



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5817

**Grundlegende Untersuchungen
zum Verhalten von chemischen
Sensoren auf der Basis
akustischer Oberflächenwellen
und Einsatz zur Detektion
komplexer flüchtiger
organischer Stoffgemische**

S. Stier

Institut für Instrumentelle Analytik

Juni 1997

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5817

**Grundlegende Untersuchungen
zum Verhalten von chemischen Sensoren auf der Basis
akustischer Oberflächenwellen
und Einsatz zur Detektion
komplexer flüchtiger organischer Stoffgemische**

Stefan Stier

Institut für Instrumentelle Analytik

**Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte
Dissertation**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Zur Durchführung grundlegender Untersuchungen zum Verhalten von chemischen Sensoren auf der Basis akustischer Oberflächenwellen (OFW) wurde eine Versuchsanlage, bestehend aus einer Gasmischanlage, dem OFW-Sensorarray und einem Gaschromatographen mit FID und WLD, aufgebaut. Diese ermöglicht, Kalibriergase und Modellgemische rechnergesteuert mit definierten Analytgasgehalten im ppm(v)- und ppb(v)-Bereich herzustellen, zu untersuchen und ihre Zusammensetzung zu kontrollieren. Als Analyten wurden Benzol, Chloroform, Ethanol, Ethylacetat, Oktan, Tetrachloroethylen, Toluol, Xylol und Wasser eingesetzt.

Zur Untersuchung der Gasgemische wurde das OFW-Sensorarray mit unterschiedlich selektiven Sensoren im Oszillatorschaltkreis betrieben. Die Selektivitätsunterschiede wurden meist durch unterschiedliche Polymerbeschichtungen auf Siemens 433,92 MHz (Rayleigh-Wellen) oder Murata 380 MHz (transversale Oberflächenwellen) OFW-Bauelementen erreicht. Durch die Entwicklung einer neuartigen Beschichtungstechnik konnten erstmals exakt definierte Mengen an Beschichtungsmaterial gut reproduzierbar auf die Bauelemente aufgebracht werden. Dadurch ließ sich der Einfluß der wichtigsten Parameter auf das Meßsignal der Sensoren untersuchen und ihr Einfluß unter den Betriebsbedingungen des Sensorarrays (Meßtemperatur: 5°C bis 25°C, Gesamtgasstrom: 1000 ml/min) bewerten. Temperatur- und Strömungsgeschwindigkeitsschwankungen und auch die Oberflächenleitfähigkeit der Sensoren zeigten keinen Einfluß auf das Meßsignal. Durch die Wahl geeigneter Sensoren und Phasenlagen konnten Einflüsse der Oberflächenkapazität und IDT-Kapazitätsänderungen bei der Analyt-Begasung vernachlässigbar gering gehalten werden. Es wurde festgestellt, daß der Einfluß der Massebeladung nur etwa 9 % bis 33 % der Größe der experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten betrug. Folglich muß der Hauptbeitrag zur Größe des Meßsignals der Quellung und der damit verbundenen Erweichung des Polymerfilms zugeschrieben werden. Im Rahmen der Untersuchungen wurde der Einfluß der Viskoelastizität der Polymerbeschichtung in Abhängigkeit von der Beschichtungshöhe experimentell bestimmt. Sensoren mit akustisch dicken Beschichtungen zeigten eine starke Abhängigkeit der Meßsignale von der Viskoelastizität der Sensorbeschichtung. Bei Sensoren mit akustisch dünnen Beschichtungen konnte nur ein sehr geringer Einfluß beobachtet werden. Dieses Ergebnis macht deutlich, daß der üblicherweise benutzte „Wohltjen-Ansatz“ nur ungenügend die Änderung der Frequenz eines Sensors bei Erhöhung der Polymerbeschichtung oder bei einer Analyt-Begasung beschreibt. Als weiteres wichtiges Ergebnis konnte der Einfluß der Phasenlage, bei der der Sensor im Oszillatorschaltkreis betrieben wird, auf das Meßsignal beschrieben werden. Dieser Effekt läßt sich unter anderem zur Steigerung der Sensitivität der Sensoren ausnutzen. Durch Parameteroptimierung ließ sich die Empfindlichkeit des Sensorsystems drastisch steigern. Für Oktan und Xylol konnten Nachweisgrenzen im mittleren, für Chloroform, Ethylacetat und Benzol im oberen ppb(v)-Bereich erreicht werden. Die dafür verwendeten Kalibriergeraden hatten bis in den oberen ppb(v)-Bereich eine hervorragende Linearität.

Zur Detektion komplexer flüchtiger organischer Stoffgemische anhand ihrer Headspace-Komponenten wurde vorwiegend das neu entwickelte SAGAS-Sensorsystem eingesetzt. Die Datenauswertung erfolgte mit geeigneten chemometrischen Methoden. Als Beispiele aus dem Lebensmittelsektor wurden verschiedene Alkoholika, Pfeffer-, Röstkaffee- und Käsesorten unterschieden sowie die Alterung von Fisch erfolgreich untersucht. Von umwelttechnischer Relevanz war die gelungene Unterscheidung von Erdgasproben mit und ohne Tetrahydrothiophenzusatz und die Simulation der Luft an Tankstellen durch Modellgemische aus Benzol und Oktan, wobei Benzolgehalte im Bereich der TRK und des Kurzzeitwertes der TRG (1994) erfaßt werden konnten. Zur Simulation von Mehrstoffgemischen wurde ein Gemisch aus Methanol, Ethylacetat und Xylol in feuchtem Trägergas eingesetzt und mit Hilfe neuronaler Mustererkennung ein Kalibriermodell erstellt. Die maximalen mittleren Abweichungen der Meßwerte vom vorhergesagten Wert des trainierten Netzes betrugen, je nach Analyt, nur 2 % bis 8 %.

Basic Studies on the Behavior of Chemical Sensors Based on Surface Acoustic Waves and Their Use for Detection of Complex Volatile Organic Substance Mixtures

Abstract

For the performance of basic studies on the behavior of chemical sensors based on surface acoustic waves (SAW) a test facility consisting of a gas mixing system, a SAW sensor array and a gas chromatograph with FID and WLD was set up. It allowed computer-controlled generation of calibration gases and model mixtures with defined analytical gas contents in the ppm(v) and ppb(v) range as well as their investigation and the control of their composition. Benzene, chloroform, ethanol, ethyl acetate, octane, tetrachloroethylene, toluene, xylene and water were applied as analytical substances.

The SAW sensor array used for the investigation of the gas mixtures was equipped with sensors of variable selectivity in the oscillator circuit. Differences in selectivity were mostly achieved by various polymer coatings on Siemens 433.92 MHz (Rayleigh Waves) or Murata 380 MHz (Surface Transverse Waves) SAW devices. Due to the development of a novel coating technique, it was possible for the first time to apply exactly defined amounts of coating material to the components in a reproducible manner. Thus, the influence of the most important parameters on the measuring signals of the sensors could be studied and their effect under operating conditions of the sensor array (measuring temperature: 5 °C to 25 °C, total gas flow: 1000 ml/min) could be evaluated. Temperature and flow rate fluctuations as well as the surface conductivity of the sensors did not have any influence on the measuring signal. By selecting suitable sensors and phase relations, the effect of surface capacity and IDT capacity changes under the analytical gas load could be kept negligibly small. It was found out that the influence of mass load amounted to about 9% to 33% of the experimentally determined distribution coefficient only. As a consequence, the main contribution to the value of the measuring signal must be attributed to swelling and the associated softening of the polymer film. Within the framework of these studies, the influence of viscoelasticity of the polymer coating was determined experimentally as a function of the coating height. Sensors with acoustically thick coatings exhibited measuring signals which were strongly dependent on the viscoelasticity of sensor coating. For sensors with acoustically thin coatings, a rather small influence was observed. This result shows that the variation of sensor frequency with increasing polymer coating or under analytical gas load is insufficiently described by the usually applied „Wohltjen approach“. Furthermore, the influence of the phase relation at which the sensor is operated in the oscillator circuit on the measuring signal could be described. This effect may be used for increasing the sensitivity of sensors, for instance. By parameter optimization, sensitivity of the sensor system may be increased considerably. For octane and xylene, detection limits in the medium, for chloroform, ethyl acetate and benzene detection limits in the upper ppb(v) range were achieved. The calibration curves applied exhibited excellent linearity up to the upper ppb(v) range.

The detection of complex volatile organic substance mixtures was mainly accomplished on the basis of their headspace components by means of the new developed SAGAS sensor system. Data evaluation was performed by suitable chemometric methods. As examples from the food sector, various alcoholics, pepper, coffee, and cheese types were distinguished and the ageing of fish was studied successfully. Of relevance from the environmental point of view was the successful distinction of natural gas samples with and without tetrahydrothiophene as well as the simulation of air at gas stations using model mixtures of benzene and octane. The benzene contents recorded were in the range of the standard technical concentration levels and short-term values given by the German Regulation for Hazardous Substances (TRG, 1994). For the simulation of multiple substance mixtures, a mixture of methanol, ethyl acetate and xylene was applied in a wet carrier gas and a calibration model was obtained by means of neuronal pattern recognition. Depending on the analytical gas, maximum mean deviations of the measured values from the predicted value of the trained network amounted to 2 to 8% only.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Theorie der Oberflächenwellen	3
2.1	Oberflächenwellen	3
2.1.1	Rayleigh-Wellen.....	3
2.1.2	„Surface Skimming Bulk Waves“ (SSBW)	4
2.1.3	Transversale Oberflächenwellen.....	5
2.2	Akustische Plattenmoden	6
2.3	Piezoelektrizität	6
2.3.1	Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Substraten	7
2.4	Aufbau und Funktion von OFW-Bauelementen	7
2.4.1	Verzögerungsleitung	9
2.4.2	Resonator	9
2.5	Meßprinzip	10
3	Einflußgrößen auf das Meßsignal	12
3.1	Temperatur.....	12
3.2	Druck.....	13
3.2.1	Einfluß einer Druckänderung des Meßgases auf die Sensitivität von Sensoren	14
3.3	Elektrische Störung	14
3.3.1	Oberflächenleitfähigkeit.....	15
3.3.2	Oberflächenkapazität.....	18
3.4	Kapazität der IDT im Oszillatorschaltkreis.....	20
3.5	Viskoelastizität	22
3.5.1	Scher- und Kompressions-Modul	22
3.5.2	Einfluß von Scher- und Kompressionsmodul auf die OFW.....	24
3.5.3	Berechnung der Abhängigkeit der Dämpfung und der Beschichtungsfrequenz von der Polymerhöhe	28
3.6	Massebelegung	32
3.7	Quellung der Sensorbeschichtung.....	33
4	Wechselwirkungen der Analyten mit Sensorbeschichtungen	34
4.1	Verteilungsverhalten der Analyten.....	34
4.1.1	Modelle zur Vorhersage von Verteilungskoeffizienten.....	35
4.2	Sorptionsisothermen	37
4.3	Diffusion der Analyten in der Sensorbeschichtung	39
5	Chemometrische Methoden	40
5.1	Methoden zur qualitativen Auswertung der Meßdaten.....	40
5.1.1	Netzdiagramm.....	40
5.1.2	Hauptkomponentenanalyse.....	41

5.2	Methoden zur quantitativen Auswertung der Meßdaten.....	42
5.2.1	Multivariate Lineare Regression	42
5.2.2	Künstliche neuronale Netze	42
6	Versuchsanlage und -durchführung	44
6.1	Aufbau der Versuchsanlage.....	44
6.1.1	Die Gasmischanlage	45
6.1.1.1	Aufbau der Gasmischanlage.....	45
6.1.1.2	Automatisierung der Gasmischanlage	48
6.1.2	Das OFW-Sensorarray	48
6.1.2.1	Aufbau des OFW-Sensorarrays.....	48
6.1.2.2	Meßaufbau bei direkter Messung der Hochfrequenzen.....	49
6.1.2.3	Meßaufbau bei Messung der Differenzfrequenzen.....	50
6.1.3	Der Gaschromatograph	52
6.1.3.1	Modifikationen des GC in der Vorexperimentierphase	53
6.1.3.2	Meßverfahren und Kalibrierung des Gaschromatographen	53
6.1.3.3	Automatisierung des Gaschromatographen.....	56
6.2	Aufbau der Sensoren.....	56
6.2.1	Verwendete OFW-Bauelemente	56
6.2.2	Verwendete Beschichtungsmaterialien.....	59
6.2.3	Messung der Phasen- und der Transmissionskurve.....	61
6.3	Verwendete Analyten.....	63
6.4	Versuchsdurchführung.....	64
7	Beschichtungstechnik und Charakterisierung der Beschichtungen	65
7.1	Voruntersuchungen mit Spin- und Spray-Coating-Verfahren	65
7.2	Entwicklung der Beschichtungstechnik	66
7.3	Mikroskopische Untersuchung der Sensorbeschichtungen	70
7.3.1	Versuche zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit der Sensoren durch Temperung.....	74
7.3.2	Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit der Sensoren durch Veränderung der Grenzflächenspannungen.....	76
7.4	Reproduzierbarkeit der hergestellten Sensoren	82
7.5	Bestimmung der Beschichtungshöhe von Sensoren.....	83
8	Ergebnisse und Diskussion	85
8.1	Untersuchung der Einflußgrößen auf das Meßsignal.....	85
8.1.1	Temperatur	85
8.1.1.1	Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz für die in der Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente	85
8.1.1.2	Einfluß der Sensorbeschichtung auf die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz	86
8.1.1.3	Einfluß der Meßtemperatur auf die Sensitivität von Sensoren.....	88
8.1.2	Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Resonanzfrequenz.....	90
8.1.2.1	Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit von Meß- und Spülgas auf die Sensitivität der Sensoren.....	91

8.1.3	Elektrische Störung.....	93
8.1.3.1	Einfluß der Oberflächenleitfähigkeit auf die Meßsignale.....	93
8.1.3.2	Einfluß der Oberflächenkapazität auf die Meßsignale.....	94
8.1.4	Einfluß der Kapazität der IDT auf die Meßsignale.....	98
8.1.5	Viskoelastizität.....	99
8.1.5.1	Einfluß des Scher-Speicher-Moduls auf den Verlauf von Dämpfung und Beschichtungsfrequenz bei einer Zunahme der Beschichtungshöhe.....	99
8.1.5.2	Einfluß des Scher-Speicher-Moduls der Polymerbeschichtung auf die Sensitivität von Sensoren.....	104
8.1.6	Vergleich des theoretisch und experimentell ermittelten Einflusses der Massebelegung auf die Beschichtungsfrequenz.....	108
8.1.7	Eignung der Modelle zur Vorhersage des Verteilungskoeffizienten und Folgerungen.....	110
8.1.8	Einfluß der Phasenlage auf die Sensitivität von Sensoren.....	114
8.1.9	Abschließende Diskussion der Einflußgrößen auf das Meßsignal.....	118
8.2	Charakterisierung der Sensoren.....	119
8.2.1	Ansprechverhalten der Sensoren.....	119
8.2.2	Nachweisgrenzen.....	123
8.2.3	Meßbereich und Linearität der Sensoren.....	128
8.2.4	Reproduzierbarkeit der Messungen und Reversibilität der Sensoren.....	129
8.2.5	Selektivität und Sensitivität der Sensoren.....	130
8.2.6	Alterung der Sensoren.....	132
8.3	Vergleich der Eigenschaften der Siemens- und der Murata-Bauelemente.....	133
8.4	Vergleich von OFW- mit BAW-Sensoren.....	134
8.5	Einsatz des OFW-Sensorarrays zur Detektion flüchtiger organischer Stoffgemische	137
8.5.1	Unterscheidung von verschiedenen Proben anhand ihrer Headspace-Komponenten.....	137
8.5.1.1	Unterscheidung verschiedener Rauchtobake.....	138
8.5.1.2	Unterscheidung gemahlener Röstkaffeesorten.....	138
8.5.1.3	Unterscheidung gemahlener Sorten weißen Pfeffers.....	139
8.5.1.4	Unterscheidung von Käsesorten.....	140
8.5.2	Tetrahydrothiophen in Erdgas.....	141
8.5.3	Bestimmung des Alterungsgrades von Fisch.....	142
8.5.4	Untersuchung von binären Gasmischen aus Benzol und Octan.....	147
8.5.5	Untersuchung von ternären Gasmischen aus Methanol, Ethylacetat und Xylol.....	149
9	Zusammenfassung	153
10	Literaturverzeichnis	156
11	Anhang	161

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Darstellung der Sagittalebene im kartesischen Koordinatensystem	4
Abbildung 2.2: Vergleich der drei vorgestellten Oberflächenwellentypen	5
Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines OFW-Bauelements als Verzögerungsleitung	9
Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau eines OFW-Bauelements als Resonator	10
Abbildung 2.5: Resonator-Bauelement als frequenzbestimmendes Glied in einem Oszillatorschaltkreis.....	10
Abbildung 3.1: Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung von Schwingquarzen.....	13
Abbildung 3.2: Berechnung der Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Oberflächenleitfähigkeit	16
Abbildung 3.3: Berechnung der Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Oberflächenkapazität.....	18
Abbildung 3.4: Darstellung der Phasengänge der Oszillatorelektronik und des Siemens-Bauelements	21
Abbildung 3.5: Berechnete Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der IDT-Kapazität	21
Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der uniaxialen Scher-Deformation eines Körpers.....	22
Abbildung 3.7: Abhängigkeit des Quotienten R vom Betrag des Scher-Moduls $ G^* $	27
Abbildung 3.8: Berechneter Verlauf der Beschichtungsfrequenz für ein Murata-Bauelement.....	29
Abbildung 3.9: Berechneter Verlauf der Dämpfung α/k_0 für ein Murata-Bauelement.....	30
Abbildung 3.10: Berechneter Verlauf der Beschichtungsfrequenz ein Siemens-Bauelement.....	31
Abbildung 3.11: Berechneter Verlauf der Dämpfung α/k_0 für ein Siemens-Bauelement.....	31
Abbildung 4.1: Schematische Darstellung typischer Sorptionsisothermen (nach [Rog85])	38
Abbildung 5.1: Netzdiagramme der homologen Reihe Methanol, Ethanol und Propanol.....	41
Abbildung 5.2: Künstliches neuronales Netz zur quantitativen Bestimmung eines Gasgemisches	43
Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage.....	44
Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der neu aufgebauten Gasmischanlage	46
Abbildung 6.3: Vermischung der Gasströme in der ersten Verdünnungsstufe	47
Abbildung 6.4: Schematischer Aufbau des OFW-Sensorarrays (ohne Gehäusedeckel)	48
Abbildung 6.5: Meßaufbau bei direkter Messung der Hochfrequenzen	49
Abbildung 6.6: Meßaufbau zur Messung der Differenzfrequenzen	50
Abbildung 6.7: Aufnahme des SAGAS-Sensorsystems mit geöffnetem Gehäuse.....	51
Abbildung 6.8: Schematischer Aufbau des gelieferten Gaschromatographen.....	52
Abbildung 6.9: Schematischer Aufbau des Gaschromatographen nach dem Umbau.....	53
Abbildung 6.10: Anordnung zur Kalibrierung des Gaschromatographen	54
Abbildung 6.11: Lichtmikroskopische Aufnahme eines unbeschichteten Siemens-Bauelements.....	57
Abbildung 6.12: Übertragungskennlinie des unbeschichteten Siemens-Bauelements.....	58
Abbildung 6.13: Lichtmikroskopische Aufnahme eines unbeschichteten Murata-Bauelements.....	58
Abbildung 6.14: Übertragungskennlinie des unbeschichteten Murata-Bauelements	59
Abbildung 6.15: Veränderung der Transmissionskurve und der Phasenkurve eines Siemens-Bauelements.....	62
Abbildung 6.16: Signalverlauf bei der zweimaligen Beprobung Sensors mit Xylof.....	64
Abbildung 7.1: Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Düsenöffnung des Airbrush.....	67
Abbildung 7.2: Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Konzentration der Beschichtungslösung.....	69
Abbildung 7.3: Zunahme der Beschichtungsfrequenz mit der Anzahl der Überfahrungen des Airbrush	70
Abbildung 7.4: Aufnahme der Oberflächenstruktur eines mit PECH beschichteten Siemens-Bauelements	71
Abbildung 7.5: Aufnahme der Oberflächenstruktur eines mit PIB beschichteten Siemens-Bauelements	72
Abbildung 7.6: Aufnahme der Oberflächenstruktur eines mit PDMS beschichteten Siemens-Bauelements.....	73
Abbildung 7.7: Aufnahme der Oberflächenstruktur eines mit PBCPS beschichteten Siemens-Bauelements.....	73
Abbildung 7.8: Schematische Darstellung der Grenzflächenspannungen	77
Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der Silanisierung einer Hydroxygruppe der Quarzoberfläche	78
Abbildung 7.10: Einfluß der Silanisierung der OFW-Bauelemente auf die Oberflächenbeschaffenheit.....	80
Abbildung 7.11: Verbesserung der Beschichtungsqualität von mit PBCPS beschichteten Sensoren.....	81
Abbildung 7.12: Beispiel für die sehr gute Reproduzierbarkeit der Sensitivität von sechs Sensoren.....	82
Abbildung 8.1: Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung der verwendeten OFW-Bauelemente	85
Abbildung 8.2: Einfluß der Beschichtungen und auf die Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung.....	87
Abbildung 8.3: Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten K_{OFW} von der Meßtemperatur	89
Abbildung 8.4: Einfluß der Geschwindigkeit des Gasstroms auf die Frequenzänderung.....	90
Abbildung 8.5: Einfluß der Durchflußgeschwindigkeit der Meß- und Spülgase auf die Frequenzänderung	92
Abbildung 8.6: Abhängigkeit der Meßsignale vom Wassergehalt des Spül- und Meßgasstroms	94
Abbildung 8.7: Abhängigkeit der Frequenzänderung eines unbeschichteten Siemens-Bauelements.....	95
Abbildung 8.8: Abhängigkeit der Frequenzänderung von der Wassermenge.....	97
Abbildung 8.9: Abhängigkeit der mit dem Netzwerkanalysator bestimmten IDT-Kapazitätsänderung	98
Abbildung 8.10: Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Anzahl der Überfahrungen	100

Abbildung 8.11: Abhängigkeit der Dämpfung von mit PDMS, PVP bzw. PECH beschichteten Sensoren.....	101
Abbildung 8.12: Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von beschichteten Sensoren.....	102
Abbildung 8.13: Abhängigkeit der Dämpfung von mit PDMS, PVP bzw. PECH beschichteten Sensoren.....	103
Abbildung 8.14: Berechnete Frequenzänderung eines 400 nm hoch beschichteten Murata-Bauelements.....	105
Abbildung 8.15: Berechnete Frequenzänderung eines 90 nm hoch beschichteten Siemens-Bauelements.....	106
Abbildung 8.16: Abhängigkeit der Sensitivität auf Xylol von beschichteten Murata-Bauelementen	107
Abbildung 8.17: Experimentell ermittelte und berechnete Beschichtungsfrequenzen	109
Abbildung 8.18: Aus experimentellen Bestimmungen ermittelte mittlere Verteilungskoeffizienten K_{OFW}	111
Abbildung 8.19: Quotienten der Verteilungskoeffizienten K_{OFW}/K_{LSE} gebildet.....	112
Abbildung 8.20: Quotienten der Verteilungskoeffizienten K_{OFW}/K_{LSE} bzw. K_{OFW}/K_{Quell}	113
Abbildung 8.21: Veränderung der Phasenkurve eines beschichteten Siemens-Bauelements	114
Abbildung 8.22: Ausschnittsvergrößerung der beiden Phasenkurven der Abbildung 8.21	115
Abbildung 8.23: Betrieb des Sensors von Abbildung 8.22 im Oszillatorschaltkreis	116
Abbildung 8.24: Kalibrierung des Sensors von Abbildung 8.22	116
Abbildung 8.25: Einfluß der Phasenlage auf die Frequenzänderung.....	117
Abbildung 8.26: Typische Meßsignalverläufe eines mit PECH beschichteten Siemens-Bauelements	119
Abbildung 8.27: Abhängigkeit der t_{90} -Zeiten von Siemens- und Murata-Sensoren.....	120
Abbildung 8.28: Einfluß der Beschichtungshöhe die Sensitivitäten und die t_{90} -Zeiten.....	121
Abbildung 8.29: Vergleich der experimentell ermittelten Meßsignalverläufe mit den berechneten.....	122
Abbildung 8.30: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D_{OFW} vom Xylolgehalt im Meßgas.....	123
Abbildung 8.31: Einfluß der Beschichtungshöhe auf die Standardabweichung des Rauschens	124
Abbildung 8.32: Kalibriergeraden eines mit Murata-Sensors für Toluol, Oktan und Xylol.....	125
Abbildung 8.33: Beispiel für die gute Reproduzierbarkeit und die Reversibilität des Sorptionsvorgangs	130
Abbildung 8.34: Selektivität von sieben verschiedenen Sensoren	131
Abbildung 8.35: Unterschiedliche Meßsignalmuster von sechs verschiedenen Analyten	131
Abbildung 8.36: Alterung von Sensoren ist am Beispiel von fünf verschiedenen Murata-Sensoren	132
Abbildung 8.37: Sensitivitäten für Xylol von verschieden beschichteten Siemens- und Murata-Sensoren	134
Abbildung 8.38: Verlauf der Beschichtungsfrequenz und der Dämpfungsänderung von BAW-Sensoren	135
Abbildung 8.39: Versuchsanordnung zur Unterscheidung von Proben anhand der Headspace-Komponenten	137
Abbildung 8.40: Unterscheidung von fünf Rauchtakproben.....	138
Abbildung 8.41: Unterscheidung von fünf verschiedenen Röstkaffeesorten	139
Abbildung 8.42: Unterscheidung von vier Sorten weißen gemahlene Pfeffers	140
Abbildung 8.43: Unterscheidung von fünf verschiedenen Käsesorten	140
Abbildung 8.44: GC-Chromatogramm von mit Tetrahydrothiophen (THT) versetztem Erdgas	141
Abbildung 8.45: Unterscheidung von Erdgasproben mit und ohne Tetrahydrothiophenzusatz (THT)	142
Abbildung 8.46: Gehalte von flüchtigen organischen Stoffen von Süßwasserfischen	143
Abbildung 8.47: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Bestimmung der Lagerungszeit	143
Abbildung 8.48: Gaschromatographisch bestimmte Substanzen aus der Gasatmosphäre des Fischesacks 2	146
Abbildung 8.50: Kalibriermodell mit den Meßwerten der Proben von Fischesack 2	147
Abbildung 8.51: Vergleich der bestimmten Benzolgehalte OFW-Sensorarray/Gaschromatograph.....	149
Abbildung 8.52: Darstellung der 311 Meßdaten des Mehrkomponentengemisches	150
Abbildung 8.53: Experimentelle und mit dem neuronalen Netz vorhergesagte Methanolgasgehalte	151
Abbildung 8.54: Experimentelle und mit dem neuronalen Netz vorhergesagte Ethylacetatgasgehalte	151
Abbildung 8.55: Experimentelle und mit dem neuronalen Netz vorhergesagte Xylolgasgehalte	152
Abbildung D.1: GC- Chromatogramm für die Kalibrierung von Chloroform, Oktan, Toluol und Xylol	166
Abbildung D.2: GC-Chromatogramm für die Kalibrierung von Wasser	166
Abbildung D.3: Analysenfunktionsgeraden zur Bestimmung der Konzentrationen von Analyten I	167
Abbildung D.4: Analysenfunktionsgeraden zur Bestimmung der Konzentrationen von Analyten II.....	167
Abbildung D.5: Analysenfunktionsgerade zur Bestimmung der Wasserkonzentration	168
Abbildung E.1: Kalibriergeraden von Ethanol, Chloroform, Ethylacetat und Benzol bei 6°C.....	169
Abbildung E.2: Kalibriergeraden von Toluol, Oktan und Xylol bei 25°C.....	170
Abbildung E.3: Kalibriergeraden von Ethanol, Tetrachloroethylen, Chloroform, Benzol und Ethylacetat bei 25°C.....	170
Abbildung I.1: Unterscheidung von vier verschiedenen Alkoholika	173
Abbildung I.2: Unterscheidung von verschiedenen Kosmetika und Haushaltsreinigern	174
Abbildung I.3: Unterscheidung von unverarbeiteten und verarbeiteten Kakaokernbrüchen (OFW)	175
Abbildung I.4: Unterscheidung von unverarbeiteten und verarbeiteten Kakaokernbrüchen (GC).....	175
Abbildung I.5: Unterscheidung der fünf Rauchtakproben (GC).....	176

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Materialkonstanten der piezoelektrischen Substrate der OFW-Bauelemente	15
Tabelle 3.2: Spezifische Leitfähigkeiten einiger Polymere	17
Tabelle 3.3: Dielektrizitätskonstanten (DK) möglicher Beschichtungen und Analyten	19
Tabelle 3.4: Scher-Speicher-Modul G' und Scher-Verlust-Module G'' einiger Polymere	23
Tabelle 3.5: Kopplungsparameter Oberflächenwelle-Polymerfilm für die verwendeten OFW-Bauelemente	26
Tabelle 3.6: Konstanten k_j für die in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente	33
Tabelle 6.1: Analysenfunktionsgleichung für zur Berechnung der Konzentrationen aus den Peakflächen	55
Tabelle 6.2: Konzentrationsbereich der Kalibrierung, Bestimmungs- und Nachweisgrenzen für den GC	55
Tabelle 6.3: Eingesetzte Beschichtungssubstanzen und ihre Bezugsquelle	61
Tabelle 6.4: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Analyten und ihrer Bezugsquelle	63
Tabelle 8.1: Sensitivitäten, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für verschiedene Analyten bei 6°C	126
Tabelle 8.2: Sensitivitäten, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für verschiedene Analyten bei 25°C	126
Tabelle 8.3: In der Literatur veröffentlichte Nachweisgrenzen für acht verschiedene Analyten	127
Tabelle 8.4: MAK-Werte (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) von 7 Analyten und TRK-Wert für Benzol	128
Tabelle 8.5: Meßbereiche der acht eingesetzten Analyten	128
Tabelle 8.6: Vergleich von PDMS-beschichteten BAW- und OFW-Sensoren	136
Tabelle 8.7: Vergleich von PECH-beschichteten BAW- und OFW-Sensoren	136
Tabelle 8.8: Analytgasgemische aus Methanol, Ethylacetat und Xylol	149
Tabelle D.1: Analytgaskonzentrationen der Analyten in Abbildung D.1 und D.2	165
Tabelle D.2: Retentionszeiten der eingesetzten Analyten	169
Tabelle D.3: Umrechnungsfaktoren von mg/m^3 auf $\text{ppm}(\text{v})$	168
Tabelle F.1: Beschichtungsparameter zur Beschichtung von Sensoren	171
Tabelle F.2: Optimal eingestellte Beschichtungsparameter der Beschichtungen in Abbildung 7.2	171
Tabelle G.1: Regressionskoeffizienten nach dem LSER-Modell für einige der verwendeten Beschichtungen	172
Tabelle G.2: Löslichkeitsparameter nach dem LSER-Modell für einige der verwendeten Analyten	172
Tabelle H.1: Dichten einiger Sensorbeschichtungen und durchschnittliche Beschichtungsfrequenz der verwendeten Sensoren zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten K_{OFW} (Kapitel 8.1.6)	172
Tabelle H.2: Analytgasgehalte zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten K_{OFW} (Kapitel 8.1.6)	173
Tabelle H.3: Nach dem LSER-Modell berechnete Verteilungskoeffizienten K_{LSER}	173
Tabelle H.4: Mit dem OFW-Sensorarray ermittelte Verteilungskoeffizienten K_{OFW}	173

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die zunehmende Automatisierung in der chemischen Verfahrenstechnik, der Herstellung und Verarbeitung von Lebensmitteln sowie in vielen anderen verarbeitenden Bereichen verlangt neben der Qualitätskontrolle der dem Reaktor zu- und abgeführten Stoffe eine kontinuierliche Überwachung des Prozesses. Hierzu werden chemische Analysensysteme benötigt, deren Anschaffungs- und Betriebskosten in einem angemessenen Verhältnis zu den Gesamtkosten der zu überwachenden Anlage stehen. Dies gilt auch für die Bereiche Umweltschutz, Arbeitssicherheit und Medizintechnik.

In der Lebensmitteltechnologie ist die sensorische Beurteilung (hier: sinnesphysiologische Geruchs- und Geschmacksanalyse nach objektiven Kriterien) von Aroma- und Geruchsstoffen von großer Bedeutung. Diese ist ein kostenintensiver und zeitaufwendiger Prozeß, da die Probanden zunächst sensorisch geschult werden müssen und immer nur für sehr kurze Zeit einsetzbar sind, da ihre sensorische Empfindlichkeit schnell nachläßt.

Als Alternative dazu und zu den klassischen Methoden der Analyse flüchtiger organischer Substanzen wird in jüngster Zeit verstärkt der Einsatz sogenannter „elektronischer Nasen“ erprobt. Dabei handelt es sich um chemische Sensorarray-Systeme, die aus einer Gruppe unterschiedlich selektiver chemischer Sensoren bestehen. Chemische Sensorarray-Systeme können innerhalb sehr kurzer Zeit, meist innerhalb von Sekunden oder wenigen Minuten, mittels chemometrischer Methoden der Mustererkennung einfache und komplexe Gasgemische klassifizieren. Aus der Größe der Signalmuster lassen sich Aussagen über die Konzentrationen der einzelnen Komponenten des Gasgemischs treffen.

Die chemischen Sensoren müssen dabei, neben den an Sensoren üblicherweise gestellten Anforderungen wie Reversibilität und Reproduzierbarkeit der Meßwerte, gutes Ansprechverhalten, hohe Empfindlichkeit und Alterungsstabilität, auch der Anforderung nach einer „Semi-Selektivität“ genüge leisten. Dies bedeutet, die Sensoren sollen zwar vornehmlich auf einen Analyten reagieren, jedoch müssen sie auch eine ausreichende Querempfindlichkeit zu anderen Analyten aufweisen. Ein weiteres wichtiges Kriterium für ihren technischen Einsatz ist, daß sie sehr reproduzierbar hergestellt werden können.

Für die oben genannten Anforderungen werden im Rahmen des Projekts Mikrosystemtechnik (PMT) des Forschungszentrums Karlsruhe Sensorsysteme entwickelt. Eines davon ist ein chemisches Sensorsystem auf der Basis akustischer Oberflächenwellen zur Detektion flüchtiger organischer Stoffe. In dieser Arbeit wurden dazu Sensoren auf der Basis miniaturisierter elektroakustischer Oberflächenwellen-Bauelemente eingesetzt. Die unterschiedliche chemische Sensitivität auf flüchtige organische Stoffe wird durch Beschichten der Bauelemente mit verschiedenen, kommerziell erhältlichen und zum Teil in der Gaschromatographie bewährten Polymeren erreicht. Sie gewährleisten die schnelle und reversible Wechselwirkung mit dem Analyten. Um komplexe Stoffgemische detektieren zu können, müssen mehrere unterschiedliche Sensoren in einem Sensorarray betrieben werden. Durch die unterschiedliche Wechselwirkung der Analyten mit den Sensoren werden verschiedene elektrische Signale erzeugt. Die daraus ableitbaren Signalmuster lassen sich über chemometrische Methoden auswerten und qualitativ und quantitativ bestimmten Analyten zuordnen.

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, grundlegende Untersuchungen zu den Sensoren und ihrem Verhalten bei Begasung mit einem oder mehreren Analyten durchzuführen und diese Kenntnisse zu nutzen, um komplexe Gemische flüchtiger organischer Stoffe zu analysieren.

Dazu mußte zunächst eine Gasmischanlage aufgebaut werden, um Modellgemische aus mehreren Komponenten im ppm(v)- und ppb(v)-Bereich herzustellen. Zur Überprüfung der Zusammensetzung von Kalibriergasgemischen und zur Referenzanalytik wurde ein Gaschromatograph mit Flammenionisations- und Wärmeleitfähigkeitsdetektor in Betrieb genommen.

Zur Untersuchung der Sensoren stand ein neuartiges Oberflächenwellen-Sensorarray zur Verfügung, das am Institut für instrumentelle Analytik entwickelt wurde. Die Sensoren wurden durch Beschichten von OFW-Bauelementen mit Polymeren erzeugt. Für die systematische Untersuchung der Sensoren mußte zunächst eine Beschichtungstechnik entwickelt werden, die es ermöglicht, streng reproduzierbar beschichtete Sensoren mit definierter Beschichtungshöhe herzustellen. Mit diesen Sensoren sollte in grundlegenden Untersuchungen der Beitrag verschiedener Einflußgrößen wie z.B. Oberflächenkapazität, Viskoelastizität und Quellung der Sensorbeschichtung auf das Meßsignal ermittelt werden. Die Kenntnis dieser Effekte war zu nutzen, um die Sensitivitäten und die Nachweisgrenzen der Sensoren zu verbessern. Weiterhin sollte die Eignung des mit den Sensoren bestückten Sensorarrays zur Analyse von komplexen Gasgemischen untersucht werden. Die Datenauswertung war dabei mit den geeigneten chemometrischen Methoden durchzuführen. Zur qualitativen Analyse wurde die Charakterisierung über Netzdiagramme und über die Durchführung einer Hauptkomponentenanalyse der Meßdaten eingesetzt. Die quantitative Auswertung der Meßdaten wurde mit neuronalen Netzen oder über eine multivariate lineare Regression vorgenommen.

2 Theorie der Oberflächenwellen

2.1 Oberflächenwellen

Mechanische (akustische) Oberflächenwellen (OFW) sind ein Spezialfall der Grenzflächenwellen, die sich bei einer Störung des Gleichgewichtszustands an der Grenzfläche zweier Medien unterschiedlicher Dichte ausbilden. Ihre Ausbreitung erfolgt in Form von reinen Transversalwellen oder Transversalwellen mit longitudinalem Anteil entlang der Grenz- bzw. der Oberfläche. Mathematisch werden Oberflächenwellen von elastischen Volumenwellen unendlich ausgedehnter Festkörper abgeleitet. Dabei wird die freie Oberfläche als Randbedingung eingeführt und außerhalb des Festkörpers Kräftefreiheit angenommen. An der Oberfläche weisen Festkörper kleinere Rückstellkräfte als in ihrem Inneren auf. Infolgedessen ist die Schallgeschwindigkeit an der Oberfläche langsamer als im Inneren des Festkörpers. Dadurch werden die Oberflächenwellen an der Oberfläche geführt und konvertieren nicht zu einer Volumenwelle [Rap91].

Lord Rayleigh beschrieb im Jahr 1885 erstmalig Oberflächenwellen. Er wies ihnen, aufgrund ihrer Ausbreitung in nur zwei Dimensionen und der damit verbundenen großen Reichweite, eine „nicht unwahrscheinlich wichtige Rolle“ bei Erdbeben zu [Ray85]. Tatsächlich werden Erdbebenschäden, die weit entfernt vom Epizentrum auftreten, hauptsächlich von Oberflächenwellen verursacht [Dra70].

Für die technische Anwendung wurden Oberflächenwellen erst im Jahr 1946 interessant, als Firestone und Frederick die piezoelektrische Anregung eines nach Lord Rayleigh benannten Oberflächenwellentyps („Rayleigh-Wellen“) auf elastischen Festkörpern gelang [Fir46]. Sie wurden zunächst in der Materialprüfung zur Detektion kleinster Risse auf Oberflächen eingesetzt. Die unkomplizierte Anregung von Oberflächenwellen mittels direkter piezoelektrischer Kopplung auf piezoelektrischen Substraten wurde mit der Entwicklung des interdigitalen Transducers von White und Vollmer im Jahr 1965 möglich [Whi65]. Damit waren die Grundlagen zur Entwicklung von Oberflächenwellen-Bauelementen und zu ihrer breiten Anwendung in der Hochfrequenz-Nachrichtentechnik geschaffen.

Die Verwendung von piezoelektrischen Substraten als massesensitive Sensoren geht auf Sauerbrey zurück. Dieser verwendete erstmals 1959 eine zu einer Dickenschwingschwingung angeregte Schwingquarzplatte zur Wägung der Masse einer auf dieser Platte aufgebrachten Beschichtung [Sau59]. King entwickelte 1964 mit diesem Meßprinzip erstmals einen Gassensor, indem er das piezoelektrische Substrat eines Schwingquarzes mit einer gassensitiven Beschichtung belegte [Kin64]. Die im Vergleich zu Schwingquarzen später entwickelten und kommerziell einsetzbaren Oberflächenwellen-Bauelemente auf der Basis piezoelektrischer Substrate wurden von Wohltjen im Jahr 1979 erstmalig als Gassensoren eingesetzt [Woh79].

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Arten von Oberflächenwellen zur Detektion flüchtiger organischer Stoffe in der Gasphase eingesetzt. Die dabei relevanten Arten der Oberflächenwellen werden im folgenden besprochen.

2.1.1 Rayleigh-Wellen

Dieser Oberflächenwellentyp wurde von Lord Rayleigh 1885 beschrieben. Rayleigh-Wellen können nur auf der freien Oberfläche elastischer isotroper Festkörper existieren. Ihre Auslenkungskomponenten haben einen transversalen und einen longitudinalen Anteil. Die ausgelenk-

ten Teilchen beschreiben durch die Überlagerung dieser beiden Anteile eine ellipsoide Bahn in der Sagittalebene, die durch den Wellenvektor in x_3 -Richtung und den Normalenvektor zu der Oberfläche aufgespannt wird (siehe Abbildung 2.1). Die Beträge der Auslenkungskomponenten nehmen mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche exponentiell ab. Die Eindringtiefe von Rayleigh-Wellen in das Innere des Festkörpers liegt deshalb nur etwa in der Größenordnung von einer Wellenlänge. Damit ist die Energiedichte der Rayleigh-Wellen an der Oberfläche größer als bei Volumenwellen oder anderen Wellentypen. Daher werden Rayleigh-Wellen durch eine zusätzlich auf die freie Oberfläche des Festkörpers aufgebraute Beschichtung stark gedämpft.

Die transversalen Auslenkungskomponenten der Rayleigh-Wellen bewirken auch periodische Dichteänderungen in dem an die Oberfläche angrenzenden Medium. Ist die longitudinale Schallgeschwindigkeit im angrenzenden Medium kleiner als die Rayleigh-Wellengeschwindigkeit, kommt es zu einer Abstrahlung von Kompressionswellen in das angrenzende Medium. Eine zusätzlich auf die freie Oberfläche des Festkörpers aufgebraute Beschichtung führt aufgrund der von der Rayleigh-Welle auf die Kompressionswellen übertragenen Wellenenergie zu einer zusätzlichen Dämpfung der Welle [Whi70],[Frö84].

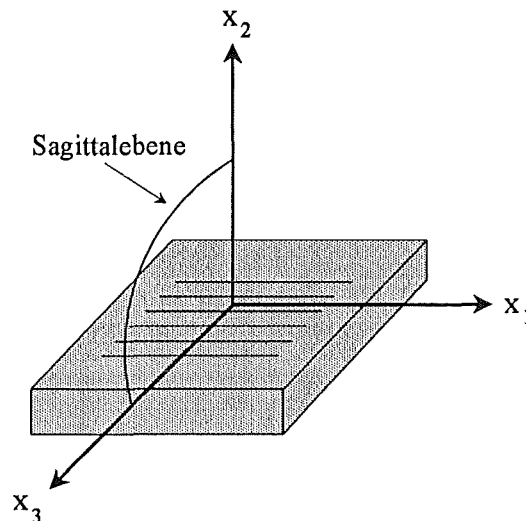


Abbildung 2.1: Darstellung der Sagittalebene im kartesischen Koordinatensystem mit angedeuteten Wellenfronten einer Oberflächenwelle

2.1.2 „Surface Skimming Bulk Waves“ (SSBW)

„Surface Skimming Bulk Waves“ (SSBW) bedeutet so viel wie „Oberflächen-streifende Volumenwellen“. Im Deutschen hat sich bislang keine einheitliche Bezeichnungsweise für diesen Wellentyp herausgebildet, weshalb hier die englische Bezeichnung verwendet wird. Die SSBW sind rein transversale horizontal polarisierte Volumenwellen auf der freien Oberfläche elastisch isotroper Festkörper, die keine Auslenkungskomponente in Richtung des kräftefreien äußeren Halbraumes besitzen. Ihre Teilchenverschiebungen erfolgen parallel zur Oberfläche und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Da die Wellenvektoren einer auf der Oberfläche erzeugten SSBW nicht genau parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind, sondern in das Festkörperinnere weisen, wandert die Welle mit zunehmender Ausbreitung langsam in das Festkörperinnere ab [Lew77]. Die damit verbundene große Laufstreckendämpfung wird in technischen Anwendungen durch die Wahl kurzer Laufstrecken ausgeglichen. Die Eindringtiefe der SSBW in das Festkörperinnere ist im Mittel größer als bei Rayleigh-Wellen. Wegen der damit verbundenen

geringeren Energiedichte werden die SSBW durch eine zusätzliche Beschichtung auf der Festkörperoberfläche weniger stark gedämpft als Rayleigh-Wellen [Flo87], [Frö84].

2.1.3 Transversale Oberflächenwellen

Eine Möglichkeit, das Abtauchen der SSBW in das Festkörperinnere zu verhindern, besteht darin, Metallstreifen an der Oberfläche parallel zur Wellenfront im Abstand der halben Wellenlänge anzubringen. Durch die zusätzliche periodische Massebeladung und der daraus resultierenden kleineren Wellengeschwindigkeit wird die SSBW an der Festkörperoberfläche verlangsamt und damit an der Oberfläche gehalten. Der daraus resultierende Wellentyp wird als „transversale Oberflächenwelle“ (im Englischen: „Surface Transverse Wave“) bezeichnet [Flo87]. Die Verwendung der Metallstreifen bietet noch einen weiteren Vorteil. Durch das Massegitter der Metallstreifen wird der transversalen Oberflächenwelle ein periodisches Massepotential aufgeprägt, das nur Wellenlängen gleicher Periodizität an der Oberfläche bindet. Das Massegitter hat damit zusätzlich zu der wellenführenden Wirkung auch eine frequenzselektierende Wirkung. Der Einsatz von transversalen Oberflächenwellen für technische Anwendungen bietet den Vorteil, daß sie eine sehr geringe Empfindlichkeit gegenüber Störungen an der Oberfläche (z.B. Verschmutzung, zusätzliche Beschichtung) und eine sehr geringe Laufstreckendämpfung aufweisen, die etwa in der Größenordnung von Rayleigh-Wellen liegt [Rap91]. Aus den gleichen Gründen eignet sich dieser Wellentyp ausgezeichnet zur Verwendung in der Flüssigkeitssensorik, da keine Auslenkungskomponente an Kompressionsmoden der Flüssigkeit ankoppeln kann. Dadurch kann die Welle nicht in die Flüssigkeit abgestrahlt werden [Mor87].

In Abbildung 2.2 sind die drei vorgestellten Oberflächenwellenarten schematisch dargestellt. Die Teilchenverschiebungen erfolgen bei der Rayleigh-Welle innerhalb der Papierebene, bei der SSBW und der transversalen Oberflächenwelle senkrecht dazu. Im Gegensatz zu der SSBW wird die transversale Oberflächenwelle durch das periodische Massegitter der Metallstreifen am Abtauchen in das Festkörperinnere gehindert.

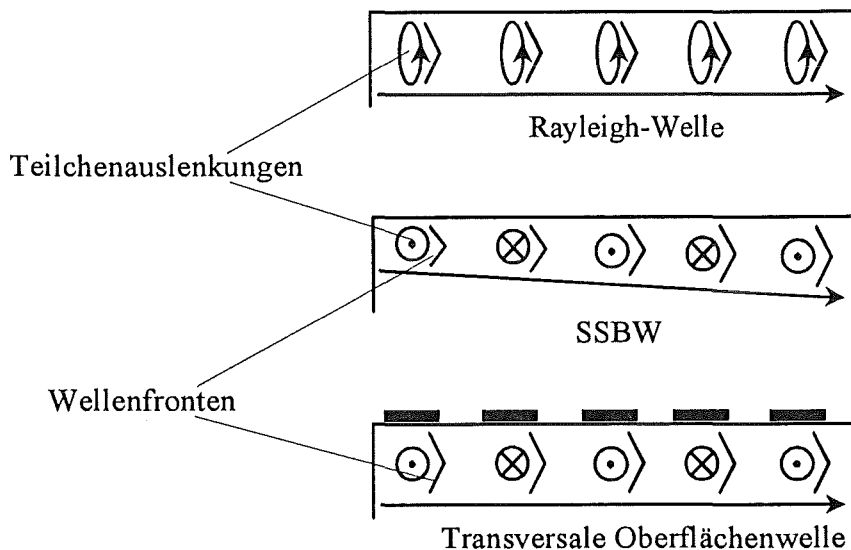


Abbildung 2.2: Vergleich der drei vorgestellten Oberflächenwellentypen. Schematisch dargestellt sind jeweils die Wellenfronten, die Teilchenauslenkungen und die Richtung des Energieflusses (nach [Flo87]). Bei den SSBW und den transversalen Oberflächenwellen werden die Teilchen in Richtung aus der Papierebene heraus (Kreis mit Punkt versehen) und in die Papierebene hinein (Kreis mit Kreuz versehen) ausgelenkt.

2.2 Akustische Plattenmoden

Bei der Anregung von mechanischen Wellen auf dünnen isotropen Festkörpern (Platten), deren Dicke ungefähr in der Größenordnung der angeregten Wellenlänge liegt, lassen sich die entstehenden Wellentypen nicht mehr eindeutig den Oberflächen- oder den Volumenwellen zuordnen. Sie werden als „akustische Plattenmoden“ bezeichnet.

Liegen die Teilchenauslenkungen dabei senkrecht zur Sagittalebene, spricht man von „horizontalen Scher-Plattenmoden“. Diese kann man sich als Volumenwellen vorstellen, die zwischen der Ober- und der Unterseite der Platte hin- und herreflektiert werden.

Liegen die Teilchenauslenkungen in der Sagittalebene, nennt man die akustischen Plattenmoden „Lamb-Wellen“. Sie bilden je nach Plattendicke unterschiedliche Moden aus. Wenn die Dicke der Festkörperplatte größer als die Wellenlänge der angeregten Lamb-Welle ist, wird die Welle wie auch die horizontalen Scher-Plattenmoden zwischen der Ober- und der Unterseite der Platte hin- und herreflektiert. Ist die Dicke der Festkörperplatte ungefähr gleich groß oder kleiner als die Wellenlänge der angeregten Lamb-Welle, ist zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Lamb-Wellenmoden zu unterscheiden. Bei symmetrischen Moden wird die Platte zu Dickenschwingungen angeregt, bei den antisymmetrischen Moden zu Biegeschwingungen. Die Biegeschwingungen werden auch als „Sezawa Wellen“ oder im Englischen als „Flexural-Plate-Waves“ bezeichnet [Whi87].

Ein wichtiger Spezialfall von Plattenmoden sind die akustischen Dickenschwingungsschwingungen. Hierbei verschieben sich die beiden Plattenoberflächen parallel zueinander, wobei die Dicke der Platte annähernd konstant bleibt. Man kann die Dickenschwingungsschwingung als stehende Transversalwelle auffassen, deren Ausbreitungsrichtung senkrecht zu der Oberfläche der Festkörperplatte liegt. Ihre Wellenlänge beträgt das Zweifache der Dicke der Platte [Sau59].

Die meisten industriell eingesetzten Schwingquarze arbeiten nach dem Prinzip der Dickenschwingungsschwingung. Sie werden zum Beispiel in der Beschichtungstechnik zur Bestimmung der Schichtdicke aufgedampfter Beschichtungen oder in der chemischen Analytik zur Wägung kleinster Stoffmengen im Nanogramm-Bereich verwendet [Nie94]. Werden die Schwingquarze mit einer gassensitiven Beschichtung versehen, eignen sie sich auch zur Gassensorik. Mit Hilfe von Schwingquarzen wurden erstmals Sensoren zur Bestimmung von Stoffen in der Gasphase entwickelt [Kin64].

2.3 Piezoelektrizität

Die Anregung der oben beschriebenen Oberflächenwellen und Plattenmoden gelingt am einfachsten durch piezoelektrische Einkopplung der Wellen auf piezoelektrischen Substraten.

Die Piezoelektrizität wurde im Jahr 1880 von den Brüdern Curie bei der Untersuchung von Quarzkristallen entdeckt. Sie fanden heraus, daß bei der Deformation von Quarzplatten auf deren Oberflächen elektrische Ladungen entstehen [Cur80]. Die Umkehrung dieses Effektes, die Elektrostriktion, wurde 1881 von Lippmann vorhergesagt [Lip81]. Hierbei ändern die piezoelektrischen Materialien ihre geometrischen Abmessungen proportional zu der Stärke eines angelegten elektrischen Feldes. Wird ein elektrisches Wechselfeld an ein piezoelektrisches Substrat angelegt, so entstehen dabei Schwingungen.

Piezoelektrizität tritt bei Stoffen auf, die eine oder mehrere polare Achsen besitzen. Dies können Einkristalle (z.B. Quarz, Seignettesalz), polarisierte polykristalline Piezokeramiken (z.B. Bariumtitanat, Bleizirkonat) oder polarisierte Polymere (Polyvinylidenfluorid, Nylon) sein [Her93].

2.3.1 Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Substraten

Läuft eine Oberflächenwelle über ein piezoelektrisches Substrat, so wird durch die von ihr hervorgerufene Verformung der Oberfläche ein elektrisches Feld erzeugt. Es bewegt sich in Phase mit der Oberflächenwelle fort und bewirkt seinerseits eine „piezoelektrische Versteifung“ der Oberfläche [Rap91], woraus eine Erhöhung der OFW-Geschwindigkeit resultiert.

Mit Gleichung (2.1) wird die piezoelektrisch erhöhte OFW-Geschwindigkeit auf piezoelektrischen Substraten wie folgt definiert:

$$v_{\text{Piezo}} = \sqrt{\frac{C_{\text{Steif}}}{\rho_{\text{pS}}}} \quad \text{mit } C_{\text{Steif}} = C_{\text{M}} (1 + K_{\text{EM}}^2) \quad (2.1)$$

v_{Piezo} : OFW-Geschwindigkeit auf dem piezoelektrischen Substrat [m/s]

C_{Steif} : piezoelektrisch versteifter Elastizitätstensor [Pa]

ρ_{pS} : Massendichte des piezoelektrischen Substrats [kg/m³]

C_{M} : mechanischer Elastizitätstensor [Pa]

K_{EM} : elektromechanischer Kopplungsfaktor [-]

Die OFW-Geschwindigkeit in piezoelektrischen Substraten nimmt nach Gleichung (2.1) mit der Größe des piezoelektrisch versteiften Elastizitätstensor C_{Steif} zu. Dieser ist umso größer, je stärker die mechanischen und die elektrischen Konstanten des Substrats aneinander gekoppelt sind. Der elektromechanische Kopplungsfaktor K_{EM} ist ein Maß für diese Kopplungsstärke. Bei Volumenwellen kann er aus den mechanischen, piezoelektrischen und elektrischen Materialparametern berechnet werden [Far78]. Für Oberflächenwellen läßt er sich nach der Methode von Campbell und Jones ermitteln [Cam68]. Dazu muß die OFW-Geschwindigkeit des piezoelektrischen Substrats v_{Piezo} und die OFW-Geschwindigkeit bei einer hypothetischen Auftragung einer masselosen Metallschicht mit dem elektrischen Widerstand $R = 0$ (v_{SC}) berechnet werden. Durch die Annahme der masselosen Metallschicht kann das elektrische Feld an der Oberfläche als kurzgeschlossen betrachtet werden, was zu einer Verlangsamung der Oberflächenwelle führt. Der elektromechanische Kopplungsfaktor K_{EM} ist nach Gleichung (2.2) definiert als [Whi70]:

$$\frac{K_{\text{EM}}^2}{2} = \frac{\Delta v_{\text{Me}}}{v_{\text{SC}}} \quad (2.2)$$

Δv_{Me} : Geschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle durch Auftragen einer Metallschicht [m/s]

v_{SC} : Geschwindigkeit der Oberflächenwelle nach Auftragen einer Metallschicht [m/s]

2.4 Aufbau und Funktion von OFW-Bauelementen

Wie schon in Kapitel 2.3 erwähnt, gelingt die Anregung von Oberflächenwellen am einfachsten durch piezoelektrische Einkopplung der Wellen auf piezoelektrischen Substraten. Dieses Verfahren wird in der Hochfrequenz-Nachrichtentechnik genutzt, wobei piezoelektrische OFW-Bauelemente eingesetzt werden und als Filter und Stabilisatoren für Oszillatoren dienen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche OFW-Bauelemente auf der Basis akustischer Oberflächenwellen zur Gassensorik verwendet.

Zur Anregung von Oberflächenwellen auf den piezoelektrischen Substraten von OFW-Bauelementen werden heute im allgemeinen „interdigitale Transducer“ (IDT) verwendet. Sie bestehen aus dünnen Metallstreifen und werden auf die Oberfläche von piezoelektrischen Substraten aufgebracht. Ihre Struktur kann man sich anschaulich als zwei gegenüberliegende, ineinandergreifende Kämmen vorstellen (siehe Abbildung 2.3). Dadurch gehören Finger, die nebeneinander liegen, jeweils verschiedenen Kämmen an. Wird eine Wechsellspannung an die gegenüberliegenden Kämmen eines solchen IDT-Kammpaares angelegt, bilden sich zwischen seinen Fingern elektrische Felder aus, deren Richtung sich mit der Frequenz der angelegten Wechsellspannung ändert. Diese Felder bewirken über die piezoelektrische Kopplung eine wechselnde mechanische Verzerrung der Substratoberfläche. Ihre Periodizität entspricht dem doppelten Abstand a zweier benachbarter Finger.

Stimmt das Produkt der Frequenz mit dem zweifachen Abstand $2a$ ungefähr mit der Wellengeschwindigkeit einer auf dem Substrat ausbreitungsfähigen Oberflächenwelle v_{OFW} überein, kommt es zu einer Abstrahlung dieser Oberflächenwelle. Sie breitet sich senkrecht zu den IDT-Fingern in beide Richtungen über das piezoelektrische Substrat aus. Die Wellenlänge einer entstehenden Oberflächenwelle λ_{OFW} wird dabei durch den zweifachen Abstand $2a$ von zwei benachbarten IDT-Fingern vorgegeben. Ihre Frequenz f_{OFW} ist dieselbe wie die Anregungsfrequenz der Wechsellspannung und ergibt sich nach Gleichung (2.3) zu:

$$f_{\text{OFW}} = \frac{v_{\text{OFW}}}{2a} = \frac{v_{\text{OFW}}}{\lambda_{\text{OFW}}} \quad (2.3)$$

- f_{OFW} : Frequenz der Oberflächenwelle [Hz]
- v_{OFW} : Geschwindigkeit der Oberflächenwelle [m/s]
- a : Abstand zweier benachbarter Finger einer IDT-Struktur [m]
- λ_{OFW} : Wellenlänge der Oberflächenwelle [m]

Wird in einem Abstand zum ersten IDT (Sender) ein zweiter mit genau den gleichen geometrischen Abmessungen (Empfänger) auf das piezoelektrische Substrat aufgebracht, läuft die vom ersten IDT abgestrahlte Welle in diesen hinein. Dort erzeugt sie aufgrund des piezoelektrischen Effekts Influenzladungen, die sich zu einer meßbaren Wechsellspannung zwischen den beiden IDT-Kämmen des Empfangstransducers addieren.

Die IDT von OFW-Bauelementen bestehen meist aus Aluminium. Dieses weist aufgrund seiner geringen Dichte und seiner guten Haftung auf der Substratoberfläche die beste Eignung als Transducermaterial auf. Die Herstellung erfolgt photolithographisch, wobei die Dicke der gefertigten Transducerstrukturen gewöhnlich im Bereich von 50-200 nm liegt [Cam89]. Die elektrische Kontaktierung der IDT auf dem piezoelektrischen Substrat erfolgt bei den OFW-Bauelementen über dünne, flexible Metalldrähte („Bond-Drähte“) mit Hilfe des Ultraschall-Bondverfahrens.

Als piezoelektrische Substrate werden gewöhnlich speziell zugeschnittene Einkristalle aus α -Quarz, Lithiumtantalat oder Lithiumniobat verwendet. Durch die Wahl des Kristallschnitts und der Anordnung der IDT wird sowohl die Wellengeschwindigkeit als auch die Wellenart der Oberflächenwellen festgelegt, die mit den IDT auf diesem Substrat anregbar sind.

Die Geschwindigkeit von Oberflächenwellen auf den piezoelektrischen Substraten von OFW-Bauelementen liegt überwiegend im Bereich von 3000 m/s bis 4000 m/s. Mit den derzeitigen lithographischen Fertigungsmethoden für IDT liegt die obere Frequenzgrenze für OFW-Bauelemente damit bei etwa 3 GHz. Kommerziell erhältliche OFW-Bauelemente arbeiten im allgemeinen bei einer Grundfrequenz von 80 MHz bis 500 MHz.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, OFW-Bauelemente herzustellen. Im folgenden werden zwei wichtige Typen, die Verzögerungsleitung und der Resonator, beschrieben.

2.4.1 Verzögerungsleitung

Abbildung 2.3 zeigt schematisch den Aufbau eines OFW-Bauelements als Verzögerungsleitung (im Englischen: Delay-Line).

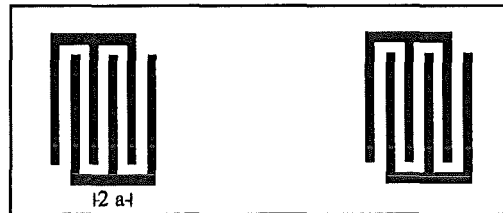


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines OFW-Bauelements als Verzögerungsleitung. Dargestellt ist der zweifache Abstand zweier benachbarter IDT-Finger $2 a$ sowie zwei IDT-Strukturen, von denen die eine als Sende-IDT, die andere als Empfangs-IDT fungiert.

Wird an den Sende-IDT eine hochfrequente Wechselspannung angelegt, kommt es zur Abstrahlung einer Oberflächenwelle. Diese läuft über das piezoelektrische Substrat in den Empfangs-IDT hinein und wird von diesem in eine Wechselspannung „zurückübersetzt“.

Akustische Oberflächenwellen besitzen eine sehr viel geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit als elektrische Signale in elektrischen Leitern. Daher kann ein elektrisches Signal unter Verwendung einer Verzögerungsleitung um eine definierte Zeitspanne verzögert werden. Sie läßt sich aus dem Quotienten des Abstandes zwischen Sende- und Empfangstransducer und der OFW-Geschwindigkeit v_{OFW} berechnen.

Verzögerungsleitungen werden für ihren industriellen Einsatz mit einer großen relativen Bandbreite hergestellt. Dies ist durch eine geringe Gesamtzahl der Metallfinger der IDT zu erreichen. Dadurch sind Verzögerungsleitungen nicht sehr frequenzselektiv. Aufgrund der großen relativen Bandbreite der Transducer sind unerwünschte Modensprünge bei dem Betrieb von Verzögerungsleitungen im Oszillatorschaltkreis möglich [Mau95]. Diese beiden Faktoren sind für den Einsatz dieses Bauelementtyps in der Gassensorik ungünstig. Ein weiterer Nachteil ist, daß diese Bauart ein größeres Kurzzeitrauschen aufweist als Resonatoren [Gra91]. Günstig für eine Beschichtung dieser Bauelemente (und damit für die Verwendung als Sensor) wirkt sich dagegen aus, daß eine große planare Oberfläche zwischen den IDT-Strukturen vorliegt. Dadurch läßt sich eine homogene Beschichtung erzielen. Soll eine Beschichtung chemisch an das Substrat gebunden werden, muß bei ausschließlicher Beschichtung der planaren Fläche keine Rücksicht auf die IDT genommen werden.

2.4.2 Resonator

Der Aufbau eines OFW-Bauelements als Resonator ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Im mittleren Bereich befinden sich der Empfangs- und der Sende-IDT, im Außenbereich daran anschließend die Reflektorfinger. Eine an den Sende-IDT angelegte hochfrequente Wechselspannung bewirkt eine beidseitige Abstrahlung einer Oberflächenwelle, welche von den Reflektorfingern reflektiert wird. Die entstehenden gegenläufig fortschreitenden Wellen gleicher Frequenz bilden stehende Wellen aus, welche am Empfangs-IDT in eine hochfrequente Wechselspannung gewandelt werden.

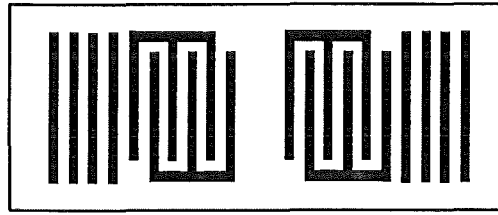


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau eines OFW-Bauelements als Resonator. Im mittleren Bereich befinden sich der Empfangs- und der Sende-IDT, im Außenbereich daran anschließend die Reflektorfinger.

Durch die Vielzahl der Reflektorfinger, die Mehrfachdurchgänge der Oberflächenwelle in Resonanz (Resonanzüberhöhung) und optimal impedanzangepaßte IDT haben Resonatoren eine kleinere relative Bandbreite und ein kleineres Frequenzrauschen als Verzögerungsleitungen [Bas88], [Par88]. Ein weiterer Vorteil dieses Bauelementtyps für die Anwendung in der Gas-sensorik liegt darin, daß eine höhere Beschichtung des Bauelements möglich ist. Dies liegt daran, daß die Einfügedämpfung von Resonatoren kleiner ist als die von Verzögerungsleitungen. Eine auf beide Bauteile aufgetragene Polymerschicht gleicher Schichthöhe würde bei den Resonatoren zu einer geringeren Gesamt-Einfügedämpfung führen als bei den Verzögerungsleitungen.

2.5 Meßprinzip

Zur Bestimmung der Konzentration flüchtiger organischer Stoffe in der Gasphase wurden in der vorliegenden Arbeit aufgrund der oben erwähnten Vorteile Resonatoren als frequenzbestimmendes Glied in einen Oszillatorschaltkreis eingebaut (siehe Abbildung 2.5).

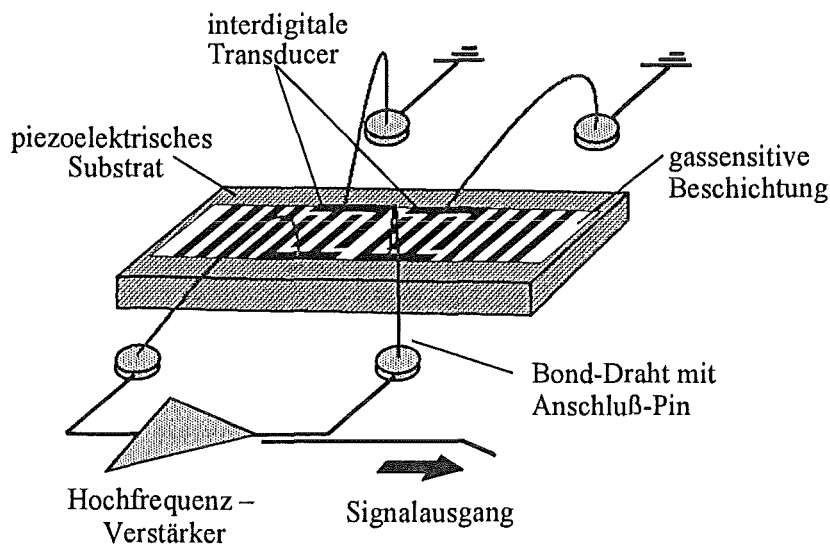


Abbildung 2.5: Resonator-Bauelement als frequenzbestimmendes Glied in einem Oszillatorschaltkreis

Ein an den Sende-IDT angelegtes hochfrequentes elektrisches Signal wird wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben in eine stehende akustische Oberflächenwelle umgewandelt, die am Empfangs-IDT ein hochfrequentes elektrisches Signal erzeugt. Dieses wird zu einem Hochfrequenz-Verstärker weitergeleitet, der die Einfügedämpfung des OFW-Resonators ausgleicht und das elektrische Signal weiter zu dem Sende-IDT leitet. Der auf diese Weise entstandene Oszillatorschaltkreis schwingt bei der von der Frequenz der Oberflächenwelle bestimmten Resonanzfrequenz. Änderungen in der Geschwindigkeit der Oberflächenwelle führen zu einer Frequenzänderung der Oberflächenwelle und damit zu einer Änderung der Resonanzfrequenz des Oszillators. Die

Änderung der Resonanzfrequenz ist der OFW-Geschwindigkeitsänderung annähernd proportional (Gleichung (2.4)):

$$\frac{df}{f_0} \approx \frac{dv}{v_0} \quad (2.4)$$

$df = f - f_0$: Frequenzänderung des Oszillatorschaltkreises [Hz]

f : Resonanzfrequenz des gestörten Oszillatorschaltkreises [Hz]

f_0 : Resonanzfrequenz des ungestörten Oszillatorschaltkreises [Hz]

$dv = v - v_0$: Geschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle [m/s]

v : OFW-Geschwindigkeit der gestörten Oberflächenwelle [m/s]

v_0 : OFW-Geschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle [m/s]

Eine Änderung der physikalischen Parameter der wellenführenden Schicht des OFW-Bauelements (z.B. in Masse, Viskosität, Leitfähigkeit,...) führt zu einer Änderung der OFW-Geschwindigkeit. So führt die Masseanlagerung von flüchtigen organischen Stoffen bereits auf der unbeschichteten Oberfläche des OFW-Bauelements im allgemeinen zu einer Verringerung der OFW-Geschwindigkeit und damit zu einer Frequenzerniedrigung des Oszillatorschaltkreises. Diese ist in einem weiten Bereich der Konzentration der flüchtigen organischen Stoffe in der Gasphase proportional und wird als eigentliche Meßgröße erfaßt.

Um die flüchtigen organischen Stoffe (Analyten) auf der wellenführenden Schicht des OFW-Resonators anzureichern, wurden in dieser Arbeit die verwendeten OFW-Bauelemente mit gassensitiven Beschichtungen (z.B. Polymeren) belegt. Damit läßt sich die Massesensitivität eines OFW-Bauelements auf einen flüchtigen organischen Analyten um ein Vielfaches erhöhen.

Die als frequenzbestimmendes Glied in einen Oszillatorschaltkreis eingebauten und mit einer gassensitiven Beschichtung versehenen OFW-Bauelemente können als Meßwertaufnehmer fungieren, die eine chemische Zustandsänderung (Konzentrationsänderung eines in der Gasphase vorhandenen Analyten) in ein analytisch verwertbares Signal (Resonanzfrequenzänderung des Oszillatorschaltkreises) übertragen. Sie werden im folgenden als Sensoren bezeichnet.

3 Einflußgrößen auf das Meßsignal

Eine Reihe von physikalischen Größen führen zu einer Geschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle und beeinflussen damit das Meßsignal. Die wichtigsten Einflußfaktoren auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle lassen sich formal in der untenstehenden totalen Differentialgleichung zusammenfassen:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial v}{\partial p} \Delta p + \frac{\partial v}{\partial \sigma_{\text{OF}}} \Delta \sigma_{\text{OF}} + \frac{\partial v}{\partial C_{\text{OF}}} \Delta C_{\text{OF}} + \frac{\partial v}{\partial m} \Delta m + \frac{\partial v}{\partial G} \Delta G^* \right) \quad (3.1)$$

T : Temperatur [K]

p : Druck der Gasphase über der wellenführenden Schicht [Pa]

σ_{OF} : Oberflächenleitfähigkeit der wellenführenden Schicht [S]

C_{OF} : Oberflächenkapazität der wellenführenden Schicht [F/m]

m : Massebelegung der wellenführenden Schicht [kg/m²]

G^* : komplexer Scher-Modul der wellenführenden Schicht [Pa]

Weiterhin können auch eine Änderung der Kapazität der IDT, die Phasenlage, bei der ein Sensor im Oszillatorschaltkreis betrieben wird, und die Viskoelastizität seines Beschichtungsmaterials die Höhe des Meßsignals beeinflussen. Im folgenden wird der Einfluß der verschiedenen Größen auf die OFW-Geschwindigkeit bzw. das Meßsignal diskutiert.

3.1 Temperatur

Die Geschwindigkeit einer Oberflächenwelle wird durch eine Temperaturänderung beeinflusst, die eine Änderung der elastischen Konstanten eines piezoelektrischen Substrats bedingt. Eine Zunahme der elastischen Konstanten bewirkt eine Erhöhung der OFW-Geschwindigkeit, während eine Abnahme zu einer Erniedrigung der OFW-Geschwindigkeit führt. Aufgrund der Asymmetrien der Teilchenpotentiale im Kristallgitter können die elastischen Konstanten bei einer Temperaturänderung in der einen Kristallrichtung größer werden, während sie sich in einer anderen Kristallrichtung verkleinern. Für das piezoelektrische Substrat können sich hieraus Temperaturbereiche ergeben, in denen ein Ansteigen der Temperatur eine Vergrößerung der OFW-Geschwindigkeit bewirkt, während in anderen Temperaturbereichen ein Ansteigen der Temperatur eine Verkleinerung der OFW-Geschwindigkeit zur Folge hat [Rap91]. Dieses Verhalten ist von dem Substratmaterial und der Art des Kristallschnittes abhängig. Für piezoelektrische Substrate von OFW-Bauelementen wird versucht, möglichst temperaturunabhängige Kristallschnitte zu wählen. Dies läßt sich am ehesten mit Kristallschnitten erreichen, an denen die Funktion $v(T)$ ein Extremum aufweist. Die Temperatur am Extremum wird als Temperaturkompensationspunkt bezeichnet. An diesem Punkt ändert sich die OFW-Geschwindigkeit nicht mit der Temperatur.

Beim Betreiben eines Bauelements in einem Oszillatorschaltkreis ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz, die nach [Mas64] mit folgendem Polynom beschrieben werden kann:

$$f(T) = f_0 \left[1 + a_1(T - T_K) + a_2(T - T_K)^2 + a_3(T - T_K)^3 + \dots + a_n(T - T_K)^n \right] \quad (3.2)$$

T_K bezeichnet in Gleichung (3.2) den Temperaturkompensationspunkt.

In Abbildung 3.1 ist die Frequenzänderung einiger Quarzkristallschnitte von Schwingquarzen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Der Temperaturbereich wurde so gewählt, daß der Temperaturkompensationspunkt mit eingeschlossen ist. Mit Ausnahme des GT- und AT-Schnittes ist für die gezeigten Kristallschnitte der quadratische Term in Gleichung (3.2) dominierend.

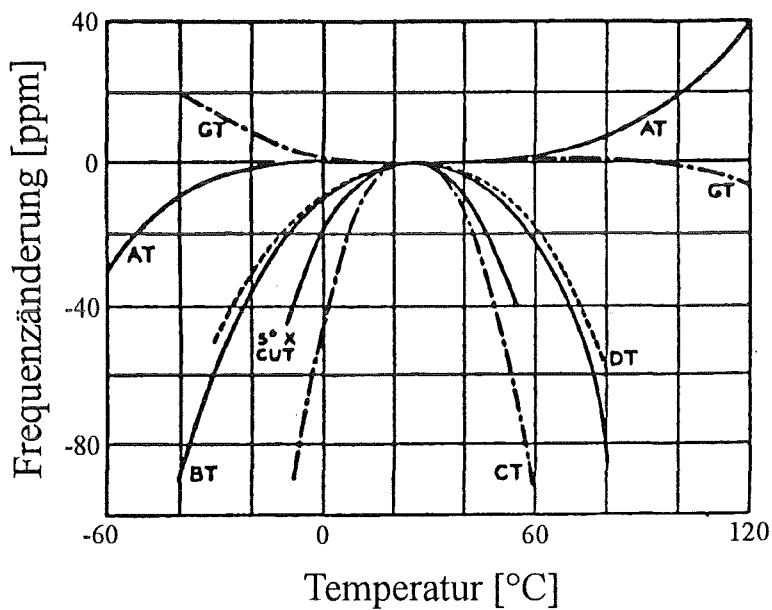


Abbildung 3.1: Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung von Schwingquarzen aus piezoelektrischen Substraten für verschiedene Quarzkristallschnitte. Der Temperaturbereich wurde so gewählt, daß der Temperaturkompensationspunkt mit eingeschlossen ist [Mas64].

Der Temperatureinfluß auf die Frequenzänderung von Oberflächenwellen wird nicht nur durch den Kristallschnitt, sondern auch durch die Ausbreitungsrichtung der Oberflächenwelle auf dem Substrat bestimmt. Werden alle Ausbreitungsrichtungen der Oberflächenwelle auf dem Substrat berücksichtigt, so resultiert für jeden Kristallschnitt statt der einzelnen oben dargestellten Kurve eine Kurvenschar.

3.2 Druck

Die Geschwindigkeit einer Oberflächenwelle wird von dem Druck einer an die wellenführende Schicht angrenzenden Gasphase beeinflusst. Für hinreichend kleine Druckänderungen ist die Änderung der Geschwindigkeit der Oberflächenwelle proportional der Druckänderung, und es gilt:

$$\frac{dv}{v_0} = -e \left(\frac{dp}{p_0} \right) \quad (3.3)$$

e = Proportionalitätskonstante [-]

dp = Druckänderung [Pa]

p_0 = Druck vor der Druckänderung [Pa]

Die Größe der Proportionalitätskonstanten e wird durch die Art des piezoelektrischen Substrats und der Oberflächenwelle bestimmt. Sie ist unabhängig von dem Molekulargewicht des Gases [Woh79].

Im Meßbetrieb können Druckänderungen durch Durchflußschwankungen der die Meßkammer durchströmenden Spül- und Meßgasströme entstehen. Diese Durchflußschwankungen wirken nicht nur aufgrund der Druckänderung störend auf das Meßsignal. Sie können auch eine Änderung des Wärmetransports zwischen der Oberfläche eines wellenführenden piezoelektrischen Substrats und der angrenzenden Gasphase bewirken. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der OFW-Geschwindigkeit (siehe Kapitel 3.1) führt eine mit einer Durchflußschwankung verbundene Temperaturschwankung der wellenführenden Oberfläche ebenfalls zu einer Störung des Meßsignals.

3.2.1 Einfluß einer Druckänderung des Meßgases auf die Sensitivität von Sensoren

Durch eine Druckerhöhung des die Analyten enthaltenden Meßgases steigt nach dem Dalton'schen Gesetz der Partialdruck der Analyten in der Meßkammer an. Dies führt nach Gleichung (3.3) zu einer Erniedrigung der Oberflächenwellengeschwindigkeit von OFW-Sensoren. Ist die Proportionalitätskonstante e eines Analytgas größer als die der anderen Bestandteile des Meßgases, wird durch eine Druckerhöhung des Meßgases die Sensitivität eines Sensors auf diesen Analyten gesteigert. Diese ist proportional der Druckerhöhung des Meßgases, was von Auerbach mit polysiloxanbeschichteten Schwingquarzsensoren und verschiedenen flüchtigen organischen Stoffen als Analyten gezeigt wurde [Aue95].

3.3 Elektrische Störung

Eine Oberflächenwelle, die über ein piezoelektrisches Substrat läuft, wird von einem elektrischen Feld begleitet (siehe Kapitel 3.3.1). Störungen der Oberflächenleitfähigkeit des Substrats oder der Oberflächenkapazität wirken sich auf dieses elektrische Feld aus und führen zu einer Geschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle.

Die durch die elektrische Störung verursachte Geschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle läßt sich wie folgt berechnen [Ric85]:

$$\frac{dv}{v_0} = -\frac{K_{EM}^2}{2} \frac{\sigma_{OF}^2}{\sigma_{OF}^2 + v_0^2 C_{OF}^2} \quad \text{mit } C_{OF} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (3.4)$$

K_{EM} : elektromechanischer Kopplungsfaktor [-]

σ_{OF} : Oberflächenleitfähigkeit der wellenführenden Schicht [S]

C_{OF} : Oberflächenkapazität der wellenführenden Schicht [F/m]

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$: Dielektrizitätskonstanten (DK) des piezoelektrischen Substrats und des angrenzenden Mediums [F/m]

In Gleichung (3.4) werden die Wechselwirkungen einer Oberflächenwelle mit den von ihr erzeugten Ladungen in einer auf der Oberfläche aufgetragenen Beschichtung berücksichtigt.

3.3.1 Oberflächenleitfähigkeit

Mit Gleichung (3.4) und Gleichung (2.4) wurde die Frequenzänderung der OFW-Bauelemente in Abhängigkeit von ihrer Oberflächenleitfähigkeit berechnet. Als das an das Substrat angrenzende Medium wurde trockene Luft angenommen (DK: 8,85 pF/m bei $1,013 \cdot 10^5$ Pa [Wea87]). Für die Oberflächenleitfähigkeit bzw. -kapazität der OFW-Bauelemente wurden die in Tabelle 3.1 angegebenen Materialkonstanten der jeweiligen piezoelektrischen Substrate eingesetzt. Die bei der Konstruktion der OFW-Bauelemente als Resonator annähernd zur Hälfte mit Aluminium bedeckte Substratoberfläche muß bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden. Ursache dafür ist folgendes: Die spezifische Leitfähigkeit von Aluminium beträgt bei 20°C 3540 S/m [Wea87]. Aufgrund der sehr viel kleineren Oberflächenleitfähigkeit des piezoelektrischen Substrats läßt sich die Oberflächenleitfähigkeit des OFW-Bauelements als das Produkt aus der Oberflächenleitfähigkeit des piezoelektrischen Substrats und einem Geometriefaktor beschreiben. Das gleiche gilt auch für die Oberflächenkapazität des OFW-Bauelements. Auch diese wird durch die Oberflächenkapazität des piezoelektrischen Substrats bestimmt. Durch Multiplikation der Oberflächenkapazität des piezoelektrischen Substrats mit demselben Geometriefaktor kann die Oberflächenkapazität des OFW-Bauelements beschrieben werden. Werden bei der Berechnung die oben beschriebenen Produkte für Oberflächenleitfähigkeit und -kapazität eingesetzt, läßt sich der Geometriefaktor aus der Gleichung herauskürzen. Damit können für die Oberflächenleitfähigkeit und -kapazität der wellenführenden Schichten die der piezoelektrischen Substrate eingesetzt werden.

Die Materialkonstanten der piezoelektrischen Substrate der in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente liegen in der Größenordnung weiterer, üblicherweise eingesetzter Substrate. Dies zeigt der zweite Teil der Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Materialkonstanten der piezoelektrischen Substrate der in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente. Alle Werte sind bezogen auf Luft als das an das piezoelektrische Substrat angrenzende Medium. Im zweiten Teil der Tabelle sind zum Vergleich auch die Stoffkonstanten von weiteren, üblicherweise eingesetzten piezoelektrischen Substraten angegeben.

Bauelement / Oberflächenwellentyp ¹	piezoelektrisches Substrat	K_{EM}^2 [-]	v_0 [m/s]	DK des Substrats [pF/m]
Siemens 433,92 MHz Rayleigh-Wellen ¹	Quarz AT-Schnitt	0,0012 [Kur96]	3152,7 [Kur96]	49 [Kur96]
Murata 380 MHz transversale Oberflächenwellen ¹	Lithiumtantalat 36°-rot Y,X-Schnitt	0,05 [Kon96]	4110,8 [Kon93a]	458 [Kon93b]
- Rayleigh-Wellen ¹	Quarz ST-Schnitt	0,0011 [Dat86]	3158 [Dat86]	50 [Ric85]
- Rayleigh-Wellen ¹	Lithiumtantalat 77,5°-rot Y-Schnitt	0,0160 [Dat86]	3379 [Dat86]	440 [Ric85]
- Rayleigh-Wellen ¹	Lithiumniobat Y,Z-Schnitt	0,048 [Dat86]	3488 [Dat86]	460 [Ric85]

Die berechnete Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Oberflächenleitfähigkeit ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Um die Abhängigkeit der Frequenzänderung von der Oberflächenleitfähigkeit der beiden OFW-Bauelemente in einem großen Bereich miteinander vergleichen zu

¹ Im folgenden werden unter den hier angeführten Wellentypen nicht die in Kapitel 2.1.1 und 2.1.3 beschriebenen rein elastischen Idealfälle verstanden, sondern die aufgrund der Ausbreitung auf einem piezoelektrischen Substrat meist leicht modifizierten Wellentypen.

können, wurde für die Darstellung eine doppelt logarithmische Skalierung der Achsen gewählt. Da dadurch der Kurvenverlauf nur bei größeren Oberflächenleitfähigkeiten gut wiedergegeben werden kann, wurde er zusätzlich in dem Bereich von 0 bis $1,5 \cdot 10^{-8}$ S in einer linearen Skalierung dargestellt.

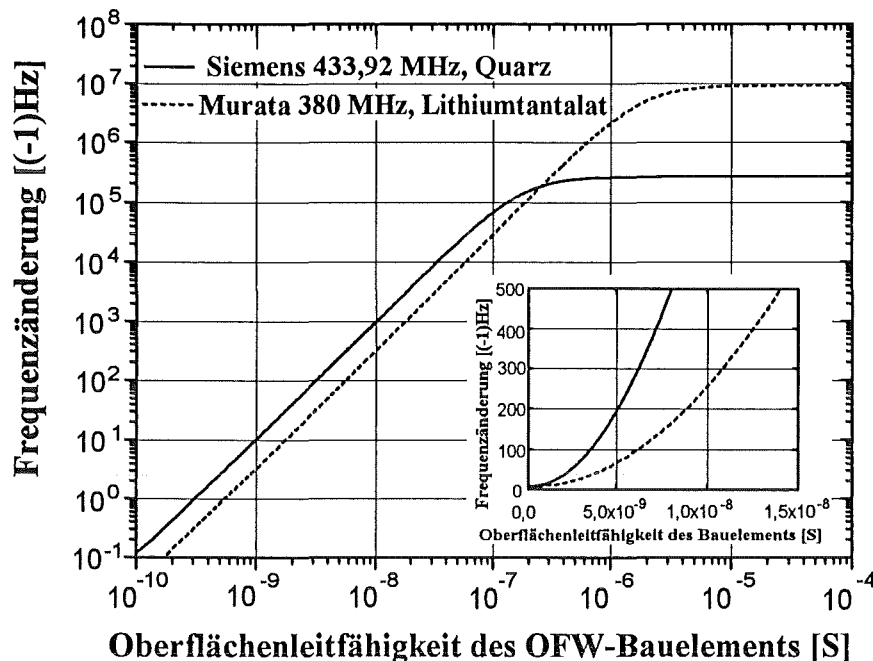


Abbildung 3.2: Berechnung der Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Oberflächenleitfähigkeit des OFW-Bauelements für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente. Im Bereich der Oberflächenleitfähigkeit von 0 S bis $1,5 \cdot 10^{-8}$ S sind die Kurvenverläufe zusätzlich in einer linearen Skalierung dargestellt.

Gut zu erkennen ist, daß der Betrag der Frequenzänderung beider OFW-Bauelemente im Bereich kleiner Oberflächenleitfähigkeiten parabelförmig mit der Oberflächenleitfähigkeit ansteigt. Das Siemens-Bauelement zeigt dabei einen wesentlich größeren Betrag der Frequenzänderung in Bereichen bis zu $2 \cdot 10^{-7}$ S. Bei $2,7 \cdot 10^{-7}$ S weisen beide Bauelemente die gleiche Frequenzänderung auf. Bei höheren Oberflächenleitfähigkeiten weist das Murata-Bauelement einen deutlich größeren Betrag der Frequenzänderung bei derselben Änderung der Oberflächenleitfähigkeit auf. Bei sehr hohen Oberflächenleitfähigkeiten ändert sich die Frequenzänderung bei einer Leitfähigkeitserhöhung nur noch geringfügig. Die in Abbildung 3.2 dargestellten Kurven nähern sich dann dem Wert $f_0 \cdot K_{EM}^2/2$ für das jeweilige Bauelement an. Aus den Kurvenverläufen der Abbildung 3.2 wird deutlich, wie stark der ursprüngliche Wert der Oberflächenleitfähigkeit die Frequenzänderung bei einer Leitfähigkeitserhöhung beeinflusst.

