebracht wird. Die Menge entspricht bei einem Sammelvolumen von einem Liter einer Konzentration von 1500ppb n-Dekan und 375ppb n-Dodekan. Während dieser Zeit werden die Sensoren mit verschiedenartigen Analyten belastet, die einen realen Messeinsatz simulieren. Dazu zählen unter anderem Alkane,

Ketone, Amine, BTX, Acetat, org. Säuren. Auch Realproben unterschiedlicher Beschaffenheit und Konzentration werden in dieser Zeit vermessen.



**Abbildung 5-75:** Prozentuale Veränderung  $\Delta(\Delta S_{rel})_{rel}$  der relativen Signaländerungen gegenüber *n*-Dekan (schwarz) und *n*-Dodekan (rot) über einen Zeitraum von 52 Tagen. Die Analyten wurden mittels Flüssigaufgabeverfahren aufgebracht und entsprechen  $8,73\mu\text{g}$  *n*-Dekan und  $2,61\mu\text{g}$  *n*-Dodekan. Bis auf den Sensor mit der Membran C5 handelt es sich um die Sensoren des Standardarrays. Für die Fehlerbalken wird eine Streuung von 5% relativ angenommen, die vornehmlich auf die Unsicherheiten der Flüssigaufgabe zurückgehen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Graphen erstreckt sich die Skalierung aller Y-Achsen über eine Änderung von 45%. Die Anordnung der Graphen entspricht der Reihenfolge der Membranen auf dem Array (C5, A6 ... A21).



In der Abbildung 5-75 ist die Entwicklung der relativen Sensorsignale auf n-Dekan und n-Dodekan über die acht Sensoren des Arrays dargestellt. Die in schwarz gezeichneten Verläufe markieren den Analyten n-Dekan, die roten n-Dodekan. Die Berechnung der dargestellten Werte geschieht durch die nachfolgende Gleichung:

$$\text{Gleichung 5-29: } \Delta(\Delta S_{rel}(t))_{rel} = \frac{\Delta S_{rel}(t) - \Delta S_{rel}(t_0)}{\Delta S_{rel}(t_0)} \cdot 100\%$$

Damit wird die relative Signaländerung  $\Delta S_{rel}$  zur Zeit  $t$  in Bezug zur relativen Signaländerung  $\Delta S_{rel}$  gesetzt, die zum Beginn der Messreihe zur Zeit  $t_0$  gemessen wurde.

Zur besseren Vergleichbarkeit deckt die Skalierung der Y-Achse in allen Grafen den gleichen Bereich ab. Die größten Signaldrifts zeigen die Sensoren mit den Membranen C5 und A21, wobei für den Sensor mit der Membran C5 steigende und für den mit der Membran A21 fallende relative Signaländerungen zu verzeichnen sind. Während für den Sensor mit der Membran C5 diese Drift kontinuierlich über die gesamte Versuchsdauer anhält, ebbt die Drift für den Sensor mit der Membran A21 nach ca. 20 Tagen ab. Die anderen Sensoren zeigen innerhalb der Versuchsdauer nur geringere oder vernachlässigbare Veränderungen der relativen Signaländerung. Für den Sensor mit der Membran E2 beispielsweise sind die relativen Signaländerungen nach 52 Tagen nahezu identisch mit denen zu Beginn der Messreihe.

Um zu erkennen, inwieweit die zeitliche Entwicklung der Grundliniensignale  $S_0$  für die zu beobachtende Entwicklung der relativen Signaländerung  $\Delta S_{rel}$  verantwortlich ist, wird diese für drei der untersuchten Sensoren beispielhaft aufgezeichnet. Die Berechnung läuft entsprechend der Gleichung 5-29, nur dass statt der relativen Signaländerung  $\Delta S_{rel}$  das Grundliniensignal  $S_0$  zur Zeit  $t$  eingesetzt wird.

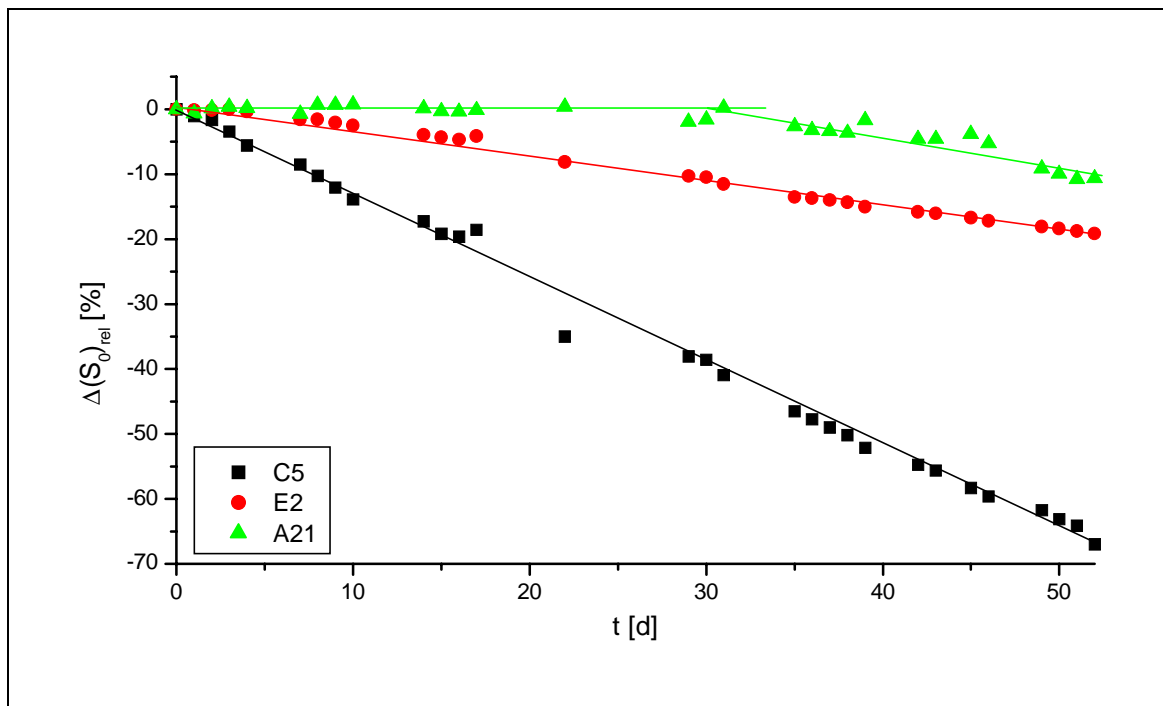


Abbildung 5-76: Prozentuale Veränderung  $\Delta(S_0)_{rel}$  der Grundliniensignale über einen Zeitraum von 52 Tagen in Bezug zum Grundliniensignal zu Beginn der Messreihe. Wird als Fehler das Signalrauschen der AIRCHECK-Messelektronik zugrunde gelegt, sind die Fehlerbalken so gering, dass auf deren Einzeichnung verzichtet werden kann.

Schaut man sich zunächst die Entwicklung der Grundliniensignale für den Sensor mit der Membran C5 an, lässt sich eine kontinuierliche Abnahme über den gesamten Zeitraum feststellen. Nach 52 Tagen hat sich das Grundliniensignal dieses Sensors um fast 70% verringert. Diese deutliche Abnahme führt letztendlich zu einer Steigerung der relativen Signaländerung bei den beiden untersuchten Analyten um durchschnittlich 30%. Demnach sinkt die Signaländerung  $\Delta S$  im geringeren Maße wie das Grundliniensignal  $S_0$ , so dass durch Bildung der relativen Signaländerung  $\Delta S_{rel}$  der Drift dieses Sensors nicht kompensiert werden kann. Nach Erkennung dieses Effektes ist die Zusammensetzung der Membran leicht verändert worden, wobei die Mengenverhältnisse von Polymer und Weichmacher vertauscht wurden. Die Funktionsstabilität des Sensors C5 in dieser Zusammensetzung wurde nicht mehr explizit in einer Langzeitmessung untersucht. Die durchgeführten Messungen haben aber gezeigt, dass die negative Grundliniensignaldrift nach dieser Modifizierung auf einen Bruchteil der anfänglichen Drift zurückgegangen ist.

Die deutlichsten Abnahmen der relativen Signaländerungen zeigt der Sensor mit der Membran A21, bei dem für n-Dodekan ein Signalverlust von bis zu 20% beobachtet wird. Nach 30 Tagen lässt sich hier aber keine Abnahme des relativen Sensorsignals auf n-Dodekan mehr registrieren. Interessanterweise zeigt der Sensor mit dieser Membran über 30 Tage ein nahezu unverändertes Grundliniensignal. Erst in den letzten 20 Tagen der Messreihe setzt eine leichte Abnahme des Grundliniensignals um ungefähr 10% ein. Die Stabilität von Grundliniensignal und relativem Sensorsignal verhält sich in diesem Falle also gegensätzlich. Das Einsetzen der Abnahme des Grundliniensignals kompensiert dadurch, dass das Grundliniensignal bei der Bildung des relativen Sensorsignals im Zähler steht, die Abnahme des absoluten Sensorsignals. Ein Grund für das Einsetzen der Grundliniensignaldrift nach einem Monat ist nicht auszumachen.

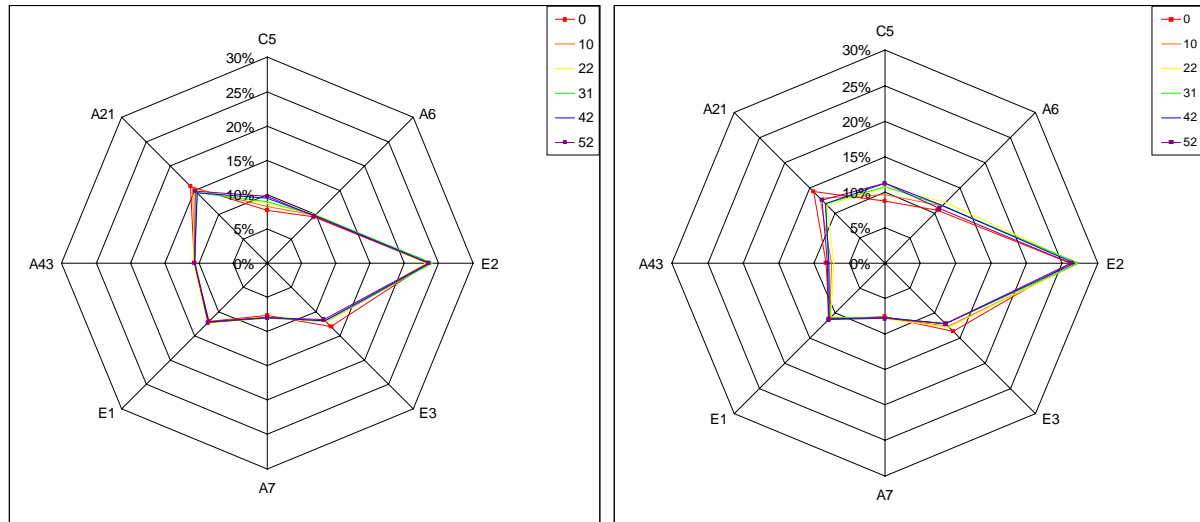
Werden abschließend beispielhaft für den Sensor mit der Membran E2, der einen konstanten Verlauf der relativen Signaländerung über die 52 Tage hinweg zeigt, die Grundliniensignale betrachtet, fällt auf, dass das Grundliniensignal einer kontinuierlichen Drift unterliegt. Im Falle dieses Sensors verhalten sich Grundliniensignal  $S_0$  und Signaländerung  $\Delta S$  gleichartig. Das bedeutet, dass der Quotient aus beiden Größen, die relative Signaländerung  $\Delta S_{rel}$ , konstante Werte liefert. In diesem Falle führt die Abnahme des Grundliniensignals nicht zu einer Änderung des relativen Signals, sondern allenfalls zu einer Verringerung der Messgenauigkeit, da das Signal-Rauschverhältnis mit sinkenden Signalgrößen schlechter wird.

Die Versuchsreihe hat gezeigt, dass für das untersuchte Array neben stabilen relativen Signaländerungen, die von Sensoren mit den Membranen wie E2, A7 oder E1 herrühren, sowohl steigende als auch fallende Verläufe der relativen Sensorsignaländerung beobachtet werden.

Wie schon erwähnt, führt die gegensätzliche Änderung von Messsignalen zu einer verstärkten Änderung des Ansprechmusters. Um den Einfluss der zeitlichen Entwicklung der relativen Sensorsignaländerung auf das Ansprechmuster erkennen zu können, werden die Ansprechmuster, die sich für die 6 Messungen auf n-Dekan und n-Dodekan im Verlauf der Messreihe ergeben haben, in einem Netzplot übereinander gelegt.

