



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5761

**Untersuchungen an
farbstoffdotierten, glasartigen
Filmen zur Entwicklung von
optochemischen Sensoren für
die Detektion von toxischen
Gasen und die Bestimmung
der relativen Luftfeuchtigkeit**

G. Heinzmann

Institut für Instrumentelle Analytik

April 1996

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5761

**Untersuchungen an farbstoffdotierten, glasartigen Filmen
zur Entwicklung von optochemischen Sensoren für die
Detektion von toxischen Gasen und die Bestimmung
der relativen Luftfeuchtigkeit**

Gerhard Heinzmann

Institut für Instrumentelle Analytik

Von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1996

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von farbstoffdotierten Schichten, die als sensitives Element in einem optochemischen Gassensor eingesetzt werden können. Zur Detektion der Luftfeuchtigkeit erwiesen sich immobilisierte Cu-, Pd- und Ni-Komplexe des Farbstoffs Meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)-porphyrin (TPPS) als sehr gut geeignet. Saure und basische Gase können mit metallfreiem TPPS über eine Protonierungs-/Deprotonierungsreaktion erfaßt werden. Insbesondere Ammoniak kann sehr spezifisch über eine Ligandenaustausch-Reaktion mit dem Ni-Komplex eines tetrasulfonylierten Phthalocyanin-Farbstoffs (Ni-PcTs) nachgewiesen werden. Als Matrix wurden transparente, glasartige, poröse Filme verwendet, die aus Tetramethoxysilan bei Raumtemperatur nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden.

Die Luftfeuchtigkeit kann mit immobilisiertem Cu-TPPS mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 0,3\%$ rel. Feuchte (r.F.) im Bereich 15% bis 25% r.F. bei 23°C gemessen werden. Die Ansprechzeiten der Feuchtesensoren liegen im Bereich von wenigen Sekunden. Im Bereich 20°C bis 50°C zeigt sich eine schwache, lineare Abhängigkeit des Sensorsignals von der Temperatur. Bei Langzeitmessungen wurden sich über einen Zeitraum von drei Monaten keine Änderungen der Spezifikationen festgestellt.

Ammoniak kann mit immobilisiertem, metallfreiem TPPS und immobilisiertem Ni-PcTs erfaßt werden. In beiden Fällen wurde eine Nachweisgrenze $< 1\text{ ppm NH}_3$ gefunden. Damit liegt die Nachweisgrenze um mehr als einen Faktor 50 unter dem MAK-Wert für Ammoniak (50 ppm). Die Ansprechzeiten liegen bei beiden Sensoren im Bereich weniger Minuten. Die entwickelten Sensoren zeigen nur eine schwache Temperaturabhängigkeit und geringe Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Gasen (CO, CO₂, SO₂, H₂S, HCN, NO, NO₂). Während der Farbstoff TPPS aufgrund seiner Lichtempfindlichkeit in der Matrix langsam zerfiel, erwies sich der Ni-PcTs-Sensor als stabil; es wurden über einen Zeitraum von drei Monaten keine signifikanten Änderungen der Sensorspezifikationen beobachtet.

Durch eine Coimmobilisierung von zwei Rezeptorfarbstoffen in einer Schicht können Ammoniak und Wasser spektral getrennt erfaßt und damit simultan detektiert werden. Weiterhin können mit den Sensoren auch andere Gase wie beispielsweise Chlorwasserstoff und Methylamin reversibel erfaßt werden.

In Kombination mit optoelektronischen und mikrooptischen Komponenten (LED, Mikrospektrometer) könnten somit kostengünstige optochemische Sensorsysteme aufgebaut werden, die auf der Basis immobilisierter Rezeptorfarbstoffe eine Reihe von Gasen selektiv und durch spektrale Differenzierung auch simultan erfassen können.

Investigations on dye-doped glassfilms for the development of optochemical sensors for the detection of toxic gases and the relative humidity

Summary

Thin, dye-doped glassfilms have been investigated for use as sensitive materials in optochemical gas sensors. These sensors base on spectral changes of immobilized indicator dyes. The Cu-, Pd- and Ni-complexes of the dye meso-tetra(4-sulfonatophenyl)-porphine (TPPS) can be used for the detection of the relative humidity. Acid and basic gases can be detected with metal-free TPPS due to the protonation or deprotonation of the dye. Especially ammonia can be selectively detected with the Ni-complex of a tetrasulfonated phthalocyanine dye (Ni-PcTs). Thin, transparent and porous glassfilms made by the sol-gel process at room temperature were used as matrix material.

The relative humidity (r.h.) can be detected with immobilized Cu-TPPS with a precision of $\pm 0,3$ % r.h. in the range of 15 % - 25 % r.h. ($T = 23^{\circ}\text{C}$). The response time of the humidity sensor to changes of the relative humidity is about 5-10 seconds. There is only a slight temperature dependence of the sensor signal in the range of 20°C to 50°C . Over a period of three months, the humidity sensor showed no significant change of the specifications.

Ammonia can be detected with immobilized metal-free TPPS and immobilized Ni-PcTs. Both sensors showed a detection limit below 1 ppm NH_3 (maximum workplace concentration (MAK): 50 ppm NH_3) and a response time between 2-4 min. The sensors showed only a slight temperature dependence and slight cross-sensitivities towards other toxic gases (CO_2 , CO, NO_2 , NO, HCN, HCl, H_2S , SO_2). While the metal-free dye TPPS slowly decayed inside the matrix material due to its photosensitivity, the Ni-PcTs-sensor proved to be stable over a period of three months.

By coimmobilization of two dyes in one film, an optochemical sensor for the simultaneous detection of ammonia and the relative humidity can be developed.

The reversible detection of other toxic gases like hydrogen chloride and methylamine is also possible.

If the sensitive films are combined with optoelectronic and microoptic components (LED, micro-spectrophotometer), low-cost systems can be developed on the base of immobilized dyes for the selective and simultaneous detection of a number of toxic gases.

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|--------------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Einführung in die Thematik | 3 |
| 2.1 Chemische Sensoren | 3 |
| 2.1.1 Analyseverfahren zur Detektion von toxischen Gasen | 3 |
| 2.1.2 Definition und Klassifizierung chemischer Sensoren | 4 |
| 2.1.3 Sensoren für Ammoniak und andere toxische Gase | 6 |
| 2.1.4 Feuchtesensoren | 8 |
| 2.1.5 Optochemische Sensoren | 9 |
| 2.2 UV/VIS-Spektroskopie | 13 |
| 2.3 Porphyrine, Phthalocyanine und deren Metallkomplexe | 14 |
| 2.3.1 Chemische und spektrale Eigenschaften der metallfreien Farbstoffe | 15 |
| 2.3.2 Eigenschaften und Einteilung der Metallkomplexe von Porphyrinen und Phthalocyaninen | 18 |
| 2.3.3 Spektrales Verhalten der Metallkomplexe | 19 |
| 2.4 Der Sol-Gel-Prozeß | 23 |
| 2.4.1 Reaktionskomponenten und -mechanismus | 24 |
| 2.4.2 Anwendungen des Sol-Gel-Verfahrens | 25 |
| 3. Experimenteller Teil | 27 |
| 3.1 Chemikalien und Reagenzien | 27 |
| 3.2 Gasmischungen und Trägergase | 28 |
| 3.3 Synthese der Metalloporphyrine | 28 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4 Immobilisierung der Farbstoffe nach dem Sol-Gel-Verfahren | 29 |
| 3.4.1 Eduktmischungen und Verfahrensparameter | 29 |
| 3.4.2 Herstellung dünner Schichten mit dem Spin-Coating-Verfahren | 31 |
| 3.5 Apparativer Meßaufbau | 33 |
| 3.5.1 Gasmischanlagen und Befeuchtungseinheit | 33 |
| 3.5.2 Spektrometer und Durchflußküvette | 35 |
| 3.5.3 Miniaturisierter LED-Meßaufbau | 36 |
| 3.5.4 Referenzmeßgeräte | 37 |
| 3.6 Fehlerbetrachtung | 38 |
| 4. Ergebnisse und Diskussion | 41 |
| 4.1 Charakterisierung der farbstoffdotierten, porösen Glasschichten | 42 |
| 4.1.1 Schichtdicken und Extinktionen bei Einfach- und Mehrfachbeschichtungen | 42 |
| 4.1.2 Bestimmung der Farbstoffkonzentration in der Schicht | 44 |
| 4.2 Orientierende Untersuchungen zur Auswahl geeigneter Rezeptorfarbstoffe | 46 |
| 4.2.1 Metallfreie Porphyrine als Rezeptoren für saure und basische Gase | 47 |
| 4.2.2 Metalloporphyrine als Feuchterezeptoren | 50 |
| 4.2.3 Metallophthalocyanine als Rezeptoren für Ammoniak und Methylamin | 53 |
| 4.2.4 Übersicht über die ausgewählten Rezeptorfarbstoffe | 54 |
| 4.3 Charakterisierung des Feuchtesensors auf der Basis von immobilisiertem Cu-, Pd- und Ni-TPPS | 56 |
| 4.3.1 Definition des Sensorsignals | 56 |
| 4.3.2 Kinetik und Empfindlichkeit des Cu-TPPS-Feuchtesensors | 57 |
| 4.3.3 Kalibrationsmodell | 59 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3.4 Querempfindlichkeiten | 61 |
| 4.3.5 Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals | 62 |
| 4.3.6 Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung und Sensorkalibration | 63 |
| 4.3.7 Langzeitstabilität des Sensorsignals | 65 |
| 4.4 Charakterisierung des Ammoniak-Sensors auf der Basis von immobilisiertem, metallfreiem TPPS | 68 |
| 4.4.1 Definition des Sensorsignals | 68 |
| 4.4.2 Kinetik und Nachweisgrenze des TPPS-Sensors | 69 |
| 4.4.3 Kalibrationsmodell | 70 |
| 4.4.4 Querempfindlichkeiten | 72 |
| 4.4.5 Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals | 74 |
| 4.4.6 Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung und Sensorkalibration | 75 |
| 4.4.7 Langzeitstabilität des Sensorsignals | 77 |
| 4.4.8 Messung von Chlorwasserstoff | 78 |
| 4.5 Charakterisierung des Ammoniak-Sensors auf der Basis von immobilisiertem Ni-Phthalocyanin | 80 |
| 4.5.1 Definition des Sensorsignals | 80 |
| 4.5.2 Kinetik und Nachweisgrenze | 81 |
| 4.5.3 Kalibrationsmodell | 82 |
| 4.5.4 Querempfindlichkeiten | 84 |
| 4.5.5 Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals | 88 |
| 4.5.6 Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung und -kalibration | 90 |
| 4.5.7 Langzeitstabilität des Sensorsignals | 92 |
| 4.5.8 Ammoniakmessungen mit miniaturisiertem Meß- aufbau | 94 |
| 4.5.9 Messung von Methylamin | 96 |

| | |
|---|-----|
| 4.6 Vergleich der optochemischen Ammoniak- und Feuchte- sensoren mit kommerziellen Sensorsystemen | 98 |
| 4.6.1 Vergleich optochemischer/elektrischer Feuchte- sensor | 98 |
| 4.6.2 Vergleich optochemischer/elektrochemischer Ammoniaksensor | 99 |
| 4.7 Simultane Messung von Ammoniak und Luftfeuchtigkeit mittels Coimmobilisierung von zwei Rezeptorfarbstoffen | 102 |
| 4.7.1 Coimmobilisierung von metallfreiem TPPS und Ni-TPPS | 102 |
| 4.7.2 Coimmobilisierung von Ni-PcTs und Cu-TPPS | 104 |
| 5. Zusammenfassung und Ausblick | 107 |
| 6. Literaturverzeichnis | 111 |
| 7. Anhang | 119 |
| 7.1 Liste der verwendeten Abkürzungen | 119 |
| 7.2 Experimentelle und mit Computerprogramm GraFit berechnete Werte für die Kalibrationskurven | 120 |
| 7.2.1 Cu-TPPS/Luftfeuchtigkeit | 120 |
| 7.2.2 TPPS metallfrei/Ammoniak | 120 |
| 7.2.3 Ni-PcTs/Ammoniak | 121 |

1. Einleitung

Die in den letzten Jahrzehnten stark angewachsene Verschmutzung der Atmosphäre durch Straßenverkehr, Industrie und Landwirtschaft und die gleichzeitig immer strenger werdende Gesetzgebung in Bezug auf Emissions- und Immissionsgrenzwerte führen zu einem steigenden Bedarf an schnellen und kostengünstigen chemischen Analysemethoden. Dieser Bedarf ist auch im Bereich der Arbeitssicherheit zu sehen, wo es gilt, Personal und Umwelt rechtzeitig vor Gefahren zu warnen und zu schützen. Im Bereich der Klimatechnik sowie der Lebensmittel- und Medizintechnik kommt auch der Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit ein wachsendes Maß an Bedeutung zu.

Herkömmliche Analysemethoden, die in den meisten Fällen aus Probenahme und anschließender Untersuchung im Labor bestehen, sind zwar sehr exakt und erlauben den Nachweis von geringsten Mengen des zu erfassenden Analyten, sie weisen aber einige wesentliche Nachteile auf:

- Durch die Trennung von Probenahme und Analyse kann keine Echtzeitanalyse durchgeführt werden.
- Oft ist vor der Analyse noch eine aufwendige Probenvorbereitung notwendig, was den Arbeits- und Zeitaufwand für die Analyse beträchtlich erhöhen kann.
- Die für eine Laboranalytik notwendigen Geräte sind sehr kostenintensiv und erfordern die Bedienung durch qualifiziertes Personal.
- Durch die begrenzte Kapazität der Labors ist die Zahl der durchführbaren Analysen begrenzt; eine flächendeckende Überwachung ist somit praktisch ausgeschlossen.

Diese Nachteile der Laboranalytik machen die Entwicklung von kompakten und schnellen Analysegeräten notwendig, mit denen vor Ort bzw. im Prozeß kontinuierliche Messungen durchgeführt werden können. Ein Teil dieser Aufgaben kann von chemischen Sensoren erfüllt werden.

Hierbei handelt es sich um miniaturisierte Meßeinrichtungen, die den chemischen Zustand einer Probe erfassen und in ein analytisch verwertbares Signal umwandeln. Die sensitiven Elemente solcher Sensoren können sehr klein gestaltet werden und die Signalübertragung kann über weite Strecken geführt werden. So können flächendeckende, kontinuierlich arbeitende Meßsysteme aufgebaut werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von optochemischen Sensoren zur Detektion von toxischen Gasen und der Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit. Optochemische Sensoren sind Systeme, bei denen Rezeptorfarbstoffe in einer transparenten Matrix immobilisiert sind. Bei Kontakt mit dem Analyten ändert sich eine bestimmte optische Eigenschaft der Farbstoffe wie z.B. die Absorption oder das Fluoreszenzverhalten. Diese Änderung kann in ein konzentrationsabhängiges Sensorsignal umgewandelt werden. Als Rezeptorfarbstoffe werden Porphyrine, Phthalocyanine und deren Metallkomplexe eingesetzt. Diese werden in dünnen, porösen, glasartigen Filmen immobilisiert.

Hierzu wird zunächst eine größere Zahl an Farbstoffen hinsichtlich ihrer Eignung als Feuchterezeptoren und Rezeptoren für toxische Gase untersucht. Anschließend erfolgt die umfassende Charakterisierung der ausgewählten, immobilisierten Farbstoffe und die Optimierung der damit erhaltenen sensitiven Schichten bezüglich der praxisrelevanten Sensorspezifikationen.

2. Einführung in die Thematik

2.1 Chemische Sensoren

2.1.1 Analyseverfahren zur Detektion von toxischen Gasen

Die moderne instrumentelle Analytik bietet eine große Zahl an sehr empfindlichen Meßverfahren zur Detektion von gasförmigen Stoffen an. Als sehr empfindliche und selektive Methode zur Ammoniakmessung kann die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) eingesetzt werden [1]. Mit dieser Technik kann Ammoniak in Konzentrationen bis ca. 1 ppb erfaßt werden, wobei die für eine Messung benötigte Zeit im Bereich von fünf bis zehn Minuten liegt. Eine vergleichbare Nachweisgrenze erreichen auch andere optische Methoden. Wird beispielsweise als Anregungslichtquelle ein Laser verwendet, können sehr kurze Meßzeiten realisiert und die Nachweisgrenze unter 1 ppb NH_3 herabgesetzt werden [2-4]. Die besten Nachweisgrenzen für Ammoniak werden mit Verfahren erzielt, bei denen vor der Messung eine Anreicherung durchgeführt wird. Mit einem sogenannten Denuder [5], bei dem die Gasmoleküle an der Wand eines Rohres angereichert werden, können bei Sammelzeiten von mehreren Stunden Nachweisgrenzen von bis zu 0,01 ppb NH_3 erreicht werden.

Bei allen genannten Techniken handelt es sich allerdings um vergleichsweise kostenintensive und apparativ aufwendige Analyseverfahren. Für Feldmessungen im Bereich der Umweltanalytik oder personenbezogene Messungen sind diese Verfahren daher nur begrenzt einsetzbar. Aus diesem Grund werden schon seit längerer Zeit insbesondere für den Bereich der Arbeitssicherheit kleine, kompakte und zum Teil am Körper tragbare Meßgeräte entwickelt und auch kommerziell vertrieben [6,7]. Hierbei handelt es sich um sogenannte Gasmonitore oder Gassensoren, deren Herzstück ein vergleichsweise kleines, sensitives Element ist.

Diese chemischen Sensoren sind den aufwendigen Laborgeräten bei der Nachweisgrenze sowie der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Analyse in der Regel unterlegen, allerdings ermöglichen sie eine schnelle und preisgünstige Analyse vor

Ort. Oftmals reicht bereits eine ja/nein-Aussage, wenn z. B. zu entscheiden ist, welche Proben im Labor einer genauen Analyse unterzogen werden müssen und welche unbelastet sind.

Somit dürfen chemische Sensoren nicht als Konkurrenz zur bestehenden, exakten Laboranalytik angesehen werden, sondern sie müssen vielmehr als Ergänzung der Labormethoden betrachtet werden.

2.1.2 Definition und Klassifizierung chemischer Sensoren

Nach einer IUPAC-Definition (International Union of pure and applied Chemistry) aus dem Jahr 1991 [8] sind chemische Sensoren Meßwertaufnehmer, die eine chemische Information in ein analytisch auswertbares Signal umwandeln. Die chemische Information muß von einer chemischen Reaktion des Analyten oder einer physikalischen Zustandsänderung des untersuchten Systems stammen.

Chemische Sensoren bestehen aus zwei Basiseinheiten, einem Rezeptorteil und einem Signalwandler (Transducer; Abb.2.1).

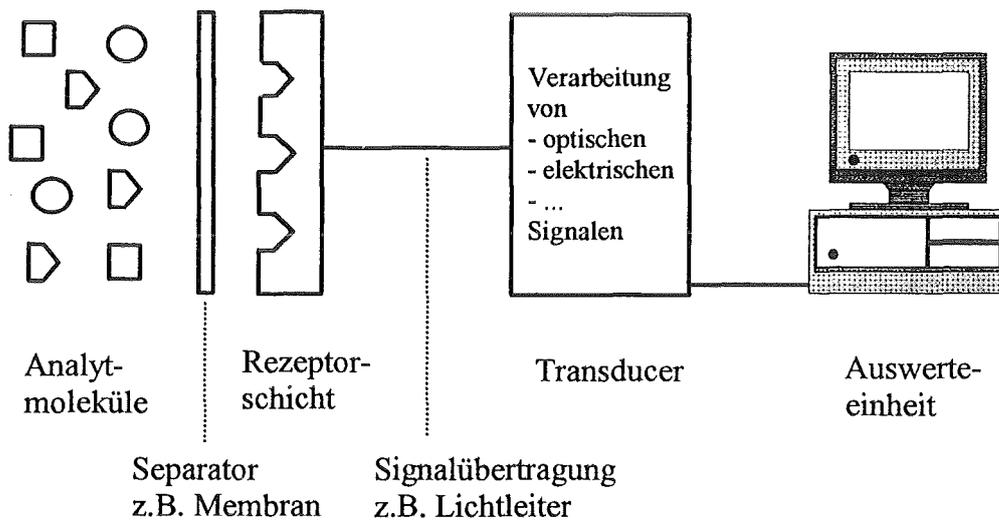


Abb.2.1: Schematischer Aufbau eines chemischen Sensorsystems

Der Rezeptorteil kann durch einen Separator, z.B. eine Membran, von dem zu analysierenden Medium getrennt sein.

Im Rezeptorteil des chemischen Sensors wird die chemische Information umgewandelt in eine Energieform, die von dem Signalwandler erfaßt werden kann. Der Signalwandler, der selbst keine Selektivität aufweist, übersetzt die vom Rezeptor kommende chemische Information in ein analytisch auswertbares Signal. Die chemischen Sensoren können anhand der eingesetzten Signalwandler und deren Meßgrößen in verschiedene Klassen eingeteilt werden [8,9]. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Klassen von Sensoren.

| <u>Signalwandler</u> | <u>Meßprinzip/Meßgröße</u> |
|----------------------|--|
| optisch | Absorption, Fluoreszenz, Reflexion, Brechungsindex, Lumineszenz, ... |
| elektrochemisch | Potentiometrie, Amperometrie, Voltammetrie, ... |
| elektrisch | Oberflächenleitfähigkeit, Elektrolytleitfähigkeit, ... |
| massensensitiv | Oberflächenwellen (Surface Acoustic Wave, SAW), Piezoelektrizität |
| magnetisch | Paramagnetismus |
| thermisch | Reaktions- und Absorptionswärme |

Tab. 2.1: Klassifizierung chemischer Sensoren

Für den praktischen Einsatz müssen chemische Sensoren einer Reihe von Anforderungen genügen:

- Selektivität; der Sensor sollte möglichst selektiv auf den zu erfassenden Analyten ansprechen; Querempfindlichkeiten sollten möglichst vermieden werden.

- Sensitivität; der Sensor sollte einen möglichst großen Meßbereich aufweisen, die Nachweisgrenzen sollten den jeweiligen Anforderungen genügen.
- Stabilität; der Sensor sollte über eine hinreichend lange Zeit hinweg ohne Neu-
kalibrierung einsetzbar sein; je nach Anwendungsgebiet ist auch eine gewisse
mechanische Stabilität notwendig.
- Ansprechzeit; der Sensor sollte je nach Anwendung hinreichend schnell auf die
Anwesenheit und auf eine Änderung in der Konzentration des zu messenden
Analyten reagieren.
- Reversibilität; um kontinuierliche Messungen durchführen zu können, sollte der
Sensor nach Kontakt mit dem Analyten und bei Änderungen der Analyt-
konzentration möglichst kurze Regenerationszeiten aufweisen.
- Reproduzierbarkeit; die Sensoren sollten sowohl in der Herstellung wie auch in
der Anwendung auf gleiche Bedingungen in übereinstimmender Weise reagieren.

Ferner sollten chemische Sensoren in Bezug auf ihre Wirtschaftlichkeit und Mobilität sowohl eine möglichst geringe Größe aufweisen wie auch möglichst geringe Kosten in der Herstellung verursachen.

2.1.3 Sensoren für Ammoniak und andere toxische Gase

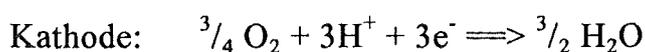
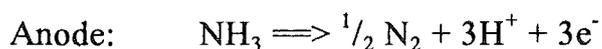
Gegenstand intensiver Untersuchungen sind vor allem Gassensoren auf der Basis von elektrochemischen [10-12] und elektrischen [13-17] Meßprinzipien. Diese werden teilweise bereits eingesetzt. Mit beiden Verfahren können eine Vielzahl von toxischen Gasen erfaßt werden. Allerdings ist mit diesen Sensoren nur eine beschränkte Selektivität erreichbar, d.h. etliche andere Gase neben dem Analytgas führen zu einem Sensorsignal. Da nur eine Meßgröße (Strom oder Spannung) zur Verfügung steht, kann zwischen den verschiedenen Gasen nicht unterschieden werden. Mit Sensorarrays, bei denen mehrere sensitive Elemente mit leicht unterschiedlicher Selektivität zu einem Sensor zusammengefaßt werden, wird

versucht, die Selektivität dieser Sensoren zu erhöhen [18]. Ein gewisser Nachteil der elektrischen Sensoren im Hinblick auf die Messung in explosionsgefährdeten Räumen ist die Tatsache, daß diese Sensoren meist bei sehr hohen Betriebstemperaturen im Bereich von 300-500°C betrieben werden müssen. Im Vergleich dazu arbeiten die elektrochemischen Sensoren überwiegend bei Raumtemperatur.

Elektrische Gassensoren auf der Basis von halbleitendem Zinndioxid werden von der Firma Unitronic, Düsseldorf vertrieben [7]. Diese Sensoren arbeiten bei hohen Temperaturen, wobei die zu messenden Gase an der Oberfläche absorbiert und oxidiert werden; dadurch verringert sich der elektrische Widerstand der Zinndioxid-Schicht, welcher als Meßgröße dient. Da die Reaktion zwischen Gasen und Oberflächen-Sauerstoff von der Temperatur und der Aktivität des Sensormaterials abhängig ist, kann z.B. durch Dotierung der Zinndioxid-Schicht mit anderen Metallen die Selektivität und die Empfindlichkeit der Sensoren beeinflusst werden [13-15]. Es wird auch untersucht, ob sich andere halbleitende Materialien außer Zinndioxid zur Gasetektion eignen. Zum Beispiel werden organische Halbleiter wie Metallo-Phthalocyanine eingesetzt [19,20].

Als Nachweisgrenze im Fall des Ammoniak-Sensors gibt der Hersteller 30 ppm an. Die robusten Metalloxidsensoren besitzen eine hohe Lebensdauer. In den letzten Jahren wurde versucht, die bewährten Volumensensoren durch Dünnschichtsensoren zu ersetzen, um eine bessere Nachweisgrenze zu erreichen und eine Miniaturisierung der Sensoren zu ermöglichen [21].

Einen handlichen, elektrochemischen Gassensor für Ammoniak bietet die Firma Dräger, Lübeck an [6]. Der Sensor arbeitet auf der Basis von Redoxreaktionen. Bei Anwesenheit von Ammoniak läuft folgende Reaktion ab:



Als Nachweisgrenze gibt der Hersteller 1 ppm an. Die Ansprechzeiten liegen im Bereich von wenigen Minuten. Als besonders stark interferierende Gase (bereits

bei Konzentrationen im unteren ppm-Bereich) werden Schwefelwasserstoff und Stickstoffdioxid genannt. Die Sensoren müssen vor dem ersten Einsatz und in regelmäßigen Abständen mit Prüfgas bekannter Konzentration kalibriert werden. Die Langzeitstabilität wird mit > 12 Monate angegeben.

2.1.4 Feuchtesensoren

Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehaltes zu dem bei der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Da der Sättigungs-Gehalt von Luft mit steigender Temperatur ansteigt, ist die relative Feuchte von der Temperatur abhängig. Im Gegensatz dazu ist die absolute Feuchte, gemessen in g/m^3 , temperaturunabhängig. Ein Feuchtemeßgerät muß in der Praxis also immer gleichzeitig den Wassergehalt und die Temperatur erfassen.

Abb. 2.2 zeigt den Sättigungsgehalt von Luft mit Wasserdampf in Abhängigkeit von der Temperatur.

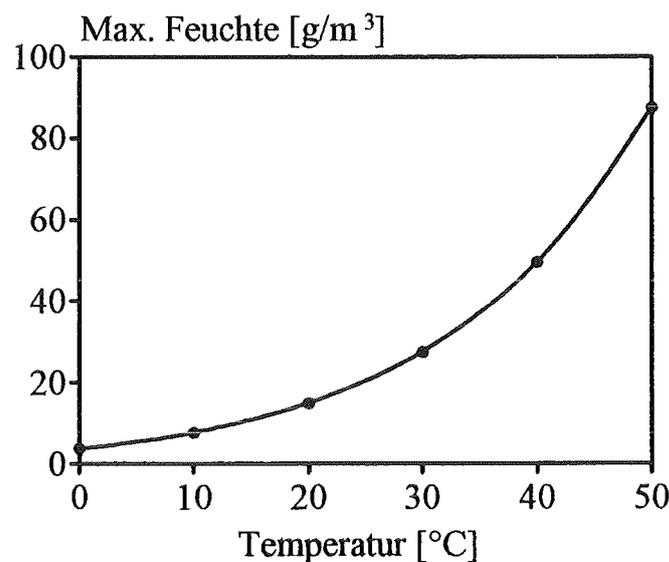


Abb.2.2: Maximale Absolut-Feuchte der Luft in Abhängigkeit von der Temperatur (Sättigungskurve); aus [22]

Beispiel: 1 m³ Luft von 17°C ist mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt. Enthält diese Luft eine absolute Feuchte von 12 g/m³, dann beträgt die relative Feuchte = $(12/14,4) * 100 = 83\%$.

Im Vergleich dazu ist Luft von 11°C bereits mit 10 g/m³ Wasserdampf gesättigt.

Die relative Luftfeuchtigkeit wird meist mit feuchteempfindlichen Kondensatoren gemessen. Als Dielektrikum werden Keramiken oder Kunststoffe eingesetzt. Diese Materialien ändern durch Adsorption von Wasserdampf ihre Dielektrizitätskonstante, ein Effekt, der zur Messung der Luftfeuchtigkeit herangezogen wird. Als zweite Elektrode wird ein poröser, für Wasserdampf durchlässiger Metallfilm auf das Dielektrikum aufgebracht.

Ein Feuchtemeßgerät auf der Basis eines Keramik-Sensors wird von der Firma Testoterm (Lenzkirch) vertrieben [23]. Als Meßbereich werden 0% - 100% rel. Feuchte und -20°C - +70°C genannt. Der Keramik-Sensor weist eine hohe Lebensdauer auf (> 1 Jahr).

2.1.5 Optochemische Sensoren

Optochemische Sensoren, die in der Literatur teilweise auch als Optroden (optische Elektroden) bezeichnet werden, nutzen die Änderungen der optischen Eigenschaften einer sensitiven Schicht aus, die durch den Kontakt mit einem Analyten verursacht werden. Als Meßgröße kann die Fluoreszenz, die Absorption, die Reflexion, eine Brechungsindex-Änderung, die Lumineszenz oder die Lichtstreuung dienen [24-27]. Diese optochemischen Sensoren bieten gegenüber den herkömmlichen elektrischen oder elektrochemischen Sensoren eine Reihe von Vorteilen:

-Es ist kein Stromfluß im Sensor notwendig; daher werden die Signale durch elektromagnetische Felder nicht beeinträchtigt. Außerdem ist die stromlose Messung von Vorteil bei Untersuchungen an lebenden Systemen, z.B. Zellen. Hier ist eine elektrochemische Messung oft nicht möglich.

- Optochemische Sensoren benötigen kein Referenzelement wie z.B. eine Bezugselektrode, da beispielsweise ein isosbestischer Punkt im Spektrum zur internen Referenzierung verwendet werden kann.
- Wird ein Spektrometer verwendet, kann ein größerer Wellenlängenbereich zur Auswertung herangezogen werden. Bilden sich im erfassten Spektralbereich mehrere Komponenten ab, so können auch Multikomponenten-Analysen möglich sein [28].
- Durch den Einsatz von Lichtleitern und Mikrospektrometern [29] können miniaturisierte Meßsysteme aufgebaut werden, die zum einen flächendeckend in der Umweltanalytik oder bei speziellen Problemen in der Medizintechnik (bei Messungen im Körper oder an unzugänglichen Stellen) eingesetzt werden können.

Oftmals werden bei optochemischen Sensorsystemen Lichtleitfasern verwendet. Prinzipiell können solche Systeme aufgeteilt werden in zwei Klassen: extrinsische und intrinsische Systeme (Abb. 2.3).

