

Elektronische Nasen für industrielle Hochleistungsanwendungen

M. Rapp, A. Voigt, IFIA; V. Hartmann, IPE

Einleitung

Drei der fünf menschlichen Sinneswahrnehmungen können längst durch künstliche Produkte nachgeahmt und teilweise sogar weit übertroffen werden. Anders beim Geschmacks- und Geruchssinn, bei dem es bislang an technisch ausgereiften Geräten mit vergleichbarer Leistungsfähigkeit fehlt. Speziell im Falle der Analyse komplexer organischer Gasgemische wurde, in Analogie zur Geruchswahrnehmung des Menschen, bereits in den 80er Jahren der Begriff „elektronische Nase“ geprägt [1].

Für „elektronische Nasen“ gibt es ein riesiges Einsatzpotenzial, das von der Gasanalyse in chemischen Anlagen über eine Überwachung des Frischegrades von Lebensmitteln bis hin zur Erkennung von Duftstoffen reicht. Insbesondere interessant ist die Analyse gasförmiger organischer Stoff-

gemische, die z.B. aus der flüssigen Phase in Produktionsprozessen verdampfen. Die meisten der bislang entwickelten „elektronischen Nasen“ messen die Änderung der Leitfähigkeit eines sensitiven Materials bei der Sorption eines Analyten. Das sensitive Material besteht entweder aus dotierten Metalloxiden, meist Zinndioxid [2, 3], oder aus leitfähigen Polymeren [4]. Diese Sensortypen haben jedoch nicht-lineare Kennlinien, so dass quantitative Aussagen über Einzelstoffe in Gemischen selbst mit modernen Auswertemethoden problematisch werden. Ein vielversprechender Sensortyp, der direkt Masseänderungen durch Sorption detektiert, beruht auf Messung der Schallgeschwindigkeitsänderung akustischer Oberflächenwellen („surface acoustic waves“ = SAW). Darauf basierend ist im Forschungszentrum Karlsruhe das System „SAGAS“ (= SAW Aroma und Gas Analyse System) entwickelt wor-

den. Es kann die verschiedensten organischen Gase sekunden-schnell unterscheiden und Konzentrationen der Einzelkomponenten direkt bestimmen. Für prozessanalytische Anwendung wird das System unter dem Namen „GASYS“ von der Firma Bürkert GmbH & Co KG als Lizenzpartner des Forschungszentrums vermarktet.

Sensoren und Messprinzip

Ausgangsbasis dieser Sensortechnik sind sogenannte SAW-Bauelemente, die in großen Stückzahlen kostengünstig produziert werden. Durch Beschichtung mit sensitiven Gas absorbierenden Materialien lassen sich daraus SAW-Chemosensoren herstellen. Aufgrund der großen Zahl möglicher Beschichtungen gestatten diese Sensoren prinzipiell die Detektion einer entsprechend großen Anzahl verschiedener Gase. In der Praxis bewährt hat sich jedoch eine Beschränkung auf organische Gase, die mit Hilfe von sensitiven Polymerfilmen detektiert werden. Die Beschichtung erfolgt meist mit einer Lösung des Polymers in einem organischen Lösemittel durch Spincoating- oder Spraying-Verfahren. Alternativ kann das Polymer auch direkt mit Hilfe verschiedener Vakuum-Abscheidungsverfahren deponiert werden. Die Qualitätssicherung erfolgt einfach durch Selektion der beschichteten Sensoren.

Das Messprinzip (Abb. 1) beruht auf der Änderung der Resonanzfrequenzen von SAW-Bauelementen bei der Sorption des Analyten [5]. Ein mit einem Polymer