Trotz der Änderungen der Sensorsignale einzelner Sensoren auf dem Array bleibt das Ansprechmuster in seinen Grundzügen erhalten. Die Ähnlichkeit der beiden untersuchten Analyten spiegelt sich in den beiden Mustern wider. Die Unterschiede zwischen den beiden Mustern sind recht gering. Aber trotz der Ähnlichkeit lassen sich beide Ansprechmuster durchaus voneinander unterscheiden. Zieht man z.B. zur

genaueren Differenzierung die Signale des Sensors mit der Membran A43 heran, so lässt sich erkennen, dass im Falle des n-Dekan der Wert für die gesamten Messreihe oberhalb von 10% liegt, während dieser Wert für n-Dodekan ständig unterhalb dieses Wertes zu finden ist. Für den Sensor mit der Membran E2 erhält man ebenfalls diese Unterscheidungsmöglichkeit. Für n-Dodekan ist der Wert für diesen Sensor durchweg oberhalb von 25%, während er für den Analyten n-Dekan durchweg unterhalb von 25% liegt.



a) n-Dekan

b) n-Dodekan

**Abbildung 5-77:** Netzplot zur Sichtbarmachung der Änderung des Ansprechmusters bei der Verwendung eines Arrays über 52 Tage. Die Messung an den Tagen 0 und 52 sind mit einem Viereck markiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Einzeichnung von Fehlerbalken verzichtet.

Die Messreihe hat gezeigt, dass ein Array, das ohne Pause für 52 Tage im AIRCHECK-Messgerät betrieben und zwischenzeitlich mit unterschiedlichsten Analyten belastet wurde, funktionstüchtig geblieben ist und auch im Hinblick auf das Ansprechmuster über die gesamte Untersuchungsdauer nur so geringe Änderungen aufweist, dass eine Identifizierung bzw. Unterscheidung von zwei chemisch sehr ähnlichen Substanzen wie n-Dekan und n-Dodekan möglich bleibt.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, ein austauschbares Sensorarray auf Basis von weichgemachten Polymerelektrolytsensoren (WPES) zu entwickeln, welches reproduzierbar hergestellt werden kann. Als Maß für die Reproduzierbarkeit wurde gefordert, dass 95% der hergestellten Sensoren auf eine Konzentration von 1000ppm 2-Pentanon Signale hervorrufen, die maximal um 5% von einem zu erwartenden Wert abweichen. Dieses Ziel wurde erreicht. Zwei Aspekte sind dafür verantwortlich: Die Nutzung des relativen Sensorsignals, das durch den Quotienten aus Signaländerung und Grundliniensignal gebildet wird, und die Modifizierung der Glassubstrate, auf die die Sensormembranen aufgetragen werden. Durch die Gewährleistung von reproduzierbaren Sensorsignalen ist es möglich, auch nach Austausch des Sensorarrays zur Bewertung von untersuchten Proben auf eine Messdatenbestand zurückzugreifen. Statt ständiger Rekalibrierungen des Systems ist damit die Grundlage zum Aufbau einer Messdatenbank gelegt.

Neben der Reproduzierbarkeit stellte auch die Sicherstellung einer ausreichenden Stabilität der Sensoren einen zentralen Punkt dieser Arbeit dar. Gefordert wurde, dass die Sensoren über einen Zeitraum von einem Monat funktionsstabil sind. Dies wurde mittels einer Langzeitmessung über 52 Tage überprüft. Dabei zeigten fünf von acht Sensoren am Ende dieser Messzeit nahezu das gleiche relative Sensorsignal wie zu Beginn der Messreihe. Zwei Sensoren wiesen während einer Einlaufzeit von 5 bzw. 20 Tagen eine Drift im relativen Sensorsignal von bis zu -18% auf. Nach dieser Zeit stellten sich aber konstante Signale ein. Nur ein Sensor fiel durch eine Zunahme im relativen Signal um 30% über den betrachteten Zeitraum aus der Reihe. Nachträgliche Veränderungen in der Membranzusammensetzung – die Anteile von Polymer und Weichmacher innerhalb der Membran wurden vertauscht – lassen aber auch für diesen Sensor eine verbesserte Funktionsstabilität vermuten. Können je nach Messanforderungen gewisse Signalschwankungen toleriert werden, so zeigte die Langzeitmessung, dass eine ausreichende Stabilität des Sensorarrays für Messungen über einen Zeitraum von zwei Monaten für 7 der 8 Sensoren besteht. Die Stabilität ist so gut, dass sich über den gesamten Messzeitraum die Ansprechmuster von n-Dekan und n-Dodekan eindeutig zuordnen lassen.

Die Herstellung der Sensormembranen erfolgt durch einfaches Auftropfen der gelösten Membranzinhaltsstoffe. Diese Lösung, der sogenannte Membrancocktail, wird als Tropfen auf einem Glassubstrat, auf dem sich zur Messung der Leitfähigkeit der Sensormembran eine Interdigitalstruktur befindet, platziert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt die Membran zurück. Damit nahezu identische Sensoren entstehen, ist es notwendig, diesen Prozess so gleichartig wie möglich zu gestalten. Der Ansatz, der dabei verfolgt wurde, gründet darauf, dass bei gleichbleibender Konzentration der Membrancocktails und einem konstanten Auftragungsvolumen sichergestellt werden muss, dass der aufgetropfte Membrancocktail auf dem Glassubstrat immer die gleiche Fläche bedeckt. Unter dieser Voraussetzung kann von einer gleichbleibenden Membrandicke im sensitiven Bereich oberhalb der Interdigitalstruktur ausgegangen werden. Dies konnte erzielt werden, indem eine strukturierte Modifizierung der Oberfläche durch ein entsprechendes Silanisierungsverfahren durchgeführt wurde. Die Substratoberfläche erhielt durch dieses Verfahren Bereiche mit unterschiedlicher Benetzbarkeit. So ist die Fläche unterhalb und direkt neben den Interdigitalstrukturen hydrophil, während sie um die Interdigitalstrukturen herum durch die Silanisierung mit Octadecyltrichlorosilan hydrophobe

Eigenschaften besitzt. Ein nicht zu großer Tropfen eines Membrancocktails, der auf die Interdigitalstruktur gebracht wird, verläuft bei der Auftragung nur innerhalb des Bereiches, in dem die Oberfläche hydrophil ist. Das unkontrollierte Verlaufen eines aufgetragenen Membrancocktails kann somit verhindert werden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittel nehmen die Membranen damit immer die gleiche Fläche ein. Bei konstanter Membrancocktailkonzentration und konstantem Volumen ist damit die Grundlage für eine reproduzierbare Sensorherstellung gelegt worden. Da die Modifizierung der Oberfläche in ein lithografisches Verfahren umgesetzt werden kann, ist auch im Hinblick auf eine Anwendung dieser Sensoren in einem analytischen Messgerät die Voraussetzung für eine mögliche Massenfertigung dieser Sensoren gelegt.

Voraussetzung für eine gleichartige Membranabscheidung ist die Homogenität der sich bildenden Membranen. Da es sich bei den weichgemachten Polymerelektrolyten um eine Mischung von einem Polymer, einem Weichmacher und einem organischen Salz handelt, ist es notwendig, die Stoffe aufeinander abzustimmen bzw. Zusammensetzungen zu finden, bei denen sich homogene Membranen bilden. Gleichzeitig muss eine ausreichende Stabilität der Sensormembranen gewährleistet sein. Die Komplexität dieses ternären Gemisches und fehlende thermodynamische Daten, gerade in Bezug auf die zugesetzten organischen Leitsalze, führte dazu, dass bei der Suche nach homogenen Sensormembranen vornehmlich empirisch vorgegangen wurde. Es gelang, insgesamt acht Zusammensetzungen zu finden, mit denen ein Array aus Sensoren mit homogenen Membranen gebildet werden konnte, die eine unterschiedliche Selektivität aufweisen.

Bei der Untersuchung des Salzeinflusses auf die Selektivität der Sensoren konnte festgestellt werden, dass Membranen mit organischen Salzen, die auf einer sterisch voluminösen (z.B. vier Dodecylketten) und von langen Kohlenstoffketten (z.B. Dodecyl oder Octadecyl) umgebenden Ammoniumstruktur basieren, eine zunehmend inhomogene Membranbildung unter Einsetzen von Kristallisation nach sich ziehen. Der Grund ist darin zu suchen, dass die Gitterenergie des kristallinen Leitsalzes größer ist als die Energie, die beim Lösen des Salzes im Polymer frei wird. Nach der Herstellung der Sensormembran, wenn das Lösungsmittel des Membrancocktails verdunstet ist, liegt eine solche Sensormembran damit im thermodynamisch instabilen Zustand vor. Innerhalb dieser Versuchsreihe konnte zudem festgestellt werden, dass eine Zunahme an Hydrophilie, festgemacht an einer Verringerung der Kohlenstoffketten im organischen Salz, eine signifikante Zunahme der Sensitivität gegenüber Wasser nach sich zieht. Ebenso wächst die Sensitivität gegenüber dem Analyten Ethanol, der wie Wasser in der Lage ist, Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen. Daher wird darauf geschlossen, dass diese chemische Analyteigenschaft für die beobachtete Selektivitätsveränderung bei den Membranen hauptverantwortlich ist. Somit kann bei der Entwicklung neuer Sensormembranen mit anderer Selektivität im Hinblick auf die zu erwartende Wasserempfindlichkeit der WPES eine eingeschränkte Abschätzung vorgenommen werden.

Da die reproduzierbare Herstellung von Sensormembranen einen entscheidenden Punkt dieser Arbeit darstellt und die Schichtdicke einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe des absoluten Sensorsignals hat, wurde der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Sensorsignal näher untersucht. Messungen der Membrandicken ergaben, dass diese am Rand um einen Faktor von mehr als 7 höher ausfallen als in der Mitte. Trotz dieser enormen Unterschiede ist die Membrandicke oberhalb der Interdigitalstruktur, mit der die in der Sensormembran auftretenden Leitfähigkeitsänderungen, gemessen werden, überwiegend gleich dick. Für die Membranen mit den größten Auftragungsmengen liegt die Dicke oberhalb der Interdigitalstruktur im Bereich um  $1\mu\text{m}$ . Untersuchungen haben gezeigt, dass die Membrandicke und

das sich ergebende Sensorgrundliniensignal linear von dem Auftragungsvolumen abhängen, wenn die Konzentration des Membrancocktails konstant gehalten wird. Entscheidender für den späteren Einsatz dieser Sensoren ist aber die Feststellung, dass für die untersuchten Membranen mit Dicken zwischen  $0,5\mu\text{m}$  und  $1\mu\text{m}$  das relative Sensorsignal bei der Messung einer definierten Konzentration eines Analyten nur in geringem Maße von der Membrandicke beeinflusst wird.

Damit ein Array aus WPES in einem Gerät zur Messung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen in Luft Verwendung findet, ist eine entsprechende Verkapselung der empfindlichen Sensormembranen notwendig. Daher ist Rahmen dieser Arbeit ein austauschbares Sensormodul in Form einer Scheckkarte entwickelt worden. Diese Karte, die in der zuletzt verwendeten Ausführung aus Messing besteht, besitzt eine integrierte Sensorkammer mit einem Totvolumen von  $90\mu\text{l}$  und lässt sich durch Einschieben in ein eigens entwickeltes Einschubmodul in einfacher Weise elektrisch und fluidisch kontaktieren. Zudem schützt es in robuster Weise das innenliegende Sensorarray.

Die Austauschbarkeit eines Arrays aus WPES setzt voraus, dass dieses von Anfang an stabile Messsignale liefert. Neu beschichtete Sensoren zeigen aber gerade in den ersten Stunden und Tagen des Messbetriebs eine erhöhte Signaldrift. Um diese zu verringern, wurden die WPES verschiedenen Vorbehandlungen unterzogen. Es zeigte sich, dass eine Verringerung der anfänglichen Signaldrift erzielt werden konnte, wenn die Sensoren zuvor 12 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  an Umgebungsluft konditioniert werden. Ein intensives Spülen der Sensormembranen mit synthetischer Luft oder eine zeitweilige Druckreduzierung zum Entfernen von Lösungsmittelresten aus der Membran erwiesen sich als unbrauchbar.

Zur Ermittlung von Sensoreigenschaften wie die Stabilität oder die Selektivität ist es notwendig, eine gewisse Anzahl von Sensoren zu untersuchen, um eine entsprechende Genauigkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können. Daher ist eine Messplatz konzipiert worden, mit dem es möglich ist, bis zu 128 Sensoren gleichzeitig mit unterschiedlichen Prüfgasen und bei variablen Messtemperaturen, Fließgeschwindigkeiten und Drücken zu untersuchen.