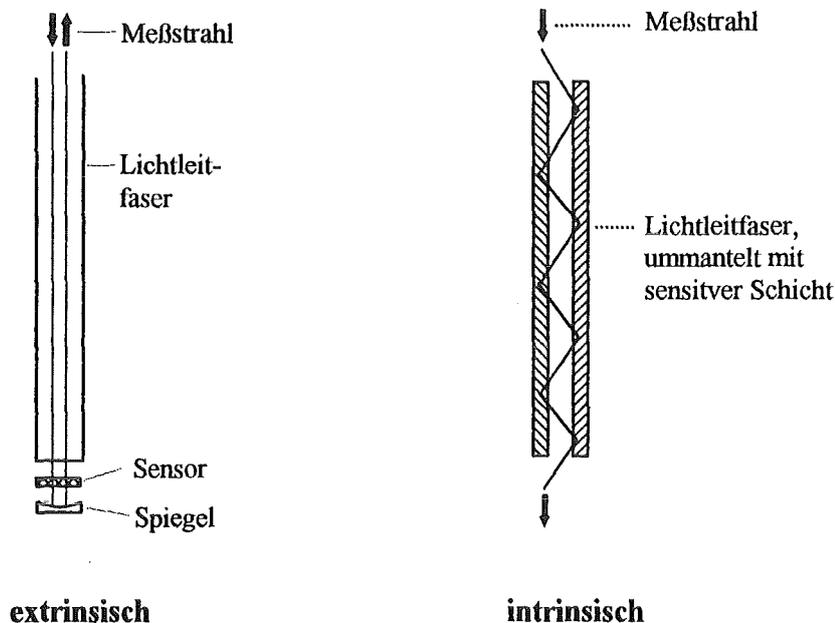


Abb. 2.3: Schematische Darstellung von extrinsischen und intrinsischen Sensorsystemen mit Lichtleitfasern

Bei extrinsischen Systemen tritt das Meßlicht aus der Faser aus und wird nach der Durchstrahlung der sensitiven Schicht wieder eingekoppelt. Der eigentliche Sensor ist also von der Faser getrennt. Im Gegensatz dazu bilden bei intrinsischen Sensoren Faser und sensitive Schicht eine Einheit. Meist ist die Schicht als Faserummantelung aufgebracht. Da das Meßlicht beim Durchgang durch den Lichtleiter bei jeder Reflexion an der Faserwand auch etwa eine Wellenlänge tief in die Faserummantelung eindringt, kann so eine Wechselwirkung zwischen dem Meßstrahl und dem in der Faserummantelung angereicherten Analyten stattfinden. Diese Art der Detektion wird auch *Detektion im evaneszenten Feld* genannt. Mit dieser Methode können z.B. unpolare Kohlenwasserstoffe erfaßt werden [30].

Bei vielen optochemischen Sensoren werden Farbstoffe in meist transparenten Matrices immobilisiert. Bei Kontakt mit dem Analyten zeigt der Farbstoff eine spektrale Änderung, die als Meßgröße verwendet werden kann. Als Matrixmaterialien werden sowohl hydrophobe organische Polymere wie Polyvinylchlorid (PVC) [31-33] als auch anorganische Stoffe wie Silane [34-37] verwendet. Mit solchen Sensorsystemen wurden bereits eine große Zahl von toxischen Gasen detektiert. Es konnten z.B. CO₂ [27], NH₃ [32,34], SO₂ [35], H₂S [36] und NO [37] gemessen werden. Auch zur Messung der relativen Luftfeuchtigkeit wurden sensitive Schichten entwickelt [33].

Oft handelt es sich bei den immobilisierten Farbstoffen um einfache pH-Indikatoren, die durch die Einwirkung von sauren oder basischen Gasen protoniert bzw. deprotoniert werden. Es werden aber auch andere chemische Reaktionen untersucht. So kann NO bei 200°C mit einem Kobalt-Porphyrin gemessen werden, wobei die NO-Moleküle als Liganden des zentralen Metallatoms wirken [33]. Mit dem gleichen Prinzip kann auch bei Raumtemperatur NH₃ gemessen werden [38], wobei ein Mangan-Porphyrin, immobilisiert in Nitrocellulose, verwendet wird. Allerdings erzeugen auch kleine Schwankungen der Luftfeuchtigkeit bei diesem System sehr starke Sensorsignale. Da die beiden Liganden NH₃ und H₂O geringfügig unterschiedliche spektrale Änderungen hervorrufen, können mit einem aufwendigen mathematischen Auswerteverfahren unter Zuhilfenahme eines neuronalen Netzes die beiden Spezies getrennt erfaßt werden.

Wünschenswert sind jedoch möglichst selektive Schichten, deren Signale mit geringem mathematischen Aufwand in Analytkonzentrationen umgerechnet werden können.

Oft auftretende Probleme bei optochemischen Sensoren sind vor allem die begrenzte Stabilität der sensitiven Schichten [26,28]. Bei Verwendung in Lösungen kann der Farbstoff aus der Matrix ausgetragen werden, bei der Detektion von Gasen kann der Farbstoff durch Lichteinwirkung oder durch chemische Reaktionen zerstört werden. Daher wird versucht, den Farbstoff einerseits durch kovalente Anbindung an die Matrix vor einem Austrag zu schützen und andererseits durch eine günstige Meßanordnung möglichst gegen schädliche Umwelteinflüsse abzusichern. Umgebungs- und Streulichteinflüsse können durch eine Modulation des Meßlichtes eliminiert werden.

Da in den meisten Fällen die Kinetik der Sensoren durch die Diffusion bestimmt wird, werden sehr dünne Filme entwickelt, um kurze Ansprechzeiten realisieren zu können [39,40].

Im Falle der optochemischen Biosensoren [41] besteht das Hauptproblem darin, die zur Detektion verwendeten Biomoleküle so in einer geeigneten Matrix zu immobilisieren, daß sie noch genügend biologische Aktivität in der Matrix aufweisen.

2.2 UV/VIS-Spektroskopie

Der Wellenlängenbereich der Spektroskopie mit ultraviolettem (UV) und sichtbarem (visible, VIS) Licht erstreckt sich etwa von 180 nm bis 700 nm [42]. Dies entspricht Energien von 1,8 eV bis etwa 7 eV (Elektronenvolt). Diese Energien sind notwendig, um Elektronen in Atomen und Molekülen in angeregte Zustände anzuheben. Daher wird diese Spektroskopieart auch *Elektronenanregungs-Spektroskopie* genannt.

Einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und der Analytkonzentration beschreibt das *Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz*:

$$E = \log(I_0 / I) = \varepsilon * c * d$$

mit E = Extinktion (engl: absorbance)

I_0 = Intensität des Lichtes vor der Probe

I = Restintensität des Lichtes nach Durchgang durch die Probe

ε = wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient (Einheit: $l/(\text{mol} * \text{cm})$)

c = Konzentration der zu messenden Substanz (Einheit: mol/l)

d = optische Weglänge in der Meßküvette (Schichtdicke; Einheit: cm)

Neben der Extinktion wird oft die Durchlässigkeit T (engl: transmittance) der Probe angegeben:

$$T = I/I_0 * 100 (\%)$$

Die direkte Proportionalität zwischen der Extinktion und der Konzentration der Analytmoleküle ist allerdings nicht in allen Fällen gegeben. Bei zu hoher Analytkonzentration kann die Lichtschwächung in der Probe so groß werden, daß nicht mehr alle Moleküle im Lichtstrahl vollständig zur Absorption beitragen. Der Extinktionskoeffizient ist in geringem Maß von der Temperatur abhängig, daher verfälschen starke Temperaturänderungen in der Meßlösung das Ergebnis. Auch chemische Prozesse in der Meßlösung (Hydrolyse, Dissoziation und Assoziation

2.3.1 Chemische und spektrale Eigenschaften der metallfreien Farbstoffe

Porphyrine und Phthalocyanine sind aromatische Moleküle. Die Phthalocyanine werden in der Literatur gelegentlich auch der Klasse der Porphyrine zugeordnet und als Tetraazatetrabenzoporphyrine bezeichnet [43].

Abb. 2.5 zeigt noch einmal das Grundgerüst eines Porphyrinmoleküls, das sogenannte *Porphin*. Die verstärkten Linien heben das 18- π -Elektronensystem des Moleküls hervor, das mit dem π -Elektronensystem des 18-Annulens übereinstimmt [44].

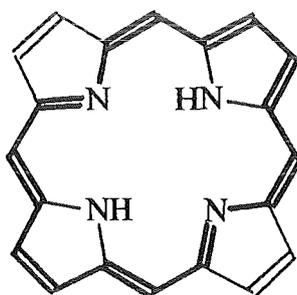


Abb. 2.5: 18- π -Elektronensystem im Porphinmolekül

Dieses System findet sich in gleicher Weise auch in den Phthalocyaninen. Beide Farbstoffklassen gehorchen damit der Hückel-Regel [44,45], wonach aromatische Systeme $(4n+2)$ - π -Elektronen besitzen müssen. Weitere Hinweise für das aromatische Verhalten sind die Planarität und die Farbigkeit der Verbindungen. Einen klaren Beweis liefert das NMR-Spektrum von Porphyrinen [46]. Hier sind die innerhalb des Rings liegenden Protonen hochfeldverschoben, während die äußeren Protonen tieffeldverschoben sind.

Porphyrine und Phthalocyanine zeigen die für Aromaten typischen chemischen Reaktionen. Es lassen sich z.B. an dem Ringsystem durch elektrophile aromatische Substitution eine Vielzahl von Substituenten anbringen [47]. Die Porphyrine und Phthalocyanine sind außerdem sehr temperaturbeständig und absorbieren aufgrund ihres ausgedehnten π -Elektronensystems Licht im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums (400-800 nm). Eine chemische Besonderheit dieser Farbstoffe ist ihre Fähigkeit, mit nahezu allen Metallen des Periodensystems

Komplexe bilden zu können [48]. Auf diese Eigenschaft wird in Kapitel 2.3.2 näher eingegangen.

Porphyrine und Phthalocyanine besitzen charakteristische optische Eigenschaften. Abb. 2.6 zeigt das Absorptionsspektrum von metallfreiem Meso-Tetrasulfonatophenyl-porphyrin (TPPS) in wässriger Lösung.

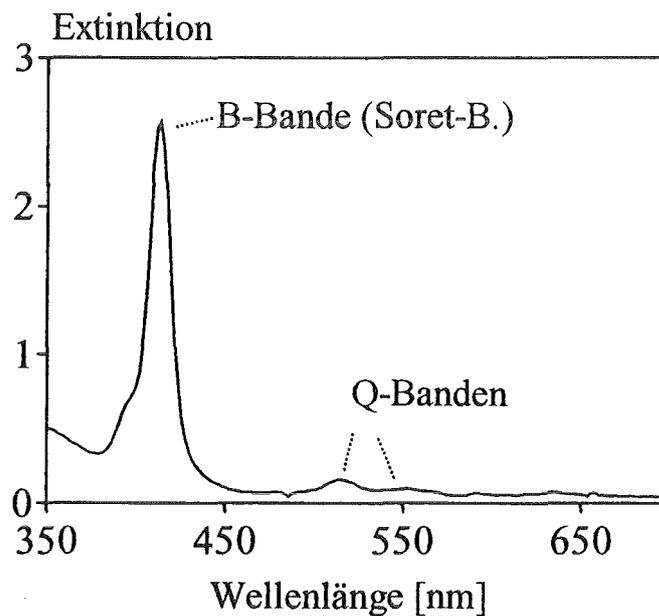


Abb. 2.6: Spektrum von TPPS in wässriger Lösung
($c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$; $\text{pH} = 7$; $T = 23^\circ\text{C}$)

Die starke Absorptionsbande im Bereich von 380 bis 420 nm wird als *B*- oder *Soret*-Bande [43] bezeichnet. Die Extinktionskoeffizienten dieser Bande liegen bei verschiedenen Porphyrinen in der Größenordnung von 10^5 - $10^6 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$. Diese Absorptionsbande ist dem $(\pi-\pi^*)$ -Übergang zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Porphyrins zuzuordnen [49]. Zwischen 500 und 700 nm treten weitere Absorptionsbanden auf, die als *Q*-Banden bezeichnet werden. Ihre Extinktionskoeffizienten sind im Vergleich zur Soret-Bande etwa um den Faktor 10-20 kleiner. Auch unterhalb von 380 nm können bei manchen Porphyrinen noch schwache *L*, *M* und *N*-Banden auftreten, die Elektronenübergängen mit geringerer Wahrscheinlichkeit zuzuordnen sind.

Die Absorptionsspektren der Phthalocyanine unterscheiden sich von denen der Porphyrine. Wie aus dem Spektrum von metallfreiem Phthalocyanin-Tetrasulfonat in Abb. 2.7 ersichtlich ist, liegt die stärkste Absorptionsbande dieser Verbindungen im sichtbaren Bereich des Spektrums bei etwa 600 nm.

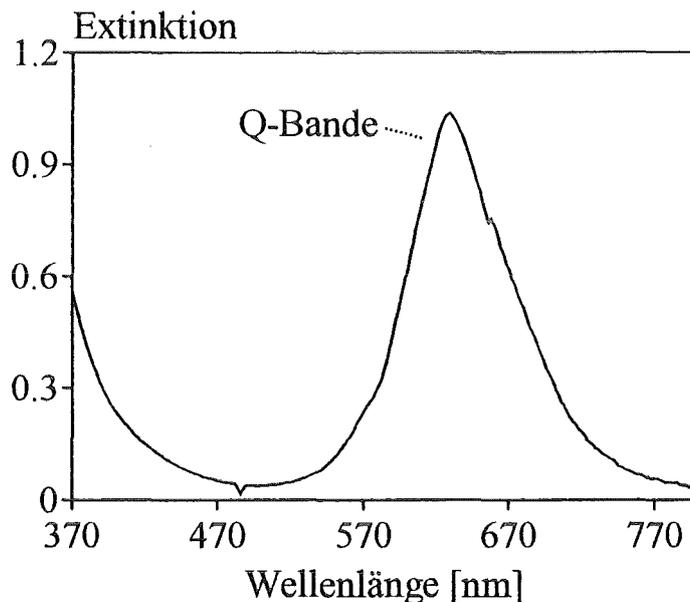


Abb. 2.7: Spektrum von PcTs in wässriger Lösung
($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $d = 1$ cm; $pH = 7$; $T = 23^\circ C$)

Die Soret-Bande der Phthalocyanine ist im Vergleich zu den Porphyrinen in den UV-Bereich verschoben [43]. Sie erscheint zwischen 250 und 350 nm (in Abb. 2.7 nicht dargestellt). Die Q-Banden liegen im Bereich von 550 bis 650 nm. Die Extinktionskoeffizienten dieser Q-Banden sind denen der Porphyrine vergleichbar (ca. 10^4 dm³/(mol*cm)). Auch die Metallkomplexe der Phthalocyanine zeigen ähnliche Verschiebungen gegenüber den metallfreien Verbindungen wie dies bei den Porphyrinen der Fall ist.

2.3.2 Eigenschaften und Einteilung der Metallkomplexe von Porphyrinen und Phthalocyaninen

Porphyrine und Phthalocyanine können mit nahezu allen Metallen des Periodensystems Komplexe bilden (Abb. 2.8). Einige dieser Metallkomplexe werden von der Natur in lebenden Organismen gebildet. Als Beispiel kann die Häm-Gruppe im Hämoglobin, dem roten Blutfarbstoff, genannt werden, die für den Sauerstofftransport im Blut verantwortlich ist [50]. Hier handelt es sich um ein Eisen(II)-Porphyrin-Komplex. Auch im Chlorophyll, dem Blattgrün, findet sich ein Metall-Porphyrin-Komplex. Hier ist ein Magnesium(II)-Ion komplexiert, wobei einer der Pyrrolringe im Chlorophyll in der Dihydro-Form vorliegt [51]. Im Vitamin B₁₂ ist ein Cobalt-Ion in einem porphyrinähnlichen Liganden, einem sogenannten *Corrin*, komplexiert.

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|
| Li | | | | | | | | | | | | B | | |
| Na | Mg* | | | | | | | | | | | Al | Si | |
| K | Ca | Sc | Ti | V* | Cr | Mn* | Fe* | Co* | Ni* | Cu* | Zn* | Ga | Ge | As |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi |
| | | | | Pr | Eu | Yb | | | | | | | | |
| | | | Th | | | | | | | | | | | |

Abb. 2.8: Übersicht über die Metalle, von denen Komplexe mit Porphyrinen bekannt sind (aus [48]); von den mit Stern versehenen Metallen existieren natürliche Metalloporphyrine

Bei der Darstellung der Metallkomplexe muß zwischen Porphyrinen und Phthalocyaninen unterschieden werden [52]. Während bei den Porphyrinen die Metalle meist in das bereits bestehende Porphyrinmolekül eingesetzt werden, werden die

Metallophthalocyanine aus den monomeren Phthalodinitril-Einheiten und dem Metallion schrittweise synthetisiert.

Die verschiedenen Metalloporphyrine zeigen teilweise recht unterschiedliche Eigenschaften. Der für die Metallkomplexierung in der Ringebene zur Verfügung stehende Raum durchmißt etwa 130 pm [53]. Ionen wie Cu^{2+} mit einem Ionenradius von 71 pm können daher in der Ringebene komplexiert werden und bilden aufgrund der vierfachen Koordination sehr stabile Komplexe. Diese Komplexe werden auch durch hohe Temperaturen oder durch starke Säuren nicht zerstört. Im Phthalocyanin-System ist der zur Komplexierung freie Raum um etwa 10 pm kleiner als in den Porphyrinen, da die Stickstoff-Atome, die die CH-Brücken ersetzen, kleiner sind als die C-Atome [53]. Auch hier bilden kleine Ionen wie Cu^{2+} sehr stabile Komplexe. So kann Cu-Phthalocyanin im Vakuum bei 500°C unzersetzt sublimiert werden [54].

Große Ionen wie z.B. Pb^{2+} mit einem Ionenradius von 112 pm können dagegen nicht mehr in der Ringebene komplexiert werden. Diese Ionen bilden mit den Porphyrinen sogenannte *Sitting at Top (SAT)*-Komplexe, da diese Ionen im Komplex oberhalb der Ringebene liegen [50]. Weiterhin können auch zwei Metalle an einem Porphyrinring koordiniert oder ein Metallion von zwei Porphyrinen umgeben sein. Die Metallkomplexe von Porphyrinen und Phthalocyaninen können daher zum einen in normale Komplexe und SAT-Komplexe und zum anderen nach ihrer äquatorialen Stöchiometrie eingeteilt werden.

2.3.4 Spektrales Verhalten der Metallkomplexe

Die Symmetrie des neutralen Porphyrin- bzw. Phthalocyaninmoleküls unter der Annahme vollständig delokalisierter π -Elektronen ist D_{2h} . Wird das Molekül zweifach protoniert oder deprotoniert oder wird ein Metallion komplexiert, so nähert sich die Symmetrie des Moleküls einer D_{4h} -Symmetrie an. Diese Symmetrieveränderung hat Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften des Moleküls. In Abb. 2.9 ist das Spektrum von metallfreiem, neutralem TPPS (pH 7) in wäßriger Lösung und das Spektrum von Co-TPPS abgebildet.

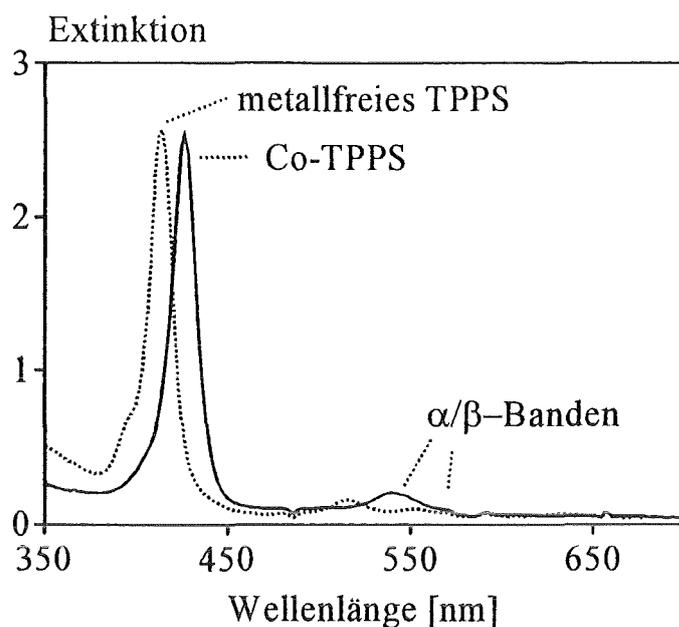


Abb. 2.9: Spektren von metallfreiem, neutralem TPPS und Co-TPPS in wässriger Lösung ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $d = 1$ cm; $pH = 7$; $T = 23^\circ C$)

Wie Abb. 2.9 zeigt, sind die Banden des Metalloporphyrins bathochrom, d.h. zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Außerdem sind die Q-Banden des metallfreien Porphyrins im sichtbaren Bereich des Spektrums bei etwa 600 nm auf zwei Banden (Q_α und Q_β -Banden) reduziert. Bei manchen Metalloporphyrinen, z.B. bei Mn-TPPS, tauchen im Bereich von 380-410 nm noch intensive Absorptionsbanden auf, die auf charge-transfer-Übergänge zwischen Metall und Ligand zurückzuführen sind.

Auch bei den Phthalocyaninen zeigen sich vergleichbare Änderungen im Spektrum, wie Abb. 2.10 zeigt. Auch hier werden die Q-Banden bathochrom verschoben. Allerdings sind die spektralen Unterschiede zwischen metallfreiem Farbstoff und Metallkomplex weniger stark ausgeprägt als dies bei den Porphyrinen der Fall ist.

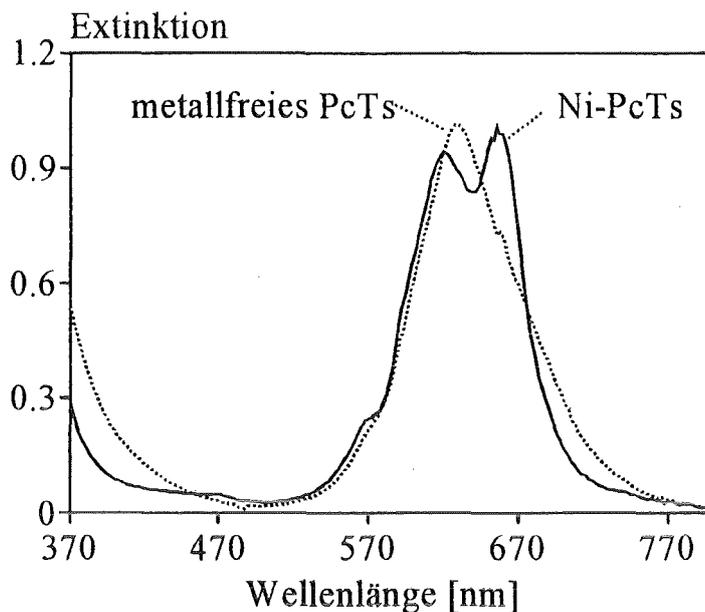


Abb. 2.10: Spektren von metallfreiem, neutralem PcTs und Ni-PcTs in wässriger Lösung ($c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$; $\text{pH} = 7$; $T = 23^\circ\text{C}$)

Die optischen Eigenschaften der Metallkomplexe von Porphyrinen und Phthalocyaninen werden auch durch Substituenten am Porphyrin bzw. Phthalocyanin beeinflusst. Bei Tetraarylporphyrinen besitzen Substituenten in der ortho-Position noch einen gewissen Einfluß auf das Absorptionsverhalten, während para-Substituenten nur geringe Auswirkungen zeigen [55].

Weiterhin haben auch die axialen Liganden am zentralen Metallion einen Einfluß auf das optische Verhalten der Farbstoffe [56,57]. Da diese Liganden bei vielen Metallen nur sehr schwach gebunden sind, können sie durch stärkere Liganden verdrängt werden. Dieser Effekt wurde schon mehrfach zur Detektion von verschiedenen Anionen in Lösung, z.B. Cyanid [58,59], oder zur Detektion von toxischen Gasen wie NO und NH_3 [37,38] ausgenutzt. Abb 2.11 zeigt den Einfluß von axialen Liganden am Beispiel von Cyanid als Ligand in wässriger Lösung mit Fe-TPPS als Rezeptormolekül. Der pH-Wert der Lösung wird bei der Cyanid-Zugabe konstant gehalten. Bei diesem Beispiel für den Austausch von axialen Liganden sind schon in Lösung besonders starke spektrale Änderungen zu beobachten. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Soret-Bande des Fe-

Porphyrins durch die Komplexbildung von Cyanid-Molekülen zu höheren Wellenlängen hin verschiebt.

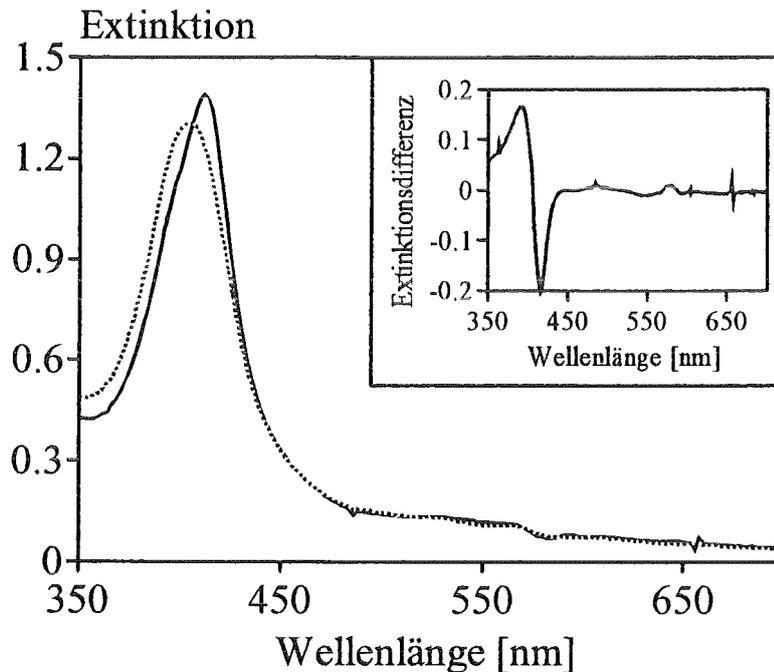


Abb. 2.11: Spektren von Fe-TPPS in Puffer pH 7 vor (gepunktete Linie) und nach (durchgezogene Linie) Zugabe von 0,2 ml einer 0,01 m KCN-Lösung ($c(\text{CN}^-) = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$; $T = 23^\circ\text{C}$)
 Inset: Differenzspektrum

Im Differenzspektrum sind zwei Punkte maximaler Extinktionsänderung zu sehen (392 nm und 418 nm). Diese Wellenlängen könnten zur optischen Messung von Cyanid verwendet werden. Ein analoges Prinzip wurde bereits zur Entwicklung eines optochemischen HCN-Biosensors eingesetzt [41]. Als Rezeptormolekül wird Methämoglobin verwendet, das als aktive Gruppe ein Fe-Porphyrin enthält.

Auch andere Moleküle können als axiale Liganden wirken. Liegt Co-TPPS in wässriger Lösung vor, dann bewirkt die Zugabe von Ammoniaklösung bei konstantem pH-Wert eine deutliche spektrale Änderung. Dieses Prinzip wurde in der vorliegenden Arbeit zur Detektion von NH_3 herangezogen, wobei als Rezeptorfarbstoff ein wasserlösliches Ni-Phthalocyanin eingesetzt wurde.

2.4 Der Sol-Gel-Prozeß

In der vorliegenden Arbeit wurden die Rezeptorfarbstoffe mittels des Sol-Gel-Verfahrens in dünnen, porösen, glasartigen Schichten immobilisiert. Als Sol-Gel-Prozeß wird ein Verfahren bezeichnet, bei dem aus einer Eduktmischung, dem sogenannten *Sol*, bestehend aus einem Silanmonomeren (meist ein Alkoxysilan) und weiteren Komponenten, durch Polykondensationsprozesse ein Gel erzeugt wird [60,61]. Dieses Gel kann durch nachfolgende Wärmebehandlung in ein Glas überführt werden. Die Formgebung der erzeugten Glasprodukte kann sehr stark variiert werden. Sie reicht von Fasern über dünne Schichten bis zu massiven Keramiken (Abb. 2.12).

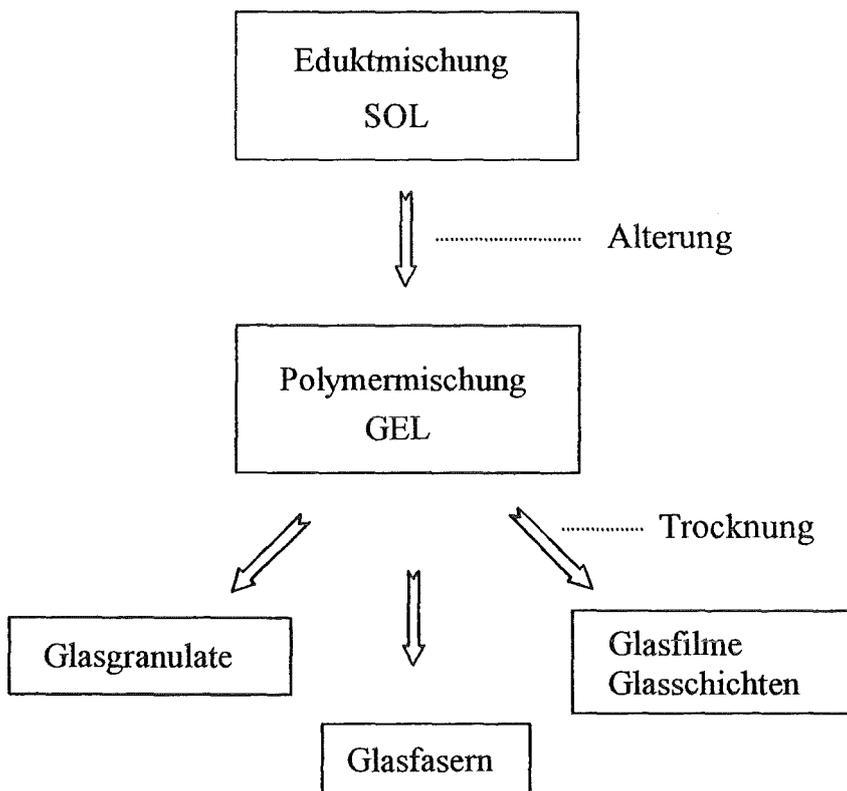


Abb. 2.12: Schematischer Ablauf des Sol-Gel-Prozesses

2.4.1 Reaktionskomponenten und -mechanismus

Der Ablauf des Sol-Gel-Prozesses kann in zwei Schritte unterteilt werden: die Gelbildung durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen und die Ausbildung einer porösen Glasstruktur durch anschließende thermische Nachbehandlung [60].

Im Sol, bestehend aus einem Alkoxysilan (Tetramethoxysilan), Wasser, einem Lösungsmittel (Methanol), einem Katalysator (NaOH oder HCl) und einer oberflächenaktiven Substanz (Triton), findet zuerst eine Hydrolyse der Methoxy-Gruppen des Tetramethoxysilans statt. Durch Polykondensationsreaktionen bilden sich im Verlauf der Reaktion polymere Strukturen mit unterschiedlichen Si-O-Si-Bindungsanteilen.

