

Sensorsysteme zur Spurendetektion nitroaromatischer Gefahrstoffe mittels Fluoreszenz-Quenching

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M. Sc. Nico Bolse

geboren in Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung:	14. Dezember 2017
Hauptreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Michael Siegel

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	v
1 Einleitung	1
1.1 Einführung in die Spurendetektion nitroaromatischer Verbindungen	1
1.2 Stand der Technik	3
1.3 Aufbau und Ziele der Arbeit	5
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Einführung in die Molekülorbitaltheorie	7
2.2 Grundlagen optischer Übergänge	8
2.3 Mechanismen des Fluoreszenz-Quenchings	10
2.3.1 Förster-Resonanz-Energietransfer	11
2.3.2 Dexter-Energietransfer	11
2.3.3 Photoinduzierter Elektronentransfer	12
2.3.4 Andere Effekte	13
2.4 Modellierung des Fluoreszenz-Quenchings	13
2.4.1 Dynamisches Quenching	14
2.4.2 Statisches Quenching	15
2.4.3 Kombiniertes Quenching	15
2.4.4 Wirkungssphären-Quenching	16
2.4.5 Sättigendes Quenching	17
3 Materialien und Methoden	19
3.1 Untersuchte Analyten	19
3.2 Eingesetzte fluoreszierende Materialien	22
3.3 Herstellungsverfahren	25
3.3.1 Tropfenbeschichtung	27
3.3.2 Rotationsbeschichtung	28
3.3.3 Elektrospinnen	28
3.3.4 Aerosol-Jet-Drucken	29
3.3.5 Rolle-zu-Rolle Heißprägen und Versiegeln	31
3.4 Charakterisierungsverfahren und Messmethoden	32
3.4.1 Schichtdicken	32
3.4.2 Extinktion und Emission	33
3.4.3 Molekülorbitale: HOMO und LUMO	33
3.4.4 Massenaufnahme	34
3.4.5 Photolumineszenz-Quantenausbeute	35
3.4.6 Fluoreszenzlebensdauer	36
3.5 Auswertung und Interpretation der Fluoreszenzintensität	38
3.5.1 Intensitätsauswertung	38

3.5.2	Intensitätsnormalisierung	40
3.5.3	Intensitätsstandardisierung	40
3.5.4	Hauptkomponentenanalyse	41
3.5.5	Lineare Diskriminanzanalyse	44
4	Entwurf optoelektronischer Detektionssysteme	51
4.1	Labormessplatz zur Flüssigphasendetektion	51
4.1.1	Aufbau des Messplatzes	51
4.1.2	Probenvorbereitung	51
4.1.3	Spurendetektion mittels kleiner Moleküle	53
4.2	Labormessplatz zur Gasphasendetektion	55
4.2.1	Aufbau und Funktionsweise des Gasphasenmessplatzes	55
4.2.2	Prototyp eines portablen Messsystems	59
4.3	Entwicklung eines eingebetteten Detektionssystems	60
4.3.1	Mechanischer und optischer Aufbau	60
4.3.2	Test des Systems	62
4.4	Entwicklung eines multifunktionalen Analysesystems	64
4.4.1	Mechanischer und optischer Aufbau	64
4.4.2	Elektronik- und Softwareentwicklung	64
4.4.3	Test des Systems	66
4.5	Entwicklung einer Temperaturstabilisierung mit Entfeuchtungswirkung	67
4.5.1	Aufbau der Stabilisierungseinheit	67
4.5.2	Charakterisierung der Stabilisierungseinheit	67
4.5.3	Test der Stabilisierungseinheit	69
4.5.4	Untersuchung des temperaturabhängigen Fluoreszenz-Quenchings	71
5	Design und Realisierung optoelektronischer Nasen	77
5.1	Rotationsbeschichtete Glassubstrate	77
5.2	Tropfenbeschichtete Mikrofasern	77
5.3	Elektrogesponnene Nanofasern	83
5.4	Untersuchung gedruckter Sensorarrays	83
5.4.1	Herstellung und Charakterisierung gedruckter Sensorarrays	84
5.4.2	Analyse des Fluoreszenz-Quenchings im Trägermedium Luft	88
5.4.3	Reproduzierbarkeit der optoelektronischen Nasen	91
5.4.4	Robustheit der optoelektronischen Nasen	94
6	Design und Realisierung optoelektronischer Zungen	103
6.1	Voruntersuchungen in Toluol	103
6.1.1	Herstellung der untersuchten Toluollösungen	103
6.1.2	Analyse des Fluoreszenz-Quenchings im Trägermedium Toluol	103
6.2	Voruntersuchungen in wässrigen Lösungen	106
6.2.1	Herstellung der wässrigen Analytlösungen und der rotationsbeschichteten Dünnschichten	106
6.2.2	Analyse des Fluoreszenz-Quenchings im Trägermedium Wasser	107
6.3	Untersuchung gedruckter Sensorarrays in mikrofluidischen Kanälen	109
6.3.1	Herstellung der wässrigen Analytlösungen und der bedruckten mikrofluidischen Kanäle	109
6.3.2	Charakterisierung der bedruckten mikrofluidischen Kanäle	110

6.3.3	Analyse des Fluoreszenz-Quenchings im Trägermedium Wasser	113
6.3.4	Reproduzierbarkeit der optoelektronischen Zungen	116
7	Zusammenfassung und Ausblick	119
8	Anhang	123
8.1	MATLAB-Implementierung zur Berechnung und Visualisierung einer PCA	123
8.2	MATLAB-Implementierung zur Berechnung und Visualisierung einer LDA	127
8.3	Konfusionsmatrizen der untersuchten optoelektronischen Nasen	132
8.4	Ansetzen von Lösungen	134
8.5	Rotationsbeschichtungparameter	135
8.6	Elektrospinnparameter	135
8.7	Tropfenbeschichtungparameter	135
8.8	Aerosol-Jet-Druckparameter	136
	Literaturverzeichnis	137
	Abkürzungsverzeichnis	151
	Abbildungsverzeichnis	155
	Tabellenverzeichnis	159
	Danksagung	161
	Betreute studentische Arbeiten	163
	Publikationsliste	165

Kurzfassung

Diese Arbeit umfasst die Entwicklung von Sensorsystemen sowie die Untersuchung von Sensorarrays zur Spurendetektion nitroaromatischer Gefahrstoffe mittels Fluoreszenz-Quenching. Da sich nitroaromatische Spuren häufig in Sprengstoffen nachweisen lassen, stehen sicherheitsrelevante Anwendungen, wie die Sprengstofferkennung bei Grenzkontrollen, im Vordergrund der Arbeit. Darüber hinaus stellen Nitroaromaten aufgrund ihres hochtoxischen, karzinogenen, mutagenen und reproduktionstoxischen Charakters ein immenses Risiko für Mensch und Umwelt dar. Daher wird auch die Säuberung kontaminierter Gebiete und Altlasten untersucht. Somit umfassen die dargestellten Ergebnisse nicht nur die Detektion nitroaromatischer Spuren in Luft, sondern auch in Wasser.

Da aktuelle Technologien, wie der Einsatz von Spürhunden oder die Verwendung von Ionen-Mobilitäts-Spektrometern (IMS), noch nicht alle Anwendungs- und Benutzeranforderungen erfüllen, wird als erstes Ergebniskapitel der Entwurf optoelektronischer Detektionssysteme erläutert. Systeme auf Basis des Fluoreszenz-Quenchings stellen hierbei eine neuartige Alternative und Ergänzung zu Spürhunden und IMS-Systemen dar. Für die vorliegende Arbeit wird daher ausgehend von Laboraufbauten die Entwicklung verschiedener tragbarer Detektionssysteme vorgestellt. Die Entwicklung einer neuartigen Temperaturstabilisierung mit Entfeuchtungswirkung bietet darüber hinaus eine praktische Komponente für den realen Einsatz solcher Systeme.

Im Anschluss an die Systementwicklung werden das Design und die Realisierung optoelektronischer Nasen für die Sprengstofferkennung eingehend untersucht. Durch eine Prüfung verschiedener Herstellungsverfahren wird dabei das Aerosol-Jet-Drucken als geeignetes Verfahren zur Herstellung von Sensorarrays identifiziert. Hierbei werden die Vorteile und Stärken des Digitaldrucks für die reproduzierbare Herstellung von Sensorarrays nachgewiesen. Für die Interpretation der Sensorarraysignale wird außerdem die lineare Diskriminanzanalyse (LDA) als geeignetes Mustererkennungsverfahren demonstriert. Damit können nitroaromatische Analyten bei verschiedenen Konzentrationen unterschieden werden.

Für die Analyse kontaminierter Gewässer werden außerdem das Design und die Realisierung optoelektronischer Zungen thematisiert. Neben Voruntersuchungen in Toluol werden mikrofluidische Experimente in Wasser demonstriert. Hierbei zeigen die Aerosol-Jet gedruckten Sensorarrays erneut ein hohes Potential zur Identifizierung und Quantifizierung einzelner Nitroaromaten auf.

Insgesamt können auf Basis der dargestellten Ergebnisse potenziell kostengünstige Sensorarrays mittels Aerosol-Jet-Druckens hergestellt werden. Mithilfe von Mustererkennungsverfahren sind diese optoelektronischen Nasen bzw. Zungen in der Lage, detektierte Analyten zu identifizieren und zu quantifizieren. Die für die optoelektronischen Nasen demonstrierte Reproduzierbarkeit und Robustheit ermöglicht dabei einen potenziell geringen Anlernaufwand für die Mustererkennung. Dadurch eröffnen sich neue Möglichkeiten sowie ein tendenziell kostengünstiger kommerzieller Einsatz dieser Sensortechnologie in flexibel und modular verwendbaren Detektionssystemen. Aufgrund druckbarer Photodioden und der Vision gedruckter ultraviolett (UV) emittierender Leuchtdioden (LEDs), bildet die vorliegende Arbeit darüber hinaus einen grundlegenden Baustein auf dem Weg zu vollständig gedruckten Sensorsystemen, die in hochintegrierter Form völlig neue Anwendungen ermöglichen.

1 Einleitung

Dieses Kapitel motiviert die Spurendetektion nitroaromatischer Gefahrstoffe mittels Fluoreszenz-Quenching. Neben einer Einführung in die Spurendetektion widmet sich das Kapitel verschiedenen Anwendungsszenarien und dem Stand der Technik. Anschließend werden Aufbau und Ziele dieser Arbeit erläutert.

1.1 Einführung in die Spurendetektion nitroaromatischer Verbindungen

Nitroaromatische Verbindungen stellen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften ein immenses Sicherheitsrisiko für Mensch und Umwelt dar [1]. Neben ihrer Eignung und Verwendung als Sprengstoff bzw. Sprengstoffbestandteil sind die meisten Nitroaromaten hochtoxisch, karzinogen, mutagen und reproduktionstoxisch [2]. Eine zuverlässige Vermeidung daraus resultierender Gefahren setzt unter anderem die Detektion kleinster Rückstände, sogenannter Spuren, voraus [3]. Die Nachweisgrenzen geeigneter Sensoren sollten deshalb unterhalb der Sättigungskonzentration der zu detektierenden Stoffe liegen. Oftmals sind aber noch viel kleinere Nachweisgrenzen notwendig, beispielsweise bei der Detektion von Landminen. Dabei befindet sich der Explosivstoff, häufig 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), in der Regel in einem Metallgehäuse, knapp unter der Erdoberfläche vergraben. Hierbei sind je nach Gehäuse, Tiefe unter der Erdoberfläche und Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Feuchtigkeit Konzentrationen bis hin zu 1 pg/l in Luft oder Wasser nachzuweisen [4]. Abbildung 1.1 zeigt die Leckraten typischer nitroaromatischer Minenbestandteile wie 1,3-Dinitrobenzol (DNB), 2,4-Dinitrotoluol (DNT) und TNT bei 23 °C in Luft für verschiedene Minentypen [5]. Dies bedeutet, dass bei der Spurendetektion nitroaromatischer Verbindungen ein Konzentrationsbereich von parts-per-million (ppm) über parts-per-billion (ppb) und parts-per-trillion (ppt) bis hin zu parts-per-quadrillion (ppq) detektierbar sein sollte.

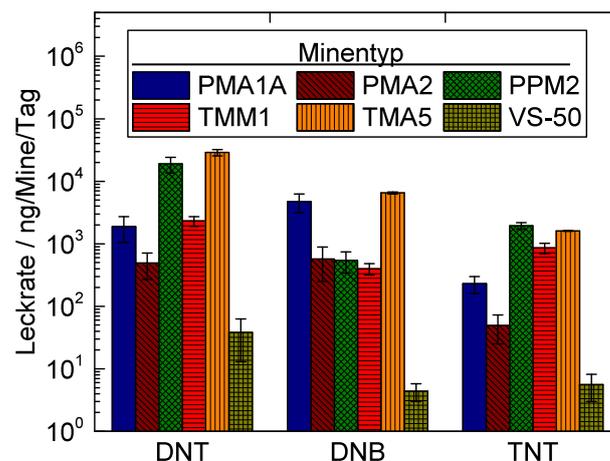


Abbildung 1.1: Die Leckraten typischer Nitroaromaten bei 23 °C in Luft aus unterschiedlichen Minen in ng/Mine/Tag zeigen, dass ein großer Konzentrationsbereich detektierbar sein muss [5].

Neben der Minenerkennung, ist der Schutz der Bevölkerung vor terroristischen Bedrohungen ein weiterer hochaktueller Aspekt. So ist nach Recherchen des „National Consortium for the Study of Terrorism and Responses to Terrorism“ in den Jahren 2000 bis 2016 die Anzahl terroristischer Attacken von etwa 2000 auf knapp 14000 angestiegen [6]. Dabei entfallen etwa 50 % der Fälle auf Explosivstoffe, Bomben und Dynamit (EBD). Abbildung 1.2 zeigt die Anzahl terroristischer Attacken und solche, in denen EBDs verwendet wurden, zwischen den Jahren 2000 und 2016.

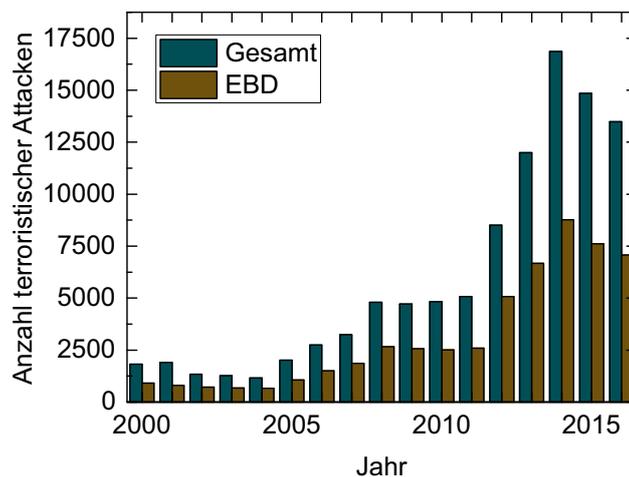


Abbildung 1.2: Weltweite Anzahl terroristischer Attacken. Die Daten wurde der „Global Terrorism Database“ des „National Consortium for the Study of Terrorism and Responses to Terrorism“ entnommen [6]. Insbesondere seit Beginn des Syrienkriegs im Jahr 2011 ist die Anzahl terroristischer Bedrohungen stark angestiegen.

Ein Blick in die Studie des „Institute for Economics and Peace“ liefert weitere Details zu diesem dramatischen Anstieg [7]. So ist neben Nationalismus, Separatismus und politischen Überzeugungen hauptsächlich religiöser Extremismus für den zunehmenden Terrorismus verantwortlich. Es wird angenommen, dass der ansteigende Extremismus eine direkte Folge des Kriegsbeginns in Syrien im Jahr 2011 ist. Dadurch bedingt haben Extremisten im Jahr 2014 mit der Errichtung eines Gottesstaates durch Ausruf des Kalifats begonnen. Die daraus resultierenden terroristischen Angriffe zielen hauptsächlich auf zivile Personen und Einrichtungen ab, sodass die Anzahl an Todesopfern durch terroristische Angriffe von etwa 2000 auf mehr als 12000 zwischen den Jahren 2000 und 2015 angestiegen ist. Dieser besorgniserregende Trend zeigt die Notwendigkeit weiterer Sicherheitsforschung.

Die Spurendetektion nitroaromatischer Verbindungen erhält durch den stark gesundheits- und umweltgefährdenden Charakter der Nitroaromaten zusätzliche Bedeutung. So sind insbesondere Rückstände im Grund- und Trinkwasser bedenklich. Solche lassen sich beispielsweise auf ehemaligen Militärgeländen durch Rüstungsaltslasten oder in der Umgebung alter Fabrikanlagen zur Sprengstoffherstellung finden [8]. Nach einer Empfehlung des Umweltbundesamtes ergeben sich für die beispielhafte Auswahl von Nitrobenzol (NB), DNB, DNT und TNT die in Tabelle 1.1 dargestellten Richtwerte für Trinkwasser [9]. Aufgrund des hohen karzinogenen Potentials wurde DNT sogar im Januar 2010 durch die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) in die Liste der für eine Zulassung in Frage kommenden besonders besorgniserregenden Stoffe (SVHC) aufgenommen [10].

Tabelle 1.1: Empfehlung des Umweltbundesamtes für die Bewertung nitroaromatischer Verbindungen im Trinkwasser [9]: Duldbare tägliche Aufnahme (TDI) und akzeptierbares Lebenszeit-Zusatzrisiko für die Möglichkeit, infolge lebenslanger Aufnahme eines genotoxischen Karzinogens an Krebs zu erkranken (LZR).

Bezeichnung	Abkürzung	TDI in $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$	TDI- oder LZR-basierter Leitwert	
Nitrobenzol	NB	2	0,7 $\mu\text{g}/\text{l}$	5,7 nmol/l
1,3-Dinitrobenzol	DNB	1	0,3 $\mu\text{g}/\text{l}$	1,7 nmol/l
2,4-Dinitrotoluol	DNT	-	0,05 $\mu\text{g}/\text{l}$	0,3 nmol/l
2,4,6-Trinitrotoluol	TNT	-	0,2 $\mu\text{g}/\text{l}$	0,9 nmol/l

Um diese Stoffe bereits bei sehr kleinen Konzentrationen detektieren zu können, müssen Sensoren besondere Anforderungen erfüllen. Dazu zählen unter anderem niedrige Detektionslimits, eine hohe Sensitivität, Stabilität und Reversibilität sowie eine hohe Selektivität [11]. Das Detektionslimit bezeichnet dabei die kleinste nachweisbare Konzentration eines Analyten und die Sensitivität bzw. Empfindlichkeit entspricht der Änderung der Fluoreszenz (Sensorantwort) im Verhältnis zur dazugehörigen Konzentrationsänderung. Die Stabilität umfasst das Drift- und Degradationsverhalten, das bestimmend für die Langlebigkeit des Sensors ist, und die Reversibilität gibt die Umkehrbarkeit der Sensorantwort an, die die Wiederverwendbarkeit des Sensors bestimmt. Die Selektivität ergibt sich aus analytspezifischen Sensorantworten, die eine Unterscheidung bzw. Identifizierung detektierter Analyten ermöglichen.

1.2 Stand der Technik

Für die Spurendetektion existieren bereits etablierte Technologien wie beispielsweise der Einsatz von Spürhunden an Grenzen oder bei Großveranstaltungen. Zwar können Spürhunde Konzentrationen bis in den niedrigen ppb-Bereich detektieren, jedoch ist ihre Einsatzfähigkeit durch diverse Faktoren eingeschränkt [12]. Dazu gehören beispielsweise eine limitierte Einsatzzeit durch regelmäßige Pausen, hohe Kosten in der Haltung und im Training, Einflüsse durch den Halter sowie Herausforderungen bezüglich der Stoffidentifikation aus Geruchsmischungen [13–16]. An Flughäfen werden häufig IMS-Systeme eingesetzt [17]. Diese Systeme erfordern in der Regel eine manuelle Probennahme, die für die Zuführung zum Detektorelement verdampft werden muss. Die manuelle Probennahme führt dazu, dass hauptsächlich nur stichprobenartige Kontrollen durchgeführt werden können. Darüber hinaus gibt es mehrere andere Herausforderungen, die den praktischen Einsatz dieser Systeme limitieren [18]. Deshalb wird an zahlreichen technischen Alternativen zur EBD-Spurendetektion geforscht, die ohne Anspruch auf Vollständigkeit in Tabelle 1.2 neben etablierten Ansätzen aufgelistet sind. Die Übersicht beinhaltet zudem eine Bewertung der Technologien hinsichtlich der erreichbaren Detektionslimits, der intrinsisch vorhandenen Selektivität sowie des Komplexitätsgrads bzw. der typischen Systemkosten. Hierbei weisen alle Technologien unterschiedliche Vor- und Nachteile auf. Ein geeignetes Beispiel für kostengünstige Systeme mit hoher Selektivität und geringen Nachweisgrenzen sind Systeme auf Basis biologischer Sensoren und kolorimetrischer Assays [19]. Problematisch ist aber oft die lange Reaktionszeit der biologischen bzw. farbändernden Prozesse. Im Gegensatz dazu scheint Fluoreszenz-Quenching aufgrund fehlender Selektivität auf den ersten Blick nicht für Identifizierungsanwendungen geeignet zu sein. Wie aber in dieser Arbeit gezeigt wird, lässt sich durch Mustererkennungsverfahren ausreichend Selektivität erreichen, um Analyten mithilfe von Sensorarrays in Luft oder Wasser unterscheiden zu können.

Tabelle 1.2: Technologien zur Spurendetektion nitroaromatischer Verbindungen [20–28]. In der Tabelle werden auch die erreichbaren Detektionslimits, die mögliche Selektivität sowie die typische Komplexität bzw. die typischen Kosten jeder Technologie positiv (+) oder negativ (-) bewertet.

Technologie	Prinzip	Detektionslimit	Selektivität	Komplexität bzw. Kosten
Fluoreszenz-Quenching-Sensoren (FQ)	Deaktivierung der Fluoreszenz	+	-	+
Spürhunde, -bienen, -ratten und -elephanten	Geruchsanalyse	+	+	-
Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie (IMS)	Trennung von Ionen im elektrischen Feld	+	+	-
Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC-MS)	Trennsäulen-basierte Separierung gemäß Masse-/Ladungsverhältnis	+	+	-
Infrarot/Terahertz-Spektroskopie (IR/THz)	Analyse des Absorptionsspektrums	-	+	-
Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)	Analyse eines Laser-gepulsten Plasmas	+	+	-
Raman-Spektroskopie	Fingerprint-Analyse der Raman-Streuung	-	+	+
„Cavity-Ring-Down“-Spektroskopie (CRDS)	Abklinganalyse eines Lichtpulses in resonanter, spiegelnder Kavität	+	+	-
Metalloxid-Sensoren (MOX)	Widerstandsänderung	+	-	+
Photoakustische Spektroskopie (PAS)	Laser-Vibrometer-Analyse	+	+	+
Quarz-Kristallwaagen (QCM)	Frequenzänderung	+	-	+
Akustische Oberflächenwellen (SAW)	Frequenzänderung	+	-	+
Bio-Sensoren	Antikörper-Antigen-Reaktion	+	+	+
Kolorimetrische Sensoren	Analyse der Farbänderung	+	+	+
Andere (elektro)chemische Sensoren	Chemische Reaktion, potentiometrisch, amperometrisch, konduktometrisch, ...	-	+	+

Der Einsatz von Sensorarrays führt aber nicht zu einer stark zunehmenden Komplexität des Detektionssystems, weshalb das Fluoreszenz-Quenching aktuell als vielversprechender Ansatz erforscht wird. Das Verfahren zeichnet sich insbesondere durch Detektionslimits bis in den sub-ppb-Bereich aus. Der geringe Komplexitätsgrad ermöglicht darüber hinaus die Realisierung kostengünstiger Detektionssysteme für eine Vielzahl an Anwendungen. Von der Firma FLIR wird bereits ein erstes kommerzielles

Fluoreszenz-Quenching-System unter dem Namen Fido innerhalb der USA vertrieben, das ursprünglich für die Landminendetektion entwickelt wurde [29, 30]. Ein anderes Beispiel ist SeaDog, bei dem es sich um einen robusten Roboter handelt, der für die Sprengstoffdetektion unter Wasser und in Küstennähe entwickelt wurde [31]. Gegenstand aktueller Forschung ist insbesondere die Entwicklung portabler und kostengünstiger Detektionssysteme [32–37]. Aktuelle Marktprognosen deuten zudem auf ein zunehmendes Wachstum von Spurendetektionstechnologien hin. Eine Studie der Homeland Security Research Corporation geht für Sprengstoffdetektoren sogar von einem jährlichen Wachstum von 6 % zwischen den Jahren 2015 und 2022 aus [38].

1.3 Aufbau und Ziele der Arbeit

Die vorliegende Arbeit untersucht den Entwurf von Sensorsystemen, die den Effekt des Fluoreszenz-Quenchings zur Spurendetektion nutzen. Die Ergebnisse umfassen die Detektion nitroaromatischer Rückstände in der Gas- und Flüssigphase, insbesondere in Luft und Wasser. Die Detektion in der Gasphase ist beispielsweise für Sicherheitskontrollen, wie sie an Flughäfen und Grenzen durchgeführt werden, relevant. Die Detektion in der Flüssigphase kann dagegen in der Meeres-, Grund-, und Trinkwasseranalyse angewandt werden. Im nachfolgenden Kapitel werden daher zunächst die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis des Fluoreszenz-Quenchings erforderlich sind, behandelt. Vorrangig wird dabei auf die Effekte in organischen Halbleitern bzw. Polymeren eingegangen, die durch ihre Fluoreszenz als optische Signalgeber bzw. Sensor eingesetzt werden. Die verwendeten Herstellungs- und Charakterisierungsverfahren werden im anschließenden Kapitel neben mathematischen Methoden zur Signalauswertung und -klassifizierung genauer diskutiert. Der Ergebnisteil der Arbeit erörtert das Design und die Realisierung optischer Detektionssysteme, vom Laboraufbau bis hin zu portablen Systemen. Zusätzlich zum Systementwurf werden Temperatureinflüsse in fluoreszierenden Materialien bzw. deren Stabilisierung gesondert untersucht. Für die Systeme werden verschiedene Sensorrealisierungen entworfen. So werden ausgehend von Einzelsensoren ganze Sensorarrays entwickelt. Der Einsatz von Mustererkennungsverfahren ermöglicht damit optoelektronische Nasen für Identifizierungs- und Quantifizierungsanwendungen in der Gasphase bzw. optoelektronische Zungen für Anwendungen in der Flüssigphase.

Im Rahmen der Arbeit musste am Lichttechnischen Institut (LTI) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zunächst der Forschungsbereich für die Gas- und Flüssigkeitssensorik aufgebaut werden. Dafür wurden verschiedene experimentelle Aufbauten realisiert, um eine geeignete Infrastruktur zur Messung des Fluoreszenz-Quenchings zu schaffen. Im Gegensatz zu zahlreichen anderen Arbeiten über das Fluoreszenz-Quenching zielen die vorliegenden Untersuchungen weniger auf die Optimierung des fluoreszierenden Materials ab. Vielmehr wird vordergründig der Systemaspekt bestehend aus hardwareseitiger Anregungsquelle, fluoreszierendem Material und Fluoreszenzdetektor sowie softwareseitiger Signal- bzw. Musteranalyse und -interpretation beleuchtet. Letztlich ist das Zusammenspiel dieser Komponenten bestimmend für die wesentlichen Systemkenngrößen wie Detektionslimits, Sensitivität, Stabilität, Reversibilität sowie Selektivität und weitere. Der Fokus liegt dabei auf der Untersuchung eines kostengünstigen Herstellungsverfahrens für Sensorarrays mittels Digitaldruck. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse dienen daher als Grundlage zum kostengünstigen Systementwurf für die Detektion nitroaromatischer Spuren in Luft und Wasser mittels Fluoreszenz-Quenching zur Abwehr von Sicherheits-, Gesundheits- und Umweltgefahren.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen organischer Halbleiter diskutiert. Zum besseren Verständnis der Fluoreszenz werden darüber hinaus optische Übergänge skizziert. Dabei werden auch die für das Fluoreszenz-Quenching ursächlichen Deaktivierungsmechanismen besprochen. Anschließend liegt der Fokus auf der mathematischen Modellierung des Fluoreszenz-Quenchings nach Stern-Volmer sowie anderer daraus abgeleiteter Theorien. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die Aussagen dieses Kapitels zu einem großen Teil auf ein umfassendes Werk zur Fluoreszenzspektroskopie von J. R. Lakowicz [39].

2.1 Einführung in die Molekülorbitaltheorie

Analog zu anorganischen Materialien weisen auch bestimmte organische Verbindungen halbleitende Eigenschaften auf, die für verschiedenste optoelektronische Effekte ausgenutzt werden können [40]. Grundlage dafür bildet die Molekülorbitaltheorie, die ähnlich zum Energiebändermodell anorganischer Halbleiter, die Beschreibung und Skizzierung elektronischer und optischer Prozesse ermöglicht [41]. Anstatt des Valenz- und Leitungsbandes wird in organischen Verbindungen allerdings vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und vom niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) gesprochen. Durch die Wechselwirkung zwischen den Atomen eines organischen Moleküls kommt es zur Aufspaltung in bindende und antibindende Molekülorbitale, denen durch Lösen der Schrödingergleichung ein Energieeigenwert zugeordnet werden kann [42, 43]. Insbesondere in Materialsystemen mit konjugierten Doppelbindungen, d.h. alternierenden Doppel- und Einfachbindungen, kann dabei eine starke Delokalisation der angeregten Zustände beobachtet werden, die in der Regel ursächlich für die halbleitenden Eigenschaften ist [44]. In Abbildung 2.1 soll dies am Beispiel des Benzolrings mit der chemischen Summenformel C_6H_6 genauer erläutert werden [45]. Bei der Orbitalbildung im Benzolring kommt es aufgrund mehrerer Freiheitsgrade in der Bestimmung der Gesamtenergie zur Hybridisierung der Kohlenstoffatome. Mathematisch bedeutet das eine Existenz mehrerer Linearkombinationen der Wellenfunktionen in den Atomen [46].

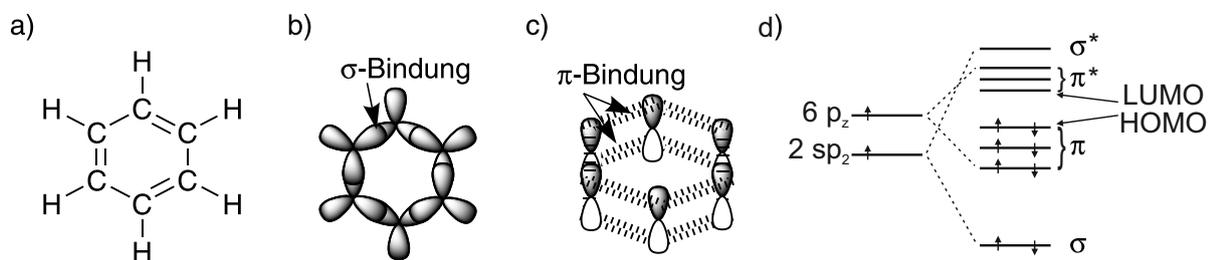


Abbildung 2.1: Modell des Benzolrings: a) Chemische Strukturformel, b) σ -Bindungen, c) π -Bindung und d) Aufspaltung der Energieniveaus durch lineare Kombination der Atomorbitale (LCAO) [46].

Für jedes Kohlenstoffatom sind dabei zwei der drei p-Orbitale und ein s-Orbital an der Hybridisierung beteiligt. In diesem Fall handelt es sich also um eine sp^2 -Hybridisierung. Die Überlappung der sp^2 -Orbitale führt zu kovalenten Einfachbindungen der Kohlenstoffatome, die auch σ -Bindungen genannt werden. Doppelbindungen entstehen, wenn zusätzlich die senkrecht zu den sp^2 -Orbitalen stehenden nicht hybridisierten p_z -Orbitale überlappen. Diese Überlappung wird auch als π -Bindung bezeichnet. Durch die konjugierten Doppelbindungen im Benzolring können daher alle p_z -Orbitale quantenmechanisch als ein Molekülorbital betrachtet werden. Dies ermöglicht die Delokalisation von π -Elektronen über den gesamten Ring [47]. Überlagern sich die Wellenfunktionen der an den Bindungen beteiligten Elektronen konstruktiv, so handelt es sich um bindende Molekülorbitale, bei destruktiver Überlagerung hingegen um antibindende Molekülorbitale [42,43]. Dabei weisen die bindenden Molekülorbitale kleinere Energien auf als die antibindenden. Das höchste besetzte Energieniveau der bindenden Molekülorbitale wird als HOMO bezeichnet, das niedrigste unbesetzte Energieniveau der antibindenden Molekülorbitale als LUMO. Die dazwischen auftretende Energielücke kann analog zur Bandlücke in anorganischen Halbleitern zur Diskussion optischer Übergänge in organischen Halbleitern herangezogen werden [48].

2.2 Grundlagen optischer Übergänge

Bei einem elektronischen Übergang vom LUMO ins HOMO ist die Emission von Strahlung in Form von Lumineszenz möglich. Für einen solchen optischen Übergang ist aber zunächst die Absorption von Energie notwendig, um einen elektronisch angeregten Zustand zu besetzen. In organischen Halbleitern wird dabei in der Regel ein Exziton erzeugt, das ein gebundenes Elektron-Loch-Paar repräsentiert [49]. Das heißt, dass sich das ins LUMO angeregte Elektron und das im HOMO zurückbleibende Loch durch die Coulomb-Kraft gegenseitig anziehen [50]. Die Absorption und Emission von Strahlung lässt sich in einem zweiatomigen Molekül für zwei Zustände auf Basis der Born-Oppenheimer-Näherung im sogenannten Energieniveauschema nach Abbildung 2.2 a) vereinfacht visualisieren [51].

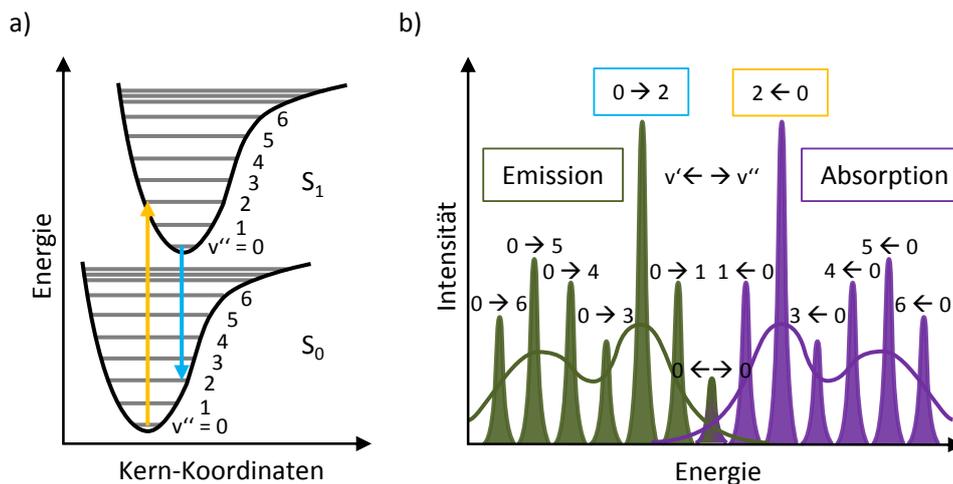
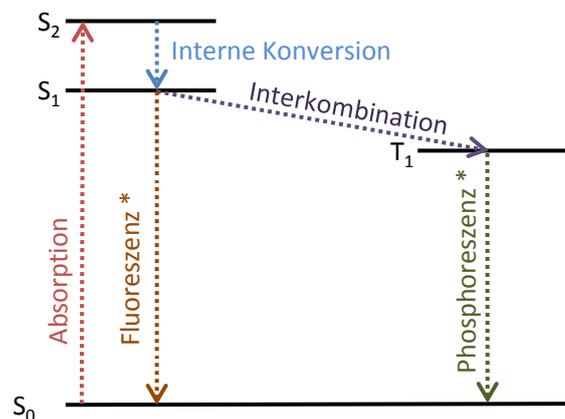


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung vibronischer Übergänge zwischen dem elektronisch angeregten Zustand S_1 und dem elektronischen Grundzustand S_0 in einem zweiatomigen Molekül. a) Energieniveauschema mit Vibrationszuständen, b) spektrale Intensitätsverteilung der Absorption und Emission gemäß des Franck-Condon-Prinzips [52–54].

Die elektronischen Zustände eines Moleküls lassen sich dabei in weitere Unterzustände aufteilen, die durch Vibrationen hervorgerufen werden. Diese werden üblicherweise durch waagerechte Linien im Morse-Potential dargestellt [55]. Elektronische Übergänge finden dabei „senkrecht“ statt. Ursächlich dafür ist die geringe Elektronenmasse, die einen schnellen Übergang im Vergleich zur langsameren Kernbewegung ermöglicht. Darüber hinaus finden Übergänge bevorzugt zwischen solchen Vibrationszuständen statt, für die ein senkrechter Übergang zu einer möglichst ähnlichen Vibrationswellenfunktion führt. Mithilfe dieses Prinzips, das nach Franck und Condon benannt ist, lassen sich sogar quantitative Aussagen über das Übergangsdipolmoment treffen, dessen Betragsquadrat proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit bzw. Intensität eines Übergangs ist [52–54]. Dieser Zusammenhang wurde von Fermi als goldene Regel bezeichnet und ist ursprünglich auf die von Dirac entwickelte Störungstheorie, die eine zeitabhängige Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeiten erlaubt, zurückzuführen [56, 57]. Aus dieser Theorie resultiert zudem eine spektrale Intensitätsverteilung der Absorptions- und Emissionsvorgänge, wie in Abbildung 2.2 b) dargestellt ist.

Eine ähnliche Darstellung optischer Übergänge ermöglicht das in Abbildung 2.3 gezeigte Jablonski-Diagramm [58]. Die Potentialverläufe mit ihren Vibrationszuständen aus Abbildung 2.2 a) sind hier als waagerechte Linien vereinfacht. Im Jablonski-Diagramm wird aber typischerweise noch der Elektronenspin berücksichtigt, der zu einer Aufspaltung in sogenannte Singulett- (S) und Triplett-Zustände (T) führt. Ein Singulett-Zustand ist ein nicht entarteter elektronischer Zustand, in dem die Spins sämtlicher Elektronen antiparallel ausgerichtet sind. In diesem muss sich also jedes Elektron gemäß des Pauli-Prinzips in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden. Wechselt ein Elektron in einen anderen Zustand, so kann es bei starker Spin-Bahn-Kopplung zu einer Spinumkehr (Interkombination) kommen, wodurch ein metastabiler, spinverbotener Zustand realisiert wird. Aufgrund der Hundschenschen Regel liegt dieser sogenannte Triplett-Zustand energetisch leicht unterhalb des entsprechenden Singulett-Zustands [39, 59, 60]. Grundsätzlich kann ein optischer Übergang aus Singulett- und Triplett-Zuständen erfolgen, nachdem ein Elektron in einen höher angeregten Zustand absorbiert und nach interner Konversion zum ersten angeregten Zustand gemäß der Kasha-Regel relaxiert ist [61].



*: Übergänge in den Grundzustand können auch strahlungslos erfolgen.
Dies wird nicht als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz bezeichnet.

Abbildung 2.3: Jablonski-Diagramm zur schematischen Darstellung optischer Übergänge mit Unterscheidung von Singulett- und Triplett-Zuständen [62]. Durch Absorption von Energie kann ein Elektron aus dem Grundzustand in einen höheren Zustand angehoben werden. Die erhöhte Energie kann strahlungslos oder strahlend in Form von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz abgegeben werden.

Absorptionsprozesse erfolgen mit etwa 10^{-15} s vergleichsweise schnell und durch interne Konversion zerfällt ein höher angeregter Zustand nach etwa 10^{-12} s zum niedrigsten angeregten Zustand [39]. Dieser Vorgang erfolgt in der Regel strahlungslos durch die Umwandlung in Wärme. Kommt es anschließend zu einer Rekombination aus einem Singulett-Zustand in den Grundzustand unter Erhaltung der Spins, so handelt es sich um einen Singulett-Singulett-Übergang. Dieser Vorgang wird als Fluoreszenz bezeichnet, sofern der Übergang strahlend ist. Zur Rekombination aus einem Triplett-Zustand ist eine erneute Spinumkehr notwendig, die den Prozess unwahrscheinlich macht. Bei strahlender Rekombination handelt es sich aber um Phosphoreszenz. Allgemein wird eine optisch angeregte Strahlungsemission als Photolumineszenz bezeichnet. Die Lebensdauer der Photolumineszenz lässt sich über die mittlere Zeit beschreiben, in der ein Luminophor in einem angeregten Zustand bleibt, bevor er über die Emission eines Photons in den Grundzustand zurückkehrt [39]. Typischerweise zerfällt die Photolumineszenzintensität $I(t)$ beim sprunghaftigen Aussetzen einer konstanten Anregung zeitlich exponentiell gemäß

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (2.1)$$

mit I_0 als Photolumineszenzintensität bei konstanter Anregung und τ_0 als Zeitkonstante bzw. Lebensdauer. Allgemein setzt sich die Lebensdauer aus den Übergangsraten für strahlende Prozesse k_r und für strahlungslose Prozesse k_{nr} gemäß

$$\tau_0 = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2.2)$$

zusammen. In der Realität wird aber häufig ein mehrfach exponentielles Abklingen der Photolumineszenzintensität beobachtet. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn ein angeregtes Molekül aus mehreren Luminophoren unterschiedlicher Lebensdauern besteht. In diesem Fall ist die Angabe der Lebensdauerdefinition von besonderer Bedeutung, da grundsätzlich verschiedene Definitionen herangezogen werden könnten, beispielsweise:

- jeweils eine Lebensdauer nach Gleichung 2.1 für jede exponentielle Komponente.
- die Zeit, bis die gemessene Intensität auf $1/e$ abgeklungen ist.
- eine mittlere Lebensdauer, die die einzelnen Zeitkonstanten additiv überlagert und mit der Amplitude des jeweiligen exponentiellen Anteils gewichtet.

Die Fluoreszenz weist je nach Material eine typische Lebensdauer im Bereich von 10^{-8} s auf, wohingegen bei der Phosphoreszenz materialabhängig vergleichsweise hohe Lebensdauern im Bereich von 10^{-3} s bis 10^0 s oder sogar länger beobachtet werden können. Die Effizienz solch einer Strahlungsemission wird üblicherweise über die sogenannte Photolumineszenz-Quantenausbeute (PLQY) gemäß

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{\tau_0}{\tau_r} \quad (2.3)$$

mit τ_r als Lebensdauer der strahlenden Prozesse definiert [39].

2.3 Mechanismen des Fluoreszenz-Quenchings

Unter dem Fluoreszenz-Quenching (auch Fluoreszenzlöschung) versteht man die Abnahme der Fluoreszenz durch innere oder äußere Mechanismen [63]. Prinzipiell kann ein Quenching für Fluoreszenz und Phosphoreszenz beobachtet werden. Im Folgenden werden die Mechanismen, die zu einer Fluoreszenzdeaktivierung führen können, aber nur anhand der Fluoreszenz erklärt. Wird die Fluoreszenz strahlungslos

deaktiviert, bedeutet dies für die PLQY eine zusätzliche nicht-strahlende Übergangsrate im Nenner von Gleichung 2.3. Die Deaktivierung basiert in der Regel auf einem Energie- oder Ladungstransfer zwischen einem Fluorophor und einem Analyten, oftmals auch als Quencher bezeichnet. Dazu zählen insbesondere der Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET), der Dexter-Energietransfer (DET) und der photoinduzierte Elektronentransfer (PET). Diese Prozesse sind im Energieschema in Abbildung 2.4 vereinfacht dargestellt.

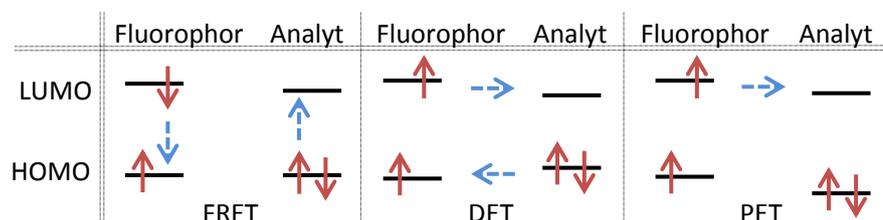


Abbildung 2.4: Schematische Visualisierung verschiedener Deaktivierungsmechanismen: FRET, DET und PET. Beim FRET wird die Energie durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Fluorophor und Analyt strahlungslos ausgetauscht. Beim DET erfolgt ein strahlungsloser Elektronenaustausch. Beim PET kann durch die Lage der Energielevel ein angeregtes Elektron des Fluorophors zum Analyt übergehen. Liegt jedoch das HOMO des Analyten höher als das des Fluorophors, kann auch ein Übergang eines Elektrons aus dem Grundzustand des Analyten zum Fluorophor die Fluoreszenz aufgrund voller Besetzung verhindern.

2.3.1 Förster-Resonanz-Energietransfer

Beim FRET handelt es sich um einen Energietransfer zwischen einem Donor und einem Akzeptor, der auf einer Dipol-Dipol-Interaktion beruht [64]. Dabei wird die Energie bei der Deaktivierung eines angeregten Zustands im Donor auf den Akzeptor übertragen. Somit wird im Donor kein Photon ausgesendet, jedoch kann dies im Akzeptor der Fall sein. Ein solcher Vorgang kann also dann als Quenching gedeutet werden, wenn der Fluorophor als Donor fungiert und der Akzeptor gleichzeitig nicht fluoresziert. Voraussetzung für einen solchen Energietransfer ist eine spektrale Überlappung der Absorption des Analyten mit der Emission des Fluorophors. Diese Überlappung wird mit der Förster-Distanz beschrieben. Die Rate k_{FRET} des Energietransfers gemäß Gleichung 2.4 wird maßgeblich von der Förster-Distanz R_0 und dem Abstand r zwischen Fluorophor und Analyt bestimmt:

$$k_{\text{FRET}} = \frac{1}{\tau_{\text{F}}} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6. \quad (2.4)$$

Hierbei ist τ_{F} die Lebensdauer des Fluorophors in Abwesenheit des Analyten. Der Effekt kann typischerweise bei einem Abstand zwischen etwa 1 und 100 Å beobachtet werden.

2.3.2 Dexter-Energietransfer

Der DET basiert auf einem Elektronenaustausch [65]. Dabei wird ein angeregtes Elektron vom LUMO des Fluorophors auf das LUMO des Analyten übertragen, während ein Elektron im HOMO des Analyten auf das HOMO des Fluorophors übertragen wird. Diese Energieübertragung in Form eines Elektronenaustauschs erfordert ähnlich zum FRET eine spektrale Überlappung zwischen Fluorophor und Analyt.

Es handelt sich aber um einen quantenmechanischen Effekt, der daher zusätzlich eine Überlappung der Wellenfunktionen von Fluorophor und Analyt voraussetzt. Somit sind geringste Abstände zwischen Fluorophor und Analyt notwendig, die typischerweise in einer Größenordnung kleiner 10 \AA liegen. Bei einer ausgeprägten spektralen Überlappung ist DET nicht relevant, da FRET bereits bei deutlich größeren Distanzen einsetzt. Bei kleiner spektraler Überlappung kann DET gemäß Gleichung 2.5 jedoch über FRET dominieren:

$$k_{\text{DET}} = KJ \exp\left(-\frac{2r}{L}\right). \quad (2.5)$$

Hierbei ist K ein experimenteller Faktor, J ist das Überlappungsintegral zwischen Fluorophor und Analyt, r ist der Abstand zwischen Fluorophor und Analyt und L ist die Summe der Van-der-Waals-Radien, die die Überlappung der Wellenfunktionen beschreiben. Für einen signifikanten Beitrag zum Fluoreszenz-Quenching sind jedoch hohe Analytkonzentrationen erforderlich.

2.3.3 Photoinduzierter Elektronentransfer

Ein bedeutender Mechanismus, bei dem ein Elektronentransfer bedingt durch die Absorption eines Photons einsetzt, ist der PET [66, 67]. Solch ein Elektronentransfer kann im Fluorophor entweder oxidierend oder reduzierend wirken. Bei oxidierender Wirkung wird ein durch ein Photon angeregtes Elektron im LUMO des Fluorophors auf das LUMO des Analyten übertragen. Umgekehrt wird bei reduzierender Wirkung ein Elektron im HOMO des Analyten auf das HOMO des Fluorophors übertragen, sofern ein Photon ein Elektron im Fluorophor vom HOMO ins LUMO angeregt hat. Die Rate des Elektronentransfers kann letztlich auf Basis der Marcus-Theorie über eine treibende Kraft zwischen Fluorophor und Analyt beschrieben werden, die gemäß den Gleichungen 2.6 und 2.7 der Änderung der freien Gibbs-Energie ΔG^0 entspricht [68]:

$$k_{\text{PET}} = A \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.6)$$

mit

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda}\right)^2. \quad (2.7)$$

Dabei repräsentiert A einen vom Elektronentransfer abhängigen Term, k_{B} ist die Boltzmann-Konstante, T ist die Temperatur und λ ist ein Reorganisationsterm, der sich aus Schwingungskomponenten, Bindungsordnungen und den Einflüssen des umgebenden Mediums zusammensetzt. Bei oxidierender Wirkung im Fluorophor kann ΔG^0 über die Energiedifferenz zwischen LUMO des Analyten und Fluorophors grob abgeschätzt werden.

Auf Basis des PETs konnte in konjugierten Polymeren sogenanntes verstärkendes Quenching (Superquenching) beobachtet werden [69, 70]. Die Ursache dafür liegt zum einen an den stark delokalisierten Exzitonen und zum anderen an einer elektrostatischen Bindung zwischen Analyt und Polymer. Bei optischer Anregung des gesamten Polymers, ermöglichen diese zwei Phänomene die Deaktivierung zahlreicher Fluorophore mit nur einem Analytmolekül, die als Verstärkung interpretiert wird. Eine weiterführende Diskussion erfolgt in Abschnitt 3.2. Durch diesen Effekt konnten besonders hohe Empfindlichkeiten und besonders kleine Nachweisgrenzen für Sensorik-Anwendungen realisiert werden [71]. Jedoch konnte kürzlich gezeigt werden, dass nicht die Exzitonen-Delokalisation die maßgebliche Rolle spielt, sondern vielmehr das Diffusions- und Bindungsverhalten des Analyten im fluoreszierenden Material [72–76].

2.3.4 Andere Effekte

Es gibt noch zahlreiche andere Effekte, die zu einer Deaktivierung der Fluoreszenz führen können, beispielsweise über Interkombination beim Zusammenstoß mit schweren Atomen oder über die Bildung von Exciplexen oder anderer fluoreszenzunfähiger Komplexe durch photochemische Reaktionen [39, 77, 78]. Ebenso können sogenannte innere Filtereffekte zur Abschwächung der Fluoreszenz führen [79]. Dies beinhaltet beispielsweise die Absorption der Anregungsstrahlung auf dem Weg durch eine Probe bis hin zu dem Punkt, an dem die Fluoreszenz beobachtet wird, sowie die Reabsorption der Fluoreszenz bevor sie eine Probe verlassen kann. Darüber hinaus kann auch der Analyt Teile der Anregungsstrahlung oder der Fluoreszenz absorbieren. Bei hohen Fluorophorkonzentrationen kann es außerdem zu einer signifikanten Selbstdeaktivierung kommen, beispielsweise ausgelöst durch innere Filtereffekte oder durch dynamisches Quenching der Fluorophore untereinander, HOMO-FRET oder durch Aggregationen verursachtes Quenching (ACQ) [11, 80, 81]. Andererseits kann die Bildung von Aggregaten auch zu einer verstärkten Fluoreszenz führen [82]. Effekte, die proportional zur Analytkonzentration eine Fluoreszenzerhöhung verursachen, werden als Turn-On bezeichnet. Im Vergleich zum Turn-Off ist dabei eine vereinfachte Signalerkennung möglich [83]. Andererseits sind Materialien auf Basis des Turn-On-Effekts kompliziert zu synthetisieren und sie zeigen oft nur eine kleine Stokes-Verschiebung und eine geringe Reversibilität [84]. Allgemein wird in der Realität häufig eine Mischung und Überlagerung diverser Mechanismen beobachtet, die eine Ermittlung der einzelnen Beiträge deutlich erschwert [39].

2.4 Modellierung des Fluoreszenz-Quenchings

Das Fluoreszenz-Quenching lässt sich durch die sogenannte Stern-Volmer Theorie konzentrationsabhängig modellieren [85]. Dabei kann zwischen dem dynamischen und statischen Quenching unterschieden werden. Beide Prozesse setzen einen unmittelbaren Kontakt zwischen Fluorophor und Analyt voraus. Zudem kann in manchen Fällen eine Abweichung vom klassischen Stern-Volmer Verhalten beobachtet werden. Abbildung 2.5 zeigt die Verläufe des Fluoreszenz-Quenchings über der Konzentration $[Q]$ für verschiedene Modelle.

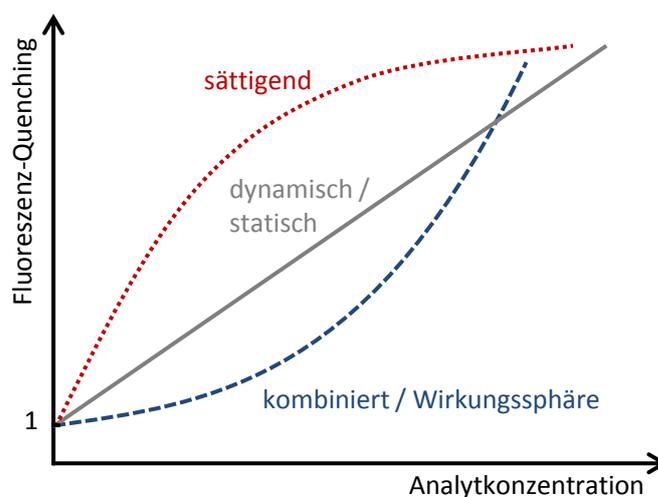


Abbildung 2.5: Konzentrationsabhängigkeit des Fluoreszenz-Quenchings für verschiedene Modelle nach Stern-Volmer und davon abweichender Theorien.

Abweichungen von der klassischen Stern-Volmer-Theorie können entweder durch die Überlagerung des dynamischen und statischen Quenchings, durch die Einführung einer Wirkungssphäre oder durch die Annahme eingeschränkt zugänglicher Fluorophore erklärt werden [39]. Die verschiedenen Modelle werden in den folgenden Unterkapiteln genauer beleuchtet. Das Fluoreszenz-Quenching wird allgemein durch das Verhältnis aus der Fluoreszenzintensität in Abwesenheit eines Analyten (I_0) zur Fluoreszenzintensität in Anwesenheit eines Analyten (I) beschrieben.

2.4.1 Dynamisches Quenching

Beim dynamischen Quenching wird die Fluoreszenz während eines Stoßkontakts von Fluorophor und Analyt deaktiviert [39]. Das bedeutet, dass der Abstand zwischen Fluorophor und Analyt so gering ist, dass eine Deaktivierung über PET, FRET oder DET erfolgen kann. Für eine zeitlich kontinuierliche und konstante Anregung verhält sich die zeitliche Konzentrationsänderung angeregter Fluorophore in Abwesenheit eines Analyten dann gemäß

$$\frac{d[n^*]}{dt} = f(t) - k_0[n^*]_0 = 0, \quad (2.8)$$

wobei $f(t)$ die zeitabhängige Fluoreszenzanregung, $k_0 = k_r + k_{nr}$ die Summe der nicht-strahlenden und strahlenden Zerfallsraten des Fluorophors und $[n^*]_0$ die Gesamtkonzentration angeregter Fluorophore ist. In Anwesenheit eines Analyten, erhöht sich die Zerfallsrate proportional zur Konzentration um den Beitrag des Analyten gemäß

$$\frac{d[n^*]}{dt} = f(t) - (k_0 + k_q[Q])[n^*] = 0, \quad (2.9)$$

wobei k_q die bimolekulare Quenchingkonstante und $[Q]$ die Konzentration des zum Quenching beitragenden Analyten ist. $[n^*]$ ist die Konzentration angeregter Fluorophore in Anwesenheit des Analyten. Ein Vergleich der Konzentration angeregter Zustände in Abwesenheit und Anwesenheit des Analyten sowie durch Gleichsetzen und Neuordnen der Gleichungen 2.8 und 2.9 führt unmittelbar zu

$$\frac{[n^*]_0}{[n^*]} = 1 + \frac{k_q}{k_0}[Q]. \quad (2.10)$$

Unter der Annahme, dass die Fluoreszenzintensität direkt proportional zur Konzentration angeregter Fluorophore ist, ergibt sich die Stern-Volmer Gleichung für dynamisches Quenching zu

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \frac{k_q}{k_0}[Q] = 1 + K_D[Q]. \quad (2.11)$$

Dabei wird $K_D = \frac{k_q}{k_0}$ als dynamische Stern-Volmer Konstante bezeichnet. Gleichung 2.11 lässt sich auch mithilfe der Fluoreszenzlebensdauer ausdrücken, da sich mit zunehmender Lebensdauer eines angeregten Zustands die Wahrscheinlichkeit für eine kinetische Interaktion mit einem Analyten erhöht:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q\tau_0[Q] = 1 + K_D[Q] = \frac{I_0}{I}. \quad (2.12)$$

Hierbei entspricht also $\tau_0 = k_0^{-1} = (k_r + k_{nr})^{-1}$ der Lebensdauer in Abwesenheit des Analyten und $\tau = (k_0 + k_0[Q])^{-1} = (k_r + k_{nr} + k_0[Q])^{-1}$ der Lebensdauer in Anwesenheit des Analyten. Beim dynamischen Quenching handelt es sich also in Bezug auf die Konzentration des Analyten um einen linearen Prozess mit Steigung K_D . Aufgrund des kinetischen Charakters ist das dynamische Quenching in der Regel ein reversibler Prozess. Mit zunehmender Temperatur steigt die Wahrscheinlichkeit für Stoßprozesse zwischen Fluorophor und Analyt. Das dynamische Quenching wird also durch höhere Temperaturen verstärkt.

2.4.2 Statisches Quenching

Im Gegensatz zum dynamischen Quenching erfolgt beim statischen Quenching die Deaktivierung der Fluoreszenz nicht durch eine Wechselwirkung aus dem angeregten Zustand, sondern durch eine Komplexbildung im Grundzustand [39]. Dabei kommt es also bereits vor Anregung zu einer Bildung fluoreszenzunfähiger Komplexe aus Fluorophor und Analyt, weshalb PET, FRET und DET hier keinen Beitrag leisten. Solch ein Prozess ist nicht notwendigerweise reversibel, sodass zusätzliche Energie, beispielsweise in Form von Wärme, erforderlich ist, um die Komplexe wieder aufzubrechen. Die Komplexbildung ist analog zum dynamischen Quenching linear proportional zur Konzentration des Analyten und lässt sich aus der Definition der Bindungskonstante der Komplexbildung gemäß

$$K_S = \frac{[n^* - Q]}{[n^*][Q]} \quad (2.13)$$

herleiten. Dabei entspricht $[n^* - Q]$ der Konzentration fluoreszenzunfähiger Komplexe, $[n^*]$ der Konzentration angeregter Fluorophore, die keinen Komplex eingegangen sind, und $[Q]$ der Konzentration des zum Quenching beitragenden Analyten. Bei konstanter Anregung und konstanter Fluoreszenzemission muss die Gesamtkonzentration an Fluorophoren also

$$[n^*]_0 = [n^*] + [n^* - Q] \quad (2.14)$$

entsprechen. Durch das Einsetzen von Gleichung 2.14 in Gleichung 2.13 resultiert der Ausdruck

$$K_S = \frac{[n^*]_0 - [n^*]}{[n^*][Q]} = \frac{[n^*]_0}{[n^*][Q]} - \frac{1}{[Q]}. \quad (2.15)$$

Unter der Annahme, dass die Fluoreszenzintensität direkt proportional zur Konzentration angeregter Fluorophore ist, ergibt sich die Stern-Volmer Gleichung für statisches Quenching dann zu

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_S[Q], \quad (2.16)$$

wobei die Bindungskonstante K_S der Stern-Volmer Konstante für statisches Quenching entspricht. Da die Komplexbildung im Grundzustand stattfindet, ändert sich die Lebensdauer der unkomplexierten Fluorophore nicht. Da die Fluoreszenz aber nur von unkomplexierten Fluorophoren stammt, gilt

$$\frac{I_0}{I} \neq \frac{\tau_0}{\tau} = 1. \quad (2.17)$$

Messtechnisch lässt sich ein statischer Prozess also über die Bestimmung der Lebensdauer von einem dynamischen Prozess abgrenzen. Eine andere Unterscheidungsmöglichkeit bietet das Temperaturverhalten. Im Gegensatz zum dynamischen Quenching nimmt das statische Quenching bei konstanter Konzentration mit zunehmender Temperatur ab. Dies liegt an der Tatsache, dass die fluoreszenzunfähigen Komplexe mit zunehmender Temperatur durch die höhere thermische Energie aufbrechen. Der Temperaturverlauf des statischen Quenchings ist dem des dynamischen Quenchings also gegenläufig.

2.4.3 Kombiniertes Quenching

Es ist möglich, dass dynamisches und statisches Quenching gleichzeitig auftreten. In diesem Fall handelt es sich um sogenanntes kombiniertes Quenching [39]. Der dabei beobachtbare Anteil der Fluoreszenz

entspricht dem Produkt aus dem Anteil angeregter unkomplexierter Fluorophore und dem Anteil angeregter Fluorophore, die nicht durch kinetische Wechselwirkung im angeregten Zustand deaktiviert wurden. Es ergibt sich somit durch die Überlagerung des dynamischen und statischen Quenchings eine quadratische Konzentrationsabhängigkeit gemäß

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_D[Q]) (1 + K_S[Q]) = 1 + (K_D + K_S) [Q] + K_D K_S [Q]^2. \quad (2.18)$$

Erkenntnisse über die Ausprägung des dynamischen und statischen Beitrags ergeben sich direkt durch Bestimmung der dynamischen Stern-Volmer Konstante aus Lebensdauermessungen und Verwendung von Gleichung 2.18. Sofern keine Lebensdauermessungen möglich sind, können die Einzelbeiträge graphisch abgeschätzt werden. Dazu wird eine scheinbare Stern-Volmer Konstante gemäß

$$K_{\text{schein}} = (K_D + K_S) + K_D K_S [Q] = \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) \frac{1}{[Q]} \quad (2.19)$$

eingeführt. Bei Darstellung dieser scheinbaren Konstante über der Konzentration ergibt sich eine Gerade mit Steigung $m = K_D K_S$ und Achsenabschnitt $b = K_D + K_S$, aus der die Stern-Volmer-Konstanten bestimmt werden können.

2.4.4 Wirkungssphären-Quenching

Bei einem scheinbar kombinierten Quenching kann es sich in manchen Fällen trotzdem um einen rein dynamischen Prozess handeln, dem nur ein scheinbarer statischer Prozess überlagert [39]. Dies sollte insbesondere dann in Betracht gezogen werden, wenn die ermittelte statische Assoziation ungewöhnlich schwach erscheint. Der quadratische Konzentrationsverlauf entspricht dann häufig einem exponentiellen Anstieg. Dieser kann mit der Existenz von Fluorophoren erklärt werden, die sich im Moment der Fluoreszenzanregung in unmittelbarer Nähe zum Analyten, in der sogenannten Wirkungssphäre, befinden. Solche Fluorophore werden sofort deaktiviert, wodurch sie als dunkler Komplex erscheinen. Es handelt sich also um einen scheinbar statischen Beitrag, obwohl nicht notwendigerweise eine Komplexbildung im Grundzustand vorliegt. Um dieses Phänomen mathematisch zu beschreiben, wird innerhalb der Wirkungssphäre die Wahrscheinlichkeit für Quenching gleich eins angenommen [86, 87]. Dadurch ergibt sich eine modifizierte Stern-Volmer Gleichung gemäß

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_D[Q]) \exp(V N_A [Q]). \quad (2.20)$$

V ist das Volumen der Wirkungssphäre und N_A ist die Avogadro-Konstante. Dieser Ausdruck lässt sich aus der Poisson-Verteilung

$$P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} \exp(-\lambda) \quad (2.21)$$

herleiten, da neben des dynamischen Beitrags nur solche Fluorophore aktiviert bleiben, die nicht in unmittelbarer Nähe zum Analyten sind. Dabei entspricht $P(n)$ der Wahrscheinlichkeit n Analyten in der Wirkungssphäre mit Volumen V zu begegnen. $\lambda = V N_A [Q]$ entspricht der mittleren Anzahl an Analyten im Volumen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich kein Analyt in unmittelbarer Nähe zum Fluorophor befindet, ist also $P(0) = \exp(-\lambda)$. Durch die Annahme der Wirkungssphäre reduziert sich also der Anteil aktiver Fluorophore zusätzlich zum dynamischen Quenching um $\exp(-V N_A [Q])$. Eine Multiplikation des gemessenen Intensitätsverhältnisses $\frac{I_0}{I}$ mit $\exp(-V N_A [Q])$ repräsentiert dann den echten dynamischen Anteil, der wiederum mit dem Lebensdauer Verhältnis $\frac{\tau_0}{\tau}$ übereinstimmt.

2.4.5 Sättigendes Quenching

Bei hohen Konzentrationen kann es außerdem zu einer Sättigung des Quenchings kommen, das sich durch ein Abflachen der Konzentrationsabhängigkeit bemerkbar macht. Dieses lässt sich mit der Existenz verborgener Fluorophore beschreiben, die den Analyten nur eingeschränkt zugänglich oder vollständig unzugänglich sind [39]. Zur mathematischen Modellierung wird die Fluoreszenz in Abwesenheit eines Analyten (I_0) in die Summe aus der Fluoreszenz direkt zugänglicher Fluorophore (I_{0a}) und eingeschränkt zugänglicher bzw. unzugänglicher Fluorophore (I_{0b}) unterteilt [88]. Damit ergibt sich eine modifizierte Stern-Volmer Gleichung:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{I_{0a} + I_{0b}}{\frac{I_{0a}}{1+K_a[Q]} + \frac{I_{0b}}{1+K_b[Q]}}. \quad (2.22)$$

Hierbei ist K_a die Stern-Volmer Konstante für das Quenching der direkt zugänglichen Fluorophore und $K_b \ll K_a$ ist die Stern-Volmer Konstante für das Quenching der eingeschränkt zugänglichen Fluorophore. Bei vollständig unzugänglichen Fluorophoren, d.h. $K_b = 0$, bleibt für zunehmende Konzentrationen also bezüglich der Anfangsfluoreszenz ein gegen den Wert $\frac{I_{0b}}{I_{0a}+I_{0b}}$ strebender Rest übrig.

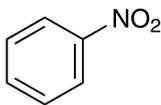
3 Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden die untersuchten Analyten und die für die Sensoren eingesetzten fluoreszierenden Materialien vorgestellt. Dies beinhaltet die Diskussion verschiedener Verfahren zur Charakterisierung und zur Sensorherstellung. Der letzte Teil des Kapitels geht detailliert auf die Signalauswertung und -vorverarbeitung sowie auf multivariate Mustererkennungs- und Validierungsverfahren ein.

3.1 Untersuchte Analyten

Im Rahmen der Arbeit wurden hauptsächlich nitroaromatische Verbindungen untersucht. Diese sind durch das Auftreten mindestens einer Nitrogruppe ($-NO_2$) mit Stickstoff als Bindungspartner an einem aromatischen Molekül charakterisiert. Ein Molekül wird dann als Aromat bezeichnet, wenn in seiner Struktur mindestens ein planares Ringsystem mit vollständig konjugierten Doppelbindungen existiert, das eine der Hückel-Regel entsprechende Anzahl delocalisierter Elektronen enthält [89]. Das bedeutet, dass die Anzahl der π -Elektronen $4n + 2$ mit $n \in \mathbb{N}_0$ entsprechen muss [90]. Da zwei Doppelbindungen am Stickstoffatom ungünstig sind, ruft die Nitrogruppe durch einen negativen Induktionseffekt (-I) und durch einen mesomeren Effekt (-M) eine Herabsetzung der π -Elektronendichte im Aromaten hervor [91]. Der Elektronenabzug aus der Ringstruktur bewirkt daher eine Energieabsenkung der leeren π^* -Orbitale bzw. des LUMOs, wodurch sich Nitroaromaten als Elektronenakzeptoren eignen [92]. Diese Eigenschaft macht sie als Analyt für Fluoreszenz-Quenching-Sensoren auf Basis von Elektronendonatoren also besonders interessant. Bei Raumtemperatur liegen viele Nitroaromaten farblos bis blassgelb in fester Form vor. In der Regel handelt es sich um sogenannte CMR-Gefahrstoffe (krebserzeugend, mutagen und reproduktionstoxisch). In dieser Arbeit wurden überwiegend NB, DNB und DNT untersucht. Abbildung 3.1 zeigt die Struktur- und Summenformeln sowie weitere Informationen über die untersuchten Nitroaromaten.

a) NB



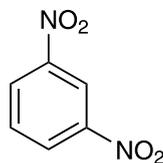
Bezeichnung: Nitrobenzol

Summenformel: $C_6H_5NO_2$

Molare Masse: 123,11 g/mol

Sättigungskonz. (25 °C): 300 ppm

b) DNB



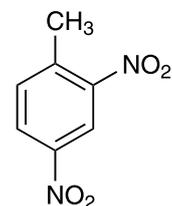
Bezeichnung: 1,3-Dinitrobenzol

Summenformel: $C_6H_4N_2O_4$

Molare Masse: 168,11 g/mol

Sättigungskonz. (25 °C): 1,1 ppm

c) DNT



Bezeichnung: 2,4-Dinitrotoluol

Summenformel: $C_7H_6N_2O_4$

Molare Masse: 182,14 g/mol

Sättigungskonz. (25 °C): 180 ppb

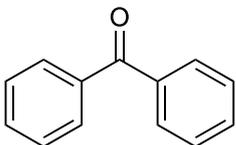
Abbildung 3.1: Übersicht der eingesetzten nitroaromatischen Analyten: a) NB, b) DNB, c) DNT. Molare Massen nach [93] und Sättigungsdampfkonzentrationen nach [94].