Die Wahl der äußeren Einflussgrößen wie Messtemperatur, Druck und Trägergasgeschwindigkeit hat in Bezug auf die Stabilität und die Sensitivität der Sensoren entscheidenden Einfluss. Was die Stabilität der Sensoren angeht, so sind niedrige Trägergasgeschwindigkeiten von z.B.  $7,5\text{mL}/\text{min}$  zu bevorzugen. Auch eine erhöhte Messtemperatur von  $35^\circ\text{C}$  wirkt sich nachteilig auf die Stabilität der Sensoren aus. Eine Druckerniedrigung von  $1000\text{hPa}$  auf  $600\text{hPa}$  besitzt bei Messtemperaturen von  $20^\circ\text{C}$  oder  $25^\circ\text{C}$  hingegen eher einen positiven Einfluss auf die Sensorstabilität. Dass eine solche Druckerniedrigung sich nicht nachteilig auf die Sensorstabilität auswirkt, kann in erster Linie darauf zurückgeführt werden, dass vornehmlich feste Weichmacher bei den entwickelten WPES verwendet wurden. Ein Ausdampfen dieser Membrankomponente ist damit deutlich eingeschränkt.

Zur Untersuchung der Sensitivität in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes wurde versucht, die beobachteten Effekte mit theoretischen Modellen zu verknüpfen. Bei einer Temperaturänderung gilt es zwei Auswirkungen auf das Sensorsignal zu berücksichtigen. Zum einen erfährt der Sensor bei einer Temperaturerhöhung eine Leitfähigkeitssteigerung, wodurch das Grundliniensignal steigt. Auf der anderen Seite verschiebt sich die Lage der Verteilungsgleichgewichtes durch die einhergehende Erhöhung des Dampfdruckes immer weiter Richtung Gasphase. Die relative Sättigung des Analyten in der Sensormembran nimmt demnach ab. Diese beiden miteinander verknüpften Effekte sind gegenläufig. Je nach Membran und Analyt konnten unterschiedliche Entwicklungen in der absoluten Signaländerung

beobachtet werden. Es gelang, für den untersuchten Messbereich zwischen 20°C und 35°C eine Gleichung aufzustellen, die diese beiden Effekte berücksichtigt und die gemessenen Ergebnisse näherungsweise wiedergibt. In jedem Fall führt eine Temperaturerhöhung von 20°C auf 35°C bei Nutzung des relativen Signals zu einem drastischen Sensitivitätsverlust, der das zu messende Signal teilweise um mehr als die Hälfte geringer werden lässt. Für eine spätere Messanwendung sind also auch im Bezug auf die Sensitivität niedrige Messtemperaturen zu bevorzugen.

Auch wenn eine Kompensation von Temperatureinflüssen auf das Sensorsignal im untersuchten Temperaturbereich mit gewissen Abweichungen möglich war, so schließt sich die generelle mathematische Korrektur des Temperatureinflusses auf das Sensorsignal aus. Der Grund liegt in der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes der zu messenden Analyten. Nur wenn diese Abhängigkeit für alle in der Probe enthaltenen Analyten bekannt ist, ist eine exakte Temperaturkompensation möglich. Bei unbekanntem oder komplexen Luftgemischen ist dies in der Regel nicht gegeben.

Für den Druck konnte entsprechend des Henry'schen Gesetzes eine lineare Abhängigkeit zum Sensorsignal festgestellt werden. Eine Erniedrigung des Druckes um z.B. 40% erniedrigt das Sensorsignal um den gleichen Anteil.

Was die Sensitivität der WPES angeht, so bietet sich nach diesen Untersuchungen als Arbeitsbedingungen für die Sensoren Normaldruck und eine Messtemperatur von z.B. 20°C an. Ausgehend von diesen Arbeitsbedingungen ist bei einigen Sensoren mit einem Sensitivitätsverlust um einen Faktor von bis zu vier rechnen, wenn verfahrenstechnisch der Druck auf 650hPa und die Messtemperatur auf 35°C eingestellt wird. Bei der Entwicklung von Messgeräten, die WPES als sensorisches Element enthalten, ist dies zu bedenken.

Die Nachweisgrenzen, ermittelt bei 35°C, unter Normaldruck und bei einer Flussrate von 7,5mL/min, liegen für die Sensoren der entwickelten Sensorkarte für mittelflüchtige Kohlenwasserstoffe im unteren bis mittleren ppm-Bereich und sind damit für Polymergassensoren als typisch anzusehen.

Die Untersuchung der Sensitivität der Sensoren gegenüber Wasser stellt einen wichtigen Punkt dar, da Wasser in Form von Luftfeuchtigkeit als Störung an jeder Realprobenmessung beteiligt ist. Ermittelt wurde der Luftfeuchtigkeitseinfluss für die WPES im Hinblick auf die Verwendung des AIRCHECK-Messgerät, das speziell für die Messung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen entwickelt wurde. In diesem Gerät werden die auf dem Adsorbentmaterial Tenax® gesammelten Gasproben zur Messung mittels Thermodesorption wieder freigesetzt. Die Analyten erreichen die Sensoren daraufhin in einem sich rasch ändernden, gaussförmigen Konzentrationsprofil. Zudem werden die Analyten nicht zeitgleich, sondern entsprechend ihrer Flüchtigkeit bzw. ihrer Adsorptionsfähigkeit vom Adsorbentmaterial über einen Zeitraum von wenigen Minuten freigesetzt. Die Desorption von Wasser findet beim Adsorbens Tenax® in der Regel bei tieferen Temperaturen statt als die Desorption von vielen anderen Kohlenwasserstoffen. Die zu untersuchenden Analyten werden so häufig vom Wasser getrennt. Damit wird eine feuchtigkeitsunabhängige Messung ermöglicht. Dennoch ist es auch beim AIRCHECK-Messgerät wichtig, den Einfluss von Wasser auf das Sensorsignal zu prüfen, da das verwendete Trägergas durch Trocknung von Umgebungsluft über eine austauschbare Silikagel-Kartusche gebildet wird und diese mit der Zeit an Wirkung verliert. Die Untersuchung des Luftfeuchtigkeitseinflusses an Stationärsignalen unterschiedlicher Analyten legte zunächst offen, dass ein sich ändernder Luftfeuchtigkeitsgehalt die Höhe des Stationärsignals in unterschiedlicher Weise beeinflusst. Es wurden verschiedenartige



Signalentwicklungen in Abhängigkeit vom Sensor und vom Analyt beobachtet. So wurden sowohl Signalverstärkungen als auch Signalabnahmen bei steigenden Luftfeuchtigkeitsgehalten registriert. Wird dieses Ergebnis auf Messungen im AIRCHECK-Messgerät übertragen, so ergibt sich als Fazit dieser Untersuchung, dass zur Sicherstellung der Wiederholbarkeit von Messungen im AIRCHECK-Messgerät darauf zu achten ist, dass nur geringe Luftfeuchtigkeitsschwankungen im Trägergas auftreten. Für den Analyten Ethanol wurde z.B. ermittelt, dass eine Änderung der relativen Feuchte um 1,5% bei einem der untersuchten Sensoren schon zu einer Veränderung des relativen Differenzsignals von 5% führt.

Da im AIRCHECK-Messgerät die Sensoren mit sich rasch ändernden Analytkonzentration belastet werden, stellt sich die Frage, welchen Einfluss die Ansprechgeschwindigkeit der Sensoren auf das zu erhaltene Signal hat. Dazu wurden zunächst Stationärsignale vermessen, die durch eine sprunghafte Änderung der Analytkonzentrationen entstanden. Die ermittelten  $t_{90}$ -Zeiten gegenüber 1000ppm mittel-flüchtiger Kohlenwasserstoffe liegen zwischen drei und zwanzig Sekunden. Sie sind in erster Linie vom Analyten abhängig. Auf ein und denselben Analyten zeigen die Sensoren verhältnismäßig geringe Unterschiede in den  $t_{90}$ -Zeiten. Durch eine Abschätzung der Analytkonzentration, die beim Thermodesorptionsverfahren im AIRCHECK-Messgerät durch die Sensorkammer geleitet wird, konnte festgestellt werden, dass hier die Sensorsignale nur einen Teil der Höhe des entsprechenden Stationärsignals erreichen. Dieser erreichte Anteil, wie auch die  $t_{90}$ -Zeiten, ist in erster Linie abhängig vom zu messenden Analyten. Es konnte eine Korrelation zwischen dem erreichten Anteil des Stationärsignals bei der Messung im AIRCHECK-Messgerät und der Ansprechgeschwindigkeit bei sprunghaft geänderter Analytkonzentration ausgemacht werden. Bei einem Analyten wie Pyridin, der vergleichsweise langsam in die Sensormembran eindringt und damit nur zögerlich ein Stationärsignal ausbildet, fällt bei den sich rasch ändernden Konzentrationsprofilen im AIRCHECK-Messgerät der erreichte Anteil des Stationärsignals mit gut 50% relativ gering aus, während er mit fast 80% für den Analyten 2-Pentanon deutlich höher ist.

Beispielhaft wurde auch als schwerflüchtige Verbindung der Analyt Triethylphosphat untersucht. Bei sprunghaft geänderter Konzentration lassen sich für diesen Analyten im Signalanstieg und -abfall je nach Sensormembran zwei bis drei Wendepunkte ausmachen. Es ergibt sich also kein gleichförmiger Signalanstieg und -abfall. Vielmehr lassen sich die Signalflanken in mehrere Signalanstiegs- und -abfallphasen einteilen. Worauf diese mehrstufige Sensorkinetik zurückzuführen ist, konnte nicht festgestellt werden. Die Ansprechgeschwindigkeit der Sensoren auf Triethylphosphat ist insgesamt so langsam, dass bei der Messung von sich rasch ändernden Analytkonzentrationen im AIRCHECK-Messgerät die Ansprechgeschwindigkeit, und nicht ein mögliches Stationärsignal, in erster Linie für die Höhe des sich ergebenden Messsignals verantwortlich ist.

Die Messung von schwerflüchtigen Verbindungen im AIRCHECK-Messgerät offenbart einen Messeffekt, der bei der Messung von leicht- oder mittelflüchtigen Kohlenwasserstoffen nur wenig ausgeprägt ist. So macht sich hier eine deutliche Verschiebung der Signalmaxima in Abhängigkeit der Membranposition auf dem Sensorarray bemerkbar. Diese Verschiebung beträgt zum Beispiel für Triethylphosphat zwischen dem zweiten und achten Sensor auf dem Array mehr als 100 Sekunden. Der Grund liegt in der Wechselwirkungsdauer der Analyten mit den Sensormembranen. Einher geht damit auch eine zunehmende Verdünnung der Analytkonzentration innerhalb der Sensorkammer, die sich in einer Abnahme der Signalthöhe und einer Signalverbreiterung bemerkbar macht. Der Effekt korreliert in erster Näherung mit dem Dampfdruck der zu messenden Substanz. Aufgrund dieses Effektes ist bei der

Messung von schwerflüchtigen Analyten wie Triethylphosphat mit Nachspülzeiten von mindestens einer halben Stunde zu rechnen, um bei aufeinanderfolgenden Messungen die Rückkehr der Sensorsignale zur Grundlinie zu gewährleisten und keiner Probenverschleppung zu unterliegen.

Sollen die weichgemachten Polymerelektrolytsensoren in einem analytischen Messgerät Verwendung finden, ist es in Hinblick auf eine zukünftige Anwendung notwendig, neben der Funktionsstabilität auch die Lagerstabilität zu untersuchen. Demnach muss in kommenden Untersuchungen geprüft werden, unter welchen Bedingungen die Sensorarrays gelagert werden müssen, um auch nach monate- oder jahrelanger Lagerung noch reproduzierbare Signale auf zu messende Analyten zu liefern.

Da das im AIRCHECK-Messgerät genutzte Thermodesorptionsverfahren nicht auf eine vollständige Trennung der zu messenden Substanzen ausgelegt ist und bei den meisten realen Luftprobenmessungen Substanzgemische zu erwarten sind, die teilweise wie z.B. bei Gerüchen sehr komplex sein können, sind für die acht Sensoren des Arrays schwer zu interpretierende Signalverläufe zu erwarten. Aus diesem Grund ist für eine zukünftige Nutzung des AIRCHECK-Messgerätes zur Identifikation und Quantifizierung von solchen Proben die Entwicklung und Anbindung einer chemometrischen Auswertungssoftware notwendig. Mit dieser sollte es möglich sein, aus den unterschiedlichen Kurvenverläufen der acht Sensoren des Arrays die entsprechenden Informationen über die gemessene Probe herauszufiltern. Dazu ist das Messsystem mit entsprechenden Testproben zu trainieren.