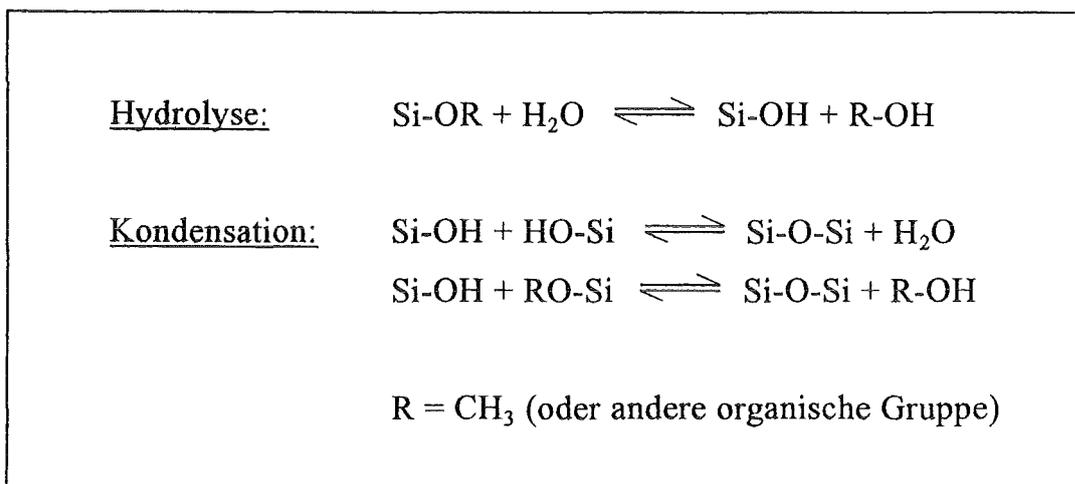


Abb. 2.13: Reaktionsschritte im Sol-Gel-Prozeß

Durch die anschließende Trocknung bei hohen Temperaturen werden die im Gel vorhandenen Wasser- und Lösungsmittelreste entfernt und die Vernetzung der Struktur gesteigert, so daß im Idealfall wie bei einem Glas nur Si-O-Si-Bindungen vorliegen. Da die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Schichten nur bei Raumtemperatur getrocknet wurden, ist die Matrix nicht als Glas, sondern eher als getrocknetes Gel mit einem gewissen Restgehalt an Wasser und Lösungsmittel zu betrachten [62].

2.4.2 Anwendungen des Sol-Gel-Verfahrens

Die mittels des Sol-Gel-Verfahrens herstellbaren Gele und Gläser finden Anwendung in der Optik, Elektronik und Solartechnik [63]. Da die Trocknung auch bei milden Temperaturen erfolgen kann, eignet sich das Verfahren auch zur Immobilisierung von organischen Molekülen [61,64]. Es ist auch bereits die Immobilisierung von sehr empfindlichen Biomolekülen in Sol-Gel-Gläser gelungen [65]. Die so herstellbaren, farbstoffdotierten Schichten sind transparent und chemisch und thermisch stabil.

3. Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien und Reagenzien

Die verwendeten Chemikalien und Reagenzien wurden in p.A.-Qualität von den Firmen Merck (Darmstadt), Fluka (Neu-Ulm) und Aldrich (Steinheim) bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Farbstoffe Meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)-porphyrin (TPPS) und Phthalocyanin-Tetrasulfonat (PcTs) wurden von der Firma Porphyrin Products (Logan, Utah, USA) bezogen, Meso-Tetra(4-n-methylpyridyl)-porphyrin-tetraiodid (TMPyP) von der Firma Alfa Products (Karlsruhe), und die Metallo-Phthalocyanine (Me-PcTs) von der Firma Aldrich. Abb. 3.1 zeigt die Strukturformeln der verwendeten metallfreien Farbstoffe.

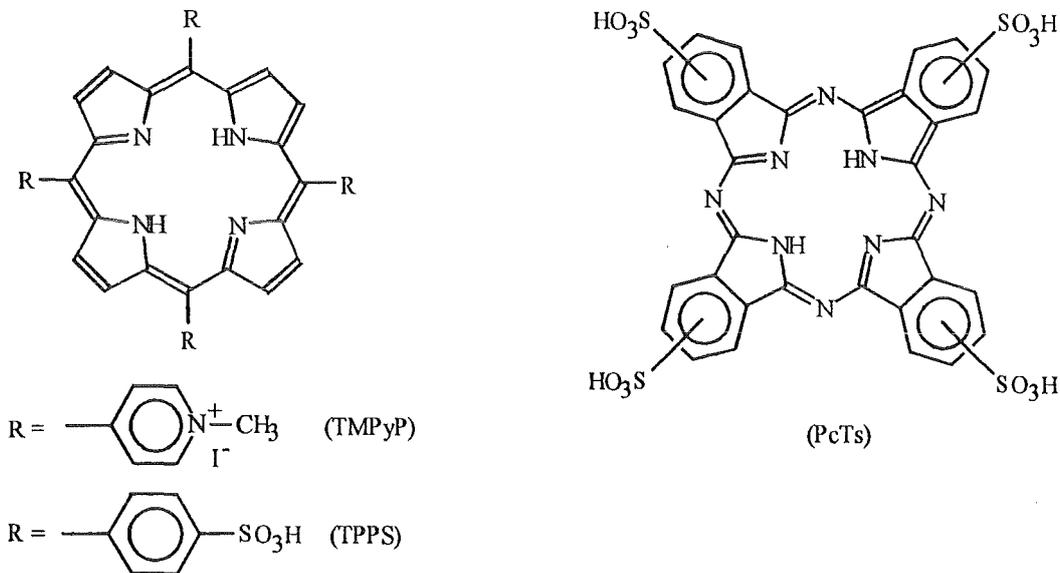


Abb. 3.1: Strukturformeln von TMPyP, TPPS und PcTs (metallfrei)

Für die Untersuchung der pH-Abhängigkeit verschiedener Farbstoffe in Lösung und im immobilisierten Zustand wurde ein Universalpuffer verwendet, der im Bereich von pH 2 bis pH 12 eingesetzt werden kann. Die Pufferlösung wurde aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

- 1000 ml entmineralisiertes Wasser
- 13,7 g NaOH
- 3,5 g Borsäure
- 7,0 g Citronensäure-Monohydrat
- 2,3 ml o-Phosphorsäure (85 %)

Bei allen Versuchen in Lösung wurde entmineralisiertes Wasser verwendet.

3.2 Gasmischungen und Trägergase

Als Trägergas wurde synthetische Luft verwendet. Die Analytgase wurden in Verdünnungen von 1000 ppm (NO, NO₂, HCl, NH₃, CH₃NH₂, SO₂, H₂S, CO und CO₂) und 100 ppm (NH₃, HCN) in Stickstoff oder in synthetischer Luft von der Firma Messer Griesheim bezogen. Alle Analytgase waren vom Hersteller mit Analysenzertifikat versehen.

Mit den vorhandenen Gasmisch- und Befeuchtungsanlagen (siehe Kapitel 3.5.1) konnte die gewünschte Analytgaskonzentration und -feuchte eingestellt werden. Die Analytgase konnten maximal um den Faktor 5000 verdünnt werden.

3.3 Synthese der Metalloporphyrine

Als Vorlage für die Synthese der Metalloporphyrine dienten Vorschriften von Hambright und Buchler [48,52].

Synthese:

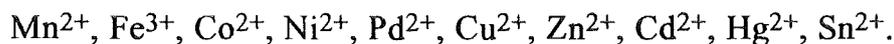
20 mg TPPS (0,002 mol) oder 24 mg TMPyP (0,002 mol) werden in 20 ml entionisiertem Wasser gelöst (0,001 m Lösung).

Der pH-Wert dieser Lösung wird mit NaOH/HCl auf pH 6 eingestellt. Zu der Lösung werden dann 0,02 mol des entsprechenden Metallsalzes zugegeben (10-facher Überschuß), wobei der pH-Wert nach vollständigem Lösen der Salze wieder auf pH 6 eingestellt wird. Das Gemisch wird bis zum vollständigen Umsatz unter

Rückfluß gekocht. Der Ablauf der Reaktion wird durch spektroskopische Messungen in regelmäßigen Abständen überprüft. Ist kein freier Farbstoff im UV/VIS-Spektrum mehr zu erkennen, wird die Reaktion beendet.

Die erhaltenen Lösungen werden im Dunkeln aufbewahrt und ohne weitere Nachbehandlung zur Immobilisierung verwendet.

Folgende Metallionen konnten nach dem beschriebenen Verfahren komplexiert werden:



3.4 Immobilisierung der Farbstoffe nach dem Sol-Gel-Verfahren

3.4.1 Eduktmischungen und Verfahrensparameter

Die sensitiven Farbstoffe wurden in dünnen, glasartigen Filmen immobilisiert, die mittels des Sol-Gel-Verfahrens [60,61] hergestellt wurden. In der Ausgangsmischung des Sol-Gel-Verfahrens, dem Sol, wurden folgende Komponenten zu einem sogenannten *Cocktail* gemischt:

- wäßrige Farbstofflösung (sensitives Reagenz)
- Methanol (Lösungsmittel)
- Tetramethoxysilan (TMOS; Monomerkomponente)
- methanolische Triton-Lösung (70mg Triton/ml Methanol)
(Triton X-100 (Serva Heidelberg; Octylphenol-polyethylenglycolether (rein); ermöglicht als Detergenz eine bessere Oberflächenbenetzung)
- HCl oder NaOH (Katalysator)

Die Lösung wurde gut durchmischt und konnte direkt zur Schichtherstellung verwendet werden. Je nach Farbstoff hatte die Mischung eine geringfügig unterschiedliche Zusammensetzung.

Cocktail für die Immobilisierung von TMPyP und dessen Metallkomplexe:

- 200 µl 10^{-3} m Farbstofflösung
- 200 µl Methanol
- 200 µl Tetramethoxysilan (TMOS)
- 50 µl methanolische Triton-Lösung (70 mg Triton/ml Methanol)
- 50 µl 0,01m NaOH

Cocktail für die Immobilisierung von TPPS und dessen Metallkomplexe:

- 200 µl 10^{-3} m Farbstofflösung
- 200 µl Methanol
- 200 µl Tetramethoxysilan
- 50 µl methanolische Triton-Lösung (70 mg Triton/ml Methanol)
- 50 µl 0,1m HCl

Cocktail für die Immobilisierung von PcTs und dessen Metallkomplexe:

- 200 µl 10^{-2} m Farbstofflösung
- 200 µl mit Farbstoff gesättigte, methanolische Lösung
- 200 µl Tetramethoxysilan
- 50 µl methanolische Triton-Lösung (70 mg Triton/ml Methanol)

Der positiv geladene Farbstoff TMPyP konnte mit NaOH als Katalysator (alkalische Katalyse) gut immobilisiert werden, während der negativ geladene Farbstoff TPPS bessere Extinktionen zeigte bei saurer Katalyse (HCl als Kat.). Im Falle des Phthalocyanins wurde der Farbstoff außer in Wasser auch in Methanol gelöst, um so den Farbstoffgehalt in der Matrix zu erhöhen. Hier war keine Zugabe von Katalysator notwendig, da die wäßrige PcTs-Lösung selbst stark sauer war (pH 2). Alle Arbeiten wurden bei Raumtemperatur und an Raumluft durchgeführt.

Zur Coimmobilisierung von zwei Farbstoffen wurden folgende Mischungen im Sol eingesetzt:

Coimmobilisierung von TPPS und Ni-TPPS:

- 100 μl 10^{-3}m TPPS-Lösung und 100 μl 10^{-3}m Ni-TPPS-Lösung
- weitere Komponenten wie bei TPPS

Coimmobilisierung von Ni-PcTs und Cu-TPPS

- 100 μl 10^{-2}m Ni-PcTs-Lösung und 100 μl 10^{-3}m Cu-TPPS-Lösung
- weitere Komponenten wie bei PcTs

3.4.2 Herstellung dünner Schichten mit dem Spin-Coating-Verfahren

Von den Cocktails wurden nun je 300 μl auf eine ruhende Glasscheibe aufpipettiert. Nach einer Vorvernetzungszeit von 10 min wurde die Mischung bei 2000 U/min abgeschleudert. Abb. 3.2 zeigt den für das Spin-Coating-Verfahren verwendeten Adapter, der in eine Zentrifuge eingebaut wurde.

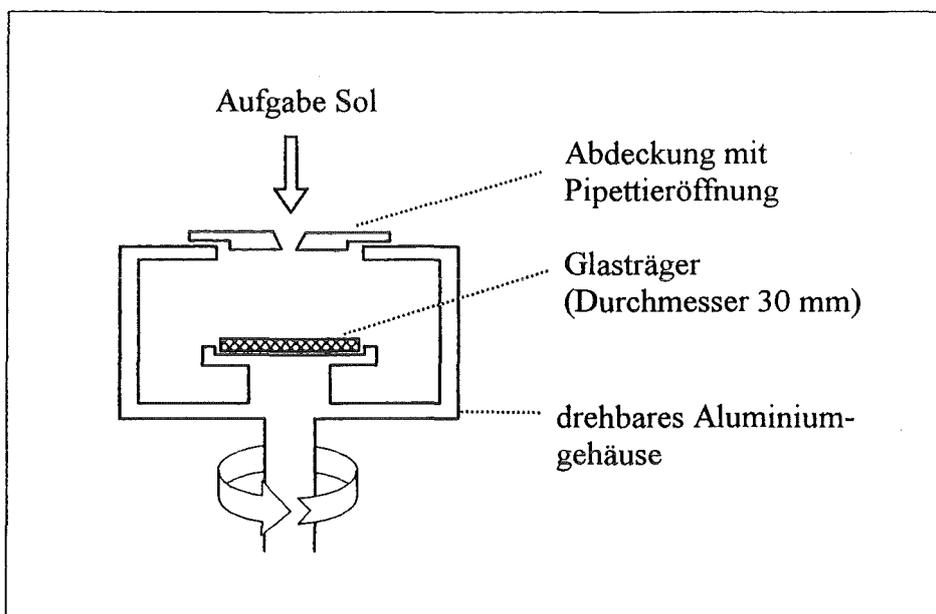


Abb. 3.2: Adapter für das Spin-Coating-Verfahren

Die Schichten wurden nach der Herstellung einen Tag bei Raumtemperatur getrocknet und konnten dann zu Messungen eingesetzt werden.

Die Dicke der hergestellten Schichten wurde mit einem Tastschnittgerät (Fa. Tencor Instruments, USA) vom Typ P-2 gemessen.

Abb. 3.3 zeigt einen schematischen Überblick über die gesamte Schichtherstellung.

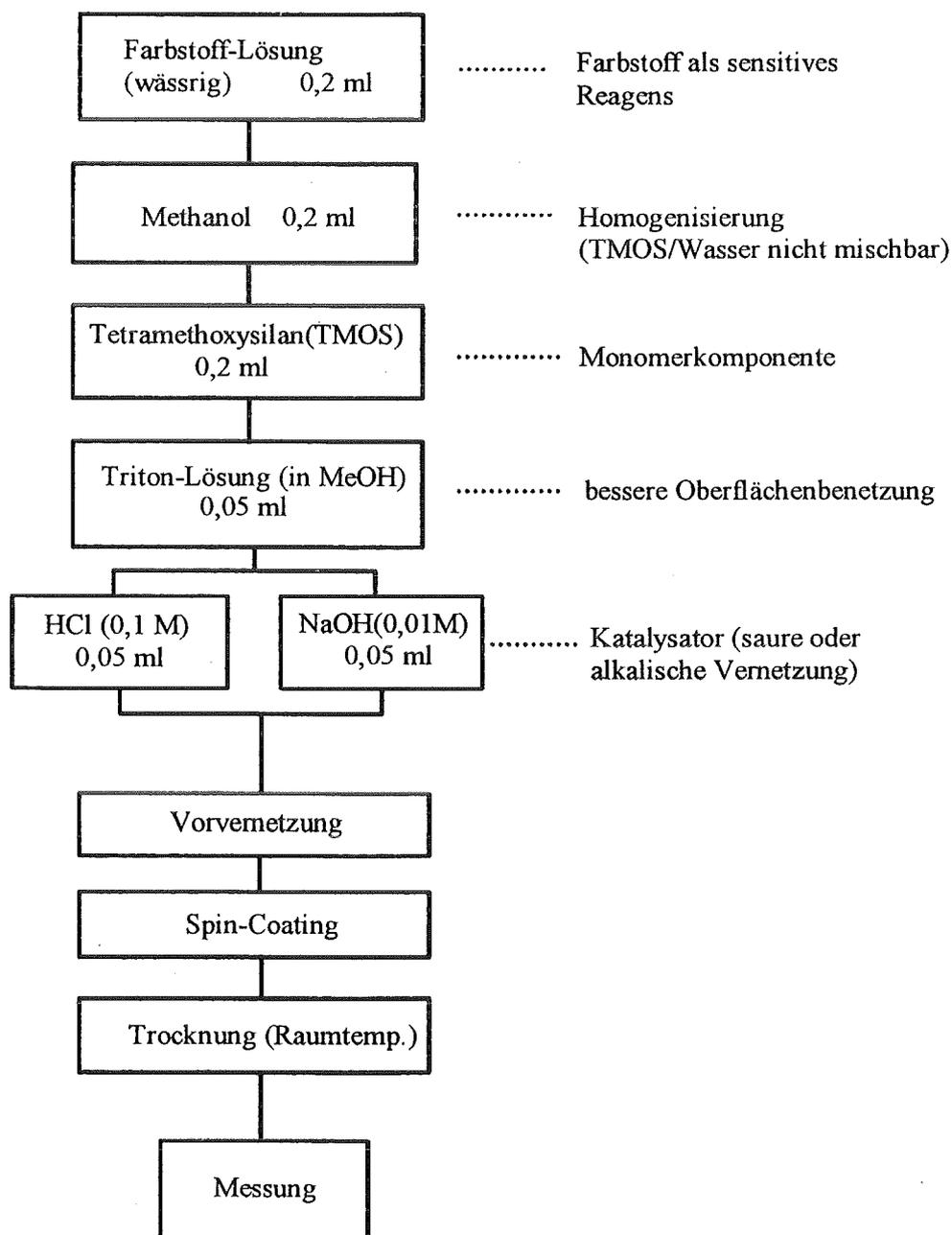


Abb. 3.3: Schematischer Überblick über die Herstellung von sensitiven Schichten mittels des Sol-Gel-Verfahrens

3.5 Apparativer Meßaufbau

3.5.1 Gasmischanlagen und Befeuchtungseinheit

Zur Verdünnung und Befeuchtung der Analytgasen wurden zwei Anlagen eingesetzt, die beide von der Firma Helantec, Bruchsal bezogen wurden. Bei der einen Anlage wurden die Gasströme über kritische Düsen gemischt. Diese Anlage konnte nur manuell bedient werden. Bei der zweiten Anlage wurden die Gase über 3 Mass-Flow-Controller (MFC) gemischt. Diese Anlage konnte sowohl manuell als auch automatisch über einen Rechner gesteuert werden. Bei beiden Anlagen wurde der Gasstrom nach der Verdünnung in einer Befeuchtungseinheit auf die gewünschte Feuchtigkeit eingestellt.

Manuelle Gasmischanlage mit kritischen Düsen

Die Anlage besitzt zwei Düsen für den Trägergasstrom und acht Düsen für den Analytgasstrom. Bei diesen Düsen handelt es sich um Metallscheiben mit einer kleinen Bohrung. Bei konstanten Drücken vor und nach der Düse und konstanter Temperatur ist der Gasfluß durch die Düsen nur von der Größe der Bohrungen abhängig. Der auf die gewünschte Konzentration verdünnte Analytgasstrom wird dann über zwei MFC in einen Teilgasstrom aufgeteilt, der in die Befeuchtungseinheit und dann zur Meßküvette geführt wird, und in einen Restgasstrom, der verworfen und der Abluft zugeführt wird.

Mit dieser Anlage lassen sich Verdünnungen im Bereich 1:1 bis 1:5000 einstellen.

Automatische Gasmischanlage mit MFC

Die Anlage ist mit drei MFC ausgerüstet. Über zwei MFC wird der trockene Analytgasstrom verdünnt, der dritte MFC regelt die Befeuchtung des Analytgasen. Alle drei MFC werden über einen Rechner gesteuert, wobei die Einstellungen einzeln eingegeben werden oder per Software über eine beliebige Zeitspanne hinweg geregelt werden können.

Mit dieser Anlage ist eine Verdünnung von 1:2 bis 1: 200 einstellbar.

Beide Anlagen besitzen eine identische externe Befeuchtungseinheit, in der ein Teilgasstrom (Trägergas) bei 70°C mit Wasserdampf gesättigt und dann dem trockenen, verdünnten Analytgas zugeführt wird. Die Befeuchtungseinheit besteht aus drei Waschflaschen, die in einem 70°C warmen Wasserbad gelagert sind. In der ersten Waschflasche strömt ein Trägergasstrom durch bidestilliertes Wasser. Die zweite Waschflasche dient als Kondensatabscheider, und in der dritten Waschflasche wird der feuchte Trägergasstrom mit dem trockenen Analytgasstrom vermischt. Das Volumen der einzelnen Waschflaschen beträgt etwa 100 ml. Der befeuchtete Analytgasstrom wird dann der Meßküvette zugeführt. Der Gesamtgasfluß beträgt bei beiden Anlagen 100-200 ml/min.

Abb. 3.4 zeigt schematisch den Aufbau der Befeuchtungseinheit.

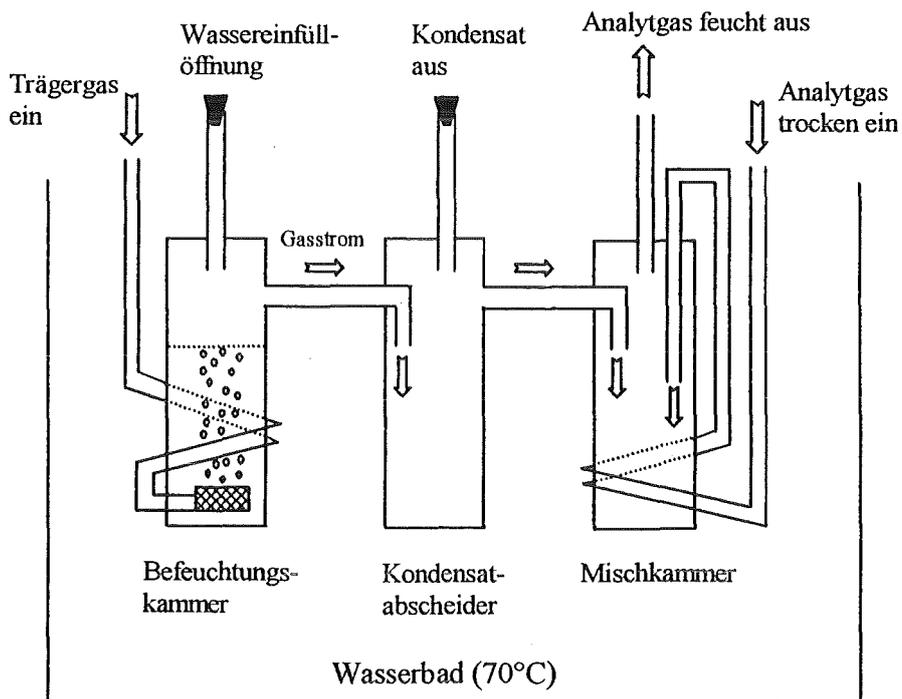


Abb. 3.4: Befeuchtungseinheit

Beide Gasmischanlagen wurden in regelmäßigen Abständen mit einem Sauerstoffanalysator (Typ Helox-2, Fa. Helantec, Bruchsal) und reinem Sauerstoff als Analytgas auf ihre Genauigkeit geprüft.

In Abb. 3.5 ist noch einmal der Gesamtaufbau der beiden Gasmischsysteme im Überblick dargestellt.

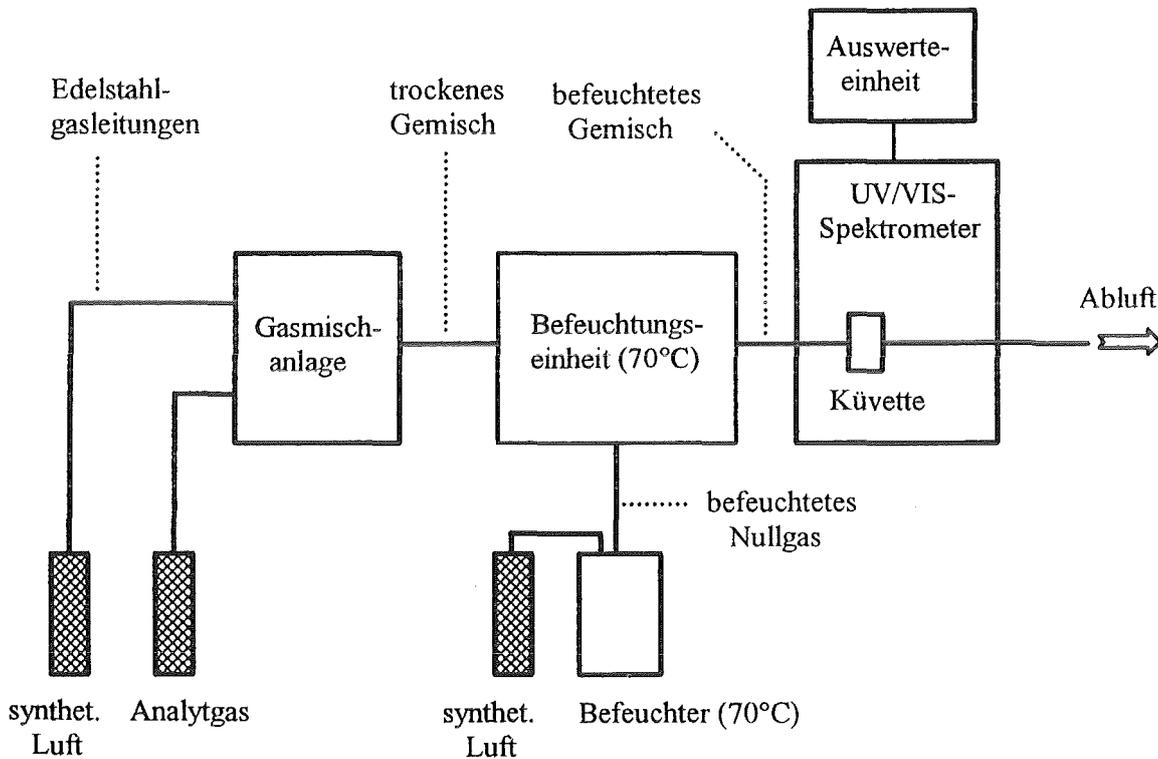


Abb. 3.5: Aufbau der Gasmischsysteme

3.5.2 Spektrometer und Durchflußküvette

Alle Messungen wurden mit einem Einstrahl-Diodenarray-UV/VIS-Spektrometer der Fa. Hewlett-Packard, Typ 8452A, durchgeführt.

In den Strahlengang des Spektrometers wurde eine Durchflußküvette aus Plexiglas eingesetzt (Abmessungen 4,5 cm * 4,5 cm * 2 cm), in die die Glasträger (Durchmesser 3 cm) mit den sensitiven Schichten als Fenster eingebaut waren. Die Küvette ist in Abb. 3.6 dargestellt.

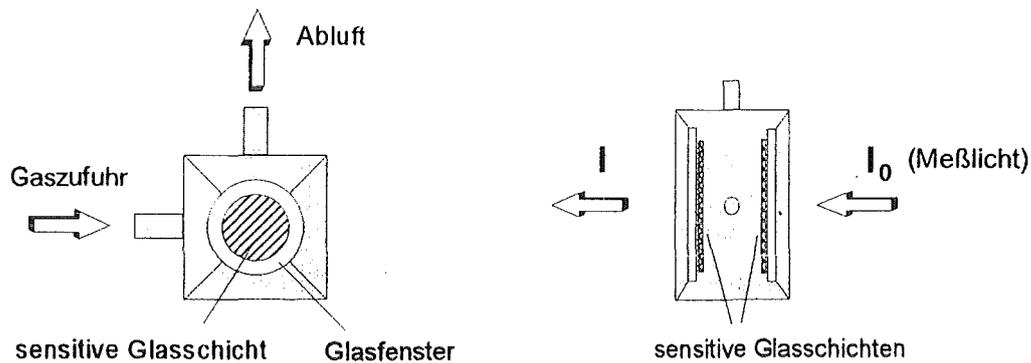


Abb. 3.6: Durchflußküvette

3.5.3 Miniaturisierter Leuchtdioden (LED)-Meßaufbau

Da das optische Signal, das der Farbstoff Ni-PcTs in Kontakt mit Ammoniak bewirkt, in einem Wellenlängenbereich liegt, in dem Leuchtdioden (LED) emittieren, kann das Ammoniaksignal auch mit einem miniaturisierten Meßgerät basierend auf zwei LED (Meß- und Referenz-LED) erfaßt werden. Diese Möglichkeit ist wichtig im Hinblick auf die Entwicklung eines kompakten Analysegerätes. Abb. 3.7 zeigt den Aufbau der LED-Meßapparatur, mit der verschiedene Untersuchungen mit Ammoniak durchgeführt wurden (Kap. 4.5.8).

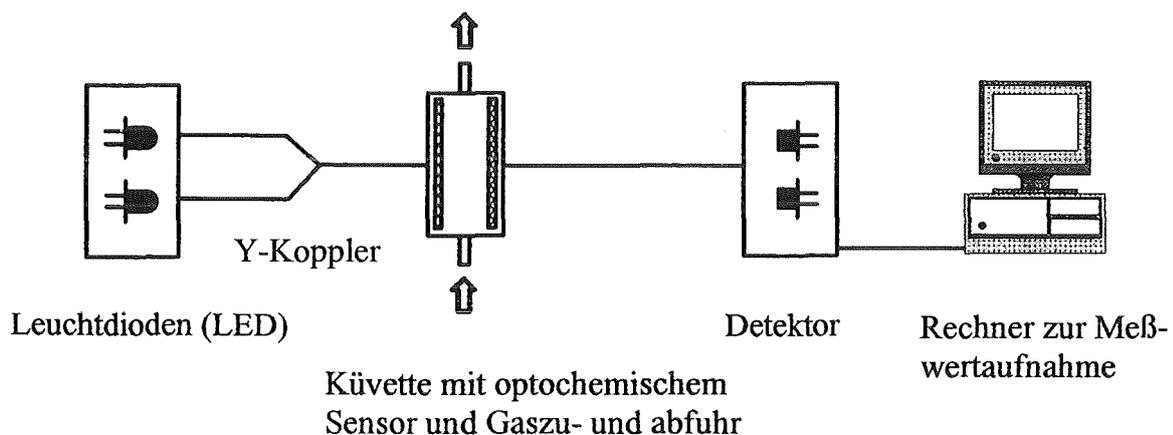


Abb. 3.7: Schematischer Aufbau der LED-Meßapparatur

Die zur Messung verwendete LED hat ihr Intensitätsmaximum bei 590 nm. Bei dieser Wellenlänge zeigt auch das Ammoniaksignal von Ni-PcTs nahezu sein Maximum. Die Referenz-LED strahlt im NIR-Bereich bei 820 nm, einem Wellenlängenbereich, in dem bei Ni-PcTs kein Signal erscheint. Die verwendeten Leuchtdioden werden gepulst betrieben (1 kHz), das Meßlicht wird über Lichtleitfasern von der Strahlungsquelle zur Meßküvette und von dort zum Detektor geführt. Als Detektor wird eine Photodiode verwendet. Am Ausgang des Lock-in-Verstärkers wird schließlich ein Spannungswert ausgegeben, welcher der Differenz des Meß- und Referenzkanals proportional ist.

3.5.4 Referenzmeßgeräte

Sowohl zur Ammoniak-Messung als auch zur Messung der relativen Luftfeuchtigkeit wurden Referenzmeßgeräte verwendet. Es handelt sich in beiden Fällen um kommerziell erhältliche Sensorsysteme.

Feuchtesensor

Handliches Feuchte- und Temperaturmeßgerät mit Keramik-Feuchtesensor; Hersteller Fa. Testoterm (Lenzkirch, Schwarzwald), Typ Testo-610. Meßbereich 0-100% rel. Feuchte und -20-+70°C. Genauigkeit $\pm 2\%$ rel. Feuchte (2% - 98% r.F.) und $\pm 0,4^\circ\text{C}$ (-20 - 0°C) bzw. $\pm 0,2^\circ\text{C}$ (0 - +70°C). Die Lebensdauer des Feuchtesensors wird mit $\gg 1$ Jahr angegeben .

Ammoniak-Sensor

Handmeßgerät für Ammoniak von der Fa. Dräger (Lübeck), Typ Pac II NH₃, mit elektrochemischem Sensor. Nachweisgrenze 1 ppm Ammoniak. Ansprechzeiten im Bereich von wenigen Minuten. Querempfindlichkeiten vor allem gegenüber H₂S und NO₂. Der Sensor muß in regelmäßigen Abständen kalibriert werden. Erwartete Langzeitstabilität: > 1 Jahr.

Für die anderen Analytgasen wurden keine Referenzmeßgeräte eingesetzt, da die Analytgasen vom Hersteller mit Analysenzertifikat geliefert wurden.