Im Meßbetrieb werden die Oberflächenleitfähigkeiten der Sensoren in hohem Maße durch die Ad- oder Absorption von Wasser an oder in die beschichteten Sensoren bestimmt (spezifische Leitfähigkeit von Wasser bei 25°C : $5,8 \cdot 10^{-6}$ S/m [Bar85]). Eine mögliche Frequenzänderung infolge einer Änderung der Leitfähigkeit läßt sich jedoch nur schwer abschätzen, da die spezifischen Werte der Oberflächenleitfähigkeiten der verwendeten OFW-Bauelemente unbekannt sind. Eine Messung dieser Werte konnte aufgrund der nicht vorhandenen experimentellen Mittel nicht durchgeführt werden. Die Abschätzung aus Literaturdaten ist aufgrund des unterschiedlichen Oberflächenmaterials nicht durchführbar. Die Oberfläche der Bauelemente besteht etwa zur Hälfte aus dem Substrat und zur anderen aus Aluminium. Auf den Oberflächen der OFW-Bauelemente werden bei einer lichtmikroskopischen Untersuchung kleine weiße Partikel erkennbar. Möglicherweise handelt es sich dabei um Aluminiumoxid. Für diese Vermutung

spricht, daß eine Behandlung der Bauelemente mit heißem Wasserdampf die Anzahl der Partikel erhöht. Möglicherweise sind auf der Oberfläche auch nicht lichtmikroskopisch erfäßbare, ionische Verunreinigungen. In einem solchen Fall wäre die Oberflächenleitfähigkeit des Substrats in besonderem Maße von dem Wassergehalt der umgebenden Gasphase abhängig. Daran ändern auch mögliche Reinigungsverfahren der Substratoberfläche nichts, da sich viele der oben angesprochenen kleinen weißen Partikel weder mit Lösungsmitteln noch mit einem scharfen Stickstoffstrahl von der Substratoberfläche entfernen lassen.

Erhöht sich die Oberflächenleitfähigkeit eines OFW-Bauelements durch Sorption eines Analyten (etwa durch Sorption von Wasser), erhöht sich dabei meist auch dessen Oberflächenkapazität (DK von Wasser: 711,27 pF/m bei 20°C und „statischer“ Bestimmungsfrequenz [Wea87]). Ist dies der Fall, führt das zu einem geringeren Betrag der Frequenzänderung als bei einer alleinigen Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit. Die berechneten Kurven in Abbildung 3.2 zeigen daher den maximal möglichen Einfluß der Oberflächenleitfähigkeit auf eine Frequenzänderung der OFW-Bauelemente, da bei ihrer Berechnung die Oberflächenkapazität als konstant angenommen wurde.

Die Oberflächenleitfähigkeit von polymerbeschichteten Sensoren wird von der spezifischen Leitfähigkeit der Polymerbeschichtung beeinflusst. Tabelle 3.2 verschafft einen Überblick über die spezifischen Leitfähigkeiten einiger Polymere. Die Leitfähigkeiten der angegebenen Polymere liegen zwischen 10^{-15} und 10^{-7} S/m. Bodenhöfer weist allerdings darauf hin, daß Polymere durch Verunreinigungen sehr viel größere Leitfähigkeiten als erwartet aufweisen können [Bod96]. Über die Reinheiten der in der Tabelle angegebenen Polymere wird von den Autoren keine Angabe gemacht.

Tabelle 3.2: Spezifische Leitfähigkeiten einiger Polymere

Polymer	spezifische Leitfähigkeit	Literatur
Phenolharze	10^{-7} S/m	[Eli90]
Polyethylene	10^{-15} S/m	[Eli90]
Polymethacrylat	10^{-15} S/m	[Eli90]
Polyisobutylene	10^{-14} S/m	[Bad79]
Silikonkunststoffe	10^{-10} - 10^{-12} S/m	[Bad79]
Silikonkautschuk	10^{-12} - 10^{-13} S/m	[Bad79]

Die Abhängigkeit der OFW-Geschwindigkeit von der Leitfähigkeit wird zur quantitativen Bestimmung von Gasen genutzt. Beispiel hierzu ist die quantitative Bestimmung von Stickstoffdioxid mit OFW-Sensoren, die mit Tetracyanochinodimethan [Rob88] oder mit Kupfer-Phthalocyaninen [Sch94] beschichtet wurden. Eine weitere Möglichkeit, die Leitfähigkeitsänderung von halbleitenden Polymeren für die Gassensorik zu nutzen, wurde von Wohltjen beschrieben. Dieser verwendete eine mit Kupfer-Tetracumylphenoxyphthalocyanin beschichtete IDT-Struktur auf Quarz, um nur über den Widerstand zwischen den beiden Kammelektroden der IDT-Struktur die Konzentration von Ammoniak in der Gasphase zu bestimmen [Woh85]. Ebenso können OFW-Bauelemente zur Charakterisierung der Leitfähigkeiten dünner Metallfilme eingesetzt werden [Ric91].

3.3.2 Oberflächenkapazität

Die Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Oberflächenkapazität wurde mit den Gleichungen (3.4) und (2.4) berechnet. Abbildung 3.3 zeigt die Abhängigkeit der Frequenzänderung von der Oberflächenkapazität bei verschiedenen jeweils konstant gehaltenen Oberflächenleitfähigkeiten. Die Oberflächenkapazität wurde dabei von der Oberflächenkapazität des OFW-Bauelements an trockener Luft bis zur Oberflächenkapazität des OFW-Bauelements bei einer nichtleitenden unendlich hohen Beschichtung mit Wasser variiert. Da die piezoelektrischen Substrate der OFW-Bauelemente verschiedene Dielektrizitätskonstanten besitzen, beginnen die Kurven für die jeweiligen OFW-Bauelemente bei verschiedenen Anfangs-Oberflächenkapazitäten. Der erste Punkt jeder Kurve in Abbildung 3.3 liegt jeweils bei der Frequenzänderung, die durch die Anfangsbedingungen bewirkt wird. Die Anfangsbedingungen sind gegeben durch die Anfangs-Oberflächenkapazität und die Anfangs-Oberflächenleitfähigkeit des jeweiligen OFW-Bauelements.

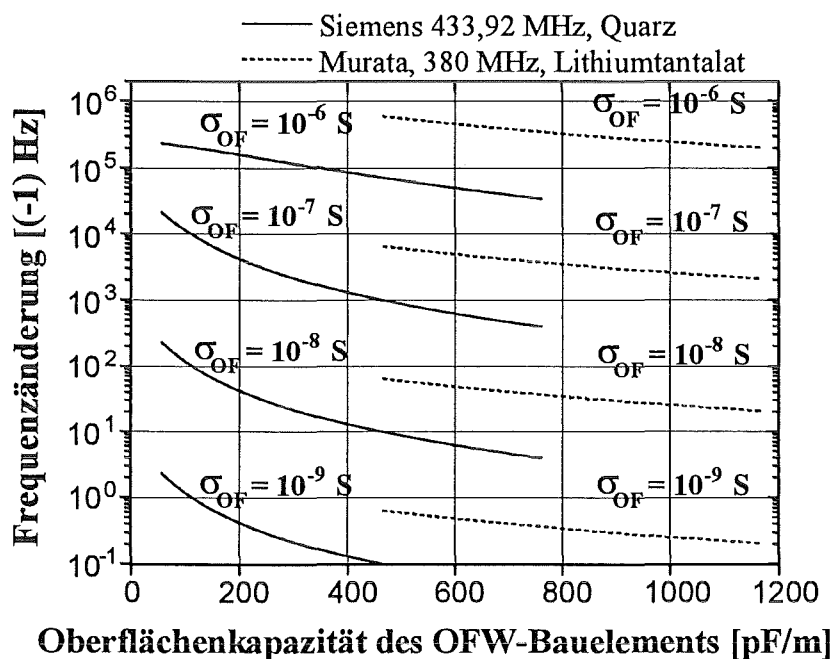


Abbildung 3.3: Berechnung der Frequenzänderung in Abhängigkeit der Oberflächenkapazität des OFW-Bauelements bei verschiedenen Oberflächenleitfähigkeiten für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente

Abbildung 3.3 zeigt, daß bei einer Erhöhung der Oberflächenkapazität der Betrag der Frequenzänderung geringer wird. Auf die Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises bezogen bedeutet dies eine Erhöhung der Resonanzfrequenz mit steigender Oberflächenkapazität. Wird im Meßbetrieb die Oberflächenkapazität des OFW-Bauelements bei einem Umschalten von der Spül- in die Meßphase erhöht, hat dies also als Meßsignal eine positive Frequenzänderung ($df > 0$) zur Folge. Die Höhe dieser positiven Frequenzverschiebung des Meßsignals ist in hohem Maße von der Oberflächenleitfähigkeit des OFW-Bauelements abhängig. Beispielsweise hat bei einem Siemens 433,92 MHz Bauelement eine Änderung der Oberflächenkapazität auf 200 pF/m bei einer Oberflächenleitfähigkeit von 10^{-9} S eine Frequenzänderung des Meßsignals von 2 Hz zur Folge. Die gleiche Änderung der Oberflächenkapazität auf 200 pF/m hat jedoch bei einer Oberflächenleitfähigkeit von 10^{-7} S eine Frequenzänderung des Meßsignals von 17130 Hz zur Folge.

Steigt die Oberflächenkapazität eines OFW-Bauelements durch Sorption eines Analyten (etwa durch Sorption von Wasser), steigt meist auch die Oberflächenleitfähigkeit. Da die Oberflä-

chenleitfähigkeit bei der Berechnung als konstant betrachtet wurde, zeigt Abbildung 3.3 den größtmöglichen Einfluß der Oberflächenkapazität auf die Frequenzänderung für die jeweiligen OFW-Bauelemente.

Die Oberflächenkapazität von polymerbeschichteten Sensoren wird von der Dielektrizitätskonstanten der Polymerbeschichtung und von etwaigen in die Polymerbeschichtung eindiffundierten Analyten beeinflusst. In Tabelle 3.3 sind die Dielektrizitätskonstanten einiger möglicher Beschichtungen und Analyten zu finden.

Die Dielektrizitätskonstanten für die angegebenen Beschichtungen liegen zwischen 19 und 88 pF/m, die der Analyten zwischen 17 und 53 pF/m bei unpolaren und zwischen 226 und 712 pF/m bei den polaren Stoffen.

Tabelle 3.3: Dielektrizitätskonstanten (DK) möglicher Beschichtungen und Analyten

	DK [pF/m] bei 25°C	Bestimmungsfrequenz [Hz]	Literatur
Paraffin	19,9	10 ⁶	[Wea87]
Polyisobutylen	19,74	10 ⁸	[Wea87]
Silikongummi	27,6	10 ⁸	[Wea87]
Silikonharze	33,63	10 ⁸	[Wea87]
Silikonkunststoffe	44-88	statisch	[Bad79]
Benzol	20,21	statisch	[Wea87]
Chloroform	42,53	statisch	[Wea87]
Essigsäureethylester	52,61	statisch	[Wea87]
Ethanol	226,08	statisch	[Wea87]
m-Xylol	21	statisch	[Wea87]
Methanol	297,53	statisch	[Wea87]
n-Octan	17,23	statisch	[Wea87]
Toluol	21,16	statisch	[Wea87]
Wasser	711,27	statisch	[Wea87]

Interdigitale Kapazitätssensoren:

Die Änderung der Kapazität einer Polymerbeschichtung durch Absorption flüchtiger Stoffe aus der Gasphase läßt sich zur Konzentrationsbestimmung dieser Stoffe mit sogenannten „interdigitalen Kapazitätssensoren“ nutzen [End91], [Sch92], [Hor95]. Hierbei wird ein IDT auf ein Substrat aufgebracht und mit einem Polymer beschichtet. Meist werden dazu Polysiloxane mit verschiedenen substituierten Seitengruppen verwendet. Bei Absorption eines Analyten ändert sich die DK der Polymerbeschichtung auf dem IDT. Auf Grund dessen ändert sich die Kapazität des IDT, der als ein sehr dünner Plattenkondensator betrachtet werden kann. Diese Änderung der IDT-Kapazität wird als Meßgröße erfaßt. Die Höhe der IDT-Kapazitätsänderung wird dabei in hohem Maße von der DK des eindiffundierten Analyten beeinflusst. Polare Analyten mit hohen DK ergeben hohe Meßsignale. Aber auch unpolare Analyten mit kleinen DK wie z.B. Hexan führen zu guten Meßsignalen. Die IDT-Kapazitätsänderung wird hier durch die Erhöhung der Beschichtungshöhe des Polymers infolge der reversiblen Polymerquellung bei Absorption des Hexans erklärt [Hau92].

Diese reversible und von der Analytkonzentration abhängige Quellung von Polymeren läßt sich auch mittels spektraler Interferometrie zur quantitativen Bestimmung eines Analyten in der Gasphase verwenden. Hierbei wird die von der Analytkonzentration abhängige und durch re-

versible Quellung des Polymers verursachte Schichthöhenänderung eines Polymerfilms interferometrisch bestimmt [Nah90].

3.4 Kapazität der IDT im Oszillatorschaltkreis

Wird ein OFW-Bauelement in einem Oszillatorschaltkreis betrieben, muß eine Änderung der Resonanzfrequenz nicht von einer Änderung der OFW-Geschwindigkeit hervorgerufen werden. Auch Änderungen der Kapazität der IDT können zu einer Änderung der Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises führen, ohne daß eine Änderung der OFW-Geschwindigkeit erfolgt. Die Kapazität der IDT eines OFW-Bauelements wird von den gleichen Faktoren beeinflusst wie die schon beschriebene IDT-Kapazität von interdigitalen Kapazitätssensoren (siehe Kapitel 3.3.2).

Um die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der IDT-Kapazität erklären zu können, muß zunächst das Verhalten eines OFW-Bauelements im Oszillatorschaltkreis beschrieben werden. Der Oszillationspunkt eines OFW-Bauelements im Oszillatorschaltkreis wird durch die frequenzabhängigen Phasenkurven des OFW-Bauelements und der Verstärkerelektronik bestimmt. Mögliche Oszillationspunkte liegen dabei an den Schnittpunkten der Phasenkurve des OFW-Bauelements mit der Phasenkurve der Oszillatorelektronik. Für ein Siemens-Bauelement ergeben sich zwei Schnittpunkte und damit zwei theoretisch mögliche Oszillationspunkte bei zwei unterschiedlichen Frequenzen. Bei der größeren der beiden Frequenzen ist die Dämpfung dieses OFW-Bauelements jedoch so hoch, daß sie von dem Hochfrequenz-Verstärker der Oszillatorelektronik nicht mehr ausgeglichen werden kann. Es bleibt also nur ein möglicher Oszillationspunkt für den Betrieb dieses OFW-Bauelements im Oszillatorschaltkreis übrig. Der Phasenwinkel dieses Oszillationspunktes wird als Phasenlage des OFW-Bauelements im Oszillatorschaltkreis bezeichnet; seine Frequenz ist die Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises.

Wird das Siemens-Bauelement bei einer Phasenlage von -180° im Oszillatorschaltkreis betrieben, liegt die Resonanzfrequenz bei 433,92 MHz.

Die Phasenlage des OFW-Bauelements im Oszillatorschaltkreis läßt sich in einem gewissen Phasenbereich variieren. Dies geschieht, indem die Phasenkurve der Oszillatorelektronik über ein phasenschiebendes Element eingestellt wird. Auf Abbildung 3.4 bezogen läßt sich das so vorstellen, daß die Phasenkurve der Oszillatorelektronik im Gesamten nach „oben“ zu größerem oder nach „unten“ zu kleinerem Phasenwinkel hin verschoben wird. Die Form und die Steigung der Phasenkurve der Oszillatorelektronik bleiben dabei unverändert. Als Folge der Verschiebung resultieren neue Schnittpunkte mit der Phasenkurve des OFW-Bauelements bei einer veränderten Phasenlage der Resonanzfrequenz.

Verändert sich die IDT-Kapazität des OFW-Bauelements im Oszillatorschaltkreis, verschiebt sich die Phasenkurve des OFW-Bauelements (siehe Abbildung 3.4). Infolgedessen ergibt sich ein neuer Schnittpunkt der Phasenkurve des OFW-Bauelements mit der Phasenkurve der Oszillatorelektronik. Dieser liegt bei einer anderen Resonanzfrequenz. Eine Erhöhung der IDT-Kapazität führt damit zum Beispiel zu einer kleineren Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises, ohne daß sich die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle auf dem OFW-Bauelement ändert.

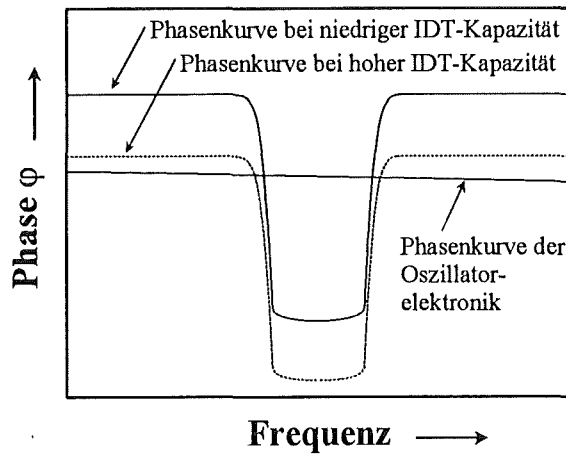


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Phasengangs der Oszillatorelektronik und der Phasengänge eines Siemens-Bauelements bei niedriger und bei hoher IDT-Kapazität. Die Steigung der Phasenkurve der Oszillatorelektronik wurde stark vergrößert dargestellt (nach [Voi95]).

Die Verschiebung der Resonanzfrequenz eines Oszillatorschaltkreises durch Veränderung der IDT-Kapazität läßt sich berechnen, indem die Phasenkurve des OFW-Bauelements und sein Verhalten im Oszillatorschaltkreis durch einen äquivalenten elektrischen Serienschwingkreis simuliert werden [Sto93]. Diese Berechnung wurde für das Siemens-Bauelement mit einem dafür entwickelten Simulationsmodell [Voi95] vorgenommen¹. Die IDT-Kapazität wurde dabei von der IDT-Kapazität an trockener Luft bis zu einer IDT-Kapazität einer unendlich hohen Beschichtung mit Wasser variiert. Abbildung 3.5 zeigt den berechneten Verlauf der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der IDT-Kapazität. Da es möglich ist, die Phasenlage eines OFW-Bauelements im Oszillatorschaltkreis in einem gewissen Phasenbereich zu variieren, erfolgte die Berechnung für sieben verschiedene Phasenlagen des Siemens-Bauelements, welche den relevanten Phasenbereich abdecken.

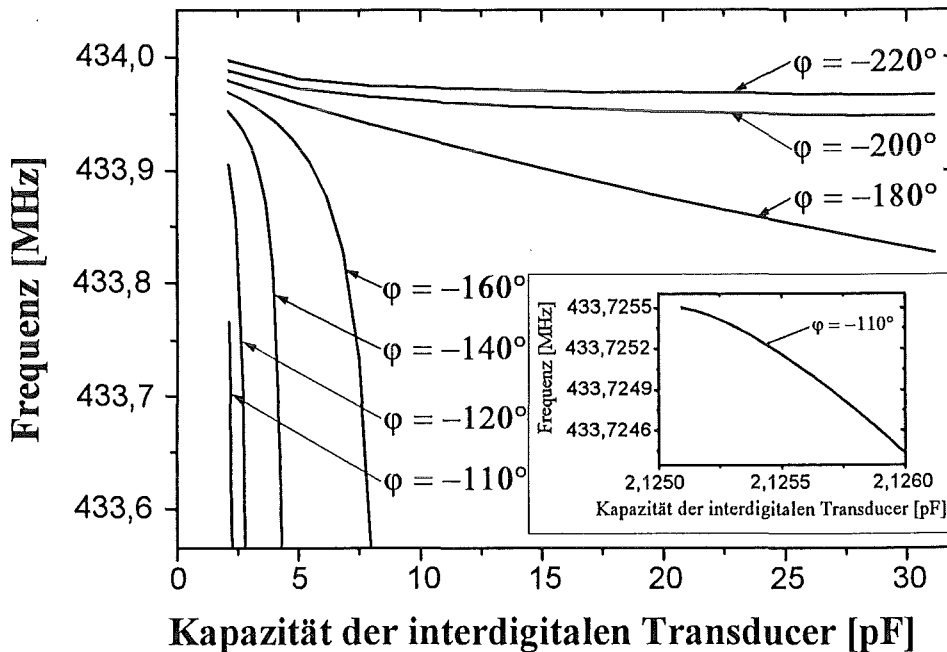


Abbildung 3.5: Berechnete Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Kapazität der interdigitalen Transducer für sieben verschiedene Phasenlagen des Siemens-Bauelements. Für die Phasenlage $\phi = -110^\circ$ ist der Bereich von 2,125 pF bis 2,126 pF vergrößert aufgetragen (Berechnung mit [Voi95]).

¹Das Simulationsmodell eignet sich nicht zur Berechnung der Phasenkurve des Murata-Bauelements.

Die Änderung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der IDT-Kapazität ist nach Abbildung 3.5 in hohem Maße von der Phasenlage des Siemens-Bauelements abhängig. Dabei ändert sich die Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises um so mehr mit der IDT-Kapazität, je höher die Phasenlage der Resonanzfrequenz gewählt wurde. Bei Phasenlagen von $\varphi > -180^\circ$ berühren die Kurven in Abbildung 3.5 die Abszisse des Koordinatensystems. Dies bedeutet einen Abbruch der Oszillation, wobei der Punkt des Abbruchs jeweils durch den Schnittpunkt der Kurven mit der Abszisse gekennzeichnet wird. Eine Erhöhung der IDT-Kapazität führt bei allen Phasenlagen zu einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises.

Vergrößert sich im Meßbetrieb beim Umschalten von der Spül- in die Meßphase die IDT-Kapazität, hat dies damit als Meßsignal eine negative Frequenzänderung ($df < 0$) zur Folge.

3.5 Viskoelastizität

Das viskoelastische Verhalten eines auf ein OFW-Bauelement aufgetragenen, dünnen Polymerfilms hat einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle. Um diesen zu beschreiben, soll zunächst auf einige Größen eingegangen werden, mit welchen sich die dynamische Viskoelastizität eines Polymers beschreiben läßt. Im folgenden wird auf den Scher- und den Kompressions-Modul eingegangen.

3.5.1 Scher- und Kompressions-Modul

Wird einem ideal-elastischen Körper eine sinusförmige Scher-Spannung $\sigma(t)$ mit der Kreisfrequenz ω aufgeprägt (siehe Abbildung 3.6; links), so tritt spontan eine Scher-Deformation $\gamma(t)$ des Körpers auf. Die zeitabhängigen Änderungen der angelegten Spannung und der spontanen Verformung lassen sich beschreiben durch:

$$\begin{aligned}\gamma(t) &= \gamma_0 \sin(\omega t) \\ \sigma(t) &= \sigma_0 \sin(\omega t)\end{aligned}\tag{3.5}$$

γ_0 : Amplitude der Scher-Deformation [m]

σ_0 : Amplitude der angelegten Scher-Spannung [Pa]

ω : Kreisfrequenz [s^{-1}]

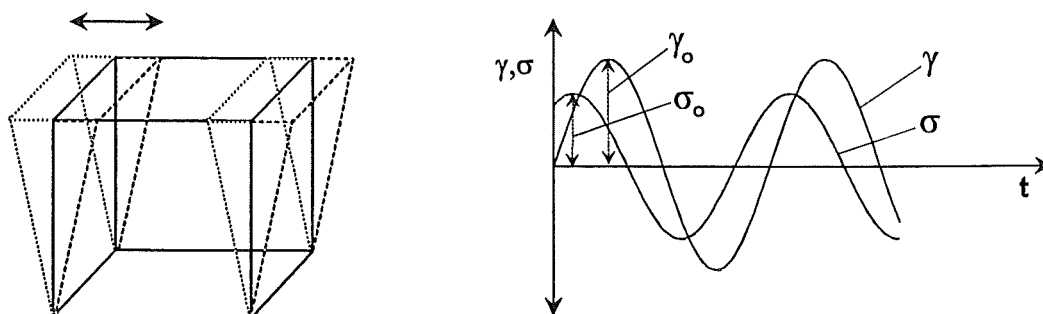


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der uniaxialen Scher-Deformation eines Körpers. Die rechte Seite der Abbildung zeigt die Scherspannung σ und die Scher-Deformation γ als Funktion der Zeit bei uniaxialer Scher-Deformation eines viskoelastischen Körpers.

Bei viskoelastischen Stoffen wie Polymeren führt eine angelegte sinusförmige Scher-Spannung nicht zu einer spontanen Scher-Deformation des Körpers. Diese tritt um den Phasenwinkel ϑ verzögert auf. Es gilt:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t - \vartheta) \quad (3.6)$$

Bei ideal-viskoelastischen Körpern ist der Phasenwinkel ϑ konstant.

Im Vektorraum kann der Vektor der Scher-Spannung als Summe zweier Komponenten beschrieben werden. Hierbei ist die eine Komponente $\sigma' = \sigma_0 \cos(\omega t)$ in Phase mit der Verformung, während die andere $\sigma'' = \sigma_0 \sin(\omega t)$ um 90° dazu phasenverschoben ist. Beiden Komponenten kann ein Modul G' und G'' zugeordnet werden (siehe Gleichung (3.7)). Der Modul G' läßt sich als der Realteil und der Modul G'' als der Imaginärteil des komplexen Scher-Moduls G^* auffassen, welcher sich demnach mit $G^* = G' + i G''$ beschreiben läßt [Eli90].

$$G' = \sigma' / \gamma_0 = G^* \cos \vartheta \quad (3.7)$$

$$G'' = \sigma'' / \gamma_0 = G^* \sin \vartheta$$

Der reale Modul oder Scher-Speicher-Modul G' ist ein Maß für die Steifheit oder Formfestigkeit des Polymers. Der imaginäre Modul oder Scher-Verlust-Modul G'' ist ein Maß für den Verlust an mechanischer Energie durch Dissipation in Wärme. Im Falle eines ideal-elastischen Körpers gilt $G'' = 0$ und $G^* = G'$. Für eine ideale Flüssigkeit gilt $G' = 0$ und $G^* = G''$ [Lab96]. Tabelle 3.4 zeigt einen Überblick über die Scher-Speicher-Moduln G' und die Scher-Verlust-Moduln G'' einiger Polymere.

Tabelle 3.4: Scher-Speicher-Moduln G' und Scher-Verlust-Moduln G'' einiger Polymere

Polymer	G' [Pa]	G'' [Pa]	Bezugstemperatur und -frequenz	Literatur
Poly(methyl)methacrylat	$2,33 \cdot 10^9$	-	25°C, 2 MHz	[Har84]
Poly(n-octyl)methacrylat	$6,6 \cdot 10^8$	$5,1 \cdot 10^8$	100°C, 159 MHz	[Fer80]
Polydimethylsiloxan	$1 \cdot 10^7$	-	25°C, 200 MHz	[Fer80]
Polyethylen, hohe Dichte	$9,1 \cdot 10^8$	-	25°C, 2 MHz	[Har84]
Polyisobutylene	$8,5 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$	25°C, 159 MHz	[Fer80]
Polypropylen	$1,54 \cdot 10^9$	-	25°C, 2 MHz	[Har84]
Polystyrol	$1,39 \cdot 10^9$	-	25°C, 2 MHz	[Har84]
Styrol-Butadien-Kautschuk	$6,9 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^8$	25°C, 10 MHz	[Fer80]

Die Scher-Speicher-Moduln G' liegen bei den angegebenen Polymeren in den Größenordnungen von 10^7 bis 10^9 Pa, die Scher-Verlust-Moduln G'' in der Größenordnung von 10^8 Pa.

Die Beziehung zwischen Verformung und Spannung für eine erzwungene sinusförmige Scher-Deformation läßt sich für viskoelastische Flüssigkeiten mit der komplexen dynamischen Viskosität η^* beschreiben. Diese ist definiert als [Fer80]:

$$\eta^* = \eta' + i \eta'' \quad \text{mit } \eta' = G'' / \omega \quad \text{und } \eta'' = G' / \omega \quad (3.8)$$

Zur Beschreibung der Beziehung zwischen Verformung und Spannung für eine erzwungene sinusförmige Kompression eines viskoelastischen Körpers läßt sich analog zu dem komplexen

Scher-Modul G^* ein komplexer Kompressions-Modul K^* mit $K^* = K' + i K''$ definieren [Fer80]. Der reale Modul oder Kompressions-Speicher-Modul K' ist hierbei ein Maß für die Kompressibilität des viskoelastischen Körpers. Der imaginäre Modul oder Kompressions-Verlust-Modul K'' ist ein Maß für den Verlust an mechanischer Energie durch Dissipation in Wärme. Für ideal-elastische Körper ist eine Verformung in Phase mit einer angelegten Verformungsspannung, und für die Imaginärteile des Scher- und Kompressions-Moduls gilt $G'' = K'' = 0$. Der Kompressions-Modul K^* liegt für Polymere sowohl im glasartigen Zustand als auch im gummiartigen Zustand meist in der Größenordnung von 10^{10} Pa.

Das viskoelastische Verhalten eines Polymers ist in hohem Maße von der Kreisfrequenz ω einer an das Polymer angelegten sinusförmigen Scher-Spannung und von der Temperatur des Polymers abhängig.

Je höher die Kreisfrequenz der sinusförmigen Scher-Spannung wird, desto kleiner wird die periodische Deformationszeit des Polymers. Ist die Deformationszeit kleiner als die Periodendauer τ der Kettensegmentbewegung des Polymerknäuels, bewirkt eine angelegte periodische Scherspannung eine *elastische* Deformation des Polymers. Hierbei werden die Polymerketten elastisch deformiert. Das Polymer ist in diesem Bereich, der gekennzeichnet ist durch $\omega\tau \ll 1$, morphologisch in einem glasartigen Zustand. Der Scher-Speicher-Modul G' hat für Polymere in diesem glasartigen Zustand meist einen Wert von etwa 10^9 Pa mit $G'' \ll G'$.

Bei einer periodischen Deformationszeit, die größer ist als die Periodendauer τ der Kettensegmentbewegung des Polymerknäuels, bewirkt eine angelegte Scherspannung eine *inelastische* Deformation des Polymers durch ein Aneinandervorbeigleiten der Polymerketten. In diesem Bereich, der gekennzeichnet ist durch $\omega\tau \gg 1$, ist das Polymer morphologisch in einem gummiartigen Zustand. Dabei liegt der Wert des Scher-Speicher-Moduls G' meist bei $\leq 10^7$ Pa mit $G'' \leq G'$ [Mar94].

Die Periodendauer τ der Kettensegmentbewegung ist temperaturabhängig. Damit ist der Übergang von $\omega\tau \ll 1$ zu $\omega\tau \gg 1$, also der Übergang des Polymers von einem glasartigen in einen gummiartigen Zustand, nicht nur frequenz-, sondern auch temperaturabhängig. Wird bei einer Polymerprobe die Kreisfrequenz ω der angelegten sinusförmigen Spannung konstant gehalten und die Temperatur verändert, gilt bei einer bestimmten Temperatur $\omega\tau = 1$. Diese Temperatur ist als dynamische Glas-Übergangs-Temperatur oder dynamische Glastemperatur des Polymers bei der angelegten Kreisfrequenz ω definiert. Bei sehr kleinen Kreisfrequenzen erreicht die dynamische Glastemperatur ähnliche Werte wie die der statischen Glastemperatur, welche sich z.B. durch Messung der Volumenänderung oder der Wärmekapazität einer Polymerprobe in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen läßt¹. Im allgemeinen ist die dynamische Glastemperatur eines Polymers umso höher, je höher die Kreisfrequenz ist, bei der sie gemessen wurde. Für das in dieser Arbeit verwendete Polymer Polyisobutylene beträgt z.B. die statische Glastemperatur -68°C und die dynamische Glastemperatur, gemessen bei 100 MHz, 40°C [Mar94]. Polyvinylpropionat hat nach McCrum eine statische Glastemperatur von 10°C und eine dynamische Glastemperatur bei 2 MHz von 54°C [McC67].

3.5.2 Einfluß von Scher- und Kompressionsmodul auf die OFW

Die Wechselwirkung einer Oberflächenwelle mit einem an die wellenführende Schicht angrenzenden Medium bewirkt eine Störung $\Delta\gamma_{\text{OF}}^*$ des komplexen Wellenvektors γ_{OF}^* . Dieser ist gegeben durch:

¹ Eine Untersuchung der dynamischen Glastemperatur für einige Polymere bei 5 MHz und ihr Vergleich mit der statischen Glastemperatur findet sich in [Gra92a].

$$\gamma_{OF}^* = \alpha + i k \quad (3.9)$$

α : Dämpfung der Oberflächenwelle [m^{-1}]

k : Wellenzahl der Oberflächenwelle [m^{-1}], $k = \omega_{OF} / v_{OF}$

ω_{OF} : Kreisfrequenz der Oberflächenwelle [s^{-1}]

Wird die Störung $\Delta\gamma_{OF}^*$ auf die Wellenzahl k_0 der ungestörten Oberflächenwelle normiert und die Beziehung $\Delta k/k_0 = -\Delta v/v_0$ eingesetzt, folgt:

$$\frac{\Delta\gamma_{OF}^*}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - i \frac{\Delta v}{v_0} \quad (3.10)$$

Gleichung (3.10) zeigt, daß eine Störung des Wellenvektors $\Delta\gamma_{OF}^*$ sowohl von einer Dämpfungsänderung der Oberflächenwelle $\Delta\alpha$ als auch von einer Geschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle Δv beeinflusst wird. Beide Größen können als Meßgröße in der Oberflächenwellen-Gassensorik Anwendung finden. Die Messung der OFW-Geschwindigkeitsänderung in einem Oszillatorschaltkreis hat den Vorteil, daß sie eine um den Faktor 10000 höhere Meßgenauigkeit aufweist als eine Messung der Dämpfungsänderung einer Oberflächenwelle [Bal89].

Der Einfluß des Scher-Moduls G^* und des Kompressions-Moduls K^* einer Polymerbeschichtung auf die Störung des komplexen Wellenvektors $\Delta\gamma_{OF}^*$ läßt sich nach [Mar94] über Gleichung (3.11) berechnen. Die Indizes j mit $j = 1, 2$ oder 3 bezeichnen dabei die Raumkoordinaten x_1, x_2 und x_3 , die in Abbildung 2.1 dargestellt sind.

$$\frac{\Delta\gamma^*}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - i \frac{\Delta v}{v_0} = \sum_{j=1}^3 \frac{c_j \beta_j M_j}{\omega_{OF}} \tanh(i \beta_j h) \quad (3.11)$$

$$\text{mit } \beta_j = \omega_{OF} \left(\frac{\rho - E_j/v_0^2}{M_j} \right)^{1/2} \quad \text{und } E_1 = G^*, \quad E_2 \approx 0, \quad E_3 = \frac{4G^*(3K^* + G^*)}{3K^* + 4G^*}$$

$$\text{und } M_1 = M_3 = G^*, \quad M_2 = K^*$$

c_j : Kopplungsparameter Oberflächenwelle-Polymerfilm in den drei Raumrichtungen mit $j = 1, 2, 3$ [$m^2/s/kg$]

ρ : Dichte des Polymers [kg/m^3]

h : Höhe des Polymerfilms [m]

Durch Ausrechnen der Summe und Gleichsetzen der Realteile und der Imaginärteile von Gleichung (3.11) läßt sich die Dämpfung und die OFW-Geschwindigkeitsänderung einer Oberflächenwelle in Abhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften und der Höhe einer aufgetragenen Polymerbeschichtung berechnen. Hierfür wurden die erforderlichen Kopplungsparameter Oberflächenwelle-Polymerfilm c_j berechnet. Sie sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

Aus einem Vergleich der Größenordnungen der in Tabelle 3.5 angegebenen Kopplungsparameter c_j wird deutlich, daß auf den zwei verwendeten OFW-Bauelementen zwei unterschiedliche Oberflächenwellentypen auftreten. Bei dem Siemens-Bauelement sind die Kopplungsparameter

c_2 und c_3 sehr viel größer als c_1 , da auf diesem Bauelement Rayleigh-Wellen auftreten. Auf dem Murata-Bauelement treten transversale Oberflächenwellen auf, was dazu führt, daß bei diesem der Kopplungsparameter c_1 sehr viel größer ist als die Kopplungsparameter in x_2 - und x_3 -Richtung.

Tabelle 3.5: Kopplungsparameter Oberflächenwelle-Polymerfilm für die in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente. Die Berechnung der Parameter erfolgte aus den normalisierten OFW-Teilchengeschwindigkeiten von Quarz, AT-Schnitt (aus [Kon96]) und Lithiumtantalat 36°-rot Y,X-Schnitt (aus [Kon93a]).

Kopplungsparameter Oberflächenwelle- Polymerfilm	Siemens 433,92 MHz Rayleigh-Welle Quarz AT-Schnitt	Murata 380 MHz transversale OFW Lithiumtantalat 36°-rot Y,X-Schnitt
c_1	$4,82 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s/kg}$	$5,25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s/kg}$
c_2	$1,45 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s/kg}$	$3,04 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s/kg}$
c_3	$6,34 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s/kg}$	$7,23 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s/kg}$

Eine Oberflächenwelle verursacht in einem dünnen Polymerfilm, der auf die wellenführende Oberfläche eines Substrats aufgetragen wurde, periodische Teilchenverschiebungen. Hierbei bilden sich Teilchenverschiebungsgradienten aus, die parallel oder senkrecht zu der Oberfläche des Polymerfilms liegen können. Je nachdem, ob die parallelen oder die senkrechten Teilchenverschiebungsgradienten im Polymerfilm überwiegen, ändert sich das akustische Verhalten des Polymers. Ist der Quotient R aus senkrechten zu parallelen Teilchenverschiebungsgradienten größer als 1, wird das akustische Verhalten des Polymers als akustisch dick bezeichnet. Das Verhalten akustisch dicker Polymerfilme weicht stark von dem ideal-elastischer Polymerfilme ab. Ist der Quotient R aus senkrechten zu parallelen Teilchenverschiebungsgradienten kleiner als 1, werden die Polymere als akustisch dünn bezeichnet. Akustisch dünne Polymerfilme zeigen ein ähnliches Verhalten wie ideal-elastische Polymerfilme. Die Größe des Quotienten R wird sowohl von der Frequenz und der Geschwindigkeit der Oberflächenwelle als auch von der Dichte, der Höhe und dem Scher-Modul des Polymerfilms beeinflusst. Nach [Mar94] gilt:

$$R = \frac{A f_0 v \rho h}{|G^*|} \quad \text{mit} \quad A = 2\pi \frac{\sqrt{c_1 + c_3}}{\sqrt{c_1 + c_2} + \sqrt{2c_3}} \quad (3.12)$$

In Abbildung 3.7 ist für ein Polymer mit der Dichte 1 kg/l die berechnete Abhängigkeit des Quotienten R von dem Betrag des Scher-Moduls $|G^*|$ für verschiedene Beschichtungshöhen des Polymerfilms dargestellt. Die Berechnung erfolgte jeweils für die in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente. Entlang der Abszissen in Abbildung 3.7 nehmen die Werte von $|G^*|$ von links nach rechts ab. Dies entspricht dem Verlauf von $|G^*|$ bei einer Temperaturerhöhung oder bei einer Absorption eines Analyten in die Polymerschicht. Die waagrechte Linie bei $R = 10^0$ bezeichnet die Grenzlinie zwischen dem akustisch dicken und dem akustisch dünnen Verhalten eines Polymers.

Abbildung 3.7 zeigt weiterhin deutlich den Einfluß der Beschichtungshöhe eines Polymerfilms auf den Quotienten R . So kann sich ein weiches Polymer mit einem Scher-Speicher-Modul von $G' = 10^7 \text{ Pa}$ durchaus akustisch dünn verhalten, wenn nur die Beschichtungshöhe des Polymerfilms klein genug ist. Anhand von Abbildung 3.7 läßt sich auch der Einfluß von Wellenart und Frequenz der Oberflächenwelle auf den Quotienten R zeigen. Während sich beispielsweise ein Polymerfilm der Höhe 250 nm auf dem Murata-Bauelement (Wellenart: transversale Ober-

flächenwelle) akustisch dick verhalten kann, kann sich der gleiche Polymerfilm auf dem Siemens-Bauelement (Wellenart: Rayleigh-Welle) akustisch dünn verhalten.

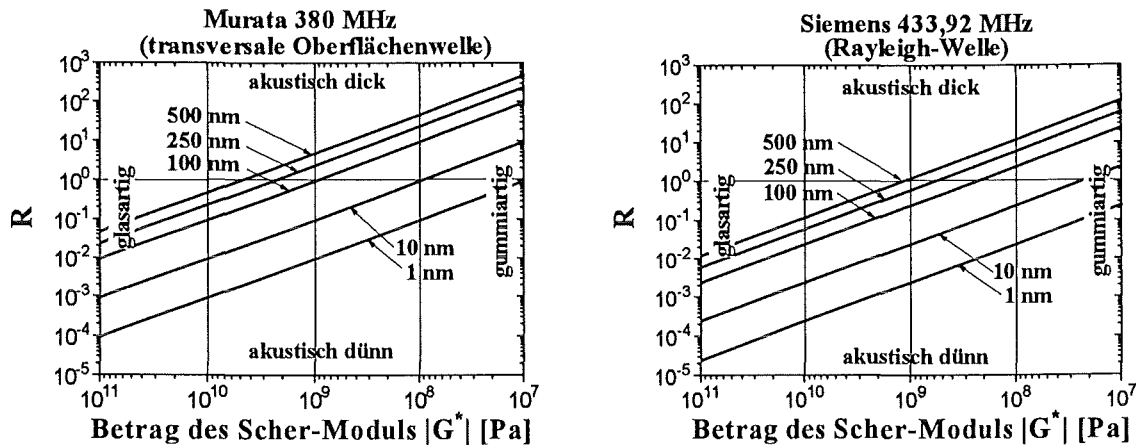


Abbildung 3.7: Abhängigkeit des Quotienten R vom Betrag des Scher-Moduls $|G^*|$ für ein Polymer der Dichte 1 kg/l . Die Berechnung erfolgte jeweils bei verschiedenen Beschichtungshöhen des Polymerfilms für die in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente. Entlang der Abszissen in Abbildung 3.7 nehmen die Werte von $|G^*|$ von links nach rechts ab. Dies entspricht dem Verlauf von $|G^*|$ bei einer Temperaturerhöhung oder bei einer Absorption eines Analyten in die Polymerschicht.

Für akustisch dünne Polymerfilme ist $\tanh(i\beta h) \approx (i\beta h)$ und Gleichung (3.11), welche für akustisch dicke und dünne Polymerfilme gilt, vereinfacht sich zu [Mar94]:

$$\frac{\Delta\gamma^*}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - i \frac{\Delta v}{v_0} = i \omega_{\text{OF}} h \sum_{j=1}^3 c_j \left(\rho - \frac{E_j}{v_0^2} \right) \quad (3.13)$$

Durch Ausrechnen der Summe und Gleichsetzen der Real- und der Imaginärteile von Gleichung (3.13) berechnet sich der Einfluß von akustisch dünnen Polymerfilmen auf die Dämpfung und die Geschwindigkeit einer Oberflächenwelle zu [Mar94]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} \approx -\omega_{\text{OF}} h \left((c_1 + c_2 + c_3) \rho - \frac{(c_1 + 4c_3)}{v_0^2} G' \right) \quad (3.14)$$

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0} \approx \frac{\omega_{\text{OF}} h}{v_0^2} (c_1 + 4c_3) G'' \quad (3.15)$$

Für ideal-elastische Polymerfilme sind der Scher-Verlust-Modul und der Kompressions-Verlust-Modul gleich Null. Die elastischen Moduln G^* und K^* werden damit real, und es gilt $G^* = G'$, $K^* = K'$.

Werden für einen akustisch dünnen ideal-elastischen Polymerfilm die jetzt nur aus einem Realteil bestehenden elastischen Moduln E_j in Gleichung (3.13) eingesetzt, die Summe ausgerechnet und die Real- und Imaginärteile gleichgesetzt, ergibt sich für die Dämpfung α der Oberflächenwelle $\Delta\alpha / k_0 = 0$. Akustisch dünne ideal-elastische Polymerfilme haben danach keinen Einfluß auf die Dämpfung einer Oberflächenwelle.

Werden die elastischen Moduln nicht als Scher- und Kompressionsmodul, sondern als Lamé-Konstanten μ_L und λ_L beschrieben, ergibt sich für die elastischen Moduln E_j :

$$E_1 = \mu_L, \quad E_2 = 0, \quad E_3 = \frac{4\mu(\lambda_L + \mu_L)}{\lambda_L + 2\mu_L} \quad (3.16)$$

Werden die elastischen Moduln E_j von Gleichung (3.16) in Gleichung (3.13) eingesetzt, läßt sich der Einfluß eines akustisch dünnen ideal-elastischen Polymerfilms auf die Geschwindigkeit einer Oberflächenwelle folgendermaßen berechnen:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\omega_{\text{OF}} h \left[c_1 \left(\rho - \frac{\mu_L}{v_0^2} \right) + c_2 \rho + c_3 \left(\rho - \frac{4\mu_L}{v_0^2} \frac{\lambda_L + \mu_L}{\lambda_L + 2\mu_L} \right) \right] \quad (3.17)$$

Gleichung (3.17) ist identisch mit der von Wohltjen [Woh84] vorgeschlagenen Gleichung zur Berechnung der Geschwindigkeitsänderung einer Oberflächenwelle bei einer dünnen, isotropen und nicht dämpfenden Beschichtung. Diese beruht auf einem störungstheoretischen Ansatz [Aul73] und soll auch für weiche nicht ideal-elastische Polymere bis zu einer Beschichtungshöhe, die 1/100 der OFW-Wellenlänge nicht überschreitet, Gültigkeit besitzen. Nach Wohltjen [Woh84] ist der Einfluß der Terme in Gleichung (3.17), die Lamé-Konstanten enthalten, so gering, daß diese Terme gleich Null gesetzt werden können. Gleichung (3.17) vereinfacht sich damit zu:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -(c_1 + c_2 + c_3) \omega_{\text{OF}} h \rho \quad (3.18)$$

3.5.3 Berechnung der Abhängigkeit der Dämpfung und der Beschichtungsfrequenz von der Polymerhöhe

Im folgenden wird der Einfluß des Scher- und des Kompressionsmoduls auf das Verhalten einer Oberflächenwelle in Abhängigkeit von der Höhe eines Polymerfilms berechnet. Berechnungen dieser Art finden sich bisher nicht in der Literatur. Eine Veröffentlichung zu diesem Thema ist in Arbeit¹.

Die Berechnung erfolgte für die in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente. Mit den Gleichungen (3.11) und (2.4) wurde das Verhalten von Dämpfung und Geschwindigkeit einer Oberflächenwelle in Abhängigkeit von der Höhe einer auf einem OFW-Bauelement aufgetragenen Polymerbeschichtung berechnet. Dazu wurden, bei einem hypothetischen Polymer der Dichte 1 kg/l, die Real- und Imaginärteile des Scher- und Kompressionsmoduls über den für Polymere relevanten Bereich variiert und dann das Verhalten der Oberflächenwelle in Abhängigkeit von der Höhe h der Polymerbeschichtung berechnet. Hierbei wird im Gegensatz zur Rayleigh-Welle des Siemens-Bauelements die transversale Oberflächenwelle des Murata-Bauelements nur von dem Scher-Modul G^* und nicht von dem Kompressions-Modul K^* beeinflusst. Die Berechnungen² zeigten, daß eine Variation des Scher-Speicher-Moduls G' die Form der berechneten Kurven am stärksten beeinflusst. Für die folgenden Abbildungen (Abbildung 3.8 bis Abbildung 3.11) wurde daher immer nur die Größe des Scher-Speicher-Moduls variiert und dann die Dämpfung und die Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Höhe der viskoelasti-

¹ Kondoh J., Rapp M., Stier S., Simulation of Viscoelastic Effects of Polymer Coatings on SAW Gas Sensors under Consideration of Film Thickness, Faraday General Discussion 107 volume, The Royal Society of Chemistry, Faraday Division, voraussichtlich 1997

² In diesem Zusammenhang sei Herrn Dr. Jun Kondoh gedankt, der die Kurven der Abbildungen 3.8 bis 3.11 mit einem dafür von ihm geschriebenen Programm berechnete.

schen Polymerschicht berechnet. Die Frequenzänderung ist hier diejenige, die durch das Beschichten des OFW-Bauelements verursacht wird. Sie wird als Beschichtungsfrequenz Δf_B bezeichnet und ist definiert als:

$$\Delta f_B = f_B - f_0 \quad (3.19)$$

f_B : Resonanzfrequenz des durch die Beschichtung gestörten Oszillatorschaltkreises [Hz]

Die mit „Wohltjen“ bezeichneten Kurven wurden entweder im Falle der Beschichtungsfrequenz nach Gleichung (3.18) verknüpft mit Gleichung (2.4) für akustisch dünne ideal-elastische Polymerfilme berechnet, oder es wurde im Falle der Dämpfungsänderung der Tatsache Rechnung getragen, daß für ideal-elastische Polymerfilme $\alpha(h) = 0$ gilt.

Die folgenden zwei Abbildungen zeigen den Verlauf von Beschichtungsfrequenz und Dämpfung bei Erhöhung der Polymerhöhe für das Murata-Bauelement. Da dieses mit transversalen Oberflächenwellen betrieben wird, haben der Kompressions-Speicher- und der Kompressions-Verlust-Modul keinen Einfluß auf die Kurvenverläufe. Der Scher-Verlust-Modul wurde auf 10^8 Pa festgesetzt, da er bei Polymeren üblicherweise in dieser Größenordnung liegt (siehe Tabelle 3.4).

Abbildung 3.8 zeigt die Beschichtungsfrequenz in Abhängigkeit von der Polymerhöhe h für ein Murata-Bauelement. Nur für die Kurve mit dem Scher-Speicher-Modul $G' = 10^{10}$ Pa zeigt sich für die nach Gleichung (3.11) berechneten Kurven eine lineare Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Polymerhöhe. Ab einer Polymerhöhe von etwa 200 nm zeigt nur die Kurve mit dem Scher-Speicher-Modul $G' = 10^9$ Pa eine größere Beschichtungsfrequenz als die „Wohltjen-Kurve“.

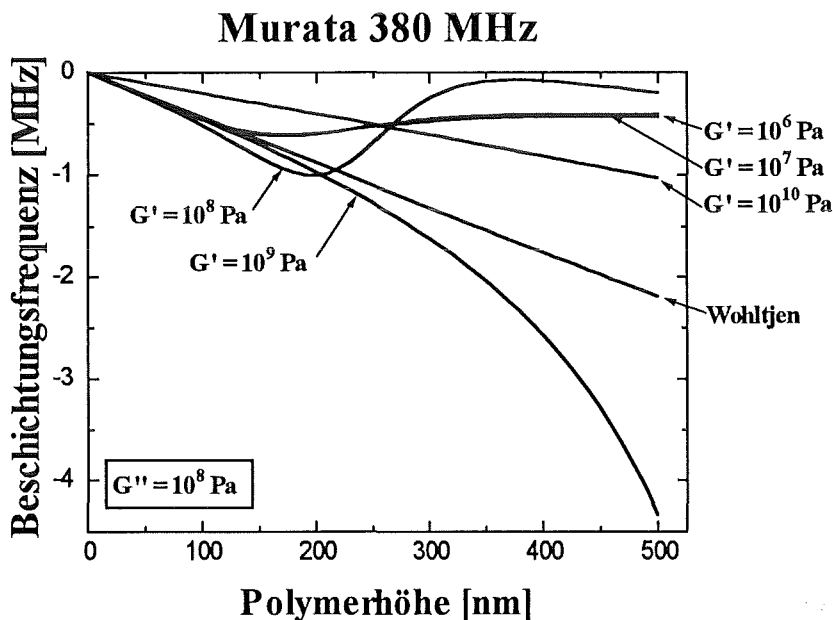


Abbildung 3.8: Berechnete Beschichtungsfrequenz in Abhängigkeit von der Polymerhöhe und der Größe des Scher-Speicher-Moduls für ein Murata-Bauelement. G'' wurde dabei konstant gehalten (10^8 Pa). Die mit „Wohltjen“ bezeichnete Gerade zeigt die Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Polymerhöhe für ein ideal-elastisches Polymer mit vernachlässigbar kleinen elastischen Moduln.

Abbildung 3.9 zeigt die Dämpfung α/k_0 in Abhängigkeit von der Polymerhöhe h für ein Murata-Bauelement. Für die Kurve mit dem Scher-Speicher-Modul $G' = 10^{10}$ Pa zeigt sich, im

Vergleich zu den anderen berechneten Kurven, ein nahezu ideal-elastisches Verhalten der Dämpfung in Abhängigkeit von der Polymerhöhe. Das ideal-elastische Verhalten wird von der mit „Wohltjen“ bezeichneten Geraden dargestellt.

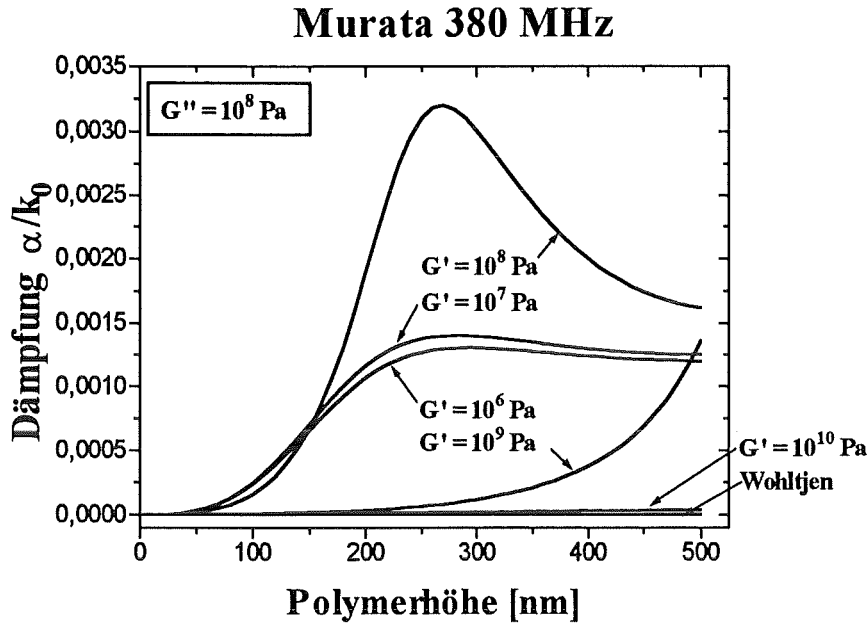


Abbildung 3.9: Berechnete Dämpfung α/k_0 in Abhängigkeit von der Polymerhöhe und der Größe des Scher-Speicher-Moduls für ein Murata-Bauelement. G'' wurde dabei konstant gehalten (10^8 Pa). Die mit „Wohltjen“ bezeichnete Gerade zeigt die Abhängigkeit der Dämpfung von der Polymerhöhe für ein ideal-elastisches Polymer.

Die folgenden zwei Abbildungen zeigen den Verlauf von Beschichtungsfrequenz und Dämpfung bei Erhöhung der Polymerhöhe für das Siemens-Bauelement. Da auf diesem Rayleigh-Wellen auftreten, werden die Kurvenverläufe auch von dem Kompressions-Speicher- und dem Kompressions-Verlust-Modul beeinflusst. Der Kompressions-Speicher-Modul wurde in der für Polymere üblichen Größenordnung von 10^{10} Pa festgesetzt. Als Kompressions-Verlust-Modul wurde ein Wert (10^7 Pa) gewählt, der zu physikalisch sinnvollen Kurvenverläufen führte (Ausnahme: Verlauf der Dämpfung in Abhängigkeit von der Polymerhöhe mit $G' = 10^{10} \text{ Pa}$).

Abbildung 3.10 zeigt die Beschichtungsfrequenz in Abhängigkeit von der Polymerhöhe h , die für ein Siemens-Bauelement berechnet wurde. Nur die nach Gleichung (3.11) berechnete Kurve mit $G' = 10^{10} \text{ Pa}$ zeigt einen größeren Einfluß der Polymerhöhe auf die Beschichtungsfrequenz als die nach Wohltjen berechnete.

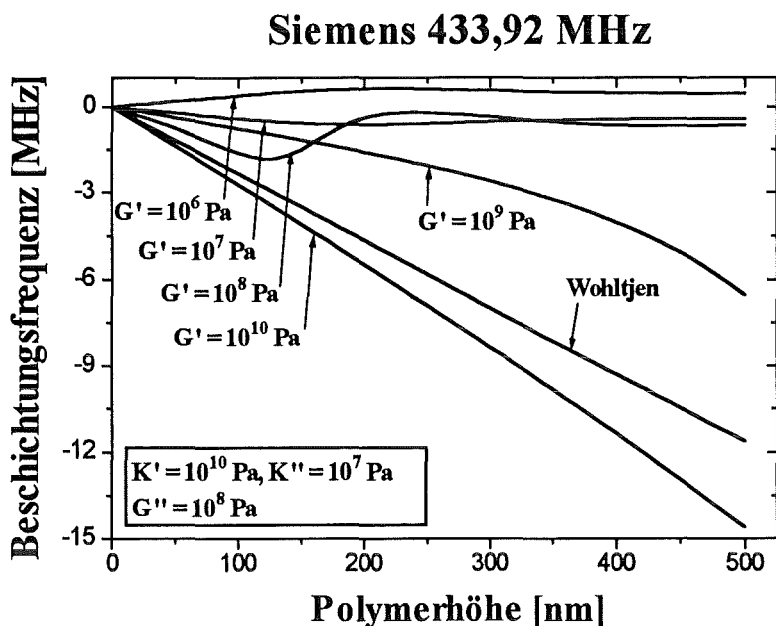


Abbildung 3.10: Berechnete Beschichtungsfrequenz in Abhängigkeit von der Polymerhöhe für ein Siemens-Bauelement. K' , K'' und G'' wurden dabei konstant gehalten. Ihre Größen sind in der Legende der Abbildung angegeben. Die mit „Wohltjen“ bezeichnete Gerade zeigt die Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Polymerhöhe für ein ideal-elastisches Polymer mit vernachlässigbar kleinen elastischen Moduln.

Abbildung 3.11 zeigt die Dämpfung α/k_0 in Abhängigkeit von der Polymerhöhe h , die für ein Siemens 433,92 MHz Bauelement berechnet wurde. Die Berechnung nach Gleichung (3.11) liefert hier nur bis zu einem Scher-Speicher-Modul von 10^9 Pa physikalisch sinnvolle Kurvenverläufe. Die mit „Wohltjen“ bezeichnete Gerade gibt die kleinstmögliche Dämpfung bei einer Änderung der Polymerhöhe an (ideal-elastisch: $\alpha(h)=0$).

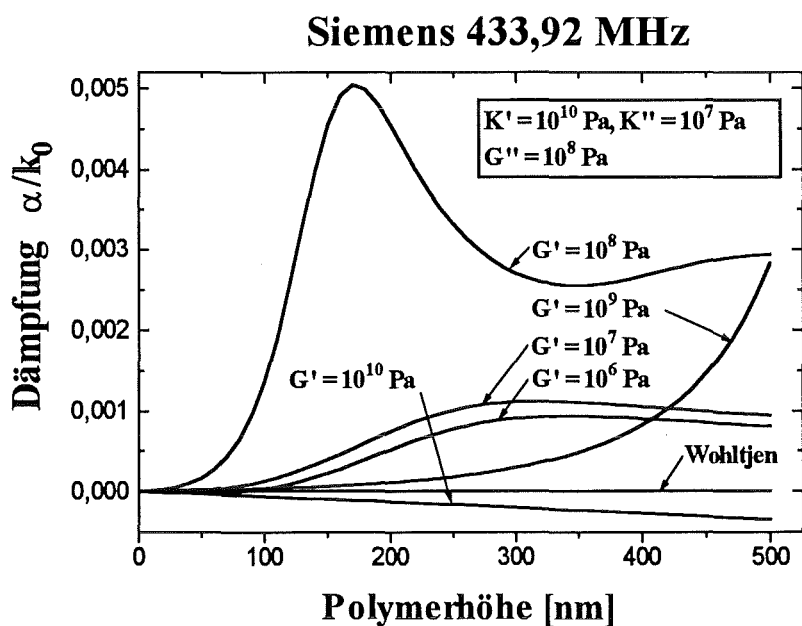


Abbildung 3.11: Berechnete Dämpfung α/k_0 in Abhängigkeit von der Polymerhöhe und der Größe des Scher-Speicher-Moduls für ein Siemens-Bauelement. K' , K'' und G'' wurden dabei konstant gehalten. Ihre Größen sind in der Legende der Abbildung angegeben. Die mit „Wohltjen“ bezeichnete Gerade zeigt die Abhängigkeit der Dämpfung von der Polymerhöhe für ein ideal-elastisches Polymer.

Wie bereits erwähnt, hat bei akustisch dicken Beschichtungen der Scher-Speicher-Modul G' den größten Einfluß auf die Form der berechneten Kurven der Abbildungen 3.8 bis 3.11. Kurven mit gleichen Scher-Speicher-Moduln zeigen in der Regel bei dem Siemens- und dem Murata-Bauelement ähnliche Verläufe. Der Scher-Speicher-Modul ist ein Maß für die Steifheit oder Formfestigkeit des Polymers (siehe Kapitel 3.5.1). Mit der dynamischen Viskosität ist er über Gleichung (3.8) verknüpft. Die dynamische Viskoelastizität einer Beschichtung beeinflusst also bei beiden Bauelementen den Verlauf der Beschichtungsfrequenz und der Dämpfung in Abhängigkeit von der Polymerhöhe.

3.6 Massebelegung

Der Einfluß einer Massebelegung auf die Änderung der Geschwindigkeit einer Oberflächenwelle läßt sich für Sensoren mit akustisch dünner Beschichtung folgendermaßen beschreiben: Durch Verknüpfung von Gleichung (3.14) mit Gleichung (2.4), Ersetzen von ρh durch $\Delta(\rho h)$ und Einführung einer neuen Konstanten k_j mit $k_j = -2 \pi c_j$ ergibt sich:

$$\Delta f \approx f_0^2 \Delta(\rho h) (k_1 + k_2 + k_3) - f_0^2 h \frac{(k_1 + 4k_3)}{v_0^2} G' \quad (3.20)$$

Die Konstanten k_j finden sich in Tabelle 3.6. Eine Änderung der Massebelegung der wellenführenden Oberfläche führt zu einer Änderung des Produktes $\Delta(\rho h)$ in Gleichung (3.20). Der Ausdruck läßt sich ersetzen durch $\Delta(\rho h) \equiv \Delta m$ und führt zu Gleichung (3.21). Hierbei bezeichnet Δm die Massebelegung der wellenführenden Oberfläche mit der Einheit $[\text{kg}/\text{m}^2]$. Gleichung (3.21) beschreibt die Abhängigkeit der Frequenzänderung eines OFW-Oszillators von der Massebelegung Δm des OFW-Bauelements.

$$\Delta f \approx f_0^2 \Delta m (k_1 + k_2 + k_3) - f_0^2 h \frac{(k_1 + 4k_3)}{v_0^2} G' \quad (3.21)$$

Nach Gleichung (3.21) gilt für die Massesensitivität $\Delta f/\Delta m$ eines OFW-Bauelements $\Delta f/\Delta m \sim f_0^2$. In der OFW-Gassensorik werden deswegen bevorzugt OFW-Sensoren mit hohen Grundfrequenzen eingesetzt.

Für Sensorbeschichtungen mit einem Scher-Speicher-Modul von $G' \leq 10^7$ Pa ist für die in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente der zweite Term gegenüber dem ersten Term von Gleichung (3.21) vernachlässigbar, und eine Frequenzänderung wird fast ausschließlich von einer Änderung der Massebelegung Δm beeinflusst. Für ein Scher-Speicher-Modul mit $G' = 10^8$ Pa beträgt die Größe des zweiten Terms etwa 1 % der Größe des ersten Terms beim Murata-Bauelement bzw. 1,3 % beim Siemens-Bauelement, und ein Einfluß des Scher-Speicher-Moduls auf die Höhe der Frequenzänderung wird spürbar. Dieser wird für ein Scher-Speicher-Modul von $G' = 10^9$ Pa noch vergrößert. Hier beträgt die Größe des zweiten Terms je nach Bauelement etwa 10 % bzw. 13 % der Größe des ersten Terms.

Bleibt der Scher-Speicher-Modul des Polymerfilms eines Sensors bei einer Änderung der Massebelegung Δm konstant, lassen sich aufgrund der vorangegangenen Überlegung mit „weichen“ akustisch dünnen Polymerfilmen ($G' < 10^7$ Pa) höhere Frequenzänderungen erreichen als mit „harten“ ($G' > 10^9$ Pa).

Tabelle 3.6: Konstanten k_j für die in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente

Konstante k_j	Siemens 433,92 MHz Rayleigh-Welle Quarz AT-Schnitt	Murata 380 MHz transversale OFW Lithiumtantalat 36°-rot Y,X-Schnitt
k_1	$-3,03 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{/s/kg}$	$-2,30 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{/s/kg}$
k_2	$-9,14 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{/s/kg}$	$-1,91 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{/s/kg}$
k_3	$-3,98 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{/s/kg}$	$-4,54 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{/s/kg}$

3.7 Quellung der Sensorbeschichtung

Wird ein Analyt in einen Polymerfilm absorbiert, vergrößert sich in der Regel dessen Volumen, d.h. das Polymer quillt. Das Ausmaß dieser Quellung hängt dabei von der Art des Analyten und des Polymers ab [Eli90]. Die Quellung führt zu einer Erweichung des Polymerfilms [Bal89a], [Gra92], [Fry93], was mit einer Verkleinerung des Scher-Speicher-Moduls verbunden ist. Auf Gleichung (3.21) bezogen bedeutet eine Erhöhung der Massebelegung bei gleichzeitiger Verkleinerung des Scher-Speicher-Moduls eine höhere Frequenzänderung als sie allein durch die Änderung der Massebelegung erreichbar wäre. Verringert sich beispielsweise der Scher-Speicher-Modul G' der Sensorbeschichtung eines 100 nm hoch beschichteten Siemens-Bauelements durch die Analytbegasung von 10^9 Pa auf 10^8 Pa, führt dies allein durch den Quellungseffekt, zu einer Frequenzänderung von -271 kHz. Diese Frequenzänderung tritt zusätzlich zu der Frequenzänderung auf, die durch die Massebelegung des Sensors mit dem Analyten hervorgerufen wird.

Wird ein polymerbeschichteter Sensor mit einem Analyten begast, kann die Frequenzänderung, welche infolge der Quellung des Polymers hervorgerufen wird, die durch die Massebelegung des Sensors hervorgerufene Frequenzänderung um ein Vielfaches übertreffen. Die Sensitivität von OFW-Sensoren liegt in einem solchen Fall um ein Vielfaches höher als die, die nur durch eine Massebelegung des Sensors durch die Anreicherung des Analyten in der Beschichtung zu erreichen wäre [Gra92].

4 Wechselwirkungen der Analyten mit Sensorbeschichtungen

In der OFW-Gassensorik wird eine große Bandbreite von Sensorbeschichtungen eingesetzt. Diese reicht von Kieselgelen [Oeh91] über Phthalocyanine [Ric91] bis zu Paracyclophanen [Dic95] oder verschieden substituierten Polysiloxanen [Bar95]. Ihnen allen gemein ist ihre Eigenschaft, einen in der Gasphase anwesenden Analyten auf oder innerhalb der Beschichtung anzureichern.

In dieser Arbeit wurden Beschichtungen verwendet, die einen Analyten innerhalb der Beschichtung anreichern, also ein absorptives Verhalten zeigen. Dies hat den Vorteil, daß sich die Sensitivität eines Sensors mit einer Erhöhung der Beschichtungshöhe steigern läßt.

Im folgenden wird dargestellt, wie sich ein Analyt zwischen dem Gasraum und der Sensorbeschichtung verteilt. Es werden Modelle vorgestellt, die eine Vorhersage des Verteilungskoeffizienten ermöglichen sollen. Weiterhin wird in diesem Kapitel auf mögliche Wechselwirkungen des Analyten mit der Sensorbeschichtung eingegangen.

4.1 Verteilungsverhalten der Analyten

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das Verhältnis der Konzentrationen eines Analyten in der Gasphase und in der Beschichtung konstant. Die zugehörige Konstante wird im folgenden als Verteilungskoeffizient K bezeichnet (Gleichung (4.1)).

$$K = \frac{C_{\text{Beschichtung}}^A}{C_{\text{Gasphase}}^A} \quad (4.1)$$

K : Verteilungskoeffizient [-]

$C_{\text{Beschichtung}}^A$: Konzentration des Analyten in der Beschichtung des Sensors [kg/m^3]

C_{Gasphase}^A : Konzentration des Analyten in der Gasphase [kg/m^3]

Für jede Analyt-/Beschichtungskombination hat der Verteilungskoeffizient bei gegebener Temperatur einen charakteristischen Wert. Je größer dieser Wert ist, desto größer ist die Anreicherung des Analyten in der Sensorbeschichtung und damit auch die Massebelegung des Sensors. Der Verteilungskoeffizient ist damit ein Maß für die Sensitivität eines Sensors. Für eine Sensorbeschichtung und jeweils unterschiedliche Analyten ergeben sich meist unterschiedliche Verteilungskoeffizienten. Durch einen Vergleich dieser Verteilungskoeffizienten läßt sich auch die Selektivität der Sensorbeschichtung bezüglich der Analyten charakterisieren.

Die Änderung des Verteilungskoeffizienten K für flüchtige organische Stoffe und Polymere mit der Temperatur läßt sich beschreiben mit:

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_s}{R} \quad (4.2)$$

ΔH_s : Sorptionsenthalpie [J mol^{-1}]

R : Gaskonstante [$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]

Für flüchtige organische Stoffe ist die Sorptionsenthalpie $\Delta H_s < 0$ [Rog85]. Eine Temperaturerniedrigung bewirkt damit nach Gleichung (4.2) eine Vergrößerung des Verteilungskoeffizienten.

Für die jeweiligen Sensorbeschichtungen lassen sich mit Hilfe von Gleichung (4.3) die Verteilungskoeffizienten K_{OFW} der Analyten aus den Meßsignalen der Sensoren berechnen [Gra88].

$$K_{\text{OFW}} = \frac{\Delta f_A \rho}{\Delta f_B C_{\text{Gasphase}}^A} \quad (4.3)$$

Δf_A : Frequenzänderung, hervorgerufen durch C_{Gasphase}^A [Hz]

ρ : Dichte der Beschichtung des Sensors [kg/m^3]

Δf_B : Beschichtungsfrequenz [Hz] (siehe Gleichung (3.19))

K_{OFW} : Verteilungskoeffizient, der mit OFW-Sensoren bestimmt wird [-]

Gleichung (4.3) gilt nur für Beschichtungen, die den Analyten in das Beschichtungsvolumen absorbieren. Werden die Frequenzänderungen Δf_A während der Begasung der Sensoren mit einem Analyten nur von einer Änderung der Massebelegung der Sensoren verursacht und ist der Verteilungskoeffizient keine Funktion der Konzentration des Analyten, ist der Wert von K_{OFW} gleich dem des Verteilungskoeffizienten K_N des Nernstschen Verteilungsgesetzes.

4.1.1 Modelle zur Vorhersage von Verteilungskoeffizienten

Eine Vorhersage der Sensitivität eines OFW-Sensors ist für die Praxis wünschenswert. Mit ihr lassen sich Sensorbeschichtungen, die zur Lösung eines Meßproblems herangezogen werden sollen, mit verringertem Zeit- und Forschungsaufwand auswählen. Zwei der in der Literatur vorgeschlagenen Ansätze werden im folgenden genannt:

- Die Verteilungskoeffizienten vieler Analyten bei verschiedenen Polymeren lassen sich nach dem sogenannten LSER-Modell (im Englischen Linear-Solvation-Energy-Relationship) berechnen [Gra88]. Nach diesem Modell ist der Verteilungskoeffizient K eines Analyten und einer Beschichtung bestimmten Löslichkeitsparametern des Analyten proportional. Um die zugehörigen Proportionalitätsfaktoren bestimmen zu können, werden zunächst die Verteilungskoeffizienten von ungefähr dreißig verschiedenen Analyten und einer bestimmten Beschichtung bei einer definierten Temperatur bestimmt. Als Temperatur wird dabei meist 25°C gewählt.

Diese Bestimmung erfolgt meist gaschromatographisch, wobei die Beschichtung als stationäre Phase fungiert [Abr87]. Der Verteilungskoeffizient bei der für die Messung verwendeten Säulentemperatur ist dabei der Retentionszeit der einzelnen Analyten proportional. Da eine Säulentemperatur von 25°C oft zu sehr langen Retentionszeiten und zu einer störenden Peakverbreiterung führt, muß der Verteilungskoeffizient oftmals bei einer höheren Säulen-

temperatur als 25°C bestimmt werden. Durch Anwendung von Korrekturgleichungen wird dann auf den Verteilungskoeffizienten von 25°C zurückgerechnet. Die gaschromatographisch bestimmten Verteilungskoeffizienten gelten dabei nur für unendlich verdünnte Analytgase [Gra88].

Von den Löslichkeitsparametern der verschiedenen Analyten wird nun eine Multiple Lineare Regression bezüglich der gaschromatographisch bestimmten Verteilungskoeffizienten gerechnet. Hierbei resultieren für jeden Löslichkeitsparameter lineare Regressionskoeffizienten. Diese werden als charakteristisches Maß für die Eigenschaften der Beschichtung in Bezug auf die verschiedenen Löslichkeitsparameter betrachtet. Die Regressionskoeffizienten von Beschichtungen und die Löslichkeitsparameter verschiedener Analyten finden sich z.B. in [Abr90a], [Pat93], [McG94], [Gra95]. Für einige der in dieser Arbeit verwendeten Analyten und Beschichtungen wurden sie in den Anhang übernommen (Anhang G, Tabelle G.1 und G.2).

Durch Einsetzen der Regressionskoeffizienten einer Beschichtung und der Löslichkeitsparameter eines Analyten in die „LSER-Gleichung“ (Gleichung (4.4)) läßt sich der Verteilungskoeffizient K_{LSER} für diesen Analyten bei dieser Beschichtung berechnen. Bei dieser bezeichnen die Indizes B die Regressionskoeffizienten der Beschichtung und die Indizes A die Löslichkeitsparameter des Analyten [Gra91a].

$$\log K_{\text{LSER}} = c_{\text{MLR}} + r_{\text{B}} R_{\text{A}} + s_{\text{B}} \pi_{\text{A}}^{\text{H}} + a_{\text{B}} \alpha_{\text{A}}^{\text{H}} + b_{\text{B}} \beta_{\text{A}}^{\text{H}} + l_{\text{B}} \log L_{\text{A}}^{16} \quad (4.4)$$

K_{LSER}	: Verteilungskoeffizient berechnet nach dem LSER-Modell
c_{MLR}	: Regressionskonstante aus der Multiplen Linearen Regression
R_{A}	: Löslichkeitsparameter für die Polarisierbarkeit von n- und π -Elektronen des Analyten
$\pi_{\text{A}}^{\text{H}}$: Löslichkeitsparameter für die Polarität des Analyten
$\alpha_{\text{A}}^{\text{H}}$: Löslichkeitsparameter für die Stärke des Analyten als Wasserstoffbrücken-Bindung-Donator
$\beta_{\text{A}}^{\text{H}}$: Löslichkeitsparameter für die Stärke des Analyten als Wasserstoffbrücken-Bindung-Akzeptor
L_{A}^{16}	: Verteilungskoeffizient zwischen dem Analyten und n-Hexadecan; Löslichkeitsparameter für die van-der-Waals-Wechselwirkungen des Analyten mit einer Beschichtung
$r_{\text{B}}, s_{\text{B}}, a_{\text{B}}, b_{\text{B}}, l_{\text{B}}$: Regressionskoeffizienten der Beschichtung für die einzelnen Löslichkeitsparameter

Die Verwendung des LSER-Modells zur Vorhersage der Verteilungskoeffizienten und damit der Sensitivität eines OFW-Sensors wurde 1988 von Grate [Gra88] vorgeschlagen. Allerdings gelten die nach dem LSER-Modell berechneten Verteilungskoeffizienten nur für unendlich verdünnte Analyten. Die dadurch bedingte eingeschränkte Verwendbarkeit des LSER-Modells wurde 1992 wiederum von Grate formuliert [Gra92]. Danach zeigen polymerbeschichtete OFW-Sensoren in der Regel eine vier- bis sechsfach höhere Sensitivität als sie von dem LSER-Modell vorausgesagt wurde. Dieses Ergebnis wurde durch neuere Untersuchungen bestätigt [Gra95], bei denen OFW-Sensoren eine vier- bis zwölffach höhere Sensitivität zeigen, als sie nach dem LSER-Modell berechnet wurde.

Auch wenn keine exakten Angaben über die Sensitivitäten mit dem LSER-Modell gemacht werden können, eignet es sich zur Abschätzung ihrer Größenordnung. Auf diese Weise kann eine Vorauswahl in Bezug auf die Eignung verschiedener Beschichtungen als mögliche OFW-Sensorbeschichtungen getroffen werden.

- Wie in Kapitel 3.7 erwähnt, führt die Quellung einer Sensorbeschichtung, die durch die Sorption eines Analyten verursacht wird, infolge der Volumenänderung zu einer Frequenzänderung. Diese tritt zusätzlich zu der durch die Massebelegung des Analyten verursachten Frequenzänderung auf. Die Volumenänderung läßt sich über den kubischen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Sensorbeschichtung β_w mit der Frequenzänderung in Bezug setzen, die bei einer Temperaturänderung dieser Sensorbeschichtung gemessen werden kann. Der Verteilungskoeffizient K_{Quell} läßt sich nach diesem Modell berechnen nach [Gra88], [Gra92]:

$$K_{\text{Quell}} = K_{\text{LSER}} \left(1 + \frac{\rho}{\rho_L} \frac{A_{\text{OFW}}}{\beta_w} \right) \quad \text{mit} \quad A_{\text{OFW}} = \frac{\Delta f_T}{\Delta T \Delta f_B} \quad (4.5)$$

K_{Quell} : Verteilungskoeffizient berechnet unter Berücksichtigung der Polymerquellung [-]

ρ_L : Dichte des Analyten im flüssigen Zustand [kg/m^3]

β_w : kubischer Wärmeausdehnungskoeffizient des Polymers [-]

Δf_T : Frequenzänderung, die durch die Volumenänderung des Polymers bei der Temperaturänderung ΔT hervorgerufen wird [Hz]

4.2 Sorptionsisothermen

Die Sorption von Analytmolekülen in eine Beschichtung wird von den thermodynamischen Eigenschaften des Systems Analytmolekül-Beschichtung bestimmt. Sie umfaßt

- die Adsorption des Analyten an die Oberfläche der Beschichtung
- die Absorption in die Oberfläche
- das Ausformen und Ausfüllen von Mikro-Höhlungen in der Beschichtung
- eine mögliche Clusterbildung der Analytmoleküle.

Hierbei kann sich das Sorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Analytkonzentration, der Temperatur, dem Quellungszustand des Polymers oder auch mit der Sorptionszeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands ändern. Da die Zahl der bekannten Sorptionsphänomene und der verschiedenen Arten des Sorptionsverhaltens von Analyten in eine Beschichtung sehr groß ist, soll hier nur auf typische Arten des Sorptionsverhaltens von Analytmolekülen in Polymerbeschichtungen eingegangen werden.

Abbildung 4.1 zeigt vier typische Sorptionsisothermen, die bei der Sorption von Analyten in eine Polymerschicht beobachtet werden können (nach [Rog85]).

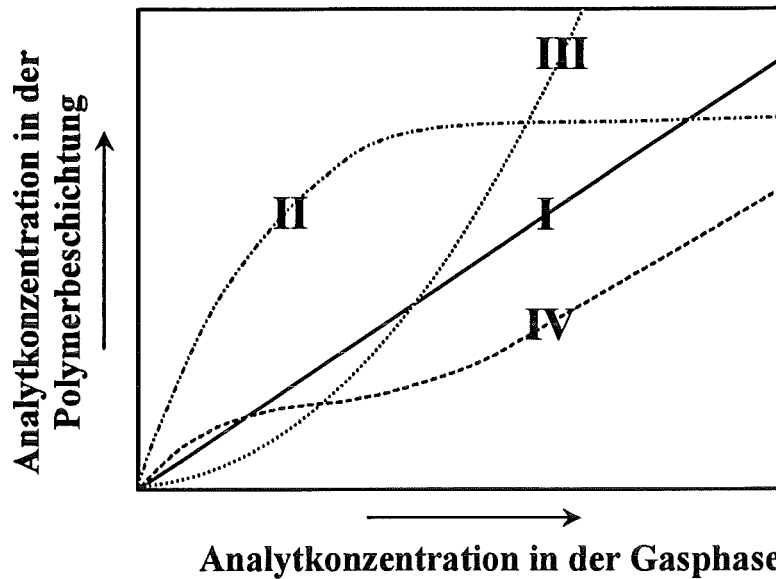


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung typischer Sorptionsisothermen (nach [Rog85]). Die Sorptionsisotherme I entspricht dem idealen Verhalten.

Entspricht das Lösungsverhalten des Analyten in das Polymer einem idealen Verhalten, läßt sich eine Sorptionsisotherme vom Typ I der Abbildung 4.1 beobachten. Der Verteilungskoeffizient ist hier unabhängig von der Konzentration des Analyten und der sorbierte Analyt verteilt sich gleichmäßig im gesamten Polymervolumen [Rog85].

Eine Abweichung von diesem Verhalten zeigt die Sorptionsisotherme vom Typ II. Hier erfolgt bei kleinen Analytkonzentrationen zuerst eine Sorption des Analyten an bestimmte, bevorzugte Stellen des Polymervolumens. Sind diese bei höheren Analytkonzentrationen besetzt, lösen sich weiter hinzukommende Analytmoleküle mehr oder weniger gleichmäßig verteilt im gesamten Polymervolumen. Dieses Sorptionsverhalten wird vor allem bei Polymeren mit polaren Gruppen beobachtet [Rog85].

Die Sorptionsisothermen vom Typ III lassen sich damit erklären, daß die zuerst sorbierten Analytmoleküle die Polymerstrukturen lokal an den Penetrationsstellen anlösen und damit den folgenden Analytmolekülen ein leichteres Eindringen in der Nachbarschaft der zuerst penetrierten Analytmoleküle ermöglichen. Die sorbierten Analytmoleküle führen dabei eine Erweichung des Polymers herbei. Dieses Sorptionsverhalten zeigt sich, wenn der sorbierende Analyt ein starkes Lösungsmittel oder Quellungs-Agens für das Polymer ist [Rog85].

Sorptionsisothermen vom Typ IV lassen sich als eine Kombination der Sorptionsisotherme vom Typ II bei kleinen Analytkonzentrationen und der Sorptionsisotherme vom Typ III bei hohen Analytkonzentrationen auffassen. Während die Sorption bei kleiner Analytkonzentration an bestimmten Stellen im Polymer erfolgt, dominiert bei höheren Analytkonzentrationen die Sorption im Polymervolumen [Rog85].

4.3 Diffusion der Analyten in der Sensorbeschichtung

Wie in Kapitel 4.2 diskutiert, gibt es unterschiedliche Arten der Analytsorption in Polymere. Die unterschiedlichen Sorptionsvorgänge, die bei der Sorption eines Analyten in ein Polymer erfolgen, bedingen auch ein unterschiedliches Diffusionsverhalten des Analyten im Polymer.

Der Diffusionskoeffizient eines Analyten in der Beschichtung eines Sensors läßt sich durch Anpassung einer mit Gleichung (4.6) berechneten Kurve an den Verlauf der Frequenzänderung mit der Zeit $\Delta f_A(t)$ bei Begasung des Sensors mit dem Analyten nach [Mar87], [Fry89] berechnen. Gleichung (4.6) setzt voraus, das der Verlauf der Frequenzänderung $\Delta f_A(t)$ proportional der Zunahme an Analytmolekülen in der Sensorbeschichtung ist.

$$\Delta f_A(t) = \Delta f_A^{\max} \left(1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{(-\psi^2 D_{\text{OFW}} t/h^2)}}{\psi^2} \right) \quad \text{mit} \quad \psi = \pi (n - 1/2) \quad (4.6)$$

$\Delta f_A(t)$: Verlauf der Frequenzänderung mit der Zeit bei Begasung eines Sensors mit einem Analyten [Hz]

Δf_A^{\max} : Maximalwert der Frequenzänderung bei Begasung eines Sensors mit einem Analyten im Sorptionsgleichgewicht [Hz]

D_{OFW} : Diffusionskoeffizient des Analyten in der Beschichtung des Sensors, bestimmt mit dem OFW-Sensorarray [cm²/s]

h : Höhe der Sensorbeschichtung, hier [cm]

t : Zeit [s]

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten D_{OFW} werden die entsprechenden Werte für Δf_A^{\max} und der Höhe der Sensorbeschichtung h in Gleichung (4.6) eingesetzt und der Diffusionskoeffizient so gewählt, daß die mit Gleichung (4.6) berechnete Kurve den Verlauf des Sensorsignals bestmöglich beschreibt.

5 Chemometrische Methoden

Unter dem Begriff „Chemometrie“ werden mathematische Modelle und Techniken zusammengefaßt, die zur Verarbeitung und Interpretation chemischer Daten herangezogen werden [Ada95]. Hierzu gehören die allgemein übliche univariate Regression einer Meßvariablen bezüglich der Konzentration eines Stoffes („Kalibriergerade“) sowie die multivariate Regression mehrerer voneinander unabhängiger Meßvariablen bezüglich der Konzentration eines Stoffes oder der Konzentrationen der Analyten eines Stoffgemisches. Auch Algorithmen, die eine Gruppe von Meßdaten nach Ähnlichkeiten klassifizieren oder innerhalb dieser gewisse Muster erkennen können, fallen unter diese Bezeichnung.

Im folgenden wird gezeigt, wo chemometrische Methoden im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurden.

Die einzelnen verwendeten Sensorbeschichtungen sind nicht selektiv auf einen einzigen Analyten, sondern zeigen eine Querempfindlichkeit zu weiteren Stoffen. Darauf wird genauer in Kapitel 6.2.2 eingegangen. Daher werden mehrere (bei dem verwendeten OFW-Sensorarray bis zu acht) Sensoren für die Bestimmung von Analytgasgemischen eingesetzt. Für jede Messung eines Analytgasgemisches wird auf diese Weise ein Satz von bis zu acht simultanen Meßsignalen von den einzelnen Sensoren des Arrays erhalten. Hierbei ist das Verhältnis der einzelnen Sensorsignale zueinander charakteristisch für die einzelnen Analyten, und es besteht die Möglichkeit, die einzelnen Analyten anhand einer Klassifizierung dieser Verhältnis-„Muster“ qualitativ zu bestimmen.

Um nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Analytgasbestimmungen mit dem OFW-Sensorarray durchführen zu können, muß das OFW-Sensorarray auf die zu bestimmenden Analyten oder Analytgasgemischen kalibriert werden. Hierzu muß ein multivariates Kalibriermodell erstellt werden, welches eine Beziehung zwischen den bis zu acht verschiedenen Meßsignalen des Arrays und den Konzentrationen des Analyten oder Analytgasgemisches herstellt.