Die Herstellung der Transducer inklusive der strukturierten Oberflächenmodifikation durch Silanisierung geschah schon innerhalb dieser Arbeit durch lithographische Verfahren, die ohne Weiteres eine Massenfertigung ermöglichen. Die Sensormembranen wurde aber bis zum Ende manuell durch Einzelauftragung von Membrancocktails hergestellt. Die Umsetzung dieses manuellen Prozesses in einen maschinell gesteuerten wäre für eine spätere Nutzung der Sensoren sehr hilfreich, um noch reproduzierbarer Sensorarrays in großen Stückzahlen herstellen zu können.

Neben dieser Weiterentwicklung des Produktionsprozesses ist es unablässig, die Nutzbarkeit der weichgemachten Polymerelektrolytsensoren im AIRCHECK-Messgerät durch Testmessungen an möglichen Anwendungsfeldern festzustellen. Inwieweit die Leistungsfähigkeit des Gerätes mit den darin enthaltenen Sensoren für mögliche Anwendungen ausreicht, muss im Einzelfall geklärt werden. Auf Grund des Funktionsprinzips der Sensoren besitzen in jedem Fall Anwendungen, bei denen es um die Messung von mittel- bis schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen geht, besonderes Augenmerk. Hier kommen vor allem niedrige Nachweisgrenzen zum Tragen.

Offene Fragen bestehen des Weiteren im Bereich der Bildung von homogenen Sensormembranen. Auch wenn Erklärungen aufgezeigt wurden, warum manche Membranzusammensetzungen keine homogenen Sensormembranen bilden, so fehlt es immer noch an einem allgemeinen Verständnis dafür. Die Erarbeitung von ternären Mischungsdiagrammen für ausgewählte Membranen könnte dabei sehr hilfreich sein. Damit ließen sich ggf. auch Antworten bezüglich der thermodynamischen Stabilität der Sensormembranen geben. In diesem Zusammenhang wäre es auch noch interessant zu klären, inwieweit vorhandene Verunreinigungen im Membrancocktail die Stabilität von Sensormembranen beeinflussen.

Innerhalb dieser Arbeit ist herausgestellt worden, welchen Einfluss das organische Salz auf die Selektivität der Sensoren hat. Eine sich an diese Arbeit anschließende systematische Untersuchung der Einflüsse vom Kation und Anion der Leitsalze könnte weitere Einblicke in die Funktionsweise der

---

WPES geben, indem z.B. organische Salze mit gleichem Anion und unterschiedlichem Kation und umgekehrt untersucht werden. Die Ergebnisse einer solchen Untersuchung könnten das Verständnis bezüglich der sich ergebenden Selektivität erhöhen. Dies wäre im Hinblick auf die zukünftige Entwicklung neuer Sensormembranen sehr wünschenswert.



## 7 Literatur

- [1] Reinbold, J.; Cammann, K: *GIT-Laborfachz.* **42** (1998) 396
- [2] Report: Anwendungspotentiale Chemischer Sensoren, ZENIT GmbH, Mülheim an der Ruhr, 1993
- [3] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 27. Feb. 1986
- [4] Buck, M: *WLB* **5** (2001) 64-66
- [5] Lange, M: *Umwelt Magazin* **1/2** (2002) 66-68
- [6] Grabowski, H.-G.; Kirchartz, B.: *WLB* **11-12** (2001) 44-46
- [7] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen, durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) Fassung vom 14. Mai 1990
- [8] Heyer, K.-U.; Hupe, K.: *Ingenieure heute* Band 1 **4** (1998)
- [9] VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd. 5, DIN EN 13725, Beuth, Berlin, 1999
- [10] Geruchsemissionsrichtlinie (GIRL), Fassung vom 5. März 1993
- [11] Gardner, J. W.; Bartlett, P. N.: *Sens Act B* **18** (1994) 211-220
- [12] Craven, M. A., Gardner, J. W., Bartlett, P.N.: *trends in analytical chemistry*, **15** (1996) 486-493
- [13] Schaller, E., Bosset, J. O., Escher, F.: *ANALUSIS* **28** (2000) 217-227
- [14] Stuetz, R. M.; George, S.; Fenner, R. A.; Hall, S. J.: *J Chem Technol Biotechnol* **74** (1999) 1069-1074
- [15] Sinesio, F.; Di Natale, C.; Quaglia, G. B. et al.: *J Sci Food Agric* **80** (2000) 63-71
- [16] Mandenius, C.-F.; Eklöv, T.; Lundström, I.: *Biotech Bioeng* **55** (1997) 427-438
- [17] Heberle, I.; Liebming, A.; Weimar, U.; Göpel, W.: *Sens Act B* **68** (2000) 53-57
- [18] Ping, W.; Tan, Y.; Xie, H.; Frong, S.: *Biosens Bioel* **12** (1997) 1031-1036
- [19] Jonsson, A.; Winqvist, F.; Schnürer, J.; Sundgren, H.; Lundström, I.: *Int J Food Microb* **35** (1997) 187-193
- [20] Cai, Q.-Y.; Park, J.; Heldsinger, D.; Hsieh, M.-D.: *Sens Act B* **62** (2000) 121-130
- [21] Patel, S. V.; Jenkins, M. W.; Hughes, R. C., Yelton, W. G.; Ricco, A. J.: *Anal Chem* **72** (2000) 1532-1542
- [22] Park, J.; Groves, W. A.; Zellers, E. T.: *Anal Chem* **71** (1999) 3877-3886
- [23] Meijerink, M. G. H.; Strike, D. J., de Rooij, N. F.; Koudelka-Hep, M.: *Sens Act B* **68** (2000) 331-334
- [24] Talou, T.; Dubreuil, B., in: Weimar, U.; Frank, M. (eds.): The 6<sup>th</sup> International Symposium Olfaction & Electronic Nose 99, Tübingen, 1999, 38-41
- [25] Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung, 1. Workshop der BAM: Qualitätssicherung in der Sensorik, Berlin, 2000
- [26] Buhlmann, K.; Schlatt, B.; Cammann, K.; Shulga, A.: *Sens Act B* **49** (1998) 156-165
- [27] Buhlmann, K.; Shulga, A., German Patent DE 19509518, 1995
- [28] Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F.: IUPAC Discussion Paper Commission Vol. I, July (1989)

- [29] Janata, J.: Principles of Chemical Sensors, Plenum Press, New York, 1989
- [30] Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F.: *Pure & Appl Chem* **63** (1991) 1247-1250
- [31] Doerffel, K., Geyer, R.; Müller, H.: Analytikum, 9. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1994
- [32] Reinbold, J.; Cammann, K.: Chemosensoren für Gase und Lösungsmittel, Institut für Chemo- und Biosensorik, Münster, 1996
- [33] Göpel, W.; Hesse, J.; Zemel, J. N.: Sensors: A Comprehensive Survey Vol. 2, VCH, Weinheim, 1991 1-6
- [34] Hauptmann, P.: Sensoren: Prinzipien und Anwendungen, Hanser, München, 1991
- [35] VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd. 5, VDI 2449, Blatt 1, Beuth, Berlin, 1995
- [36] Gottwald, W.: Statistik für Anwender, VCH, Weinheim, 2000
- [37] Valcárel, M.: Principles of Analytical Chemistry: A textbook, Springer, Berlin, 2000
- [38] Mandelis, A.; Christofides, C.: Physics, Chemistry and technology of solid state gas sensor devices, Wiley, New York, 1993
- [39] Endres, H.-E.; Drost, S.; Hutter, F.: *Sens Act B* **22** (1994) 7-11
- [40] Maleysson, C.; Passard, M.; Blanc, J. P. et al.: *Sens Act B* **26-27** (1995) 144-149
- [41] Chen, X.; Jiang, Y.; Wu, Z.; Li, D.; Yang, J.: *Sens Act B* **66** (2000) 37-39
- [42] Eguchi, K.: Optical Gas Sensors, in: Sberveglieri, G. (ed.): Gas Sensors, Kluwer, Dordrecht, 1992, 307-328
- [43] Gábor Harsányi: Polymer Films in Sensor Applications, Technomic, Lancaster, 1994
- [44] Forlani, F.; Prudenziati, M.: *Electrocomp Sci And Tech*, **3** (1976) 77
- [45] Huang, P. H.: *Sens Act* **13** (1988) 329-337
- [46] Fenton, E. D.; Parker, J. M.; Wright, P. V.: *Polymer* **14** (1973) 589
- [47] Watanabe, M.; Sanui, K.; Ogata, N.; Kobayashi, T.; Ohtaki, Z.: *J Appl Phys* **57** (1985) 123-128
- [48] Ogawa, K.; Hirano, S.: *Macromolecules* **17** (1984) 975-977
- [49] Christensen, W.H.; Sinha, D. N.; Agnew, S. F.: *Sens Act B* **10** (1993) 149-153
- [50] Ulrich Weyh: Feldlehre: Die Grundlagen der Lehre vom elektrischen und magnetischen Feld, 4. Aufl., Oldenbourg, München, 1993
- [51] Plog, C.; Maunz, W.; Kurzweil, P.; Obermeier, E.; Scheibe, C.: *Sens Act B* **24-25** (1995) 403-406
- [52] Parameswaran, M.; Baltes, H. P.; Brett, M. J., Fraser, D. E.; Robinson, A. M.: *Sens Act* **15** (1988) 325-335
- [53] Tegenfeldt, J.; Dissertation, Lund University, Sweden, 1997
- [54] Lin, J.; Möller, S.; Obermeier, E.: *Sens Act B* **5** (1991) 223-226
- [55] Zaretsky, M. C.; Mouayad, L.; Melcher, J. R.: *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **23** (1988) 897
- [56] Schomburg, G.: *Gas Chromatography: a Practical Course*, VCH, Weinheim, 1990
- [57] Schierbaum, K.D.; Hierlemann, A.; Göpel, W.: *Sens Act B*, **18-19** (1994) 448-452
- [58] Littlewood, A. B.: Gas Chromatography: Principles, Techniques and Applications, 2. Aufl., Academic Press, New York, 1979
- [59] Atkins, P. W.: Physikalische Chemie, VCH, Weinheim, 1987

- [60] Patrach, S. J.; Zellers, E. T.: *Anal Chem*, **65** (1993) 2055-2066
- [61] Müller, H; Diplomarbeit, Münster, Universität, 1996
- [62] Park, J. K.; Bontoux, L.: *Journal of Applied Polymer Science* **47** (1993) 771-780
- [63] Bicerano, J: Prediction of Polymer Properties , Marcel Dekker, New York, 1993
- [64] KamLet, M. J.; Abboud, M. j.-L.; Abraham, M. H.; Taft, R. W.: *J Org Chem* **48** (1983) 2877-2887
- [65] Grate, J. W.; Abraham, M. H.: *Sens Act B* **3** (1991) 85-111
- [66] Abraham, M. H.; Whiting, S. G.; Doherty, R. M.; Shuely, W. J.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1990) 1451-1460
- [67] Abraham, M. H.; Whiting, R. M.; Doherty, R. M.; Shuely, W. J.: *J Chromatogr* **587** (1991) 213-228
- [68] Abraham, M. H.: *Chem Soc Rev* **22** (1993) 73-83
- [69] Abraham, M. H.: *J Phys Org Chem* **6** (1993) 660-684
- [70] Abraham, M. H.; Grellier, P. L.; McGill, R. A.: *J Chem Soc Perkin Trans 2* (1987) 797-803
- [71] Abraham, M. H.; Andonian-Haftvan, J.; Whiting, G. S.; Leo, A.; Taft, R. S.: *J Chem Soc Perkin Trans 2* (1994) 1777-1791
- [72] Grate, J. W.; Snow, A. W.; Abraham, M. H.: *Anal Chem* **67** (1995) 2162-2169
- [73] Rohrschneider, L.: *J Chromatogr* **22** (1966) 6-22
- [74] McReynolds, W. O.: *J Chromatogr Sci* **8** (1970) 685-691
- [75] Göpel, W.; Hesse, J.; Zemel, J. N.: Sensors: A Comprehensive Survey Vol. 2, VCH, Weinheim, 1991, 18-27
- [76] Cammann, K.: Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung, Spektrum, Heidelberg, 2001, 6-1 – 6-8
- [77] Dyson, N.: Chromatographic Integration Methods, 2. Aufl., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998
- [78] Heller, W.; Naumer, H.: Untersuchungsmethoden in der Chemie, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 1996
- [79] Santos, J.; Serrini, P.; O'Beirn, B.; Manes, L.: *Sens Act B* **43** (1997) 154-160
- [80] Solis, J. L.; Saukko, S.; Kish, L. B.; Granqvist, C. G.; Lantto, V.: *Sens Act B* **77** (2001) 316-321
- [81] Craven, M. A.; Gardner, J. W.; Bartlett, P. N.: *trends in analytical chemistry* **15** (1996) 486-493
- [82] Gardner, J.: An introduction to Electronic Nose Technology, Neotronics Scientific Stansted Mountfitchet UK, April 1996
- [83] Gardner, J. W.; Hines, E. L.: Pattern Analysis Techniques, in: Kress-Rogers, E. (ed.): Handbook of Biosensors and Electronic Noses, CRC Press, Boca Raton, 1996
- [84] Hanumantharaya, U; Leis, J.; Hancock, N: Quantitative Odour Modelling using Electronic Nose Information, Fifth International Symposium on Signal Processing and its Applications (ISSPA 5), Brisbane, 1999
- [85] Lacoste, F.; Bosque, F.; Raoux, R.: *OCL-Oleagineux corps gras lipides* **8** (2001) 78-81
- [86] Gralapp, A. K.; Powers, W. J.; Bundy, D. S.: *Transactions of the Asea* **44** (2001) 1283-1290
- [87] Hobbs, P. J.; Misselbrook, T. H.; Pain, B. F.: *Journal of agricultural engineering research* **60** 1995 137-144
- [88] Nimmermark, S.: *Water science and technology* **44** (2001) 33-41
- [89] Visser, F. R.; Taylor, M.: *Journal of sensory studies* **13** (1998) 95-120