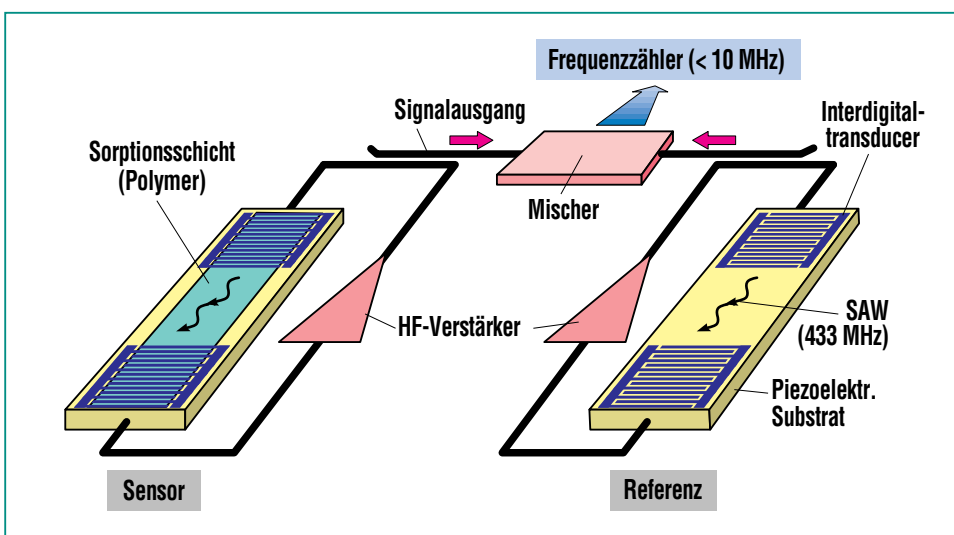


Abb. 1: Messprinzip: Ein mit einer selektiven Sorptionsschicht versehener SAW-Sensor und ein unbeschichteter Referenzsensor bestimmen jeweils die Frequenz einer Oszillatorschaltung. Die erzeugte Differenzfrequenz ist das eigentliche Sensorsignal.

beschichteter Sensor und ein unbeschichtetes Referenzelement dienen jeweils als frequenzbestimmende Komponente einer Oszillatorschaltung. Die Mischung der beiden Resonanzfrequenzen erzeugt eine Differenzfrequenz, das eigentliche Sensorsignal. Das hat den Vorteil, dass trotz der Nutzung von Hochfrequenzen in den Oszillatoren (433 MHz) eine vergleichsweise niedrige Differenzfrequenz (< 10 MHz) erzeugt wird, welche sich durch eine einfache Digitalelektronik erfassen lässt. Die Änderung der Differenzfrequenz steht in erster Näherung im linearen Zusammenhang mit dem Partialdruck des sorbierten Gases.

Sensorarrays und Signalmuster

Da Polymere nicht hinreichend selektiv auf bestimmte Analyten ansprechen, fasst man mehrere Sensoren zu einem „Sensorarray“ zusammen. Das Array liefert ein Signalmuster, das sich aus den Signalen der Einzelsensoren zusammensetzt. Diese können dann mit chemometrischen Verfahren ausgewertet werden, z.B. mit einer Hauptkomponentenanalyse oder mit künstlichen neuronalen Netzen [6]. Mit diesen Methoden und unterschiedlich beschichteten, „semi-selektiven“ SAW-Sensoren können Gasgemische sowohl qualitativ als auch quantitativ analysiert werden [7, 8]. Durch die gezielte Kombination geeigneter Beschichtungen lässt sich das SAW-Sensorarray an bestimmte Messaufgaben adaptieren. Sollen z.B. möglichst viele verschiedene Gase detektiert werden,

müssen Polymerschichten mit möglichst unterschiedlichen Sorptionseigenschaften kombiniert werden, um Signalmuster mit hoher Aussagekraft zu erhalten. Diese Forderung ist im Fall von massesensitiven Sensoren dann besonders einfach zu erfüllen. Zudem stellen massesensitive Sensoren außer der Sorptionsfähigkeit für Gase nur wenige Ansprüche an die verwendeten Beschichtungsmaterialien. Dementsprechend groß ist die Palette einsetzbarer Materialien. Wegen ihrer besonderen Eigenschaften wie Sorptionsfähigkeit, chemische Stabilität und Nichtflüchtigkeit werden Polymere bevorzugt, die als stationäre Phasen in der Gaschromatographie Verwendung finden.

Das Sensorsystem SAGAS

Kernstück von SAGAS ist ein im IFIA entwickeltes SAW-Sensorarray aus 8 SAW-Sensoren mit einem gemeinsamen Referenzsensor (Abb. 2). Zusammen mit Gaszuführung, Messzelle und Frequenzmisch-Elektronik bildet es den Sensorkopf, der durch ein hochfrequenzdichtes Gehäuse mit den Abmessungen 60 x 46 x 17 mm abgeschirmt ist. Die neue SAGAS-Generation nutzt zur Erfassung der Differenzfrequenzen ein patentiertes Multiplexverfahren [9], das zum Auslesen des kompletten Arrays nur eine Sekunde benötigt. Dadurch entfällt die Notwendigkeit der elektromagnetischen Trennung der



Abb. 2: SAW-Sensorarray im Demonstrationsgehäuse aus Plexiglas. Der Sensorkopf mit den Abmessungen 60×46×17 mm³ enthält 8 einzeln auswechselbare SAW-Sensoren.