3.6 Fehlerbetrachtung

In diesem Abschnitt werden kurz mögliche Fehlerquellen angesprochen. Weiterhin wird erläutert, wie die erhaltenen Meßwerte mittels statistischer Verfahren interpretiert werden können, um sinnvolle Fehlergrenzen zu erhalten.

Allgemeine Fehler:

Allgemeine Fehler liegen meist in der Probenvorbereitung. Ungenauigkeiten bei der Einwaage, bei der Pipettierung und anderen Arbeitsgängen führen zu geringen Ergebnisfehlern. Ebenso auch Abweichungen bei der Qualität der verwendeten Reagenzien und Chemikalien. Diese Fehler sind überwiegend zufälliger Natur und vernachlässigbar klein.

Photometer-Fehler:

Das verwendete UV/VIS-Diodenarray-Spektrophotometer weist bestimmte Schwankungen auf, die vom Hersteller folgendermaßen zertifiziert sind:

- Genauigkeit bei 1 AU (440 nm): $\pm 0,005$ AU
(AU = Absorption Units = Extinktions-Einheiten)
- Grundlinien-Rauschen bei 0 AU(500 nm): $< 0,0002$ AU
- Stabilität über 1 h (Messung alle 5 s, 340 nm): $< 0,002$ AU
- Wellenlängen-Reproduzierbarkeit: $\pm 0,05$ nm

Außerdem ist bei einem Photometer zu beachten, daß der relative Fehler des Gerätes bei sehr kleinen und sehr großen Extinktionen groß wird. Bei sehr kleinen Extinktionen verfälscht das Grundlinien-Rauschen des Gerätes den Meßwert, während bei sehr großen Extinktionen nicht mehr alle Moleküle im Strahlengang vollständig zur Absorption beitragen, da bereits auf den ersten Teilstücken des optischen Weges ein beträchtlicher Teil des Meßlichts absorbiert wird (Lambert-Beer'sches Gesetz nicht mehr gültig). Es sollte daher im Bereich von 0,1-1 AU gearbeitet werden.

Statistische Verfahren zur Ermittlung von Fehlergrenzen und Nachweisgrenzen:

Bei der Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung und -kalibration wurden jeweils zehn Sensoren hergestellt und mit Ammoniak beprobt. Aus diesen zehn Meßwerten wurde nach der üblichen Formel die Standardabweichung S ermittelt [66]:

$$S = + \sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum_{i=1}^n (x_i - x')^2}$$

mit x_i = Meßwert

x' = arithmetischer Mittelwert der Meßwerte

n = Anzahl der Meßwerte

Es wird auch die relative Schwankung der Meßwerte ("Variationskoeffizient") S_{rel} in Prozent angegeben:

$$S_{rel}(\%) = \frac{S}{x'} * 100$$

Da zur Berechnung der Standardabweichung nur 10 Werte herangezogen wurden, sind die angegebenen Fehlergrenzen nur als Näherungen zu betrachten.

Auch für die Fitparameter der Kalibrationskurven werden Standardabweichungen angegeben. Für die Berechnungen der Fitparameter wurde das Programm GraFit (Erithacus Software Ltd, Staines, U.K., 1990) eingesetzt. Die zur Berechnung verwendeten Gleichungen und deren Herleitungen werden im Kapitel 4 erläutert. Die Werte für die exakten Kalibrationskurven wurden mit einem Sensor ermittelt.

Zur Ermittlung der Nachweisgrenzen der Sensoren wird auf das Verfahren von H. Kaiser [67] zurückgegriffen, wonach der kleinste noch gültige Meßwert (x_{min}) um

das dreifache der Standardabweichung der Blindwerte (S_{blind}) über dem Mittel der Blindwerte (\bar{x}'_{blind}) liegen muß.

$$x_{\text{min}} = \bar{x}'_{\text{blind}} + 3 * S_{\text{blind}}$$

Die Nachweisgrenze wird vom kleinsten gemessenen Wert aus abgeschätzt. Der Mittelwert des Rauschens, d.h. der Blindwerte, wird aus 10 Meßwerten des Rauschens ermittelt. Auch hier sind die ermittelten Werte und ihre Fehlergrenzen als Näherungen zu betrachten.

Will man nach Kaiser eine Garantiegrenze für Reinheit angeben, dann liegt der kleinste gültige Meßwert um ($6 * S_{\text{blind}}$) über dem Mittel der Blindwerte.

4. Ergebnisse und Diskussion

Einführung

Ziel dieser Arbeit war es, aus der Klasse der Porphyrine und Phthalocyanine und deren Metallkomplexen geeignete Farbstoffe auszuwählen, mit denen eine möglichst selektive und reversible optochemische Detektion eines gasförmigen Analyten möglich ist. Diese Farbstoffe können zum einen in der metallfreien Form aufgrund ihrer pH-Sensitivität saure und basische Gase detektieren und zum zweiten als Metallkomplexe über den Austausch axialer Liganden Gase erfassen, die als starke Liganden wirken können. Ausgehend von der Arbeit von A. Morales-Bahník [38], die zeigt, daß ein immobilisiertes Metalloporphyrin (Mn-TPP in Nitrocellulose) reversibel auf Ammoniak und Wasser anspricht, wurden eine Reihe von Farbstoffen aus der Klasse der Porphyrine und Phthalocyanine mittels des Sol-Gel-Verfahrens in dünnen, porösen, glasartigen Schichten immobilisiert und mit verschiedenen Analytgasen beprobt. Es sollte untersucht werden, ob geeignete Rezeptorfarbstoffe die beiden Spezies Ammoniak und Wasser selektiv erfassen können, da eine simultane Erfassung mit nur einem Rezeptorfarbstoff [38] den Einsatz eines neuronalen Netzes zur Datenauswertung erfordert. Dieses neuronale Netz benötigt umfangreiche Kalibrierdaten, was den Einsatz dieser Sensoren in kleinen, kompakten und preisgünstigen Geräten sehr erschwert.

Die Ergebnisse werden wie folgt diskutiert:

Nach einer Charakterisierung der nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellten, porösen Schichten in Bezug auf Schichtdicke und Farbstoffgehalt folgen die Voruntersuchungen zur Auswahl geeigneter Rezeptorfarbstoffe. Die ausgewählten, immobilisierten Farbstoffe werden anschließend umfassend charakterisiert im Hinblick auf die Messung der Feuchte sowie von Ammoniak und weiteren toxischen Gasen wie Chlorwasserstoff und Methylamin. Nach einem Vergleich der optochemischen Sensoren mit kommerziellen Sensorsystemen wird gezeigt, daß durch die gleichzeitige Immobilisierung von zwei geeigneten Farbstoffen eine

simultane Bestimmung von Ammoniak und relativer Luftfeuchtigkeit mit einer sensitiven Schicht möglich ist.

4.1 Charakterisierung der farbstoffdotierten, porösen Glasschichten

4.1.1 Schichtdicken und Extinktionen bei Einfach- und Mehrfachbeschichtungen

Als Matrix wurde eine dünne, glasartige Schicht eingesetzt, die mittels des Sol-Gel-Verfahrens hergestellt wurde. Diese hydrophile Matrix ermöglicht ein schnelles Ansprechen der Analytgase ($t_{90} = 2-4$ min) bei Feuchtigkeiten im Bereich von 20%-40% relativer Feuchte. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber hydrophoben organischen Polymeren, bei denen die Ansprechzeiten bei entsprechenden Feuchtigkeiten im Bereich von Stunden liegen können [38]. Außerdem ermöglicht es der Sol-Gel-Prozeß, Eigenschaften der Matrix, z.B. die Porosität, in weiten Bereichen gezielt zu variieren [65]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Matrix wie Transparenz, Stabilität gegenüber wäßrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln und Temperaturbeständigkeit sind weitere Punkte, die diese Matrix zur Entwicklung von optochemischen Sensoren als sehr gut geeignet erscheinen lassen. Im folgenden werden die Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Schichten erläutert.

Bei mehreren Sensoren wurde mit einem Tastschnittgerät die Schichtdicke bestimmt. Die Sensoren waren mit metallfreiem TPPS dotiert und nach immer der gleichen Abfolge hergestellt (siehe Kap. 3.4).

Es resultiert eine mittlere Schichtdicke von $468 \text{ nm} \pm 57,6 \text{ nm}$ ($468 \text{ nm} \pm 12,3\%$; $n = 6$). Die recht starke Streuung der Meßwerte macht deutlich, daß die Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung mittels dem Sol-Gel-Verfahren begrenzt ist. Bessere, d.h. reproduzierbarere Werte könnten erzielt werden, wenn eine größere Fläche beschichtet und dann in kleine Einheiten zerteilt werden würde.

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde die poröse Schicht mit einer spitzen Nadel bis auf den Glasträger eingeritzt. Mit dem Tastschnittgerät (siehe Kapitel 3.4.2) wurde dann das Profil der Oberfläche im Bereich des Risses abgetastet. Abb. 4.1 zeigt ein typisches Schichtdickenprofil eines Sensors.

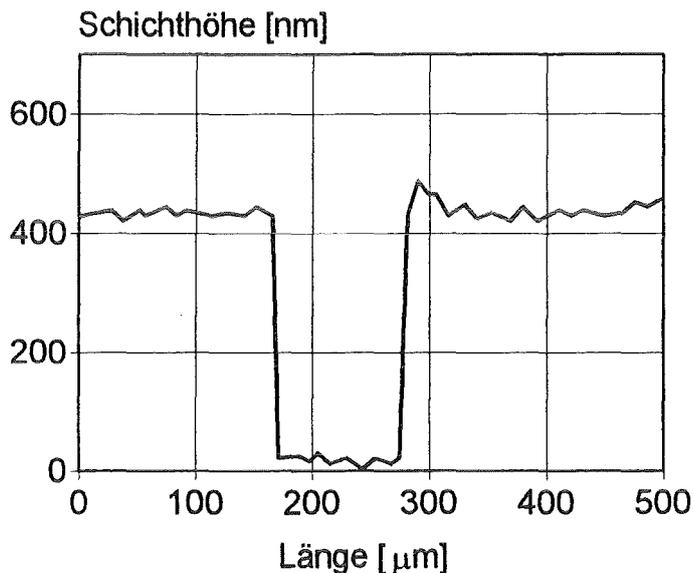


Abb. 4.1: Schichtdickenprofil einer mit TPPS dotierten Glasschicht

Zur Erzielung von dickeren Schichten kann die Glasschicht nach eintägiger Trocknung bei Raumtemperatur erneut mit dem Spin-Coating-Verfahren beschichtet werden. In Abb. 4.2 ist der Zusammenhang zwischen der Schichtdicke bei Mehrfachbeschichtung und der Farbstoffextinktion bei 428 nm dargestellt. Allerdings kann die Zahl der Beschichtungen nicht beliebig erhöht werden, da sich herausgestellt hat, daß nach etwa vier- bis fünfmaliger Wiederholung die Schicht brüchig wird. Außerdem ist zu beachten, daß die Ansprech- und Regenerationszeiten der Sensoren durch Mehrfachbeschichtung deutlich ansteigen. Ein Sensor, bestehend aus zwei Schichten, zeigt im Vergleich zu einem aus nur einer Schicht bestehenden Sensor ein vierfach langsames Ansprechverhalten, da die zweite Schicht die Diffusion des Analytgases in die darunterliegende Schicht deutlich hemmt.

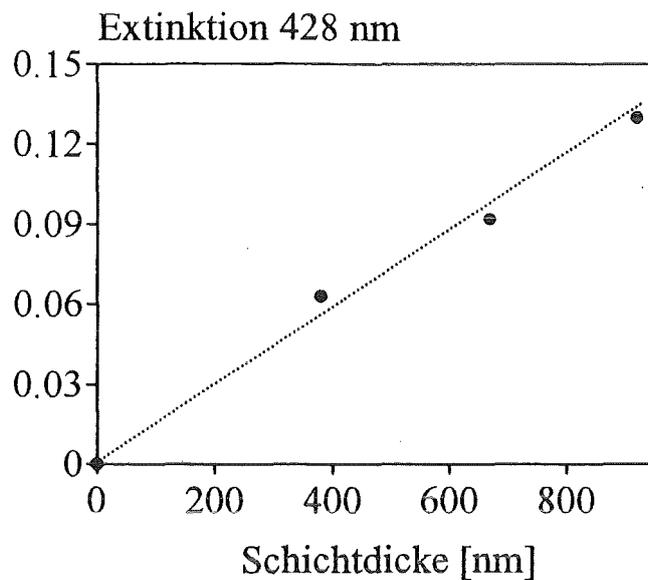


Abb. 4.2: Abhängigkeit der Farbstoffextinktion von der Schichtdicke bei einfacher, zweifacher und dreifacher Schicht (Farbstoff: Zn-TPPS)

4.1.2 Bestimmung der Farbstoffkonzentration in der Schicht

Zur Ermittlung der Farbstoffkonzentration und der absoluten Farbstoffmenge in der porösen Glasschicht wurde zuerst der Extinktionskoeffizient der Soret-Bande des Farbstoffs TPPS in wäßriger Lösung bestimmt. Dann wurden vier mit TPPS dotierte Schichten hergestellt. Von diesen Schichten wurden die Schichtdicken sowie die Extinktionen an der Soret-Bande bestimmt. Unter der Annahme, daß die Extinktionskoeffizienten des Farbstoffs in Lösung und in der Schicht annähernd gleich sind, kann nun über das Lambert-Beer'sche Gesetz die Farbstoffkonzentration und Farbstoffmenge in der Schicht bestimmt werden.

Für den Extinktionskoeffizienten von TPPS wurde in Lösung aus fünf Messungen folgender Wert ermittelt ($c(\text{TPPS}) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$):

$$\text{TPPS: } \quad \varepsilon(486 \text{ nm}) = 4,92 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{cm}) \pm 0,061 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{cm})$$

Der für TPPS ermittelte Extinktionskoeffizient stimmt mit Literaturdaten gut überein [43]. Es werden für viele Porphyrine Extinktionskoeffizienten im

Maximum der Soret-Bande im Bereich von 10^5 bis 10^6 $\text{dm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ angegeben. Es wurden nun von vier TPPS-dotierten Schichten die Schichtdicken und die Extinktionen an der Soret-Bande bestimmt. Aus den erhaltenen Werten wurde über das Lambert-Beer'sche Gesetz die Farbstoffkonzentration berechnet.

In der Tabelle 4.1 sind die für E und d gemessenen und für c berechneten Werte aufgelistet. Die vier in diesem Fall untersuchten Sensoren weisen eine etwas größere Schichtdicke auf als die im vorigen Kapitel untersuchten Schichten. Dies ist auf eine längere Vorvernetzungszeit zurückzuführen (15 min).

| <u>Schicht Nr.</u> | <u>Schichtdicke</u> <u>in nm</u> | <u>Extinktion</u> <u>420 nm</u> | <u>Farbstoffkonz.</u> <u>in mol/l</u> |
|--------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|
| 1 | 510 | 0,077 | 0,0031 |
| 2 | 590 | 0,085 | 0,0029 |
| 3 | 670 | 0,094 | 0,0028 |
| 4 | 730 | 0,110 | 0,0030 |

Tab. 4.1: Gemessene Werte für die Schichtdicke und Extinktion und berechnete Werte für die Farbstoffkonzentration

Es ergibt sich ein Mittelwert von $2,95 \pm 0,09$ mmol/l für die Farbstoffkonzentration in der Schicht. Das bedeutet, daß der Farbstoff TPPS bei der Immobilisierung etwa um einen Faktor zehn angereichert wird, da die TPPS-Konzentration in der Ausgangslösung für die Immobilisierung etwa $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l betrug. Da die Höhe und die Grundfläche der Schicht bekannt sind (Durchmesser des Glasträgers = 3 cm), kann über das Volumen der Schicht die absolute Farbstoffmenge in der Schicht abgeschätzt werden.

Es ergibt sich eine absolute Farbstoffmenge von $F = 1,3 \cdot 10^{-9}$ mol in der Schicht (Radius des Glasträgers 1,5 cm, mittlere Schichtdicke 625 nm, mittlere Farbstoffkonzentration in der Schicht 2,9 mmol/l).

4.2 Orientierende Untersuchungen zur Auswahl geeigneter Rezeptorfarbstoffe

Es wurde untersucht, ob sich Porphyrine, Phthalocyanine und deren Metallkomplexe als selektive Rezeptoren zur Erfassung von toxischen Gasen und der relativen Luftfeuchtigkeit eignen.

Bei den metallfreien Porphyrinen können die Ring-Stickstoffatome protoniert bzw. deprotoniert werden. Diese Farbstoffe wurden daher mit Gasen wie HCl, SO₂ und NH₃ beprobt, die in Lösung stark sauer oder basisch wirken.

Im Gegensatz dazu können die zentralen Metallionen der Metallkomplexe von Porphyrinen und Phthalocyaninen ihre axialen Liganden austauschen. Diese Farbstoffe wurden mit HCN, CO, NH₃ und anderen Gasen beprobt, da diese Moleküle (oder ihre Anionen) mit Metallionen in wäßriger Lösung zum Teil starke Komplexe bilden können. Beispiele für solche Komplexe sind [Cu(NH₃)₄]²⁺ (Kupfertetraamin-Komplex) und [Co(CN)₆]³⁻ (Hexacyano-Cobalt(III)-Komplex).

Bei einigen Metalloporphyrinen können auch Wassermoleküle als Liganden wirken. Diese Verbindungen eignen sich zur Erfassung der relativen Luftfeuchtigkeit.

Nachdem sich einige Farbstoffe zur Detektion von H₂O, NH₃ und anderen Gasen als geeignet erwiesen haben, wurden diese genauer charakterisiert. Für diese Charakterisierung wurden vor allem drei Kriterien herangezogen, die im Hinblick auf eine Anwendung der Sensoren entscheidend sind:

- die Sensoren müssen selektiv (und reversibel) auf einen bestimmten Analyten ansprechen,
- die Sensoren müssen eine hinreichende Sensitivität aufweisen,
- die Sensoren müssen über einen längeren Zeitraum stabil sein.

Zudem konnte gezeigt werden, daß durch eine Coimmobilisierung von zwei Farbstoffen mit unterschiedlicher Selektivität zwei Komponenten mit einer sensitiven Schicht simultan erfaßt werden können.

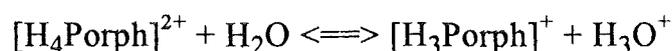
4.2.1 Metallfreie Porphyrine als Rezeptoren für saure und basische Gase

Aus der Literatur ist bekannt, daß immobilisierte pH-Indikatoren zur Messung von sauren und basischen Gasen eingesetzt werden können [34,64]. Auch eine nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte, poröse Glasmatrix wurde bereits eingesetzt [34,37,64], wobei allerdings eine Messung im evaneszenten Feld durchgeführt wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden metallfreie Porphyrine als pH-Indikatoren eingesetzt. Diese Verbindungen bieten den Vorteil von sehr hohen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon > 10^5 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$). Damit werden auch bei der Verwendung von dünnen Schichten in einfacher Durchstrahlung genügend hohe Farbstoffextinktionen erhalten. Dies ist bei anderen, herkömmlichen pH-Indikatoren wie z.B. den Sulfonphthalein-Farbstoffen nicht der Fall.

Es wurden zwei metallfreie Porphyrine untersucht:

- Meso-Tetra(4-n-methylpyridyl)-porphyrin-tetraiodid (TMPyP)
- Meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)-porphyrin (TPPS)

Die beiden Farbstoffe ändern ihr Absorptionsspektrum bei Veränderung des pH-Wertes. Bei TMPyP ist allerdings beim Übergang von pH 2 zu pH 12 nur eine schwache Erhöhung der Extinktion an der Soret-Bande bei 424 nm zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigt der Farbstoff TPPS deutliche spektrale Änderungen im Bereich von pH 0 bis pH 1 und im Bereich von pH 3 bis pH 5. In beiden Fällen findet eine starke Verschiebung der Soret-Bande statt (Abb. 4.3). Diese spektralen Änderungen sind auf die Deprotonierung der Stickstoffatome des Porphyrinrings zurückzuführen. In stark sauren Lösungen ($\text{pH} < 0$) liegt das Porphyrinmolekül überwiegend vollständig protoniert vor, in der Form $[\text{H}_4\text{Porph}]^{2+}$. Die spektrale Änderung zwischen pH 0 und pH 1 ist auf den ersten Deprotonierungsschritt zurückzuführen:



Zwischen pH 4 und pH 5 findet die zweite Deprotonierung zum neutralen $[\text{H}_2\text{Porph}]$ statt.

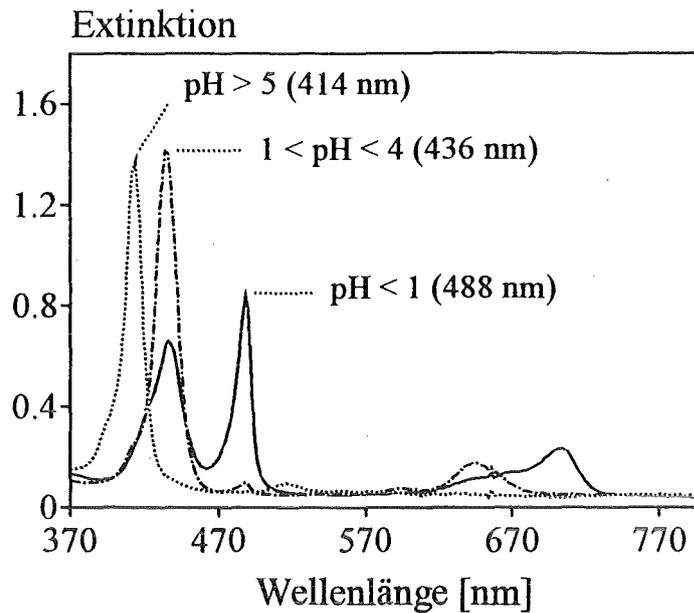


Abb. 4.3: Absorptionsspektrum von TPPS in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert ($c(\text{TPPS}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $d = 1 \text{ cm}$; $T = 23^\circ\text{C}$)

Wird das Sol, d.h. die Eduktmischung für den Sol-Gel-Prozeß, sauer katalysiert (mit 0,1n HCl), dann liegt das Porphyrinmolekül in der Matrix in der sauren Form vor. Die Soret-Bande erscheint in diesem Fall bei 486 nm. Bei basischer Katalyse (mit 0,01n NaOH) hingegen liegt der Farbstoff in der Matrix in neutraler Form vor. Die Soret-Bande liegt hier bei 420 nm. Somit wird deutlich, daß die Matrix einen wesentlichen Einfluß auf den Farbstoff ausübt. In Lösung ist der Farbstoff TPPS bei $\text{pH} = 0$ nur zum Teil vollständig protoniert, während in der Matrix bereits eine 0,1 n HCl-Lösung zur Katalyse ausreicht, um den Farbstoff nahezu vollständig zu protonieren. In der Matrix wird also der protonierte Zustand des Farbstoffs stabilisiert. Zum gleichen Befund führt auch die Untersuchung von immobilisierten Sulfonphtaleinfarbstoffen [62]. Die in [62] durchgeführten Untersuchungen in wässriger Lösung zeigen, daß vor allem das der Solmischung zugesetzte Detergens (Triton X-100) für diese Wirkung der Matrix verantwortlich ist.

Je nachdem, ob ein sauer oder basisch wirkendes Gas ansprechen soll, kann der Farbstoff im entsprechend geeigneten Zustand in der Matrix fixiert werden. Zur Detektion von NH_3 wird der Farbstoff sauer immobilisiert. Abb. 4.4 zeigt, daß durch die Einwirkung von Ammoniak auf den Farbstoff ein starkes spektrales

Signal erhalten wird. Zur Messung von HCl hingegen wird der Farbstoff alkalisch immobilisiert. Hier wird bei Einwirkung von HCl ein deutliches Signal erhalten (Abb. 4.5).

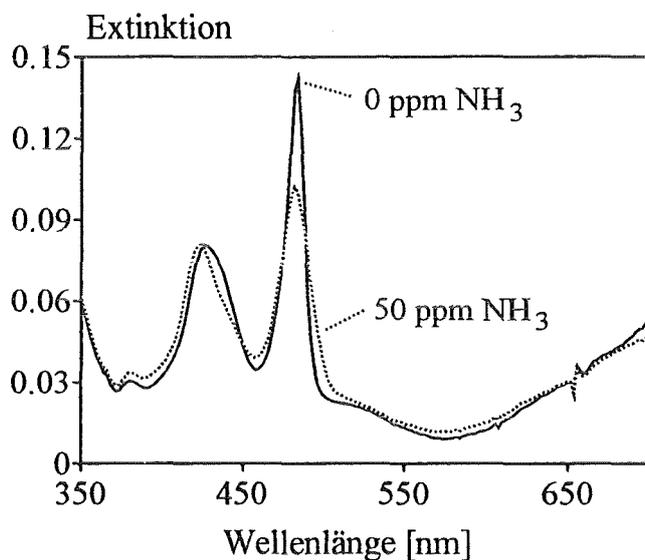


Abb. 4.4: Beprobung von sauer immobilisiertem TPPS mit 50 ppm NH₃; T = 23°C; r.F. = 45%

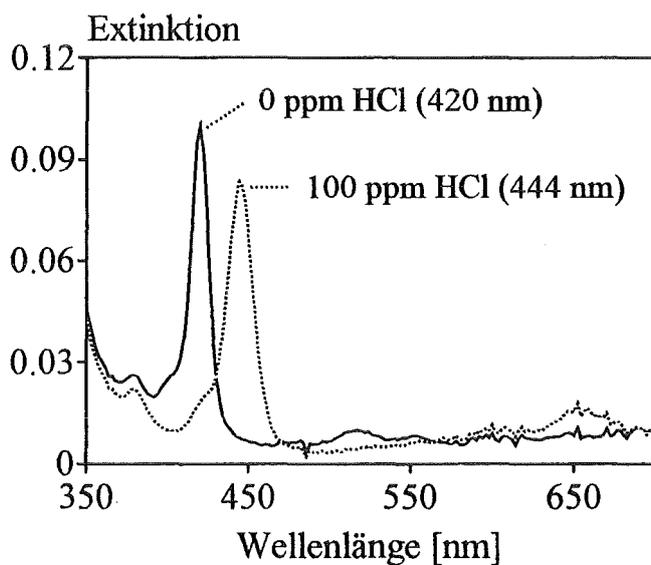


Abb.4.5: Beprobung von alkalisch immobilisiertem TPPS mit 100 ppm HCl; T = 23°C; r.F. = 45%

Änderungen der Luftfeuchtigkeit bewirken nur sehr schwache spektrale Störungen (siehe Kapitel 4.4.4), wobei der immobilisierte Farbstoff in der neutralen Form etwas stärker auf Feuchteänderungen reagiert als in der sauren Form.

Gase, die nur sehr schwach sauer wirken, wie z.B. SO₂ und CO₂, bewirken entweder nur bei sehr hohen Konzentrationen ein Signal ($c(\text{SO}_2) \geq 500 \text{ ppm}$) oder zeigen keine Wirkung (CO₂). Der Farbstoff TPPS eignet sich also zur Messung von sauren und basischen Gasen, wobei die Möglichkeit ausgenutzt wird, durch die Wahl des Katalysators beim Sol-Gel-Prozeß den Farbstoff in der gewünschten Form in der Matrix zu fixieren. Eine genaue Charakterisierung dieser Sensoren in Bezug auf Selektivität, Sensitivität, Nachweisgrenze und Stabilität findet sich in Kapitel 4.4.

4.2.2 Metalloporphyrine als Feuchterezeptoren

Metalloporphyrine können ihre axialen Liganden austauschen. Dieser Effekt wurde bereits zur Messung von verschiedenen Analyten in Lösung (CN⁻, NO_x) und im gasförmigen Zustand ausgenutzt (NO) [37,58,59]. Auch in dieser Arbeit wurden Metalloporphyrine auf ihre Eignung als Rezeptoren für toxische Gase und die relative Luftfeuchtigkeit hin untersucht. Von den wasserlöslichen Porphyrinen TMPyP und TPPS wurden nach der in Kapitel 3.3 beschriebenen Synthesevorschrift mit einer Reihe von Metallen Komplexe hergestellt. Die Metalle wurden dabei als Salze in zweiwertiger Form eingesetzt. Meist wurden Chloride verwendet; nur bei Löslichkeitsproblemen (Hg) wurden Sulfate, Nitrate oder Acetate verwendet. Abb. 4.6 zeigt eine Übersicht über die Metalle, von denen Komplexe mit den Porphyrinen hergestellt werden konnten.

| | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|
| Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | |
| | | | Pd | | Cd | Sn |
| | | | | | Hg | |

Abb. 4.6: Metalle, die mit TPPS und TMPyP zu Metalloporphyrinen umgesetzt wurden

Von einigen Metallen konnten nach der beschriebenen Methode keine Metallkomplexe hergestellt werden:

- Mg^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , VO^{2+} und TiO^{2+}

Der Grund dafür, daß in diesen Fällen auch nach mehrtägigem Kochen unter Rückfluß keine Komplexbildung stattfand, dürfte zum einen an der zu hohen Ladung der dreiwertigen Ionen und zum zweiten an einer sterischen Hinderung durch die Hydrathüllen der Ionen liegen.

Von den Metalloporphyrinen erwiesen sich einige Verbindungen als sehr instabil: So zerfiel der Hg-Komplex des TPPS bereits nach wenigen Tagen in der Lösung; wurde der Hg-TMPyP-Komplex immobilisiert, so zerfiel er innerhalb von wenigen Stunden in der Matrix. Es bildete sich der metallfreie Farbstoff zurück. Diese Zerfälle der Metallkomplexe, die auch bei den Cd-Komplexen beobachtet wurden, sind auf die geringe Stabilität der SAT-Komplexe dieser großen Ionen zurückzuführen. Weiterhin wurde bei den Zn-Komplexen und Mn-Komplexen der Farbstoffe ein Zerfall bereits in Lösung innerhalb von wenigen Tagen beobachtet, wenn die Farbstoffe am Tageslicht gelagert wurden. Dieser Zerfall konnte wesentlich verlangsamt werden, wenn die Farbstoffe im Dunkeln gelagert wurden. Es handelt sich hier um lichtempfindliche Farbstoffe. Aus diesen Gründen wurden daher im wesentlichen die stabilen Komplexe von Cu, Ni, Pd, Co, Fe und Sn näher untersucht.

Die hergestellten Metalloporphyrine wurden mittels des Sol-Gel-Prozesses immobilisiert. Es zeigte sich, daß mit den TPPS-Komplexen bei saurer Katalyse optisch transparente, homogene Schichten mit hohen Extinktionen hergestellt werden konnten. Die TMPyP-Komplexe zeigten aufgrund ihrer positiven Ladung bei saurer Katalyse nur geringe Extinktionen. Sie mußten mit NaOH als Katalysator hergestellt werden. Hier kam es allerdings häufig zu Trübungen in der Matrix durch ausfallende Metallhydroxide, was einen Einsatz der Schichten unmöglich machte. Daher wurden vor allem die Metallkomplexe des TPPS immobilisiert und untersucht.

Als Analyte wurden Gase eingesetzt, die mit Metallen in Lösung Komplexe bilden können, wie NH_3 , CO und HCN. Auch das Verhalten gegenüber Änderungen der relativen Luftfeuchtigkeit wurde untersucht.

Folgendes Verhalten der Metallkomplexe des TPPS wurde beobachtet:

Fe-TPPS:

- kein Ansprechen auf CO und HCN (100 ppm)
- schwaches Ansprechen auf Feuchteänderungen und NH₃ (100 ppm)

Co- und Sn-TPPS:

- kein Ansprechen auf CO und HCN (100 ppm)
- deutliches Ansprechen auf Feuchteänderungen und NH₃ (100 ppm); Signale sind nicht unterscheidbar

Cu-, Pd- und Ni-TPPS:

- kein Ansprechen auf CO und HCN (100 ppm)
- schwaches Ansprechen auf NH₃ (100 ppm)
- starkes Ansprechen auf Feuchteänderungen

Cu-, Ni- und Pd-TPPS können somit als Feuchtesensoren eingesetzt werden. Als Beispiel sind in Abb. 4.7 die Absorptionsspektren von Cu-TPPS bei zwei verschiedenen Feuchten gezeigt.