Diese Verbindungen sind für sich genommen keine Explosivstoffe, jedoch finden sie entweder in der Sprengstoffherstellung Verwendung oder sind direkter Bestandteil eines Sprengstoffes [93]. So wird beispielsweise NB in flüssigen und gelatinösen (Kinetit) sowie in Bergbau- (Sekurit) und anderen Sprengstoffen (Panclastit) verwendet. DNB findet beispielsweise als TNT-Ersatz Verwendung und kommt in militärischen, Perchlorat-Minen-, Ersatz-, Gesteins- und Wettersprengstoffen vor. Und auch DNT wird beispielsweise zur TNT-Herstellung verwendet und findet sich in diversen Sprengstoffen, Schießpulvern und Treibmitteln.

Darüber hinaus wurde Benzophenon (BP) aufgrund seiner aromatischen Struktur ohne Nitrogruppen für Vergleichszwecke eingesetzt. Diese Substanz wird in der Literatur häufig als Kontrollsubstanz für den zugrunde liegenden Quenching-Prozess eingesetzt, da die Lage des LUMOs von BP im Gegensatz zu Nitroaromaten häufig keinen PET zulässt [94–97].

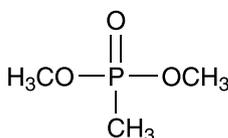
In weiteren Versuchen wurden zudem andere Analyten untersucht, um Erfahrungen in der Spurendetektion von Kampfstoffen, weiteren Sprengstoffen und Betäubungsmitteln zu sammeln [98]. Dazu zählen Dimethylmethylphosphonat (DMMP) als Ausgangsstoff für die Herstellung des Kampfstoffs Sarin [99], 2,3-Dimethyl-2,3-Dinitrobutan (DMNB) als gesetzlich vorgeschriebene Beimischung in Plastiksprengstoffen [100], Nikotin (NT) als Bestandteil von Tabak [101] sowie Methylbenzoat (MB) als Zerfallsprodukt von Kokain [102], das beispielsweise von Spürhunden bei der Kokainsuche gerochen wird [103]. Zu Testzwecken in Stickstoffatmosphäre wurde oft auf Luftsauerstoff (O_2) als Analyt zurückgegriffen. Abbildung 3.2 zeigt die Struktur- und Summenformeln sowie weitere Informationen über die in weiteren Versuchen untersuchten Analyten.

a) BP



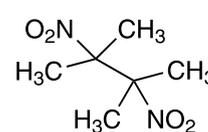
Bezeichnung: Benzophenon
Summenformel: $C_{13}H_{10}O$
Sättigungskonz. (25 °C): 2,0 ppm

b) DMMP



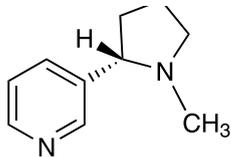
Bez.: Dimethylmethylphosphonat
Summenformel: $C_3H_9O_3P$
Sättigungskonz. (25 °C): 1575 ppm

c) DMNB



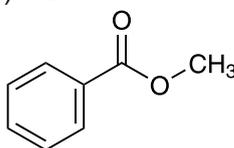
Bez.: 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan
Summenformel: $C_6H_{12}N_2O_4$
Sättigungskonz. (25 °C): 2,7 ppm

d) NT



Bezeichnung: Nikotin
Summenformel: $C_{10}H_{14}N_2$
Sättigungskonz. (20 °C): 195 ppm

e) MB



Bezeichnung: Methylbenzoat
Summenformel: $C_8H_8O_2$
Sättigungskonz. (20 °C): 329 ppm

f) O_2 

Bez.: Luftsauerstoff
Summenformel: O_2
Volumenkonzentration: 21 %

Abbildung 3.2: Übersicht weiterer untersuchter Analyten mit Angabe der Sättigungskonzentration: a) BP nach [94], b) DMMP nach [83], c) DMNB nach [104], d) NT nach [105], e) MB nach [83] und f) O_2 nach [106].

Die Extinktionsspektren der Analyten sind in Abbildung 3.3 nach Korrektur des verwendeten Lösungsmittels (Toluol) dargestellt, um eine etwaige Überlappung von Analytextinktion und Fluorophoremmission für Energietransfermechanismen überprüfen zu können. Als Vergleich ist zusätzlich auch der Extinktionsverlauf von Toluol gezeigt. Die Darstellung ist deshalb für Wellenlängen nach unten auf etwa 280 nm begrenzt.

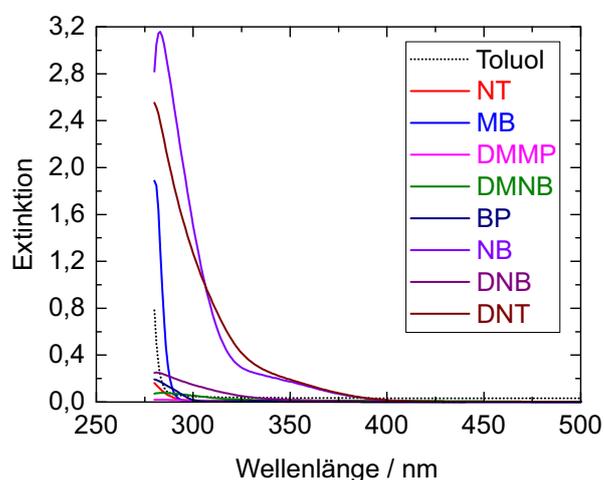


Abbildung 3.3: Extinktionsspektren der untersuchten Analyten. Diese wurden in der Größenordnung von $\mu\text{mol/l}$ -Konzentrationen in Toluol gelöst, das während der Messung durch eine Referenz korrigiert wurde. Als Vergleich ist zusätzlich auch der Extinktionsverlauf von Toluol dargestellt, das für Wellenlängen kleiner 280 nm schnell stark absorbiert. Deshalb ist die Darstellung nach unten auf diese Wellenlänge begrenzt. Vergleichbare Darstellungen auf Basis anderer Lösungsmittel, die teilweise weiter in den UV-Bereich reichen, sind in der Literatur verfügbar (NB, DNB, DNT, DMNB: [107]; BP: [108]; DMMP: [109]; NT: [110]; MB: [111]).

Bei der Spurendetektion wird die Konzentration häufig in unterschiedlichen Einheiten angegeben. Dies ist insbesondere zwischen Untersuchungen in der Flüssigphase und in der Gasphase zu beobachten. Mithilfe von Tabelle 3.1 können unterschiedliche Einheiten daher vergleichsweise unkompliziert umgerechnet werden.

Tabelle 3.1: Umrechnung unterschiedlicher Konzentrationsangaben [4]. Die Konzentrationsangaben in Wasser und Luft beziehen teilweise die molare Masse aus Abbildung 3.1 sowie das molare Volumen von $24,45 \text{ l/mol}$ bei 25°C und 76 cmHg ein.

1 Teil in	“Parts per...”	Masse/Masse	Masse/Wasservolumen	NB in Wasser	DNB in Wasser	DNT in Wasser	NB in Luft	DNB in Luft	DNT in Luft
10^6	1 ppm	1 $\mu\text{g/g}$	1 mg/l	8,1 $\mu\text{mol/l}$	5,9 $\mu\text{mol/l}$	5,5 $\mu\text{mol/l}$	5,0 $\mu\text{g/l}$	6,9 $\mu\text{g/l}$	7,4 $\mu\text{g/l}$
10^9	1 ppb	1 ng/g	1 $\mu\text{g/l}$	8,1 nmol/l	5,9 nmol/l	5,5 nmol/l	5,0 ng/l	6,9 ng/l	7,4 ng/l
10^{12}	1 ppt	1 pg/g	1 ng/l	8,1 pmol/l	5,9 pmol/l	5,5 pmol/l	5,0 pg/l	6,9 pg/l	7,4 pg/l
10^{15}	1 ppq	1 fg/g	1 pg/l	8,1 fmol/l	5,9 fmol/l	5,5 fmol/l	5,0 fg/l	6,9 fg/l	7,4 fg/l

3.2 Eingesetzte fluoreszierende Materialien

Aufgrund der Elektronenakzeptor-Eigenschaft von Nitroaromaten, eignen sich Elektronendonatoren für eine fluoreszenzbasierte Detektion. Diese Eigenschaft weisen häufig konjugierte Polymere auf, in denen Exzitonen durch Überlappung der π -Orbitale über weite Bereiche delokalisiert sind [71]. Das bedeutet, dass ein Exziton während seiner Lebensdauer mehrere Fluorophore im Polymer durch Interaktion mit einem Analyt deaktivieren kann. Dieser Effekt wird als verstärkendes Fluoreszenz-Quenching bzw. Superquenching bezeichnet, das zusammen mit strukturellen Voraussetzungen Nachweisgrenzen im sub-ppb-Bereich ermöglicht [112]. Besonders effiziente Polymere weisen ein langes π -Rückgrat auf, an dem organische Reste für einen Abstand zwischen den einzelnen Polymerketten sorgen [94, 113]. Dieser Abstand verringert π - π -Wechselwirkungen zwischen den Ketten, die sonst durch Selbstquenching und Excimerformierung eine geringere PLQY aufweisen. Darüber hinaus sorgen die Abstände für Hohlräume, in denen ein Analyt mit mehreren Polymerketten interagiert [92, 114–116]. Das Fluoreszenz-Quenching hängt aber auch stark vom Aggregatzustand des fluoreszierenden Materials (flüssig oder fest) und des Analyten (flüssig oder gasförmig) ab [97]. Daher lassen sich Erkenntnisse, die in der Flüssigphase gewonnen wurden, in der Regel nicht auf die Gasphase übertragen [73, 117]. In dieser Arbeit wurden zunächst viele fluoreszierende Materialien auf ihre Eignung hin untersucht [118]. Anschließend wurden überwiegend kommerziell verfügbare Polymere von Merck KGaA und American Dye Source Inc. als Fluoreszenz-Emitter eingesetzt, die zwar lange π -Rückgrate aufweisen, aber nicht notwendigerweise über abstandserzeugende Seitengruppen verfügen. Abbildung 3.4 gibt einen Überblick über diese eingesetzten fluoreszierenden Materialien.

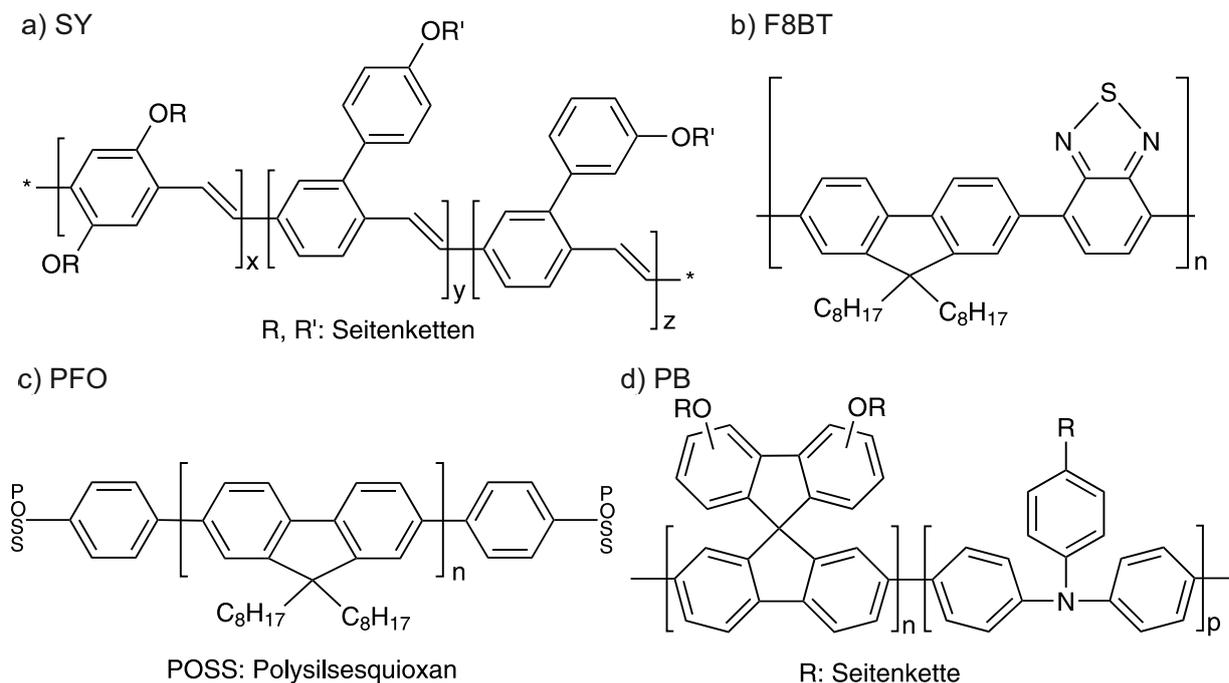


Abbildung 3.4: Überwiegend eingesetzte fluoreszierende Materialien: a) Super Yellow (SY) nach [119, 120], b) Poly[(9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-Diyl)-Alt-Co-(1,4-Benzo-2,1',3-Thiadiazol)] (F8BT) nach [121], c) Poly[9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-Diyl] mit Polysilsesquioxan (POSS) abgeschlossen (PFO) nach [122] und d) Polymer Blue (PB) nach [123]. Die chemischen Strukturformeln von Super Orange (SO), Polymer Green (PG) und Polymer White (PW) sowie die Seitengruppen in a) und d) sind unbekannt.

Das konjugierte Polymer SO ist ebenso wie SY ein Derivat von Poly(p-Phenylen-Vinyl) (PPV) und sollte aufgrund ähnlichen Verhaltens eine ähnliche Struktur wie SY aufweisen. Diese Polymere wurden ausgewählt, da PPV-Derivate, z.B. Poly[2-Methoxy-5-(2'-Ethylhexyloxy)-p-Phenylen-Vinyl] (MEH-PPV), bereits erfolgreich zur Sprengstoffdetektion eingesetzt wurden [32, 33, 124–126]. Ebenso ist das Homopolymer PFO aus der Literatur zur Sprengstoffdetektion bekannt [33, 127, 128]. Aufgrund seiner ähnlichen Struktur wurde das konjugierte Polymer F8BT zum Vergleich ausgewählt. Darüber hinaus wurden Polymere mit 9,9'-Spirobifluorenen (PB, PG und PW) eingesetzt, für die die genauen Strukturformeln aufgrund der Proprietät unter Verschluss liegen. Jedoch sollten die Strukturformeln von PG und PW ähnlich zur Grundstruktur von PB sein (vergleiche Abbildung 3.4 d)). Die in diesen Polymeren eingesetzte Spiro-Einheit, die als Wiederholeinheit n in Abbildung 3.4 d) zu erkennen ist, hat sich in dieser Arbeit als vielversprechendes Sensorkonzept gezeigt. So sorgt die Spiro-Brücke für ein stabiles und festes Verbinden konjugierter Systeme ohne starke Beeinflussung der photophysikalischen Eigenschaften [129, 130]. Zusätzlich vermindert die Brücke nachteilige Aggregationen, die die Zugänglichkeit für Analyten einschränken würden [131].

Eine weitere Kenngröße fluoreszierender Materialien ist die PLQY. Je größer diese ist, desto geringer kann die Anregungsleistung der UV-LED gewählt werden, um ein irreversibles Ausbleichen der Materialien zu vermeiden. Die PLQY wurde aus Dünnschichten mit einer Dicke von 30 nm gemessen und ist in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: PLQY verschiedener fluoreszierender Materialien (SY, SO, PFO, F8BT, PG, PB, PW) aus 30 nm Dünnschichten gemessen.

Fluoreszierendes Material	PLQY / %
SY	43 ± 6
SO	28 ± 4
PFO	42 ± 1
F8BT	38 ± 3
PG	38 ± 4
PB	12 ± 1
PW	17 ± 3

Zwar wurden je nach Material auch vergleichsweise kleine PLQYs gemessen, jedoch konnten auch mit diesen Materialien Nachweisgrenzen bis in den untersten ppb-Bereich erreicht werden (vergleiche Kapitel 4 und 5). Bisher wurden die eingesetzten Polymere üblicherweise als aktives Material in organischen Leuchtdioden (OLEDs) und in organischen Lasern (OLASs) verwendet [132–137]. Tatsächlich wurden bereits sogar Fluoreszenz-Quenching-Sensoren auf Basis von OLEDs und OLASs realisiert [127, 138–141]. Für weiterführende Aussagen wurden außerdem die Extinktions- und Emissionsspektren der oben genannten fluoreszierenden Materialien als Dünnschicht sowie in Toluol bestimmt. Die Spektren sind in Abbildung 3.5 dargestellt, für die jeweils eine Glas- bzw. Toluolreferenz zur Korrektur eingesetzt wurde.

Zu Testzwecken wurde zudem $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]\text{Tris}[2\text{-Phenylpyridinato-C}^2,\text{N}]\text{Iridium(III)}$ ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) eingesetzt, da sich seine Phosphoreszenz durch den in Luft befindlichen Sauerstoff quenchen lässt. Hierbei handelt es sich allerdings um einen Triplett-Emitter auf Basis kleiner Moleküle [142]. In weiteren Experimenten mit nitroaromatischen Sprengstoffen sowie mit BP, DMMP, DMNB, NT und MB kamen außerdem die kleinen Moleküle Coumarin 102 (CM102) und Nilrot (NR) als Singulett-Emitter zum Einsatz, die insbesondere in Lösung ausgeprägtes Fluoreszenz-Quenching zeigten. Die Strukturformeln sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

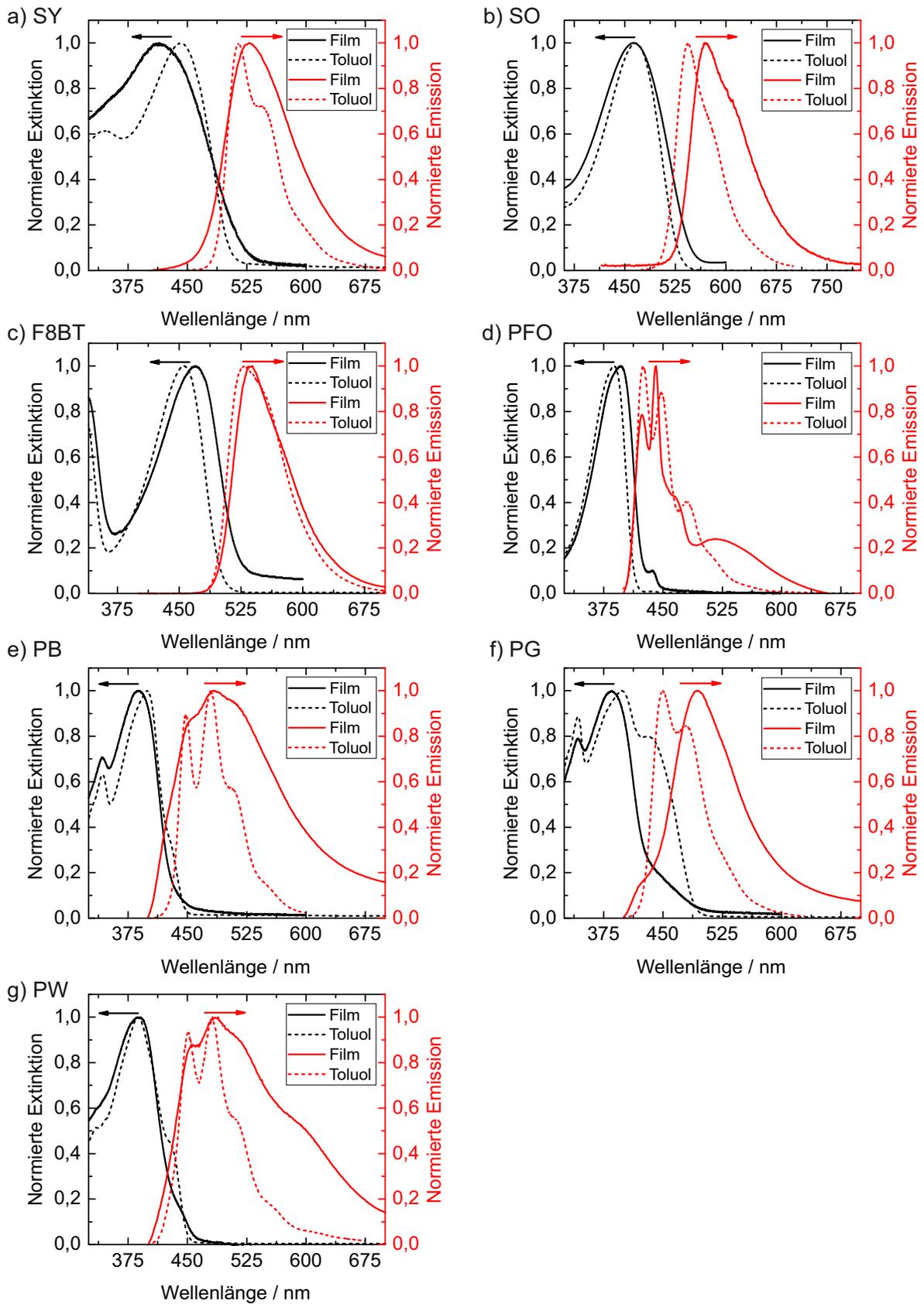


Abbildung 3.5: Referenzkorrigierte Extinktions- und Emissionsspektren als Film und in Toluol: a) SY, b) SO, c) F8BT, d) PFO, e) PB, f) PG und g) PW.

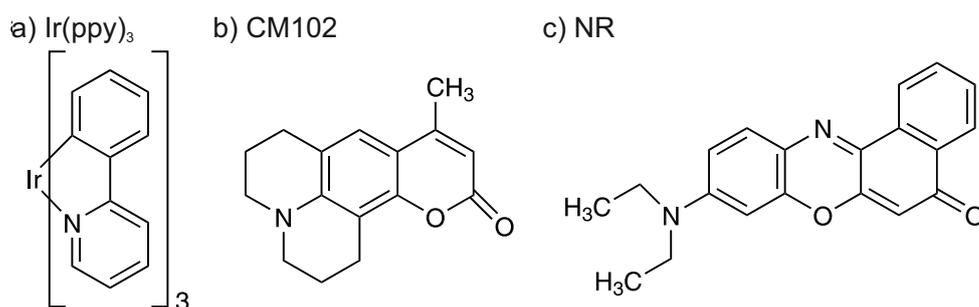


Abbildung 3.6: Eingesetzte fluoreszierende Materialien in Form kleiner Moleküle der Firma Sigma Aldrich für weitere Experimente mit anderen Analyten: a) Ir(ppy)₃ (phosphoreszierendes Material) nach [143], b) CM102 nach [144] und c) NR nach [145].

Die Extinktions- und Emissionsspektren dieser Materialien sind in Abbildung 3.7 für Ir(ppy)₃ als Film sowie für CM102 und NR in Toluol dargestellt.

Ein Vergleich der Abbildungen 3.5 und 3.7 mit Abbildung 3.3 liefert die Erkenntnis, dass die Extinktion der Analyten oberhalb der in dieser Arbeit verwendeten UV-Anregungswellenlängen (zwischen 355 nm und 375 nm) vergleichsweise klein ist, sodass in allen Fällen eine etwaige spektrale Überlappung der Analytextinktion mit der Emission des fluoreszierenden Materials vernachlässigbar ist. Energietransfermechanismen beim Fluoreszenz-Quenching (FRET und DET) sind also für die in dieser Arbeit untersuchten Materialkombinationen kaum von Bedeutung. Eine Analyse der HOMO- und LUMO-Energien weist viel mehr darauf hin, dass ein PET in den meisten Fällen der wahrscheinlichste Quenching-Mechanismus ist. Eine Diskussion der Energielevel erfolgt aber aus Gründen der Lesbarkeit jeweils einzeln in den Ergebniskapiteln 4, 5 und 6. Darüber hinaus wird auch das Quenching der Fluoreszenzlebensdauern in diesen Kapiteln einzeln diskutiert, um dynamisches und statisches Quenching voneinander zu unterscheiden.

3.3 Herstellungsverfahren

Zur kostengünstigen Herstellung von Fluoreszenz-Quenching-Sensoren und -Sensorarrays eignen sich besonders Flüssigprozesse. Wie Abbildung 3.8 zeigt, kann dabei zwischen strukturierenden und nicht-strukturierenden Verfahren unterschieden werden. Erstere erlauben eine gezielte Herstellung spezifischer Strukturen, die insbesondere für Sensorarrays notwendig sind. Denn diese bestehen aus mehreren unterschiedlichen fluoreszierenden Materialien. Diesbezüglich wurden exemplarische Verfahren ausgewählt, die im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Eignung genauer untersucht wurden. Dazu zählen die Tropfenbeschichtung, die Rotationsbeschichtung, das Elektrospinnen sowie das Aerosol-Jet-Drucken. Die Funktionsweise sowie die Vor- und Nachteile dieser vier Verfahren sollen im Folgenden genauer beschrieben werden. Außerdem wird die Herstellung mikrofluidischer Kanäle beschrieben, die beispielsweise für den Einsatz in kompakten Analysesystemen interessant sind.

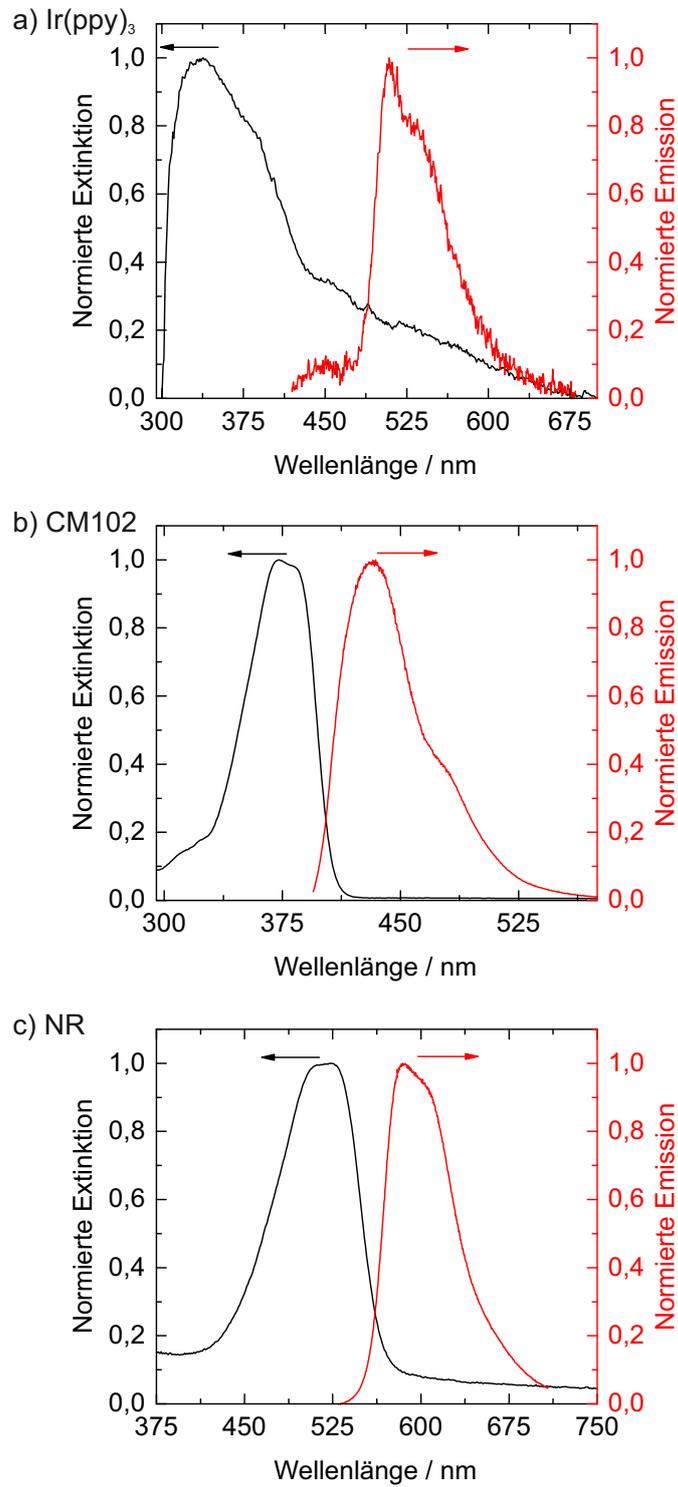


Abbildung 3.7: Gemessene Extinktions- und Emissionsspektren: a) Ir(ppy)₃ als Film, b) CM102 in Toluol und c) NR in Toluol.

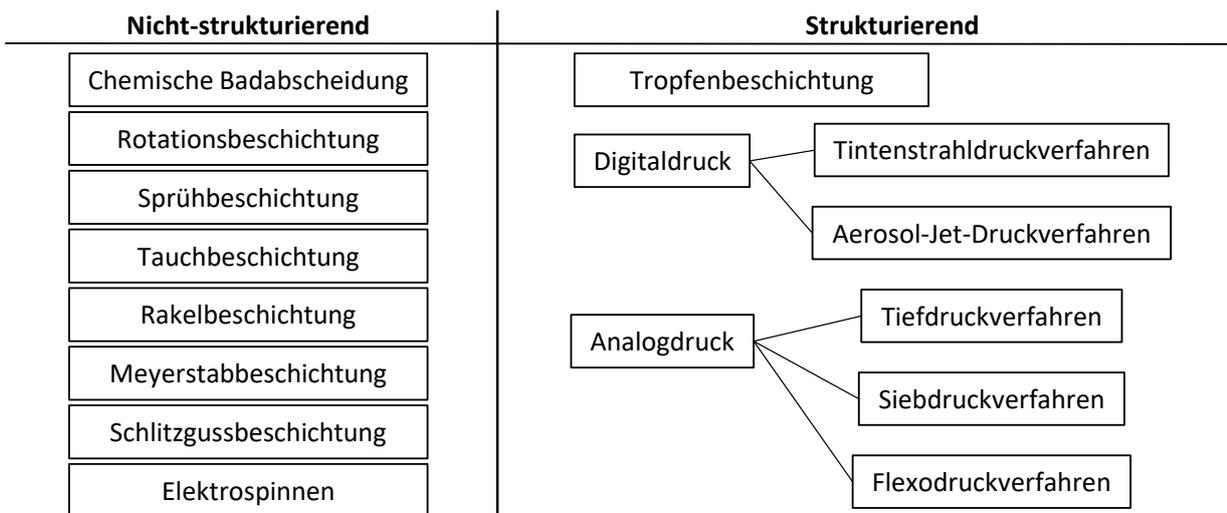


Abbildung 3.8: Übersicht verschiedener Verfahren zur Flüssigprozessierung von Fluoreszenz-Quenching-Sensoren und -Sensorarrays mit Unterscheidung der Strukturierbarkeit.

3.3.1 Tropfenbeschichtung

Bei der Tropfenbeschichtung wird das fluoreszierende Material beispielsweise mittels einer Pipette auf ein Substrat getropft. Für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden überwiegend Lösungen mit einer Konzentration zwischen 1 g/l und 5 g/l in Toluol angesetzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibt in der Regel eine inhomogene Kaffering-ähnliche Schicht auf dem Substrat zurück [146]. Zwar lässt sich mithilfe des pipettierten Volumens die Größe des getrockneten Tropfens in gewissem Maße kontrollieren, jedoch lassen sich reproduzierbare Proben nur schwer herstellen. Das Verfahren eignet sich aber aufgrund des geringen Aufwands zu Testzwecken. Reproduzierbare Proben lassen sich aber beispielsweise durch die Rotationsbeschichtung erreichen. Abbildung 3.9 zeigt eine schematische Darstellung der Tropfenbeschichtung. Details zu den Prozessparametern sind in Anhang 8.7 zu finden.

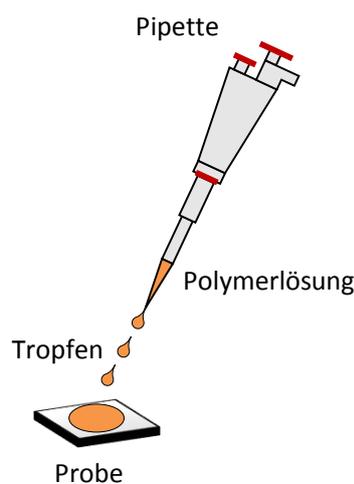


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Tropfenbeschichtung. Die Polymerlösung wird mit einer Pipette auf das Substrat getropft.

3.3.2 Rotationsbeschichtung

Bei der Rotationsbeschichtung wird das zu beschichtende Substrat mittels Vakuumsaugung auf einer rotationsfähigen Auflage fixiert. Analog zur Tropfenbeschichtung wird das aufzutragende Material vorab mit einer Konzentration zwischen 1 g/l und 5 g/l in Toluol gelöst. Anschließend wird die Lösung mithilfe einer Pipette auf das Substrat aufgetragen und in Rotation versetzt. Neben der Viskosität der Lösung bestimmen vor allem die Rotationsgeschwindigkeit, -beschleunigung und -dauer die Qualität und Dicke der Schicht. Üblicherweise werden die beschichteten Substrate anschließend auf einer Wärmeplatte oder in einem Ofen bei höheren Temperaturen ausgeheizt, um Lösungsmittelrückstände vollständig auszutreiben. Unter Umständen kann es aber zu schlechten Hafteigenschaften der Schicht kommen. Je nach Oberflächenenergie wird dann häufig das Substrat in einem Sauerstoffplasma vorbehandelt. Alternativ kommen manchmal auch Haftvermittler wie Hexamethyldisilazan (HMDS) zum Einsatz. Das Verfahren weist bei optimierten Parametern eine hohe Reproduzierbarkeit und Schichtqualität auf. Der hohe Materialverbrauch sowie die fehlende Strukturierbarkeit sind jedoch nachteilig. Durch die Kontrolle der Schichtdicke lassen sich aber Fluoreszenz-Quenching-Sensoren mit hoher Empfindlichkeit herstellen. Durch das Elektrosponnen können aber sogar noch empfindlicherer Sensoren hergestellt werden. Abbildung 3.10 eine schematische Darstellung der Rotationsbeschichtung. Die gewählten Prozessparameter stehen in Anhang 8.5 zur Verfügung.

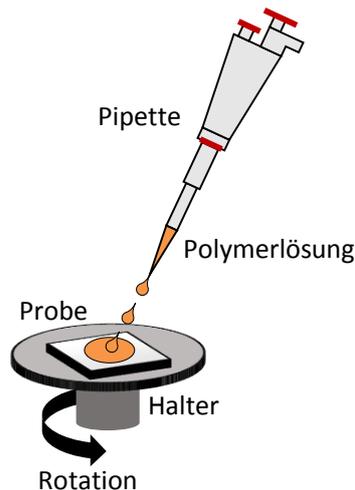


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Rotationsbeschichtung. Die Polymerlösung wird mit einer Pipette auf das Substrat getropft, das anschließend in Rotation versetzt wird.

3.3.3 Elektrosponnen

Das Elektrosponnen ermöglicht die flüssigbasierte Herstellung von Mikro- und Nanofasern [147]. Ähnlich zum Rotationsbeschichtungsverfahren muss das zu spinnende Material zunächst in einem Lösungsmittel gelöst werden. Üblicherweise wird die Lösung anschließend in eine Spritze mit dünner Austrittsnadel gefüllt. Beim eigentlichen Elektrosponnen wird die Lösung dann unter Vorschub, z.B. mittels einer Spritzenpumpe, in Richtung Substrat gedrückt, sodass sich zunächst ein Tropfen an der Nadelspitze bildet. Das Substrat ist üblicherweise eine metallische Kollektorplatte, da zwischen Nadel und Substrat ein hohes elektrisches Feld zwischen ein und mehreren 10 kV angelegt werden muss. Dieses sorgt dafür, dass die Abstoßung der Ladungen auf der Oberfläche des Tropfens mit der Oberflächenspannung, die den Tropfen stabilisiert,

konkurriert. Sobald die Ladungsabstoßung die Oberflächenspannung dominiert, bildet sich ein sogenannter Taylor-Konus, der bei weiterer Erhöhung des elektrischen Felds und konstantem Vorschub einen dünnen Materialstrahl ausstößt, der sich auf dem Weg zur Kollektorplatte verfestigt. Auf dem Substrat lagert sich somit mit zunehmender Zeit eine Matte an dünnen Fasern ab. Neben der elektrischen Feldstärke und dem Vorschub wirken sich insbesondere die Viskosität der Materiallösung und der Abstand der Kollektorplatte auf die Qualität der Fasern, z.B. hinsichtlich der Faserdicke, aus. Im Vergleich zur Rotationsbeschichtung werden hierbei Lösungen mit höherer Viskosität benötigt, die eine hohe Konzentration (in dieser Arbeit etwa 10 g/l) voraussetzt. Dennoch ist der Materialverbrauch beim eigentlichen Spinnvorgang im Vergleich zur Tropfen- und Rotationsbeschichtung gering. Das Verfahren eignet sich darüber hinaus für die Herstellung besonders empfindlicher Fluoreszenz-Quenching-Sensoren, da durch die Mikro- bzw. Nanofasern eine hohe Oberfläche bei kleinem Volumen vorliegt, sodass die Fasern effizient mit Analyten interagieren können [147–149]. Allerdings lässt sich die Verteilung der Fasern kaum kontrollieren, wodurch die Reproduzierbarkeit erheblich eingeschränkt und die Herstellung von Sensorarrays aus unterschiedlichen Materialien erschwert wird. Diese Nachteile lassen sich aber größtenteils durch den Einsatz des Aerosol-Jet-Druckens kompensieren. Abbildung 3.11 zeigt eine detaillierte Darstellung des Elektrosplinnens. Weitere Angaben zu den gewählten Prozessparametern sind in Anhang 8.6 zu finden.

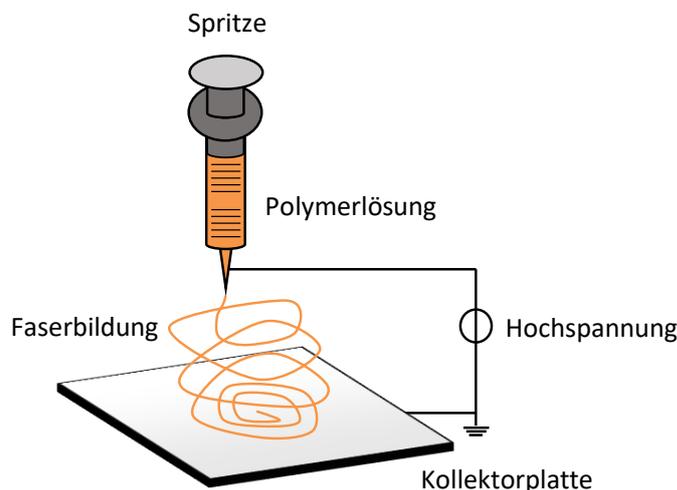


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Elektrosplinnens. Die Polymerlösung bildet aufgrund eines hohen elektrischen Felds zwischen Spritzennadel und Kollektorplatte einen Taylor-Konus, wodurch sich Mikro- und Nanofasern auf die Kollektorplatte abscheiden lassen.

3.3.4 Aerosol-Jet-Drucken

Das Aerosol-Jet-Druckverfahren ist ein Beispiel für einen Digitaldruckprozess, mit dem sich beliebige Strukturen drucken lassen [150]. Dazu muss zunächst eine druckbare Tinte des fluoreszierenden Materials angesetzt werden, die dann in einem Ultraschallbad in ein Aerosol umgewandelt wird. Dieses Gemisch besteht also aus fein verteilten Tintenpartikeln im sub- μm -Bereich, die mittels eines Stickstoff-Trärgases zum Druckkopf geleitet werden. Die Schwebeteilchen des Aerosols werden im Druckkopf schließlich mithilfe eines Stickstoff-Hüllgases koaxial gebündelt bzw. fokussiert und durch eine keramische Düse geleitet. Anschließend trifft die vernebelte Tinte auf das darunter platzierte Substrat im Abstand von etwa 5 bis 10 mm. Der Durchmesser der Düsenöffnung (in dieser Arbeit 200 μm) gibt dabei die maximale Strukturgröße eines Punktes bzw. einer Linie vor, die aber durch die Fokussierung mittels des Hüllgases verkleinert

werden kann. Um definierte Strukturen zu drucken, verfügt der Drucker über ein mechanisches Shutter mit Auffangreservoir, sodass der Materialfluss auf das Substrat gezielt unterbrochen werden kann ohne die Aerosolerzeugung zu beeinflussen. Diese kann einerseits je nach Einstellung des Ultraschallgenerators und je nach Stellung des Tintenbehälters (Winkel und Volumenanteil des Tintenbehälters im Ultraschallbad) leicht unterbrochen werden, sodass kein Material mehr zum Substrat gelangt. Andererseits kann es bei falscher Einstellung zu einer Kondensation am Trägerschlauch kommen, wodurch große Tropfen zum Druckkopf gelangen können, die unkontrolliert aus der Düse austreten. In diesem Fall muss der Druckprozess unterbrochen werden. Neben der Aerosolerzeugung gibt es weitere Parameter, die einen Einfluss auf die gedruckte Schicht haben können. Dazu zählen unter anderem die Flussraten des Träger- und Hüllgases sowie die Substrattemperatur. Eine Erhöhung der Trägergasflussrate erhöht beispielsweise den Materialdurchsatz womit höhere Schichtdicken erreicht werden können. Daneben führt eine Erhöhung des Hüllgases zu einer verstärkten Fokussierung, wodurch sich kleinere Strukturgrößen realisieren lassen. Mithilfe der Substrattemperatur lässt sich darüber hinaus gezielt die Trocknung der Tinte einstellen. Damit lässt sich beispielsweise das sogenannte Kaffeering-Phänomen kontrollieren [146, 151]. Im Querschnitt kann häufig eine homogene Schicht beobachtet werden, die von einem Ring höherer Schichtdicke umrundet ist. Der Trocknungsprozess lässt sich darüber hinaus über den Lösungsmittelanteil kurz vor der Schichtabscheidung durch Regelung der Temperatur des Trägerschlauchs im Druckkopf steuern. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Tinten wurde den Materiallösungen zusätzlich der Hochsieder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin) im Volumenverhältnis 1:1 hinzugefügt, um die Verflüchtigung des Lösungsmittels vor Auftreffen auf dem Substrat zu vermeiden. Besonders vorteilhaft sind der geringe Materialverbrauch beim Drucken und der hohe Freiheitsgrad sowie die Reproduzierbarkeit der Strukturen. Damit eignet sich das Verfahren grundsätzlich für die kostengünstige Herstellung von Sensorarrays. In dieser Arbeit wurde der Drucker AJ-300 der Firma Optomec eingesetzt. Abbildung 3.12 zeigt eine detaillierte Darstellung des Aerosol-Jet-Druckverfahrens. Weitere Informationen zu den Prozessparametern gibt Anhang 8.8.

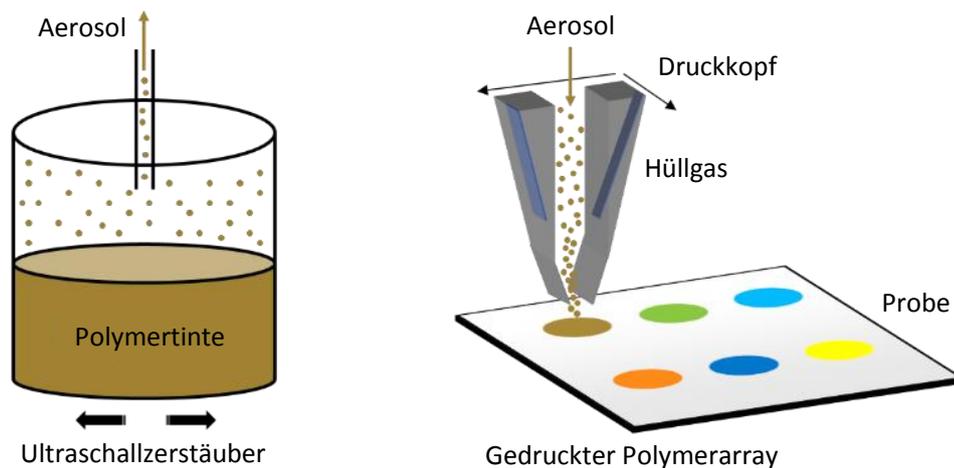


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Aerosol-Jet-Druckverfahrens. Die Polymertinte wird in einem Ultraschallbad vernebelt und in einem Trägergas zum verfahrbaren Druckkopf geführt, in dem sie mithilfe eines Hüllgases fokussiert wird.

3.3.5 Rolle-zu-Rolle Heißprägen und Versiegeln

Zur Herstellung mikrofluidischer Kanäle wurde das Rolle-zu-Rolle Heißprägen eingesetzt. Dieses Verfahren ermöglicht oberhalb der Glasübergangstemperatur die dauerhafte Verformung einer thermoplastischen Polymerfolie, die als Substrat dient [152]. Dazu wird das Substrat zunächst von einer Rolle abgerollt, zwischen zwei Zylindern hindurchgeführt und heißgeprägt sowie anschließend auf einer weiteren Rolle wieder aufgerollt. Grundsätzlich ermöglicht diese Art des Heißprägens einen hohen Durchsatz und damit eine kostengünstige Produktion. Durch dieses Verfahren können Strukturen bis in den sub-100 nm-Bereich übertragen werden [153]. Zur Strukturübertragung können beispielsweise zwei heizbare Stahlzylinder eingesetzt werden, von denen einer den Negativabdruck der zu übertragenden Struktur (Stempel) trägt. Abbildung 3.13 verdeutlicht diesen Vorgang. Für den Stempel wird häufig ein galvanisch hergestelltes Formwerkzeug aus Nickel verwendet. Alternativ kann aber auch einer der Zylinder direkt strukturiert werden.

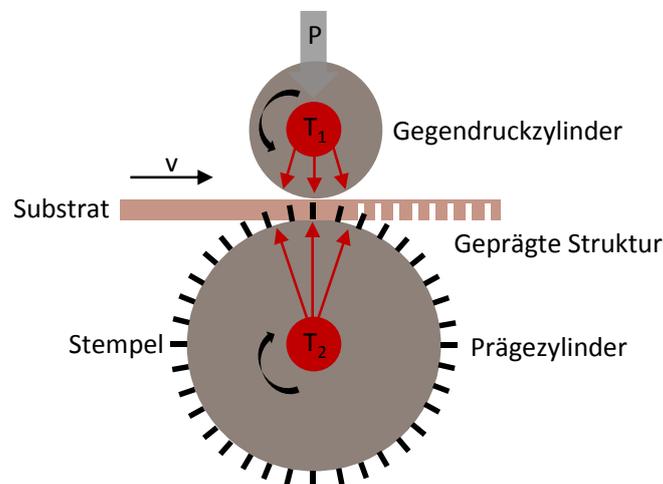


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Rolle-zu-Rolle Heißprägeverfahrens. Das Substrat wird durch zwei beheizbare Zylinder geführt, von denen einer eine Stempelstruktur trägt, die in das Substrat übertragen wird.

Für die in dieser Arbeit hergestellten mikrofluidischen Kanäle wurde ein am LTI vorhandener Aufbau verwendet. Die darin verwendeten Stahlzylinder sind jeweils von innen über eine 2 kW Halogenlampe beheizbar, wodurch die zu prägenden Substrate indirekt über die Glasübergangstemperatur gebracht werden können. Der Prägezylinder wird über eine mehrfache Übersetzung durch einen Motor in Rotation versetzt, wodurch die Geschwindigkeit zwischen 26,17 und 223,29 cm/min eingestellt werden kann. Der Gegendruckzylinder kann mittels Druckluft mit einem Anpressdruck zwischen 0 und 10 bar auf das Substrat gepresst werden und wird somit durch die Rotation des Prägezylinders indirekt mitbewegt. Anstatt eines Nickelstempels wurde in dieser Arbeit ein bereits vorhandener Epoxidharz-Stempel verwendet, der deutlich schneller und kostengünstiger hergestellt werden kann. Dafür werden zunächst die Stempelstrukturen durch eine UV-Lithographie erzeugt. Im Anschluss daran werden die Photolackstrukturen durch die sogenannte Softlithographie zunächst in Polydimethylsiloxan (PDMS) und anschließend in Epoxidharz auf eine 100 µm Stahlfolie übertragen. Der so erzeugte Epoxidharz-Stahl-Stempel wird auf dem magnetischen Prägezylinder befestigt und zeichnet sich durch Flexibilität bei gleichzeitiger Temperatur- und Druckstabilität aus. Zur Vorbereitung des Prägeprozesses wird zunächst das Substratmaterial Polystyrol (PS) mit

Druckluft gereinigt und in den Rolle-zu-Rolle-Aufbau eingespannt. Anschließend werden die Zylinder entsprechend des eingestellten Anpressdrucks in Arbeitsstellung gefahren und beheizt. Nach Einstellung eines Temperaturgleichgewichts oberhalb der Glasübergangstemperatur wird der Prägezyylinder mit der eingestellten Prägegeschwindigkeit in Rotation versetzt. Nach Abschluss des Prägevorgangs wird das Substrat aus dem noch heißen Aufbau ausgebaut, um eine plastische Verkrümmung durch die formgebenden Zylinder weitestgehend zu vermeiden. Anschließend stehen die geprägten Substrate für weitere Modifikationen zur Verfügung, beispielsweise für das Aerosol-Jet-Drucken [154, 155]. Für die anschließende Kanalversiegelung wird erneut der Aufbau verwendet, jedoch ohne den Einsatz eines Stempels.

3.4 Charakterisierungsverfahren und Messmethoden

Im folgenden Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur Materialcharakterisierung und die verwendeten Messmethoden vorgestellt. Die eingesetzten fluoreszierenden Materialien wurden dazu hinsichtlich der Schichtdicke und ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Letztere Untersuchungen umfassen Extinktions- und Emissionsspektren sowie HOMO- und LUMO-Energien. Darüber hinaus werden Methoden diskutiert, mit denen sich die für das Fluoreszenz-Quenching relevanten Größen messen lassen. Dies beinhaltet die Messung der Analytaufnahme in einer fluoreszierenden Schicht, die PLQY, die Photolumineszenz-Lebensdauer und die Photolumineszenzintensität.

3.4.1 Schichtdicken

Das taktile Profilometer Bruker XT wurde zur Schichtdickenmessung verwendet. Bei der taktilen Profilometrie wird eine dünne Diamantspitze mit konstanter Geschwindigkeit über die zu untersuchende Probe gefahren. Auf diese Weise wird ein Höhenprofil nach dem Tastschnittverfahren aufgenommen. Bei geschlossenen Schichten muss zuvor mithilfe eines geeigneten Werkzeugs ein Teil der Schicht entfernt werden, sodass die Höhendifferenz zwischen Schicht- und Substratoberfläche durch die Diamantspitze erastet werden kann. Dabei ist darauf zu achten, dass das darunter liegende Substrat durch den Kratzvorgang nicht beschädigt wird. Der schematische Aufbau eines Profilometers ist in Abbildung 3.14 dargestellt.

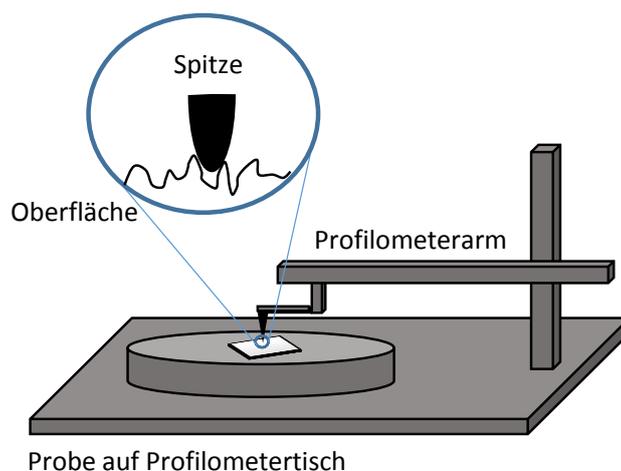


Abbildung 3.14: Schematischer Aufbau eines Profilometers. Eine dünne Spitze wird über die Probenoberfläche gefahren, um das Höhenprofil abzutasten.

3.4.2 Extinktion und Emission

Extinktions- und Emissionsspektren wurden mithilfe verschiedener Geräte bestimmt. Unter anderem wurden dazu die Spektrometer Varian Cary Eclipse und Cary 5000 der Firma Agilent, LAMBDA1050 der Firma Perkin Elmer und Flame-S der Firma Ocean Optics verwendet. Beim ersten handelt es sich um ein sogenanntes Fluoreszenzspektrometer, das mit je einem Monochromator auf Anregungs- und Emissionsseite ausgestattet ist. Zur Messung des spektralen Extinktionsvermögens und der spektralen Fluoreszenzemission wird in Spektrometern üblicherweise polychromatische Strahlung einer Halogen-Quelle über einen Konkavspiegel parallelisiert und anschließend über einen Monochromator mit Beugungsgitter spektral aufgeweitet. Über die Öffnung des Spalts bzw. durch Verkippung des Gitters kann einer Probe über einen zusätzlichen Konkavspiegel gebündelte monochromatische Strahlung zur Verfügung gestellt werden. Somit lässt sich ein durch das Gitter vorgegebener Wellenlängenbereich sukzessive abfahren. Typischerweise wird der monochromatische Strahl nicht nur auf die Probe geleitet, sondern auch über einen Strahlteiler zu einem Referenzpfad. Bei einem herkömmlichen Absorptionsspektrometer wird nun beispielsweise der direkt transmittierte oder der direkt absorbierte Anteil durch die Probe im Vergleich zur Referenz durch einen im Lock-In-Modus betriebenen Detektor gemessen. Dadurch können auf unkomplizierte Weise Extinktionsspektren gemessen werden. Zur Messung der diffusen Transmission und Reflexion ist die Verwendung einer Ulbricht-Kugel (U-Kugel) erforderlich. Beim Fluoreszenzspektrometer befindet sich vor dem Detektor auch ein Monochromator, sodass in gleicher Weise die Fluoreszenzemission einer Probe spektral gescannt werden. Zur Verdeutlichung ist der schematische Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers in Abbildung 3.15 dargestellt.

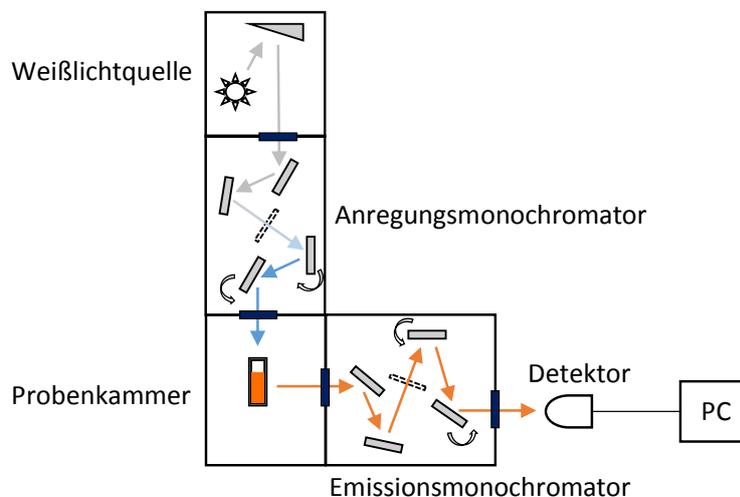


Abbildung 3.15: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers (ohne Referenzpfad). Die Strahlung der Weißlichtquelle wird über einen Monochromator spektral aufgeweitet, sodass die Probe mit einer einstellbaren Wellenlänge angeregt werden kann. Der zweite Monochromator mit nachgeschaltetem Detektor ermöglicht dann die spektrale Erfassung des Emissionsspektrums der Probe.

3.4.3 Molekülorbitale: HOMO und LUMO

Zur Messung der HOMO-Energielevel wurde die sogenannte Photoelektronenspektroskopie in Luft (PESA) mithilfe des Riken Keiki AC-2 von RKI Instruments durchgeführt. Dabei wird die zu untersuchende Probe

monochromatischer UV-Strahlung ausgesetzt, wodurch Elektronen durch den äußeren photoelektrischen Effekt freigesetzt werden, sofern die Anregungsenergie größer als die Austrittsarbeit ist. Die Photoelektronen ionisieren den Sauerstoff in der Luft, der durch Anlegen eines schwachen elektrischen Feldes zur Detektoreinheit beschleunigt wird. Innerhalb der Detektoreinheit wird der ionisierte Sauerstoff nochmals in einem stärkeren elektrischen Feld beschleunigt. In der Anode der Detektoreinheit wird ein Elektron anschließend durch Deionisation des Sauerstoffs über einen messbaren Strom detektiert. Zum Zählen der Elektronenanzahl sind zwei zusätzliche Gitter in der Detektoreinheit untergebracht, die unter anderem den Zähler neutralisieren und die Probe vor den während der Entladung generierten positiven Ionen schützen [156]. Dieses Verfahren erlaubt durch schrittweise Erhöhung der Anregungsenergie eine Messung der Austrittsarbeit bzw. des Ionisationspotentials innerhalb weniger Minuten. In organischen Halbleitern entspricht dies der HOMO-Energie. Abbildung 3.16 zeigt die Prinzipskizze der PESA-Messung. Die Bestimmung des LUMO-Energielevels erfolgt dann indirekt über die Differenz des HOMOs und der optischen Bandlücke. Gemäß des Tauc-Modells kann die optische Bandlücke durch die Extrapolation des langwelligigen Abfalls des Extinktionsspektrums eines Materials abgeschätzt werden. Dabei entspricht der Schnittpunkt mit der eV-Achse in etwa der optischen Bandlücke [157, 158].

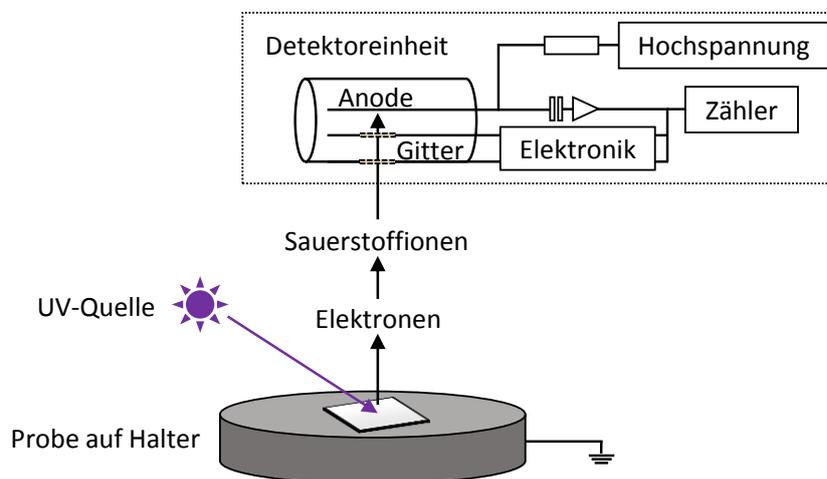


Abbildung 3.16: Schematischer Aufbau des PESA-Instruments. Mittels einer UV-Quelle werden Elektronen über den äußeren photoelektrischen Effekt aus der Probe extrahiert. Diese ionisieren den Sauerstoff in der Luft, der in einer Detektoreinheit durch zählbare Elektronen wieder deionisiert wird. Damit lässt sich die Austrittsarbeit der Probe bestimmen.

3.4.4 Massenaufnahme

Die Analytaufnahme durch eine Dünnschicht während des Fluoreszenz-Quenchings wurde mithilfe einer Quarz-Kristallwaage (QCM) des openQCM-Projekts gemessen. Dazu wird kontinuierlich die Frequenz eines Quarzkristalls ausgewertet, der aufgrund des piezoelektrischen Effekts bei Massenaufnahme seine Schwingfrequenz ändert. Üblicherweise ist der Quarzkristall dabei zwischen zwei Elektroden platziert. Zur Bestimmung der Massenaufnahme kann die Sauerbrey-Gleichung gemäß

$$\Delta m = -\frac{A\sqrt{\rho\mu}}{2f_0^2}\Delta f \quad (3.1)$$

verwendet werden [159]. $f_0 = 10 \text{ MHz}$ ist die Resonanzfrequenz des Kristalls, $\rho = 2,643 \text{ g/cm}^3$ ist die Dichte des Kristalls, $\mu = 2,947 \cdot 10^{11} \text{ g/cm/s}^2$ ist das Schubmodul des Kristalls und $A = 9\pi \text{ mm}^2$ ist die aktive Gold-Titan-Elektrodenfläche. Damit kann eine Empfindlichkeit von etwa $4,42 \text{ ng/Hz}$ erreicht werden. Das Prinzip einer QCM ist in Abbildung 3.17 dargestellt.

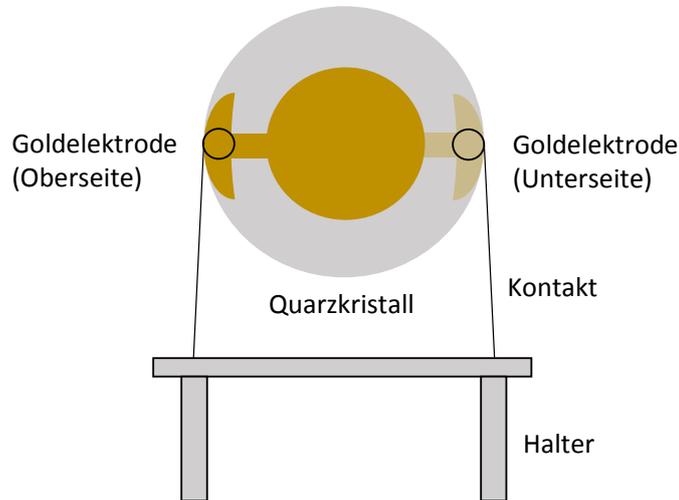


Abbildung 3.17: Schematischer Aufbau einer QCM. Der als Schwingkreis betriebene Quarzkristall befindet sich zwischen zwei Goldelektroden. Lagern sich auf dieser Anordnung Teilchen an, so ändert der Quarzkristall aufgrund des piezoelektrischen Effekts seine Schwingfrequenz. Dies ermöglicht während des Fluoreszenz-Quenchings die Quantifizierung der Analytaufnahme einer Dünnschicht, die auf die QCM prozessiert wurde.

3.4.5 Photolumineszenz-Quantenausbeute

Die PLQY wurde in einem KIT-eigenen Aufbau gemessen. Als Anregungsquelle wurde eine mittels Laserdiodentreiber (ITC4001, Thorlabs GmbH) betriebene 375 nm LED (LED375L, Thorlabs GmbH) verwendet. Die von der LED ausgehende Strahlung wurde über eine Linse in eine U-Kugel der Firma LabSphere mit einem Durchmesser von 15 cm geleitet. Die von der darin zentral platzierten Probe ausgehende Photolumineszenz wurde mit einer optischen Faser (FP1000URT, Thorlabs GmbH) in ein Spektrometer (AvaSpec-2048x64-TEC, Avantes BV) eingekoppelt, das mittels einer zertifizierten Halogen-Lampe (HL-3plus, Ocean Optics) kalibriert wurde. Abbildung 3.18 zeigt den verwendeten Aufbau schematisch.

Zur Bestimmung der PLQY wurden die Photolumineszenzspektren mithilfe der 2M- und 3M-Methode gemessen und analysiert [160, 161]. Bei der 2M-Methode wird zunächst ein Spektrum mit angeschalteter Anregung, aber leerer U-Kugel zur Aufnahme des Hintergrunds gemessen. Da die durch das Spektrometer bestimmte Intensität proportional zur Anregungsleistung ist, muss die gemessene Intensität mit der jeweiligen Wellenlänge multipliziert werden, um Werte zu erhalten, die proportional zur Anzahl der Photonen sind. Dies wird durch Integration des für die PLQY-Berechnung zugrunde gelegten Spektralbereichs erreicht. Anschließend kann die PLQY über

$$\Phi_{2M} = \frac{P_b}{L_a - L_b} \quad (3.2)$$

berechnet werden. P_b ist der zur Photonenzahl proportionale Wert, der sich aus der Integration der gemessenen spektralen Photolumineszenzintensität der Probe ergibt. L_b ist der zur Photonenzahl proportionale Wert, der sich aus der Integration der gemessenen spektralen Anregungsintensität ergibt, und L_a ist

der zur Photonenzahl proportionale Werte, der sich aus der Integration der gemessenen spektralen Hintergrundintensität ergibt. Bei der 3M-Methode hingegen wird zusätzlich die spektrale Intensität gemessen, bei der die Probe nicht direkt dem Anregungsstrahl ausgesetzt ist. Dabei berechnet sich die PLQY über

$$\Phi_{3M} = \frac{P_c - (1 - A) P_b}{AL_a} \quad (3.3)$$

mit

$$A = 1 - \frac{L_c}{L_b}, \quad (3.4)$$

sofern alle Photonen der Anregungsstrahlung bei der Messung von P_c und L_c direkt auf die Probe treffen. Allgemein bezeichnet P den zur Photonenzahl proportionale Wert, der sich aus der Integration der gemessenen spektralen Photolumineszenzintensität der indirekt (Index b) bzw. direkt (Index c) bestrahlten Probe ergibt. L ist der zur Photonenzahl proportionale Wert, der sich aus der Integration der gemessenen spektralen indirekten (Index b) bzw. direkten (Index c) Anregungsintensität ergibt. L_a ist so definiert wie in Gleichung 3.2. Bei stark absorbierenden Proben empfiehlt sich eine zusätzliche Reabsorptionskorrektur [162]. Alle in dieser Arbeit angegebenen PLQY-Werte wurden nach der 2M-Methode ohne Reabsorptionskorrektur berechnet. Die Messung nach der 3M-Methode zeigte im Vergleich zur 2M-Methode nur vernachlässigbare Abweichungen.

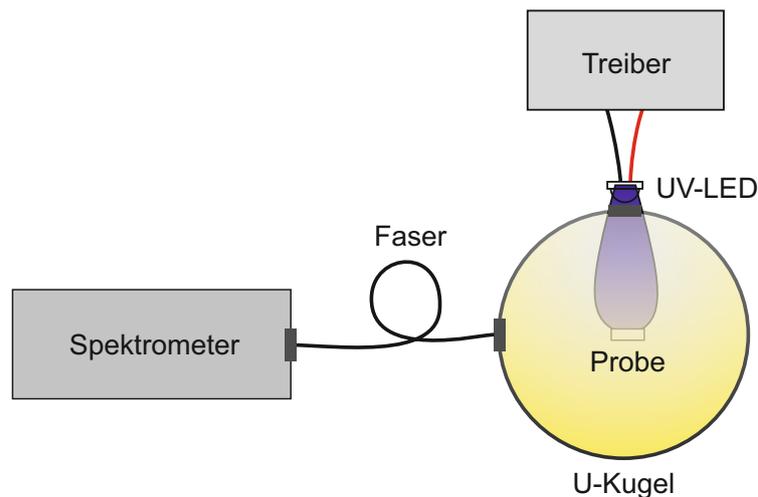


Abbildung 3.18: Schematischer Aufbau des PLQY-Messaufbaus. Die Probe wird in einer U-Kugel platziert, mit einer UV-LED angeregt und das Emissionsspektrum mithilfe eines Spektrometers gemessen.

3.4.6 Fluoreszenzlebensdauer

Zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer im ps-Bereich wurde ein KIT-eigener Messplatz mit Streak-Kamera (C10910-02, Hamamatsu) und synchronisierter Sweep-Einheit (M10911-01, Hamamatsu) verwendet. Anhand des schematischen Aufbaus in Abbildung 3.19 kann das grundlegende Funktionsprinzip einer Streak-Kamera erklärt werden [163].

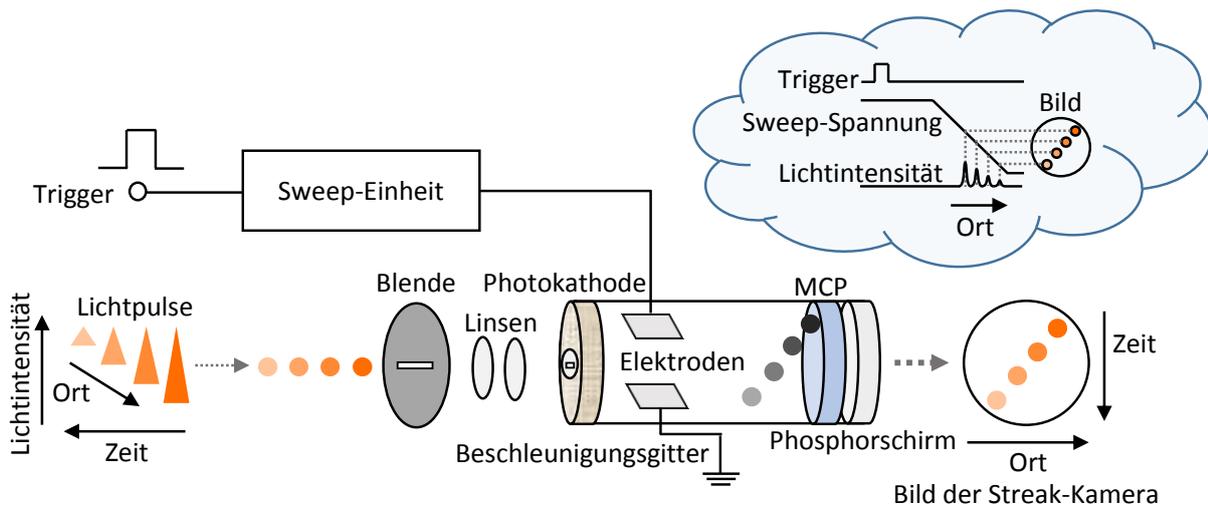


Abbildung 3.19: Schematischer Aufbau einer Streak-Kamera [163]. Die zeitliche Information der Lichtpulse wird in eine örtliche Information transformiert, wodurch sich die Photolumineszenzlebensdauer bestimmen lässt.