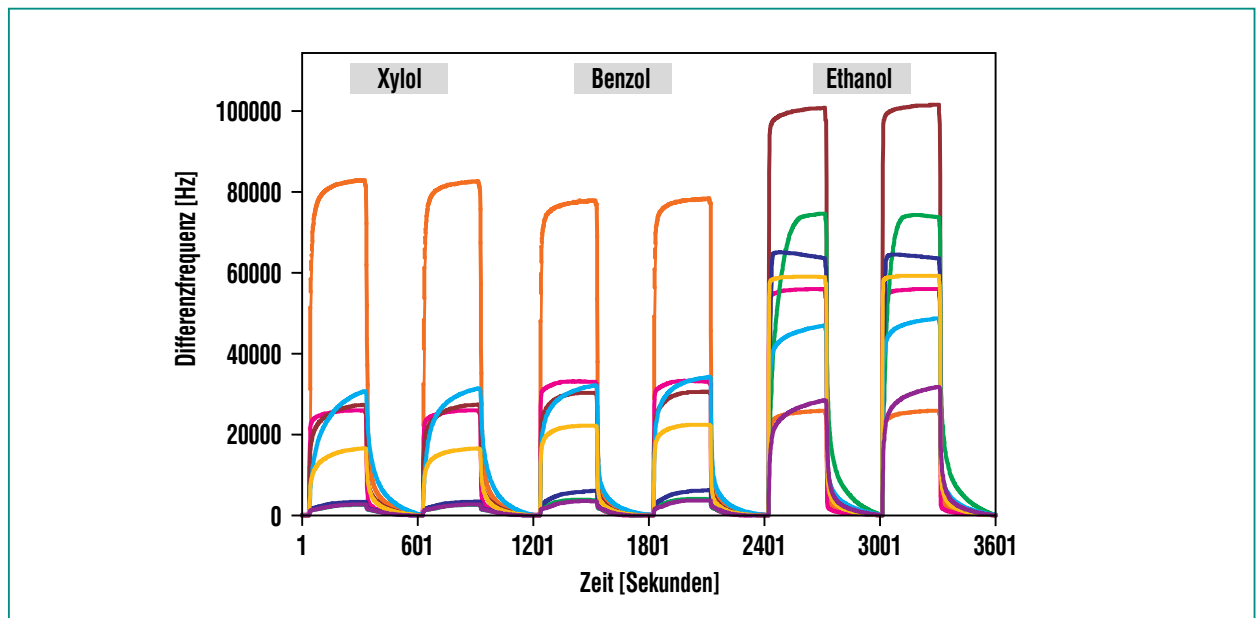


Abb. 3: Typische Sensorsignale durch dynamische Beprobung. Man erkennt die gute Reproduktion der Einzelmessungen und, je nach Analyt, die signifikanten Unterschiede in den einzelnen Sensorsignalen. Die angelegten Konzentrationen lagen hier zwischen 100 ppm – 400 ppm.

Oszillatoren, wodurch sich der Sensorkopf kompakter und kostengünstiger aufbauen lässt als bei einem früheren Ansatz [10]. Im

Sensorsystem erfolgt die Probenahme standardmäßig mit einer Membranpumpe, die abwechselnd Probe- bzw. Nullgas über den Sensorkopf pumpt. Die Abb. 3 zeigt daraus resultierende Messkurven. Man erkennt die schnelle Ansprechzeit, die gute Reproduzierbarkeit und die signifikanten Unterschiede in den einzelnen Sensorsignalen, die nach einer automatischen Mustererkennung zur selektiven Gaserkennung führen.