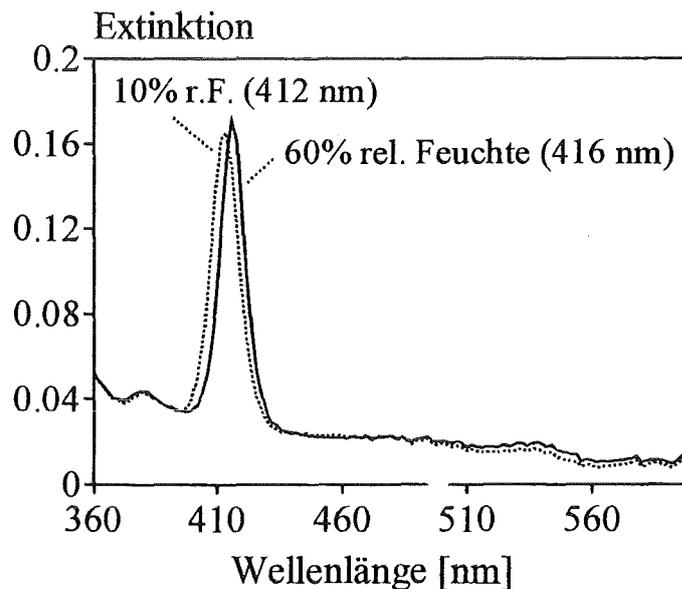


Abb. 4.7: Spektren von immobilisiertem Cu-TPPS bei verschiedenen Feuchten;
 $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$

Eine genaue Charakterisierung der Feuchtesensoren auf der Basis von Cu-, Ni- und Pd-TPPS findet sich in Kapitel 4.3.

4.2.3 Metallophthalocyanine als Rezeptoren für Ammoniak und Methylamin

Neben den Metalloporphyrinen wurden auch drei Metallophthalocyanine untersucht. Es handelt sich hierbei um die Ni-, Cu- und Zn-Komplexe des Phthalocyanin-Tetrasulfonates (Me-PcTs). Die Verwendung dieser Verbindungen als Gassensoren, vor allem der Cu-Komplexe von Phthalocyaninen, ist in der Literatur beschrieben [19,39]. Es wird eine dünne Schicht eines Kupferphthalocyanins als elektrisch halbleitende Schicht zur Messung von NO_2 eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit war jedoch das Ziel, die Eignung von Metallophthalocyaninen als optische Rezeptoren für toxische Gase zu untersuchen. Als Analytgase wurden wie bei den Metalloporphyrinen Gase eingesetzt, die mit Metallen Komplexe bilden können. Außerdem wurde auch das Verhalten gegenüber NO_2 untersucht.

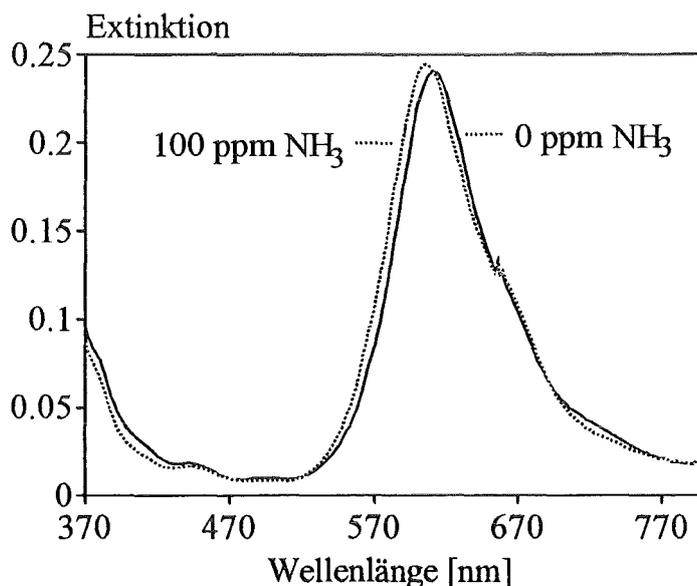


Abb. 4.8: Beprobung von immobilisiertem Ni-PcTs mit 100 ppm NH_3 ;
 $T = 23^\circ\text{C}$; r.F. = 45%

Im Fall des immobilisierten Cu-PcTs konnte kein Ansprechen auf die untersuchten Gase festgestellt werden. Zn-PcTs zeigte schwache Signale bei Feuchteänderung und bei der Einwirkung von NH_3 . Nur Ni-PcTs zeigte deutliche, reversible Signale bei Beprobung mit NH_3 (Abb. 4.8).

Feuchteänderungen zeigten nahezu keine spektralen Effekte. NO_2 erzeugte erst ab einer Konzentration von etwa 100 ppm ein irreversibles Signal, das auf eine Oxidation des Farbstoffs zurückzuführen sein dürfte. Auch dem Ammoniak verwandte Gase wie z.B. Methylamin können mit Ni-PcTs reversibel gemessen werden.

Ni-PcTs, immobilisiert in einer porösen Glasschicht, kann also als selektiver Rezeptor für Ammoniak eingesetzt werden. Feuchteänderungen stören hier das Meßsignal nicht. Eine genaue Charakterisierung des immobilisierten Ni-PcTs findet sich in Kapitel 4.5.

4.2.4 Übersicht über die ausgewählten Rezeptorfarbstoffe

Die Voruntersuchungen an verschiedenen Farbstoffen aus der Klasse der Porphyrine und Phthalocyanine führten somit zu fünf Verbindungen, die als Rezeptormoleküle für die Luftfeuchtigkeit und für toxische Gase geeignet erscheinen:

- Cu-, Ni- und Pd-TPPS als Feuchterezeptoren
- metallfreies TPPS als Rezeptor für saure und basische Gase
- Ni-PcTs als Rezeptor für Ammoniak und Methylamin

Ammoniak konnte als Analytgas sowohl mit metallfreiem TPPS wie auch mit Ni-PcTs kontinuierlich gemessen werden, da die Ansprechzeiten der Schichten und die Regenerationszeiten, d.h. die Zeit, die der Sensor benötigt, um wieder den Nullwert zu erreichen, in der gleichen Größenordnung liegen (einige Minuten). Im Fall der Messung von HCl mit TPPS liegt die Regenerationszeit im Bereich von Stunden, und auch die Regeneration des Ni-PcTs-Sensors nach Beprobung mit Methylamin dauert über eine Stunde. Diese langen Regenerationszeiten dürften bei HCl auf die hohe Dissoziationskonstante und bei Methylamin auf die geringere Flüchtigkeit im Vergleich zu Ammoniak zurückzuführen sein. Die nachfolgend

beschriebenen Untersuchungen konzentrierten sich daher auf die Messung von Ammoniak und der relativen Luftfeuchtigkeit.

Um einen Vergleich der Selektivität der untersuchten Farbstoffe zu ermöglichen, wurden sie jeweils mit 200 ppm NH₃ beprobt und einer Feuchteänderung von 20% rel. Feuchte (50% ==> 30% r.F.) ausgesetzt.

Als Maß der Selektivität in Bezug auf Ammoniak und Feuchte wird der Quotient (Signal bei Beprobung mit 200 ppm NH₃ / Signal bei Änderung der rel. Feuchte um 20%) gebildet.

$$\text{Faktor S} = \frac{\text{Signal bei Beprobung mit 200 ppm NH}_3}{\text{Signal bei Änderung der rel. Feuchte um 20\%}}$$

In Tabelle 4.2 sind die S-Werte für einige der untersuchten Farbstoffe aufgelistet.

| <u>Farbstoff/Matrix</u> | <u>Faktor S</u> |
|-----------------------------|-----------------|
| Cu-TPPS/por. Glas | 0,31 |
| Pd-TPPS/por. Glas | 0,40 |
| Ni-TPPS/por. Glas | 0,42 |
| ----- | |
| Co-TPPS/por. Glas | 2,10 |
| Mn-TTPP/Nitrocellulose [38] | 2,13 |
| ----- | |
| TPPS metallfrei/por. Glas | 16,0 |
| Ni-PcTs/por. Glas | > 50 |

Tab. 4.2: S-Werte für verschiedene Rezeptorfarbstoffe

Die Farbstoffe im ersten Drittel von Tab. 4.2 können als Feuchterezeptoren eingesetzt werden, während die Farbstoffe im letzten Drittel eine deutliche Bevorzugung von Ammoniak aufweisen. Die Farbstoffe im mittleren Teil sprechen auf beide Spezies an; im Fall des Mn-TTPP sind die spektralen Änderungen bei der Komplexbildung von H₂O und NH₃ unterschiedlich, was eine getrennte Auswertung erlaubt. Bei Co-TPPS hingegen kann spektral nicht zwischen H₂O und NH₃ unterschieden werden.

4.3 Charakterisierung der Feuchtesensoren auf der Basis von immobilisiertem Cu-, Pd- und Ni-TPPS

4.3.1 Definition des Sensorsignals

Wie bereits in Abb. 4.7 am Beispiel Cu-TPPS dargestellt ist, zeigen die immobilisierten Farbstoffe Cu-, Pd- und Ni-TPPS bei einer Veränderung der Luftfeuchtigkeit deutliche spektrale Änderungen. Ein Differenzspektrum, das den Unterschied zwischen dem Spektrum von Cu-TPPS bei 10% r.F. und bei 60% r.F. aufzeigt, ist in Abb. 4.9 zu sehen.

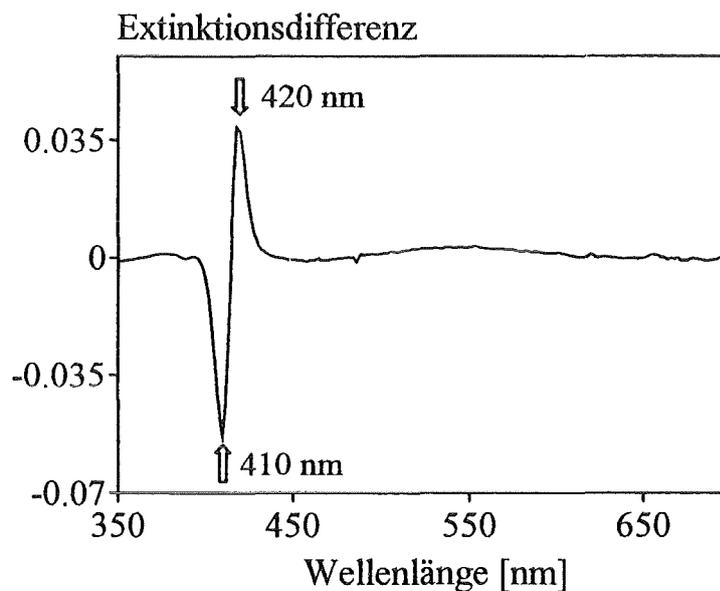


Abb. 4.9: Differenzspektrum von immobilisiertem Cu-TPPS bei Änderung der relativen Feuchte von 10% auf 60%; $T = 23^{\circ}\text{C}$

Im Differenzspektrum ist deutlich eine maximale Extinktionsdifferenz bei 420 nm und eine minimale Extinktionsdifferenz bei 410 nm zu erkennen. Als Sensorsignal wird daher die Differenz der Extinktionen bei diesen beiden Wellenlängen definiert. Für immobilisiertes Cu-TPPS gilt also:

$$\text{Sensorsignal } S = \text{Extinktion } 410 \text{ nm} - \text{Extinktion } 420 \text{ nm}$$

Durch die Messung und Differenzbildung von zwei Wellenlängen erhält man zum einen ein etwa um den Faktor zwei größeres Signal als bei einer Wellenlänge und außerdem ist das Signal unabhängig von einer eventuell auftretenden Basisliniendrift.

Die Farbstoffe Pd-TPPS und Ni-TPPS weisen bei Feuchteänderungen vergleichbare Differenzspektren auf. Lediglich die Wellenlängen der maximalen und minimalen Extinktionsdifferenzen unterscheiden sich geringfügig von denen des Cu-TPPS. Für Pd- und Ni-TPPS werden folgende Wellenlängenpaare als Sensorsignal erhalten:

Pd-TPPS: Sensorsignal $S = E(408 \text{ nm}) - E(422 \text{ nm})$

Ni-TPPS: Sensorsignal $S = E(410 \text{ nm}) - E(424 \text{ nm})$

Da sich die drei immobilisierten Farbstoffe in Bezug auf Kinetik, Nachweisgrenze, Kalibrationsmodell, Temperaturabhängigkeit und Langzeitstabilität nahezu völlig identisch verhalten, wurde im folgenden nur der Cu-TPPS-Sensor explizit charakterisiert. Die Ergebnisse gelten analog für den Pd-TPPS und den Ni-TPPS-Sensor.

4.3.2 Kinetik und Empfindlichkeit des Cu-TPPS-Feuchtesensors

Zur Bestimmung der Ansprechzeiten wurde der Sensor mehrere Male mit zwei verschiedenen Feuchten beprobt. Aus dem zeitlichen Verlauf dieser Meßkurve (Abb. 4.10) können direkt die Ansprechzeiten abgelesen werden. Allerdings ist zu beachten, daß die Gasmischanlage einige Zeit benötigt, um den Feuchtegehalt des Testgases einzustellen, da in der Befeuchtungseinheit (Abb. 3.4) ein Gasvolumen von etwa 100 ml ausgetauscht werden muß und der Gesamtgasfluß nur 200 ml/min beträgt. Daher wurde die Feuchte parallel mit einem kommerziellen Feuchtemeßgerät (Fa. Testoterm) gemessen.

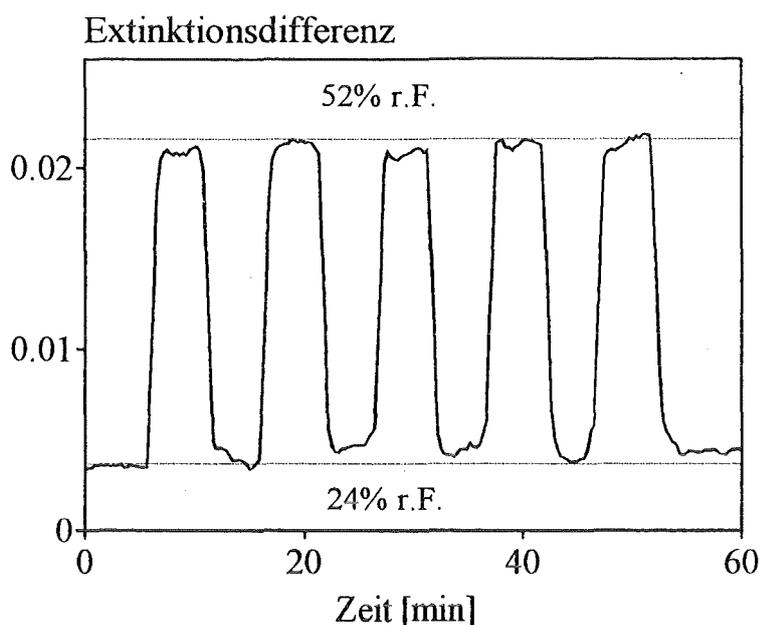


Abb. 4.10: Kinetik-Messung mit immobilisiertem Cu-TPPS; $T = 23^{\circ}\text{C}$;
 Meßwellenlängen: 410 nm - 420 nm

Aus zehn Messungen ergibt sich eine mittlere Ansprechzeit von $t = 40,5 \text{ s} \pm 6,2 \text{ s}$ ($t = 40,5 \text{ s} \pm 15,3\%$). Die mit dem Referenzmeßgerät ermittelte Zeit, die von der Anlage zur Einstellung der Feuchte benötigt wird, beträgt ebenfalls 40 sec. Damit reagiert der Sensor nahezu ohne Zeitverzögerung auf die Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit.

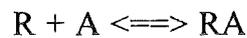
Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Feuchtesensors wurden zehn Feuchte-signale zwischen 15% r.F. und 25% r.F. ausgewertet. Die Empfindlichkeit wurde nach Kaiser [67] aus dem Signal/Rausch-Verhältnis ermittelt. Es ergibt sich eine mittlere Empfindlichkeit des Sensors im Bereich von 15% bis 25% relative Luftfeuchte von $0,23\% \pm 0,05\% \text{ r.F.}$ ($0,23\% \pm 21,7\%$).

Da die Kalibrationskurve für die Feuchte im Bereich 0% - 100% nicht linear sondern hyperbolisch verläuft (siehe Kapitel 4.3.3), gilt die ermittelte Empfindlichkeit nicht für den gesamten Meßbereich. Der Sensor reagiert bei geringen Feuchtigkeiten empfindlicher als bei hohen Feuchten.

4.3.3 Kalibrationsmodell

Wie bereits erwähnt, zeigt die Kalibrationskurve von immobilisiertem Cu-TPPS mit der Luftfeuchtigkeit einen hyperbolischen Verlauf. Wird der Farbstoff nicht in eine Matrix eingebettet, sondern nur auf dem Glasträger eingetrocknet, dann ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Sensorsignals von der Luftfeuchtigkeit.

Diese Zusammenhänge können mit dem folgenden einfachen Reaktionsmodell erklärt werden [68]. Geht man von einer einfachen bimolekularen Reaktion zwischen dem Rezeptorfarbstoff R und dem Analyten A in der Form



aus, dann kann die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion formuliert werden:

$$K = \frac{[RA]}{[R] \cdot [A]} \quad (1)$$

(Die eckigen Klammern bedeuten, daß es sich um Konzentrationen handelt.)

Löst man nach dem Komplex RA auf so ergibt sich die Beziehung

$$[RA] = K \cdot [R] \cdot [A] \quad (2)$$

Da die Extinktion des Farbstoffs gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz der Konzentration proportional ist, kann man nun die Konzentrationen durch die Extinktionen ersetzen. Unter der Annahme, daß das Sensorsignal nur von der Bildung des Produktes RA bestimmt wird, ergibt sich also direkt der lineare Zusammenhang zwischen Analyt und Rezeptor, wie ihn der Farbstoff ohne Matrix zeigt. Voraussetzung für dieses Verhalten ist, daß die Konzentration des Produktes AR immer vernachlässigbar klein ist im Vergleich zum freien Farbstoff R.

Da die poröse, glasartige Matrix nach der Trocknung bei Raumtemperatur noch einen gewissen Restgehalt an Wasser enthält [34], ist in diesem Fall sicherlich bereits ein großer Teil der Rezeptormoleküle mit Analytmolekülen belegt.

Daher kann die Konzentration des Produktes hier nicht mehr vernachlässigt werden. Die Konzentration $[R]$ des freien Rezeptors muß ersetzt werden durch

$$[R] = [R]_0 - [RA]$$

wobei $[R]_0$ die anfangs vorhandene Konzentration an freiem Farbstoff ist. Ersetzt man $[R]$ in Gleichung (1) durch den Ausdruck $([R]_0 - [RA])$ und löst nach $[RA]$ auf, so erhält man folgende Gleichung:

$$[RA] = [R]_0 * \frac{[A]}{\frac{1}{K} + [A]} = [R]_0 * \frac{[A]}{k_D + [A]} \quad (3)$$

Gleichung (3) beschreibt den hyperbolischen Verlauf der Kalibrationskurve für die Feuchtemessung mit immobilisiertem Cu-TPPS. Auch hier können die Konzentrationen durch die Extinktionswerte ersetzt werden. Mit einem mathematischen Programm (GraFit 2.0; Fa. Erithacus Software Ltd, Staines, U.K., 1989, 1990) wurden nun geeignete Werte für die Parameter $[R]_0$ und k_D angepaßt, so daß die gemessene Kalibrationskurve bestmöglichst mit Gleichung (3) wiedergegeben wird. In Abb. 4.11 sind die gemessenen Werte und die nach Gl. (3) berechnete Kalibrationskurve abgebildet.

Für die Parameter $[R]_0$ und k_D wurden folgende Werte ermittelt:

$$[R]_0 = 27,49 \pm 1,13$$
$$k_D = 50,15 \pm 4.04 \text{ [\% r.F.]}$$

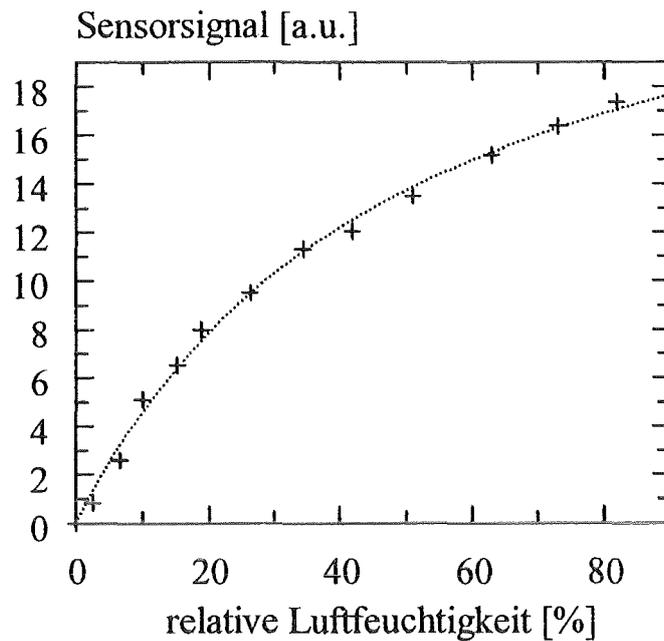


Abb. 4.11: Gemessene Werte (Punkte) und gefittete Kurve (gestrichelte Linie) für das System Cu-TPPS/Feuchte

Für jeden Cu-TPPS-Sensor kann also mit einigen wenigen Meßpunkten mittels Gleichung (3) eine Kalibrationskurve ermittelt werden, anhand derer mit dem Sensor unbekannte Feuchtegehalte bestimmt werden können.

4.3.4 Querempfindlichkeiten

Es wurde untersucht, welchen Einfluß verschiedene toxische Gase, die ebenfalls in der Luft vorhanden sein können, auf den immobilisierten Farbstoff ausüben. Dazu wurde der Cu-TPPS-Sensor bei 23°C und einer Luftfeuchtigkeit von 45% mit den entsprechenden Gasen in einer Konzentration von 500 ppm bzw 100 ppm 10 min beprobt. Gemessen wurde das übliche Sensorsignal bei 410 nm - 420 nm.

Mit den folgenden Gasen wurden keine Störungen beobachtet:

- 500 ppm CO₂
- 500 ppm CO
- 500 ppm NO
- 500 ppm H₂S

- 500 ppm SO₂
- 100 ppm HCl
- 100 ppm HCN

Ein langsam ansteigendes Sensorsignal wurde durch Stickstoffdioxid in Konzentrationen ≥ 100 ppm verursacht. Hier dürfte es sich um eine Oxidation des Farbstoffs handeln. Dieses Signal war reversibel, allerdings dauerte es beim Spülen des Sensors mit Trägergas mehrere Stunden, bis der Ausgangswert wieder erreicht wurde. Ebenfalls ein Signal wird erhalten bei Beprobung des Sensors mit NH₃ in Konzentrationen ≥ 50 ppm. Dieses Signal ist schnell reversibel (wenige Minuten) und ist auf die Fähigkeit des Ammoniaks, ebenfalls als axialer Ligand wirken zu können, zurückzuführen.

Ammoniak ist gemäß der spektrochemischen Reihe [69] ein stärkerer Ligand als Wasser. Dies wird hier auch bestätigt, da Ammoniak bereits ab etwa 50 ppm ein Signal bewirkt, während H₂O erst ab etwa 0,5 - 1% anspricht. Bei 23°C entspricht eine relative Feuchte von 1% aber 180 ppm H₂O. Somit reagiert der Sensor eigentlich empfindlicher auf NH₃ als auf H₂O; da der MAK-Wert für Ammoniak allerdings bei 50 ppm liegt [70], dürfte diese Konzentration an NH₃ nur bei wenigen Anwendungen des Feuchtesensors ein Problem sein. Auch hohe NO₂-Konzentrationen (> 100 ppm) dürften nur in den seltensten Fällen auftreten.

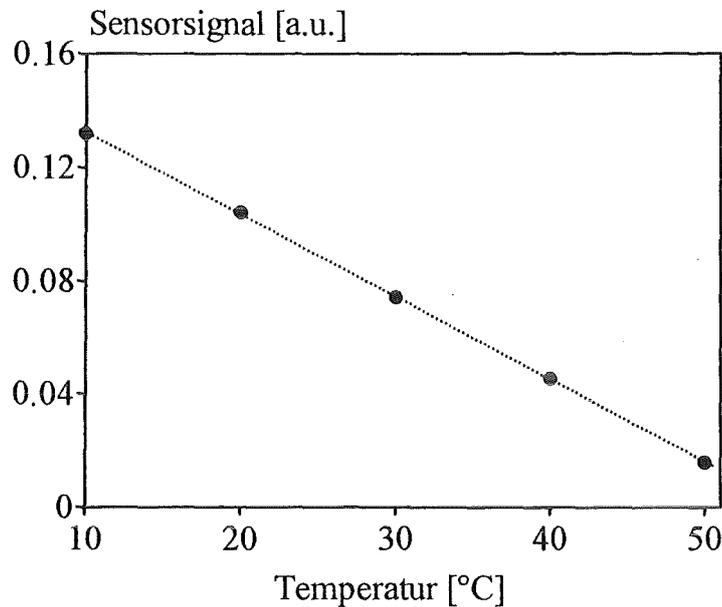
Der Feuchtesensor auf der Basis von immobilisiertem Cu-TPPS ist aufgrund seiner geringen Querempfindlichkeiten und seiner hohen Empfindlichkeit für einen praktischen Einsatz gut geeignet

4.3.5 Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals wurde der Cu-TPPS-Sensor bei einer konstanten absoluten Feuchte von 6,70 g H₂O/kg Luft (= 20°C/45% r.F.) Temperaturen von 10°C bis 50°C ausgesetzt. Die Meßküvette wurde für diese Messung in einem thermostatisierbaren Wasserbad fixiert.

Wie Abb. 4.12 zeigt, steigt das Sensorsignal linear mit der Temperatur an. Für die Regressionsgerade in Abb. 4.12 ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von

0,999960. Die Abhängigkeit des Sensorsignals von der Temperatur ist auf die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K zurückzuführen [71].



*Abb. 4.12: Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals;
Meßwellenlängen 410-420 nm; absolute Feuchte = 6,70 g/kg Luft*

Für den praktischen Einsatz der Sensoren bedeutet dies, daß bei einer Temperatur von 25°C eine Änderung der Temperatur um 1°C einer Feuchteänderung von 1,2% entspricht.

4.3.6 Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung und Sensorkalibration

Es wurden zehn Cu-TPPS-Sensoren nach dem in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Vorvernetzungszeit betrug 10 min. Die Reproduzierbarkeit der Herstellung wurde anhand der Extinktion der einzelnen Sensoren an der Soret-Bande bestimmt. Dann wurde jeder Sensor mit folgenden Feuchtigkeiten beprobt: 13,7 % r.F. / 23,8 % / 35,5 % / 47,5 % und 58,5 % r.F.; der Wert bei 13,7 % r.F. wurde auf Null gesetzt und alle anderen Werte jeweils darauf bezogen.

Für die zehn Cu-TPPS-Sensoren ergab sich eine mittlere Extinktion im Maximum der Soret-Bande bei 416 nm von :

$$E = 0,0837 \pm 0,0094 = 0,0837 \pm 11,2 \%$$

Es entsteht also bereits bei der Immobilisierung des Farbstoffs eine Schwankung der Farbstoffextinktion um mehr als 10 %. Daher ist zu erwarten, daß auch die Sensorsignale eine vergleichbare Abweichung aufweisen.

In Tabelle 4.3 wird dies bestätigt. Die Standardabweichung der Sensorsignale der zehn Sensoren bei verschiedenen Feuchten liegt im Bereich von 10 %. Zu höheren Feuchten hin wird die Abweichung etwas geringer. Abb. 4.13 zeigt den in Kapitel 4.3.3 beschriebenen hyperbolischen Verlauf des Sensorsignals, den alle Sensoren aufweisen.

| <u>relative Luftfeuchtigkeit [%]</u> | <u>Sensorsignal [a.u.]</u> |
|--------------------------------------|----------------------------|
| 13,7 | 0 |
| 23,8 | 0,0172 ± 12,9% |
| 35,5 | 0,0240 ± 12,0% |
| 47,5 | 0,0299 ± 8,8% |
| 58,5 | 0,0344 ± 7,7% |

*Tab. 4.3: Mittlere Sensorsignale für verschiedene Luftfeuchtigkeiten mit Standardabweichungen für zehn Cu-TPPS-Sensoren;
T = 23°C; Meßwellenlängen 410 - 420 nm*

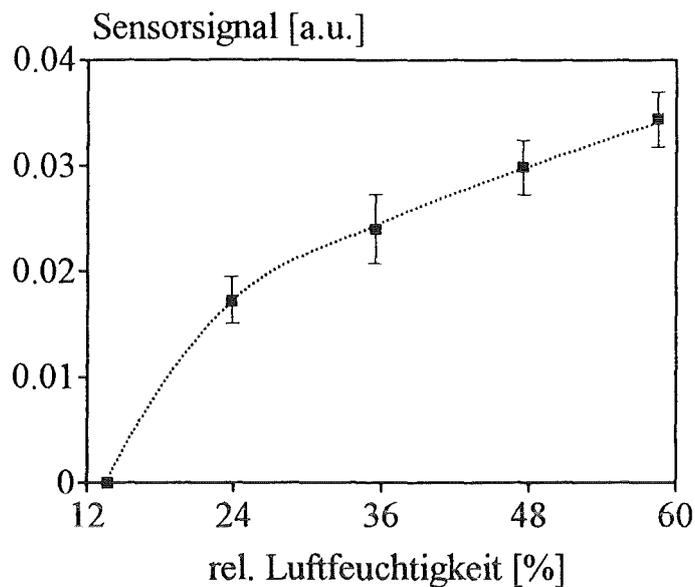


Abb. 4.13: Mittlere Sensorsignale für verschiedene Luftfeuchtigkeiten mit Standardabweichung für zehn Cu-TPPS-Sensoren; $T = 23^{\circ}\text{C}$; Meßwellenlängen 410 - 420 nm

Im Hinblick auf eine bessere Reproduzierbarkeit sollte man daher eine größere Scheibe beschichten und diese in kleine Einheiten zerteilen. In diesem Fall könnte es ausreichen, wenn pro Scheibe nur ein Sensor kalibriert wird.

4.3.7 Langzeitstabilität des Sensorsignals

Die Langzeitstabilität der Cu-TPPS-Sensoren wurde ermittelt, indem von zwei Sensoren einmal wöchentlich die Extinktionen bei 416 nm gemessen und eine Kalibrationsreihe mit fünf verschiedenen Feuchtigkeiten aufgenommen wurde. Die Sensoren wurden während dieser Untersuchung unter normalen Bedingungen (Raumlicht, Raumluft) gelagert.

Wie aus den Abbildungen 4.14 und 4.15 und Tabelle 4.4 ersichtlich ist, zeigte sich über einen Zeitraum von drei Monaten hinweg weder eine Abnahme der Farbstoffextinktion noch eine signifikante Änderung des Sensorsignals. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Meßwerte eines Sensors abgebildet. Der zweite Sensor verhielt sich nahezu identisch.