- [90] Baltés, H.; Fedder, G. K.; Krovink, J. G.: Sensors Update, Band 10, VCH, Weinheim, 2002
- [91] Dickinson, T. A.; Michael, K. L.; Kauer, J. S., Walt, D. R.: *Anal Chem* **71** (1999) 2192-2198
- [92] Harper, W. J.: *Adv Exp Med Biol* **488** (2001) 59-71
- [93] Stuetz, R. M.; Nicolas, J.: *Water Science and Technology* **44** (2001) 53-58
- [94] Haugen, J. E.; Kvaal, K.: *Meat Science* **49** (1998) 273-286
- [95] Schaller, E.; Bosset, J. O.; Escher, F.: *CHIMIA* **53** (1999) 98-102
- [96] Mori, E. J.; Dowdy, J. J.; Shive, L. W.: *Microcontamination* **10** (1992) 35
- [97] Barrow, G. M.: Physikalische Chemie, Bohmann, Wien, 3. Aufl. 1980
- [98] Hamann, C. H.; Vielstich, W.: Elektrochemie, Wiley, Weinheim, 3. Aufl. 1998
- [99] NN, *Plastikverarbeiter* **2** (1985), 89-114
- [100] Zweifel, H.: Stabilisation of Polymeric Materials, Springer, Berlin, 1998, 117-138
- [101] Billingham, N.C., in: Oxidation Inhibition in Organic Materials, Ed. Pospisil, J; Klemchuck, P.; CRC Press, Boca Raton, 1990, 269ff.
- [102] Franck, A.; Biederbick, K.: Kunststoff-Kompendium, 2. Aufl., Vogel, Würzburg, 1988, 81
- [103] Domininghaus, H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 5. Aufl., Springer, Berlin, 1998, 31-94
- [104] Plueddemann, E. P.: Silane coupling Agents, 2. Aufl., Plenum Press, New York, 1991
- [105] Firmenschrift der Firma Tigres, News 101, Dr. Gerstenberg GmbH, Hamburg, [1995]
- [106] Brezesinski, G.; Mögel, H. J.: Grenzflächen und Kolloide, Spektrum, Heidelberg, 1993
- [107] Young, T.: *Philos Trans R Soc London* **95** (1805) 65
- [108] DataPhysics Instruments GmbH, Messmethoden, <http://www.dataphysics.de/deutsch/messmeth.htm>, 1999
- [109] Rückert, M: Praktikumsskript Strömungslehre Teil 2, Fachbereich Anlagen- und Verfahrenstechnik, Fachhochschule Köln, 1999
- [110] Kontaktwinkelmessung: Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Festkörpern, *Firmenschrift der Firma KRÜSS GmbH*, Hamburg, [1993]
- [111] Zisman, W. A.: *Adv Chemistry*, **43** (1964) 51
- [112] CrossFire Beilstein, MDL Information System Inc., San Leonardo USA
- [113] Zaromb, S.; Stetter, J. R.: *Sens Act* **6** (1984) 225-243
- [114] Kraus, G.; Weimar, U, Gauglitz, G.; Göpel, W.: *Technisches Messen* **62** (1995) 229-235
- [115] Henrion, R; Henrion, G: Multivariate Datenanalyse, Springer, Berlin, 1994
- [116] Moy, L; Colins, M.: *LaborPraxis* **5** (1996) 14-18
- [117] Tylan General, Instruction Manual, DFC-2900 Series Digital Mass Flow Controllers and Flowmeters, Oktober 1995
- [118] VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd. 5, VDI 3490, Blatt 13, Beuth, Berlin, Feb. 1992
- [119] Degen, S., Münster, Universität, Diplomarbeit, 1997
- [120] Matsuguchi, M.; Hirota, E.; Kuroiwa, T.; Obara, S.; Ogura, T.; Sakai, Y.: *J Elektrochem Soc* **147** (2000) 2796-2799



- [121] Schweizerberberich, M.; Goppert, J.; Hierlemann, A.; Mitrovics, J.; Weimar, U.; Rosenstiel, W.; Göpel, W.: *Sens Act B* **27** (1995) 232-236
- [122] Trebbe, U., Münster, Universität, Dissertation, 2000
- [123] Ke, T.; Sun, X.: *Transactions of the ASAE*, **44** (2001) 945-953
- [124] Hierlemann, A.; Zeller, E. T.; Ricco, A. J.: *Anal Chem* **73** (2001) 3458-3466
- [125] Grate, J. W.; Patrash, S. J.; Abraham, M. H.: *Anal Chem* **67** (1995) 2162-2169
- [126] Wessling, M.; Vandenboomgaard, T.; Mulder, M. H. V.; Smolders, C. A.: *Macromol Chem-M Symp* **70** (1993) 379-396
- [127] Chen, J. H.; Iwata, H.; Tsubokawa, N.; Maekawa, Y.; Yoshida, M.: *Polymer* **43** (2002) 2201-2206
- [128] Costello, B. P. J. D.; Evans, P.; Guernion, N.; Ratcliffe, N. M.; Sivanand, P. S.; Teare, G. C.: *Synthetic Metals* **114** (2000) 181-188
- [129] Trebbe, U., Münster, Universität, Diplomarbeit, 1996
- [130] Reinbold, J., Münster, Universität, Dissertation, 2000
- [131] Mader, O; Richter, D: Wissensspeicher Mathematik, 9. Aufl., Volk und Wissen, Berlin, 1989
- [132] Schlatt, B., Münster, Universität, Diplomarbeit, 1996
- [133] Hollemann, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin 1995
- [134] Shriver, d.F.; Atkins, P. W.; Langford, C.H.: Anorganische Chemie, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1997
- [135] Zaretsky, M. C.; Mouayad, L.; Melcher, J. R.: *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **23** (1988) 897-917
- [136] Stoeckert, K.; Woebcken, W.: Kunststoff-Lexikon, 8. Auflage, Hanser, München, 1992
- [137] Doerffel, K.: Statistik in der analytischen Chemie, 5. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990
- [138] Saechtling, H.: Kunststoff Taschenbuch, 25. Ausg., Hanser, München 1992
- [139] Falbe, J.; Reglitz, M.: Römpp Chemie Lexikon, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1989-1992
- [140] Kuchling, H.: Taschenbuch der Physik, 14. Aufl., Fachbuchverlag Leipzig Köln, 1994
- [141] Lide, D.R. (Ed.): Handbook of Chemistry and Physics, 73<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, 1992-1993
- [142] Buhlmann, K., Münster, Universität, Dissertation, 1997
- [143] Vulic, I.; Vitarelli, G.; Zenner, J. M.: *Macromolecular symposia* **176** (2001) 1-15
- [144] Nickel, U.: Lehrbuch der Thermodynamik: Eine verständliche Einführung, Hanser, München, 1995
- [145] Degen, S., Münster, Universität, Dissertation, 2001
- [146] Gardner, J. W., Bartlett, P. N.; Pratt, K. F. E.: *IEE Proceedings-circuits devices and systems*, **142** (1995) 321-333
- [147] Liron, Z.; Kaushansky, N.; Frishman, G.; Kaplan, D.; Greenblatt, J.: *Anal Chem* **69** (1997) 2848-2854
- [148] Budde, K. J.; Holzapfel, W.: *Electrochem Soc Proc* **1** (1998) 1496
- [149] Stephenson, R. M.; Malanowski, S.: Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds, Elsevier, New York, 1987
- [150] Sakodynskii, K.; Panina, L.; Klinskaya, N.: *Chromatographia* **7** (1974) 339

- 
- [151] Alcohol and Glycol Breakthrough Volumes on Tenax TA, *Firmenschrift*, Scientific Instruments Services, Ringoes New Jersey, 1997
- [152] Dave, S. B.: *J Chromatogr Sci*, **7** (1969) 389
- [153] Manura, J.J.: Calculation and Use of Breakthrough Volume Data, *Firmenschrift*, Scientific Instruments Services, Ringoes New Jersey, 1997
- [154] Seshadri, S.; Bozelli, J.: Collection of Vapours of Selected Chlorocarbons and Benzene on Tenax GC, *Chemosphere*, **12** (1983) 809
- [155] Kawata, K.; Umuera, T.; Kifune, I.: *Japan Anal*, **8** (1982) 453
- [156] Brown, R.H.; Purnell, C. J.: *J Chromatogr*, **178** (1979) 79
- [157] Westmoreland, D. G.; Rodes, G. R.: *Pure Appl Chem* **61** (1989) 1147-1160
- [158] Tork, J., Münster, Universität, Dissertation, 2000
- [159] Landolt, H; Börnstein, R: Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Bd. II, Teil 2a, 22113, 1-183 , Berlin 1960

## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungsverzeichnis

$a$	Wasserstoff-Brückenbindungs-Donorterm des Polymers
$A$	Fläche eines Plattenkondensators
$A$	Abstand zwischen zwei Elektrodenfingern
$A$	Mathematische Konstante
$A$	Peakfläche/Signalfläche
A/D-Wandler	Analog-/Digitalwandler
ADC	Analog-Digital-Konverter
ADK	Analytdurchgangskonzentration
$b$	Wasserstoff-Brückenbindungs-Akzeptorterm des Polymers
$B$	Breite eines Elektrodenfingers
$BG$	Bestimmungsgrenze
BPN	Back Propagation Neural Network
BHA	Butylhydroxyanisol
BHT	Butylhydroxytoluol
BTX	Benzol, Toluol, Xylole
Bz	Benzol
$c$	Konzentration
$c$	Konstante der LSER-Gleichung
$C$	Integrationskonstante
$\bar{c}_{Des}$	Analytdurchgangskonzentration
CP	Leitfähige Polymersensoren
$D$	Diffusionskoeffizient
DC	Gleichstrom
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMDODAB	Dimethyldioctadecylammoniumbromid
$e$	Elektrische Elementarladung
$\overset{\omega}{E}$	Elektrische Feldstärke
$EG$	Erfassungsgrenze
Et	Ethanol
$f$	Freiheitsgrade
$F_0$	Oszillatorfrequenz
$F$	Faraday-Konstante
$\overset{\omega}{F}$	Kraft
$\Delta F_{\max, \pm 5\%, \Delta S_{rel}}$	Maximal zulässige Feuchtigkeitsänderung
$G$	Leitfähigkeit
$G_0$	Grundleitfähigkeit
GC	Gaschromatographie