Die Ansteuerung des Sensorkopfes sowie die Daten-Akquisition und Verarbeitung übernimmt eine Digitalelektronik, die zusammen mit IPE entwickelt wurde. Abb. 4 zeigt das SAGAS-Sensormodul, das die Signalmuster mittels neuronaler Netze vollautomatisch auswertet. Die ermittelten Konzentrationen einzelner Komponenten in Gasmischungen wer-

den direkt auf dem Display angezeigt oder zur weiteren Datenverarbeitung und Visualisierung auf einen PC übertragen. Hierfür wurde bei IPE das Softwarepaket „KANGAROO“ (= Karlsruhe Neuronal Network Gas Analyzing Robust Operating Observer) entwickelt, in dem mehrere Mustererkennungsverfahren modular implementiert sind. Die Module lassen sich in Datenakquisition, Datenvorverarbeitung, Datenanalyse (Klassifikation oder Regression) und in das Erstellen der Klassifikatoren oder Regressoren einteilen. Durch die Modularisierung lassen sich neben SAGAS auch gleichzeitig weitere Sensorsysteme anschließen und diese dann in Kombination auswerten. Um eine Validierung und Überwachung der Sensorsysteme zu gewährleisten, können die Daten nach jedem Verarbeitungsschritt visualisiert werden.



Abb. 4: Das komplette SAW-Sensorsystem, das vom PC oder mit Hilfe eines Mikroprozessors gesteuert werden kann. Die Musteranalyse kann auch im Gerät selbst vorgenommen und das Ergebnis über ein Display zur Anzeige gebracht werden.

Qualitative Analyse

Hier geht es um die selektive Erkennung einzelner Stoffe oder unterschiedlicher Gasgemische. Im Rahmen eines Industrieprojektes mit der Schering AG wurde die Eignung von SAGAS für die Identifikation von flüssigen oder gasförmigen Rohstoffen für die organische Synthese getestet [11]. Die Abb. 5 zeigt den PCA-Plot von 14 verschiedenen Komponenten, die bei Schering für die Synthese eines Wirkstoff-Zwischenproduktes verwendet werden: Alle Substanzen sind gut voneinander zu unterscheiden. Insbesondere konnte Wasser durch eine geschickte Auswahl von sensitiven Substanzen für das Sensorarray zuverlässig von den anderen Stoffen diskriminiert werden, was am relativ großen Abstand des Clusters für Wasser von den Clustern der anderen Stoffe zu erkennen ist.

Quantitative Analyse

Bei einer quantitativen Analyse werden die Konzentrationen einzelner Komponenten in einem Stoffgemisch direkt bestimmt. Sie stellt somit eine Steigerung der qualitativen Analyse dar und ist mit SAGAS ebenfalls durchführbar! Industriell erfolgreich erprobt wurde dies bereits bei verschiedenen binären und ternären Mischungen organischer Lösungsmittel [12, 13]. Als Beispiel sei hier die schnelle Prozesskontrolle einer präparativen HPLC-Anlage im Rahmen des oben genannten Industrieprojektes genannt. Dabei war eine On-Line-Überwachung verschiedener binärer Lösemittelgemische erforderlich, um Betriebsstörungen schnell erkennen