Zur anschaulichen Erklärung werden vier zeitlich versetzte Lichtpulse betrachtet, die in Richtung Streak-Kamera ausgesendet werden [163]. Am Eingang der Streak-Kamera durchlaufen diese Pulse einen Eingangsschlitz und Linsenoptiken. Jeder der sequentiell eintreffenden Lichtpulse erzeugt dann auf der Photokathode eine bestimmte Anzahl an Elektronen proportional zur Lichtintensität des jeweiligen Pulses. Die Elektronen werden zwischen zwei Sweep-Elektroden, die über eine Verzögerungseinheit mit der Lichtpulserzeugung synchronisiert sind, beschleunigt und abgelenkt. Typischerweise liegt eine sinusförmige Spannung an den Elektroden an, von der nur der annähernd linear veränderliche Teil für das Sweeping verwendet wird. Somit werden die jeweiligen Elektronen unterschiedlich stark abgelenkt und treffen nacheinander örtlich und annähernd linear versetzt auf der Mikrokanalplatte (MCP) auf (vergleiche Abbildung 3.19). Die MCP sorgt dann für eine Elektronenvervielfachung, bevor die Elektronen auf einem Phosphorschirm wieder in Lichtsignale umgewandelt werden. Dadurch liegt eine örtliche Abbildung der zeitlich versetzten Lichtpulse vor. Mit einem vor der Streak-Kamera positionierten Spektrometer (SP31, Princeton Instruments) lässt sich aus dieser Information zusätzlich eine spektrale Intensitätsverteilung ableiten. An der Streak-Kamera befindet sich außerdem eine CMOS-Kamera (ORCA-Flash4.0 V2, Hamamatsu), um den transienten Verlauf der Intensität des gemessenen Lichts als Bildfolge darstellen zu können. Die horizontale Position auf dem Bild repräsentiert dann die Wellenlänge, während die vertikale Position der zeitlichen Verschiebung der Lichtpulse, also dem relativen Emissionszeitpunkt, entspricht. Abbildung 3.20 zeigt die Hauptelemente des gesamten Messaufbaus sowie ein beispielhaftes Kamerabild. Zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer muss ein geeigneter Anregungslaser eingesetzt werden, um die Fluoreszenz der Probe in kurzen zeitlichen Abständen anregen zu können. Dazu wurde ein durch ein Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser gepumpter Titan:Saphir-Laser (Chameleon Ultra II, Coherent) mit einer Pulsweite von 100 fs und einer Wiederholrate von 80 MHz verwendet. Der Ti:Sa-Laser hat einen Abstimmbereich zwischen 680 und 1080 nm. Zur Fluoreszenzanregung ist aber UV-Strahlung nötig. Deshalb wurde zusätzlich ein optisch parametrischer Oszillator (Chameleon Compact OPO, APE) zur Frequenzverdopplung eingesetzt, um die eingestellte Anregungswellenlänge von 730 nm auf 365 nm zu reduzieren. Gemäß Abbildung 3.20 b) und obiger Erklärung liefert die Streak-Kamera bei einer Messung also ein Bild, das die Intensität als Funktion der Wellenlänge in horizontaler Richtung und als Funktion der Zeit in vertikaler Richtung darstellt. Aus diesem kann die Fluoreszenzlebensdauer in erster Näherung

visuell abgeschätzt werden. Eine genauere Analyse der einzelnen gespeicherten Daten, die für jeden Zeitschritt das jeweilige Spektrum enthalten, erlaubt dann eine genauere Bestimmung der Lebensdauer.

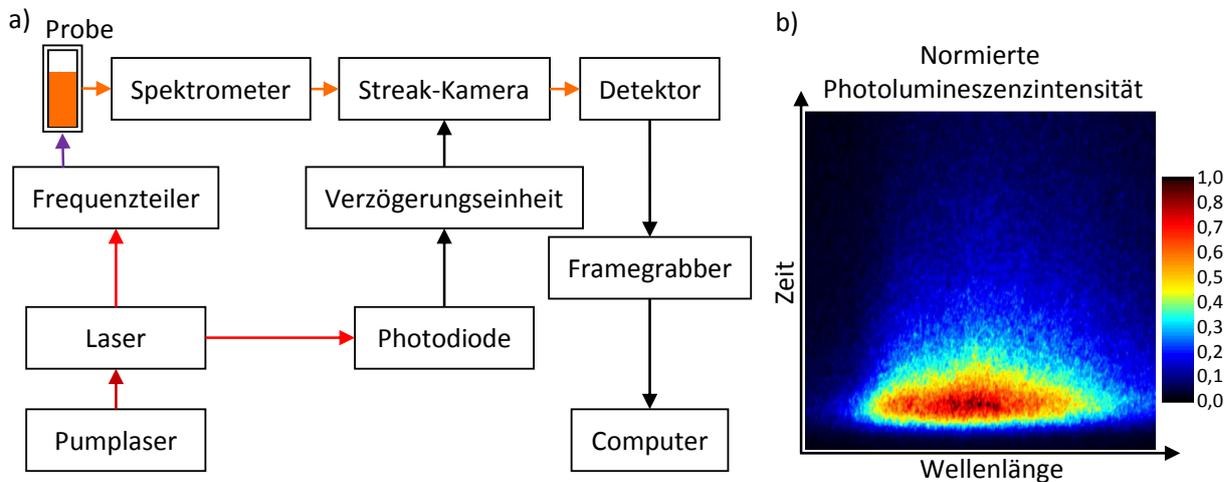


Abbildung 3.20: a) Messaufbau zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer [163]. b) Beispielhaftes Bild der CMOS-Kamera.

3.5 Auswertung und Interpretation der Fluoreszenzintensität

Der nachfolgende Abschnitt behandelt die Auslesung der Fluoreszenzintensität zur Bestimmung des Fluoreszenz-Quenchings sowie Methoden zur Vorverarbeitung und zur Mustererkennung für das Fluoreszenz-Quenching in Sensorarrays, mit deren Hilfe detektierte Analyten klassifiziert werden können.

3.5.1 Intensitätsauswertung

Für die Bestimmung der Fluoreszenzintensität eines Kamerabildes wurde entweder der mittlere Grauwert oder der durch Integration der Pixelwerte innerhalb eines vordefinierten Bereichs (ROI) ermittelte Grauwert ausgewertet. Innerhalb einer ROI können aber dunkle Pixel vorliegen, z.B. wenn die fluoreszierende Schicht nicht vollständig geschlossen ist oder fehlerhafte Kamerapixel vorliegen. In diesem Fall ist eine Korrektur notwendig. Bei RGB-Kameras ist zudem darauf zu achten, dass keiner der Farbkanäle gesättigt ist. Eine Sättigung muss dem menschlichen Auge nicht notwendigerweise sichtbar sein. Deshalb sollten stets die Histogramme der einzelnen Farbkanäle auf Sättigung überprüft werden. Liegt eine Sättigung vor, lässt sich diese entweder durch eine geringere Anregungsleistung oder durch eine kürzere Belichtungsdauer bzw. kleinere Verstärkung vermeiden. Abbildung 3.21 zeigt das Kamerabild und das Histogramm eines beispielhaften Fluoreszenz-Quenching-Sensors bei Übersättigung und bei nicht-sättigender Belichtung in Abwesenheit eines Analyten sowie in Anwesenheit eines Analyten. Um nur die Emission der fluoreszierenden Materialien zu berücksichtigen, ist zusätzlich eine Hintergrundkorrektur notwendig. Dazu wurde stets ein weiterer Bildbereich ausgewertet, der nur den Hintergrund abbildet. Gesättigte Farbkanäle und ein Unterschlagen des Hintergrunds können schnell zu großen Abweichungen führen [164]. Für Zwecke der Vergleichbarkeit, insbesondere bei der Angabe von Stern-Volmer-Konstanten, ist daher die Beschreibung der Intensitätsbestimmung und der durchgeführten Korrekturen unabdingbar.

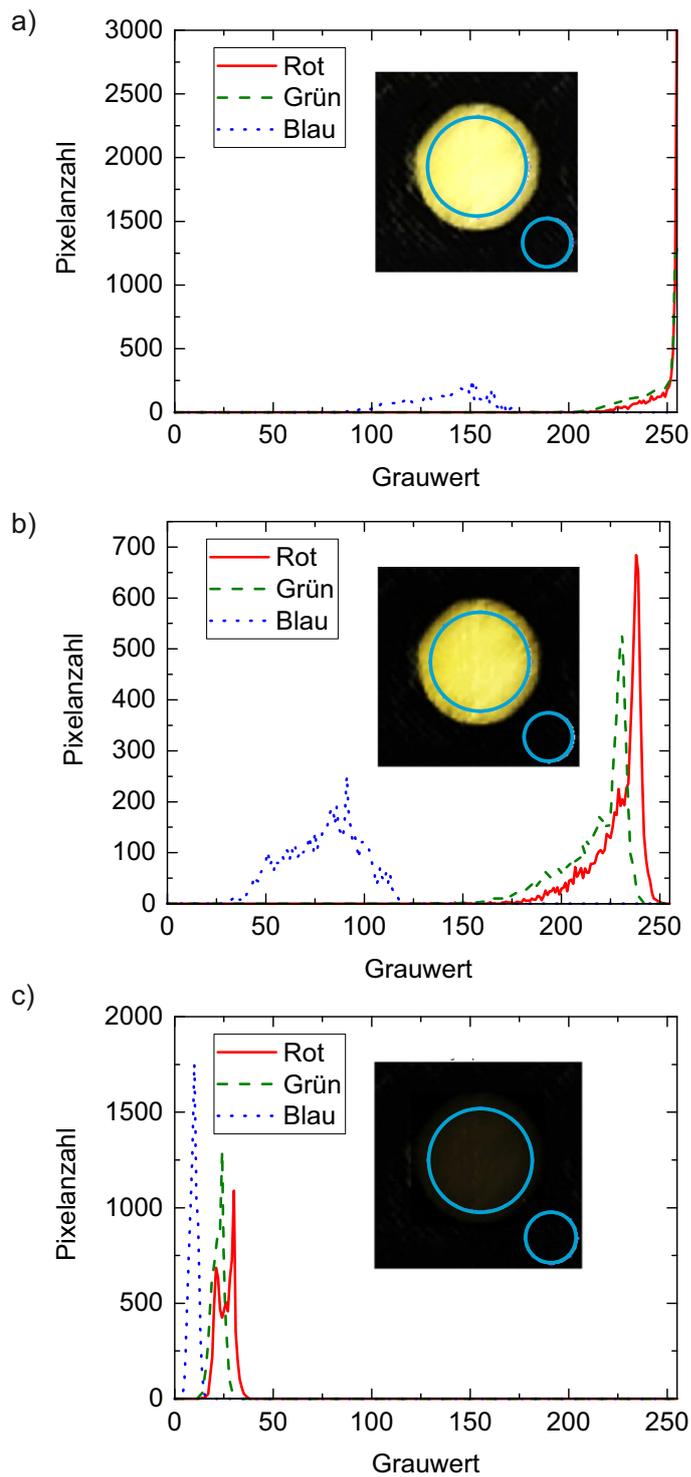


Abbildung 3.21: Beispiele für die Auslesung eines Fluoreszenz-Quenching-Sensors: a) Gesättigte Farbkanäle in Abwesenheit eines Analyten, b) nicht-sättigende Belichtung in Abwesenheit eines Analyten und c) nicht-sättigende Belichtung in Anwesenheit eines Analyten. Die Intensität des Grauwerts skaliert aufgrund der eingesetzten 8-Bit Kamera zwischen 0 und 255.

Zur Diskussion prozentualer Änderungen wird anstelle des typischerweise angegebenen Intensitätsverhältnis ($\frac{I_0}{I}$) die Quenching-Effizienz (QE) gemäß

$$QE = \frac{I_0 - I}{I_0} \quad (3.5)$$

ausgedrückt. Dies darf nicht mit der Quanteneffizienz verwechselt werden, die auch öfters als QE abgekürzt wird. Die Darstellung der Quenching-Effizienz ist im Gegensatz zum Intensitätsverhältnis aber nichtlinear zur Konzentration, da

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - \left(\frac{I_0}{I}\right)^{-1} = 1 - \frac{1}{1 + K_{SV}[Q]} \quad (3.6)$$

mit K_{SV} als Stern-Volmer Konstante. Diese Tatsache hat in der Regel einen Einfluss auf die später diskutierten Mustererkennungsverfahren. Dies liegt unter anderem daran, dass sich für diese Darstellung die Quenching-Effizienz bei großen Intensitätsunterschieden nicht wesentlich ändert, bei kleinen hingegen stark. Für das klassische Intensitätsverhältnis verhält es sich genau umgekehrt. Bei ausgeprägtem Fluoreszenz-Quenching ergibt sich eine starke Streuung durch die großen Intensitätsunterschiede.

3.5.2 Intensitätsnormalisierung

Die Normalisierung lässt sich typischerweise für qualitative Untersuchungen heranziehen, bei denen für lineare Fluoreszenzänderungen Erkenntnisse unabhängig der Analytkonzentration gewonnen werden sollen [165–168]. Bei Verwendung eines Sensorarrays mit D fluoreszierenden Materialien ergibt sich die normalisierte Intensität I_{norm} einer Beobachtung i dadurch, dass jeder Intensitätswert I eines Materials j durch die Wurzel der summierten Intensitätsquadrate aller Materialien gemäß

$$I_{ij,\text{norm}} = \frac{I_{ij}}{\sqrt{\sum_{j=1}^D I_{ij}^2}} \quad (3.7)$$

geteilt wird. Insbesondere bei den später diskutierten Mustererkennungsverfahren lässt sich dadurch aus einem konzentrationsabhängigen Datensatz ein konzentrationsunabhängiges Modell zur Analytunterscheidung generieren. Jedoch werden kleine Intensitätswerte relativ gesehen stark gewichtet, wodurch für diese eine ausgeprägte Streuung in normalisierter Darstellung zu beobachten ist.

3.5.3 Intensitätsstandardisierung

Bei der Standardisierung handelt es sich in der Statistik um eine mathematische z-Transformation einer Zufallsvariablen. Durch diese Transformation erhält die resultierende Zufallsvariable den Erwartungswert Null und die Standardabweichung Eins. Die Standardisierung wird beispielsweise eingesetzt, wenn unterschiedlich verteilte Zufallsvariablen miteinander verglichen werden sollen. Dies kann einen positiven Einfluss auf die später diskutierten Mustererkennungsverfahren bei der Interpretation von Signalen eines Sensorarrays haben. Zwar sollte die Fluoreszenz der einzelnen Materialien eines Sensorarrays optimalerweise mit ähnlichem Mittelwert und ähnlicher Standardabweichung vorliegen, jedoch muss das nicht notwendigerweise der Fall sein. Die einzelnen Intensitäten und Standardabweichungen skalieren aber den Dynamik- und Toleranzbereich des Sensorarrays. Zudem kann es bei der Detektion unterschiedlicher Analyten durch äußere Einflüsse wie Konzentrationsfluktuationen zu verschiedenen Standardabweichungen

des gleichen fluoreszierenden Materials kommen. Insbesondere bei starken Abweichungen kann dann eine Standardisierung sinnvoll sein, da sie die Messbereiche auf vergleichbare Bereiche skaliert. Mathematisch erfolgt die Berechnung der standardisierten Intensität durch

$$I_{\text{std}} = \frac{I - \mu}{\sigma} \quad (3.8)$$

mit I als nicht-standardisierte Intensität, μ als arithmetisches Mittel und σ als Standardabweichung. Darüber hinaus ist

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i \quad (3.9)$$

und

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (I_i - \mu)^2}{N - 1}}. \quad (3.10)$$

Dabei beschreibt N die Anzahl aller für die Standardisierung berücksichtigten Intensitätswerte.

3.5.4 Hauptkomponentenanalyse

Eine der grundlegendsten statistischen Methoden, die eine Unterscheidung verschiedener Detektionsergebnisse ermöglicht, ist die Hauptkomponentenanalyse (PCA). Es handelt sich dabei um eine multivariate Analysemethode mittels Singulär- oder Eigenwertzerlegung [169]. Da in dieser Arbeit nur die Eigenwertzerlegung verwendet wurde, beschränkt sich die nachfolgende Beschreibung der Hauptkomponentenanalyse auf diesen Fall. Für die Signale eines Sensorarrays führt das Verfahren eine orthogonale Transformation der Daten durch, sodass die Varianz des Datensatzes entlang möglichst weniger, aber aussagekräftiger Eigenvektoren maximiert wird. Diese werden als Hauptkomponenten (PCs) bezeichnet. Zu diesem Zweck wird eine Eigenwertzerlegung durchgeführt. Die dadurch ermittelten Eigenwerte der PCs werden nach absteigender Größe sortiert, sodass die erste PC die meiste Varianz des Datensatzes repräsentiert. Für geeignete Sensorarrays lässt sich die Varianz des Datensatzes fast vollständig durch zwei bis drei PCs darstellen. Im Grunde genommen bedeutet dies, dass ein multidimensionaler Datensatz eines Sensorarrays auf zwei bis drei Dimensionen mit minimalem Informationsverlust reduziert werden kann, wenn die Daten des Sensorarrays entlang der nach Eigenwertgröße sortierten Eigenvektoren projiziert werden. Dies wird als Dimensionsreduktion bezeichnet. Damit ermöglicht das Verfahren eine Visualisierung der Varianz, aus der sich die Unterscheidbarkeit verschiedener Detektionsereignisse deuten lässt.

Dies soll durch ein Beispiel verdeutlicht werden. Es sei ein Array mit N fluoreszierenden Materialien (F1, F2, ...) gegeben, deren QEs für M Analyten (A, B, ...) mit jeweils n Messwerten bestimmt wurde. Die Eingangsmatrix für die PCA lässt sich daraus über eine $(n \cdot M) \times N$ Matrix X definieren, sodass die Zeilen die einzelnen QE-Einträge (Beobachtungen) und die Spalten das jeweilige fluoreszierende Material (Merkmale) repräsentieren:

$$X = \begin{bmatrix} \text{QE}_{F1,A1} & \text{QE}_{F2,A1} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \text{QE}_{F1,An} & \text{QE}_{F2,An} & \dots \\ \text{QE}_{F1,B1} & \text{QE}_{F2,B1} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \text{QE}_{F1,Bn} & \text{QE}_{F2,Bn} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}. \quad (3.11)$$

Zunächst bestimmt der Algorithmus die Kovarianzmatrix für X durch

$$\Sigma_X = XX^\top - \mu_X\mu_X^\top. \quad (3.12)$$

μ_X ist hier der Mittelwert der Eingangsmatrix X . Anschließend wird eine Eigenwertzerlegung durchgeführt, sodass

$$E^{-1}\Sigma_X E = D \quad (3.13)$$

gilt. Dabei ist E die Matrix aus Eigenvektoren e , die die Kovarianzmatrix Σ_X diagonalisiert. Dementsprechend ist D die Diagonalmatrix aus den Eigenwerten d . Diese werden anschließend der Größe nach sortiert, sodass der erste Eintrag im sortierten Eigenwertvektor d^* dem maximalen Eigenwert in D entspricht. Die restlichen Eigenwerte werden in absteigender Reihenfolge sortiert. Entsprechend kann e^* aus e sortiert werden. Über

$$PC = \left(e^* X^\top \right)^\top \quad (3.14)$$

kann X auf die PCs projiziert werden. Die durch die jeweilige PC erklärte Varianz lässt sich dann durch

$$V = \frac{e^*}{\sum_{i=1}^N e_i^*} \quad (3.15)$$

ermitteln. Theoretisch ließe sich nun eine unbekannte Beobachtung nach gleichem Schema in die aus der Eigenwertzerlegung resultierende Darstellung projizieren. Da die PCA jedoch keine Klassenzugehörigkeiten berücksichtigt, handelt es sich um eine sogenannte unüberwachte Klassifizierungsmethode. Für Klassifikationszwecke ist sie von geringerer praktischer Bedeutung, jedoch wird sie oft dafür herangezogen, die prinzipielle Unterscheidbarkeit verschiedener Analyten zu belegen. Häufig wird das Verfahren auch zur Dimensionsreduktion vor Einsatz eines anderen Mustererkennungsverfahrens eingesetzt.

Die Funktionsweise und die Interpretation der PCA soll durch ein kleines Beispiel verdeutlicht werden. Es sei ein künstlich erzeugter Datensatz für einen Sensorarray aus vier fluoreszierenden Materialien in Anwesenheit von insgesamt drei Analyten mit je fünfzig Messwerten gegeben. Eine beispielhafte Erzeugung dieser Datei ist in Anhang 8.1 gegeben. Um die Informationen mit möglichst wenig Informationsverlust von vier auf zwei Dimensionen zu reduzieren, wird eine PCA durchgeführt. Abbildung 3.22 a) zeigt die zweidimensionale Projektion der Daten ohne Standardisierung inklusive der 95 % Konfidenzellipsen. Auf Grundlage der zur Verfügung gestellten Daten geben diese Ellipsen für jede Klasse den Bereich an, der den theoretischen (unbekannten) Klassenmittelwert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % beinhaltet [170]. Dabei lassen sich etwa 80 % der Varianz des Datensatzes entlang PC1 und etwa 15 % entlang PC2 erklären. Somit sind in den ersten beiden PCs bereits etwa 95 % der Gesamtvarianz erhalten. Durch die Dimensionsreduktion sind also lediglich 5 % des Informationsgehalts über die Varianz verloren gegangen. Für eine Klassifikation ist aber die Tatsache bedeutender, dass sich die drei Analyten unterscheiden lassen. Jedoch überlappen A und C vergleichsweise stark. Wie Abbildung 3.22 b) zeigt, wird die Überlappung in zwei Dimensionen deutlich kleiner, wenn die Eingangsdaten standardisiert werden.

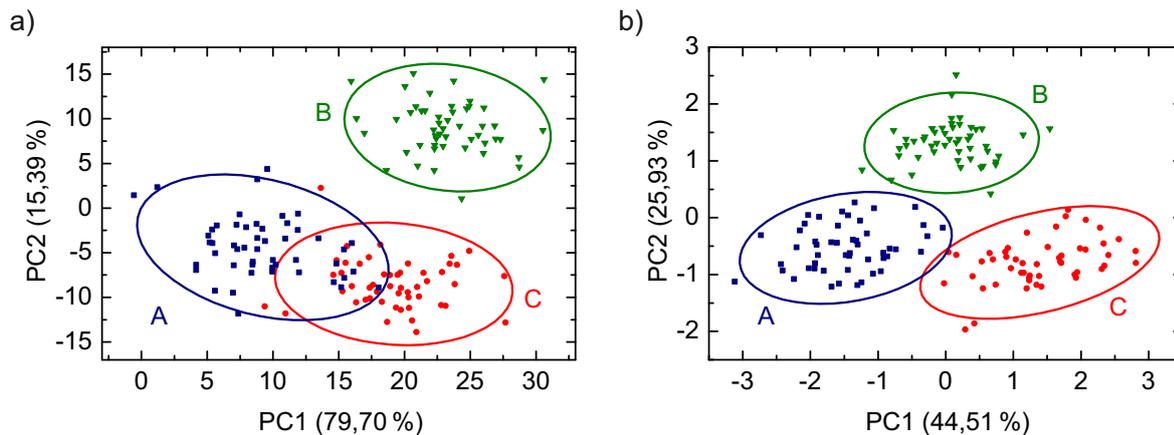


Abbildung 3.22: PCA eines künstlich erzeugten Datensatzes nach Anhang 8.1: a) Starke Überlappung zwischen A und C, da die PCA nicht standardisiert ist. b) Mit Standardisierung wird eine geringere Überlappung erzielt.

Für die bei der standardisierten PCA durchgeführte Eigenwertzerlegung ist die z-Transformation der Daten unter nachfolgender Verwendung der Kovarianzmatrix äquivalent zur Verwendung der Korrelationsmatrix der originalen Daten. Zusätzlich zeigt sich, dass die Gesamtheit der Daten nun den Mittelwert Null und Standardabweichung Eins hat. Dies kann sich positiv auf die Trennbarkeit der Analyten auswirken. In der Tat ist die Überlappung von A und C hier schon fast vernachlässigbar klein. Allerdings liegt nun die Klasse B näher an A und C. Für beide Fälle zeigt Tabelle 3.3 eine Übersicht der Eigenwerte und der erklärten Varianz für alle Dimensionen.

Tabelle 3.3: Eigenwerte und erklärte Varianz für das PCA-Beispiel ohne und mit Standardisierung. Mit zwei bis drei Hauptkomponenten lässt sich bereits ein Großteil der Varianz des vierdimensionalen Datensatzes darstellen.

Standardisierung	Hauptkomponente	Eigenwert	Erklärte Varianz / %	Summierte erklärte Varianz / %
Nein	1	344,51	79,70	79,70
	2	66,54	15,39	95,09
	3	20,31	4,70	99,79
	4	0,91	0,21	100,00
Ja	1	1,78	44,51	44,51
	2	1,04	25,93	70,44
	3	0,86	21,52	91,96
	4	0,32	8,04	100,00

Die ersten beiden PCs erklären für das gegebene Beispiel mit standardisierter PCA deutlich weniger Varianz des Datensatzes (etwa 70 %) als mit nicht-standardisierter PCA (etwa 95 %). Für eine Dimensionsreduktion empfiehlt sich in diesem Beispiel die Standardisierung also nicht. Jedoch sind für Klassifikationsaufgaben vielmehr der Informationsgehalt in und zwischen den einzelnen Klassen von Bedeutung. Dies kann deutlich besser durch eine lineare Diskriminanzanalyse berücksichtigt werden.

3.5.5 Lineare Diskriminanzanalyse

Die LDA kann ähnlich zur PCA zur Dimensionsreduktion verwendet werden. Ihre große Stärke liegt gegenüber der PCA aber eher in Klassifikationsaufgaben. Dazu wird in einer Anlernphase Vorwissen durch den Einbezug von Klassenzugehörigkeiten verwendet, sodass es sich um ein überwachtes Klassifizierungsverfahren handelt, mit dem unbekannte Analyten nicht nur detektiert, sondern identifiziert und quantifiziert werden können. Dafür muss zunächst ein Klassifikator trainiert werden. Dazu transformiert das Verfahren die Eingangsdaten linear, sodass die Varianz für Beobachtungen gleicher Klassen minimiert und die Varianz für Beobachtungen verschiedener Klassen maximiert wird [171]. Für Anwendungen in der Spurendetektion kann dazu beispielsweise der Name und die Konzentration eines zu detektierenden Analyten für die Bezeichnung einer Klasse verwendet werden. Für die Transformation werden sogenannte Streumatrizen gemäß

$$S_W = \sum_{k=1}^K \sum_{x \in k} (x - \mu_k)(x - \mu_k)^\top \quad (3.16)$$

mit

$$\mu_k = \frac{1}{n_k} \sum_{x \in k} x \quad (3.17)$$

und

$$S_B = \sum_{k=1}^K n_k (\mu_k - \mu)(\mu_k - \mu)^\top \quad (3.18)$$

mit

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{\forall x} x \quad (3.19)$$

definiert. S_W ist die Streumatrix für Beobachtungen x innerhalb der Klassen $k = 1, \dots, K$ und S_B ist die Streumatrix für Beobachtungen zwischen Klassen. μ_k ist der Mittelwert über die Anzahl aller Beobachtungen n_k in Klasse k . μ ist der Mittelwert über die Anzahl aller Beobachtungen n . Ähnlich zur PCA wird nun eine Eigenwertzerlegung des Produkts $S_W^{-1} S_B$ mit anschließender Eigenwertsortierung durchgeführt. Die daraus ableitbaren Projektionsdimensionen werden nachfolgend als lineare Diskriminanten (LD) bezeichnet. Entsprechend lässt sich die erklärte Varianz jeder der N LDs bzw. jedes sortierten Eigenwerts e_i^* über Gleichung 3.15 bestimmen. Alternativ wird häufig der sogenannte Wilks' Lambda Parameter gemäß

$$\Lambda_i = \prod_i^N \frac{1}{1 + e_i^*} \quad (3.20)$$

angegeben. Er beschreibt also den Anteil der Gesamtvarianz, der durch die LD_i nicht erklärt werden kann.

Nachfolgend soll die LDA beispielhaft für die gleichen Daten wie in Abschnitt 3.5.4 diskutiert werden. Eine genauere Beschreibung findet sich in Anhang 8.2. Abbildung 3.23 a) zeigt die zweidimensionale Projektion der Daten ohne Standardisierung inklusive der 95 % Konfidenzellipsen. Dabei lassen sich etwa 74 % der Varianz des Datensatzes entlang LD_1 und etwa 26 % entlang LD_2 erklären. Somit sind in den ersten beiden LDs schon 100 % der Gesamtvarianz erhalten. Diese Dimensionsreduktion wurde ausschließlich zum Zweck der Visualisierung durchgeführt. Im Gegensatz zur PCA lassen sich mit der LDA alle Klassen ohne Überlappung voneinander trennen. Im Fall kleiner Datensätze kann aber die PCA unter Umständen bessere Ergebnisse als die LDA liefern. Wie bereits in Abschnitt 3.5.4 diskutiert, kann eine Standardisierung häufig zu einer besseren Unterscheidbarkeit der Klassen führen. Ein Vergleich der Abbildungen 3.23 a) und b) zeigt aber, dass dies nicht notwendigerweise der Fall sein muss.

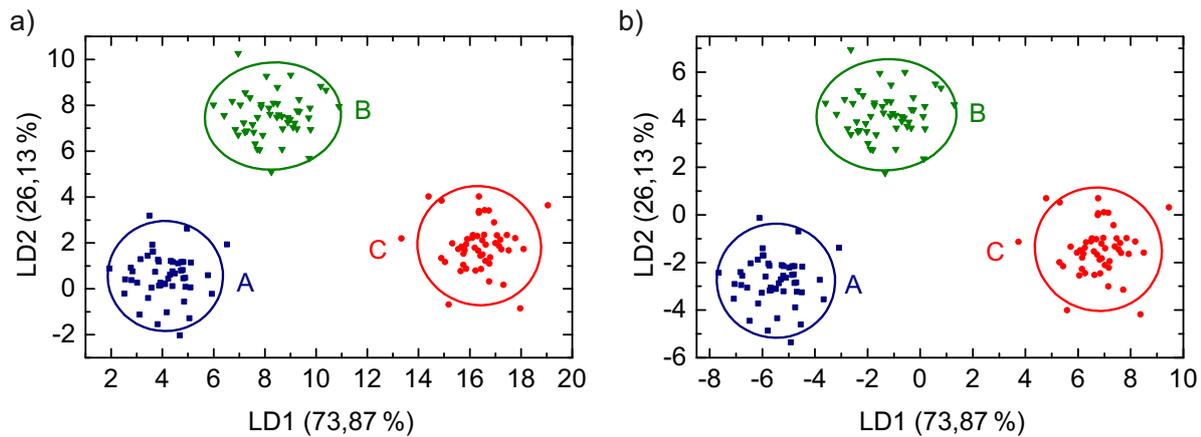


Abbildung 3.23: LDA eines künstlich erzeugten Datensatzes nach Anhang 8.2: a) ohne Standardisierung und b) mit Standardisierung. In diesem Fall erbringt die Standardisierung keine Verbesserung der Trennbarkeit.

Hier verschieben sich lediglich die Nullpunkte relativ zueinander. Für beide Fälle zeigt Tabelle 3.4 eine Übersicht der Eigenwerte und der erklärten Varianz für alle Dimensionen. Die Varianz des Datensatzes lässt sich bereits mit zwei Dimensionen vollständig darstellen.

Tabelle 3.4: Eigenwerte, erklärte Varianz und Wilks' Lambda für das LDA-Beispiel ohne und mit Standardisierung. Die Varianz des Datensatzes lässt sich bereits mit zwei Dimensionen vollständig darstellen.

Lineare Diskriminante	Eigenwert	Erklärte Varianz / %	Summierte erklärte Varianz / %	Wilks' Lambda
1	38,77	73,87	73,87	0,0017
2	13,71	26,13	100,00	0,0680
3	0,00	0,00	100,00	1,0000
4	0,00	0,00	100,00	1,0000

Analog zur Eigenwertzerlegung der standardisierten PCA ist auch hier die z-Transformation der Daten unter nachfolgender Verwendung der Kovarianzmatrix äquivalent zur Verwendung der Korrelationsmatrix der originalen Daten.

In der Praxis kann es vorkommen, dass mittels LDA trainierte Modelle instabil gegenüber Beobachtungen außerhalb des in der Anlernphase verwendeten Beobachtungsraums sind. Für die Überprüfung dieser Stabilität können Kreuzvalidierungsverfahren eingesetzt werden. Ein prominentes Beispiel ist das sogenannte Leave-one-out-Verfahren, das einer n -fachen Kreuzvalidierung entspricht, wobei n der Anzahl aller Beobachtungen entspricht. Für jede Beobachtung wird dabei der Klassifikator für $n - 1$ Beobachtungen trainiert, wobei die verbleibende Beobachtung durch das Modell klassifiziert wird. Die Ergebnisse dieser Validierung werden typischerweise in der sogenannten Konfusions- oder Wahrheitsmatrix dargestellt, deren Spalten die Anzahl der durch Klassifikation vorhergesagten Klassen und deren Zeilen die Anzahl der im Training vorgegebenen Klassen beinhalten. Bei Einträgen ungleich Null abseits der Diagonalen handelt es sich also um inkorrekte Klassifikationen. Für das untersuchte Beispiel liegen allerdings aufgrund der

nicht-überlappenden Klassifikation keine falschen Prognosen vor. Dies wird durch die Konfusionsmatrix in Tabelle 3.5 bestätigt.

Tabelle 3.5: Konfusionsmatrix der Leave-one-out-Methode für das gegebene Beispiel. Es liegen keine Fehlklassifikationen vor.

Konfusionsmatrix der Leave-one-out-Methode		Training		
		A	B	C
Klassifikation	A	50	0	0
	B	0	50	0
	C	0	0	50

Die Fehlerrate, also die Anzahl falscher Vorhersagen innerhalb einer Klasse relativ zu der Anzahl aller Vorhersagen innerhalb einer Klasse, ist in diesem Fall also für jede Klasse gleich Null. Die Leave-one-out-Methode liefert aber häufig zu optimistische Ergebnisse, weshalb zusätzlich weitere Validierungsverfahren eingesetzt werden sollten. Beispielsweise kann die Teilmengenvvalidierung eingesetzt werden, bei der die vorliegenden Daten in einen Trainings- und Testsatz unterteilt werden. Anschließend wird das Modell mithilfe des Trainingsatzes angelernet, während mithilfe des Testsatzes die Fehlerraten bestimmt werden. Die beste Validierung ist aber stets die Wiederholung des Experiments mit vorab bekannten Beobachtungen.

Aufgrund der durch die Leave-one-out-Validierung erwartbaren Stabilität kann das Trainingsmodell nun als Grundlage zur Klassifizierung unbekannter Beobachtungen verwendet werden. In dieser Arbeit wurde dafür ein Bayesscher Klassifikator eingesetzt, der die zu erwartenden Kosten einer Klassifizierung nach

$$\hat{y} = \operatorname{argmin}_{y=1,\dots,K} \sum_{k=1}^K \hat{P}(k|x) C(y|k) \quad (3.21)$$

minimiert [172]. \hat{y} ist die Bezeichnung der vorhergesagten Klasse, $\hat{P}(k|x)$ ist die A-posteriori Wahrscheinlichkeit, dass die Klasse k zur Beobachtung x gehört, und $C(y|k)$ sind die Kosten für die Klassifikation einer Beobachtung x in Klasse y , wenn die echte Klasse k ist. In dieser Arbeit wurden die Kosten stets so definiert, dass sie für korrekte Klassifikationen Null und für inkorrekte Klassifikationen Eins sind. Das heißt, dass die Kostenmatrix C Nullen entlang der Diagonalen und sonst Einsen enthält. Die A-posteriori Wahrscheinlichkeiten berechnen sich nach

$$\hat{P}(k|x) = \frac{P(x|k) P(k)}{P(x)} \quad (3.22)$$

aus dem Produkt der multivariaten Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x|k)$ mit der A-priori Wahrscheinlichkeit $P(k)$ normiert auf $P(x)$ als Summe über k dieses Produkts. In dieser Arbeit entspricht die A-priori Wahrscheinlichkeit einer Klasse stets dem Verhältnis aus Anzahl der Trainingsbeobachtungen einer Klasse zur Anzahl der gesamten Trainingsbeobachtungen. Mit speziellem Vorabwissen können aber andere Kosten und andere A-priori Wahrscheinlichkeiten definiert werden, um die Klassifikation für bestimmte Ereignisse entsprechend zu gewichten. Die Minimierung der zu erwartenden Kosten mag zunächst verwirren. Bayes-Klassifikatoren werden normalerweise maximiert, denn sie entsprechen der Wahrscheinlichkeit, dass die Beobachtung x zur Klasse k gehört. Die Multiplikation der Kostenmatrix führt aber zu einer zusätzlichen Gewichtungsmöglichkeit, die eine Klasse als wahre Klasse annimmt und daraufhin die Kosten für die

verbleibenden Klassifikationen berechnet. In diesem Sinne ist also eine Minimierung zielführend. Von besonderer Bedeutung ist zudem die multivariate Normalverteilung

$$P(x|k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \det(\Sigma)}} \exp\left(-\frac{1}{2}(x - \mu_k)^\top \Sigma^{-1}(x - \mu_k)\right). \quad (3.23)$$

$\det(\Sigma)$ bezeichnet dabei die Determinante der Kovarianzmatrix. Der Term $(x - \mu_k)^\top \Sigma_k^{-1}(x - \mu_k)$ in der Exponentialfunktion entspricht der quadratischen Mahalanobis-Distanz, die ein multidimensionales Abstandsmaß zwischen Beobachtung x und Klassenmittelwert μ_k repräsentiert. Die lineare Diskriminanzfunktion des Klassifikators wird dann üblicherweise über den natürlichen Logarithmus des normierten Bayes-Produkts $\hat{P}(k|x)$ unter Vernachlässigung Klassen-unabhängiger Werte durch

$$\delta_k = \ln(P(k)) - \frac{1}{2}\mu_k^\top \Sigma^{-1}\mu_k + x^\top \Sigma^{-1}\mu_k. \quad (3.24)$$

beschrieben. Hierbei wird $\Sigma_k = \Sigma$ angenommen, sodass jede Klasse die gleiche Kovarianzmatrix besitzt. Die Klassifikationsgrenze zwischen zwei Klassen kann dann über Gleichsetzen zweier δ_k bestimmt werden. Für die Testdaten einer Beispielbeobachtung nach Anhang 8.2 ergibt sich dann die in Abbildung 3.24 dargestellte zweidimensionale Projektion der Testdaten in das standardisierte Trainingsmodell.

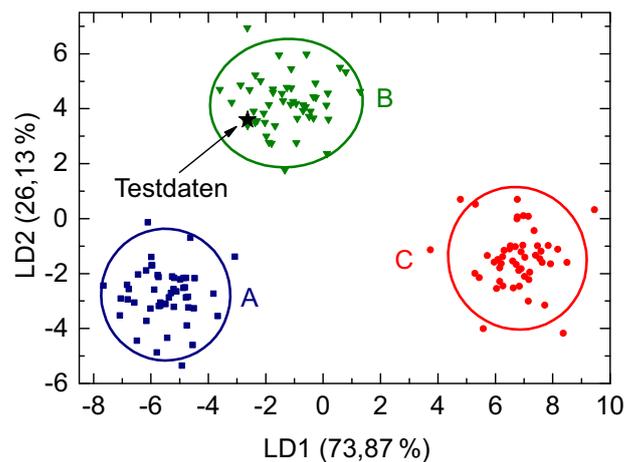


Abbildung 3.24: Projektion von Testdaten in das standardisierte Trainingsmodell des künstlich erzeugten Datensatzes nach Anhang 8.2. Die Testdaten werden aufgrund der Projektion in Klasse B dieser zugeordnet.

Die Visualisierung legt nahe, dass die Beobachtung der Klasse B zugeordnet werden kann. Dies kann durch eine Klassifikation der Testdaten unter Berücksichtigung der Mahalanobis-Distanzen bestätigt werden. Dabei erfolgt die Klassifikation allerdings ohne Dimensionsreduktion und ohne Berücksichtigung der Konfidenzellipsen.

Bei den diskutierten Berechnungen geht die LDA allgemein von zwei theoretischen Annahmen aus: normalverteilte Daten und Gleichheit der Kovarianzmatrizen. Zur Überprüfung dieser Annahmen gibt es diverse statistische Methoden. Eine Möglichkeit zur Überprüfung der Normalverteilung ist die Bestimmung und Analyse des sogenannten Quantile-Quantile (QQ) Graphen. Dieser stellt die beobachteten Quantile (aufsteigend sortierte Mahalanobis-Distanzen in quadratischen Einheiten) den aus einer Normalverteilung

erwarteten Quantile (Kehrwert der kumulativen Funktion der χ^2 -Verteilung) gegenüber [173]. Sofern die Beobachtungen einer multivariaten Normalverteilung mit Mittelwert μ und Kovarianz Σ unterliegen, entspricht die quadratische Mahalanobis-Distanz $(x - \mu_k)^\top \Sigma_k^{-1} (x - \mu_k)$ einer χ^2 -Verteilung mit S Freiheitsgraden, wobei S die Anzahl der fluoreszierenden Materialien in einem Sensorarray bezeichnet. Graphisch bedeutet dies, dass die aufsteigend sortierten Mahalanobis-Distanzen in quadratischen Einheiten auf der 1. Winkelhalbierenden liegen. Abbildung 3.25 zeigt den QQ-Graphen für die Beispieldaten des Anhangs, die aufgrund der näherungsweisen Übereinstimmung mit der 1. Winkelhalbierenden als normalverteilt angenommen werden können.

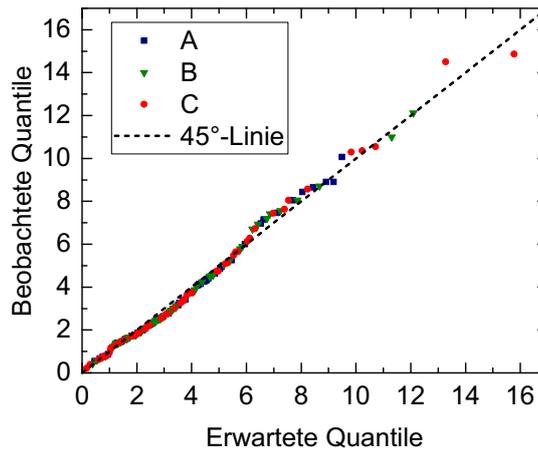


Abbildung 3.25: QQ-Graph zur Untersuchung auf Normalität. Da ein Großteil der Daten auf der 1. Winkelhalbierenden liegt, kann von normalverteilten Daten ausgegangen werden.

Die Gleichheit der Kovarianzen kann, sofern die Daten normalverteilt sind, mit dem Bartlett-Test untersucht werden [174, 175]. Dieser berechnet die Teststatistik

$$-2\ln(V) = (n - K) \cdot \ln(\det(\Sigma)) - \sum_{k=1}^K (n_k - 1) \cdot \ln(\det(\Sigma_k)). \quad (3.25)$$

Für große Klassen mit vergleichbarer Klassengröße kann diese Teststatistik durch eine χ^2 -Verteilung angenähert werden. Der dazugehörige statistische p -Wert kann dann durch

$$p = 1 - \chi^2(-2\ln(V), f) \quad (3.26)$$

mit $f = (K - 1)S(S + 1)/2$ Freiheitsgraden berechnet werden. Ist p größer als ein vorgegebenes Signifikanzniveau (typischerweise $\alpha = 0,05$), so wird die Nullhypothese, dass die Kovarianzmatrizen gleich sein, akzeptiert. Für das gegebene Beispiel ergeben sich die in Tabelle 3.6 dargestellten Werte für den Bartlett-Test.

Tabelle 3.6: Logarithmus der Determinanten der Kovarianzmatrizen, Bartlett-Teststatistik, Freiheitsgrade und p -Wert. Der große p -Wert bestätigt, dass die Kovarianzmatrizen auf einem Signifikanzniveau von 0,05 gleich sind.

$\ln(\det(\Sigma))$	$\ln(\det(\Sigma_1))$	$\ln(\det(\Sigma_2))$	$\ln(\det(\Sigma_3))$	$-2\ln(V)$	f	p
-6,2612	-6,5659	-6,5663	-6,1059	22,2652	20	0,3263

Da der p -Wert deutlich größer als 0,05 ist, wird die Hypothese, dass alle Kovarianzmatrizen gleich sind, gegenüber der Alternative, dass mindestens zwei Kovarianzmatrizen unterschiedlich sind, akzeptiert. Es gibt daher kein Indiz für den Unterschied der Kovarianzen. Da für das gegebene Beispiel die Normalität und die Gleichheit der Kovarianzen bestätigt wurden, liefert die LDA einen optimalen Klassifikator. In der Praxis ist dies jedoch nicht immer der Fall, da häufig eine oder beide Annahmen nicht eingehalten werden. In solch einem Fall kann die LDA zwar auch durchgeführt werden, jedoch könnte aufgrund des nicht-optimalen Klassifikators die Verwendung einer anderen Diskriminanzanalyse, wie der quadratischen Diskriminanzanalyse (QDA), bessere Ergebnisse liefern. Diese verzichtet durch die Verwendung quadratischer Diskriminanzfunktionen in Bezug auf die Beobachtungen x gemäß

$$\delta_{k,\text{QDA}} = \ln(P(k)) - \frac{1}{2} \ln(\det(\Sigma_k)) - \frac{1}{2} x^\top \Sigma_k^{-1} x - \frac{1}{2} \mu_k^\top \Sigma_k^{-1} \mu_k + x^\top \Sigma_k^{-1} \mu_k. \quad (3.27)$$

auf die Annahme der Gleichheit der Kovarianzen. Welches Verfahren letztlich bessere Ergebnisse liefert muss jedoch für jede Klassifikationsaufgabe separat überprüft werden. In dieser Arbeit führte die standardisierte LDA meist zu stabileren und besseren Ergebnissen.

4 Entwurf optoelektronischer Detektionssysteme

In diesem Kapitel wird anhand des Entwurfs optoelektronischer Systeme der Aufbau des Forschungsbereichs zur Spurendetektion am LTI erläutert. In einem ersten Schritt wurde auf einen vorhandenen Labormessplatz zurückgegriffen, mit dem das Fluoreszenz-Quenching in der Flüssigphase detektiert wurde. Anhand der daraus gewonnenen Erkenntnisse wurde schließlich ein Labormessplatz zur Gasphasendetektion konzipiert und iterativ verbessert. Aus diesem konnten anschließend portable Systeme zum Einsatz in der Gas- und Flüssigphase abgeleitet werden. Darüber hinaus wurde eine neuartige Temperaturstabilisierung mit Entfeuchtungswirkung entwickelt, mit der unter anderem das temperaturabhängige Fluoreszenz-Quenching untersucht werden konnte. Die Ergebnisse beziehen sich unter anderem auf [98, 117, 176–182].

4.1 Labormessplatz zur Flüssigphasendetektion

Der nachfolgende Abschnitt beschreibt wie ein Labormessplatz, der ursprünglich für die Photolumineszenz-Charakterisierung ausgelegt wurde, zur Analytdetektion in der Flüssigphase eingesetzt wurde. Damit konnte in einem ersten Schritt das Fluoreszenz-Quenching in Lösung untersucht werden.

4.1.1 Aufbau des Messplatzes

Der Messplatz besteht aus einem Dioden-gepumpten Neodym-dotierten Yttrium-Orthovanadat-Laser (AOT-YVO-20QSP) mit einer Wellenlänge von 355 nm, einer Pulslänge von 0,5 ns und einer Wiederholrate von 3 kHz. Die Fluoreszenz der zu untersuchenden Lösung wird dabei über einen dichroitischen Spiegel (AHF Analystechnik z355RDC) und über ein Linsensystem in eine Multimodefaser fokussiert, die mit einem Spektrometer (Acton Research Corporation SpectraPro 300i) mit angeschlossener ICCD-Kamera (Princeton Research PiMax 512) verbunden ist. Zusätzlich ist ein Neutraldichtefilter (ND-Filter) zur Einstellung der Anregungsintensität vorhanden. Die Pumpenergie des Lasers kann über eine kalibrierte Galliumarsenid-Photodiode an einem Oszilloskop (Tektronix TDS2024C) gemessen werden. Die Ausdehnung des Pumpbereichs auf der Probe kann über eine Fokuslinse mit einer Brennweite von 75 mm eingestellt werden. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Messplatzes.

4.1.2 Probenvorbereitung

Für Experimente in der Flüssigphase wurden in einem ersten Schritt in Toluol gelöste kleine Moleküle untersucht, die unter anderem bereits aus der Literatur bekannt waren [83, 183]. Diesen Materialien wurden Analyten in unterschiedlichen Konzentrationen hinzupipettiert, um das Fluoreszenz-Quenching zu messen. Dazu wurden zunächst Stammlösungen der kleinen Moleküle mit einer Konzentration von 1 g/l in Toluol vorbereitet und im Volumenverhältnis 10:1 mit einer 20 g/l PDMS-Lösung in Toluol vermischt.

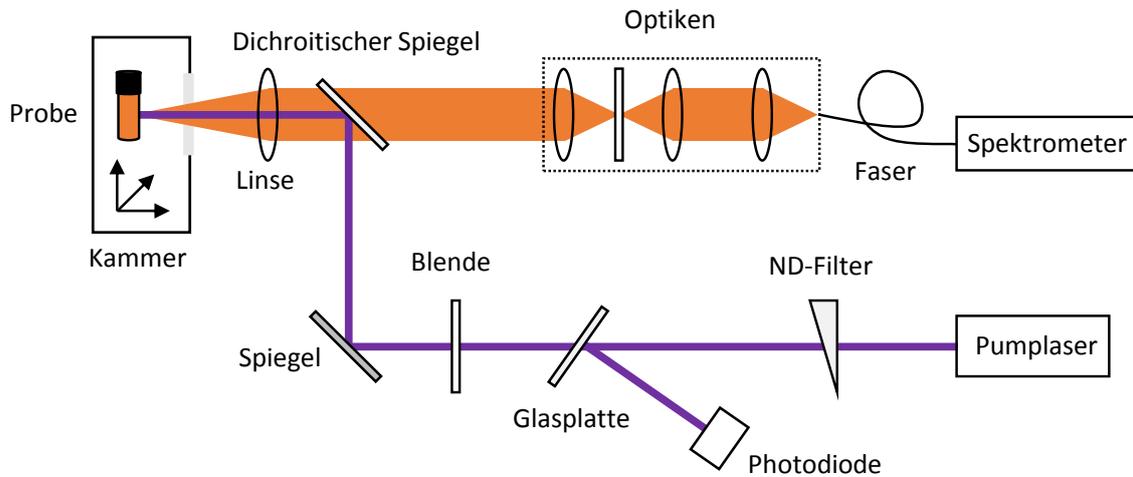


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des bereits vorhandenen Messplatzes, der zur Flüssigphasendetektion eingesetzt wurde. Über einen Pumplaser kann die Fluoreszenz einer Probe angeregt und mittels eines Spektrometers gemessen werden.

Die Beimischung von PDMS erfolgte aus Gründen der schichtbildenden Eigenschaften, damit mit den Stammlösungen für spätere Experimente Dünnschichten hergestellt werden können. Von den Stammlösungen wurde ein bestimmtes Volumen entnommen und mit der maximalen Analytkonzentration versehen. Ein sukzessives Pipettieren aus der Lösung mit kleinen Molekülen mit maximaler Analytkonzentration in die Lösung mit kleinen Molekülen ohne Analyt ermöglicht schließlich die Messung bei unterschiedlichen Analytkonzentrationen, ohne Änderung der Konzentration an kleinen Molekülen. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Zwar erhöht diese Vorgehensweise das Volumen der untersuchten Lösung, jedoch wurde mit dem Laser immer ein gleich großer Spot angeregt.

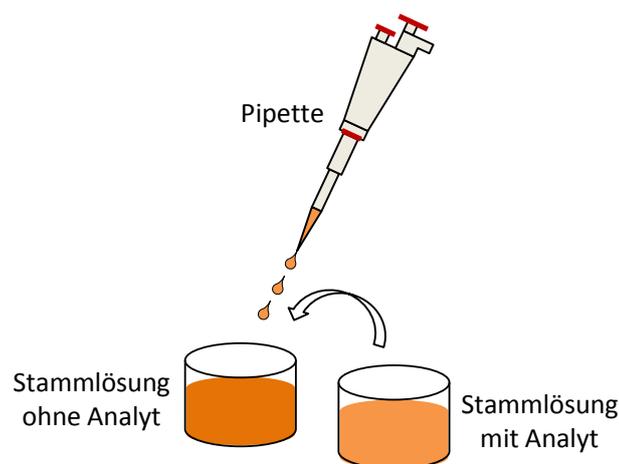


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Pipettiervorgangs, um verschiedene Analytkonzentrationen ohne Veränderung der Konzentration der Stammlösung zu realisieren.

4.1.3 Spurendetektion mittels kleiner Moleküle

In einer Studie mit den kleinen Molekülen CM102 und NR wurde die Detektion von Sprengstoff-, Kampfstoff- und Nikotinspuren in Toluol untersucht [177]. Als Kontrollsubstanz wurde zusätzlich BP untersucht. Dazu wurde für jede Probe über fünfzig Spektren gemittelt. Die Belichtungszeit betrug 35 ms für CM102 und 50 ms für NR. Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse für die Detektion des Sarin-Simulanten DMMP. Dabei konnte eine deutliche Rotverschiebung des spektralen Maximums und eine moderate Fluoreszenzerhöhung mit zunehmender Konzentration beobachtet werden, die mit den Aussagen anderer Studien übereinstimmt [83, 183]. In diesen werden die Ergebnisse mit einem Einfluss der Polarität und Wasserstoffbindungen sowie durch DMMP aufgebrochene NR-Aggregationen begründet.

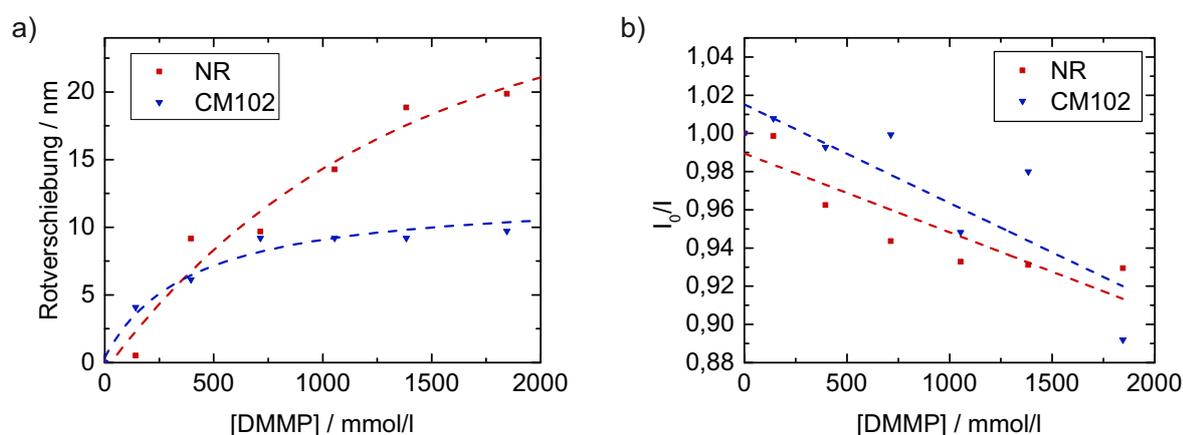


Abbildung 4.3: Ergebnisse für die Detektion von DMMP in Toluol für CM102 und NR. a) Für CM102 und für NR erscheint eine konzentrationsabhängige Rotverschiebung der maximalen spektralen Intensität durch Hinzugabe von DMMP, b) CM102 und NR zeigen beide eine ähnliche Fluoreszenzerhöhung mit zunehmender DMMP-Konzentration.

Für die Detektion nitroaromatischer Sprengstoffe wie DNT und NB, der gesetzlich vorgeschriebenen Beimischung für Plastiksprengstoffe DMNB sowie für den Tabak-Bestandteil NT als auch für die Kontrollsubstanz BP zeigte sich Stern-Volmer ähnliches Fluoreszenz-Quenching mit teils linearen oder quadratischen Stern-Volmer Verläufen ohne spektrale Verschiebungen. Durch das Kokain-Zerfallsprodukt MB konnte bei CM102 und NR kein Fluoreszenz-Quenching festgestellt werden. Die Ergebnisse für das konzentrationsabhängige Fluoreszenz-Quenching sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Zur Bewertung der dargestellten Fits sind die daraus ermittelten Stern-Volmer Konstanten sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 in Tabelle 4.1 dargestellt. Bei der Untersuchung von NB wurde der Konzentrationsbereich so gewählt, dass die Sättigung des Fluoreszenz-Quenchings veranschaulicht werden konnte. Die für DNT und NB ermittelten Stern-Volmer Konstanten für CM102 und NR sind im Vergleich zu publizierten Stern-Volmer Konstanten anderer kleiner Moleküle leicht höher [184]. Grundsätzlich sind die Verläufe für CM102 und NR aber untereinander ähnlich, obwohl NR mit Ausnahme des NB- und DMNB-Quenchings eine höhere Empfindlichkeit als CM102 zeigte. Von besonderer Bedeutung ist aber die Detektion von DMNB. Hierbei zeigte sich, dass CM102 in etwa 29-mal empfindlicher auf DMNB reagierte als NR. Beide kleinen Moleküle zeigten einen linearen Verlauf des Quenchings als Funktion der Konzentration. Die dabei ermittelten Stern-Volmer Konstanten sind größer als solche, die für andere verstärkende Polymere und Dendrimere zur DMNB-Detektion ermittelt wurden [96, 185].

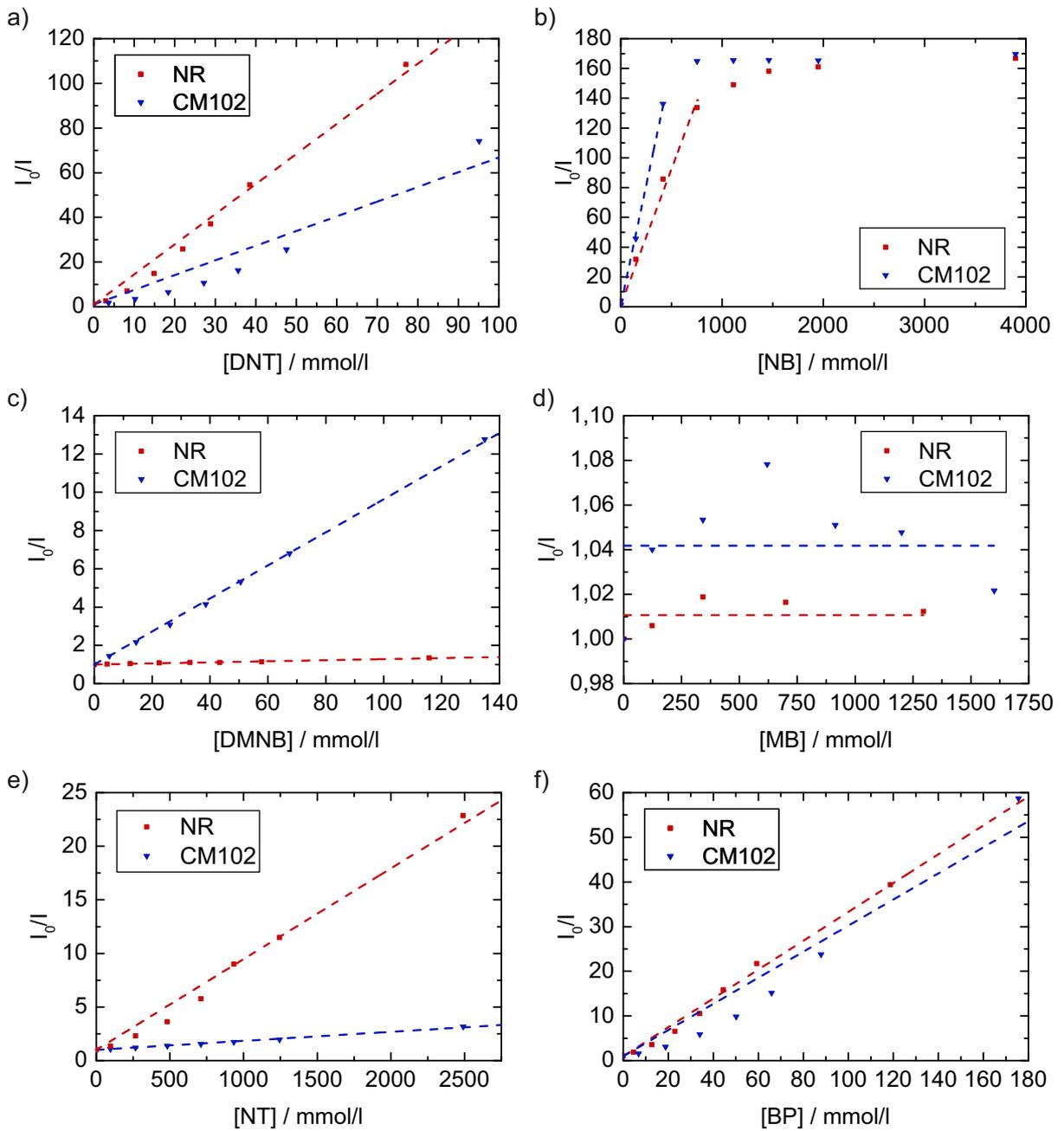


Abbildung 4.4: Konzentrationsabhängiges Fluoreszenz-Quenching für die Detektion verschiedener Analyten in Toluol. Auch für quadratisch erscheinende Abhängigkeiten wurden hier lineare Fits gewählt, um die Stern-Volmer Konstanten vergleichen zu können. a) Starkes Fluoreszenz-Quenching durch DNT. Der Verlauf für CM102 erscheint sogar leicht quadratisch. Dies deutet auf eine Kombination aus statischem und dynamischen Quenching hin. b) Starkes Fluoreszenz-Quenching durch NB. Der Konzentrationsbereich wurde so gewählt, dass das sättigende Verhalten durch unzugängliche Fluorophore erkennbar ist. c) Deutliches Fluoreszenz-Quenching durch DMNB in CM102 gegenüber einem schwachen Fluoreszenz-Quenching in NR. d) Kein messbares Fluoreszenz-Quenching durch MB, e) Deutliches Fluoreszenz-Quenching durch NT in NR gegenüber einem schwachen Fluoreszenz-Quenching in CM102. f) Starkes Fluoreszenz-Quenching durch BP.

Tabelle 4.1: Aus Abbildung 4.4 ermittelte Stern-Volmer Konstanten sowie das zu dem jeweiligen Fit korrespondierende Bestimmtheitsmaß R^2 .

Fluoreszierendes Material	Analyt	k_{SV} / mmol/l	R^2
NR	DNT	1348	0,992
	NB	183	0,995
	DMNB	3	1,000
	MB	0	-
	NT	8	0,992
	BP	323	0,995
CM102	DNT	658	0,938
	NB	321	0,999
	DMNB	86	1,000
	MB	0	-
	NT	1	0,999
	BP	292	0,962

4.2 Labormessplatz zur Gasphasendetektion

Um die Messung des Fluoreszenz-Quenchings in der Gasphase zu ermöglichen, musste im Rahmen der Arbeit zunächst ein geeigneter Messplatz am LTI aufgebaut und optimiert werden. Dieser wurde anschließend für den Prototypenbau eines ersten portablen Messsystems miniaturisiert.

4.2.1 Aufbau und Funktionsweise des Gasphasenmessplatzes

Kern des Labormessplatzes ist eine Messkammer mit Gaszuleitungen, in der über ein jeweiliges optisches Fenster die Fluoreszenz einer Probe angeregt und beobachtet werden kann. Zur Fluoreszenzanregung kommt eine UV-LED mit maximaler Emission bei 365 nm zum Einsatz (Thorlabs M365L2 mit Kollimationsadapter), deren Emissionsintensität über eine Konstantstromquelle (Thorlabs LEDD1B) eingestellt werden kann. Über einen Strahlteiler (Thorlabs BSW26R) wird ein Teil der LED-Leistung auf eine Photodiode (Thorlabs SM05PD7A) geleitet, um eine zeitlich konstante Anregungsleistung sicherzustellen. Ein zusätzlicher Bandpassfilter (Thorlabs FGUV11) zwischen UV-LED und anregungsseitigem Messkammerfenster stellt sicher, dass nur Strahlung der LED zur Fluoreszenzanregung genutzt wird. Darüber hinaus sorgt ein Langpassfilter (Thorlabs FGL400) zwischen fluoreszenzseitigem Messkammerfenster und Spektrometer bzw. Kamera dafür, dass die UV-Strahlung nicht ins Spektrometer (Ocean Optics Flame S) bzw. auf die CCD-Kamera (The Imaging Source DFK21BU618.H) trifft. Das System wird über ein eigens programmiertes MATLAB-Skript mithilfe eines Mikrocontrollers (Arduino Uno) mit zusätzlicher Erweiterungsplatine gesteuert. Bei der Messkammer handelt es sich um ein Doppelkreuzstück aus Edelstahl. Dieses ermöglicht den Einbau der Probe von oben, den Einbau eines Analyten von unten und die Spülung des Systems, z.B. mit Luft oder Stickstoff, über Gasflussregler von der Seite. Die verbleibenden drei Arme dienen der optischen Fluoreszenzanregung und -detektion sowie der Ausleitung des Analyten über organische Filtersysteme. Abbildung 4.5 zeigt eine vereinfachte dreidimensionale Darstellung des Messplatzes. Aus Kostengründen wurde der vorhandene Messplatz zunächst in einer komponentensparenden Variante aufgebaut, dann aber im Laufe der Arbeit iterativ optimiert. Ein Nachteil der oben beschriebenen Variante ist beispielsweise die Notwendigkeit einer schräg einzubauenden Probe. Durch die aus der Verkippung

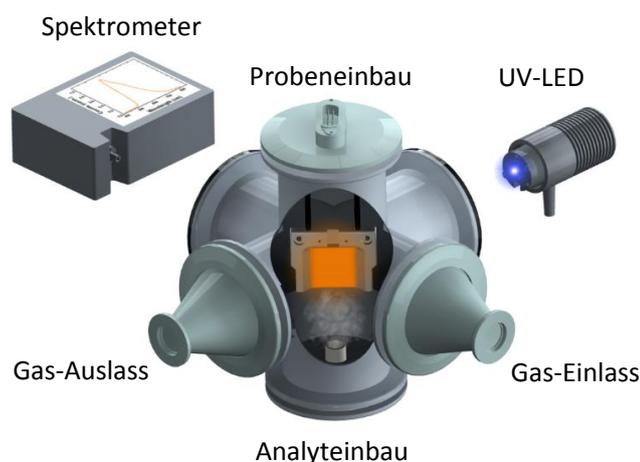


Abbildung 4.5: Vereinfachter Aufbau des Labormessplatzes zur Messung des Fluoreszenz-Quenchings in der Gasphase. Die Filter sowie der Strahlteiler und die Photodiode sind nicht dargestellt. Anstelle des Spektrometers kann auch eine Kamera eingesetzt werden, z.B. für die gleichzeitige Messung mehrerer fluoreszierender Materialien in einem Sensorarray.

resultierende Abstandsänderung zur Anregungsquelle und zum Detektor, resultiert eine örtlich variierende Anregung und Fluoreszenz. Das System wurde deshalb um einen dichroitischen Spiegel (Thorlabs DMLP425R) erweitert und entsprechend umgestellt, sodass die Fluoreszenzanregung und -beobachtung aus gleicher Richtung erfolgen. Ein anderer Nachteil ergibt sich durch den Direkteinbau des Analyten, der eine manuelle Öffnung und Schließung des Systems während der Messung erfordert. Darüber hinaus besteht keine Möglichkeit die Analytkonzentration innerhalb des Systems zu kontrollieren. Um trotzdem definierte Analytkonzentrationen in der Gasphase durch das System leiten zu können, wurde deshalb ein kommerzieller Gasgenerator (Vici Dynacalibrator 235) genutzt. Dieser verfügt über ein temperaturstabilisierten Ofen, in dem kommerziell verfügbare Permeationsröhrchen platziert werden können. Diese enthalten den Analyten, der je nach Temperatur mit einer durch den Hersteller angegebenen Permeationsrate aus dem Röhrchen entweicht. Tabelle 4.2 zeigt die Herstellerangaben der von MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG zur Verfügung gestellten Permeationsröhrchen.

Tabelle 4.2: Herstellerangaben zu den Permeationsröhrchen für den Einsatz im Gasgenerator. Mithilfe der vorliegenden Kalibrationsdaten können die Permeationsraten für weitere Temperaturen und die Analytkonzentrationen für weitere Gasflüsse abgeschätzt werden.

Analyt	Konzentration / ppm	Gasfluss / l/min	Ofentemperatur / °C	Permeationsrate / ng/min	Aktive Länge / mm
NB	1	0,080	80	401	18
DNB	0,01	8,000	100	555	61
DNT	1	0,080	100	594	85
BP	1	0,080	100	596	149

Bei einer konstanten Temperatur kann dabei durch Anlegen eines konstanten Gasflusses eine konstante Analytkonzentration pro Volumenelement des Trägergases bereitgestellt werden. Über einen weiteren

Gasflussregler kann diese Konzentration weiter verdünnt werden. Die tatsächlich zur Verfügung gestellte Analytkonzentration c kann somit über die Beziehungen

$$c = K \cdot \frac{P}{F_T + F_V} \quad (4.1)$$

mit

$$K = c_0 \cdot \frac{F_0}{P_0} \quad (4.2)$$

und

$$P = 10^{\log(P_0) + \alpha(T - T_0)} \quad (4.3)$$

näherungsweise berechnet werden. P ist die Permeationsrate, F_T ist der Fluss des Trägergases, F_V ist der Verdünnungsfluss, T ist die Temperatur und $\alpha = 0,03 \text{ K}^{-1}$ ist der Temperaturkoeffizient der Permeationsröhrchen. K resultiert aus den Kalibrierangaben des Herstellers (c_0 , F_0 , P_0 und T_0). Bei Temperaturen, die nicht der Kalibriertemperatur entsprechen, können laut Hersteller aufgrund der nur näherungsweisen Umrechnung der Permeationsrate Konzentrationsfehler zwischen 15 und 50 % erwartet werden. Eine schematische Darstellung des optimierten Messplatzes ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

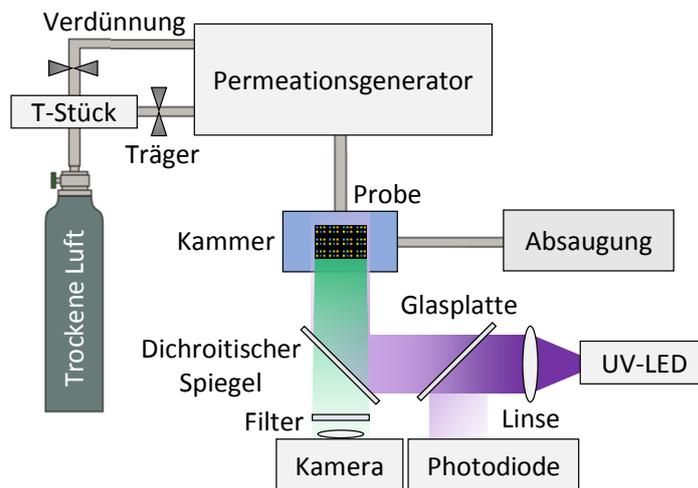


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des optimierten Laboraufbaus zur Messung des Fluoreszenz-Quenchings. Der Permeationsgenerator ermöglicht die Bereitstellung einer konstanten Analytkonzentration in einem konstanten Gasfluss. Die Kamera kann für spektrale Messungen auch durch ein Spektrometer ersetzt werden.