GLC	Gas-Flüssig-Chromatographie
GMA	Gasmischanlage
<i>h</i>	Tropfenhöhe
<i>H</i>	Höhe eines Elektrodenfingers
<i>H</i>	Peakhöhe/Signalhöhe
$\Delta H_{Verd}$	Verdampfungsenthalpie
HDTODAB	Hexadecyltrioctadecylammoniumbromid
<i>I</i>	Stromstärke
$I_{Ref}$	Referenzstrom
I/O	Input/Output
ISO	Internationale Organisation für Standardisierung
ICB	Institut für Chemo- und Biosensorik
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>k</i>	Faktor der elektronischen Verstärkung
$k_H$	Henry-Konstante
KBR4	Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat
$K_P$	Verteilungskoeffizient/Gleichgewichtskonstante
<i>l</i>	Dispersionswechselwirkungsterm des Polymers
<i>l</i>	Abstand der Platten eines Plattenkondensators
$\log L^{16}$	Dispersionswechselwirkungsterm des Analyten
<i>L</i>	Länge eines Elektrodenfingers
LSER	Linear Solvent Energy Relationship (lineare Solvatationsenergie-Beziehungen)
$m_{0, \max, rel}$	Maximale Steigung relativ zum Grundliniensignal
$m_A$	Masseneinwaage
$m_{\Delta, \max, rel}$	Maximale Steigung relativ zum Stationärsignal
<i>M</i>	Molmasse
$\Delta M_{rel}$	Veränderung der Achsen des Ansprechmusters
MFR	Massenflussregler
MOS	Metalloxidsensoren
MSE	Multisensoreinheit
MTODAB	Methyltrioctadecylammoniumbromid
<i>n</i>	Anzahl der ionischen Ladungsträger pro Volumen
<i>n</i>	Zahl der Parallelbestimmungen
NTPB	Natriumtetraphenylborat
OTS	Octadecyltrochlorosilan
NWG	Nachweisgrenze
<i>p</i>	Dampfdruck
$p_x$	Dampfdruck einer Beimengung x
$p_0$	Sättigungsdampfdruck
<i>P</i>	Statistische Sicherheit
<i>P</i>	Periodizität für die Wiederholung der Elektrodenanordnung
ppb	parts per billion (Eins zu einer Milliarde)
ppm	parts per million (Eins zu einer Millionen)

PC	Personalcomputer
PCA	Principal component analysis (Hauptkomponentenanalyse)
PCR	Principal component regression (Hauptkomponentenregression)
Pe	2-Pentanon
PECH	Polyepichlorhydrin
PG	Prüfgas
PGA	Programmierbarer Verstärker
PHWB	Peakhalbwertsbreite
POX	Polyethylenoxid
PVC	Polyvinylchlorid
Py	Pyridin
QMB	Quarzmikrowaage
$r$	Polarisierbarkeitsterm des Polymers
$r$	Tropfenradius
$r_i$	Ionenradius
$R$	Widerstand
$R$	Allgemeine Gaskonstante
$R$	Regressionsfaktor
$R_2$	Polarisierbarkeitsterm des Analyten
r.F.	Relative Feuchte
$s$	Dipolaritätsterm des Polymers
$S$	Absolutes Sensorsignal
$\Delta S$	(Absolute) Signaländerung, Differenzsignal
$S_0$	Grundliniensignal
$\Delta(S_0)_{rel}$	Relative Grundliniensignaldrift/Grundliniensignaländerung
$\Delta(S_0)_{rel, 24h}$	Relative Grundliniensignaldrift über 24 Stunden
$\Delta(S_0)_{rel, r.F.}$	Relative Grundliniensignaländerung in Abhängigkeit der relativen Feuchte
$S_{Offset, MSE}$	Grundliniensignal eines unbeschichteten Sensors in der Multisensoreinheit
$S_{rel}$	Relatives Sensorsignal
$\Delta S_{max, Anteil}$	Erreichter Anteil des Stationärsignals
$\Delta S_{max}$	Stationärsignal/maximale Signaländerung
$\Delta S_{rel}$	Relative Signaländerung/relatives Differenzsignal
$\Delta S_{rel, korr}$	Offset korrigierte relative Signaländerung
$\Delta S_{rel, norm}$	Doppelt normiertes relatives Sensorsignal
$\Delta S_{rel, norm}$	(Summen-)normiertes relatives Sensorsignal
$\Delta S_{rel, p-norm}$	Drucknormiertes relatives Sensorsignal
$\Delta(\Delta S_{rel})_{rel}$	Relative Änderung der relativen Signaländerung
$\Delta S_{Verd}$	Verdampfungsentropie
SAW	Akustische Oberflächenwellenleiter
$Sens_{partiell}$	Sensitivität als Steigung der Kalibriergeraden
$Sens_{rel}$	Relative Sensitivität
$Sens_{rel Diff}$	Relative Sensitivität auf Grundlage der Signaländerung

$SF$	Selektivitätsfaktor
$SK$	Selektivitätskoeffizient
SL	Synthetischen Luft
$st$	Stationärsignal
$t$	Troutonsche Konstante
$t$	Zeit
$t(P,f)$	Statistischer t-Faktor
$t_0$	Zeit zum Messbeginn
$t_{90}$	Zeit bis zum Erreichen von 90% des Stationärsignals
$t_{90}$	Zeit bis zur 90%-igen Rückkehr zum Grundliniensignal
$T$	Temperatur
$T_B$	Siedetemperatur
$T_{Des}$	Desorptionstemperatur
$\Delta t_{\Delta S_{max}}$	Zeitliche Verschiebung der Peakmaxima
TBATPB	Tetrabutylammoniumtetrphenylborat
TDDABR4	Tetradodecylammoniumtetrakis(4-chlorophenyl)borat
TDDANO3	Tetradodecylammoniumnitrat
TDDMAC	Tridodecylmethylammoniumchlorid
TDDMANO3	Tridodecylmethylammoniumnitrat
TEP	Triethylphosphat
TETHPO	Tris(2-ethylhexyl)phosphat
THAB	Tetraheptylammoniumbromid
THF	Tetrahydrofuran
TOAB	Tetraoctylammoniumbromid
TOATFB	Tetraoctylammoniumtetrafluorborat
TODAB	Tetraoctadecylammoniumbromid
TOPO	Trioctylphosphinoxid
TPP	Triphenylphosphat
$tr$	Transientes Signal
$u_i$	Ionenbeweglichkeit
$\hat{u}$	Spitzenspannung
$u_s$	Sensorspannung
$U$	Spannung
$U_e$	Ausgangsspannung aus der Synchronphasendemodulation
$U_{\mu mol}$	Spannung pro Mikromol Salzzusatz
$U_m$	Gleichgerichtete und geglättete Ausgangsspannung
UV	Ultraviolett
$V$	Volumen
$\mathcal{V}$	Volumenstrom/Trägergasgeschwindigkeit
$V_{Ads}$	Adsorbiertes Probevolumen
$\mathcal{V}_{Des}$	Trägergasgeschwindigkeit während der Desorption
$V_{Des}$	Desorptionsvolumen

$V_{Lsg}$	Lösungsmittelvolumen
$V_m$	Molares Volumen
$\Delta V_{\max}$	Maximaler Regelfehler des Volumenstroms
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VIS	Sichtbarer Strahlungsbereich
VOC	Volatile organic compound (flüchtige Kohlenwasserstoffe)
WPES	Weichgemachte Polymerelektrolytsensoren
$\bar{x}$	Mittelwert
$x_i$	Molenbruch der Komponente $i$
$x_{\text{proz}}$	Prozentuale Varianz
$\bar{y}$	Statistischer Mittelwert
$z_i$	Anzahl der ionischen Ladungsträger
$Z$	Impedanz
$\alpha$	Anreicherungsgrad
$\alpha_2^H$	Wasserstoff-Brückenbindungs-Donorterm des Analyten
$\beta_2^H$	Wasserstoff-Brückenbindungs-Akzeptorterm des Analyten
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient in Lösungen
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\gamma_{\text{krit}}$	Kritische Oberflächenspannung
$\delta_S$	Aktivitätskoeffizient des Schichtmaterials
$\delta_A$	Aktivitätskoeffizient des Analyten
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\epsilon_r$	Relative Dielektrizitätskonstante
$\eta$	Viskosität
$\Theta$	Kontaktwinkel
$\Lambda$	Molare Leitfähigkeit
$\mu$	Beweglichkeit der Ionen
$\frac{\mathbf{w}}{v_i}$	Geschwindigkeit eines Ions
$\rho$	Dichte
$\pi_2^H$	Dipolaritätsterm des Analyten
$\sigma$	Standardabweichung des Mittelwertes
$\sigma$	Leitfähigkeit
$\varphi$	Phasenverschiebung
$\chi$	Elektrische Leitfähigkeit
$\phi_x$	Volumenanteil einer Beimengung $x$
$\omega$	Kreisfrequenz
$\omega_0$	Peakbasisbreite
$\omega_{0,5}$	Peakhalbwertsbreite
$\omega_{st}$	Kreisfrequenz des Referenzsignals

## 8.2 Verwendete Chemikalien

Substanzname	Hersteller bzw. Vertrieb durch
Polyepichlorhydrin Average M ~ 700000	Sigma/Aldrich GmbH, Deisenhofen
Polyethylenoxid M.W. 200000	Sigma/Aldrich GmbH, Deisenhofen
Polyurethan (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Polyvinylchloride, hochmolekular, Selectophore	Fluka AG, Buchs (CH)
Polyvinylpropionat	Sigma/Aldrich GmbH, Deisenhofen
Polyethylenoxid	Sigma/Aldrich GmbH, Deisenhofen
Triphenylphosphat (99+%)	Sigma/Aldrich GmbH, Deisenhofen
Trioctylphosphinoxid (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
2-Florophenyl-2-nitrophenylether (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Tris(2-ethylhexyl)phosphat (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Tridodecylmethylammoniumnitrat (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Tetradodecylammoniumtetrakis(4-chlorophenyl)borat (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Tridodecylmethylammoniumchlorid (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Tetraoctadecylammoniumbromid (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Tetraheptylammoniumbromid (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Tetraoctylammoniumbromid (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Methyltrioctadecylammoniumbromid (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Tetraoctylammoniumtetrafluoroborat (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Hexadecyltrioctadecylammonium-bromid (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Tetradodecylammoniumnitrat (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Natriumtetraphenylborat (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Tetrabutylammoniumtetraphenylborat (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Dimethyldioctadecylammoniumbromid (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Tetraphenylphosphoniumtetraphenylborat (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Toluol puriss. p.a.	Fluka AG, Buchs (CH)
Diethylether (für UV-Spektroskopie)	Fluka AG, Buchs (CH)
Chloroform (Picograde)	Prochem GmbH, Wesel
Tetrachlorethylen purum (≥99%)	Fluka AG, Buchs (CH)
Cyclohexan p.a.	Merck, Darmstadt
Tetrahydrofuran (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
Isopropanol puriss. p.a.	Fluka AG, Buchs (CH)
Aceton purum (≥99%)	Fluka AG, Buchs (CH)
Benzol puriss. p.a.	Fluka AG, Buchs (CH)
1-Nitropropan pract (~97%)	Fluka AG, Buchs (CH)
Cyclohexanon (Selectophore)	Fluka AG, Buchs (CH)
2-Pentanon purum (≥99%)	Fluka AG, Buchs (CH)
Ethanol absolut reinst	Merck, Darmstadt
n-Oktan pract ≥96 / puriss. p.a.	Fluka AG, Buchs (CH)
Pyridin puriss. p.a.	Fluka AG, Buchs (CH)
Triethylphosphat purum (≥98%)	Fluka AG, Buchs (CH)
n-Dekanon purum	Fluka AG, Buchs (CH)
n-Dodekanon purum	Fluka AG, Buchs (CH)
5-Nonanon purum	Fluka AG, Buchs (CH)
Kaliumpermanganat (MiroSelect)	Fluka AG, Buchs (CH)



<b>Substanzname</b>	<b>Hersteller bzw. Vertrieb durch</b>
Schwefelsäure 98% puriss. p.a.	Fluka AG, Buchs (CH)
Methanol (HPLC Gradient Grade)	J. T. Baker, Deventer (NL)
Prüfgas Benzol	500ppm ±2%, Linde AG, Düsseldorf
Prüfgas Ethanol	500ppm ±2%, Linde AG, Düsseldorf
Synthetische Luft	Reinheitsgrad 5.0, Linde AG, Düsseldorf
Tenax® TA	Sigma/Aldrich GmbH, Deisenhofen
Sekundenkleber	Contact VA100, Welcon
2-Komponentenkleber	Pattex Stabilit
Silikagelkartusche	Parker Hannifin
2-Komponentenkleber	Pattex Stabilit
Octadecyltrichlorosilan pract. (~85-90%)	Fluka AG, Buchs (CH)
Doppelseitiger Klebefilm	467MP Hi Performance Adhesive , 3M
Laminierfolien	Teamcodor Du Schweizer GmbH
Kunststoffkarten	NOVO Organisationsmittel GmbH
Baumwolltuch	BEMCOT M-3 Lint-free Wiper
Adhäsionsfolie	1008R-9.5 Ultron Systems