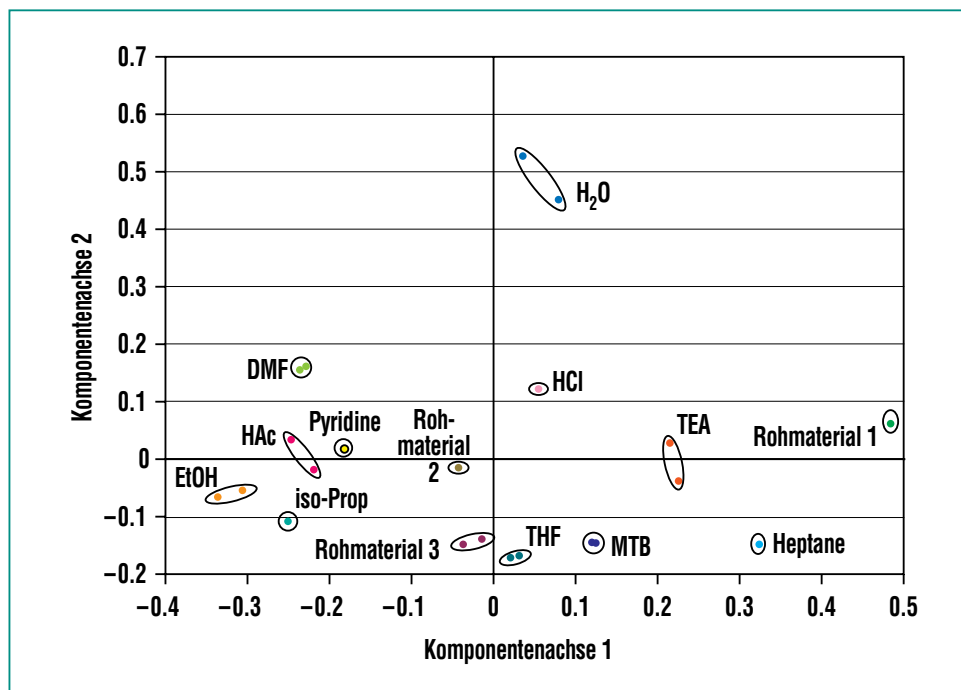


Abb. 5: Hauptkomponentenanalyse (PCA) von 14 verschiedenen Lösemitteln, wie sie für eine einer pharmazeutische Synthese verwendet werden. Ziel war die Identitätskontrolle von organischen Stoffen im Dampfraum von Rohstoffbehältern. Alle Stoffe konnten gut voneinander und insbesondere gegen Wasserdampf diskriminiert werden.

zu können. Die Messung mit dem Sensorsystem erfolgte quasi kontinuierlich, indem ein Teil des Lösemittelflusses abgezweigt und mittels Permeationszelle in der Gasphase mit dem Sensorsystem analysiert wurde. Analysen von Methanol-Wasser-Mischungen werden hier beispielhaft vorgestellt. In einer Kalibrationsphase mit voreingestellten Konzentrationsverhältnissen wurden zunächst Datensätze für das Training der Mustererkennungs-Software von SAGAS generiert. Die Ergebnisse der nachfolgenden Gemisch-Analysen sind in Abb. 6 dargestellt. Aus dem Diagramm geht hervor, dass über den ganzen Konzentrationsbereich der mittlere Analysefehler bei Hexan-Ethylacetat-Mischungen un-

ter 1% liegt! Bei einem anderen Gemisch aus Methanol und Wasser lag der Analysefehler zwar „nur“ bei 1,25 %, da Methanol und Wasser sehr ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen. Die erreichte Genauigkeit speziell für diese Stoffkombinationen über den weiten Konzentrationsbereich stellt jedoch ein hervorragendes und bislang unerreichtes Ergebnis dar.

Die an diesem Beispiel demonstrierte Genauigkeit gilt allerdings nur für Mischungen einer zuvor eintrainierten Stoffkombination, wie sie bei vielen Messaufgaben in der Prozessanalytik vorliegen. Bei anderen Anwendungen, z.B. in der Umweltanalytik, ist dagegen mit Störungen durch nicht eintraini-

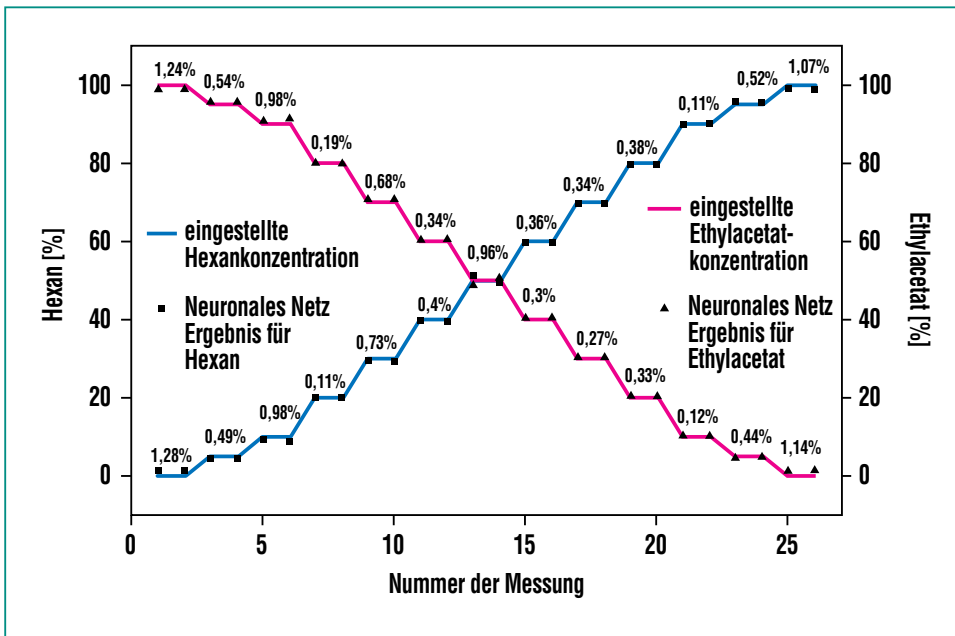


Abb. 6: Quantitative Analyse eines binären Gasmischungs aus Hexan und Ethylacetat mittels neuronaler Netze. Die durchgezogenen Linien stellen die vorgegebenen Konzentrationen und die Symbole jeweils die vom neuronalen Netz erkannten Konzentrationen dar. Die mittlere Abweichung war besser als 1%!