Eine beispielhafte Messung des Fluoreszenz-Quenchings in SY durch NB-Spuren in Luft soll die Funktionsweise des Laboraufbaus verdeutlichen. Für dieses Experiment wurde ein tropfenbeschichtetes Vliessubstrat verwendet. Das Permeationsröhrchen mit NB wurde bei verschiedenen Ofentemperaturen in den Permeationsgenerator eingebaut. Nach einer mehrstündigen Einlaufphase für jede Temperatur wurde zunächst die Fluoreszenz in Umgebungsluft und in trockener Luft gemessen, bevor durch Anlegen eines Gasflusses von 20 l/min abhängig von der Ofentemperatur (30 °C, 60 °C und 80 °C) verschiedene NB-Konzentrationen (0,1 ppb, 1 ppb und 4 ppb) über den Permeationsgenerator zur SY-Probe geleitet wurden. Für drei Proben konnte in aufeinanderfolgenden Experimenten konzentrationsabhängiges Fluoreszenz-Quenching im sub-ppb-Bereich gemessen werden. Abbildung 4.7 zeigt den normierten Signalverlauf für die einzelnen

Experimente sowie das konzentrationsabhängige Fluoreszenz-Quenching. Ein Foto des fluoreszierenden Materials ist in den Signalverlauf eingefügt.

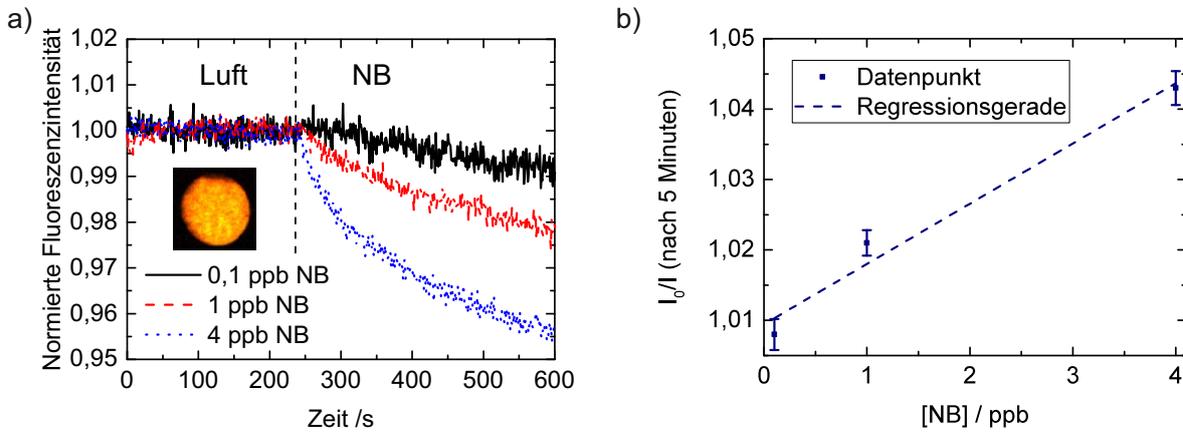


Abbildung 4.7: Testmessung zur Verdeutlichung der Funktionsweise des Laboraufbaus. a) Normierter Signalverlauf der Fluoreszenz einer SY-Probe in Luft und NB mithilfe des Permeationsgenerators. In NB nimmt die Fluoreszenzintensität zunehmend ab. Ein Foto der SY-Probe unter UV-Anregung ist in den Graphen eingefügt. b) Konzentrationsabhängiges Fluoreszenz-Quenching nach fünfminütiger NB-Zufuhr. Die Stern-Volmer Konstante beträgt für die dargestellte Regressionsgerade $8,56 \cdot 10^{-3} \text{ ppb}^{-1}$.

In einem weiteren Test wurde überprüft, ob das Fluoreszenz-Quenching allein aus der von der Probe aufgenommenen Analytmass resultiert. Zu diesem Zweck wurde zusätzlich eine QCM eingesetzt. Auf den entsprechenden Quarzkristall wurden etwa 30 nm des Polymers SY per Rotationsbeschichtung aufgeschleudert und gleichzeitig die Fluoreszenz sowie die Massenaufnahme in Luft und NB untersucht. Abbildung 4.8 bestätigt, dass das Fluoreszenz-Quenching mit der Massenaufnahme korreliert.

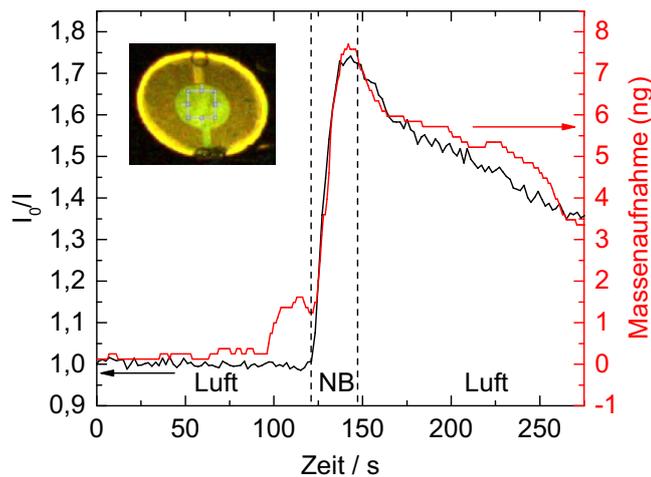


Abbildung 4.8: Fluoreszenz-Quenching und NB-Aufnahme einer 30 nm SY-Schicht auf einem Quarzkristall. Ein Foto zeigt die UV-angeregte Probe. Die hohe Übereinstimmung beider Signale zeigt, dass das Fluoreszenz-Quenching allein aus der Massenaufnahme resultiert.

4.2.2 Prototyp eines portablen Messsystems

Um einen Prototyp eines portablen Messsystems zu realisieren, wurde der Labormessplatz miniaturisiert. Zu diesem Zweck sind die optoelektronischen Komponenten in einem Kunststoffgehäuse mit den Abmessungen $255 \times 180 \times 75 \text{ mm}^3$ (Fibox ABS 200/75HG) auf einer Montageplatte (Fibox MIV 200) fixiert. Aufgrund der Platzbeschränkung wird zusätzlich ein UV-Spiegel (Thorlabs PFSQ20-03-F01) zwischen UV-LED und Messkammer benötigt. Zum Betrieb der LED kommt eine kommerziell verfügbare Konstantstromquelle (A1W HKO-KL50-1000) zum Einsatz. Die Temperatur und die Feuchtigkeit in der Messkammer werden über einen separaten Sensor (Innovative Sensor Technology HYT271) erfasst. Mithilfe eines Lüfters (SUNON MC30150V2-0000-A99) kann Umgebungsluft zur Analyse in die Messkammer gesaugt werden. Das System wird über einen Mikrocontroller (Arduino Uno) mit einem Computer verbunden, auf dem mithilfe von MATLAB die Signale ausgelesen werden. Die Messkammer sowie alle weiteren mechanischen Komponenten wurden mithilfe eines 3D-Druckers realisiert. Der Prototyp des Systems wurde am Landeskriminalamt Stuttgart mithilfe eines mit SY tropfenbeschichteten Vliessubstrates getestet. Durch die rückseitige Fluoreszenzanregung bei vorderseitiger Fluoreszenzbeobachtung kann mit einem dichten Vliessubstrat eine deutlich ungestörtere Fluoreszenz erreicht werden als mit einem Glassubstrat, durch das deutlich mehr UV-Strahlung trotz Filter zur Kamera gelangt. Nach Aufnahme der Fluoreszenz in Luft wurden vor dem Einlass des Systems einige Milligramm pulverförmiges TNT bei Raumtemperatur platziert und die Luft über dem TNT in das System gesaugt. Ein Foto des geöffneten Systems sowie das normierte Fluoreszenzsignal in Luft und TNT unter Herausrechnung des optischen Ausbleichens ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Das dabei feststellbare Fluoreszenz-Quenching demonstriert die Fähigkeit des Systems, kleinste Rückstände an TNT zu detektieren, da die TNT-Sättigungskonzentration bei Raumtemperatur nur etwa 5 bis 10 ppb entspricht [27, 186, 187]. Es kann davon ausgegangen werden, dass die durch den Lüfter eingesaugte Konzentration noch deutlich kleiner ist.

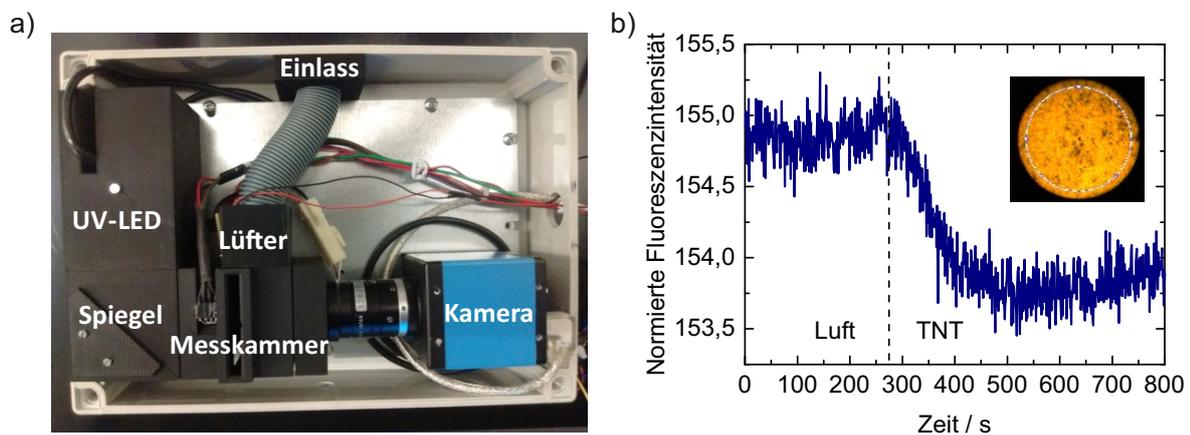


Abbildung 4.9: Erster Prototyp des miniaturisierten Labormessplatzes für die Entwicklung eines portablen Messsystems. a) Foto des Systems mit Angabe einiger Systemkomponenten. b) Degradationskorrigiertes Signal einer vliesbeschichteten SY-Probe, bei dem einige Milligramm pulverförmiges TNT vor den zur Ansaugung eingesetzten Lüfter platziert wurden ohne das Pulver selbst einzusaugen. Kurz nach Beginn der TNT-Zufuhr bricht die Fluoreszenz etwas ein. Ein Foto der SY-Probe unter UV-Anregung mit eingezeichneter ROI ist in den Graphen eingefügt.

Darüber hinaus wurde untersucht, ob sich mit dem verwendeten Systemaufbau potenziell kostengünstige Varianten ableiten lassen, ohne die Signalqualität zu stark einzuschränken. Zu diesem Zweck wurde die mehrere hundert Euro teure industrielle Kamera durch eine markenlose Kamera für unter zehn Euro ersetzt. Abbildung 4.10 zeigt eine Messung, bei der eine SY-Probe in Luft schlagartig mit Stickstoff umspült wird, wodurch sich die Fluoreszenz aufgrund des verdrängten Luftsauerstoffs erhöht. Das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) für den normierten Fluoreszenzunterschied zwischen Luft und Stickstoff beträgt etwa 28,1 dB für die Messung mit der industriellen Kamera und 25,8 dB für die Messung mit der markenlosen Kamera. Das Rauschen selbst bzw. die Standardabweichung des Signals in den Bereichen konstanter Intensität ist für die markenlose Kamera dabei also durchschnittlich fast doppelt so hoch wie für die industrielle Kamera. Dennoch kann der Fluoreszenzunterschied in beiden Atmosphären eindeutig detektiert werden. Grundsätzlich ist der Entwurf kostengünstiger Messsysteme also mit kleinen Abstrichen bei der Signalqualität gegeben.

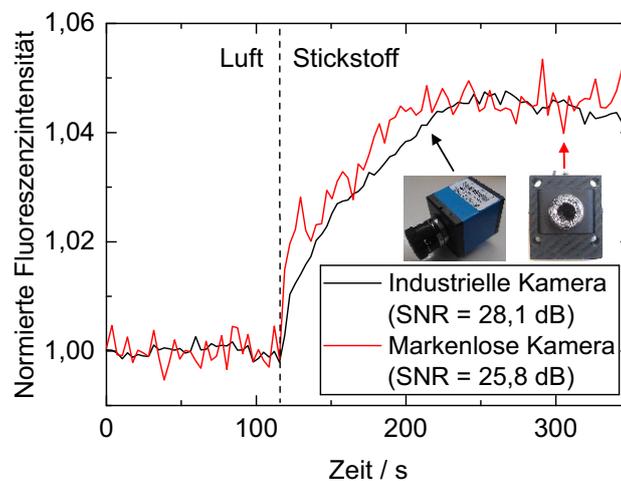


Abbildung 4.10: Kameravergleich zur Überprüfung kostengünstiger Systemvarianten. Die markenlose Kamera zeigt gegenüber der industriellen Kamera ein fast doppelt so hohes Rauschen im Signal, jedoch ist sie auch um mehrere hundert Euro günstiger. Fotos der Kameras sind in den Graphen eingefügt.

4.3 Entwicklung eines eingebetteten Detektionssystems

Auf Basis des Labormessplatzes und des miniaturisierten Prototyps wurde ein mobiles eingebettetes System entwickelt, mit dem Messungen zum Fluoreszenz-Quenching automatisiert durchgeführt und graphisch aufbereitet werden können [179, 180]. Eine potenzielle Endanwendung umfasst beispielsweise den Einsatz bei Grenzkontrollen und die Unterstützung oder Ersetzung von Spürhunden bei der Sprengstoffdetektion.

4.3.1 Mechanischer und optischer Aufbau

Grundlage für den mechanischen Aufbau des eingebetteten Detektionssystems bildet ein Kunststoffgehäuse mit den Abmessungen $255 \times 180 \times 75 \text{ mm}^3$ (Fibox ABS 200/75HG) mit Montageplatte (Fibox MIV 200). Die Messstrecke ist ähnlich zum Laboraufbau realisiert. Durch die geometrischen Vorgaben des Gehäuses

ist allerdings auch hier ein Spiegel (Thorlabs PFSQ20-03-G01) verbaut, der zwischen einer neu entworfenen Messkammer und der Kamera sitzt. Als UV-LED wurde ein 370 nm-Emitter (Thorlabs LED370E) mit einer maximalen optischen Leistung von 2 mW und eine kompakte 8-Bit CMOS-Industriekamera (The Imaging Source DFK21BUC02) eingesetzt. Die Messkammer ist aus separat gefertigten Aluminiumplatten konstruiert und unter Verwendung von Teflonband abgedichtet. Die Filter (Thorlabs FGUV11 und Thorlabs FGL400) stellen die optischen Fenster bereit, die über Klemmringe fixiert sind. Die seitlich angebrachten Gewinde sind für Schlauchanschlussadapter vorgesehen, um verschiedene Gasgeneratorsysteme an das Detektionssystem anschließen zu können. Die im Deckel vorgesehene Aussparung dient zum Einsetzen des Probenhalters, der die zu untersuchende Probe zentral in der Messkammer platziert. Alle weiteren Halterungen für den Aufbau sind mittels 3D-Druck gefertigt. Innerhalb des Gehäuses befindet sich zudem ein Temperatur- und Feuchtigkeitssensor (Innovative Sensor Technology HYT271) zur Beobachtung der Umgebungsbedingungen. Über einen Regelkreis mit Heizwiderständen kann außerdem die Temperatur der Messkammer eingestellt werden. Zur Abfuhr der Wärme ist ein Lüfter (SUNON MC30150V2-0000-A99) im Gehäuse untergebracht. Die Messstrecke und ein Foto des portablen Detektionssystems sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

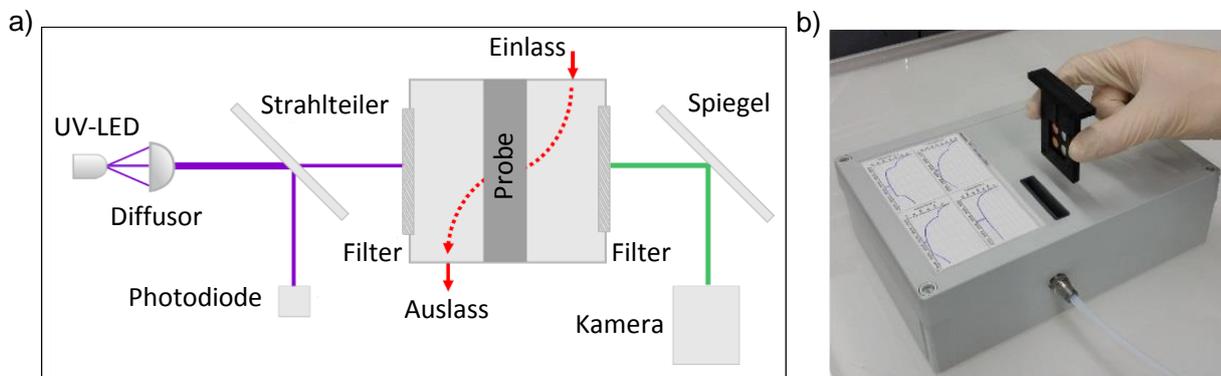


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des portablen Detektionssystems. a) Mechanischer und optischer Aufbau des Systems. Komponenten wie die Kammerheizung, der Temperatur- und Feuchtigkeitssensor, der Lüfter und die Elektronik sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. b) Foto des portablen Detektionssystems.

Elektronisches Herzstück des Systems ist der Einplatinencomputer Raspberry Pi 2 B. Für die Interaktion mit dem System steht ein 7-Zoll Touchdisplay zur Verfügung. Dieses wird direkt über eine 12 V-Spannungsquelle versorgt. Über einen Feldeffekttransistor (MOSFET) kann mittels Pulsweitenmodulation (PWM) die Heizleistung zur Einstellung der Messkammertemperatur geregelt werden. Die Spannungsversorgung für den Lüfter, das Raspberry Pi und die Konstantstromquelle der UV-LED wird mithilfe eines integrierten Schaltreglers (Texas Instruments LM2576-5.0) von 12 V auf 5 V herabgesetzt. Die Kommunikation mit der Photodiode erfolgt mithilfe eines Analog-Digital-Wandlers (Microchip Technology MCP3008) über das Serial Peripheral Interface (SPI) und die Kommunikation mit dem Temperatur- und Feuchtigkeitssensor erfolgt über den Inter-Integrated Circuit Bus (I²C) mit zusätzlichen Pull-Up-Widerständen. Dafür wurde eine Erweiterungsplatine realisiert, die auf den Raspberry Pi aufgesteckt wird. Da auf dem Raspberry Pi das Linux-Betriebssystem Raspian läuft, muss dieses mit den entsprechenden Modulen für die Kamera und das Display neu kompiliert werden. Zur Bedienung des Systems ist eine Software in C++ implementiert. Die für die Bildauswertung benötigten

Operationen sind auf Basis von OpenCV implementiert. Das Mess- und Bedienprogramm setzt sich im Wesentlichen aus vier verschiedenen Teilen zusammen:

- System-, Kamera- und LED-Einstellungen
- ROI-Erkennung
- Aufnahme der Messwerte
- Graphische Darstellung der Messdaten

Abbildung 4.12 zeigt ein beispielhaftes Bildschirmfoto der Bedienoberfläche.

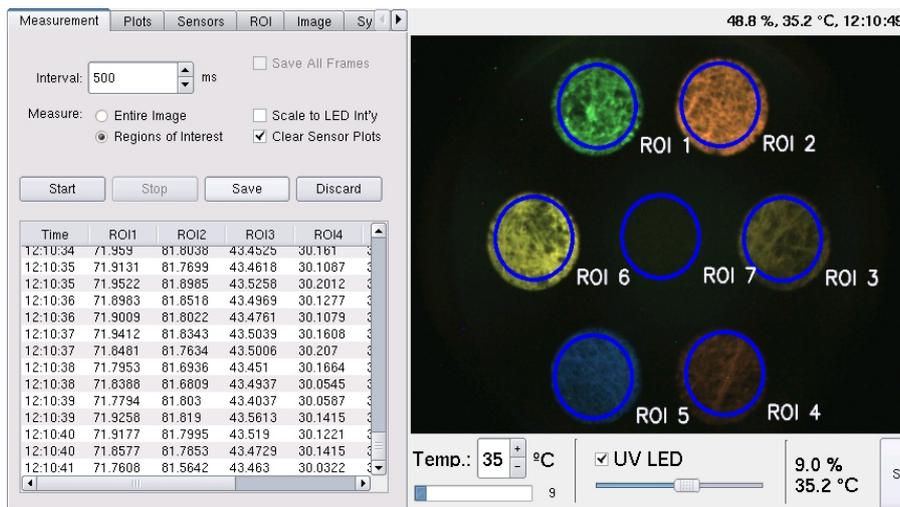


Abbildung 4.12: Beispielhaftes Bildschirmfoto der Bedienoberfläche des portablen Detektionssystems. In dem Foto ist ein Array mit sechs fluoreszierenden Materialien zu erkennen, wobei eine zusätzliche ROI zur Hintergrundkorrektur eingefügt wurde. Im linken Bereich des Fotos sind die Intensitätswerte der einzelnen ROIs für verschiedene Zeitpunkte zu erkennen. Die Reiter im oberen linken Bereich ermöglichen den Wechsel zur graphischen Darstellung der Messdaten und zu anderen Einstellungen und Visualisierungen. Neben der angezeigten Temperatur und Feuchtigkeit der Messkammer kann unterhalb des Kamerabildes außerdem die Leistung der UV-LED eingestellt werden.

4.3.2 Test des Systems

Das System wurde mithilfe eines Sensorarrays aus tropfenbeschichteten Vliessubstraten (SY, PFO und F8BT) unter NB-Zufuhr getestet. Dazu wurden einige Mikroliter NB in einem 1,5 ml fassenden Behälter für mindestens achtundvierzig Stunden verschlossen gelagert, sodass sich über der NB-Flüssigkeit die Sättigungskonzentration einstellt. Zunächst wurde die Messung in Umgebungsluft gestartet. Anschließend wurde der Behälter mit NB unmittelbar vor dem Eingang der Messkammer geöffnet und nach einiger Zeit wieder entfernt. Nach kurzer Wartezeit wurde das System mit trockener Luft gespült, um die nachfolgende Fluoreszenzerholung zu untersuchen. Das gleiche Experiment wurde auch mit dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Laboraufbau durchgeführt, um beide Systeme zu vergleichen. In diesem Fall wurde das NB-Fläschchen von unten in die Kammer eingebaut. Der Vergleich der normierten Fluoreszenzsignale für beide Systeme ist in Abbildung 4.13 a)-c) dargestellt.

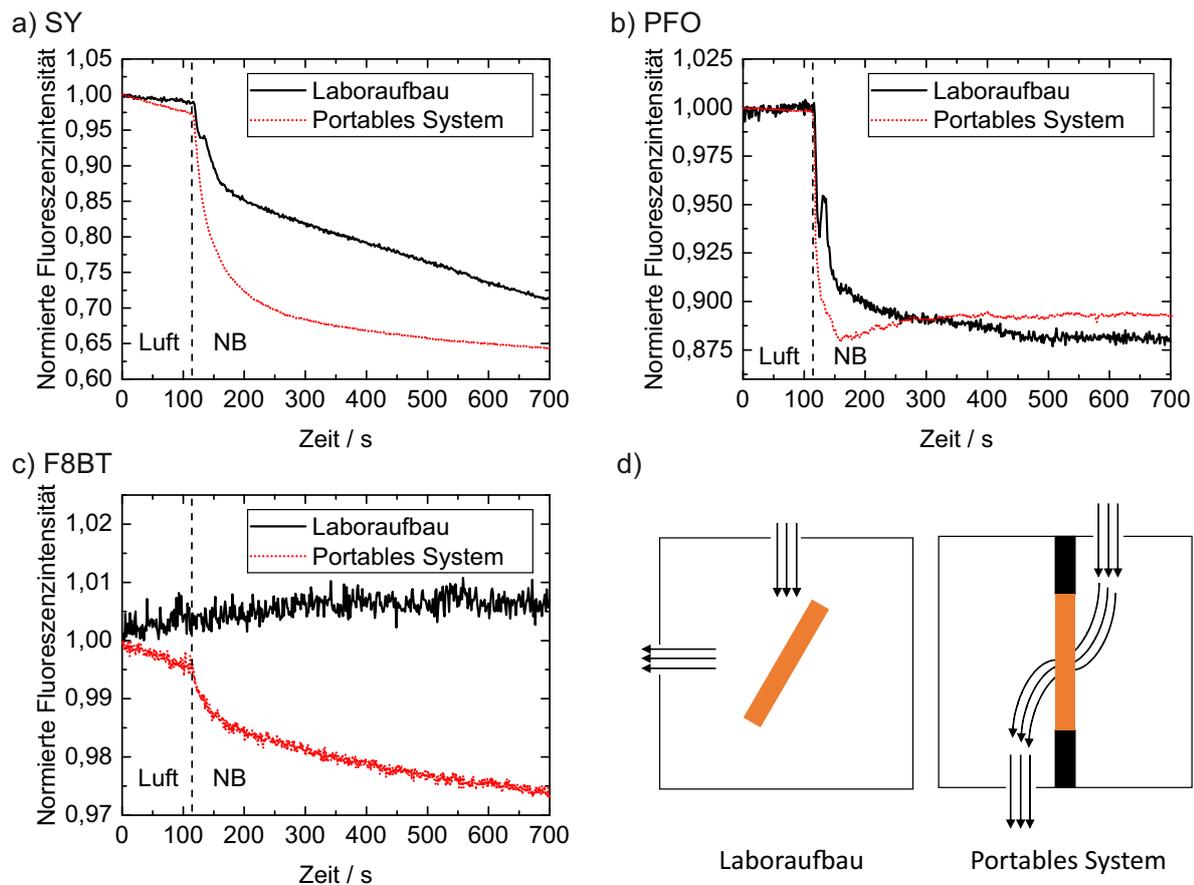


Abbildung 4.13: Vergleich des Fluoreszenz-Quenchings durch NB im Laboraufbau und im portablen Detektionssystem. a) Die Fluoreszenz der SY-Probe bricht für das portable Detektionssystem rapide ein. Im Laboraufbau stellt sich im Gegensatz dazu bereits bei deutlich kleineren Fluoreszenzabnahmen eine annähernde Sättigung ein. Die weitere Abnahme des Signals ist auf optisches Ausbleichen sowie auf eine kontinuierliche Eindiffusion des Analyten in die Polymerschichten der tiefer liegende Vliesfasern zurückzuführen. Die Unterschiede in beiden Signalen können aber durch die nicht reproduzierbare Herstellung der tropfenbeschichteten Vliessubstrate begründet werden. b) Die Fluoreszenz der PFO-Probe bricht in beiden Systemen rapide ein und stabilisiert sich auf einen ähnlichen Wert. c) Die Fluoreszenz der F8BT-Probe zeigt im Laboraufbau lediglich ein etwa konstantes und verrauschtes Signal. Im portablen Detektionssystem konnte hingegen ein Fluoreszenz-Quenching trotz Ausbleichens der Probe festgestellt werden, das vermutlich durch den verbesserten Systemaufbau und Gasfluss bedingt ist. d) Vergleich des Gasflusses in beiden Systemen, wodurch die höhere Empfindlichkeit des portablen Detektionssystems im Vergleich zum Laboraufbau erklärt werden kann.

Zu Beginn des NB-Einbaus zeigen beide Systeme für SY und PFO ein Einbrechen der Fluoreszenz. Insgesamt kann festgestellt werden, dass das portable Detektionssystem deutlich rauschärmer und empfindlicher reagiert. Dies zeigt sich schon allein durch das Rauschen der normierten Signale in Abbildung 4.13, insbesondere aber beim Vergleich der Verläufe für F8BT, für das mit dem Laborsystem kein Fluoreszenz-Quenching durch NB aufgelöst werden konnte. Dies liegt aber vermutlich nicht allein an

dem unterschiedlichen Systemrauschen, sondern auch an dem optimierten Aufbau der Messkammer des portablen Detektionssystems, der den Analyt durch die tropfenbeschichteten Vliessubstrate presst, anstatt ihn nur an der Probe vorbeizuführen (vergleiche Abbildung 4.13 d)). Während sich NB im Laboraufbau im großen Volumen der Messkammer durch Diffusion von unten aus langsam Richtung Probe verteilt, kann es in der deutlich kleineren Messkammer des portablen Detektionssystems also direkt und auf deutlich kleinerem Volumen mit der Probe interagieren.

4.4 Entwicklung eines multifunktionalen Analysesystems

Auf Basis des portablen Detektionssystems sowie aus der iterativen Verbesserung des Laboraufbaus wurde ein tragbares multifunktionales Analysesystem mit ähnlichen Abmessungen entworfen [117, 176]. Dieses ermöglicht die Messung der Fluoreszenz wahlweise mithilfe einer Kamera oder mithilfe eines Spektrometers. Die speziell entworfene Probenhalteraufnahme erlaubt die Verwendung unterschiedlichster Proben, beispielsweise als Dünnschichten auf verschiedenen Substraten sowie als Lösung in Küvetten oder anderen Behältern. Mithilfe einer an das System anschließbaren Mikropumpe (Bartels mp6) können sogar Flüssigkeiten oder Dämpfe durch funktionalisierte Mikrofluidikkanäle geleitet werden. Mit diesem System können daher Experimente für verschiedenste Anwendungszwecke durchgeführt werden. Dies umfasst die Fluoreszenzanalyse in Lösungsmitteln zur Abdeckung eines deutlich größeren Analytspektrums [177], im Grundwasser zur Untersuchung potenziell kontaminierter Gebiete sowie in Luft zur Sprengstoffdetektion in sicherheitsrelevanten Bereichen.

4.4.1 Mechanischer und optischer Aufbau

Ähnlich zum Entwurf des portablen Detektionssystems dient dem multifunktionalen Analysesystem eine Kunststoffbox mit den Abmessungen $240 \times 191 \times 107 \text{ mm}^3$ (Fibox TA241911) mit Montageplatte (Fibox MP2419) als Gehäuse. Der mechanische Systemaufbau ist an die optimierte Variante des Labormessplatzes angelehnt. So wird die Probe über einen dichroitischen Spiegel (Thorlabs DMLP425R) über einen Bandpassfilter mittels einer 375 nm LED (Intelligent LED Solutions ILH-XP01-S365-SC211-WIR200) senkrecht zur Probenoberfläche angeregt und über einen Langpassfilter mittels Kamera aus der gleichen Richtung beobachtet. Aus Platzgründen beobachtet jedoch das alternativ zur Kamera verwendbare Spektrometer (Ocean Optics Flame S) die Probe über eine Multimodefaser (Thorlabs M29L01) von der Seite. Die übrigen Komponenten entsprechen, sofern nicht anders angegeben, denen des in Abschnitt 4.3 beschriebenen Systems. Als Benutzerschnittstelle wurde erneut ein Touchdisplay verbaut. Darüber hinaus ermöglicht ein USB-Anschluss die Datenübertragung auf einen externen USB-Speicher. Abbildung 4.14 zeigt ein Foto und den schematischen Aufbau des Systems.

4.4.2 Elektronik- und Softwareentwicklung

Als Prozessoreinheit ist das Raspberry Pi 3 B verbaut, das im Vergleich zum Vorgängermodell deutlich leistungsstärker ist. So ermöglicht es die Speicherung jedes Einzelbildes während einer Messung. Dadurch sind nachfolgende Datenauswertungen nicht auf die vor der Messung definierten ROIs beschränkt. Die Kommunikation mit der Kamera, dem Temperatur- und Feuchtigkeitssensor, dem Touchdisplay sowie mit dem Spektrometer wird direkt vom Raspberry Pi aus gehandhabt. Die Steuerung des Lüfters, der UV-LED sowie der optional anschließbaren Mikropumpe ist über eine Treiberschaltung in Form einer

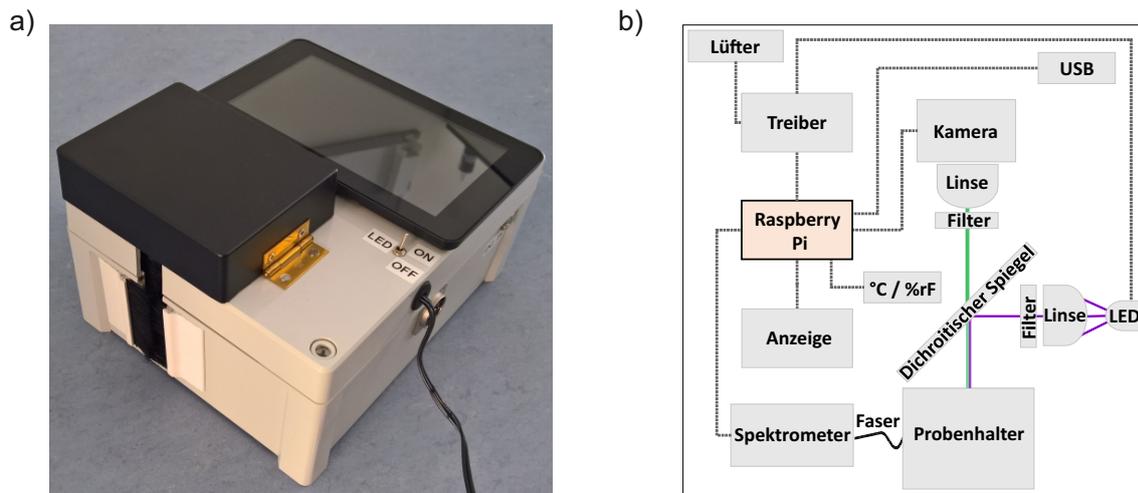


Abbildung 4.14: a) Foto des multifunktionalen Analysystems. Unter der schwarzen Abdeckung befindet sich der Bereich für den Probenhalter. b) Schematischer Systemaufbau mit dem Raspberry Pi 3 B als Herzstück. Dieses steuert nicht nur den Lüfter und die UV-LED über einen am LTI entwickelten Treiber, sondern kommuniziert auch direkt mit der Anzeigeeinheit, dem USB-Adapter, dem Spektrometer, der Kamera sowie dem Temperatur- und Feuchtigkeitssensor.

Erweiterungsplatine realisiert. Da es bei der Kombination aus PWM-gesteuerter UV-LED und der CMOS-Kamera zu sogenannten Rolling-Shutter-Effekten (flackernde schwarze Linien im Kamerabild) kommen kann, befindet sich keine kommerzielle Konstantstromquelle im System. Für die Programmierung der graphischen Benutzeroberfläche und der darin hinterlegten Funktionalitäten liegt die in Abschnitt 4.3.1 diskutierte Software in entsprechender Modifikation und Erweiterung vor. Dies beinhaltet beispielsweise die Kommunikation mit dem Spektrometer, die Pumpensteuerung sowie die Histogramm-Anzeige für die Kamera zur Vermeidung gesättigter Farbkanäle. Die Hauptbestandteile der erweiterten Software sind nachfolgend aufgelistet.

- Systemeinstellungen
- Pumpensteuerung
- Kamera- und ROI-Einstellungen
- Spektrometer-Einstellungen
- Hintergrundkorrektur für Kamera und Spektrometer
- Histogramm-Anzeige für Kamerabilder
- Aufnahme der Messwerte (automatisierbar)
- Graphische Darstellung der Messdaten

Abbildung 4.15 zeigt ein beispielhaftes Bildschirmfoto der Bedienoberfläche.

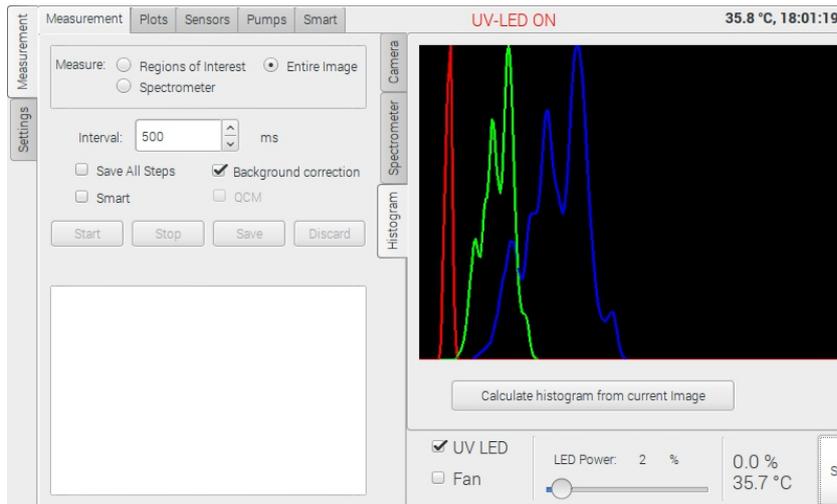


Abbildung 4.15: Beispielhaftes Bildschirmfoto der Bedienoberfläche des multifunktionalen Analyse-systems. Mit dem gezeigten Histogramm können die Farbkanäle der Kamera auf eine Sättigung überprüft werden. Als Erweiterung zur Software des portablen Detektions-systems finden sich in dieser Version weitere Reiter, beispielsweise für vordefinierte Messprozeduren, für die Pumpe, für das Spektrometer oder für das Histogramm.

4.4.3 Test des Systems

Das System wurde an einem Aerosol-Jet gedruckten Sensorarray (PW, PG, PB und PFO) in einem mikrofluidischen Kanal getestet [117, 176]. Abbildung 4.16 zeigt das Fluoreszenz-Quenching durch NB sowie eine schematische Veranschaulichung und ein Foto des Sensorarrays im Kanal. Bei der Messung in Luft wurde nach etwa 100 s gesättigtes NB mithilfe einer Mikropumpe gasförmig durch den Kanal zum Sensorarray geleitet. Es zeigt sich eine rapide einbrechende Fluoreszenz unter NB-Zufuhr.

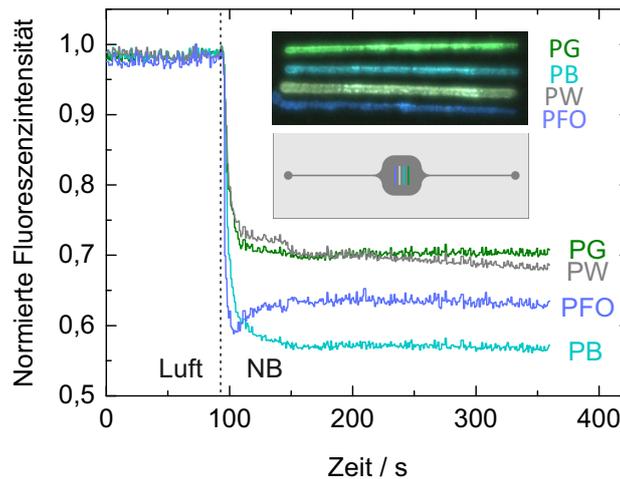


Abbildung 4.16: Detektion von NB in Luft innerhalb eines Aerosol-Jet bedruckten mikrofluidischen Kanals [117, 176]. Die Fluoreszenzintensität aller Materialien reduziert sich durch die NB-Zufuhr schnell auf ein jeweils konstantes Niveau.

4.5 Entwicklung einer Temperaturstabilisierung mit Entfeuchtungswirkung

Da in realen Anwendungen Temperatur- und Feuchtigkeitsänderungen unter Umständen einen starken Einfluss auf das Fluoreszenz-Quenching haben können, wird in diesem Abschnitt die Entwicklung einer neuartigen Temperaturstabilisierung diskutiert, die gleichzeitig entfeuchtend wirkt [98, 178, 181, 182].

4.5.1 Aufbau der Stabilisierungseinheit

Die Temperaturstabilisierung mit Entfeuchtungswirkung basiert auf der Verwendung einer elektrisch heizbaren transparenten Dünnschicht aus Indiumzinnoxid (ITO) mit einer Schichtdicke von etwa 120 nm und einem Widerstand von etwa 11 Ohm. Die Schicht befindet sich auf der Rückseite eines rotationsbeschichteten Glassubstrats. Durch Einprägen eines elektrischen Stroms erwärmt sich die ITO-Schicht, die die fluoreszierende Schicht durch das Substrat hindurch passiv beheizt. Die Wärmeleitfähigkeit von Normalglas erwies sich dabei als ausreichend. Sofern eine höhere Wärmeleitfähigkeit benötigt wird, kann auf Quarzglas zurückgegriffen werden. Gleichzeitig sorgt die Temperaturerhöhung zur lokalen Feuchtigkeitsaustreibung aus der dünnen fluoreszierenden Schicht. Der indirekte Kontakt vermeidet darüber hinaus die direkte Ladungsträgerinjektion aus der ITO-Schicht in die fluoreszierende Schicht, die sonst eine schnelle Degradation des fluoreszierenden Materials zur Folge haben kann. So zeigten sich bei Stromstärken ab 300 mA und bei Spannungen ab 9 V bereits sichtbare optische Defekte in verschiedenen fluoreszierenden Dünnschichten. Die Transparenzeigenschaft der ITO-Schicht ermöglicht darüber hinaus die Fluoreszenzbeobachtung einer Dünnschicht von vorne oder von hinten. Der Strom durch die ITO-Schicht kann über einen PWM-getriebenen MOSFET kontrolliert werden. Mit einem zusätzlichen Temperatur- und Feuchtigkeitssensor in Flachbauweise (Innovative Sensor Technology HYT271) kann über einen Mikroprozessor (Arduino Uno) ein PID-Regler realisiert werden. Wird der Sensor dabei auf der fluoreszierenden Schicht platziert, lässt sich direkt die Temperatur und indirekt die Feuchtigkeit auf der Probenoberfläche stabilisieren. Gleichzeitig kann ein Heizvorgang aber auch zur beschleunigten Fluoreszenzerholung eingesetzt werden. Abbildung 4.17 zeigt die Beschaltung des Temperaturreglers.

4.5.2 Charakterisierung der Stabilisierungseinheit

In einer ersten Untersuchung hat sich gezeigt, dass bei direkter Strominjektion in die ITO-Schicht eine stark inhomogene Temperaturverteilung vorliegt. Deshalb wurden durch einen zusätzlichen Prozessschritt Kupferdrahtelektroden mittels Silberleitlack am Rand der ITO-Schicht aufgebracht. Der Aufbau einer heizbaren Probe sowie die Temperaturverteilung ohne und mit Elektroden ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Temperaturverteilung wurde mit einer Infrarotwärmebildkamera (FLIR Serie i40/i50/i60) gemessen. Um einen optischen Einfluss der Heizschicht und des Substrats durch Temperaturänderungen auszuschließen, wurden die temperaturabhängigen Extinktionseigenschaften des ITO-Glassubstrats spektral untersucht. Wie Abbildung 4.19 a) zeigt, konnte kein messbarer Einfluss des Heizens auf die Extinktionseigenschaften des ITO-Glassubstrats nachgewiesen werden. Außerdem wurde die Zyklenstabilität der Temperaturregelung untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Testprobe mehrmals hintereinander mit einer Bias-Spannung von 4,5 V auf 55 °C geheizt und anschließend wieder abgekühlt. Abbildung 4.19 b) zeigt die hervorragende Wiederholbarkeit der Heizvorgänge. Ebenso zeigt sich eine aus dem Heizvorgang resultierende Feuchtigkeitsaustreibung. Durch Regelung des Heizerstroms lässt sich also nicht nur die Temperatur einstellen, sondern größtenteils auch die Feuchtigkeit auf der Probenoberfläche entfernen.

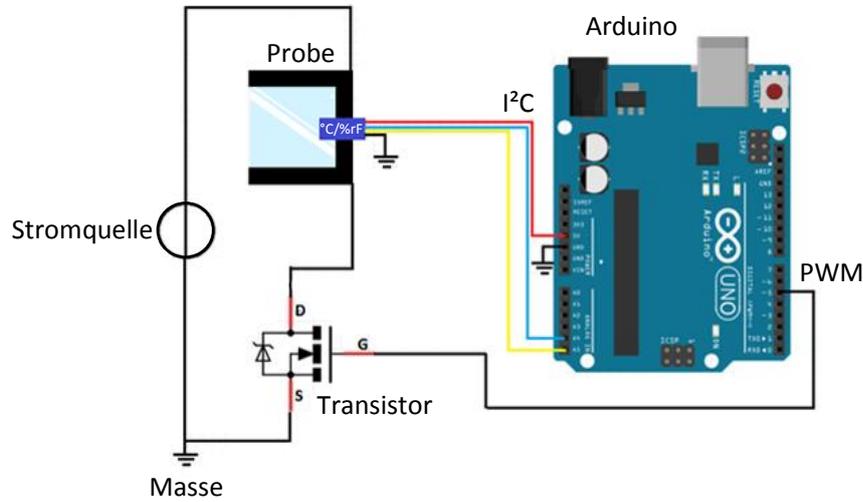


Abbildung 4.17: Beschaltung der Temperaturregelung. Der Mikrocontroller erzeugt je nach eingestellter Temperatur eine entsprechende PWM am Schalttransistor, wodurch der Stromfluss durch die ITO-Schicht der Probe gesteuert wird. Durch die gleichzeitige Erfassung der Probestemperatur kann der Stromfluss sogar geregelt werden.

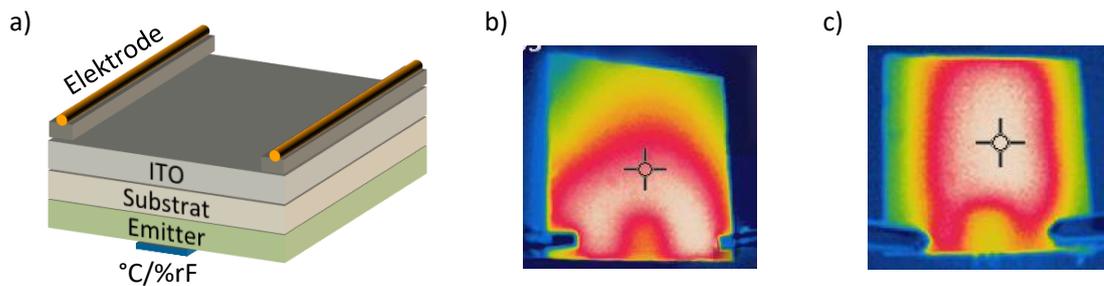


Abbildung 4.18: a) Schematischer Querschnitt durch eine heizbare Probe. b) Die Temperaturverteilung eines beheizten Substrats ohne zusätzliche Kupferdrahtelektroden in Silberleitlack zeigt eine stark inhomogene Temperaturverteilung. Die Umgebungstemperatur erscheint in blauer, hohe Temperaturen in roter bis weißer Farbe. c) Mithilfe zusätzlicher Kupferdrahtelektroden in Silberleitlack wird eine homogene Temperaturverteilung im Zentrum der Probe erreicht.

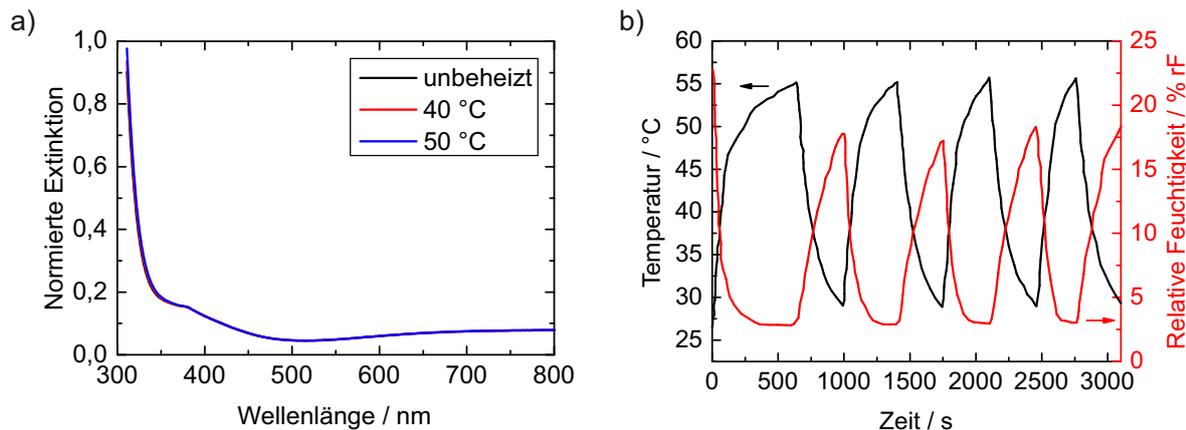


Abbildung 4.19: a) Extinktionsspektrum des ITO-Glassubstrats bei verschiedenen Heiztemperaturen. Es konnte keine messbare Temperaturabhängigkeit der Extinktion festgestellt werden. b) Zyklentest zur Veranschaulichung der aus den Heizvorgängen resultierenden Feuchtigkeitsänderung durch periodisches Anlegen einer Bias-Spannung von 4,5 V ohne Regler. Ein periodisches Aufheizen und Abkühlen sowie ein periodisches Austreiben der Feuchtigkeit erfolgt nach einer langsameren ersten Aufheizung reproduzierbar.

4.5.3 Test der Stabilisierungseinheit

Zum Test der Temperaturstabilisierung wurde die Messung des Phosphoreszenz-Quenchings in $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ durch Luftsauerstoff untersucht. Dazu wurde $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ zunächst in Chlorbenzol mit einer Konzentration von 1 g/l gelöst. Da mit $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ allein keine Dünnschichten realisiert werden konnten, musste ein Schichtbildner hinzugegeben werden. Dafür wurde PS in Chlorbenzol mit einer Konzentration von 20 g/l gelöst. Anschließend wurde die $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Lösung im Volumenverhältnis 2:1 mit der PS-Lösung vermischt, sodass eine Lösung mit 10 Gew.% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$:PS vorliegt. Diese wurde per Rotationsbeschichtung auf ein $26 \times 26 \text{ mm}^2$ Glassubstrat mit rückseitiger ITO-Schicht aufgeschleudert und 10 min bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Daraus resultiert eine $\text{Ir}(\text{ppy})_3$:PS-Schicht mit etwa 30 nm Schichtdicke. Anschließend wurden die Elektroden auf der ITO-Schicht angebracht. Um einen scharfkantigen Streifen aus Silberleitlack aufzutragen wurde die ITO-Schicht abgesehen vom vorgesehenen Elektrodenbereich mit sogenanntem Dicing-Tape abgedeckt. Danach wurde der Silberleitlack mittels Pinsel aufgetragen, der gereinigte Kupferdraht aufgelegt und mehrfach mit Silberleitlack überstrichen. Nach der Trocknung der Probe sind die Kupferdrahtelektroden in Silberleitlack auf der ITO-Schicht fixiert, sodass beim Heizen eine gleichmäßige Temperaturverteilung über der Probe erreicht werden kann. Abbildung 4.20 a) zeigt, dass Untersuchungen der Extinktion in Luft unter Herausrechnung des ITO-Substratanteils eine leichte Zunahme des Extinktionspeaks und eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen mit steigender Heiztemperatur ergeben. Die Verschiebung führt dazu, dass bei konstanter Anregung mit einem 355 nm-Laser bzw. einer 375 nm LED trotz des Anstiegs des Extinktionspeaks weniger UV-Strahlung bei steigender Temperatur absorbiert wird. In Luft kommt es daher auch zu einer Abnahme der Phosphoreszenz über den gesamten Spektralbereich wie Abbildung 4.20 b) zeigt. Diese Abnahme könnte aber auch durch die Temperaturabhängigkeit des dynamischen Phosphoreszenz-Quenchings durch Luftsauerstoff verursacht werden. Eine Messung der Phosphoreszenzintensität in Stickstoff zeigt aber ebenso eine Intensitätsabnahme, die in Abbildung 4.20 c) für verschiedene Heiztemperaturen dargestellt ist. Schlussfolgernd ist die Verschiebung der Extinktion ursächlich für die Abnahme der Phosphoreszenzintensität.

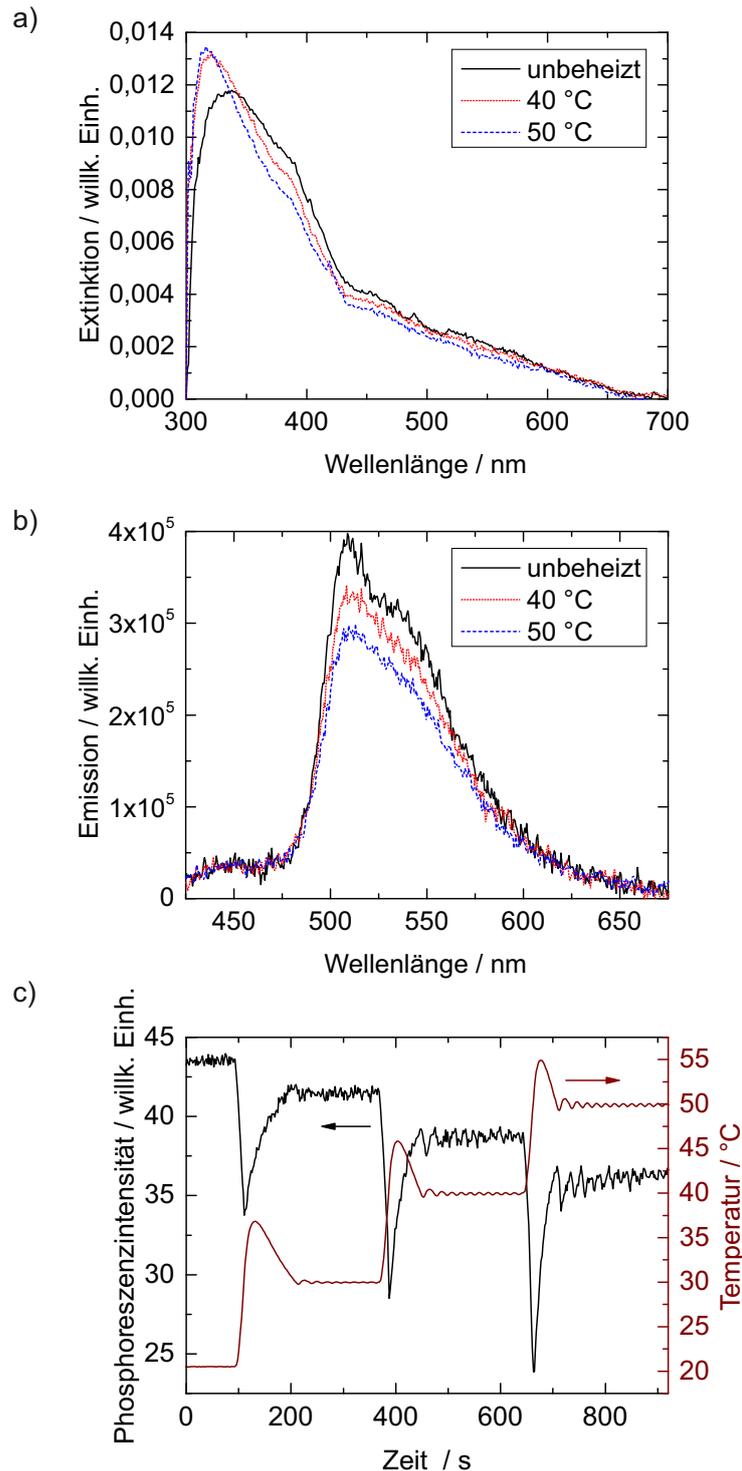


Abbildung 4.20: a) Spektrale ITO-Substrat-korrigierte Extinktion der Ir(ppy)₃:PS-Schicht in Luft für verschiedene Heiztemperaturen. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich der ansteigende Extinktionspeak zu kleineren Wellenlängen. Da die Anregung rechts des Peaks stattfindet, ist eine Abnahme des Emissionsspektrums mit zunehmender Heiztemperatur zu erwarten. b) Die spektrale Phosphoreszenz nimmt durch das Heizen der Proben in Luft wie erwartet ab. Jedoch kann auch die Temperaturabhängigkeit des dynamischen Phosphoreszenz-Quenchings durch Luftsauerstoff für diese Beobachtung ursächlich sein. c) In Stickstoff nimmt aber auch die Phosphoreszenzintensität trotz der Abwesenheit von Luftsauerstoff mit steigender Heiztemperatur ab.

Das temperaturabhängige Phosphoreszenz-Quenching durch Luftsauerstoff wurde schließlich für mehrere Ir(ppy)_3 :PS-Schichten mit einem Laboraufbau nach Abschnitt 4.2 systematisch untersucht. Der Sauerstoffgehalt wurde dabei zwischen 0 und 20 % über die Vermischung trockener Luft mit Stickstoff durch zwei Gasflussregler variiert. Abbildung 4.21 a) und b) zeigen einen beispielhaften Messverlauf bei einer Heiztemperatur von 30 °C für unterschiedlichen Sauerstoffgehalt sowie das konzentrationsabhängige Phosphoreszenz-Quenching für verschiedene Temperaturen. Da der konzentrationsabhängige Verlauf des Phosphoreszenz-Quenchings linear verläuft und Sauerstoff in der Regel ein dynamischer Quencher ist, wurde durch Lebensdauermessungen bei Raumtemperatur die Art des Quenchings in Abbildung 4.21 c) genauer untersucht. Dabei zeigte sich eine Abnahme der Phosphoreszenz-Lebensdauer von etwa 0,84 μs bei 0 % Luftsauerstoff auf 0,75 μs bei 20 % Luftsauerstoff. Dies entspricht einem Lebensdauer-Quenching von 1,12. Das aus den Lebensdauerspektren ermittelte Quenching der Phosphoreszenzintensität entsprach dabei in etwa dem gleichen Verhältnis. Die Untersuchung bestätigt also die Vermutung eines dynamischen Quenchings. Aus den konzentrationsabhängigen Verläufen des Phosphoreszenz-Quenchings konnte somit die Stern-Volmer Konstante für dynamisches Quenching bestimmt werden, die sich aus der Steigung der jeweiligen linearen Kurve ergibt. Tabelle 4.3 zeigt die Veränderung der Stern-Volmer Konstante für dynamisches Quenching mit steigender Temperatur. Damit ergibt sich eine Empfindlichkeitssteigerung von etwa 0,003 1/% pro 10 °C Temperaturerhöhung. In diesem Sinne kann die Stabilisierungseinheit auch für eine Empfindlichkeitssteigerung bei dynamischen Quenching verwendet werden. Jedoch würde sie bei statischem Quenching zu einer Abnahme der Empfindlichkeit führen.

Tabelle 4.3: Temperaturabhängigkeit der Stern-Volmer Konstante für dynamisches Quenching in einer 30 nm-Schicht 10 Gew.% Ir(ppy)_3 :PS durch den Sauerstoffgehalt in Luft. Je 10 °C nimmt die Stern-Volmer Konstante um etwa 0,003 1/% zu.

Heiztemperatur / °C	Stern-Volmer Konstante / 1/%
30	0,013
40	0,016
50	0,019

4.5.4 Untersuchung des temperaturabhängigen Fluoreszenz-Quenchings

Mithilfe der Temperaturstabilisierung wurde zudem das temperaturabhängige Fluoreszenz-Quenching in SO und PFO unter NB- und DNT-Zufuhr exemplarisch untersucht. Dazu wurde SO zu 5 g/l und PFO zu 1 g/l in Toluol gelöst und mittels Rotationsbeschichtung auf ein 26 x 26 mm² großes ITO-Glassubstrat aufgeschleudert. Durch eine 10 minütige Trocknung bei 80 °C ergaben sich damit für SO Schichtdicken um die 115 nm und für PFO Schichtdicken um die 10 nm. Da das optische Ausbleichen bei SO im Vergleich zu PFO deutlich stärker ausfällt und da sich die PLQYs der beiden Materialien unterscheiden (vergleiche Tabelle 3.2), wurde eine deutlich höhere Schichtdicke für SO gewählt. Zunächst wurden die Fluoreszenzlebensdauern bei Raumtemperatur unter NB- und DNT-Anwesenheit gemessen, um den zugrundeliegenden Mechanismus des Fluoreszenz-Quenchings zu bestimmen. Dazu wurden die Dünnschichten zusammen mit den Analyten in einer Küvette versiegelt. Bei der Auswertung der Lebensdauermessungen wurden einfach exponentielle Fits verwendet. Es zeigten sich deutliche Abnahmen der ermittelten Fluoreszenzlebensdauern in Gegenwart der Analyten. Wie Abbildung 4.22 zeigt, lagen diese größtenteils unter die Zeitauflösung des Messsystems. Damit ist für beide fluoreszierenden Materialien ein großer dynamischer Anteil im Quenching zu vermuten. Ein zusätzlicher statischer Anteil kann aber mithilfe der vorliegenden Daten nicht ausgeschlossen werden.

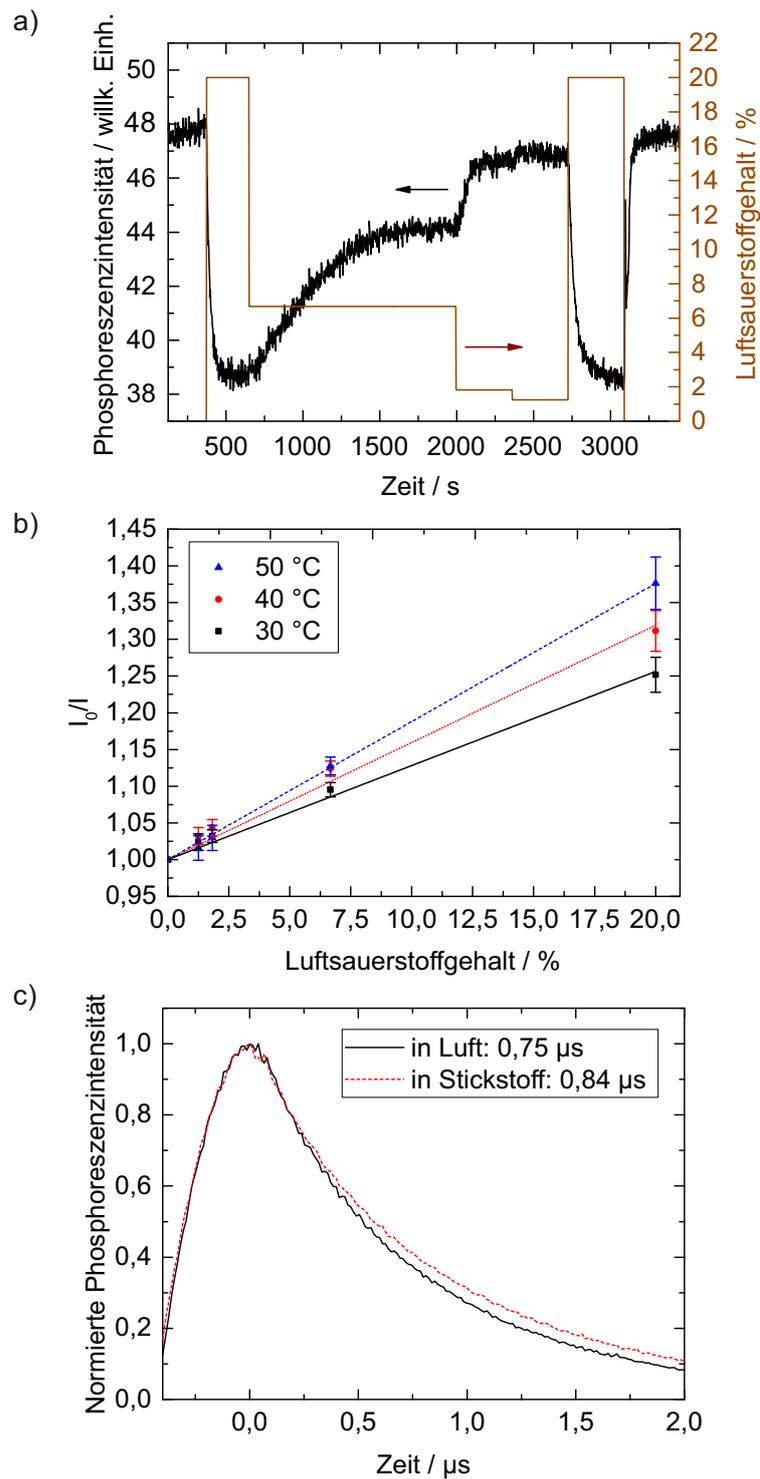


Abbildung 4.21: a) Beispielhaftes Phosphoreszenzsignal einer 30 nm Ir(ppy)₃:PS-Schicht bei einer Heiztemperatur von 30 °C für unterschiedlichen Sauerstoffgehalt. Die Fluoreszenz bricht je nach Sauerstoffgehalt unterschiedlich stark ein. b) Temperaturabhängiges Phosphoreszenz-Quenching als Funktion des Sauerstoffgehalts. Es zeigt sich eine lineare Proportionalität zwischen Phosphoreszenz-Quenching und dem Sauerstoffgehalt in Luft. Für die Fits wurde ein fester Schnittpunkt mit der y-Achse vorgegeben. c) Phosphoreszenzlebensdauer in Ab- und Anwesenheit von Luftsauerstoff bei 23 °C. Die Lebensdauer nimmt im etwa gleichen Verhältnis wie die Phosphoreszenzintensität ab. Dies bestätigt die Vermutung eines dynamischen Quenchings.

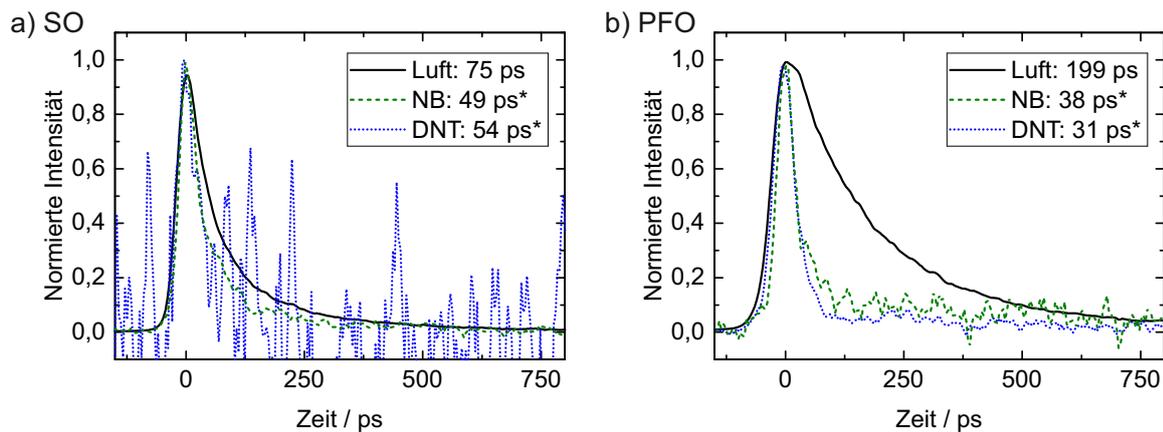


Abbildung 4.22: Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer für SO und PFO in Luft sowie in NB und DNT. Lebensdauern, die mit * gekennzeichnet sind, sind zu nah an oder unter der Zeitauflösung des Messsystems. a) Fluoreszenztransiente von SO in Luft, NB und DNT. Die Lebensdauer für SO in Anwesenheit von DNT konnte aufgrund der starken Abnahme der Fluoreszenzintensität kaum mehr gemessen werden. Dies ist an dem stark verrauschten Signal zu erkennen. b) Fluoreszenztransiente von PFO in Luft, NB und DNT. Die Abnahme der Lebensdauern deutet auf einen hohen dynamischen Anteil hin.

Zur Bestimmung des temperaturabhängigen Fluoreszenz-Quenchings wurde im Labormessplatz anstatt der Kamera ein Spektrometer (Ocean Optics Flame S) mit einer Integrationszeit von 1,5 s eingesetzt. Die Analyten wurden nach Ausbildung der Sättigungskonzentration bei Raumtemperatur wie in Abbildung 4.5 von unten in die Messkammer eingebaut. Dabei wurde die Fluoreszenz der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 25 °C und 40 °C gemessen. Abbildung 4.23 zeigt und beschreibt den normierten Signalverlauf für alle Experimente. Das Fluoreszenz-Quenching durch DNT setzte im Vergleich zu NB deutlich langsamer ein. Dies ist aufgrund der größeren Molekülstruktur und der kleineren Sättigungskonzentration von DNT auch zu erwarten. Jedoch äußerte sich das Quenching durch DNT trotz der um etwa drei Größenordnungen kleineren Sättigungskonzentration als deutlich stärker im Vergleich zu NB. Da das LUMO von DNT aber bei deutlich kleineren Energien liegt als das LUMO von NB, kann von einem PET-Mechanismus ausgegangen werden wie Abbildung 4.24 zeigt. Zudem überlappte die Absorption der Analyten nicht spektral mit der Emission der fluoreszierenden Materialien (vergleiche Abbildungen 3.3 und 3.5). Aufgrund der Lage der Energielevel sollte aber das Fluoreszenz-Quenching in SO ausgeprägter sein als in PFO. Dieses liegt jedoch bei vergleichbaren Werten, die auf die unterschiedlichen Schichtdicken zurückgeführt werden können. Ein weiterer Vergleich der Ergebnisse zwischen SO und PFO zeigt ein deutlich langsames Fluoreszenz-Quenching und eine deutlich langsamere Fluoreszenzerholung bei SO. Dies ist aber ebenso im Einklang mit der mehr als 11-fachen Schichtdicke im Vergleich zu PFO. Um zusätzlich den temperaturabhängigen Anteil des Fluoreszenz-Quenchings durch Luftsauerstoff berücksichtigen zu können, wurden weitere temperaturabhängige Messungen in Stickstoff und Luft durchgeführt (siehe eingefügte Graphen in Abbildung 4.25). Hierbei zeigte sich eine etwa vergleichbare Abnahme der Fluoreszenzintensität in beiden Atmosphären mit zunehmender Temperatur, sodass kein nennenswerter Einfluss auf das Fluoreszenz-Quenching vorlag. Wie in Abschnitt 4.5.2 gezeigt wurde, verändert sich auch die Transmission des ITO-Substrats in diesem Temperaturbereich nicht. Die gemessene Temperaturabhängigkeit kann somit eindeutig den verwendeten fluoreszierenden Materialien zugeschrieben werden. Das temperaturabhängige Fluoreszenz-Quenching durch NB und DNT sowie die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität in Luft und Stickstoff sind in Abbildung 4.25 dargestellt.