### 8.3 Verwendete Geräte

#### 8.3.1 Hardware

<b>Geräte</b>	<b>Typ, Hersteller</b>
Gaschromatograph	HP5890 Series II mit HP5970 Series Mass Selective Detector und Gerstel Thermodesorption Autosampler TDS A
Kontaktwinkelmessgerät	G I, Krüss GmbH
Schichtdickenmessgerät	Tencor P-2 long scan profiler, Tencor Instruments
Gasmischanlage	ICB Eigenbau
Steuerrechner der Gasmischanlage	PC 386 (40MHz)
Datenaufzeichnungsrechner	PC 486 (40MHz) und PC Pentium (90MHz)
Datenauswertungsrechner	PC AMD K6 (433MHz) und PC Intel Celeron (800MHz)
Digitaler Massenflussmesser	GFM-Serie, Analyt GmbH
Digitale Massenflussregler	DFC2901, Tylan General
Probenahmepumpe	Meta 7300
Direktverdrängungspipette	Transferpettor 1-10µl, Brand
Luftpolsterpipetten	Referenz Serie, Eppendorf
Kryostaten	F32, Julabo
Temperierschrank	ICB Eigenbau
Messgaskühler	Eigenbau
Drucker	HP DeskJet 970Cxi

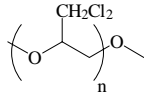
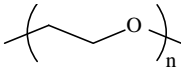
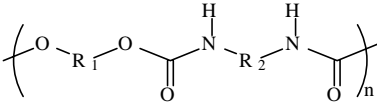
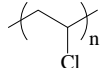
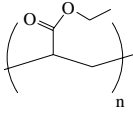
<b>Geräte</b>	<b>Typ, Hersteller</b>
Binokular	701950, Leitz
AIRCHECK	ICB Eigenbau
3/2-Wegeventile Gasmischanlage	Asco Joucomatik
Multisensoreinheit	ICB Eigenbau
Analysenwaage	AT261 Delta Range, Mettler Toledo
Reinstwasseranlage	Seralpur Pro 90 CN
Magenetrührer	MR2002, Heidolph
Transducer	ICB-Eigenbau, Steinfurt
Nadelventil	B-SS1-A, Swagelok
Druckmesser	GPB 1300 Digital-Barometer, Geisinger electronic
Membranpumpe	NMP30 KNDC, KNP Neuberger

### 8.3.2 Software

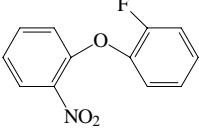
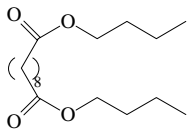
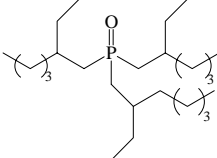
Betriebssysteme	MS-DOS 6.22 Microsoft Windows 3.11 Microsoft Windows 98 Microsoft Windows Me
Textverarbeitung	Microsoft Word 97 Microsoft Word 2000
Tabellenkalkulation	Microsoft Excel 97 Microsoft Excel 2000
Grafikprogramm	Micrografx Designer 7.0 Paint Shop Pro 5 ChemWin 3, SoftShell International
Datenauswertung	Microcal Origin 6.1 Professional Peakmaster, Eigenentwicklung B. Schlatt, ICB Matlab 5.3
Gasmischanlagensteuerung	Eigenentwicklung, Heinz Drewer, ICB
Datenaufzeichnungsprogramm	Eigenentwicklung, Volker Haas, ICB
Schneideplottersteuerung	Letterplot 5.0

## 8.4 Inhaltsstoffe der Sensormembranen

### 8.4.1 Polymere

Abkürzung	Name	Strukturformel
PECH	Polyepichlorhydrin	
POX	Polyethylenoxid	
PUR	Polyurethan	
PVC	Polyvinylchlorid	
PVP	Polyvinylpropionat	

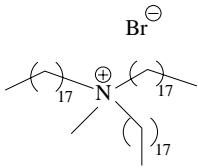
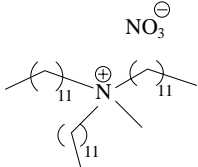
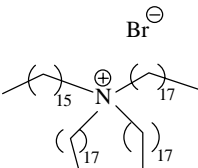
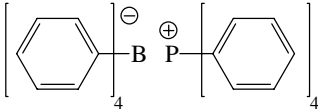
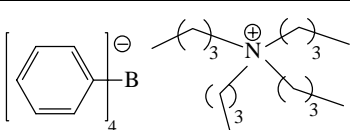
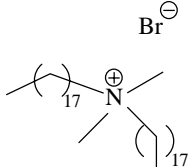
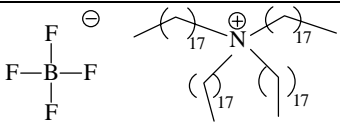
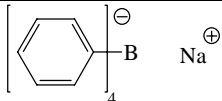
### 8.4.2 Weichmacher

Abkürzung	Verbindungsname	Strukturformel
2F2NE	2-Fluorophenyl-2-nitrophenylether	
DBS	Dibutylsebacat	
TETHPO	Tris(2-ethylhexyl)phosphat	

Abkürzung	Verbindungsname	Strukturformel
TOPO	Triocetylphosphinoxid	
TPP	Triphenylphosphat	

### 8.4.3 Salze

Abkürzung	Verbindungsname	Strukturformel
TDDANO3	Tetradodecylammoniumnitrat	
TDDABR4	Tetradodecylammonium-tetrakis(4-chlorophenyl)borat	
TDDMAC	Tridodecylmethylammoniumchlorid	
TODAB	Tetraoctadecylammoniumbromid	
KBR4	Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat	
THAB	Tetraheptylammoniumbromid	
TOAB	Tetraoctylammoniumbromid	

Abkürzung	Verbindungsname	Strukturformel
MTODAB	Methyltrioctadecylammoniumbromid	
TDDMANO3	Tridodecylmethylammoniumnitrat	
HDTODAB	Hexadecyltrioctadecylammoniumbromid	
TPPTPB	Tetraphenylphosphoniumtetraphenylborat	
TBATPB	Tetrabutylammoniumtetraphenylborat	
DMDODAB	Dimethyldioctadecylammoniumbromid	
TOATFB	Tetraoctylammoniumtetrafluoroborat	
NTPB	Natriumtetraphenylborat	

## 8.5 Schichtenschlüssel

### 8.5.1 Einfacher Schichtenschlüssel

Die drei Komponenten der Membranen werden zur Vereinfachung mit einem Schichtenschlüssel versehen. Das Polymer wird immer mit einem Buchstaben versehen. Daran schließt sich die Ziffer für den Weichmacher an. Bei Verwendung von TPP entfällt dieser. Die hinterste Ziffer schließlich steht für das eingesetzte Leitsalz:

Buchstabe (Polymer)	1. Ziffer (Weichmacher)	2. Ziffer (Leitsalz)
A Polyeichlorhydrin	keine Triphenylphosphat	1 Tridodecylmethylammoniumnitrat
C Polyethylenoxid	2 Trioctylphosphinoxid	2 Tetradodecylammoniumtetrakis(4-chlorophenyl)borat
E Polyvinylchlorid	4 Tris(2-ethylhexyl)phosphat	3 Tridodecylmethylammoniumchlorid
		4 Tetraoctadecylammoniumbromid
		5 Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat
		6 Tetraheptylammoniumbromid
		7 Tetraoctylammoniumbromid
		8 Methyltrioctadecylammoniumbromid
		9 Tetradodecylammoniumnitrat
		A Hexadecyltrioctadecylammoniumbromid
		B Tetraphenylphosphoniumtetraphenylborat
		C Tetraethylammoniumtetraphenylborat
		D Dimethyldioctadecylammoniumbromid
		E Tetraoctylammoniumtetrafluoroborat
		F Natriumtetraphenylborat

### 8.5.2 Erweiterter Schichtenschlüssel

Bei der Benennung von Membrancocktails und daraus gebildeten Sensoren kommen weitere wichtige Parameter, die einer Beschreibung bedürfen, hinzu. Der erweiterte Schichtenschlüssel setzt sich wie folgt zusammen.

Einfacher Schichtenschlüssel – P:W:S – Menge [ $\mu$ l]– Konzentration [mg/mL]- Cyclohexanonzusatz

Beispiel: C5-5:3:1-1,3-30-3

Zuerst wird der einfache Schichtenschlüssel angeführt: C5 steht für folgende Membraninhaltsstoffe: POX, TPP, KBR4). Es folgt mit einem Bindestrich das Verhältnis von Polymer zu Weichmacher zu Leitsalz, das im Beispiel 5:3:1 beträgt. Wieder jeweils durch Bindestrich getrennt folgt das aufgetragene Volumen in Mikroliter, die Konzentration des Membrancocktails in mg/mL und ein Zahl, die angibt, ob und in welcher Menge Cyclohexanon als weiteres Lösungsmittel zugegeben wurde. Eine 0 bedeutet, es wurde nichts zugegeben, eine 3, dass das Verhältnis vom „normalen“ Lösungsmittel zur Cyclohexanon 7:3 trägt. Die Verhältniszahlen beziehen sich immer auf eine Summe von 10. Im Beispiel handelt es sich also um eine Sensormembran, die aus 1,3  $\mu$ l eines Membrancocktails mit einer Konzentration 30mg pro Milliliter Lösungsmittel hergestellt wurde. Bezogen auf die Gesamtlösungsmittelmenge enthielt der zur Membranherstellung herangezogenen Cocktail 30% Cyclohexanon.

Zur Benennung von Membrancocktails wird der erweiterte Schichtenschlüssel ohne die Angabe des aufgetragenen Volumens genutzt.

## 8.6 Standardarray mit Standardpositionen im Array

Position	Schicht	Aufgetr. Volumen	P:W:S	Verhältnis Hauptlösungsmittel : Cyclohexanon	Konz.	Membran
1	C5	1,3µl	5:3:1	7:3	30 mg/mL	C5-5:3:1-1,3-30-3
2	A6	1,3µl	3:3:1	7:3	18 mg/mL	A6-3:3:1-1,3-18-3
3	E2	1,3µl	3:5:1	10:0	35 mg/mL	E2-3:5:1-1,3-35-0
4	E3	1,3µl	3:5:2	10:0	35 mg/mL	E3-3:5:2-1,3-35-0
5	A7	1,3µl	3:5:1	7:3	10 mg/mL	A7-3:5:1-1,3-10-3
6	E1	1,3µl	3:5:1	7:3	35 mg/mL	E1-3:5:1-1,3-35-3
7	A43	1,3µl	3:5:1	10:0	35 mg/mL	A43-3:5:1-1,3-35-0
8	A21	1,3µl	3:5:1	10:0	20 mg/mL	A21-3:5:1-1,3-20-0

### 8.6.1 Optische Betrachtung von Sensormembranen

Die Membranen wurden auf einem Objektträger aufgetragen und nach der Konditionierung (24h bei 50°C an Umgebungsluft) unter dem Mikroskop betrachtet:

Membran	Haf- tung	Form- stab.	Kristall- bildung	Konsistenz	Zusatz
C5-3:5:1-V-5-3	gut	gut	sehr viele kleine	fest, kratzbar	Im kleinen inhomogen, über die gesamte Membran jedoch gleichmäßig verteilt
C5-5-3-1-V-5-3	gut	gut	ganz leicht	fest, kratzbar	Leichte Trübung
A6-3:3:1-V-5-3	gut	gut	gering	schleimig, zähflüssig	leichte Inhomogenitäten über ges. Membran
E2-3:5:1-V-5-0	gut	gut	keine	gummiartig, abs. homogen	kaum kratzbar, formstabil
E3-3:5:2-V-5-0	mäßig	gut	keine	gummiartig zusammen- hängend	auf dünnem Flüssigkeitsfilm zusammenhän- gend gummiartig, in Teilber. verschiebbar
A7-3:5:1-1,3-5-3	gut	gut	ganz leicht	fest, klar, kratzbar	keine Besonderheiten
E1-3:5:1-V-5-3	gut	gut	keine	gummiartig, abs. homogen	Nach Kratzen schließt sich Stelle teilweise wieder
A43-3:5:1-V-5-0	gut	gut	sehr gering	fest, homogen, gummiartig	kaum kratzbar, gummiartig ausweichend
A21-3:5:1-V-5-0	gut	gut	keine	zähflüssig, Fäden ziehend, abs. homogen	Gummiartig Masse, die sich nach Einritzen mehr oder weniger wieder schließt

## 8.6.2 LSER-Parameter

Auflistung einiger LSER-Parameter [67, 68]. Die LSER-Gleichung wird in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

Analyt	$R_2$	$\sum \pi_i^H$	$\sum \alpha_i^H$	$\sum \beta_i^H$	$\log L^{16}$
Wasser	0,000	0,45	0,82	0,35	0,260
Ethanol	0,246	0,42	0,37	0,48	1,485
Benzol	0,610	0,52	0,00	0,14	2,786
Pyridin	0,631	0,82	0,00	0,52	3,022
Methylpropylketon	0,143	0,68	0,00	0,51	2,755
Nitropropan	0,242	0,95	0,00	0,31	2,894