Sowohl zur Klassifizierung der Analyt-Muster als auch zur Erstellung eines multivariaten Kalibriermodells wurden verschiedene chemometrische Methoden verwendet. Prinzipiell ist dabei zu unterscheiden zwischen Methoden, die nur eine qualitative Auswertung der Meßdaten erlauben und denen, die eine qualitative und quantitative Auswertung zulassen.

5.1 Methoden zur qualitativen Auswertung der Meßdaten

Sowohl die Erstellung eines Netzdiagramms als auch die Hauptkomponentenanalyse sind geeignet, qualitative Aussagen über ein Analytgas oder -gasgemisch zu treffen. Auf diese beiden Verfahren wird im folgenden eingegangen.

5.1.1 Netzdiagramm

Die einfachste Methode, die Meßsignale des OFW-Sensorarrays zu klassifizieren und im Sinne einer qualitativen Analyse einem bestimmten Analyten oder einer Meßprobe zuzuordnen, besteht darin, die Sensorsignale einer Messung in einem Netzdiagramm aufzutragen. Dabei werden die einzelnen Sensorsignale auf das Signal des Sensors mit dem größten Meßsignal nor-

miert und die einzelnen Signale der Sensoren gewichtet. In Abbildung 5.1 sind drei derartige Netzdiagramme dargestellt. Sie sind das Ergebnis von Messungen der homologen Reihe Methanol, Ethanol und Propanol mit dem OFW-Sensorarray. Für jeden Analyten wurden je drei Messungen durchgeführt. In den Netzdiagrammen sind jeweils die resultierenden Muster der drei Messungen des jeweiligen Analyten dargestellt. Durch die gute Reproduzierbarkeit der Einzelbestimmungen können die einzelnen Umrisse der drei Muster des jeweiligen Analyten kaum voneinander unterschieden werden. Die Klassifizierung und die Zuordnung der einzelnen Muster erfolgt hier visuell.

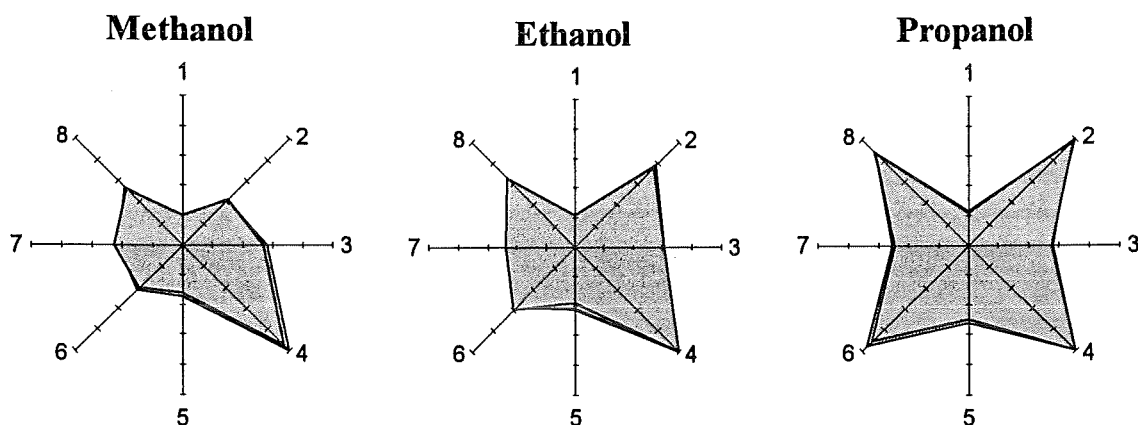


Abbildung 5.1: Netzdiagramme der homologen Reihe Methanol, Ethanol und Propanol. In jedem der drei Netzdiagramme sind jeweils die resultierenden Muster dreier Messungen des jeweiligen Analyten dargestellt. Die Messungen erfolgten mit dem OFW-Sensorarray. Dieses wurde bestückt mit Sensoren, die mit Apiezon L (1), Polyisobutylen (2), Polyepichlorohydrin (3), Polyvinylpropionat (4), Docosanol (5), Fluoropolyol (6), Polybiscyanopropylmethylsiloxan (7) und Quadrol (8) beschichtet waren. Auf die verwendeten Sensorbeschichtungen wird noch näher in Kapitel 6.2.2 eingegangen.

5.1.2 Hauptkomponentenanalyse

Sind die einzelnen Muster der Analyten nicht mehr visuell mit einem Netzdiagramm zu unterscheiden, kann eine Hauptkomponentenanalyse Aufschluß über Klassifizierungsmöglichkeiten von Meßdaten erbringen. Hierbei wird aus einer Meßdatenmatrix, die durch die Anzahl der Sensoren des OFW-Sensorarrays (Spalten) und durch die Anzahl der vorgenommenen Messungen (Zeilen) aufgespannt wird, eine Datenmatrix mit kleinerer Spaltenzahl berechnet. Die Spalten dieser neuen Matrix werden als Hauptkomponenten bezeichnet. Sie stellen Linearkombinationen der Meßsignale der einzelnen Sensoren dar und werden so gewählt, daß ein möglichst geringer Informationsverlust durch die Verkleinerung der Spaltenanzahl der ursprünglichen Meßdatenmatrix entsteht. Auf diese Weise kann zum Beispiel ein achtdimensionaler Beobachtungsraum (aus den Meßsignalen von acht Sensoren) auf einen dreidimensionalen Hauptkomponentenraum projiziert werden, ohne daß ein nennenswerter Informationsverlust entsteht. Durch Betrachtung des Hauptkomponentenraums, der durch ein orthogonales Koordinatensystem aufgespannt wird, kann dann eine Klassifizierung und Zuordnung der einzelnen Messungen zu den jeweiligen Analyten oder Meßproben erfolgen.

Die Berechnung der Hauptkomponenten aus den Meßdatenmatrizen erfolgte mit dem Programm Unscrambler II 5.0 [Uns93]. Sämtliche von diesem Programm verwendete Algorithmen werden von Martin und Naes beschrieben in [Mar91].

5.2 Methoden zur quantitativen Auswertung der Meßdaten

Sollen die Komponenten des Analytgasgemisches nicht nur identifiziert, sondern auch quantitativ bestimmt werden, muß die Auswertung der Meßdaten des OFW-Sensorarrays z.B. über eine multivariate lineare Regression oder über ein künstliches neuronales Netz erfolgen. Bei der Anwendung der mit diesen Methoden erstellten Kalibriermodelle ist darauf zu achten, daß die zu analysierenden Gasgemische nur die zuvor kalibrierten Analyten enthalten.

5.2.1 Multivariate lineare Regression

Mit einer multivariaten linearen Regression läßt sich ein Kalibriermodell erstellen, mit dessen Hilfe aus mehreren voneinander unabhängigen Meßvariablen auf die Konzentration eines Stoffes oder eines Stoffgemisches geschlossen werden kann. In dieser Arbeit wurde dazu die PLS-Regression (im Englischen Partial-Least-Squares-Regression) verwendet. Dieser Algorithmus führt gleichzeitig eine Hauptkomponentenanalyse über die Meßdatenmatrix und über die Konzentrationsdatenmatrix durch. Letztere wird aufgespannt über die Anzahl der kalibrierten Stoffe (Spalten) und die Anzahl der Messungen (Zeilen). Dabei ist eine lineare Relation zwischen den Konzentrationen und den Meßsignalen Voraussetzung. Ergebnis der Regression sind für jeden Analyten eine Kalibriergerade, wobei einer Konzentration mehrere voneinander unabhängige Sensorsignale zugeordnet werden.

Auch die Berechnungen der PLS-Regressionen wurden mit dem Programm Unscrambler II 5.0 [Uns93] durchgeführt.

5.2.2 Künstliche neuronale Netze

Bei Anwesenheit eines einzelnen Analyten zeigen die Meßsignale der OFW-Sensoren in der Regel einen linearen Zusammenhang mit der Konzentration des Analyten. Liegen jedoch mehrere Analyten gleichzeitig vor, besteht nicht immer eine streng lineare Relation zwischen den Meßsignalen und den Konzentrationen der Analyten. In diesem Fall ist der PLS-Algorithmus zur Erstellung eines Kalibriermodells ungeeignet. Stattdessen wird ein Modell benötigt, mit dem nichtlineare mehrdimensionale Kalibrierfunktionen interpoliert werden können. Dazu können künstliche neuronale Netze verwendet werden.

Die Bezeichnung künstliches neuronales Netz steht für eine rechnerbasierte Simulation der Eigenschaften und des Verhaltens von Gehirnstrukturen wie Selbst-Adaption, Lernen und parallele Verarbeitung [Nie89]. Die funktionelle Grundeinheit eines natürlichen neuronalen Netzes ist die Nervenzelle oder das Neuron. Die in dieser Arbeit verwendeten künstlichen neuronalen Netze bestehen aus drei verschiedenen Neuronentypen. Die Eingabeneuronen bilden die erste Schicht des Netzes. Ihre Aufgabe ist die Verteilung der Eingabeinformation an die nächste Schicht des Netzes. Die Anzahl der Eingabeneuronen entspricht für die in dieser Arbeit verwendeten Netze der Anzahl der bei einer Messung im OFW-Sensorarray verwendeten Sensoren. An die Eingabeschicht schließt sich die sogenannte verdeckte Schicht an. Die Gewichte der Neuronen und der Eingangsleitungen dieser Schicht werden bei einem Training des Netzes so verändert, daß der Ausgabefehler des Netzes minimiert wird. Die letzte Schicht wird als Ausgabeschicht bezeichnet. Hier erfolgt die Ausgabe der aus den Eingabewerten (z.B. Meßsignale der Sensoren) interpolierten Funktionswerte (z.B. Konzentrationen der einzelnen Substanzen eines Gasgemisches).

Abbildung 5.2 zeigt die Architektur eines künstlichen neuronalen Netzes, wie es in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Die Aufgabe des Netzes bestand darin, aus den Meßsignalen der Sensoren auf die Konzentrationen dreier verschiedener Analyten zu schließen.

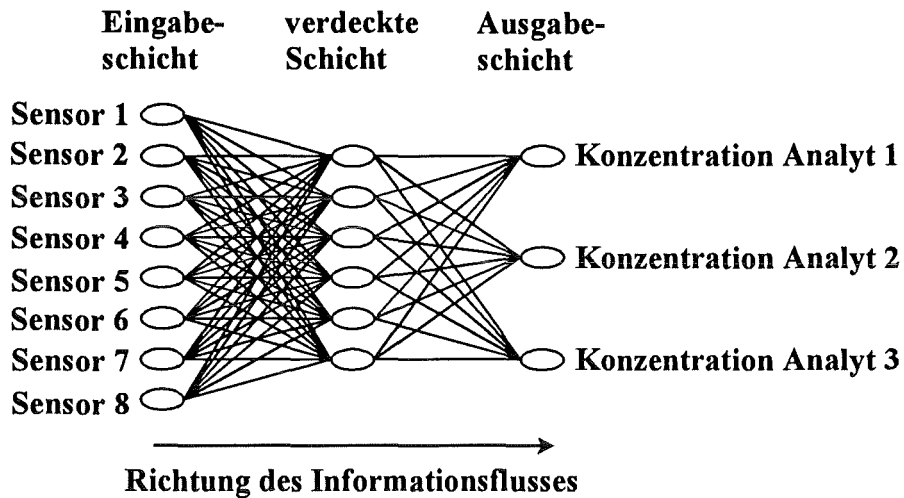


Abbildung 5.2: Künstliches neuronales Netz zur quantitativen Bestimmung eines Gasgemisches, das aus drei verschiedenen Analyten besteht

Um mit einem künstlichen neuronalen Netz ein Kalibriermodell erstellen zu können, muß dieses erst lernen, die nichtlineare Kalibrierfunktion, die den Zusammenhang zwischen den Meßwerten und den Konzentrationen beschreibt, zu interpolieren. Hierzu wurde das „Back-Propagation“-Lernverfahren eingesetzt. In der Lernphase werden dem Netz Eingabewerte (Meßwerte) eingegeben und die Ausgabewerte des Netzes (Konzentrationen) mit den realen Ausgabewerten verglichen. Nach einem bestimmten Algorithmus werden dann die Gewichte von Neuronen und Eingangsleitungen so verändert, daß der Fehler der Netzausgabewerte minimiert wird. Dieses Lernverfahren kann man in Analogie zum menschlichen Lernen als Lernen durch Versuch und Irrtum ansehen. Mit dem trainierten Netz lassen sich über den gesamten kalibrierten Konzentrationsbereich sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die Konzentrationen in einem Gasgemisch aus den Sensorsignalen einer Messung treffen. Der Vorteil von neuronalen Netzen besteht dabei darin, daß die mathematischen Zusammenhänge der Kalibrierfunktion nicht explizit formuliert werden und sogar noch nicht einmal bekannt sein müssen. Das Erstellen der Netzarchitektur und das Trainieren der Netze erfolgte mit dem Programm SNNS 4.0 [Zel94]. Die Vorgehensweise beim Einlernen eines künstlichen neuronalen Netzes nach dem „Back-Propagation“-Lernverfahren findet sich in Anhang B.

6 Versuchsanlage und -durchführung

In diesem Kapitel werden der Aufbau der Versuchsanlage, der Aufbau der verwendeten Sensoren sowie die Messung der Phasen- und Dämpfungskurven in Abhängigkeit von der Beschichtungshöhe der OFW-Bauelemente besprochen. Zuletzt werden kurz die eingesetzten Beschichtungen und Analyten angegeben und die Versuchsdurchführung beschrieben.

Die in diesem Kapitel beschriebenen verwendeten Geräte und Hilfsmittel werden meist nur in einer Kurzbezeichnung aufgeführt. Die genaue Bezeichnung ist dem Anhang C zu entnehmen.

6.1 Aufbau der Versuchsanlage

Zur Untersuchung der OFW-Sensoren wurde im Rahmen dieser Arbeit die in Abbildung 6.1 schematisch dargestellte Versuchsanlage aufgebaut. Die Anlage umfaßt eine Gasmischanlage zur Herstellung von Spül- und Meßgasen, das OFW-Sensorarray als Betriebsort der Sensoren sowie einen Gaschromatographen (GC) zur begleitenden Referenzanalytik.

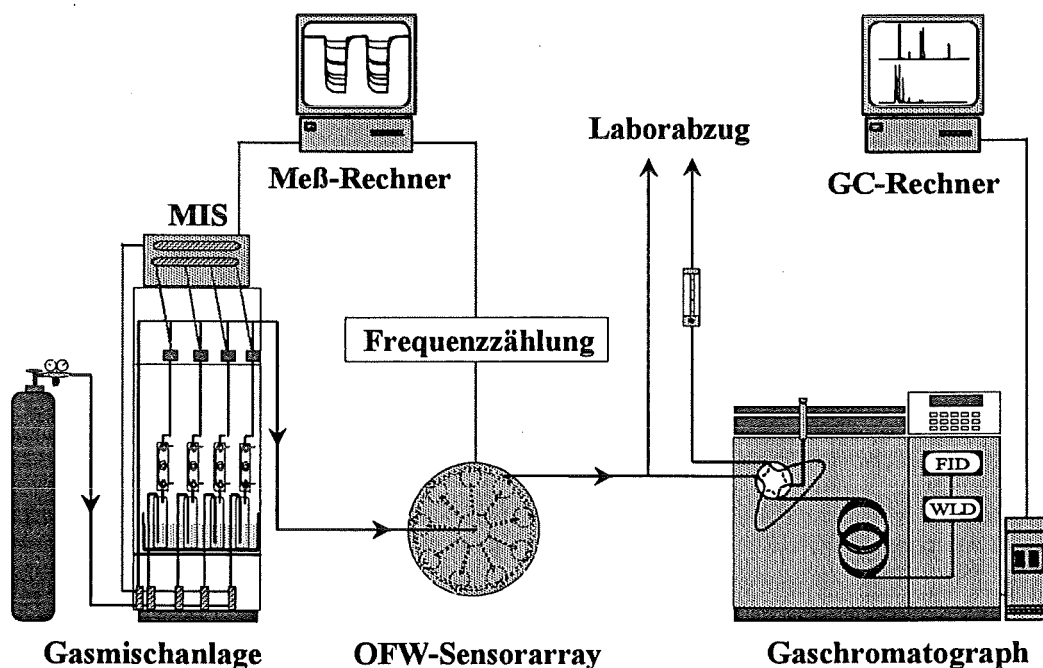


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage

Der von der Gasmischanlage gelieferte Spül- bzw. Meßgasstrom wird über die im OFW-Sensorarray befindlichen Sensoren geleitet. Danach wird der Hauptteil des Stromes in den Laborabzug geleitet. Ein kleinerer, definierter Anteil spült kontinuierlich die Probeschleife des Gaschromatographen (GC). Die Steuerung der Gasmischanlage und die Meßwerterfassung der Sensoren erfolgt über den Meß-Rechner, die Steuerung des GC über den GC-Rechner.

In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Komponenten der Versuchsanlage ausführlich beschrieben.

6.1.1 Die Gasmischanlage

6.1.1.1 Aufbau der Gasmischanlage

Die verwendeten Sensoren wurden mit definierten Mengen flüchtiger organischer Stoffe (Analytgase) begast und auf ihr Verhalten und ihre Eigenschaften hin untersucht. Da eine möglichst große Auswahl an Analytgasen in großen Mengen möglichst ohne großen Kosten- und Lageraufwand zur Verfügung stehen sollte, kam die Herstellung von Verdünnungen aus kommerziell erhältlichen Kalibriergasen nicht in Frage¹. Daher mußte eine Anlage zur Herstellung von definierten Analytgaskonzentrationen entworfen werden. Mit ihr muß es möglich sein, folgende Anforderungen zu erfüllen:

- Die Analytgase sollen in einem Bereich von Prozent bis ppb(v) erzeugt werden können. Die gewünschte Verdünnung der Gase muß sehr genau einzustellen sein und reproduzierbar hergestellt werden können.
- Es sollen definierte Mischungen aus mehreren verschiedenen flüchtigen organischen Stoffen herstellbar sein.
- Zusätzlich zu der zuletzt genannten Anforderung soll es ebenfalls möglich sein, Messungen mit angefeuchteter Luft durchzuführen.
- Die Gasmischanlage muß absolut gasdicht sein. Gasverluste sind nicht nur wegen der dadurch möglicherweise erfolgenden Konzentrationsänderungen der Kalibriergase zu vermeiden. Sie sind auch aufgrund der Verwendung cancerogener flüchtiger organischer Stoffe als Analyten unbedingt auszuschließen.
- Die Gasmischanlage soll im stand-alone Betrieb Meßzyklen und Konzentrationsprofile fahren. Hierdurch ist es möglich, zeitaufwendige Messungen, wie z.B. Kalibrierraster für neuronale Netze oder Kalibriergeraden mit vielen Wiederholungen einer Kalibrierstufe, automatisch über Nacht durchzuführen.

Die oben gestellten Anforderungen werden optimal von der im Rahmen dieser Dissertation konzipierten und aufgebauten Gasmischanlage erfüllt. Bei dieser Anlage erfolgt die Herstellung definierter Analytgaskonzentrationen nach der sogenannten Sättigungsmethode. Dabei wird ein Trägergas durch die kondensierte Phase des jeweiligen Analyten geleitet. Das so erhaltene Gasgemisch wird in einem Kondensator auf eine definierte Temperatur abgekühlt, die unterhalb des Taupunktes liegt. Der entstandene Satttdampfstrom wird mit einem Trägergasstrom auf die gewünschte Konzentration verdünnt.

Abbildung 6.2 zeigt schematisch die neu aufgebaute Gasmischanlage.

¹ Die Gasmischungen der verwendeten Analyten kondensieren schon bei relativ geringen Drücken. Daher wären nur verhältnismäßig teure Gasflaschen mit kleinem Druck und geringem Inhalt lieferbar.

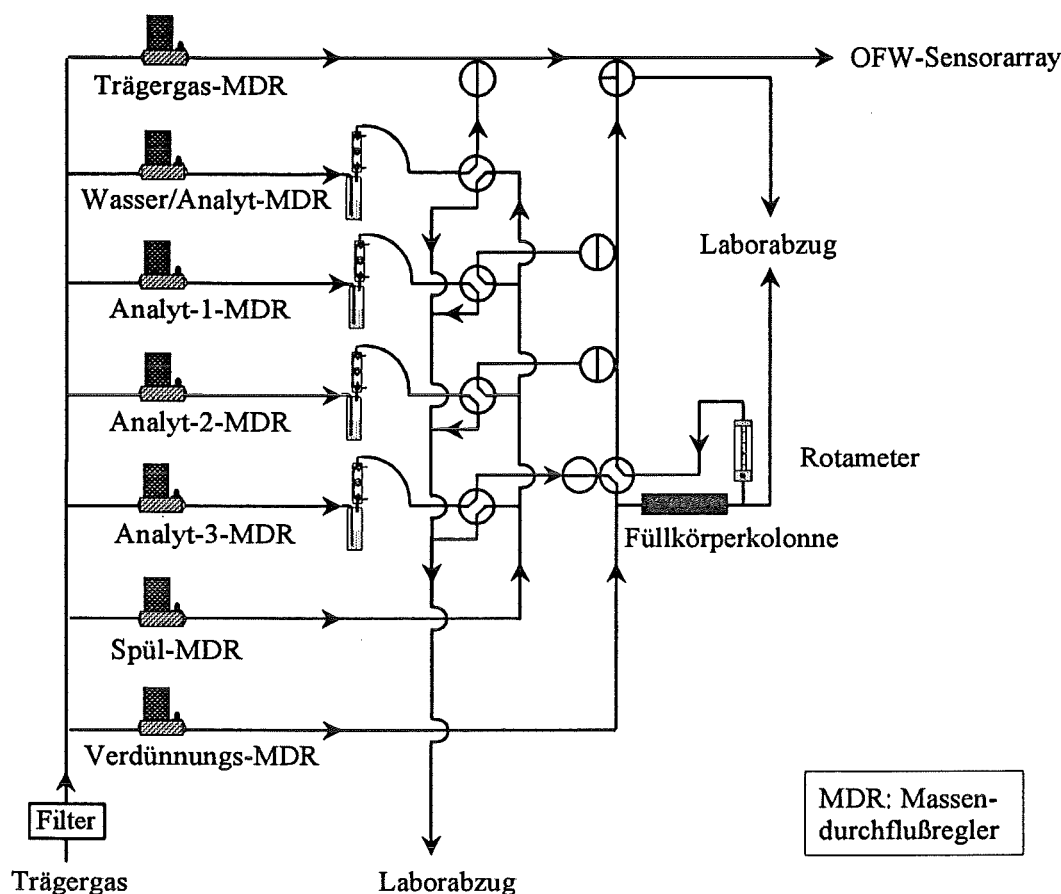


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der neu aufgebauten Gasmischanlage. Die Gasgehalte der Analyten im Meßgas können durch Verwendung von zwei Verdünnungsstufen über weite Bereiche variiert werden. Bei der zweiten Verdünnungsstufe werden die Gasströme des Analyt-3-MDR und des Verdünnungs-MDR über eine Füllkörperkolonne und ein Rotameter geleitet. Dieser Analytgasstrom wird dann über die erste Verdünnungsstufe weiter mit Trägergas verdünnt und zum OFW-Sensorarray geführt.

Das gefilterte Trägergas wird zu Massendurchflußreglern (MDR) geleitet. Mit ihnen wird ein vorgegebener konstanter Volumenstrom eingestellt. Zur Herstellung der Analyt-Sattdampfströme sind im Anschluß daran Gaswaschflaschen mit aufgesetztem Schlangenkühler als Kondensator geschaltet. Die Gaswaschflaschen werden mit dem flüssigen Analyten beschickt. Um undefinierte Beimengungen an Wasser im Sattdampfstrom auszuschließen, werden die flüssigen Analyten mit Molekularsieb (3 \AA oder 4 \AA , Fluka) getrocknet. Die Gaswaschflaschen werden mit einem Thermostaten, die Schlangenkühler mit einem Kryostaten auf $0,01^\circ\text{C}$ genau temperiert. Die Temperatur der Schlangenkühler wird je nach der Art des flüchtigen organischen Stoffes und der gewünschten Konzentration des Sattdampfes eingestellt. Um mit Sicherheit eine Sättigung zu erreichen, beträgt die Temperaturdifferenz zwischen den Gaswaschflaschen und den Schlangenkühlern stets mehr als 30°C .

Für Meßzyklen mit dem OFW-Sensorarray wird ein konstanter Gesamtgasstrom von 1000 ml/min zu dem OFW-Sensorarray geleitet. Diese Meßzyklen bestehen aus einer Meß- und einer Spülphase. Während der Meßphase setzt sich der Gesamtgasstrom aus dem Sattdampfstrom oder den Sattdampfströmen der Analyten und dem Trägergasstrom zusammen (Meßgas). In der Spülphase addieren sich der Spülgasstrom des Spül-MDR und der Trägergasstrom zur konstanten Größe des Gesamtgasstroms (Spülgas). Durch die Konstanthaltung des Gesamtgasstroms werden Meßfehler aufgrund von Strömungsschwankungen zwischen Meß- und Spülphase ausgeschlossen (vgl. Kapitel 3.2).

Zur Herstellung von Analytgasen im ppb(v)-Bereich wurde eine zweite Verdünnungsstufe in die Gasmischanlage integriert. Durch sie werden die Sattdampfströme optional auf das 100- bis 1000-fache vorverdünnt, bevor sie durch den Trägergasstrom auf die gewünschte Endkonzentration verdünnt werden. Bei der zweiten Verdünnungsstufe werden die Gasströme des Analyt-3-MDR und des Verdünnungs-MDR über eine Füllkörperkolonne und ein Rotameter geleitet. Dieser Analytgasstrom wird dann über die erste Verdünnungsstufe weiter mit Trägergas verdünnt und zum OFW-Sensorarray geführt.

Vom Umschaltpunkt des Ventils, das den Sattdampfstrom zum Trägergasstrom zuschaltet, bis zum eigentlichen Beimengpunkt des Sattdampfes in den Trägergasstrom, läßt sich apparativ bedingt ein Totvolumen in der Gasführung nicht vermeiden. Aus diesem Totvolumen würde, nach Umschalten von der Meßphase in die Spülphase, der Analytsattdampf in das vorbeiströmende Trägergas diffundieren. Um das zu verhindern, wurden am Umschaltpunkt 4-Wege-Ventile eingebaut. Durch ihre Verwendung wird nun die zuvor vom Analytsattdampf benutzte Gasführung durch den Spülgasstrom des Spül-MDR in der Spülphase saubergespült. Auch die Adsorption der Analyten an den Wänden der Gasführung spielt in den Spülphasen, besonders bei Messungen im ppb(v)-Bereich, eine große Rolle. Um die Analytkonzentration in den Spülphasen der Meßzyklen möglichst gering zu halten, wurden die Gase konsequent durch elektroplolierte Edelstahlrohre geleitet. Dies erfolgte ab den 4-Wege-Ventilen, also ab den Punkten der Gasführung, die abwechselnd vom Analytgasstrom und vom Spülgasstrom durchströmt werden.

Für kleine Analyt-Sattdampfströme wurde ein 3-Wege-Ventil direkt vor den Beimengpunkt des Sattdampfes in den Trägergasstrom eingebaut. Damit wird die Beimengung durch das oben erwähnte Totvolumen nicht zeitverzögert, und somit werden das Ansprechverhalten und die t_{90} -Zeiten¹ der Sensoren bei sehr kleinen Analytgasströmen richtig erfaßt. Der Sattdampf strömt zunächst über das 3-Wege-Ventil in den Laborabzug. Zu Beginn der Meßphase strömt dann der Sattdampf durch Umschalten des 3-Wege-Ventils in den Trägergasstrom. Ein Konstanthalten des Gesamtgasstroms unterblieb dabei. Es wurde deswegen darauf geachtet, daß der Analytgasstrom bei Messungen in diesem Modus stets kleiner als 5 ‰ des Gesamtgasstroms war. Entsprechende Messungen zeigten bei diesem Analytgasstrom-/Gesamtgasstrom-Verhältnis keine Auswirkungen der sehr kleinen Strömungsschwankungen zwischen Spül- und Meßphase auf die Sensorsignale.

Bei der 2. Verdünnungsstufe erfolgt die Vermischung der Gasströme in der mit Raschig-Ringen gefüllten Füllkörperkolonne. Hier muß die vollständige Vermischung innerhalb einer sehr kurzen Rohrleitungsstrecke gewährleistet sein. Hingegen konnte bei der Vermischung der Analytsattdampfströme mit dem Trägergasstrom auf eine Füllkörperkolonne verzichtet werden. Stattdessen wurde eine abgesägte Edelstahlschraube zur Verwirbelung des Gasstroms in einen Swagelokverbinder geschoben (siehe Abbildung 6.3). Entsprechende Messungen zeigten die vollständige Vermischung der Gasströme. Diese Vermischungsmethode wurde hier gewählt, da beim Durchströmen des Rohres auf diese Weise weitaus geringere Totvolumina auftreten.

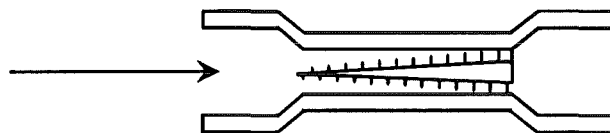


Abbildung 6.3: Vermischung der Gasströme in der ersten Verdünnungsstufe

¹ Die t_{90} -Zeit ist als die Zeit definiert, in der das Meßsignal nach Begasen eines Sensors mit Meßgas 90 % seines Endwertes erreicht hat.

6.1.1.2 Automatisierung der Gasmischanlage

Die Massendurchflußregler und die Schaltung der Ventile der Gasmischanlage werden vollautomatisch über den Meß-Rechner gesteuert. Hierzu wurde ein Modulares Interface System (MIS) verwendet. Das MIS wurde nach eigenen Angaben zusammengestellt und in Auftragsarbeit von der Firma ETEWE (Karlsruhe) zusammengebaut. Es besteht aus A/D- und D/A-Wandlern für die Massendurchflußregler, einem Schaltermodul (DO16) für die elektropneumatisch betriebenen 3- und 4-Wege-Ventile und einem Netzteil zur Stromversorgung der Massendurchflußregler und der Ventile. Das MIS wurde über eine parallele Schnittstelle des Meß-Rechners angesprochen. Dies geschah mit Hilfe eines für diese Anwendung erstellten Meßprogramms. Dieses wurde in das Programm, mit dem die Hochfrequenz-Meßsignale der OFW-Sensoren erfaßt wurden, integriert.

6.1.2 Das OFW-Sensorarray

6.1.2.1 Aufbau des OFW-Sensorarrays

Das verwendete OFW-Sensorarray wurde am Institut für instrumentelle Analytik entwickelt und im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal eingesetzt. Es besteht aus einem monolithischen Aluminiumgehäuse mit neun voneinander isolierten Kammern für die Oszillatorelektronik und einem Aluminiumgehäusedeckel. Diese Gesamtanordnung stellt sicher, daß die einzelnen Hochfrequenzbereiche voneinander und nach außen hin abgeschirmt werden. Damit wird eine externe Beeinflussung der einzelnen Sensorsignale vermieden [Rap94].

Der Gehäusedeckel enthält die Meßkammern zur Aufnahme der Sensoren und die Gaszuführungsleitungen, die radial von der Deckelmitte zu den einzelnen Meßkammern führen. Diese haben ein Volumen von 170 μl und weisen zwei Bohrungen zur Gaszu- und -abführung auf. Die radiale Gaszuführung gewährleistet, daß alle Sensoren bei einer Messung zur gleichen Zeit mit dem Analyten beaufschlagt werden. Die Temperierung des Gasstroms erfolgt über den temperierbaren Arraydeckel.

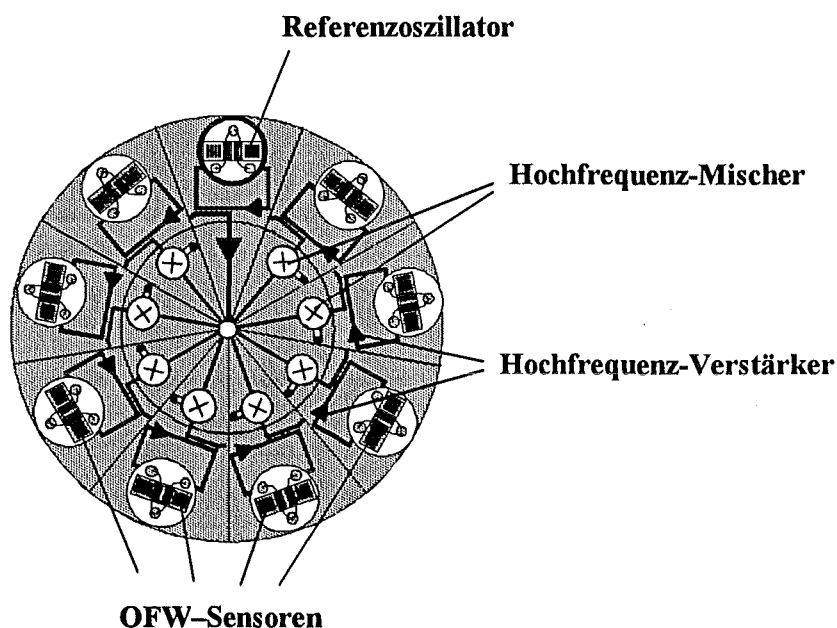


Abbildung 6.4: Schematischer Aufbau des OFW-Sensorarrays (ohne Gehäusedeckel) mit aufgesteckten OFW-Sensoren und einem Referenzoszillator

Das Aluminiumgehäuse des OFW-Sensorarrays ist schematisch in Abbildung 6.4 dargestellt. In ihm befinden sich neun voneinander isolierte, radial angeordnete Kammern, die die Hochfrequenz-Oszillatorelektronik enthalten. Wird auf die Kammern von außen je ein OFW-Bauelement aufgesteckt, so ergeben sich neun Hochfrequenzschwingkreise, die aus je einem OFW-Bauelement als passives und einem Hochfrequenz-Verstärker als aktives Bauelement bestehen. Der Hochfrequenz-Verstärker kann eine Einfügedämpfung des OFW-Bauelements von bis zu 24 dB ausgleichen.

Zur Abdichtung der einzelnen Sensorkammern wurden anfangs Rundschnurringe aus Perfluorkautschuk verwendet. Diese absorbieren jedoch in einem beträchtlichen Ausmaß die verwendeten Analyten, wobei sie stark quellen. In den Spülphasen desorbiert der Analyt wieder aus den Rundschnurringen. Bei Meßzyklen mit kleinen Analytgaskonzentrationen mißt der Sensor dadurch kleinere Konzentrationsänderungen zwischen Meß- und Spülphase, als sie der realen Konzentrationsdifferenz zwischen Meß- und Spülgasstrom entsprechen. Die Rundschnurringe wurden deswegen durch eine 0,25 mm dicke FEP¹-Folie ersetzt. Dieses Material zeigt mit den verwendeten Analyten keine Quellung.

Zur Messung der Frequenzen der Hochfrequenz-Schwingkreise - und damit der Sensorsignale - gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen können direkt die Hochfrequenzen der einzelnen Hochfrequenz-Schwingkreise gezählt werden. Zum anderen können, nach Mischen der Hochfrequenz-Signale mit den Signalen eines Referenzoszillators, verhältnismäßig „niederfrequente“ Differenzfrequenzen erzeugt und diese dann gezählt werden. Auf beide Meßarten wird im folgenden eingegangen.

6.1.2.2 Meßaufbau bei direkter Messung der Hochfrequenzen

Abbildung 6.5 zeigt schematisch den Meßaufbau zur direkten Messung der Hochfrequenzen.

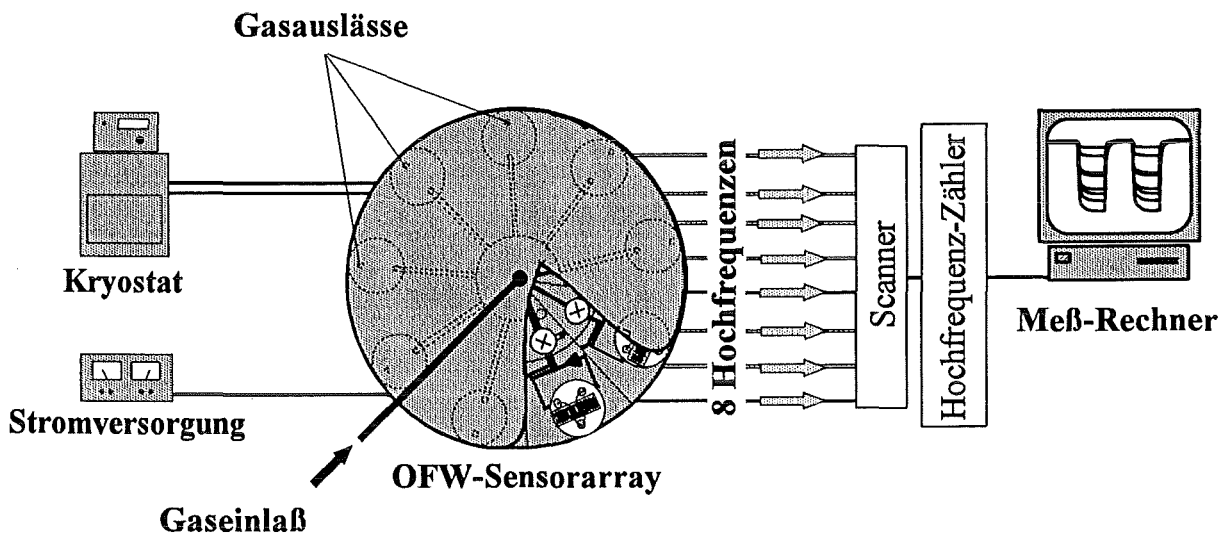


Abbildung 6.5: Meßaufbau bei direkter Messung der Hochfrequenzen. Das OFW-Sensorarray wird über einen Kryostaten temperiert und über ein Netzteil mit Strom versorgt. Meß- und Spülgase werden über den Gaseinlaß zu den OFW-Sensoren geführt. Die hochfrequenten Resonanzfrequenzen der Oszillatorschaltkreise werden direkt einem Scanner zugeführt und mit einem Hochfrequenz-Zähler gezählt. Die Meßdaten wurden über den Meß-Rechner erfaßt.

¹ Material: Hexafluorethylenpropylen

Bei diesen Messungen werden die Hochfrequenz-Signale der einzelnen Sensoren über Hochfrequenz-Koaxialkabel mit SMA-Anschlüssen zu einem Scanner geleitet. Dieser tastet bis zu acht verschiedene Sensorsignale nacheinander ab und führt sie einem Hochfrequenzzähler zu. Die Abtastrate des Scanners ist dabei so schnell, daß sie eine nahezu kontinuierliche Meßwert-erfassung aller Sensoren erlaubt. Die gezählten Hochfrequenzen werden vom Hochfrequenzzähler über eine GPIB-Schnittstellenkarte dem Meß-Rechner übergeben. Dort werden sie mit einem für diese Anwendung geschriebenen Meßprogramm erfaßt. Dieses ist in das Programm-paket LabWindows eingebunden. Die Ansteuerung des Scanners erfolgt ebenfalls über die von dem Meßprogramm angesprochene GPIB-Schnittstellenkarte. Die Datenausgabe erfolgte über den Bildschirm und zugleich über das Abspeichern einer Datei im ASCII-Format. Die Dateien wurden mit dem für das OFW-Sensorsystem geschriebenen Meß- und Auswerteprogramm SAW 6 ausgewertet. Das OFW-Sensorarray wurde bei den Messungen der Hochfrequenz mit einem Kryostaten temperiert.

Das Messen der Hochfrequenzen bietet den Vorteil, daß dadurch genaue Aussagen über die Richtung der Sensorsignale und auch über den Einfluß von Temperatur- oder Strömungsänderungen auf die Sensorsignale gemacht werden können.

6.1.2.3 Meßaufbau bei Messung der Differenzfrequenzen

Der Meßaufbau zur Messung der Differenzfrequenzen ist schematisch in Abbildung 6.6 dargestellt.

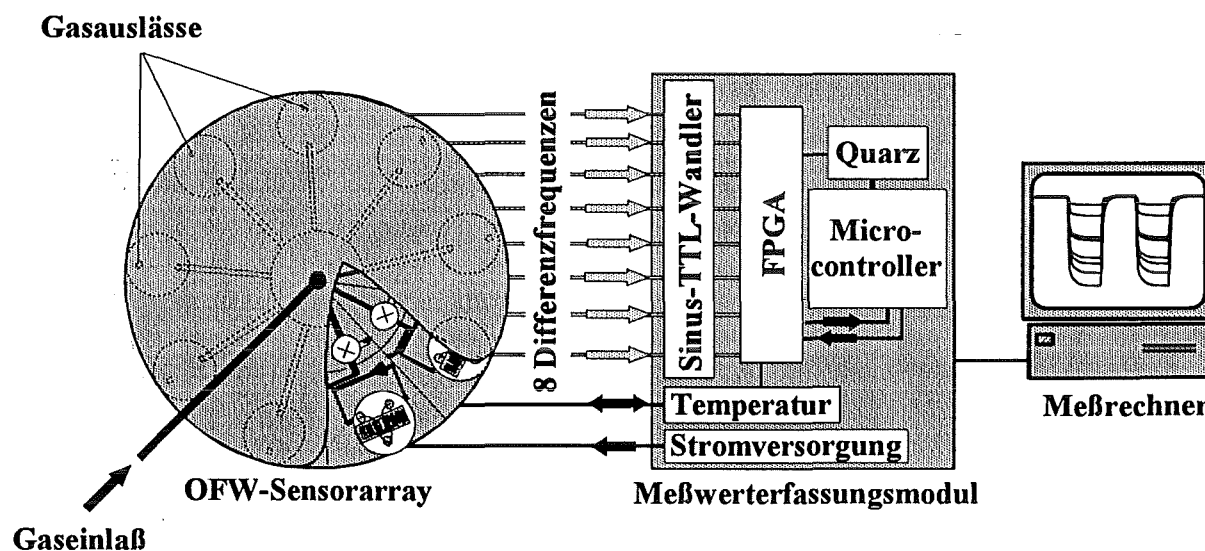


Abbildung 6.6: Meßaufbau zur Messung der Differenzfrequenzen. Meß- und Spülgase werden über den Gaseinlaß zu den OFW-Sensoren geführt. Die Stromversorgung und die Temperaturregelung des OFW-Sensorarrays erfolgt über das Meßwerterfassungsmodul. Die durch Frequenzmischung entstandenen Differenzfrequenzen der Sensoren werden in das Meßwerterfassungsmodul geleitet, dort gezählt und an den Meß-Rechner übergeben.

In dem OFW-Sensorarray befinden sich acht Hochfrequenzmischer. Diese mischen die Hochfrequenz-Signale des üblicherweise mit acht Sensoren bestückten Arrays jeweils mit dem Hochfrequenz-Signal eines Referenzoszillators. Als Referenzoszillator dient meist ein unbeschichtetes oder ein in seinem luftdicht gekapselten TO39-Gehäuse belassenes OFW-Bauelement. Durch Mischen und Filtern werden acht relativ „niederfrequente“ Differenzfrequenzen im Bereich zwischen 0 MHz und 2 MHz erzeugt und aus dem OFW-Sensorarray in ein Meßwerterfassungsmodul geleitet. Dieses besteht im wesentlichen aus einem Sinus-TTL-Wandler

und einem „Free Programmable Gate Array“ (FPGA)¹. Der Sinus-TTL-Wandler wandelt die sinusförmigen Sensorsignale in Rechtecksignale um, welche dann vom FPGA digital gezählt und über eine RS232-Schnittstelle an den Meß-Rechner übergeben werden. Dort werden sie mit dem Programm SAW 6 erfaßt. Die Temperierung des OFW-Sensorarrays erfolgt bei Messungen der Differenzfrequenz über einen kontinuierlichen PI-Regler mit fünf Peltier-Elementen mit einer Temperaturregelschwankung von 0,01°C.

Durch die Verwendung der Messung von Differenzfrequenzen kann man auf die aufwendige und teure Hochfrequenzmeßtechnik verzichten. Da der Referenzoszillator im OFW-Sensorarray die gleichen Umgebungsbedingungen hat wie die übrigen Sensoren, ist es außerdem durch das Mischen der Frequenzen möglich, sowohl Temperaturschwankungen des OFW-Arrays als auch Strömungsschwankungen der zugeführten Gasströme zu kompensieren.

6.1.2.3.1 Das SAGAS -Sensorsystem

Das Prinzip der Messung von Differenzfrequenzen wurde genutzt, um ein kleines und transportables Sensorsystem (Abbildung 6.7) zu entwickeln, das vollautomatisch Gasproben nimmt und diese sowohl qualitativ als auch quantitativ analysiert. Im Rahmen dieser Dissertation wurde das als „SAGAS“ (SAW Aroma and Gas Analyzing System) bezeichnete OFW-Sensorsystem mitentwickelt und erprobt. Es hat eine Größe von 25 x 15 x 10 cm. Auf diesem Raum sind das OFW-Sensorarray, die gesamte Steuerungs- und Auswerteelektronik sowie das Gasfluidiksystem (Pumpe, Ventile, Gasführung) untergebracht. Der gesamte Leistungsverbrauch des Systems beträgt 6 W.



Abbildung 6.7: Aufnahme des SAGAS-Sensorsystems mit geöffnetem Gehäuse. Das Sensorsystem steht auf einem Spiegel, in dem sich das OFW-Sensorarray spiegelt. Oben rechts ist die Lüftereinheit zu erkennen, die die Abwärme der Temperaturregelung abführt. Darunter befindet sich das Meßwerterfassungsmodul. Links oben im Gehäuse ist das Gasfluidiksystem sichtbar.

¹ Der Sinus-TTL-Wandler und das programmierte FPGA wurden beide von der Hauptabteilung Prozeßdatenverarbeitung und Elektronik, Forschungszentrum Karlsruhe bezogen.

6.1.3 Der Gaschromatograph

Die Konzentrationen der von der Gasmischanlage hergestellten Analytgasen wurden mit einem Gaschromatographen (GC) bestimmt. Das Gerät der Firma Perkin-Elmer, Typ Autosystem GC, wurde im Rahmen dieser Arbeit neu in Betrieb genommen und zur Referenzanalytik für die OFW-Sensoren eingesetzt. Zur Injektion der Analyt- oder Probegase in den Gaschromatographen stehen der Injektor und eine über ein 6-Wege-Ventil verbundene Probeschleife zur Verfügung. Als Detektoren wurden ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt.

In Abbildung 6.8 ist der Aufbau des gelieferten Gaschromatographen schematisch dargestellt, der von der Firma speziell für die gewünschten analytischen Messungen angefertigt wurde. Es sollte möglich sein, die gewünschten Analyten (Wasser, Methanol, Chloroform, Ethylacetat, Benzol, Toluol und Xylol) gut aufzutrennen und auch in kleinen Konzentrationen quantitativ zu bestimmen. Weiter sollten Probeinjektionen sowohl über den Injektor als auch über die mit dem 6-Wege-Ventil verbundene Probeschleife durchgeführt werden können.

Die Injektion der Analytgasen sollte bei Meßzyklen mit dem OFW-Sensorarray und bei der Kalibrierung des Gaschromatographen über die 150 µl-Probeschleife des 6-Wege-Ventils erfolgen. Zur Bestimmung der Headspacekomponenten kleiner Probemengen (z.B. Nahrungs- und Genussmittel, Kosmetika) sollte mit einer gasdichten Spritze in den Injektor injiziert werden können.

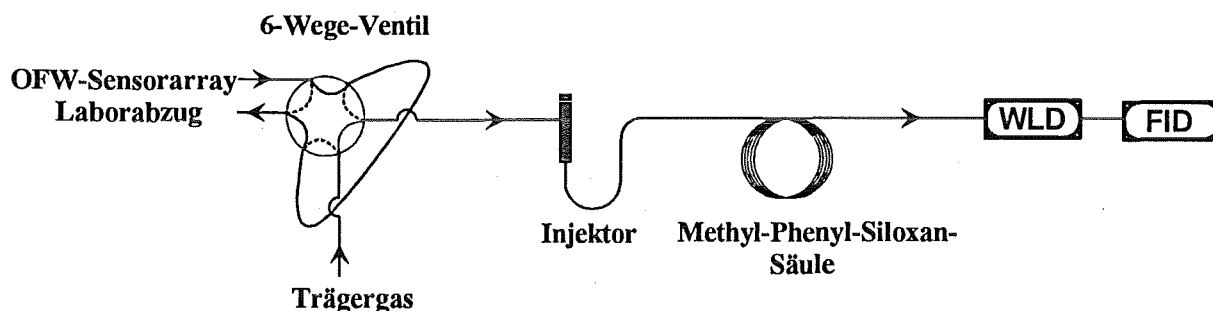


Abbildung 6.8: Schematischer Aufbau des gelieferten Gaschromatographen. Die Probeaufnahme kann über einen Injektor oder eine Probeschleife erfolgen. Die über die Probeschleife des 6-Wege-Ventils injizierten Analytgasen werden über den Injektor auf die Trennsäule geleitet. Als Detektoren stehen ein WLD und ein FID zur Verfügung.

Folgende Probleme traten nach der Inbetriebnahme des Gaschromatographen auf:

- Mit der vorhandenen Trennsäule ließen sich die polareren Analytgasen nicht auftrennen.
- Bei Injektion der Analytgasen über die Probeschleife des 6-Wege-Ventils strömt das Trägergas über die Probeschleife in den Injektor und von da aus auf die Säule. Diese Anordnung ist allgemeiner Standard und wird auch von anderen marktführenden Gaschromatographenherstellern verwendet. Der Inhalt der Probeschleife muß dabei jedoch das verhältnismäßig große Volumen des Injektors durchqueren. Durch das dabei entstehende Totvolumen ist eine immense Peakverbreiterung zu beobachten. Bei Injektionen über das 6-Wege-Ventil war deswegen die Trennung vieler relevanter Analyten wegen der Überlappung der sehr breiten Peaks nicht möglich. Die starke Peakverbreiterung führte auch dazu, daß sehr niedrige Analytgaskonzentrationen aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht nachgewiesen werden konnten.

Zur Lösung der Probleme wurden die in Kapitel 6.1.3.1 beschriebenen Modifikationen durchgeführt.

6.1.3.1 Modifikationen des GC in der Vorexperimentierphase

Die von der Firma Perkin-Elmer bei Erhalt des Gaschromatographen mitgelieferte unpolare Säule (Methyl-5 %-Phenyl-Siloxan) sollte laut Auskunft der Firma die angegebenen Analyten sauber auftrennen. Allerdings erwies sie sich - trotz Optimierung aller der die Trennung beeinflussenden Parameter - für die Trennung der polareren Analyten als nicht geeignet. Daher wurde eine polare Säule (Polyethylenglykol, quervernetzt) hinter die unpolare in Reihe geschaltet. Durch diese Säulenkombination konnten nun auch die polareren Analyten getrennt werden.

Zur Beseitigung des Injektionsproblems wurde der Gaschromatograph umgebaut. Das 6-Wege-Ventil mit der Probeschleife wurde zwischen den Injektor und die Säulen geschaltet (siehe Abbildung 6.9). Die Peakbreite konnte so auf 40 %, der Quotient Peakfläche / Peakhöhe auf 30 % der Werte vor dem Umbau gesenkt werden.

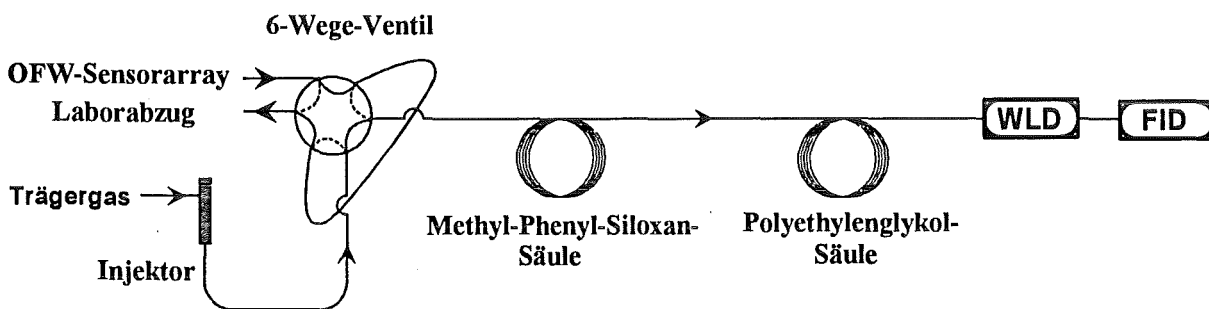


Abbildung 6.9: Schematischer Aufbau des Gaschromatographen nach dem Umbau. Die Probeaufnahme kann über einen Injektor oder eine Probeschleife erfolgen. Die über die Probeschleife des 6-Wege-Ventils injizierten Analytgas werden direkt auf die Trennsäulen geleitet. Das über den Injektor injizierte Probevolumen gelangt über das 6-Wege-Ventil zu den Trennsäulen. Als Detektoren stehen ein WLD und ein FID zur Verfügung.

Der Gaschromatograph wurde, mit dem Aufbau wie in Abbildung 6.9 dargestellt, für die Referenzanalytik eingesetzt. Mit den durchgeführten Modifikationen erfüllt er die für die Referenzanalytik erforderlichen gestellten Anforderungen.

6.1.3.2 Meßverfahren und Kalibrierung des Gaschromatographen

Die eingestellten Parameter für die gaschromatographischen Bestimmungen der Analytgas sind in Anhang D angegeben. Wenn keine anderen Angaben im Text gemacht werden, wurden diese Parameter für die jeweilige Messung benutzt. Die Meßdauer einer Analyse richtet sich nach den jeweiligen Analyten und wird gesondert angegeben. Die Retentionszeiten der verwendeten Analyten unter den gewählten Bedingungen sind ebenfalls im Anhang D angegeben.

Die Kalibrierung des Gaschromatographen erfolgte durch Injektion der Kalibriergase über die 150 µl-Probeschleife des 6-Wege-Ventils des Gaschromatographen. Abbildung 6.10 zeigt schematisch den dazu verwendeten Aufbau.

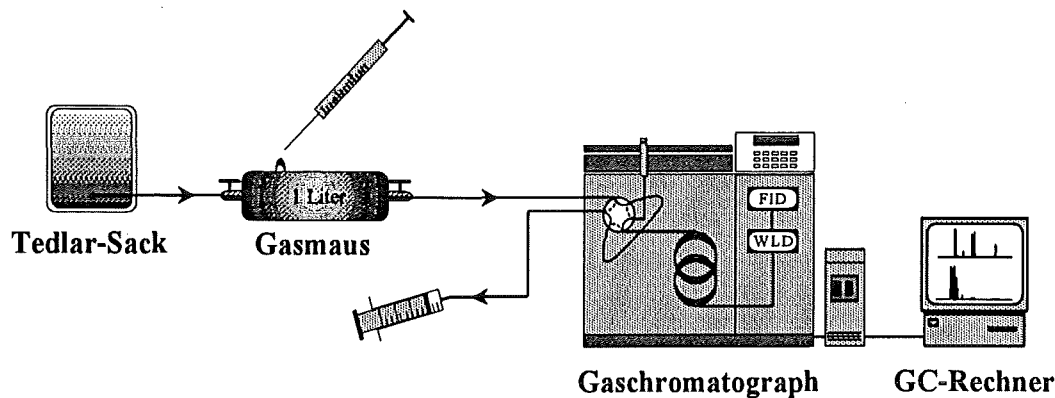


Abbildung 6.10: Anordnung zur Kalibrierung des Gaschromatographen: mit einer Hamilton-Spritze wird die flüssige Analytprobe in die Gasmause injiziert und verdampft. Über eine Einwegspritze wird das entstandene Kalibriergas über die Probeschleife angesaugt. Der Druckausgleich erfolgt dabei über einen mit Stickstoff gefüllten Tedlar-Sack. Die mit dem Kalibriergas gefüllte Probeschleife wird in den Gaschromatographen injiziert. Die Trennung und Detektion der Analytgase erfolgt im GC, die Datenaufbereitung über den GC-Rechner.

Zur Herstellung der Kalibriergase wurden definierte Mengen der flüssigen Analyten in einen Meßkolben eingewogen und mit Methanol oder Toluol als Lösungsmittel auf die gewünschte Endverdünnung gebracht. Jeweils 100 µl dieser Lösung wurden in eine 1000 ml Gasmause injiziert. Die genauen Volumina der verwendeten Gasmäuse wurden durch Differenzwägung der leeren und der mit Wasser gefüllten Gasmäuse bestimmt. Nach Injektion der Analytsubstanzen in die Gasmause wurde zum Verdampfen der injizierten Lösung 60 Minuten gewartet. Dabei vergrößert sich das Volumen der injizierten Lösung durch Verdampfen von 100 µl Flüssigkeit um etwa 20 ml. Hieraus resultiert ein kleiner Überdruck in der Gasmause. Nach dem Verdampfen der injizierten Lösung wurde die Gasmause kräftig geschüttelt und mit dem einen Anschluß an das 6-Wege-Ventil des Gaschromatographen angeschlossen. An das andere Ende wurde ein mit 1000 ml Stickstoff der Reinheit 6.0 gefüllter Tedlar-Sack angeschlossen. Dies geschah mit Bola-Laborverschraubungen an die mit GL14-Anschlüssen versehenen Gasmäuse.

Der in der Gasmause entstandene kleine Überdruck wurde über die Probeschleife des 6-Wege-Ventils abgelassen und spülte so die 1/16'' Edelstahlleitungen des 6-Wege-Ventils mit dem Kalibriergas. Die Konzentration des Kalibriergases wurde aus dem Analytgehalt der in die Gasmause injizierte Lösung und dem Volumen der Gasmause berechnet. Das Volumen des entstandenen Kalibriergases ist jedoch um etwa 20 ml größer als das Volumen der Gasmause. Dadurch entsteht ein systematischer Fehler bei der Konzentrationsberechnung von etwa 2 %. Dieser wurde zugunsten der Reproduzierbarkeit der in die Gasmause injizierte Lösungsmenge (100 µl) bewußt in Kauf genommen. Das Kalibriergas wurde mit Hilfe einer 5 ml Einwegspritze über die 150 µl Probeschleife des 6-Wege-Ventils gesaugt und zur Kalibriermessung in den Gaschromatographen injiziert. Auf diese Weise ließen sich je Gasmausefüllung etwa acht Kalibriermessungen durchführen, bevor der Verdünnungseffekt des in die Gasmause nachströmenden Stickstoffs 6.0 sichtbar wurde. Vor der nächsten Füllung wurden die Gasmäuse in einem Vakuumtrockenschrank bei 180°C mehrmals evakuiert.

Zur Datenauswertung wurden die Peakflächen zu jedem Kalibriergasgemisch bestimmt und der Mittelwert gebildet. Die Peakflächen von Wasser wurden dabei mit dem WLD erfaßt, die Peakflächen aller anderen Analyten mit dem FID. Die Standardabweichung der einzelnen Meßwerte vom Mittelwert war dabei immer kleiner als 3 %. Die Peakflächen zeigen über den gesamten kalibrierten Bereich eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Die Korrelationskoeffizienten der Ausgleichsgeraden sind für alle Analyten größer als 0,999. Eine Ausnahme hiervon bildet das mit dem WLD kalibrierte Wasser, dessen Ausgleichsgerade einen Korrelationskoeffizienten von 0,997 aufweist. Die Kalibriergaskonzentrationen wurden für

jeden Analyten jeweils in einem Diagramm als Funktion ihrer Peakfläche dargestellt. Die Diagramme sind in Anhang D abgebildet. Dort findet sich auch ein typisches GC-Chromatogramm einer Kalibrierung.

An dieser Stelle werden nur die Analysenfunktionsgleichungen der Analyten angegeben (Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Analysenfunktionsgleichung für die Berechnung der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] der in dieser Arbeit verwendeten Analyten aus den experimentell ermittelten Peakflächen

Analyt	Analysenfunktionsgleichung
Methanol	$\mu\text{g/l Methanol} = (2 \pm 1) \mu\text{g/l} + (0,00102 \pm 0,000002) \mu\text{g/l} \cdot \text{Peakfläche}$
Ethanol	$\mu\text{g/l Ethanol} = (3 \pm 1) \mu\text{g/l} + (0,00049 \pm 0,000003) \mu\text{g/l} \cdot \text{Peakfläche}$
Wasser	$\mu\text{g/l Wasser} = (-417 \pm 62) \mu\text{g/l} + (0,00473 \pm 0,000007) \mu\text{g/l} \cdot \text{Peakfläche}$
Ethylacetat	$\mu\text{g/l Ethylacetat} = (7 \pm 5) \mu\text{g/l} + (0,00082 \pm 0,000004) \mu\text{g/l} \cdot \text{Peakfläche}$
Chloroform	$\mu\text{g/l Chloroform} = (4 \pm 8) \mu\text{g/l} + (0,00386 \pm 0,000003) \mu\text{g/l} \cdot \text{Peakfläche}$
Benzol	$\mu\text{g/l Benzol} = (5 \pm 3) \mu\text{g/l} + (0,00032 \pm 0,000001) \mu\text{g/l} \cdot \text{Peakfläche}$
n-Oktan	$\mu\text{g/l n-Oktan} = (3 \pm 6) \mu\text{g/l} + (0,00041 \pm 0,000003) \mu\text{g/l} \cdot \text{Peakfläche}$
Toluol	$\mu\text{g/l Toluol} = (5 \pm 8) \mu\text{g/l} + (0,00040 \pm 0,000004) \mu\text{g/l} \cdot \text{Peakfläche}$
Tetrachloroethylen	$\mu\text{g/l Tetrachloroethylen} = (6 \pm 7) \mu\text{g/l} + (0,00558 \pm 0,000005) \mu\text{g/l} \cdot \text{Peakfläche}$
Tetrahydrothiophen	$\mu\text{g/l Tetrahydrothiophen} = (2 \pm 3) \mu\text{g/l} + (0,00162 \pm 0,000002) \mu\text{g/l} \cdot \text{Peakfläche}$
Xylol ¹	$\mu\text{g/l Xylol} = (1 \pm 8) \mu\text{g/l} + (0,00052 \pm 0,000006) \mu\text{g/l} \cdot \text{Peakfläche}$

Die Standardabweichung des Rauschens über einen Zeitraum von 40 Sekunden liegt für den WLD bei 107,4 μV und für den FID bei 2,3 μV . Die gaschromatographisch ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Analyten wurden berechnet über die 3- bzw. 9-fache Standardabweichung des Detektorrauschens geteilt durch die Steigung der Kalibriergeraden (Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Konzentrationsbereich der Kalibrierung, Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Analyten bei der gaschromatographischen Messung

Analyt	Konzentrationsbereich der Kalibrierung [$\mu\text{g/l}$]	Bestimmungsgrenze mit dem GC [$\mu\text{g/l}$]	Nachweisgrenze mit dem GC [$\mu\text{g/l}$]
Methanol	0,5-5000	0,68	0,23
Ethanol	0,5-5000	0,65	0,22
Wasser	50-10000	48,95	16,32
Ethylacetat	0,5-5000	0,36	0,18
Chloroform	0,5-5000	1,71	0,85
Benzol	0,5-5000	0,21	0,07
n-Oktan	0,5-5000	0,26	0,09
Toluol	0,5-5000	0,17	0,09
Perchlorethylen	0,5-5000	3,7	1,23
Tetrahydrothiophen	0,5-5000	1,07	0,36
Xylol	0,5-5000	0,34	0,11

¹ Es wurde ein Xylolisomerengemisch bestehend aus 66,8 % m-Xylol, 28 % p-Xylol und 2 % o-Xylol und 3 % Ethylbenzol verwendet. Zur Kalibrierung der Xylolkonzentration wurde der aus m- und p-Xylol bestehende Peak der Gaschromatogramme ausgewertet.

In Tabelle 6.2 sind der Konzentrationsbereich der Kalibrierung und die gaschromatographisch ermittelten Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Analyten angegeben¹. Die ermittelten Werte liegen unterhalb der mit dem OFW-Sensorarray bestimmten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Die Gaschromatographie eignet sich somit über den gesamten Meßbereich zur Referenzanalytik von OFW-Sensoren. Im allgemeinen wurde hierfür die Probeschleife kontinuierlich mit einem Teil des von der Gasmischanlage stammenden Gasstroms gespült. Die Strömungsgeschwindigkeit des durch die Probeschleife strömenden Gasstroms wurde dabei konstant auf 5 ml/min gehalten. Entsprechende Messungen zeigten bei dieser kleinen Strömungsgeschwindigkeit keine Druck- und damit Konzentrationszunahme des Gasstroms, der durch die Probeschleife strömt.

Ausgehend von der gravimetrischen Einwaage der flüssigen Analyten in den Meßkolben wurden die Konzentrationen der Analytgase bisher in $\mu\text{g/l}$ angegeben. Die in der Literatur angegebenen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen beziehen sich jedoch meist auf einen Analytgasgehalt im Meßgas, ausgedrückt in ppm(v). Um einen besseren Vergleich zu gewährleisten, werden alle weiteren derartigen Angaben ebenfalls in ppm(v) ausgedrückt. Die dazu verwendeten Umrechnungsfaktoren von mg/m^3 bei 20°C auf ppm(v) sind in Anhang D zu finden.

6.1.3.3 Automatisierung des Gaschromatographen

Die Steuerung des Gaschromatographen sowie die Datenerfassung und -aufbereitung erfolgte über einen PC mit dem Programm Turbochrom 4.0 der Firma Perkin-Elmer. Hierzu wurde ein Interface der Serie 600 (Perkin-Elmer) und eine in dem GC-Rechner installierte GPIB-(General Purpose Interface Bus) Karte verwendet. Damit war es möglich, automatisch und in definierten gleichmäßigen Zeitabständen über die Probeschleife des 6-Wege-Ventils zu injizieren. Die automatische Injektion von Proben in unregelmäßigen Zeitabständen erfolgte durch ein in Excel geschriebenes Macro² und DDE (Dynamic Data Exchange). Mit der Automatisierung des Gaschromatographen als Referenzanalytik konnten nun auch die über Nacht automatisch von der Gasmischanlage gefahrenen Konzentrationsprofile und Kalibrierraster überwacht werden. Damit stand für die Arbeit ein vollautomatischer Meßstand zur Verfügung.

6.2 Aufbau der Sensoren

6.2.1 Verwendete OFW-Bauelemente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kommerziell erhältliche OFW-Bauelemente der Firmen Siemens und Murata (Japan) verwendet. Sie werden in der Hochfrequenz-Nachrichtentechnik als Stabilisator bzw. als Bandpassfilter eingesetzt. Die von den Firmen gelieferten OFW-Bauelemente waren in TO39-Gehäusen luftdicht eingekapselt. Ihre Gehäuse wurden zur Verwendung als Gassensoren geöffnet. Das piezoelektrische Substrat wurde mit einer Beschichtung versehen, die sensitiv auf flüchtige organische Stoffe ist.

¹ Im Laufe der Arbeit war es zum Teil nötig, Analytgaskonzentrationen zu bestimmen, die ein Vielfaches über dem kalibrierten Bereich lagen. Zu diesem Zweck wurden Ein-Punkt-Kalibrierungen vorgenommen.

² Das Makro wurde beim Kauf des GC mitgeliefert.

Folgende OFW-Bauelemente wurden verwendet:

- Siemens-Bauelement 433,92 MHz, Typ R 2928: Das piezoelektrische Substrat dieses Bauelements besteht aus einem im AT-Schnitt ($37^{\circ}15'$) geschnittenen Quarz. Die Interdigitalstrukturen bestehen aus Aluminium mit einer Breite von $1,8 \mu\text{m}$ und einer Höhe von 100 nm . Der Abstand zwischen zwei Interdigitalstrukturen beträgt $3,65 \mu\text{m}$ [Kur96]. Die auf dem piezoelektrischen Substrat laufenden Oberflächenwellen sind Rayleigh-Wellen. Abbildung 6.11 zeigt die Aufnahme eines unbeschichteten Siemens-Bauelements.

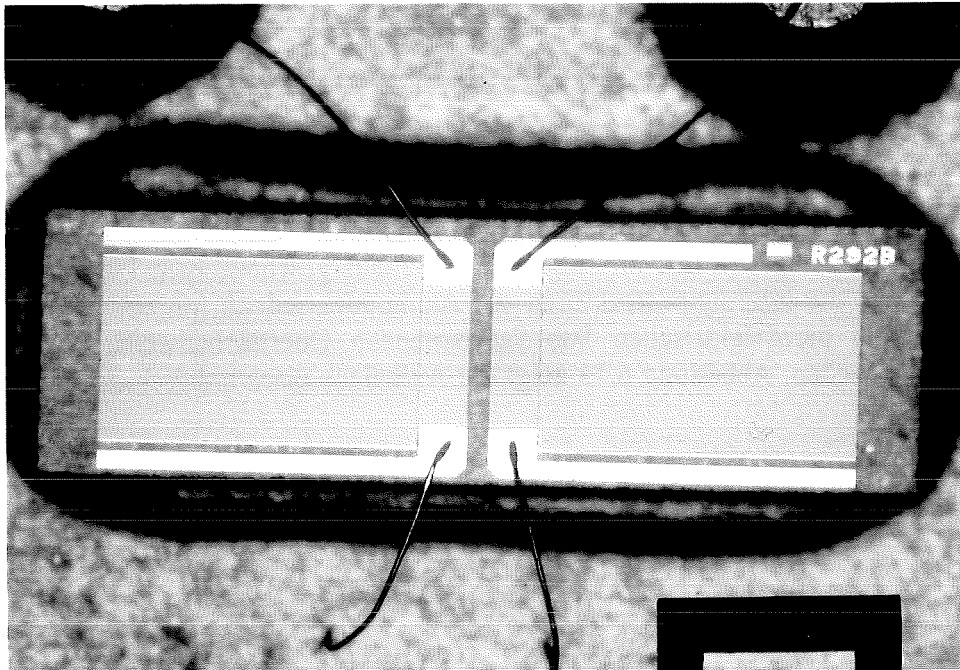
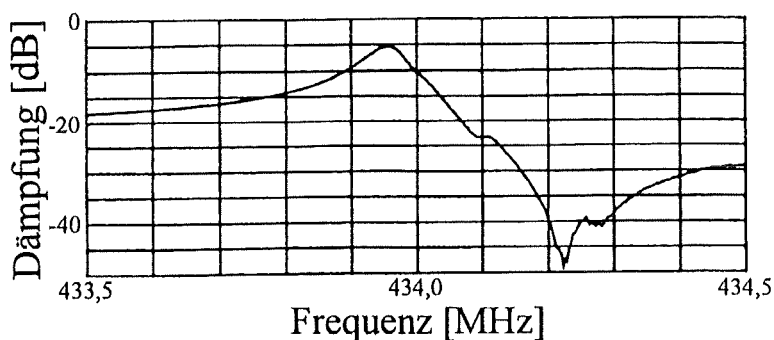


Abbildung 6.11: Lichtmikroskopische Aufnahme eines unbeschichteten Siemens-Bauelements. Die Aufnahme erfolgte mit einem Axiotech Lichtmikroskop. Die längere Strecke des Innenraums des Rahmens rechts unten entspricht $800 \mu\text{m}$.

Auf der Aufnahme sind vier Bonddrähte deutlich erkennbar, die auf die Pads des Substrats führen. Die zwei unteren sind gegen das Gehäuse auf Masse gelegt. Die zwei oberen führen auf Anschluß-Pins und bilden den Hochfrequenz-Signal Ein- und Ausgang.

Der frequenzabhängige Verlauf der Dämpfung und der Phase für das unbeschichtete Bauelement (Übertragungskennlinie des Siemens-Bauelements) ist in Abbildung 6.12 auf dieser und der nächsten Seite abgebildet. Die Transmissionskurve des Resonators hat ein Maximum bei $433,92 \text{ MHz}$. Das bedeutet, daß bei dieser Frequenz die Dämpfung des Bauelements am kleinsten ist.



Transmissionskurve

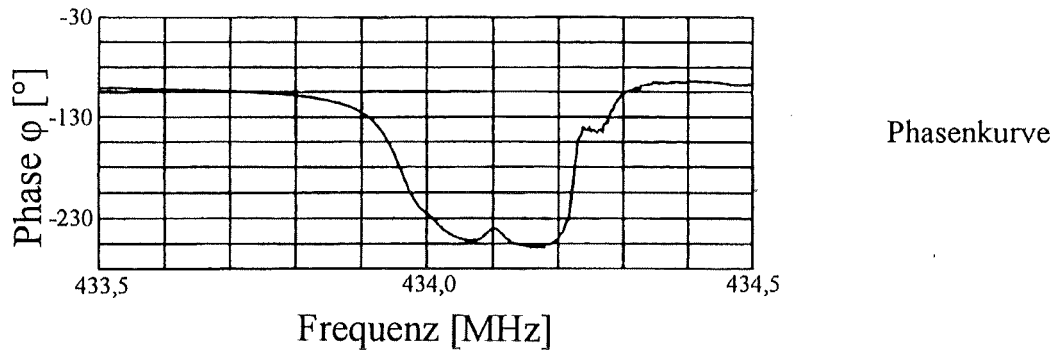


Abbildung 6.12: Übertragungskennlinie des unbeschichteten Siemens-Bauelements 433,92 MHz, Typ R 2928

- Murata 380 MHz, Typ SAF 380: Das Bauelement wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal zu Messungen in der Gasanalytik eingesetzt. Das piezoelektrische Substrat dieses Bauelements besteht aus im 36°-rot Y,X-Schnitt geschnittenem Lithiumtantalat. Auch hier bestehen die Interdigitalstrukturen aus Aluminium, jedoch mit einer Breite von 2 μm . Die auf dem piezoelektrischen Substrat laufenden Oberflächenwellen sind transversale Oberflächenwellen. Abbildung 6.13 zeigt die Aufnahme eines unbeschichteten Murata-Bauelements.

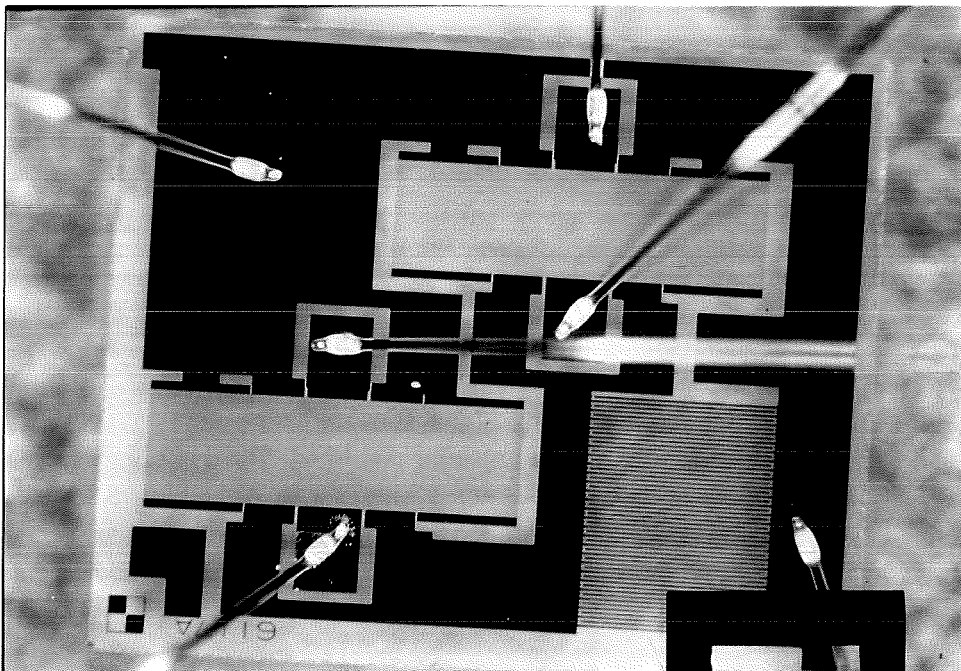
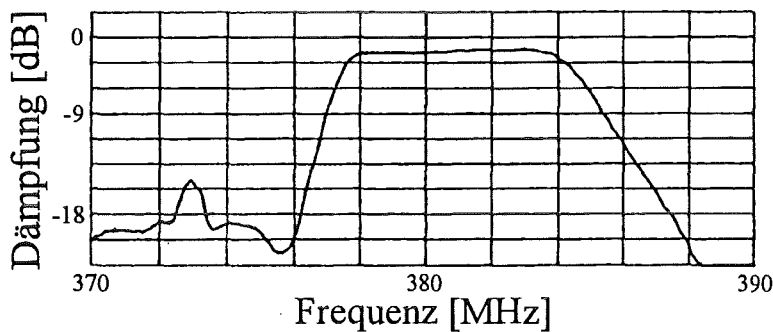


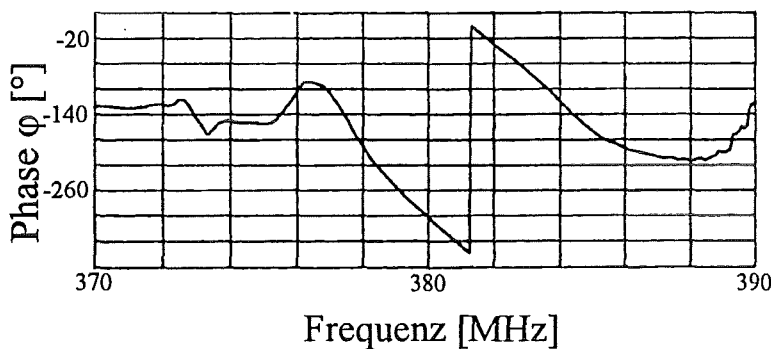
Abbildung 6.13: Lichtmikroskopische Aufnahme eines unbeschichteten Murata-Bauelements. Die Aufnahme erfolgte mit einem Axiotech Lichtmikroskop. Die längere Strecke des Innenraums des Rahmens rechts unten entspricht 400 μm .

Auf der Aufnahme sind unten rechts eine interdigitale Kondensatorstruktur, links daneben und darüber je eine 1-Port Resonatorstruktur erkennbar. Die beiden 1-Port Resonatoren sind in Reihe geschaltet. Der interdigitale Kondensator ist parallel dazu geschaltet.

Der frequenzabhängige Verlauf der Dämpfung und der Phase für das unbeschichtete Bauelement (Übertragungskennlinie des Murata-Bauelements) ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Die Transmissionskurve des ersten Resonators hat zwei Maxima, das eine bei etwa 378,5 MHz, das andere etwa bei 384 MHz. Die Transmissionskurve des zweiten Resonators hat nur ein Maximum. Es liegt zwischen denen des ersten Resonators bei etwa 380,5 MHz. Der parallelgeschaltete interdigitale Kondensator dient zur optimalen Signalanpassung beider Resonatoren, wodurch das in Abbildung 6.14 sichtbare breite Maximum in der Transmissionskurve entsteht.



Transmissionskurve



Phasenkurve

Abbildung 6.14: Übertragungskennlinie des unbeschichteten Murata-Bauelements 380 MHz, Typ SAF 380

6.2.2 Verwendete Beschichtungsmaterialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Sensoren wurden durch die Beschichtung von OFW-Bauelementen mit dünnen Filmen aus Polymeren oder nichtflüchtigen organischen Stoffen hergestellt. An das chemische und physikalische Verhalten dieser Sensorbeschichtungen und an die Sensoren selbst werden folgende Anforderungen gestellt:

- Reversibilität: Die chemische oder physikalische Veränderung, die ein Sensor bei Begasung mit einem Analyten erfährt, soll durch einen anschließenden Spülvorgang beseitigt und damit der ursprüngliche Zustand wiederhergestellt werden.
- Reproduzierbarkeit der Messungen (Meßgenauigkeit): Der gleichen Konzentration eines Analyten soll immer ein gleiches Sensorsignal des Sensors entsprechen.
- Reproduzierbarkeit der Sensoren: Unter gleichen Bedingungen hergestellte Sensoren sollen die gleiche Sensitivität besitzen.

- Ansprechverhalten: Das Meßsignal des Sensors soll einer Konzentrationsänderung des Analyten möglichst simultan folgen. Das Signal des Sensors soll bei Exposition des Sensors mit einem Analyten innerhalb kurzer Zeit konstant sein.
- Alterungsstabilität: Die Eigenschaften eines Sensors sollen keinen zeitlichen Veränderungen unterliegen.
- Sensitivität: Die Sensitivität, d.h. der Quotient $\Delta f_A / \Delta C_A$ aus der Änderung eines Sensorsignals Δf_A auf die Änderung der Konzentration eines Analyten ΔC_A , soll möglichst groß sein.
- „Semi-Selektivität“: Ein Sensor soll vornehmlich auf einen Analyten reagieren, jedoch auch eine ausreichende Querempfindlichkeit zu anderen Analyten aufweisen.

Diese Eigenschaften werden durch die eingesetzten Sensorbeschichtungen (siehe Tabelle 6.3) nicht alle gleich gut erfüllt. Oft bedingt eine gute Reversibilität des Sorptionsvorgangs nur schwach ausgeprägte Bindungskräfte zwischen dem Analyten und der Schicht. Dies führt zu einer geringeren Selektivität des Sensors, als sie durch starke Wechselwirkung oder Bindungsknüpfung zwischen dem Analyten und der Schicht möglich wäre.

Ein Sensor spricht nicht nur auf einen einzigen Analyten an, sondern zeigt eine Querempfindlichkeit gegenüber anderen Analyten. Diese Querempfindlichkeit ist erwünscht. Würden hochselektive Sensoren eingesetzt werden, könnten mit der Sensorbelegung eines OFW-Sensorarrays (acht Sensoren) nur acht verschiedene Analyten bestimmt werden. Durch Verwendung von Sensoren, die auch eine Querempfindlichkeit zu anderen Analyten zeigen, ist die qualitative und quantitative Bestimmung von mehr als acht verschiedenen Analyten mit einer Array-Sensorbelegung möglich.

Sollen die Komponenten eines Analytgasgemischs bestimmt werden, werden die Sensorbeschichtungen so ausgewählt, daß die einzelnen Sensoren verschiedene Selektivitäten vornehmlich für die einzelnen Komponenten des Gasgemischs aufweisen. Die Auswertung der Meßsignale einer Messung mit dem OFW-Sensorarray erfolgt dann wie in Kapitel 5 beschrieben.

In Tabelle 6.3 sind die in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungssubstanzen und ihre Bezugsquelle angegeben. Sie wurden nach den oben angegebenen Anforderungen ausgewählt. Neben den absolut notwendigen Bedingungen wie Reversibilität, Reproduzierbarkeit, Ansprechverhalten und einer gewissen Alterungsstabilität wurde darauf geachtet, daß die Materialien eine ausreichende Sensitivität und auch möglichst große Selektivitätsunterschiede gegenüber den jeweiligen Analyten haben. Ein weiteres Auswahlkriterium war, daß die Beschichtungsmaterialien möglichst käuflich erwerblich sein sollten, da das entstehende OFW-Sensorsystem möglichst einfach bestückbar und kostengünstig sein soll.

Tabelle 6.3: Eingesetzte Beschichtungssubstanzen und ihre Bezugsquelle

Beschichtungssubstanzen und Bezugsquelle	Formel
Polyisobutylen (PIB), Aldrich	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2]_n$
Polydimethylsiloxan (PDMS), Macherey und Nagel	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$
Apiezon L, Apiezon Products	Aliphaten ¹
Polybiscyanopropylsiloxan (PBCPS), Alltech	$[\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6\text{CN})_2\text{O}]_n$
Fluoropolyol (FP), [Böβ96]	$[\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6)\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_n$
Polyepichlorohydrin (PECH), Aldrich	$[\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{O}]_n$
Poly(4-vinylbiphenyl), Aldrich	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)]_n$
Polyvinylstearat, Aldrich	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3)]_n$
Laurinsäure, Sigma	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Phenylmethyl-diphenylsiloxan Copolymer (MPDP), ABCR	$[(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_6)\text{O})_x(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{O})_y]_n$
Squalan, Fluka	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2((\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3))_2(\text{CH}_2)_4((\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Polyphenylether (PPE), Alltech	$\text{OH}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{O})_4\text{H}$
Polychloropren, Aldrich	$[\text{CH}_2\text{CHCClCH}_2]_n$
Polytrifluoropropyl(methyl)siloxan (PTFPMS), Alltech	$[\text{Si}(\text{CH}_3)((\text{CH}_2)_2\text{CF}_3)\text{O}]_n$
Polyvinylpropionat (PVP), Aldrich	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)]_n$
Quadrol, Aldrich	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{OH}))_2(\text{CH}_2)_2$ $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{OH}))_2$
Polyethylenmaleat (PEM), [Böβ96]	$[\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_2)\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{O}]_n$
Docosanol, Aldrich	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{OH}$

6.2.3 Messung der Phasen- und der Transmissionskurve

In diesem Kapitel werden die Transmissions- und die Phasenkurve in Abhängigkeit von der Sensorbeschichtung betrachtet. Es wird gezeigt, daß mit der Auswertung der Kurvenverläufe eine Kontrolle für die Qualität der Sensoren besteht. Damit sind Optimierungen der Sensoren bzw. Optimierungen für ihren Einsatz möglich.

OFW-Bauelemente zeigen einen durch ihre Bauart bestimmten charakteristischen Verlauf der Transmissions- und der Phasenkurve, die in Abhängigkeit von der Frequenz der auf dem OFW-Bauelement laufenden Oberflächenwellen aufgenommen werden (Übertragungskennlinie). Bei Erhöhung der Massebelegung der OFW-Bauelemente - sei es durch Beschichten mit Polymeren oder durch Begasen mit flüchtigen organischen Stoffen - ändern sich die Transmissionskurve und die Phasenkurve in typischer Weise: Die Transmissionskurve verschiebt sich zu kleineren Frequenzen hin. Gleichzeitig tritt das Maximum der Dämpfungskurve bei kleineren Dezibel-Werten auf, d.h. die Dämpfung nimmt zu. Auch die Phasenkurve verschiebt sich zu kleineren Frequenzen. Ihr Minimum verschiebt sich dabei gleichzeitig zu größerer Phase (siehe Abbildung 6.15).

¹ Apiezon L setzt sich aus einer Mischung verzweigter und unverzweigter Kohlenwasserstoffe mit kleinen Anteilen von olefinischen, aromatischen, Carbonyl-, Ether-, und Carboxylgruppen zusammen [Rot91].