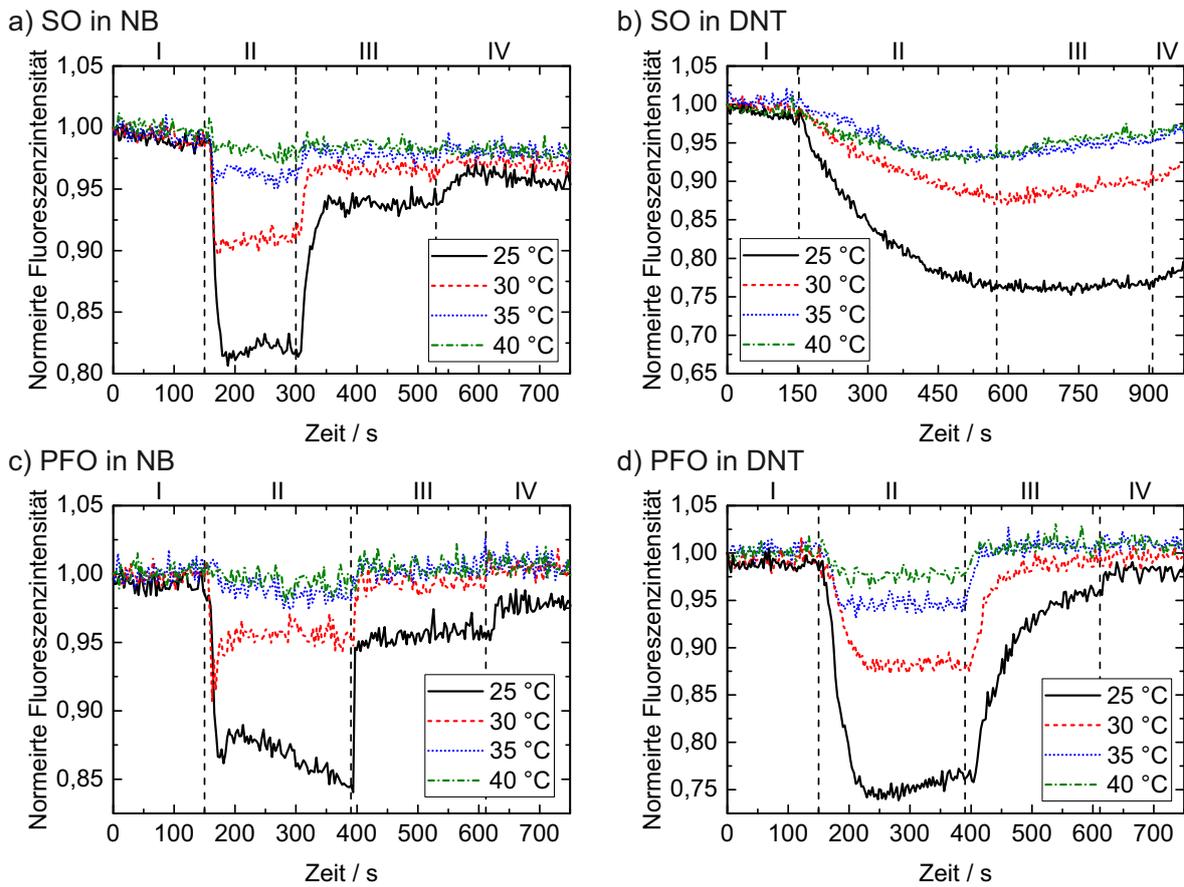


Abbildung 4.23: Normierte Fluoreszenzintensität bei verschiedenen Heiztemperaturen. a) SO in NB, b) SO in DNT, c) PFO in NB und d) PFO in DNT. Messverlauf: Umgebungsluft der mit trockener Luft vorgespülten Messkammer (I), Analyt in Messkammer (II), kein Analyt in Messkammer (III), Spülung mit trockener Luft (IV). Allgemein lässt sich ein ausgeprägtes Fluoreszenz-Quenching durch NB und DNT bei Raumtemperatur feststellen. Dieses nimmt mit zunehmender Heiztemperatur jedoch rapide ab. Mit Ausnahme von SO in DNT zeigt sich auch eine annähernd vollständige Fluoreszenzerholung.

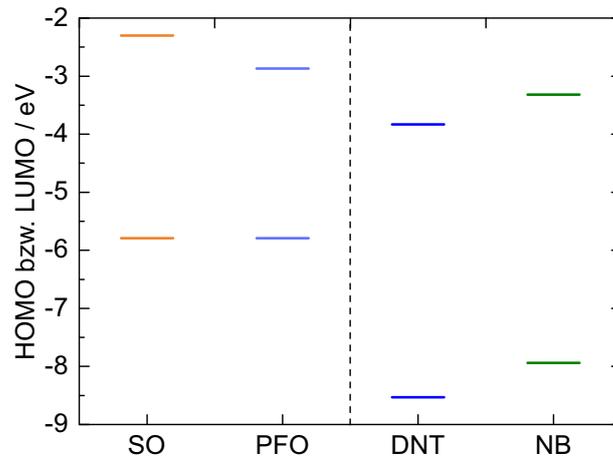


Abbildung 4.24: Energiewerte der HOMO- und LUMO-Level für SO, PFO, DNT und NB. Da die LUMO-Level der Analyten kleiner als die der fluoreszierenden Materialien sind, liegt eine treibende Kraft für einen PET-Mechanismus vor. Die Werte für SO und PFO wurden gemessen, DNT und NB sind aus [188] entnommen.

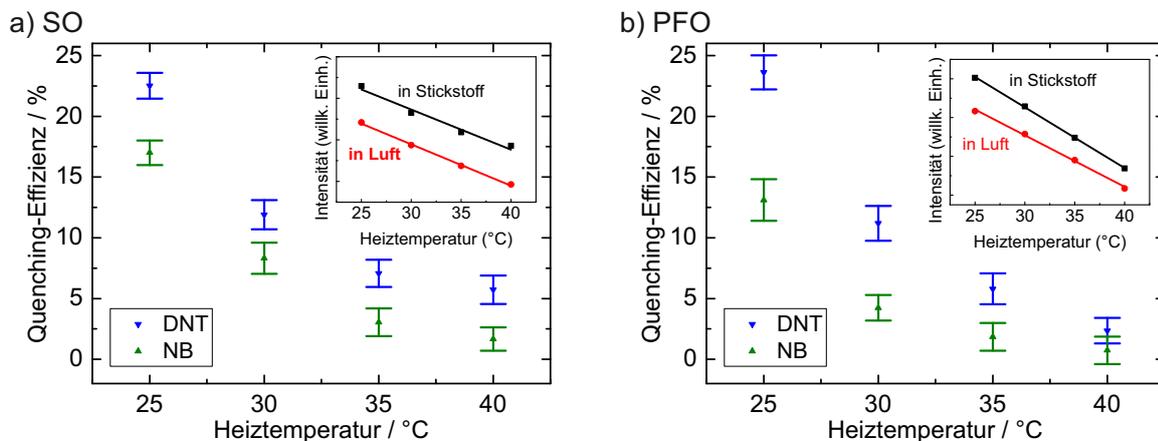


Abbildung 4.25: Temperaturabhängiges Fluoreszenz-Quenching in a) SO und b) PFO durch NB und DNT. Mit zunehmender Heiztemperatur nimmt das Fluoreszenz-Quenching in allen Fällen schnell stark ab. Die temperaturabhängige Messung der Fluoreszenzintensität in Luft und Stickstoff ist in den Graphen eingefügt. Die vergleichbare Abnahme der Fluoreszenzintensität in beiden Atmosphären zeigt, dass temperaturabhängiges Fluoreszenz-Quenching durch Luftsauerstoff vernachlässigt werden kann. Dadurch kann eine Temperaturabhängigkeit der Extinktion, ähnlich wie in Abbildung 4.20 beschrieben, oder eine Temperaturabhängigkeit der HOMO- und LUMO-Level vermutet werden. Darüber hinaus könnte aber auch der starke Temperaturgradient zwischen Probe und Umgebung zu einer dem Fluoreszenz-Quenching entgegenwirkenden Analyt-austreibung führen.

5 Design und Realisierung optoelektronischer Nasen

In diesem Kapitel werden unterschiedliche Herstellungsmethoden für Sensorarrays zur Anwendung als optoelektronische Nasen untersucht. Für die Auswahl eines geeigneten Herstellungsverfahrens müssen dabei unterschiedlichste Anforderungen berücksichtigt werden. Dazu zählen unter anderem ein niedriger Materialverbrauch aus Kostengründen, eine geeignete Strukturierbarkeit für einen hohen Freiheitsgrad beim Design, ein hohes Miniaturisierungspotential für hochintegrierte Systeme und eine hohe Reproduzierbarkeit für eine zuverlässige Erkennung detektierter Analyten. Die Reproduzierbarkeit ist dabei besonderes wichtig, da sie den Anlernaufwand für Mustererkennungsverfahren bestimmt. Ist die Reproduzierbarkeit hoch, so kann sich das Anlernen unter Umständen auf wenige Sensorarrays beschränken. Anhand dieser Kriterien wurden vier verschiedene Herstellungsverfahren ausgewählt und bewertet. Dies umfasst die Rotationsbeschichtung von Glassubstraten, die Tropfenbeschichtung von Mikrofasern, das Elektrosponnen von Nanofasern und das Aerosol-Jet-Drucken auf Glassubstraten. Ein Großteil der Ergebnisse bezieht sich auf [95, 164, 189–191].

5.1 Rotationsbeschichtete Glassubstrate

Für eine Testmessung wurde ein Sensorarray aus den Polymeren SY, PB, SO, PG und PW realisiert. Dazu wurden 30 nm Dünnschichten durch Rotationsbeschichtung hergestellt. Anschließend wurde das Fluoreszenz-Quenching durch 3 ppb NB und 3 ppb DNB gemessen. Dabei wurde zunächst die Fluoreszenz in Luft gemessen und danach der Analyt mithilfe des Permeationsgenerators gasförmig zugeführt. Die dadurch gemessenen Signale des Sensorarrays sind in Abbildung 5.1 a) und b) dargestellt. Besonders gegenüber NB zeigt sich eine hohe Empfindlichkeit der fluoreszierenden Materialien. Mithilfe der gemessenen Quenching-Effizienzen wurde eine nicht-standardisierte LDA durchgeführt. Die Dimensionsreduktion des Datensatzes ist in Abbildung 5.1 c) dargestellt. Mit beiden Verfahren zeigt sich bereits ohne Standardisierung eine nicht-überlappende Klassifikation der beiden Analyten bei einer Konzentration von 3 ppb.

Schlussfolgernd lassen sich mittels des Rotationsbeschichtungsverfahrens zwar Dünnschichten auf Glas mit hoher Reproduzierbarkeit herstellen, jedoch bietet das Verfahren ein eher geringes Potential zur Strukturminiaturisierung. Dementsprechend ist auch ein mittlerer bis hoher Materialverbrauch je nach aufzuschleudernder Fläche zu verzeichnen. Darüber hinaus müssen für die Realisierung von Sensorarrays mehrere Substrate einzeln beschichtet und manuell zu einem Sensorarray zusammengesetzt werden.

5.2 Tropfenbeschichtete Mikrofasern

Die Verwendung von Mikrofasern ermöglicht aufgrund der größeren Oberfläche im Vergleich zu einem rotationsbeschichteten Glassubstrat eine potenziell höhere Empfindlichkeit gegenüber detektierbaren

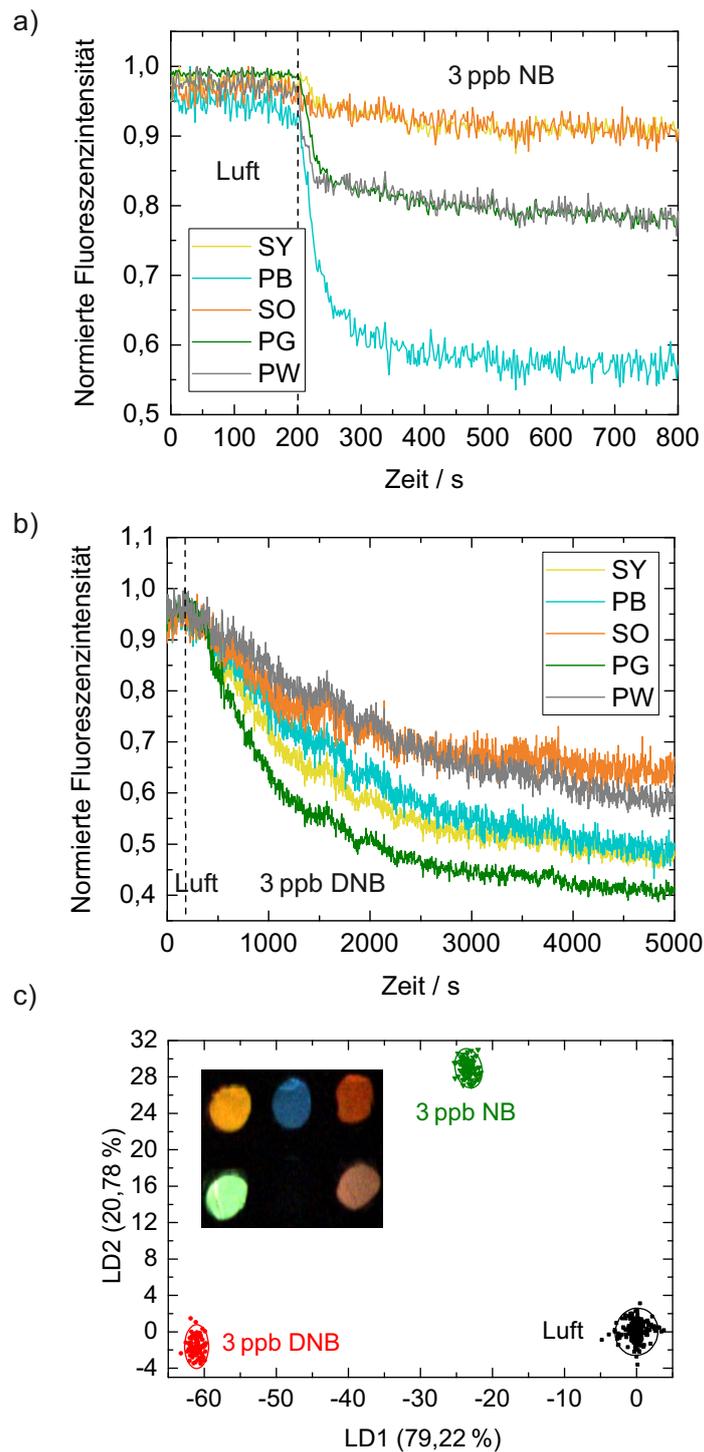


Abbildung 5.1: Sensorarraysignale für das Quenching durch a) 3 ppb NB und b) 3 ppb DNB. Ab Zufuhr des Analyten bricht die Fluoreszenz durch NB schnell stark ein. Bei DNB dauerte dies deutlich länger. c) Nicht-standardisierte LDA des durch Rotationsbeschichtung hergestellten Arrays. Insgesamt zeigt sich eine nicht-überlappende Klassifikation der Analyten und Luft. Ein Foto des UV-angeregten Sensorarrays ist in den Graphen eingefügt. Der nicht fluoreszierende Bereich wurde zur Hintergrundkorrektur eingesetzt.

Analyten [147]. Diese Aussage konnte jedoch nicht allgemeingültig bestätigt werden [190]. Dies liegt vor allem an der Tropfenbeschichtung, die zu einer nicht reproduzierbaren und dicken Benetzung der Fasern führt. Eine Aufnahme eines Rasterelektronenmikroskops (REM) in Abbildung 5.2 a) zeigt eine mit SY-beschichtete Mikrofaserverprobe. Es ist deutlich zu erkennen, dass größere Bereiche zwischen einzelnen Fasern mit dem fluoreszierenden Material benetzt sind. Dadurch ergeben sich im Mittel hohe Schichtdicken auf und zwischen den Fasern, die eine unempfindliche Fluoreszenzänderung implizieren. In Abbildung 5.2 b) ist ein durch Tropfenbeschichtung hergestellter Sensorarray aus SY, SO, PB, PW, PFO und PG unter UV-Anregung dargestellt.

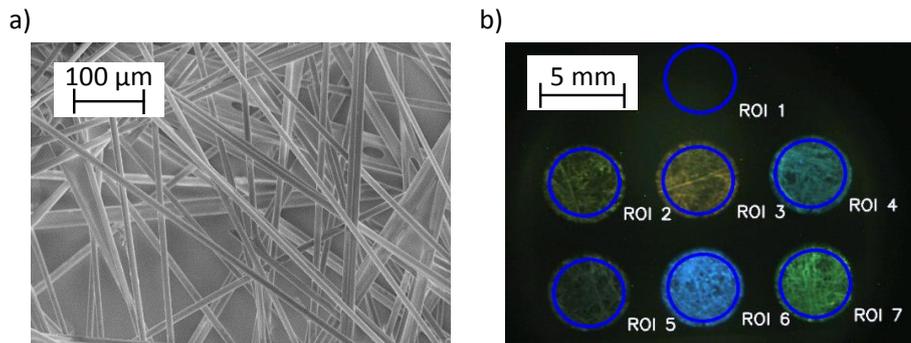


Abbildung 5.2: a) REM-Aufnahme einer Mikrofaserverprobe, die mit SY beschichtet wurde. Zwischen den Fasern ist teilweise eine deutliche Benetzung mit dem fluoreszierenden Material zu erkennen, die aber nicht reproduzierbar kontrolliert werden kann. b) Foto eines UV-angeregten Mikrofaserarrays aus SY (ROI 2), SO (ROI 3), PB (ROI 4), PW (ROI 5), PFO (ROI 6) und PG (ROI 7). ROI 1 wurde zur Hintergrundkorrektur verwendet.

Mithilfe des in Abschnitt 4.3 beschriebenen portablen Detektionssystems wurde der Sensorarray unter Ausschluss von SY und SO aufgrund starken Ausbleichens in Anwesenheit von DNB, DNT und NB bei Konzentrationen von 1 ppb, 3 ppb und 10 ppb vermessen. Für die Konzentrationszufuhr wurde der kommerzielle Permeationsgenerator verwendet. Es zeigte sich ein langsames, aber dennoch deutlich feststellbares Fluoreszenz-Quenching gemäß Abbildung 5.3. Die langsamen Reaktionen sowie auch die stark eingeschränkte Fluoreszenzerholung sind auf die durch die Tropfenbeschichtung verursachte dicke Benetzung zurückzuführen, die nur eine langsame Diffusion der Analyten zu den Fluorophoren ermöglicht [35, 126, 192]. Es wurde gezeigt, dass sich bereits ab einer Schichtdicke von 25 nm das Fluoreszenz-Quenching drastisch reduziert [94, 149]. Anschließend wurde eine LDA zu verschiedenen Messzeiten ohne Standardisierung durchgeführt, um die Unterscheidbarkeit der Analyten zu verschiedenen Zeitpunkten zu überprüfen. Die Ergebnisse der LDA sind in Abbildung 5.4 dargestellt. In den ersten 30 s liegt noch eine starke Überlappung der Analyten vor. Nach 30 bis 60 s lassen sich die einzelnen Analyten aber bereits fast vollständig voneinander trennen und nach 60 bis 90 s ist keine Überlappung der 95 % Konfidenzellipsen mehr feststellbar. Diese Tatsache ist insbesondere trotz der vergleichsweise langsamen Fluoreszenzänderungen bemerkenswert. Die frühe Unterscheidbarkeit der Analyten spiegelt sich auch im Fehler der Leave-one-out-Validierung in Tabelle 5.1 wider. Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass sich die einzelnen Analyten im LD-Raum in verschiedenen Richtungen ausbreiten. Deshalb wurde eine nicht-standardisierte LDA über den gesamten Datensatz inklusive der Fluoreszenzerholung durchgeführt. Die dreidimensionale Darstellung in Abbildung 5.5 a) zeigt den Verlauf der einzelnen Trajektorien. Für zunehmende Konzentrationen, entfernen sich diese immer weiter voneinander. Dies verbessert die Unterscheidbarkeit bei hohen Konzentrationen.

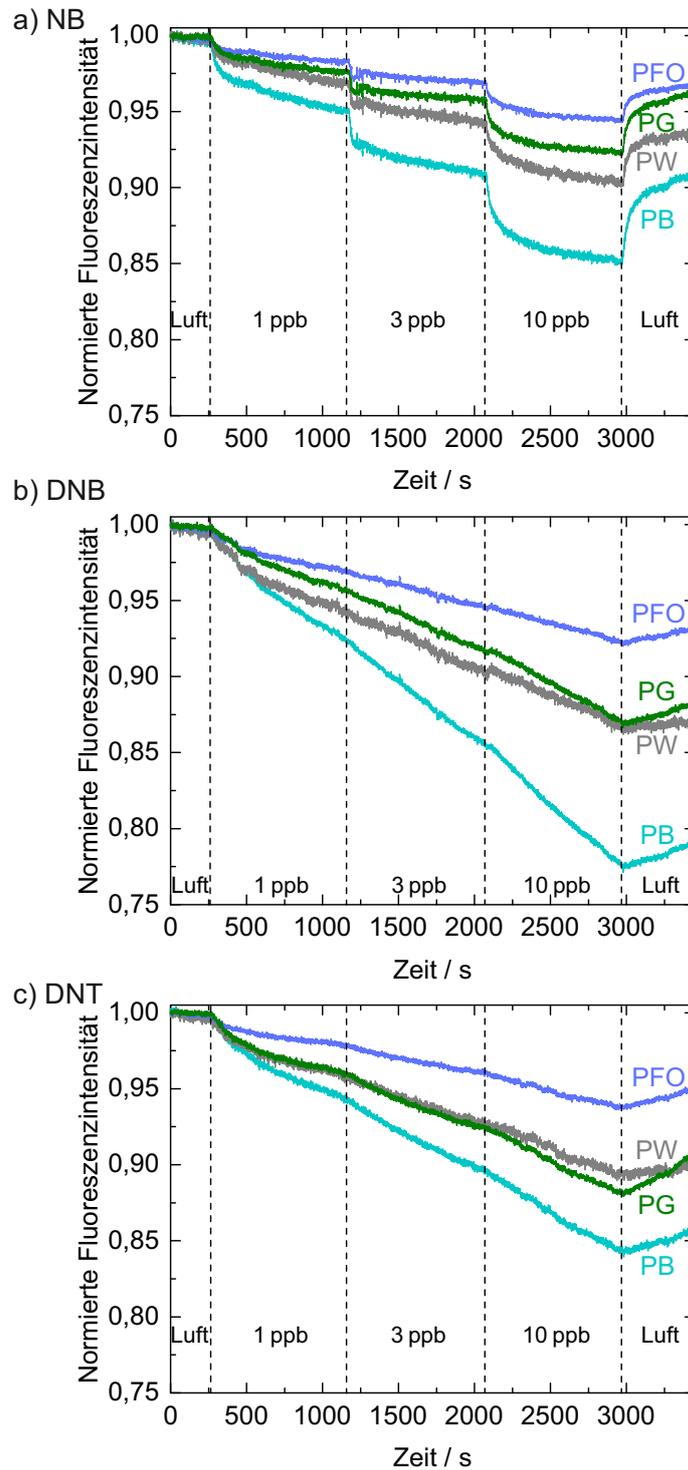


Abbildung 5.3: Normierte Fluoreszenzintensität in Anwesenheit verschiedener Analyten: a) NB, b) DNB und c) DNT. Das Fluoreszenz-Quenching ist deutlich sichtbar. Insbesondere lassen sich bei NB auch die einzelnen Konzentrationsstufen eindeutig erkennen.

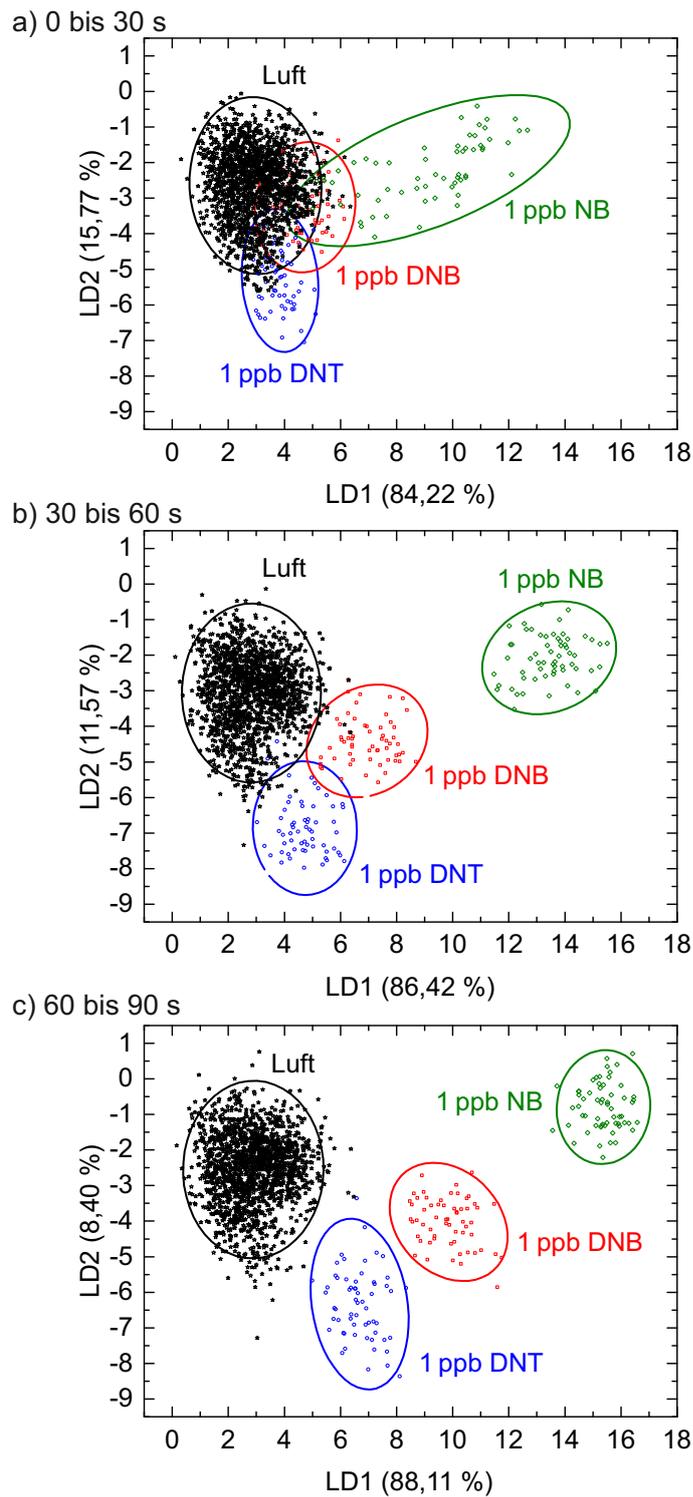


Abbildung 5.4: LDA für verschiedene Zeitintervalle nach Zufuhr von 1 ppb der gasförmigen Analyten: a) 0 bis 30 s, b) 30 bis 60 s und c) 60 bis 90 s. In den ersten 30 s lassen sich die Analyten noch nicht separieren. Dies ist jedoch nach 30 bis 60 s fast ohne Überlappung möglich. Ab 60 bis 90 s lassen sich die Analyten trotz des noch geringen Fluoreszenz-Quenchings eindeutig trennen.

Tabelle 5.1: Leave-one-out-Validierung für die verschiedenen Zeitintervalle der LDA aus Abbildung 5.4. Der Fehler reduziert sich drastisch nach den ersten 30 s. Dies spiegelt sich auch in den Graphen der LDA wider, ist aber allein aus Abbildung 5.3 nicht direkt ersichtlich.

Zeit nach Zufuhr von 1 ppb / s	Leave-one-out-Fehler / %
0 – 30	16,71
30 – 60	1,67
60 – 90	0,12

In diesem Sinne könnte bei Klassifizierungsanwendungen die Trajektorie zur Identifikation und die Entfernung zum Ursprung zur Quantifizierung herangezogen werden. Für eine konzentrationsunabhängige Darstellung gemäß Abbildung 5.5 b) kann die LDA zusätzlich normalisiert werden [165–168]. Auch in diesem Fall lassen sich die drei Analyten voneinander trennen. Jedoch streuen kleine Quenching-Effizienzen stark, da diese bei der Normalisierung vergleichsweise stark gewichtet werden. Aus diesem Grund kann auch die zu Luft gehörende Quenching-Effizienz nicht sinnvoll projiziert werden, weshalb die konzentrationsunabhängige Darstellung oftmals nur von eingeschränktem Nutzen ist. Beide Darstellungen liefern bei der Leave-one-out-Validierung jedoch vergleichbar kleine Fehlerraten von nur 5 bis 6 %, verursacht durch Unsicherheiten bei der Detektion kleiner Konzentrationen.

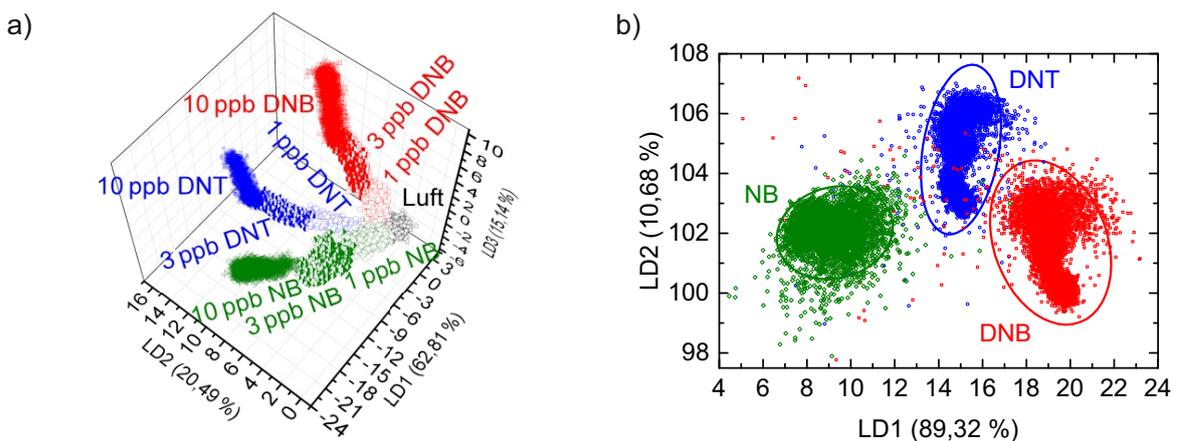


Abbildung 5.5: a) Dreidimensionale LDA über den gesamten Datensatz exklusive Fluoreszenzerholung. Die Trajektorien der einzelnen Analyten entfernen sich für zunehmende Konzentration immer weiter voneinander. Dies fördert die Unterscheidbarkeit. b) Konzentrationsunabhängige Darstellung durch Verwendung einer normalisierten LDA. Kleine Quenching-Effizienzen streuen allerdings aufgrund der hohen Gewichtung durch die Normalisierung vergleichsweise stark. Diese Darstellung ist daher von geringer praktischer Relevanz.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass tropfenbeschichtete Mikrofasernarrays durchaus für die Unterscheidbarkeit nitroaromatischer Spuren geeignet sind. Aufgrund des hohen Materialverbrauchs, der schlechten Strukturierungsmöglichkeiten, der eingeschränkten Miniaturisierung, der nicht belegbaren Empfindlichkeitssteigerung bzw. der langsamen Fluoreszenzänderung und der geringen Reproduzierbarkeit wurde das Verfahren jedoch nicht weiter zur Entwicklung optoelektronischer Nasen berücksichtigt.

5.3 Elektrogenespinnene Nanofasern

Mithilfe des Elektrosplinnens lassen sich Fasern im Nanometerbereich fertigen, die im Gegensatz zu den tropfenbeschichteten Mikrofasern nicht mit dem fluoreszierenden Material beschichtet sind, sondern selbst aus diesem bestehen [147–149]. Es wurde gezeigt, dass das Fluoreszenz-Quenching solcher Fasern eine deutlich geringere Schichtdickenabhängigkeit aufweist [149]. Um das Potential des Herstellungsverfahrens zu überprüfen, wurden mithilfe einer 10 g/l SY-Lösung in Toluol Nanofasern gesponnen. Zwar zeigte sich in den meisten Fällen eine empfindlichere Reaktion der elektrogenespinnenen Nanofasern im Vergleich zu tropfenbeschichteten Mikrofasern, jedoch konnte keine allgemeingültige Empfindlichkeitssteigerung nachgewiesen werden. Ein Experiment mit NB-Sättigungskonzentration in Abbildung 5.6 zeigt, dass eine tropfenbeschichtete Mikrofaserverprobe hergestellt werden konnte, die empfindlicher als die Probe aus elektrogenespinnenen Nanofasern war. Bei dieser Mikrofaserverprobe wurde also entweder ein Bereich beobachtet, in dem die mittlere Dicke der fluoreszierenden Schicht auf der Mikrofasern kleiner als die der elektrogenespinnenen Nanofasern gewesen sein muss oder in dem die Fasern so angeordnet waren, dass sie eine effizientere Interaktion mit den Fluorophoren ermöglichten. Zwar kann die Dicke der Fasern über die Herstellungsparameter kontrolliert werden, jedoch lagern sich die Fasern größtenteils zufällig auf der Kollektorplatte ab. Dies führt zu unterschiedlichen Fluoreszenzänderungen, die die Reproduzierbarkeit und die Miniaturisierung für praktische Anwendungen stark einschränken. Außerdem wird ein hoher Materialgehalt für die Herstellung der höherviskosen Lösungen benötigt. Aus diesen Gründen wurde auch dieses Verfahren nicht weiter verfolgt.

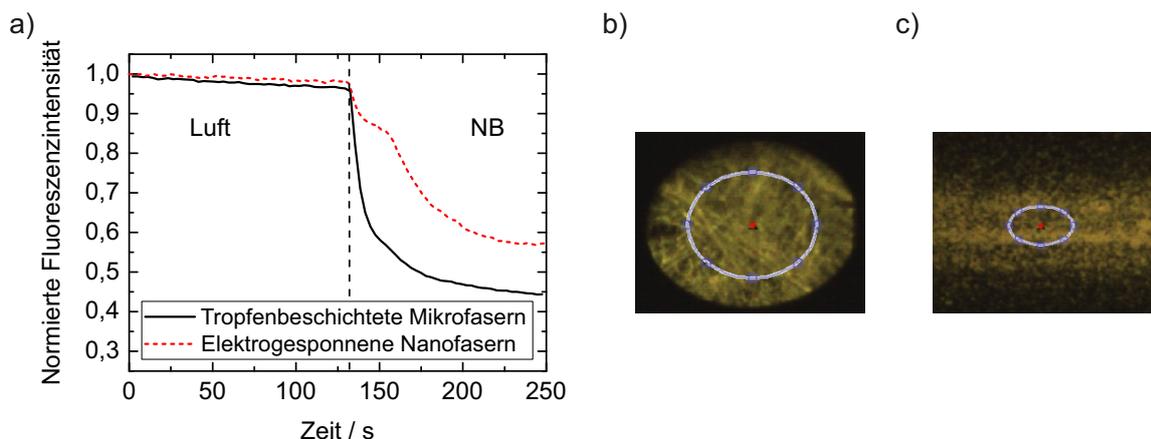


Abbildung 5.6: a) Vergleich des Fluoreszenz-Quenchings mit NB für eine tropfenbeschichtete Mikrofaserverprobe und eine elektrogenespinnene Nanofaserverprobe. In diesem Fall zeigt sogar erstere eine höhere Empfindlichkeit. Foto der UV-angeregten b) Mikrofasern und c) Nanofasern.

5.4 Untersuchung gedruckter Sensorarrays

Mithilfe des Aerosol-Jet-Druckverfahrens konnten schließlich die meisten Voraussetzungen zur Sensorarrayherstellung erfüllt werden. So weist das Verfahren einen äußerst geringen Materialverbrauch auf, der direkt aus dem hohen Miniaturisierungspotential resultiert, das Strukturdurchmesser von wenigen Mikrometern ermöglicht. Die Fähigkeit fast jedes fluoreszierende Material zu prozessieren sowie die hohe Strukturierungsfreiheit unterstreichen die Vorteile dieses Digitaldruckverfahrens [150]. Wie in den

Abschnitten 5.4.3 und 5.4.4 gezeigt wird, lassen sich die Sensorarrays für Anwendungen in der Spurendetektion hervorragend reproduzieren und weisen eine hohe Robustheit gegenüber Fertigungstoleranzen auf. Abbildung 5.7 zeigt ein Foto erster gedruckter Sensorarrays, mit denen die Detektion von NB exemplarisch getestet wurde.

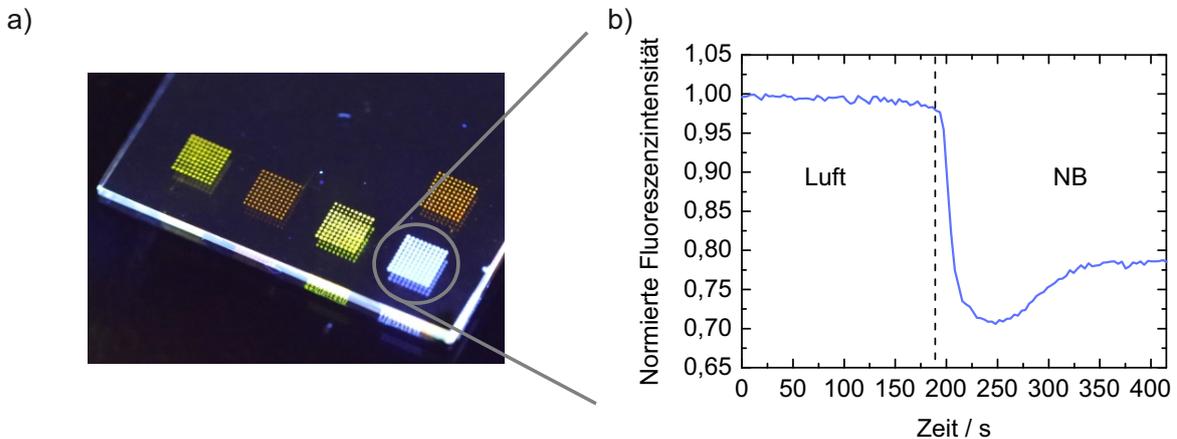


Abbildung 5.7: a) Foto erster gedruckter Sensorarrays unter UV-Anregung. b) Für den Array aus PFO wurde das Fluoreszenz-Quenching unter NB erfolgreich getestet.

Aufgrund der vielversprechenden Testergebnisse sollen in den nachfolgenden Abschnitten gedruckte Sensorarrays aus SY, PG, PB, PW, PFO und F8BT auf Glas genauer diskutiert werden [95, 189, 191].

5.4.1 Herstellung und Charakterisierung gedruckter Sensorarrays

Für die Vorbereitung druckbarer Tinten wurden die fluoreszierenden Materialien zunächst zu 1 g/l in Toluol gelöst. Das schnelle Verdampfen des Lösungsmittels hat jedoch zur Folge, dass der Aerosol-Jet-Drucker trockene Polymerpartikel aus der Düse mit 200 µm Durchmesser extrahiert. Deshalb wurden die Lösungen jeweils im Volumenverhältnis 1:1 mit dem bei höheren Temperaturen siedenden Tetralin vermischt. Zum Drucken wurden 26 x 26 mm² große Glassubstrate verwendet, die für eine verbesserte Polymerhaftung in einem Plasmaverascher für fünf Minuten oberflächenaktiviert wurden. Auf ein Glassubstrat wurden insgesamt zwölf Sensorarrays mit einem Abstand von 4 mm zur Realisierung einer optoelektronischen Nase gedruckt. Die einzelnen fluoreszierenden Materialien eines Arrays waren dabei um etwa 0,5 mm zueinander versetzt. Der mechanische Shutter wurde während des Druckens für jeweils 1 s geöffnet, um einen geeigneten Kompromiss zwischen Fluoreszenzintensität und Schichtdicke zu gewährleisten. Die Substratträgerplatte wurde auf 50 °C beheizt, während die Temperatur der Druckerdüse je nach Material zwischen 50 und 85 °C variiert wurde. Grundsätzlich zeigte sich als Resultat der Trocknungseffekte eine Ringstruktur mit homogener Schichtdicke im Zentrum der Strukturen. Dieses Phänomen ist auch als Kaffeering-Effekt bekannt [146, 151]. Die größtenteils homogene Schichtdicke im Zentrum der Strukturen konnte durch die profilometrische Vermessung von vier Arrays in Tabelle 5.2 bestätigt werden. Ein Foto der UV-angeregten Probe sowie eine vergrößerte Darstellung und eine dazugehörige Mikroskopaufnahme der gedruckten Strukturen sind in Abbildung 5.8 dargestellt [95].

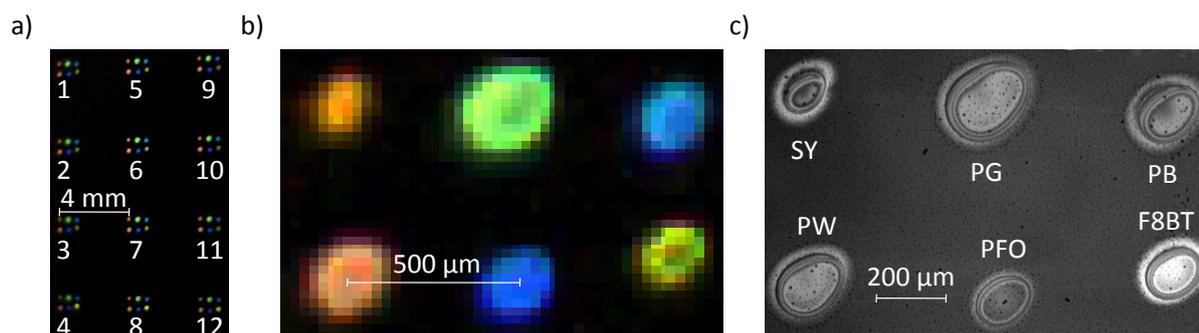


Abbildung 5.8: a) Foto der gedruckten optoelektronischen Nase bestehend aus zwölf Sensorarrays im Abstand von 4 mm unter UV-Anregung. b) Vergrößerung eines Arrays unter UV-Anregung. Die einzelnen fluoreszierenden Materialstrukturen sind etwa 0,5 mm voneinander entfernt. c) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Arrays. Hierbei sind die Ringstrukturen der Materialien mit homogenem Zentrum zu erkennen.

Tabelle 5.2: Schichtdicken im Zentrum der gedruckten Ringstrukturen für vier verschiedene Sensorarrays. Die vergleichbaren Schichtdicken über die vier Arrays zeigen die Homogenität der zentralen Schichtstrukturen.

t_{SY} / nm	t_{PG} / nm	t_{PB} / nm	t_{PW} / nm	t_{PFO} / nm	t_{F8BT} / nm
130	90	115	60	30	65
125	85	115	45	30	65
125	90	120	45	30	60
130	95	115	45	30	60

Um eine Aussage über die zugrundeliegenden Quenching-Mechanismen treffen zu können, wurden Lebensdauermessungen mittels einer Streak-Kamera durchgeführt. Vor der Messung wurden dazu Dünnschichten mit einer Schichtdicke von 30 nm per Rotationsbeschichtung vorbereitet und für mehr als achtundvierzig Stunden in versiegelten Küvetten mit dem jeweils zu untersuchenden Analyten gelagert. Durch das aufgrund der Sättigungskonzentration auftretende starke Fluoreszenz-Quenching, war teilweise die Signalintensität auf dem Detektor der Streak-Kamera zu schwach. In diesen Fällen sind die Transienten stark verrauscht. Abbildung 5.9 zeigt einen Überblick der Transienten für jedes fluoreszierende Material. Da in allen Fällen außer für BP die Fluoreszenzlebensdauer stark abnimmt, oftmals sogar unterhalb der Zeitauflösung des Messsystems, kann dem Fluoreszenz-Quenching ein überwiegend dynamischer Anteil zugeordnet werden.

Eine Untersuchung der HOMO- und LUMO-Level der fluoreszierenden Materialien im Vergleich zu den Analyten deutet darüber hinaus auf einen PET-Mechanismus hin [66]. Dass die Fluoreszenzlebensdauer durch BP kaum bis gar nicht gequencht wird, muss also nicht an einem statischen Quenching liegen, sondern ist vermutlich vielmehr durch die Lage des LUMOs bedingt, aus der keine positive treibende PET-Kraft resultiert. Auch das vergleichsweise schwache Quenching bei F8BT kann mit der Lage der Energielevel erklärt werden. Die HOMO- und LUMO-Level sind in Abbildung 5.10 dargestellt.

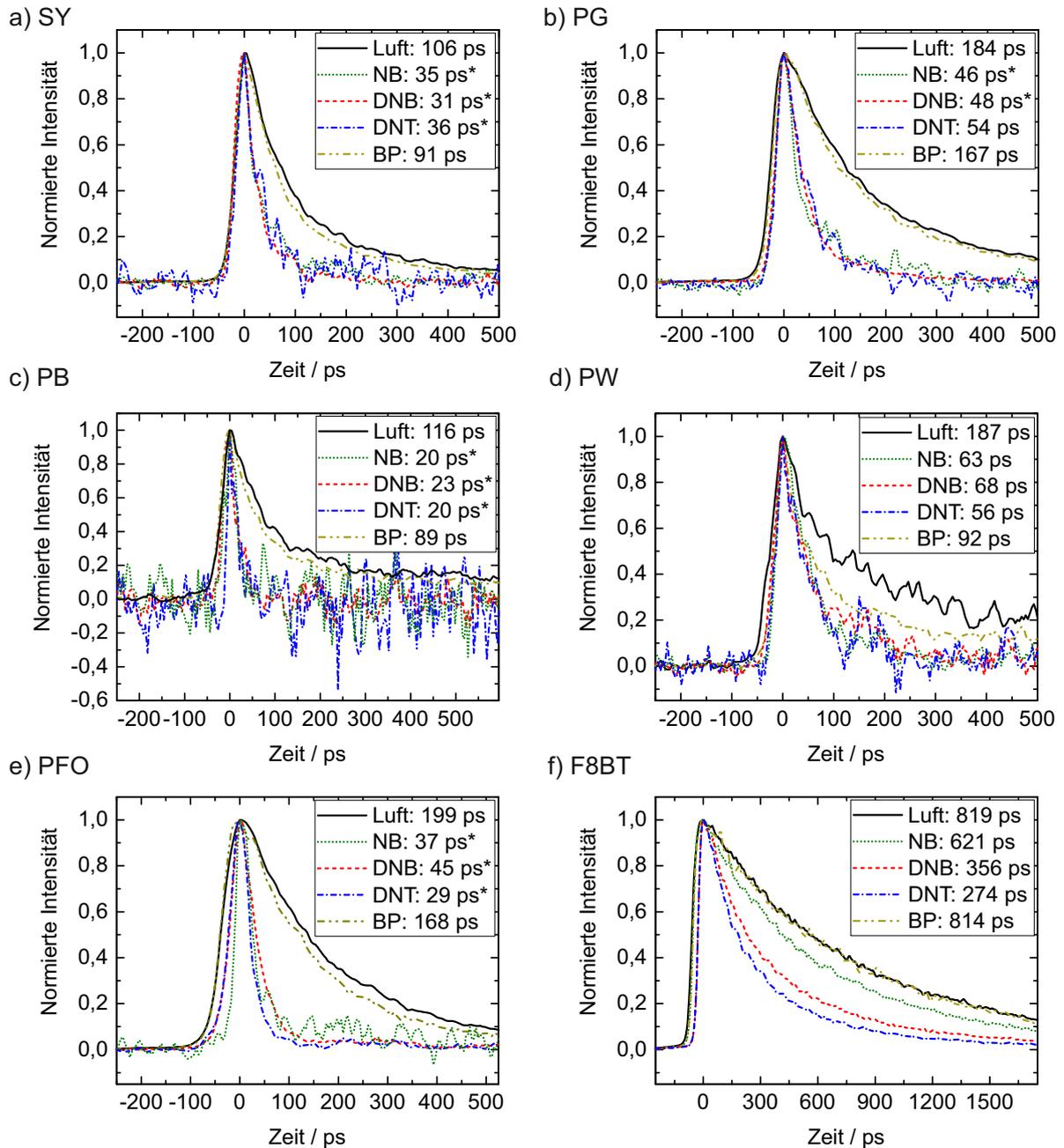


Abbildung 5.9: Lebensdauermessungen der fluoreszierenden Materialien in Ab- und Anwesenheit verschiedener Analyten: a) SY, b) PG, c) PB, d) PW, e) PFO und f) F8BT. Lebensdauern, bei denen die Transienten in der Nähe oder unterhalb der Zeitaufösung des Messsystems sind, sind mit * gekennzeichnet. Bei fast allen Analyten, mit Ausnahme von BP, nimmt die Lebensdauer im Vergleich zu Luft stark ab, wodurch dem Fluoreszenz-Quenching ein hoher dynamischer Anteil zugeordnet werden kann.

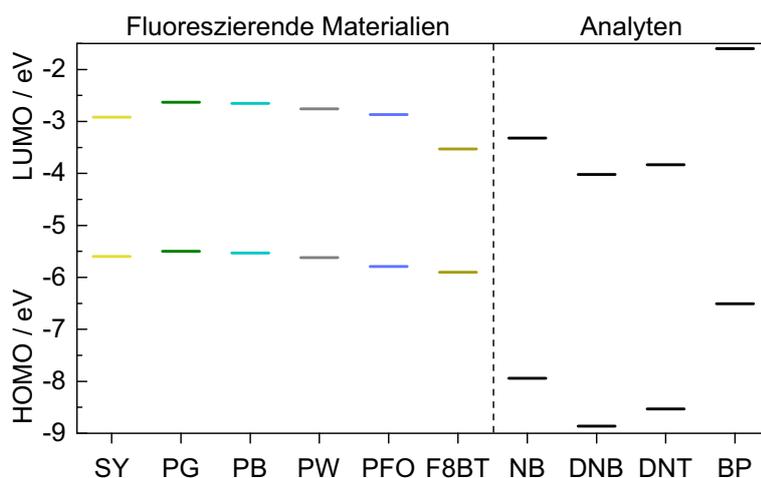


Abbildung 5.10: HOMO- und LUMO-Level der fluoreszierenden Materialien und Analyten. Für die fluoreszierenden Materialien wurden Messungen an Dünnschichten durchgeführt. Die Werte der Analyten wurden aus der Literatur entnommen [188, 193]. Für die Analyten sollte mit Ausnahme von BP insgesamt und NB bei F8BT ein PET möglich sein [66].

Um die optische Stabilität der gedruckten Proben zu charakterisieren, wurde ein Langzeittest in trockener Luft unter einem Gasfluss von 1 l/min bei Anregungsleistungen zwischen 6 und 160 μW über die gesamte Substratfläche durchgeführt [95]. Nach Abbildung 5.11 konnte bei 6 μW die optische Degradation nach vier Stunden unter 5 % gehalten werden. Die Fluoreszenz für jedes Material wurde dabei über die zwölf Sensorarrays gemittelt. Im kontinuierlichen Gasfluss zeigte sich sogar eine leichte Erholung durch das Austreiben von tief sitzenden Rückständen. Die Anregung mit 6 μW erfordert jedoch eine äußerst lichtempfindliche Kamera, um einen ausreichenden Dynamikbereich der Grauwerte zu gewährleisten, und steht im Kompromiss mit der Schichtdicke der fluoreszierenden Strukturen. Aufgrund der im Labormessplatz verbauten lichtempfindlichen Kamera, wurde dieser für die nachfolgenden Experimente verwendet.

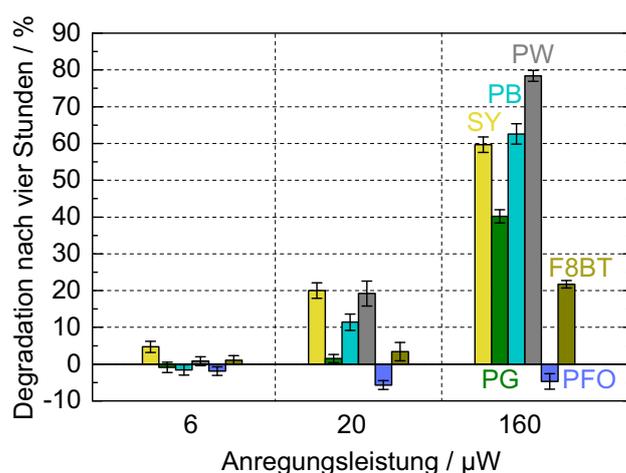


Abbildung 5.11: Optische Degradation der Arrays für verschiedene Anregungsleistungen: 6 μW , 20 μW und 160 μW . Bei 6 μW ist kaum mehr ein Ausbleichen festzustellen.

5.4.2 Analyse des Fluoreszenz-Quenchings im Trägermedium Luft

Das Fluoreszenz-Quenching wurde für verschiedene Analyten nach dem stets gleichen Schema gemessen [95]. Zunächst wurde die Fluoreszenz unter trockener Luft mit verschiedenen Flussraten beobachtet, um den Einfluss des Gasflusses auf die Fluoreszenz zu prüfen. Hierbei trat keine wesentliche Veränderung der Fluoreszenz in Luft auf. Anschließend wurden sukzessiv verschiedene Analytkonzentrationen (1 ppb, 3 ppb und 10 ppb) durch Variation des Gasflusses für ein vorgegebenes Zeitintervall zugeführt. Die Parameter der Permeationsröhrchen und des Permeationsgenerators sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Tabelle 5.3: Parameter der Permeationsröhrchen und des Permeationsgenerators zur Bereitstellung der verschiedenen Konzentrationen. Bei konstanter Permeationsrate wurde für jeden Analyten die Konzentration über die Variation des Gasflusses geändert.

Analyt	Molare Konstante / ppb/(ng/l)	Permeationsrate / ng/min	Trägerfluss / l/min	Verdünnungsfluss / l/min	Konzentration / ppb
NB	0,200	50,5	0,1	0,90	10
DNB	0,144	69,9		3,25	3
DNT	0,135	74,8		9,90	1
BP	0,134	75,0			

Am Ende der Messung wurde die Fluoreszenzerholung durch Spülen mit verschiedenen Flussraten untersucht. Während der gesamten Messung wurde alle zwei Sekunden ein Kamerabild aufgenommen. Die Fluoreszenz wurde für jedes Material durch eine ROI im Zentrum der gedruckten Strukturen mit fünfundzwanzig Kamerapixeln als Mittelwert über alle Arrays ausgewertet, sodass die Fluoreszenzintensität jedes Materials insgesamt über dreihundert Kamerapixel gemittelt wurde. Die Probe befand sich dabei in einem Winkel von etwa 30° zur Kamera. Eine tabellarische Übersicht des Messablaufs ist in Tabelle 5.4 gezeigt. Die Quenching-Effizienzen in den Bereichen III, IV, V und VI wurden für die jeweils letzten einhundert Bilder in Bezug auf den Mittelwert der letzten einhundert Bilder in Bereich III ausgewertet.

Tabelle 5.4: Beschreibung des Messablaufs. Zunächst wurde die Fluoreszenz in Luft für verschiedene Gasflüsse gemessen. Anschließend wurden die Analyten bei diesen Gasflüssen bereitgestellt, bevor erneut mit Luft gespült wurde.

Bereich	Zeit / s	Permeationsgenerator
I	0 – 265	1 l/min trockene Luft
II	266 – 531	3,35 l/min trockene Luft
III	532 – 799	10 l/min trockene Luft
IV	800 – 1599	1 ppb Analyt in 10 l/min trockene Luft
V	1600 – 2399	3 ppb Analyt in 3,35 l/min trockene Luft
VI	2400 – 3199	10 ppb Analyt in 1 l/min trockene Luft
VII	3200 – 3465	1 l/min trockene Luft
VIII	3466 – 3731	3,35 l/min trockene Luft
IX	3732 – 3999	10 l/min trockene Luft

Nach diesem Schema wurden die Quenching-Effizienzen in Anwesenheit der Analyten NB, DNB, DNT und BP bei 1 ppb, 3 ppb und 10 ppb gemessen. Die normierten Signalverläufe sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

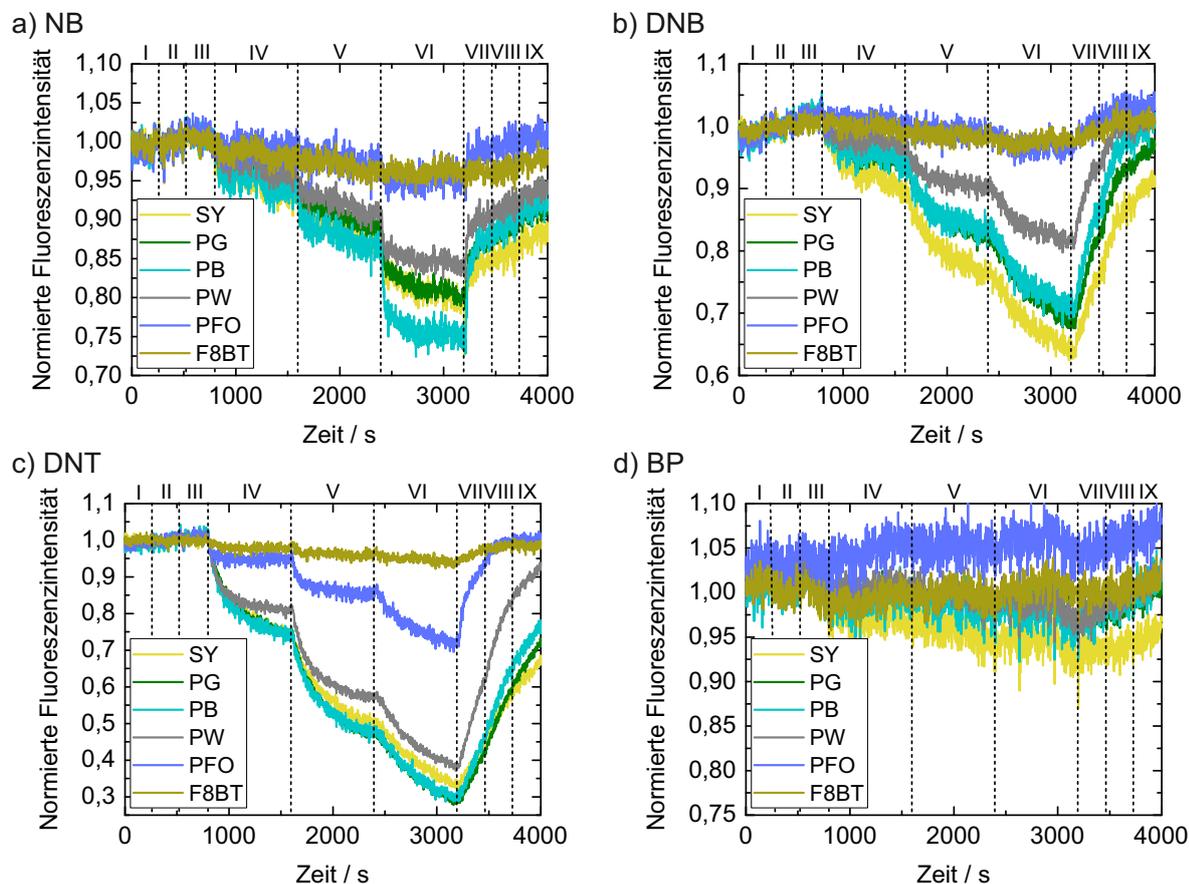


Abbildung 5.12: Normierter Signalverlauf für jedes fluoreszierende Material als Mittelwert über alle Arrays in Anwesenheit verschiedener Analyten: a) NB, b) DNB, c) DNT und d) BP. Die Bereiche entsprechen den in Tabelle 5.4 beschriebenen Abschnitten. Das Fluoreszenz-Quenching mit Ausnahme von BP ist deutlich zu erkennen, jedoch erfordert die Fluoreszenz-Regeneration einen intensiven Spülvorgang zwischen 1 und 10 l/min.

Für jeden Analyten ist ein unterschiedliches Muster gemäß Abbildung 5.13 zu beobachten, dessen Ausprägung mit steigender Analytkonzentration zunimmt. Die Fluoreszenz der meisten Materialien konnte zwar größtenteils regeneriert werden, jedoch erforderte dies einen intensiven Spülvorgang mit trockener Luft zwischen 1 und 10 l/min. Durch BP ließ sich kaum ein Fluoreszenz-Quenching feststellen, das aber aufgrund der HOMO- und LUMO-Level auch nicht zu erwarten war. Dieses Ergebnis verstärkt also den Verdacht, dass das Fluoreszenz-Quenching bei den anderen Analyten durch einen PET-Mechanismus verursacht wurde [94, 96]. Die Standardabweichungen zwischen den einzelnen Arrays sind durch die Fehlerbalken in Abbildung 5.13 repräsentiert. Tabelle 5.5 zeigt die minimale, mittlere und maximale Standardabweichung über alle Experimente. Die geringen Abweichungen rechtfertigen zum einen die Mittelwertbildung über die zwölf Arrays. Zum anderen deuten sie auf eine hohe Reproduzierbarkeit des Drucks hin. Diese wird in Abschnitt 5.4.3 genauer untersucht.

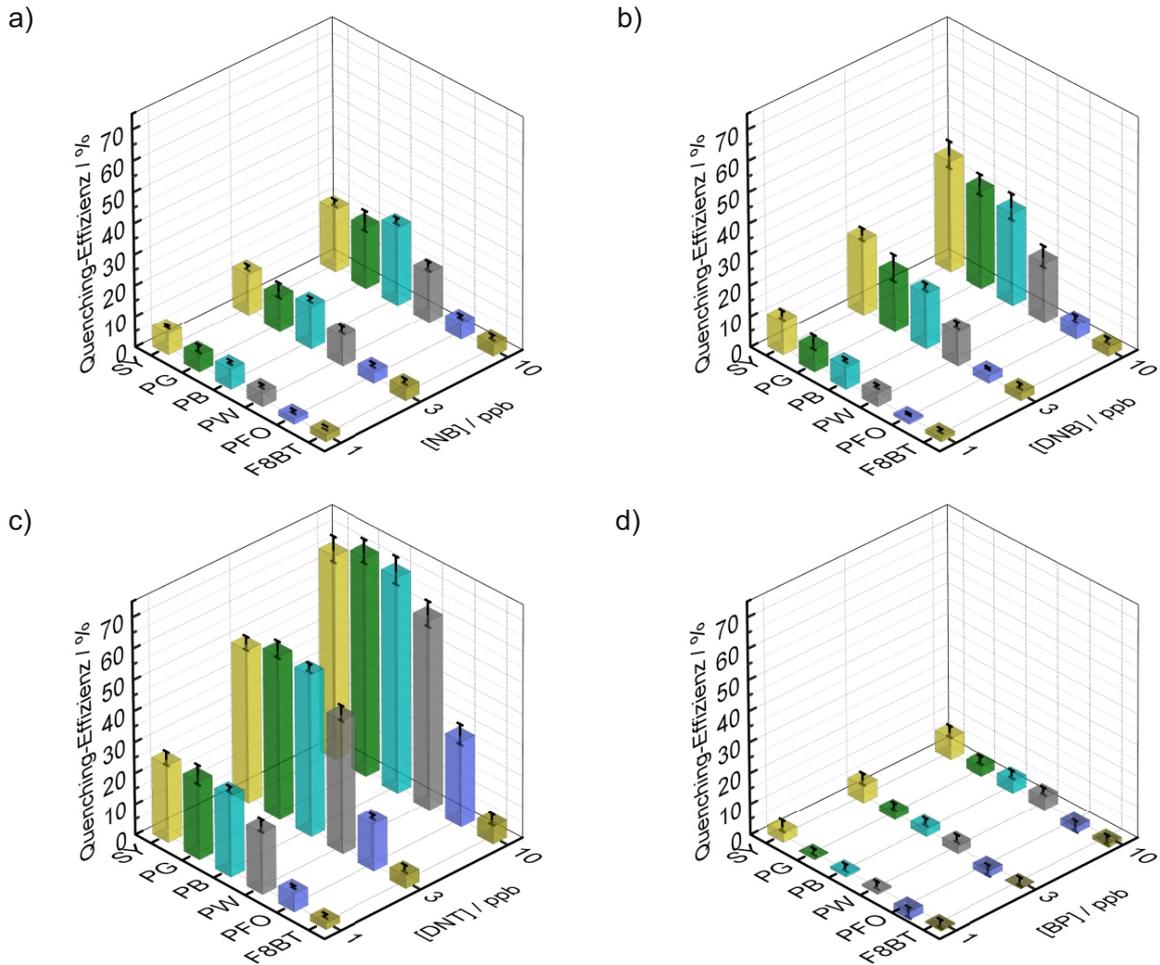


Abbildung 5.13: Gemessene Quenching-Effizienzen für jedes fluoreszierende Material als Mittelwert über alle Arrays in Anwesenheit verschiedener Analyten: a) NB, b) DNB, c) DNT und d) BP. Die Quenching-Effizienzen wurden für die jeweils letzten einhundert Bilder einer Konzentration in Bezug auf den Mittelwert der letzten einhundert Bilder für Luft gemittelt. Für jeden Analyten ist ein eindeutiges Muster zu erkennen, dessen Ausprägung mit steigender Konzentration zunimmt. Somit kann eine Trennbarkeit der Analyten mittels LDA bereits vermutet werden.

Tabelle 5.5: Minimale, mittlere und maximale Standardabweichung für jedes fluoreszierende Material über alle Analyten und Konzentrationen. Die geringen Abweichungen deuten auf eine hohe Reproduzierbarkeit des Drucks hin.

Polymer	SY	PG	PB	PW	PFO	F8BT
Minimale Standardabweichung / %	0,48	1,03	0,62	0,62	0,36	0,60
Mittlere Standardabweichung / %	2,03	2,51	1,59	1,73	1,15	1,07
Maximale Standardabweichung / %	4,35	4,29	4,48	4,10	3,28	1,79

Interessanterweise korreliert das Fluoreszenz-Quenching in Abbildung 5.13 nicht vollständig mit den treibenden PET-Kräften aus Abbildung 5.10 ($QE_{PG} > QE_{PB} > QE_{PW} > QE_{PFO} > QE_{SY} > QE_{F8BT}$ und $QE_{DNB} > QE_{DNT} > QE_{NB} > QE_{BP}$). Dies kann durch unterschiedliche Adsorptions-, Diffusions- und Bindungseigenschaften ausgelöst werden [74, 75, 194]. Solch unterschiedliche Eigenschaften sind aber vorteilhaft für die Mustererkennung.

In einem nächsten Schritt wurden die Quenching-Effizienzen mittels standardisierter LDA gemäß Abbildung 5.14 a) auf zwei Dimensionen projiziert. Es ist eine deutliche Überlappung aller BP-Konzentrationen sowie 1 ppb NB zu erkennen. Diese sind mit dem vorliegenden Ansatz somit nicht detektierbar. Die Analyten ließen sich bei den verbleibenden Konzentrationen aber problemlos unterscheiden. In zwei Dimensionen konnten somit über 99 % der Varianz erklärt werden. Die Eigenwerte und die erklärte Varianz sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

Tabelle 5.6: Eigenwerte und erklärte Varianz für die durchgeführte standardisierte LDA. Bereits in zwei Dimensionen lassen sich etwa 99 % der gesamten Varianz des Datensatzes erklären.

Lineare Diskriminante	Eigenwert	Erklärte Varianz / %	Summierte erklärte Varianz / %
1	1579,6	95,26	95,26
2	61,7	3,72	98,98
3	11,0	0,66	99,64
4	3,7	0,22	99,86
5	1,6	0,10	99,96
6	0,6	0,04	100,00

In der zweidimensionalen Darstellung schneiden sich zudem vermutlich die Trajektorien größerer NB-Konzentrationen mit DNT bzw. kleinerer DNT-Konzentrationen mit NB. Bei Berücksichtigung der dritten Dimension (LD3) liegen die einzelnen Analyten für zunehmende Konzentrationen aber auf unterschiedlichen Trajektorien ohne Überlappung [95]. Mithilfe des QQ-Graphen wurde zudem die Normalität der Daten überprüft. Diese konnte in Abbildung 5.14 b) mit der Ausnahme weniger Ausreißer bestätigt werden. Die restlichen der 1300 Datenpunkte liegen aber annähernd auf der ersten Winkelhalbierenden. Ein zusätzlicher Bartlett-Test auf einem Signifikanzniveau von 0,05 konnte die Gleichheit der Kovarianzmatrizen nicht bestätigen. Deshalb wurde auch eine QDA durchgeführt, die aber zu keiner nennenswerten Verbesserung der Mustererkennung führte. Mithilfe der Leave-one-out-Methode und der Teilmengenmethode mit hälftiger Aufteilung des Datensatzes wurde die standardisierte LDA validiert. So konnte in beiden Fällen eine Fehlerrate von nur etwa 1 bis 2 % festgestellt werden. Die dazugehörigen Konfusionsmatrizen sind in den Tabellen 5.7 und 5.8 dargestellt. Die gedruckten optoelektronischen Nasen zeigen also eine hervorragende Unterscheidbarkeit der untersuchten Analyten bei niedrigen ppb-Konzentrationen in Luft.