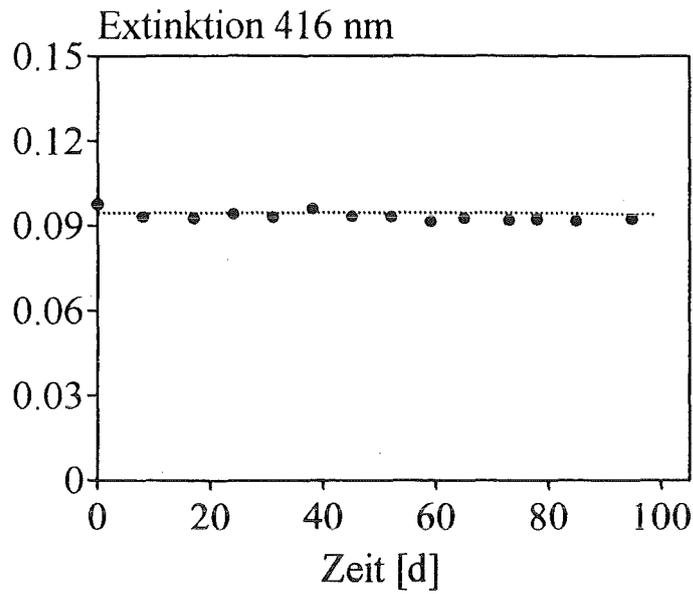


Abb. 4.14: Extinktion des Cu-TPPS-Sensors bei 416 nm gemessen über einen Zeitraum von drei Monaten; $T = 23^{\circ}\text{C}$

| <u>relative Luftfeuchtigkeit [%]</u> | <u>mittlere Sensorsignale [a.u.]</u> |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 0 | 0 |
| 15 | $0,0366 \pm 2,7\%$ |
| 25 | $0,0544 \pm 2,6\%$ |
| 40 | $0,0656 \pm 2,9\%$ |
| 50 | $0,0701 \pm 2,5\%$ |
| 65 | $0,0762 \pm 2,1\%$ |

Tab. 4.4: Mittlere Sensorsignale eines Cu-TPPS-Sensors mit Standardabweichungen für verschiedene Feuchten gemessen über einen Zeitraum von drei Monaten; $T = 23^{\circ}\text{C}$; Meßwellenlängen 410 -420 nm

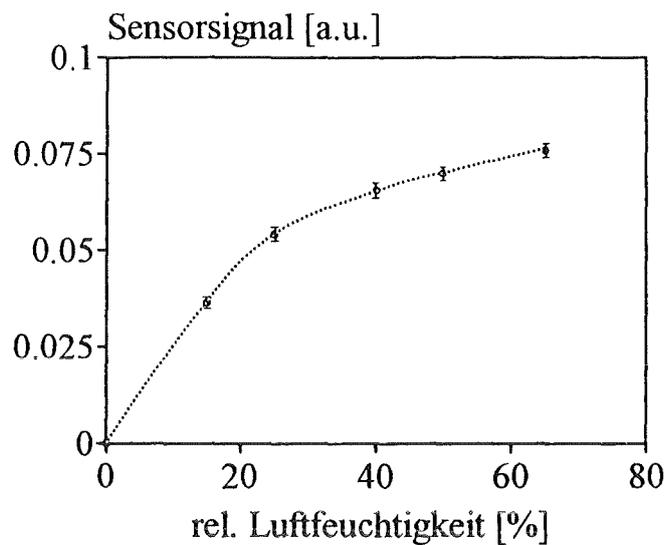


Abb. 4.15: Mittlere Sensorsignale eines Cu-TPPS-Sensors bei verschiedenen Feuchtigkeiten gemessen über einen Zeitraum von drei Monaten; $T = 23^{\circ}\text{C}$; Meßwellenlängen: 410 - 420 nm

Die Schwankungen, die in beiden Abbildungen zu erkennen sind, sind vor allem auf die unterschiedliche Positionierung der Sensoren im Spektrometer bei jeder Messung zurückzuführen (die Sensoren wurden nach jeder Messung aus der Küvette entfernt).

Während der Zeit der Langzeituntersuchung waren auch keinerlei Veränderungen der Matrixbeschaffenheit zu erkennen. Die Feuchtesensoren auf der Basis von Cu-TPPS sind also bei normaler Lagerung und regelmäßiger Beprobung mindestens über einen Zeitraum von drei Monaten stabil.

4.4 Charakterisierung des Ammoniaksensors auf der Basis von immobilisiertem metallfreiem TPPS

4.4.1 Definition des Sensorsignals

Wie in Abb. 4.4 zu sehen ist, nimmt die Extinktion der Absorptionsbande von sauer immobilisiertem, metallfreiem TPPS bei 486 nm unter der Einwirkung von Ammoniak deutlich ab. Außerdem erfolgt auch eine schwache Verschiebung der Bande. Bildet man das Differenzspektrum zwischen einem unbeprobten Sensor und einem Sensor, der mit 10 ppm NH_3 beprobt wurde, dann sind deutlich zwei Bereiche mit maximaler Änderung der Extinktion bei 486 nm und 498 nm zu erkennen (Abb. 4.16).

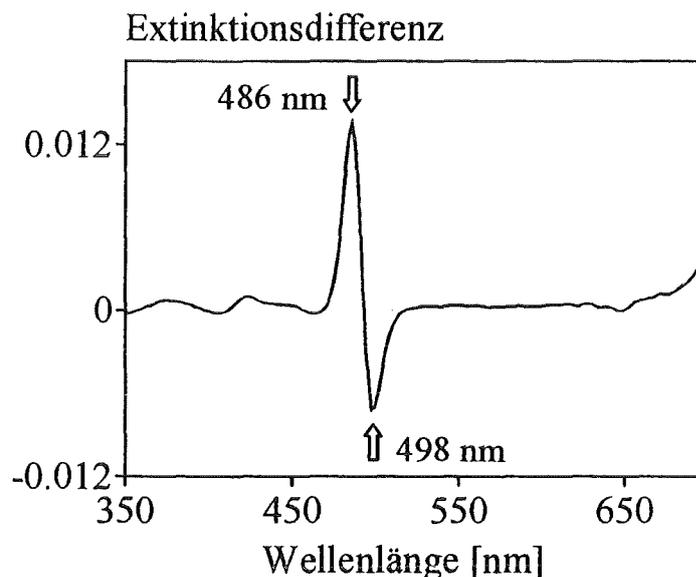


Abb. 4.16: Differenzspektrum zwischen einem unbeprobten und einem mit 10 ppm NH_3 beprobten TPPS-Sensor; $T = 23^\circ\text{C}$; $r.F. = 45\%$

Als Sensorsignal wird die Differenz zwischen den Wellenlängen mit maximaler Extinktionsänderung definiert:

$$\text{Sensorsignal } S = \text{Extinktion } 486 \text{ nm} - \text{Extinktion } 498 \text{ nm}$$

4.4.2 Kinetik und Nachweisgrenze des TPPS-Sensors

Es wurden zehn einfach beschichtete TPPS-Sensoren mit Ammoniak beprobt. Die neu hergestellten Sensoren wurden zunächst 30 min mit einer hohen NH_3 -Konzentration (100 ppm) beprobt. Nach einer Konditionierungsphase von einem Tag konnten die Sensoren dann kalibriert werden. Die NH_3 -Konzentrationen betragen 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm und 100 ppm. Abb. 4.17 zeigt den typischen Verlauf des Sensorsignals.

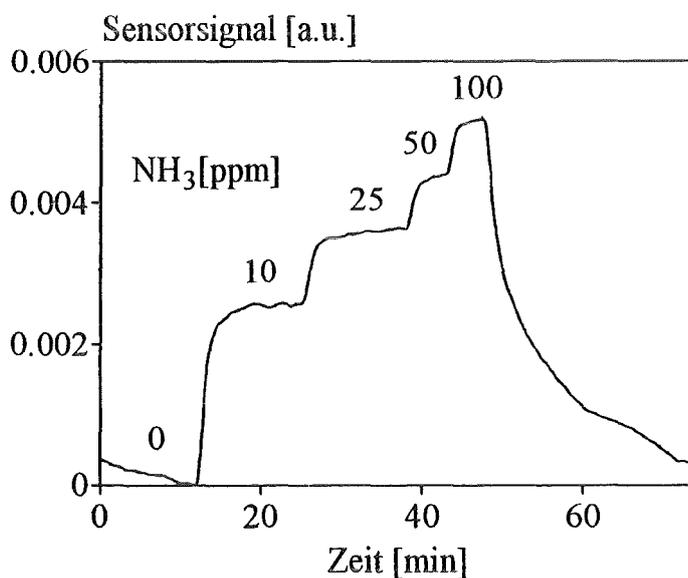


Abb. 4.17: Sensorsignal eines einfach beschichteten TPPS-Sensors bei Beprobung mit Ammoniak; $T = 23^\circ\text{C}$; $r.F. = 45\%$; Meßwellenlängen: 486 nm - 498 nm

Aus dem zeitlichen Verlauf des Sensorsignals ergibt sich für eine NH_3 -Konzentration von 10 ppm eine mittlere Ansprechzeit von $t = 160,6 \text{ s} \pm 39,2 \text{ s}$ ($n = 8$). Es handelt sich hier um die t_{90} -Zeit, d.h. die Zeit, die benötigt wird, um 90% des Signal-Endwertes zu erreichen. Die Regeneration der Sensoren, d.h. die Zeit, die benötigt wird, um von einem 100 ppm-Signal wieder auf den Nullwert zu gelangen, liegt im Bereich von 20 - 30 min. Diese recht lange Regenerationszeit ist vor allem darauf zurückzuführen, daß aufgrund des abnehmenden Konzentrationsgradienten geringe NH_3 -Konzentrationen nur sehr langsam wieder aus der Matrix ausdiffundieren.

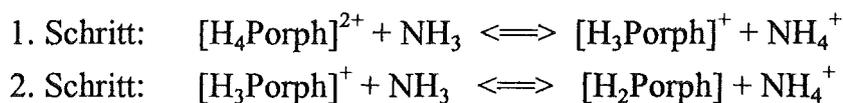
Aus den Signalen für eine NH_3 -Konzentration von 10 ppm und einem mittleren Wert für das Rauschen kann nun wiederum nach Kaiser [67] eine Nachweisgrenze

für NH_3 abgeschätzt werden. Es ergibt sich eine Nachweisgrenze für Ammoniak von $0,66 \pm 0,06$ ppm NH_3 ($n = 7$). Der Wert für die maximale Konzentration am Arbeitsplatz (MAK-Wert) für Ammoniak liegt bei 50 ppm [70]. Da die Nachweisgrenze des TPPS-Sensors nahezu zwei Zehnerpotenzen unter dem MAK-Wert liegt, eignet sich dieser Sensor also gut zur Überwachung des MAK-Wertes. Auch die Ansprechzeiten im Bereich von 2 - 3 min wären für eine MAK-Wert-Überwachung ausreichend kurz.

4.4.3 Kalibrationsmodell

Wie aus Abb. 4.3 hervorgeht, finden im Bereich von pH 0 bis pH 5 am TPPS-Molekül in wäßriger Lösung zwei Deprotonierungsschritte statt. Zwischen pH 0 und pH 1 wird vom vierfach protonierten TPPS das erste Proton abgespalten. Die Soret-Bande verschiebt sich von 488 nm zu 436 nm. Zwischen pH 4 und pH 5 wird das zweite Proton abgespalten; das TPPS-Molekül liegt nun in elektrisch neutraler Form vor. Die Soret-Bande der neutralen Form liegt bei 414 nm.

In der porösen Glasmatrix liegen die TPPS-Moleküle bei saurer Katalyse in der vierfach protonierten Form $[\text{H}_4\text{Porph}]^{2+}$ vor. Dies ist an der Soret-Bande zu erkennen, die hier bei 486 nm erscheint. Es ist daher zu erwarten, daß durch die Einwirkung von Ammoniak zwei Protonen nacheinander abgespalten werden. Das Reaktionsschema sieht somit folgendermaßen aus:



Bei der Erstellung eines Kalibrationsmodells muß also von von zwei Gleichgewichten ausgegangen werden:

$$K_1 = \frac{[R_2]}{[R_1] * [\text{NH}_3]} \quad (1) \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{[R_3]}{[R_2] * [\text{NH}_3]} \quad (2)$$

mit $R_1 = [\text{H}_4\text{Porph}]^{2+}$ / $R_2 = [\text{H}_3\text{Porph}]^+$ / $R_3 = [\text{H}_2\text{Porph}]$

Löst man Gleichung (1) nach $[R_2]$ und Gleichung (2) nach $[R_3]$ auf, dann erhält man nach einsetzen von (1) in (2) folgende Gleichung:

$$[R_3] = K_1 * K_2 * [R_1] * [NH_3]^2 \quad (3)$$

Der weitere Lösungsweg wird in [68] diskutiert. Unter der Annahme, daß das Sensorsignal sich aus den beiden Produkten $[R_2]$ und $[R_3]$ zusammensetzt nach

$$\text{Sensorsignal } S = [R_2] + [2R_3]$$

und der Annahme, daß die gesamte Rezeptormenge sich aus $[R_1]$, $[R_2]$ und $[R_3]$ ergibt zu

$$[R] = [R_1] + [R_2] + [R_3]$$

ergibt sich nach Einsetzen und Auflösen folgende Kalibrationsgleichung:

$$\text{Sensorsignal}(S) = [R] * \frac{K_1[NH_3] + 2K_1K_2[NH_3]^2}{1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2} \quad (4)$$

Ersetzt man die Konzentrationen durch die Extinktionen, dann können die experimentell ermittelten Sensorsignale für verschiedene Ammoniakkonzentrationen mit Gleichung (4) angepaßt werden. In Abb. 4.18 sind die experimentellen Werte (Punkte) und die berechnete Kurve (gestrichelte Linie) aufgetragen. Für die Parameter R , K_1 und K_2 wurden folgende Werte ermittelt:

$$R = 25,56 \pm 0,34$$

$$K_1 = 1,24 \pm 0,05 \text{ [ppm}^{-1}\text{]}$$

$$K_2 = 0,035 \pm 0,003 \text{ [ppm}^{-1}\text{]}$$

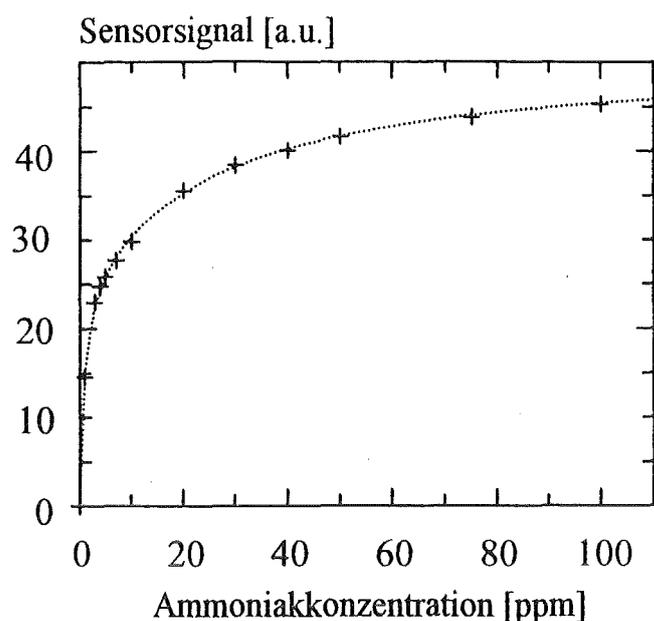


Abb. 4.18: Experimentell ermittelte Werte (Punkte) und Fitkurve (gestrichelte Linie) für einen Ammoniaksensor basierend auf immobilisiertem TPPS

Somit kann für jeden TPPS-Sensor anhand von wenigen Meßwerten mit Gleichung (4) eine Kalibrationsgleichung berechnet werden, mittels derer unbekannte NH_3 -Konzentrationen bestimmt werden können.

4.4.4 Querempfindlichkeiten

Die mit metallfreiem TPPS dotierten Schichten wurden auf ihre Querempfindlichkeit gegenüber anderen toxischen Gasen getestet. Die Sensoren wurden dazu bei 23°C und 45% r.F. mit den Testgasen beprobt.

Keine Störungen wurden bei den folgenden Gasen beobachtet:

- 500 ppm CO_2
- 500 ppm CO
- 500 ppm NO
- 100 ppm H_2S
- 100 ppm SO_2
- 100 ppm HCN

Ein deutliches, langsam ansteigendes Signal wurde durch NO_2 in Konzentrationen größer als 50 ppm verursacht. Dies dürfte, wie bei den Cu-TPPS-Schichten, auf eine Oxidation des Porphyrin-Farbstoffs zurückzuführen sein. Ebenfalls ein Signal erzeugt HCl in Konzentrationen größer als 25 ppm. Dies ist auf die pH-Sensitivität des Farbstoffs zurückzuführen, die auch zur Ammoniak-Messung herangezogen wird. Eine genauere Betrachtung der Messung von HCl findet sich in Kapitel 4.4.8. Auch andere Gase, die in Lösung stark sauer oder alkalisch wirken (z.B. Methylamin), dürften bei diesem Farbstoff zu einer spektralen Änderung und damit zu einem Sensorsignal führen. Der Farbstoff besitzt daher aufgrund seines unspezifischen Detektionsprinzips (Protonierung/Deprotonierung) nur eine begrenzte Selektivität.

Hervorzuheben ist allerdings, daß der immobilisierte Farbstoff nur schwach auf Änderungen der Luftfeuchtigkeit reagiert. Abb. 4.19 zeigt den Verlauf des Sensorsignals bei Änderung der Feuchte. Zuvor wurde der Sensor mit 10 ppm Ammoniak beprobt.

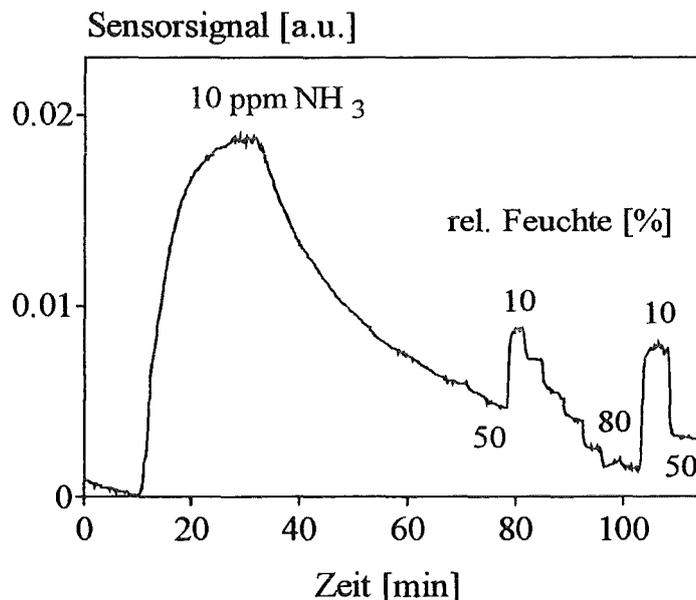


Abb. 4.19: Sensorsignal eines TPPS-Sensors bei Beprobung mit Ammoniak und Änderung der Luftfeuchtigkeit; $T = 23^\circ\text{C}$; Meßwellenlängen: 486 nm-498 nm

Eine Änderung der Luftfeuchtigkeit um $\pm 1\%$ im Bereich von 10% bis 50% r.F. entspricht lediglich einem Ammoniaksignal von 0,05 ppm.

4.4.5 Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals wurde der immobilisierte Farbstoff bei verschiedenen Temperaturen mit 50 ppm Ammoniak beprobt (Tab. 4.5).

| <u>Temperatur [°C]</u> | <u>Sensorsignal [a.u.]</u> |
|--------------------------------|----------------------------|
| 20 | 0,0143 |
| 30 | 0,0138 |
| 40 | 0,0136 |
| 50 | 0,0139 |
| Mittelwert: $0,0139 \pm 2,1\%$ | |

Tab. 4.5: Sensorsignale eines TPPS-Sensors bei Beprobung mit 50 ppm Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen; Meßwellenlängen: 486 nm - 498 nm

Die Sensorsignale bei verschiedenen Temperaturen stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit des Sensors überein. Allerdings war bei der Messung zu erkennen, daß sich die Basislinie des Sensorsignals (bei 0 ppm NH₃) mit steigender Temperatur verschob. Den Verlauf der Basislinie bei steigender Temperatur zeigt Abb. 4.20. Die Änderung der Nulllinie muß bei einer Kalibration berücksichtigt werden. Quantitativ entspricht eine Temperaturänderung von $\pm 1^\circ\text{C}$ bei einer Temperatur von 25 °C einem Ammoniaksignal von 0,15 ppm.

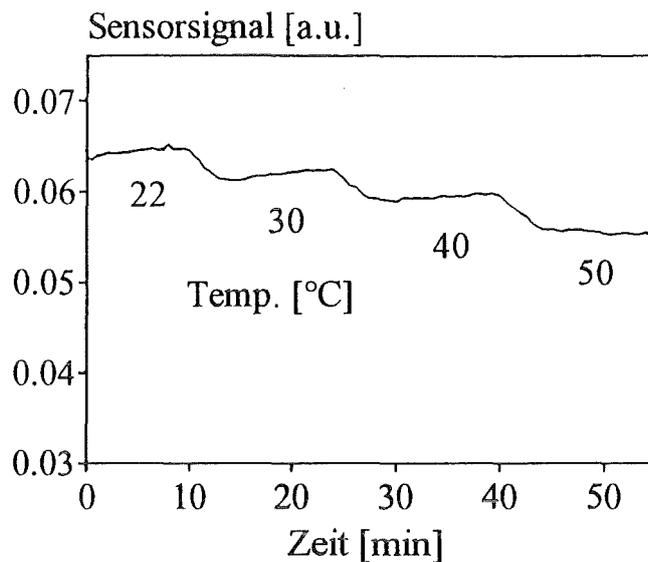


Abb. 4.20: Verlauf der Basislinie (bei 0 ppm NH₃) eines TPPS-Sensors bei steigender Temperatur; r.F. = 6,70 g H₂O/kg Luft; Meßwellenlängen: 486 nm - 498 nm

4.4.6 Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung und -kalibration

Wie bereits bei den Cu-TPPS-Schichten wurden auch hier zehn mit TPPS dotierte Schichten hergestellt. Die Reproduzierbarkeit der Herstellung wurde anhand der Extinktion der Soret-Bande bei 486 nm bestimmt. Dann wurde jede Schicht mit Ammoniak beprobt. Die Konzentrationen betragen 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm und 100 ppm NH₃.

Für die zehn TPPS-Schichten ergab sich eine mittlere Extinktion im Maximum der Soret-Bande bei 486 nm von:

$$E = 0,0344 \pm 0,0039 = 0,0344 \pm 11,37\%$$

Bei der Immobilisierung entsteht demnach eine den Cu-TPPS-Schichten vergleichbare Schwankung der Extinktionswerte. Ebenso verhält es sich mit den Sensorsignalen bei Beprobung mit Ammoniak (Tab. 4.6).

| <u>Ammoniakkonzentration [ppm]</u> | <u>Sensorsignal [a.u.]</u> |
|------------------------------------|----------------------------|
| 0 | 0 |
| 10 | 0,0026 ± 12,7% |
| 25 | 0,0036 ± 11,5% |
| 50 | 0,0045 ± 9,70% |
| 100 | 0,0054 ± 9,13% |

Tab. 4.6: Mittlere Sensorsignale für verschiedene Ammoniakkonzentrationen mit Standardabweichungen für zehn TPPS-Schichten; T = 23°C; r.F. = 45%; Meßwellenlängen: 486 nm - 498 nm

Auch hier liegen die Streuungen im Bereich von ± 10%, was bedeutet, daß jeder TPPS-Sensor einzeln kalibriert werden sollte.

Wie aus Abb. 4.21 hervorgeht, zeigen alle Sensoren den hyperbolischen Verlauf der Kalibrationskurve, der in Kapitel 4.4.3 beschrieben wird.

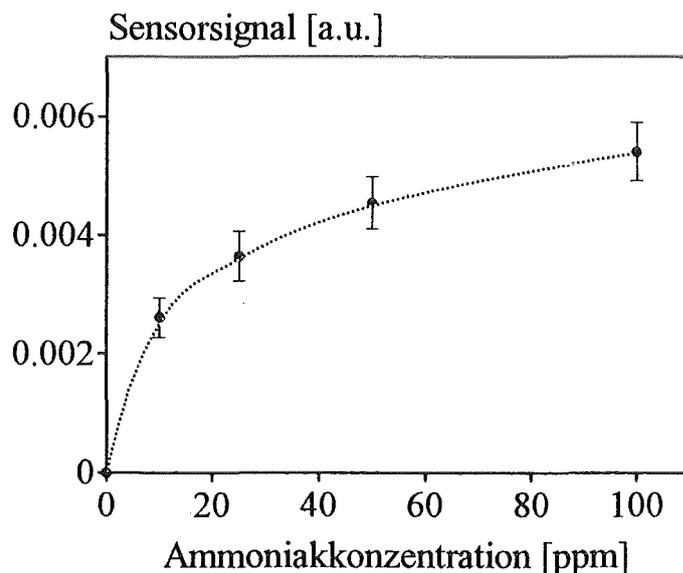


Abb. 4.21: Mittlere Sensorsignale für verschiedene Ammoniakkonzentrationen mit Standardabweichungen für zehn TPPS-Sensoren; T = 23°C; r.F. = 45%; Meßwellenlängen 486 - 498 nm

4.4.7 Langzeitstabilität des Sensorsignals

Es wurden vier TPPS-Sensoren über zehn Wochen hinweg einmal wöchentlich einer Meßreihe unterzogen. Zum einen wurden die Extinktionen bei 486 nm gemessen, und zum zweiten eine Kalibrationsreihe mit vier verschiedenen NH_3 -Konzentrationen gefahren; die Konzentrationen betragen 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm und 100 ppm NH_3 . Da sich nach einigen Messungen herausstellte, daß der immobilisierte Farbstoff TPPS lichtempfindlich ist, wurden zwei der vier Schichten im Dunkeln gelagert. Dadurch konnte der lichtinduzierte Zerfall des TPPS deutlich verlangsamt werden. Dennoch nahm die Extinktion des Farbstoffs mit der Zeit deutlich ab, wie Abb. 4.22 am Beispiel von zwei Schichten zeigt. Eine der Schichten war an Raumlicht, die andere im Dunkeln gelagert.

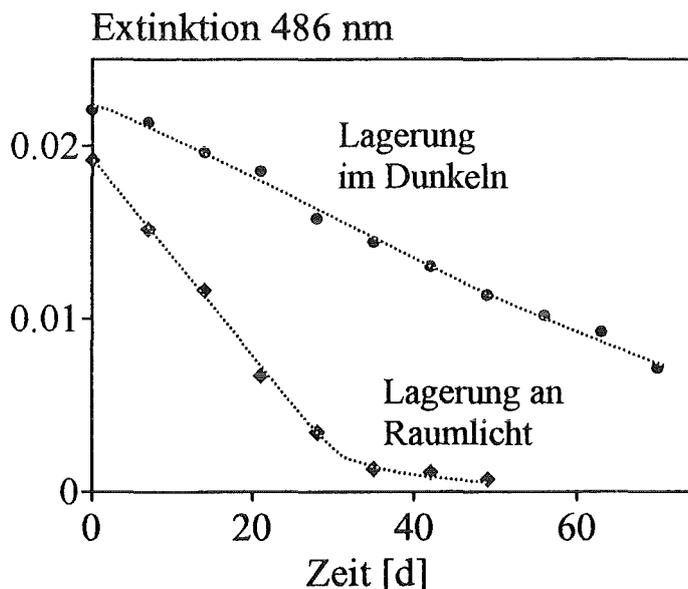


Abb. 4.22: Extinktionen bei 486 nm von zwei TPPS-Schichten gemessen über einen Zeitraum von 10 Wochen; eine Schicht wurde an Raumlicht, die andere im Dunkeln gelagert; $T = 23^\circ\text{C}$; $r.F. = 45\%$

Analog zu den Extinktionen nahmen auch die Sensorsignale im Lauf der Zeit ab. In Abb. 4.23 sind mehrere Kalibrationskurven für einen TPPS-Sensor aufgetragen, der im Dunkeln gelagert wurde. Deutlich ist die Verringerung der Sensorsignale mit der Zeit zu erkennen.

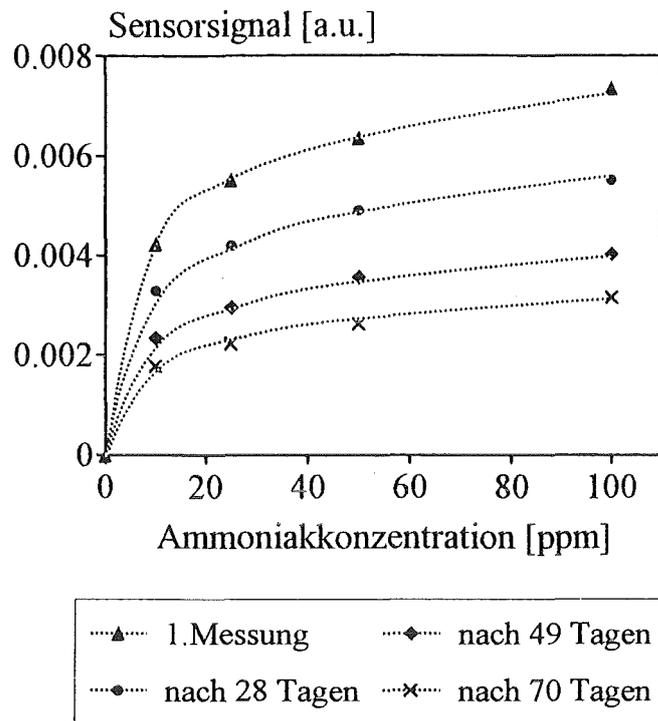


Abb. 4.23: Kalibrationskurven nach verschiedenen Zeiten für einen TPPS-Sensor (Lagerung im Dunkeln); $T = 23^{\circ}\text{C}$; $r.F. = 45\%$

Nach zehn Wochen kann mit dem Sensor zwar noch gemessen werden, allerdings ist das Sensorsignal auf etwa 40 % des Anfangswertes zurückgegangen. Für einen praktischen Einsatz dieser Ammoniak-Sensoren würde dies bedeuten, daß eine Kalibration der Sensoren in kurzen Zeitabständen wiederholt werden müsste.

4.4.8 Messung von Chlorwasserstoff (HCl)

Wie bereits in den Voruntersuchungen (Kapitel 4.2.1) erwähnt wurde, erzeugt auch HCl als Analytgas bei immobilisiertem TPPS ein deutliches Signal. Dies ist auf eine Protonierung des Farbstoffs durch die Einwirkung des in Lösung stark sauer wirkenden HCl-Gases zurückzuführen. Ein besonders starkes Signal erhält man, wenn der Farbstoff TPPS in seiner neutralen Form immobilisiert wird (Abb. 4.5). Der Sol-Mischung wird in diesem Fall keine HCl-Lösung als Katalysator zugegeben, sondern 50 μl Citrat-Puffer pH 5 (Fa. Merck, Darmstadt).

Bei Einwirkung von 100 ppm HCl ist eine starke spektrale Änderung zu beobachten. Die Soret-Bande wird nahezu vollständig von 420 nm zu 434 nm verschoben. Es bildet sich also die einfach positive Form des Porphyrinmoleküls mit drei Protonen, $[H_3Porph]^+$. Abb. 4.24 zeigt ein Kinetik-Spektrum einer HCl-Messung. Als Sensorsignal wurde die Wellenlängendifferenz 420 nm - 434 nm eingesetzt.

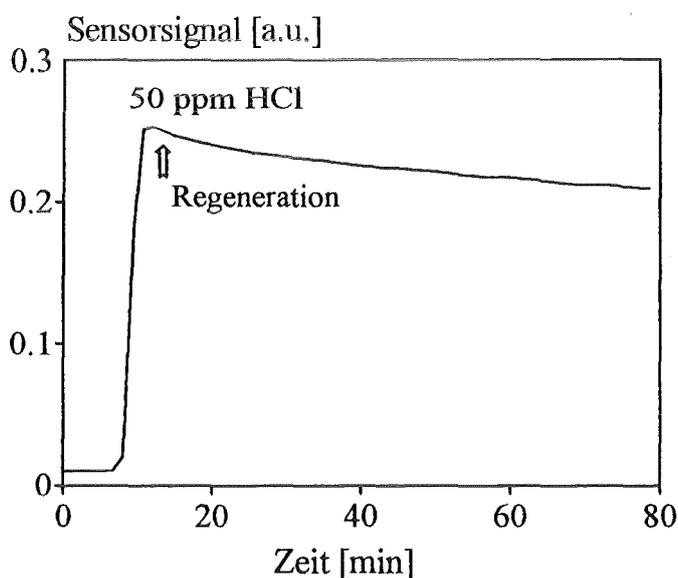


Abb. 4.24: Messung von HCl mit neutral immobilisiertem TPPS;
 $T = 23^\circ C$; r.F. = 45%; Meßwellenlängen: 420 nm - 434 nm

Die Ansprechzeit des Sensors liegt im Bereich weniger Minuten, allerdings benötigt die Regeneration des Sensors etliche Stunden. Damit ist eine kontinuierliche Messung von HCl mit diesem System nicht möglich. Außerdem ist auch eine Überwachung des MAK-Wertes von HCl (MAK (HCl): $5 \text{ ml/m}^3 = 5 \text{ ppm}$; [70]) nicht möglich, da die kleinste erfassbare Konzentration 25 ppm HCl betrug. Kleinere Konzentrationen von HCl führten zu keinem Sensorsignal.