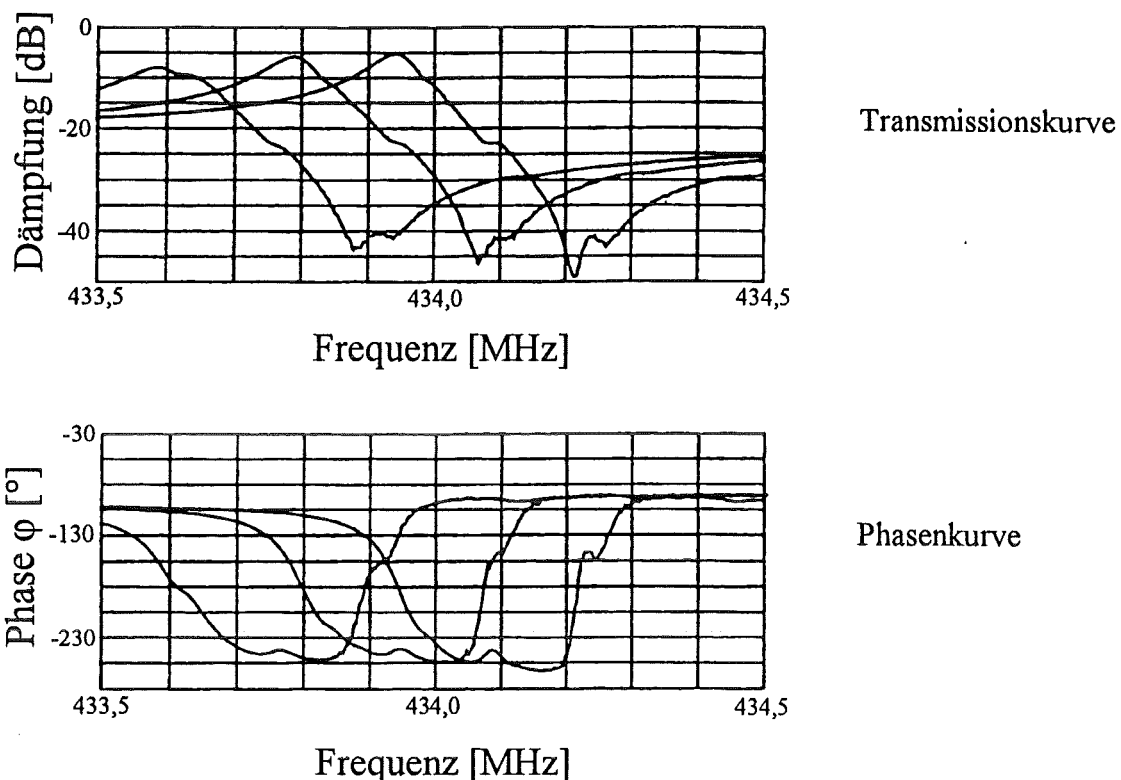


Abbildung 6.15: Veränderung der Transmissionskurve und der Phasenkurve eines Siemens-Bauelements bei Beschichtung mit PECH. Dargestellt sind jeweils die Transmissions- und die Phasenkurve des unbeschichteten und des mit zwei verschiedenen Beschichtungshöhen beschichteten OFW-Bauelements. Mit steigender Beschichtungshöhe verschieben sich die Transmissions- und die Phasenkurve zu kleineren Frequenzen hin. Hierbei verschiebt sich das Maximum der Transmissionskurve zu kleineren Dezibel-Werten (d.h. zu größerer Dämpfung) und das Minimum der Phasenkurve zu größerer Phase.

Die Transmissions- und Phasenkurven der OFW-Bauelemente und Sensoren wurden mit einem Netzwerkanalysator aufgenommen. Bei der Auswertung war insbesondere interessant:

- der Wert der Dämpfung am Oszillationspunkt des im Oszillatorschaltkreis betriebenen OFW-Bauelements. Der Betrag des Wertes darf nicht größer als 24 dB sein, da der Hochfrequenzverstärker der Oszillatorelektronik eine Dämpfung nur bis zu eben dieser Größe ausgleichen kann. Die Dämpfung erhöht sich mit steigender Beschichtungshöhe der Sensoren.
- die Steigung der Phasenkurve am Oszillationspunkt des im Oszillatorschaltkreis betriebenen OFW-Bauelements. Je größer diese ist, desto kleiner ist, bedingt durch das Phasenrauschen, das Rauschen der Sensorsignale.
- die Verschiebung der Phasenkurve der Sensoren bei Begasung mit flüchtigen organischen Stoffen. Aus ihr kann auf die optimale Phase am Oszillationspunkt geschlossen werden, bei der ein Sensor im Oszillatorschaltkreis arbeiten soll (siehe Kapitel 8.1.8).
- der Verlauf der Phasenkurve am Oszillationspunkt des im Oszillatorschaltkreis betriebenen OFW-Bauelements. Inhomogene Beschichtungen verursachen charakteristische Phasenkurvenverläufe, die eine schlechte Sensitivität der Sensoren an gewissen Phasenpunkten bedingen.

6.3 Verwendete Analyten

Die in dieser Arbeit verwendeten Analyten und ihre Bezugsquelle sind in Tabelle 6.4 angegeben. Ihre Verwendung erfolgte zum Teil als Modellsubstanzen für verschiedene organische Stoffgruppen (z.B. Alkohole, Ester, Aliphaten, Aromaten). Der Einfluß von Wasser auf die Sensoren ist wichtig, da es (meist) in der Umgebungsluft auftritt. Weitere Substanzen (wie z.B. Tetrahydrothiophen) werden eingesetzt, um den Einsatz der Sensoren für spezielle Meßprobleme zu erproben.

Tabelle 6.4: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Analyten und ihrer Bezugsquelle

Analyt	Reinheitsgrad	Bezugsquelle
Methanol	p.A.	Merck
Ethanol	p.A., getrocknet	Merck
n-Propanol	p.A.	Merck
Wasser	destilliert	-
Ethylacetat	p.A.	Merck
Chloroform	p.A.	Merck
Benzol	p.A.	Merck
n-Oktan	p.A.	Fluka
Toluol	p.A.	Merck
Tetrachloroethylen	p.A.	Merck
Tetrahydrothiophen	p.S.	Merck-Schuchardt
Xylol ¹	p.A.	Merck

¹ Es wurde ein Xylolisomergemisch bestehend aus 66,8 % m-Xylol, 28 % p-Xylol und 2 % o-Xylol und 3 % Ethylbenzol verwendet.

6.4 Versuchsdurchführung

Um Gasmessungen vorzunehmen, wurden die OFW-Sensoren in das OFW-Sensorarray eingebaut und mit dem Arraydeckel gasdicht verschlossen. Die Meßtemperatur (OFW-Sensorarray-Temperatur) betrug in der Regel 25°C. Bei einigen Messungen wurden andere Meßtemperaturen eingestellt; diese werden dann an gegebener Stelle explizit erwähnt. Zu Beginn einer Messung wurden die Sensoren mit dem Spülgas gespült. Nach einiger Zeit wird eine stabile Basislinie erreicht, und die Messung kann gestartet werden. Ein Meßzyklus gliedert sich in eine Meßphase, während der die Sensoren mit den Analyten begast werden und eine Spülphase, in der die Sensoren mit reinem Stickstoff gespült werden. Abbildung 6.16 zeigt die zweimalige Beprobung eines mit Polyisobutylen beschichteten Sensors mit Xylol. Das Meßsignal ergibt sich aus der Differenz der Frequenzänderung des sich nicht mehr ändernden Sensorsignals in der Meßphase und der Basislinie. Ergeben sich z.B. aus Relaxations- oder Retardationsprozessen der Sensorbeschichtung langanhaltende Driften, werden diese von der Basislinie abgezogen, das heißt, dies wird rechnerisch ausgeglichen.

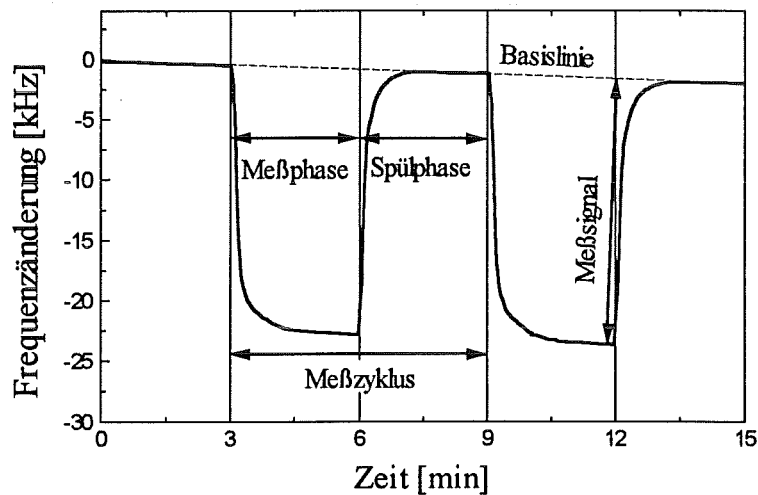


Abbildung 6.16: Signalverlauf bei der zweimaligen Beprobung eines mit Polyisobutylen beschichteten Sensors mit Xylol

7 Beschichtungstechnik und Charakterisierung der Beschichtungen

- In diesem Kapitel wird die Beschichtungstechnik vorgestellt, die zur Herstellung der Sensoren erarbeitet wurde, um grundlegende systematische Untersuchungen, wie in Kapitel 8 beschrieben, zu ermöglichen. Desweiteren werden die Sensorbeschichtungen charakterisiert, und es werden Verfahren beschrieben, mit denen sich die Oberflächenbeschaffenheit der Sensoren verbessern läßt.

Es gibt eine Reihe von Verfahren, um dünne Polymerschichten auf OFW-Bauelemente aufzubringen. Möglich sind das Aufsprühen (Spray-Coating) oder das Aufschleudern (Spin-Coating) der Polymerlösung auf das Bauelement und Tauchprozesse, bei denen das Bauelement in die Polymerlösung getaucht wird (Dip-Coating). Die Anwendung dieser Techniken kann zwar sehr einfach gestaltet werden, jedoch müssen zuvor viele rein empirisch zu bestimmende Prozeßparameter ermittelt werden, welche die Qualität der Beschichtung bestimmen. Definierte Schichten lassen sich auch mit der Langmuir-Blodgett-Technik erreichen. Hierbei wird eine monomolekulare Molekülschicht auf einer Wasseroberfläche erzeugt und auf das zu beschichtende Substrat übertragen. Für diese Beschichtungstechnik eignen sich jedoch nur amphiphile oder kettensteife Polymere. Andere Polymere sind nicht befähigt sind, einen Langmuir-Blodgett-Film auszubilden. Ein weiteres Verfahren, das in jüngster Zeit angewandt wird, besteht im Aufbringen dünner Polymerfilme durch Plasmapolymerisation. Dieses Verfahren liefert beständige Schichten definierter Höhe. Die chemische Zusammensetzung der Schicht hängt jedoch in hohem Maße von den Prozeßparametern ab [Rüh94].

Im Rahmen dieser Arbeit müssen folgende Anforderungen an die Beschichtungstechnik der Sensoren gestellt werden. Es muß möglich sein,

- eine definierte Menge an Beschichtungsmaterial mit hoher Reproduzierbarkeit auf die Bauelemente aufzubringen, damit grundlegende Untersuchungen zum Sensorverhalten durchgeführt werden können (siehe Kapitel 8).
- Sensoren mit möglichst glatten Sensoroberflächen herzustellen. Ein Sensor mit glatter Oberfläche weist eine kleine Dämpfung auf und ist höher beschichtbar als ein entsprechender Sensor mit einer unebeneren Beschichtung. Ein höher beschichteter Sensor zeigt, z.B. bei Verwendung einer akustisch dünnen Beschichtung, eine höhere Sensitivität.

7.1 Voruntersuchungen mit Spin- und Spray-Coating-Verfahren

Die ersten Beschichtungen von OFW-Sensoren erfolgten nach dem Spin-Coating-Verfahren. Hierzu wurde eine bestimmte Menge einer definierten Lösung des Beschichtungsmaterials auf ein gereinigtes OFW-Bauelement aufgebracht und anschließend mit einer Zentrifuge durch Rotation verteilt. Bei dem Rotationsvorgang verdunstet das Lösungsmittel, und das Beschichtungsmaterial bleibt als dünner Film auf dem Sensor zurück. Trotz der Optimierung aller möglichen Parameter wie Konzentration der Lösung, Einwirkzeit der Lösung auf dem OFW-Bauelement, Drehzahl der Zentrifuge und Dauer des Rotationsvorgangs waren die Beschichtungsergebnisse unbefriedigend. Besonders bei der Beschichtungshöhe und bei der Reprodu-

zierbarkeit der Beschichtung mußten Verbesserungen erzielt werden. Für niederviskose Beschichtungsmaterialien erwies sich das Spin-Coating-Verfahren als untauglich, da diese auch bei kleinsten Drehzahlen während des Rotationsvorgangs teilweise von der Oberfläche des OFW-Bauelements abgeschleudert wurden.

Bei dem Spray-Coating-Verfahren wurden die gereinigten OFW-Bauelemente mit einer definierten Lösung des organischen Beschichtungsmaterials besprüht. Dazu wurde die Sprühpistole SG1 der Firma Desaga GmbH verwendet. Der Spraynebel, der von dieser Sprühpistole erzeugt wird, besteht aus Tröpfchen im Mikrometerbereich. Mit dem Spray-Coating-Verfahren ließen sich höhere Beschichtungshöhen als mit dem Spin-Coating-Verfahren erreichen. Auch für niederviskose Beschichtungen erwies sich das Verfahren als geeignet. Da jedoch die Sprühpistole manuell geführt werden mußte, unterlagen Sprühdauer und Sprühgang gewissen Schwankungen, was sich negativ auf die Reproduzierbarkeit der Beschichtungen auswirkte.

7.2 Entwicklung der Beschichtungstechnik

Eine entscheidende Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Beschichtung konnte mit der Entwicklung einer Beschichtungstechnik unter Verwendung eines Airbrush-Dispensers (Fa. Biodot, Irvine, U.K.) erzielt werden. Das Gerät besteht aus einem festmontierten Airbrush mit einem darunterliegenden, motorgetriebenen verschiebbaren Tisch. Auf diesen wurde das zuvor mit Aceton gereinigte OFW-Bauelement plziert und mehrfach automatisch mit dem Airbrush überfahren. Dabei erfolgte die Beschichtung. Je höher die Anzahl der Überfahrten ist, desto größer ist die Beschichtungshöhe unter der Voraussetzung, daß sich eine homogene Beschichtung ausbildet. Es wurde darauf geachtet, die gesamte Oberfläche des piezoelektrischen Substrats gleichmäßig zu beschichten, da ungleichmäßige oder nur teilweise Beschichtungen des piezoelektrischen Substrats zu einer schlechteren Sensitivität der Sensoren führten.

Mit dieser Beschichtungstechnik sind nur dann die oben genannten Anforderungen zu erfüllen, wenn folgende Parameter aufeinander eingestellt und optimiert werden:

- Lösungsmittel:

Das Lösungsmittel muß das Beschichtungsmaterial gut lösen und einen hohen Dampfdruck aufweisen. Wird ein zu langsam verdampfendes Lösungsmittel gewählt, wird bei einer Überfahrung die Schicht der vorhergehenden Überfahrung teilweise angelöst. Daher wurden zunächst Diethylether und Methylenchlorid als Lösungsmittel eingesetzt. Sie erwiesen sich jedoch als ungeeignet, da sie derart schnell verdampften, daß sich das Beschichtungsmaterial an der Airbrushöffnung absetzte und somit den Strahldurchmesser veränderte. Als geeignete Lösungsmittel für die Herstellung der Beschichtungslösung und die Beschichtung erwiesen sich Chloroform und Tetrahydrofuran (THF), die beide eine geeignete Flüchtigkeit aufweisen und die Polymere gut lösen. Da THF ungiftiger ist als Chloroform, wurde es ausschließlich als Lösungsmittel für die weiteren Beschichtungen eingesetzt.

- Fahrgeschwindigkeit des verschiebbaren Tisches:

Die Fahrgeschwindigkeit des Tisches darf nicht zu langsam sein, da bei jeder einzelnen Überfahrung immer die gleiche Beschichtungsmenge auf das OFW-Bauelement aufgetragen werden soll. Wird eine zu langsame Fahrgeschwindigkeit gewählt, wäscht die neu aufgebrachte Polymerlösung einen Teil der bereits aufgetragenen Schicht herunter. Die Überfahrgeschwindigkeit darf weiterhin nicht zu hoch gewählt werden, da der Tisch sonst zu Eigenschwingungen neigt und ungleichmäßig fährt.

Als Fahrgeschwindigkeit des Tisches wurden 100 mm/s gewählt.

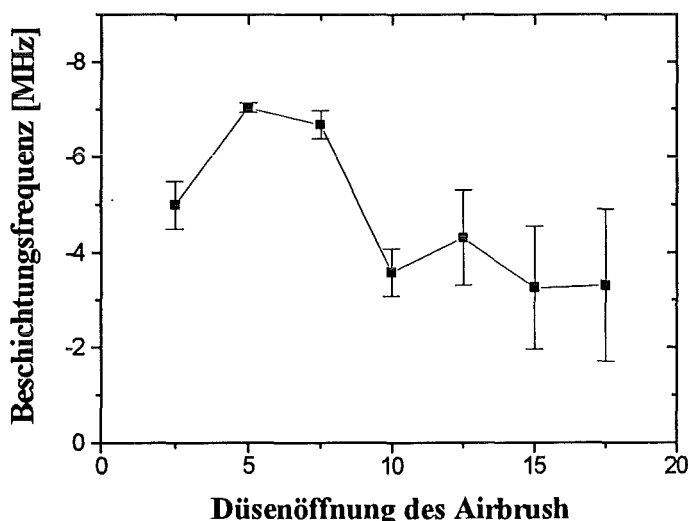
- **Sprühdruck des Airbrush:**

Ziel ist es, den Sprühdruck so einzustellen, daß eine möglichst glatte Oberflächenbeschichtung erzeugt wird. Um einen feinen Sprühnebel zu erzeugen, wurde zunächst ein hoher Sprühdruck gewählt. Bei den ersten Versuchen mit hohem Druck wurde allerdings festgestellt, daß sich keine reproduzierbaren Beschichtungen herstellen ließen. Ursache dafür ist, daß der Sprühdruck des Airbrush die zuvor erzeugte Beschichtung undefiniert zur Seite „schaufelt“, wie lichtmikroskopische Untersuchungen ergaben. Messungen zeigten, daß die besten Ergebnisse einer maximalen und reproduzierbaren Beschichtungshöhe mit einem möglichst kleinen Sprühdruck erzielt wurden. Die untere Grenze für den Sprühdruck ist bauartbedingt und durch die Viskosität der Beschichtungslösung gegeben. Beim Airbrush-Dispenser erfolgt das Ansaugen der Lösung in den Airbrush über das reverse Wasserstrahlpumpenprinzip. Bei zu kleinem Sprühdruck wird die Beschichtungslösung ungleichmäßig bzw. bei hochviskosen Lösungen überhaupt nicht angesaugt.

Aus diesen Gründen wurde für jede Konzentration der Beschichtungslösung der Sprühdruck so eingestellt, daß er bei einem gleichmäßigen Sprühstrahl möglichst gering war.

- **Größe der Düsenöffnung des Airbrush:**

Einen weiteren großen Einfluß auf das Beschichtungsergebnis hat die Düsenöffnung des Airbrush. Diese wird an einer Mikrometerschraube eingestellt. In Abbildung 7.1 ist eine typische Messung für die Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz¹ von der Düsenöffnung des Airbrush dargestellt. Bei dieser Meßreihe wurde nur die Düsenöffnung variiert und alle anderen Parameter konstant gehalten. Die Meßwerte stammen von mit Polyepichlorohydrin (PECH) beschichteten Sensoren, die mit einer PECH-Lösung der Konzentration von 500 mg/100 ml beschichtet wurden. Die Zahlen an der Mikrometerschraube wurden als Maß für die Öffnungsweite der Düse eingesetzt. Die eingezeichneten Fehlerbalken wurden aus Messungen von je sechs mit der gleichen Einstellung der Düsenöffnung beschichteten Sensoren ermittelt.



Konzentration der PECH-Lösung: 500 mg/100 ml

Sprühdruck: 6 psi

Geschwindigkeit des verschiebbaren Tisches: 100 mm/s

Anzahl der Überfahrten: 15

Abbildung 7.1: Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Düsenöffnung des Airbrush für Sensoren, die mit einer PECH-Lösung der Konzentration 500 mg/100 ml beschichtet wurden. Die Skalierung der Abszisse entspricht den Skalierungswerten der Mikrometerschraube zum Einstellen der Düsenöffnung. Die Verbindungslinie der Punkte ist als optische Hilfslinie gedacht. Die Fehlerbalken zeigen die Streubreite der Messungen der mit dieser Einstellung erzeugten sechs Sensoren.

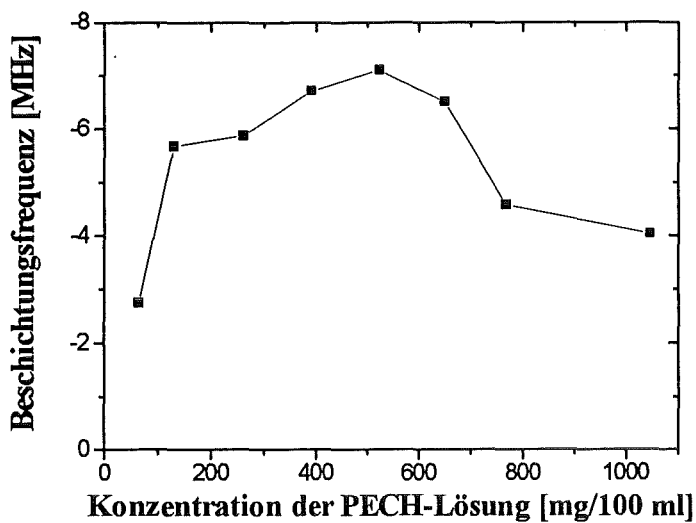
¹ Die Beschichtungsfrequenz wurde in Gleichung (3.19), Kapitel 3.5.3 definiert.

Am Diagramm der Abbildung 7.1 ist sehr gut zu erkennen, wie wichtig eine Optimierung der Öffnungsweite der Düsenöffnung ist. Die optimale Düsenöffnung für diesen Versuch lag bei dem Wert 5. Eine Variation der Düsenöffnung kann eine Differenz der Beschichtungsfrequenz von maximal 5,3 MHz bewirken. Wird die Düse vom Wert 2,5 auf den Wert 5 geöffnet, lassen sich um 2 MHz kleinere Beschichtungsfrequenzen erzielen. Die Abweichungen der Meßwerte zwischen den mit den beiden Einstellungen der Mikrometerschraube erzeugten Sensoren wird bei der weiter geöffneten Düse deutlich kleiner. Wird die Düse noch weiter geöffnet, so werden die Beschichtungsfrequenzen wieder größer und die Sensoren zeigen mit zunehmender Düsenöffnung wieder eine zunehmende Streubreite der Frequenzen.

Dieser Befund kann folgendermaßen erklärt werden: Bei zu geringer Düsenöffnung wird kein oder nur ein geringer, ungleichmäßiger und unreproduzierbarer Strahl erzeugt. Dadurch entsteht eine unreproduzierbare Beschichtung, was an der Streubreite der Messungen der sechs Sensoren zu erkennen ist. Durch den ungleichmäßigen Strahl entsteht eine ungleichmäßige Oberfläche. Ist die Düse zu weit geöffnet, löst der Sprühstrahl die zuvor erzeugte Beschichtung an und entfernt sie undefiniert.

- Konzentration des gelösten Beschichtungsmaterials:

Einen sehr großen Einfluß auf das Beschichtungsergebnis hat die Konzentration des gelösten Beschichtungsmaterials. Auf der Strecke zwischen Düsenöffnung und der piezoelektrischen Substratoberfläche verdunstet ein Teil des Lösungsmittels. Je konzentrierter die Lösung ist, desto größer sind die Polymertropfen, die auf die Oberfläche treffen und desto unebener wird die Oberfläche. Setzt man zur Beschichtung eine sehr verdünnte Lösung ein, müßte das OFW-Bauelement zum Erreichen der gleichen Beschichtungshöhe sehr oft überfahren werden. Diese lange Prozedur mit Lösungsmittel beschädigt jedoch das OFW-Bauelement. Daher muß für die Beschichtung für jedes einzelne verwendete Beschichtungsmaterial ein Optimum gesucht werden. In Abbildung 7.2 ist ein Beispiel für die Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Konzentration einer PECH-Lösung dargestellt. Die OFW-Bauelemente wurden mit PECH-Lösungen verschiedener Konzentrationen beschichtet, wobei jeweils bis zu der Dämpfung beschichtet wurde, bei der der Sensor noch im Oszillatorschaltkreis betrieben werden konnte. Sprühdruck, Düsenöffnung des Airbrush und Anzahl der Überfahrten wurden optimal für die jeweilige Konzentration der PECH-Lösung eingestellt. Die Werte sind im Anhang F angegeben. Im Diagramm sind jeweils die Werte mit der kleinsten Beschichtungsfrequenz und damit auch die Werte, die bei der eingesetzten Konzentration der PECH-Lösung zu den dabei maximal erreichbaren Sensitivitäten führen, eingetragen.



Geschwindigkeit des verschiebbaren Tisches:
100 mm/s

Abbildung 7.2: Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz der Sensoren von der zu ihrer Herstellung eingesetzten Konzentration der Beschichtungslösung. Diese Abhängigkeit wird im Diagramm am Beispiel von PECH-beschichteten Sensoren gezeigt, die mit PECH-Lösungen von 65 bis 1050 mg PECH/100 ml beschichtet wurden. Die Verbindungslinie der Punkte ist als optische Hilfslinie gedacht.

Die mit den eingesetzten Konzentrationen der Beschichtungslösungen zwischen 65 und 1050 mg PECH/100 ml erreichbaren Beschichtungsfrequenzen liegen im Bereich zwischen -2,7 MHz und -7 MHz. Die größte Beschichtungshöhe mit einer Beschichtungsfrequenz von -7 MHz ist mit einer Beschichtungslösung der Konzentration von etwa 500 mg/100 ml zu erreichen. Mit dieser Beschichtungslösung läßt sich der in dieser Versuchsreihe sensitivste Sensor herstellen.

Die aufeinander eingestellten und optimierten Beschichtungsparameter (Fahrgeschwindigkeit des verschiebbaren Tisches, Konzentration der Beschichtungslösung, Sprühdruk und Düsenöffnung des Airbrush) für weitere Beschichtungsmaterialien finden sich im Anhang F.

Sind die Beschichtungsparameter optimal aufeinander eingestellt, wird vom Airbrush-Dispenser während der Beschichtungsprozedur bei jeder Überführung die gleiche Menge an Beschichtungsmaterial aufgebracht. Nach Gleichung (3.21) ist die Frequenzänderung für akustisch dünne Beschichtungen proportional der Massebelegung. Das heißt, wird die Beschichtungsfrequenz in Abhängigkeit von der Anzahl der Überführungen des Airbrush gemessen, so muß eine lineare Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Anzahl der Überführung gefunden werden, wenn die oben genannten Bedingungen erfüllt sind.

In Abbildung 7.3 ist die Beschichtungsfrequenz von PIB- und PECH-beschichteten Sensoren in Abhängigkeit von der Anzahl der Überführungen für Murata- und Siemens-Bauelemente dargestellt.

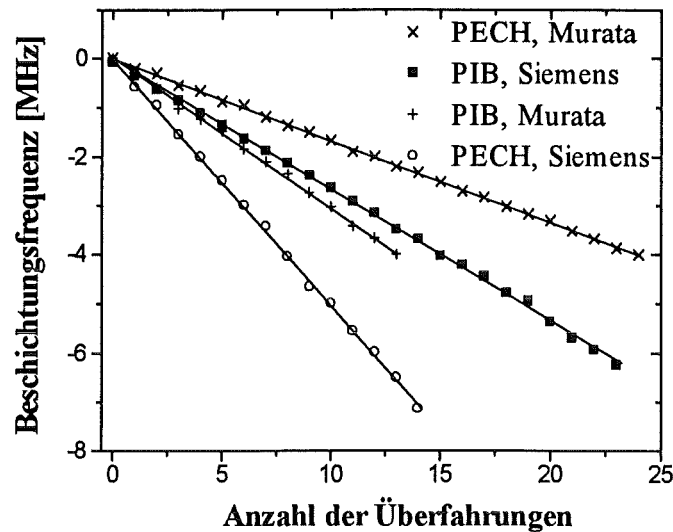


Abbildung 7.3: Zunahme des Betrags der Beschichtungsfrequenz mit der Anzahl der Überfahrungen des Airbrush-Dispensers. Die Korrelationskoeffizienten aller dargestellten Regressionsgeraden sind größer als 0,999. In der Legende werden die aus Siemens- und Murata-Bauelementen hergestellten Sensoren kurz als Siemens bzw. Murata bezeichnet.

Die experimentell ermittelte lineare Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Anzahl der Überfahrungen der Bauelemente mit dem Airbrush steht im Einklang mit dem postulierten Ergebnis. Werden mehrere gleichartig hergestellte Sensoren miteinander verglichen, so findet man eine Streuung der einzelnen Meßwerte von maximal 6 %.

Diese exakte Mengenauftragung ist mit den anderen in Kapitel 7.1 vorgestellten Beschichtungsmethoden nicht möglich. Die neu entwickelte Methode ermöglicht auch die Herstellung glatterer Sensoroberflächen. Dadurch konnten die bisher erzielten Beschichtungshöhen für Siemens-Bauelemente [Böß96] um etwa das zehnfache gesteigert werden.

Nachdem die Optimierungen für eine betreffende Schicht durchgeführt wurden, lassen sich sehr schnell eine Vielzahl gleich beschichteter Sensoren herstellen. In der Regel reichen 10 bis 20 Überfahrungen mit dem Airbrush aus, um die optimale Beschichtungshöhe eines Sensors zu erreichen. Mit dem Airbrush-Dispenser lassen sich 26 Sensoren bei 20 Überfahrungen in etwa 105 Sekunden beschichten, das heißt, pro Sensor ist ein Zeitaufwand von nur etwa 5 Sekunden erforderlich.

7.3 Mikroskopische Untersuchung der Sensorbeschichtungen

Die Beschichtungen der hergestellten Sensoren wurden anfangs unter einem Lichtmikroskop überprüft (Fa. Leitz, Wetzlar). Mit diesem konnte bestimmt werden, ob die Beschichtung homogen erschien oder aus einzelnen Tropfen bestand. Um genauere Aussagen über die Beschichtungsoberflächen treffen zu können, wurde ein Auflichtmikroskop mit einer differentiellen Interferenzkontrasteinrichtung angeschafft (Axiotech, Zeiss). Dieses Gerät ist in der Lage, die mit einem gewöhnlichen Lichtmikroskop nicht erkennbare Beschichtung mit Hilfe eines differentiellen Interferenzkontrastverfahrens genauer erkennbar zu machen. Das Verfahren beruht darauf, daß vom Objekt zwei Bilder erzeugt werden, die um eine geringe Strecke seitlich versetzt sind und miteinander interferieren. Die im folgenden abgebildeten Aufnahmen

zeigen anhand ausgewählter Beschichtungsmaterialien typische Beispiele von Beschichtungs-oberflächen. Die ersten beiden Aufnahmen sind Beispiele für mittelmäßig gut benetzende Schichten. Es folgt ein Beispiel für eine sehr gut und für eine schlecht benetzende Schicht¹. Bei allen abgebildeten Aufnahmen befindet sich in der rechten unteren Ecke ein dunkler Rahmen. Die längere Strecke seines Innenraums kann als Größenvergleich herangezogen werden. Sie entspricht bei allen der in diesem Kapitel abgebildeten Aufnahmen 100 μm .

Abbildung 7.4 zeigt ein Beispiel der Oberflächenstruktur einer mittelmäßig gut benetzenden Schicht. Hierbei handelt es sich um ein mit PECH beschichtetes Siemens-Bauelement, das auf eine Beschichtungsfrequenz von -6,3 MHz beschichtet wurde. Im folgenden wird ein derartiges Bauelement als ein auf -6,3 MHz beschichtetes Bauelement bezeichnet. Das Beschichtungsmaterial PECH ist hochviskos. Wie zu erkennen ist, weist der Sensor eine durch Löcher unterbrochene homogene Oberfläche auf. Die Löcher sind besonders gut auf dem dunkleren Streifen in der Mitte der Aufnahme zu erkennen. Bei diesem handelt es sich um die ursprünglich freie Fläche zwischen dem Sende- und dem Empfangs-IDT des Siemens-Bauelements (siehe Abbildung 6.11). Die Löcher sind die kreisförmig abgegrenzten Bezirke. Sie treten in verschiedenen Größen auf und sind ungleichmäßig verteilt. Wird ein dünn mit PECH beschichtetes Siemens-Bauelement unter dem Mikroskop betrachtet, sind eine größere Anzahl an Löchern zu erkennen.

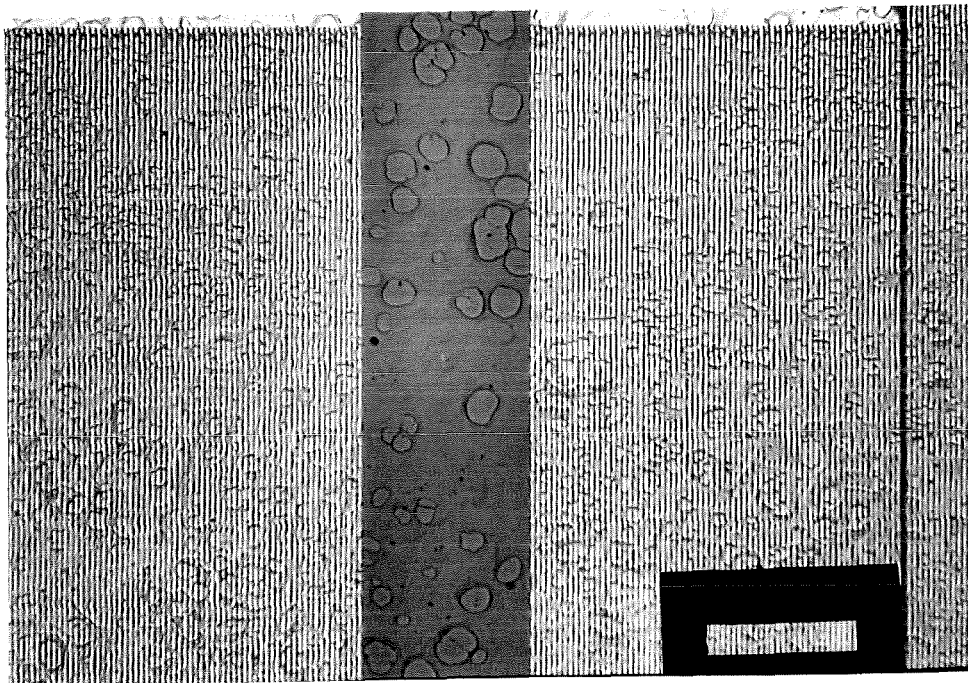


Abbildung 7.4: Aufnahme der Oberflächenstruktur eines auf -6,3 MHz mit PECH beschichteten Siemens-Bauelements. Die Aufnahme erfolgte mit einem Lichtmikroskop mit einer differentiellen Interferenzkontrasteinrichtung. Die längere Strecke des Innenraums des Rahmens entspricht 100 μm . Diese Beschichtung ist ein Beispiel für eine mittelmäßig gut benetzende Schicht, was im Text erläutert wird.

Ein weiteres Beispiel für eine Oberflächenstruktur einer mittelmäßig gut benetzenden Schicht ist in Abbildung 7.5 gegeben. Bei dem abgebildeten Sensor handelt es sich um ein Siemens-Bauelement, das auf -6,4 MHz mit Polyisobutylen (PIB) beschichtet wurde. PIB hat eine ähnliche Viskosität und Konsistenz wie PECH, ist jedoch etwas unpolarer.

¹ Hierzu ist anzumerken, daß alle hier abgebildeten Beschichtungen älter als ein Jahr sind. Sie unterliegen keiner optisch sichtbaren Veränderung (Alterung) mehr.

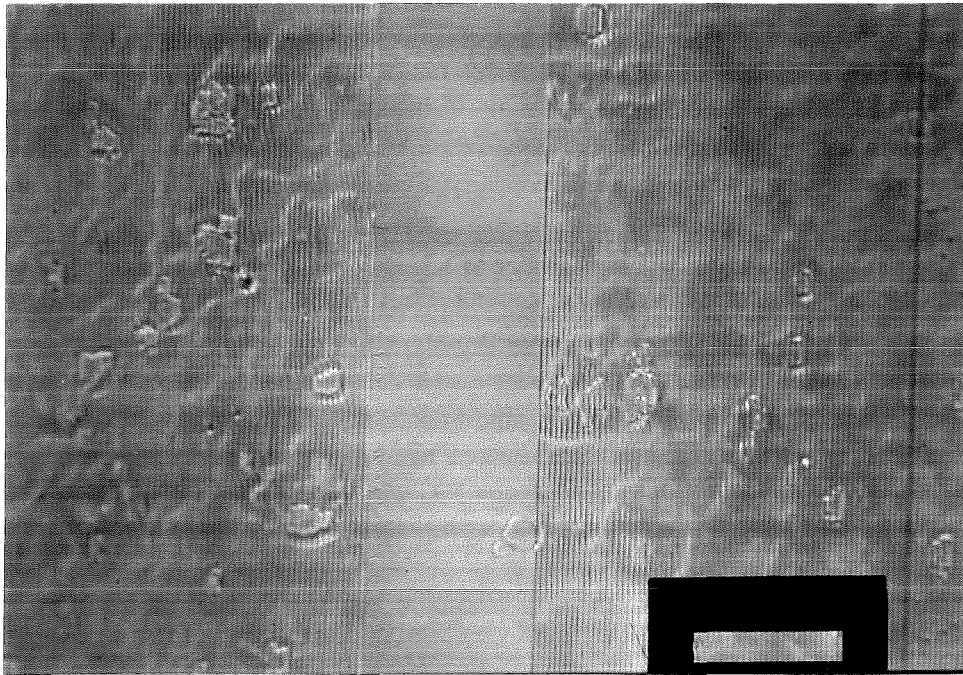


Abbildung 7.5: Aufnahme der Oberflächenstruktur eines auf -6,4 MHz mit PIB beschichteten Siemens-Bauelements. Die Aufnahme erfolgte mit einem Lichtmikroskop mit einer differentiellen Interferenzkontrasteinrichtung. Die längere Strecke des Innenraums des Rahmens entspricht 100 μm . Diese Beschichtung ist ein Beispiel für eine mittelmäßig gut benetzende Schicht, was im Text erläutert wird.

Abbildung 7.5 zeigt die relativ homogene Oberfläche des mit PIB beschichteten Sensors. Verglichen mit der Abbildung 7.4 läßt sich hier eine glattere Oberflächenstruktur erkennen. Sie enthält weniger Löcher, was besonders gut an dem mittleren Bereich der Abbildung zu erkennen ist. Wird dieses Material dünner auf das Siemens-Bauelement aufgebracht, so enthält die Beschichtung, ebenso wie die dünne PECH-Beschichtung, eine größere Anzahl an Löchern.

Die nächste Aufnahme (Abbildung 7.6) zeigt die Oberflächenstruktur eines Sensors mit einer sehr gut benetzenden Beschichtung. Hierbei handelt es sich um ein Siemens-Bauelement, das auf -1,8 MHz mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichtet wurde. PDMS weist eine niedrigere Viskosität als PIB und PECH auf. Es fließt an einer senkrechten Glasfläche mit einer Geschwindigkeit von wenigen Zentimetern pro Stunde nach unten.

An der Oberflächenstruktur in Abbildung 7.6 sind im Gegensatz zu den beiden vorherigen Abbildungen keine scharfen Abgrenzungen bestimmter Bereiche zu erkennen. Auf der Oberfläche lassen sich nur schemenhaft größere Flächen leicht unterschiedlicher Färbung ausmachen. Diese Schicht weist also keine Löcher auf, das heißt, es liegt eine vollständige Benetzung der Bauelementoberfläche vor. Die größeren Flächen leicht unterschiedlicher Färbung deuten eine leicht unterschiedliche Schichthöhe an. Die sehr gute, vollständige Benetzung ist auch noch bei den Oberflächenstrukturen von sehr dünn mit PDMS beschichteten Sensoren vorhanden.

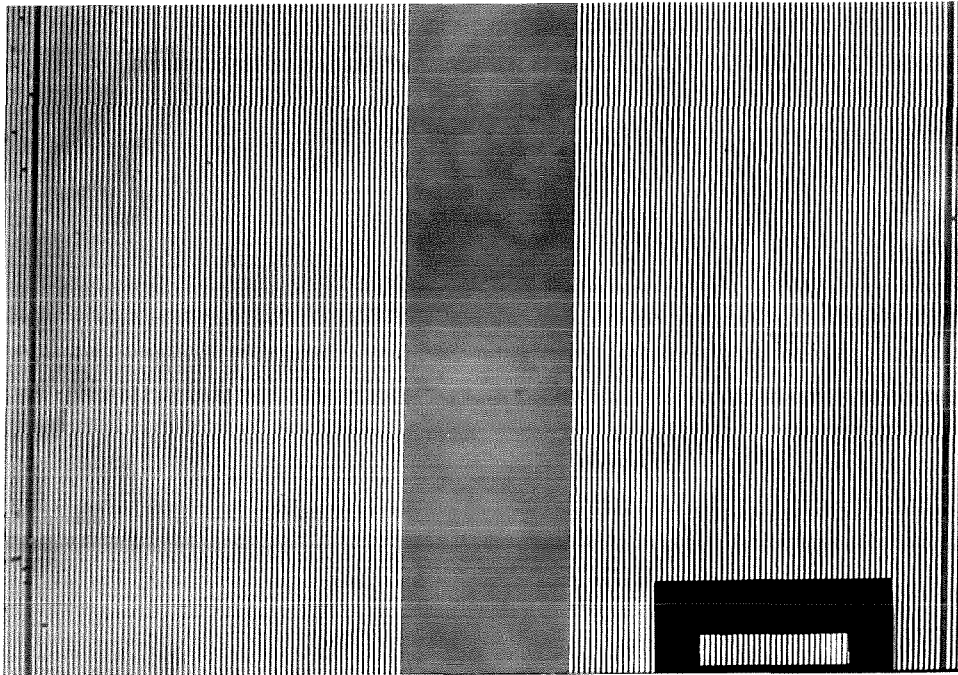


Abbildung 7.6: Aufnahme der Oberflächenstruktur eines auf -1,8 MHz mit PDMS beschichteten Siemens-Bauelements. Die Aufnahme erfolgte mit einem Lichtmikroskop mit einer differentiellen Interferenzkontrasteinrichtung. Die längere Strecke des Innenraums des Rahmens entspricht 100 μm . Diese Beschichtung ist ein Beispiel für eine sehr gut benetzende Schicht, was im Text erläutert wird.

Abbildung 7.7 zeigt ein Beispiel einer Oberflächenstruktur einer die Oberfläche schlecht benetzenden Beschichtung. Dabei handelt es sich um Polybiscyanopropylsiloxan (PBCPS), das auf -0,4 MHz auf ein Siemens-Bauelement aufgebracht wurde.

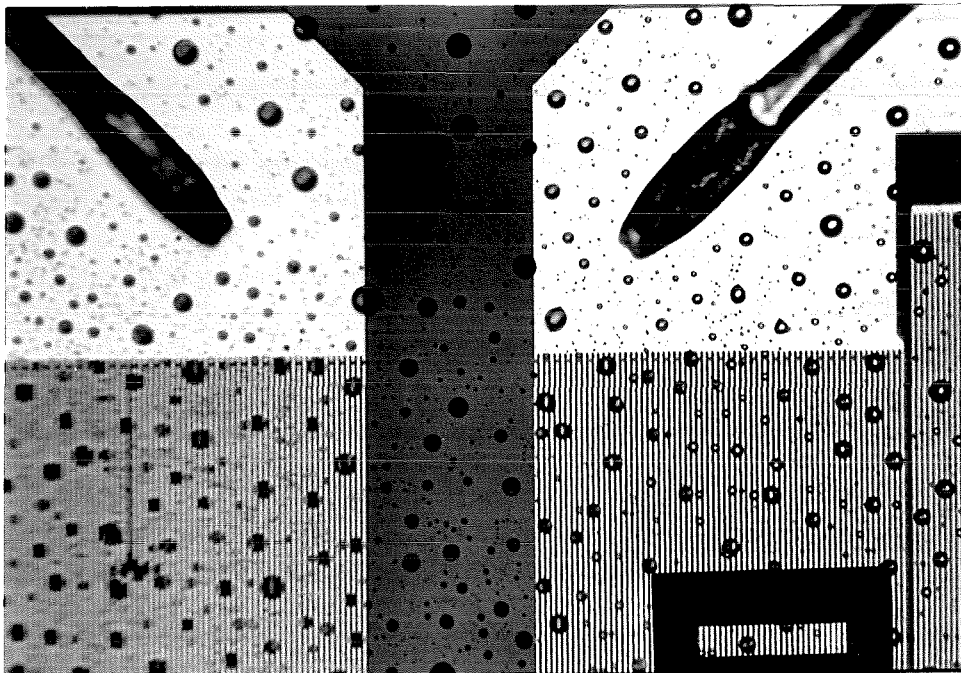


Abbildung 7.7: Aufnahme der Oberflächenstruktur eines auf -0,4 MHz mit PBCPS beschichteten Siemens-Bauelements. Die Aufnahme erfolgte mit einem Lichtmikroskop mit einer differentiellen Interferenzkontrasteinrichtung. Die längere Strecke des Innenraums des Rahmens entspricht 100 μm . Diese Beschichtung ist ein Beispiel für eine schlecht benetzende Schicht, was im Text erläutert wird.

PBCPS weist von allen in diesem Kapitel vorgestellten Polymeren die höchste Polarität und die geringste Viskosität auf. Das Beschichtungsmaterial PBCPS bildet auf der Substratoberfläche viele Tröpfchen unterschiedlicher Größe. Wird mehr Beschichtungsmaterial auf die Oberfläche aufgebracht, so entstehen mehr Tröpfchen auf der Substratoberfläche, die aber nicht zu einer Schicht zusammenwachsen. Auf der Aufnahme sind zwei Bonddrähte zu erkennen, die auf das Substrat führen.

Da Sensoren mit diesem Polymer trotz der schlecht benetzenden „Schicht“ verhältnismäßig gute Sensitivitäten und gute Selektivitäten zeigen, wurde versucht, die Sensitivität dieser Sensoren durch bessere Verteilung des Polymers auf der Substratoberfläche zu steigern. Hierzu mußte die Benetzbarkeit der Substratoberfläche verbessert werden, damit sich ein gleichmäßiger Polymerfilm ausbilden kann. Versuche dazu werden in Kapitel 7.3.1 und 7.3.2 beschrieben.

7.3.1 Versuche zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit der Sensoren durch Temperung

In der Literatur herrscht Uneinigkeit darüber, ob ein Tempern der Sensoren zu einer Verbesserung ihrer Oberflächenbeschaffenheit führt. Ballantine temperte ein mit Fluoropolyol (FP) beschichtetes OFW-Bauelement, dessen piezoelektrisches Substrat aus Quarz bestand. Er gibt an, daß eine Ausbreitung des Polymers auf der Quarzoberfläche stattfand. Allerdings werden in dieser Veröffentlichung keine Angaben über die Temperungstemperatur und -dauer gemacht [Bal89]. Dagegen beschreibt Grate, daß die Temperung eines Sensors mit dem Beschichtungsmaterial FP zu keiner sichtbaren Veränderung der Oberfläche führt. Er temperte mit gleichem Resultat PIB- und PECH-beschichtete Sensoren. Die Temperung erfolgte 30 Minuten bei 90°C [Gra92]. In einer später erschienenen Veröffentlichung gibt Grate sogar an, daß homogene Polyvinylpropionat (PVP)- Beschichtungen durch Temperung aufreißen und Löcher bilden [Gra95a].

Unter folgenden Annahmen besteht die Möglichkeit, eine homogenere Sensoroberfläche durch Temperung zu erreichen:

- Durch Wärme wird die Viskosität der Polymerbeschichtung herabgesetzt. Das in Tröpfchenform auf das Substrat aufgetragene Polymer kann sich dadurch besser über die Substratoberfläche verteilen.
- Bei einer leicht unebenen Substratoberfläche werden die Senken nicht von der Beschichtung überzogen [Hun64]. Durch Temperung müßte es möglich sein, die Grenzfläche zwischen Beschichtungsmaterial und Substratoberfläche zu vergrößern.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Temperungsversuchen wurden die Sensoren beschichtet, auf einem Aluminiumträger fixiert und dann getempert. Die Temperung der Sensoren erfolgte über ein bis vier Stunden bei 60°C, 100°C und 140°C. Der Erfolg der Temperung wurde daran gemessen, ob sich mit dem Mikroskop eine Verbesserung der Beschichtungsbeschaffenheit erkennen ließ und ob die Sensitivität des Sensors nach der Temperung erhöht war.

Ergebnis für schlecht benetzende Beschichtungen:

Als Beispiel für Sensoren mit schlecht benetzender Beschichtung wurden die Beschichtungsmaterialien PBCPS, Polytrifluoropropylmethylsiloxan (PTFPMS) und Fluoropolyol (FP) eingesetzt. Es konnte keine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit der Sensoren nach erfolgter Temperung festgestellt werden. Die Sensitivität blieb davon unbeeinflusst oder konnte

geringfügig verbessert oder verschlechtert werden. Eine Ausnahme bildeten die mit FP beschichteten Sensoren. Bei ihnen zeigten sich nach zweistündiger Temperung bei 140°C flachere Polymertröpfchen auf der Substratoberfläche. Diese Veränderungen führten aber nicht zu einer Verbesserung der Sensitivität, sondern verschlechterten sie sogar geringfügig.

Ergebnis für sehr gut und mittelmäßig gut benetzende Beschichtungen:

Die Temperung wurde mit PIB-, PECH- und PDMS-beschichteten Sensoren durchgeführt. Bei diesen rissen die vor der Temperung (relativ) homogenen Beschichtungen auf, und es bildeten sich Löcher. Die Sensitivität der getemperten Sensoren verschlechterte sich.

Die Ergebnisse der Temperungsversuche zeigen, daß durch diesen Prozeß keine oder nur eine geringfügige Erhöhung der Sensitivitäten der Sensoren mit schlecht benetzender Beschichtung zu erreichen ist. Bei den mittelmäßig gut benetzenden Schichten ist mit der Temperung meist sogar eine Abnahme der Sensitivität verbunden. Viele der eingesetzten Polymere haben das Bestreben, sich auf der Substratoberfläche zusammenzuziehen. Bei schlecht benetzenden Beschichtungen bleiben die Tröpfchen in der Regel auch nach der Erwärmung erhalten. Die Filme der mittelmäßig gut benetzenden Beschichtungen PECH und PIB sind vermutlich metastabil und werden durch die Temperung in den stabilen Zustand überführt.

Die Beschichtungen dieser Polymere sind auch bei Raumtemperatur nicht stabil. Dies zeigt die Beobachtung, daß ein Sensor mit mittelmäßig gut benetzender Schicht direkt nach der Herstellung nur wenig Löcher in der Beschichtung aufweist. Die Anzahl der Löcher und ihre Größe nimmt innerhalb einiger Tage zu. Danach ist keine optische Veränderung mehr zu registrieren.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die entstandenen Löcher in metastabilen Filmen vergrößern, läßt sich nach einer von Redon empirisch ermittelten Gleichung abschätzen. Er bestimmte die Geschwindigkeit, mit der sich ein Loch, das mechanisch in einen Polymerfilm eingebracht wurde, vergrößerte [Red91]. Er setzte für seine Versuche unter anderem verschiedene Polydimethylsiloxane auf SiO₂-Oberflächen ein. Diese bilden auf dem Substratmaterial metastabile Filme. Für die bei seinen Versuchen betrachteten metastabilen Filme ermittelte Redon den in Gleichung (7.1) angegebenen Zusammenhang:

$$V_L = \frac{k_p \sigma_{lg} \Theta^3}{\eta} \quad (7.1)$$

- V_L : Geschwindigkeit der Lochvergrößerung [m/s]
 k_p : polymerspezifische Konstante [(°)⁻¹]
 σ_{lg} : Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Polymer/Luft (Oberflächenspannung des Polymers) [J/m²]
 Θ : Randwinkel der Benetzung (siehe Abbildung 7.8) [°]
 η : Viskosität des Polymers [kg/m·s]

Die Geschwindigkeit der Lochvergrößerung ist somit abhängig von polymerspezifischen Größen und vom Randwinkel der Benetzung Θ . Dieser geht in der dritten Potenz ein und ist abhängig von den Oberflächenspannungen des Polymers σ_{lg} und des Substrats σ_{sg} und von der Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Substrat/Polymer σ_{sl} .

Die Temperaturabhängigkeit der Lochvergrößerungsgeschwindigkeit ist nicht direkt aus der Gleichung ersichtlich. Sie geht über die Terme auf der rechten Seite der Gleichung ein. Insgesamt führt eine Temperaturerhöhung auf die im Experiment eingestellten Temperaturen zu

einer Erhöhung der Lochvergrößerungsgeschwindigkeit, wie das Experiment bei metastabilen Beschichtungen zeigte. Auch die Lochbildungsgeschwindigkeit wurde bei der Temperung erhöht.

7.3.2 Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit der Sensoren durch Veränderung der Grenzflächenspannungen

Um Verbesserungen bei der Oberflächenbeschaffenheit von Sensoren zu erreichen, muß bekannt sein, welche Größen die Haftung des Polymerfilms an der Substratoberfläche bedingen. Die Haftung des Polymers auf der Oberfläche kann über den Ausbreitungskoeffizienten, der über die Grenzflächenspannungen σ_{sg} , σ_{sl} und σ_{lg} zu berechnen ist, beschrieben werden. Lee beschreibt den Ausbreitungskoeffizienten S_A , mit dem sich die Tendenz von Flüssigkeiten, Schichten auf einer Oberfläche eines Festkörpers auszubilden, klassifizieren läßt [Lee91]:

$$S_A = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} - \sigma_{lg} \quad (7.2)$$

σ_{lg} : Oberflächenspannung des Polymers [J/m^2]

σ_{sg} : Oberflächenspannung des Substrats [J/m^2]

σ_{sl} : Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Substrat/Polymer [J/m^2]

Diese Beziehung läßt sich näherungsweise auf die Ausbreitung von Polymerfilmen auf Festkörperoberflächen anwenden. Ist $S_A > 0$, breitet sich das Polymer spontan über die Oberfläche aus. Ist $S_A < 0$, wird nur ein geringer Anteil der Oberfläche benetzt. Ein kleiner Wert für σ_{lg} bedeutet eine gute Ausbreitung der Flüssigkeit auf der Festkörperoberfläche, doch auch eine geringe Adhäsion der Sensorbeschichtung auf der Substratoberfläche [Gra95a]. Das bedeutet für eine gute Beschichtung, daß der Wert von σ_{lg} ein Optimum haben muß.

Alle drei Grenzflächenspannungen lassen sich durch geeignete Maßnahmen in einem gewissen Bereich verändern. Es ist damit möglich, durch geeignete Maßnahmen bessere Beschichtungsergebnisse für die schlecht benetzenden Schichten zu erzielen.

Der Erfolg der Maßnahmen läßt sich leicht durch Bestimmung des Randwinkels der Benetzung θ_e feststellen. Seine Abhängigkeit von den Grenzflächenspannungen σ_{sg} , σ_{sl} und σ_{lg} kann im thermodynamischen Gleichgewicht über die Young'sche Gleichung (7.3) angegeben werden. Sie beschreibt die Abhängigkeit des Randwinkels eines Tropfens von den Grenzflächenspannungen im thermodynamischen Gleichgewicht [Zis64]:

$$\sigma_{sg,e} - \sigma_{sl,e} = \sigma_{lg,e} \cos \theta_e \quad (7.3)$$

Der Index „e“ gibt an, daß sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Abbildung 7.8 verdeutlicht den Zusammenhang der in Gleichung (7.3) angegebenen Größen.

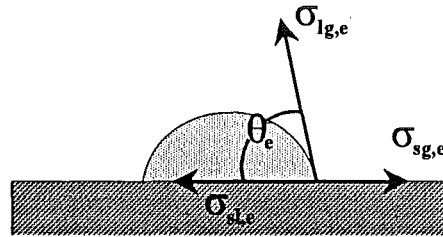


Abbildung 7.8: Schematische Darstellung der Oberflächenspannungen des Polymers $\sigma_{lg,e}$, des Substrats $\sigma_{sg,e}$ und der Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Substrat/Polymer $\sigma_{sl,e}$ in Abhängigkeit voneinander und vom Randwinkel θ_c bei einem Tropfen auf der Oberfläche eines Festkörpers im thermodynamischen Gleichgewicht

Der Randwinkel θ ist danach ein Maß für die Benetzbarkeit der Oberfläche durch das Polymer. Ist der Randwinkel θ gleich null, breitet sich die Flüssigkeit frei auf der Oberfläche mit einer Geschwindigkeit aus, die von der Viskosität der Flüssigkeit abhängt. Je größer der Randwinkel θ ist, desto schlechter benetzt die Flüssigkeit das Substrat.

Im folgenden werden Versuche zur Erhöhung von σ_{sg} und zur Erniedrigung von σ_{sl} und σ_{lg} angegeben. Der Erfolg wurde danach beurteilt, ob die Beschichtungen der Sensoroberflächen nach den Versuchen gleichmäßiger waren bzw. wie sich der Randwinkel zwischen Wasser und den Bauelementoberflächen vor und nach den Versuchen veränderte.

1.) Erhöhung der Oberflächenspannung des Substrats σ_{sg} :

Eine Erhöhung der Oberflächenspannung des Substrats σ_{sg} kann durch Reinigung und durch Oxidation der Oberfläche erreicht werden [Gra64]. Zum Reinigen bzw. Oxidieren von Oxidoberflächen werden oft starke Säuren oder Basen oder starke Oxidationsmittel eingesetzt. Grate verwendet zum Beispiel zum Reinigen der Siliciumdioxidoberfläche von Flexural-Plate-Wave-Bauelementen eine H_2SO_4/H_2O_2 -Lösung [Gra92a]. Bei den vorhandenen Bauelementen sind diese Reinigungslösungen jedoch nicht anwendbar, da dadurch die Aluminiumstrukturen auf ihrer Oberfläche zerstört werden würden. Daher wurde ein anderes Reinigungsverfahren an den Siemens-Bauelementen getestet: die Bauelemente wurden mit Aceton gewaschen, auf einem Aluminiumträger fixiert und dann 72 Stunden bei $350^\circ C$ im Muffelofen getempert.

Nach dem Reinigungsverfahren wiesen alle behandelten OFW-Bauelemente eine um durchschnittlich 106 kHz erhöhte Resonanzfrequenz im Oszillatorschaltkreis auf. Weiterhin nahm auch bei allen OFW-Bauelementen die Dämpfung zu. Sie stieg um durchschnittlich 0,6 dB.

Beide Effekte sind über eine partielle Oxidation der Aluminiumoberflächen der IDT erklärbar. Die Dämpfung nimmt zu, da die Aluminiumoberflächen zum Teil oxidiert wurden und damit in ihrer akustischen Funktion beeinträchtigt waren. Die Frequenzzunahme läßt sich durch eine durch die Oxidation hervorgerufene Kapazitätsabnahme der IDT erklären (siehe Kapitel 3.4). Durch eine partiell erfolgte Oxidation der IDT verschiebt sich die Phasenkurve des OFW-Bauelements zu größerer Phase hin. Eine Erhöhung der Resonanzfrequenz bei der Temperung von OFW-Bauelementen wurde auch von Schickfus beobachtet und über eine Oxidation der Aluminium-IDT des verwendeten OFW-Bauelements erklärt [Sch94].

Eine Bestätigung dafür, daß sich die Oberflächenbeschaffenheit verändert hat, ließ sich durch die Messung des Randwinkels von Wasser auf der Substratoberfläche vor und nach dem Reinigungsprozeß erhalten. Dazu wurden vor und nach dem Reinigungsschritt jeweils ein Tropfen Wasser auf die Oberfläche des OFW-Bauelements aufgebracht und dieser unter dem Lichtmikroskop fotografiert. Auf dem entwickelten Bild wurden die Randwinkel ausgemessen. Bei den unbehandelten Bauelementen tritt ein Randwinkel von etwa 90° , bei den gereinigten ein Randwinkel von etwa 60° auf.

Die gereinigten und temperierten Bauelemente wurden mit PBCPS und PVP beschichtet und mit unbehandelten, mit PBCPS oder PVP beschichteten Sensoren verglichen. Die Beschichtungen der vorbehandelten Bauelemente waren inhomogener als die der nicht vorbehandelten Bauelemente oder ähnelten ihnen. Das bedeutet, daß diese Vorbehandlung zu keiner besseren Benetzbarkeit der Substratoberfläche mit dem Polymer führt.

Prinzipiell kann die Benetzung einer Quarzoberfläche mit PBCPS durch Wärmebehandlung verbessert werden, wie in [Gra95a] beschrieben wird. Die Oberfläche der OFW-Bauelemente wurde dabei mit einer Plasmaflamme behandelt. Als Arbeitsgas zur Erzeugung des Plasmas wurde Stickstoff verwendet. Der Kontaktwinkel von Wasser lag beim unbehandelten Bauelement zwischen 75° und 80° und verringerte sich durch diese Behandlung auf 0° bis 10° . Ein Vergleich der Beschichtungen mit PBCPS vor und nach der Wärmebehandlung zeigte eine leicht verbesserte Ausbreitung von PBCPS auf der Oberfläche des behandelten Bauelements. Allerdings weisen die Autoren darauf hin, daß diese Verbesserung möglicherweise nicht auf eine Erhöhung der Oberflächenspannung des Substrates σ_{sg} zurückzuführen ist, sondern daß die bessere Benetzung der Oberfläche durch ein Aufrauhern der Oberfläche durch die Reinigungsprozedur auftreten könnte.

2.) Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Polymer σ_{s1} :

Nach der Polaritätsregel von De Brynes treten an der Grenzfläche von zwei Stoffen mit ähnlicher Polarität nur kleine Grenzflächenspannungen auf [Gra64]. Da alle der verwendeten Beschichtungsmaterialien im Vergleich zu der Quarzoberfläche unpolar sind, müßte zwischen den Polymeren und der Quarzoberfläche eine hohe Grenzflächenspannung auftreten. Diese sollte sich herabsetzen lassen, indem die Polarität der Substratoberfläche herabgesetzt wird. Dies läßt sich z.B. durch Maskierung der Silanolgruppen¹ des Quarzes und der Hydroxygruppen des Aluminiumoxids erreichen [McG94a]. Gleichzeitig sollte eine stabile, möglichst kovalent gebundene Schicht auf den Quarz aufgebracht werden, die unpolarer als die relativ polare Substratoberfläche ist. Um die Polarität der Substratoberfläche herabzusetzen und die oben genannten Bedingungen zu erfüllen, bietet sich die Silanisierung mit Silanen mit kleinen unpolaren Endgruppen an. Damit die Aluminiumoberflächen der IDT nicht während der Silanisierung beschädigt werden, dürfen nur milde Silanisierungsreagenzien für die Umsetzung eingesetzt werden. Chlorsilane können aus diesem Grund nicht verwendet werden, da während der Silanisierung Salzsäure entsteht. Geeignet sind N,N-Dimethylaminosilane, da hier bei der Umsetzung Dimethylamin als Abgangsgruppe auftritt. Als Silanisierungsreagenz wurde N,N-Dimethylaminoctyldimethylsilan (ABCR, Karlsruhe) gewählt. In Abbildung 7.9 ist das Reaktionsschema der Silanisierung dargestellt. Die Silanisierung einer Hydroxygruppe der Quarzoberfläche erfolgt mit N,N-Dimethylaminoctyldimethylsilan unter Freisetzung von Dimethylamin.

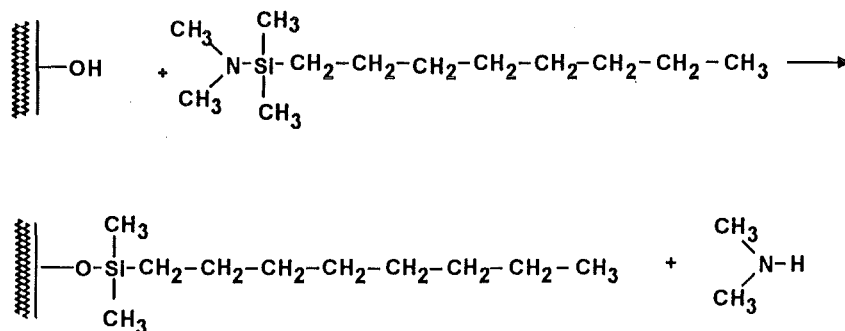


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der Silanisierung einer Hydroxygruppe der Quarzoberfläche mit N,N-Dimethylaminoctyldimethylsilan unter Freisetzung von Dimethylamin

¹ Nach [Lan93] hat eine Quarzoberfläche etwa 10^{10} Silanolgruppen pro mm^2 .

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine geeignete, auf die Silanisierung von Siemens-Bauelementen zugeschnittene Vorschrift entwickelt. Anleihen wurden bei [Kat84] und [Gob84] genommen, die die Silanisierung von SiO_2 -Pulver mit Dimethylaminosilanen beschreiben.

Die Siemens-Bauelemente wurden mit Aceton gereinigt und in das Reaktionsgefäß gestellt. Dieses ist über eine Schlißverbindung verschließbar und hat seitlich am Deckel zwei Abgänge mit Hähnen, durch die der Stickstoffstrom geleitet wird. Der Stickstoffzustrom erfolgte dabei über ein Glasrohr tief in das Reaktionsgefäß hinein. In der Mitte des Deckels ist eine mit einem Schlißstopfen verschließbare Öffnung, durch die das Silanisierungsreagenz zugetropft und die Sensoren entnommen werden können. Auf dem Boden des Reaktionsgefäßes befindet sich eine Halterungsvorrichtung aus Aluminium zum Fixieren der Sensoren. Das Reaktionsgefäß wurde in einem Trockenschrank plaziert und zwei Stunden lang bei 140°C mit trockenem Stickstoff gespült¹. Auf diese Weise sollte Wasser von den Sensoren und dem Reaktionsgefäß entfernt werden. Dann wurde das Silanisierungsreagenz unter Stickstoffüberdruck im Reaktionsgefäß auf die Sensoroberflächen getropft, so daß diese vollständig bedeckt waren. Danach wurde der Reaktor verschlossen und verblieb weitere 72 Stunden bei 140°C im Ofen. Nach dem Abkühlen wurde er wieder geöffnet, die Sensoren entnommen und in trockenem n-Pentan² und danach in Aceton gewaschen.

Ergebnis der Silanisierung:

- Die silanisierten Siemens-Bauelemente zeigten durchschnittlich eine um 196 kHz geringere Resonanzfrequenz im Oszillatorschaltkreis und eine um 3,4 dB höhere Dämpfung als die unsilanisierten Bauelemente.
Derartige tendenzielle Änderungen der Dämpfung und der Frequenzänderung treten bei einer Massebelegung auf. Das heißt, bei dem Silanisierungsprozeß hat, wie erwartet, eine Massebelegung der Oberfläche stattgefunden. Die Beschichtungshöhe läßt sich wie folgt abschätzen: Mit Gleichung (3.20) läßt sich mit Kenntnis der Dichte ρ der Beschichtung und der Frequenzänderung vor und nach der Beschichtung (Beschichtungsfrequenz) die Höhe h der Beschichtung berechnen. Hierzu muß angenommen werden, daß die Dichte des flüssigen Silans der Dichte des Silans in der fest gebundenen Form auf der Sensoroberfläche entspricht. Weiterhin wird ein Scher-Speicher-Modul G' mit einem geringeren Wert als 10^7 Pa angenommen. Durch mehrmaliges Wiegen von 100 μl des Silans wurde eine Dichte von 0,76 kg/l abgeschätzt. Mit der durchschnittlichen Beschichtungsfrequenz von -196 kHz läßt sich berechnen, daß bei homogener Beschichtung die Silanschicht etwa 10 nm beträgt.
- Für die nach dem oben beschriebenen Verfahren silanisierten Siemens-Bauelemente und für Siemens-Bauelemente, die der gleichen Prozedur nur ohne Zugabe des Silanisierungsreagenzes unterworfen wurden, wurden die Randwinkel mit Wasser in der oben beschriebenen Weise bestimmt. Bei den nicht silanisierten Bauelementen wurde ein Randwinkel von etwa 90° , bei den silanisierten ein Randwinkel von etwa 110° gemessen. Das könnte darauf hinweisen, daß die Oberfläche durch die Silanisierung lipophiler wurde.

Um zu überprüfen, wie sich die silanisierten Siemens-Bauelemente im Vergleich zu unsilanisierten beschichten lassen, wurden sie mit den als schlecht benetzend eingestuften Schichten PVP und PBCPS beschichtet.

Wie gut in Abbildung 7.10 zu erkennen ist, ist die Oberfläche eines silanisierten und PVP-beschichteten Bauelements wesentlich gleichmäßiger beschichtet als die eines nicht silanisierten Bauelements, das auf gleiche Weise mit PVP beschichtet wurde.

¹ Herstellung des trockenen Stickstoffs: Stickstoff der Reinheit 6.0 wurde durch eine P_2O_5 /Sand-Packung geleitet.

² Trockenenes n-Pentan wurde durch Trocknen mit Lithiumaluminat und anschließender Destillation hergestellt.

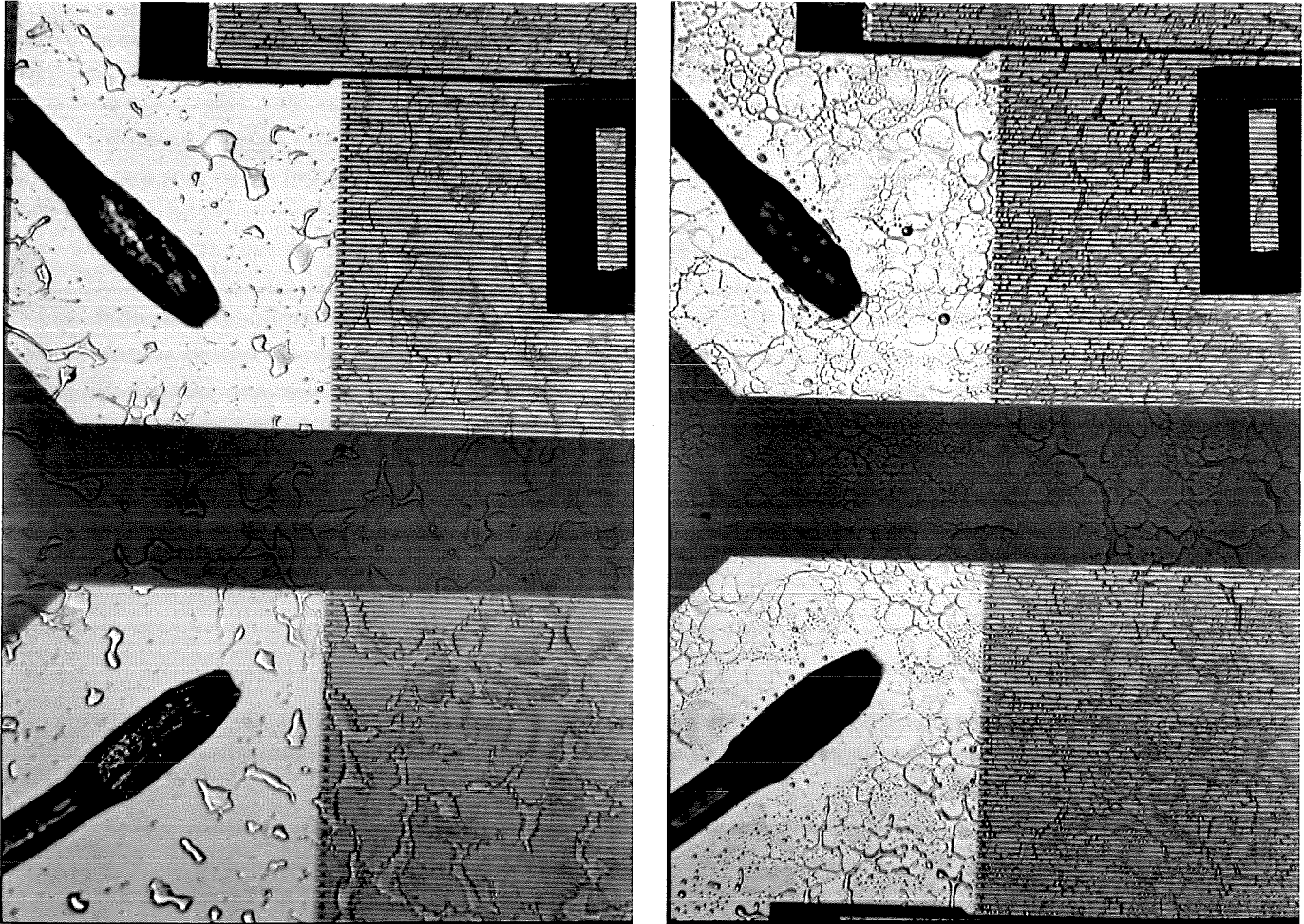


Abbildung 7.10: Einfluß einer Vorbehandlung durch Silanisierung der OFW-Bauelemente auf die Oberflächenbeschaffenheit der daraus hergestellten Sensoren am Beispiel der Oberflächenbeschaffenheit eines mit PVP beschichteten nicht silanisierten (linkes Bild) und silanisierten (rechtes Bild) Siemens-Bauelements. Die Aufnahmen erfolgten mit einem Lichtmikroskop mit einer differentiellen Interferenzkontrasteinrichtung. Die längere Strecke des Innenraums der Rahmen entspricht 100 μm .

Die Beschichtungen der silanisierten Bauelemente mit PBCPS zeigten nur eine geringfügige Verbesserung in der Oberflächenbeschaffenheit gegenüber den Beschichtungen der unsilanisierten Bauelemente. Die Polymertröpfchen auf der silanisierten Oberfläche waren durchschnittlich kleiner als die auf der unsilanisierten Oberfläche. Die Methode der Silanisierung eignet sich also nicht immer zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit der Sensoren mit als schlecht benetzend eingestuften Beschichtungsmaterialien.

3.) Erniedrigung der Oberflächenspannung des Polymers σ_{lg} :

Die Oberflächenspannung eines Polymers σ_{lg} läßt sich durch Zugabe eines geeigneten Tensids herabsetzen. Das Tensid soll die Selektivität des entstehenden Sensors möglichst wenig ändern. Daher dürfen keine ionischen Tenside oder Tenside mit sehr starken hydrophilen oder lipophilen Gruppen eingesetzt werden. Als Tensid wurde Caprylsäure (Oktansäure) gewählt.

Um zu testen, ob die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Polymers durch Zugabe eines Tensids ein geeignetes Mittel ist, um die als schlecht benetzend eingestuften Beschichtungsmaterialien besser auf der Oberfläche eines Sensors zu verteilen, wurde eine Versuchsreihe mit PBCPS beschichteten Sensoren mit und ohne Zugabe von Caprylsäure zur Beschichtungslösung durchgeführt. Dazu wurde eine PBCPS-Lösung mit verschiedenen Mengen an Caprylsäure versetzt. Zunächst wurden Lösungen mit sehr hohen Caprylsäurekonzentrationen für die

Beschichtung eingesetzt und das Beschichtungsergebnis kontrolliert. Bei gutem Ergebnis wurde die Tensidkonzentration der Beschichtungslösung herabgesetzt und das Ergebnis wieder überprüft. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis das Beschichtungsergebnis schlechter wurde. Durch diese Vorgehensweise wird die Menge des Tensids ermittelt, die mindestens nötig ist, um die mit diesem Verfahren maximal erreichbare Beschichtungsqualität zu erhalten. Auf diese Weise wird ein möglicher Einfluß des Tensids auf die Selektivität des Sensors minimiert. Gute Beschichtungsergebnisse werden durch Zugabe von 10 mg Caprylsäure zu 100 ml der PBCPS-Beschichtungslösung (Konzentration: 165 mg/100 ml) erreicht. Die Oberflächen der erhaltenen Sensoren weisen wesentlich kleinere Tröpfchen auf als die Oberflächen der mit PBCPS beschichteten Sensoren aus nicht behandelten oder silanisierten Bauelementen. Jedoch wird auch mit diesem Verfahren keine homogene Schicht ausgebildet.

4.) Verfahrenskombination zur Erniedrigung von σ_{sl} und σ_{lg} :

Es wurde geprüft, ob bessere Ergebnisse durch eine Verfahrenskombination aus einer Silanisierung des Bauelements mit nachfolgender PBCPS-Beschichtung mit tensidhaltiger Beschichtungslösung zu erreichen sind. In Abbildung 7.11 ist die Oberflächenbeschaffenheit eines mit PBCPS beschichteten Sensors (linkes Bild) der Oberflächenbeschaffenheit eines silanisierten, tensidhaltigen Sensors gegenübergestellt, der auf die gleiche Weise beschichtet wurde.

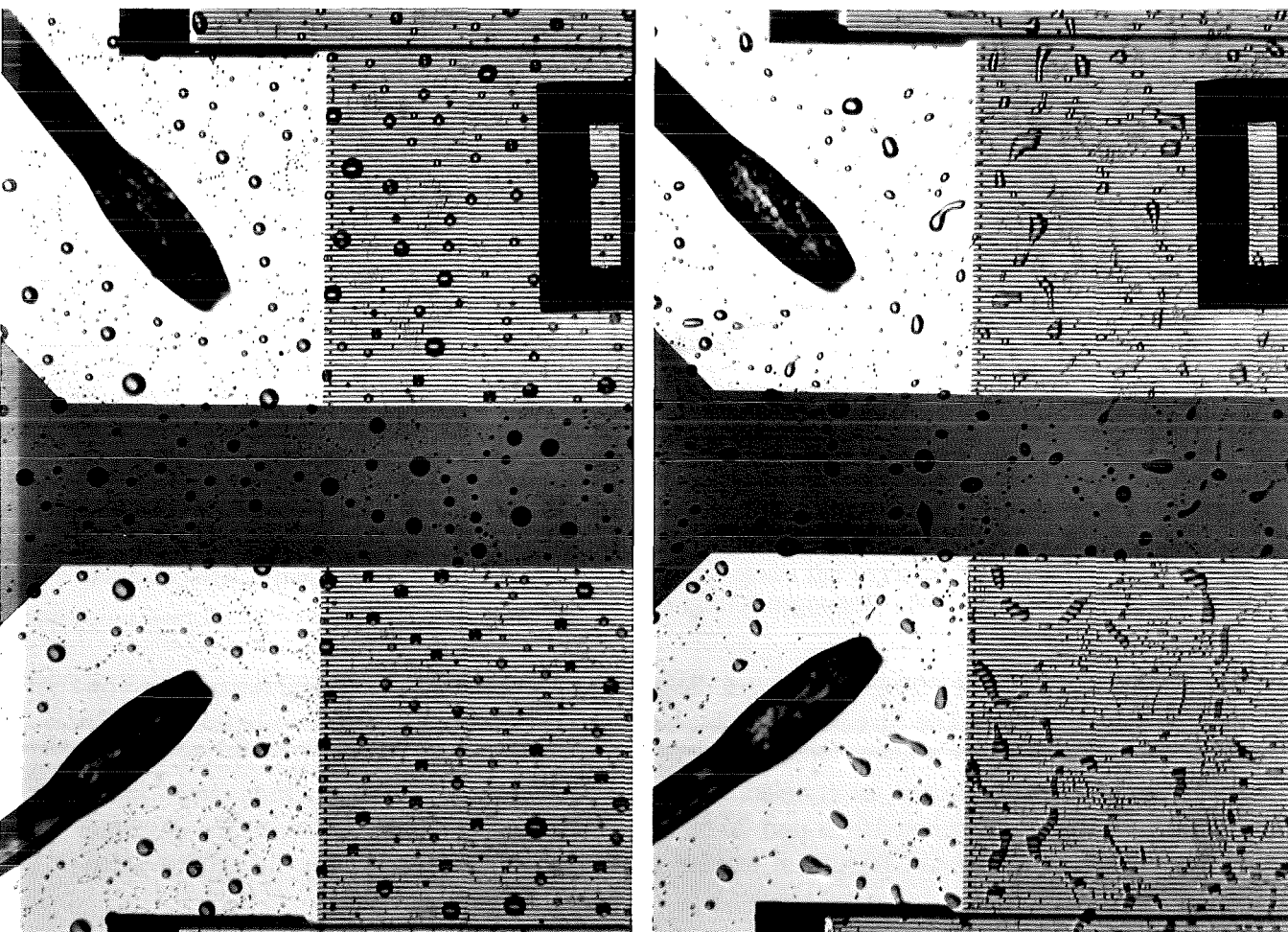


Abbildung 7.11: Verbesserung der Beschichtungsqualität von mit PBCPS beschichteten Sensoren, deren Bauelemente silanisiert und anschließend mit tensidhaltiger Beschichtungslösung beschichtet wurden (rechtes Bild), gegenüber Sensoren, die ausschließlich mit PBCPS beschichtet wurden (linkes Bild). Die Aufnahmen erfolgten mit einem Lichtmikroskop mit einer differentiellen Interferenzkontrasteinrichtung. Die längere Strecke des Innenraums der Rahmen entspricht 100 μm .

Gut zu erkennen sind im linken Teil der Abbildung 7.11 die scharf abgegrenzten, kreisförmigen Bereiche, die das Polymer auf der unbehandelten Substratoberfläche ausbildet. Im Vergleich dazu „verschmieren“ die tensidhaltigen Beschichtungströpfchen auf der Oberfläche des silanierten Bauelements.

Die Abbildung 7.11 zeigt, daß die durchgeführte Verfahrenskombination zu deutlich besseren Beschichtungsergebnissen führt.

7.4 Reproduzierbarkeit der hergestellten Sensoren

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der hergestellten Sensoren wurden sechs Sensoren auf genau die gleiche Weise beschichtet und ihre Meßsignale beim Beaufschlagen mit einem Analyten verglichen. Die Meßsignale werden in einem Frequenzänderungs-Zeit-Diagramm dargestellt. Abbildung 7.12 zeigt ein Beispiel eines solchen Diagramms. In dieser Versuchsreihe wurde mit PECH-beschichteten Sensoren gearbeitet und ein Analytgasstrom mit 200 ppm(v) Xylol in Stickstoff eingesetzt.

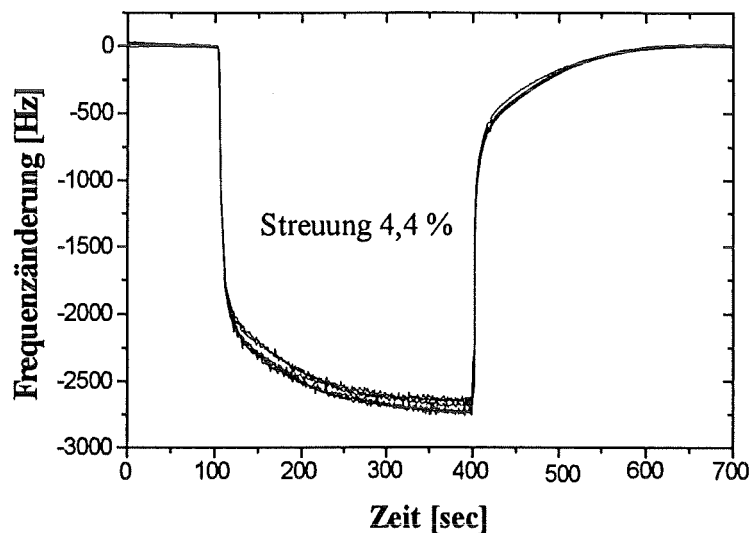


Abbildung 7.12: Beispiel für die sehr gute Reproduzierbarkeit der Sensitivität von sechs mit dem Airbrush-Dispenser beschichteten Sensoren. Aufgetragen ist die Frequenzänderung über der Meßzeit, die durch Beaufschlagen der Sensoren mit einem Analytgasstrom entstehen, der 200 ppm(v) Xylol in Stickstoff enthält. Die Streuung¹ der Messungen beträgt 4,4 %.

Am Diagramm der Abbildung 7.12 ist gut die geringe Abweichung der Einzelmessungen voneinander zu erkennen. Die Streuung¹ beträgt bei dieser Meßreihe nur 4,4 %. Ebenso gute Ergebnisse sind auch mit anderen Beschichtungsmaterialien, die die Substratoberfläche mittelmäßig bis sehr gut benetzen, zu erzielen. Bei den schlecht benetzenden Schichten treten in der Regel Streuungen zwischen 10 % und 20 % auf. Beim Einsatz dieser Sensoren für die unter Kapitel 8.5 beschriebenen Messungen wurden die Sensoren ausgewählt, die die größte Sensitivität aufwiesen.

¹ hier: Abweichung des größten Wertes vom kleinsten Wert der Meßsignale

7.5 Bestimmung der Beschichtungshöhe von Sensoren

Zur Charakterisierung der Sensoren wurden ihre Beschichtungshöhen bestimmt. Diese lassen sich rechnerisch aus den experimentell ermittelten Beschichtungsfrequenzen abschätzen. In diesem Kapitel wird exemplarisch berechnet, wie hoch eine homogene Beschichtung auf den verwendeten Bauelementen bei der maximal erreichbaren Beschichtungsfrequenz ist. Zum Vergleich wurden Messungen durchgeführt, um die Beschichtungshöhe direkt zu bestimmen.

- Berechnung der Beschichtungshöhe aus der Beschichtungsfrequenz:

Bildet die Beschichtung einen homogenen Film aus, wird mit jeder Überfahung die Beschichtungshöhe erhöht. Diese läßt sich nach Umformung von Gleichung (3.20) zu Gleichung (7.4) aus der Beschichtungsfrequenz für akustisch dünne Beschichtungen berechnen mit:

$$h = \frac{\Delta f_B}{f_0^2 \left[\rho (k_1 + k_2 + k_3) - G' (k_1 + 4k_3) / v_0^2 \right]} \quad (7.4)$$

Der zweite Term im Nenner von Gleichung (7.4) ist bei niederviskosen Polymeren ($G' < 10^7$ Pa) vernachlässigbar klein, da er nur etwa 0,1 % des ersten Terms im Nenner ausmacht. Bei hochviskosen Polymeren mit $G' \approx 10^9$ Pa beträgt er etwa 10 % des Wertes vom ersten Term. Die Werte der G' für die eingesetzten Beschichtungen auf den eingesetzten OFW-Bauelementen lagen nicht vor. Sie liegen vermutlich in den Größenordnungen von 10^7 Pa bis 10^9 Pa, wie sich nach Tabelle 3.4 abschätzen läßt. Wird G' in Gleichung (7.4) gleich Null gesetzt, tritt mit den oben getroffenen Annahmen ein Gesamtfehler von 0,1 % bis maximal 10 % bei der Berechnung der Beschichtungshöhe auf.

Bei Siemens-Bauelementen lassen sich für hochviskose Polymere Beschichtungsfrequenzen von maximal -6 MHz bis -7 MHz erreichen. Diese Grenze ist durch die Dämpfung des Sensors gegeben, die der Hochfrequenzverstärker im Oszillatorschaltkreis maximal ausgleichen kann. Unter der Voraussetzung, daß das Polymer eine homogene Schicht auf der Substratoberfläche ausbildet, läßt sich mit diesen Beschichtungsfrequenzen eine Schichthöhe in der Größenordnung von etwa 200 nm berechnen.

Die transversalen Oberflächenwellen der Murata-Bauelemente werden weniger stark durch eine Sensorbeschichtung gedämpft als die Rayleigh-Wellen der Siemens-Bauelemente. Weiterhin weisen bereits die unbeschichteten Murata-Bauelemente eine kleinere Einfügedämpfung auf als die unbeschichteten Siemens-Bauelemente. Aus diesem Grund lassen sich die Murata-Bauelemente mit hochviskosen Polymeren bis zu einer berechneten Beschichtungshöhe im Bereich von 600 nm bis 900 nm beschichten. Dies entspricht Beschichtungsfrequenzen von bis zu etwa -4,5 MHz.

- Versuch zur Bestimmung der Beschichtungshöhen über eine Profilometervermessung:

Ein Versuch zur Bestimmung der Beschichtungshöhen von Sensoren wurde über Profilometervermessungen an mit Polyethylenimin (PEI) beschichteten Sensoren durchgeführt. Dafür wurden Beschichtungen mit verschiedenen Beschichtungshöhen auf Siemens-Bauelemente aufgetragen. Die entsprechenden Messungen sollten vom Deutschen Textilzentrum Nord-West in Krefeld vorgenommen werden. Die Bestimmung scheiterte an der Weichheit der Beschichtung.