5.4.3 Reproduzierbarkeit der optoelektronischen Nasen

Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit des Druckprozesses wurden die einzelnen Arrays des bedruckten Glassubstrats nicht wie in Abschnitt 5.4.2 gemittelt, sondern untereinander verglichen [191]. Dazu wurde jeder der zwölf Sensorarrays einzeln mittels standardisierter LDA trainiert und anschließend mit den Daten der verbleibenden Arrays getestet. Aufgrund der Tatsache, dass BP nicht detektiert werden kann, wurde das LDA-Training ohne die Daten von BP durchgeführt. Ein Vergleich soll exemplarisch am Beispiel der Sensorarrays A6 und A7 gezeigt werden (siehe Abbildung 5.8). Abbildung 5.15 a) zeigt

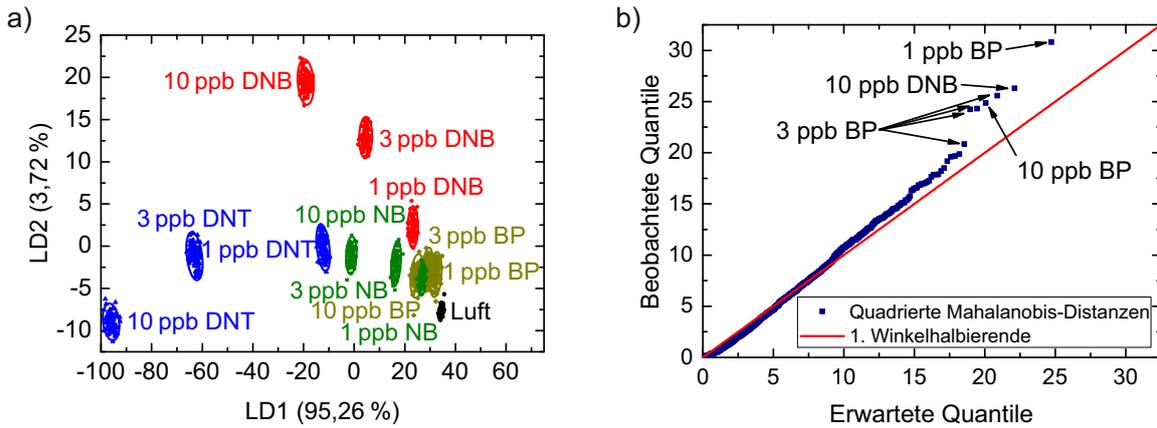


Abbildung 5.14: a) Zweidimensionale Projektion der standardisierten LDA. Die einzelnen Analyten lassen sich nicht nur identifizieren, sondern auch quantifizieren. b) QQ-Graph zur Überprüfung auf Normalität der Quenching-Effizienzen. Die näherungsweise Übereinstimmung der Datenpunkte, abgesehen einiger weniger Ausnahmen, zeigt die Normalität des Datensatzes.

Tabelle 5.7: Konfusionsmatrix für die Leave-one-out-Methode. Die Validierung ergibt einen durchschnittlichen Fehler von lediglich 1,0 %.

Konfusionsmatrix (Leave-one-out-Methode)		Training (Referenz)													Fehlerrate (Ø: 1,0%)			
		Luft	1ppb NB	3ppb NB	10ppb NB	1ppb DNB	3ppb DNB	10ppb DNB	1ppb DNT	3ppb DNT	10ppb DNT	1ppb BP	3ppb BP	10ppb BP				
Klassifikation	Luft	100																
	1ppb NB		99															1%
	3ppb NB			100														
	10ppb NB				100													
	1ppb DNB					100												
	3ppb DNB						100											
	10ppb DNB							100										
	1ppb DNT								100									
	3ppb DNT									100								
	10ppb DNT										100							
	1ppb BP		1															
	3ppb BP												96				3	4%
	10ppb BP													5	94	1		6%
															2	98	2%	

Tabelle 5.8: Konfusionsmatrix für die Teilmengenmethode. Die Hälfte des Datensatzes wurde zum Training der LDA verwendet, während die andere Hälfte zum Test der Validierung genutzt wurde. Insgesamt ergibt sich ein durchschnittlicher Fehler von lediglich 1,7 %.

Konfusionsmatrix (Teilmengenmethode)		Training (Referenz)													Fehlerrate (Ø: 1,7%)			
		Luft	1ppb NB	3ppb NB	10ppb NB	1ppb DNB	3ppb DNB	10ppb DNB	1ppb DNT	3ppb DNT	10ppb DNT	1ppb BP	3ppb BP	10ppb BP				
Klassifikation	Luft	50																
	1ppb NB		49															2%
	3ppb NB			50														
	10ppb NB				50													
	1ppb DNB					50												
	3ppb DNB						50											
	10ppb DNB							50										
	1ppb DNT								50									
	3ppb DNT									50								
	10ppb DNT										50							
	1ppb BP														48	2		4%
	3ppb BP		1											4	43	2		14%
	10ppb BP															1	49	2%

das Trainingsmodell für A6 inklusive der 95 % Konfidenzellipsen. In den zwei Dimensionen können die einzelnen Klassen bereits größtenteils unterschieden werden. Lediglich 1 ppb DNB überlappt mit 1 ppb und 3 ppb NB. Jedoch ist diese Überlappung in drei Dimensionen bereits nicht mehr vorhanden. Auf dieses Modell wurden nun die Daten von A7 getestet, d.h. mittels eines Bayes-Klassifikators wurde die Klasse eines jeden Datenpunkts vorhergesagt bzw. in das Modell projiziert. Abbildung 5.15 b) zeigt die Konfidenzellipsen des Trainingsmodells A6 und die in das Modell projizierten Testdaten von A7.

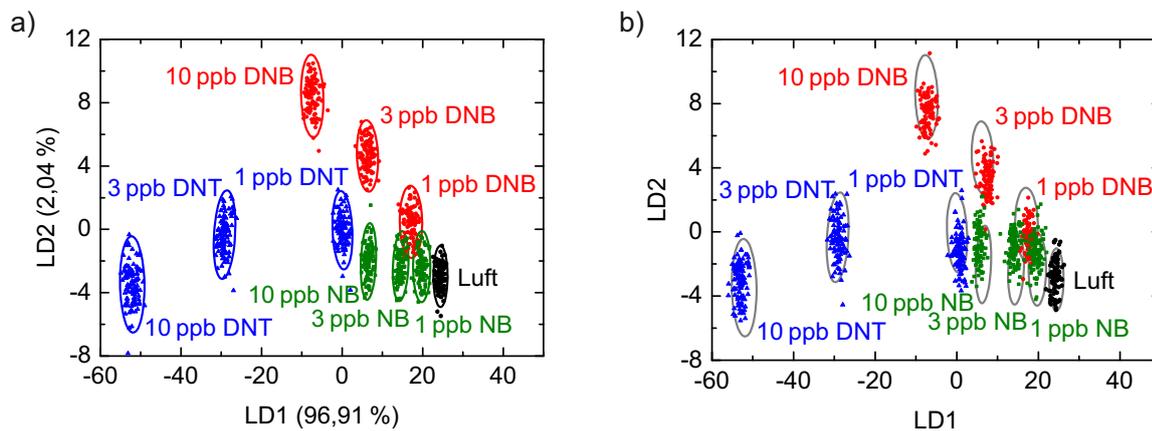


Abbildung 5.15: a) Projektion der standardisierten LDA für A6. Es zeigt sich lediglich eine kleine Überlappung in zwei Dimensionen für 1 ppb DNB und 1 ppb und 3 ppb NB, die aber bereits bei dreidimensionaler Betrachtung nicht mehr vorhanden ist. b) Projektion der standardisierten Testdaten von A7 (Datenpunkte) auf das Modell von A6 (Ellipsen). Die hohe Übereinstimmung deutet auf eine hohe Reproduzierbarkeit hin.

Bis auf kleine Verschiebungen vom Zentrum der Ellipsen zeigt sich insgesamt eine sehr hohe Vergleichbarkeit, bei der lediglich 4% der Daten falsch klassifiziert werden. In dieser Weise wurden für alle Sensorarraykombinationen die jeweilige Fehlerrate gemäß Tabelle 5.9 bestimmt. Auf den ersten Blick variieren die Fehlerraten stark zwischen 0 und 33 %. Jedoch kann der Tabelle durch die gräuliche Hervorhebung ein systematisches Muster entnommen werden, wenn die Verkippung der Sensorarrays im Messplatz um 30° berücksichtigt wird. Jeder grau hinterlegte Bereich gehört zu einer Sensorarraykombination, die trotz der 30°-Neigung der Probe einen gleichen Abstand zur Kamera aufweist. Bei den anderen Kombinationen liegt ein unterschiedlicher Abstand zur Kamera aufgrund der 30°-Neigung der Probe vor. Dies lässt sich bereits in Abbildung 5.8 a) erkennen, in der die Arrays A1 bis A4 sowie A9 bis A12 eine leichte Unschärfe aufweisen, während die Arrays A5 bis A8 im Fokus der Kamera liegen. Zwar sollten alle Sensorarrays physikalisch gleich gequencet werden, jedoch resultieren aus den teilweise nicht scharf gestellten Sensorarrays unterschiedliche mittlere Fluoreszenzintensitäten, die einen Einfluss auf die Mustererkennung haben. So werden insbesondere Fluoreszenzanteile aus den äußeren Ringstrukturen bei den unscharf abgebildeten Sensorarrays miteinbezogen anstatt nur der Fluoreszenz aus den homogenen Zentren der Strukturen. Für Sensorarraykombination mit unterschiedlichem Kameraabstand liegen daher vergleichsweise hohe Fehleraten vor. Beim Vergleich der Arrays, die einen gleichen Abstand zur Kamera aufweisen, liegen bis auf vier Ausreißer aber nur kleine Fehlerraten unterhalb von 10 % vor. Im Mittel liegen diese mit Berücksichtigung der Ausreißer bei lediglich 4,2 % und ohne Berücksichtigung der Ausreißer sogar bei nur 3,4 %. Diese Ergebnisse bestätigen die reproduzierbare Herstellung der gedruckten Strukturen.

Tabelle 5.9: Fehlerraten für die Klassifikation jeder Sensorarraykombination. Die grau hinterlegten Bereiche sind solchen Kombinationen zuzuordnen, die den gleichen Abstand zur Kamera aufweisen. Innerhalb dieser sind die Fehlerraten bemerkenswert klein. Dies bestätigt die hohe Reproduzierbarkeit des Druckprozesses. Die Abweichungen für Sensorarraykombinationen, die einen unterschiedlichen Abstand zur Kamera aufweisen, resultieren aus der unterschiedlichen optischen Abbildung. So wird bei unscharf abgebildeten Arrays im Vergleich zu scharf abgebildeten Arrays nicht nur die Fluoreszenz der homogenen Zentren beobachtet, sondern auch die der äußeren Ringe.

LDA-Fehlerraten / %		Training (Referenz)											
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
Klassifikation	A1	3	5	7	7	5	18	13	10	5	13	19	16
	A2	3	2	2	3	4	12	10	5	3	9	21	14
	A3	3	2	1	1	2	10	9	5	3	11	16	14
	A4	8	6	6	5	7	14	15	9	6	13	20	16
	A5	4	3	4	5	1	4	2	3	3	4	7	8
	A6	10	6	5	9	2	0	5	6	6	14	33	28
	A7	12	12	11	14	3	4	1	6	9	7	11	12
	A8	8	5	4	5	3	16	11	2	4	3	9	5
	A9	1	1	1	1	1	9	4	1	0	3	11	7
	A10	10	10	10	9	4	16	8	3	5	1	4	2
	A11	22	24	19	21	6	30	12	5	13	5	1	2
	A12	12	12	11	9	8	27	16	3	6	2	4	1

5.4.4 Robustheit der optoelektronischen Nasen

Zur Bewertung der Robustheit des Aerosol-Jet-Drucks wurden durch Variation der Shutterzeit künstliche Fertigungstoleranzen erzeugt und je Material wieder die mittlere Fluoreszenz der ganzen Probe betrachtet [189]. Die Variation der Shutterzeit steuert im Wesentlichen die Dauer der Materialdeposition auf das Substrat und damit die Menge bzw. Schichtdicke des abgeschiedenen fluoreszierenden Materials. Die künstliche Variation der abgeschiedenen Materialmenge berücksichtigt zahlreiche Einflüsse, die während eines Druckprozesses Toleranzen verursachen können. Dazu zählen das Shutter selbst, die Flussraten des Träger- und Hüllgases, die Stellung der Tinte im Ultraschallbad und die Vibrationen der Probenplatte. Da all diese die abgeschiedene Materialmenge oder deren Verteilung beeinflussen, kann von einem starken Einfluss auf das schichtdickenabhängige Fluoreszenz-Quenching ausgegangen werden. Um dies zu untersuchen, wurde zusätzlich zur im Abschnitt 5.4.1 beschriebenen Probe (P2), bei der eine Shutterzeit von 1 s verwendet wurde, weitere Proben (P1 und P3) mit 0,5 s bzw. 2 s Shutterzeit hergestellt. Entsprechend ist die abgeschiedene Materialmenge gegenüber der Probe P1 verdoppelt (P2) und vervierfacht (P3). In Abbildung 5.16 sind exemplarische Kamerabilder der drei Proben unter UV-Anregung dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass der Helligkeitseindruck von P1 über P2 zu P3 aufgrund der zunehmenden Materialmenge bereits deutlich zunimmt.

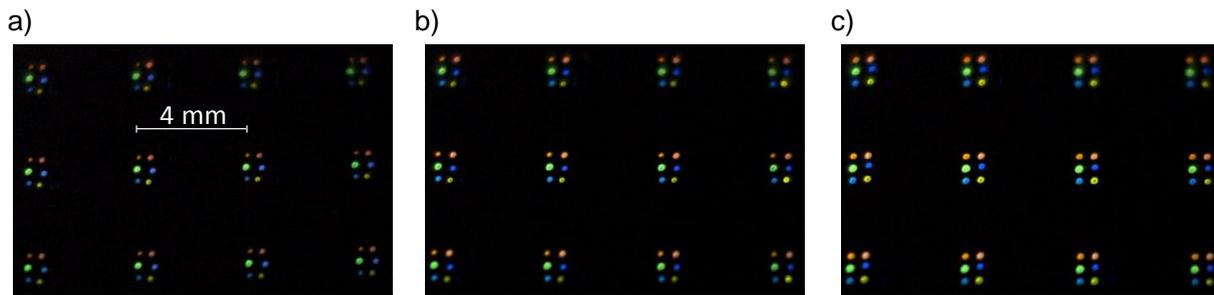


Abbildung 5.16: Foto der Proben unter UV-Anregung: a) P1: 0,5 s Shutterzeit, b) P2: 1 s Shutterzeit bzw. doppelte Materialmenge gegenüber P1, c) P3: 2 s Shutterzeit bzw. vierfache Materialmenge gegenüber P1. Die Variation der Shutterzeit erzeugt somit künstliche Fertigungstoleranzen hinsichtlich der abgeschiedenen Materialmenge.

Dieser visuelle Eindruck lässt sich anhand der mittleren Fluoreszenzintensitäten in Tabelle 5.10 belegen. Aufgrund der unterschiedlichen Helligkeiten sind aber auch starke Unterschiede im Vergleich der Mustererkennung zu erwarten.

Tabelle 5.10: Absolute Fluoreszenzintensitäten für jedes Material gemittelt über die jeweilige Probe. Mit zunehmender Shutterzeit nimmt aufgrund der zunehmenden Materialmenge die Fluoreszenzintensität zu.

Polymer	Absolute Fluoreszenzintensität / willk. Einh.		
	P1	P2	P3
SY	73	114	147
PG	160	171	184
PB	66	92	94
PW	121	152	161
PFO	82	86	87
F8BT	107	152	186

Deshalb wurde untersucht, inwiefern sich die Strukturen der gedruckten fluoreszierenden Materialien in Abhängigkeit der abgeschiedenen Materialmenge ändern. Abbildung 5.17 zeigt die REM-Aufnahme einer beispielhaften Struktur sowie die Querschnittsprofile in den drei verschiedenen Proben. Es kann festgestellt werden, dass sich mit zunehmender Shutterzeit vorrangig der äußere Ring erhöht und im Durchmesser leicht zunimmt, wobei die Schicht in der Mitte der Struktur eine überwiegend homogene und gleichbleibende Schichtdicke aufweist. Dies liegt unter anderem daran, dass beim Drucken die freie Oberfläche des trocknenden Tropfens durch den Kontakt zum Substrat auf einer festen Position gehalten wird, während der durch Verdampfen bedingte Flüssigkeitsverlust durch einen Flüssigkeitsfluss zu den Rändern des Tropfens kompensiert wird [146]. Da die Fluoreszenz einer jeweiligen Struktur nur in einer ROI über dem homogenen Zentrum ausgewertet wird, ist eine hohe Vergleichbarkeit bei der Mustererkennung zwischen den verschiedenen Druckkonfigurationen zu erwarten.

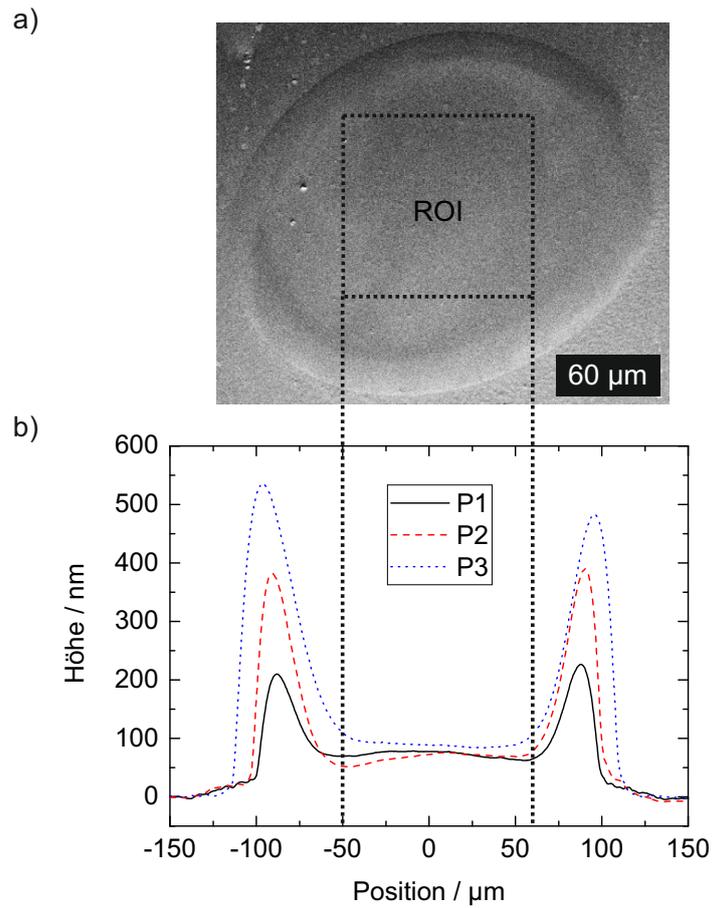


Abbildung 5.17: a) Exemplarische REM-Aufnahme einer gedruckten Struktur und b) entsprechende Querschnittsprofile für die drei verschiedenen Druckkonfigurationen. Durch die Variation der abgeschiedenen Materialmenge nimmt hauptsächlich die äußere Ringstruktur in Höhe und auch leicht in Breite zu. Das Zentrum der gedruckten Strukturen bleibt jedoch auf etwa konstanter Schichtdicke.

Gleichzeitig ist eine vergleichbare optische Stabilität zu erwarten, die sich durch eine Degradationsuntersuchung mittels Langzeitanregung in Abbildung 5.18 bestätigen ließ.

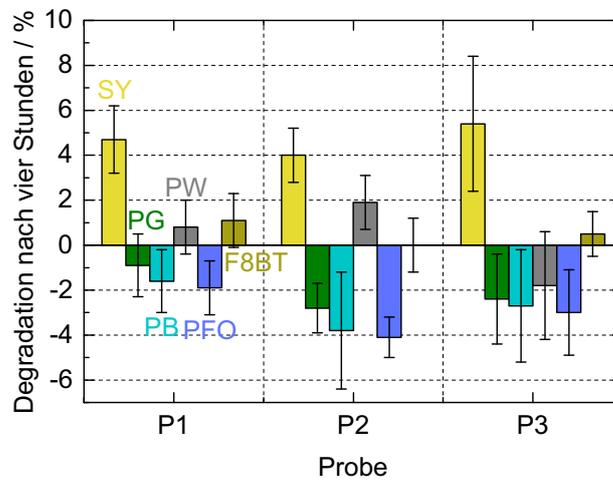


Abbildung 5.18: Degradation der drei Proben P1, P2 und P3 bei einer Anregungsleistung von $6 \mu\text{W}$ nach vier Stunden in trockener Luft mit einem Fluss von 1 l/min . Die drei Proben zeigen keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich ihres Ausbleichens.

Die Verläufe der Fluoreszenz in Anwesenheit der einzelnen Analyten in Abbildung 5.19 zeigen auch hier ein auf den ersten Blick ähnliches Muster unabhängig der abgeschiedenen Materialmenge. Alle Experimente wurden gemäß der in Tabelle 5.4 aufgelisteten Angaben durchgeführt. Das ähnliche Muster lässt sich durch eine Darstellung der für jede Konzentration ermittelten Quenching-Effizienz gemäß Abbildung 5.20 genauer erkennen. Die Standardabweichungen der Quenching-Effizienzen nehmen mit zunehmender Materialmenge ab. In diesem Sinne hat die längere Depositionsdauer also einen positiven Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Sensorarrays untereinander, wie die Zahlenwerte in Tabelle 5.11 andeuten.

Tabelle 5.11: Mittlere Standardabweichungen der Quenching-Effizienzen für jede Druckkonfiguration. Mit zunehmender Materialmenge werden die Standardabweichungen kleiner. Dies kann auf die höhere Helligkeit bei zunehmender Materialmenge zurückgeführt werden.

Standardabweichungen / %		Polymer					
		SY	PG	PB	PW	PFO	F8BT
Probe	P1	1,43	0,91	1,44	0,98	1,19	1,07
	P2	0,99	0,78	1,02	0,76	1,04	0,76
	P3	0,85	0,74	1,01	0,75	1,02	0,53

Mit den vorliegenden Daten wurden dann standardisierte LDAs durchgeführt. Die einzelnen Trainingsmodelle sind in Abbildung 5.21 in zwei Dimensionen dargestellt. Visuell ergeben sich insgesamt große Ähnlichkeiten zwischen den einzelnen Modellen, wobei P1 etwas von den anderen beiden Modellen abweicht.

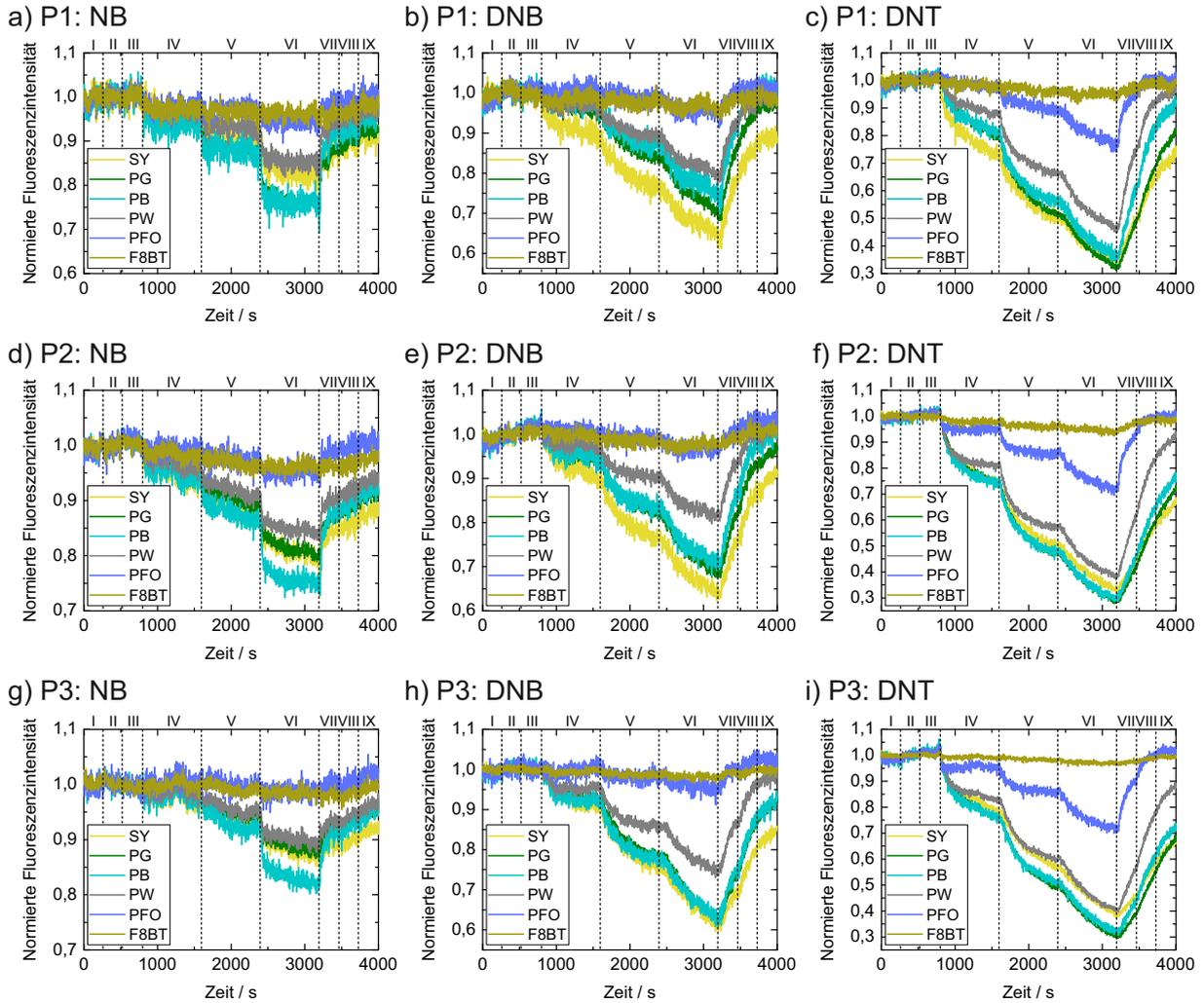
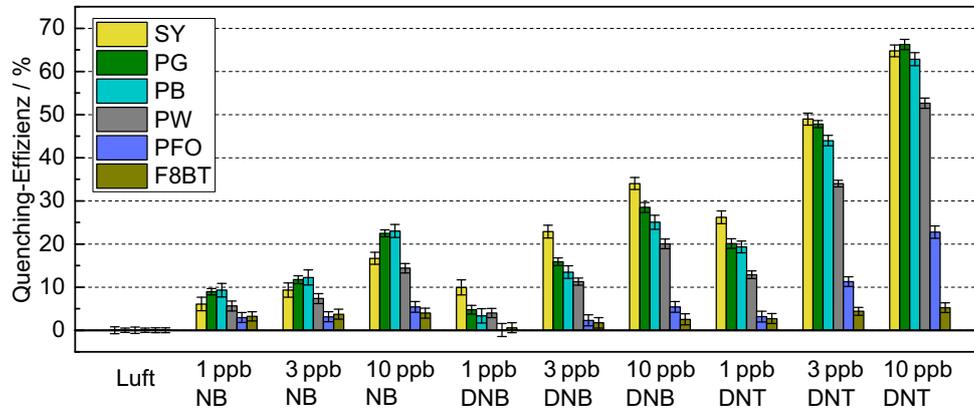
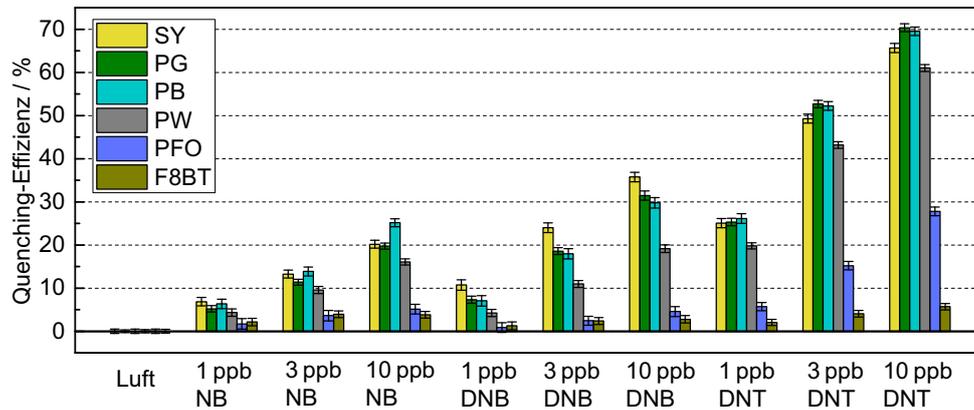


Abbildung 5.19: Verläufe der Fluoreszenz für a) P1: NB, b) P1: DNB, c) P1: DNT, d) P2: NB, e) P2: DNB, f) P2: DNT, g) P3: NB, h) P3: DNB und i) P3: DNT. Es zeigen sich insgesamt ähnliche Signalverläufe unabhängig der abgeschiedenen Materialmenge. Die dargestellten Bereiche entsprechen der Beschreibung in Tabelle 5.4.

a) P1



b) P2



c) P3

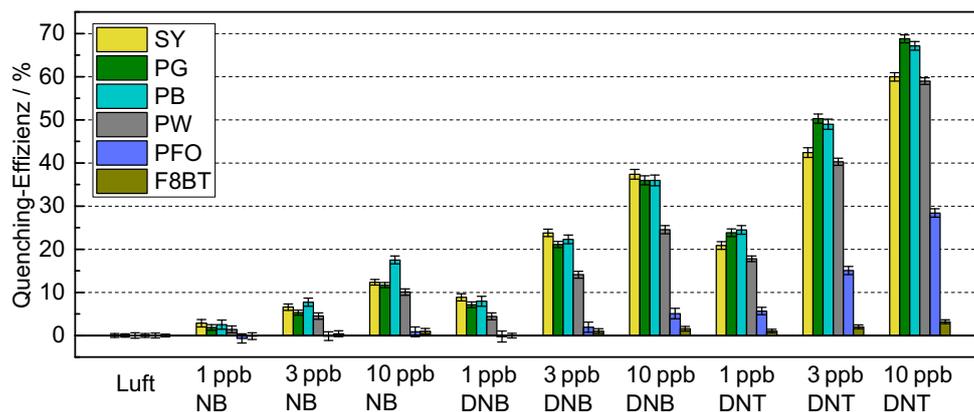


Abbildung 5.20: Quenching-Effizienzen für a) P1, b) P2 und c) P3. Aufgrund der ähnlichen Muster sollte auch die LDA-Projektion für die unterschiedlichen Proben ähnlich sein.

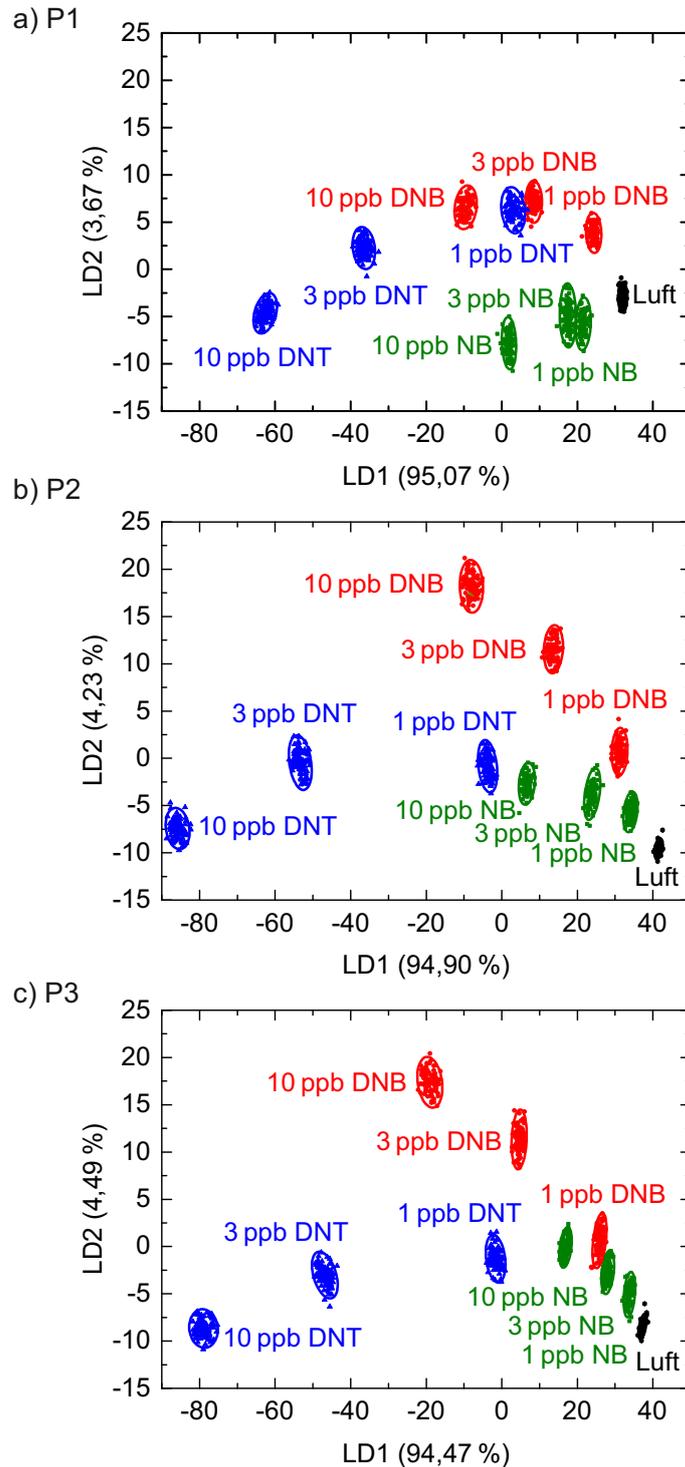


Abbildung 5.21: Standardisierte LDA-Trainingsmodelle für a) P1, b) P2 und c) P3. Auch hier lassen sich große Ähnlichkeiten zwischen den einzelnen Druckkonfigurationen erkennen, wobei P1 visuell im Vergleich am stärksten abweicht.

Um die Vergleichbarkeit der Mustererkennung mittels standardisierter LDA zu quantifizieren, wurden die Fehlerraten für P1, P2 und P3 ermittelt. Das heißt, dass auf das jeweilige Trainingsmodell die Daten der anderen beiden Druckkonfigurationen getestet wurden. Bei diesem Vergleich ergeben sich Fehlerraten zwischen 55 % und 4 % wie Tabelle 5.12 zeigt. Dabei zeigen die Druckkonfigurationen mit einem vierfachen Unterschied in der gedruckten Materialmenge eine schlechte Vergleichbarkeit (Fehlerraten zwischen 39 bis 55 %). Jedoch ergeben sich insbesondere für P1 und P2 (19 %) sowie für P2 und P3 (4 bis 16 %) geringe Fehlerraten. Bei diesen liegt eine Verdopplung bzw. Halbierung der Materialmenge vor. Eine Analyse der zugehörigen Konfusionsmatrizen gemäß Anhang 8.3 ergibt, dass die Fehler hauptsächlich bei solchen Klassen auftreten, die in den LDA-Trainingsmodellen nah beieinander liegen bzw. gegebenenfalls überlappen. Diese Fehler könnten aus solchen ROIs resultieren, die teilweise Fluoreszenz aus den äußeren Ringbereichen miteinbeziehen, da diese mit zunehmender Materialmenge auch leicht im Durchmesser zunehmen (vergleiche Abbildung 5.17).

Tabelle 5.12: Fehlerraten für die Klassifikation jeder Druckkonfiguration. Bei halber bzw. doppelter Abweichung der Materialmenge, ergeben sich vergleichsweise kleine Fehlerraten zwischen lediglich 4 und 19 %.

LDA-Fehlerraten / %		Training (Referenz)		
		P1	P2	P3
Klassifikation	P1	0	19	39
	P2	19	0	4
	P3	55	16	0

Insgesamt konnte also gezeigt werden, dass Fertigungstoleranzen mit doppelter bzw. halber Abweichung der Materialmenge einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Mustererkennung haben, sofern die Eigenschaft des Trocknungsprozesses ausgenutzt und die ROIs geschickt im Zentrum der Ringstrukturen platziert werden. Zwar war die Vergleichbarkeit bei Fertigungstoleranzen mit vierfacher Abweichung der Materialmenge nicht mehr gegeben, jedoch ist eine solch starke Abweichung im Fertigungsprozess als unrealistisch einzuschätzen. Bereits die doppelte bzw. halbe Abweichung entspricht einem Extrembeispiel. Das Aerosol-Jet-Verfahren zeigt also ein besonderes Potential für die robuste Herstellung reproduzierbarer Sensorarrays. Die Ergebnisse untermauern zudem die Eignung der LDA als effizientes statistisches Verfahren zur Analytunterscheidung bei der Spurendetektion.

6 Design und Realisierung optoelektronischer Zungen

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse der gedruckten Nasen, wird in diesem Kapitel die Anwendung der gedruckten Sensorarrays als optoelektronische Zunge in Mikrofluidikkanälen diskutiert. Dazu wurden Voruntersuchungen in Toluol und in wässrigen Lösungen durchgeführt, um das Verhalten des Fluoreszenz-Quenchings in verschiedenen flüssigen Medien zu bestimmen. Die Diskussion der gedruckten Sensorarrays schließt auch die Herstellung mikrofluidischer Kanäle sowie die Vorbereitung der Analytlösungen mit ein. Ähnlich zum vorhergehenden Kapitel, stehen aber die optische Stabilität, das Fluoreszenz-Quenching und die Mustererkennung im Vordergrund. Die dargestellten Ergebnisse beziehen sich zu einem großen Teil auf [117, 176].

6.1 Voruntersuchungen in Toluol

Da sich alle Analyten und fluoreszierenden Materialien in Toluol lösen lassen, wurden vollständig lösungsbasierte Untersuchungen durchgeführt. Damit konnte die prinzipielle Unterscheidbarkeit der Analyten in Flüssigkeiten demonstriert werden.

6.1.1 Herstellung der untersuchten Toluollösungen

Für die Experimente wurden die fluoreszierenden Materialien zunächst zu 1 g/l in Toluol gelöst. Anschließend wurden die Analyten in Teilmengen dieser Lösungen mit maximaler Konzentration angesetzt, aus denen dann entsprechende Verdünnungen durch Pipettieren einer Stammlösung realisiert wurden. Aufgrund des nur geringen Fluoreszenz-Quenchings, der nachteiligen Lage des LUMO-Niveaus in F8BT und des vergleichsweise starken Ausbleichens von SY bei den Detektionsexperimenten in der Gasphase, wurde in den nachfolgenden Untersuchungen auf diese beiden Materialien verzichtet. Deshalb wurden hier nur PW, PG, PB und PFO als fluoreszierende Materialien in Wechselwirkung mit den Analyten NB, DNB und DNT untersucht. Außerdem führt die LDA nur zu geringfügig anderen Ergebnissen, wenn SY und F8BT nicht in die Sensorarrays miteinbezogen werden.

6.1.2 Analyse des Fluoreszenz-Quenchings im Trägermedium Toluol

Für die Messung des Fluoreszenz-Quenchings wurden das in Abschnitt 4.4 beschriebene multifunktionale Analysesystem verwendet, das aufgrund der Probenhaltermodularität die Messung fluoreszierender Flüssigkeiten ermöglicht. Für jedes fluoreszierende Material wurden stets die gleichen Systemeinstellungen verwendet, um die Fluoreszenzintensität der jeweiligen Analytlösung mit der Fluoreszenzintensität der dazugehörigen Stammlösung vergleichen zu können. Zur Messung der Fluoreszenzintensität wurde die

UV-LED zunächst für 15 s eingeschaltet, bevor die Fluoreszenzintensität alle 500 ms über eine Gesamtdauer von 75 s gemittelt wurde. Dabei wurden das Spektrometer und die Kamera verwendet, um die Vergleichbarkeit der beiden Messmethoden zu untersuchen. In Bezug auf die Stammlösungen ergaben sich die in Abbildung 6.1 dargestellten konzentrationsabhängigen Verläufe des Fluoreszenz-Quenchings, die Nachweisgrenzen im unteren mmol/l-Bereich ergeben.

Die Verläufe für DNB und DNT konnten durch lineare Funktionen mit hohem Bestimmtheitsmaß gefittet werden ($1.000 \geq R^2 \geq 0.995$). Diese Verläufe deuten auf das Vorhandensein eines dynamischen oder statischen Mechanismus für die untersuchten Konzentrationsbereiche hin. Um auch ein möglicherweise kombiniertes Quenching feststellen zu können, wurde NB exemplarisch für deutlich höhere Konzentrationen untersucht. In diesem Fall konnten die Verläufe durch ein Polynom zweiter Ordnung mit hohem Bestimmtheitsmaß beschrieben werden ($1.000 \geq R^2 \geq 0.997$). Dieses deutet also auf die Kombination aus statischen und dynamischen Quenching hin. Andererseits könnten die Daten für noch höhere Konzentrationen möglicherweise auch geeignet durch das Wirkungssphären-Quenching beschrieben werden. Eine genauere Aussage erfordert deshalb die Erweiterung des Konzentrationsbereichs. Für kleine Konzentrationen erscheint das Fluoreszenz-Quenching durch NB aber auch annähernd linear. Dies bestätigt eine Extrapolation der Verläufe für NB auf den gleichen Konzentrationsbereich wie für DNB und DNT. Entsprechend könnte also auch für DNB und DNT eine quadratische Abhängigkeit bei größeren Konzentrationen vorliegen.

Auffallend ist, dass mit dem Spektrometer im Vergleich zur Kamera in der Regel ein leicht ausgeprägteres Fluoreszenz-Quenching gemessen wurde. Die Daten der Spektrometermessungen streuen aber größtenteils auch deutlich stärker. Unter Berücksichtigung der Fehlerbalken sind die Signalmuster zwischen Spektrometer und Kamera aber vergleichbar. Das unterschiedliche Fluoreszenz-Quenching kann vermutlich mit der Empfindlichkeit der in der Kamera und dem Spektrometer verbauten Detektoren oder auch mit unterschiedlichen Integrationszeiten bei der Messwertaufnahme zusammenhängen. Eine weitere Ursache könnte aber auch die Tatsache sein, dass die Kamera die Intensität aus drei sich teilweise überlappenden Farbkanälen (Rot, Grün und Blau) bestimmt, während die Intensität im Spektrometer über der Wellenlänge aufgelöst wird.

Um die Vergleichbarkeit der beiden Messmethoden genauer zu untersuchen, wurde daher mit beiden Datensätzen jeweils eine standardisierte LDA durchgeführt. Diese gibt zudem Aufschluss darüber, ob sich die Analyten in Toluol unterscheiden lassen. Dafür wurden die gefitteten sowie die für NB extrapolierten Daten für den Konzentrationsbereich zwischen 1 bis 4 mmol/l mit insgesamt 1000 Datenpunkten pro Fit und Analyt verwendet. Abbildung 6.2 zeigt die dazugehörigen standardisierten LDA-Modelle. In beiden Fällen ist zu erkennen, wie sich die Analyten in gleicher Weise mit zunehmender Konzentration immer weiter voneinander entfernen. Dadurch lassen sie sich immer leichter unterscheiden. Insgesamt zeigt sich also die Vergleichbarkeit der beiden Messmethoden sowie die hohe Unterscheidbarkeit der Analyten in Toluol, die mit zunehmender Konzentration größer wird.

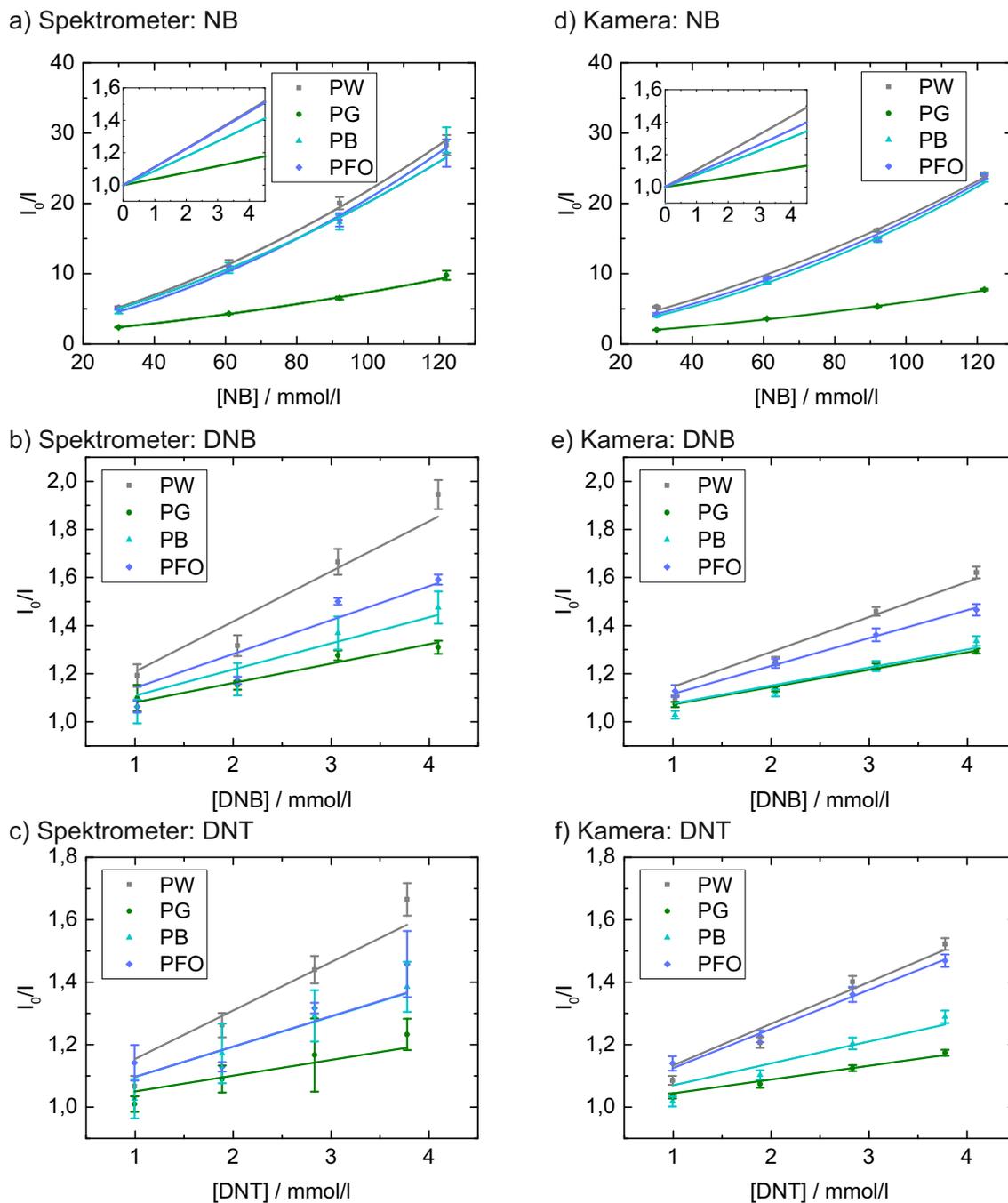


Abbildung 6.1: Mit dem Spektrometer gemessenes konzentrationsabhängiges Fluoreszenz-Quenching durch a) NB, b) DNB und c) DNT. Mit der Kamera gemessenes konzentrationsabhängiges Fluoreszenz-Quenching durch d) NB, e) DNB und f) DNT. Um einen vergleichbaren Konzentrationsbereich für alle drei Analyten darzustellen, ist für NB eine zusätzliche Extrapolation in die Graphen eingefügt. Für höhere Konzentrationen gehen die linearen Verläufe, zumindest für NB, in ein Polynom zweiter Ordnung über. Dieses deutet auf eine Kombination aus statischem und dynamischem Quenching hin. Insgesamt ergeben sich für die Ergebnisse von Spektrometer und Kamera leichte Abweichungen im Absolutwert des Fluoreszenz-Quenchings, jedoch ist das Muster der Signalverläufe unter Berücksichtigung der Standardabweichungen ähnlich.

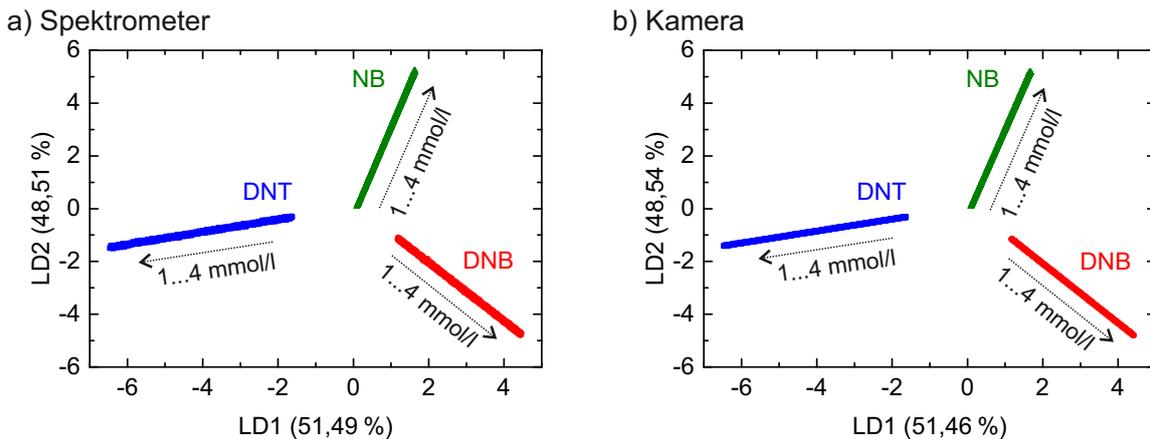


Abbildung 6.2: Standardisierte LDAs zur Betrachtung der Unterscheidbarkeit der Analyten in Toluol: a) Spektrometer und b) Kamera. Die linearen Verläufe resultieren aus den 1000 Datenpunkten pro Analyt, die einen Konzentrationsbereich von 1 bis 4 mmol/l abdecken. In beiden Fällen ist zu erkennen, wie sich die Analyten mit zunehmender Konzentration von einem scheinbaren Zentrum immer weiter voneinander entfernen, wodurch sie sich immer leichter unterscheiden lassen. Die Projektion der Kameradaten deckt sich fast exakt mit der Projektion der Spektrometerdaten. Dies bestätigt die Vergleichbarkeit der beiden Messmethoden.

6.2 Voruntersuchungen in wässrigen Lösungen

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse in Toluol, wurde zunächst in weiteren Voruntersuchungen die Detektion der Analyten in wässriger Umgebung mittels fluoreszierender Dünnschichten getestet.

6.2.1 Herstellung der wässrigen Analytlösungen und der rotationsbeschichteten Dünnschichten

Zur Herstellung der wässrigen Analytlösungen wurde auf ein in der Literatur beschriebenes Verfahren zurückgegriffen [165]. Aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit in Wasser, wurden die Analyten dazu zunächst in Aceton gelöst, das anschließend durch zehnmündige Wärmezufuhr bei 40 °C verdampft. Dadurch fällen die Analyten aus, wodurch sie nach Verdampfung des Acetons als kleinste Rückstände am Behälterboden zurückbleiben. Durch die Hinzugabe von deionisiertem Reinstwasser und durch eine zwanzigminütige Behandlung im Ultraschallbad wurden anschließend Dispersionen mit einer Analytkonzentration von jeweils 50 µmol/l realisiert. Zur Herstellung rotationsbeschichteter Dünnschichten wurden die Polymere PW, PG, PB und PFO zunächst zu jeweils 5 g/l in Toluol gelöst. Mittels geeigneter Einstellungen am Rotationsbeschichter wurden mit diesen Lösungen dann 30 nm Dünnschichten hergestellt (vergleiche Anhang 8.5). Anschließend wurden die Dünnschichten für zehn Minuten bei 80 °C auf einer Heizplatte getrocknet. Zur Messung des Fluoreszenz-Quenchings wurden die hergestellten Dünnschichten schließlich in Küvetten gestellt, die mit der entsprechenden Analytlösung bzw. der dazugehörigen Stammlösung aufgefüllt wurden.

6.2.2 Analyse des Fluoreszenz-Quenchings im Trägermedium Wasser

Zur Fluoreszenzmessung wurde wieder das multifunktionale Analysesystem verwendet. Der Messablauf wurde gemäß Abschnitt 6.1.2 beibehalten. Wie bereits erläutert, misst zwar auch hier das Spektrometer gegenüber der Kamera ein leicht ausgeprägteres Fluoreszenz-Quenching mit höherer Standardabweichung. Die Kamera und das Spektrometer lieferten aber innerhalb der Fehlerbalken ein allgemein vergleichbares Fluoreszenz-Quenching. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 6.3 dargestellt.

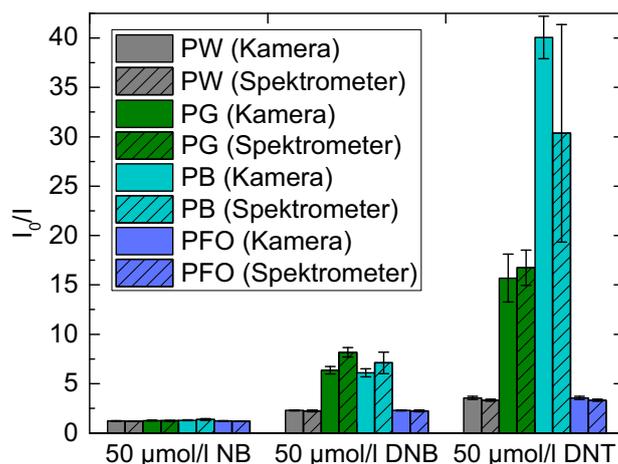


Abbildung 6.3: Mittels Kamera und Spektrometer gemessenes Fluoreszenz-Quenching von 30 nm Dünnschichten in Wasser durch 50 µmol/l NB, DNB und DNT. Das Spektrometer misst gegenüber der Kamera leicht ausgeprägteres Fluoreszenz-Quenching mit höherer Standardabweichung, aber beide Methoden liefern innerhalb der Fehlerbalken vergleichbare Werte.

Allgemein war das gemessene Fluoreszenz-Quenching dabei deutlich stärker als das entsprechende Fluoreszenz-Quenching in Toluol. Insgesamt unterscheiden sich also die relativen Fluoreszenzänderungen in Wasser (PB > PG > PW > PFO) und Toluol (PW > PFO > PB > PG). Zudem unterscheidet sich auch die relative Analytempfindlichkeit in Wasser (DNT > DNB > NB) und Toluol (DNB > DNT > NB). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Deaktivierungsmechanismen stark von der Zustandsform des fluoreszierenden Materials (gelöst oder als Dünnschicht) und vom Trägermedium des Analyten (Toluol oder Wasser) abhängen.

Für weiterführende Aussagen wurden deshalb mit den Dünnschichten die Fluoreszenzlebensdauern in den wässrigen Lösungen an einer Streak-Kamera bestimmt. Die über einfach exponentielle Fits bestimmten Fluoreszenzlebensdauern sind für die verschiedenen Materialien mitsamt der normierten Transienten in Abbildung 6.4 dargestellt. Dabei zeigt sich stets ein starkes Quenching der Fluoreszenzlebensdauer in den wässrigen Lösungen bei Hinzugabe der Analyten. Dieses war teilweise so stark ausgeprägt, dass die Zeitauflösung des Messsystems überschritten wurde. Dies deutet auf überwiegend dynamisches Fluoreszenz-Quenching hin.

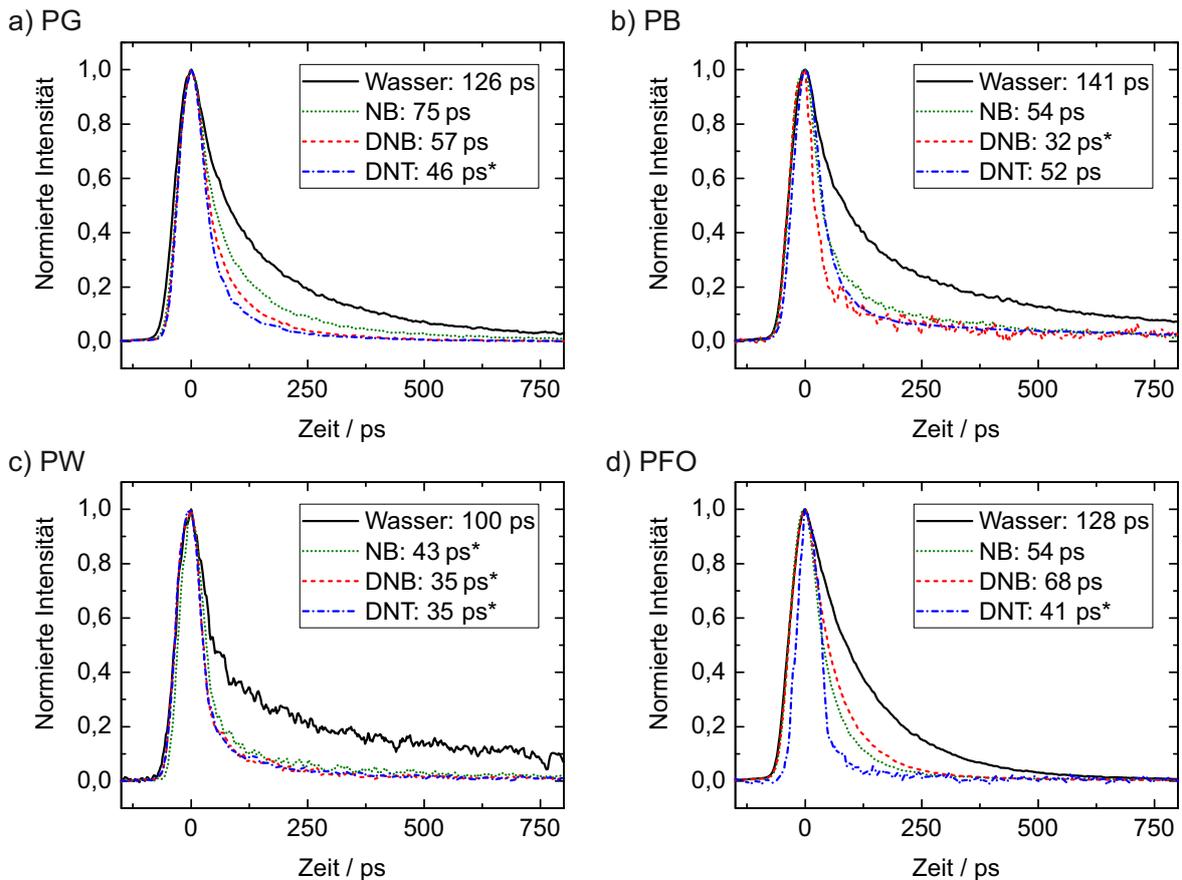


Abbildung 6.4: Fluoreszenztransienten der untersuchten Materialien in Wasser mit verschiedenen Analyten: a) PG, b) PB, c) PW und d) PFO. Die mit * gekennzeichneten Werte liegen zu nah oder unterhalb der Zeitaufösung des Messsystems. Insgesamt zeigt sich eine starke Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer in den wässrigen Lösungen bei Hinzugabe eines Analyten. Dies deutet auf ein überwiegend dynamisches Fluoreszenz-Quenching hin.

Um die grundsätzliche Unterscheidbarkeit der Analyten in Wasser zu demonstrieren, wurde eine Mustererkennung mittels standardisierter LDA durchgeführt. Im Gegensatz zur Mustererkennung in Toluol (vergleiche Abbildung 6.2) wurden hier die Daten der Kamera und des Spektrometers vereint. Die Konfidenzellipsen wurden dann aus dem gesamten Datensatz bestimmt. Eine Überprüfung ergab aber, dass sich keinerlei Fehlklassifikationen für den Datensatz des Spektrometers ergeben, wenn die LDA nur aus dem Datensatz der Kamera angelernt wird. Das gleiche Resultat ergibt sich für den umgekehrten Fall. Dies untermauert erneut die hohe Vergleichbarkeit der beiden Messmethoden bezüglich der Unterscheidung der Analyten. Auch nach der Vereinigung der Messdaten aus Spektrometer und Kamera zeigt sich eine nicht-überlappende Klassifikation der Analyten gemäß Abbildung 6.5 a). Die Daten für DNT unterliegen allerdings einer starken Streuung aufgrund der durch das für PG und PB gemessene hohe Fluoreszenz-Quenching. Die dabei auftretenden geringen Intensitäten führen bereits bei kleinen Schwankungen zu großen Änderungen des Fluoreszenz-Quenchings (vergleiche Abbildung 6.3). In diesem Fall bietet sich also die Umrechnung des Fluoreszenz-Quenchings in Quenching-Effizienzen an, um stark streuende Werte für hohes Fluoreszenz-Quenching zu vermeiden. Andererseits erhöht sich dadurch die Streuung bei sehr

kleinen Werten. Bei Verwendung der Quenching-Effizienzen zeigt sich für den vorliegenden Datensatz aber eine ausgeglichenerere Varianzverteilung zwischen den einzelnen Analyten gemäß Abbildung 6.5 b).

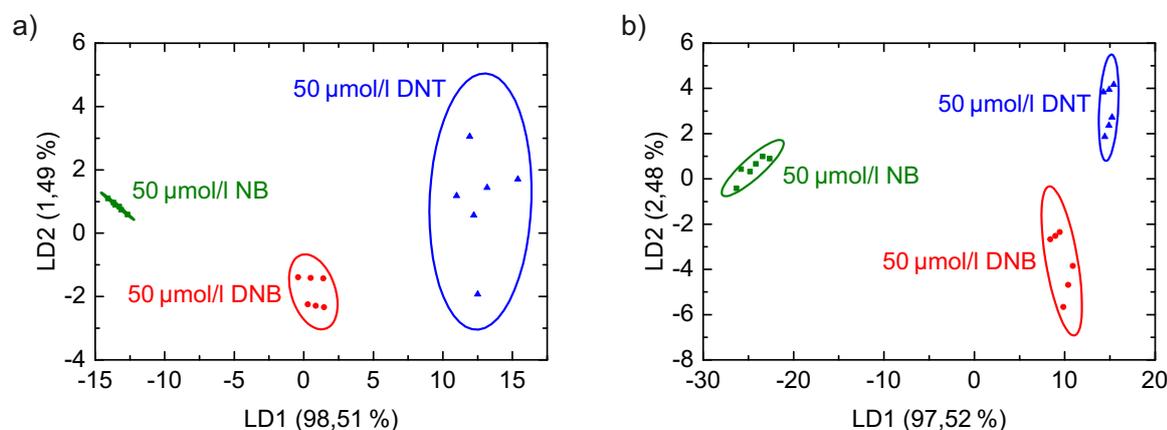


Abbildung 6.5: a) Demonstration der prinzipiellen Unterscheidbarkeit der Analyten in Wasser mittels standardisierter LDA des Fluoreszenz-Quenchings. b) Ausgeglichenere Unterscheidbarkeit der Analyten durch Verwendung der Quenching-Effizienzen.

6.3 Untersuchung gedruckter Sensorarrays in mikrofluidischen Kanälen

Für Anwendungen als optoelektronische Zunge wurden mikrofluidische Kanäle durch ein Rolle-zu-Rolle-Verfahren in ein PS-Substrat heißgeprägt [154, 155]. Diese wurden dann mittels des Aerosol-Jet-Druckverfahrens mit Sensorarrays bedruckt und anschließend mit einer planaren PS-Folie versiegelt. Unter Verwendung einer Pumpe können damit die Analytlösungen einem mit Sensorarrays funktionalisierten Mikrofluidikkanal zugeführt werden. Dies kann zum Beispiel für hochintegrierte Systeme und für automatisierte Messungen mit kontinuierlicher Probenzufuhr interessant sein.

6.3.1 Herstellung der wässrigen Analytlösungen und der bedruckten mikrofluidischen Kanäle

Die wässrigen Analytlösungen wurden, wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben, hergestellt. Jedoch wurden für die Experimente in den Mikrofluidikkanälen jeweils drei verschiedene Konzentrationen der Analyten NB, DNB und DNT im $\mu\text{mol/l}$ -Bereich vorbereitet, um auch die Unterscheidbarkeit verschiedener Konzentrationen zu evaluieren. Die Mikrofluidikkanäle wurden mittels des in Abschnitt 3.3.5 vorgestellten Rolle-zu-Rolle-Aufbaus in PS-Folien heißgeprägt. Dabei lieferten ein Prägedruck aus dem Eigengewicht des Prägezylinders von etwa 1,06 kg und eine Zylindertemperatur von $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei zwanzig Umdrehungen pro Minute geeignete Ergebnisse. Anschließend wurden die Kanäle mit jeweils drei Sensorarrays aus PG, PB, PW und PFO bedruckt. Dazu wurde das Aerosol-Jet-Druckverfahren mit gleicher Düse und gleicher Tintenformulierung wie in Abschnitt 5.4.1 verwendet. Für jedes Material wurden dabei elf Strukturen mit einem Abstand von $400\ \mu\text{m}$ innerhalb eines Arrays mit einer Shutterzeit von 1 s nebeneinander gedruckt. Der Abstand der drei Arrays untereinander betrug 2 mm. Die Substratträgerplatte des Druckers wurde während des Drucks auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt, während die Temperatur der Druckerdüse auf $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingestellt

Bei einem ersten Testdruck wurden die in PS geprägten Kanäle mittels eines Plasmaveraschers vorbehandelt. Dies hatte jedoch zur Folge, dass sich die Kanäle anschließend durch die Oberflächenaktivierung nicht mehr versiegeln ließen. Deshalb wurde in einem zweiten Druckversuch auf diesen Schritt verzichtet. Unter dem Lichtmikroskop konnte die korrekte Platzierung der gedruckten Arrays im Kanal gemäß Abbildung 6.7 a) überprüft und bestätigt werden. Bei einer Aufnahme unter UV-Anregung gemäß Abbildung 6.7 b) zeigt sich eine Art Ringstruktur der gedruckten Strukturen aufgrund des Trocknungsverhaltens der Tinte [146, 151]. Dieser Effekt wurde bereits bei den optoelektronischen Nasen in Kapitel 5 diskutiert.

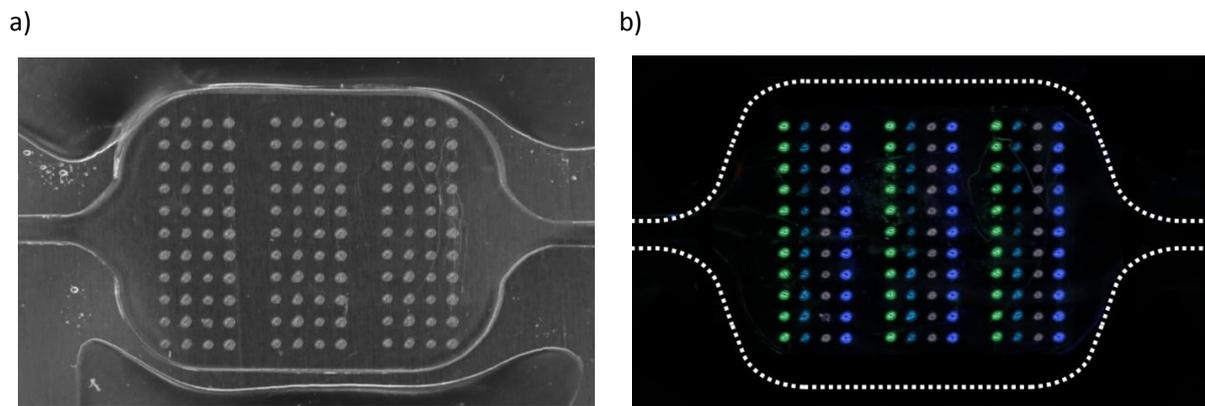


Abbildung 6.7: a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines bedruckten und versiegelten Kanals. Die Bereiche am unteren und oberen Bildrand außerhalb des Kanals sind Artefakte des Versiegelungsprozesses. b) Foto der durch UV-Strahlung angeregten Sensorarrays im mikrofluidischen Kanal mit Andeutung des Kanalverlaufs. Bei genauerer Betrachtung kam es auch hier zu einer Art Ringbildung durch das Trocknungsverhalten beim Druckprozess gekommen.

Jedoch wird das PS während des Druckprozesses durch das in der Tinte verwendete Lösungsmittel angelöst. Dies wirkt sich stark auf die gedruckten Strukturen aus. Im Vergleich zu den bedruckten Glassubstraten aus Abschnitt 5.4.1 ergibt sich in diesem Fall also keine eindeutige Ringbildung mit homogenem Zentrum. Vielmehr ist die Ringbildung durch die Substratanlösung unterschiedlich ausgeprägt. Hierbei könnte außerdem eine andere Oberflächenspannung während des Trocknens zu den inhomogenen Zentren der Ringe führen. Die Ringbildung ist anhand der gemessenen Querschnitte in Abbildung 6.8 a) zu erkennen. Die Zentren der Ringe sind teilweise bis zu $30\ \mu\text{m}$ in der PS-Folie vertieft. Zudem könnte es auch zu einer Durchmischung der fluoreszierenden Materialien mit PS gekommen sein.

Aus diesen Gründen ist ein stark unterschiedliches Fluoreszenz-Quenching innerhalb der verschiedenen Strukturen der gleichen fluoreszierenden Materialien zu erwarten. Im Gegensatz zu den optoelektronischen Nasen konnte die Fluoreszenzintensität deshalb nicht in den Zentren der jeweiligen Strukturen bestimmt werden, sondern musste über der gesamten Struktur eines Materials gemessen werden. Die ROIs wurden dazu rechteckig um die jeweiligen fluoreszierenden Strukturen gelegt. Anschließend wurden nur solche Kamerapixel berücksichtigt, die einen anfänglichen mittleren Grauwert zwischen 35 und 200 aufwiesen. Dadurch wurden überbelichtete und materialfreie Bereiche aus der Intensitätsauswertung ausgeschlossen. Die ROIs sind beispielhaft in Abbildung 6.8 c) dargestellt.