## 8.7 Dampfdruckbestimmungen

Damit sich die Konzentration der nach der Sättigungsmethode hergestellten Prüfgase berechnen lässt, ist es notwendig, den Dampfdruck der eingesetzten Substanz bei der Temperatur, die im Kondensator herrscht, möglichst genau zu kennen. In manchen Tabellenwerken sind Dampfdrücke bei festgelegten Temperaturen (z.B. 20°C oder 25°C) zu finden [141]. In anderen wiederum ist die entsprechende Temperatur für bestimmte Dampfdrücke (z.B. für 1, 10, 100, 760 Torr) angegeben [159]. Mit diesen Angaben lässt sich aber häufig nur mit unzureichender Genauigkeit der Dampfdruck für andere Temperaturen bestimmen. Aus diesem Grunde wurden empirische Gleichungen aufgestellt. Durch das Einsetzen entsprechender Konstanten lässt sich so für eine Substanz der Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen berechnen. Im Folgenden werden drei in dieser Arbeit genutzte Gleichungen vorgestellt:

$$\text{Gleichung 8-1:} \quad p = 10^{\left(A - \frac{B}{C-t}\right)} \quad [118]$$

$$\text{Gleichung 8-2:} \quad p = 10^{-2} \cdot p_k \cdot \exp\left(\frac{A \cdot x + B \cdot x^{1,5} + C \cdot x^3 + D \cdot x}{1-x}\right) \text{ mit } x = \frac{1-T}{T_k} \quad [118]$$

$$\text{Gleichung 8-3:} \quad p = 133,3224 \cdot 10^{\left(-\frac{A}{T} + B + C \cdot \log(T)\right)} \quad [159]$$

mit

$p$  : Dampfdruck in hPa

$t$  : Temperatur in °C

$A, B, C, D$  : substanzspezifische empirische Konstanten der jeweiligen Dampfdruckgleichung

$T$  : Temperatur in K

$p_k$  : kritischer Druck in hPa

$T_k$  : kritische Temperatur in K

Die Gleichung 8-1 geht auf die Antoine-Gleichung zurück.



*Auflistung der Konstanten für Gleichung 8-1 und Gleichung 8-3 unter Angabe des Gültigkeitsbereiches  $T_{min}$  bis  $T_{max}$ .*

Analyt	$T_{min}$ [K]	$T_{max}$ [K]	A	B	C	Gleichung
Benzol	279	353	6,01907	1204,682	-53,072	Gleichung 8-1
	279	353,3	2388,4	20,818	-4,7793	Gleichung 8-3
Ethanol	276	339	8,33675	-1648,22	230,92	Gleichung 8-1
	241,9	314	2257	9,336	0	Gleichung 8-3
	314	351,6	2171	9,062	0	Gleichung 8-3
Pyridin	296	353	6,30308	1448,781	-50,948	Gleichung 8-1
	254,3	309,9	2258	8,884	0	Gleichung 8-3
	309,9	388,4	1967	7,945	0	Gleichung 8-3
2-Pentanon	261,2	313	2539	9,719	0	Gleichung 8-3
	313	376,5	2368	9,173	0	Gleichung 8-3
1-Nitropropan	293	405	6,252442	1474,299	-57,164	Gleichung 8-1
	263,6	348,5	2203	8,38	0	Gleichung 8-3
	348,5	404,8	2081	8,03	0	Gleichung 8-3

*Auflistung der Konstanten für Gleichung 8-2 unter Angabe des Gültigkeitsbereiches  $T_{min}$  bis  $T_{max}$  und der kritischen Konstanten  $p_k$  und  $T_k$ .*

Analyt	$T_{min}$ [K]	$T_{max}$ [°C]	A	B	C	D	$p_k$ [kPa]	$T_k$ [K]
Wasser	275	647	-7,76451	1,45838	-2,7758	-1,23303	22120	647,3

Die Benutzung verschiedener Dampfdruckgleichungen ist aus zwei Gründen notwendig bzw. sinnvoll. Zum einen existieren für eine Gleichung nicht immer die Konstanten für die zu bestimmenden Substanzen. In manchen Fällen ist auch der Gültigkeitsbereich verlassen. Zum anderen ermöglicht die Berechnung des Dampfdruckes über verschiedene Gleichungen eine bessere Fehlerabschätzung. In der nachfolgenden Tabelle sind die entsprechenden Konstanten und die daraus berechneten Dampfdrücke aufgeführt.

*Auflistung der Dampfdrücke in Pascal für unterschiedliche Temperaturen. Die Zahl X in Klammern gibt die Nummer der Gleichung 8-X wieder.*

Analyt	$T = 6^\circ\text{C}$	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 30^\circ\text{C}$	$T = 35^\circ\text{C}$	Gleichung
Benzol	4903	10027	12693	15916	19782	Gleichung 8-1
	4980	10106	12767	15985	19842	Gleichung 8-3
Ethanol	2398	5862	7877	10466	13758	Gleichung 8-1
	2375	5778	7778	10369	13649	Gleichung 8-3
Pyridin			2769	3619	4680	Gleichung 8-1
	832	2025	2726	3635	4801	Gleichung 8-3
2-Pentanon	560	1523	2128	2941	4022	Gleichung 8-3
1-Nitropropan		1012	1364	1816	2390	Gleichung 8-1
	410	977	1306	1729	2269	Gleichung 8-3
Wasser	936	2341	3171	4249	5630	Gleichung 8-2

## **Danksagung**

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Karl Cammann bedanken. Durch seinen hohen Einsatz für den Aufbau und Fortbestand des ICB's hat er für mich hervorragende Arbeitsbedingungen geschaffen. Auch seine Anmerkungen hinsichtlich Qualitätssicherung und kritischem Hinterfragen von Publikationsergebnissen war und ist mir hilfreich.

Herzlich danken möchte ich des Weiteren Dr. Olexandre Shulga für die intensive Betreuung. Durch viele Diskussionen, pragmatisch orientierte Fragen und zahlreiche Anregungen wurde ich immer wieder zu neuen Ideen inspiriert.

Was wäre eine Promotion ohne den Rückhalt und die Unterstützung von Freunden und Kollegen innerhalb der Arbeitsgruppe. Daher gilt den jetzigen und ehemaligen Kollegen der Gruppe Gassensorik mein großer Dank: Stefan Degen, Stephanie Bartsch, Holger Müller, Udo Schmale, Ursula Möhlenkamp, Bernard Krüsemann, Jörg Reinbold, Klaus Buhlmann, Holger Geuking, Ulf Osterbrink, Christian Berger und Tobias Revermann. Auch die „Ionen“ Uwe Trebbe und Matthias Niggemann und das „Atom“ Frank Lepkojus sollen an dieser Stelle nicht ungenannt bleiben.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Personen, die sich als Korrektoren an diesem Werk ausgelassen haben. Besonders danken möchte ich in diesem Zusammenhang Setze, ohne dessen kritisches Begutachten die Arbeit nie so geworden wäre, wie sie nun vorliegt. Des Weiteren sind hier zu nennen: Martin Wagner, Christian Berger, Holger Geuking, Ulf Osterbrink, Mechthild Beuchold, Tobias Revermann und Frank Wendzinski.

Wichtig für die Ergebnisse dieser Arbeit war die Zusammenarbeit mit Stephanie Bartsch und Stefan Degen. Daher gilt diesen beiden mein besonderer Dank. Ihre Unterstützung bei Entwicklungsarbeiten und bei der Durchführung von Messreihen waren ein wichtiger Grundstein für diese Arbeit. Aber nicht nur die Unterstützung dieser beiden in Wort und Tat sind ein Grund zum Dank, sondern auch das gute Arbeitsklima, was die Jahre über herrschte. Ebenso möchte ich mich an dieser Stelle bei den Praktikanten Peggy und Christoph bedanken.

Bei der Beantwortung von Fragen, die die Literatur betrafen, stand mir Martin Wagner immer hilfsbereit zur Seite. Daher auch ihm ein herzliches Danke schön. Darüber hinaus haben mir seine chemosophischen Weisheiten des Öfteren Anlass zum Schmunzeln gegeben.

Eine funktionierende Elektronik und die dazugehörige Software sind Dinge, ohne die die Sensormessungen nicht möglich gewesen wären. Maßgeblich daran beteiligt waren Volker Haas, Michael Kieshauer und Frank Hüppmeier. Ihnen gebührt daher mein Dank. Dieser gilt im besonderen Maße Volker Haas und Michael Kieshauer. Michael hat mir beim Aufbau der Messtechnik zur Seite gestanden und mir die Geheimnisse der Elektronik näher gebracht. Volker half mir stets bei auftretenden Soft- und Hardware-Problemen. Durch seinen Einsatz waren diese meist zügig gelöst. Nochmals Danke!

Danken möchte ich auch Heinz Drewer, der die Gasmischanlagensteuerung programmiert und mir bei Computerproblemen hilfreich zur Seite gestanden hat.

Georg Bourichter danke ich für die Durchführung der feinmechanischen Arbeiten und so manchem Tipp, wie etwas am besten zu verwirklichen sei. Darüber hinaus sei auch den Werkstätten des Anorganisch-chemischen Instituts und des Instituts für Kernphysik unter den Leitungen von Herrn Krause und Herrn Bücken gedankt. Beide Werkstätten haben es stets geschafft, die von mir nicht gerade in DIN-Norm angefertigten Zeichnungen in die gewünschte Produkte umzusetzen.

Weiterhin schulde ich den Mitarbeitern des ICB's in Steinfurt, Christian Kötter, Christian Sundermeier und Elisabeth Bahr, meinen Dank für die Herstellung der Transducer und allem, was damit zusammenhing.

Den Chemometrikern Jürgen, Anton und Sergey möchte ich für die Unterstützung und Durchführung so mancher Datenauswertung danken.

Bedanken möchte ich mich bei Harald Peyrer und Nico Dankbar, die mir bei den GC-Messungen bzw. bei den Kontaktwinkelbestimmungen behilflich waren.

Auch den Kollegen und Mitarbeitern, die nicht explizit namentlich genannt sind und mir hilfreich zur Seite standen, möchte ich eine herzliches Danke schön zukommen lassen. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des ICB's und der anderen analytischen Arbeitskreise für das gute Arbeitsklima bedanken. Es war eine schöne Zeit.

Bei meiner WG in ihren unterschiedlichen Zusammensetzungen möchte ich mich ebenfalls bedanken. Die gemütlichen Runden in der Küche waren immer wieder eine willkommene Abwechslung zum Laboralltag.

Auch bei Mechthild möchte ich mich bedanken für die Geduld, die sie mit mir während der Promotionszeit hatte. Der Abgabetermin hat sich ja doch ein wenig nach hinten verschoben.

Abschließend möchte ich meiner Familie und meinen Eltern danken. Ohne die Unterstützung meiner Eltern im Studium wäre diese Arbeit niemals zustande gekommen.

## Lebenslauf

Name	Benedikt Schlatt
Geburtstag	25. Juli 1971
Geburtsort	Bocholt
Familienstand	ledig
Eltern	Georg Schlatt Mechthild Schlatt geb. Oehmen

### Schulbildung

1978 - 1982	St. Bernhard Grundschule in Bocholt
1982 - 1991	St.-Josef-Gymnasium in Bocholt
7. Juni 1991	Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife am St.-Josef-Gymnasium in Bocholt

### Wehersatzdienst

Nov. 1997 – Nov. 1998	Ersatzdienst am Universitätsklinikum Münster im Bereich der Arbeitsmedizin
-----------------------	--

### Studium

Okt. 1991 – Sep. 1996	Diplomchemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
April 1995 – Okt. 1997	Zweitstudium BWL an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
Jan. 1996 - Sep. 1996	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität Münster unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl Cammann Titel: "Einsatz der Multivariaten Datenanalyse zur Untersuchung von impedimetrischen Gassensoren und daraus gebildeten Multisensorsystemen"
30. September 1996	Zuerkennung des Diploms

### Promotion

Jan. 1997 – Okt. 1997	Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. Karl Cammann, Lehrstuhl für Analytische Chemie am Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Dez. 1998 – Mai 2002	Fortsetzung der Dissertation

### Prüfungen

2. Februar 1994	Diplom-Chemiker-Vorexamen
7. Dezember 1995	Mündliche Diplomprüfung im Studienfach Chemie

### Tätigkeiten

Jan. 1997 – Okt. 1997	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemo- und Biosensorik, Münster
Dez. 1998 – Dez. 2000	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemo- und Biosensorik, Münster
Jan. 2001 - Apr. 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Anorganisch Chemischen Institut der Universität Münster