Die Messung von HCl mit immobilisiertem TPPS wurde aus den genannten Gründen nicht eingehender untersucht.

4.5 Charakterisierung des Ammoniak-Sensors auf der Basis von immobilisiertem Ni-PcTs

4.5.1 Definition des Sensorsignals

Wie in Abb. 4.8 zu sehen ist, verschiebt sich die Absorptionsbande von Ni-PcTs bei 610 nm unter der Einwirkung von Ammoniak zu kürzeren Wellenlängen hin. Wiederum kann das Differenzspektrum zwischen einer unbeprobten und einer mit 100 ppm Ammoniak beprobten Schicht gebildet werden (Abb. 4.25).

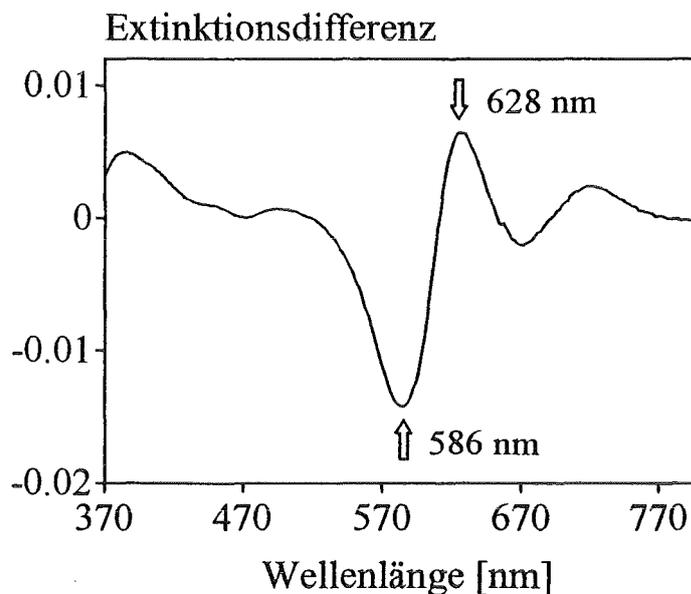


Abb. 4.25: Differenzspektrum zwischen einem unbeprobten und einem mit 100 ppm beprobten Ni-PcTs-Sensor; $T = 23^{\circ}\text{C}$; $r.F. = 45\%$

Als Sensorsignal wird die Differenz zwischen den beiden Wellenlängen gewählt, bei denen eine maximale Extinktionsänderung zu beobachten ist. Es gilt:

$$\text{Sensorsignal } S = \text{Extinktion } 586 \text{ nm} - \text{Extinktion } 628 \text{ nm}$$

4.5.2 Kinetik und Nachweisgrenze des Ni-PcTs-Sensors

Wie bereits bei den Cu-TPPS- und TPPS-Schichten wurden auch in diesem Fall zehn Ni-PcTs-Schichten hergestellt und mit Ammoniak beprobt. Die neu hergestellten Sensoren wurden zunächst 30 min mit einer hohen NH_3 -Konzentration (100 ppm) beprobt. Nach einer Konditionierungsphase von einem Tag konnten die Sensoren dann kalibriert werden. Der in Abb. 4.26 dargestellte Verlauf des Sensorsignals bei der Beprobung mit 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm und 100 ppm NH_3 gleicht dem Signalverlauf des TPPS-Sensors. Allerdings ist eine deutlich schnellere Regeneration des Signals zu erkennen.

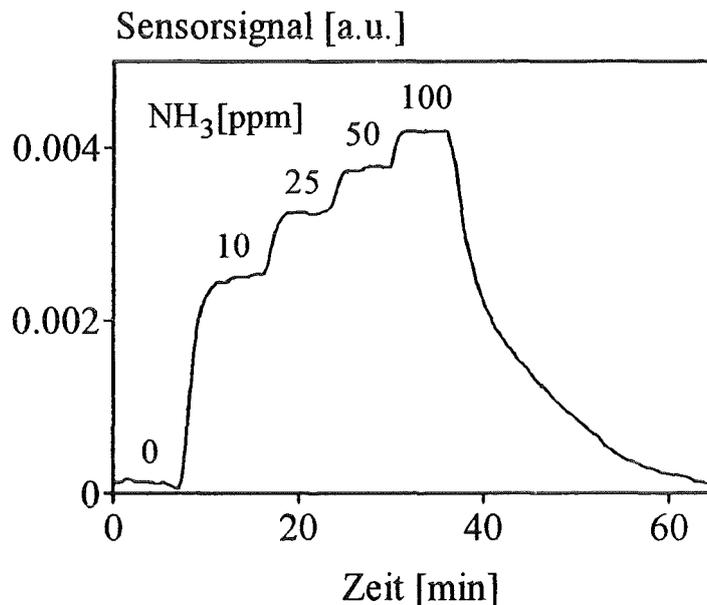


Abb. 4.26: Sensorsignal eines Ni-PcTs-Sensors bei Beprobung mit NH_3 ;
 $T = 23^\circ\text{C}$; r.F. = 45%; Meßwellenlängen: 586 nm - 628 nm

Aus dem zeitlichen Verlauf des Sensorsignals ergibt sich für eine NH_3 -Konzentration von 10 ppm eine mittlere Ansprechzeit (t_{90} -Zeit) von $t = 128,0 \pm 36,6$ s ($n = 10$). Für die Regeneration auf Null benötigen die Sensoren 15-20 min, während eine Regeneration von 100 ppm NH_3 auf 10 ppm NH_3 innerhalb von 3-5 min erfolgt. Damit kann der Ni-PcTs-Sensor zur kontinuierlichen Messung von Ammoniak eingesetzt werden.

Die Ansprechzeiten sind nur schwach von der Luftfeuchtigkeit abhängig. Im Bereich 10% - 90% r.F. zeigt der Ni-PcTs-Sensor ein nahezu konstantes Verhalten; die Ansprechzeiten werden bei hohen Feuchten nur unwesentlich kleiner. Nur bei sehr geringen Feuchten (< 10% r.F.) steigen die Ansprech- und Regenerationszeiten deutlich an. Bei 1% r.F. liegt die Ansprechzeit für 10 ppm NH₃ im Bereich von etwa 40 - 60 min. Dieser starke Anstieg der Ansprechzeiten bei geringen Feuchten zeigt, daß die Nachweisreaktion von Ammoniak in der Matrix als eine Reaktion in Lösung betrachtet werden muß. Die Schichten mit metallfreiem TPPS zeigen eine vergleichbare Abhängigkeit der Ansprechzeiten von der Luftfeuchtigkeit.

Eine Abschätzung der Nachweisgrenze der Ni-PcTs-Sensoren nach Kaiser [67] ausgehend von den Signalen für 10 ppm NH₃ ergibt einen Wert für die Nachweisgrenze von $c = 0,82 \text{ ppm} \pm 0,14 \text{ ppm NH}_3$. Damit liegt die Nachweisgrenze für Ammoniak etwa einen Faktor 50 unter dem MAK-Wert von NH₃ (50 ppm). Aufgrund der hinreichend schnellen Kinetik und der sehr guten Nachweisgrenze eignet sich der Ni-PcTs-Sensor daher sehr gut zur kontinuierlichen MAK-Wert-Überwachung.

4.5.3 Kalibrationsmodell

Wie bereits aus Abb. 4.26 ersichtlich ist, zeigt das Sensorsignal bei hohen NH₃-Konzentrationen ein Sättigungsverhalten. Eine weitere Erhöhung der NH₃-Konzentration bewirkt dann nur noch eine unwesentliche Erhöhung des Sensorsignals. Die Kalibrationskurve des Systems Ni-PcTs/Ammoniak sollte sich also entweder mit Gleichung (3) aus Kapitel 4.3.3 beschreiben lassen, wenn es sich um eine einfache 1:1-Reaktion zwischen Rezeptor und Analyt handelt, oder mit Gleichung (4) aus Kapitel 4.4.3, wenn sich zwei NH₃-Moleküle an ein Rezeptormolekül anlagern.

Titriert man den Farbstoff Ni-PcTs in wäßriger Lösung mit Universalpuffer von pH 1 nach pH 12, so sind zwei Stufen bei pH 3 und pH 10 zu erkennen (Abb. 4.27). Diese entsprechen jeweils dem Austausch eines axialen H₂O-Liganden gegen einen OH⁻-Liganden. Diese Untersuchung läßt darauf schließen, daß auch der Farbstoff in der Matrix in Abhängigkeit von der NH₃-Konzentration im Gasstrom beide axiale Liganden austauscht.

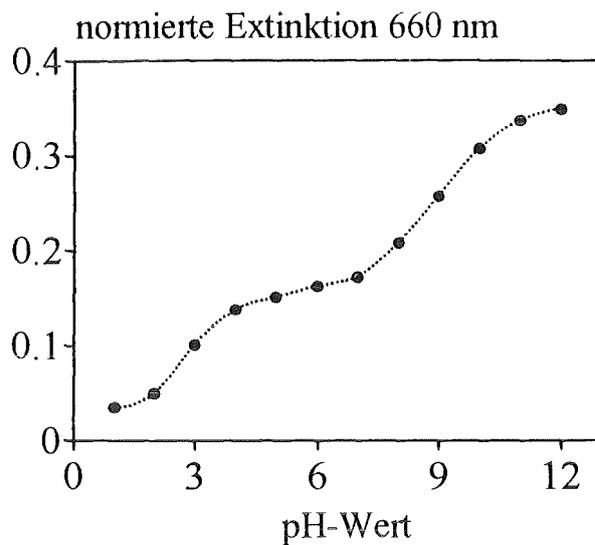


Abb. 4.27: Titration des Farbstoffs Ni-PcTs in wässriger Lösung mit Universalpuffer; Meßwellenlänge: 660 nm

Tatsächlich beschreibt Gleichung (4) aus Kapitel 4.4.3 die Kalibrationskurve für Ni-PcTs wesentlich besser als Gleichung (3) aus Kapitel 4.3.3 (Abb. 4.28). Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß das immobilisierte Ni-PcTs-Molekül beide axialen Liganden austauscht.

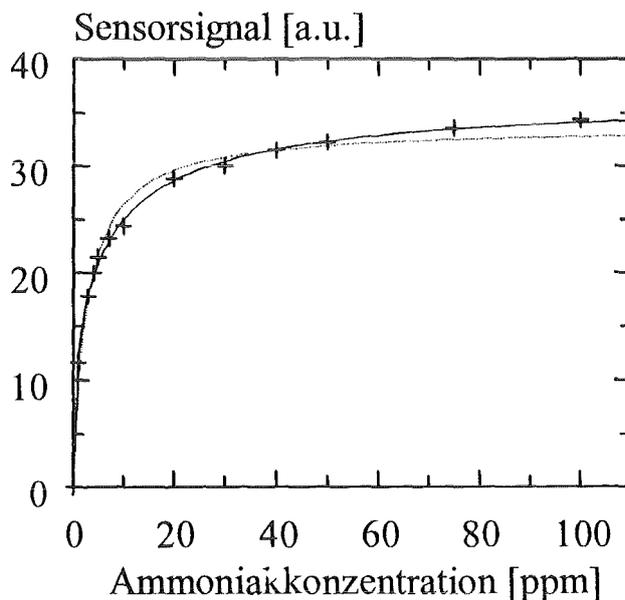


Abb. 4.28: Gemessene Werte (Punkte) und berechnete Kurven für den Austausch von einem (gestrichelt) und zwei axialen Liganden (durchgezogen) für das System Ni-PcTs/NH₃

Die in Kapitel 4.4.3 bereits hergeleitete Gleichung (4) kann also auch hier als Grundlage für die Beschreibung der Kalibrationskurve des Systems Ni-PcTs/NH₃ herangezogen werden. Es gilt:

$$\text{Sensorsignal}(S) = [R] * \frac{K_1[\text{NH}_3] + 2K_1K_2[\text{NH}_3]^2}{1 + K_1[\text{NH}_3] + 2K_1K_2[\text{NH}_3]^2} \quad (1)$$

Für die Parameter R, K₁ und K₂ wurden folgende Werte ermittelt:

$$R = 18,088 \pm 0,188$$

$$K_1 = 1,44 \pm 0,092 \text{ [ppm}^{-1}\text{]}$$

$$K_2 = 0,076 \pm 0,0065 \text{ [ppm}^{-1}\text{]}$$

Somit kann für jeden Ni-PcTs-Sensor mit einigen wenigen Meßpunkten mittels Gleichung (1) eine Kalibrationskuve erstellt werden, anhand derer dann unbekannte NH₃-Konzentrationen bestimmt werden können.

4.5.4 Querempfindlichkeiten

Die mit Ni-PcTs dotierten Schichten wurden ebenfalls mit anderen toxischen Gasen bei einer Temperatur von 23°C und einer Luftfeuchtigkeit von 45% beprobt. Bei folgenden Gasen wurden keine spektralen Änderungen beobachtet:

- 500 ppm CO₂
- 500 ppm CO
- 500 ppm NO
- 100 ppm HCN

Eine schwache Verschiebung der Nulllinie bewirken:

- 100 ppm H₂S
- 100 ppm SO₂

Diese Verschiebung dürfte auf die schwach saure Wirkung der Gase in wäßriger Lösung zurückzuführen sein.

Wie bereits bei den TPPS- und Cu-TPPS-dotierten Schichten beobachtet, bewirkt NO_2 in Konzentrationen > 50 ppm aufgrund seiner oxidativen Wirkung auch hier ein deutliches, nur sehr langsam reversibles Sensorsignal. Auch HCl bewirkt in Konzentrationen > 50 ppm ein deutliches spektrales Signal.

Auch das dem Ammoniak verwandte Gas Methylamin erzeugt bereits in kleinen Konzentrationen ein deutliches, reversibles Signal. Die Messung von Methylamin wird in Kapitel 4.5.9 näher betrachtet.

Wichtig für den praktischen Einsatz der Sensoren ist, daß Änderungen der Luftfeuchtigkeit nahezu keine Störungen des Sensorsignals zur Folge haben (Abb. 4.29).

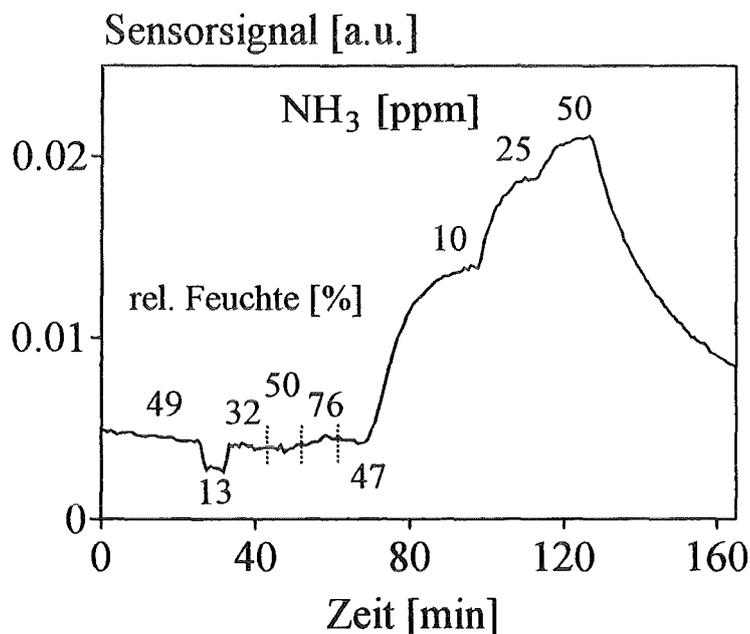


Abb. 4.29: Sensorsignal eines Ni-TPPS-Sensors bei Änderung der Luftfeuchtigkeit und anschließender Beprobung mit NH_3 ; $T = 23^\circ\text{C}$; Meßwellenlängen: 586 nm - 628 nm

Wie aus Abb. 4.29 hervorgeht, tritt eine Störung nur im Bereich von sehr kleinen Feuchten auf (0 - 20%). Weitere Erhöhungen der Feuchte zeigen keinerlei Einfluß mehr. Im Gegensatz zum immobilisierten Farbstoff reagiert der Farbstoff ohne Matrix im Bereich von 0 - 100% r.F. sehr stark auf Feuchteänderungen (Abb. 4.30).

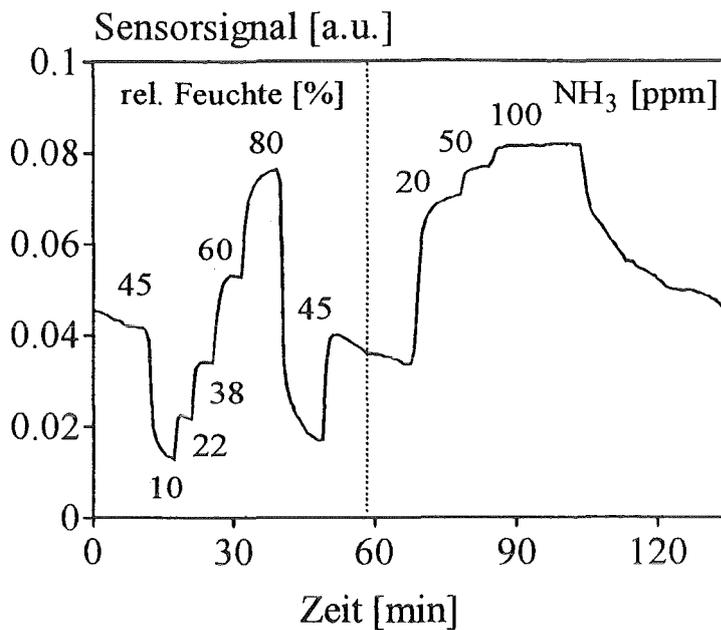


Abb. 4.30: Sensorsignal von Ni-PcTs ohne Matrix bei Änderung der Luftfeuchtigkeit und anschließender Beprobung mit NH₃; T = 23°C; Meßwellenlängen: 580 nm - 630 nm

Die Unabhängigkeit des Sensors von Änderungen der Feuchte ist daher nicht allein eine Eigenschaft des Farbstoffs Ni-PcTs, sondern sie wird erst bei Kombination von Farbstoff und poröser Glasmatrix erhalten. In der Matrix dürfte auch bei geringen Luftfeuchtigkeiten genug Wasser vorhanden sein, um die Ni-PcTs-Moleküle mit Wasser als Liganden zu sättigen. Der Farbstoff reagiert daher in der Matrix nur auf die Anwesenheit eines Liganden, der die Wassermoleküle verdrängen kann, z.B. NH₃.

Betrachtet man das Differenzspektrum der Schicht, das beim Übergang von 13 % r.F. auf 32 % r.F. erhalten wird (Abb.4.29), so zeigt sich ein Interferenzmuster, welches für eine Änderung des Brechungsindex der Matrix typisch ist. Dies wird insbesondere deutlich, wenn Schichten untersucht werden, die keinen Farbstoff enthalten. Dazu wurden zwei Glasschichten ohne Farbstoffzusatz hergestellt. Eine der Schichten wurde ein weiteres Mal ohne Farbstoff beschichtet. Beide Schichten wurden dann einer Feuchteänderung von 5 % r.F. auf 50 % r.F. ausgesetzt.

Wie die Differenzspektren in Abb. 4.31 zeigen, ist auch bei diesen Schichten, die keinen Farbstoff enthalten, ein analoges Interferenzmuster zu erkennen.

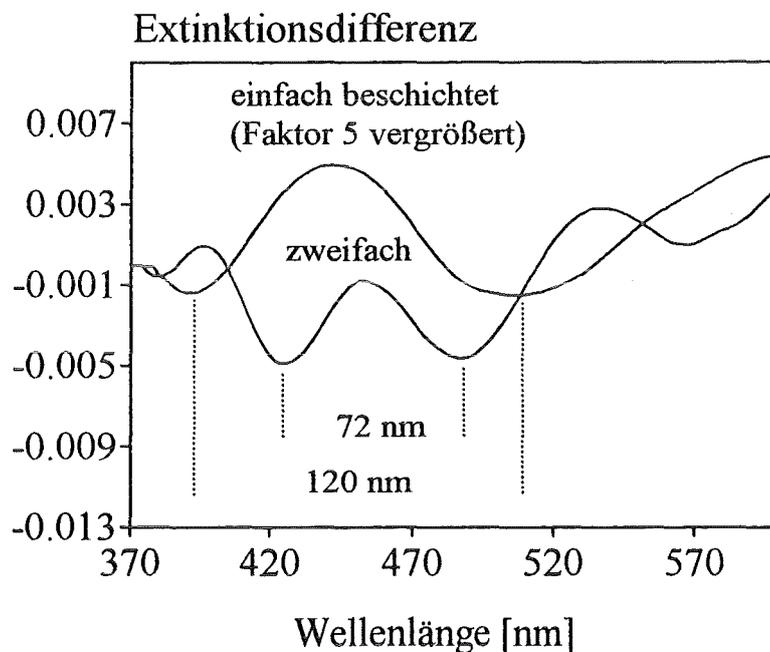


Abb. 4.31: Differenzspektren einer einfach- und einer zweifach beschichteten, porösen Glasschicht ohne Farbstoff bei Änderung der Luftfeuchtigkeit von 5 % r.F. zu 50 % r.F.; $T = 23^{\circ}\text{C}$

Aus dem Abstand der Maxima oder Minima des Interferenzmusters kann die Schichtdicke der porösen Glasschicht bestimmt werden.

Da der Gangunterschied von zwei interferierenden Lichtstrahlen bei einfacher Durchstrahlung der Schicht $2 * d$ (d = Schichtdicke) beträgt, wird folgender Ansatz gewählt [72]:

$$2 * n * d = \frac{\lambda_1 * \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (1)$$

mit d = Schichtdicke

n = Brechungsindex der porösen Glasschicht

λ_x = Wellenlängen der Minima ($\lambda_2 > \lambda_1$)

Daraus ergibt sich für die Schichtdicke folgender Ausdruck:

$$d = \frac{\lambda_1 * \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1) * 2 * n} \quad (2)$$

Ein Wert für den Brechungsindex der porösen Glasschicht wurde in [73] bestimmt; er beträgt $n = 1,47$. Die Wellenlängen λ_1 und λ_2 können aus Abb. 4.31 für die Einfach- und Zweifachbeschichtung entnommen werden:

Einfach: $\lambda_1 = 392 \text{ nm} / \lambda_2 = 512 \text{ nm}$

Zweifach: $\lambda_1 = 422 \text{ nm} / \lambda_2 = 494 \text{ nm}$

Daraus ergibt sich nach Gleichung (2) für die Schichtdicke bei einfacher Beschichtung ein Wert von $d_{\text{einf}} = 586 \text{ nm}$ und bei zweifacher Beschichtung ein Wert von $d_{\text{zweif}} = 976 \text{ nm}$. Diese Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen gut mit den in Kapitel 4.1.1 ermittelten Schichtdicken überein.

Damit ist gezeigt, daß die schwache Feuchteempfindlichkeit des Ni-PcTs-Sensors bei geringen Feuchten nicht auf eine spektrale Änderung des Farbstoffs, sondern auf eine Änderung des Brechungsindex der Matrix durch Einlagerung von Wasser zurückzuführen ist.

4.5.5 Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals

Die Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals wurde untersucht, indem der Ni-PcTs-Sensor bei verschiedenen Temperaturen mit 50 ppm Ammoniak beprobt wurde. In Tabelle 4.7 sind die erhaltenen Sensorsignale aufgelistet.

Auch in diesem Fall sind die Sensorsignale nicht von der Temperatur abhängig.

| <u>Temperatur [°C]</u> | <u>Sensorsignal [a.u.]</u> |
|------------------------|----------------------------|
| 20 | 0,0063 |
| 30 | 0,0064 |
| 40 | 0,0068 |
| 50 | 0,0065 |

Mittelwert: $0,0065 \pm 3,3\%$

Tab. 4.7: Sensorsignale eines Ni-PcTs-Sensors bei Beprobung mit 50 ppm Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen; r.F. = 6,70 g/kg (konstant); Meßwellenlängen: 586 nm - 628 nm

Allerdings ist, wie bereits bei den TPPS-Sensoren, auch hier eine deutliche Verschiebung der Basislinie bei steigender Temperatur zu beobachten. Diesen Verlauf der Basislinie bei Temperaturänderung zeigt Abb. 4.32.

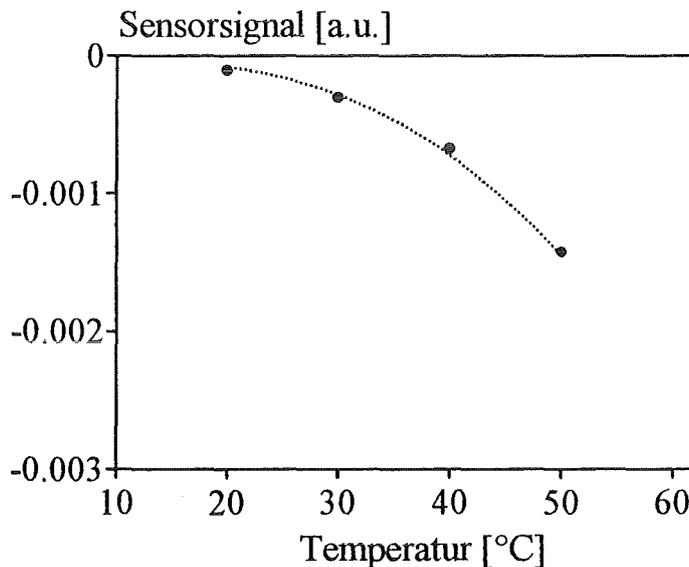


Abb. 4.32: Verlauf der Basislinie (0 ppm NH₃) eines Ni-PcTs-Sensors bei steigender Temperatur; r.F. = 6,70 g/kg (konstant); Meßwellenlängen: 586 nm - 628 nm

Diese Verschiebung der Basislinie muß bei einer Kalibration der Sensoren berücksichtigt werden. Quantitativ entspricht eine Temperaturänderung von $\pm 1^\circ\text{C}$ bei einer Temperatur von 25°C einem Ammoniaksignal von 0,15 ppm.

4.4.6 Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung und -kalibration

Wiederum wurden zehn Ni-PcTs-Sensoren hergestellt. Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Herstellung wurde die Extinktion bei 610 nm bestimmt. Anschließend wurden alle Schichten mit 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm und 100 ppm Ammoniak beprobt.

Für die zehn Ni-PcTs-Schichten ergab sich eine mittlere Extinktion bei 610 nm von:

$$E = 0,0516 \pm 0,0062 = 0,0516 \pm 12,05 \%$$

Die Schwankung der Extinktion bei der Immobilisierung von Ni-PcTs ist vergleichbar mit den Extinktionsschwankungen, die bei der Immobilisierung von metallfreiem TPPS und Cu-TPPS auftreten. Daraus ist zu schließen, daß die Ursachen dieser Schwankungen in der Herstellung über das Sol-Gel-Verfahren liegen und unabhängig sind vom verwendeten Farbstoff.

Die bei der Beprobung mit Ammoniak resultierenden Sensorsignale von zehn Ni-PcTs-Sensoren weisen eine stärkere Streuung auf als dies bei den TPPS und Cu-TPPS-Schichten der Fall war (Tab. 4.8). Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Farbstoff Ni-PcTs bei 610 nm nur etwa 10 % der Extinktion von TPPS (486 nm) oder Cu-TPPS (416 nm) aufweist. Daher sind auch die spektralen Änderungen und damit die Sensorsignale deutlich kleiner als bei den anderen Farbstoffen. Eine Vergrößerung der Signale durch die Erhöhung der Farbstoffmenge in der Schicht war nicht möglich, da der Farbstoff bei der Immobilisierung sowohl in der wäßrigen wie auch in der methanolischen Lösung bereits gesättigt vorlag. Durch mehrfache Beschichtung der Glaträger konnten die Extinktionen und die Signale zwar deutlich erhöht werden, allerdings stiegen dadurch die Ansprech- und Regenerationszeiten der Sensoren deutlich an.

| <u>Ammoniakkonzentration [ppm]</u> | <u>Sensorsignal [a.u.]</u> |
|------------------------------------|----------------------------|
| 0 | 0 |
| 10 | 0,00185 ± 17,4% |
| 25 | 0,00244 ± 17,3% |
| 50 | 0,00288 ± 17,1% |
| 100 | 0,00327 ± 15,2 % |

Tab. 4.8: Mittlere Sensorsignale für verschiedene Ammoniakkonzentrationen mit Standardabweichungen für zehn Ni-PcTs-Schichten; T = 23°C; r.F. = 45%; Meßwellenlängen: 586 nm - 628 nm

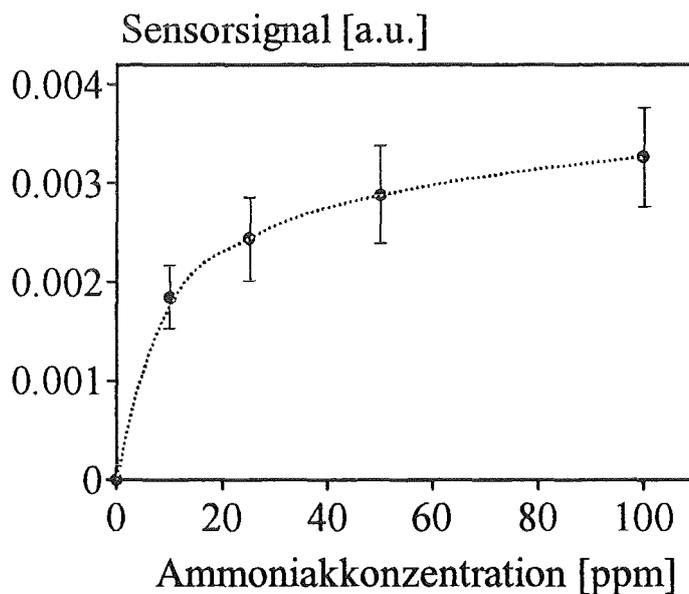


Abb 4.33: Mittlere Sensorsignale für verschiedene Ammoniakkonzentrationen mit Standardabweichungen für zehn Ni-PcTs-Schichten; T = 23°C; r.F. = 45%; Meßwellenlängen: 586 nm - 628 nm

Die beträchtlichen Schwankungen machen somit auch im Fall des immobilisierten Ni-PcTs eine Kalibrierung jedes einzelnen Sensors notwendig. Wie aus Abb. 4.33 ersichtlich ist, zeigen alle Sensoren wiederum den in Kapitel 4.5.3 beschriebenen Verlauf der Kalibrationskurve.

4.5.7 Langzeitstabilität des Sensorsignals

Zwei Ni-PcTs-Schichten wurden über zehn Wochen hinweg einmal wöchentlich einer Meßreihe unterzogen. Es wurde die Extinktion bei 610 nm bestimmt und anschließend eine Kalibrationsreihe mit 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm und 100 ppm Ammoniak aufgenommen. Die Schichten wurden während der gesamten Zeit unter normalen Bedingungen (Licht, Raumluft) gelagert. Da sich beide Sensoren annähernd gleich verhielten, sind im folgenden wiederum aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Werte eines Sensors aufgetragen.