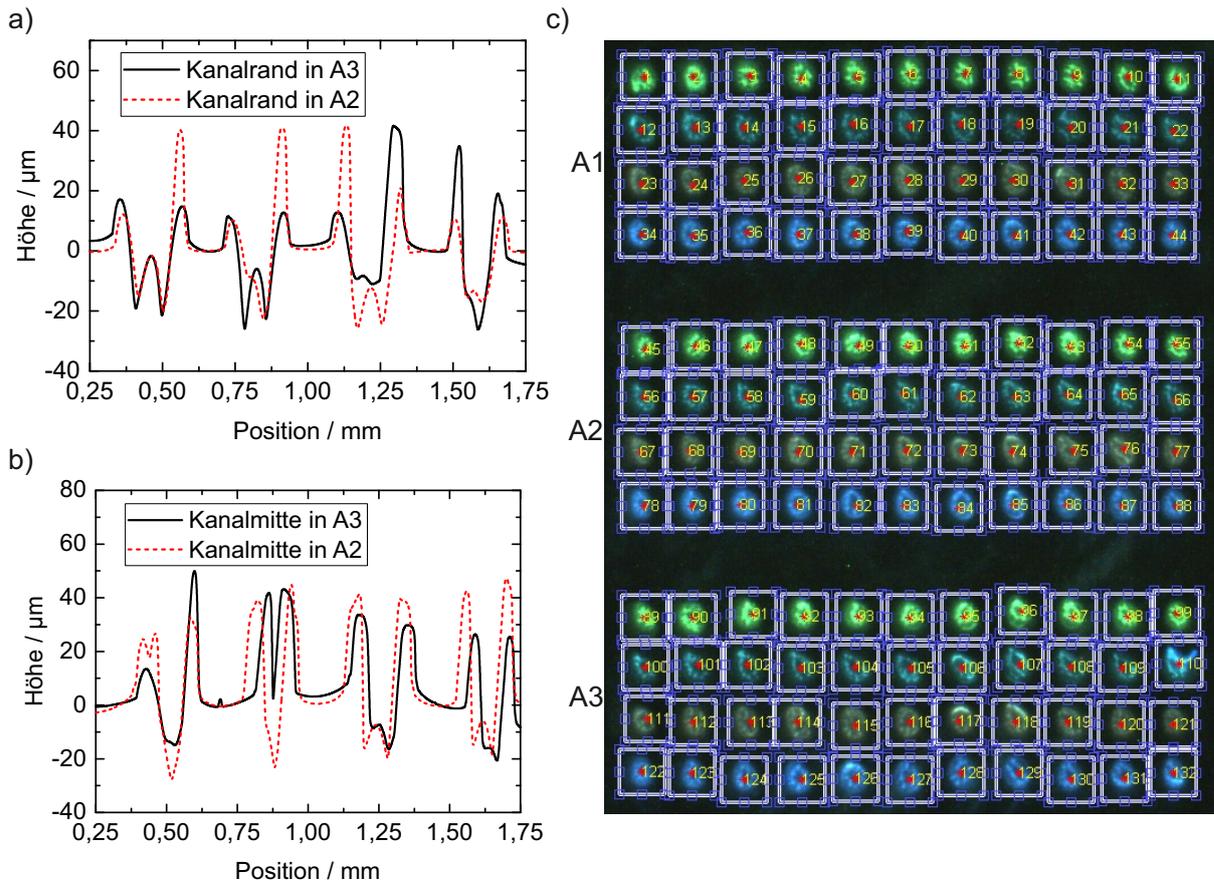


Abbildung 6.8: Exemplarischer Querschnitt über vier verschiedene fluoreszierende Materialien zweier Arrays (A2 und A3) a) im Randbereich des Kanals sowie b) im mittleren Kanalbereich. Die Überhöhungen entsprechen dem äußeren Ring der gedruckten Strukturen, die Gräben entsprechen den Zentren, in denen das Substrat angelöst wurde. c) Exemplarische Definition der ROIs zur Intensitätsauswertung. Überbelichtete und dunkle Bereiche wurden bei der Auswertung der Rechtecke ausgeschlossen.

Mit den bedruckten und versiegelten Kanälen wurden Degradationstests in deionisiertem Reinstwasser durchgeführt, um die optische Stabilität der fluoreszierenden Materialien in Wasser zu untersuchen. Ähnlich zur Charakterisierung der optoelektronischen Nasen in Abschnitt 5.4.1 wurde die Fluoreszenz über einen Zeitraum von vier Stunden bei kontinuierlichem Pumpen von Reinstwasser beobachtet. Die optische Leistung der UV-LED wurde dabei jeweils auf etwa $6\ \mu\text{W}$, $20\ \mu\text{W}$ und $160\ \mu\text{W}$ eingestellt.

Die Ergebnisse des Degradationstests sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Das geringste Ausbleichen ist erwartungsgemäß bei der geringsten Anregungsleistung festzustellen. Jedoch ist mit dieser keine ausreichende Fluoreszenzhelligkeit in Kombination mit der verwendeten Kamera zu erreichen, weshalb für die nachfolgenden Experimente mit etwa $20\ \mu\text{W}$ angeregt wurde. Das Ausbleichen musste dann nachträglich herausgerechnet werden, um für die Mustererkennung bei jeder Konzentration eines Analyten ein konstantes Level der Quenching-Effizienzen sicherzustellen.

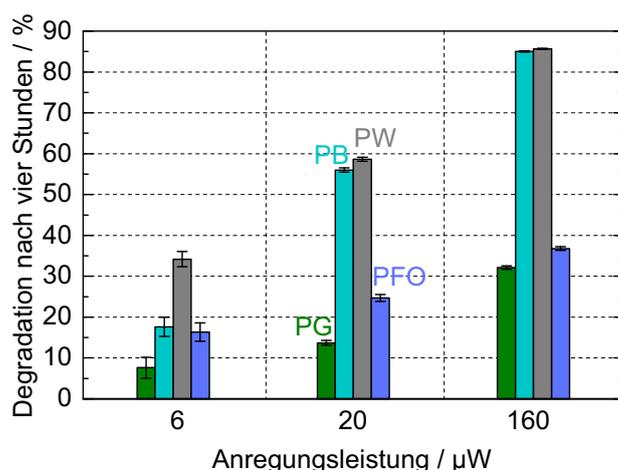


Abbildung 6.9: Optische Degradation der Sensorarrays in Wasser nach vier Stunden für verschiedene Anregungsleistungen: $6 \mu\text{W}$, $20 \mu\text{W}$ und $160 \mu\text{W}$. Im Vergleich zur Stabilitätsmessung in Luft (siehe Abbildung 5.11) degradieren die fluoreszierenden Materialien in Wasser deutlich stärker. Da auch bei $6 \mu\text{W}$ ein teilweise starkes Ausbleichen gemessen wurde, ist für Untersuchungen des Fluoreszenz-Quenchings eine nachträgliche Korrektur der Degradation erforderlich.

6.3.3 Analyse des Fluoreszenz-Quenchings im Trägermedium Wasser

Das Fluoreszenz-Quenching wurde für verschiedene Analyten nach dem stets gleichen Schema mittels des multifunktionalen Analysesystems gemessen. Die Messung der Fluoreszenz wurde zunächst in Umgebungsluft gestartet. Nach kurzer Einlaufzeit wurde dann Reinstwasser ohne Analyt mittels zwei in Reihe betriebener Pumpen durch die bedruckten und versiegelten mikrofluidischen Kanäle geleitet. Anschließend wurden sukzessive die drei verschiedenen Konzentrationen für jeden Analyten durch den Austausch der jeweiligen Lösung in den Kanal gepumpt. Dabei wurde pro Sekunde ein Bild aufgenommen.

Nach diesem Schema wurde die Quenching-Effizienz in Anwesenheit der Analyten NB, DNB und DNT bei drei unterschiedlichen Konzentrationen gemessen. Die normierten und korrigierten Signalverläufe sind mit einer Beschreibung des Messablaufs in Abbildung 6.10 dargestellt. Dabei wurden die ROIs 1 bis 44 (A1), 45 bis 88 (A2) und 89 bis 132 (A3) jeweils zu einem großen Array zusammengefasst, die dann gemittelt wurden ($A\emptyset$). Für jeden Analyten ist dabei ein individuelles Muster als Mittelwert über die drei großen Arrays A1, A2 und A3 ($A\emptyset$) gemäß Abbildung 6.11 zu beobachten, dessen Ausprägung mit steigender Analytkonzentration zunimmt. Ein erneutes Pumpen mit Reinstwasser führte nicht zur vollständigen Fluoreszenzerholung.

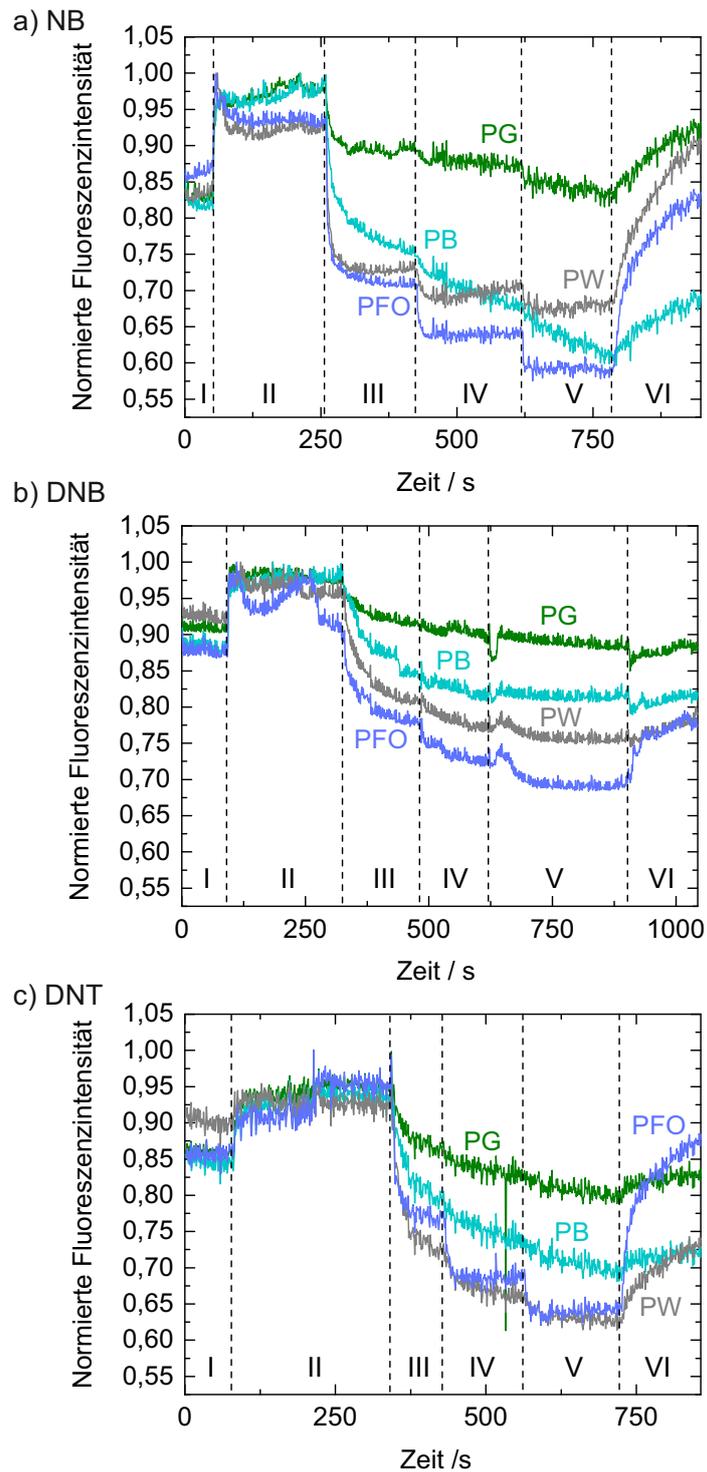


Abbildung 6.10: Normierter und korrigierter Signalverlauf für jedes fluoreszierende Material als Mittelwert über die drei großen Arrays ($A\emptyset$) in Anwesenheit verschiedener Analyten: a) NB, b) DNB und c) DNT. Messablauf: Luft (I), Wasser (II), 50 $\mu\text{mol/l}$ NB bzw. 12,5 $\mu\text{mol/l}$ DNB oder DNT (III), 100 $\mu\text{mol/l}$ NB bzw. 25 $\mu\text{mol/l}$ DNB oder DNT (IV), 200 $\mu\text{mol/l}$ NB bzw. 50 $\mu\text{mol/l}$ DNB oder DNT (V) und Wasser (VI). Die Fluoreszenz wird je nach Analyt und Konzentration sichtbar gequencht. Mit Spülen von Wasser kann die Fluoreszenz teilweise regeneriert werden.

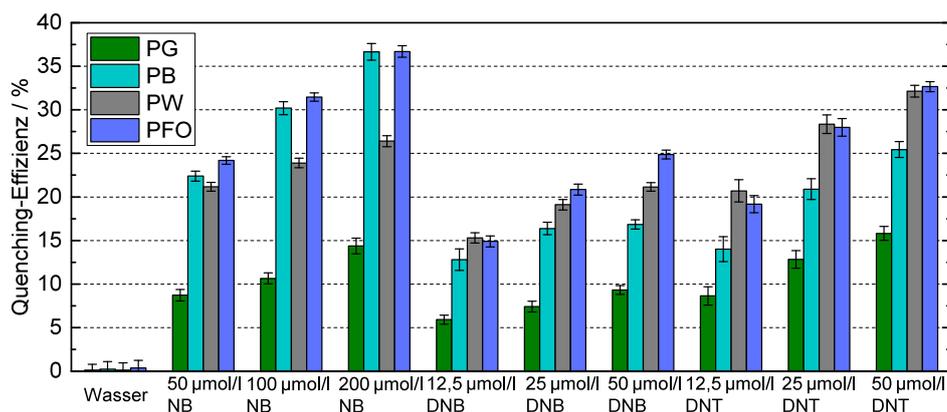


Abbildung 6.11: Gemessene Quenching-Effizienzen für jedes fluoreszierende Material als Mittelwert über alle drei großen Arrays ($A\emptyset$) in Anwesenheit von Wasser, NB, DNB und DNT. Für jeden Analyten zeigt sich ein charakteristisches Signalmuster, dessen Ausprägung mit steigender Konzentration zunimmt.

Um die grundsätzliche Unterscheidbarkeit der Analyten zu überprüfen, wurden die vorliegenden Messdaten mittels standardisierter LDA untersucht. Abbildung 6.12 zeigt die zweidimensionale Projektion der Quenching-Effizienzen für jeden der großen Arrays (A1, A2 und A3) sowie für den Mittelwert der drei großen Arrays ($A\emptyset$). Zwar lassen sich die Analyten und Konzentrationen größtenteils voneinander unterscheiden. Jedoch sind starke visuelle Abweichungen der einzelnen Trainingsmodelle feststellbar, die durch die hohen Fehlerraten in Tabelle 6.1 belegt werden. Die mittlere Fehlerrate ohne Berücksichtigung der Resubstitutionsfehler beträgt 57,0%. Dies deutet auf eine unzureichende Reproduzierbarkeit der optoelektronischen Zungen hin, wie bereits aufgrund des angelösten Substrats vermutet wurde. Deshalb wurde die Reproduzierbarkeit genauer untersucht.

Tabelle 6.1: Fehlerraten für die LDAs der drei großen Arrays (A1, A2 und A3) mit jeweils elf ROIs pro fluoreszierendem Material sowie für den Mittelwert der drei großen Arrays ($A\emptyset$). Die dabei auftretenden Fehlerraten sind hoch, passen aber zu den visuellen Abweichungen der einzelnen Trainingsmodelle aus Abbildung 6.12. Dies deutet auf eine unzureichende Reproduzierbarkeit der optoelektronischen Zungen hin, wie bereits aufgrund des angelösten Substrats vermutet wurde.

LDA-Fehlerraten / %		Training (Referenz)			
		A1	A2	A3	$A\emptyset$
Klassifikation	A1	0,4	54,2	47,2	55,2
	A2	78,8	3,4	80,0	60,4
	A3	40,6	78,0	0,2	42,6
	$A\emptyset$	50,0	42,8	54,4	0,2

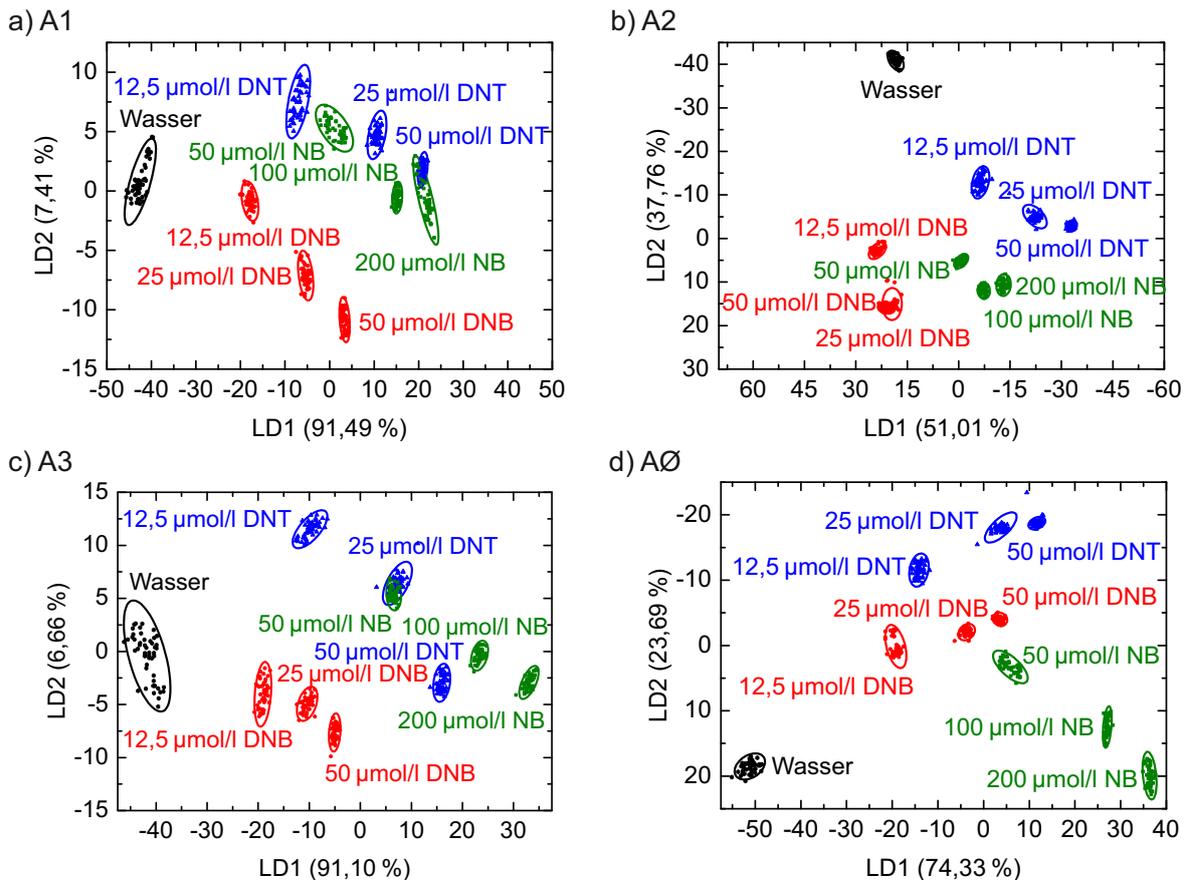


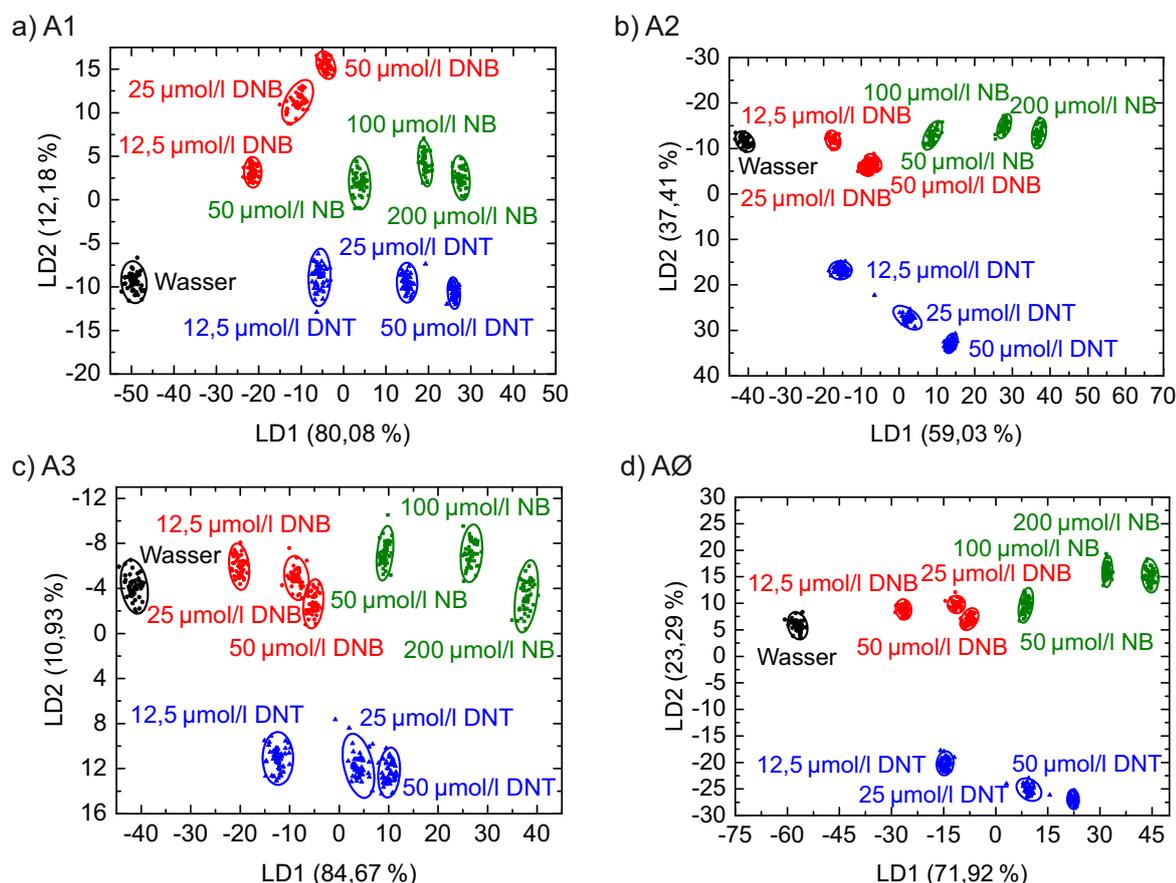
Abbildung 6.12: Zweidimensionale Projektion mittels standardisierter LDAs: a) A1 (ROIs 1 bis 44), b) A2 (ROIs 45 bis 88), c) A3 (ROIs 89 bis 132) sowie d) AØ (ROIs 1 bis 132). Zwar lassen sich die Analyten und Konzentrationen größtenteils voneinander unterscheiden. Die einzelnen Arrays A1, A2, A3 und AØ zeigen jedoch nur eine geringe visuelle Vergleichbarkeit, die auf eine unzureichende Reproduzierbarkeit hindeutet.

6.3.4 Reproduzierbarkeit der optoelektronischen Zungen

Zur systematischen Untersuchung der Reproduzierbarkeit wurden die Signalverläufe der ROIs jeweils einzeln betrachtet. Für mehrere ROIs konnten dabei Signalstörungen festgestellt werden. Diese resultierten größtenteils aus Luftblasen und abrupten Änderungen der Durchflussgeschwindigkeiten beim Wechsel der Analytkonzentrationen bzw. beim Austausch der Lösungen sowie aus teilweise verklebten Kanalbereichen, die sich mit zunehmender Zeit durch das Pumpen der Flüssigkeiten öffneten. Für eine weitere Untersuchung wurden daher in den drei großen Arrays (A1, A2 und A3) jeweils vier verschiedene fluoreszierende Materialien einer Spalte zu einem Einzelarray zusammengefasst (vergleiche Abbildung 6.8) und nur solche Arrays weiter betrachtet, bei denen keine der ROIs mit offensichtlichen Signalstörungen behaftet war. Bei einem Vergleich dieser Einzelarrays (EA1 bis EA14) ohne fehlerbehaftete Signale ergeben sich trotzdem hohe Fehlerraten, die in Tabelle 6.2 aufgelistet sind. Bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn die Einzelarrays EA1 bis EA14 wieder entsprechend der drei großen Arrays A1, A2 und A3 sowie AØ gemittelt werden. Dann verbessert sich auch die visuelle Vergleichbarkeit der Trainingsmodelle wie Abbildung 6.13 im Vergleich zu Abbildung 6.12 zeigt.

Tabelle 6.2: Fehlerraten für die LDAs der verbleibenden Einzelarrays, bei denen keine offensichtlich fehlerbehafteten Signale auftraten. Es resultiert dennoch eine unzureichende Vergleichbarkeit.

LDA-Fehlerraten / %		Training (Referenz)													
		EA1	EA2	EA3	EA4	EA5	EA6	EA7	EA8	EA9	EA10	EA11	EA12	EA13	EA14
Klassifizierung	EA1	0	47	18	55	19	41	43	37	41	53	43	77	57	42
	EA2	44	0	36	64	62	67	45	47	37	71	65	60	71	70
	EA3	10	41	1	42	26	47	23	29	48	55	37	68	53	53
	EA4	59	70	52	2	29	31	35	44	60	39	21	51	36	35
	EA5	25	69	42	23	0	27	34	25	46	31	44	57	56	31
	EA6	32	70	39	30	17	0	28	13	30	13	17	35	35	22
	EA7	26	27	32	33	37	26	0	26	42	40	33	41	41	48
	EA8	32	57	33	23	16	25	32	0	52	23	73	57	44	44
	EA9	35	24	51	67	52	43	25	52	1	59	72	70	69	60
	EA10	57	66	49	27	29	25	39	14	50	0	13	36	21	33
	EA11	67	74	54	33	42	47	48	61	74	12	0	37	39	33
	EA12	56	60	55	29	41	36	21	49	74	33	27	0	48	31
	EA13	37	65	50	48	49	58	54	45	66	26	16	42	0	47
	EA14	60	65	60	29	35	36	36	66	48	41	26	40	49	2

**Abbildung 6.13:** Zweidimensionale Projektion mittels standardisierter LDAs unter Ausschluss fehlerbehafteter Einzelarrays: a) A1, b) A2, c) A3 und d) Mittelwert aus den Arrays A1 bis A3 (AØ). Es zeigt sich dabei eine deutlich bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Trainingsmodelle gegenüber Abbildung 6.12, in der die fehlerbehafteten Einzelarrays nicht ausgeschlossen wurden.

Die bessere Vergleichbarkeit spiegelt sich auch in den Fehlerraten wider, die gemäß Tabelle 6.3 im Vergleich zu Tabelle 6.1 signifikant sinken. Unter Vernachlässigung der Resubstitutionsfehler bleibt aber eine durchschnittliche Fehlerrate von 18,1 %. Diese ist für reale Anwendungen noch nicht akzeptabel.

Tabelle 6.3: Fehlerraten für die LDAs unter Ausschluss fehlerbehafteter Einzelarrays. Die Fehlerraten sind deutlich kleiner im Vergleich zu Tabelle 6.1, in der fehlerbehaftete Einzelarrays nicht ausgeschlossen wurden.

LDA-Fehlerraten / %		Training (Referenz)			
		A1	A2	A3	AØ
Klassifikation	A1	0,0	23,8	21,6	0,2
	A2	10,6	0,6	31,8	11,0
	A3	36,2	27,4	0,2	21,0
	AØ	4,0	19,4	10,2	0,0

Die Reproduzierbarkeit der optoelektronischen Zungen bedarf also der Optimierung, jedoch deuten die Ergebnisse der Untersuchungen an, dass eine ähnliche Reproduzierbarkeit wie die der optoelektronischen Nasen erreicht werden kann. Die stark eingeschränkte Vergleichbarkeit der Querschnittsprofile als Resultat der Substratanlösung und der Trocknung auf PS während des Druckens ist vermutlich bestimmend für die starken Abweichungen der einzelnen Sensorarrays. So lagen nicht nur unterschiedliche effektive Schichtdicken durch die unterschiedlichen Querschnitte vor, sondern die Analyten könnten auch teilweise gar nicht in die tiefer liegenden Zentren eingedrungen sein, da sie dazu zunächst die hohen Ränder der Ringstrukturen überwinden müssten. Zusätzlich könnten aber auch die durch die Versiegelung verursachten Verklebungen sowie Strömungseffekte, insbesondere im Randbereich der Kanäle, für ein abweichendes Verhalten sorgen. In diesem Fall sollten aber die mittleren Einzelarrays deutlich kleinere Fehlerraten untereinander aufweisen. Dies lässt sich aus den vorliegenden Daten in Tabelle 6.2 jedoch nicht ableiten.

Eine verbesserte Reproduzierbarkeit könnte erreicht werden, wenn beispielsweise eine höhere Temperatur der Druckerdüse bzw. weniger Tetralin in der Tinte gewählt wird, sodass diese deutlich trockener aus der Düse austritt. In diesem Fall könnte es aber zu nachteiligen Agglomerationen kommen. Alternativ könnte auf Glas gedruckt werden, mit dem anschließend ein Mikrofluidikkanal aus PS versiegelt wird. Dabei geht zwar die Substratflexibilität verloren, jedoch könnten die Vorteile des Drucks auf Glas für eine hohe Reproduzierbarkeit ausgenutzt werden. Dafür ist aber zusätzlich eine exakte Ausrichtung des bedruckten Glassubstrats zum Mikrofluidikkanal erforderlich.

Ungeachtet der eingeschränkten Reproduzierbarkeit konnte dennoch das große Potential der gedruckten Sensorarrays zur Unterscheidbarkeit der Analyten in Wasser demonstriert werden. Mit einem optimierten Druckprozess sollten daher ähnliche Resultate wie mit den optoelektronischen Nasen erzielbar sein. Dann könnten möglicherweise auch Detektionslimits erreicht werden, die an die in Tabelle 1.2 aufgelisteten Trinkwasserleitwerte heranreichen. Im Vergleich zu den hier eingesetzten Konzentrationen (im Bereich von $\mu\text{mol/l}$) liegen diese Grenzwerte bisher aber noch drei bis vier Größenordnungen entfernt (kleinerer nmol/l -Bereich). Unter Umständen sollten daher auch empfindlichere fluoreszierende Materialien für Anwendungen in Flüssigkeiten in Betracht gezogen werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat den Entwurf optischer Sensorsysteme und die eingehende Untersuchung optoelektronischer Nasen und Zungen zur Spurendetektion nitroaromatischer Gefahrstoffe mittels Fluoreszenz-Quenching diskutiert. Dementsprechend wurden ausgehend von Laboraufbauten tragbare Detektionssysteme und Analysegeräte konzipiert, realisiert und in Betrieb genommen. Außerdem wurde die Entwicklung einer neuartigen Temperaturregelung bzw. -stabilisierung mit Entfeuchtungswirkung präsentiert. Als potenzielles Einsatzgebiet der optoelektronischen Nasen bzw. Zungen wurde überwiegend die Terror- und Sprengstoffabwehr bzw. die Grundwasseruntersuchung belasteter Gebiete thematisiert. Mithilfe des Aerosol-Jet-Druckverfahrens konnten dann optoelektronische Nasen und Zungen zur Identifizierung und Quantifizierung nitroaromatischer Gefahrstoffe realisiert werden.

In einem ersten Schritt wurde ein vorhandener Messplatz für die Photolumineszenzspektroskopie zur Detektion flüssiger Analyten mittels gelöster kleiner Moleküle eingesetzt. Damit wurden neben Sprengstoffen auch Kampfstoffe und Betäubungsmittel in Lösung detektiert. Aus den daraus gewonnenen Erkenntnissen wurde ein Messplatz für die Gasphasendetektion entworfen und iterativ verbessert. Aus diesem wurde dann ein erster Prototyp eines portablen Detektionssystems entwickelt, mit dessen Hilfe beispielsweise NB-Spuren in Luft detektiert werden konnten. Darüber hinaus wurde der Entwurf kostengünstiger Systeme durch den Austausch einer teuren Industriekamera mit einer markenlosen Kamera demonstriert. Dabei mussten allerdings kleine Abstriche bei der Signalqualität gemacht werden. Weiterhin wurde ein eingebettetes Detektionssystem auf Basis eines Raspberry Pi mit optimierter Messkammer entwickelt. Bei dieser traf die angesaugte Luft in einem deutlich kleineren Volumen direkt auf die in der Messkammer platzierte Probe anstatt nur an ihr vorbeizuströmen. Abschließend wurde ein multifunktionales Analysesystem entworfen, mit dem das Fluoreszenz-Quenching in unterschiedlichen Medien untersucht werden können. Neben der kamerabasierten Messung von Sensorarrays bot das System darüber hinaus die Möglichkeit einzelne fluoreszierende Materialien spektral zu untersuchen. Außerdem wurde eine neuartige Temperaturregelung mit Entfeuchtungswirkung entwickelt, mit der Fluoreszenz-Quenching-Sensoren stabiler betrieben werden können. Dafür wurde eine stromdurchflossene ITO-Dünnschicht auf der Rückseite eines Glassubstrats zur indirekten Beheizung einer fluoreszierenden Schicht verwendet. In Kombination mit einem Temperatursensor, einer Pulsweiten-modulierten Transistorschaltung sowie einem Arduino-Mikrocontroller konnte damit eine Temperaturregelung realisiert werden, die bei Temperaturen oberhalb der Umgebungstemperatur die Feuchtigkeit aus der fluoreszierenden Schicht treibt. Dadurch konnte nicht nur die Proben temperatur, sondern auch die Feuchtigkeit der fluoreszierenden Schicht unabhängig von der Umgebungsfeuchtigkeit an der Oberfläche stabilisiert werden. Mit dieser Temperaturregelung konnte schließlich das temperaturabhängige Fluoreszenz-Quenching analysiert werden. Dies wurde exemplarisch anhand zweier fluoreszierender Materialien untersucht, die eine starke Abnahme des Fluoreszenz-Quenchings mit zunehmender Heiztemperatur zeigten. Da die Ergebnisse im Widerspruch zur Theorie des vorhergesagten dynamischen Quenchings standen, wurde vermutet, dass der Temperaturgradient zwischen der beheizten Probe und der Umgebung zu einer dem Fluoreszenz-Quenching entgegenwirkenden Analytaustreibung aus der Probe führt. Diese Vermutung konnte durch die Tatsache gestützt werden, dass ein kurzer Heizimpuls zur schnellen Regeneration der Fluoreszenz eingesetzt werden kann.

Im nachfolgenden Kapitel wurde das Design und die Realisierung optoelektronischer Nasen diskutiert. Dazu musste zunächst eine geeignete Herstellungsmethode für Sensorarrays selektiert werden. Durch die systematische Untersuchung der Rotationsbeschichtung von Glassubstraten, der Tropfenbeschichtung von Mikrofasern, dem Elektrosponnen von Nanofasern sowie dem Aerosol-Jet-Bedruken von Glassubstraten zeigte sich die letztere Variante als besonders vielversprechend. Mittels des Aerosol-Jet-Verfahrens wurden daher Sensorarrays aus sechs verschiedenen fluoreszierenden Materialien auf Glas gedruckt. Zur Charakterisierung dieser Materialien wurden außerdem Fluoreszenzlebensdauern, Querschnittsprofile sowie die optische Stabilität bei unterschiedlichen Anregungsleistungen gemessen. Anschließend wurde die Fluoreszenz der Sensorarrays in Anwesenheit verschiedener Nitroaromaten (NB, DNB und DNT) bei verschiedenen Konzentrationen (1 ppb, 3 ppb und 10 ppb) gemessen. Als Kontrollsubstanz zur Überprüfung des PET-Mechanismus wurde BP verwendet. Die Fluoreszenzänderungen zeigten für jeden Analyten ein eindeutiges Signalmuster, dessen Ausprägung sich mit zunehmender Konzentration verstärkte. Mittels multivariater Analyseverfahren wie der LDA wurden die sechsdimensionalen Messdaten dann auf zwei Dimensionen reduziert, um die Unterscheidbarkeit der Analyten bei den einzelnen Konzentrationen zu visualisieren. In einem weiteren Schritt wurde die Reproduzierbarkeit der optoelektronischen Nasen eingehend untersucht. Dabei zeigte sich zum einen eine hohe Vergleichbarkeit der Sensorarrays auf einer Probe. Zum anderen wurden für den Druckprozess künstliche Fertigungstoleranzen erzeugt, die zu einer Halbierung und Verdopplung bzw. zu einer Viertelung und Vervierfachung der gedruckten Materialmenge führten. In vergleichenden Klassifikationsuntersuchungen konnten dabei geringe LDA-Fehlerraten zwischen 4 und 19 % für eine Halbierung bzw. Verdopplung der Materialmenge beobachtet werden. Diese bestätigten die Reproduzierbarkeit und die Robustheit des Druckverfahrens. Viele Indizien sprachen dafür, dass die Trocknung der gedruckten Strukturen für die hohe Vergleichbarkeit maßgeblich war. Diese resultierte in Ringstrukturen, die im Zentrum eine homogene Schichtdicke aufwiesen, innerhalb derer jeweils die Fluoreszenz ausgewertet wurde. Zwar zeigten sich höhere Fehler für eine Viertelung bzw. Vervierfachung der Materialmenge, aber solch eine starke Abweichung war in der Praxis als unrealistisch anzunehmen. Dies traf auch bereits auf die verdoppelte bzw. halbierte Materialmenge zu.

In ähnlicher Weise wurden im nachfolgenden Kapitel das Design und die Realisierung optoelektronischer Zungen diskutiert. Dazu wurden zunächst Voruntersuchungen in Toluol durchgeführt. Mit den eingesetzten fluoreszierenden Materialien konnte dabei eine prinzipielle Unterscheidbarkeit der Analyten in Lösung nachgewiesen werden. In einem weiteren Schritt wurde mittels rotationsbeschichteter Dünnschichten das Fluoreszenz-Quenching durch Nitroaromaten in Wasser untersucht. Es zeigten sich vielversprechende Ergebnisse, die mittels LDA einem Analyten und einer Konzentration zugeordnet werden konnten. Aufgrund der vielversprechenden Voruntersuchungen wurden dann ebenfalls Sensorarrays mittels des Aerosol-Jet-Verfahrens gedruckt. Entscheidender Unterschied war aber die Verwendung eines PS-Substrats, in das ein mikrofluidischer Kanal mittels Rolle-zu-Rolle Heißprägen eingefasst wurde. Anschließend mussten die bedruckten Kanäle in einem weiteren Rolle-zu-Rolle Prozess versiegelt werden. Auch diese Sensorarrays wurden hinsichtlich der Fluoreszenzlebensdauern, der Querschnittsprofile sowie der optischen Stabilität bei verschiedenen Anregungsleistungen charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die Druckertinte das PS-Substrat anlöste, wodurch es zu einer ausgeprägten Ringbildung ohne homogene Zentren im Querschnittsprofil der gedruckten Strukturen kam. Entsprechend zeigte zwar die Untersuchung des Fluoreszenz-Quenchings durch NB, DNB und DNT bei verschiedenen Konzentrationen (50, 100 und 200 $\mu\text{mol/l}$ für NB sowie 12,5, 25 und 50 $\mu\text{mol/l}$ für DNB und DNT) ein eindeutiges Signalmuster, jedoch ergab sich eine eingeschränkte Reproduzierbarkeit, die vermutlich aus den inhomogenen Zentren der gedruckten Strukturen resultierte. Hinzu kamen Herausforderungen beim Heißprägen und Versiegeln, die zu verklebten Kanalbereichen führten, die sich teilweise während des Pumpens der Fluidik langsam öffneten. Zudem zog der Wechsel der Analytkonzentration eine Luftblase mit sich, die beim Durchgang durch den Kanal zu abrupten Änderungen der lokalen Umgebungsbedingungen an den Sensorarrays führte.

Dadurch traten teilweise fehlerbehaftete Signalverläufe auf, die dann systematisch aus der Auswertung entfernt wurden. Dennoch konnte, wie aufgrund der Querschnittsprofile zu erwarten war, keine hohe Reproduzierbarkeit zwischen den einzelnen Sensorarrays belegt werden. Jedoch konnte das Potential des Aerosol-Jet-Verfahrens zur Herstellung gedruckter Sensorarrays für die Unterscheidbarkeit nitroaromatischer Analyten in Wasser allgemein demonstriert werden. Durch eine Optimierung des Druckprozesses könnte somit eine der optoelektronischen Nasen entsprechende Reproduzierbarkeit und Robustheit erreicht werden.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte insgesamt die Eignung des Aerosol-Jet-Drucks als digitales Herstellungsverfahren für Fluoreszenz-Quenching-Sensorarrays zur Unterscheidung nitroaromatischer Gefahrstoffe erfolgreich demonstriert werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit legen darüber hinaus den Grundstein für die Entwicklung kostengünstiger, hochintegrierter und tragbarer Detektionssysteme auf Basis gedruckter optoelektronischer Nasen und Zungen. Ein solches Detektionssystem kann sogar gleichzeitig als Nase oder Zunge eingesetzt werden, da die mikrofluidischen Kanäle nicht nur das Pumpen von Fluiden, sondern auch das Pumpen von Gasen oder Umgebungsluft ermöglichen. Dafür muss aber der Druckprozess auf PS optimiert werden, z.B. durch den Verzicht des Hochsieders in der Drucktinte oder durch eine höhere Temperatur der Druckerdüse, sodass die Tinte trockener auf das Substrat auftrifft. Vielversprechender ist aber der Druck auf Glas, mit dem anschließend ein in PS eingepägter Kanal versiegelt werden kann. Die damit bereitgestellte Reproduzierbarkeit eröffnet damit den kostengünstigen kommerziellen Einsatz dieser Sensortechnologie für die Spurendetektion nitroaromatischer Gefahrstoffe. Insbesondere wurde mit der Arbeit also ein nennenswerter Beitrag hinzu vollständig gedruckten Detektionssystemen geleistet. Mit druckbaren Photodioden und der Vision gedruckter UV-LEDs könnten zukünftig mithilfe der hier präsentierten Sensorarrays vollständig gedruckte Detektionssysteme realisiert werden. Solch hochintegrierte Systeme könnten annähernd überall verbaut werden, wodurch völlig neue Anwendungsmöglichkeiten wie der Einsatz verteilter Sensorarrays ermöglicht wird.

8 Anhang

Nachfolgend finden sich unterstützende Unterlagen für ein besseres Verständnis der vorliegenden Arbeit sowie zur vereinfachten Nachvollziehbarkeit. Weiterführende Details finden sich auch in den Abschlussarbeiten betreuter Studenten sowie in entsprechenden wissenschaftlichen Veröffentlichungen, für die eine Übersicht am Ende dieser Arbeit beigefügt ist.

8.1 MATLAB-Implementierung zur Berechnung und Visualisierung einer PCA

Die auf den folgenden Seiten bereitgestellte MATLAB-Implementierung wurde zur Einführung der PCA in Abschnitt 3.5.4 konzipiert. Zunächst muss in den Zeilen 4 bis 10 der Sensorarray definiert werden (Anzahl an Merkmalen, Beobachtungen, Klassen etc.). Anschließend kann ein neuer Eingangsdatensatz generiert (Zeilen 13 bis 28) oder ein bereits gespeicherter Datensatz geladen werden (Zeilen 29 und 30). Für diesen erfolgt dann eine PCA durch Eigenwertzerlegung (Zeilen 33 und 34), die für die beiden ersten Dimensionen (entsprechend der Projektion der Eingangsdaten auf die Eigenvektoren, die zu den beiden größten Eigenwerten gehören) visualisiert wird (Zeilen 36 bis 56). Dabei werden außerdem die 95 % Konfidenzellipsen und die von den Dimensionen erklärte Varianz dargestellt. Eine weitere Veranschaulichung erfolgt daraufhin durch Standardisierung der Eingangsdaten (Zeilen 59 bis 82).

```

1 clear all;
2 clc;
3
4 % PCA-Eingangsdaten
5 sensors = 4; % Merkmalsanzahl (fluoreszierende Materialien)
6 observationsPerClass = 50; % Beobachtungen (Messwerte) pro Klasse (Analyt und
gegebenenfalls Konzentration)
7 classes = 3; % Klassenanzahl (Analyten)
8 observations = observationsPerClass * classes; % Beobachtungsanzahl
9 inputMatrix = zeros(observations,sensors); % leere Eingangsmatrix
10 inputLabels = cell(observations,1); % leerer Label-Vektor
11
12 %
-----
-
13 % Erzeugung eines künstlichen Datensatzes (Labels und Beobachtungen)
14 % inputLabels((1-1)*observationsPerClass+1:1*observationsPerClass,1) = {'A'};
15 % inputLabels((2-1)*observationsPerClass+1:2*observationsPerClass,1) = {'B'};
16 % inputLabels((3-1)*observationsPerClass+1:3*observationsPerClass,1) = {'C'};
17 % inputMatrix((1-1)*observationsPerClass+1:1*observationsPerClass,1) =
1+3*randn(observationsPerClass,1);
18 % inputMatrix((2-1)*observationsPerClass+1:2*observationsPerClass,1) =
20+3*randn(observationsPerClass,1);
19 % inputMatrix((3-1)*observationsPerClass+1:3*observationsPerClass,1) =
4+3*randn(observationsPerClass,1);
20 % inputMatrix((1-1)*observationsPerClass+1:1*observationsPerClass,2) = 1+randn
(observationsPerClass,1);
21 % inputMatrix((2-1)*observationsPerClass+1:2*observationsPerClass,2) = 2+randn
(observationsPerClass,1);
22 % inputMatrix((3-1)*observationsPerClass+1:3*observationsPerClass,2) = 3+randn
(observationsPerClass,1);
23 % inputMatrix((1-1)*observationsPerClass+1:1*observationsPerClass,3) = 4+randn
(observationsPerClass,1);
24 % inputMatrix((2-1)*observationsPerClass+1:2*observationsPerClass,3) = 8+randn
(observationsPerClass,1);
25 % inputMatrix((3-1)*observationsPerClass+1:3*observationsPerClass,3) =
16+randn(observationsPerClass,1);
26 % inputMatrix((1-1)*observationsPerClass+1:1*observationsPerClass,4) =
10+5*randn(observationsPerClass,1);
27 % inputMatrix((2-1)*observationsPerClass+1:2*observationsPerClass,4) =
12+5*randn(observationsPerClass,1);
28 % inputMatrix((3-1)*observationsPerClass+1:3*observationsPerClass,4) =
13+5*randn(observationsPerClass,1);
29 % Alternativ: Verwendung eines bereits gespeicherten Datensatzes
30 load('pcaDaten.mat');
31 %
-----

```

```

-
32
33 % Ausführung einer PCA
34 [coeff, score, latent, tsquared, variance] = pca(
(inputMatrix,'algorithm','eig','centered','off'); % Hauptkomponentenanalyse
35
36 % Visualisierung der Ergebnisse
37 h1 = figure; hold on;
38 colors = 'bgrymc';
39 for ii=1:classes
40 % Datenvisualisierung entlang der beiden wichtigsten Dimensionen
41 plot(score((ii-1)*observationsPerClass+1:ii*observationsPerClass,1),score((ii-1)
*observationsPerClass+1:ii*observationsPerClass,2),'x','Color',colors(ii));
42 % Berechnung und Visualisierung der 95%-Konfidenzellipsen
43 tmpData = score(find(strcmp(inputLabels,inputLabels
(ii*observationsPerClass))),:);
44 tmpMean = mean(tmpData);
45 tt=linspace(0,2*pi,50)';
46 x = cos(tt); y=sin(tt);
47 ap = [x(:) y(:)'];
48 [v,d]=eig(corr(tmpData(:,1:2)));
49 d = sqrt(chi2inv(0.95,2)) * sqrt(d);
50 bp = (v*d*ap) + repmat(tmpMean(1:2)', 1, size(ap,2));
51 plot(bp(1,:), bp(2,:), '-','Color',colors(ii));
52 end
53 xlabel(['PC1 (' num2str(variance(1)), '%)']); % erklärte Varianz für PC1
54 ylabel(['PC2 (' num2str(variance(2)), '%)']); % erklärte Varianz für PC2
55 legend(vertcat(unique(inputLabels),strcat(unique(inputLabels),': 95% Konfidenz'))));
56 title('ohne Standardisierung');
57
58
59 % Ausführung einer standardisierten PCA
60 [coeff2, score2, latent2, tsquared2, variance2] = pca(zscore(
(inputMatrix),'algorithm','eig'); % standardisierte Hauptkomponentenanalyse
61
62 % Visualisierung der Ergebnisse
63 h2 = figure; hold on;
64 colors = 'bgrymc';
65 for ii=1:classes
66 % Datenvisualisierung entlang der beiden wichtigsten Dimensionen
67 plot(score2((ii-1)*observationsPerClass+1:ii*observationsPerClass,1),score2((ii-
1)*observationsPerClass+1:ii*observationsPerClass,2),'x','Color',colors(ii));
68 % Berechnung und Visualisierung der 95%-Konfidenzellipsen
69 tmpData = score2(find(strcmp(inputLabels,inputLabels
(ii*observationsPerClass))),:);
70 tmpMean = mean(tmpData);
71 tt=linspace(0,2*pi,50)';

```

```
72 x = cos(tt); y=sin(tt);
73 ap = [x(:) y(:)]';
74 [v,d]=eig(cov(tmpData(:,1:2)));
75 d = sqrt(chi2inv(0.95,2)) * sqrt(d);
76 bp = (v*d*ap) + repmat(tmpMean(1:2)', 1, size(ap,2));
77 plot(bp(1,:), bp(2,:), '-','Color',colors(ii));
78 end
79 xlabel(['PC1 (',num2str(variance2(1)),'%')]); % erklärte Varianz für PC1
80 ylabel(['PC2 (',num2str(variance2(2)),'%')]); % erklärte Varianz für PC2
81 legend(vertcat(unique(inputLabels),strcat(unique(inputLabels),': 95% Konfidenz')));
82 title('mit Standardisierung');
```

8.2 MATLAB-Implementierung zur Berechnung und Visualisierung einer LDA

Die auf den folgenden Seiten bereitgestellte MATLAB-Implementierung wurde zur Einführung der LDA in Abschnitt 3.5.5 konzipiert. Zunächst muss in den Zeilen 4 bis 10 der Sensorarray definiert werden (Anzahl an Merkmalen, Beobachtungen, Klassen etc.). Anschließend kann ein neuer Eingangsdatensatz generiert (Zeilen 13 bis 28) oder ein bereits gespeicherter Datensatz geladen werden (Zeilen 29 und 30). Für diesen erfolgt dann eine standardisierte LDA durch Eigenwertzerlegung (Zeilen 33 bis 43), die für die beiden ersten Dimensionen (entsprechend der Projektion der Eingangsdaten auf die Eigenvektoren, die zu den beiden größten Eigenwerten gehören) visualisiert wird (Zeilen 50 bis 69). Ist eine Standardisierung nicht erwünscht, muss Zeile 34 bzw. der Befehl *zscore* entfernt oder auskommentiert werden. Bei der Visualisierung werden außerdem die 95 % Konfidenzellipsen und die von den Dimensionen erklärte Varianz dargestellt. Zusätzlich wird das Wilks' Lambda berechnet (Zeilen 39 bis 46) und eine QQ-Analyse (Zeilen 73 bis 82) sowie ein Bartlett-Test (Zeilen 86 bis 98) durchgeführt. Zur Validierung wird die Leave-one-out-Methode (Zeilen 103 bis 106) verwendet und auch ein unbekannter Datensatz kann auf die LDA angewandt werden, für die die wahrscheinlichste Klasse prognostiziert wird (Zeilen 110 bis 115). Zudem wird der unbekannte Datensatz in das LDA-Modell projiziert (Zeilen 117 bis 121).

```

1 clear all;
2 clc;
3
4 % LDA-Eingangsdaten
5 sensors = 4; % Merkmalsanzahl (fluoreszierende Materialien)
6 observationsPerClass = 50; % Beobachtungen (Messwerte) pro Klasse (Analyt und
gegebenenfalls Konzentration)
7 classes = 3; % Klassenanzahl (Analyten)
8 observations = observationsPerClass * classes; % Beobachtungsanzahl
9 inputMatrix = zeros(observations,sensors); % leere Eingangsmatrix
10 inputLabels = cell(observations,1); % leerer Label-Vektor
11
12 %

```

```

13 % Erzeugung eines künstlichen Datensatzes (Labels und Beobachtungen)
14 % inputLabels((1-1)*observationsPerClass+1:1*observationsPerClass,1) = {'A'};
15 % inputLabels((2-1)*observationsPerClass+1:2*observationsPerClass,1) = {'B'};
16 % inputLabels((3-1)*observationsPerClass+1:3*observationsPerClass,1) = {'C'};
17 % inputMatrix((1-1)*observationsPerClass+1:1*observationsPerClass,1) =
1+3*randn(observationsPerClass,1);
18 % inputMatrix((2-1)*observationsPerClass+1:2*observationsPerClass,1) =
20+3*randn(observationsPerClass,1);
19 % inputMatrix((3-1)*observationsPerClass+1:3*observationsPerClass,1) =
4+3*randn(observationsPerClass,1);
20 % inputMatrix((1-1)*observationsPerClass+1:1*observationsPerClass,2) =
1+randn(observationsPerClass,1);
21 % inputMatrix((2-1)*observationsPerClass+1:2*observationsPerClass,2) =
2+randn(observationsPerClass,1);
22 % inputMatrix((3-1)*observationsPerClass+1:3*observationsPerClass,2) =
3+randn(observationsPerClass,1);
23 % inputMatrix((1-1)*observationsPerClass+1:1*observationsPerClass,3) =
4+randn(observationsPerClass,1);
24 % inputMatrix((2-1)*observationsPerClass+1:2*observationsPerClass,3) =
8+randn(observationsPerClass,1);
25 % inputMatrix((3-1)*observationsPerClass+1:3*observationsPerClass,3) =
16+randn(observationsPerClass,1);
26 % inputMatrix((1-1)*observationsPerClass+1:1*observationsPerClass,4) =
10+5*randn(observationsPerClass,1);
27 % inputMatrix((2-1)*observationsPerClass+1:2*observationsPerClass,4) =
12+5*randn(observationsPerClass,1);
28 % inputMatrix((3-1)*observationsPerClass+1:3*observationsPerClass,4) =
13+5*randn(observationsPerClass,1);
29 % Alternativ: Verwendung eines bereits gespeicherten Datensatzes
30 load('pcaDaten.mat');
31 %

```

```

-
32
33 % Anlernen einer LDA und Projektion der Eingangsdaten
34 inputMatrix = zscore(inputMatrix);
35 discriminationModel = fitcdiscr(inputMatrix,inputLabels,'DiscrimType','linear'); %✓
Erzeugung des LDA-Trainingsmodells
36 [P,E] = eig(discriminationModel.BetweenSigma,discriminationModel.Sigma); %✓
Eigenwertzerlegung
37 [E_sorted, index_sorted] = sort(diag(E),'descend'); % Sortierung der Eigenwerte
38 P_sorted = zeros(length(inputMatrix(1,:))); % leere Projektionsmatrix
39 wilksLambda = 1;
40 for ii=1:length(inputMatrix(1,:));
41     P_sorted(ii,:) = P(:,index_sorted(ii)); % Projektionsmatrix aus sortierten ✓
Eigenvektoren
42     wilksLambda = wilksLambda*1/(1+E_sorted(ii));
43 end
44 for ii=2:length(E_sorted)
45     wilksLambda(ii) = wilksLambda(ii-1)*(1+E_sorted(ii-1)); % Berechnung des ✓
Wilks' Lambda
46 end
47 F = (P_sorted*inputMatrix)'; % Projektion der Eingangsdaten
48 varianceExplained = E_sorted/sum(E_sorted)*100; % erklärte Varianz
49
50 % Visualisierung der Ergebnisse
51 h1 = figure; hold on;
52 colors = 'bgrymc';
53 for ii=1:classes
54     % Datenvisualisierung entlang der beiden wichtigsten Dimensionen
55     plot(F((ii-1)*observationsPerClass+1:ii*observationsPerClass,1),F((ii-1) ✓
*observationsPerClass+1:ii*observationsPerClass,2),'x','Color',colors(ii))
56     % Berechnung und Visualisierung der 95%-Konfidenzellipsen
57     tmpData = F(find(strcmp(inputLabels,inputLabels(ii*observationsPerClass)),:));
58     tmpMean = mean(tmpData);
59     tt=linspace(0,2*pi,50)';
60     x = cos(tt); y=sin(tt);
61     ap = [x(:) y(:)]';
62     [v,d]=eig(cov(tmpData(:,1:2)));
63     d = sqrt(chi2inv(0.95,2)) * sqrt(d);
64     bp = (v*d*ap) + repmat(tmpMean(1:2)', 1, size(ap,2));
65     plot(bp(1,:), bp(2,:), '-', 'Color', colors(ii));
66 end
67 xlabel(['LD1 (',num2str(varianceExplained(1)),'%)']); % erklärte Varianz für LD1
68 ylabel(['LD2 (',num2str(varianceExplained(2)),'%)']); % erklärte Varianz für LD2
69 legend(unique(inputLabels));
70
71 %✓
----- ✓

```

```

-----
72
73 % QQ-Test
74 mahL = mahal(discriminationModel, discriminationModel.X, 'ClassLabels',
discriminationModel.Y); % Berechnung der Mahalanobis-Distanzen zum
Klassenmittelwert
75 expQ = chi2inv(((1:discriminationModel.NumObservations)-0.5)
/discriminationModel.NumObservations,sensors); % Berechnung der erwarteten
Quantile
76 [mahL,sorted] = sort(mahL); % Sortierung der beobachteten Quantile
77 h2 = figure;
78 gscatter(expQ,mahL, discriminationModel.Y(sorted),colors,[],[],'off'); %
Datenvisualisierung der erwarteten und beobachteten Quantile
79 legend(unique(inputLabels));
80 xlabel('Expected quantile');
81 ylabel('Observed quantile');
82 line([0 25],[0 25],'color','k'); % Darstellung der 1. Winkelhalbierenden
83
84 %
-----
85
86 % Bartlett-Test
87 minusTwoLogV = (observations-classes)*discriminationModel.LogDetSigma; %
Berechnung eines Zwischenergebnisses
88 for ii=1:classes
89     minusTwoLogV = minusTwoLogV - (observationsPerClass-1)*log(det(cov
(inputMatrix(((ii-1)*observationsPerClass+1:ii*observationsPerClass,:))))); % iterative
Berechnung von -2log(V)
90 end
91 degreesOfFreedom = (classes-1)*sensors*(sensors+1)/2; % Bestimmung der
Freiheitsgrade
92 pvalue = 1 - chi2cdf(minusTwoLogV,degreesOfFreedom); % Bestimmung des p-
Werts
93
94 if pvalue>0.05 % Entscheidung über die Nullhypothese
95     disp('Covariance matrices are equal') % akzeptiere Nullhypothese (nicht
signifikant)
96 else
97     disp('Covariance matrices are not equal') % lehne Nullhypothese ab (signifikant)
98 end
99
100
101 %
-----
102

```

```

103 %Leave-one-out Validierung
104 ldaClassFun = @(xtrain, ytrain, xtest, ytest)confusionmat(ytest,classify(xtest,
xtrain, ytrain),'order',unique(inputLabels)); % Vorbereitung der Validierung
105 cfMat = crossval(ldaClassFun, inputMatrix, inputLabels, 'partition', cvpartition
(inputLabels, 'leaveout')); % Ausführung der Validierung
106 cfMat = reshape(sum(cfMat), numel(unique(inputLabels)), numel(unique
(inputLabels))); % Bestimmung der Konfusionsmatrix
107
108 %
-----
-----
109
110 % Vorhersage unbekannter Daten
111 load('testData.mat');
112 %unknown_testdata = [20+randn(1,1),2+2*randn(1,1),8+randn(1,1),12+randn
(1,1)];
113 unknown_testdata = zscore(unknown_testdata);
114 unknown_projection = (P_sorted*unknown_testdata)'; % Projektion der
unbekannten Daten
115 predictedLabel = predict(discriminationModel,unknown_testdata); % Vorhersage
einer Klasse für die unbekannt Daten
116
117 % Visualisierung der Vorhersage
118 figure(h1);
119 plot(unknown_projection(:,1),unknown_projection(:,2),'o','Color','black'); %
Projektion der Testdaten in das Trainingsmodell
120 legendStr = [(unique(inputLabels));strcat('Predicted as: ',char(predictedLabel))];
121 legend(legendStr,'Location','NorthEastOutside');

```

8.3 Konfusionsmatrizen der untersuchten optoelektronischen Nasen

Werte gleich null sind aufgrund der verbesserten Lesbarkeit nicht dargestellt, wodurch die Tabellen viele leere Zellen enthalten.

Konfusionsmatrix für das Training mit P1 und die Vorhersage mit P2.

Durchschnittliche Fehlerrate: 19%		Vorhersage (P2)									
		Luft	1ppb NB	1ppb DNB	1ppb DNT	3ppb NB	3ppb DNB	3ppb DNT	10ppb NB	10ppb DNB	10ppb DNT
Training (P1)	Luft	100	23								
	1ppb NB		54	1							
	1ppb DNB		23	99							
	1ppb DNT				32		66		4		
	3ppb NB					100					
	3ppb DNB						34				
	3ppb DNT							100			
	10ppb NB				53				96		
	10ppb DNB				15					100	
	10ppb DNT										100
Fehlerrate			46%	1%	68%		66%		4%		

Konfusionsmatrix für das Training mit P2 und die Vorhersage mit P1.

Durchschnittliche Fehlerrate: 19%		Vorhersage (P1)									
		Luft	1ppb NB	1ppb DNB	1ppb DNT	3ppb NB	3ppb DNB	3ppb DNT	10ppb NB	10ppb DNB	10ppb DNT
Training (P2)	Luft	100									
	1ppb NB		34								
	1ppb DNB			100							
	1ppb DNT							4	21		
	3ppb NB		66			100					
	3ppb DNB				100		100				
	3ppb DNT							100			
	10ppb NB								96		
	10ppb DNB									79	
	10ppb DNT										100
Fehlerrate			66%		100%				4%	21%	

Konfusionsmatrix für das Training mit P1 und die Vorhersage mit P3.

Durchschnittliche Fehlerrate: 55%		Vorhersage (P3)									
		Luft	1ppb NB	1ppb DNB	1ppb DNT	3ppb NB	3ppb DNB	3ppb DNT	10ppb NB	10ppb DNB	10ppb DNT
Training (P1)	Luft	100	85								
	1ppb NB			6		73					
	1ppb DNB		15	48		27					
	1ppb DNT				6		100				
	3ppb NB			46					100		
	3ppb DNB										
	3ppb DNT							100			
	10ppb NB										
	10ppb DNB				94					100	
10ppb DNT										100	
Fehlerrate			100%	52%	94%	100%	100%		100%		

Konfusionsmatrix für das Training mit P3 und die Vorhersage mit P1.

Durchschnittliche Fehlerrate: 39%		Vorhersage (P1)									
		Luft	1ppb NB	1ppb DNB	1ppb DNT	3ppb NB	3ppb DNB	3ppb DNT	10ppb NB	10ppb DNB	10ppb DNT
Training (P3)	Luft	98									
	1ppb NB	2	1	13							
	1ppb DNB			78		8					
	1ppb DNT							100	3		
	3ppb NB		99	9		51					
	3ppb DNB				100		100			15	
	3ppb DNT							100			
	10ppb NB					41					
	10ppb DNB									82	
10ppb DNT										100	
Fehlerrate		2%	99%	22%	100%	49%			100%	18%	

Konfusionsmatrix für das Training mit P2 und die Vorhersage mit P3.

Durchschnittliche Fehlerrate: 16%		Vorhersage (P3)									
		Luft	1ppb NB	1ppb DNB	1ppb DNT	3ppb NB	3ppb DNB	3ppb DNT	10ppb NB	10ppb DNB	10ppb DNT
Training (P2)	Luft	100									
	1ppb NB		100			38					
	1ppb DNB			96		45					
	1ppb DNT				100						
	3ppb NB			4		17			77		
	3ppb DNB						100				
	3ppb DNT							100			
	10ppb NB								23		
	10ppb DNB									100	
10ppb DNT										100	
Fehlerrate				4%		83%			77%		

Konfusionsmatrix für das Training mit P3 und die Vorhersage mit P2.

Durchschnittliche Fehlerrate: 4%		Vorhersage (P2)									
		Luft	1ppb NB	1ppb DNB	1ppb DNT	3ppb NB	3ppb DNB	3ppb DNT	10ppb NB	10ppb DNB	10ppb DNT
Training (P3)	Luft	100									
	1ppb NB		92								
	1ppb DNB			96		5					
	1ppb DNT				100				14		
	3ppb NB		8	4		92					
	3ppb DNB						100			10	
	3ppb DNT							100			
	10ppb NB					3			86		
	10ppb DNB									90	
10ppb DNT										100	
Fehlerrate			8%	4%		8%			14%	10%	

8.4 Ansetzen von Lösungen

Die Polymerlösungen und die Lösungen kleiner Moleküle wurden üblicherweise unter Stickstoffatmosphäre angesetzt. Dazu wurde die entsprechende Menge des zu lösenden Materials zu einigen Milligramm eingewogen und anschließend mit der gewünschten Menge an Lösungsmittel aufgefüllt. Teilweise kamen zusätzlich Magnetrührer und Heizplatten zum Einsatz, um die Materialien vollständig aufzulösen.

8.5 Rotationsbeschichtungsparameter

Zur Herstellung von Dünnschichten mit einer Schichtdicke von 30 nm wurden für das Rotationsbeschichtungsverfahren die nachfolgenden Prozessparameter auf dem Beschichter M-SPIN 150 der Ramgraber GmbH eingestellt. Zuvor erfolgte jedoch eine Reinigung der Glassubstrate in Aceton und Isopropanol für jeweils fünf Minuten im Ultraschallbad. Für Glassubstrate mit den Abmessungen $13 \times 13 \text{ mm}^2$ wurden stets 25 μl des gelösten fluoreszierenden Materials in Toluol auf das Substrat getropft, 45 s bei den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Geschwindigkeiten rotiert und anschließend für zehn Minuten auf einer Heizplatte mit 80 °C getrocknet. Ausnahme bildete $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, das zunächst mit einer Konzentration von 1 g/l in Chlorbenzol gelöst wurde und anschließend im Volumenverhältnis 2:1 mit einem Schichtbildner aus 20 g/l PS/Chlorbenzol vermischt wurde. Dies entspricht einer $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Dotierung von 10 Gew.%. Zur Realisierung von 30 nm $\text{Ir}(\text{ppy})_3$:PS-Schichten wurde dann eine Umdrehungszahl von 1000 rpm für 70 s gewählt. Abgesehen vom Ansetzen der Lösungen erfolgte die Prozessierung vollständig an Luft.

Beschichtungsparameter zur Herstellung von 30 nm Dünnschichten.

Polymer	Konzentration / g/l	Rotationsgeschwindigkeit / rpm
SY	5	3200
SO	3	2000
PFO	5	1300
F8BT	5	1500
PG	5	1150
PB	5	2100
PW	5	1600

8.6 Elektrosppinparameter

Zur Herstellung elektrogewonnener Nanofasern wurden typischerweise zähflüssige Lösungen mit einer Konzentration von etwa 10 g/l in Toluol unter Stickstoffatmosphäre angesetzt. Die eigentliche Prozessierung erfolgte dann in Luft bei Raumtemperatur an einem KIT-eigenen Aufbau, an dem die Prozessspannung über eine Hochspannungsquelle im Bereich von 0 bis 50 kV eingestellt werden konnte. Der Pluspol wurde dabei an eine Nadel mit einem Innendurchmesser von etwa 0,9 mm angeschlossen. Die Nadel selbst steckte auf einer 5 ml Spritze mit der zu spinnenden Lösung, für die der Vorschub automatisch über eine Spritzenpumpe kontrolliert werden konnte. Die Masse der Hochspannungsquelle wurde an eine Metallplatte angeschlossen, die in Kombination mit Aluminiumfolie gleichzeitig als Kollektor für die Nanofasern diente. Für die Prozessierung wurden typische Prozessparameter wie 15 kV Spannung, 20 cm Abstand zwischen Nadelspitze und Kollektorplatte sowie eine Vorschubgeschwindigkeit von etwa 0,05 ml/min gewählt.

8.7 Tropfenbeschichtungsparameter

Zur Herstellung tropfenbeschichteter Proben wurden in den meisten Fällen Glasfaservliese der Marke presto (Unternehmensgruppe Motip Dupli) als Mikrofasersubstrate verwendet. Auf diesen wurden die fluoreszierenden Materiallösungen auf Vorder- und Rückseite getropft bis die Vliese vollständig mit Lösung

benetzt waren. Anschließend wurden diese für zehn Minuten auf einer Heizplatte bei 80 °C getrocknet. Abgesehen vom Ansetzen der Lösungen erfolgte die Prozessierung vollständig an Luft.

8.8 Aerosol-Jet-Druckparameter

Zur Herstellung der gedruckten Sensorarrays wurden die in den nachfolgenden Tabellen aufgelisteten Prozessparameter auf dem Drucker AJ-300 von Optomec eingestellt. Der Durchmesser der Düsenöffnung betrug 200 µm und die Depositionszeit pro fluoreszierendem Material bzw. die Öffnungszeit des Shuttters wurde auf 1 s gesetzt. Einzig für den Vergleich der optoelektronischen Nasen P1, P2 und P3 wurde die Shutterzeit entsprechend von 0,5 s (P1) über 1 s (P2) bis 2 s (P3) variiert. Abgesehen vom Ansetzen der Lösungen erfolgte die Prozessierung vollständig an Luft. Die eingesetzten fluoreszierenden Materiallösungen in Toluol wurden zusätzlich im Volumenverhältnis von 1:1 mit Tetralin vermischt, um ein zu frühes Trocknen der Tinte zu vermeiden. Für Glassubstrate, wie sie für die optoelektronischen Nasen eingesetzt wurden, erfolgte vor dem Druck noch eine Sauerstoffbehandlung im Plasmaverascher für fünf Minuten.

Prozessparameter zur Realisierung der optoelektronischen Nasen.