- Versuch zur Bestimmung der Beschichtungshöhen mit Hilfe der konfokalen Lasermikroskopie:

Ein weiterer Versuch zur Beschichtungshöhenbestimmung wurde mit Hilfe der konfokalen Lasermikroskopie durchgeführt. Die Messungen wurden mit einem konfokalen Lasermikroskop der Firma Zeiss (Laser Scan Mikroskop LSM 410) an der Bundesforschungsanstalt für Ernährung (Karlsruhe) vorgenommen. In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Leo Abrahamse wurde versucht, eine Methode zur Bestimmung der Beschichtungshöhen für die verwendeten Polymere zu erarbeiten. Hierzu wurden Polymerfilme aus PECH, PIB bzw. PDMS auf die beiden eingesetzten OFW-Bauelemente und auf Plastik- und Glasträger aufgebracht. Diese wurden mit dem konfokalen Lasermikroskop sowohl im Reflexions- als auch im Fluoreszenzmodus untersucht. Die Methode eignet sich sehr gut, um die Oberflächenbeschaffenheit der Beschichtungen zu betrachten und um die Dimensionen der IDT auf den piezoelektrischen Substraten der OFW-Bauelemente zu vermessen. Die Beschichtungshöhen ließen sich aber nicht bestimmen. Ursache dafür waren störende Reflexionen an den Oberflächen der Träger und die Ausbildung störender Interferenzen.

- Experimentelle Bestimmung der Beschichtungshöhen über Laserfokussierung:

Die Höhe von Beschichtungen auf Objektträgern läßt sich prinzipiell mit Hilfe der Laserfokussierung bestimmen. Hierbei wird ein Laserstrahl auf die Objektfläche fokussiert, die überfahren wird. Ändert sich der Abstand zum Meßobjekt, liefert ein Fokusdetektor ein Fokusfehlersignal. Aus diesem läßt sich die Abstandsänderung bestimmen.

Für die Bestimmung wurden Beschichtungen aus PIB, PECH und PDMS eingesetzt. Zunächst wurden mehrere Sensoren mit den verschiedenen Substanzen auf definierte Höhen beschichtet, die rechnerisch zwischen 500 nm und 600 nm lagen. Dann wurden Glas-Objektträger nach der gleichen Methode beschichtet. Dabei wurde sichergestellt, daß die Beschichtung auf den Sensoren und den Objektträgern optisch gleich aussah. Die Höhe der Beschichtung auf den Objektträgern wurde mit Hilfe eines Laserfokussierungsgerätes der Firma Laser Stylus (RM 600 Laser Stylus, Rodenstock) bestimmt.

Bei den Aufnahmen der mit PIB und PECH beschichteten Objektträger trat ein sehr starkes Signalrauschen auf. Am Signalverlauf der Aufnahmen ist zwar zu erkennen, daß eine Beschichtung auf der Oberfläche der Bauelemente aufgetragen ist, die Höhe der Beschichtung läßt sich aber nur höchst ungenau abschätzen. Das starke Signalrauschen ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß diese Beschichtungen nur mittelmäßig gut benetzend sind und Löcher in der Beschichtung auftreten (siehe Kapitel 7.3).

Die Beschichtungshöhe der mit PDMS beschichteten Objektträger entsprach rechnerisch 555 nm. Die Aufnahmen mit dem Laserfokussierungsgerät zeigten hier nur ein verhältnismäßig geringes Signalrauschen. Die Beschichtungshöhen ließen sich experimentell zu etwa 456 nm bestimmen. Dies entspricht einer Abweichung zwischen den gemessenen zu den berechneten Werten von etwa 18 %.

Dieses Ergebnis zeigt, daß sich die Höhe der Beschichtungen experimentell und rechnerisch abschätzen läßt. Allerdings kann die experimentelle Bestimmung der Beschichtungshöhen mit Hilfe der Laserfokussierung nur für sehr gut benetzende Beschichtungen durchgeführt werden.

8 Ergebnisse und Diskussion

8.1 Untersuchung der Einflußgrößen auf das Meßsignal

In diesem Kapitel wird untersucht, in welchem Ausmaß die in Kapitel 3 genannten Einflußgrößen das Verhalten der Sensoren im OFW-Sensorarray und die Höhe der Meßsignale beeinflussen.

8.1.1 Temperatur

8.1.1.1 Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz für die in der Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente

Nach Kapitel 3.1 ist die Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises von der Temperatur des OFW-Bauelements abhängig. Für die in der Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente wurde diese Abhängigkeit experimentell bestimmt (Abbildung 8.1). Die Untersuchung erfolgte mit jeweils acht Siemens-Bauelementen (piezoelektrisches Substratmaterial: Quarz, Rayleigh-Wellen) und acht Murata-Bauelementen (piezoelektrisches Substratmaterial: Lithiumtantalat, transversale Oberflächenwellen).

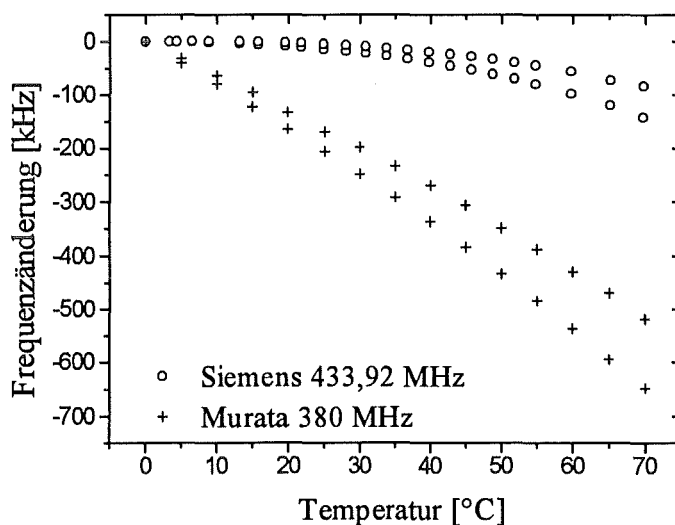


Abbildung 8.1: Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung der in der Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente. Die Messung erfolgte im OFW-Sensorarray bei direkter Messung der Hochfrequenz.

Abbildung 8.1 zeigt für die verwendeten OFW-Bauelemente die Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung über einen Temperaturbereich von 0°C bis 70°C. Bei jedem Bauelementtyp sind jeweils die zwei am weitesten voneinander entfernt liegenden Kurven dargestellt. Das heißt, das Diagramm zeigt die Variationsbreite der Meßergebnisse für die betreffenden Bauelemente. Wird die Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung von einem der Bauelemente doppelt bestimmt, so erhält man identische Kurvenverläufe. Die Siemens-Bauelemente weisen einen parabelförmigen Kurvenverlauf auf. Ihr Temperaturkompensationspunkt liegt im Bereich zwischen 5°C und 10°C. Eine lineare Regression der Meßpunkte zwischen 20°C und

30°C ergibt eine Steigung der Regressionsgeraden von etwa -1,1 bis -1,2 kHz/°C. Am Kurvenverlauf der Murata-Bauelemente ist zu erkennen, daß hier der quadratische Term in Gleichung (3.2) einen wesentlich geringeren Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit hat als beim Siemens-Bauelement. Bei einer Temperaturänderung von 0°C auf 10°C beträgt die Differenz der Frequenzänderungen zwischen den Bauelementen etwa -70 kHz, bei einer Temperaturänderung auf 70°C beträgt die Differenz bereits etwa -450 kHz. Die Steigung einer angelegten Tangente im Bereich von 20°C bis 30°C beträgt bei den Murata Bauelementen etwa -7,3 bis -9,2 kHz /°C.

Die Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung von OFW-Bauelementen wird von dem piezoelektrischen Substratmaterial, dem Kristallschnitt und der Ausbreitungsrichtung der Oberflächenwelle bestimmt. Ein Murata-Bauelement zeigt daher eine völlig andere Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung als ein Siemens-Bauelement. Die acht einzelnen Messungen der jeweils gleichen Bauelemente zeigen tendenziell den gleichen Kurvenverlauf. Die Abweichungen der acht Messungen untereinander sind darauf zurückzuführen, daß die Kristallschnitte der piezoelektrischen Substrate der OFW-Bauelemente nicht exakt gleich sind. Bei beiden Bauelementen wird die Frequenzänderung mit zunehmender Temperatur im gemessenen Temperaturbereich kleiner. Das bedeutet, daß auch die OFW-Geschwindigkeit in beiden piezoelektrischen Substraten mit zunehmender Temperatur geringer wird.

Durch eine genaue Thermostatisierung läßt sich ein störender Einfluß der Temperatur auf die Frequenzänderung der im Oszillatorschaltkreis betriebenen OFW-Bauelemente verhindern. Beim Beobachten der Regelung der Thermostaten war keine Veränderung der Frequenzänderung zu erkennen. Das bedeutet, die Regelschwankungen der verwendeten Thermostaten sind so klein, daß sie sich nicht auf die Frequenzänderung auswirken.

8.1.1.2 Einfluß der Sensorbeschichtung auf die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz

In diesem Kapitel wird der Einfluß der Beschichtung eines Sensors auf die Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung untersucht.

Dieser läßt sich folgendermaßen bestimmen: Für ein unbeschichtetes Siemens-Bauelement wurde die Frequenzänderung auf einem bestimmten Sensorplatz des OFW-Sensorarrays im Temperaturbereich von 20°C bis 30°C bestimmt. Dann wurde es beschichtet. Das beschichtete Bauelement wurde auf den gleichen Arrayplatz eingebaut und seine Frequenzänderung im oben genannten Temperaturbereich bestimmt. Die Meßwerte für beschichtete und unbeschichtete Bauelemente wurden voneinander subtrahiert. Das Ergebnis gibt die Frequenzänderung an, die bei einer Temperaturänderung allein durch die Sensorbeschichtung hervorgerufen wird. Diese Bestimmung wurde für drei unterschiedliche Beschichtungen (PECH, PIB, PDMS) mit Siemens-Bauelementen durchgeführt. Ein Teil der Ergebnisse der Meßreihen ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Von den Meßreihen mit dem Beschichtungsmaterial PECH wurden vier unterschiedliche Beschichtungshöhen in die Abbildung übernommen. Auch für die PIB und PDMS beschichteten Sensoren wurde der Temperatureinfluß auf die Frequenzänderung bei verschiedenen Beschichtungshöhen untersucht. Der Übersichtlichkeit halber wurde jedoch nur das Ergebnis jeweils einer Meßreihe in Abbildung 8.2 übernommen. Die Beschichtungshöhe der Sensoren wird in der Legende der Abbildung durch die Beschichtungsfrequenz ausgedrückt.

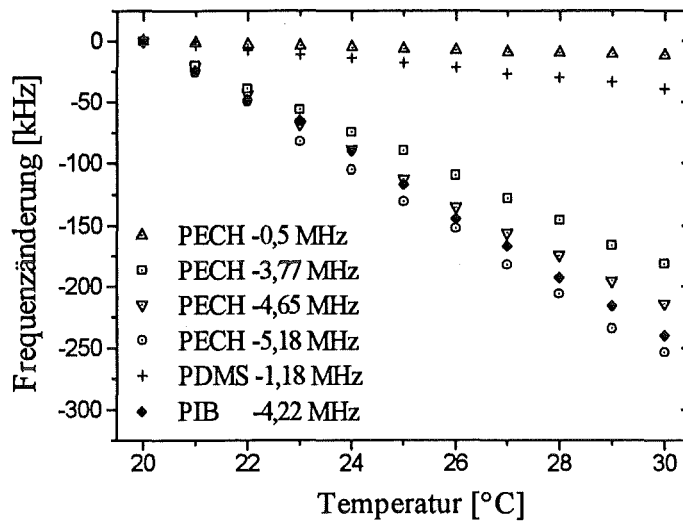


Abbildung 8.2: Einfluß von drei verschiedenen Sensorbeschichtungen und der Beschichtungshöhe auf die Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung von beschichteten Siemens-Bauelementen. Die Werte in der Abbildung geben die Frequenzänderungen an, die bei einer Temperaturänderung allein durch die Sensorbeschichtung hervorgerufen werden. Ihre Ermittlung wird im Text beschrieben. Die hinter den Beschichtungen in der Legende angegebenen Werte der Beschichtungsfrequenz sind ein Maß für die Beschichtungshöhe.

Die Abhängigkeit der Frequenzänderung von der Temperatur ist für alle untersuchten Sensorbeschichtungen linear (Abbildung 8.2). Die Frequenzänderungen sind im gemessenen Temperaturbereich immer kleiner als Null. Die hinter den Beschichtungen in der Legende angegebenen Werte der Beschichtungsfrequenz sind ein Maß für die Beschichtungshöhe. Im folgenden werden Beschichtungen mit einer Beschichtungsfrequenz von mehr als -1 MHz als dünne Beschichtungen bezeichnet. Beschichtungen mit einer Beschichtungsfrequenz kleiner als -3 MHz werden dick genannt.

Der Einfluß der Beschichtungshöhe auf die Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung wird in Abbildung 8.2 am Beispiel der mit PECH beschichteten Sensoren dargestellt. Je größer die Beschichtungshöhe (Betrag der Beschichtungsfrequenz) ist, desto größer ist auch der Betrag der Steigung der Geraden. Bei dünner Beschichtung ist die Steigung der Geraden geteilt durch die Beschichtungsfrequenz, das heißt A_{OFW}^1 gleich $0,002 / ^\circ\text{C}$. Dieser Wert wurde aus acht im Bereich von -0,3 MHz bis -1 MHz beschichteten Sensoren ermittelt. Der Übersichtlichkeit halber wurden nur die Meßwerte von einem der Sensoren in Abbildung 8.2 dargestellt. Allgemein gilt, daß gleiche Beschichtungshöhen gleiche Steigungen aufweisen. Für Beschichtungsfrequenzen zwischen -3,77 MHz und -5,18 MHz beträgt A_{OFW} $0,005 / ^\circ\text{C}$. Die berechneten Quotienten sind nur bei dicken Beschichtungen gleich groß, bei dünnen Beschichtungen findet man einen geringeren Wert für A_{OFW} . Ähnliches gilt für die mit PIB und PDMS beschichteten Sensoren. Auch bei diesen Beschichtungsmaterialien nimmt die Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung mit zunehmender Beschichtungshöhe der Sensoren zu. Für dünne Beschichtungen mit PIB beträgt der Quotient A_{OFW} $0,003 / ^\circ\text{C}$, für dicke Beschichtungen $0,006 / ^\circ\text{C}$. Wie auch bei PECH läßt sich der kleinere Wert von A_{OFW} bei dünneren Beschichtungen auf die stärker ausgeprägte Ungleichmäßigkeit der Oberflächenstruktur im Vergleich zu höheren Beschichtungen zurückführen. Mit PDMS wurde im Bereich von -0,3 MHz bis -2 MHz beschichtet und der Einfluß der PDMS-Beschichtungen auf die Temperaturabhängig-

¹ A_{OFW} wurde in Gleichung (4.5), Kapitel 4.1.1 eingeführt.

keit der Frequenzänderung bestimmt. In diesem Bereich beträgt der Quotient A_{OFW} immer $0,003 / ^\circ\text{C}$.

Der Einfluß der Sensorbeschichtungen auf die Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung läßt sich wie folgt erklären: Wird eine isotrope Polymersensorbeschichtung erwärmt, dehnt sie sich wegen der zunehmenden Bewegung von Atomen, Molekülteilen und Molekülen gleichmäßig in alle drei Raumrichtungen aus [Eli90]. Hierbei vergrößert sich das freie Volumen des Polymers [Rog85]. Die Kettensegmente des Polymers entfernen sich dabei voneinander, und die Wechselwirkungen zwischen ihnen nehmen ab. Das Polymer wird dadurch weicher [Gra92] und die OFW-Geschwindigkeit kleiner [Har84], [Bal89a]. Das hat zur Folge, daß die Frequenzänderung mit steigender Temperatur abnimmt, was der Beobachtung entspricht. Ist der kubische Volumenausdehnungskoeffizient in dem beobachteten Temperaturbereich konstant, ist die auftretende Volumenausdehnung der Polymerbeschichtung proportional der Temperatur. Da nach den obigen Messungen die Änderung der Frequenzänderung proportional der Temperatur ist, muß die Volumenausdehnung der Frequenzänderung proportional sein. Die Volumenausdehnung des Polymers („thermische Quellung“) läßt sich mit dem kubischen Wärmeausdehnungskoeffizienten β_w charakterisieren.

Ist die Beschichtung fest an die piezoelektrische Substratoberfläche gebunden und kann sich nicht verschieben, dehnt sich die Beschichtung maßgeblich in der Höhe aus [Bar90], [Bal92]. Die Änderung der Beschichtungshöhe mit der Temperatur läßt sich dann nach [Mar94] berechnen zu:

$$h(T) = h_0 [1 + \beta_w (T - T_0)] \quad (8.1)$$

h_0 : Höhe der Beschichtung bei der Temperatur T_0

Der Wärmeausdehnungskoeffizient hat für PECH einen Wert von $\beta_w = 5,6 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ [Gra92], für PIB $3,6 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ [Wra74] und für PDMS $8,5 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ [Wra74]. Bei einer Temperaturerhöhung um 10°C führt das je nach Polymerbeschichtung zu einer Ausdehnung der Beschichtungshöhe um 0,4 % bis etwa 0,8 %.

8.1.1.3 Einfluß der Meßtemperatur auf die Sensitivität von Sensoren

In diesem Kapitel wird die Sensitivität von Sensoren in Abhängigkeit von der Meßtemperatur untersucht. Als Maß für die Sensitivität dient nach Kapitel 4.1 der Verteilungskoeffizient K . Seine Temperaturabhängigkeit wird mit Gleichung (4.2) beschrieben. Die Verteilungskoeffizienten K_{OFW} lassen sich nach Gleichung (4.3) aus den Meßsignalen der Sensoren berechnen. Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurden jeweils fünf unterschiedlich beschichtete Sensoren mit 500 ppm(v) Xylol, Ethanol oder Oktan bei verschiedenen Temperaturen begast und ihr Meßsignal bei der jeweiligen Temperatur aufgenommen. Die Messungen wurden als Doppelbestimmung durchgeführt, wobei die Abweichung der Ergebnisse zweier Messungen jeweils unter 11 % lag. Mit diesen Ergebnissen und den entsprechenden Dichten der Beschichtungen (siehe Anhang H, Tabelle H.3) wurde der Verteilungskoeffizient K_{OFW} berechnet. In Abbildung 8.3 ist der natürliche Logarithmus von K_{OFW} für Xylol über die reziproke Meßtemperatur aufgetragen.

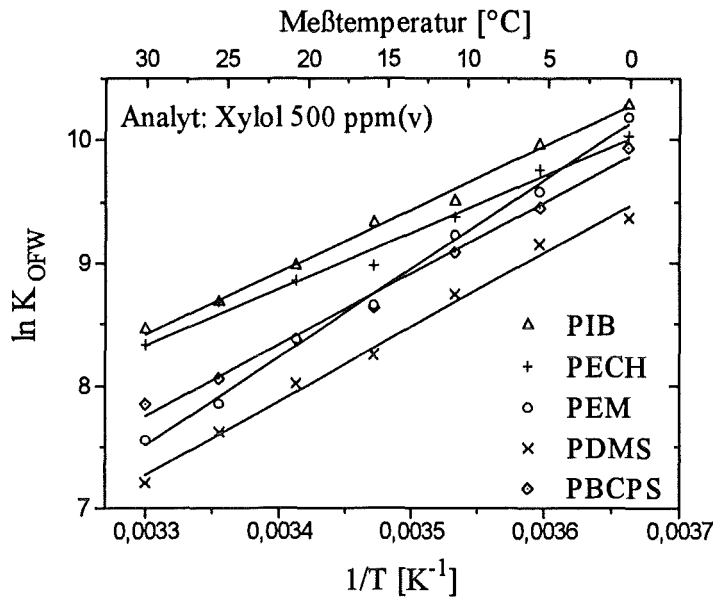


Abbildung 8.3: Abhängigkeit des logarithmierten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} von der reziproken Meßtemperatur am Beispiel von fünf verschiedenen beschichteten Sensoren, die mit 500 ppm(v) Xylol beaufschlagt wurden. Eine lineare Regression über die ermittelten Werte führt für jede Beschichtung zu Korrelationskoeffizienten, die größer als 0,992 sind.

Bei den fünf verschiedenen beschichteten, eingesetzten Sensoren ist $\ln K_{OFW}$ proportional zu $1/T$. Eine lineare Regression über die ermittelten Werte führt für jede Beschichtung zu Korrelationskoeffizienten, die größer als 0,992 sind. Die Steigungen der Regressionsgeraden liegen zwischen 4602 K und 7206 K. Der logarithmierte Verteilungskoeffizient K_{OFW} für PEM/Xylol zeigt die stärkste Abhängigkeit von der Meßtemperatur

Wie nach Gleichung (4.2) zu erwarten ist, wird eine lineare Abhängigkeit von $\ln K_{OFW}$ von $1/T$ gefunden. Die Steigung der Regressionsgeraden in Abbildung 8.3 ist gegeben durch $d(\ln K_{OFW})/d(1/T) = -\Delta H_{S(OFW)}/R$. Unter der Annahme, daß die Sorptionsenthalpie $\Delta H_{S(OFW)}$ über den gemessenen Temperaturbereich konstant ist, läßt sich $\Delta H_{S(OFW)}$ berechnen. Hierbei berechnen sich für $\Delta H_{S(OFW)}$ bei der Sorption von Xylol aus den Steigungen der Regressionsgeraden in Abbildung 8.3 Werte zwischen -38,3 kJ/mol und -59,9 kJ/mol.

Die Sorptionsenthalpie ΔH_S kann als die Summe aus der Kondensationsenthalpie ΔH_C und der Mischungsenthalpie ΔH_M ausgedrückt werden [Rog85]:

$$\Delta H_S = \Delta H_C + \Delta H_M \quad (8.2)$$

Bei flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen ist der Betrag der Kondensationsenthalpie meist sehr viel größer als die Mischungsenthalpie [Zel96]. Littlewood gibt für die Kondensationsenthalpie von Xylol einen Wert von -33,5 kJ/mol an [Lit62]. Die gemessenen Sorptionsenthalpien $\Delta H_{S(OFW)}$ liegen demnach in der Größenordnung des Literaturwertes.

Der logarithmierte Verteilungskoeffizient $\ln K$ ist der Sorptionsenthalpie proportional. Aus diesem Grund wird erwartet, daß für Beschichtungen, die einen hohen Verteilungskoeffizienten mit Xylol aufweisen, hohe Beträge der Sorptionsenthalpien $\Delta H_{S(OFW)}$ gemessen werden. Allerdings konnte weder mit experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} noch mit nach dem LSER-Modell berechneten Verteilungskoeffizienten K_{LSER} ein Zusammenhang mit den gemessenen Sorptionsenthalpien $\Delta H_{S(OFW)}$ gefunden werden. Die Beschichtung PEM, bei der der größte Betrag der Sorptionsenthalpie $\Delta H_{S(OFW)}$ gemessen wurde, hat sowohl nach eigenen Messungen als auch nach Berechnungen nach dem LSER-Modell den kleinsten Verteilungskoeffizienten für Xylol. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten kann in der Temperaturab-

hängigkeit des Scher-Speicher-Moduls G' der Beschichtungen liegen, dessen Einfluß auf die Sensitivität noch besprochen wird (siehe Kapitel 8.1.5.2). Die Größenordnung dieses zusätzlichen Effekts ist nicht bekannt. Der Scher-Speicher-Modul G' von Polymeren ändert sich häufig innerhalb von 10 K um 1 Dekade [Eli90].

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Bestimmung der Sorptionsenthalpien $\Delta H_{S(OFW)}$ für Oktan und Ethanol mit den oben angegebenen Beschichtungen erzielt. Auch hier ist $\ln K_{OFW}$ proportional zu $1/T$. Die bestimmten Sorptionsenthalpien $\Delta H_{S(OFW)}$ lagen mit Werten für $\Delta H_{S(OFW)}$ für Ethanol (zwischen -48,3 kJ/mol und -78,1 kJ/mol) und Oktan (zwischen -37,5 kJ/mol und -59,4 kJ/mol) ebenfalls in der Größenordnung der Literaturwerte der Kondensationsenthalpien der Analyten (Ethanol -40,6 kJ/mol und Oktan -31,6 kJ/mol [Lit62]).

8.1.2 Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Resonanzfrequenz

Der Einfluß einer Druckänderung auf die Frequenzänderung wurde in Kapitel 3.2 beschrieben. Druckänderungen können durch Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit des Gases in der Meßkammer hervorgerufen werden. Der Einfluß einer Änderung der Strömungsgeschwindigkeit auf die Frequenzänderung wurden mit jeweils acht unbeschichteten Siemens- und Murata-Bauelementen untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.4 dargestellt, wobei jeweils die zwei am weitesten voneinander entfernt liegenden Kurven der Meßergebnisse im Diagramm eingetragen sind.

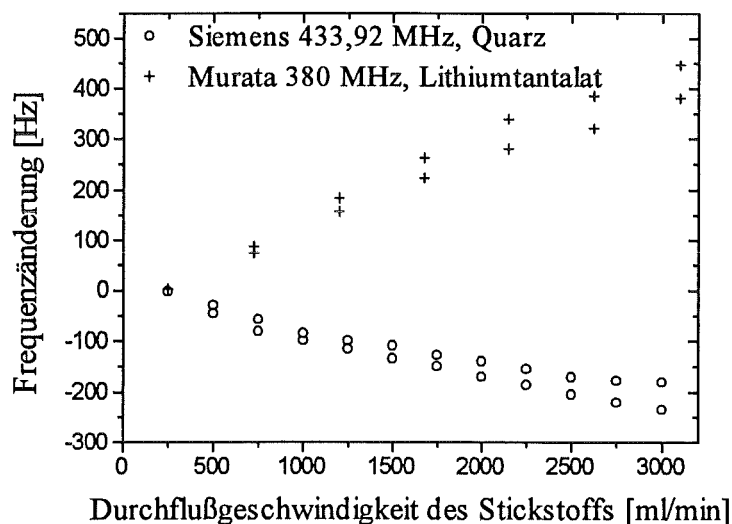


Abbildung 8.4: Einfluß der Geschwindigkeit des die Meßkammern durchströmenden Gasstroms auf die Frequenzänderung von unbeschichteten Siemens- und Murata-Bauelementen. Angegeben ist der von der Gasmischanlage gelieferte Stickstoffstrom.

Die unbeschichteten Murata- und Siemens-Bauelemente zeigen bei einer Änderung der Durchflußgeschwindigkeit des Stickstoffstroms ein unterschiedliches Verhalten. Die acht OFW-Bauelemente vom gleichen Bautyp weisen jeweils ähnliche Kurvenverläufe auf. Im Vergleich zu den Murata-Bauelementen führt bei den Siemens-Bauelementen eine Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit der die Meßkammern durchströmenden Gase zu einer kleineren Frequenzänderung. Im Bereich des in der Regel bei den Experimenten dieser Arbeit eingesetzten Ge-

samtgasstroms von 1000 ml/min beträgt die Steigung einer an die Kurven angelegten Tangente $-0,07$ Hz/ml bis $-0,09$ Hz/ml.

Bei den Murata-Bauelementen wird die Frequenzänderung bei einer Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit des Stickstoffs größer. Die Frequenzänderung erhöht sich zunächst nahezu linear mit einer Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit; dann flacht die Kurve ab. Im Bereich von 1000 ml/min weist eine an die Kurven angelegte Tangente eine Steigung von $0,16$ Hz/ml bis $0,17$ Hz/ml auf.

Die gegenläufigen, unterschiedlichen Kurvenverläufe der Murata- und Siemens-Bauelemente lassen sich nicht allein mit einer durch die Änderung der Durchflußgeschwindigkeit hervorgerufenen Druckänderung erklären. Eine Druckerhöhung in den Meßkammern führt nach Kapitel 3.2 zu einer Abnahme der OFW-Geschwindigkeit und damit der Frequenzänderung. Steigt der Druck in den Meßkammern mit der Durchflußgeschwindigkeit des Stickstoffs an, wird eine Abnahme der Frequenzänderung erwartet. Die Siemens-Bauelemente zeigen dieses Verhalten. Die Erhöhung der Frequenzänderung mit der Durchflußgeschwindigkeit des Stickstoffs bei den Murata-Bauelementen läßt sich nicht über den Effekt der Druckänderung erklären. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, kann eine Durchflußänderung nicht nur zu einer Druckänderung führen, sondern auch den Wärmeübergang zwischen der wellenführenden Oberfläche und der Gasphase beeinflussen. Wird bei der Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit durch die Meßkammern Wärme von der wellenführenden Schicht abgeführt, so kühlt diese ab. Die Temperaturniedrigung führt zu einer Erhöhung der Frequenzänderung.

Die experimentell ermittelten Kurven stellen eine Überlagerung beider Effekte dar. Beim Siemens-Bauelement hat der Effekt der Druckänderung den größeren Einfluß auf den resultierenden Kurvenverlauf. Beim Murata-Bauelement überwiegt der Einfluß der Temperaturänderung. Dies läßt sich dadurch erklären, daß das Siemens-Bauelement massesensitiver ist (Einsetzen der Konstanten von Tabelle 3.6 in Gleichung 3.21) und das Murata-Bauelement eine höhere Temperaturabhängigkeit der Frequenzänderung aufweist (siehe Abbildung 8.1).

Im Meßbetrieb haben die Regelschwankungen der Massedurchflußregler der Gasmischanlage, die man an der leichten Auf- und Abbewegung einer Rotameternadel im Gasstrom erkennen kann, keinen Einfluß auf die Sensorsignale. Die Sensoren zeigen keine damit zusammenhängenden periodischen Schwankungen der Sensorsignale.

8.1.2.1 Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit von Meß- und Spülgas auf die Sensitivität der Sensoren

Wie in Kapitel 3.2.1 erwähnt, steigt bei einer Druckerhöhung von analythaltigen Meßgasen der Partialdruck der Analyten nach dem Daltonschen Gesetz in der Meßkammer an. Dies führt zu einer Erhöhung des Meßsignals. Durchströmt ein Analytgas die Meßkammer und erhöht sich dessen Strömungsgeschwindigkeit, erhöht sich der Druck in der Meßkammer.

Aus diesem Grund wurde untersucht, inwieweit das Meßsignal durch die Strömungsgeschwindigkeit der Meß- und Spülgase beeinflusst wird. Bei den Spül- und Meßphasen wurden immer gleich große Gesamtgasströme eingestellt, um Druckschwankungen beim Umschalten von der Spül- auf die Meßphase und umgekehrt zu vermeiden. Die Messungen wurden mit sieben unterschiedlich beschichteten Siemens-Sensoren und drei Analyten (Xylol, Ethanol und Oktan) für verschiedene Gesamtgasströme durchgeführt. Das Kriterium für den Einsatz der Beschichtungsmaterialien war ihre Sensitivität auf die drei Analyten, wobei Beschichtungsmaterialien mit möglichst großen Unterschieden in den Sensitivitäten ausgesucht wurden.

In Abbildung 8.5 ist die Frequenzänderung der sieben verschiedenen beschichteten Sensoren in Abhängigkeit von der Durchflußgeschwindigkeit der Meß- und Spülgase dargestellt. Die Meßgase enthielten jeweils 600 ppm(v) Ethanol.

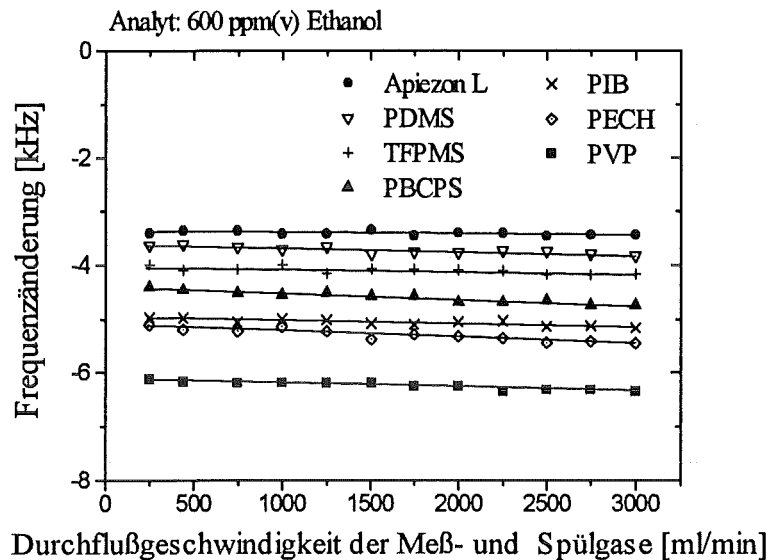


Abbildung 8.5: Einfluß der Durchflußgeschwindigkeit der Meß- und Spülgase auf die Frequenzänderung und damit auch auf die Sensitivität der Siemens-Sensoren. Den Meßgasen waren jeweils 600 ppm(v) Ethanol beigemischt. Die Meßpunkte sind über Strecken verbunden, die durch lineare Regression berechnet wurden.

Alle sieben verschiedenen beschichteten Sensoren zeigen bei einer Erhöhung des durch die Meßkammern strömenden Gases ein leicht vergrößertes Meßsignal. Das Meßsignal erhöht sich je nach Sensor um -0,02 Hz bis -0,12 Hz bei einer Änderung des Gesamtgasstroms um einen Milliliter pro Minute. Die Untersuchungen mit den Analyten Xylol und Oktan zeigen tendenziell die gleichen Ergebnisse. Die Abhängigkeit der Meßsignale von der Durchflußgeschwindigkeit der Meß- und Spülgase liegt in der gleichen Größenordnung wie die bei Verwendung von Ethanol. Hierbei ist kein Zusammenhang zwischen der Sensitivität eines Sensors und der Änderung des Meßsignals bei steigender Durchflußgeschwindigkeit der Meß- und Spülgasströme zu erkennen.

Eine Änderung des Gesamtgasstroms hat nur einen geringen Einfluß auf das Meßsignal. Die leichte Erhöhung des Meßsignals bei steigender Durchflußgeschwindigkeit wird vermutlich durch einen leichten Druckanstieg in den Meßkammern des OFW-Sensorarrays verursacht.

8.1.3 Elektrische Störung

8.1.3.1 Einfluß der Oberflächenleitfähigkeit auf die Meßsignale

In Kapitel 3.3.1 wurde gezeigt, daß eine geringe Erhöhung der Leitfähigkeit der Substratoberfläche, die z.B. durch Sorption eines leitfähigen Analyten verursacht werden kann, bei Oberflächenleitfähigkeiten des Substrats zwischen 10^{-9} S und 10^{-5} S zu einer beachtlichen Abnahme der Frequenzänderung führt. Bei sehr kleinen Oberflächenleitfähigkeiten (kleiner als $3 \cdot 10^{-10}$ S) oder Oberflächenleitfähigkeiten, die größer als $3 \cdot 10^{-5}$ S sind, hat eine geringe Leitfähigkeitsänderung einen nur sehr geringen Einfluß auf das Meßsignal eines aus einem Siemens-Bauelement hergestellten Sensors.

In diesem Kapitel wird untersucht, welchen Einfluß Leitfähigkeitsänderungen bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen auf die Höhe der Meßsignale der Sensoren haben. Für die Untersuchung wurden Siemens-Bauelemente mit sechs verschiedenen Polymeren beschichtet. Auf diese Weise sollten Sensoren hergestellt werden, die aufgrund der unterschiedlichen Polymeroberflächen verschiedene Oberflächenleitfähigkeiten aufweisen. Mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Mitteln war es nicht möglich, die Oberflächenleitfähigkeiten der hergestellten Sensoren zu bestimmen. In Veröffentlichungen werden für verschiedene Polymere Oberflächenleitfähigkeiten zwischen 10^{-15} S/m und 10^{-6} S/m angegeben (siehe Tabelle 3.2, Kapitel 3.3.1). Danach weist z.B. das Polymer Polyisobutylen eine spezifische Leitfähigkeit von nur 10^{-14} S/m auf. Allerdings kann die Leitfähigkeit eines Polymers durch ionische Verunreinigungen drastisch erhöht werden. Bodenhöfer gibt an, daß das von ihm käuflich erworbene Polycyanopropylmethylsiloxan (PCPMS) Leitfähigkeiten im μ S-Bereich aufweist, obwohl PCPMS im allgemeinen als „nichtleitendes“ Polymer angesehen wird [Bod96]. Er führt dieses Verhalten auf eine Ionenleitung zurück und vermutet ionische Verunreinigungen im Polymer.

Die Oberflächenleitfähigkeit der Sensoren sollte vor allem von dem Wassergehalt der Meß- und Spülgase beeinflusst werden. Bei vielen technischen Einsatzmöglichkeiten des OFW-Sensorarrays tritt Wasser als Neben- oder Hauptbestandteil der zu untersuchenden Gase auf (siehe Kapitel 8.5). Wie in Kapitel 3.3.1 schon gezeigt wurde, ist eine Frequenzänderung infolge einer Oberflächenleitfähigkeitsänderung stark von der ursprünglichen Oberflächenleitfähigkeit eines Sensors abhängig. Um bestimmte Grundoberflächenleitfähigkeiten der Sensoren einzustellen, wurden Meß- und Spülgas bei jeder Messung mit der gleichen Menge an destilliertem Wasser versetzt. Durch Verwendung eines leitfähigen Analyten, der in der Meßphase dem Meßgas beigemischt wurde, sollte eine Änderung der Oberflächenleitfähigkeit der Sensoren bewirkt werden.

Für die Messungen wurde der Wassergehalt von Meß- und Spülgas zwischen 0 ppm(v) und 7090 ppm(v) variiert. Dies entspricht einer relativen Luftfeuchtigkeit bei 25°C von 0 % bis etwa 23 %. Die Sensoren wurden mit Meßgas beaufschlagt, das zusätzlich zu den Wassergehalten mit 800 ppm(v) Ethanol versetzt war. Die spezifische Leitfähigkeit des eingesetzten Ethanols wurde mit einem Konduktometer (Microprozessor Conductivity Meter LF 539, Fa. WTW) zu ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ S/m, die des destillierten Wassers zu ungefähr $20 \cdot 10^{-4}$ S/m bei 25°C bestimmt. Als Trägergas wurde Stickstoff der Reinheit 6.0 verwendet. Dieser kann Wassergehalte bis zu 0,5 ppm(v) enthalten.

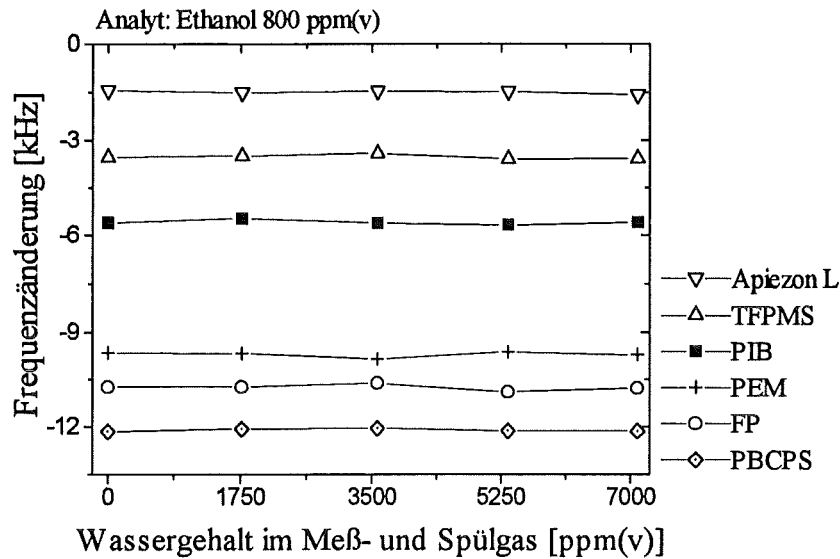


Abbildung 8.6: Abhängigkeit der Frequenzänderung von der Zudosierung von Wasser zum Gasstrom bei gleichbleibendem Analytgasgehalt für sechs verschiedene beschichtete Sensoren. Ein höherer Wassergehalt im Meß- und Spülgas sollte zu einer erhöhten Grundoberflächenleitfähigkeit der Sensoren führen. Die Sensoren bestehen aus verschiedenen beschichteten Siemens-Bauelementen. Die einzelnen Meßpunkte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit miteinander verbunden.

Abbildung 8.6 zeigt, daß im untersuchten Bereich die Frequenzänderung der Sensoren bei gleichbleibendem Analytgasgehalt nicht von einer erhöhten Zudosierung von Wasser zum Gasstrom abhängt. Die Meßsignale werden unter den Versuchsbedingungen also nicht durch Änderungen der Oberflächenleitfähigkeit beeinflusst.

Diese Beobachtung läßt sich durch zwei verschiedene Ansätze erklären:

- Die Oberflächenleitfähigkeiten der Substrate liegen immer in einem Bereich, in dem eine Änderung der Grundoberflächenleitfähigkeit durch die Erhöhung der Wasserzudosierung zu keiner meßbaren Frequenzänderung führt.
- Die Änderungen der Oberflächenleitfähigkeiten sind derart klein, daß sie sich nicht auf die Frequenzänderung auswirken.

Um zu überprüfen, ob ein störender Einfluß bei höheren Leitfähigkeitsänderungen für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen auftritt, wurden entsprechende Untersuchungen mit höher konzentrierten Ethanolgasströmen durchgeführt. Auch bei diesen Versuchen konnten keine tendenziellen Abhängigkeiten der Frequenzänderung von der Oberflächenleitfähigkeit nachgewiesen werden.

8.1.3.2 Einfluß der Oberflächenkapazität auf die Meßsignale

In Kapitel 8.1 wurden bisher nur Beispiele vorgestellt, bei denen das Beaufschlagen eines Sensors mit einem Analyten in der Meßphase eine negative Frequenzänderung zur Folge hat. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben wurde, kann aufgrund von kapazitiven Effekten bei entsprechenden Oberflächenleitfähigkeiten eine positive Frequenzänderung beim Umschalten von der Spül- in die Meßphase resultieren.

Ein derartiger Effekt ist bei der Begasung eines unbeschichteten Siemens-Bauelements mit Analyten mit hohen Dielektrizitätskonstanten zu beobachten. In Abbildung 8.7 ist die Frequenzänderung eines Siemens-Bauelements in Abhängigkeit von der beaufschlagten Menge der

Analytgas Wasser, Ethanol und Oktan dargestellt. Diese wurden als Beispiele für Analyten mit verhältnismäßig hoher, mittlerer und niedriger Dielektrizitätskonstanten ausgewählt.

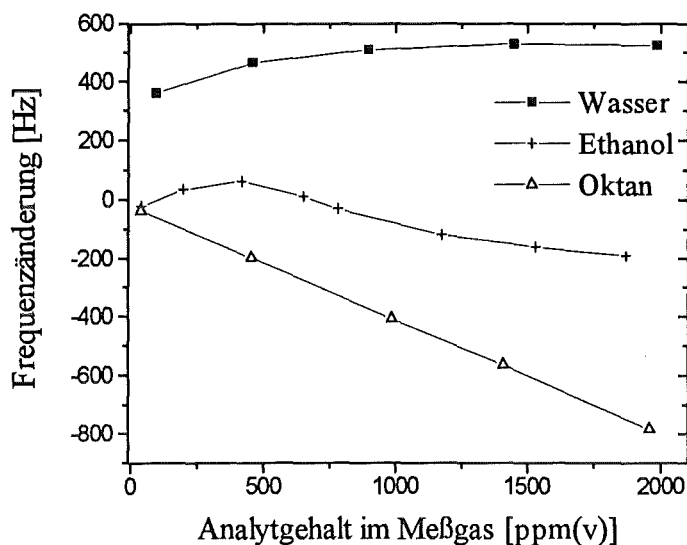


Abbildung 8.7: Abhängigkeit der Frequenzänderung eines unbeschichteten Siemens-Bauelements von der beaufschlagten Menge der Analytgas Wasser, Ethanol und Oktan. Die Meßpunkte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit miteinander verbunden.

Abbildung 8.7 zeigt ein typisches Verhalten für unbeschichtete Siemens OFW-Bauelemente. Das gleiche OFW-Bauelement wurde jeweils mit Wasser, Ethanol und Oktan begast. Eine Begasung des Bauelements mit Wasser führte bereits bei einem Analytgasgehalt von 96 ppm(v) im Meßgas zu einer positiven Frequenzänderung von 360 Hz. Diese nimmt mit Erhöhung des Wassergehalts im Meßgas auf 895 ppm(v) auf etwa 500 Hz zu. Bei höheren Wassergehalten steigt die Frequenzänderung nur noch wenig. Wird Ethanol als Analytgas eingesetzt, so wird eine völlig andere Abhängigkeit der Frequenzänderung vom Analytgasgehalt im Meßgas beobachtet. Beim Beaufschlagen des Bauelements mit Meßgas mit einem Ethanolgehalt von 40 ppm(v) wurde eine negative Frequenzänderung bestimmt. Bei Ethanolgehalten zwischen 200 und 650 ppm(v) wurden positive Frequenzänderungen, bei höheren Analytgasgehalten wieder negative Frequenzänderungen gemessen. Mit Oktan als Analytgas wurde immer eine negative Frequenzänderung gemessen, die proportional zum Analytgasgehalt war.

Die unterschiedlichen Kurvenverläufe der Frequenzänderung in Abhängigkeit von den Gehalten der jeweiligen Analyten im Meßgas lassen sich über den zusätzlich zu der Massebelegung auftretenden Einfluß der Oberflächenkapazität auf die Meßsignale erklären. Die gemessenen Kurven sind das Ergebnis der Überlagerung zweier Effekte. Die mit steigendem Analytgasgehalt zunehmende Massebelegung des Bauelements führt zu einer zunehmend negativeren Frequenzänderung. Der kapazitive Einfluß bedingt mit steigendem Analytgasgehalt eine Zunahme der Frequenzänderung.

Wasser hat eine relativ hohe Dielektrizitätskonstante von 711,27 pF/m. Daher tritt ein im Vergleich zu den beiden anderen verwendeten Analyten besonders großer Einfluß der Änderung der Oberflächenkapazität auf die Meßsignale auf. Bei kleinen Analytgehalten ist der kapazitive Effekt im Vergleich zum Massebelegungseffekt besonders groß, was am hohen positiven Anfangswert der Frequenzänderung beim ersten Meßpunkt und der großen Zunahme der Frequenzänderung bei Erhöhung der Analytgasgehalte zu erkennen ist. Mit zunehmendem Analytgasgehalt im Meßgas wird der Einfluß der Massebelegung auf das Meßsignal größer, wodurch der kapazitive Effekt größtenteils kompensiert wird.

Die Dielektrizitätskonstante von Ethanol liegt mit einem Wert von 226,08 pF/m zwischen der der beiden anderen Analyten. Bei sehr kleinen Analytgasgehalten dominiert der Einfluß der Massebelegung das Meßsignal, bei einem Analytgasgehalt von 40 ppm(v) liegt daher die hervorgerufene Frequenzänderung in der gleichen Größenordnung wie bei der Beaufschlagung des Bauelements mit Oktan. Bei den Meßpunkten mit Ethanolgehalten zwischen 200 und 650 ppm(v) ist deutlich der kapazitive Einfluß auf die Meßsignale zu erkennen. Der Einfluß des kapazitiven Effekts im Verhältnis zum Masseeffekt nimmt zunächst zu und bei höheren Ethanolgehalten wieder ab. Bei Ethanolgehalten ab 781 ppm(v) wird wieder eine negative Frequenzänderung gemessen.

Oktan hat eine Dielektrizitätskonstante von 17,23 pF/m. Mit zunehmendem Oktangehalt im Meßgas wird eine dazu proportionale Abnahme der Frequenzänderung gemessen. Das deutet darauf hin, daß hier kapazitive Effekte vernachlässigbar klein sind.

Wie aus Abbildung 3.3 und Kapitel 3.3.2 hervorgeht, sind erst bei einer Oberflächenleitfähigkeit im Bereich von 10^{-7} S oder höher Frequenzänderungen von einigen Hundert Herz aufgrund von Änderungen der Oberflächenkapazität der OFW-Bauelemente zu erwarten. Es kann daher geschlossen werden, daß die Oberflächenleitfähigkeit der piezoelektrischen Substrate im oben genannten Bereich liegt.

Der Einfluß von kapazitiven Effekten auf das Meßsignal kann sich störend auf die Linearität von Kalibriergeraden auswirken. Durch geeignete Sensorbeschichtungen konnten für alle in dieser Arbeit verwendeten Analyten Sensoren hergestellt werden, bei denen der Einfluß der Oberflächenkapazität auf das Meßsignal vernachlässigbar klein ist. Bei diesen Sensoren werden ausschließlich Meßsignale mit negativer Frequenzänderung gemessen, die dem Analytgasgehalt im Meßgas proportional sind. Eine Ausnahme hiervon bildet Wasser. Beim Begasen der Sensoren mit Meßgas mit sehr geringen Wassergehalten wird zunächst eine kleine positive Frequenzänderung gemessen. Diese erreicht einen Maximalwert und nimmt dann proportional zu dem Wassergehalt ab.

Um einen Sensor zu erhalten, der eine zu dem Wassergehalt proportionale Frequenzänderung zeigt, wurde untersucht, wie mit heißem Wasserdampf behandelte, unbeschichtete OFW-Bauelemente auf einen steigenden Wassergehalt im Meßgas ansprechen. Durch die Wasserdampfbehandlung sollte die Aluminiumoxidmenge auf der Bauelementoberfläche erhöht werden. Damit wird auch die Massebelegung des Bauelements und die Sorption bzw. Anlagerung von Wasser erhöht. Somit sollte der kapazitive Einfluß auf das Meßsignal bei der Begasung des Bauelements mit Wasser geringer werden.

Zur Durchführung der Wasserdampfbehandlung wurden Siemens-Bauelemente in einer Teflonbombe auf einem Aluminiumträger fixiert. Nach Zugabe von 0,5 ml Wasser wurde die Teflonbombe verschlossen und bei 140°C zwei Stunden im Trockenschrank erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die behandelten Bauelemente unter dem Mikroskop untersucht. Wie schon in Kapitel 3.3.1 erwähnt wurde, ist nach der Wasserdampfbehandlung die Anzahl an kleinen weißen Partikeln auf der Bauelementoberfläche erhöht. Die Dämpfung der behandelten Bauelemente ist gegenüber den unbehandelten Bauelementen um durchschnittlich 1,5 dB bis 2,0 dB erhöht, ihre Resonanzfrequenz im Oszillatorschaltkreis um durchschnittlich 50 kHz geringer. Die erhöhte Dämpfung läßt sich auf die erhöhte Massebelegung durch das erzeugte Aluminiumoxid oder auf eine partielle Zerstörung der Aluminiumstrukturen zurückführen. Die gegenüber den unbehandelten Bauelementen niedrigere Resonanzfrequenz kann über die erhöhte Massebelegung durch entstandenes Aluminiumoxid erklärt werden.

Die wasserdampfbehandelten Siemens-Bauelemente wurden mit Meßgas mit unterschiedlichen Wassergehalten begast. Die Frequenzänderungen in Abhängigkeit vom Wassergehalt im Meßgas sind am Beispiel eines Bauelements in Abbildung 8.8 dargestellt. Zum Vergleich wurde

auch eine entsprechende Messung mit einem unbehandelten Bauelement in das Diagramm aufgenommen.

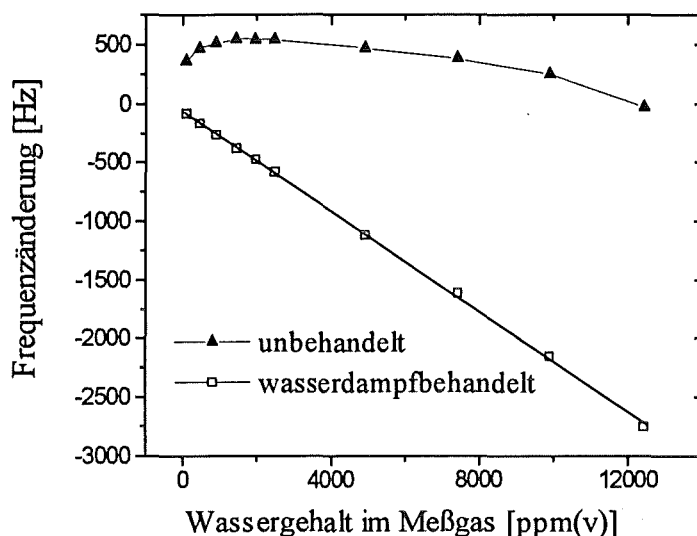


Abbildung 8.8: Abhängigkeit der Frequenzänderung von der beaufschlagten Wassermenge am Beispiel eines unbehandelten und eines mit heißem Wasserdampf behandelten Siemens-Bauelements. Die Meßpunkte des unbehandelten OFW-Bauelements sind aus Gründen der Übersichtlichkeit miteinander verbunden. Der Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden, die die Meßpunkte des wasserdampfbehandelten Siemens-Bauelements miteinander verbindet, ist größer als 0,999.

Der Kurvenverlauf des unbehandelten Bauelements wurde bereits oben besprochen. Im Gegensatz zu diesem zeigt das wasserdampfbehandelte Bauelement eine lineare Abhängigkeit der Frequenzänderung von dem Wassergehalt des Meßgases. Das bedeutet, daß der Einfluß einer Änderung der Oberflächenkapazität auf das Meßsignal vernachlässigbar klein ist.

Sato fand vergleichbare Ergebnisse bei Delay-Line-Bauelementen [Sat94]. Er brachte Aluminium- und Aluminiumoxidfilme jeweils gleicher Höhe auf die Delay-Line-Bauelemente auf und ermittelte die Einfügedämpfungen. Bei den Bauelementen mit Aluminiumoxid konnte eine 6,7 mal größere Einfügedämpfung als bei denen mit Aluminium gemessen werden. Das bedeutet, die Dämpfung müßte bei einer von Aluminium zu Aluminiumoxid umgewandelten Schicht größer werden. Weiterhin stellte er fest, daß dickere Aluminiumoxidfilme sensitiver auf Wasser waren als dünnere. Für die in dieser Arbeit beschriebene Beobachtung bedeutet das, daß die Umwandlung von Aluminium zu Aluminiumoxid und die damit verbundene Vergrößerung der auf dem Bauelement befindlichen Aluminiumoxidmenge zu der bereits beschriebenen Erhöhung der Dämpfung führen sollte. Das Begasen der mit Aluminiumoxid beschichteten Bauelemente mit Wasser bewirkt nach [Sat94] vor allem eine mechanische Störung der Geschwindigkeit der Oberflächenwelle und nur unwesentlich eine elektrische Störung. Das bedeutet, daß die Frequenzänderung unwesentlich durch die Änderung der Oberflächenleitfähigkeit oder der Oberflächenkapazität der wellenführenden Schicht beeinflusst wird, sondern maßgeblich durch eine Änderung der Massebelegung, wie es auch oben für die wasserdampfbehandelten Bauelemente postuliert wurde.

Ein mit heißem Wasserdampf behandeltes Siemens-Bauelement reagiert etwa 10 mal sensitiver auf Wasser als auf die anderen in dieser Arbeit verwendeten Analyten.

8.1.4 Einfluß der Kapazität der IDT auf die Meßsignale

Ändert sich die Kapazität der IDT bei der Beschichtung der OFW-Bauelemente oder beim Begasen der Sensoren mit einem Analyten, so kann die Beschichtungsfrequenz oder das Meßsignal von dieser Kapazitätsänderung beeinflusst werden (siehe Kapitel 3.4). Die Änderung der Kapazität der IDT läßt sich mit dem bereits erwähnten Netzwerkanalysator experimentell bestimmen. Die Messungen der IDT-Kapazitäten erfolgten bei einer Bestimmungsfrequenz von 400 MHz.

Zunächst wurde untersucht, inwieweit die IDT-Kapazität durch eine Belegung von Siemens-Bauelementen mit verschiedenen Beschichtungsmaterialien beeinflusst wird. Dazu wurden diese mit PBCPS, PECH, PVP und PIB beschichtet. Das Aufbringen der Beschichtungen führte immer zu einer Erhöhung der IDT-Kapazität. Die stärksten Effekte zeigten die mit PECH beschichteten Sensoren. Ein auf -5,2 MHz mit PECH beschichteter Sensor zeigt z.B. im Vergleich zum unbeschichteten Bauelement eine Kapazitätserhöhung um 0,065 pF.

Die mit den vier verschiedenen Polymeren beschichteten Sensoren wurden mit Wasser, Ethanol und Toluol begast. Die stärkste Abhängigkeit der IDT-Kapazitätsänderung bei den Analytbeugasungen zeigten die mit PECH beschichteten Sensoren. In Abbildung 8.9 ist die IDT-Kapazitätsänderung eines auf -5,2 MHz mit PECH beschichteten Sensors in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Analytgasgehalten von Wasser, Ethanol oder Toluol im Meßgas dargestellt. Als Nullpunkt der Kapazitätsänderung wurde diejenige IDT-Kapazität gewählt, die bei einer Begasung des Sensors ohne Analytzusatz auftritt. Da die Meßgenauigkeit des Netzwerkanalysators bei niedrigen Analytgasgehalten nicht sehr hoch ist, mußten, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, relativ hohe Analytgasgehalte für die Bestimmungen eingesetzt werden. Die bei einer Analytbeugasung gemessenen IDT-Kapazitätsänderungen waren reversibel und reproduzierbar (Streuung der Meßwerte bei fünf Messungen: 12 %).

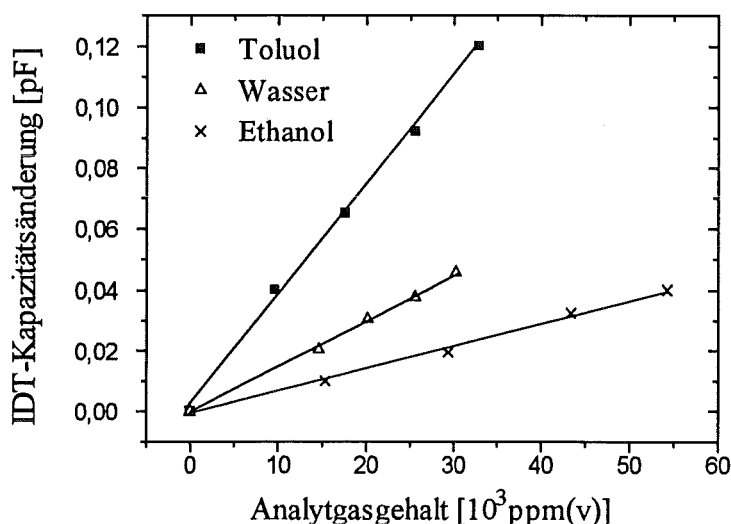


Abbildung 8.9: Abhängigkeit der mit dem Netzwerkanalysator bestimmten IDT-Kapazitätsänderung eines auf -5,2 MHz mit PECH beschichteten Sensors von dem Analytgasgehalt im Meßgas. Als Analyten wurden Toluol, Wasser und Ethanol eingesetzt. Als Bezugspunkt für die IDT-Kapazitätsänderung wurde die IDT-Kapazität des Sensors gewählt, die bei einer Begasung ohne Analytzusatz erhalten wurde. Die Korrelationskoeffizienten der die jeweiligen Meßpunkte miteinander verbindenden Regressionsgeraden sind alle größer als 0,998.

Wie in Abbildung 8.9 zu erkennen ist, führt bei allen eingesetzten Analyten eine Erhöhung des Analytgasgehalts zu einer Vergrößerung der IDT-Kapazitätsänderung. Die größte IDT-Kapa-

zitätsänderung mit zunehmendem Analytgasgehalt wird bei einer Begasung mit Toluol erreicht, die geringste mit Ethanol.

Unter alleiniger Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstanten der drei eingesetzten Analyten wäre zu erwarten, daß Wasser die größte und Toluol die geringste Steigung der Regressionsgeraden aufweist. Obwohl der Verteilungskoeffizient K_{LSER} für Toluol bei PECH etwa um den Faktor 100 größer ist als der von Ethanol oder Wasser, läßt sich die hohe Steigung der Regressionsgeraden nicht damit begründen, da Toluol eine kleinere DK als PECH aufweist. Die Ursache liegt, ähnlich wie bei den in Kapitel 3.3.2 erwähnten IDT-Kapazitätssensoren, in der Quellung des Polymers PECH.

Abschätzung des Einflusses der IDT-Kapazitätsänderung auf das Meßsignal:

Aus diesen Meßergebnissen läßt sich abschätzen, wie groß der Einfluß der IDT-Kapazitätsänderung auf das Meßsignal ist. Die Abschätzung kann aber, aufgrund der mit dem Netzwerkanalysator nur bei sehr hohen Analytgasgehalten meßbaren IDT-Kapazitätsänderung, nur einen Anhaltspunkt für die Größenordnung des Effekts liefern. Im folgenden soll am Beispiel eines mit PECH auf -5,2 MHz beschichteten Sensors untersucht werden, wie groß der Einfluß der IDT-Kapazitätsänderung auf das Meßsignal bei einer Begasung des Sensors mit 100 ppm(v) Toluol ist.

Wird dieser Sensor im Oszillatorschaltkreis bei einer Phasenlage von -110° betrieben und mit 100 ppm(v) Toluol begast, wird ein Meßsignal von - 8700 Hz aufgenommen. Der Einfluß der Kapazitätsänderung auf das Meßsignal läßt sich abschätzen, indem die Kapazitätsänderung aus der Regressionsgeraden für 100 ppm(v) Toluol bestimmt wird. Sie ergibt sich zu etwa $3,7 \cdot 10^{-4}$ pF, was nach Abbildung 3.5 etwa einer Änderung der Frequenz um -500 Hz entspricht. Das bedeutet, daß 500 Hz des Meßsignals auf die IDT-Kapazitätsänderung zurückzuführen sind. Dies entspricht etwa einem Wert von 6 % des Meßsignals.

Wird der Sensor bei einer Phasenlage von -120° oder bei einer noch kleineren Phasenlage betrieben, ist nach den berechneten Kurven von Abbildung 3.5 der Einfluß der IDT-Kapazität auf das Meßsignal vernachlässigbar klein.

Aus dem oben beschriebenen geht hervor, daß die Kapazitätsänderung der IDT unter bestimmten Umständen einen Einfluß auf das Meßsignal hat. Die Kenntnis dieses Einflusses läßt sich folgendermaßen für analytische Bestimmungen nutzen:

1. Für sehr geringe Analytgasgehalte im Meßgas kann es wichtig sein, die Sensitivität eines Sensors durch Ausnutzen des Einflusses der IDT-Kapazität auf das Meßsignal zu erhöhen.
2. Zur Bestimmung von Beschichtungsfrequenzen, die zu der Berechnung von Beschichtungshöhen oder Verteilungskoeffizienten benötigt werden, darf die IDT-Kapazität die Beschichtungsfrequenz nicht beeinflussen, da die Berechnungen sonst verfälscht würden. Um IDT-Kapazitätseinflüsse auf das Meßsignal vernachlässigbar klein zu halten, muß der Sensor bei einer Phasenlage von weniger als -120° betrieben werden.

8.1.5 Viskoelastizität

8.1.5.1 Einfluß des Scher-Speicher-Moduls auf den Verlauf von Dämpfung und Beschichtungsfrequenz bei einer Zunahme der Beschichtungshöhe

In Kapitel 3.5.3 wurde anhand von Berechnungen für beschichtete Murata- und Siemens-Bauelemente gezeigt, inwieweit eine Variation des Scher-Speicher-Moduls G' den Verlauf der Beschichtungsfrequenz und der Dämpfung in Abhängigkeit von der Polymerhöhe für ein akustisch dickes Polymer der Dichte 1 kg/l beeinflusst. Die elastischen Moduln wurden bei den

Berechnungen so gewählt, daß sie im Rahmen der üblichen Größenordnungen für Polymere liegen. In diesem Kapitel werden experimentell ermittelte Kurvenverläufe der Beschichtungsfrequenz und der Dämpfung in Abhängigkeit von der Beschichtungshöhe verschiedener Polymere dargestellt und mit den berechneten Kurvenverläufen verglichen.

Die Untersuchungen wurden für die drei Polymere PVP, PDMS und PECH auf Siemens- und Murata-Bauelementen durchgeführt. Diese Polymere weisen verschiedene Viskositäten auf: PVP und PDMS sind niederviskos, PECH ist hochviskos. Als Maß für die Beschichtungshöhe der Sensoren dient die Anzahl der Überfahrungen der Bauelemente mit dem Airbrush-Dispenser. Die Beschichtungsfrequenz der hergestellten Sensoren wurde beim Betrieb im Oszillatorschaltkreis, die Dämpfung mit Hilfe des Netzwerkanalysators bestimmt.

Kurvenverläufe der Murata-Bauelemente:

Die Kurvenverläufe der Beschichtungsfrequenzen und der Dämpfungen in Abhängigkeit von der Anzahl der Überfahrungen eines Murata-Bauelements mit dem Airbrush-Dispenser sind in den Abbildungen 8.10 und 8.11 dargestellt. Die Kurvenverläufe der unterschiedlich beschichteten Bauelemente sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da für jede Polymerbeschichtung die einzustellenden Parameter bei dem Airbrush-Dispenser optimiert werden mußten (siehe dazu Kapitel 7.2). Das heißt, die gleiche Anzahl der Überfahrungen entspricht bei den verschiedenen Bauelementen einer unterschiedlichen Menge an aufgetragenem Polymer. Für eine Beschichtungsart kann jedoch davon ausgegangen werden, daß bei jeder einzelnen Überfahrung jeweils die gleiche Polymermenge auf dem Bauelement aufgetragen wird.

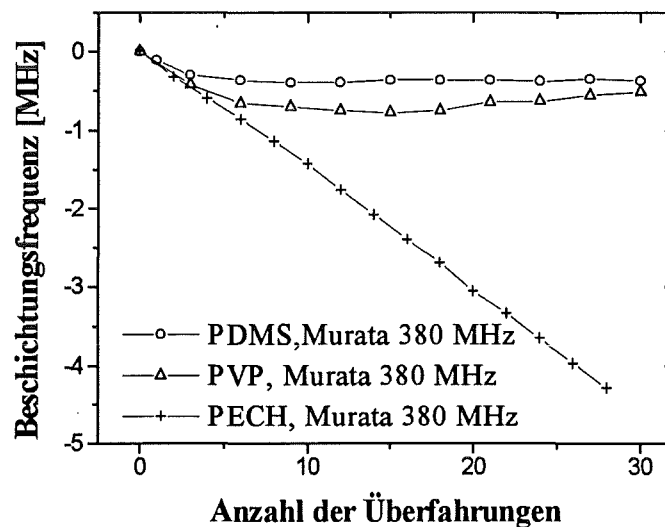


Abbildung 8.10: Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von mit PDMS, PVP bzw. PECH beschichteten Sensoren von der Anzahl der Überfahrungen eines Murata-Bauelements mit dem Airbrush-Dispenser. Die Meßpunkte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit miteinander verbunden.

Der mit PECH beschichtete Sensor zeigt eine lineare Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Anzahl der Überfahrungen. Dieser Verlauf ist vergleichbar mit dem in Kapitel 3.5.3 berechneten Verlauf der Beschichtungsfrequenz mit der Polymerhöhe für einen Sensor, dessen Polymerbeschichtung ein Scher-Speicher-Modul von $G' = 10^{10}$ Pa aufweist (siehe Abbildung 3.8). Die mit den niederviskosen Polymeren PVP und PDMS beschichteten Sensoren zeigen einen anderen Verlauf. Die Beschichtungsfrequenz des mit PDMS beschichteten Sensors nimmt zunächst mit der Anzahl der Überfahrungen ab. Ab einer Anzahl von etwa sieben Überfahrungen liegt die Beschichtungsfrequenz nahezu konstant bei -0,45 MHz. Ab einer Überfahrungsanzahl von etwa 24 steigt sie leicht an. Die Beschichtungsfrequenz des mit PVP beschich-

teten Sensors nimmt zunächst mit der Anzahl der Überfahrungen ab, zeigt ein schwach ausgeprägtes Minimum von etwa $-0,8$ MHz bei 15 Überfahrungen und steigt dann wieder an. Bei 30 Überfahrungen beträgt die Beschichtungsfrequenz etwa $-0,5$ MHz. Die Kurvenverläufe der mit PDMS und PVP beschichteten Sensoren ähneln den berechneten Kurven für polymerbeschichtete Sensoren mit einem Scher-Speicher-Modul G' von 10^6 Pa und 10^7 Pa der Abbildung 3.8.

Der Verlauf der Beschichtungsfrequenz mit der Anzahl der Überfahrungen des mit dem hochviskosen Polymer PECH beschichteten Sensors ähnelt dem Kurvenverlauf für hochviskose Polymere mit einem Scher-Speicher-Modul von $G' = 10^{10}$ Pa. Auch die Kurvenverläufe der mit den niederviskosen Polymeren PDMS und PVP beschichteten Sensoren ähneln den berechneten Kurvenverläufen von niederviskosen Polymeren. Die nach dem Modell von Martin [Mar94] berechneten Kurvenverläufe sind demnach qualitativ dazu geeignet, die experimentell ermittelten Kurvenverläufe zu beschreiben.

In Abbildung 8.11 ist die Dämpfung in Abhängigkeit von der Anzahl der Überfahrungen des Airbrush-Dispensers für die oben angegebenen polymerbeschichteten Sensoren dargestellt. Für diese Bestimmung wurden dieselben Sensoren eingesetzt wie bei der oben angegebenen Bestimmung der Beschichtungsfrequenz.

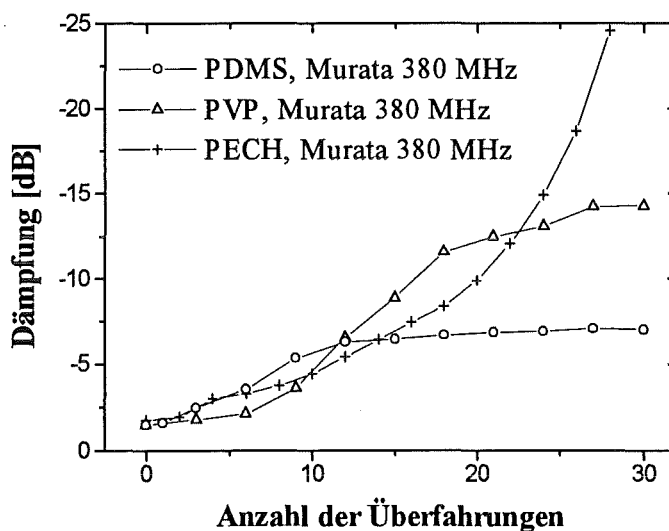


Abbildung 8.11: Abhängigkeit der Dämpfung von mit PDMS, PVP bzw. PECH beschichteten Sensoren von der Anzahl der Überfahrungen eines Murata-Bauelements mit dem Airbrush-Dispenser. Die Meßpunkte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit miteinander verbunden.

Auch hier treten bei den Sensoren mit verschiedenen viskosen Polymerbeschichtungen unterschiedliche Kurvenverläufe auf. Der mit PECH beschichtete Sensor zeigt im gemessenen Bereich eine parabelförmige Abhängigkeit der Dämpfung von der Anzahl der Überfahrungen. Dieser Verlauf ist vergleichbar mit dem berechneten Verlauf der Dämpfungskurve für einen polymerbeschichteten Sensor mit einem Scher-Speicher-Modul von $G' = 10^9$ Pa (siehe Abbildung 3.9). Die mit den niederviskosen Polymeren PVP und PDMS beschichteten Sensoren zeigen einen anderen Verlauf. Der Betrag der Dämpfung des mit PDMS beschichteten Sensors nimmt bis zu etwa 12 Überfahrungen zu und erreicht dann einen nahezu konstanten Wert von etwa 7 dB. Der Betrag der Dämpfung des mit PVP beschichteten Sensors nimmt zunächst schwach mit der Anzahl der Überfahrungen zu. Zwischen 6 und 18 Überfahrungen steigt der Betrag der Dämpfung dann um annähernd 10 dB an. Bei einer weiteren Erhöhung der Überfahrungsanzahl ist die Steigung der Dämpfungskurve wieder kleiner. Die Kurvenverläufe der mit

PDMS und PVP beschichteten Sensoren ähneln den für $G' = 10^6$ Pa und $G' = 10^7$ Pa berechneten Kurven der Abbildung 3.9.

Aus dem Vergleich der gemessenen und der berechneten Kurvenverläufe wird deutlich, daß nicht nur die Kurvenverläufe der Beschichtungsfrequenz, sondern auch die der Dämpfung, bei steigender Polymerhöhe stark von der Höhe des Scher-Speicher-Moduls des Polymers beeinflusst werden. Die mit den niederviskosen Polymeren beschichteten Sensoren zeigen sowohl bei dem Verlauf der Beschichtungsfrequenz als auch beim Verlauf der Dämpfung mit der Anzahl der Überfahrungen Ähnlichkeiten mit den berechneten Kurvenverläufen bei $G' = 10^6$ Pa und $G' = 10^7$ Pa. Dem mit PECH beschichteten Sensor lassen sich berechnete Kurvenverläufe mit $G' = 10^9$ Pa bzw. $G' = 10^{10}$ Pa zuordnen.

Kurvenverläufe der Siemens-Bauelemente:

Abbildung 8.12 und Abbildung 8.13 zeigen die Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz und der Dämpfung von der Anzahl der Überfahrungen mit dem Airbrush-Dispenser von mit PDMS, PVP bzw. PECH beschichteten Siemens-Bauelementen. Aus dem gleichen Grund wie oben beschrieben, entspricht auch hier eine bestimmte Anzahl von Überfahrungen bei den verschiedenen Sensoren einer unterschiedlichen Menge an aufgetragenem Polymer.

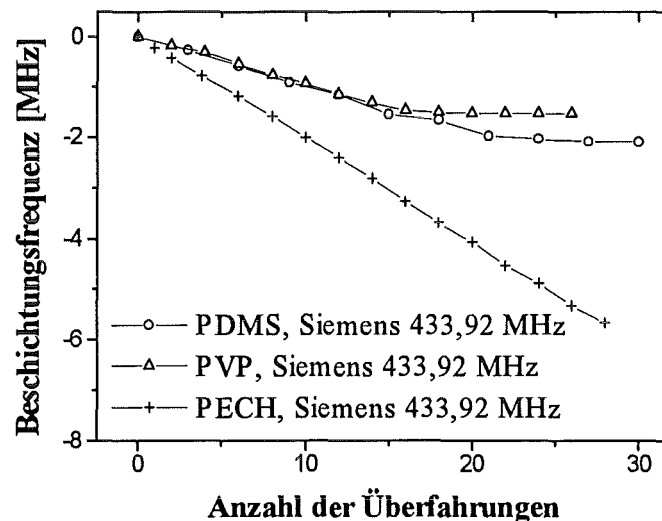


Abbildung 8.12: Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von mit PDMS, PVP bzw. PECH beschichteten Sensoren von der Anzahl der Überfahrungen eines Siemens-Bauelements mit dem Airbrush-Dispenser. Die Meßpunkte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit miteinander verbunden.

Das mit PECH beschichtete Siemens-Bauelement zeigt, wie auch das beschichtete Murata-Bauelement, eine lineare Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Anzahl der Überfahrungen. Auch hier ist der Kurvenverlauf vergleichbar mit dem berechneten Verlauf der Beschichtungsfrequenz eines Sensors, dessen Polymerbeschichtung ein Scher-Speicher-Modul von $G' = 10^{10}$ Pa aufweist (siehe Abbildung 3.10). Die mit den niederviskosen Polymeren PVP und PDMS beschichteten Sensoren weisen bis ungefähr 15 Überfahrungen eine lineare Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz von der Anzahl der Überfahrungen auf. Danach flachen beide Kurven stark ab. Der mit PDMS beschichtete Sensor weist bei 25 Überfahrungen eine Beschichtungsfrequenz von etwa -2 MHz, der mit PVP beschichtete Sensor eine Beschichtungsfrequenz von etwa -1,6 MHz auf. Diese beiden Kurvenverläufe ähneln den für $G' = 10^6$ Pa und $G' = 10^7$ Pa (bis zu einer Beschichtungshöhe von etwa 125 nm) berechneten Kurven der Abbildung 3.10.

Ein Vergleich der berechneten mit experimentell bestimmten Ergebnissen zeigt, daß auch bei den beschichteten Siemens-Bauelementen die Kurvenverläufe vom Scher-Speicher-Modul der Polymerbeschichtung beeinflusst werden. Dabei lassen sich den Sensorbeschichtungen auf den Siemens-Bauelementen die gleichen Scher-Speicher-Moduln zuordnen wie auf den Murata-Bauelementen.

Abbildung 8.13 zeigt die Dämpfung in Abhängigkeit von der Anzahl der Überfahrungen des Airbrush-Dispensers für die mit unterschiedlichen Polymeren beschichteten Siemens-Bauelemente.

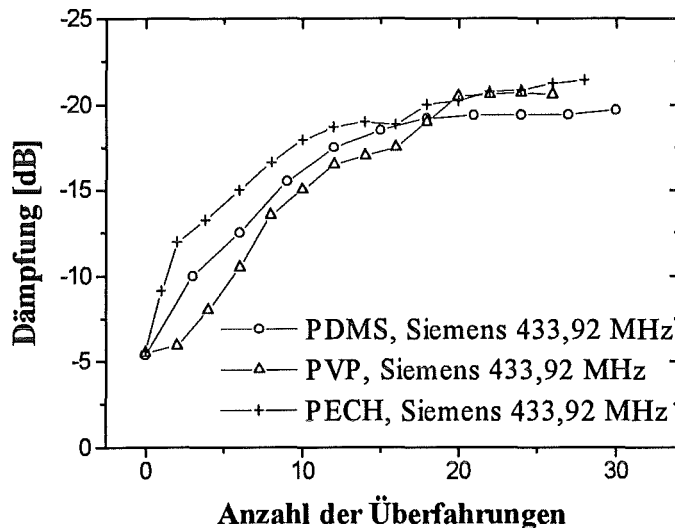


Abbildung 8.13: Abhängigkeit der Dämpfung von mit PDMS, PVP bzw. PECH beschichteten Sensoren von der Anzahl der Überfahrungen eines Siemens-Bauelements mit dem Airbrush-Dispenser. Die Meßpunkte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit miteinander verbunden.

Alle Sensoren in Abbildung 8.13 weisen eine ähnliche Abhängigkeit der Dämpfung von der Anzahl der Überfahrungen des Airbrush-Dispensers auf. Sämtliche Kurvenverläufe lassen sich den berechneten Kurvenverläufen für Polymere mit einem Scher-Speicher-Modul von $G' = 10^6$ Pa und $G' = 10^7$ Pa der Abbildung 3.11 zuordnen.

Den Sensoren mit niederviskosen Polymerbeschichtungen (PVP und PDMS) werden damit die gleichen Scher-Speicher-Moduln wie bei der Besprechung von Abbildung 8.12 zugewiesen. Das mit PECH beschichtete Siemens-Bauelement zeigt einen Kurvenverlauf der Dämpfungskurve, der einem berechneten Kurvenverlauf für niederviskose Polymerbeschichtungen entspricht. Hier beeinflusst der Scher-Speicher-Modul der Polymerbeschichtung den Kurvenverlauf nicht in der Weise, wie sie durch das Modell von Martin [Mar94] vorhergesagt wird.

Zusammenfassung:

Die Untersuchungen der Beschichtungsfrequenz und Dämpfung in Abhängigkeit von der Anzahl der Überfahrungen zeigen für die verschieden beschichteten Bauelemente, daß die Scher-Speicher-Moduln G' und damit die Viskoelastizität der Polymerbeschichtungen die Kurvenverläufe beeinflussen. Die nach dem Modell von Martin berechneten Kurvenverläufe [Mar94] eignen sich mit nur einer Ausnahme (Dämpfungsverhalten des mit PECH beschichteten Siemens-Bauelements) gut zur qualitativen Beschreibung des experimentell gefundenen Zusammenhangs. Dieser Ansatz eignet sich damit wesentlich besser zur Beschreibung der experimentell ermittelten Zusammenhänge als der Ansatz nach Wohltjen, der sie im Fall der Beschichtungsfrequenz nur ungenügend oder im Fall der Dämpfung gar nicht beschreiben kann. Alle Kurven-

verläufe zeigen bei kleiner Überfahungszahl eine nahezu lineare Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz bzw. der Dämpfung von der Überfahungszahl. In diesem Bereich der Beschichtungshöhe verhalten sich die Polymerbeschichtungen akustisch dünn und die Kurvenverläufe lassen sich durch die Gleichungen 3.14 und 3.15 beschreiben.

Der Nachweis des Einflusses des Scher-Speicher-Moduls auf die Kurvenverläufe von Frequenzänderung und Dämpfung bei einer Temperaturänderung oder bei Analytbegasung wurde von Martin experimentell belegt [Mar94].

Der Nachweis des Einflusses des Scher-Speicher-Moduls auf die Kurvenverläufe von Beschichtungsfrequenz und Dämpfung bei steigender Polymerhöhe wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal experimentell erbracht.

8.1.5.2 Einfluß des Scher-Speicher-Moduls der Polymerbeschichtung auf die Sensitivität von Sensoren

In diesem Kapitel wird anhand von Berechnungen und Experimenten der Einfluß des Scher-Speicher-Moduls auf die Sensitivität von Sensoren mit akustisch dicken Beschichtungen untersucht. Hierbei wird die Höhe des Scher-Speicher-Moduls G' während der Analytbegasung als konstant angesehen und der Einfluß der Quellung auf die Sensitivität der Sensoren vernachlässigt. Auf den Einfluß der Quellung (und damit auch einer Änderung des Scher-Speicher-Moduls) auf die Sensitivität von Sensoren wird in Kapitel 8.1.7 anhand der Untersuchung von akustisch dünnen Sensorbeschichtungen eingegangen.

Berechnung des Einflusses des Scher-Speicher-Moduls auf die Sensitivität:

Der Einfluß der viskoelastischen Größen der Polymerbeschichtung auf die Größe der Frequenzänderung läßt sich durch Verknüpfen der Gleichungen (3.11) und (2.4) für akustisch dicke Sensorbeschichtungen berechnen. Der Einfluß der Sorption eines Analyten in die Sensorbeschichtung wird dabei folgendermaßen berücksichtigt: Wird ein Sensor mit einem Analyten begast, führt die Sorption des Analyten in die Beschichtung zu einer Vergrößerung der Höhe und der Dichte der Beschichtung. Die Polymerhöhe h und die Dichte des Polymers ρ werden dabei zu einer Funktion $h(C_{\text{Beschichtung}}^A)$ und $\rho(C_{\text{Beschichtung}}^A)$ der Konzentration des Analyten in der Beschichtung $C_{\text{Beschichtung}}^A$. Die Abhängigkeit der Höhe der Beschichtung von der Analytkonzentration läßt sich in erster Näherung berechnen nach [Mar94]:

$$h(C_{\text{Beschichtung}}^A) = h_0 (1 + C_{\text{Beschichtung}}^A \rho_L^{-1}) \quad (8.3)$$

h_0 : Höhe der Beschichtung bei $C_{\text{Beschichtung}}^A = 0$ [m]

Die Abhängigkeit der Dichte der Beschichtung von der Konzentrationsänderung des Analyten in der Beschichtung läßt sich in erster Näherung berechnen nach [Mar94]:

$$\rho(C_{\text{Beschichtung}}^A) = \frac{\rho_0 + C_{\text{Beschichtung}}^A M}{1 + C_{\text{Beschichtung}}^A \rho_L^{-1}} \quad (8.4)$$

ρ_0 : Dichte der Beschichtung bei $C_{\text{Beschichtung}}^A = 0$ [kg/m³]

M : Molekulargewicht [kg/mol]

Werden die Gleichungen (3.11), (2.4), (8.3) und (8.4) kombiniert, dann läßt sich die Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Analytkonzentration in der Beschichtung für verschiedene elastische Moduln berechnen. Diese Berechnung liegt den Geraden in Abbildung 8.14 und Abbildung 8.15 zugrunde. Nur die mit Wohltjen bezeichnete Gerade wurde durch Verknüpfung von Gleichung (3.18) mit den Gleichungen (2.4), (8.3) und (8.4) berechnet.

Berechnung für das Murata-Bauelement mit einer Polymerbeschichtung von 400 nm:

Abbildung 8.14 zeigt die berechnete Frequenzänderung eines 400 nm hoch beschichteten Murata-Bauelements in Abhängigkeit von der Konzentration des Analyten Xylol in der Beschichtung. Dabei wurde angenommen, daß die Dichte der Polymerbeschichtung 1 kg/l beträgt. Für die nach dem Modell von Martin [Mar94] berechneten Geraden wurde ein Scher-Verlust-Modul $G'' = 10^8$ Pa eingesetzt und der Scher-Speicher-Modul G' zwischen 10^7 Pa und 10^{10} Pa variiert.

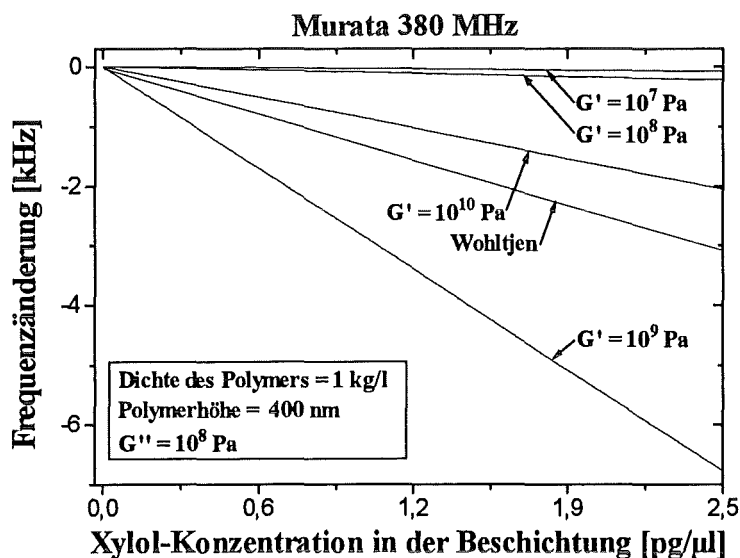


Abbildung 8.14: Berechnete Frequenzänderung eines 400 nm hoch beschichteten Murata-Bauelements in Abhängigkeit von der Konzentration des Analyten Xylol in der Beschichtung. Dabei wurde angenommen, daß die Dichte der Polymerbeschichtung 1 kg/l beträgt. Für die nach dem Modell von Martin berechneten Geraden wurde ein Scher-Verlust-Modul $G'' = 10^8$ Pa eingesetzt und der Scher-Speicher-Modul G' zwischen 10^7 Pa und 10^{10} Pa variiert. Die mit Wohltjen bezeichnete Gerade wurde nach dem Ansatz von Wohltjen berechnet.

Abbildung 8.14 zeigt deutlich, daß die Frequenzänderung bei bestimmten Analyt-Konzentrationen in der Beschichtung stark von dem Scher-Speicher-Modul G' der Beschichtung abhängt. Für ein bestimmtes Scher-Speicher-Modul nimmt dabei der Betrag der Frequenzänderung linear mit der Erhöhung der Analytkonzentration zu. Große Geradensteigungen entsprechen einer hohen Sensitivität. Ein Sensor mit einer Polymerbeschichtung mit einem Scher-Speicher-Modul $G' = 10^7$ Pa zeigt bei einer Erhöhung der Analyt-Konzentration eine nur sehr geringe Frequenzänderung und damit auch eine geringe Sensitivität. Die Sensitivität nimmt für Sensoren mit einer Polymerbeschichtung mit einem Scher-Speicher-Modul $G' = 10^7$ Pa bis $G' = 10^9$ Pa zu. Sensoren mit Polymerbeschichtungen mit Scher-Speicher-Moduln $G' = 10^{10}$ Pa zeigen wieder niedrigere Sensitivitäten auf den Analyten.

Berechnung für das Siemens-Bauelement mit einer Polymerbeschichtung von 90 nm:

Abbildung 8.15 zeigt die berechnete Frequenzänderung in Abhängigkeit von der Konzentration des Analyten Xylol in der Beschichtung für ein 90 nm hoch beschichtetes Siemens-Bauelement. Auch hier wurde angenommen, daß die Dichte der Polymerbeschichtung 1 kg/l beträgt. Für die nach dem Modell von Martin [Mar94] berechneten Geraden wurde $K' = 10^{10}$ Pa, $K'' = 10^7$ Pa und $G'' = 10^8$ Pa eingesetzt. Der Scher-Speicher-Modul G' wurde zwischen 10^7 Pa und 10^{10} Pa variiert.