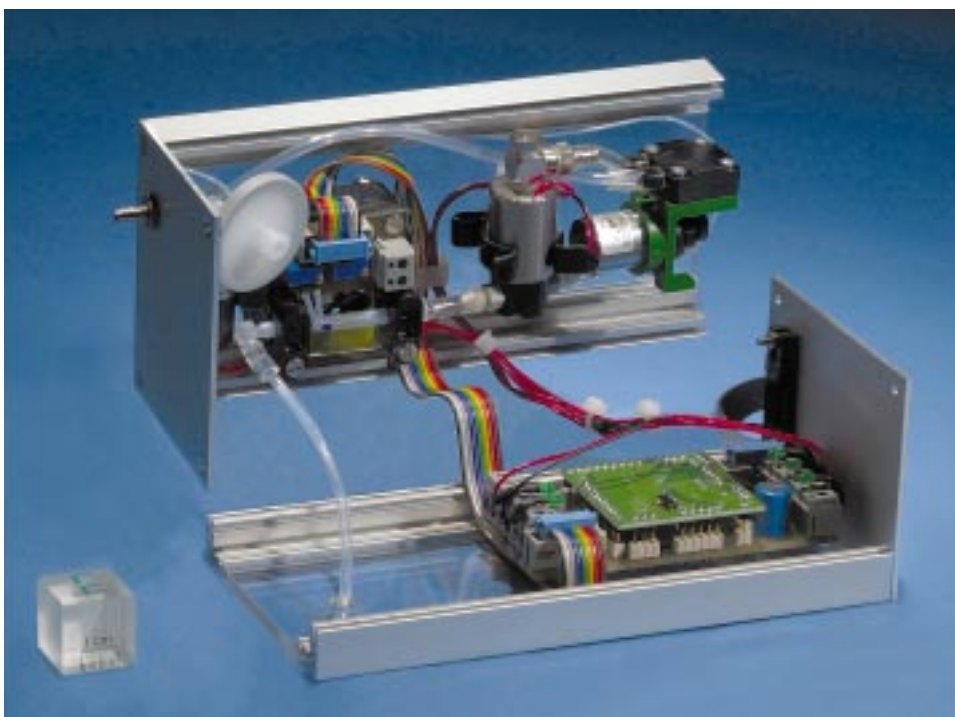


Abb. 7: Foto des geöffneten Trap-Gesamtmoduls mit Ansteuerelektronik. Es kann optional mit allen SAGAS-Geräten verwendet werden.

nierte Fremdkomponenten zu rechnen. Um Fehlinterpretationen durch die Auswerte-Software zu vermeiden, ist eine vorgeschaltete „Bekannt/Unbekannt“-Erkennung der Sensor-Signalmuster erforderlich. Mittlerweile wurde dies mit den SAGAS-Geräten und den in der Software verwendeten neuronalen Netzen ebenfalls erfolgreich erprobt. Ein anderer Weg, Störkomponenten durch eine spezielle Probenahme auszuschalten, wird im Folgenden erläutert.

Neue Entwicklungen / Aktueller Stand

Aktuelle Entwicklungen in der SAW-Sensortechnik zielen auf einen noch kostengünstigeren Aufbau ab, um wirklich „massenmarkttaugliche“ elektronische Nasen für Anwendungen des täglichen Bedarfs zu schaffen. Die Arbeiten sind Teil des HGF-Strategiefonds-Projektes „ELMINA“, welches auch die Kombination eines Metalloxid-Sensorarrays (KAMINA) mit dem SAW-Sensorarray (SAGAS) vorsieht. SAW-seitig ist hierfür die vollständige Integration der Probenahme und Sensortechnik in den elektronischen Aufbau geplant. Das daraus entstehende SAW-Mikroarray existiert bereits in Form eines Adapters, der ein Probevolumen von nur 80µl aufweist. Daraus resultieren extrem geringe Ansprechzeiten: Eine qualitative Analyse benötigt nur noch 2 Sekunden! Eine weitere Neuerung betrifft die Probenahmetechnik: Hierzu wurde im IFIA speziell für SAGAS eine Einheit zur schnellen Anreicherung der Analyten entwickelt (Abb. 7). Diese Technik wird als Trap-Verfahren bezeichnet und beispielsweise

se in der Gaschromatographie eingesetzt. Ihre Miniaturisierung in Kombination mit SAGAS verbessert nun dessen Leistungsfähigkeit in mehrfacher Hinsicht:

- Für die meisten organischen Gase können in Abhängigkeit von Beprobungsdauer und Leistungsfähigkeit des Trap-Materials die Nachweisgrenzen erheblich verbessert werden.
- Durch selektive Anreicherung von spezifischen Stoffgruppen wird die Unterdrückung störender Majorkomponenten, wie z.B. Wasserdampf, möglich.
- Da nur zwei Systemzustände gemessen und miteinander verglichen werden (nicht angereichert – angereichert), kann auf ein Referenzgas verzichtet werden, was eine unabdingbare Voraussetzung für Handgeräte oder kostengünstige Sensornetze zur MAK- oder Unfallüberwachung in Industriebetrieben darstellt.
- Durch den Einsatz der Trap wird der Einfluss langsamer Sensordriften erheblich reduziert. Unabhängig von der Probenahmedauer (Bereich 3-60 min) bleibt die eigentliche kurze Messzeit von nur 10 s konstant! Dies ist überall dort vorteilhaft, wo nur langsame Konzentrationsänderungen zu erwarten sind, beispielsweise bei der Raumluftüberwachung.

Die Abb. 8 zeigt eine typische Messung eines SAGAS-Systems mit Trap. Das Absorbiermaterial „Tenax“ reichert selektiv unpolare Kohlenwasserstoffe (KW), Aromaten und chlorierte KWs an. In der Heizphase werden diese Stoffe

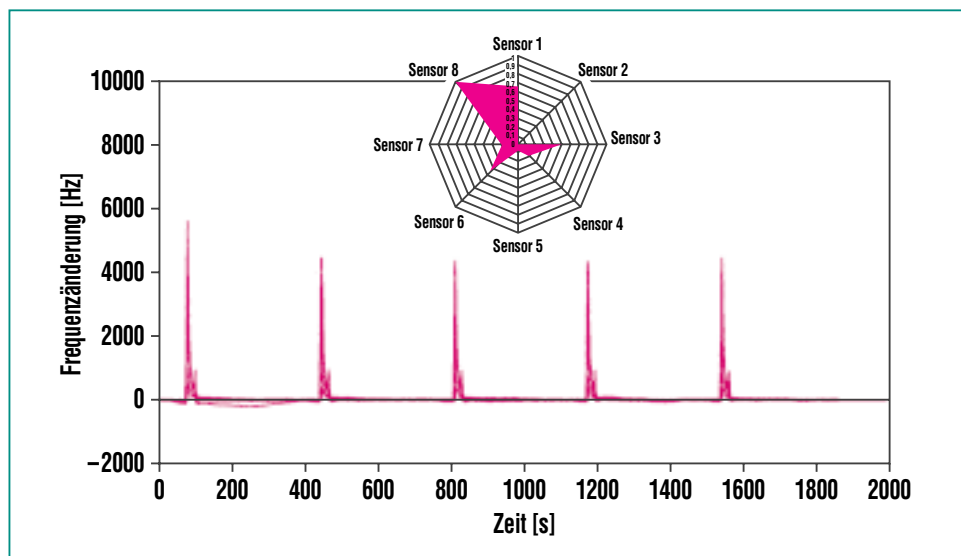


Abb. 8: Typische Messsignale von SAGAS mit dem Trap-Modul, gefüllt mit Tenax als Absorbens und mehrfacher Probenahme von Perchlorethylen als Analyt bei einer Konzentration von nur 1 ppm!