Polymer	Düsentemperatur / °C	Substrattemperatur / °C	Hüllfluss / sccm	Trägerfluss / sccm	Ultraschallbad-Spannung / V
SY	90	50	15	17	40
SO	65	50	10	23 bzw. 18	42 bzw. 45
PFO	75	50	10	18 bzw. 15	37 bzw. 35
F8BT	75	50	10	16,5	37
PG	50	50	10	30	35
PB	75	50	10	18	35
PW	75	50	10	18	37

Für die Realisierung der optoelektronischen Zungen wurde auf die Plasmaveraschung verzichtet, da diese Oberflächenaktivierung die PS-Substratfolie so veränderte, dass eine anschließende Versiegelung der mikrofluidischen Kanäle nicht mehr möglich war.

Prozessparameter zur Realisierung der optoelektronischen Zungen.

Polymer	Düsentemperatur / °C	Substrattemperatur / °C	Hüllfluss / sccm	Trägerfluss / sccm	Ultraschallbad-Spannung / V
PFO	30	70	7	12	32
PG	30	70	7	12,5	32
PB	30	70	7	13	32
PW	30	70	7	13	32

Literaturverzeichnis

- [1] T. Weiß und J. Angerer. *Belastung der Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland durch nitroaromatische Verbindungen - Der Einfluss von Ernährung und Bekleidung*. Technischer Bericht, Institut für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Deutschland, 2004.
- [2] P. Kovacic und R. Somanathan. *Nitroaromatic compounds: environmental, toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism*. *Journal of Applied Toxicology*, 34(8):810–824, 2014.
- [3] J. W. Gardner und J. Yinon (Herausgeber). *Electronic noses & sensors for the detection of explosives*. Springer Science+Business Media, Dordrecht, Niederlande, 1. Auflage, 2004.
- [4] R. L. Woodfin (Herausgeber). *Trace chemical sensing of explosives*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2007.
- [5] D. C. Leggett, J. H. Cragin, T. F. Jenkins und T. Ranney. *Release of explosive-related vapors from land mines*. Technischer Bericht, US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, New Hampshire, USA, 2001.
- [6] National Consortium for the Study of Terrorism und Responses to Terrorism. *Global Terrorism Database*. <https://www.start.umd.edu/gtd>, abgerufen am 12.09.2017, 2017.
- [7] Institute for Economics und Peace. *Global Terrorism Index*. <http://visionofhumanity.org/app/uploads/2017/02/Global-Terrorism-Index-2016.pdf>, abgerufen am 23.10.2017, 2016.
- [8] J. Thieme. *Bestandsaufnahme von Rüstungsalblastverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland - Band 1: Bericht*. Umweltbundesamt, Berlin, Deutschland, 2. Auflage, 1996.
- [9] Umweltbundesamt. *Bewertung monocyclischer Nitroverbindungen und ihrer Abbauprodukte im Trinkwasser*. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz*, 49(7):701–703, 2006.
- [10] Europäische Chemikalienagentur (ECHA). *Informationen über 2,4-Dinitrotoluol*. <https://echa.europa.eu/candidate-list-table/-/dislist/details/0b0236e1807d9536>, abgerufen am 26.10.2017, 2010.
- [11] A. P. Demchenko. *Introduction to fluorescence sensing*. Springer, Cham, Schweiz, 2. Auflage, 2015.
- [12] K. G. Furton und L. J. Myers. *The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives*. *Talanta*, 54(3):487–500, 2001.
- [13] L. Lazarowski und D. C. Dorman. *Explosives detection by military working dogs: olfactory generalization from components to mixtures*. *Applied Animal Behaviour Science*, 151:84–93, 2014.

- [14] S. Zubedat, S. Aga-Mizrachi, A. Cymerblit-Sabba, J. Shwartz, J. F. Leon, S. Rozen, I. Varkovitzky, Y. Eshed, D. Grinstein und A. Avital. *Human–animal interface: the effects of handler’s stress on the performance of canines in an explosive detection task*. *Applied Animal Behaviour Science*, 158:69–75, 2014.
- [15] L. Lit, J. B. Schweitzer und A. M. Oberbauer. *Handler beliefs affect scent detection dog outcomes*. *Animal Cognition*, 14(3):387–394, 2011.
- [16] I. Gazit und J. Terkel. *Explosives detection by sniffer dogs following strenuous physical activity*. *Applied Animal Behaviour Science*, 81(2):149–161, 2003.
- [17] R. G. Ewing, D. A. Atkinson, G. A. Eiceman und G. J. Ewing. *A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds*. *Talanta*, 54(3):515–529, 2001.
- [18] H. H. Hill und G. Simpson. *Capabilities and limitations of ion mobility spectrometry for field screening applications*. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 1(3):119–134, 1997.
- [19] R. G. Smith, N. D’Souza und S. Nicklin. *A review of biosensors and biologically-inspired systems for explosives detection*. *The Analyst*, 133(5):571–584, 2008.
- [20] K. E. Brown, M. T. Greenfield, S. D. McGrane und D. S. Moore. *Advances in explosives analysis — part II: photon and neutron methods*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(1):49–65, 2016.
- [21] K. E. Brown, M. T. Greenfield, S. D. McGrane und D. S. Moore. *Advances in explosives analysis — part I: animal, chemical, ion, and mechanical methods*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(1):35–47, 2016.
- [22] R. V. K. Kumar und G. Murali. *A survey on the present state-of-the-art of explosives, detection methods and automatic explosive detection using wireless sensor network*. *International Journal of Applied Engineering Research*, 11(1):504–510, 2016.
- [23] K. L. Gares, K. T. Hufziger, S. V. Bykov und S. A. Asher. *Review of explosive detection methodologies and the emergence of standoff deep UV resonance Raman*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47(1):124–141, 2016.
- [24] Z. Bielecki, J. Janucki, A. Kawalec, J. Mikolajczyk, N. Palka, M. Pasternak, T. Pustelny, T. Stacewicz und J. Wojtas. *Sensors and systems for the detection of explosive devices - an overview*. *Metrology and Measurement Systems*, XIX(1):3–28, 2012.
- [25] J. S. Caygill, F. Davis und S. P. J. Higson. *Current trends in explosive detection techniques*. *Talanta*, 88:14–29, 2012.
- [26] A. D. Wilson und M. Baietto. *Applications and advances in electronic-nose technologies*. *Sensors*, 9(7):5099–5148, 2009.
- [27] M. S. Meaney und V. L. McGuffin. *Luminescence-based methods for sensing and detection of explosives*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391:2557–2576, 2008.
- [28] J. Yinon. *Field detection and monitoring of explosives*. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(4):292–301, 2002.
- [29] M. E. Fisher, M. la Grone und J. Sikes. *Implementation of serial amplifying fluorescent polymer arrays for enhanced chemical vapor sensing of landmines*. In: *Proc. SPIE 5089, Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets VIII*, Orlando, Florida, USA, 2003.

- [30] M. la Grone, C. J. Cummings, M. E. Fisher, M. J. Fox, S. Jacob, D. Reust, M. G. Rockley und E. Towers. *Detection of land mines by amplified fluorescence quenching of polymer films: a man-portable chemical sniffer for detection of ultratrace concentrations of explosives emanating from land mines*. In: *Proc. SPIE 4038, Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets V*, Orlando, Florida, USA, 2000.
- [31] M. A. Klein, A. S. Boxerbaum, R. D. Quinn, R. Harkins und R. Vaidyanathan. *SeaDog: a rugged mobile robot for surf-zone applications*. In: *4th IEEE RAS & EMBS International Conference on Biomedical Robotics and Biomechanics (BioRob)*, Seiten 1335–1340, Rom, Italien, 2012.
- [32] R. N. Gillanders, I. D. W. Samuel und G. A. Turnbull. *A low-cost, portable optical explosive-vapour sensor*. *Sensors & Actuators B*, 245:334–340, 2017.
- [33] R. N. Gillanders, I. A. Campbell, F. Chen, P. O. Morawska, I. D. W. Samuel und G. A. Turnbull. *A portable, low-cost system for optical explosive detection based on a CMOS camera*. In: *Proceedings of the 4th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology (PHOTOPTICS)*, Seiten 130–134, Rom, Italien, 2016.
- [34] R. V. Taudte, A. Beavis, L. Wilson-Wilde, C. Roux, P. Doble und L. Blanes. *A portable explosive detector based on fluorescence quenching of pyrene deposited on coloured wax-printed μ PADs*. *Lab on a Chip*, 13(21):4164–4172, 2013.
- [35] Y. Xin, Q. Wang, T. Liu, L. Wang und Y. Fang. *A portable and autonomous multichannel fluorescence detector for on-line and in situ explosive detection in aqueous phase*. *Lab on a Chip*, 12:4821–4828, 2012.
- [36] Y. Wang, R. R. Bruce, R. K. Henderson, Z. Gong, J. Mckendry, E. Gu, M. D. Dawson, G. A. Turnbull und I. D. W. Samuel. *Ultra-portable explosives sensor based on a CMOS fluorescence lifetime analysis micro-system*. *AIP Advances*, 1(3), 2011.
- [37] T. Caron, M. Guillemot, P. Montméat, F. Veignal, F. Perraut, P. Prené und F. Serein-Spirau. *Ultra trace detection of explosives in air: development of a portable fluorescent detector*. *Talanta*, 81(1-2):543–548, 2010.
- [38] Homeland Security Research Corporation. *Explosives trace detection market & ETD technologies – 2017-2022*. <http://homelandsecurityresearch.com/2016/11/Explosives-Trace-Detection-Technologies-Global-Market-2017-2022>, abgerufen am 26.10.2017, 2017.
- [39] J. R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer Science+Business Media, New York City, New York, USA, 3. Auflage, 2006.
- [40] R. Forrest und M. E. Thompson. *Introduction: organic electronics and optoelectronics*. *Chemical Reviews*, 107(4):923–925, 2007.
- [41] C. A. Coulson. *Valence*. Oxford University Press, Oxford, England, 1. Auflage, 1952.
- [42] H. Klauk (Herausgeber). *Organic electronics*. Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2006.
- [43] J. Shinar (Herausgeber). *Organic light-emitting devices*. Springer Science+Business Media, New York City, New York, USA, 1. Auflage, 2004.
- [44] M. Schwoerer und H. C. Wolf. *Organic Molecular Solids*. Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2005.
- [45] A. Wollrab. *Organische Chemie*. Springer, Berlin und Heidelberg, Deutschland, 3. Auflage, 2009.

- [46] M. Pope und C. E. Swenberg (Herausgeber). *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, Oxford, England, 2. Auflage, 1999.
- [47] W. Brütting (Herausgeber). *Physics of organic semiconductors*. Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2. Auflage, 2005.
- [48] J. L. Bredas. *Mind the gap!* Materials Horizons, 1(1):17–19, 2014.
- [49] M. Kasha, H. R. Rawls und M. A. El-Bayoumi. *The exciton model in molecular spectroscopy*. Pure and Applied Chemistry, 11(3-4):371–392, 1965.
- [50] J. Singh. *Excitation energy transfer processes in condensed matter*, Kapitel Theory of excitons, Seiten 1–45. Springer Science+Business Media, Boston, Massachusetts, USA, 1994.
- [51] M. Born und R. Oppenheimer. *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 389(20):457–484, 1927.
- [52] E. U. Condon. *Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules*. Physical Review, 32(6):858–872, 1928.
- [53] E. U. Condon. *A theory of intensity distribution in band systems*. Physical Review, 28(6):1182–1201, 1926.
- [54] J. Franck und E. G. Dymond. *Elementary processes of photochemical reactions*. Transactions of the Faraday Society, 21:536–542, 1926.
- [55] P. M. Morse. *Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels*. Physical Review, 34(1):57–64, 1929.
- [56] E. Fermi. *Nuclear physics*. University of Chicago Press, Chicago, Illinois, USA, 1950.
- [57] P. A. M. Dirac. *The quantum theory of the emission and absorption of radiation*. Proceedings of the Royal Society A, 114(767):243–265, 1927.
- [58] A. Jablonski. *Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes*. Nature, 131:839–840, 1933.
- [59] F. Hund. *Zur Deutung der Molekelspektren. II*. Zeitschrift für Physik, 42(2-3):93–120, 1927.
- [60] F. Hund. *Zur Deutung der Molekelspektren. I*. Zeitschrift für Physik, 40(10):742–764, 1927.
- [61] M. Kasha. *Characterization of electronic transitions in complex molecules*. Discussions of the Faraday Society, 9:14–19, 1950.
- [62] N. Siraj, B. El-Zahab, S. Hamdan, T. E. Karam, L. H. Haber, M. Li, S. O. Fakayode, S. Das, B. Valle, R. M. Strongin, G. Patonay, H. O. Sintim, G. A. Baker, A. Powe, M. Lowry, J. O. Karolin, C. D. Geddes und I. M. Warner. *Fluorescence, phosphorescence, and chemiluminescence*. Analytical Chemistry, 88(1):170–202, 2016.
- [63] T. Förster. *Fluoreszenz organischer Verbindungen*. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, Deutschland, 1. Auflage, 1951.
- [64] T. Förster. *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. Annalen der Physik, 437(1-2):55–75, 1948.
- [65] D. L. Dexter. *A theory of sensitized luminescence in solids*. The Journal of Chemical Physics, 21(5):836–850, 1953.

- [66] A. P. de Silva, T. S. Moody und G. D. Wright. *Fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) sensors as potent analytical tools*. *The Analyst*, 134(12):2385–2393, 2009.
- [67] V. Ramamurthy und K. S. Schanze (Herausgeber). *Organic and inorganic photochemistry*. Marcel Dekker Incorporation, New York City, New York, USA, 1998.
- [68] R. A. Marcus. *Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment*. *Review of Modern Physics*, 65(3):599–610, 1993.
- [69] Y. Kim, J. E. Whitten und T. M. Swager. *High ionization potential conjugated polymers*. *Journal of the American Chemical Society*, 127(34):12122–12130, 2005.
- [70] T. M. Swager. *The molecular wire approach to sensory signal amplification*. *Accounts of Chemical Research*, 31(5):201–207, 1998.
- [71] D. T. McQuade, A. E. Pullen und T. M. Swager. *Conjugated polymer-based chemical sensors*. *Chemical Reviews*, 100(7):2537–2574, 2000.
- [72] S. Shoaee, S. S. Y. Chen, H. Cavaye, A. R. G. Smith, P. L. Burn, I. R. Gentle, P. Meredith und P. E. Shaw. *Assessing the sensing limits of fluorescent dendrimer thin films for the detection of explosive vapors*. *Sensors and Actuators B*, 239:727–733, 2017.
- [73] S. Shoaee, S. Fan, P. L. Burn und P. E. Shaw. *Photophysics of detection of explosive vapours via luminescence quenching of thin films: impact of inter-molecular interactions*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(37):25861–25868, 2016.
- [74] M. A. Ali, S. Shoaee, S. Fan, P. L. Burn, I. R. Gentle, P. Meredith und P. E. Shaw. *Detection of explosive vapors: the roles of exciton and molecular diffusion in real-time sensing*. *ChemPhysChem*, 17(21):3350–3353, 2016.
- [75] M. A. Ali, Y. Geng, H. Cavaye, P. L. Burn, I. R. Gentle, P. Meredith und P. E. Shaw. *Molecular versus exciton diffusion in fluorescence-based explosive vapour sensors*. *Chemical Communications*, 51(98):17406–17409, 2015.
- [76] Y. Geng, M. A. Ali, A. J. Clulow, S. Fan, P. L. Burn, I. R. Gentle, P. Meredith und P. E. Shaw. *Unambiguous detection of nitrated explosive vapours by fluorescence quenching of dendrimer films*. *Nature Communications*, 6:8240, 2015.
- [77] J. X. Liang, Q. L. Nguyen und S. Matsika. *Exciplexes and conical intersections lead to fluorescence quenching in π -stacked dimers of 2-aminopurine with natural purine nucleobases*. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 12(8):1387–1400, 2013.
- [78] K. N. Solov'ev und E. A. Borisevich. *Intramolecular heavy-atom effect in the photophysics of organic molecules*. *Physics-Uspekhi*, 48(3):231–253, 2005.
- [79] R. A. Leese und E. L. Wehry. *Corrections for inner-filter effects in fluorescence quenching measurements via right-angle and front-surface illumination*. *Analytical Chemistry*, 50(8):1193–1197, 1978.
- [80] E. M. Conroy, J. J. Li, H. Kim und W. R. Algar. *Self-quenching, dimerization, and homo-FRET in hetero-FRET assemblies with quantum dot donors and multiple dye acceptors*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(31):17817–17828, 2016.
- [81] S. Kao, A. N. Asanov und P. B. Oldham. *A comparison of fluorescence inner-filter effects for different cell configurations*. *Instrumentation Science & Technology*, 26(4):375–387, 1998.

- [82] X. Ma, R. Sun, J. Cheng, J. Liu, F. Gou, H. Xiang und X. Zhou. *Fluorescence aggregation-caused quenching versus aggregation-induced emission: a visual teaching technology for undergraduate chemistry students*. *Journal of Chemical Education*, 120(31):17817–17828, 2016.
- [83] A. Akthakul, N. Maklakov und J. White. *Improved vapor sensitivity by rationally designing fluorescent turn-on sensors*. *Analytical Chemistry*, 82(15):6487–6494, 2010.
- [84] S. Shanmugaraju und P. S. Mukherjee. *π -Electron rich small molecule sensors for the recognition of nitroaromatics*. *Chemical Communications*, 51(89):16014–16032, 2015.
- [85] O. Stern und M. Volmer. *Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz*. *Physikalische Zeitschrift*, XX:183–188, 1919.
- [86] J. M. Frank und S. J. Wawilow. *Über die Wirkungssphäre der Auslöschungsvorgänge in den fluoreszierenden Flüssigkeiten*. *Zeitschrift für Physik*, 69(1-2):100–110, 1931.
- [87] F. Perrin. *Loi de décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration*. *Comptes rendus de l'Academie des sciences*, 178:1978–1980, 1924.
- [88] S. S. Lehrer. *Solute perturbation of protein fluorescence. Quenching of the tryptophyl fluorescence of model compounds and of lysozyme by iodide ion*. *Biochemistry*, 10(17):3254–3263, 1971.
- [89] E. Hückel. *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 43(9):752–788, 1938.
- [90] W. von E. Doering und F. L. Detert. *Cycloheptatrienylum oxide*. *Journal of the American Chemical Society*, 73(2):876–877, 1951.
- [91] R. Waser (Herausgeber). *Nanoelectronics and information technology*. Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 3. Auflage, 2012.
- [92] S. J. Toal und W. C. Trogler. *Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection*. *Journal of Materials Chemistry*, 16(28):2871–2883, 2006.
- [93] R. Haas und J. Thieme. *Bestandsaufnahme von Rüstungsalblastverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland - Band 2: Explosivstofflexikon*. Umweltbundesamt, Berlin, Deutschland, 2. Auflage, 1996.
- [94] J. J. Yang und T. M. Swager. *Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensors: electronic and structural effects*. *Journal of the American Chemical Society*, 120(46):11864–11873, 1998.
- [95] N. Bolse, R. Eckstein, M. Schend, A. Habermehl, C. Eschenbaum, G. Hernandez-Sosa und U. Lemmer. *A digitally printed optoelectronic nose for the selective trace detection of nitroaromatic explosive vapours using fluorescence quenching*. *Flexible and Printed Electronics*, 2(2):024001, 2017.
- [96] D. A. Olley, E. J. Wren, G. Vamvounis, M. J. Fernee, X. Wang, P. L. Burn, P. Meredith und P. E. Shaw. *Explosive sensing with fluorescent dendrimers: the role of collisional quenching*. *Chemistry of Materials*, 23(3):789–794, 2011.
- [97] D. Zhao und T. M. Swager. *Sensory responses in solution vs solid state: a fluorescence quenching study of poly(iptycenebutadiynylene)s*. *Macromolecules*, 38(22):9377–9384, 2005.
- [98] N. Bolse, G. Chouikh, M. Sellner, C. Eschenbaum und U. Lemmer. *Temperature-control for optical vapor sensors based on photoluminescence quenching*. In: *Advanced Photonics Congress*, Seite SeT2D.6, Boston, Massachusetts, USA, 2015.

- [99] Q. Zheng, Y. C. Fu und J. Q. Xu. *Advances in the chemical sensors for the detection of DMMP - a simulant for nerve agent sarin*. *Procedia Engineering*, 7:179–184, 2010.
- [100] Orion Chem Pvt Ltd.. *Materialeigenschaften von DMNB*. <http://orionchem.com/DMNB.htm>, abgerufen am 23.10.2017, 2002.
- [101] CBS News. *Battling big tobacco: Mike Wallace talks to the highest- ranking tobacco whistleblower*. <https://www.cbsnews.com/news/battling-big-tobacco>, abgerufen am 23.10.2017, 2005.
- [102] L. E. Dejarne, R. E. Gooding, S. J. Lawhon, P. Ray und M. R. Kuhlman. *Formation of methyl benzoate from cocaine hydrochloride under different temperatures and humidities*. In: *Proc. SPIE 2937, Chemistry- and Biology-Based Technologies for Contraband Detection*, Seiten 19–25, Boston, Massachusetts, USA, 1997.
- [103] L. P. Waggoner, J. M. Johnston, M. Williams, J. Jackson, M. H. Jones, T. Boussom und J. A. Petrousky. *Canine olfactory sensitivity to cocaine hydrochloride and methyl benzoate*. In: *Proc. SPIE 2937, Chemistry- and Biology-Based Technologies for Contraband Detection*, Seiten 216–226, Boston, Massachusetts, USA, 1997.
- [104] A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong und J. Li. *A luminescent microporous metal-organic framework for the fast and reversible detection of high explosives*. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(13):2334–2338, 2009.
- [105] O. Grubner, M. W. First und G. L. Huber. *Gas chromatographic determination of nicotine in gases and liquids with suppression of adsorption effects*. *Analytical Chemistry*, 52(11):1755–1758, 1980.
- [106] L. V. Berkner und L. C. Marshall. *On the origin and rise of oxygen concentration in the earth's atmosphere*. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 22(3):225–261, 1965.
- [107] S. S. Nagarkar, A. V. Desai, P. Samanta und S. K. Ghosh. *Aqueous phase selective detection of 2,4,6-trinitrophenol using a fluorescent metal-organic framework with a pendant recognition site*. *Dalton Transactions*, 44(34):15175–15180, 2015.
- [108] J. N. Pitts Jr., R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald und R. B. Martin. *Photochemical reactions of benzophenone in alcohols*. *Journal of the American Chemical Society*, 81(5):1068–1077, 1959.
- [109] R. T. Rewick, M. L. Schumacher und D. L. Haynes. *The UV absorption spectra of chemical agents and simulants*. *Applied Spectroscopy*, 40(2):152–156, 1986.
- [110] P. M. Clayton, C. A. Vas, T. T. T. Bui, A. F. Drake und K. McAdam. *Spectroscopic studies on nicotine and nornicotine in the UV region*. *Chirality*, 25(5):288–293, 2013.
- [111] S. Schmid, M. Macka und P. C. Hauser. *UV-absorbance detector for HPLC based on a light-emitting diode*. *The Analyst*, 133(4):465–469, 2008.
- [112] Q. Zhou und T. M. Swager. *Fluorescent chemosensors based on energy migration in conjugated polymers: the molecular wire approach to increased sensitivity*. *Journal of the American Chemical Society*, 117(50):12593–12602, 1995.
- [113] J. S. Yang und T. M. Swager. *Porous shape persistent fluorescent polymer films: an approach to TNT sensory materials*. *Journal of the American Chemical Society*, 120(21):5321–5322, 1998.
- [114] T. M. Swager. *Iptycenes in the design of high performance polymers*. *Accounts of Chemical Research*, 41(9):1181–1189, 2008.

- [115] S. W. Thomas III, G. D. Joly und T. M. Swager. *Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers*. Chemical Reviews, 107(4):1339–1386, 2007.
- [116] J. P. Amara und T. M. Swager. *Incorporation of internal free volume: synthesis and characterization of iptycene-elaborated poly(butadiene)s*. Macromolecules, 37(8):3068–3070, 2004.
- [117] N. Bolse, R. Huber, A. Habermehl, R. Eckstein, G. Hernandez-Sosa, A. Mertens, C. Eschenbaum und U. Lemmer. *A low-cost versatile fluorescence quenching detection system for liquid- and vapor-phase sensing*. In: *IEEE Sensors*, Glasgow, Schottland, akzeptiert.
- [118] L. Bell. *Identifikation von Sensormaterialien für das Photolumineszenz-Quenching*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Lichttechnisches Institut (LTI), Deutschland, 2015.
- [119] S. Gambino, A. K. Bansal und I. D. W. Samuel. *Photophysical and charge-transporting properties of the copolymer SuperYellow*. Organic Electronics, 14(8):1980–1987, 2013.
- [120] E. W. Snedden, L. A. Cury, K. N. Bourdakos und A. P. Monkman. *High photoluminescence quantum yield due to intramolecular energy transfer in the Super Yellow conjugated copolymer*. Chemical Physics Letters, 490(1-3):76–79, 2010.
- [121] American Dye Source. *ADS133YE*. <http://www.adsdyes.com/products/ADS133YE.html>, abgerufen am 08.11.2017, 2017.
- [122] American Dye Source. *ADS229BE*. <http://www.adsdyes.com/products/ADS229BE.html>, abgerufen am 08.11.2017, 2017.
- [123] S. Tang, H. A. Buchholz und L. Edman. *White light from a light-emitting electrochemical cell: controlling the energy-transfer in a conjugated polymer/triplet-emitter blend*. ACS Applied Materials and Interfaces, 7(46):25955–25960, 2015.
- [124] F. Chu, G. Tsiminis, N. A. Spooner und T. M. Monro. *Explosives detection by fluorescence quenching of conjugated polymers in suspended core optical fibers*. Sensors & Actuators B, 199:22–26, 2014.
- [125] F. Chu, L. Ye, J. Yang und J. Wang. *Study of the sensing characteristics of light emitting conjugated polymer MEH-PPV for nitro aromatic explosives*. Optics Communications, 285(6):1171–1174, 2012.
- [126] C. P. Chang, C. Y. Chao, J. H. Huang, A. K. Li, C. S. Hsu, M. S. Lin, B. R. Hsieh und A. C. Su. *Fluorescent conjugated polymer films as TNT chemosensors*. Synthetic Metals, 144(3):297–301, 2004.
- [127] Y. Yang, G. A. Turnbull und I. D. W. Samuel. *Sensitive explosive vapor detection with polyfluorene lasers*. Advanced Functional Materials, 20(13):2093–2097, 2010.
- [128] H. Cavaye, P. E. Shaw, X. Wang, P. L. Burn, S. C. Lo und P. Meredith. *Effect of dimensionality in dendrimeric and polymeric fluorescent materials for detecting explosives*. Macromolecules, 43(24):10253–10261, 2010.
- [129] T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker und J. Salbeck. *Spiro compounds for organic optoelectronics*. Chemical Reviews, 107(4):1011–1065, 2007.
- [130] N. Johansson, D. A. dos Santos, S. Guo, J. Cornil, M. Fahlman, J. Salbeck, H. Schenk, H. Arwin, J. L. Brédas und W. R. Salaneck. *Electronic structure and optical properties of electroluminescent spiro-type molecules*. The Journal of Chemical Physics, 107(7):2542–2549, 1997.

- [131] L. Grisanti, F. Terenziani, C. Sissa, M. Cavazzini, F. Rizzo, S. Orlandi und A. Painelli. *Polar fluorenes and spirobifluorenes: fluorescence and fluorescence anisotropy spectra*. Journal of Physical Chemistry B, 115(39):11420–11430, 2011.
- [132] J. B. Preinfalk, F. R. Schackmar, T. Lampe, A. Egel, T. D. Schmidt, W. Brütting, G. Gomard und U. Lemmer. *Tuning the microcavity of organic light emitting diodes by solution processable polymer-nanoparticle composite layers*. ACS Applied Materials and Interfaces, 8(4):2666–2672, 2016.
- [133] P. Brenner, L. M. Fleig, X. Liu, A. Welle, S. Bräse und U. Lemmer. *Degradation mechanisms of polyfluorene-based organic semiconductor lasers under ambient and oxygen-free conditions*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 53(15):1029–1034, 2015.
- [134] T. Bocksrocker, J. B. Preinfalk, J. Asche-Tauscher, A. Pargner, C. Eschenbaum, F. Maier-Flaig und U. Lemmer. *White organic light emitting diodes with enhanced internal and external outcoupling for ultra-efficient light extraction and Lambertian emission*. Optics Express, 20(S6):A932, 2012.
- [135] X. Liu, S. Klinkhammer, K. Sudau, N. Mechau, C. Vannahme, J. Kaschke, T. Mappes, M. Wegener und U. Lemmer. *Ink-jet-printed organic semiconductor distributed feedback laser*. Applied Physics Express, 5:072101–1–072101–5, 2012.
- [136] B. Fischert, S. Kreissl, C. Boeffel und A. Wedel. *Multi-layer printing of OLEDs as a tool for the creation of security features*. Optics Express, 20(S2):A219–A223, 2012.
- [137] J. Ha, S. Park, D. Kim, R. Jaechul, C. Lee, B. H. Hong und Y. Hong. *Solution processed polymer light-emitting diodes with single layer graphene anode*. In: *Proc. SPIE 8476, Organic Light Emitting Materials and Devices XVI*, Seite 84760Y, San Diego, California, USA, 2012.
- [138] E. C. Nallon, M. P. Polcha und V. P. Schnee. *Electrically excited polymers for the detection of dinitrobenzene*. Sensors and Actuators B, 190:578–584, 2014.
- [139] Y. Wang, P. O. Morawska, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, G. A. Turnbull und I. D. W. Samuel. *LED pumped polymer laser sensor for explosives*. Laser & Photonics Reviews, 7(6):L71–L76, 2013.
- [140] G. Xie, Y. Jiang, X. Du, H. Tai und W. Li. *Fabrication and properties of an OLED-based gas sensor with poly(3-hexylthiophene) sensing film*. In: *14th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS)*, Seiten 1130–1133, Nürnberg, Deutschland, 2012.
- [141] Y. Wang, Y. Yang, G. A. Turnbull und I. D. W. Samuel. *Explosive sensing using polymer lasers*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 554(1):103–110, 2012.
- [142] T. Hofbeck und H. Yersin. *The triplet state of fac-Ir(ppy)₃*. Inorganic Chemistry, 49(20):9290–9299, 2010.
- [143] Sigma Aldrich. *Tris[2-Phenylpyridinato-C²,N]Iridium(III)*. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tris2phenylpyridinatoc2niridiumiii654789492886611>, abgerufen am 08.11.2017, 2017.
- [144] Sigma Aldrich. *Coumarin 102*. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/546151>, abgerufen am 08.11.2017, 2017.
- [145] Sigma Aldrich. *Nile Red*. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/n3013>, abgerufen am 08.11.2017, 2017.

- [146] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel und T. A. Witten. *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*. *Nature*, 389:827–829, 1997.
- [147] A. Macagnano, E. Zampetti und E. Kny (Herausgeber). *Electrospinning for high performance sensors*. Springer, Cham, Schweiz, 2015.
- [148] A. Senthamizhan, A. Celebioglu, S. Bayir, M. Gorur, E. Doganci, F. Yilmaz und T. Uyar. *Highly fluorescent pyrene-functional polystyrene copolymer nanofibers for enhanced sensing performance of TNT*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(38):21038–21046, 2015.
- [149] Y. Wang, A. La, Y. Ding, Y. Liu und Y. Lei. *Novel signal-amplifying fluorescent nanofibers for naked-eye-based ultrasensitive detection of buried explosives and explosive vapors*. *Advanced Functional Materials*, 22(17):3547–3555, 2012.
- [150] H. Kipphan (Herausgeber). *Handbuch der Printmedien*. Springer, Berlin und Heidelberg, Deutschland, 1. Auflage, 2000.
- [151] D. Soltman und V. Subramanian. *Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect*. *Langmuir*, 24(5):2224–2231, 2008.
- [152] M. Worgull. *Hot embossing*. William Andrew, Oxford, England, 1. Auflage, 2009.
- [153] S. H. Ahn und L. J. Guo. *High-speed roll-to-roll nanoimprint lithography on flexible plastic substrates*. *Advanced Materials*, 20(11):2044–2049, 2008.
- [154] A. Habermehl, R. Eckstein, N. Strobel, N. Bolse, G. Hernandez-Sosa, A. Mertens, C. Eschenbaum und U. Lemmer. *Microfluidic surface-enhanced Raman analysis systems by aerosol jet printing*. In: *IEEE Sensors*, Glasgow, Schottland, akzeptiert.
- [155] A. Habermehl, N. Strobel, R. Eckstein, N. Bolse, A. Mertens, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum und U. Lemmer. *Lab-on-chip, surface-enhanced Raman analysis by aerosol jet printing and roll-to-roll hot embossing*. *Sensors*, 17(10):2401, 2017.
- [156] H. Kirihata und M. Uda. *Externally quenched air counter for low-energy electron emission measurements*. *Review of Scientific Instruments*, 52(1):1–4, 1981.
- [157] J. Tauc. *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si*. *Materials Research Bulletin*, 3(1):37–46, 1968.
- [158] J. Tauc, R. Grigorovici und A. Vancu. *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*. *Physica Status Solidi (B)*, 15(2):627–637, 1966.
- [159] G. Sauerbrey. *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. *Zeitschrift für Physik*, 155(2):206–222, 1959.
- [160] D. O. Faulkner, J. J. McDowell, A. J. Price, D. D. Perovic, N. P. Kherani und G. A. Ozin. *Measurement of absolute photoluminescence quantum yields using integrating spheres – which way to go?* *Laser & Photonics Reviews*, 6(6):802–806, 2012.
- [161] J. C. de Mello, H. F. Wittmann und R. H. Friend. *An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency*. *Advanced Materials*, 9(3):230–232, 1997.
- [162] C. Würth, M. G. González, R. Niessner, U. Panne, C. Haisch und U. Resch. *Determination of the absolute fluorescence quantum yield of rhodamine 6G with optical and photoacoustic methods – providing the basis for fluorescence quantum yield standards*. *Talanta*, 90:30–37, 2012.

- [163] Hamamatsu Photonics. *Guide to streak cameras*. https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/sys/SHSS0006E_STREAK.pdf, abgerufen am 27.10.2017, 2008.
- [164] N. Bolse, A. Habermehl, C. Eschenbaum und U. Lemmer. *Handbook of research on electronic noses and odor sensing technology*, Kapitel Fluorescence quenching sensor arrays for the discrimination of nitroaromatic vapors. IGI Global, Hershey, Pennsylvania, USA, akzeptiert.
- [165] M. D. Woodka, V. P. Schnee und M. P. Polcha. *Fluorescent polymer sensor array for detection and discrimination of explosives in water*. *Analytical Chemistry*, 82(23):9917–9924, 2010.
- [166] A. Bermak, S. B. Belhouari, M. Shi und D. Martinez. *Encyclopedia of Sensors*, Band X, Kapitel Pattern recognition techniques for odor discrimination in gas sensor array, Seiten 1–17. American Scientific Publishers, State College, Pennsylvania, USA, 2005.
- [167] P. C. Jurs, G. A. Bakken und H. E. McClelland. *Computational methods for the analysis of chemical sensor array data from volatile analytes*. *Chemical Reviews*, 100(7):2649–2678, 2000.
- [168] E. J. Severin, B. J. Doleman und N. S. Lewis. *An investigation of the concentration dependence and response to analyte mixtures of carbon black/insulating organic polymer composite vapor detectors*. *Analytical Chemistry*, 72(4):658–668, 2000.
- [169] K. Pearson. *On lines and planes of closest fit to systems of points in space*. *Philosophical Magazine Series 6*, 2(11):559–572, 1901.
- [170] R. Bender und S. Lange. *Was ist ein Konfidenzintervall?* *Deutsche Medizinische Wochenschrift*, 126:T41, 2001.
- [171] R. A. Fisher. *The use of multiple measurements in taxonomic problems*. *Annals of Human Genetics*, 7(2):179–188, 1936.
- [172] MathWorks. *MATLAB R2017b documentation*. <https://de.mathworks.com/help/stats/fitcdiscr.html>, abgerufen am 23.10.2017, 2017.
- [173] G. Blom. *Statistical estimates and transformed beta-variables*. John Wiley & Sons, New York City, New York, USA, 1. Auflage, 1958.
- [174] G. E. P. Box. *A general distribution theory for a class of likelihood criteria*. *Biometrika*, 36(3/4):317–346, 1949.
- [175] M. S. Bartlett. *Properties of sufficiency and statistical tests*. *Proceedings of the Royal Society A*, 160(901):268–282, 1937.
- [176] R. Huber. *Mikrofluidische Detektion nitroaromatischer Verbindungen mittels Lumineszenzlöschung*. Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Lichttechnisches Institut (LTI), Deutschland, 2017.
- [177] N. Bolse, C. Eschenbaum und U. Lemmer. *A comparative study of Coumarin 102 and Nile Red for the detection of explosives, warfare agents and narcotics by solution-phase fluorescence quenching*. In: *Advanced Photonics Congress*, Seite SeW1F.3, Vancouver, Kanada, 2016.
- [178] N. Bolse, G. Chouikh, M. Sellner, C. Eschenbaum und U. Lemmer. *Temperaturstabilisierung für Phosphoreszenz-Quenching-Sensoren zur Sauerstoffdetektion*. In: *MikroSystemTechnik Kongress*, Seiten 796–799, Karlsruhe, Deutschland, 2015.

- [179] N. Bolse, M. Schend, L. Bell, C. Eschenbaum und U. Lemmer. *An embedded system for the evaluation of ultra-sensitive optical sensor arrays based on photoluminescence quenching*. In: *16th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses (ISOEN)*, Seite #25, Dijon, Frankreich, 2015.
- [180] M. Schend. *Entwicklung eines portablen Messsystems für das Photolumineszenz-Quenching*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Lichttechnisches Institut (LTI), Deutschland, 2015.
- [181] G. Chouikh. *Experimentelle Untersuchung des Temperatureinflusses auf das Photolumineszenz-Quenching*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Lichttechnisches Institut (LTI), Deutschland, 2015.
- [182] M. Sellner. *Temperaturabhängige Untersuchungen zum Photolumineszenz-Quenching*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Lichttechnisches Institut (LTI), Deutschland, 2014.
- [183] I. Levitsky, S. G. Krivoshlykov und J. W. Grate. *Rational design of a Nile Red/polymer composite film for fluorescence sensing of organophosphonate vapors using hydrogen bond acidic polymers*. *Analytical Chemistry*, 73(14):3441–3448, 2001.
- [184] M. S. Meaney und V. L. McGuffin. *Investigation of common fluorophores for the detection of nitrated explosives by fluorescence quenching*. *Analytica Chimica Acta*, 610(1):57–67, 2008.
- [185] S. W. Thomas III, J. P. Amara, R. E. Bjork und T. M. Swager. *Amplifying fluorescent polymer sensors for the explosives taggant 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane (DMNB)*. *Chemical Communications*, 0(36):4572–4574, 2005.
- [186] J. Cho, R. Anandakathir, A. Kumar, J. Kumar und P. U. Kurup. *Sensitive and fast recognition of explosives using fluorescent polymer sensors and pattern recognition analysis*. *Sensors and Actuators B*, 160(1):1237–1243, 2011.
- [187] K. J. Albert und D. R. Walt. *High-speed fluorescence detection of explosives-like vapors*. *Analytical Chemistry*, 72(9):1947–1955, 2000.
- [188] D. Dinda, A. Gupta, B. K. Shaw, S. Sadhu und S. K. Saha. *Highly selective detection of trinitrophenol by luminescent functionalized reduced graphene oxide through FRET mechanism*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(13):10722–10728, 2014.
- [189] N. Bolse, R. Eckstein, A. Habermehl, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum und U. Lemmer. *Reliability of aerosol jet printed fluorescence quenching sensor arrays for the identification and quantification of explosive vapors*. *ACS Omega*, 2(10):6500–6505, 2017.
- [190] N. Bolse, M. Schend, A. Habermehl, C. Eschenbaum und U. Lemmer. *Transient response of a microfibrillar web array for the discrimination of nitroaromatic explosive vapors*. In: *ISOCS/IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)*, Montreal, Kanada, 2017.
- [191] N. Bolse, R. Eckstein, M. Schend, A. Habermehl, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum und U. Lemmer. *Discrimination of trace nitroaromatics using linear discriminant analysis on aerosol jet printed fluorescent sensor arrays*. In: *Proc. SPIE 10231, Optical Sensors*, Prague, Tschechische Republik, 2017.

- [192] C. Vijayakumar, G. Tobin, W. Schmitt, M. J. Kim und M. Takeuchi. *Detection of explosive vapors with a charge transfer molecule: self-assembly assisted morphology tuning and enhancement in sensing efficiency*. Chemical Communications, 46(6):874–876, 2010.
- [193] Nanoniele 0.8 beta. *Materialeigenschaften von BP*. https://nanoniele.jp/cgi-bin/nanoniele.cgi?inputsite=nanoniele_cas&keyword=119-61-9, abgerufen am 23.10.2017.
- [194] Y. Li, K. Liu, W. J. Li, A. Guo, F. Y. Zhao, H. Liu und W. J. Ruan. *Coordination polymer nanoarchitecture for nitroaromatic sensing by static quenching mechanism*. The Journal of Physical Chemistry C, 119(51):28544–28550, 2015.

Abkürzungsverzeichnis

ACQ	Aggregation Caused Quenching (durch Aggregationen verursachtes Quenching)
BP	Benzophenon
CCD	Charge-Coupled Device
CMOS	Complementary Metal-Oxide Semiconductor
CMR	Carcinogenic, Mutagenic, Reprotoxic (krebserzeugend, mutagen und reproduktionstoxisch)
CM102	Coumarin 102
CRDS	Cavity Ring Down Spectroscopy
DET	Dexter-Energietransfer
DMMP	Dimethylmethylphosphonat
DMNB	2,3-Dimethyl-2,3-Dinitrobutan
DNB	1,3-Dinitrobenzol
DNT	2,4-Dinitrotoluol
EBD	Explosivstoffe, Bomben und Dynamit
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
FQ	Fluoreszenz-Quenching
FRET	Förster-Resonanz-Energietransfer
F8BT	Poly[(9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-Diyl)-Alt-Co-(1,4-Benzo-2,1',3-Thiadiazol)] (ADS133YE)
GC	Gaschromatographie
MS	Massenspektrometrie
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
ICCD	Intensified Charge-Coupled Device
IMS	Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie bzw. Ionen-Mobilitäts-Spektrometer
Ir(ppy)₃	Tris[2-Phenylpyridinato-C ² ,N]Iridium(III)
IR	Infrarot
THz	Terahertz
ITO	Indium-Tin-Oxide (Indiumzinnoxid)

I²C	Inter-Integrated Circuit
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals (lineare Kombination von Atomorbitalen)
LD	Linear Discriminant (lineare Diskriminante)
LDA	Linear Discriminant Analysis (lineare Diskriminanzanalyse)
LED	Light-Emitting Diode (Leuchtdiode)
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
LTI	Lichttechnisches Institut
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
LZR	Lebenszeit-Zusatzrisiko
MB	Methylbenzoat
MCP	Micro Channel Plate (Mikrokanalplatte)
MEH-PPV	Poly[2-Methoxy-5-(2'-Ethylhexyloxy)-p-Phenylen-Vinylen]
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor
MOX	Metalloxid
NB	Nitrobenzol
ND	Neutraldichte
NR	Nilrot
NT	Nikotin
OLAS	Organischer Laser
OLED	Organische Leuchtdiode
PAS	Photoakustische Spektroskopie
PB	Polymer Blue (SPB-02T)
PC	Principal Component (Hauptkomponente)
PCA	Principal Component Analysis (Hauptkomponentenanalyse)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PESA	Photoelectron Spectroscopy in Air (Photoelektronenspektroskopie in Luft)
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
PFO	Poly[9,9-Dioctylfluorenyl-2,7-Diyl] mit Polysilsesquioxan (POSS) abgeschlossen (ADS229BE)
PG	Polymer Green (SPG-01T)
PID	Proportional-Integral-Derivative

PLQY	Photoluminescence Quantum Yield (Photolumineszenz-Quantenausbeute)
POSS	Polysilsesquioxan
PS	Polystyrol
PW	Polymer White (SPG-111)
ppb	parts-per-billion
ppm	parts-per-million
ppq	parts-per-quadrillion
ppt	parts-per-trillion
PPV	Poly(p-Phenylene-Vinylene)
PWM	Pulsweitenmodulation
QCM	Quartz Crystal Microbalance (Quarz-Kristallwaage)
QDA	Quadratic Discriminant Analysis (quadratische Diskriminanzanalyse)
QE	Quenching-Effizienz
QQ	Quantile-Quantile
REM	Rasterelektronenmikroskop
RGB	Rot, Grün, Blau
ROI	Region Of Interest (vordefinierter Bereich)
SAW	Surface Acoustic Wave
SNR	Signal-to-Noise Ratio (Signal-Rausch-Verhältnis)
SO	Super Orange (PDY-124)
SPI	Serial Peripheral Interface
SVHC	Substance of Very High Concern (besonders besorgniserregende Stoffe)
SY	Super Yellow (PDY-132)
TDI	Tolerable Daily Intake (duldbare tägliche Aufnahme)
Tetralin	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
USB	Universal Serial Bus
UV	Ultraviolett
U-Kugel	Ulbricht-Kugel

Abbildungsverzeichnis

1.1	Die Leckraten typischer Nitroaromaten bei 23 °C in Luft aus unterschiedlichen Minen in ng/Mine/Tag zeigen, dass ein großer Konzentrationsbereich detektierbar sein muss	1
1.2	Weltweite Anzahl terroristischer Attacken	2
2.1	Modell des Benzolrings	7
2.2	Schematische Darstellung vibronischer Übergänge	8
2.3	Jablonski-Diagramm zur schematischen Darstellung optischer Übergänge	9
2.4	Schematische Visualisierung verschiedener Deaktivierungsmechanismen: FRET, DET und PET	11
2.5	Konzentrationsabhängigkeit des Fluoreszenz-Quenchings für verschiedene Modelle nach Stern-Volmer und davon abweichender Theorien	13
3.1	Übersicht der eingesetzten nitroaromatischen Analyten	19
3.2	Übersicht weiterer untersuchter Analyten mit Angabe der Sättigungskonzentration	20
3.3	Extinktionsspektren der untersuchten Analyten	21
3.4	Überwiegend eingesetzte fluoreszierende Materialien	22
3.5	Referenzkorrigierte Extinktions- und Emissionsspektren als Dünnschicht und in Toluol	24
3.6	Eingesetzte fluoreszierende Materialien in Form kleiner Moleküle für weitere Experimente mit anderen Analyten	25
3.7	Gemessene Extinktions- und Emissionsspektren	26
3.8	Übersicht verschiedener Verfahren zur Flüssigprozessierung von Fluoreszenz-Quenching-Sensoren und -Sensorarrays mit Unterscheidung der Strukturierbarkeit	27
3.9	Schematische Darstellung der Tropfenbeschichtung	27
3.10	Schematische Darstellung der Rotationsbeschichtung	28
3.11	Schematische Darstellung des Elektrosplinnens	29
3.12	Schematische Darstellung des Aerosol-Jet-Druckverfahrens	30
3.13	Schematische Darstellung des Rolle-zu-Rolle Heißprägeverfahrens	31
3.14	Schematischer Aufbau eines Profilometers	32
3.15	Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers (ohne Referenzpfad)	33

3.16	Schematischer Aufbau des PESA-Instruments	34
3.17	Schematischer Aufbau einer QCM	35
3.18	Schematischer Aufbau des PLQY-Messaufbaus	36
3.19	Schematischer Aufbau einer Streak-Kamera	37
3.20	Messaufbau für die Streak-Kamera und beispielhaftes Messbild	38
3.21	Beispiele für die Auslesung eines Fluoreszenz-Quenching-Sensors	39
3.22	PCA eines künstlich erzeugten Datensatzes nach Anhang 8.1	43
3.23	LDA eines künstlich erzeugten Datensatzes nach Anhang 8.2	45
3.24	Projektion von Testdaten in das standardisierte Trainingsmodell des künstlich erzeugten Datensatzes nach Anhang 8.2	47
3.25	QQ-Graph zur Untersuchung auf Normalität	48
4.1	Schematischer Aufbau des bereits vorhandenen Messplatzes zur Flüssigphasendetektion	52
4.2	Schematische Darstellung des Pipettiervorgangs, um verschiedene Analytkonzentrationen ohne Veränderung der Konzentration der Stammlösung zu realisieren	52
4.3	Ergebnisse für die Detektion von DMMP in Toluol für CM102 und NR	53
4.4	Konzentrationsabhängiges Fluoreszenz-Quenching für die Detektion verschiedener Analyten in Toluol	54
4.5	Vereinfachter Aufbau des Labormessplatzes zur Messung des Fluoreszenz-Quenchings in der Gasphase	56
4.6	Schematische Darstellung des optimierten Laboraufbaus zur Messung des Fluoreszenz-Quenchings	57
4.7	Testmessung zur Verdeutlichung der Funktionsweise des Laboraufbaus	58
4.8	Fluoreszenz-Quenching und NB-Aufnahme einer 30 nm SY-Schicht auf einem Quarzkristall	58
4.9	Erster Prototyp des miniaturisierten Labormessplatzes für die Entwicklung eines portablen Messsystems	59
4.10	Kameravergleich zur Überprüfung kostengünstiger Systemvarianten	60
4.11	Schematische Darstellung des portablen Detektionssystems	61
4.12	Beispielhaftes Bildschirmfoto der Bedienoberfläche des portablen Detektionssystems	62
4.13	Vergleich des Fluoreszenz-Quenchings durch NB im Laboraufbau und im portablen Detektionssystem	63
4.14	Foto und schematischer Aufbau des multifunktionalen Analysesystems	65
4.15	Beispielhaftes Bildschirmfoto der Bedienoberfläche des multifunktionalen Analysesystems	66
4.16	Detektion von NB in Luft innerhalb eines Aerosol-Jet bedruckten mikrofluidischen Kanals	66
4.17	Beschaltung der Temperaturregelung	68

4.18	Schematischer Querschnitt und Temperaturverteilung der heizbaren Proben	68
4.19	Extinktionsspektrum und Zyklentest der Heizschicht	69
4.20	Temperaturabhängigkeit der Ir(ppy) ₃ :PS-Schicht	70
4.21	Temperaturabhängiges Phosphoreszenz-Quenching durch Sauerstoff	72
4.22	Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer für SO und PFO in Luft sowie in NB und DNT . .	73
4.23	Normierte Fluoreszenzintensität von SO und PFO in NB und DNT bei verschiedenen Heiz- temperaturen	74
4.24	Energiewerte der HOMO- und LUMO-Level für SO, PFO, DNT und NB	75
4.25	Temperaturabhängiges Fluoreszenz-Quenching in SO und PFO durch NB und DNT	75
4.26	Fluoreszenzerholung einer durch DNT-gequenchten Probe aus SO und PFO bei Raumtempe- ratur durch Anwendung eines kurzen Heizimpulses	76
5.1	Sensorarraysignale und LDA für das Quenching in einem rotationsbeschichteten Array durch NB und DNB	78
5.2	REM-Aufnahme und Foto unter UV-Anregung einer mit SY-beschichteten Mikrofaserprobe	79
5.3	Normierte Fluoreszenzintensität in Anwesenheit verschiedener Analyten	80
5.4	LDA für verschiedene Zeitintervalle nach Zufuhr von 1 ppb der gasförmigen Analyten	81
5.5	Dreidimensionale LDA über den gesamten Datensatz exklusive Fluoreszenzerholung sowie konzentrationsunabhängige Darstellung durch Verwendung einer normalisierten LDA	82
5.6	Vergleich des Fluoreszenz-Quenchings mit NB für eine tropfenbeschichtete Mikrofaserprobe und eine elektrogesponnene Nanofaserprobe	83
5.7	Foto und Testmessung erster gedruckter Sensorarrays unter UV-Anregung	84
5.8	Foto, Vergrößerung und lichtmikroskopische Aufnahme der gedruckten optoelektronischen Nase bestehend aus zwölf Sensorarrays	85
5.9	Lebensdauermessungen der fluoreszierenden Materialien in Ab- und Anwesenheit verschiede- ner Analyten	86
5.10	HOMO- und LUMO-Level der fluoreszierenden Materialien und Analyten	87
5.11	Optische Degradation der Arrays für verschiedene Anregungsleistungen	87
5.12	Normierter Signalverlauf für jedes fluoreszierende Material als Mittelwert über alle Arrays in Anwesenheit verschiedener Analyten	89
5.13	Gemessene Quenching-Effizienzen für jedes fluoreszierende Material als Mittelwert über alle Arrays in Anwesenheit verschiedener Analyten	90
5.14	Zweidimensionale Projektion der standardisierten LDA und QQ-Graph zur Überprüfung auf Normalität der Eingangsdaten	92
5.15	Projektion der standardisierten LDA für A6 und Projektion der standardisierten Testdaten von A7 (Datenpunkte) auf das Modell von A6 (Ellipsen)	93

5.16	Foto der Proben unter UV-Anregung	95
5.17	Exemplarische REM-Aufnahme einer gedruckten Struktur und entsprechende Querschnittsprofile für die drei verschiedenen Druckkonfigurationen	96
5.18	Degradation der drei Proben P1, P2 und P3 bei einer Anregungsleistung von 6 μ W nach vier Stunden in trockener Luft mit einem Fluss von 1 l/min.	97
5.19	Verläufe der Fluoreszenz für P1, P2 und P3	98
5.20	Quenching-Effizienzen für P1, P2 und P3	99
5.21	Standardisierte LDA-Trainingsmodelle für P1, P2 und P3	100
6.1	Konzentrationsabhängiges Fluoreszenz-Quenching durch NB, DNB und DNT	105
6.2	Standardisierte LDAs zur Betrachtung der konzentrationsunabhängigen Unterscheidbarkeit der Analyten in Toluol	106
6.3	Mittels Kamera und Spektrometer gemessenes Fluoreszenz-Quenching von 30 nm Dünnschichten in Wasser durch 50 μ mol/l NB, DNB und DNT	107
6.4	Fluoreszenztransienten der untersuchten Materialien in Wasser mit verschiedenen Analyten .	108
6.5	Demonstration der prinzipiellen Unterscheidbarkeit der Analyten in Wasser mittels standardisierter LDA	109
6.6	Schematische Darstellung des geprägten mikrofluidischen Kanals mit Zu- und Ableitung sowie gemessenes Querschnittsprofil im Zu- bzw. Ableitungsbereich der heißgeprägten Struktur . .	110
6.7	Lichtmikroskopische Aufnahme eines bedruckten und versiegelten Kanals und Foto der durch UV-Strahlung angeregten Sensorarrays im mikrofluidischen Kanal mit Andeutung des Kanalverlaufs	111
6.8	Exemplarischer Querschnitt über vier verschiedene fluoreszierende Materialien zweier Arrays (A2 und A3) im Randbereich des Kanals sowie im mittleren Kanalbereich und exemplarische Definition der ROIs zur Intensitätsauswertung	112
6.9	Optische Degradation der Sensorarrays in Wasser nach vier Stunden für verschiedene Anregungsleistungen	113
6.10	Normierter und korrigierter Signalverlauf für jedes fluoreszierende Material als Mittelwert über die drei großen Arrays ($A\emptyset$) in Anwesenheit verschiedener Analyten	114
6.11	Gemessene Quenching-Effizienzen für jedes fluoreszierende Material als Mittelwert über alle drei großen Arrays ($A\emptyset$) in Anwesenheit von Wasser, NB, DNB und DNT	115
6.12	Zweidimensionale Projektion mittels standardisierter LDAs	116
6.13	Zweidimensionale Projektion mittels standardisierter LDAs unter Ausschluss fehlerbehafteter Einzelarrays	117

Tabellenverzeichnis

1.1	Empfehlung des Umweltbundesamtes für die Bewertung nitroaromatischer Verbindungen im Trinkwasser	3
1.2	Technologien zur Spurendetektion nitroaromatischer Verbindungen	4
3.1	Umrechnung unterschiedlicher Konzentrationsangaben	21
3.2	PLQY verschiedener fluoreszierender Materialien	23
3.3	Eigenwerte und erklärte Varianz für das PCA-Beispiel ohne und mit Standardisierung	43
3.4	Eigenwerte, erklärte Varianz und Wilks' Lambda für das LDA-Beispiel ohne und mit Standardisierung	45
3.5	Konfusionsmatrix der Leave-one-out-Methode für das gegebene Beispiel	46
3.6	Logarithmus der Determinanten der Kovarianzmatrizen, Bartlett-Teststatistik, Freiheitsgrade und p -Wert	48
4.1	Aus Abbildung 4.4 ermittelte Stern-Volmer Konstanten sowie das zu dem jeweiligen Fit korrespondierende Bestimmtheitsmaß R^2	55
4.2	Herstellerangaben zu den Permeationsröhrchen für den Einsatz im Gasgenerator	56
4.3	Temperaturabhängigkeit der Stern-Volmer Konstante für dynamisches Quenching in einer 30 nm-Schicht 10 Gew.% aus Ir(ppy) ₃ :PS durch den Sauerstoffgehalt in Luft	71
5.1	Leave-one-out-Validierung für die verschiedenen Zeitintervalle der LDA aus Abbildung 5.4	82
5.2	Schichtdicken im Zentrum der gedruckten Ringstrukturen für vier verschiedene Sensorarrays	85
5.3	Parameter der Permeationsröhrchen und des Permeationsgenerators zur Bereitstellung der verschiedenen Konzentrationen	88
5.4	Beschreibung des Messablaufs	88
5.5	Minimale, mittlere und maximale Standardabweichung für jedes fluoreszierende Material über alle Analyten und Konzentrationen	90
5.6	Eigenwerte und erklärte Varianz für die durchgeführte standardisierte LDA	91
5.7	Konfusionsmatrix für die Leave-one-out-Methode	92
5.8	Konfusionsmatrix für die Teilmengenmethode	92
5.9	Fehlerraten für die Klassifikation jeder Sensorarraykombination	94

5.10	Absolute Fluoreszenzintensitäten für jedes Material gemittelt über die jeweilige Probe	95
5.11	Mittlere Standardabweichungen der Quenching-Effizienzen für jede Druckkonfiguration . .	97
5.12	Fehlerraten für die Klassifikation jeder Druckkonfiguration	101
6.1	Fehlerraten für die LDAs der drei großen Arrays (A1, A2 und A3) mit jeweils elf ROIs pro fluoreszierendem Material sowie für den Mittelwert der drei großen Arrays ($A\emptyset$)	115
6.2	Fehlerraten für die LDAs der verbleibenden Einzelarrays, bei denen keine offensichtlich fehlerbehafteten Signale auftraten	117
6.3	Fehlerraten für die LDAs unter Ausschluss fehlerbehafteter Einzelarrays	118

Danksagung

Die letzten vier Jahre, die ich als Doktorand am LTI verbracht habe, haben mich nicht nur in wissenschaftlicher, sondern auch in menschlicher Hinsicht stark geprägt. Ausschlaggebend dafür waren natürlich alle aktuellen und ehemaligen LTI-Mitarbeiter, die mich auf meinem Weg begleitet haben. Allen voran danke ich daher (in alphabetischer Reihenfolge) Andreas Arndt, Philipp Brenner, Fabian Denk, Ralph Eckstein, Carsten Eschenbaum, Lena-Maria-Fleig, Anne Habermehl, Manuel Koppitz, Dominik Landerer, Xin Liu, Jan Mescher, Tobias Rödlmeier, Noah Strobel sowie Mertens (Adrian), der als „Expertens“ stets zu „Scherzens“ aufgelegt war. Darüber hinaus hat er die legendäre Currywurstwoche ins Leben gerufen. Besten Dank daher auch an den damaligen Wurstspielleiter Konstantin Glaser für die Würdigung meiner Teilnahme („Spät gezündet - dafür doppelt nachgezogen“) an der Currywurstwoche mit dem Motto Primzahlen. Die Mittagspause konnte ich mir meistens mit meinen am oder in der Nähe des KIT promovierenden Freunden Sascha Wirges, Dominik Landerer, Sebastian Dierickx, Jörg Eisenbeis und Wilko Sommer verschönern. Dankeschön - auch an alle, die ich möglicherweise in der obigen Aufzählung unterschlagen habe!

Weiterer Dank geht an die Karlsruhe School of Optics & Photonics, die mir innerhalb des Doktorandenprogramms die Teilnahme am MBA Fundamentals Programm ermöglichte, mich mit Zuschüssen für Reisekosten unterstützte und wertvolle Veranstaltungen angeboten hat.

Bedanken möchte ich mich insbesondere auch bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Uli Lemmer. Trotz seines immerzu überfüllten Terminkalenders hat sich immer Zeit für wichtige Gespräche gefunden, sofern sich vor seinem Büro nicht bereits eine lange Warteschlange gebildet hatte. Insbesondere beim Schreiben von Veröffentlichungen, für die die letzte Besprechung schon einige Wochen oder sogar Monate zurücklag, hat mich sein Erinnerungsvermögen immer wieder beeindruckt. Ganz besonders bedanken möchte ich mich aber für das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Betreuung des Handhold-Projekts. Dazu haben natürlich auch die Sekretärinnen Claudia Holeisen und Astrid Henne in hohem Maße beigetragen. Ebenso bedanken möchte ich mich bei meinem Korreferenten Prof. Dr. Michael Siegel, bei meinem Projektkollegen Michael Merker sowie bei den Werkstattmitarbeitern Mario Sütsch, Hans Vögele und Klaus Ochs, die zahlreiche Komponenten für meine Aufbauten gefertigt haben. Auch Herrn Geislhöringer, unseren Reinraumtechnikern Christian Kayser, Thorsten Feldmann und Jan Preinfalk sowie unseren Administratoren Carsten Eschenbaum, Jonathan Lehr und Dominik Theobald möchte ich an dieser Stelle für ihre Einsätze, teilweise auch an Wochenenden und Feiertagen, danken.

Besonderer Dank gilt auch meinen studentischen Helfern Katrin Haulitschke, Moritz Stephan, Michael Sellner, Ghazi Chouikh, Lisa Bell, Martin Schend und Robert Huber. Durch eure Tätigkeit als studentische Hilfskraft bzw. Bachelor- oder Masterstudent habt ihr nicht nur zu einem maßgeblichen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, sondern habt mir darüber hinaus so einiges beibringen können. Vielen Dank!

In anstrengenden Zeiten konnte ich aber hauptsächlich durch meine Frau Silke, durch meine Tochter Mia, durch unseren bald erwarteten weiteren Nachwuchs sowie durch den Rest meiner lieben Familie frische Motivation und Begeisterung für neue Herausforderungen aufbringen. Ich danke euch aus tiefstem Herzen, denn ohne euch wären all diese Seiten leer geblieben!

Betreute studentische Arbeiten

- Robert Huber, „Mikrofluidische Detektion nitroaromatischer Verbindungen mittels Lumineszenzlöschung“, Masterarbeit (2017).
- Martin Schend, „Entwicklung eines portablen Messsystems für das Photolumineszenz-Quenching“, Bachelorarbeit (2015).
- Lisa Bell, „Identifikation von Sensormaterialien für das Photolumineszenz-Quenching“, Bachelorarbeit (2015).
- Ghazi Chouikh, „Experimentelle Untersuchung des Temperatureinflusses auf das Photolumineszenz-Quenching“, Bachelorarbeit (2015).
- Michael Sellner, „Temperaturabhängige Untersuchungen zum Photolumineszenz-Quenching“, Bachelorarbeit (2013).

Publikationsliste

Publikationen in referierten Fachjournalen

- A. Habermehl, N. Strobel, R. Eckstein, **N. Bolse**, A. Mertens, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Lab-on-chip, surface-enhanced Raman analysis by aerosol jet printing and roll-to-roll hot embossing“, *Sensors*, 17(10), 2401 (2017).
- **N. Bolse**, R. Eckstein, A. Habermehl, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Reliability of aerosol jet printed fluorescence quenching sensor arrays for the identification and quantification of explosive vapors“, *ACS Omega*, 2(10), 6500-6505 (2017).
- **N. Bolse**, R. Eckstein, M. Schend, A. Habermehl, C. Eschenbaum, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, „A digitally printed optoelectronic nose for the selective trace detection of nitroaromatic explosive vapours using fluorescence quenching“, *Flexible and Printed Electronics*, 2(2), 024001 (2017).

Publikationen in Fachbüchern

- **N. Bolse**, A. Habermehl, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Fluorescence quenching sensor arrays for the discrimination of nitroaromatic vapors“, *IGI Global, Handbook of research on electronic noses and odor sensing technology*, akzeptiert.

Publikationen in Konferenzbänden

- **N. Bolse**, R. Huber, A. Habermehl, R. Eckstein, G. Hernandez-Sosa, A. Mertens, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „A low-cost versatile fluorescence quenching detection system for liquid- and vapor-phase sensing“, *IEEE Sensors, Chemical Sensing in Gas and Vapours II*, akzeptiert.
- A. Habermehl, R. Eckstein, N. Strobel, **N. Bolse**, G. Hernandez-Sosa, A. Mertens, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Microfluidic surface-enhanced Raman analysis systems by aerosol jet printing“, *IEEE Sensors, Microfluidic & Biosensors III*, akzeptiert.
- **N. Bolse**, M. Schend, A. Habermehl, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Transient response of a micro-fibrous web array for the discrimination of nitroaromatic explosive vapors“, *IEEE Xplore*, 978-1-5090-2392-9 (2017).
- **N. Bolse**, R. Eckstein, M. Schend, A. Habermehl, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Discrimination of trace nitroaromatics using linear discriminant analysis on aerosol jet printed fluorescent sensor arrays“, *Proc. SPIE*, 10231, 102310R (2017). („**Best Student Paper**“)
- **N. Bolse**, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „A comparative study of Coumarin 102 and Nile Red for the detection of explosives, warfare agents and narcotics by solution-phase fluorescence quenching“, *OSA Technical Digest, SeW1F.3* (2016).
- **N. Bolse**, G. Chouikh, M. Sellner, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Temperaturstabilisierung für Phosphoreszenz-Quenching-Sensoren zur Sauerstoffdetektion“, *MikroSystemTechnik Kongress Proceedings*, 796-799 (2015).

- **N. Bolse**, G. Chouikh, M. Sellner, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Temperature-control for optical vapor sensors based on photoluminescence quenching“, *OSA Technical Digest*, SeT2D.6 (2015).

Vorträge auf internationalen Konferenzen

- **N. Bolse**, R. Huber, A. Habermehl, R. Eckstein, G. Hernandez-Sosa, A. Mertens, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „A low-cost versatile fluorescence quenching detection system for liquid- and vapor-phase sensing“, *IEEE Sensors, Chemical Sensing in Gas and Vapours II*, Glasgow, Schottland (2017).
- C. Eschenbaum, **N. Bolse**, R. Eckstein, T. Rödlmeier, A. Habermehl, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, „Nitroaromatic explosive vapor detection using a digitally printed sensor array“, *SPIE Optics + Photonics, Organic Sensors and Bioelectronics X*, San Diego, USA (2017). („**Invited Talk**“)
- **N. Bolse**, R. Eckstein, M. Schend, A. Habermehl, G. Hernandez-Sosa, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Discrimination of trace nitroaromatics using linear discriminant analysis on aerosol jet printed fluorescent sensor arrays“, *SPIE Optics + Optoelectronics, Optical Sensors*, Prag, Tschechische Republik (2017).
- **N. Bolse**, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „A comparative study of Coumarin 102 and Nile Red for the detection of explosives, warfare agents and narcotics by solution-phase fluorescence quenching“, *OSA Advanced Photonics Congress, Optical Sensors*, Vancouver, Kanada (2016).
- **N. Bolse**, M. Schend, L. Bell, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „An embedded system for the evaluation of ultra-sensitive optical sensor arrays based on photoluminescence quenching“, *International Symposium on Olfaction and Electronic Noses (ISOEN)*, Dijon, Frankreich (2015).
- **N. Bolse**, G. Chouikh, M. Sellner, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Temperature-control for optical vapor sensors based on photoluminescence quenching“, *OSA Advanced Photonics Congress, Optical Sensors*, Boston, USA (2015).

Poster auf internationalen Konferenzen

- **N. Bolse**, „Aerosol jet printed optoelectronic noses and tongues for the discrimination of nitroaromatic traces“, *Karlsruhe Days of Optics & Photonics (KDOP)*, Karlsruhe, Deutschland (2017). („**3rd Best Poster**“)
- A. Habermehl, R. Eckstein, N. Strobel, **N. Bolse**, G. Hernandez-Sosa, A. Mertens, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Microfluidic surface-enhanced Raman analysis systems by aerosol jet printing“, *IEEE Sensors, Microfluidic & Biosensors III*, Glasgow, Schottland (2017).
- **N. Bolse**, M. Schend, A. Habermehl, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Transient response of a microfibrous web array for the discrimination of nitroaromatic explosive vapors“, *International Symposium on Olfaction and Electronic Noses (ISOEN)*, Montreal, Kanada (2017).
- **N. Bolse**, R. Eckstein, M. Schend, A. Habermehl, C. Eschenbaum, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, „Printed sensor arrays for the fluorescence detection of explosive traces“, *Engineering and Life*, Hannover, Deutschland (2016).
- A. Habermehl, R. Eckstein, **N. Bolse**, C. Eschenbaum, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, „Roll-to-roll fabrication approaches for surface-enhanced Raman spectroscopy“, *Engineering and Life*, Hannover, Deutschland (2016).

- **N. Bolse**, G. Chouikh, M. Sellner, C. Eschenbaum, U. Lemmer, „Temperaturstabilisierung für Phosphoreszenz-Quenching-Sensoren zur Sauerstoffdetektion“, *MikroSystemTechnik Kongress*, Karlsruhe, Deutschland (2015).
- **N. Bolse**, „Trace-vapor detection and gas sensing using photoluminescence quenching“, *Karlsruhe Days of Optics & Photonics (KDOP)*, Karlsruhe, Deutschland (2015).
- **N. Bolse**, „Trace-detection of organic compounds by luminescence quenching“, *KSOP Summer School*, Bad Herrenalb, Deutschland (2014).