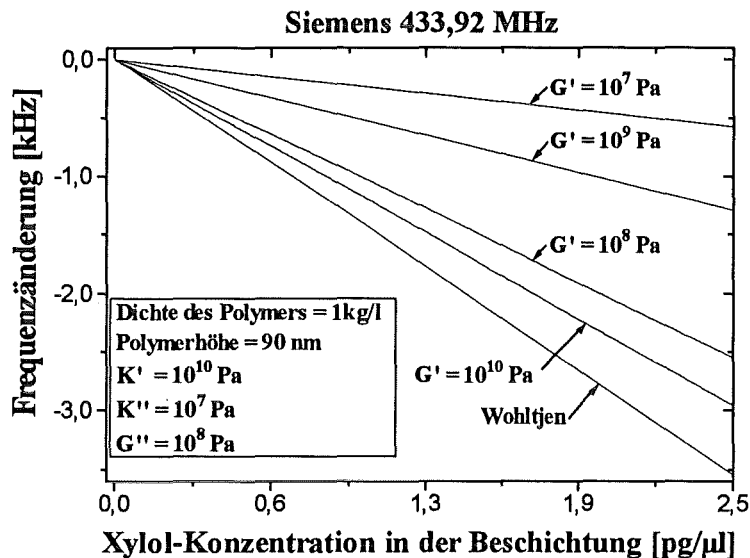


Abbildung 8.15: Berechnete Frequenzänderung eines 90 nm hoch beschichteten Siemens-Bauelements in Abhängigkeit von der Konzentration des Analyten Xylol in der Beschichtung. Dabei wurde angenommen, daß die Dichte der Polymerbeschichtung 1 kg/l beträgt. Für die nach dem Modell von Martin berechneten Geraden wurde ein K' von 10^{10} Pa, ein K'' von 10^7 Pa und ein G'' von 10^8 Pa eingesetzt und die Scher-Speicher-Moduln G' zwischen 10^7 Pa und 10^{10} Pa variiert. Die mit Wohltjen bezeichnete Gerade wurde nach dem Ansatz von Wohltjen berechnet.

Abbildung 8.15 zeigt die auch für Abbildung 8.14 besprochenen Abhängigkeiten. Allerdings hängen hier die Geradensteigungen und damit die Sensitivitäten der Sensoren in anderer Weise von den Scher-Speicher-Moduln der Beschichtungen ab. Wie auch beim beschichteten Murata-Bauelement zeigt das Siemens-Bauelement mit einer Polymerbeschichtung mit einem Scher-Speicher-Modul von 10^7 Pa bei einer Erhöhung der Analyt-Konzentration die kleinste Frequenzänderung und damit auch die geringste Sensitivität. Die nächst höhere Sensitivität weist der Sensor mit einer Polymerbeschichtung mit einem Scher-Speicher-Modul von 10^9 Pa auf. Dann folgen die Sensoren mit einer Polymerbeschichtung mit einem Scher-Speicher-Modul von 10^8 Pa und 10^{10} Pa. Die höchste Sensitivität wird den Sensoren nach der Wohltjen-Beziehung zugeschrieben.

Die nach dem Modell von Martin [Mar94] berechneten und oben dargestellten Abhängigkeiten der Frequenzänderung von der Analyt-Konzentration in der Polymerbeschichtung und dem Scher-Speicher-Modul G' gelten für akustisch dicke Beschichtungen und nur für die ausgewählte Beschichtungshöhe. Damit gelten auch die Steigungen der mit den verschiedenen Scher-Speicher-Moduln berechneten Geraden (Sensitivitäten) nur für die ausgewählte Beschichtungshöhe.

Die Steigungen der nach dem Modell von Martin berechneten Geraden sind proportional der Höhe der Beschichtung und der Steigung der Tangente an dem Punkt der entsprechenden

Kurve in Abbildung 3.8 und 3.10, der dieser Beschichtungshöhe entspricht. Für Sensoren mit akustisch dicken Beschichtungen mit einem Scher-Speicher-Modul, der kleiner oder gleich 10^8 Pa ist, muß daher ein Optimum der Sensitivität bei einer bestimmten Beschichtungshöhe auftreten. Nur für Sensoren, die mit einer akustisch dicken Beschichtung mit einem Scher-Speicher-Modul von 10^{10} Pa beschichtet sind, sollte nach den Berechnungen die Sensitivität proportional der Beschichtungshöhe sein.

Die Sensitivität von akustisch dünn beschichteten Sensoren läßt sich nach Gleichung (3.20) unter Einbeziehung der Gleichungen (8.3) und (8.4) berechnen. Danach ist die Sensitivität um so größer, je größer die Höhe der Beschichtung und je kleiner der Scher-Speicher-Modul G' ist. Aus der Gleichung geht auch hervor, daß die Beschichtungsfrequenz bei akustisch dünnen Beschichtungen proportional der Polymerhöhe sein muß. Bildet sich beim Beschichten der Bauelemente eine homogene Beschichtung aus, sollten die Polymerhöhe und die Beschichtungsfrequenz proportional der Anzahl der Überfahrungen mit dem Airbrush-Dispenser sein, wenn alle Sprüh-Parameter entsprechend richtig gewählt sind.

Experimenteller Nachweis des Einflusses des Scher-Speicher-Moduls auf die Sensitivität:

Wie nach den theoretischen Berechnungen erwartet und durch entsprechende Messungen bestätigt werden konnte, zeigen Sensoren, die mit den niederviskosen Polymeren PVP und PDMS beschichtet sind, nur bei dünnen Beschichtungen eine lineare Abhängigkeit der Sensitivität und der Beschichtungsfrequenz von der Anzahl der Überfahrungen. Bei diesen dünnen Beschichtungen verhält sich die Beschichtung akustisch dünn. Bei dickeren Beschichtungen, die sich akustisch dick verhalten, sind die Sensitivitäten und die Beschichtungsfrequenzen nicht mehr linear von der Beschichtungshöhe abhängig. Nur Sensoren, die mit hochviskosen Polymeren wie z.B. PIB oder PECH beschichtet sind, zeigen über den gesamten Meßbereich eine lineare Abhängigkeit der Sensitivität von der Anzahl der Überfahrungen mit dem Airbrush-Dispenser.

Dies zeigt die Abbildung 8.16 besonders deutlich am Beispiel von mit PDMS, PIB und PECH beschichteten Murata-Bauelementen, deren Sensitivität auf Xylol in Abhängigkeit von der Anzahl der Überfahrungen gemessen wurde.

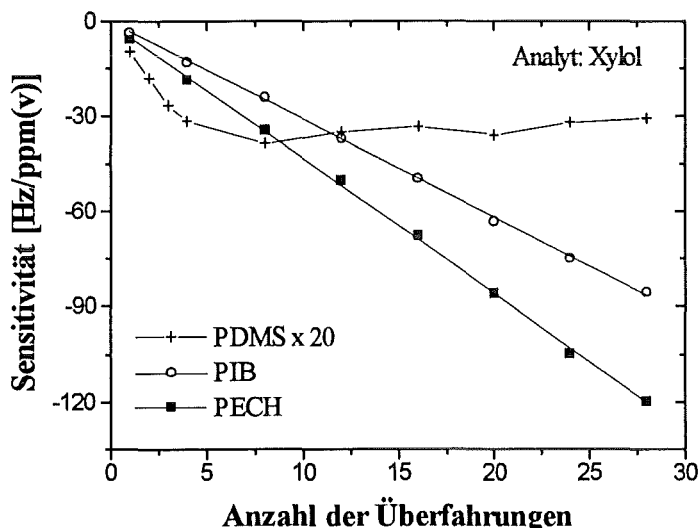


Abbildung 8.16: Abhängigkeit der Sensitivität auf Xylol von mit PDMS, PIB und PECH beschichteten Murata-Bauelementen von der Anzahl der Überfahrungen mit dem Airbrush-Dispenser. Die bestimmten Werte bei dem PDMS-beschichteten Sensor sind aus Gründen der Übersichtlichkeit miteinander verbunden. Um den Kurvenverlauf im Diagramm besser darstellen zu können, wurden sie mit dem Faktor 20 multipliziert. Die Korrelationskoeffizienten der die Meßpunkte der PIB- und PECH-beschichteten Sensoren verbindenden Regressionsgeraden sind beide größer als 0,999.

Die Sensitivität der mit PIB und PECH beschichteten Sensoren ist proportional der Anzahl der Überfahrungen. Durch die experimentell ermittelten Werte läßt sich eine Regressionsgerade legen. Dem Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate ist die Sensitivität des unbeschichteten Bauelements zugeordnet. Der Betrag der Sensitivität des mit PDMS beschichteten Sensors zeigt bei 8 Überfahrungen ein Maximum und wird bei weiteren Überfahrungen kleiner.

Die lineare Zunahme des Betrags der Sensitivität der PIB- und PECH-beschichteten Sensoren über einen weiten Bereich weist darauf hin, daß das gesamte Polymervolumen zum Lösen des Analyten zur Verfügung steht (Volumeneffekt) und nicht nur eine bestimmte Oberflächenschicht (Oberflächeneffekt). Ein weiterer Hinweis auf das Überwiegen des Volumeneffekts liefert der ermittelte Wert am Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate [Göp95]. Der gleiche Wert wurde auch bei einer Extrapolation des Kurvenverlaufs des PDMS-beschichteten Sensors ermittelt. Das Abflachen der Kurve darf hier nicht als Oberflächeneffekt fehlinterpretiert werden, sondern ist dem Einfluß des Scher-Speicher-Moduls zuzuschreiben.

Im folgenden werden anhand von Berechnungen und Experimenten die Sensitivitäten von beschichteten Siemens- und Murata-Bauelementen mit unterschiedlichen Scher-Speicher-Moduln bei Begasung mit einem Analyten verglichen. Ein direkter Vergleich der Sensitivitäten von Sensoren mit hochviskosen und mit niederviskosen Beschichtungen kann nicht erfolgen, da verschiedene Polymere in der Regel unterschiedliche Verteilungskoeffizienten für einen Analyten aufweisen, was in den Berechnungen nicht berücksichtigt wird. Daher werden nur Vergleiche zwischen Siemens- und Murata-Bauelementen angestellt, die jeweils mit dem gleichen Polymer beschichtet sind. Als Beschichtungsmaterialien wurden PDMS und PECH ausgewählt. Wie in Kapitel 8.1.5.1 diskutiert, kann PDMS ein Scher-Speicher-Modul G' von 10^7 Pa und PECH ein Scher-Speicher-Modul G' von 10^{10} Pa zugeordnet werden. Da Siemens- und Murata-Bauelemente in der Regel verschieden hoch beschichtet wurden, wurden für die Berechnungen und die Experimente unterschiedliche, im üblichen Bereich liegende Werte für ihre Schichthöhen eingesetzt. Als Beschichtungshöhe für Sensoren aus Siemens-Bauelementen wurde 90 nm, für Sensoren aus Murata-Bauelementen 400 nm ausgewählt. Bei den Experimenten wurde die Beschichtungshöhe der Sensoren nach Gleichung (7.4) berechnet, wobei G' gleich Null gesetzt wurde.

Nach den Berechnungen ist das Siemens-Bauelement, das mit einem Polymer mit einem Scher-Speicher-Modul von 10^7 Pa beschichtet wird, um den Faktor 6,5 sensitiver als ein entsprechend beschichtetes Murata-Bauelement. Mit einer Polymerbeschichtung mit G' von 10^{10} Pa ist der aus einem Siemens-Bauelement hergestellte Sensor rechnerisch nur um den Faktor 1,3 sensitiver als der entsprechende Sensor aus einem Murata-Bauelement.

Experimentell wurde die Sensitivität durch Begasung von Sensoren mit Xylol ermittelt. Dabei zeigten Siemens-Bauelemente, die mit PDMS beschichtet wurden, eine um den Faktor 4,7 größere Sensitivität als die entsprechend beschichteten Murata-Bauelemente. Mit PECH beschichtete Siemens-Bauelemente waren um den Faktor 1,3 sensitiver als die entsprechenden Sensoren aus Murata-Bauelementen.

8.1.6 Vergleich des theoretisch und experimentell ermittelten Einflusses der Massebelegung auf die Beschichtungsfrequenz

Zur Untersuchung des Einflusses der Massebelegung auf die Beschichtungsfrequenz wurden Berechnungen und experimentelle Bestimmungen miteinander verglichen. Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Die experimentellen Bestimmungen wurden mit einer niederviskosen (PVP) und einer hochviskosen (PECH) Beschichtung durchgeführt. Dabei wurden die zwei Beschichtungsmaterialien nach einem jeweils gleichen Verfahren auf die Murata- und Siemens-Bauelemente aufgebracht. Nach jeder Überföhrung wurde die Beschichtungsfrequenz bestimmt. Die Konzentration der Spröhlösungen wurde dabei so gewöhlt, daß die Anzahl der Überföhrungen und die Beschichtungsfrequenz einen linearen Zusammenhang aufweisen, die Sensorbeschichtungen sich also akustisch dünn verhalten. Da für die mit dem gleichen Polymer beschichteten Sensoren ein einheitliches Beschichtungsverfahren angewandt wurde, wurde bei ihnen bei jeder Überföhrung die gleiche Menge an Beschichtung pro Flächeneinheit der Sensoroberfläche aufgetragen. Entsprechende Berechnungen wurden nach Gleichung (3.21) unter Verknüpfung mit Gleichung (2.4) durchgeführt, wobei der Scher-Speicher-Modul G' gleich null gesetzt wurde, was für akustisch dünne Beschichtungen zulässig ist. Als Dichte der Polymerbeschichtung wurde $\rho = 1 \text{ kg/l}$ eingesetzt.

In Abbildung 8.17 sind die experimentell ermittelten Beschichtungsfrequenzen den berechneten gegenübergestellt, die in Abhängigkeit von der Anzahl der Überföhrungen bzw. der Massebelegung ermittelt wurden. Die experimentell ermittelten Werte der Beschichtungsfrequenz wurden über eine Strecke verbunden, die durch lineare Regression berechnet wurde.

Bei dem mit PVP beschichteten Murata-Bauelement bezeichnen zwei Pfeile den gewöhltten Regressionsbereich. Dieser wurde so gewöhlt, daß der Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden größer als 0,999 ist.

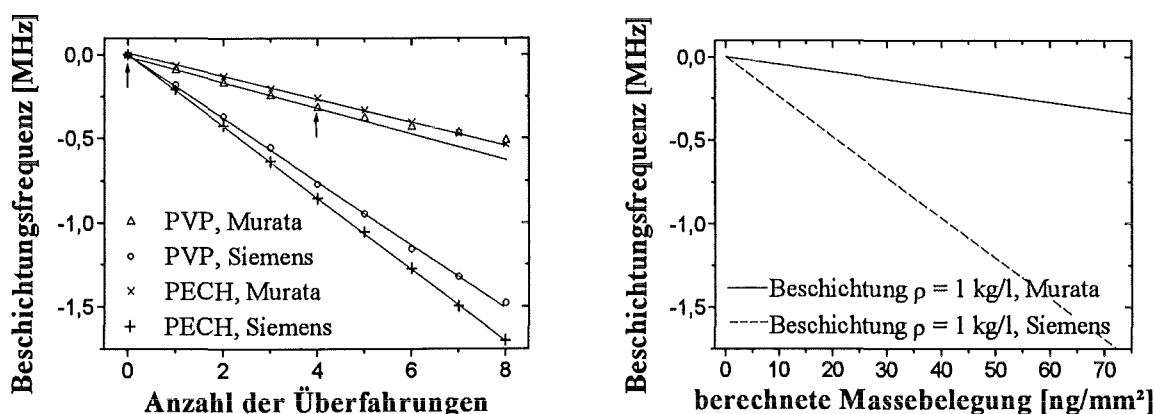


Abbildung 8.17: Experimentell ermittelte und berechnete Beschichtungsfrequenzen in Abhängigkeit von der Anzahl der Überföhrungen bzw. der Massebelegung. Die experimentell ermittelten Werte der Beschichtungsfrequenz als Funktion der Überföhrungsanzahl wurden über eine Strecke verbunden, die durch lineare Regression berechnet wurde. Die lineare Regression der Werte des mit PVP beschichteten Murata-Bauelements wurde nur über den mit Pfeilen markierten Bereich durchgeführt. Für die Berechnungen wurde eine Beschichtung mit der Dichte 1 kg/l zugrundegelegt.

Abbildung 8.17 zeigt folgendes:

1. Für beide Beschichtungsmaterialien weist das beschichtete Siemens-Bauelement einen größeren Betrag der Beschichtungsfrequenz auf als das entsprechende Murata-Bauelement bei derselben Anzahl der Überföhrungen. Dieser Zusammenhang folgt auch aus den Berechnungen.
2. Der Betrag der Beschichtungsfrequenz steigt beim PVP-beschichteten Murata-Bauelement nur bis zu 4 Überföhrungen linear mit der Anzahl der Überföhrungen an. Beim mit PVP beschichteten Siemens-Bauelement wird über den gesamten Bereich ein linearer Zusammenhang gefunden. Diese Beobachtung läßt sich anhand von Abbildung 3.7 (Kapitel 3.5.2) erklären. Danach können sich Beschichtungen auf Siemens-Bauelementen bei bestimmten Beschichtungshöhen noch akustisch dünn verhalten, wenn sich Beschichtungen auf Murata-Bauelementen bereits als akustisch dick erweisen.

3. Das Verhältnis der Steigungen der Regressionsgeraden der mit PVP beschichteten Siemens- und Murata-Bauelemente ergibt einen Wert von 2,5. Dieser Wert beträgt bei den mit PECH beschichteten Bauelementen 3,2. Nach der Berechnung resultiert ein Verhältnis der Steigungen von 5,3. Damit weichen die gemessenen von den berechneten Werten um 47 % bzw. 60 % ab. Bei den Berechnungen wurden die unterschiedlichen Wellentypen der Bauelemente durch Einsetzen der entsprechenden Kopplungsparameter in Gleichung (3.21) berücksichtigt (siehe dazu Tabelle 3.5). Die unterschiedlichen Wellentypen der beiden OFW-Bauelemente sind als Hauptursache für die stark unterschiedlichen Beschichtungsfrequenzen bei gleicher Beschichtungshöhe der beiden OFW-Bauelemente anzusehen. Einen geringen Einfluß auf das Verhältnis hat die unterschiedliche Grundfrequenz der Bauelemente. Wird sie allein betrachtet und werden die unterschiedlichen Wellentypen der Bauelemente vernachlässigt, resultiert ein Verhältnis der Steigungen von nur 1,3.

8.1.7 Eignung der Modelle zur Vorhersage des Verteilungskoeffizienten und Folgerungen

Aus den experimentell zu bestimmenden Beschichtungsfrequenzen Δf_B und der durch eine Analytbelegung hervorgerufenen Frequenzänderung Δf_A lassen sich bei Kenntnis der Beschichtungsdichte und der Konzentration der Analyten in der Gasphase die Verteilungskoeffizienten K_{OFW} nach Gleichung (4.3) berechnen.

Die Verteilungskoeffizienten K_{OFW} wurden für sieben verschiedene polare Beschichtungen und sechs verschiedenen polare Analyten bestimmt. Für die Untersuchungen wurden für jede Sensorbeschichtung jeweils acht gleich beschichtete Siemens-Bauelemente eingesetzt. Dabei wurden die Siemens-Bauelemente nur so oft mit dem Airbrush-Dispenser überfahren, daß die Beschichtungen sich noch akustisch dünn verhielten und damit eine lineare Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz und der Sensitivität von der Anzahl der Überfahrten gewährleistet ist. Die Messungen erfolgten bei 25°C. Um auszuschließen, daß eine Sorption der Analyten an die durch die geringe Anzahl der Überfahrten nicht vollständig bedeckte Substratoberfläche die Meßergebnisse verfälscht, wurde neben den Sensoren auch das Verhalten der unbeschichteten Bauelemente auf die Analytbelegung überprüft und die erhaltenen Sensitivitätsmuster mit denen der Sensoren verglichen. Dabei wurde folgendes festgestellt:

- die Sensitivitäten der beschichteten Sensoren waren immer viel größer als die der unbeschichteten Siemens-Bauelemente.
- das Verhältnis der Sensitivitäten der gemessenen Analyten für eine Beschichtung ergab für jede Beschichtung charakteristische Sensitivitätsmuster. Diese Muster der vermessenen Sensorbeschichtungen unterscheiden sich alle vom Sensitivitätsmuster der unbeschichteten Siemens-Bauelemente (siehe Kapitel 8.2.5).

Aus den, wie oben beschrieben, ermittelten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} wurden die Mittelwerte für jede Beschichtung gebildet und diese in Abbildung 8.18 dargestellt. Die Streuung¹ der Verteilungskoeffizienten lag bei den mittelmäßig gut oder sehr gut benetzenden Beschichtungen (PECH, PIB, PDFMS, Apiezon L) bei etwa 5 %, bei den schlecht benetzenden Beschichtungen (PBCPS, PTFPMS, PVP) zwischen 10 % und 20 %. Die Beschichtungsfrequenzen der Sensoren und die eingesetzten Analytgasgehalte im Meßgas sowie die Dichten der Polymerbeschichtungen sind in Anhang H angegeben.

¹ hier: Abweichung des kleinsten Wertes vom größten Wert der Meßsignale

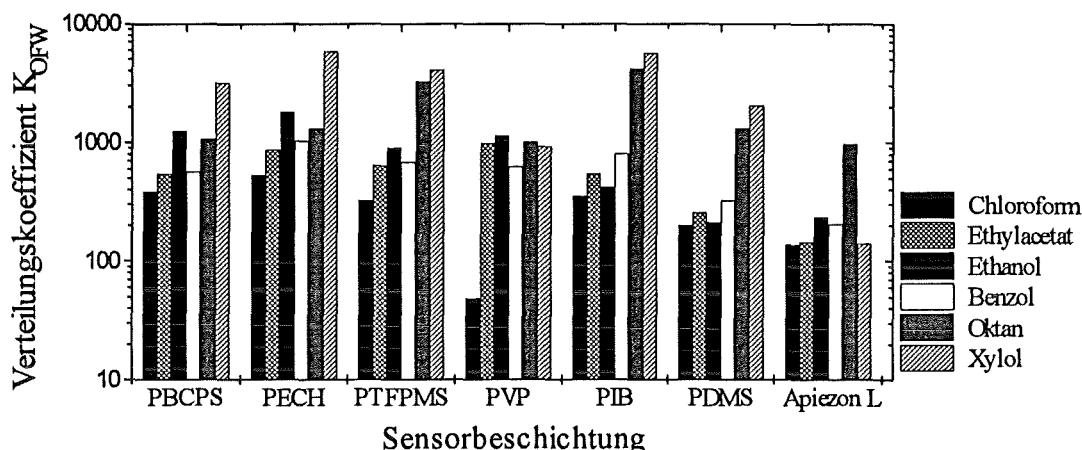


Abbildung 8.18: Aus experimentellen Bestimmungen ermittelte mittlere Verteilungskoeffizienten K_{OFW} zwischen sieben verschiedenen Sensorbeschichtungen und sechs verschiedenen Analyten. Zur Bestimmung wurden jeweils acht gleichartig hergestellte Sensoren mit den Analyten begast. Aus den daraus berechneten Verteilungskoeffizienten wurden Mittelwerte gebildet. Die Streuung¹ der Verteilungskoeffizienten lag bei den mittelmäßig gut oder sehr gut benetzenden Beschichtungen bei etwa 5 %, bei den schlecht benetzenden Beschichtungen zwischen 10 % und 20 %.

Die Analyten in Abbildung 8.18 sind in der Reihe von Chloroform zu Xylol nach steigendem Siedepunkt geordnet, die Polymerbeschichtungen sind von PBCPS zu PVP nach abnehmender Polarität geordnet, die drei Polymere PIB, PDMS und Apiezon L sind unpolar. Die Werte der bestimmten Verteilungskoeffizienten liegen in einem Bereich von etwa 50 (PVP/Chloroform) bis etwa 5900 (PECH/Xylol). Jedes der Beschichtungsmaterialien weist für die jeweiligen Analyten meist stark unterschiedliche Verteilungskoeffizienten auf, die tendenziell mit dem Siedepunkt des Analyten steigen. Damit sind die hergestellten Sensoren auch unterschiedlich sensitiv auf diese Analyten. Bei dem polaren Analyten Ethanol und den polareren Beschichtungen (PBCPS, PECH, PTFPMS, PVP) sind die Verteilungskoeffizienten K_{OFW} höher als bei den unpolaren (PIB, PDMS, Apiezon L). Bei den unpolaren Beschichtungen sind die Verteilungskoeffizienten für den unpolaren Analyten Oktan nicht signifikant höher als bei den polareren.

Im Kapitel 4.1.1 wurden Modelle zur Vorhersage von Verteilungskoeffizienten zwischen einem Analyten und einer Beschichtung beschrieben. Der nach dem LSER-Modell berechenbare Verteilungskoeffizient K_{LSER} stimmt gut mit gaschromatographisch [McG94] und statisch über Headspace-GC [Abr87] bestimmten Verteilungskoeffizienten überein. Er beschreibt damit die Masseverteilung zwischen der Beschichtung und der Gasphase. Werden also die Frequenzänderungen Δf_A in Gleichung (4.3) während der Begasung der Sensoren nur durch eine Änderung der Massebelegung verursacht, sollten die daraus bestimmten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} gleich bzw. ähnlich groß wie die nach dem LSER-Modell berechneten K_{LSER} sein. Anders ausgedrückt sind Abweichungen zwischen den Verteilungskoeffizienten K_{OFW} und K_{LSER} als Abweichungen vom massesensitiven Verhalten der Sensoren zu bewerten.

Für die Beschichtungsmaterialien PBCPS, PECH, PTFPMS, PVP und PIB lagen die Korrelationskoeffizienten bei 25°C vor, die für die Berechnung der Verteilungskoeffizienten nach dem LSER-Modell benötigt werden (Gleichung 4.4). Die für die Berechnung verwendeten Korrelationskoeffizienten und Löslichkeitsparameter finden sich in Anhang G. Die nach dem LSER-Modell berechneten Verteilungskoeffizienten K_{LSER} liegen für die oben angegebenen Beschich-

¹ hier: Abweichung des kleinsten Wertes vom größten Wert der Meßsignale

tungsmaterialien und Analyten zwischen 9 und 3000. Die größten Verteilungskoeffizienten wurden dabei für Xylol berechnet.

Um zu überprüfen, inwieweit die aus den Experimenten ermittelten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} mit denen nach dem LSER-Modell berechneten K_{LSER} übereinstimmen, wurden die Verhältnisse der beiden Verteilungskoeffizienten gebildet. Diese sind in Abbildung 8.19 für die fünf verschiedenen Sensorbeschichtungen und die sechs verwendeten Analyten dargestellt.

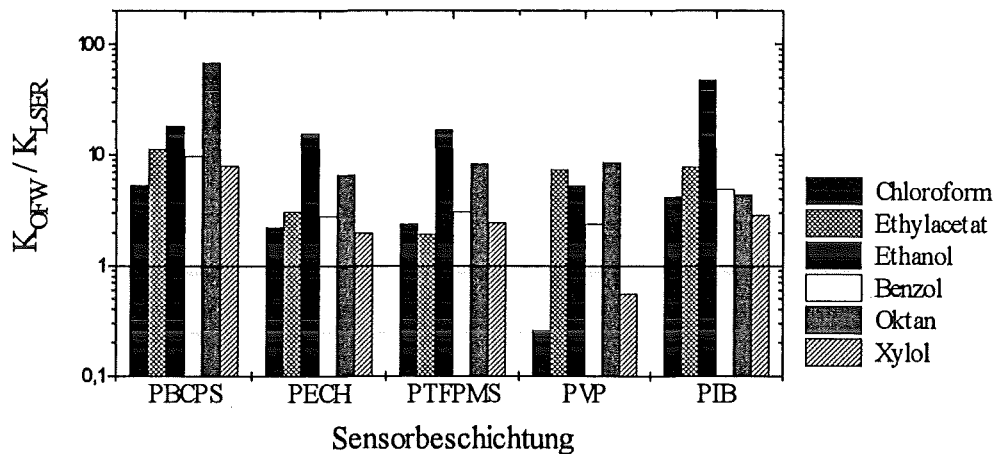


Abbildung 8.19: Für die fünf verschiedenen Sensorbeschichtungen und die sechs eingesetzten Analyten wurden die Quotienten der über die Messungen und nach dem LSER-Modell bestimmten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} bzw. K_{LSER} gebildet. Ein Verhältnis der Verteilungskoeffizienten von 1 würde bedeuten, daß die experimentell bestimmten Frequenzänderungen Δf_A in Gleichung (4.3) nur durch eine Änderung der Massebelegung des Sensors verursacht werden würden.

Bis auf zwei Ausnahmen (PVP/Chloroform, PVP/Xylol) sind die Quotienten K_{OFW}/K_{LSER} größer als eins. Sie liegen in der Regel im Bereich von 2 bis 11. Größere Abweichungen finden sich nur bei PBCPS/Oktan mit einem Wert von etwa 70 und PIB/Ethanol mit einem Wert von etwa 50.

Wie oben beschrieben, können die Abweichungen der beiden Verteilungskoeffizienten voneinander als Abweichungen vom rein massesensitiven Verhalten der verwendeten Sensoren betrachtet werden. Die Sensoren sind also in der Regel 2 bis 11 mal so sensitiv, als sie es allein bei einem massesensitiven Verhalten sein dürften. Dieser Befund deckt sich mit dem von Grate, der Verteilungskoeffizienten K_{OFW} für die Beschichtungen PIB, PECH und PTFPMS mit verschiedenen Analyten bestimmte [Gra92], [Gra95]. Die von Grate bestimmten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} sind meist 4 bis 12 mal größer als die nach dem LSER-Modell berechneten. Die Abweichungen der mit den OFW-Sensoren bestimmten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} von den nach dem LSER-Modell bestimmten K_{LSER} lassen sich auf den Einfluß der Quellung bei der Analytbegasung zurückführen. Wie in Kapitel 3.7 beschrieben wurde, vergrößert sich in der Regel das Volumen eines Polymerfilms, wenn ein Analyt sorbiert wird. Diese Quellung läßt sich mittels spektraler Interferometrie nachweisen [Kra95], [Gau93]. Sie führt zu einer Erweichung des Polymers, und damit zu einer Veränderung seiner elastischen Moduln. Patrash und Zeller geben an, daß eine Änderung der elastischen Moduln den Verteilungskoeffizienten signifikant beeinflusst [Pat93], [Zel96].

Ein Modell zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten, das den Einfluß der Quellung auf das Meßsignal berücksichtigt, wurde von Grate 1992 vorgeschlagen [Gra92]. Die Verteilungskoeffizienten K_{Quell} lassen sich danach mit Gleichung (4.5) berechnen. Für die mit PIB und PECH beschichteten Sensoren und die oben angegebenen Analyten wurden diese Verteilungs-

koeffizienten berechnet, wobei für A_{OFW} die in Kapitel 8.1.1.2 ermittelten Werte für dünn mit PECH bzw. PIB beschichtete Sensoren ($0,002/^{\circ}\text{C}$ für PECH und $0,003/^{\circ}\text{C}$ für PIB) eingesetzt wurden. Aus Literaturdaten konnten die kubischen Wärmeausdehnungskoeffizienten β_w für PECH zu $5,6 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ [Gra92] und für PIB zu $3,6 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ [Wra74] ermittelt werden. Die danach berechneten Verteilungskoeffizienten K_{Quell} für die mit PECH und PIB beschichteten Sensoren und den Analyten liegen meist um den Faktor 2 bis 3 niedriger als die nach Gleichung (4.3) bestimmten K_{OFW} . Abbildung 8.20 zeigt die Quotienten $K_{\text{OFW}}/K_{\text{LSER}}$ und $K_{\text{OFW}}/K_{\text{Quell}}$ für sechs verschiedene Analyten und die Beschichtungen PECH und PIB.

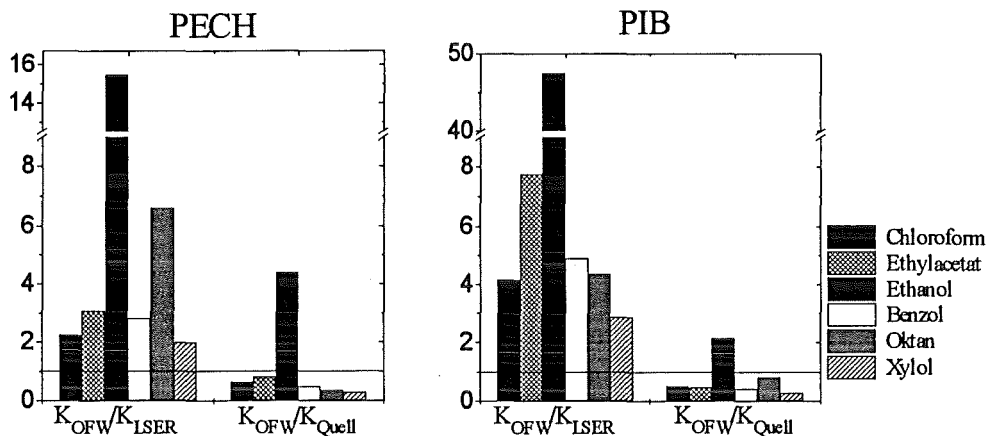


Abbildung 8.20: Für die Sensorbeschichtungen PECH und PIB und die sechs eingesetzten Analyten wurden die Quotienten aus den über die Messungen bestimmten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} und den nach dem LSER-Modell bestimmten Verteilungskoeffizienten K_{LSER} bzw. den nach dem Modell von Grate bestimmten (K_{Quell}) gebildet. Die Abweichungen der nach dem LSER-Modell berechneten Verteilungskoeffizienten von den nach den Experimenten bestimmten sind danach teils sehr viel größer als die nach dem Modell von Grate.

Ein Vergleich der Quotienten $K_{\text{OFW}}/K_{\text{LSER}}$ und $K_{\text{OFW}}/K_{\text{Quell}}$ zeigt, daß sowohl die nach dem LSER-Modell als auch die nach dem Modell von Grate berechneten Verteilungskoeffizienten K_{LSER} bzw. K_{Quell} die nach den Messungen bestimmten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} für die verschiedenen Analyten unterschiedlich gut wiedergeben. Die Bestimmung der K_{OFW} erfolgte hierbei mit akustisch dünnen Sensorbeschichtungen. Die Verhältnisse der Verteilungskoeffizienten sind bei beiden Modellen ähnlich groß. Die nach dem LSER-Modell berechneten Verteilungskoeffizienten zwischen den Polymeren PECH bzw. PIB und den Analyten sind bis zu einem Faktor 50 kleiner als die nach den Messungen bestimmten. Die nach dem Modell von Grate berechneten Verteilungskoeffizienten K_{Quell} sind bis zu einem Faktor von etwa 4,4 größer oder kleiner als die nach den Messungen bestimmten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} . Das Modell von Grate ist danach besser geeignet, die Verteilungskoeffizienten K_{OFW} abzuschätzen. Daß auch dieses Modell nur Näherungswerte für die Verteilungskoeffizienten K_{OFW} liefern kann, liegt daran, daß hier nicht die durch den Analyten verursachte Quellung des Polymeren direkt berücksichtigt wird, sondern ein Term für die durch eine Erwärmung verursachte Quellung des Polymeren [Gra92]. Der tatsächliche Einfluß der Quellung kann durch Bestimmung der elastischen Moduln der Polymere im analytbehaltenen und unbegasteten Zustand berechnet werden. Hierzu fehlen jedoch Literaturdaten. Eigene Messungen konnten aufgrund fehlender experimenteller Mittel nicht durchgeführt werden und waren auch nicht Thema dieser Arbeit.

8.1.8 Einfluß der Phasenlage auf die Sensitivität von Sensoren

Beim Begasen eines Sensors mit einem Analyten ist die Höhe des Meßsignals und damit auch die Sensitivität des Sensors davon abhängig, bei welcher Phasenlage der Sensor im Oszillatorschaltkreis betrieben wird. Das Ausmaß dieses Effektes wurde mit Sensoren aus Siemens- und Murata-Bauelementen untersucht. Zunächst wird der Effekt am Beispiel von Sensoren aus Siemens-Bauelementen beschrieben.

In Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.15 wurde gezeigt, daß sich die Phasenkurve eines Sensors auf der Basis eines Siemens-Bauelements beim Aufbringen einer Beschichtung zu kleineren Frequenzen verschiebt. Ihr Minimum verschiebt sich zu größerer Phase bzw. zu größerem Phasenwinkel hin. Die Verschiebung der Phasenkurve zu kleineren Frequenzen wird durch die steigende Massebelegung, die Verschiebung des Minimums der Phasenkurve zu größerer Phase hin durch die steigende Dämpfung hervorgerufen. Das gleiche Verhalten wird beobachtet, wenn ein beschichtetes Siemens-Bauelement mit einem Analyten begast wird, wie Abbildung 8.21 zeigt. Dabei wurde ein auf etwa -400 kHz mit PDMS beschichteter Siemens-Sensor mit 1700 ppm(v) Toluol begast und der Phasenwinkel in Abhängigkeit von der Frequenz mit dem Netzwerkanalysator bestimmt.

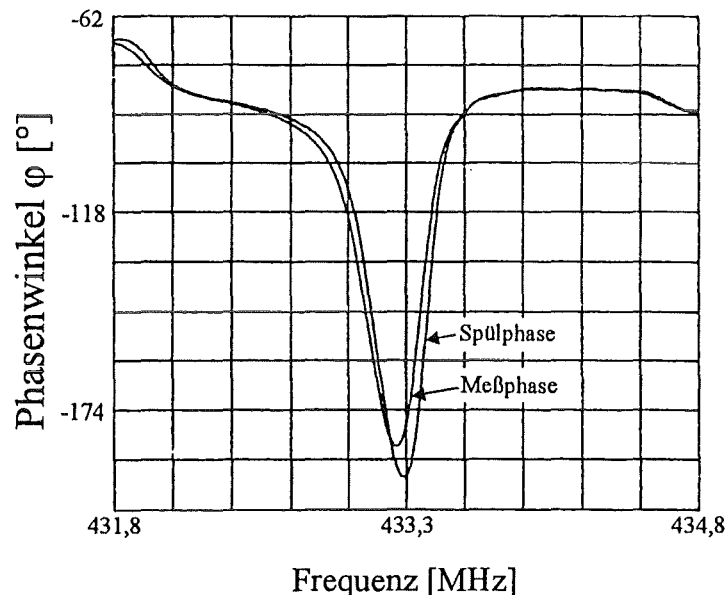


Abbildung 8.21: Veränderung der Phasenkurve eines auf -400 kHz mit PDMS beschichteten Siemens-Bauelements durch Begasung mit 1700 ppm(v) Toluol. Die Phasenkurve, die während der Spülphase eines Meßzyklus aufgenommen wurde, ist mit „Spülphase“ bezeichnet, die Phasenkurve, die während der Meßphase aufgenommen wurde, mit „Meßphase“.

In Abbildung 8.21 sind die Phasenkurven der Spül- und Meßphase des Sensors dargestellt. Die Phasenkurve, die in der Meßphase aufgenommen wurde, liegt bei niedrigerer Frequenz als die Phasenkurve der Spülphase und ihr Minimum bei höherer Phase. Die beiden Phasenkurven schneiden sich bei einer Frequenz von 433,217 MHz und einem Phasenwinkel von $-183,3^\circ$. Abbildung 8.22 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 8.21 im Bereich des Schnittpunkts der beiden Phasenkurven.

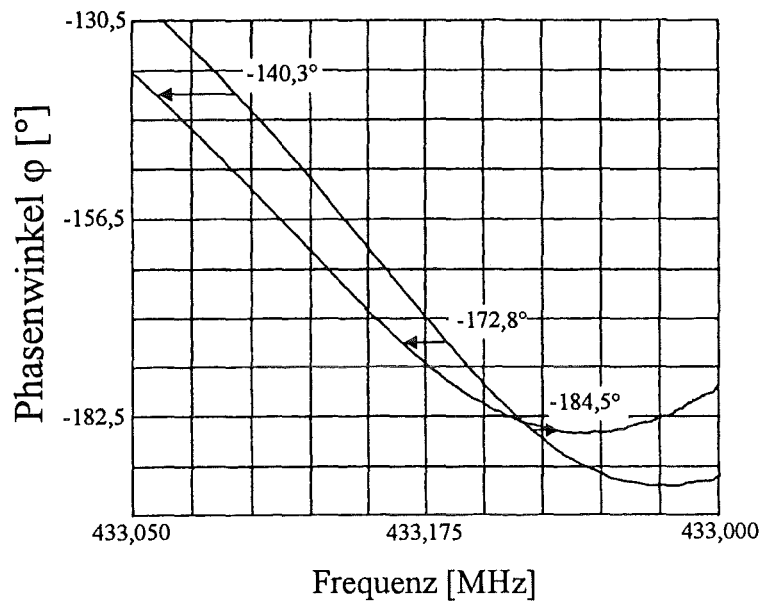


Abbildung 8.22: Ausschnittsvergrößerung im Bereich des Schnittpunkts der beiden Phasenkurven der Abbildung 8.21. Die waagrechten Pfeile geben die durch Analytbelegung hervorgerufene Frequenzänderung an, die beim Betreiben des Sensors im Oszillatorschaltkreis bei verschiedenen Phasenlagen auftreten würde. Die Pfeile gehen von der „Spülphasenkurve“ in Richtung der „Meßphasenkurve“.

Die drei waagrechten Pfeile in Abbildung 8.22 geben jeweils die durch eine Analytbelegung hervorgerufene Frequenzänderung an, die beim Betreiben des Sensor im Oszillatorschaltkreis bei den unterschiedlichen Phasenlagen auftreten würde. Bei einer Analytbelegung würden bei höheren Phasenlagen als $-183,3^\circ$ negative Frequenzänderungen erwartet werden, bei niedrigeren Phasenlagen positive Frequenzänderungen. Bei einer Phasenlage von $-184,5^\circ$ sollte ein Meßsignal mit etwa 12 kHz, bei $-172,8^\circ$ ein Meßsignal mit etwa -19 kHz und bei $-140,3^\circ$ ein Meßsignal mit etwa -32 kHz gemessen werden.

Um zu überprüfen, wie groß tatsächlich die Frequenzänderung der Meßsignale bei den oben genannten Phasenlagen sind, wurde der oben eingesetzte Sensor im Oszillatorschaltkreis bei den drei unterschiedlichen Phasenlagen betrieben und die Frequenzänderung unter diesen Bedingungen bei Belegung mit Toluol bestimmt. Die jeweilige Phasenlage wurde dabei durch das in Kapitel 3.4 erwähnte phasenschiebende Element eingestellt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 8.23 dargestellt.

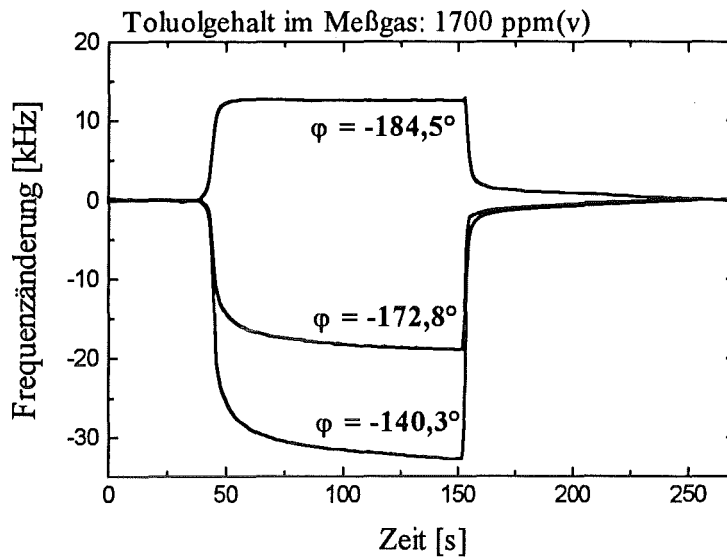


Abbildung 8.23: Der bereits bei den oben angegebenen Messungen eingesetzte Sensor wurde im Oszillatorschaltkreis bei den drei in Abbildung 8.22 gekennzeichneten Phasenlagen betrieben und die Frequenzänderung unter diesen Bedingungen bei Begasung mit Toluol (1700 ppm(v) im Meßgas) bestimmt.

Die Ergebnisse der aus den Phasenkurven abgeleiteten Frequenzänderungen bei Analytbegasung und der beim Betreiben im Oszillatorschaltkreis gemessenen stimmen sehr gut miteinander überein.

Im folgenden wurde überprüft, wie sich dieser Sensor bei den drei ausgewählten Phasenlagen bei einer Variation des Toluolgasgehaltes im Meßgas verhält. Dafür wurde bei jeder Phasenlage eine Kalibrierung vorgenommen.

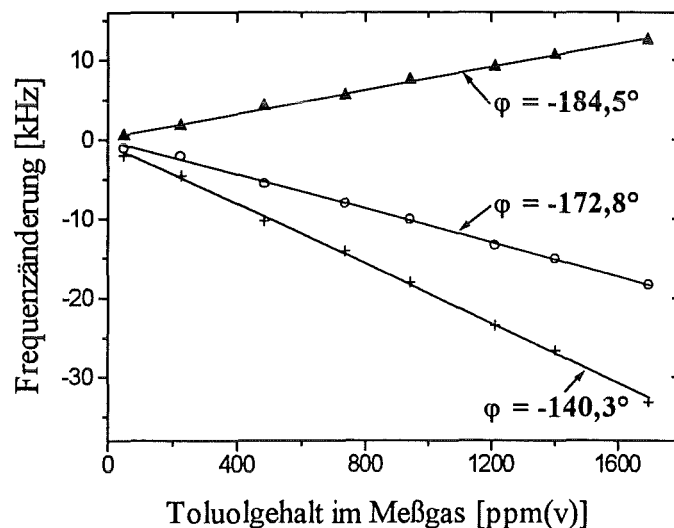


Abbildung 8.24: Für den bereits bei den oben angegebenen Messungen eingesetzten Sensor wurden bei den drei bezeichneten Phasenlagen Kalibrierungen mit Toluol vorgenommen. Die Kalibriergeraden haben bei den Phasenlagen von $-140,3^\circ$ und $-172,8^\circ$ Korrelationskoeffizienten, die größer als 0,999 sind, bei der Phasenlage von $-184,5^\circ$ einen Korrelationskoeffizienten von 0,998.

Abbildung 8.24 zeigt die Kalibrierung des Sensors mit Toluol bei den drei angegebenen Phasenlagen. Bei allen Phasenlagen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Frequenzänderung und dem Toluolgehalt im Meßgas festgestellt. Die Kalibriergeraden haben bei den Pha-

senlagen von $-140,3^\circ$ und $-172,8^\circ$ Korrelationskoeffizienten, die größer als 0,999 sind, und bei der Phasenlage von $-184,5^\circ$ einen Korrelationskoeffizienten von 0,998. Bei großen Phasenlagen treten negative Frequenzänderungen auf. Bei kleinen Phasenlagen kann sogar eine positive Frequenzänderung bei Begasung des Sensors mit einem Analyten resultieren. Bereits in Kapitel 8.1.3.2 wurde das Auftreten einer positiven Frequenzänderung bei Analytbelegung beschrieben, was jedoch auf den Einfluß kapazitiver Effekte zurückgeführt wurde. Die beiden Effekte lassen sich dadurch unterscheiden, daß bei kapazitiven Effekten bei steigenden Analytgasgehalten im Meßgas die Frequenzänderung zunächst ansteigt, ein Maximum aufweist und dann negative Werte annimmt (siehe Abbildung 8.7). Beim Betreiben eines Sensors im Oszillatorschaltkreis bei einer Phasenlage unterhalb des Schnittpunkts von Spül- und Meßphasenkurve, tritt dagegen über den gesamten Kalibrierungsbereich eine positive Frequenzänderung auf.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Untersuchungen war, wie sich eine Änderung der Beschichtungshöhe von Sensoren auf die Frequenzänderung bei den verschiedenen Phasenpunkten und gleichbleibender Analytbelegung auswirkt. Dazu wurden verschiedene Beschichtungen (PECH, PIB, PDMS) mit unterschiedlichen Beschichtungshöhen auf Murata- und Siemens-Bauelemente aufgebracht, mit den Analyten Toluol, Wasser, Ethanol und Oktan bei unterschiedlichen Phasenpunkten begast und die Frequenzänderung bestimmt. Alle Versuche führten tendenziell zum gleichen Ergebnis. Als Beispiel wurden hier sechs mit PECH beschichtete Siemens-Bauelemente gewählt, die mit Meßgas mit einem Toluolgehalt von 1700 ppm(v) begast wurden (Abbildung 8.25). Ihre Frequenzänderung wurde jeweils an 10 Phasenpunkten bestimmt, die so gewählt wurden, daß sie gleichmäßig über den gesamten Bereich der Phasenlage verteilt waren, in dem der Oszillator noch schwingt.

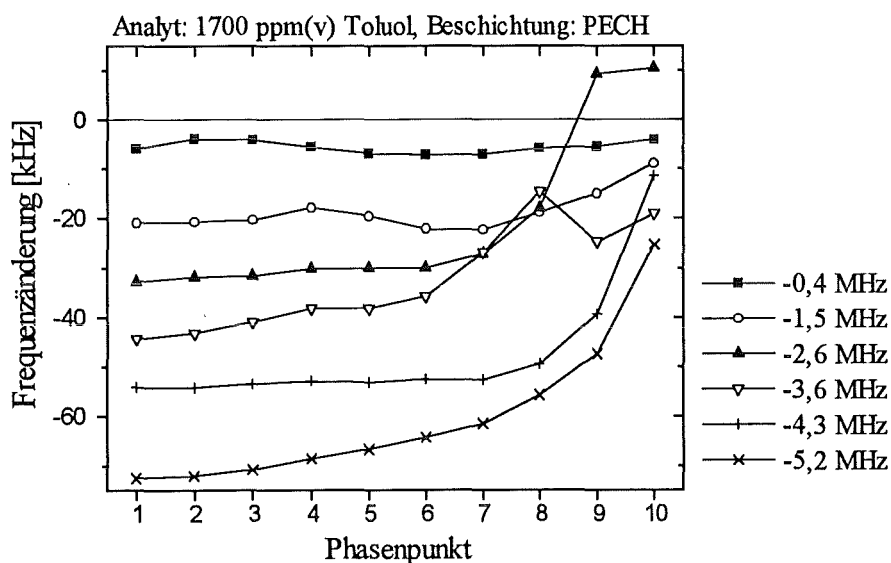


Abbildung 8.25: Einfluß der Phasenlage auf die Frequenzänderung von sechs verschieden hoch mit PECH beschichteten Siemens-Bauelementen, die mit Meßgas mit einem Toluolgehalt von 1700 ppm(v) begast wurden. Die 10 Phasenpunkte wurden so gewählt, daß sie gleichmäßig über den gesamten Bereich der möglichen Phasenlagen verteilt waren, in dem der Oszillator noch schwingt. Die Beschichtungsfrequenzen der einzelnen Sensoren sind in der Legende angegeben.

Alle Sensoren zeigen eine nicht zu vernachlässigende Abhängigkeit der Frequenzänderung von der eingestellten Phasenlage. Den geringsten Einfluß der Phasenlage auf die Frequenzänderung zeigt der auf $-0,4$ MHz mit PECH beschichtete Sensor. Hier beträgt die Streuung¹ der Meßwerte 45 %. Bei größeren Beschichtungshöhen tritt eine Streuung der Meßwerte von bis zu 80 % auf.

¹ hier: Abweichung des kleinsten Wertes vom größten Wert der Meßsignale

Aus dem oben beschriebenen folgt, daß die Größe des Meßsignals und damit auch die Sensitivität eines Sensors in hohem Maße von der Phasenlage beeinflusst wird, bei der der Sensor im Oszillatorschaltkreis betrieben wird. Diese wichtige Einflußgröße auf das Meßsignal von OFW-Sensoren wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Ist die Abhängigkeit der Sensitivität von Sensoren von der Phasenlage bekannt, kann dies genutzt werden, um ihre Sensitivität zu steigern. Weiterhin muß darauf geachtet werden, daß z.B. bei Messungen der Verteilungskoeffizienten K_{OFW} alle Beschichtungsfrequenzen und alle Bestimmungen mit Analytgasen bei der gleichen Phasenlage im Oszillatorschaltkreis durchgeführt werden, da nur so die verschiedenen Verteilungskoeffizienten der einzelnen Beschichtungen und Analyten miteinander verglichen werden können. Bei ungünstiger Wahl der Phasenlage können nichtlineare Kalibrierkurven auftreten.

8.1.9 Abschließende Diskussion der Einflußgrößen auf das Meßsignal

Im folgenden werden die bisher besprochenen Einflußgrößen auf das Meßsignal zusammengefaßt und bewertet.

1. Unter den Versuchsbedingungen hatten Temperatur- und Strömungsänderungen keinen Einfluß auf das Meßsignal, da die Temperatur und die Gasströme während den Messungen ausreichend konstant gehalten wurden. Die Temperaturabhängigkeit und Druckabhängigkeit der Resonanzfrequenz wurde in den Kapiteln 8.1.1 und 8.1.2 besprochen.
2. Ein Einfluß der Oberflächenleitfähigkeit auf das Meßsignal kann im Experiment nicht beobachtet werden. Durch Wahl eines Sensors mit einer geeigneten Beschichtung läßt sich für jeden in dieser Arbeit verwendeten Analyten ein Einfluß der Oberflächenkapazität auf das Meßsignal vernachlässigbar klein halten (vgl. Kapitel 8.1.3).
3. Der Einfluß der IDT-Kapazität auf das Meßsignal läßt sich durch Wahl einer geeigneten Phasenlage beim Betrieb eines Sensors im Oszillatorschaltkreis vernachlässigbar klein halten (vgl. Kapitel 8.1.4).
4. Berechnungen und Experimente zeigen bei akustisch dicken Beschichtungen einen großen Einfluß des Scher-Speicher-Moduls auf das Meßsignal und damit auf die Sensitivität eines Sensors. Bei akustisch dünnen Beschichtungen ist die Sensitivität proportional der durchschnittlichen Höhe der Sensorbeschichtung und die Sensitivität eines Sensors läßt sich nicht mit dem abgeschätzten Scher-Speicher-Modul der Sensorbeschichtung korrelieren (vgl. Kapitel 8.1.5).
5. Der Einfluß der Massebelegung und damit der reinen Massesensitivität der Sensoren auf die Meßsignale läßt sich mit dem LSER-Modell abschätzen. Er entspricht in der Regel etwa 9 % bis 33 % der Größe des über Messungen mit den OFW-Sensoren ermittelten Verteilungskoeffizienten K_{OFW} (vgl. Kapitel 8.1.7).
6. Die Größe des Meßsignals und damit auch die Sensitivität eines Sensors werden in hohem Maße von der Phasenlage beeinflusst (Kapitel 8.1.8). Es muß darauf geachtet werden, daß z.B. bei Messungen der Verteilungskoeffizienten K_{OFW} alle Beschichtungsfrequenzen und alle Bestimmungen mit Analytgasen bei der gleichen Phasenlage im Oszillatorschaltkreis durchgeführt werden, da nur so die verschiedenen Verteilungskoeffizienten der einzelnen Beschichtungen und Analyten miteinander verglichen werden können.

Da die Massesensitivität nur einen Beitrag von 9 % bis 33 % zur Größe des Meßsignals liefert und die weiteren, oben genannten Größen das Meßsignal nur unwesentlich beeinflussen, muß der Hauptbeitrag zur Größe des Meßsignals durch die Quellung und damit Erweichung des Polymerfilms hervorgerufen werden.

8.2 Charakterisierung der Sensoren

8.2.1 Ansprechverhalten der Sensoren

In diesem Kapitel wird das Ansprechverhalten von Siemens- und Murata-Sensoren während einer Analytbegasung untersucht. Um apparative Einflüsse auf die Messung des Ansprechverhaltens ausschließen zu können, wurden die Messungen unter Verwendung des in Kapitel 6.1.1.1 erwähnten 3-Wege-Ventils¹ durchgeführt.

Abbildung 8.26 zeigt typische Meßsignalverläufe eines mit PECH auf eine Beschichtungsfrequenz von -4,31 MHz beschichteten Siemens-Bauelements. Der Sensor wurde bei einer Meßtemperatur von 25°C mit Meßgasen unterschiedlich hoher Xylolgasgehalte begast.

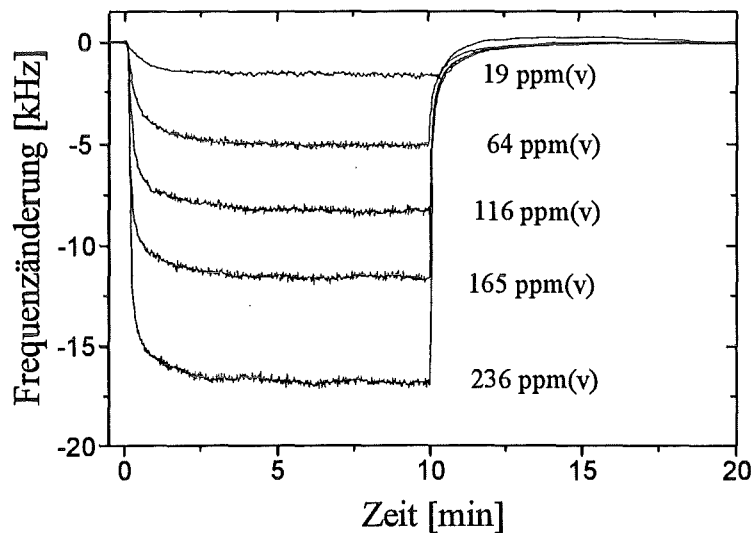


Abbildung 8.26: Typische Meßsignalverläufe eines mit PECH auf eine Beschichtungsfrequenz von -4,31 MHz beschichteten Siemens-Bauelements. Der Sensor wurde bei einer Meßtemperatur von 25°C mit Meßgasen unterschiedlich hoher Xylolgasgehalte begast. Die Begasung des Sensors beginnt bei null Minuten, die Spülphase bei zehn Minuten.

Um bei den niedrigen Xylolgehalten im Meßgas (19 ppm(v)) ausreichend große Meßsignale zu erhalten, wurde der Sensor 128 nm hoch mit PECH beschichtet (Berechnung der Höhe mit Gleichung (7.4), Kapitel 7.5). Die Analyt-Begasung des Sensors beginnt bei null Minuten, die Spülphase bei zehn Minuten. Zu Beginn der Begasung steigt der Betrag der Frequenzänderung unmittelbar stark an und nähert sich asymptotisch seinem Maximalwert.

Das Ansprechverhalten eines Sensors läßt sich über die t_{90} -Zeit charakterisieren. Sie ist definiert als die Zeit, in der das Meßsignal nach Begasen des Sensors mit Meßgas 90 % seines Endwertes erreicht hat. Die t_{90} -Zeiten des oben angegebenen Sensors sind in Abhängigkeit vom Xylolgehalt im Meßgas im Diagramm der Abbildung 8.27 eingetragen. Bei sehr kleinen Xylolgehalten im Meßgas werden t_{90} -Zeiten von etwa 180 Sekunden gemessen. Mit zunehmendem Xylolgehalt nimmt die t_{90} -Zeit nahezu linear ab. Ab Xylolgehalten von etwa 200 ppm(v) nimmt sie einen konstanten Wert von etwa 38 Sekunden an. Zum Vergleich wurde ein

¹ Das 3-Wege-Ventil wurde vor dem Beimengpunkt des Analyt-Sattdampfes in den Trägergasstrom in die Gasmischanlage eingebaut. Damit werden Totvolumina vor dem Beimengpunkt vermieden.

Murata-Bauelement auf -4,4 MHz mit PECH beschichtet. Auch dieses mußte verhältnismäßig hoch beschichtet werden, um ausreichend große Signale bei 19 ppm(v) Xylol im Meßgas zu erhalten. Die Beschichtungshöhe betrug rechnerisch 686 nm. Die ermittelten t_{90} -Zeiten dieses Sensors in Abhängigkeit vom Xylolgehalt im Meßgas wurden auch in Abbildung 8.27 dargestellt. Die Kurvenverläufe der beiden Sensoren sind nahezu identisch. Bei sehr kleinen Xylolgehalten benötigt auch das beschichtete Murata-Bauelement bei Begasung etwa 180 Sekunden, um 90 % des Signalendwertes zu erreichen, ab Xylolgehalten von etwa 240 ppm(v) werden dafür nur noch etwa 30 Sekunden benötigt

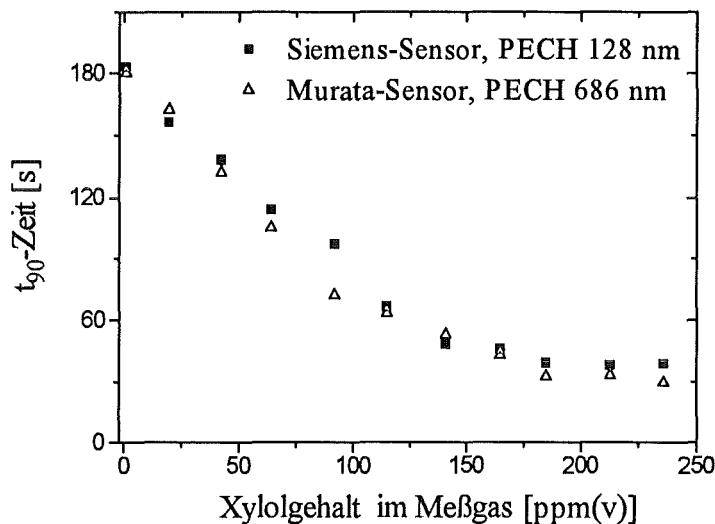


Abbildung 8.27: Abhängigkeit der t_{90} -Zeiten von mit PECH beschichteten Siemens- und Murata-Bauelementen vom Xylolgehalt im Meßgas

Interessant ist, daß die t_{90} -Zeiten trotz der eingesetzten unterschiedlichen Bauelementtypen und Beschichtungshöhen nahezu identische Abhängigkeiten vom Xylolgehalt im Meßgas zeigen. Die t_{90} -Zeit des mit PECH beschichteten Siemens-Bauelements, das mit Meßgas mit 42 ppm(v) Xylol begast wird, beträgt 132 Sekunden. Unter den gleichen Bedingungen ist die t_{90} -Zeit des oben eingesetzten PECH-beschichteten Murata-Bauelements 138 Sekunden und liegt damit in der gleichen Größenordnung, obwohl die Beschichtung des Murata-Bauelements um den Faktor 5 höher ist. Wird ein auf 2,7 μm mit PECH beschichteter BAW-30 MHz-Sensor mit Meßgas, das 46 ppm(v) Xylol enthält, begast, beträgt seine t_{90} -Zeit 155 Sekunden [Ros96a]. Damit liegt auch diese t_{90} -Zeit im Bereich der oben genannten, obwohl dieser Sensor viermal höher beschichtet wurde als das mit PECH beschichtete Murata-Bauelement. Die gleichen Größenordnungen der t_{90} -Zeiten (30 bis 180 Sekunden) finden sich auch bei OFW-Sensoren mit anderen Beschichtungsmaterialien. Selbst bei sehr viel kleineren Analytgasgehalten (ppb(v)-Bereich bzw. im Bereich der Bestimmungsgrenzen) liegen die t_{90} -Zeiten meist im Bereich von 180 Sekunden.

In weiteren Messungen wurde untersucht, inwieweit die t_{90} -Zeiten von der Meßtemperatur abhängen. Dazu wurden Messungen bei 6°C vorgenommen und die t_{90} -Zeiten bestimmt. Selbst bei dieser Temperatur wurden nahezu identische Kurvenverläufe wie in Abbildung 8.27 ermittelt. Auch die t_{90} -Zeiten waren meist identisch oder wichen von den oben genannten nur um maximal 6 % ab.

Das obige Beispiel zeigt, daß zwei unterschiedlich hoch beschichtete Sensoren verschiedener Bauart nahezu identische t_{90} -Zeiten bei gleichen Xylolgehalten im Meßgas aufweisen. An dieser Stelle wird nun dargestellt, inwieweit Sensitivitäten und t_{90} -Zeiten von der Beschichtungs-

höhe von mit PECH beschichteten Siemens- und Murata-Bauelementen abhängen. Dazu wurden Murata-Bauelemente mit PECH bis zu einer Beschichtungshöhe von rechnerisch 700 nm und Siemens-Bauelemente bis zu einer Beschichtungshöhe von etwa 160 nm beschichtet. Die verschiedenen Sensoren wurden mit Meßgas mit einem Xylolgehalt von 1350 ppm(v) begast. In Abbildung 8.28 ist das Ergebnis der Versuche dargestellt.

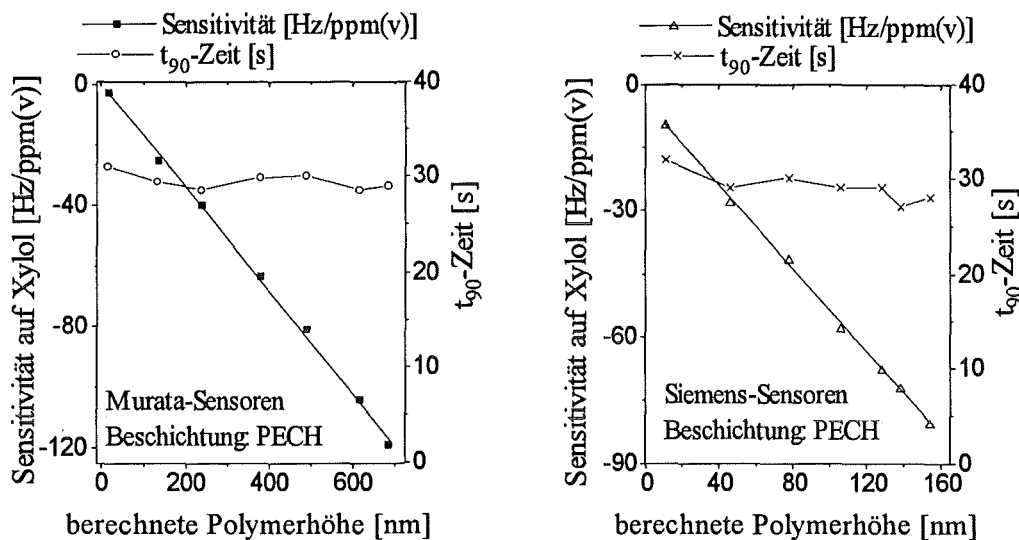


Abbildung 8.28: Einfluß der Beschichtungshöhe von unterschiedlich mit PECH beschichteten Siemens- und Murata-Sensoren auf ihre Sensitivitäten und t_{90} -Zeiten. Die Sensoren wurden mit Meßgas begast, das 1350 ppm(v) Xylol enthielt. Die Untersuchungen wurden mit Murata-Bauelementen bis zu einer Beschichtungshöhe von rechnerisch etwa 700 nm durchgeführt, mit Siemens-Bauelementen bis zu einer Beschichtungshöhe von etwa 160 nm. Die Werte der t_{90} -Zeiten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit miteinander verbunden. Die Korrelationskoeffizienten, die die Werte der Sensitivität miteinander verbindenden Regressionsgeraden, sind beide größer als 0,999.

Während der Betrag der Sensitivität bei beiden Sensortypen wie erwartet linear mit der Beschichtungshöhe ansteigt, zeigen die t_{90} -Zeiten keine tendenzielle Abhängigkeit von der berechneten Beschichtungshöhe. Dies läßt sich mit dem Einfluß der Quellung auf den Verlauf des Meßsignals erklären. Bei beiden Sensortypen werden t_{90} -Zeiten von etwa 30 Sekunden gefunden. Die Schwankungen liegen im Bereich der Auswerte- und Meßgenauigkeit.

Auch Freeman findet bei BAW-Sensoren, die mit unterschiedlichen Polymeren beschichtet waren und mit verschiedenen Analyten begast wurden, keine Korrelation zwischen der Beschichtungshöhe und der t_{90} -Zeit [Fre94].

Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, läßt sich der Diffusionskoeffizient eines Analyten in der Sensorbeschichtung nach Gleichung (4.6) aus dem Signalverlauf des Sensors bei Analytbegasung $\Delta f_A(t)$ berechnen. Dies wurde am Beispiel des auf -4,4 MHz mit PECH beschichteten Murata-Sensors von Abbildung 8.27 durchgeführt (berechnete Polymerhöhe: 686 nm), der mit Meßgas mit unterschiedlichen Xylolgehalten begast wurde.

Abbildung 8.29 zeigt den Verlauf der Frequenzänderung des Murata-Sensors in der Meßphase bei verschiedenen Xylolgehalten im Meßgas als Funktion der Wurzel der Meßzeit. Die gestrichelten Kurvenverläufe wurden mit Gleichung (4.6) berechnet. Diese wurden in der in Kapitel 4.3 beschriebenen Weise bestmöglich an den jeweiligen Meßsignalverlauf des Sensors angepaßt. Sie geben den Signalverlauf wieder, der erwartet wird, wenn der Verlauf der Frequenzänderung $\Delta f_A(t)$ der Zunahme an Analytmolekülen in der Sensorbeschichtung proportional ist und durch eine Diffusion des Analyten nach dem 2. Fickschen Diffusionsgesetz beschrieben werden kann.

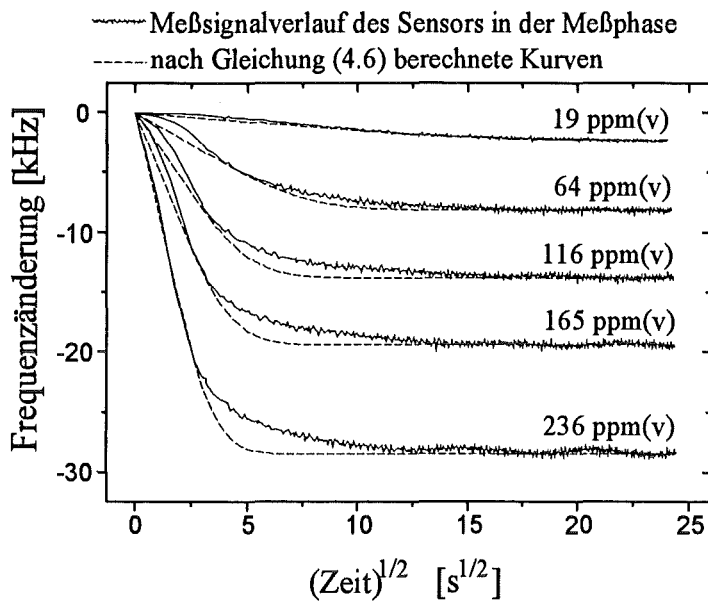


Abbildung 8.29: Vergleich der experimentell ermittelten Meßsignalverläufe mit den nach Gleichung (4.6) berechneten. Die berechneten Kurven geben den Signalverlauf wieder, der erwartet wird, wenn der Verlauf der Frequenzänderung $\Delta f_A(t)$ der Zunahme an Analytmolekülen in der Sensorbeschichtung proportional ist und durch eine Diffusion des Analyten nach dem 2. Fickschen Diffusionsgesetz beschrieben werden kann.

Die nach Gleichung (4.6) berechneten Kurven geben die experimentell ermittelten Kurvenverläufe prinzipiell gut wieder. In der ersten Hälfte des Meßsignalverlaufs (bis etwa $12,5 \text{ s}^{1/2}$) weichen die berechneten und experimentellen Kurvenverläufe voneinander ab. Im Anfangsbereich der Meßphase (0 bis etwa $2,5 \text{ s}^{1/2}$) ist nur der Meßsignalverlauf der Messung mit 236 ppm(v) Xylol näherungsweise proportional der Wurzel aus der Meßzeit.

Ist der Signalverlauf proportional der Zunahme an Analytmolekülen, läßt sich die Abweichung der gemessenen Signalverläufe damit erklären, daß die Diffusion des Analyten nur näherungsweise nach dem 2. Fickschen Diffusionsgesetz stattfindet. Diese Erklärung setzt voraus, daß der Verlauf des Einflusses der Quellung auf das Meßsignal proportional der Zunahme an Analytmolekülen in der Sensorbeschichtung ist. Werden die bei der Anpassung der berechneten Kurvenverläufe an die Meßsignalverläufe näherungsweise ermittelten Diffusionskoeffizienten D_{OFW} über den Xylolgehalt im Meßgas aufgetragen (Abbildung 8.30), wird eine lineare Abhängigkeit von D_{OFW} zum Xylolgehalt im Meßgas gefunden.

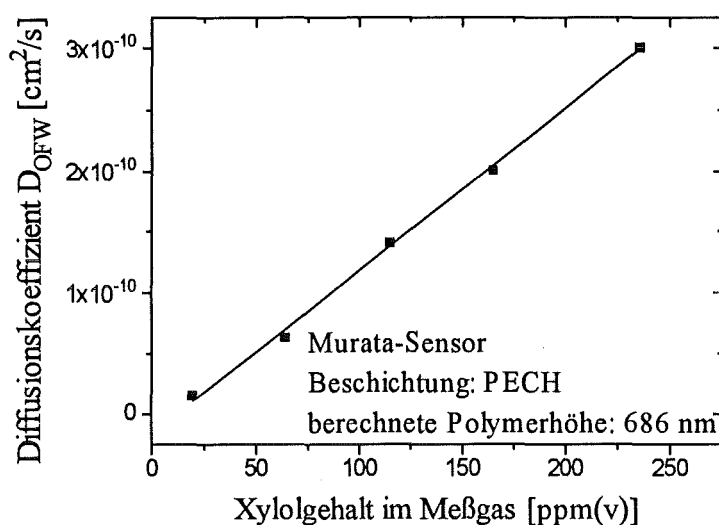


Abbildung 8.30: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D_{OFW} vom Xylolgehalt im Meßgas. Der Diffusionskoeffizient erhöht sich mit zunehmendem Xylolgehalt um $1,33 \cdot 10^{-12}$ (cm^2/s)/ppm(v). Der Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden ist größer als 0,999.

Die näherungsweise ermittelten Diffusionskoeffizienten D_{OFW} für Xylol liegen im Bereich zwischen $1,5 \cdot 10^{-11}$ cm^2/s und $3 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s . Der Diffusionskoeffizient erhöht sich mit zunehmendem Xylolgehalt um $1,33 \cdot 10^{-12}$ (cm^2/s)/ppm(v). Der Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden ist größer als 0,999.

Die Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration des Analyten läßt sich damit erklären, daß der Analyt eine Quellung der Sensorbeschichtung PECH bewirkt [Rog85].

Für die Diffusion von Methanol in eine Polyimid-Sensorbeschichtung von OFW-Sensoren gibt Martin Diffusionskoeffizienten von etwa $8,7 \cdot 10^{-11}$ cm^2/s an [Mar87]; sie liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die Diffusionskoeffizienten, die für Xylol in der PECH-Sensorbeschichtung bestimmt wurden. Sehr viel kleinere Diffusionskoeffizienten werden bei der Begasung von polystyrolbeschichteten Sensoren mit Toluol gefunden. Dabei treten Diffusionskoeffizienten von $4,2 \cdot 10^{-15}$ cm^2/s auf [Fry89].

Die oben gefundene lineare Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Gehalt des Analyten in der Gasphase wird auch von anderen Autoren beschrieben. Frye beschreibt sie für das System Methanol/Polyimid [Fry89], Rogers für das System Kautschuk/Benzol [Rog85].

8.2.2 Nachweisgrenzen

Um mit den Sensoren im OFW-Sensorarray möglichst niedrige Nachweisgrenzen für die verwendeten Analyten zu erreichen, wurden folgende Einflußgrößen optimiert und aufeinander abgestimmt:

- die Wahl des Beschichtungsmaterials
- die Beschichtungsmethode (vgl. Kapitel 7.2)
- die Wahl der Phasenlage des Sensors im Oszillatorschaltkreis in Bezug auf das Rauschen und die Sensitivität des Sensors, um günstige Signal/Rausch-Verhältnisse zu erhalten
- die Wahl der Phasenlage des Sensors im Oszillatorschaltkreis in Bezug auf die Linearität von Kalibriergeraden. Bei ungünstiger Phasenlage können nichtlineare Kalibrierkurven auftreten.

- die Wahl der Beschichtungshöhe des Sensors in Bezug auf das beste Signal/Rausch-Verhältnis; das Meßsignal und das Grundrauschen steigen in der Regel mit zunehmender Beschichtungshöhe an.

Wie wichtig die Abstimmung dieser Einflußgrößen für das Erreichen möglichst niedriger Nachweisgrenzen ist, wird am Beispiel der Bestimmung der Nachweisgrenze von Tetrachloroethylen gezeigt. Als Sensorbeschichtung wurde das Polymer PDMS gewählt. Dieses wurde in acht unterschiedlichen Beschichtungshöhen auf Siemens-Bauelemente aufgebracht. Dann wurde für jeden der Sensoren die optimale Phasenlage in Bezug auf die Standardabweichung des Rauschens und der Sensitivität gesucht. Die entsprechenden Werte für die Standardabweichung des Rauschens, die Sensitivität und die berechnete Nachweisgrenze sind, jeweils am optimalen Phasenpunkt für das Signal/Rausch-Verhältnis des jeweils besten Sensors der Meßreihe, in Abbildung 8.31 dargestellt.

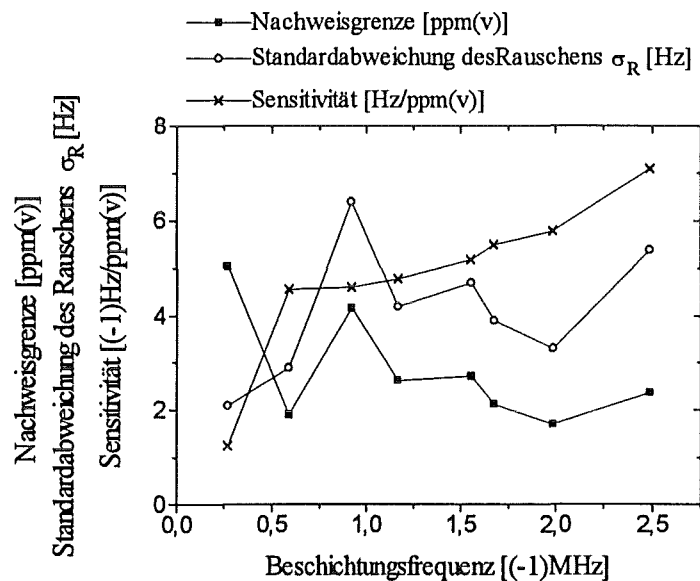


Abbildung 8.31: Einfluß der Beschichtungshöhe von mit PDMS beschichteten Siemens-Sensoren auf die Standardabweichung des Rauschens und die Sensitivität und damit auf die Nachweisgrenze bei jeweils optimal eingestellter Phasenlage des Sensors im Oszillatorschaltkreis.

Wie in Abbildung 8.31 zu erkennen ist, nimmt die Sensitivität am optimalen Phasenpunkt des Sensors mit zunehmendem Betrag der Beschichtungsfrequenz zu, während beim Rauschen kein Trend zu erkennen ist. Die Standardabweichung des Rauschens und die Sensitivität des Sensors bestimmen die Nachweisgrenze, wobei das Rauschen dreifach in die Berechnung der Nachweisgrenze eingeht (siehe unten). Die beste Nachweisgrenze (1,71 ppm(v)) zeigt der Sensor in Abbildung 8.31 mit einer Beschichtungsfrequenz von -1,98 MHz, eine ähnlich gute Nachweisgrenze von 1,93 ppm(v) wird mit dem Sensor mit einer Beschichtungsfrequenz von -0,59 MHz erreicht. Die ungünstigste Nachweisgrenze von 5 ppm(v) tritt bei dem auf -0,27 MHz beschichteten Sensor auf; dieser zeigt das schlechteste Signal/Rausch-Verhältnis. Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen für verschiedene Analyten mit unterschiedlich beschichteten Sensoren mußte jeweils die oben beschriebene Optimierung durchgeführt werden. Jede der eingesetzten Beschichtungen zeigte ein Optimum der Beschichtungshöhe mit dem günstigsten Signal/Rausch-Verhältnis für einen Analyten. Dieses Optimum lag meist im Bereich von 66 % bis 100 % der maximal erreichbaren Beschichtungshöhe der Sensoren.

Die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erfolgte nach der DIN-Vorschrift DIN 32645 [DIN94]. Als „Leerwert“ wurde die Standardabweichung des Rauschens σ_R des betreffenden Sensors über einen gesamten Meßzyklus von 10 Minuten bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Waschflasche des betreffenden Analytgaszweiges der Gasmischanlage nicht mit dem flüssigen Analyten gefüllt, sondern leerbelassen. Die Nachweisgrenzen (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) wurden aus der Standardabweichung des Rauschens σ_R und der Steigung der Kalibriergeraden S_K berechnet, wobei gilt:

$$NG = 3 \cdot \sigma_R / S_K$$

$$BG = 9 \cdot \sigma_R / S_K$$

Die Kalibriergeraden wurden jeweils zwischen der Nachweisgrenze und dem 100- bis 1000-fachen der Nachweisgrenze bei 6°C und 25°C aufgenommen. Dabei sind die Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden aller bestimmten Analyten größer als 0,999. Ein Beispiel dafür, daß die Kalibriergeraden bis in den oberen ppb(v)-Bereich linear sind, zeigt Abbildung 8.32. Hier sind die Frequenzänderungen eines mit PECH beschichteten Murata-Bauelements, das mit Toluol, Oktan bzw. Xylol bei 6°C begast wurde, in Abhängigkeit vom Analytgasgehalt dargestellt. Die eingezeichneten Werte stellen dabei Mittelwerte aus fünf Messungen dar. Die Streuung der Meßwerte lag im Bereich der Nachweisgrenzen meist zwischen 40 % und 110 %, im Bereich der Bestimmungsgrenzen meist zwischen 10 % und 15 % und bei höheren Analytgasgehalten meist zwischen 2 % und 3 %. Die weiteren, für die Bestimmung der Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen bestimmten Kalibriergeraden finden sich in Anhang E.

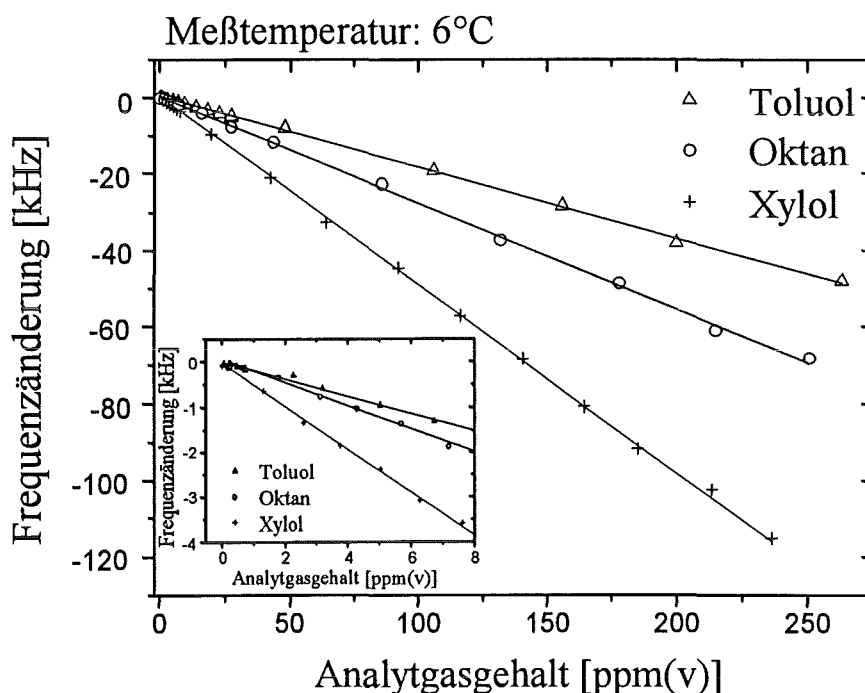


Abbildung 8.32: Kalibriergeraden eines mit PECH beschichteten Murata-Bauelements für Toluol, Oktan und Xylol bei einer Meßtemperatur von 6°C. Die eingezeichneten Werte sind Mittelwerte aus fünf Messungen. Die Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden für die drei Analyten sind größer als 0,999.

Die Standardabweichung des Rauschens σ_R wurde ebenfalls bei 6°C und 25°C bestimmt. Sie lag bei den verwendeten Sensoren aus Murata-Bauelementen im Bereich von 6 Hz und 8 Hz, bei den Sensoren aus Siemens-Bauelementen im Bereich von 2 Hz und 4 Hz.

Die oben beschriebenen Optimierungen wurden mit unterschiedlich beschichteten Murata- und Siemens-Sensoren durchgeführt. Aufgrund des besseren Signal/Rausch-Verhältnisses lassen

sich mit Murata-Sensoren 2 bis 11 mal niedrigere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erzielen.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze von Wasser wurde nur mit mit heißem Wasserdampf behandelten (wdb) Siemens-Bauelementen bestimmt (siehe Kapitel 8.1.3.2, Abbildung 8.8). Zwar sind z.B. mit Quadrol- oder FP-beschichteten Sensoren höhere Sensitivitäten erreichbar, mit diesen läßt sich aber bei kleinen Wassergehalten keine lineare Abhängigkeit der Frequenzänderung von der Analytgaskonzentration erhalten (die Kurvenverläufe ähneln denen in Kapitel 8.1.3.2, Abbildung 8.7 für Ethanol oder Wasser bestimmten). Dabei können in gewissen Konzentrationsbereichen einem Meßsignal zwei Konzentrationen zugeordnet werden.

Die Optimierung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für Tetrachloroethylen wurde nur mit PDMS-beschichteten Siemens-Sensoren durchgeführt, da die Werte direkt mit der von Bodenhöfer [Bod96] bestimmten Nachweisgrenze verglichen werden sollten (siehe Kapitel 8.4).

In Tabelle 8.1 und 8.2 sind jeweils die Sensitivitäten und die günstigsten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der verschiedenen Analyten und das dafür eingesetzte Beschichtungsmaterial des Sensors angegeben. Die Bestimmungen wurden bei 6°C und 25°C durchgeführt. Wie aus den beiden Tabellen ersichtlich ist, weisen die Sensoren bei 25°C niedrigere Sensitivitäten als bei 6°C auf (vgl. Kapitel 8.1.1.3). Dementsprechend lassen sich bei einer Meßtemperatur von 6°C deutlich niedrigere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen als bei 25°C bestimmen.

Tabelle 8.1: Sensitivitäten, Nachweisgrenzen (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) für verschiedene Analyten bei einer Meßtemperatur von 6°C. Das Beschichtungsmaterial des für die jeweiligen Bestimmungen eingesetzten Sensors ist in der zweiten Spalte der Tabelle angegeben.

Analyt	Beschichtung	Meßtemperatur 6°C		
		Sensitivität [Hz/ppm(v)]	NG [ppm(v)]	BG [ppm(v)]
Benzol	PECH	56,7	0,42	1,25
Chloroform	PECH	41,2	0,57	1,72
Ethanol	PECH	15,2	1,21	3,63
Ethylacetat	PECH	45,5	0,42	1,26
Oktan	PIB	277,4	0,07	0,20
Toluol	PECH	184,4	0,13	0,38
Xylol	PECH	488,6	0,05	0,15

Tabelle 8.2: Sensitivitäten, Nachweisgrenzen und Bestimmungsgrenzen (BG) für verschiedene Analyten bei einer Meßtemperatur von 25°C. Das Beschichtungsmaterial des für die jeweiligen Bestimmungen eingesetzten Sensors ist in der zweiten Spalte der Tabelle angegeben.