Analyt	ZZ [s]	NWG[ppb]	MAK [ppb]
n-Decan	240	15	[500.000]
Styrol	240	16,5	20.000
Xylol	240	31	100.000
Ethylbenzol	240	38	100.000
n-Octan	240	46	500.000
Toluol	240	86	50.000
Tetrachlorethen	150	96	50.000
Benzol	600	410	[1.000]
n-Heptan	140	560	500.000
Tetrachlormethan	600	1.200	10.000
n-Hexan	240	2.300	50.000
Aceton	240	6.400	500.000
Dichlormethan	240	9.000	100.000
Ethanol	240	37.00	500.000

Tab. 1: Aktuelle Nachweisgrenzen von SAGAS mit Trap. Zusätzlich angegeben sind die Zeiten für die Anreicherung in Sekunden und die derzeitigen Werte für die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK).

fe desorbiert und über die Sensoren geleitet: Unabhängig von der eigentlichen Absorptionszeit entstehen scharfe Signalspitzen, die einer Mustererkennung zugeführt werden. Das hier für 1 ppm Perchlorethylen (PER) gezeigte Mus-

ter kann, unabhängig von der Luftfeuchte, noch bis zu extrem niedrigen Konzentrationen von 0,01 ppm sicher erkannt werden. Tab. 1 zeigt nun tabellarisch die aktuellen Nachweisgrenzen des Systems mit Tenax-Trap. Für un-

polare Stoffe sind sie durchweg im ppb-Bereich, was natürlich die Absorptionseigenschaft des Absorbermaterials Tenax widerspiegelt. Mit einem polaren Material, beispielsweise „Carbowax“, könnten auch die Alkohole im ppb-Bereich nachgewiesen werden.

Zusammenfassung

In diesem Bericht wurde an einem konkreten Beispiel, dem im Forschungszentrum entwickelten Sensorsystem „SAGAS“, das Potenzial „elektronischer Nasen“ aufgezeigt. Es ist in seinem derzeitigen Entwicklungsstadium

nicht nur in der Lage, die verschiedensten organischen Gase schnell und zuverlässig voneinander zu unterscheiden, sondern kann Gasgemische auch quantitativ analysieren. Die Ergebnisse im Rahmen einer Anwendungsstudie bei der Schering AG in Berlin zeigen, dass man in der chemischen Analytik mit der SAW-Gassensorik neue Wege gehen kann. Darüber hinaus erlaubt die große Vielfalt chemisch-sensitiver Polymerbeschichtungen eine einfache Optimierung von SAGAS für die verschiedensten Messaufgaben. Die Verwendung neuer Sensorschichten und der Einsatz appli-

kationsspezifischer Probenahme-Systeme lassen viel Raum für zukünftige Entwicklungen. Insbesondere sind hierbei spezielle Anreicherungs-einheiten zu nennen, die dem Sensorsystem eine ganze Reihe neuer und aufregender Anwendungsfelder bescheren. Dieses Know-How, generiert im Forschungszentrum, wird künftig bei verschiedenen Lizenzpartnern zu neuen Produkten umgesetzt.

Literatur

- [1] J.W. Gardner, P.N. Bartlett, *Sensors and Actuators B*, 1994, 18-19, 211
- [2] U. Weimar, K. D. Schierbaum, W. Göpel, *Sensors and Actuators B*, 1, 1990, 93-96
- [3] J. Goschnick et al., *FZKA-Nachrichten*, in diesem Band
- [4] <http://cyranosciences.com/>
- [5] H. Wohltjen, *Sens. and Act.* 1984, 5, 305 ff.
- [6] R. Rojas, „Theorie der neuronalen Netze“, Springer-Verlag, Berlin 1993
- [7] M. Rapp, J. Reibel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 44 (1996), S. 1088-1092
- [8] V. Hartmann, T. Wessa, *GIT, Laborzeitschrift*, April 1999, 332 ff.
- [9] M. Rapp, J. Reibel, A. Voigt, M. Balzer, O. Bülow, *Sensors and Actuators*, B65/1-3 (2000), 169-172
- [10] M. Rapp, B. Böß, A. Voigt, H. Gemmeke, H. J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.* 352 (1995), 699-704
- [11] M. Rapp, J. Reibel, T. Wessa, *Sonderpublikation der Zeitschrift LaborPraxis "Labor 2000"*, Ausgabe 2000 (B19121) November 1999, S. 122-127
- [12] T. Wessa, S. Küppers, G. Mann, M. Rapp, J. Reibel, *Organic Process Research & Development*, Vol. 4 (2000), 102-106
- [13] T. Wessa, S. Küppers, M. Rapp, J. Reibel, *Sensors and Actuators B, special issue of Prof. Göpel in memoriam*, B70 (2000), 203-213