Analyt	Beschichtung	Meßtemperatur 25°C		
		Sensitivität [Hz/ppm(v)]	NG [ppm(v)]	BG [ppm(v)]
Benzol	PECH	17,6	1,25	4,07
Chloroform	PECH	13,2	1,41	4,23
Ethanol	PECH	7,2	2,53	8,59
Ethylacetat	PECH	27,1	0,68	2,04
Oktan	PIB	80,3	0,24	0,72
Tetrachloroethylen	PDMS	6,8	1,71	5,13
Toluol	PECH	54,4	0,41	1,23
Wasser	wdb	0,2	37,2	112
Xylol	PECH	119,5	0,18	0,54

Die in den Tabellen 8.1 und 8.2 angegebenen Beschichtungsmaterialien der Sensoren weisen nicht unbedingt die höchste Sensitivität für den jeweiligen Analyten auf, sondern zeigen bei den Messungen das günstigste Signal/Rausch-Verhältnis. Zum Beispiel zeigten PVP-beschichtete Sensoren die höchste Sensitivität bei einer Begasung mit Ethylacetat, sie lieferten jedoch um den Faktor drei schlechtere Nachweisgrenzen als die mit PECH beschichteten Sensoren, da sie eine größere Standardabweichung des Rauschens aufwiesen.

Für die meisten der hier eingesetzten Analyten (Ausnahme: Ethanol) werden in der Literatur mit OFW-Sensoren ermittelte Nachweisgrenzen angegeben. Die Werte sind jedoch nicht direkt mit den oben bestimmten vergleichbar, da die Autoren nicht die oben genannte DIN-Vorschrift verwendeten. Bodenhöfer legte die Nachweisgrenze bei einem Signal/Rausch-Verhältnis von 3 fest [Bod96]. Grate nahm Werte für die Beschichtungsfrequenz und das niedrigst meßbare Signal an und berechnete daraus und aus dem über das LSER-Modell berechneten Verteilungskoeffizienten und der Dichte des Polymers die Nachweisgrenze [Gra95]. Böß und Barié berechneten den Analytgasgehalt im Meßgas über den nach der Antoine-Gleichung [Ant88] berechneten Dampfdruck des Analyten und die Verdünnung des gesättigten Analytgasstromes [Böß96], [Bar95]. Wie mit GC-Messungen nachgewiesen werden konnte, liefert diese Berechnung je nach Analyt bis zu 80 % zu niedrige Werte. Das heißt, die daraus berechneten Nachweisgrenzen sind bis um den Faktor 5 zu niedrig bestimmt.

Tabelle 8.3: In der Literatur veröffentlichte Nachweisgrenzen für acht verschiedene Analyten, die mit unterschiedlich beschichteten OFW-Sensoren bestimmt wurden

Analyt	Beschichtung	Meßtemperatur 25°C	
		NG [ppm(v)]	Literatur
Benzol	PIB	5,54	[Böß96]
Chloroform	PIB	4,24	[Böß96]
Chloroform	trifluoropropyliertes Siloxan (50 % 3,3,3-Trifluoropropyl)	39	[Bar95]
Ethylacetat	FP	3,83	[Böß96]
Oktan	PIB	0,63	[Böß96]
Oktan	oktyliertes Siloxan (50 % Oktyl)	4,5	[Bar95]
Tetrachloroethylen	PDMS	3,05	[Bod96]
Toluol	OV25 ¹	3,39	[Gra95]
Wasser	Polydimethylsiloxan-Ethylenoxid-Copolymer (75 Gew. % Ethylenoxid)	136	[Bar96]
Xylol	Apiezon L	1,14	[Böß96]
Xylol	phenyliertes Siloxan (35 % Phenyl)	3,5	[Bar95]

Die in dieser Arbeit bestimmten Nachweisgrenzen (Tabelle 8.2) liegen um den Faktor 1,8 bis 27,7 niedriger als die in der Literatur veröffentlichten Werte (Tabelle 8.3). Wären auch die in der Literatur veröffentlichten Werte nach der oben genannten DIN-Vorschrift bestimmt worden, wäre dieser Faktor deutlich größer. Die mit dem OFW-Sensorarray erreichbaren Nachweisgrenzen liegen weit unter den MAK- bzw. TRK-Werten (Tabelle 8.4).

¹ OV25: nach [Gra95] ist OV25 ein alkylaminopyridyl-substituiertes Polysiloxan

Tabelle 8.4: MAK-Werte¹ (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) von 7 Analyten und TRK-Wert² für Benzol (Technische Richtkonzentration) [TRG94]

Analyt	MAK [ppm(v)]	NG [ppm(v)]
Benzol	2,5 TRK	0,42
Chloroform	10	0,57
Ethanol	1000	1,21
Ethylacetat	400	0,42
Oktan	500	0,065
Tetrachloroethylen	50	1,71
Toluol	50	0,13
Xylol	100	0,05

8.2.3 Meßbereich und Linearität der Sensoren

Für einige der eingesetzten Analyten sind in Tabelle 8.5 die Meßbereiche angegeben, in denen bei der Kalibrierung Regressionsgeraden mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,98 bis zu 0,99 erreicht wurden. Für jeden Analyten wurde über den gesamten Meßbereich nur ein einziger Sensor benötigt.

Tabelle 8.5: Meßbereiche der acht eingesetzten Analyten

Analyt	Meßbereich [ppm(v)]
Benzol	0,42-1742
Chloroform	0,57-2456
Ethanol	1,21-973
Ethylacetat	0,42-1421
Oktan	0,07-1784
Wasser	37,2-12423
Toluol	0,13-1956
Xylol	0,05-1187

Die Korrelationskoeffizienten der entsprechenden Kalibriergeraden der Analyten in Tabelle 8.5 weisen einen kleineren Wert auf als die in Kapitel 8.2.2 vorgestellten. Dies resultiert daher, daß die Frequenzänderungen bei größeren Analytgasgehalten im Meßgas nicht mehr streng linear mit den Analytgasgehalten zunehmen. Sind für die Messungen auch im oberen Meßbereich höhere Linearitäten erforderlich, muß der Meßbereich aufgeteilt werden. Für die verschiedenen Teilmeßbereiche werden dann Sensoren mit unterschiedlicher Beschichtungshöhe eingesetzt. Durch eine geeignete Kombination der Sensoren lassen sich über den gesamten Meßbereich Kalibriergeraden mit einem Korrelationskoeffizienten von mehr als 0,999 erhalten.

Hoch beschichtete Sensoren mit einer hochsensitiven Beschichtung auf einen Analyten weisen Beschichtungsfrequenzen auf, die kleiner als -3 MHz sind. Sie sind im Bereich von der Nachweisgrenze bis zu einigen hundert ppm(v) (300 ppm(v) bis 800 ppm(v)) mit Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden von mehr als 0,999 kalibrierbar. Werden höhere Analytgasgehalte bei der Kalibrierung berücksichtigt, treten nur noch Korrelationskoeffizienten zwischen 0,98 und 0,99 auf. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß sich das hoch beschichtete Polymer

¹ MAK (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) ist die Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz, bei der im allgemeinen die Gesundheit der Arbeitnehmer nicht beeinträchtigt wird.

² TRK (Technische Richtkonzentration) ist die Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz, die nach dem Stand der Technik erreicht werden kann.

bei niedrigen Analytgasgehalten akustisch dünn verhält, bei höheren Analytgasgehalten jedoch so stark quillt und erweicht, daß es ein akustisch dickes Verhalten zeigt. Dadurch ändert sich die Sensitivität des Sensors. Mit dünn beschichteten Sensoren lassen sich Korrelationskoeffizienten von mehr als 0,999 zwischen etwa 250 ppm(v) und dem Ende des Meßbereichs erzielen.

Wasser ließ sich mit dem wasserdampfbehandelten Siemens-Bauelement über den gesamten Meßbereich mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,999 kalibrieren. Die Kalibrierung von Ethanol lieferte über zwei Zehnerpotenzen, die von Oktan und Xylol über vier Zehnerpotenzen Regressionsgeraden mit Korrelationskoeffizienten von mehr als 0,999.

Wird eine Kalibrierung für einen Analyten aus einem Analytgasgemisch durchgeführt, ist die Frequenzänderung meist nicht mehr dem Analytgasgehalt im Meßgas streng proportional. Meist treten dabei synergistische oder antagonistische Effekte auf, die auf folgende Ursachen zurückgeführt werden können:

- In diesem Abschnitt wird nur die Änderung des Meßsignals durch Massebelegung der Sensoren betrachtet:
Ein synergistischer Effekt ist darauf zurückzuführen, daß Analyten in unterschiedlichem Maße befähigt sind, das Polymer zu quellen. Analyten, die gute Quellungs-Agenzien sind, lassen das Polymer „vorquellen“ und ermöglichen somit eine erhöhte Sorption von Analyten, die sonst in geringerem Umfang sorbiert werden würden.
Ein antagonistischer Effekt tritt auf, wenn sich zwei Analyten an dieselben bevorzugten Plätze im Polymer anlagern und somit um diese Plätze konkurrieren.
- In diesem Abschnitt wird nur die Änderung des Meßsignals durch Quellung der Sensorbeschichtung betrachtet:
Die Analyten sind in der Regel in unterschiedlichem Maße befähigt, das Polymer zu quellen, wobei entweder das Analytgasgemisch eine stärkere oder geringere Quellung als die Summe der Einzelsubstanzen hervorruft. Das Polymer wird entsprechend seinem Quellungszustand weicher, wodurch direkt das Meßsignal beeinflusst wird.

Vermutlich beeinflussen beide Ursachen die Höhe des Meßsignals und führen dazu, daß die Frequenzänderungen meist nur noch in kleinen Bereichen den Analytgasgehalten annähernd proportional sind. Das führt dazu, daß mit einem multivariaten PLS-Algorithmus nur noch in kleinen Bereichen ein Kalibriermodell erstellt werden kann. Über größere Bereiche müssen neuronale Netze für die Erstellung von Kalibriermodellen angewandt werden (vgl. Kapitel 5).

8.2.4 Reproduzierbarkeit der Messungen und Reversibilität der Sensoren

Bei der Analytgasbestimmung mit OFW-Sensoren ist in der Regel eine hohe Reproduzierbarkeit der Meßwerte von Einzelbestimmungen gegeben. Nach der Desorption des Analyten wird wieder die gleiche Frequenz wie vor dem Sorptionsvorgang gemessen. Das bedeutet, daß durch die Sorption des Analyten keine irreversiblen Veränderungen auf dem Sensor auftreten. Ein Beispiel für die gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte und die Reversibilität des Sorptionsvorgangs zeigt Abbildung 8.33. Dargestellt sind fünf Meßzyklen eines mit 40 ppm(v) Xylol begasten Sensors, der mit PIB beschichtet war.

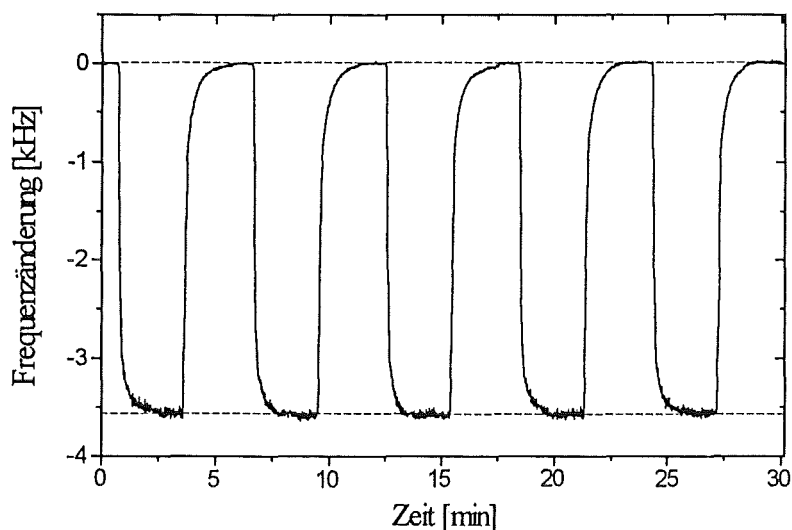


Abbildung 8.33: Als Beispiel für die gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte und die Reversibilität des Sorptionsvorgangs sind fünf Meßzyklen eines mit 40 ppm(v) Xylol begasten Sensors dargestellt, der mit PIB beschichtet war.

Im allgemeinen liegt die Streuung der Meßwerte eines Sensors im Bereich der Nachweisgrenzen meist zwischen 40 % und 110 %, im Bereich der Bestimmungsgrenzen meist zwischen 10 % und 15 %, bei höheren Analytgasgehalten meist zwischen 2 % und 3 %. Wie in Kapitel 7.4 gezeigt wurde, ist auch die Reproduzierbarkeit der Meßwerte von mehreren gleich hergestellten Sensoren sehr gut (ein Beispiel zeigt Abbildung 7.12: die Streuung der Meßwerte beträgt 4,4 %).

8.2.5 Selektivität und Sensitivität der Sensoren

Die Sensitivitäten der Sensoren liegen in der Regel bei einer Meßtemperatur von 25°C zwischen 7 Hz/ppm(v) und 120 Hz/ppm(v) (siehe Tabelle 8.2). Für Xylol können bei 25°C Sensitivitäten bis zu 232 Hz/ppm(v) mit PECH-beschichteten Sensoren erreicht werden. Dazu müssen die Sensoren höher beschichtet oder bei einer für das Signal/Rausch-Verhältnis ungünstigeren Phasenlage im Oszillatorschaltkreis betrieben werden. Damit sind nicht nur die Sensitivität des Sensors, sondern auch die Standardabweichung des Rauschens der Basislinie erhöht.

Die Selektivität eines Sensors läßt sich anhand von Sensitivitätsmustern für die verschiedenen Analyten darstellen. Abbildung 8.34 zeigt dies beispielhaft an den Sensitivitätsmustern aus sechs verschiedenen Analyten für sieben mit unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien beschichteten Siemens-Sensoren und eines unbeschichteten Siemens-Bauelements. Dabei wurden bei jedem Sensitivitätsmuster die sechs verschiedenen Sensitivitäten des jeweiligen Sensors auf den höchsten Wert normiert. Da die Sensitivitäten der Sensoren auf Oktan und Xylol bedeutend höher waren als die der anderen Analyten, wurden diese vor der Normierung mit dem Faktor 0,5 (Oktan) bzw. 0,3 (Xylol) multipliziert (gewichtet), damit die unterschiedlichen Sensitivitätsmuster der einzelnen Sensoren besser in der Abbildung zu erkennen sind.

Die Sensoren zeigen Selektivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Analyten im Bereich zwischen 1,15 und 23. Anders ausgedrückt reagiert ein Sensor 1,15 bis 23 mal sensitiver auf den einen Analyten als auf einen anderen.

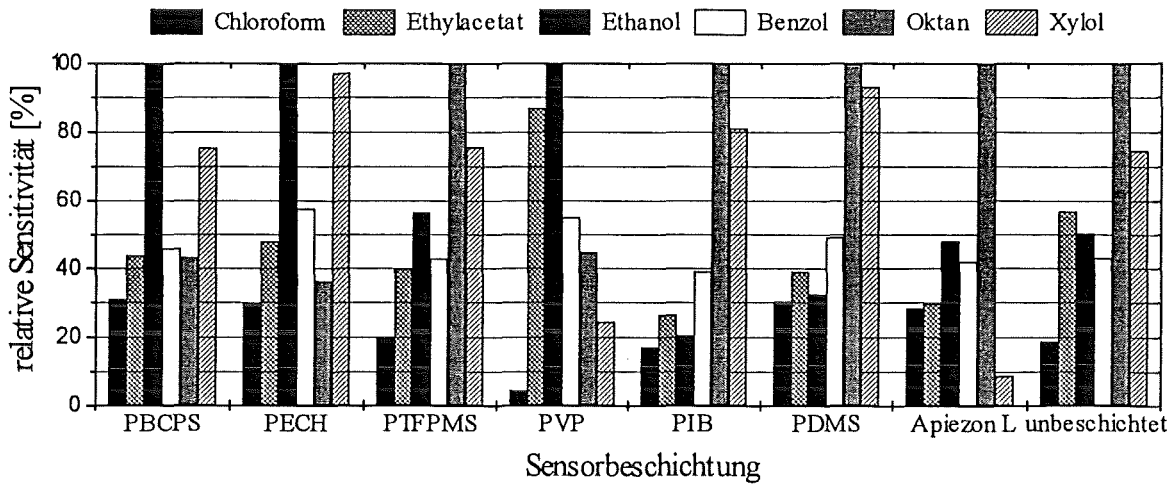


Abbildung 8.34: Selektivität von sieben verschiedenen Sensoren und eines unbeschichteten Siemens-Bau-elements, dargestellt anhand der Sensitivitätsmuster aus sechs unterschiedlichen Analyten. Zum Vergleich der Sensitivitätsmuster wurden für jeden Sensor relative Sensitivitäten angegeben, d.h. für den jeweiligen Sensor wurden die Sensitivitäten für die einzelnen Analyten auf den höchsten Wert normiert. Da die Sensitivitäten der Sensoren auf Oktan und Xylol bedeutend höher waren als die der anderen Analyten, wurden diese vor der Normierung mit dem Faktor 0,5 (Oktan) bzw. 0,3 (Xylol) multipliziert (gewichtet).

Die unterschiedlichen Sensitivitäten der beschichteten Sensoren auf bestimmte Analyten lassen sich zu deren qualitativer Bestimmung ausnutzen. In Abbildung 8.35 sind die unterschiedlichen Meßsignal-Muster, die sich aus der Messung der Analyten mit einem mit sieben Sensoren bestückten OFW-Sensorarray erhalten lassen, für sechs verschiedene Analyten dargestellt. Das OFW-Sensorarray ist mit Sensoren mit den Beschichtungen PBCPS, PECH, PTFPMS, PVP, PIB, PDMS sowie Apiezon L bestückt.

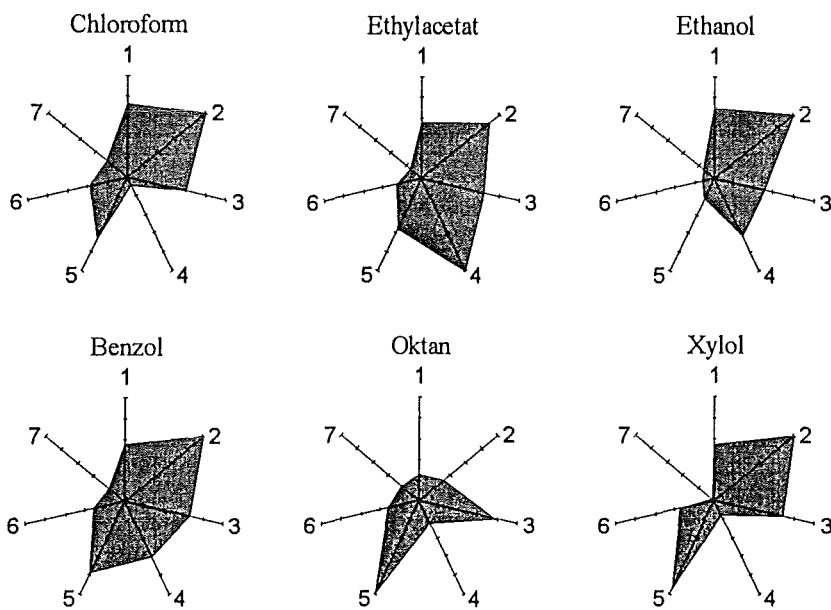


Abbildung 8.35: Unterschiedliche Meßsignalmuster von sechs verschiedenen Analyten, die sich aus der Messung mit einem mit sieben Sensoren bestückten OFW-Sensorarray erhalten lassen. Die Muster ergeben sich für mit PBCPS (1), PECH (2), PTFPMS (3), PVP (4), PIB (5), PDMS (6) sowie Apiezon L (7) beschichtete Siemens-Sensoren, die rechnerisch die gleiche Polymerhöhe aufweisen.

Die Sensitivitätsunterschiede der verschiedenen Sensoren reichen auch zur Unterscheidung von Analyten einer homologen Reihe aus. Dies wurde bereits in Kapitel 5.1.1 beispielhaft für die Homologen Methanol, Ethanol und Propanol gezeigt.

8.2.6 Alterung der Sensoren

Die Alterung der Sensoren wurde bestimmt, indem die Frequenzänderungen bei einer Begasung mit 80 ppm(v) Xylol im Meßgas direkt nach der Herstellung und in regelmäßigen Abständen über drei Monate hinweg gemessen und verglichen wurden. In Abbildung 8.36 ist die Alterung von Sensoren am Beispiel von fünf verschiedenen beschichteten Murata-Bauelementen dargestellt, deren Frequenzänderungen 27 Tage lang täglich und dann in einem Abstand von 14 Tagen bestimmt wurden. Siemens-Sensoren zeigen tendenziell den gleichen Alterungsverlauf. Um die Alterungserscheinungen der Sensoren miteinander vergleichen zu können, wurden die Frequenzänderungen jedes Sensors durch die am ersten Tag erhaltene Frequenzänderung dividiert.

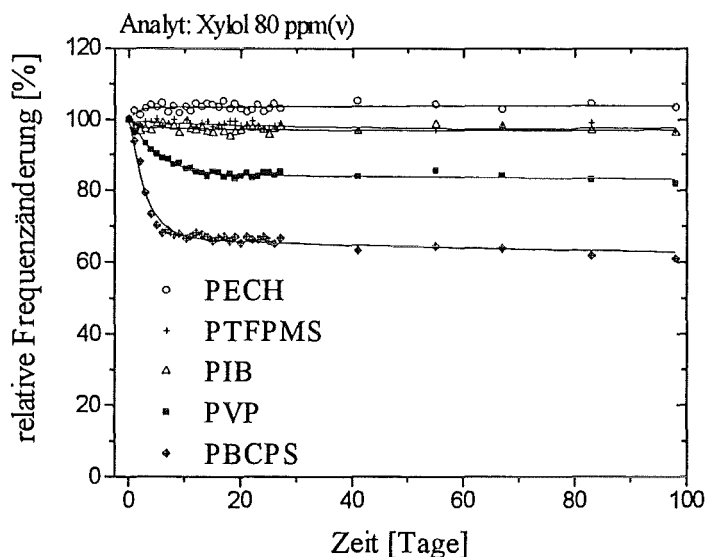


Abbildung 8.36: Die Alterung von Sensoren ist am Beispiel von fünf verschiedenen beschichteten Murata-Bauelementen dargestellt, deren Frequenzänderung 27 Tage lang täglich und dann in einem Abstand von 14 Tagen bestimmt wurde. Um die Alterungserscheinungen der Sensoren miteinander vergleichen zu können, wurden die Frequenzänderungen jedes Sensors durch die am ersten Tag erhaltene Frequenzänderung dividiert.

Die mit PIB und PTFPMS beschichteten Sensoren zeigen nur sehr geringe Alterungserscheinungen. Die Frequenzänderungen der mit PECH und PBCPS beschichteten Sensoren nehmen exponentiell mit der Zeit ab; nach einem Zeitraum von etwa 10 Tagen ändert sich die relative Frequenzänderung nur noch geringfügig. Die größten Alterungserscheinungen zeigt der mit PBCPS beschichtete Sensor. Bei diesem erreicht das Meßsignal nach 98 Tagen nur noch 64 % des ursprünglich gemessenen Wertes. Der mit PECH beschichtete Sensor zeigt im Unterschied zu den anderen Sensoren am ersten Tag einen niedrigeren Wert der Frequenzänderung als an den folgenden Tagen. Nach etwa 6 Tagen werden keine Alterungserscheinungen mehr beobachtet.

Der Grund für die anfänglich auftretenden Alterungserscheinungen von Sensoren liegt an Relaxations- und Retardationsvorgängen der Sensorbeschichtung, die über einen längeren Zeit-

raum auftreten und möglicherweise durch die mechanische Beanspruchung des Polymers durch die Oberflächenwelle verstärkt stattfinden. Danach bleibt die Frequenzänderung über mindestens zwei Monate konstant. Auch Zellers gibt an, daß mit Polymeren beschichtete OFW-Sensoren über einige Monate hinweg stabil sind [Zel95].

Der zeitabhängige Verlauf der Alterung der Sensoren hat praktische Bedeutung für Meßreihen, die sich über mehrere Tage oder Wochen hinziehen (siehe Kapitel 8.5). Zu diesen wurden Sensoren eingesetzt, bei denen aufgrund ihres Alters keine Alterungserscheinungen auftraten. Eine Alterung der Sensoren tritt auch bei der Begasung der Sensoren mit sehr hohen Analytgasgehalten (im Bereich der Sättigung bei 25°C) auf. Die hohen Analytgasgehalte führen vermutlich infolge einer starken Quellung zu einer Veränderung der Beschichtung, was eine Veränderung der Sensitivität des Sensors zur Folge hat.

8.3 Vergleich der Eigenschaften der Siemens- und der Murata-Bauelemente

In diesem Kapitel werden die meist unterschiedlichen Eigenschaften der beiden in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente bzw. der daraus hergestellten Sensoren beschrieben. Einige dieser Eigenschaften wurden in den vorhergehenden Kapiteln schon angegeben und werden an dieser Stelle noch einmal zusammengefaßt.

- Siemens-Bauelemente sind weniger temperaturempfindlich als Murata-Bauelemente (Kapitel 8.1.1.1) und zeigen eine geringere Empfindlichkeit auf Durchflußänderungen (Kapitel 8.1.2). Da die beiden Größen während den Messungen ausreichend konstant gehalten wurden, spielen diese Unterschiede bei der Entscheidung über den Einsatz eines Sensors in der Praxis keine Rolle.
- Bei gleicher Massebelegung mit einem Polymer zeigen Siemens-Bauelemente durchschnittlich eine etwa um den Faktor 3 höhere Beschichtungsfrequenz als Murata-Bauelemente (Kapitel 8.1.6).
- Murata-Bauelemente können höher beschichtet werden als Siemens-Bauelemente, da die Oberflächenwellen auf den Murata-Bauelementen (transversale Oberflächenwellen) durch die Sensorbeschichtung weniger stark gedämpft werden und die Murata-Bauelemente bereits unbeschichtet eine kleinere Einfügedämpfung als die Siemens-Bauelemente aufweisen (vgl. Kapitel 7.5).
- Die Ansprechzeiten der aus Siemens- und Murata-Bauelementen hergestellten Sensoren sind etwa gleich groß (Kapitel 8.2.1).
- Aufgrund des besseren Signal/Rausch-Verhältnisses lassen sich mit beschichteten Murata-Bauelementen 2 bis 11 mal bessere Nachweisgrenzen erzielen als mit beschichteten Siemens-Bauelementen (Kapitel 8.2.2).
- Um zu überprüfen, mit welchen OFW-Bauelementen sich die höchsten Sensitivitäten erzielen lassen, wurden Siemens- und Murata-Bauelemente mit verschiedenen Polymeren beschichtet und ihre Sensitivitäten für Xylol ermittelt. Dabei wurde jeder Sensor in Bezug auf die größtmögliche Sensitivität optimal hergestellt und im Oszillatorschaltkreis betrieben (optimale Beschichtungsparameter, optimale Beschichtungshöhe und günstigste Phasenlage im Oszillatorschaltkreis). In Abbildung 8.37 sind die Ergebnisse für vier Messungen dargestellt.

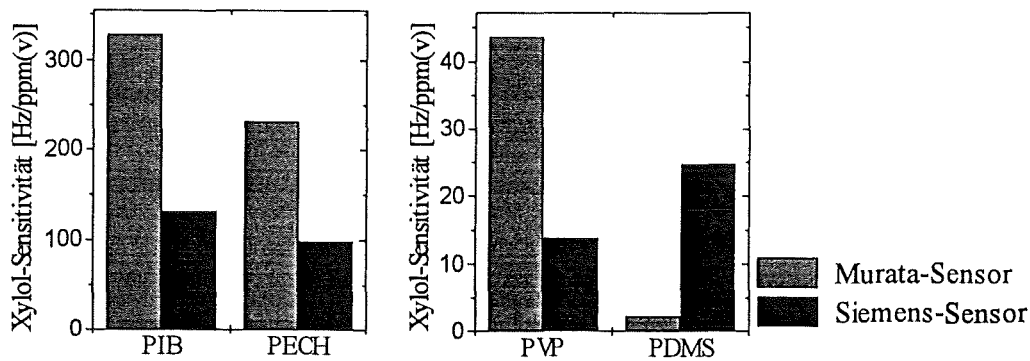


Abbildung 8.37: Sensitivitäten für Xylol von verschiedenen beschichteten Siemens- und Murata-Sensoren. Dabei wurde jeder Sensor in Bezug auf die größtmögliche Sensitivität optimal hergestellt und betrieben (optimale Beschichtungsparameter, optimale Beschichtungshöhe und günstigste Phasenlage im Oszillatorschaltkreis).

Die mit den hochviskosen Polymeren PIB und PECH beschichteten Murata-Bauelemente weisen eine um den Faktor 2,3 bis 2,6 höhere Sensitivität auf Xylol auf als die beschichteten Siemens-Bauelemente. Bei hochviskosen Sensorbeschichtungen mit Scher-Speicher-Moduln von 10^9 Pa und 10^{10} Pa steigt die Sensitivität der beschichteten Sensoren mit der Beschichtungshöhe monoton an. Da Murata-Bauelemente mit beiden Polymeren höher beschichtet werden können als Siemens-Bauelemente, läßt sich mit Murata-Bauelementen eine höhere Xylol-Sensitivität erzielen.

Die mit PVP beschichteten Murata-Bauelemente sind 3,1 mal sensitiver als die beschichteten Siemens-Bauelemente. Bei den mit PDMS beschichteten Sensoren lassen sich hingegen mit Siemens-Bauelementen 11,8 mal höhere Meßsignale als mit Murata-Bauelementen erzielen. Murata-Bauelemente können mit PVP und PDMS höher beschichtet werden als Siemens-Bauelemente. Bei akustisch dünnen Sensorbeschichtungen überwiegt der Einfluß der Polymerhöhe auf die Sensitivität und der Einfluß des Scher-Speicher-Moduls ist gering. Verhalten sich die Sensorbeschichtungen hingegen akustisch dick, hat auch der Scher-Speicher-Modul einen großen Einfluß auf die Sensitivität. Sensorbeschichtungen gleicher Höhe können sich auf Siemens-Bauelementen akustisch dünn verhalten, während sie sich auf Murata-Bauelementen bereits akustisch dick verhalten (Kapitel 3.5.2, Kapitel 8.1.6).

Bei PVP überwiegt der Einfluß der Polymerhöhe auf die Xylol-Sensitivität bei beiden Sensortypen und dementsprechend lassen sich mit den Murata-Bauelementen höhere Xylol-Sensitivitäten erzielen. Bei PDMS überwiegt der Einfluß des Scher-Speicher-Moduls auf die Sensitivität, weswegen sich mit den Siemens-Bauelementen die höheren Xylol-Sensitivitäten erzielen lassen.

Als weitere Beschichtungsmaterialien wurden PPE, Squalan und Apiezon L auf Murata- und Siemens-Bauelementen untersucht. Die beschichteten Murata-Bauelemente waren 2 bis 10 mal sensitiver als die beschichteten Siemens-Bauelemente.

8.4 Vergleich von OFW- mit BAW-Sensoren

In diesem Kapitel werden folgende Eigenschaften von OFW- und BAW-Sensoren miteinander verglichen: der Einfluß der Massebelegung, der Quellung des Polymerfilms und der Phasenlage auf das Meßsignal, Verteilungskoeffizienten, Sensitivitäten, Signalrauschen und Bestimmungs- und Nachweisgrenzen. BAW-Sensoren werden in der Literatur [Gra92] als rein massesensitive Sensoren bezeichnet. Sie sollen ein „ideal gravimetrisches“ Verhalten zeigen [Bod95], [Bod96] und werden daher auch als QMB (Quartz Micro Balance) bezeichnet. Um dieses Verhalten zu untersuchen, wurden dazu Untersuchungen im Rahmen einer Diplomarbeit (FH) durchgeführt

[Ros96]. Als BAW-Element wurden 30 MHz Schwingquarze der Firma Kristall-Verarbeitung Neckarbischofsheim GmbH eingesetzt. Diese wurden mit dem Airbrush-Dispenser beschichtet, wobei die für die OFW-Bauelemente ermittelten Beschichtungsparameter in leicht modifizierter Form übernommen werden konnten. Die BAW-Sensoren wurden, analog zu den OFW-Sensoren, als frequenzbestimmendes Glied in einen Oszillatorschaltkreis eingebaut. Analog zu den OFW-Sensoren wurden mit BAW-Sensoren die Beschichtungsfrequenzen und die Änderung der Dämpfung in Abhängigkeit von der Anzahl der Überfahrungen mit dem Airbrush-Dispenser bestimmt, welche ein Maß für die Beschichtungshöhe darstellt. Die Untersuchungen wurden mit einem niederviskosen (PDMS) und einem hochviskosen (PECH) Polymer durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.38 dargestellt.

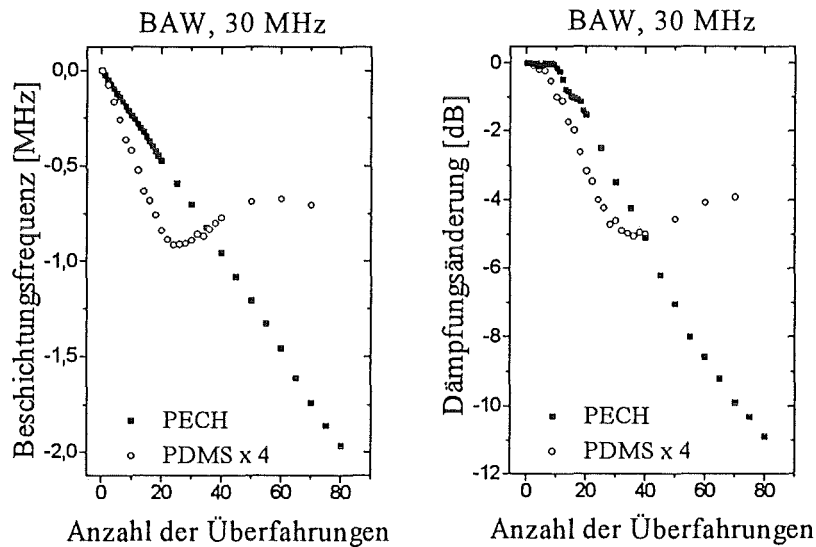


Abbildung 8.38: Abhängigkeit der Beschichtungsfrequenz und der Dämpfungsänderung von BAW-Sensoren, die mit einem niederviskosen (PDMS) und einem hochviskosen (PECH) Polymer beschichtet waren, von der Anzahl der Überfahrungen mit dem Biodot-Airbrush [Ros96]

Ähnlich wie bei den OFW-Sensoren zeigt der mit PECH beschichtete BAW-Sensor einen grundsätzlich anderen Verlauf der Beschichtungsfrequenz in Abhängigkeit von der Anzahl der Überfahrungen als der mit PDMS beschichtete BAW-Sensor. Der Betrag der Beschichtungsfrequenz des mit PECH beschichteten Sensors nimmt über den gesamten Meßbereich linear mit der Anzahl der Überfahrungen zu. Der Betrag der Beschichtungsfrequenz des mit PDMS beschichteten Sensors nimmt bis zu etwa 21 Überfahrungen linear zu, erreicht einen Maximalwert bei 24 Überfahrungen, und nimmt dann einen nahezu konstanten Wert von etwa 0,9 MHz an. Die Dämpfungsänderungen in Abhängigkeit von der Anzahl der Überfahrungen zeigen einen ähnlichen Verlauf, wobei bei wenigen Überfahrungen bei beiden Sensoren nur eine geringe Dämpfungsänderung auftritt.

Die Abhängigkeiten der Beschichtungsfrequenz und der Änderung der Dämpfung von der Anzahl der Überfahrungen bei den BAW-Sensoren ähneln denen der mit dem entsprechenden Polymer beschichteten Murata-Sensoren (Kapitel 8.1.5.1, Abbildung 8.10 und 8.11). Das bedeutet, daß auch bei den BAW-Sensoren der Scher-Speicher-Modul der Polymerbeschichtung die Kurvenverläufe beeinflusst. Damit zeigen auch die BAW-Sensoren eindeutig eine Abweichung vom rein massesensitiven Verhalten.

Die t_{90} -Zeiten von OFW- und BAW-Sensoren liegen im gleichen Bereich, wie im Kapitel 8.2.1 an mit PECH beschichteten Sensoren bei der Begasung mit Xylol gezeigt wurde.

Um Nachweisgrenzen von OFW- und BAW-Sensoren miteinander vergleichen zu können, wurden die Sensoren jeweils optimal mit PECH bzw. PDMS beschichtet und in den Oszillatorschaltkreis eingebaut. Die mit PECH beschichteten Sensoren wurden mit Xylol begast, die mit

PDMS beschichteten mit Tetrachloroethylen. Tetrachloroethylen wurde deswegen als Analyt bei der Begasung der PDMS-beschichteten Sensoren gewählt, um die Ergebnisse nicht nur untereinander, sondern auch mit veröffentlichten Ergebnissen von Bodenhöfer vergleichen zu können [Bod96]. Bodenhöfer setzte für seine Bestimmungen das gleiche Siemens-Bauelement, das gleiche BAW 30 MHz Element und PDMS von der gleichen Bezugsquelle ein. In Tabelle 8.6 sind die Sensitivitäten, die Standardabweichungen des Rauschens und die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der BAW- und OFW-Sensoren angegeben.

Tabelle 8.6: Sensitivitäten, Standardabweichung des Rauschens und die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen bei der Begasung von PDMS-beschichteten BAW- und OFW-Sensoren mit Tetrachloroethylen

Beschichtung: PDMS Analyt: Tetrachloroethylen	BAW 30 MHz [Bod96]	BAW 30 MHz [Ros96]	Siemens 433,92 MHz [Bod96]	Siemens 433,92 MHz
Sensitivität [Hz/ppm(v)]	0,511	4,99	4,6	6,8
Standardabweichung des Rauschens [Hz]	< 0,1	3,3	3-5	3,9
Bestimmungsgrenze [ppm(v)]	3,06	6,0	9,15	5,13
Nachweisgrenze [ppm(v)]	1,02	2,0	3,05	1,7

Ein Vergleich der BAW-Sensoren untereinander zeigt, daß der von Rossol eingesetzte Sensor eine 49 mal höhere Sensitivität und eine 33 mal höhere Standardabweichung des Rauschens aufweist. Bodenhöfer legt seine Nachweisgrenze für den Wert fest, bei dem ein Signal/Rausch-Verhältnis von 3 auftritt. Würde sie nach der Methode, wie in Kapitel 8.2.2 beschrieben, berechnet werden, läge sie bei nur 0,59 ppm(v). Die derart niedrige Nachweisgrenze kann nur bei der von Bodenhöfer angegebenen sehr kleinen Standardabweichung des Rauschens erreicht werden. Daher wurde versucht, das Rauschen zu minimieren, indem gleich hoch beschichtete BAW-Sensoren wie in [Bod96] eingesetzt wurden. Bei dem von Bodenhöfer angegebenen Zeitraum von 10 Minuten ließ sich allerdings nur eine Standardabweichung des Rauschens von etwa 0,6 Hz erreichen.

Ein Vergleich der erzielten Ergebnisse der OFW-Sensoren zeigt, daß die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte deutlich besser liegen als die von Bodenhöfer ermittelten. Die Nachweisgrenze liegt bei Bodenhöfer um den Faktor 1,8 höher. Die schlechteren Werte bei Bodenhöfer sind darauf zurückzuführen, daß der Einfluß der Phasenlage auf die Sensitivität und auf das Rauschen nicht berücksichtigt wurde und der Sensor bei sehr ungünstiger Phasenlage betrieben wurde. Die Nachweisgrenzen, die für Tetrachloroethylen mit PDMS-beschichteten BAW- und SAW-Sensoren erreicht werden können, liegen in der gleichen Größenordnung. Auch die mit PECH beschichteten OFW- und BAW-Sensoren erreichen bei einer Begasung mit Xylol die gleiche Größenordnung der Nachweisgrenze, wie in Tabelle 8.7 zu erkennen ist.

Tabelle 8.7: Sensitivitäten, Rauschen und Bestimmungs- und Nachweisgrenzen bei der Begasung von PECH-beschichteten BAW- und OFW-Sensoren mit Xylol

Beschichtung: PECH Analyt: Xylol	BAW, 30 MHz [Ros96]	Siemens-OFW 433,92 MHz
Sensitivität [Hz/ppm]	11,43	98,72
Standardabweichung des Rauschens [Hz]	1,5	11
Bestimmungsgrenze [ppm(v)]	1,2	1,0
Nachweisgrenze [ppm(v)]	0,4	0,3

8.5 Einsatz des OFW-Sensorarrays zur Detektion flüchtiger organischer Stoffgemische

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, um reproduzierbar beschichtete Sensoren herstellen zu können. Diese wurden charakterisiert und der Beitrag verschiedener Einflußgrößen auf das Meßsignal bestimmt. Im folgenden Schritt wurde nach technisch sinnvollen Anwendungsmöglichkeiten gesucht (siehe Kapitel 1).

Bei den folgenden Messungen wurde das OFW-Sensorarray jeweils mit den Sensoren belegt, die sich aufgrund ihrer Selektivität und Sensitivität für das Meßproblem am geeignetsten erwiesen.

8.5.1 Unterscheidung von verschiedenen Proben anhand ihrer Headspace-Komponenten

Zur Unterscheidung von verschiedenen Proben anhand ihrer Headspace-Komponenten wurde die in Abbildung 8.39 dargestellte Versuchsanordnung gewählt. Die Führung der Gase im Kreislauf soll eine Verdünnung der Headspace-Komponenten vermeiden. Die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen wurden mit dem SAGAS-Sensorsystem durchgeführt. Der Aufbau der Gasfluidik dieses Systems entspricht im wesentlichen der in Abbildung 8.39 schematisch dargestellten Versuchsanordnung.

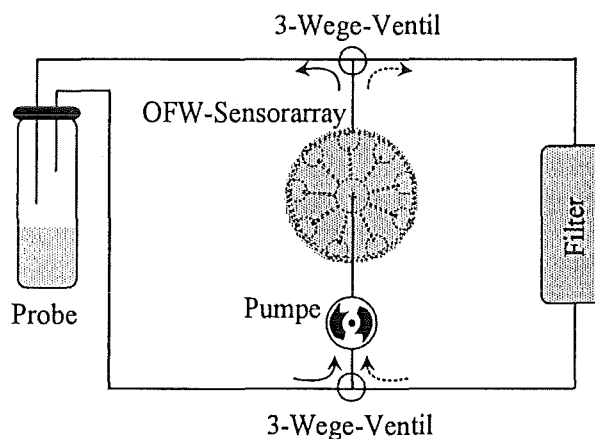


Abbildung 8.39: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Unterscheidung von Proben anhand ihrer Headspace-Komponenten

Für die Messungen wurden in der Regel 3 g bis 5 g der zu untersuchenden Probe in das Versuchsgefäß eingewogen und dieses verschlossen. Dann wurde 10 Minuten gewartet. In dieser Zeit sollte sich ein Gleichgewichtszustand der flüchtigen organischen Stoffe zwischen der Probe und dem darüber stehenden Gasraum einstellen. Während dieser Zeit wurde das Sensorarray im Spülkreislauf betrieben. Hierbei wurde das Gas von der Pumpe im Kreis über das Sensorarray und den Filter gefördert. Nach 10 Minuten wurden die Ventile umgeschaltet und das Gas im Kreis über die Probe geleitet (Meßphase). Für die Spülphasen wurden die Ventile umgestellt und das Gas wieder im Kreis über den mit Silicagel und Aktivkohle gefüllten Filter geleitet. Wie mit entsprechenden Messungen überprüft wurde, lassen sich mit diesem Filter flüchtige organische Stoffe aus dem Gasstrom entfernen.

Mit dem SAGAS-Sensorsystem konnten so beispielsweise verschiedene Reinigungsmittel oder Alkoholika unterschieden werden. Auch die Unterscheidung von verarbeiteten und unverarbeiteten Kakaokernbruch wurde auf diese Weise erreicht (siehe Anhang I).

8.5.1.1 Unterscheidung verschiedener Rauchtobake

Von der Firma Alpha-MOS, Toulouse, Frankreich wurden fünf Rauchtobakproben geliefert. Es sollte versucht werden, diese voneinander zu unterscheiden. Dazu wurde das Array mit sechs Sensoren belegt, die mit PIB, Docosanol, PBCPS, Squalan, Apiezon L und MPDP beschichtet waren. Die Meßergebnisse wurden über eine Hauptkomponentenanalyse ausgewertet und die Meßdaten in einen dreidimensionalen Hauptkomponentenraum projiziert (Abbildung 8.40). Dabei bezeichnen die Zahlen 1 bis 5 die fünf Tabakproben. Mit dem OFW-Sensorarray konnten drei verschiedene Tabaksorten voneinander unterschieden werden.

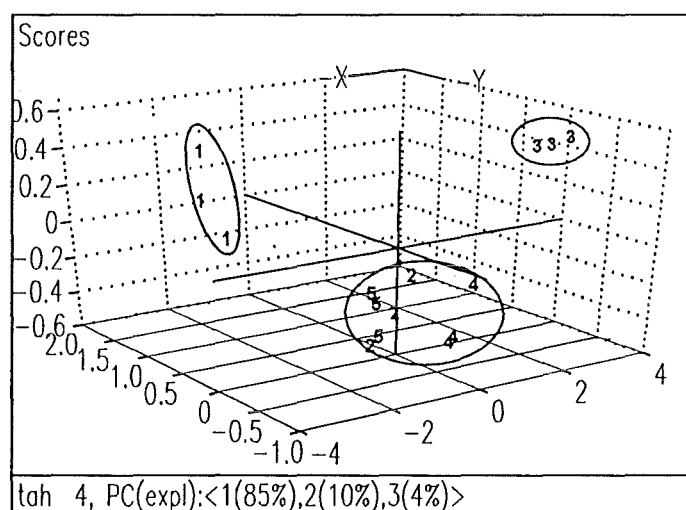


Abbildung 8.40: Unterscheidung von fünf Rauchtobakproben. Dazu wurde das Array mit sechs Sensoren belegt, die mit PIB, Docosanol, PBCPS, Squalan, Apiezon L und MPDP beschichtet waren. Die Meßergebnisse wurden über eine Hauptkomponentenanalyse ausgewertet und die Meßdaten in einen dreidimensionalen Hauptkomponentenraum projiziert. Dabei bezeichnen die Zahlen 1 bis 5 die fünf Tabakproben. Die Prozentzahlen in der unteren Zeile geben an, wieviel Prozent der Gesamtvarianz die betreffende Hauptkomponente (PC) erklärt.

Nach Anfrage bei der Firma Alpha-MOS wurde mitgeteilt, daß es sich bei den Proben um einen Orient-, einen Virginie- und drei Burley-Tabake handelte. Damit ist zu vermuten, daß mit dem Sensorarray die Tabaksorten richtig unterschieden wurden. Die mit dem Gaschromatographen aufgenommenen Vergleichschromatogramme befinden sich im Anhang I. Auch aus ihnen kann eine Unterscheidung der Tabaksorten vorgenommen werden.

8.5.1.2 Unterscheidung gemahlener Röstkaffeesorten

In Röstkaffees finden sich über 800 flüchtige Stoffe. Keine der bisher identifizierten Verbindungen hat für sich allein den typischen Kaffeegeruch. Das „Rückgrat“ des Kaffeearomas wird von etwa 20 Schlüsselverbindungen gebildet [Gro96]. Die übrigen flüchtigen Stoffe machen das Aroma der verschiedenen Sorten aus. Bei diesem hochkomplexen Gemisch flüchtiger Stoffe ist es schwierig, mit gaschromatographischen Messungen Kaffeearomen zu unterscheiden. Mit dem Sensorarray konnten mit einer Arraybelegung von mit PVP, PECH, PBCPS, PTFPMS, PIB, FP und PDMS beschichteten Sensoren fünf gemahlene Röstkaffeesorten der

Firma Kronen GmbH, Stutensee eindeutig und schnell unterschieden werden. Die Meßergebnisse wurden über eine Hauptkomponentenanalyse ausgewertet und die Meßdaten in einen zweidimensionalen Hauptkomponentenraum projiziert (Abbildung 8.41). Die Zahlen 1 bis 5 bezeichnen die Kaffeesorten Robusta Guatemala (1), Robusta Columbien (2), Hotel-Kaffee (Mischung aus sechs verschiedenen Hochlandkaffeesorten) (3), Mocca Äthiopien (4) und eine Sondermischung (verschiedene Hochlandkaffeesorten mit Espresso-Sorten Anteil) (5).

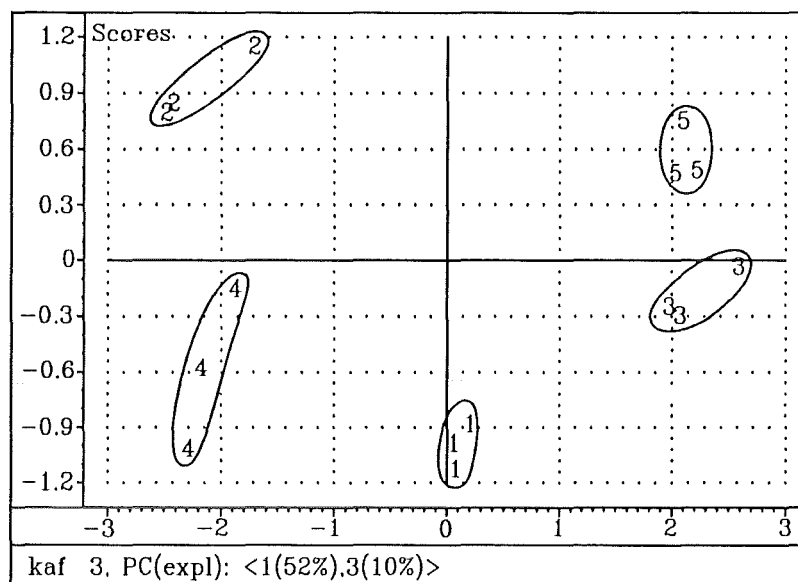


Abbildung 8.41: Unterscheidung von fünf verschiedenen Röstkaffeesorten im zweidimensionalen Hauptkomponentenraum. Dazu wurde das Array mit sieben Sensoren belegt, die mit PVP, PECH, PBCPS, PTFPMS, PIB, FP und PDMS beschichtet waren. Die Zahlen 1 bis 5 bezeichnen die Kaffeesorten Robusta Guatemala (1), Robusta Columbien (2), Hotel-Kaffee (Mischung aus sechs verschiedenen Hochlandkaffeesorten) (3), Mocca Äthiopien (4) und eine Sondermischung (verschiedene Hochlandkaffeesorten mit Espresso-Sorten Anteil) (5). Die Prozentzahlen in der unteren Zeile geben an, wieviel Prozent der Gesamtvarianz die betreffende Hauptkomponente (PC) erklärt.

8.5.1.3 Unterscheidung gemahlener Sorten weißen Pfeffers

Mit einer Arraybelegung von acht unterschiedlich beschichteten Sensoren konnten vier kommerziell erhältliche weiße Pfeffersorten der Firmen Fuchs, Dissen (1), ASO Flora Gewürze, Melle (2), Kania-Flora Gewürze, Melle (3), Spice-Gewürzhandelsgesellschaft, Bielefeld (4) unterschieden werden. Dazu wurde das Array mit PIB, PECH, PVP, PDMS, PTFPMS, Apiezon L, PBCPS und MPDP beschichteten Sensoren bestückt. Die Meßergebnisse wurden über eine Hauptkomponentenanalyse ausgewertet und die Meßdaten in einen dreidimensionalen Hauptkomponentenraum projiziert. Dabei bezeichnen die Zahlen 1 bis 4 die vier Sorten weißen Pfeffers.

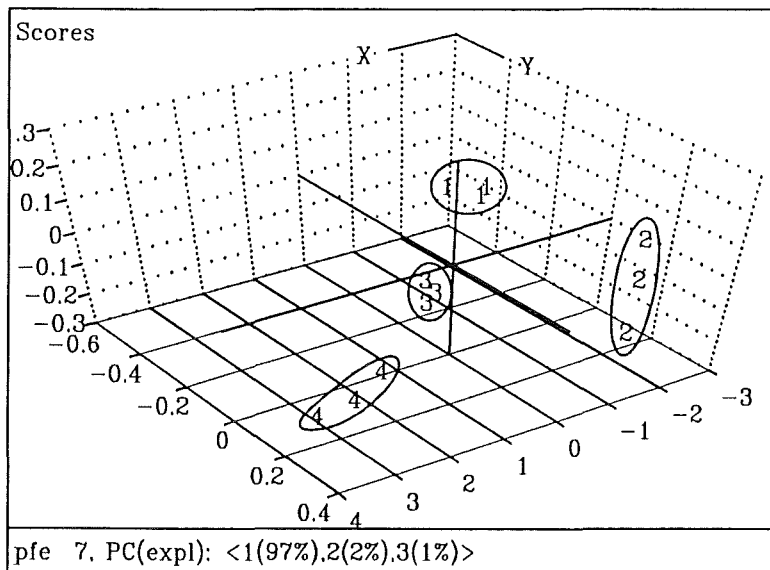


Abbildung 8.42: Unterscheidung von vier Sorten weißen gemahlene Pfeffers im dreidimensionalen Hauptkomponentenraum. Dazu wurde das Array mit acht Sensoren belegt, die mit PIB, PECH, PVP, PDMS, PTFPMS, Apiezon L, PBCPS und MPDP beschichtet waren. Die Zahlen 1 bis 4 bezeichnen die vier Sorten weißen Pfeffers der Firmen Fuchs, Dissen (1), ASO Flora Gewürze, Melle (2), Kania-Flora Gewürze, Melle (3), Spice-Gewürzhandelsgesellschaft, Bielefeld (4). Die Prozentzahlen in der unteren Zeile geben an, wieviel Prozent der Gesamtvarianz die betreffende Hauptkomponente (PC) erklärt.

8.5.1.4 Unterscheidung von Käsesorten

Mit einer Arraybelegung von acht unterschiedlich beschichteten Sensoren (Apiezon L, PVP, PECH, PIB, PTFPMS, FP, MPDP, PDMS) gelang es, fünf verschiedene Käsesorten eindeutig zu unterscheiden. Die Ergebnisse der Messungen wurden einer Hauptkomponentenanalyse unterworfen und sind im zweidimensionalen Hauptkomponentenraum in der Abbildung 8.43 dargestellt. Die Zahlen 1 bis 5 bezeichnen dabei die Käsesorten Gouda pikant (1), Emmentaler (2), Greyerzer (3), Appenzeller (4) und Tête de Moines (5).

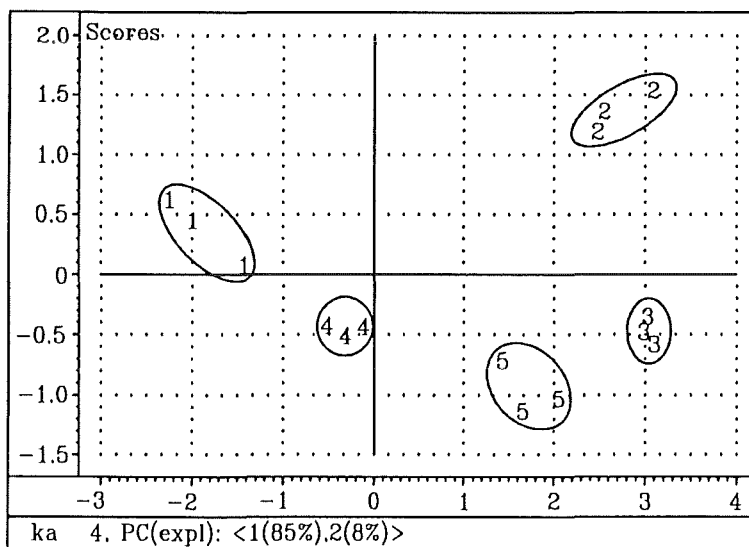


Abbildung 8.43: Unterscheidung von fünf verschiedenen Käsesorten im zweidimensionalen Hauptkomponentenraum. Dazu wurde das Array mit acht Sensoren belegt, die mit Apiezon L, PVP, PECH, PIB, PTFPMS, FP, MPDP und PDMS beschichtet waren. Die Zahlen 1 bis 5 bezeichnen die Käsesorten Gouda pikant (1), Emmentaler (2), Greyerzer (3), Appenzeller (4) und Tête de Moines (5). Die Prozentzahlen in der unteren Zeile geben an, wieviel Prozent der Gesamtvarianz die betreffende Hauptkomponente (PC) erklärt.

8.5.2 Tetrahydrothiophen in Erdgas

Die größten Erdgasreserven liegen in Westsibirien, im Südrural und in der Ukraine [Hol85]. Diese werden über teils unterirdisch verlegte Pipelines zu den Verbraucherzentren transportiert und von dort weiter an die Abnehmer. Auftretende Leckagen bedingen nicht nur einen finanziellen Verlust, sondern können wegen der Explosionsgefahr eine Gefährdung für den Menschen darstellen. Damit Leckagen einfacher erkannt werden können, wird dem Erdgas in geringen Mengen das geruchsintensive Tetrahydrothiophen (THT) (etwa 5 ppm(v)) beigemischt. Die Gerüche von THT und anderer Minorbestandteile des Erdgases bestimmen den typischen „Geruchseindruck“ von Erdgas. Mit diesem „Geruchseindruck“ beschäftigt sich die Firma Gasetec, Apeldorn, Holland. Von ihr wurden zwei Erdgasproben zur Verfügung gestellt, wobei die eine mit THT versetzt wurde. Die Proben sollten unterschieden werden. Ein GC-Chromatogramm der mit THT versetzten Probe ist in Abbildung 8.44 dargestellt, wobei das rechts dargestellte Chromatogramm ein Ausschnitt des linken bei niedrigen FID-Signalhöhen ist. Es zeigt mehr als 30 verschiedene Bestandteile des Erdgases, wobei das Signal bei 8,31 Minuten aufgrund seiner Retentionszeit als THT-Signal identifiziert wurde.

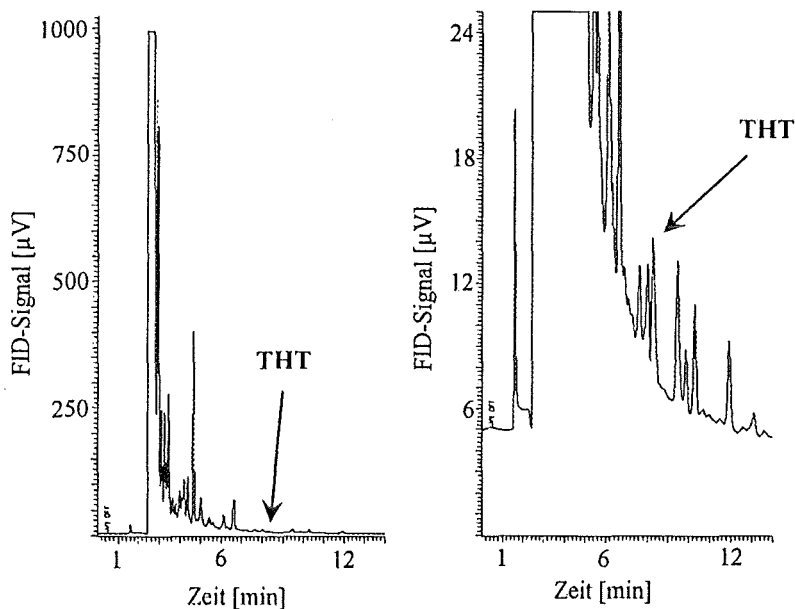


Abbildung 8.44: Im linken Teil der Abbildung ist ein GC-Chromatogramm von mit Tetrahydrothiophen (THT) versetztem Erdgas dargestellt. Das rechte Chromatogramm ist eine Ausschnittsvergrößerung des linken Chromatogramms, wobei der Bereich der Ordinate verkleinert wurde. Die Gasprobe wurde über das 6-Wege-Ventil in den Gaschromatographen injiziert.

Zur Unterscheidung der Erdgasproben mit dem OFW-Sensorarray wurde im Unterschied zu den Bestimmungen in den vorherigen Kapiteln keine Kreislaufführung der Gase benötigt. Als Referenz wurde Stickstoff gewählt. Die Unterscheidung der beiden Erdgasproben gelang problemlos, wie in Abbildung 8.45 zu erkennen ist. Dazu wurden Sensoren mit den Beschichtungsmaterialien PDMS, Quadrol, PBCPS, PTFPMS, PVP, PECH, FP und PIB eingesetzt. Die Meßwerte wurden über eine Hauptkomponentenanalyse ausgewertet und im dreidimensionalen Hauptkomponentenraum dargestellt. Die Proben mit der Bezeichnung o1 sind Erdgasproben ohne THT-Zusatz, die 10 Sekunden, o2 Erdgasproben ohne THT-Zusatz, die 150 Sekunden, m1 Erdgasproben mit THT-Zusatz, die 10 Sekunden und m2 Erdgasproben mit THT-Zusatz, die 150 Sekunden gemessen wurden.

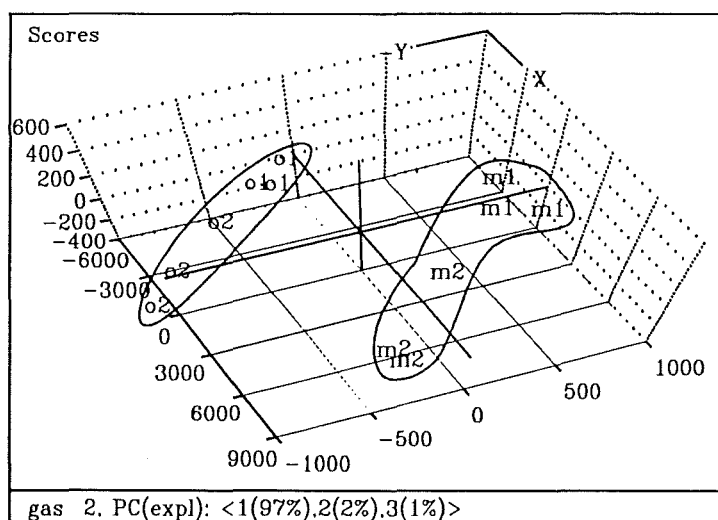


Abbildung 8.45: Unterscheidung von Erdgasproben mit und ohne Tetrahydrothiophenzusatz (THT). Die Meßwerte wurden über eine Hauptkomponentenanalyse ausgewertet und im dreidimensionalen Hauptkomponentenraum dargestellt. Die Proben mit der Bezeichnung o1 sind Erdgasproben ohne THT-Zusatz, die 10 Sekunden, o2 Erdgasproben ohne THT-Zusatz, die 150 Sekunden gemessen wurden, m1 Erdgasproben mit THT-Zusatz, die 10 Sekunden und m2 Erdgasproben mit THT-Zusatz, die 150 Sekunden gemessen wurden.

Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß die Proben mit dem Array sogar schon innerhalb von 10 Sekunden eindeutig unterschieden werden können. Damit wird zur Unterscheidung der Proben mit dem OFW-Sensorarray eine wesentlich kürzere Zeitspanne benötigt als mit dem Gaschromatographen (THT-Signal nach 8,31 Minuten).

8.5.3 Bestimmung des Alterungsgrades von Fisch

Ein entscheidendes Qualitätskriterium von leicht verderblichen Lebensmitteln ist ihre Lagerungszeit. Beispielsweise zeigt Fisch bereits nach dem ersten Tag seiner aeroben Lagerung bei 2°C erste Veränderungen im Gehalt seiner flüchtigen organischen Stoffe. Zu diesem Resultat kamen Josephson und Lindsay, die die Veränderung von flüchtigen organischen Stoffen von Süßwasserfischen am Beispiel des *Coregonus clupeaformis* über ihre Lagerungszeit bei 2°C mit Hilfe von Anreicherungsverfahren und GC-MS-Messungen bestimmten [Lin86], [Jos86]. Abbildung 8.46 zeigt in schematischer Darstellung das Ergebnis ihrer Messungen. Danach nimmt zunächst der Gehalt an langkettigen Alkoholen (C₇ bis C₉) stark zu, der der Carbonylverbindungen dagegen ab. Nach drei Tagen nimmt der Gehalt der langkettigen Alkohole ab. Nach vier Tagen werden erstmals Sulfide und kurzkettige Alkohole detektiert. Der Gehalt an Sulfiden steigt dabei stark an. Aromaten sind zum ersten Mal nach 12 Tagen nachweisbar und nehmen dann kontinuierlich mit der Lagerungszeit zu. Nach Josephson ist der Fisch noch nach sieben Tagen von „akzeptabler Qualität“ [Jos86].

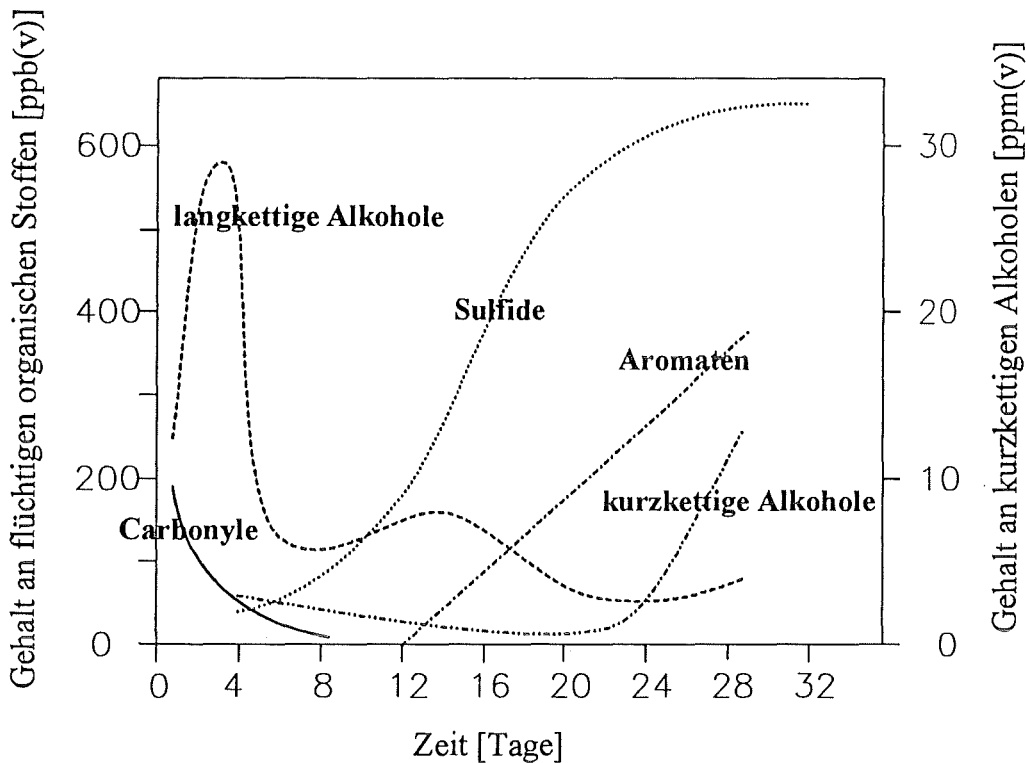


Abbildung 8.46: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Gehalte von flüchtigen organischen Stoffen von Süßwasserfischen am Beispiel von *Coregonus Clupeaformis* von der Dauer der aeroben Lagerung bei 2°C. Die Gehalte wurden von Josephson und Lindsay mit Hilfe von Anreicherungsverfahren und GC-MS-Messungen bestimmt (nach [Lin86], [Jos86]).

Abbildung 8.46 zeigt, daß der Alterungsgrad von Fischen bei einer bestimmten Lagerungstemperatur anhand der entstehenden flüchtigen Stoffe zu verfolgen ist. Damit sollte es möglich sein, die Lagerungszeit von frisch geschlachteten Fischen mit dem OFW-Sensorarray zu bestimmen. Dazu wurde das OFW-Sensorarray mit sieben verschiedenen beschichteten Sensoren belegt, wobei sich FP, PEM, PIB, Quadrol, TFPMS, PBCPS und Apiezon L als geeignete Beschichtungsmaterialien erwiesen. Die Meßtemperatur betrug 5°C. Zur Durchführung der Messungen wurde die in Abbildung 8.47 schematisch dargestellte Versuchsanlage eingesetzt.

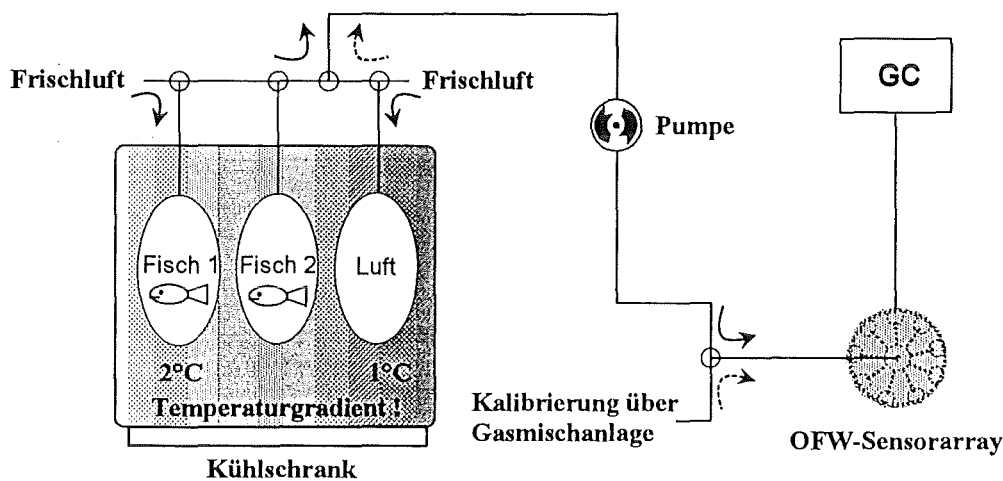


Abbildung 8.47: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Bestimmung der Lagerungszeit von frisch geschlachteten Fischen anhand der flüchtigen organischen Stoffe. Das OFW-Sensorarray wurde für diese Messungen mit sieben verschiedenen beschichteten Sensoren belegt, wobei FP, PEM, PIB, Quadrol, TFPMS, PBCPS und Apiezon L als Beschichtungsmaterialien eingesetzt wurden.

Zur Temperierung der Fische wurde ein handelsüblicher Kühlschrank eingesetzt, dessen Temperaturschwankungen durch externe Temperaturregelung auf 1°C minimiert werden konnten. Der im Kühlschrank auftretende Temperaturgradient wird durch die Anordnung der Kühlschlangen verursacht. Weiter von den Kühlschlangen entfernte Positionen weisen eine Temperatur von 2°C auf. In den Kühlschrank wurden drei Tedlar-Säcke von 40 Liter Inhalt positioniert, wobei zwei der Säcke mit je zwei Forellen gefüllt wurden und der dritte Sack mit Luft und Wasser versetzt wurde. Jeden Tag wurde die Atmosphäre der Säcke abgesaugt und die Veränderungen bzw. ihre Komponenten ermittelt. Am 9., 11. und 12. Tag des Versuchs wurden keine Messungen mit dem OFW-Sensorarray durchgeführt. Bei den Messungen wurden mit dem OFW-Sensorarray je drei Proben pro Fischesack bestimmt. Dieses wurde zuvor über die Gasmischanlage kalibriert, um eine eventuelle Alterung der Sensoren festzustellen. In den Spülphasen wurde die Atmosphäre aus dem mit Luft und Wasser gefüllten Sack durch das Array geleitet. Nach den Messungen wurde die Atmosphäre der drei Tedlar-Säcke komplett durch synthetische Luft ersetzt. Die Veränderungen in der Atmosphäre der Fischesäcke wurden 21 Tage lang verfolgt.

Eine Gasprobe des Fischesacks 2 wurde täglich zusätzlich mit dem Gaschromatographen untersucht (Detektor: FID). Die Injektion der Gasprobe erfolgte über die Probeschleife am 6-Wege-Ventil, nachdem die Sensoren des Arrays Sättigung zeigten. Zur Trennung der Komponenten wurde im Unterschied zu allen anderen Messungen dieser Arbeit eine HP Innowax PEG-Säule mit einer Länge von 60 m, einem Durchmesser von 0,53 mm und einer Filmdicke von 1 µm benutzt. Während der Messung wurde ein Temperaturprogramm gefahren, wobei in den ersten 45 Minuten eine Temperatur von 50°C eingestellt wurde. Anschließend wurde die Säule mit einer Rate von 25°C/min auf 100°C aufgeheizt. Eine Messung dauerte 120 Minuten. Abbildung 8.48 zeigt das Ergebnis der Messungen über 21 Tage. Sie soll nur als Übersicht dienen und zeigen, daß mindestens 33 verschiedene Substanzen zu detektieren sind, die meist nur an einem einzigen Tag, teils auch an mehreren Tagen oder auch über Wochen in verschiedenen Konzentrationen auftreten. Die explizit benannten Substanzen zeigten die gleiche Retentionszeit wie die entsprechende Reinsubstanz.

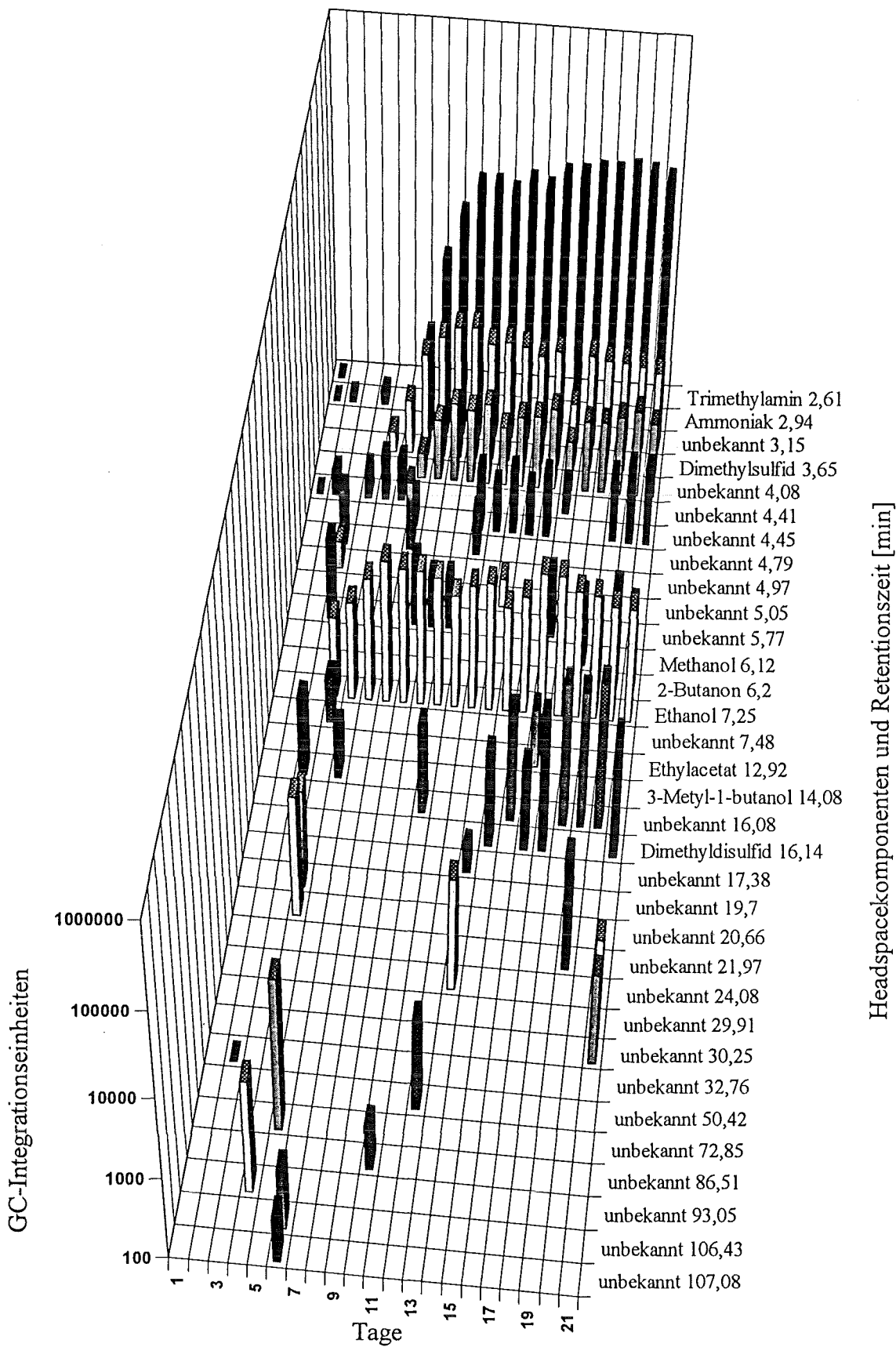


Abbildung 8.48: Übersicht über die mit dem Gaschromatographen (Detektor: FID) bestimmten Substanzen aus der Gasatmosphäre des Fischesacks 2. Insgesamt konnten 33 Substanzen voneinander getrennt und detektiert werden. Die explizit benannten Substanzen zeigten die gleiche Retentionszeit wie die entsprechende Reinsubstanz.

Die Proben jedes Gassacks zeigten über die Meßdauer von 21 Tagen sehr reproduzierbare Werte. Werden die Ergebnisse der Messungen der unterschiedlichen Fisch-Gassäcke miteinander verglichen, zeigt sich, daß zwar tendenziell die gleichen Veränderungen auftreten, jedoch mit unterschiedlicher Gewichtung. Als Ursache dafür ist der unterschiedliche Wassergehalt der Proben anzusehen, der durch die unterschiedliche Kühlschranktemperatur verursacht wird. Eine wassergesättigte Atmosphäre bei 1°C enthält etwa 500 ppm(v) Wasser weniger als bei 2°C [Wea87].

Um zu überprüfen, ob die Meßsignale der beiden unterschiedlichen Proben nur auf den verhältnismäßig hohen und unterschiedlichen Wasseranteil in der Gasatmosphäre zurückzuführen sind, wurde eine Meßreihe mit reinem Wasser mit Gehalten zwischen 6483 ppm(v) (entspricht einer Sättigung bei 0°C) und 7951 ppm(v) (entspricht einer Sättigung bei 3°C) aufgenommen. Mit diesen Meßergebnissen und denen der Messungen der Atmosphäre der Fische wurde eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt und im dreidimensionalen Hauptkomponentenraum dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind in Abbildung 8.49 nur die ersten sieben Meßtage der Proben des Gassacks 1 und die Wassermessungen im Hauptkomponentenraum dargestellt. Die Wassermessungen wurden als W1 bis W6, die Messungen der Fische nach dem jeweiligen Meßtag bezeichnet. Gut zu erkennen ist, daß sich jede der Headspace-Messungen des Fische von den Wasserbestimmungen unterscheidet. Die Meßergebnisse der Wasserbestimmungen liegen im Beobachtungsraum auf einer Geraden. Die Meßwerte der Proben des Fische zeigen für jeden Meßtag unabhängige unterschiedliche Werte, was auch nach den Ergebnissen der gaschromatographischen Bestimmung zu erwarten ist. Das Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse zeigt, daß die Sensoren auch auf die im Vergleich zum Wasser niedrigen Gehalte an flüchtigen organischen Stoffen eindeutig ansprechen.

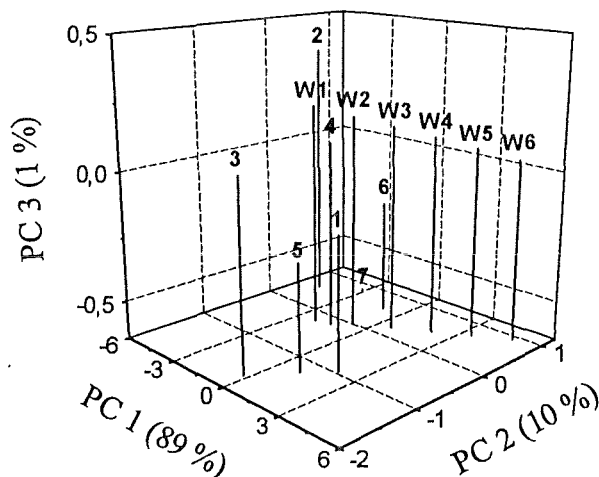


Abbildung 8.49: Darstellung der Meßwerte von Meßgasen mit Wassergehalten zwischen 6483 ppm(v) (entspricht einer Sättigung bei 0°C) und 7951 ppm(v) (entspricht einer Sättigung bei 3°C) und der Meßwerte der ersten sieben Meßtage der Proben aus Fisch-Gassack 1 im dreidimensionalen Hauptkomponentenraum. Die Wassermessungen wurden als W1 bis W6, die Headspace-Messungen des Fische nach dem jeweiligen Meßtag bezeichnet.

Wie auch nach den gaschromatographischen Bestimmungen zu erwarten ist, zeigen die Sensorsignale keine linear korrelierbaren Veränderungen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Da kein linearer Zusammenhang zwischen den Meßsignalen und der Versuchsdauer besteht, ist es nicht sinnvoll, ein Kalibriermodell zwischen Meßsignal und Alter der Forellen mit dem PLS-Algorithmus zu erstellen (siehe Kapitel 5.2.1). Es wurde daher mit einem neuronalen Netz berechnet. Das Ergebnis der Berechnungen ist in Abbildung 8.50 am Beispiel der Meßwerte der

Proben von Fischesack 2 dargestellt. Dabei wird dem mit dem neuronalen Netz vorhergesagten Alter der Forellen das tatsächliche Alter zugeordnet. Die eingezeichnete Gerade beschreibt die Idealform der Ergebnisse des Kalibriermodells. Die in das Diagramm eingetragenen Werte nähern sich dem Verlauf gut an.

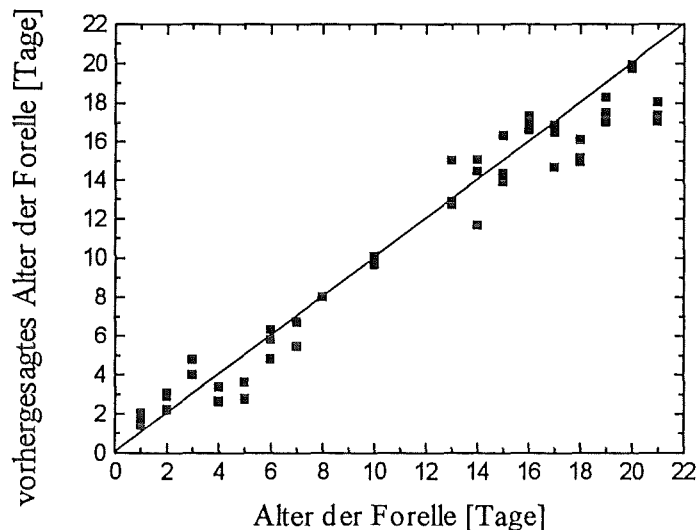


Abbildung 8.50: Die Berechnungen des Kalibriermodells erfolgten mit dem neuronalen Netz mit den Meßwerten der Proben von Fischesack 2. Dabei wird dem mit dem neuronalen Netz vorhergesagten Alter der Forellen das tatsächliche Alter zugeordnet. Die eingezeichnete Gerade beschreibt die Idealform der Ergebnisse des Kalibriermodells. Am 9., 11. und 12. Tag des Versuchs wurden mit dem OFW-Sensorarray keine Messungen vorgenommen.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich das OFW-Sensorarray prinzipiell zur Bestimmung des Alterungsgrades von Fischen eignet. Bei der Bestimmung des Alterungsgrades von Forellen konnten bereits die Meßsignale des ersten von denen des zweiten Meßtags unterschieden werden. Diese Ergebnisse sind damit deutlich besser als die von Schweizer-Berberich veröffentlichten Ergebnisse, der mit amperometrischen Gassensoren die Gasatmosphäre über bei 3°C gelagerten Forellen untersuchte und erst ab dem vierten Meßtag Meßsignale erhielt [Sch94b].

8.5.4 Untersuchung von binären Gasmischungen aus Benzol und Oktan

Bleifreies Super-Benzin darf bis zu 5 % Benzol enthalten. Während eines Tankvorgangs entsteht daraus für den Menschen eine Belastung zwischen 0,91 ppm(v) und 8,37 ppm(v) Benzol. Die Belastung an Gesamt-Kohlenwasserstoffen (berechnet als Oktan) liegt dabei an einer Großtankstelle zwischen 16,8 ppm(v) und 198,6 ppm(v), wobei etwa 50 % der gesamten Benzin-Emissionen durch die Abgase laufender Motoren verursacht werden. Diese Werte wurden von Römmelt in Kopfhöhe durch Anreicherung auf Aktivkohle und direkter Desorption bei 300°C auf die GC-Säule mit einem FID gemessen [Röm89]. Nach den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) ist ein Grenzwert von 2,5 ppm(v) Benzol an Arbeitsplätzen in Kokereien, bei Tankfeldern in der Mineralölindustrie oder bei der Reparatur und Wartung von ottokraftstoff- oder benzolführenden Teilen zulässig. Kurzzeitig darf maximal ein Wert von 12,5 ppm(v) Benzol erreicht werden [TRG94]. Nach diesen Vorgaben kann der Grenzwert beim Tankvorgang überschritten werden. Ein Tankwart ist damit mehrmals täglich kurzfristigen Spitzenbelastungen ausgesetzt, die deutlich über dem Grenzwert der TRK liegen. Eine kontinuierliche,

schnelle und automatische Luftüberwachung ist mit den herkömmlichen Analysemethoden nur mit hohem Personal- und Geräteaufwand durchführbar.

Anhand eines binären Modellgemischs aus Oktan und Benzol zur Simulation der Belastung an flüchtigen Kohlenwasserstoffen während eines Tankvorgangs wurde überprüft, ob mit dem OFW-Sensorarray die Komponenten qualitativ und quantitativ zu unterscheiden sind. Im Hinblick auf eine mögliche spätere Anwendung des SAGAS-Sensorsystems wurde das Array bei 25°C betrieben. Der Nachteil dieser Betriebstemperatur ist, daß die TRK für Benzol unterhalb der Bestimmungsgrenze des Arrays liegt. Bei 25°C liegt die Bestimmungsgrenze für Benzol bei einem Wert von 4,07 ppm(v), die Nachweisgrenze bei 1,25 ppm(v). Eine Quantifizierung ist in diesem Bereich nur dann möglich, wenn mehrere Einzelmessungen durchgeführt werden und daraus der Mittelwert bestimmt wird. Um dieses Meßproblem zu lösen, wurden in einem Array mehrere auf Benzol hochsensitive Sensoren betrieben. Dabei wurden 5 Arrayplätze mit PECH-beschichteten Sensoren belegt, die restlichen mit PIB-, PVP- und Apiezon L-beschichteten Sensoren.

Um ein Kalibriermodell zu erstellen, wurde ein Kalibrierraster mit fünf verschiedenen Benzolgehalten zwischen 0 ppm(v) und 20 ppm(v) und fünf verschiedenen Oktangehalten zwischen 0 ppm(v) und 250 ppm(v) in synthetischer Luft erstellt. Dazu wurden alle möglichen Kombinationen gemessen, das heißt, es wurden Messungen von 25 verschiedenen Gasgemischen durchgeführt. Da die Analytgehalte nur über einen relativ kleinen Bereich variiert werden, eignet sich der PLS-Algorithmus zur Erstellung des Kalibriermodells. Dieser wird verwendet, um aus den Sensorsignalen der Messungen den Gehalt an Benzol zu bestimmen. Die Ergebnisse werden mit den gaschromatographisch bestimmten Benzolgehalten verglichen und in einem Diagramm aufgetragen (Abbildung 8.51). Die im Diagramm eingezeichnete Gerade beschreibt die Idealform der Ergebnisse des Kalibriermodells. Die senkrecht eingezeichneten Linien trennen die Bereiche voneinander ab, bei denen Benzolexpositionen auftreten, die nach den TRK-Richtlinien erlaubt sind, die kurzzeitig erreicht werden können und die deutlich oberhalb des Grenzwerts liegen. Die Werte der aus den Meßsignalen des Sensorarrays ermittelten Benzolgehalte liegen im Bereich der Ideallinie. Die Abweichungen der mit dem OFW-Sensorarray bestimmten Werte von den gaschromatographisch bestimmten Werten liegen im Bereich der TRK bei etwa 60 %, im Bereich des Kurzzeitwertes bei etwa 25 % und oberhalb des Kurzzeitwertes bei etwa 15 %. Diese Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, Benzolgehalte aus Benzol/Oktan-Gasgemischen im Bereich der TRK und des Kurzzeitwertes zu erfassen. Im Rahmen eines Kooperationsvertrages mit einer Firma aus der Industrie werden momentan am Institut Optimierungen und Anpassungen des Arrays an dieses spezielle Meßproblem vorgenommen.

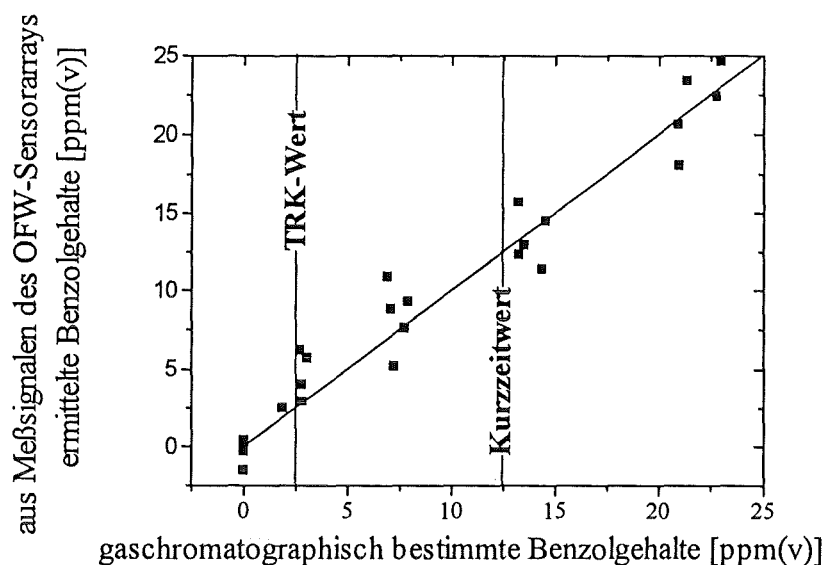


Abbildung 8.51: Vergleich der aus Meßsignalen des OFW-Sensorarrays ermittelten Benzolgehalte aus Benzol/Oktan-Gasgemischen mit den gaschromatographisch bestimmten Benzolgehalten. Die Berechnungen des Kalibriermodells erfolgten mit dem PLS-Algorithmus. Dabei werden den aus den Meßsignalen des Sensorarrays ermittelten Benzolgehalten die gaschromatographisch bestimmten Benzolgehalte zugeordnet. Die eingezeichnete Gerade beschreibt die Idealform der Ergebnisse des Kalibriermodells. Die senkrecht eingezeichneten Linien trennen die Bereiche voneinander ab, bei denen Benzolexpositionen auftreten, die nach den TRK-Richtlinien erlaubt sind, die kurzzeitig erreicht werden können und die deutlich oberhalb des Grenzwertes liegen.

8.5.5 Untersuchung von ternären Gasgemischen aus Methanol, Ethylacetat und Xylol

Als Beispiel für ein Mehrkomponentengasgemisch wurde das System Methanol, Ethylacetat und Xylol in feuchtem Trägergas gewählt. Dazu wurde der Trägergasstrom der Spül- und Meßphase zunächst mit 9240 ppm(v) Wasser versetzt. Dies entspricht einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30 % bei 25°C. In der Meßphase wurde dem Trägergas zusätzlich eines der in Tabelle 8.8 angegebenen Analytgasgemische zudosiert. Die Analytgasgemische setzen sich dabei aus bis zu drei verschiedenen Analyten mit sämtlichen Kombinationen der in Tabelle 8.8 angegebenen Analytgasgehalte zusammen.

Tabelle 8.8: Analytgasgemische aus Methanol, Ethylacetat und Xylol

Analyt	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe	4. Stufe	5. Stufe	6. Stufe
Methanol	0	578	832	1085	1339	1593
Ethylacetat	0	157	408	660	911	1162
Xylol	0	113	366	618	871	1123

Alle Kombinationen der Gasgemische wurden mit dem OFW-Sensorarray untersucht, wobei teils Doppelbestimmungen durchgeführt wurden (Arraybelegung: Apiezon L, PIB, FP, PEM, PTFPMS, PBCPS, Quadrol). Es wurden insgesamt 311 Messungen durchgeführt. Zur Voruntersuchung der Meßdaten wurde eine Hauptkomponentenanalyse der Datenmatrix (Spalten: einzelne Sensoren, Zeilen: Messungen) durchgeführt und die Meßdaten in einen dreidimensio-

nenen Hauptkomponentenraum projiziert (Abbildung 8.52). Die Meßdaten bilden dabei eine parabelförmig gebogene Punktvolke aus.

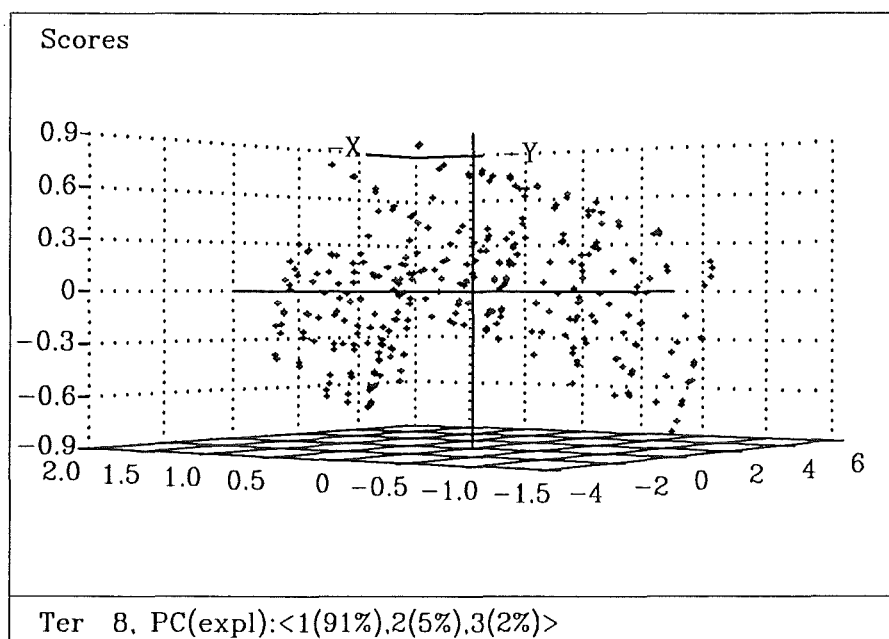


Abbildung 8.52: Darstellung der 311 Meßdaten des Mehrkomponentengemischs mit unterschiedlichen Anteilen an drei Komponenten im dreidimensionalen Hauptkomponentenraum. Die Prozentzahlen in der unteren Zeile geben an, wieviel Prozent der Gesamtvarianz die betreffende Hauptkomponente (PC) erklärt.

Aus der Verteilung der Meßdaten im Hauptkomponentenraum wird deutlich, daß hier aufgrund der mangelhaften linearen Korrelation der Meßdaten ein Kalibriermodell auf der Basis eines PLS-Algorithmus schlecht geeignet ist. Erwartungsgemäß lieferte ein mit dem PLS-Algorithmus erstelltes Kalibriermodell Abweichungen der experimentellen Werte zwischen 70 % und 420 % vom vorhergesagten Wert.

Daher wurde ein Kalibriermodell mit einem neuronalen Netz erstellt, wobei die Netzarchitektur acht Eingabeneuronen, sechs verdeckte und drei Ausgabeneuronen umfaßte (siehe Abbildung 5.2, Kapitel 5.2.2). Die mittlere Abweichung der experimentell ermittelten Werte vom vorhergesagten Wert des trainierten Netzes betrug 9,36 %. Im Rahmen einer Diplomarbeit (FH) [Wie96] konnte diese unter Verwendung einer günstigeren Netzarchitektur mit sieben verdeckten Neuronen und einer veränderten Ausgabefunktion der Neuronen der Ausgabeschicht verbessert werden. Statt der zuvor verwendeten sigmoiden Ausgabefunktion wurde nun eine lineare Ausgabefunktion verwendet. Das neuronale Netz wurde mit 261 zufällig aus den 311 Messungen ausgewählten Datensätzen trainiert und mit den restlichen 50 Datensätzen getestet. Die folgenden Abbildungen geben für die 50 Testdatensätze die vom neuronalen Netz vorhergesagten Analytgasgehalte der drei Analyten des Mehrkomponentengemischs im Vergleich zu den experimentell ermittelten wieder. Die Messungen wurden für die Abbildungen jeweils nach zunehmendem Analytgasgehalt geordnet.

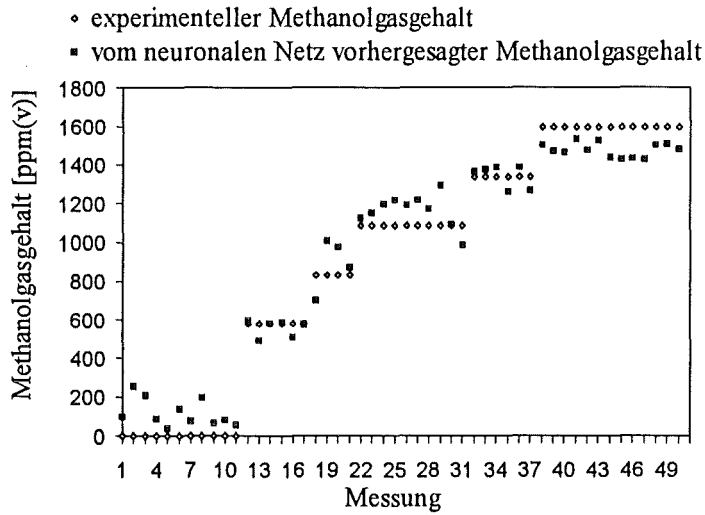


Abbildung 8.53: Experimentell ermittelte und mit dem neuronalen Netz vorhergesagte Methanolgasgehalte im Analytgemisch von 50 Messungen

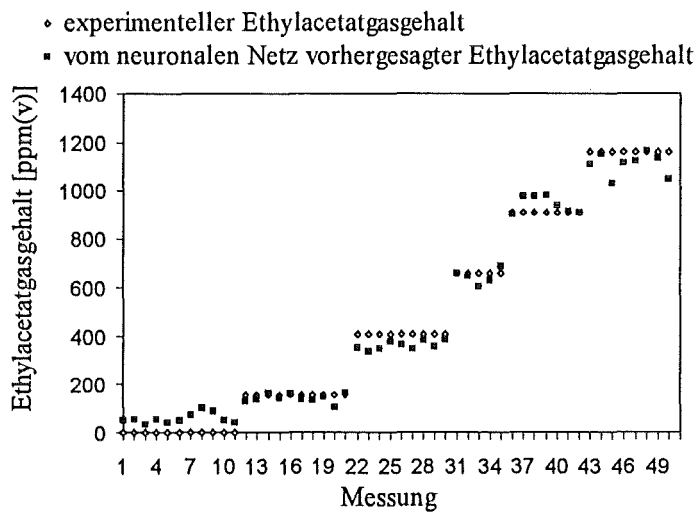


Abbildung 8.54: Experimentell ermittelte und mit dem neuronalen Netz vorhergesagte Ethylacetatgasgehalte im Analytgemisch von 50 Messungen

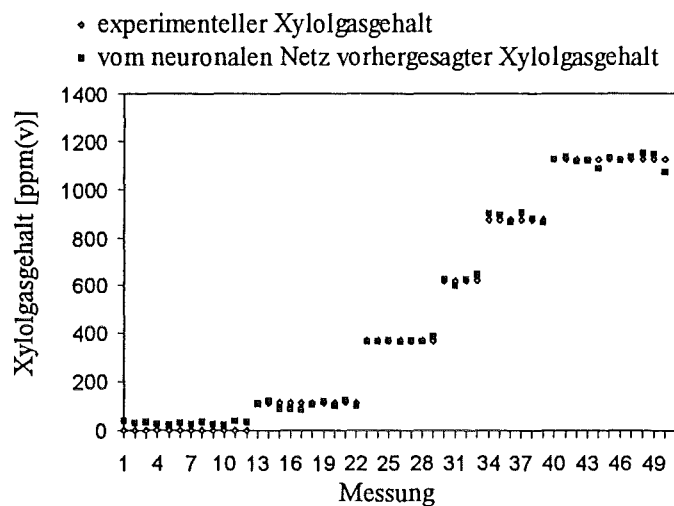


Abbildung 8.55: Experimentell ermittelte und mit dem neuronalen Netz vorhergesagte Xylolgasgehalte im Analytgasgemisch von 50 Messungen

Die mittlere Abweichung der experimentell ermittelten Werte vom vorhergesagten Wert des trainierten Netzes betrug für Methanol 7,83 %, für Ethylacetat 4,49 % und für Xylol 1,95 %.

9 Zusammenfassung

Apparatives

Zur Herstellung der Kalibriergase und Modellgemische wurde eine Gasmischanlage aufgebaut, die einem Trägergasstrom rechnergesteuert definierte Analytgasgehalte im ppm(v)- und ppb(v)-Bereich zumischt. Die Zusammensetzung der Gasgemische wurde mit einem neu installierten Gaschromatographen mit Flammenionisations- und Wärmeleitfähigkeitsdetektor kontrolliert. Der Gaschromatograph wurde zusätzlich zur Referenzanalytik bei der Untersuchung von komplexen Gemischen flüchtiger organischer Stoffe eingesetzt.

Zur Untersuchung der Gasgemische wurde ein Sensorarray mit unterschiedlich selektiven Sensoren im Oszillatorschaltkreis betrieben. Die Sensoren bestanden aus Siemens 433,92 MHz oder Murata 380 MHz OFW-Bauelementen, auf die unterschiedliche Beschichtungsmaterialien aufgebracht wurden. In der Regel wurden dafür Polymere gewählt, die sich bereits in der Gaschromatographie als stationäre Phasen bewährt haben. Beim Betrieb werden auf der Oberfläche der Siemens-Sensoren Reighleigh-Wellen, auf der der Murata-Sensoren transversale Oberflächenwellen angeregt. Ein Einsatz von OFW-Sensoren in der Gasanalytik, die auf Basis transversaler Oberflächenwellen arbeiten, wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben.

Eine notwendige Voraussetzung, um systematische Untersuchungen zu möglichen Einflußgrößen auf das Meßsignal durchführen zu können, bestand in der Herstellung reproduzierbarer Sensoren mit definierten Beschichtungshöhen. Dies wurde erreicht, indem eine neuartige Beschichtungstechnik mit Hilfe eines Beschichtungsgerätes der Firma Biodot entwickelt wurde. Dadurch konnten erstmals exakt definierte Mengen an Beschichtungsmaterial gut reproduzierbar auf die Bauelemente aufgebracht werden.

Die aufgetragenen Beschichtungen wurden nach ihren Benetzungseigenschaften klassifiziert. Für schlecht benetzende Beschichtungsmaterialien wurden Verfahren entwickelt, um die Benetzung der Schicht auf der Oberfläche der Bauelemente zu erhöhen. Auf diese Weise konnten die Benetzungseigenschaften der Polymere PVP und PBCPS deutlich verbessert werden.

Grundlegende Untersuchungen

Eine Hauptaufgabe dieser Arbeit bestand darin, den Einfluß der wichtigsten Parameter auf das Meßsignal der Sensoren zu untersuchen und ihren Einfluß unter den Betriebsbedingungen des Sensorarrays (Meßtemperatur: 5°C bis 25°C, Gesamtgasstrom: 1000 ml/min) zu bewerten. Als Einflußgrößen wurden untersucht:

- die Temperatur
- die Strömungsgeschwindigkeit der Meß- und Spülgase
- elektrische Einflüsse wie Oberflächenleitfähigkeit und -kapazität
- die Kapazität der interdigitalen Transducer (IDT)
- die Viskoelastizität der Polymerbeschichtung
- die Massebelegung
- Quellungseffekte
- die eingestellte Phasenlage bei den Messungen.

Es konnte gezeigt werden, daß unter den eingestellten Versuchsbedingungen vernachlässigbar geringe *Temperatur- und Strömungsgeschwindigkeitsschwankungen* auftraten, die keinen Einfluß auf das Meßsignal hatten.

Ein Einfluß der *Oberflächenleitfähigkeit* auf das Meßsignal war im Experiment nicht zu beobachten.

Der Einfluß der *Oberflächenkapazität* ließ sich durch den Einsatz geeigneter Sensoren für jeden der eingesetzten Analyten vernachlässigbar klein halten. Für jeden der eingesetzten Analyten konnten somit Kalibriergeraden bis in den Bereich der Nachweisgrenze mit einer ausgezeichneten Linearität bestimmt werden. Durch den Einsatz von mit heißem Wasserdampf behandelten Siemens-Bauelementen konnte dies auch erstmals für den Analyten Wasser erfolgen.

Die Änderung der *IDT-Kapazität* bei der Analyt-Begasung von Siemens-Sensoren wurde mit einem Netzwerkanalysator bestimmt. Durch Vergleich der gemessenen Werte mit einem Simulationsmodell konnte gezeigt werden, daß der Einfluß einer IDT-Kapazitätsänderung auf das Meßsignal bei Phasenlagen von weniger als -120° ohne Relevanz ist.

Sensoren mit akustisch dicken Beschichtungen zeigten eine starke Abhängigkeit der Meßsignale von der *Viskoelastizität* der Sensorbeschichtung. Bei Sensoren mit akustisch dünnen Beschichtungen konnte nur ein sehr geringer Einfluß beobachtet werden.

Es wurde festgestellt, daß der Einfluß der *Massebelegung* nur etwa 9 % bis 33 % der Größe des experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten betrug.

Folglich muß der Hauptbeitrag zur Größe des Meßsignals der *Quellung* und der damit verbundenen Erweichung des Polymerfilms zugeschrieben werden. Der Einfluß der Quellung übersteigt dabei den der Massebelegung um ein Vielfaches.

Als weiteres wichtiges Ergebnis konnte der *Einfluß der Phasenlage*, bei der der Sensor im Oszillatorschaltkreis betrieben wird, auf das Meßsignal beschrieben werden. Dieser Effekt wurde bisher noch nicht in der Literatur veröffentlicht oder für Messungen ausgenutzt.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte erstmals der Einfluß der Viskoelastizität der Polymerbeschichtung in Abhängigkeit von der Beschichtungshöhe experimentell bestimmt und mit Berechnungen eines von Martin 1994 veröffentlichten Modells verglichen werden. Es zeigte sich, daß der üblicherweise benutzte „Wohltjen-Ansatz“ nur ungenügend die Änderung der Frequenz eines Sensors bei Erhöhung der Polymerbeschichtung oder bei einer Analyt-Begasung beschreibt.

Durch Optimierung der dafür notwendigen Parameter konnten je nach Analyt etwa 1,8- bis 27,7-fach bessere Nachweisgrenzen als bisher in der Literatur veröffentlicht erreicht werden. Dabei zeigte sich, daß mit Murata-Sensoren 2- bis 11-fach bessere Nachweisgrenzen als mit Siemens-Sensoren bestimmt werden konnten. Die dafür verwendeten Kalibriergeraden hatten bis in den oberen ppb(v)-Bereich Korrelationskoeffizienten von mehr als 0,999. Für Oktan und Xylol konnten Nachweisgrenzen im mittleren, für Chloroform, Ethylacetat und Benzol im oberen ppb(v)-Bereich erreicht werden. Als Analyten wurden Benzol, Chloroform, Ethanol, Ethylacetat, Oktan, Tetrachloroethylen, Toluol, Xylol und Wasser eingesetzt.

Wird eine Kalibrierung für einen Analyten aus einem Analytgasgemisch durchgeführt, ergibt sich meist keine streng lineare Kalibrierfunktion. Ursache dafür ist das Auftreten von synergistischen bzw. antagonistischen Effekten, die bei den eingesetzten Analyten durch eine unterschiedliche Quellung der Polymerbeschichtung der Sensoren erklärt werden können.

Im Hinblick auf den möglichen Einsatz des Sensorarrays für Langzeitmessungen wurde die Alterung von Sensoren untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Meßsignale bei Begasung mit einem Analyten nach maximal 10 Tagen nahezu konstant blieben. Alle eingesetzten Sensoren zeigten bei Begasung mit Analyten ein schnelles Ansprechverhalten. Die experimentell bestimmten t_{90} -Zeiten lagen je nach Analytgasgehalt zwischen 30 und 180 Sekunden.

Industrielle Einsatzmöglichkeiten

Ein weiterer Bereich dieser Arbeit bestand darin, verschiedenartige Proben anhand ihrer Headspace-Komponenten zu unterscheiden. Dazu wurde vorwiegend das SAGAS-Sensorsystem eingesetzt, das im Rahmen dieser Arbeit mitentwickelt und erprobt wurde. Bei diesem System handelt es sich um den Prototyp eines transportablen OFW-Sensorsystems, das vollautomatisch Gasproben nimmt und diese analysiert.

Mit dem Sensorsystem wurden verschiedene Reinigungsmittel, Alkoholika, Rauchtabaksorten, gemahlene Sorten weißen Pfeffers, gemahlene Röstkaffeesorten und Käsesorten eindeutig unterschieden. Desweiteren war es möglich, verarbeiteten von unverarbeiteten Kakaokernbruch zu unterscheiden. Eine weitere technisch interessante Anwendung bestand in der Bestimmung des Alterungsgrades von bei 2°C gelagertem Fisch. Die Bestimmung wurde am Beispiel von frisch geschlachteten Forellen durchgeführt. Bereits nach einer Lagerungsdauer von einem Tag konnten Veränderungen der Headspace-Komponenten festgestellt werden.

Von anwendungstechnischer Relevanz ist die Unterscheidung von Erdgasproben mit und ohne Tetrahydrothiophenzusatz. Der Geruch von Tetrahydrothiophen und anderer Minorbestandteile bestimmt den typischen „Geruchseindruck“ von Erdgas. Mit dem OFW-Sensorarray konnten zwei verschiedene Erdgasproben mit und ohne Tetrahydrothiophenzusatz deutlich voneinander unterschieden werden.

Die Luft an Tankstellen wurde durch Modellgemische aus Benzol und Oktan simuliert. Es konnte gezeigt werden, daß mit dem PLS-Algorithmus ein Kalibriermodell erstellt werden kann, mit dem es möglich ist, Benzolgehalte in Benzol/Oktan-Gasgemischen im Bereich der Technischen Richtkonzentration und des Kurzzeitwertes der Technischen Regeln für Gefahrstoffe [TRG94] zu erfassen.

Zur Simulation von Mehrstoffgemischen wurde ein Gemisch aus Methanol, Ethylacetat und Xylol in feuchtem Trägergas eingesetzt. Von jedem der Analyten wurden sechs verschiedene Meßgasgehalte zwischen 0 ppm(v) und 1600 ppm(v) gewählt und alle möglichen Kombinationen mit dem OFW-Sensorarray untersucht. Zur Erstellung eines Kalibriermodells wurde ein neuronales Netz mit 261 Meßwerten trainiert. Mit weiteren 50 Messungen wurde das Netz getestet. Die mittlere Abweichung der experimentell ermittelten Werte vom vorhergesagten Wert des trainierten Netzes betrug für Methanol 7,8 %, für Ethylacetat 4,5 % und für Xylol 2,0 %.

10 Literaturverzeichnis

- [Abr87] Abraham M.H., Grellier P.L., McGill R.A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1987) 797-803.
- [Abr90] Abraham M.H., Whiting G.S., Doherty R.M., Shuely W.J., *J. Chromatogr.* 518 (1990) 327-348.
- [Abr90a] Abraham M.H., Whiting G.S., Doherty R.M., Shuely W.J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1990) 1451-1460.
- [Ada95] Adams M.J., *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
- [Alt95] Althainz P., Dahlke A., Fritsch-Klarhof M., Goschnick J., Ache H.J., *Sens. Actuators B 24-25* (1995) 366.
- [Ant88] Antoine C., *C. R. Acad. Sci.* 107 (1888) 681, 836, 1143
- [Aue95] Auerbach F.J., Seeger A., *Sens. Actuators B 26-27* (1995) 213-216.
- [Aul73] Auld B.A., *Acoustic Fields and Waves in Solids*, Vol. II, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
- [Bad79] Badian L.; H. Kriebel, B. Kriebel, *Handbuch der Elektronik*, Francis Verlag, München, 1979, 71-137.
- [Bal89] Ballantine D.S., Wohltjen H., *Anal. Chem.* 61 (1989) 704A-715A.
- [Bal89a] Ballantine D.S., Wohltjen H., *Chemical Sensors and Microinstrumentation*, ACS Symposium Series 403, American Chemical Society, Washington D.C., 1989, 222-236.
- [Bal92] Ballantine D.S., *Anal. Chem.* 64 (1992) 3069-3076.
- [Bar85] Barrow G.M., *Physikalische Chemie*, Teil II, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1985.
- [Bar90] Bartley D.L., Dominguez D.D., *Anal. Chem.* 62 (1990) 1649-1656.
- [Bar95] Barié N., *Untersuchung an UV-vernetzten Polysiloxanen als Beschichtungsmaterialien für akustische Oberflächenwellenbauelemente*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1995.
- [Bas88] Bastiaans G.J., *Chemical Sensors*, Edmonds T. E. Ed., Blackie, Glasgow and London, 1988, 295-319.
- [Bel87] Belitz, H.-D., Grosch W., *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1987.
- [Ber94] Berns K., Kolb T., *Neuronale Netze für technische Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [Bod95] Bodenhöfer K., Hierlemann A., Noetzel G., Weimar U., Göpel W., *Transducers 95, Eurosensors IX*, 1995, 728-731.
- [Bod96] Bodenhöfer K., Hierlemann A., Noetzel G., Weimar U., Göpel W., *Anal. Chem.* 68 (1996) 2210-2218.
- [BöB96] Böß B., *Detektion organischer Lösungsmitteldämpfe mit akustischen Oberflächenwellensensoren unter Verwendung chemometrischer Methoden*, Dissertation, FZKA-Bericht 5759, Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt, 1996.
- [Cam68] Campbell J.J., Jones W.R., *IEEE Trans. Sonics Ultrason. SU-15* (1968) 209-217.
- [Cam89] Campbell J., *Surface Acoustic Wave Devices and Their Signal Processing Application*, Academic Press Inc., Boston, 1989.
- [Cur80] Curie J., Curie P., *Bull. Soc. Min. Paris* 3 (1880) 90-93.
- [Dat86] Datta S., *Surface Acoustic Wave Devices*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1986.

- [Dic95] Dickert, F.L., Geiger U., Reif M., Bulst W.-E., Knauer U., Fischerauer G., *Sens. Actuators B* 26-27 (1995) 199-202.
- [DIN94] DIN 32645, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, Berlin, 1994.
- [Dra70] Dransfeld K., Salzman E., *Phys. Acoust.* 7 (1970) 219-272.
- [Eli90] Elias H.-G., *Makromoleküle*, Bd. 1, Hüthig und Wepf Verlag, Basel, 1990.
- [End91] Endre H.E., Drost S., *Sens. Actuators B* 4 (1991) 95-98.
- [Far78] Farnel G.W., *Top. App. Phys.* 24 (1978) 13-60.
- [Fer80] Ferry J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd. ed., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [Fir46] Firestone F.A., Frederick, J.A., *J. Acoust. Soc. Amer.* 18 (1946) 200-211.
- [Flo87] Flory C.A., Baer R.L., *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1987, 313-318.
- [Fre94] Freeman N.J., May I.P., Weir D.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (5) (1994) 751-754.
- [Frö84] Fröhlich H.J.; W. Fasold, *Taschenbuch der Akustik*, Band II, VEB Verlag Technik Berlin, 1984.
- [Fry89] Frye G.C., Martin S.J., Ricco A.J., *Sens. Mater.* 1-6 (1989) 335-357.
- [Fry93] Frye G.C., Martin S.J., *Proc. Symp. Chem. Sens. II*, Pennington, New York, 1993, 51-58.
- [Gau93] Gauglitz G., Kraus G., *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346 (1993) 572-576.
- [GIT96] n.n., Geruchsmeßtechnologie, *GIT Fachz. Lab.* 40, 6/1996.
- [Gob84] Gobet J., Kováts E., *Adsorpt. Sci. & Technol.* 1 (1984) 77-92.
- [Göp95] Göpel W., *Sens. Actuators B* 24-25 (1995) 17-32.
- [Gra64] Gray V.R., Contact Angles, Surface Tension and Adhesion, *Proc. Aspects of Adhesion* 2, London, 1964, 43-48.
- [Gra88] Grate J.W., Snow A., Ballantine D.S., Wohltjen H., Abraham M.H., McGill A., Sasson P., *Anal. Chem.* 60 (1988) 869-875.
- [Gra91] Grate J.W., Klusty M., *Anal. Chem.* 63 (1991) 1719-1727.
- [Gra91a] Grate J.W., *Sens. Actuators B* 3 (1991) 85-111.
- [Gra92] Grate J.W., Klusty M., McGill R.A., Abraham M.H., Whiting G., Andonian-Haftvan J., *Anal. Chem.* 64 (1992) 610-624.
- [Gra92a] Grate J.W., Wenzel S.W., White R.M., *Anal. Chem.* 64 (1992) 413-423.
- [Gra95] Grate J.W., Patrash S.J., Abraham M.H., *Anal. Chem.* 67 (1995) 2162-2169.
- [Gra95a] Grate J.W., McGill R.A., *Anal. Chem.* 67 (1995) 4015-4019.
- [Gro96] Grosch W., *ChiuZ* 30 (1996) 126-133.
- [Har84] Hartman B., *Acoustic Properties, Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984, 131-160.
- [Hau92] Haug M., Schierbaum K.D., Endres H.E., Drost S., Göpel W., *Sens. Actuators A* 32 (1992) 326-332.
- [Her93] Herald H., *Sensortechnik - Sensorwirkprinzipien und Sensorsysteme*, Hüthig Buch Verlag Heidelberg, 1993.
- [Hol85] Holleman A.F., Wiberg E., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1985.
- [Hor95] Horn M., Pichlmaier J., Tränkler H.-R., *Sens. Actuators B* 24-25 (1995) 400-402.
- [Hun64] Huntsberger J.T., *The Relationship between Wetting and Adhesion, Contact Angle Wettability and Adhesion*, Gould R. F. Ed., Advances in Chemistry Series 43, American Chemical Society, Washington D.C., 1964.
- [Jos86] Josephson D.B., Lindsay R.C., Olafsdottir G., *Seafood Quality Determination Symp.*, 10-14 Nov. 1986, Elsevier, Amsterdam, 1986, 27-47.
- [Kat84] Katalin S., Ngoc L.H., Zeltner P., Kováts E. sz., *Hel. Chim. Acta* 67 (1984) 2128-2142.
- [Kin64] King W.H., *Anal. Chem.* 36 (1964) 1735-1739.

- [Kon93a] Kondoh J., *Development of a liquid phase sensor using a surface acoustic wave device and the application for a identification system*, Dissertation, Shizuoka University (Japan), 1993.
- [Kon93b] Kondoh J., Shiokawa S., *Elec. and Comm. in Jpn.* 76 (2) (1993) 69-82.
- [Kon96] Dr. J. Kondoh, Shizuoka University (Japan), persönliche Mitteilung, 1996.
- [Kra95] Kraus G., Klotz A., Seemann J., Spaeth K., Gauglitz G., *Fresenius' J. Anal. Chem.* 352 (1995) 426-430.
- [Kur96] Dipl.-Ing. S. Kurp, Siemens München, persönliche Mitteilung, 1996.
- [Lab96] n.n., Materialcharakterisierung per Rheologie, *Laborpraxis* (1996) 50-52.
- [Lan93] Lang G., Brecht A., Gauglitz G., *Sensor 93-Kongreßband II*, 1993, 187-194.
- [Lec93] Lechner M.D., Gehrke K., Nordmeier E.N., *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, 1993.
- [Lee91] Lee L.H., *Recent Studies in Polymer Adhesion Mechanisms*, Adhesive Bonding, Lee L.H. Ed., Plenum Press, New York, 1991.
- [Lew77] Lewis M., *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1977, 744-752.
- [Lin86] Lindsay R.C., Josephson D.B., Olafsdottir G., *Seafood Quality Determination Symp.*, 10-14 Nov. 1986, Elsevier, Amsterdam, 1986, 221-234.
- [Lip81] Lippmann G., *Ann. de Chim. et de Phys.* 24 (1881) 145.
- [Lit62] Littlewood, A.B., *Gas Chromatography, Principles, Techniques and Applications*, Academic Press, New York and London, 1962.
- [Mar87] Martin S.J., Frye G.C., Ricco A.J., Zipperian T.E., *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 1987, 563-567.
- [Mar91] Martens H., Naes T., *Multivariate Calibration*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [Mar94] Martin S.J., Frye G.C., Senturia S.D., *Anal. Chem.* 66 (1994) 2201-2219.
- [Mas64] Mason W.P., *Use of Piezoelectric Crystals and Mechanical Resonators in Filters and Oscillators*; Physical Acoustics, Vol. 1a, Academic Press, New York, 1964.
- [Mau95] Mauder A., *Sens. Actuators B* 26-27 (1995) 187-190.
- [McC67] McCrum N.G., Read B.E., Williams G., *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, John Wiley & Sons, New York, 1967.
- [McG94] McGill R.A., Abraham M.H., Grate J.W., *Chemtech* 24 (1994) 27-37.
- [McG94a] McGill R.A., Grate J.W., Anderson M.R., *Surface and Interfacial Properties of Surface Acoustic Wave Gas Sensors, Interfacial Design and Chemical Sensing, ACS Symp. Series 561*, American Chemical Society, Washington D.C., 1994.
- [Mor87] Moriizumi T., Unno Y., Shiokawa S., *Proc. IEEE U.S. Symp.*, 1987, 579-582.
- [Moy96] Moy L., Collins M., *Laborpraxis*, Mai 1996, 14-18.
- [Mus95] Musio F., Amrani M.E.H., Persaud K.C., *Sens. Actuators B* 23 (1995) 223-226.
- [Nah90] Nahm W., Gauglitz G., *GIT Fachz. Lab.* 7 (1990) 889.
- [Nie89] Nieman H., *Pattern Analysis and Understanding*, Springer Series in Information Sciences, Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [Nie94] Niebuhr J., Lindner G., *Physikalische Meßtechnik mit Sensoren*, R. Oldenbourg Verlag, 1994.
- [Oeh91] Oehme F., *Piezoelektrische Gassensoren, Chemische Sensoren, Funktion, Bauformen, Anwendungen*, Vieweg Verlag, 1991.
- [Par88] Parker T.E., Montress G.K., *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* UFFC-35, 1988, 342-364.
- [Pat93] Patrash S.J., Zellers E.T., *Anal. Chem.* 65 (1993) 2055-2066.
- [Pea93] Pearce T.C., Gardner J.W., Friel S., Bartlett P.N., Blair N., *Analyst* 118 (1993) 371-377.
- [Rap91] Rapp M., *Chemische Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1991.

- [Rap94] Rapp M., Gemmeke H., Reichert J., Voigt A., *Proc. IEEE Int. Ultrason. Symp.*, November 1994, 619-622.
- [Ray85] Rayleigh D.C.L., *Proc. London Math. Soc.* 17 (1885) 4-11.
- [Ric85] Ricco A.J., Martin S.J., Zipperian T.E., *Sens. Actuators* 8 (1985) 319-333.
- [Ric91] Ricco A.J., Martin S.J., *Thin Solid Films* 206 (1991) 94-101.
- [Rob 88] Robert G.G., Holcroft B., Barraud A., Richard J., *Thin Solid Films* 160 (1988) 53-60.
- [Rog85] Rogers C.E., *Permeation of Gases and Vapours in Polymers*, Comyn J. Ed., Elsevier, New York, 1985.
- [Röm89] Römmelt H., Kessel R., Pfaller A., Sigl H., Fruhmann G., *Münch. med. Wschr.* 131 (1989) 437-440.
- [Ros96] Rossol C., *Untersuchung der Schwingparameter von Schwingquarz-Chemosensoren und Vergleich mit Oberflächenwellen-Chemosensoren*, Diplomarbeit, Fachhochschule Karlsruhe, 1996.
- [Ros96a] Dipl.-Ing. (FH) C. Rossol, persönliche Mitteilung, 1996.
- [Rot91] Rotzsche H., *Journal of Chromatography Library*, Vol. 48, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [Rüh94] Rühle J., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 42 (1994) 1237-1246.
- [Sat94] Sato M., Yamamoto T., Meguro T., Yamanouchi K., *Sens. Actuators B* 20 (1994) 205-212.
- [Sau59] Sauerbrey G., *Zeitschrift für Physik* 155 (1959) 206-222.
- [Sbe95] Sberveglieri G., *Sens. Actuators B* 23 (1995) 103-109.
- [Sch92] Schierbaum K.D., Gerlach A., Haug M., Göpel W., *Sens. Actuators A* 31 (1992) 130-137.
- [Sch92a] Schwedt G., *Taschenatlas der Analytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.
- [Sch94] Schickfus M., Stanzel R., Kammereck T., Weiskat D., Dittrich W., *Sens. Actuators B* 18-19 (1994) 443-447.
- [Sch94a] Schierbaum K.D., Hierlemann A., Göpel W., *Sens. Actuators B* 18-19 (1994) 448-452.
- [Sch94b] Schweizer-Berberich K., Vaihinger S., Göpel W., *Sens. Actuators B* 18-19 (1994) 282-290.
- [Sch95] Schreier P., *Naturwissenschaften* 82 (1995) 21-27.
- [Sto93] Stone D.C., Thompson M., *Anal. Chem.* 65 (1993) 352-362.
- [TRG94] n.n., Technische Regeln für Gefahrstoffe - Grenzwerte in der Luft und am Arbeitsplatz, Bekanntmachung des BMA nach § 52 ABS. 4, Gefahrstoffverordnung, Ausgabe Juni 1994.
- [Uns93] n.n., *Unscrambler II Version 5.0*, Software for multivariate Data Analysis applying PCA, PCR, and PLS, including Experimental Design, CAMO A/S, Olav Tryggvasonsgt. 24, N-7011 Trondheim, Norway, 1993.
- [Voi95] Dipl.-Ing. A. Voigt, *Simulation des SAW S₂₁ Übertragungsverhaltens und dessen Eigenschaften im Oszillatorschaltkreis anhand des elektrischen Ersatzschaltbildes*, Institut für instrumentelle Analytik, Forschungszentrum Karlsruhe, 1995.
- [Wea87] Weast R.C., *Handbook of Chemistry and Physics*, 68th Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1987.
- [Wes96] Wessa T., *Entwicklung eines Immunosensors auf der Basis akustischer Oberflächenwellen*, Dissertation, FZKA-Bericht 5803, Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt, 1996.
- [Whi65] White R.M., Voltmer F.W., *Appl. Phys. Lett.* 7 (1965) 314-316.
- [Whi70] White R.M., Surface Elastic Waves, *Proceedings of the IEEE*, Vol. 58, No. 8 August 1970.
- [Whi87] White R.M., Wicher P.J., Wenzel S.W., Zellers E.T., *IEEE Trans. Ultrason, Ferroelectr. Freq. Control*, UFFFC-34, 1987, 162-171.

- [Wie96] Wiesenhütter S., *Analyse der Meßdaten eines chemischen Sensorsystems*, Diplomarbeit (FH), Fachhochschule Gießen-Friedberg, 1996.
- [Woh79] Wohltjen H., Dessy R., *Anal. Chem.* 51 (1979) 1458-1464.
- [Woh84] Wohltjen H., *Sens. Actuators* 5 (1984) 307-325.
- [Woh85] Wohltjen H., Barger R.W., Snow A.W., Lynn J., A Vapor-sensitive Chemoresistor Fabricated with planar Microelectrodes and a Langmuir-Blodgett organic Semiconductor Film, *IEEE Transactions on Electron. Devices*, Vol. 32, July 1985.
- [Wra74] Wrasidlo W., *Adv. Polym. Sci.* 13 (1974) 29-53.
- [Zel95] Zellers E.T., Batterman S.A., Han M., Patrash S.J., *Anal. Chem.* 67 (1995) 1092-1106.
- [Zel96] Zellers E.T., Mingwei H., *Anal. Chem.* 68 (1996) 2009-2418.
- [Zis64] Zisman W.A., Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and solid Constitution, *Contact Angle Wettability and Adhesion*, Gould R. F. Ed., Advances in Chemistry Series 43, American Chemical Society, Washington D.C., 1964.

11 Anhang

Anhang A: Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

BG	Bestimmungsgrenze
DK	Dielektrizitätskonstante
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
IDT	interdigitaler Transducer
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration, siehe Kapitel 8.2.2
MS	Massenspektrometer
NG	Nachweisgrenze
OFW	Oberflächenwelle
SSBW	„Surface Skimming Bulk Wave“, oberflächenstreifende Volumenwelle
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe [TRG94]
TRK	Technische Richtkonzentration, siehe Kapitel 8.2.2
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Kurzschreibweise der Polymere:

FP	Fluoropolyol
MPDP	Phenylmethyl-diphenylsiloxan Copolymer
PBCPS	Polybiscyanopropylsiloxan
PDMS	Polydimethylsiloxan
PECH	Polyepichlorohydrin
PEM	Polyethylenmaleat
PIB	Polyisobutylene
PPE	Polyphenylether
PTFPMS	Polytrifluoropropyl(methyl)siloxan
PVP	Polyvinylpropionat

Symbole

a	Abstand zweier benachbarter Finger einer IDT-Struktur [m]
C_M	mechanischer Elastizitätstensor [Pa]
C_{OF}	Oberflächenkapazität der wellenführenden Schicht [F/m]
C_{Steif}	piezoelektrisch versteifter Elastizitätstensor [Pa]
$C_{Beschichtung}^A$	Konzentration des Analyten in der Beschichtung des Sensors [kg/m ³]
$C_{Gasphase}^A$	Konzentration des Analyten in der Gasphase [kg/m ³]
c_j	Kopplungsparameter Oberflächenwelle-Polymerfilm [m ² /kg]
D_{OFW}	Diffusionskoeffizient des Analyten in der Beschichtung des Sensors, bestimmt mit dem OFW-Sensorarray [cm ² /s]
E_j	elastische Moduli in den drei Raumrichtungen $j = 1, 2, 3$ [Pa]
e	Proportionalitätskonstante [-]

f	Resonanzfrequenz des gestörten Oszillatorschaltkreises [Hz]
df	Frequenzänderung des Oszillatorschaltkreises [Hz]
f_0	Resonanzfrequenz des ungestörten Oszillatorschaltkreises [Hz]
Δf_A	Frequenzänderung, hervorgerufen durch C_{Gasphase}^A [Hz]
$\Delta f_A(t)$	Verlauf der Frequenzänderung mit der Zeit bei Begasung eines Sensors mit einem Analyten [Hz]
Δf_A^{max}	Maximalwert der Frequenzänderung bei Begasung eines Sensors mit einem Analyten im Sorptionsgleichgewicht [Hz]
f_B	Resonanzfrequenz des durch die Beschichtung gestörten Oszillatorschaltkreises [Hz]
Δf_B	Beschichtungsfrequenz [Hz]
f_{OFW}	Frequenz der Oberflächenwelle [Hz]
G^*	komplexer Scher-Modul der wellenführenden Schicht [Pa]
G'	Scher-Speicher-Modul [Pa]
G''	Scher-Verlust-Modul [Pa]
ΔH_C	Kondensationsenthalpie [J/mol]
ΔH_M	Mischungsenthalpie [J/mol]
ΔH_S	Sorptionsenthalpie [J/mol]
h	Höhe eines Polymerfilms oder der Beschichtung eines Sensors [m]
h_0	Höhe der Beschichtung bei $C_{\text{Beschichtung}}^A = 0$, Gleichung (8.3)
h_0	Höhe der Beschichtung bei der Temperatur T_0 , Gleichung (8.1)
K	Verteilungskoeffizient [-]
K^*	komplexer Kompressions-Modul [Pa]
K'	Kompressions-Speicher-Modul [Pa]
K''	Kompressions-Verlust-Modul [Pa]
K_{EM}	elektromechanischer Kopplungsfaktor [-]
K_{LSER}	Verteilungskoeffizient berechnet nach dem LSER-Modell [-]
K_{OFW}	Verteilungskoeffizient, der mit OFW-Sensoren bestimmt wird [-]
K_{Quell}	nach Gleichung (4.5) berechneter Verteilungskoeffizient [-]
k	Wellenzahl der Oberflächenwelle [m^{-1}]
k_0	Wellenzahl der ungestörten Oberflächenwelle v_0 [m^{-1}]
k_j	Konstante, eingeführt mit $k_j = -2 \pi c_j$ [m^2/kg]
k_p	polymerspezifische Konstante [$(^\circ)^{-1}$]
M	Molekulargewicht [kg/mol]
m	Massebelegung der wellenführenden Schicht [kg/m^2]
p	Druck der Gasphase über der wellenführenden Schicht [Pa]
dp	Druckänderung [Pa]
p_0	Druck vor der Druckänderung [Pa]
T	Temperatur [K]
T_K	Temperaturkompensationspunkt [K]
t	Zeit [s]
V_L	Geschwindigkeit der Lochvergrößerung [m/s]
v	OFW-Geschwindigkeit der gestörten Oberflächenwelle [m/s]
dv	Geschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle [m/s]
v_0	OFW-Geschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle [m/s]
Δv_{Me}	Geschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle durch Auftragen einer Metallschicht [m/s]

v_{OFW}	Geschwindigkeit der Oberflächenwelle [m/s]
v_{Piezo}	OFW-Geschwindigkeit auf dem piezoelektrischen Substrat [m/s]
v_{SC}	Geschwindigkeit der Oberflächenwelle nach Auftragen einer Metallschicht [m/s]
α	Dämpfung der Oberflächenwelle [m^{-1}]
ϵ_1, ϵ_2	Dielektrizitätskonstanten (DK) des piezoelektrischen Substrats und des angrenzenden Mediums [F/m]
γ_0	Amplitude der Scher-Deformation [m]
γ_{OF}^*	komplexer Wellenvektor [m^{-1}]
$\gamma(t)$	sinusförmige Scher-Deformation [-]
η	Viskosität des Polymers [$\text{kg/m}\cdot\text{s}$]
η^*	komplexe Viskosität [$\text{kg/m}\cdot\text{s}$]
ϑ	Phasenwinkel [$^\circ$]
λ_L	Lamé-Konstante [Pa]
λ_{OFW}	Wellenlänge der Oberflächenwelle [m]
μ_L	Lamé-Konstante [Pa]
Θ	Randwinkel der Benetzung [$^\circ$]
ρ_{ps}	Massendichte des piezoelektrischen Substrats [kg/m^3]
ρ	Dichte eines Polymers oder einer Sensorbeschichtung [kg/m^3]
ρ_0	Dichte der Beschichtung bei $C_{\text{Beschichtung}}^A = 0$ [kg/m^3]
σ_0	Amplitude der angelegten Scher-Spannung [Pa]
σ_{lg}	Oberflächenspannung des Polymers [J/m^2]
σ_{OF}	Oberflächenleitfähigkeit der wellenführenden Schicht [S]
σ_{sg}	Oberflächenspannung des Substrats [J/m^2]
σ_{sl}	Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Substrat/Polymer [J/m^2]
$\sigma(t)$	sinusförmige Scher-Spannung [Pa]
τ	Periodendauer der Kettensegmentbewegung eines Polymerknäuels [s]
ω	Kreisfrequenz [s^{-1}]
ω_{OF}	Kreisfrequenz der Oberflächenwelle [s^{-1}]

Anhang B: Vorgehensweise beim Einlernen eines Backpropagation Netzwerkes [Ber94]

Vorgaben:

- Menge T von Trainingsbeispielen t^P/t^l (Problem/Lösungspaare)
- Lernrate η
- m Schichten von jeweils n_k Neuronen $k = 1, \dots, m$
- Die Schichten sind jeweils vollständig, vorwärtsgerichtet verbunden.
- Die Eingaben der Neuronen in der ersten Schicht sind durch die Dimensionen n_l des Eingabevektors determiniert, die Anzahl der Neuronen in der Schicht m durch die Dimension n_m des Ausgabevektors.

$$\text{net}(u_{k+1}^1) = \sum_{j=0}^{n_k} w_{ij}^k \cdot o_j^k, \quad a = \frac{1}{1 + e^{-\text{net}}}, \quad o = \text{id}, \quad \Delta w_{ij}^k = \eta \cdot \delta_i^{k+1} \cdot o_j^k$$

Lernziel:

Gewichtsbelegung w , die T korrekt klassifiziert

Algorithmus:

- 1.) Initialisieren aller Gewichte im Netz mit einem zufällig gewählten Wert
- 2.) Wählen eines Trainingsproblems t^p als Netzeingabe und Bestimmen der zugehörigen Netzausgabe o^m
- 3.) Sukzessives Bestimmen der Fehler für die einzelnen Neuronen u_{jk} :

$$\delta_j^k = \begin{cases} \delta_j^k (1 - \delta_j^k) \sum_{i=1}^{n_{k+1}} \delta_i^{k+1} w_{ij}^k & \text{falls } k < m \\ \text{sonst } (t_j^1 - o_j^m) o_j^m (1 - o_j^m) & \end{cases}$$

- 4.) Berechnen der neuen Gewichtsbelegung:
 $w := w + \Delta w$
- 5.) Wiederholen ab Schritt 2.) bis die Fehlerquote einen bestimmten Grenzwert unterschreitet oder eine bestimmte Anzahl von Lernzyklen abgearbeitet ist.

Anhang C: Geräte, Bauteile und Computerprogramme

aus Kapitel 5:

Programm Unscrambler II 5.0

Fa. CAMO A/S, Norwegen

aus Kapitel 6:

- zur Gasmischanlage:

elektropolierte Edelstahlrohre

Fa. Dockweiler, 1/8 Zoll, Rot „EC“-markiert

elektropneumatisch betriebene Ventile

2-, 3-, 4-Wege Kugelhähne Fa. Whitey

Massendurchflußregler

Fa. Brooks, E 2980, Tr 2926

Thermostat für Gaswaschflaschen

Haake F 3, Haake, Karlsruhe

Kryostat für Schlangenkühler

Ultrakryomat TK 30, Fa. MGW, Lauda

Modulares Interfacesystem

Fa. ETEWE, Karlsruhe

- zum OFW-Sensorarray:

PFE-Folie

Hexafluorethylenpropylen-Folie, Fa. Bohlender, Lauda-Königshofen

Perfluorkautschuk-Rundschnurringe

Viton 500, 8 x 1, Freudenberg Karlsruhe

Hochfrequenz-Scanner

Philips PM 2327

Hochfrequenzzähler

Philips PM 6680

GPIB-Schnittstellenkarte

National Instruments GPIB-PC II/IIA

LabWindows

Test Team Plus DM 120086

SAW 6

Meß- und Auswertprogramm von Dipl.-Ing. H.P. Kadoch, Stutensee

Kryostat für OFW-Sensorarray

Haake DC 5 mit Kühlstufe Haake K 20, Haake, Karlsruhe

- zum Gaschromatographen:
 Gaschromatograph Perkin-Elmer GC Autosystem
 6-Wege-Ventil Arnel, Typ E
 Tedlar-Sack Fa. MTC, Müllheim
 Bola-Laborverschraubung Fa. Bohlender, Lauda
 Vakuumtrockenschrank FVT-420 K, Heraeus, Hanau
 - zu Messung der Phasen- und der
 Transmissionskurve
 Netzwerkanalysator Hewlett Packard, HP 85046A
- aus Kapitel 7:
- Zentrifuge Biofuge A, Fa. Heraeus Christ
 - Axiotech Lichtmikroskop Auflichtmikroskop Axiotech 100 D, Zeiss
 - Airbrush-Dispenser Fa. Biodot, Irvine, U.K.

Anhang D: Bestimmungen mit dem Gaschromatographen

D1: Bestückung des GC und üblicherweise eingesetzte Analyseparameter

Gerät:	Perkin Elmer Autosystem GC
Detektor:	Flammenionisationsdetektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Detektortemperaturen:	250°C FID, 100°C WLD
Säulen:	PE Type 2 (Methyl-5%-Phenylsiloxan), Länge 25 m, 0,53 mm Durchmesser, Filmdicke 5 µm und HP INNOWAX (vernetztes Polyethylenglykol), Länge 30 m, 0,53 mm Durchmesser, Filmdicke 1 µm
Säulenvordruck:	9,6 psi
Ofen:	100°C, isotherm
Injektion:	150 µl über Probeschleife des 6-Wege-Ventils

D2: GC-Kalibrierchromatogramme

Die Abbildungen D.1 und D.2 zeigen typische, mit dem FID bzw. WLD aufgenommene Chromatogramme am Beispiel der Kalibrierung von Wasser, Chloroform, Oktan, Toluol und Xylol. Die Kalibriermischung wurde durch Einwiegen und Verdünnen der Analyten in Meßkolben und anschließender Injektion in eine Gasmaus hergestellt. Die eingesetzten Analytgaskonzentrationen sind in Tabelle D.1 angegeben.

Tabelle D.1: Analytgaskonzentrationen der Analyten in Abbildung D.1 und D.2

Analyt	Analytgaskonzentration [mg/m ³]
Wasser	9993
Chloroform	2542
Oktan	1999
Toluol	2001
Xylol	1998

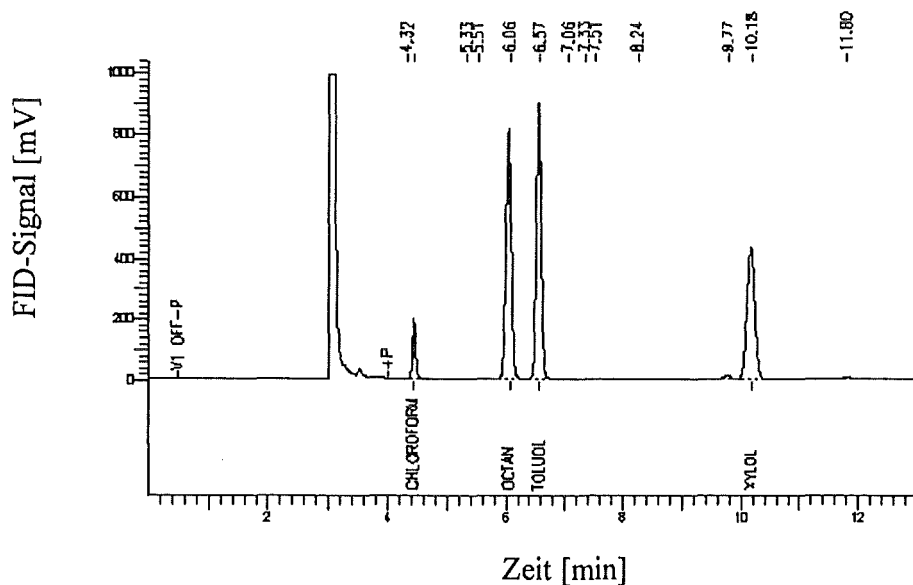


Abbildung D.1: Typisches Chromatogramm für die Kalibrierung von Chloroform, Octan, Toluol und Xylol mit dem FID

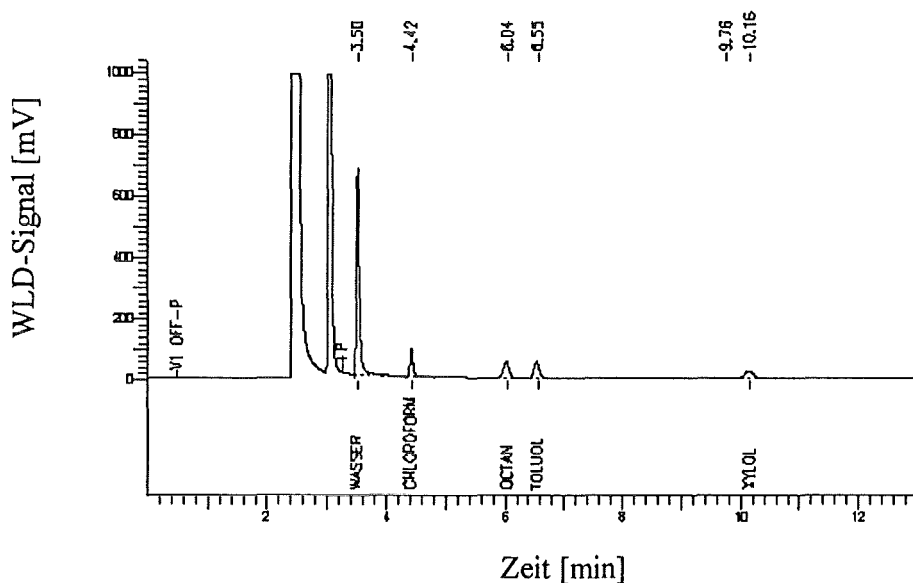


Abbildung D.2: Typisches Chromatogramm für die Kalibrierung von Wasser mit dem WLD. Weiter zu erkennen sind die Signale der Analyten Chloroform, Octan, Toluol und Xylol, die mit dem FID quantifiziert werden.

D.3: Analysenfunktionsgeraden zur Bestimmung der Analytkonzentrationen aus den ermittelten Peakflächen

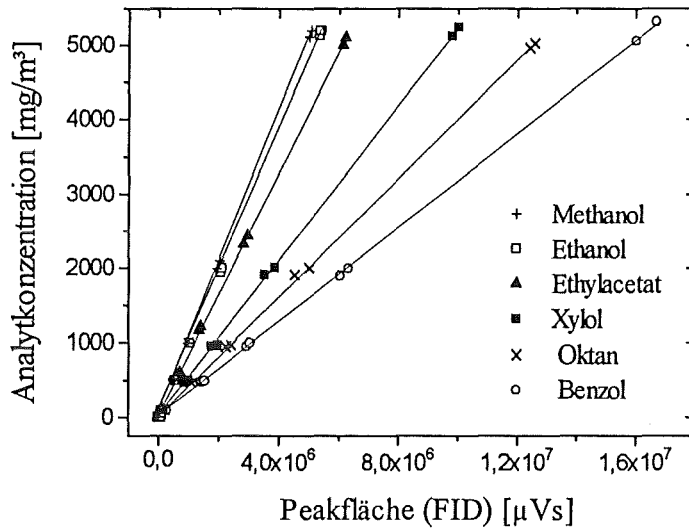


Abbildung D.3: Analysenfunktionsgeraden zur Bestimmung der Konzentrationen von Methanol, Ethanol, Ethylacetat, Xylol, Oktan und Benzol aus den gaschromatographisch ermittelten Peakflächen

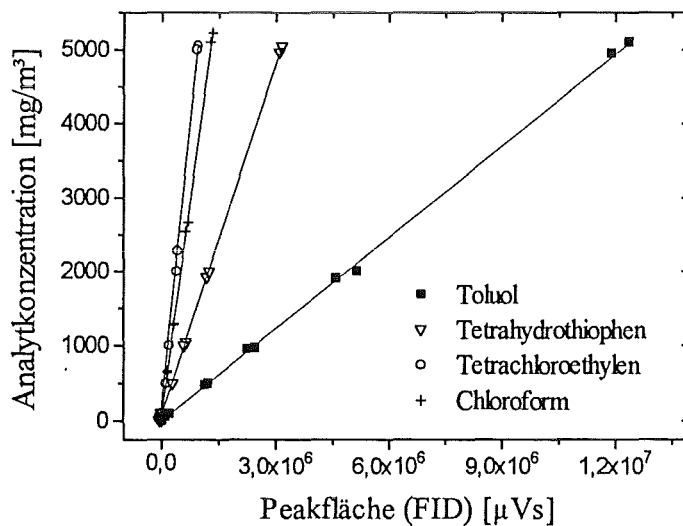


Abbildung D.4: Analysenfunktionsgeraden zur Bestimmung der Konzentrationen von Toluol, Tetrahydrothiophen, Tetrachloroethylen und Chloroform aus den gaschromatographisch ermittelten Peakflächen

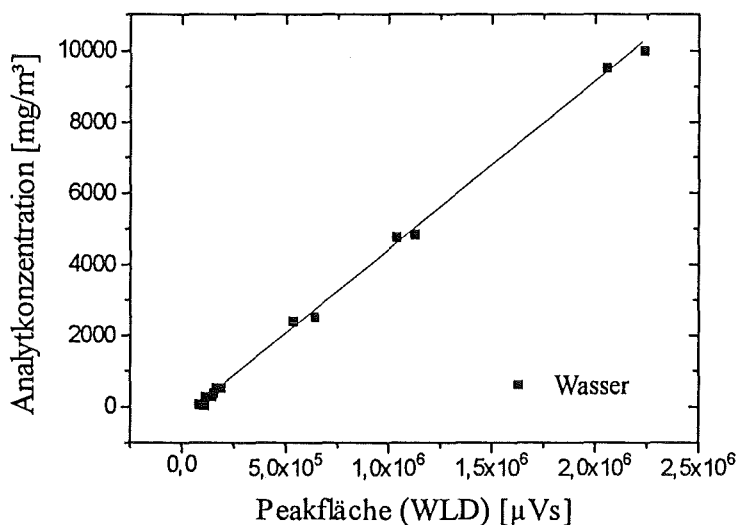


Abbildung D.5: Analysenfunktionsgerade zur Bestimmung der Wasserkonzentration aus der gaschromatographisch ermittelten Peakfläche

D 4: Retentionszeiten der eingesetzten Analyten

Tabelle D.2: Retentionszeiten der eingesetzten Analyten

Analyt	Retentionszeit [min]
Methanol	3,07
Ethanol	3,31
Wasser	3,50
Ethylacetat	3,83
Chloroform	4,44
Benzol	4,64
n-Oktan	6,06
Toluol	6,57
Perchlorethylen	7,57
Tetrahydrothiophen	8,33
Xylol	10,18

D.5 Umrechnungsfaktoren zur Umrechnung der Konzentrationen der Analytgase von mg/m³ bei 20°C auf ppm(v)

Die Umrechnungsfaktoren wurden über das ideale Gasgesetz berechnet mit:

$$\text{Analytgasgehalt [ppm(v)]} = \frac{\text{Konz. des Analyten [mg / m}^3] \cdot 10^{-3} \text{ g / mg} \cdot 8,3144 \text{ J / K} \cdot \text{mol} \cdot 293,13 \text{ K} \cdot 10^6 \text{ ppm(v)}}{\text{Molekulargewicht des Analyten [g / mol]} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ N / m}^2} \quad (\text{D.1})$$

Tabelle D.3: Umrechnungsfaktoren von mg/m^3 bei 20°C auf ppm(v)

Analyt	Umrechnungsfaktoren von mg/m^3 bei 20°C auf ppm(v)
Benzol	0,308
Chloroform	0,202
Ethanol	0,522
Ethylacetat	0,273
Methanol	0,751
Octan	0,211
Perchlorethylen	0,145
Tetrahydrothiophen	0,273
Toluol	0,261
Wasser	1,337
Xylol	0,227

Anhang E: Kalibriergeraden zur Bestimmung der NG und BG der OFW-Sensoren

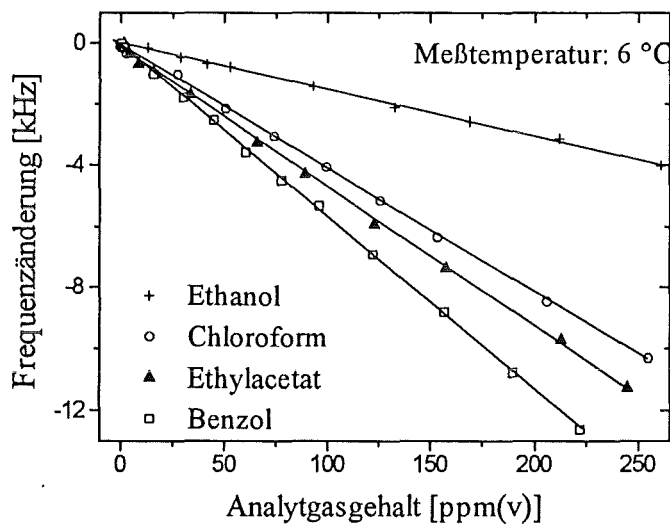


Abbildung E.1: Kalibriergeraden der Analyten Ethanol, Chloroform, Ethylacetat und Benzol bei einer Meßtemperatur von 6°C . Die eingezeichneten Werte sind Mittelwerte aus fünf Messungen. Die Korrelationskoeffizienten sind alle größer als 0,999. Die aus den Kalibriergeraden ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen finden sich in Tabelle 8.1.

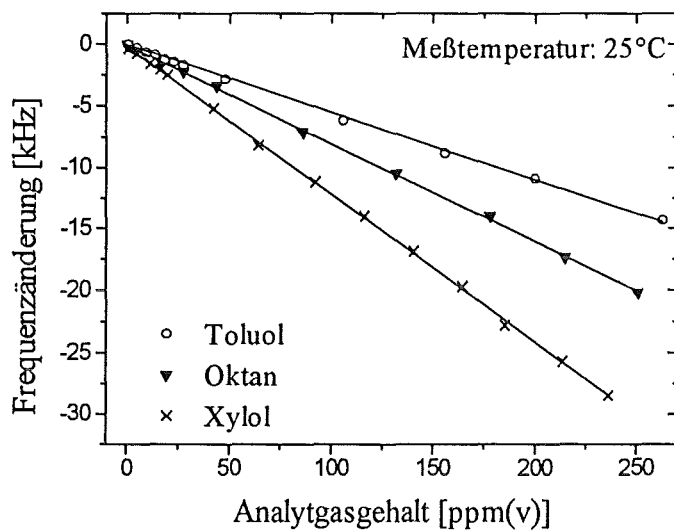


Abbildung E.2: Kalibriergeraden der Analyten Toluol, Oktan und Xylol bei einer Meßtemperatur von 25°C. Die eingezeichneten Werte sind Mittelwerte aus fünf Messungen. Die Korrelationskoeffizienten sind alle größer als 0,999. Die aus den Kalibriergeraden ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen finden sich in Tabelle 8.2.

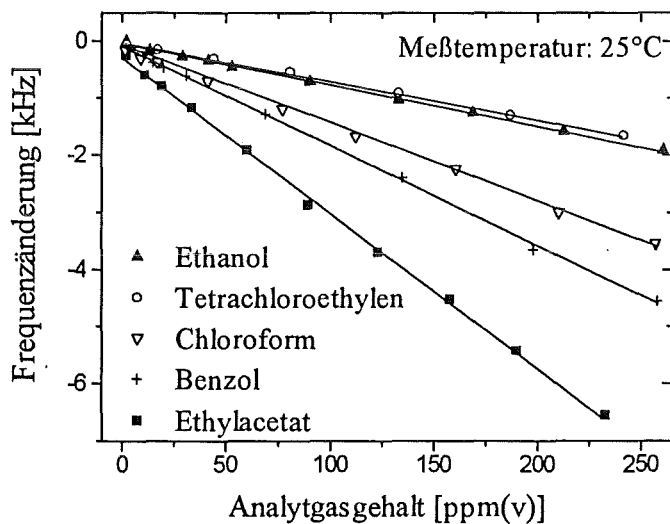


Abbildung E.3: Kalibriergeraden der Analyten Ethanol, Tetrachloroethylen, Chloroform, Benzol und Ethylacetat bei einer Meßtemperatur von 25°C. Die eingezeichneten Werte sind Mittelwerte aus fünf Messungen. Die Korrelationskoeffizienten sind alle größer als 0,999. Die aus den Kalibriergeraden ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen finden sich in Tabelle 8.2.

Anhang F: Beschichtungsparameter für den Airbrush-Dispenser

Tabelle F.1: Beschichtungsparameter zur Beschichtung von Sensoren mit verschiedenen Beschichtungsmaterialien mit dem Airbrush-Dispenser

Beschichtung	Konzentration der Beschichtungs-Lösung [mg/100 ml]	Sprühdruck [psi]	Düsenöffnung (Skalierung der Mikrometerschraube)
PIB	412	7	5
PECH	513	6	5
PDMS	465	7	4
PBCPS	165	8	3
PTFPMS	182	8	3
Quadrol	140	8	3
Apiezon L	200	6	5
Docosanol	164	6	6
Squalan	288	8	2
MPDP	329	6	5
PVP	202	6	4
FP	100	6	7
PEM	329	6	5
PPE	131	8	2

Tabelle F.2: Optimal eingestellte Beschichtungsparameter zur Bestimmung des höchst möglichen Betrags der Beschichtungsfrequenz bei der jeweiligen Konzentration der Beschichtungslösung. Mit diesen Einstellungen wurden die Sensoren hergestellt, deren Beschichtungsfrequenzen in Abbildung 7.2 dargestellt sind.

Konzentration der PECH-Lösung [mg/100 ml]	Sprühdruck [psi]	Düsenöffnung (Skalierung der Mikrometerschraube)	Anzahl der Überfahrungen
65	6	3	65
130	6	5	34
261	6	5	19
391,5	6	5	15
523	6	5	14
650	8	5	12
768	8	9	7
1046	8	12	5

Anhang G: Regressionskoeffizienten verschiedener Beschichtungsmaterialien und Löslichkeitsparameter einiger Analyten nach dem LSER-Modell

Tabelle G.1: Regressionskoeffizienten nach dem LSER-Modell für einige in der vorliegenden Arbeit verwendeten Beschichtungen bei 25°C und bei 120°C (Apiezon L und PDMS)

Beschichtung	c_{MLR}	r_B	s_B	a_B	b_B	l_B	Literatur
Apiezon L (120°C)	-0,48	0,27	0,14	0,13	-	0,6	[Abr90]
FP	-1,21	-0,67	1,45	1,49	4,09	0,81	[McG94]
PBCPS	-1,63	0	2,28	3,03	0,52	0,77	[McG94]
PDMS (120°C)	-0,32	0,03	0,27	0,29	-	0,52	[Abr90]
PECH	-0,75	0,1	1,63	1,45	0,71	0,83	[McG94]
PEM	-1,65	-1,03	2,75	4,23	0	0,87	[McG94]
PIB	-0,77	-0,08	0,37	0,18	0	1,02	[McG94]
PPE	-2,56	0,25	0,85	0,53	0,21	0,55	[Abr90a]
PTFPMS	-0,39	-0,48	1,3	0,44	0,71	0,81	[McG94]
PVP	-0,57	0,67	0,83	2,25	1,03	0,72	[McG94]

Tabelle G.2: Löslichkeitsparameter nach dem LSER-Modell für einige der in dieser Arbeit verwendeten Analyten bei 25°C

Analyt	R_A	π_A^H	α_A^H	β_A^H	L_A^{16}	Literatur
Chloroform	0,43	0,49	0,15	0,02	2,48	[McG94]
Ethylacetat	0,11	0,55	0	0,45	2,38	[Abr90a]
Ethanol	0,25	0,42	0,37	0,48	1,49	[McG94]
Benzol	0,61	0,52	0	0,14	2,79	[McG94]
Toluol	0,60	0,52	0	0,14	3,3	[McG94]
Oktan	0	0	0	0	3,68	[McG94]
Xylol	0,62	0,52	0	0,17	3,84	[Pat93]

Anhang H: Verteilungskoeffizienten einiger Analyten für verschiedene Sensorbeschichtungen

Tabelle H.1: Dichten einiger Sensorbeschichtungen und durchschnittliche Beschichtungsfrequenz der verwendeten Sensoren zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten K_{OFW} (Kapitel 8.1.7)

Beschichtung	durchschnittliche Beschichtungsfrequenz	Dichte [kg/l]
PBCPS	-183 kHz	1,12
PIB	-526 kHz	0,92
PECH	-500 kHz	1,36
PEM	-	1,35
PTFPMS	-156 kHz	1,26
PVP	-603 kHz	1,02
PDMS	-463 kHz	0,94
Apiezon L	-431 kHz	0,86

Tabelle H.2: Analytgasgehalte zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten K_{OFW} (Kapitel 8.1.7)

Analyt	Analytgehalt im Meßgas [ppm(v)]
Chloroform	1856
Ethylacetat	1325
Ethanol	1549
Benzol	924
Oktan	630
Xylol	810

Tabelle H.3: Nach dem LSER-Modell berechnete Verteilungskoeffizienten K_{LSER} einiger Analyten für verschiedene Beschichtungsmaterialien

Analyt	PBCPS	PECH	PTFPMS	PVP	PIB
Chloroform	72	240	135	186	85
Ethylacetat	49	282	331	135	71
Ethanol	69	117	55	219	9
Benzol	59	372	224	263	166
Oktan	16	200	389	120	955
Xylol	398	2951	1660	1660	1950

Tabelle H.4: Mit dem OFW-Sensorarray ermittelte Verteilungskoeffizienten K_{OFW} für verschiedene Analyten und Beschichtungsmaterialien

Analyt	PBCPS	PECH	PTFPMS	PVP	PIB	PDMS	Apiezon L
Chloroform	389	537	326	49	355	200	138
Ethylacetat	550	871	646	997	550	257	145
Ethanol	1259	1819	912	1148	423	214	234
Benzol	575	1047	692	631	813	324	204
Oktan	1086	1318	3236	1023	4169	1318	977
Xylol	3162	5888	4074	933	5623	2042	141

Anhang I: Weitere Anwendungen des OFW-Sensorarrays

I.1: Unterscheidung verschiedener Alkoholika

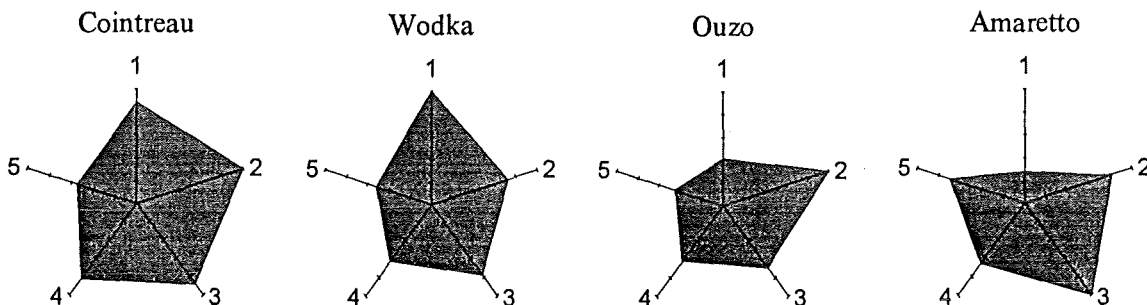


Abbildung I.1: Unterscheidung von vier verschiedenen Alkoholika (Cointreau: Destilleries Cointreau, St. Barthélemy, Wodka: Fürst Uranov, Euco GmbH, Hamburg, Ouzo: Cavino S.A., Egio Greece, Amaretto: Disaronno Amaretto Originale, Bacardi GmbH, Hamburg). Dazu wurde das Sensorarray mit fünf Sensoren belegt, die mit Apiezon L (1), PIB (2), Squalan (3), PBCPS (4) und PPE (5) beschichtet waren.

Jede Probe wurde mit allen Sensoren dreifach bestimmt. Die Abweichungen der Einzelmessungen voneinander betragen dabei maximal 5 %.

I.2: Unterscheidung von Kosmetika und Haushaltsreinigern

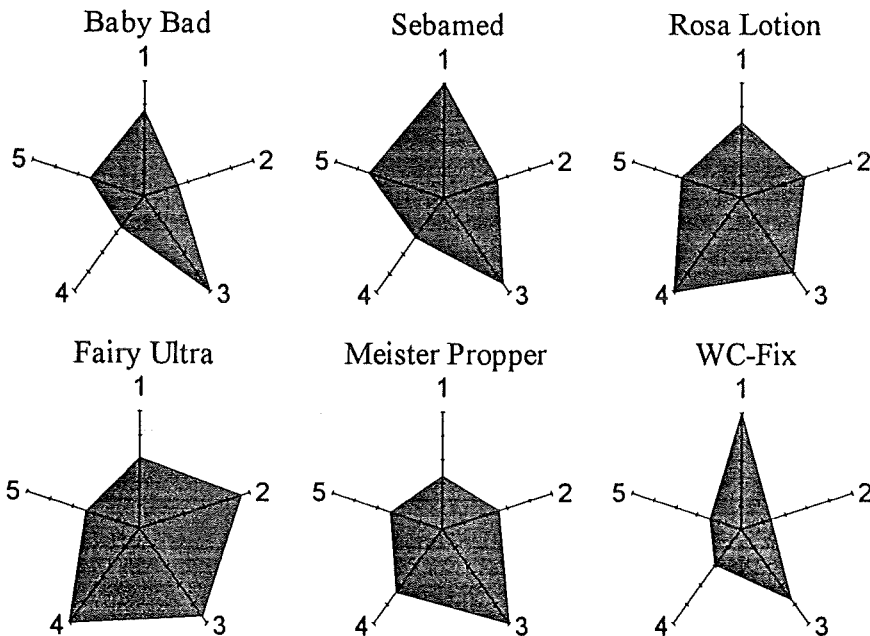


Abbildung I.2: Unterscheidung von verschiedenen Kosmetika und Haushaltsreinigern (Bübchen Baby Bad: Bübchen Werk E. Hermes, Soest; Sebamed Shampoo: Sebapharma, Boppard; Rosa Lotion Geschirrspülmittel: Aldi, Mülheim a. d. Ruhr; Fairy Ultra Geschirrspülmittel: Procter&Gamble, Schwalbach; Meister Propper: Procter&Gamble, Schwalbach; WC-Fix WC-Reiniger:, Aldi, Mülheim a. d. Ruhr. Dazu wurde das Sensorarray mit fünf Sensoren belegt, die mit PIB (1), MPDP (2), Squalan (3), Apiezon L (4) und PPE (5) beschichtet waren.

Jede der Proben wurde mit allen Sensoren dreifach bestimmt. Die Meßwerte der Sensoren differierten dabei um maximal 6 %.

I.3: Unterscheidung von aufgeschlossenem und unverarbeiteten Kakaokernbruch

Ein Zwischenprodukt der Kakaoverarbeitung ist der Kakaokernbruch. Dieser wird einer sogenannten Aufschließung unterworfen, um das Kakaopulver benetzbar zu machen und eine Geschmacks- und Farbverbesserung des Kakaos zu erzielen. Hierbei werden unter anderem die sauren Anteile des Kakaokernbruchs neutralisiert (fermentierte Kakaokerne enthalten zwischen 0,749 % und 1,25 % flüchtige Säuren, davon zwischen 0,19 % und 0,71 % Essigsäure) [Bel87].

Von der Firma HKR, München wurden zwei Kakaokernbruchproben, eine unverarbeitete und eine verarbeitete, zur Verfügung gestellt. Wie in Abbildung I.3 zu erkennen ist, unterscheiden sich die mit dem Sensorarray bestimmten Muster in den Netzdiagrammen vor allem am Ausschlag des Sensors 3. Bei diesem handelt es sich um ein mit Fluoropolyol beschichtetes Murata-Bauelement.

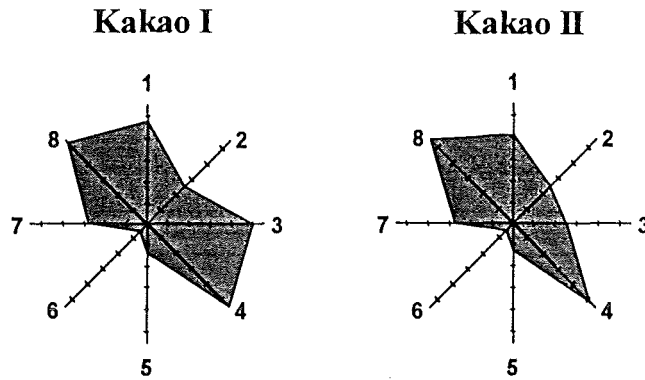


Abbildung I.3: Unterscheidung von unverarbeiteten und verarbeiteten Kakaokernbrüchen mit dem OFW-Sensorarray. Dieses wurde bestückt mit Sensoren, die mit Apiezon L (1), PIB (2), FP (3), PEM (4), Docosanol (5), PTFPMS (6), PBCPS (7) und Quadrol (8) beschichtet waren.

Fluoropolyol sollte nach dem LSER-Modell am sensitivsten von allen eingesetzten Sensoren auf flüchtige Säuren reagieren. Daher müßte es sich bei der als „Kakao I“ bezeichneten Probe um den unverarbeiteten Kernbruch handeln. Beide Kakaoprobe wurden zusätzlich gaschromatographisch untersucht, wobei der Headspace über den Proben mit einer gasdichten Hamilton-Spritze in den Gaschromatographen injiziert wurde. Auch hier zeigt sich, daß sich „Kakao I“ von „Kakao II“ unterscheidet (Abbildung I.4).

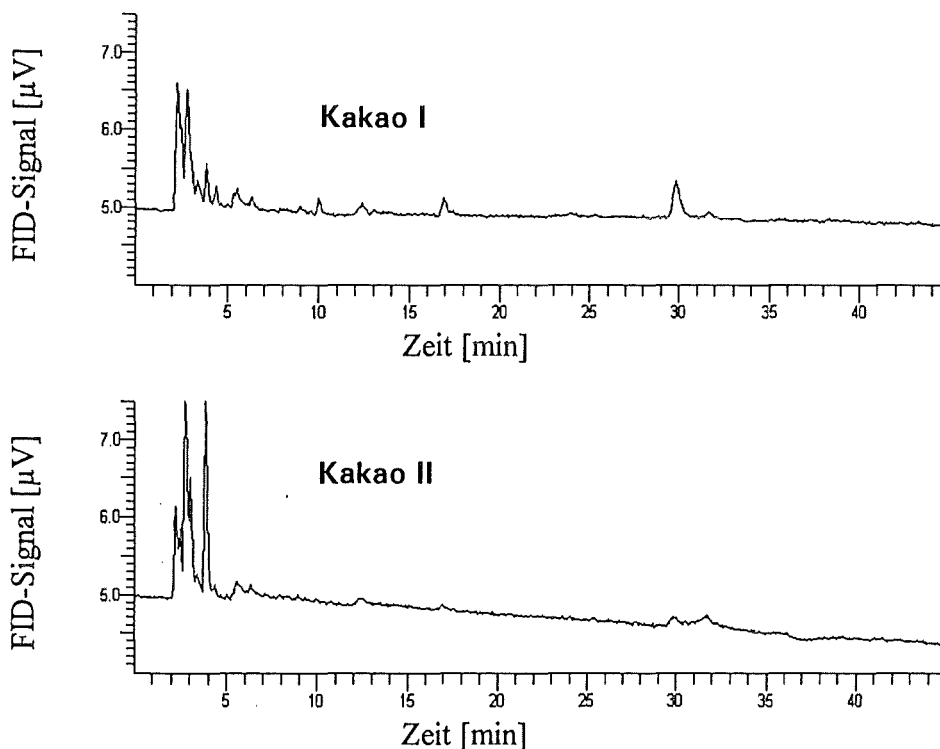


Abbildung I.4: Unterscheidung von unverarbeiteten und verarbeiteten Kakaokernbrüchen mit dem Gaschromatographen. Als Detektor wurde der FID eingesetzt. Als Probe wurde der Headspace über den Kakaoprobe mit einer gasdichten Hamilton-Spritze in den Gaschromatographen injiziert.

I.4: Gaschromatogramme der verschiedenen Rauchtabaksorten

In Abbildung I.5 sind die Gaschromatogramme der fünf Rauchtabakproben abgebildet, deren Unterscheidung mit dem OFW-Sensorarray in Kapitel 8.5.1.1 vorgenommen wurde.

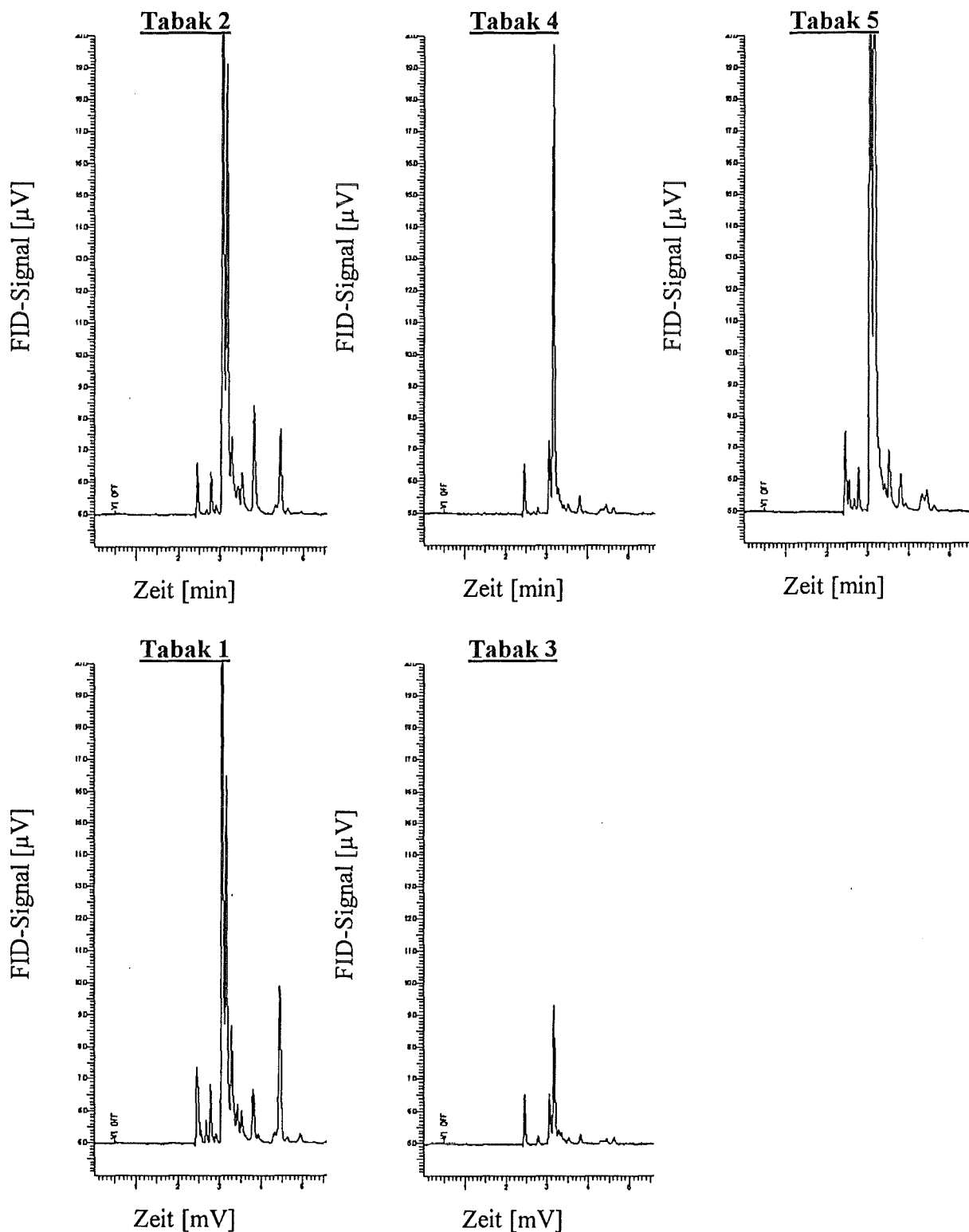


Abbildung I.5: Unterscheidung der fünf Rauchtabakproben der Firma Alpha-Mos, Toulouse, Frankreich mit dem Gaschromatographen. Die Injektion der Headspaceproben erfolgte über das 6-Wege-Ventil.