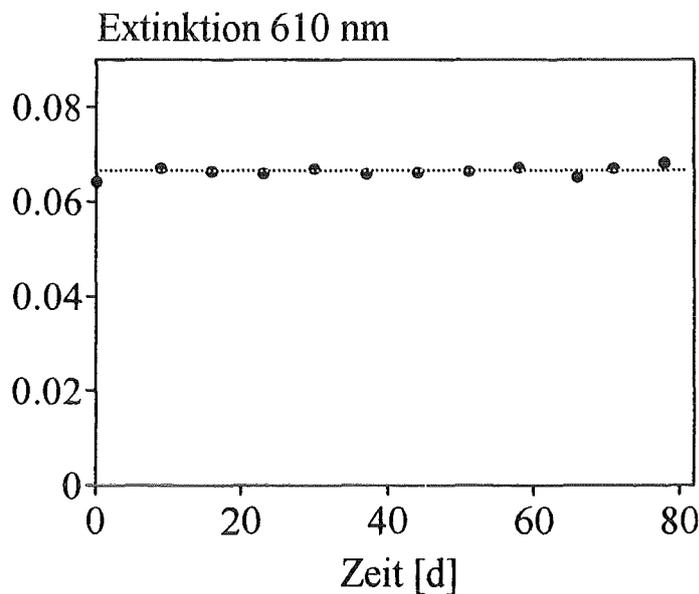


Abb. 4.34: Extinktion des Ni-PcTs-Sensors bei 610 nm gemessen über einen Zeitraum von zehn Wochen; $T = 23^{\circ}\text{C}$; r.F. = 45%

Aus Abb. 4.34 ist ersichtlich, daß über den angegebenen Zeitraum keine signifikante Änderung der Farbstoffextinktion zu beobachten war. Auch die Beschaffenheit der Matrix blieb unverändert. Im Gegensatz zu dem metallfreien Farbstoff TPPS ist der Farbstoff Ni-PcTs also vollkommen lichtunempfindlich, was einen wesentlichen Vorteil darstellt.

Auch die Sensorsignale für verschiedene NH_3 -Konzentrationen schwankten über 12 Wochen hinweg nur leicht um einen Mittelwert (Tab. 4.9). Es wurde keine Signalabnahme festgestellt. Die Schwankungen sind zum größten Teil darauf

zurückzuführen, daß der Sensor bei jeder Messung neu in der Küvette fixiert wurde, was zu leicht unterschiedlichen Positionen des Sensors im Strahlengang des Spektrometers führte.

| <u>Ammoniakkonzentration [ppm]</u> | <u>Sensorsignal [a.u.]</u> |
|------------------------------------|----------------------------|
| 0 | 0 |
| 10 | 0,0028 ± 7,4% |
| 25 | 0,0035 ± 5,4% |
| 50 | 0,0039 ± 5,3% |
| 100 | 0,0042 ± 5,2% |

Tab. 4.9: Mittlere Sensorsignale eines Ni-PcTs-Sensors mit Standardabweichung für verschiedene NH₃-Konzentrationen gemessen über einen Zeitraum von zehn Wochen; T = 23°C; r.F. = 45%; Meßwellenlängen: 586 nm - 628 nm

Die Ammoniaksensoren basierend auf immobilisiertem Ni-PcTs sind also über einen Zeitraum von 12 Wochen bei normaler Lagerung und regelmäßiger Beprobung stabil.

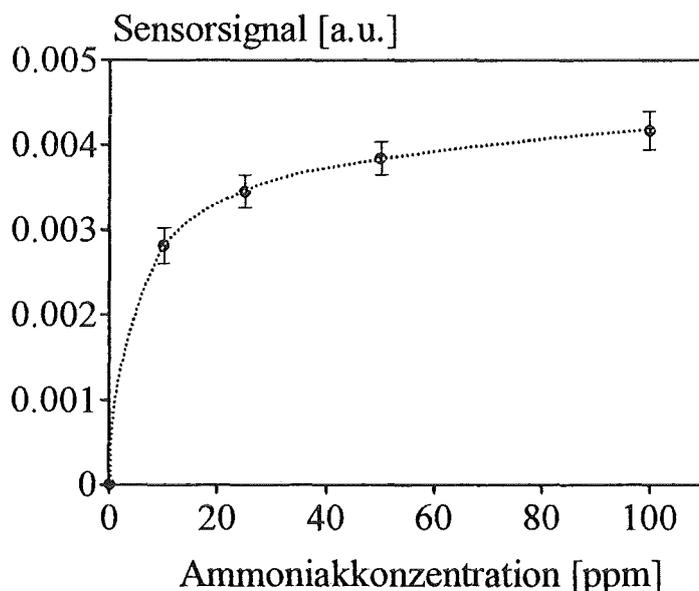


Abb. 4.35: Mittlere Sensorsignale eines Ni-PcTs-Sensors mit Standardabweichung für verschiedene NH₃-Konzentrationen gemessen über einen Zeitraum von zehn Wochen; T = 23°C; r.F. = 45%; Meßwellenlängen: 586 nm - 628 nm

4.5.8 Ammoniakmessung mit miniaturisiertem Meßaufbau

Wie aus Abb. 4.25 ersichtlich ist, liegt die maximale Extinktionsdifferenz des Ni-PcTs-Sensors bei Beprobung mit Ammoniak im Bereich von 570 nm bis 600 nm. Da in diesem Wellenlängenbereich auch die Emissionsmaxima einiger Leuchtdioden (LED) liegen, kann mit solchen LED als Lichtquellen ein miniaturisiertes Meßsystem aufgebaut werden. Der Aufbau des LED-Meßsystems ist in Abb. 3.6 in Kapitel 3.5.3 dargestellt. In Abb. 4.36 ist das Intensitätsspektrum der verwendeten LED und das Differenzspektrum des Ni-PcTs-Sensors bei Beprobung mit 100 ppm Ammoniak aufgetragen. Das Intensitätsmaximum der LED bei 590 nm liegt recht gut im Bereich der maximalen Extinktionsänderung des Ni-PcTs-Sensors. Daher sollte eine Ammoniakmessung mit diesem Aufbau möglich sein.

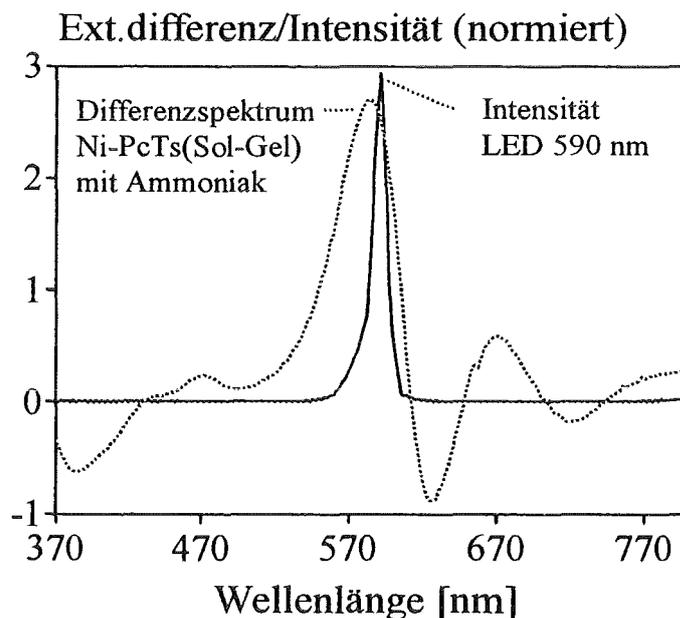


Abb. 4.36: Intensitätsspektrum der verwendeten LED und Differenzspektrum des Ni-PcTs-Sensors bei Beprobung mit 100 ppm NH_3 ; $T = 23^\circ\text{C}$; $r.F. = 45\%$

Mit dem in Abb. 4.36 skizzierten Meßsystem wurden einige Ammoniak-Messungen durchgeführt (Abb. 4.37 und 4.38).

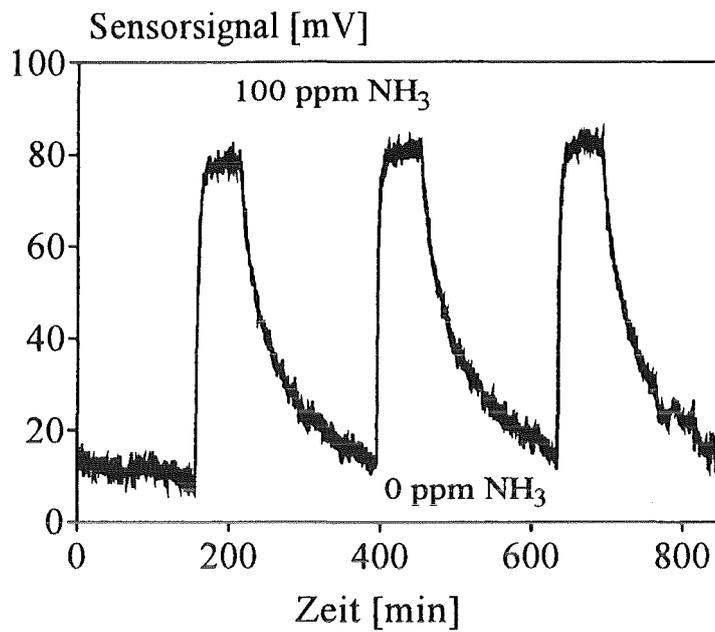


Abb. 4.37: Ammoniakmessung mit LED-Meßsystem und einem zweifach beschichteten Ni-PcTs-Sensor; $T = 23^{\circ}\text{C}$; r.F. = 45%

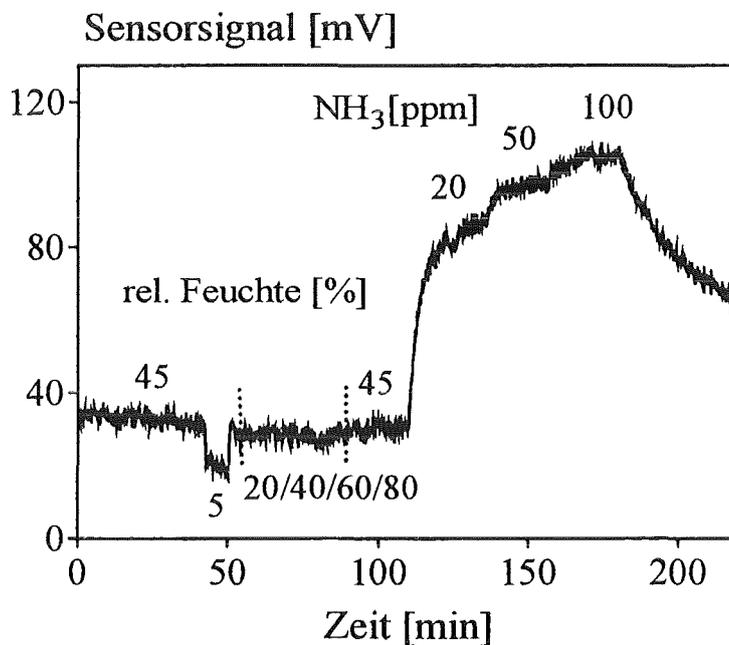


Abb. 4.38: Einfluß von Feuchteänderungen und Messung verschiedener Ammoniakkonzentrationen mit dem LED-System und einem zweifach beschichteten Ni-PcTs-Sensor; $T = 23^{\circ}\text{C}$; r.F. = 45%

Erkennbar ist, daß das Rauschen der Meßkurve deutlich stärker ist als im Fall der Messungen mit dem Spektrometer. Dies ist einerseits auf eine geringere Qualität des Detektors und zum anderen auf eine geringere Lichtintensität (Verluste in der Faser und beim Ein-/Auskoppeln des Lichtes) zurückzuführen. Dennoch wird mit diesem LED-Meßsystem eine Nachweisgrenze für Ammoniak erreicht, die immer noch einen Faktor zehn unter dem MAK-Wert für NH_3 liegt ($< 5 \text{ ppm NH}_3$). Es wurde somit demonstriert, daß der immobilisierte Farbstoff Ni-PcTs als chemisch sensitives Element in einem kleinen, kostengünstigen Ammoniak-Meßsystem basierend auf einer LED als Lichtquelle eingesetzt werden kann.

4.5.9 Messung von Methylamin

Wie bereits in Kapitel 4.5.4 erwähnt wurde, bewirkt auch das dem Ammoniak verwandte Gas Methylamin ($\text{CH}_3\text{-NH}_2$) mit immobilisiertem Ni-PcTs bereits in geringen Konzentrationen ein von einem Ammoniaksignal nicht unterscheidbares Sensorsignal (Abb. 4.40).

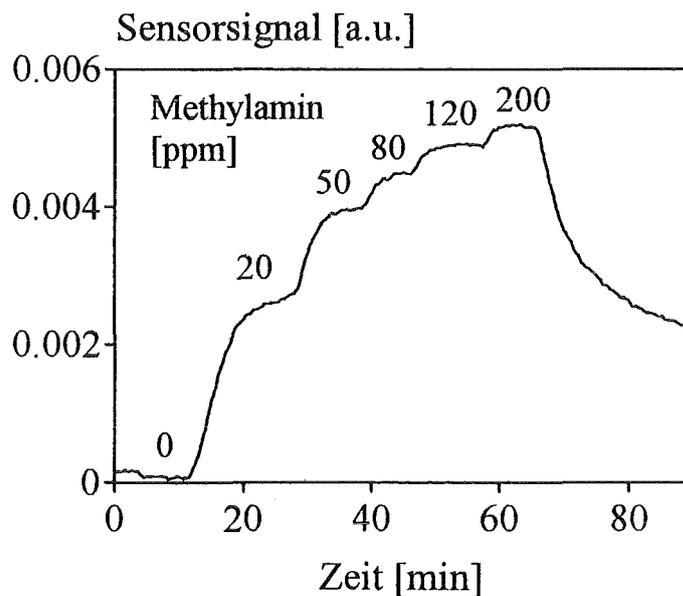


Abb. 4.39: Sensorsignal eines Ni-PcTs-Sensors bei Beprobung mit Methylamin;
 $T = 23^\circ\text{C}$; $r.F. = 45\%$; Meßwellenlängen: 586 nm - 628 nm

Methylamin kann ebenso wie Ammoniak in Konzentrationen bis zu wenigen ppm erfasst werden, wobei die Ansprechzeiten wie bei der Ammoniakmessung im Bereich weniger Minuten liegen..

Da allerdings der MAK-Wert für Methylamin wesentlich geringer ist als für Ammoniak (MAK-Wert Methylamin: $10 \text{ ml/m}^3 = 10 \text{ ppm}$), ist hier eine MAK-Wert-Überwachung nur begrenzt möglich. Außerdem benötigt der Ni-PcTs-Sensor nach der Beprobung mit Methylamin eine wesentlich längere Zeitspanne, um die Nulllinie wieder zu erreichen. Die Ursache für diese langsame Kinetik ist vermutlich die geringere Flüchtigkeit des Methylamin im Vergleich zu Ammoniak. Somit kann Methylamin nur eingeschränkt kontinuierlich gemessen werden.

Aus den genannten Gründen wurde die Messung von Methylamin mit immobilisiertem Ni-PcTs nicht weiter charakterisiert. Festzuhalten ist, daß das toxische Gas Methylamin mit immobilisiertem Ni-PcTs in geringen Konzentrationen reversibel erfaßt werden kann.

4.6 Vergleich der optochemischen Ammoniak- und Feuchtesensoren mit kommerziellen Sensorsystemen

Einführung

In einer Vergleichsmessung wurde zum einen der optochemische Feuchtesensor basierend auf immobilisiertem Cu-TPPS einem Feuchtemeßgerät der Firma Testoterm und zum anderen der optochemische Ammoniaksensor basierend auf immobilisiertem Ni-PcTs einem elektrochemischen Ammoniaksensor der Firma Dräger gegenübergestellt. Eine genaue Beschreibung der kommerziellen Sensorsysteme findet sich in Kapitel 3.5.4.

4.6.1 Vergleich optochemischer/elektrischer Feuchtesensor

Um die Sensoren bezüglich ihrer Kinetik zu vergleichen, wurde jeder Sensor mit der gleichen Abfolge von Feuchteänderungen beprobt. In Abb. 4.40 ist der Verlauf des Sensorsignals des kommerziellen Feuchtesensors abgebildet, Abb. 4.41 zeigt das Signal des optochemischen Cu-TPPS-Sensors.

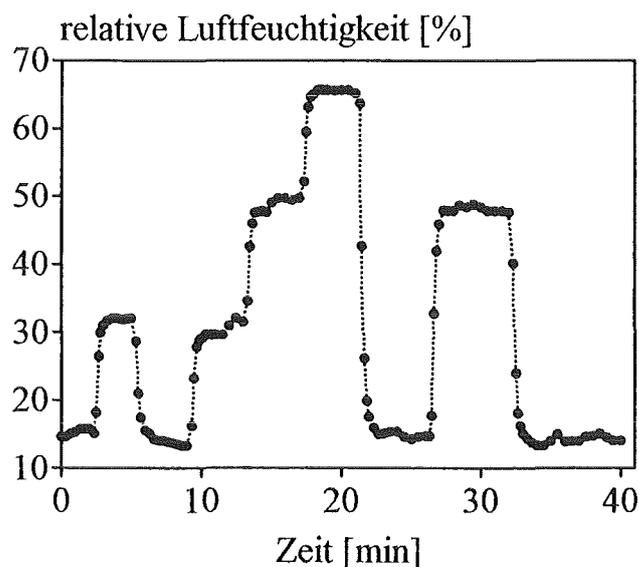
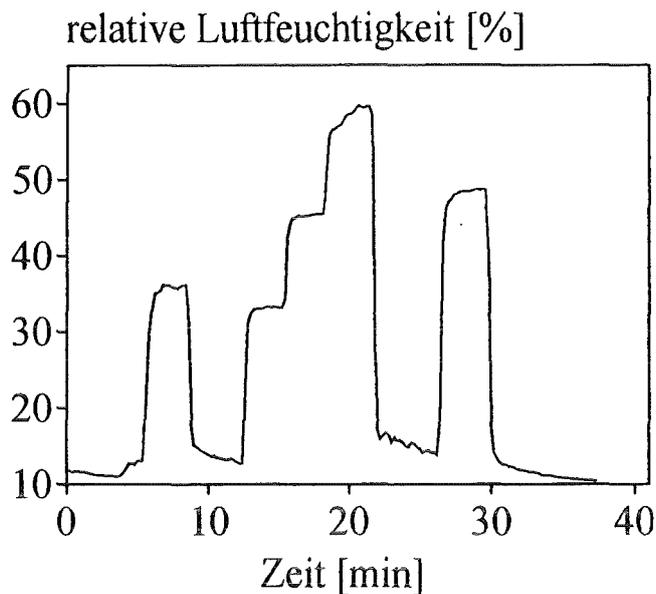


Abb. 4.40: Sensorsignal des kommerziellen Testoterm-Feuchtesensors;
 $T = 23^{\circ}\text{C}$



*Abb. 4.41: Sensorsignal des optochemischen Cu-TPPS-Sensors;
 $T = 23^{\circ}\text{C}$; Meßwellenlängen: 410 nm - 420 nm*

Ein Vergleich der beiden Meßkurven zeigt, daß der optochemische Sensor mindestens genauso schnell auf Feuchteänderungen reagiert wie der elektrische Sensor. Der geringfügig unterschiedliche Verlauf der Kurven ist auf Schwankungen der Luftfeuchtigkeitsregelung in der Befeuchtungseinheit zurückzuführen (Die beiden Meßkurven in Abb. 4.40 und 4.41 wurden nicht gleichzeitig, sondern nacheinander aufgenommen). Diese Schwankungen wurden durch Messungen mit dem Referenzmeßgerät bestätigt.

4.6.2 Vergleich optochemischer/elektrochemischer Ammoniaksensor

Beide Sensoren wurden in gleicher Abfolge mit verschiedenen Ammoniakkonzentrationen beprobt. Abb. 4.42 zeigt den Verlauf des Sensorsignals für den elektrochemischen Dräger-Sensor, Abb. 4.43 den Verlauf des Sensorsignals für den optochemischen Ni-PcTs-Sensor.

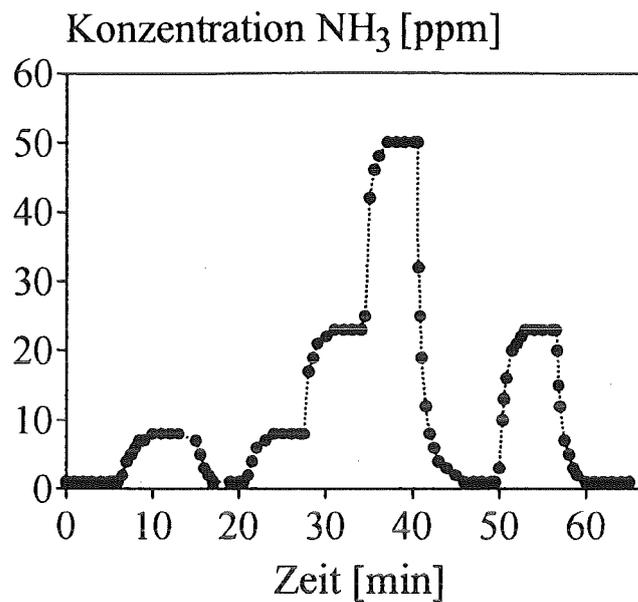


Abb. 4.42: Sensorsignal des kommerziellen Dräger-Ammoniaksensors;
 $T = 23^{\circ}\text{C}$; $r.F. = 45\%$

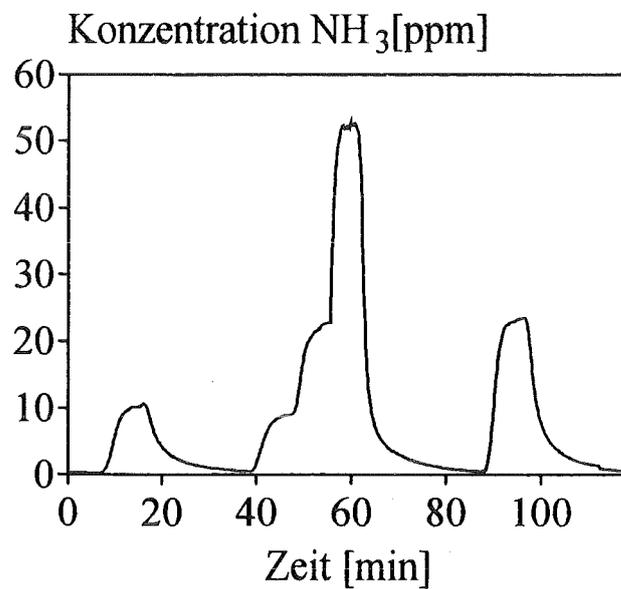


Abb. 4.43: Sensorsignal des optochemischen Ni-PcTs-Sensors;
 $T = 23^{\circ}\text{C}$; $r.F. = 45\%$; Meßwellenlängen: 586 nm - 628 nm

Ein Vergleich der beiden Abbildungen zeigt, daß die Sensoren nahezu gleich schnell auf Ammoniak ansprechen. Allerdings kehrt der elektrochemische Sensor

beim Spülen mit synthetischer Luft deutlich schneller wieder auf die Nulllinie zurück als der optochemische Sensor. Der Grund für diese schnellere Regeneration des elektrochemischen Sensors ist darauf zurückzuführen, daß der vorhandene Ammoniak beim elektrochemischen Sensor durch Reduktion verbraucht wird. Im Fall des optochemischen Sensors muß das Analytgas aus der Matrix ausdiffundieren. Aufgrund der kleinen Konzentrationsgradienten bei geringen Ammoniakkonzentrationen kehrt das Sensorsignal hier langsamer auf den Ausgangswert zurück.

4.7 Simultane Messung von Ammoniak und relativer Luftfeuchtigkeit mittels Coimmobilisierung von zwei Rezeptorfarbstoffen

Durch eine geeignete Mischung verschiedener Komponenten im Sol können mehrere Farbstoffe gleichzeitig in der porösen Glasmatrix immobilisiert werden. Damit eröffnet sich prinzipiell die Möglichkeit, mehrere gasförmige Stoffe mit einer sensitiven Schicht simultan spektrometrisch zu erfassen. Diese simultane Messung wird am Beispiel Ammoniak/Feuchte mit zwei verschiedenen Paaren von Rezeptorfarbstoffen demonstriert.

4.7.1 Coimmobilisierung von metallfreiem TPPS und Ni-TPPS

Die beiden Farbstoffe Ni-TPPS und metallfreies TPPS können problemlos im Sol gemischt werden. Bei einer 1:1-Mischung (jeweils $100 \mu\text{l } 10^{-3} \text{ m}$ Farbstofflösung und weitere Komponenten; siehe Kapitel 3.4.1) zeigen die 486 nm-Bande des metallfreien Porphyrins und die 416 nm-Bande des Ni-TPPS etwa die gleichen Extinktionen (Abb. 4.44).

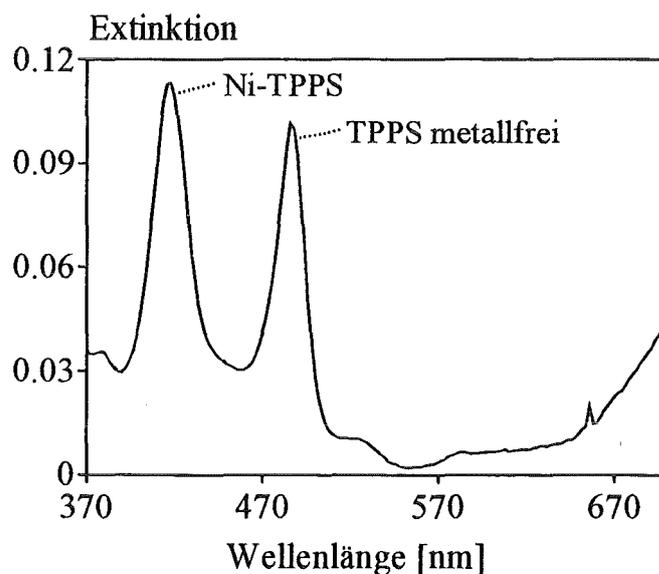
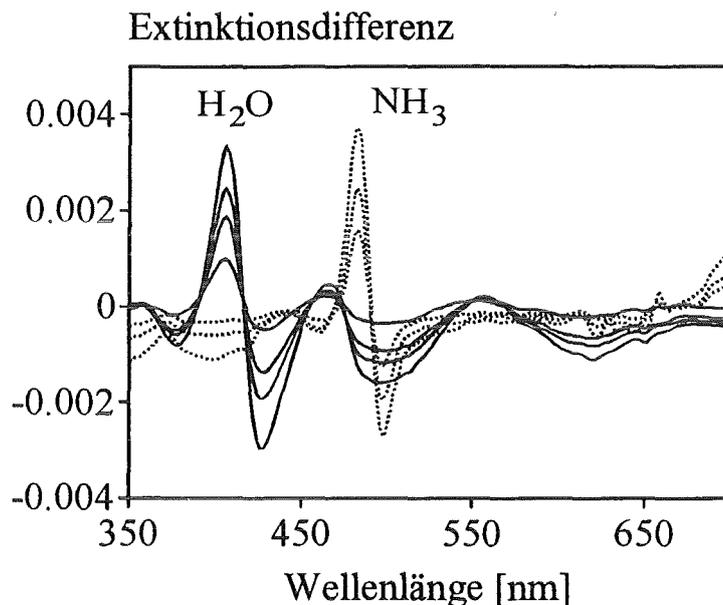


Abb. 4.44: Spektrum von coimmobilisiertem TPPS / Ni-TPPS; 2 Scheiben mit einfacher Beschichtung; $T = 23^\circ\text{C}$; $r.F. = 45\%$

Wird die mit zwei Farbstoffen dotierte Schicht mit Änderungen der Luftfeuchtigkeit und verschiedenen Ammoniakkonzentrationen beprobt, dann resultieren spektral deutlich unterscheidbare Signale für die zwei Komponenten (Abb. 4.45).



*Abb. 4.45: Spektrale Änderungen einer mit TPPS und Ni-TPPS dotierten Schicht bei Beprobung mit verschiedenen Feuchten und NH₃-Konzentrationen; T = 23°C
 Feuchtigkeiten: 22% ==> 31% / 41% / 51% / 70%
 Ammoniakkonzentrationen: 10 ppm / 25 ppm / 50 ppm*

Die spektralen Signale für Ammoniak und die Feuchte können mit einem Spektrometer nahezu getrennt ausgewertet werden. Nur wenn eine Komponente sich sehr stark ändert treten spektrale Überlagerungen auf.

Die Spezifikationen dieser Schicht sind analog den Einzelsensoren (vgl. Abschnitt 4.3 und 4.4). Ein gewisser Nachteil des Systems TPPS/Ni-TPPS ist die Lichtempfindlichkeit des Ammoniak-Rezeptors TPPS (siehe Kapitel 4.4.7), welche eine Wiederholung der Kalibration des Sensors in sehr kurzen Abständen notwendig macht.

4.7.2 Coimmobilisierung von Ni-PcTs und Cu-TPPS

Ebenso wie die beiden Farbstoffe TPPS und Ni-TPPS können auch Ni-PcTs und Cu-TPPS im Sol ohne Probleme gemischt werden. Da die Extinktion des Phthalocyanin-Farbstoffs etwa einen Faktor zehn geringer ist als die Extinktion des Porphyrin-Farbstoffs, muß dieser im zehnfachen Überschuß zu der Sol-Mischung zugegeben werden. Eine geeignete Mischung besteht aus 100 μl einer 10^{-2} m Ni-PcTs-Lösung und 100 μl einer 10^{-3} m Cu-TPPS-Lösung. Das Verhältnis der Cu-TPPS-Bande bei 416 nm zu der Ni-PcTs-Bande bei 610 nm liegt auch hier im Bereich 1:1 (Abb. 4.46).

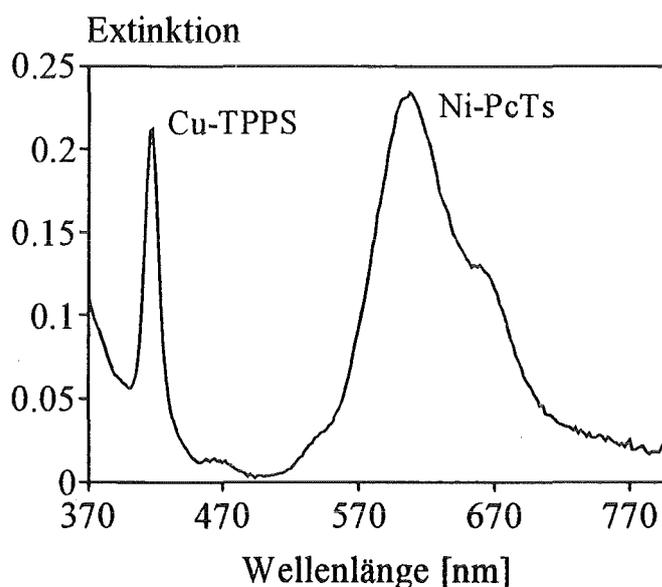
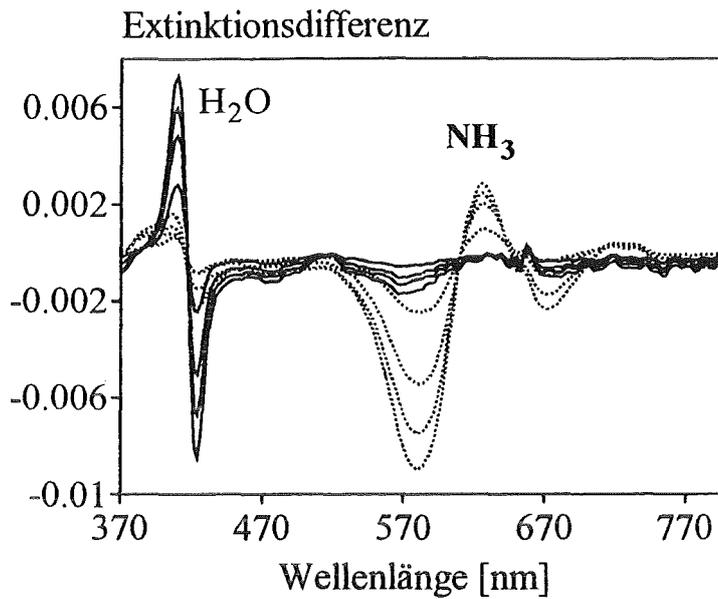


Abb. 4.46: Spektrum von coimmobilisiertem Ni-PcTs / Cu-TPPS; 2 Scheiben mit einfacher Beschichtung; $T = 23^{\circ}\text{C}$; $r.F. = 45\%$

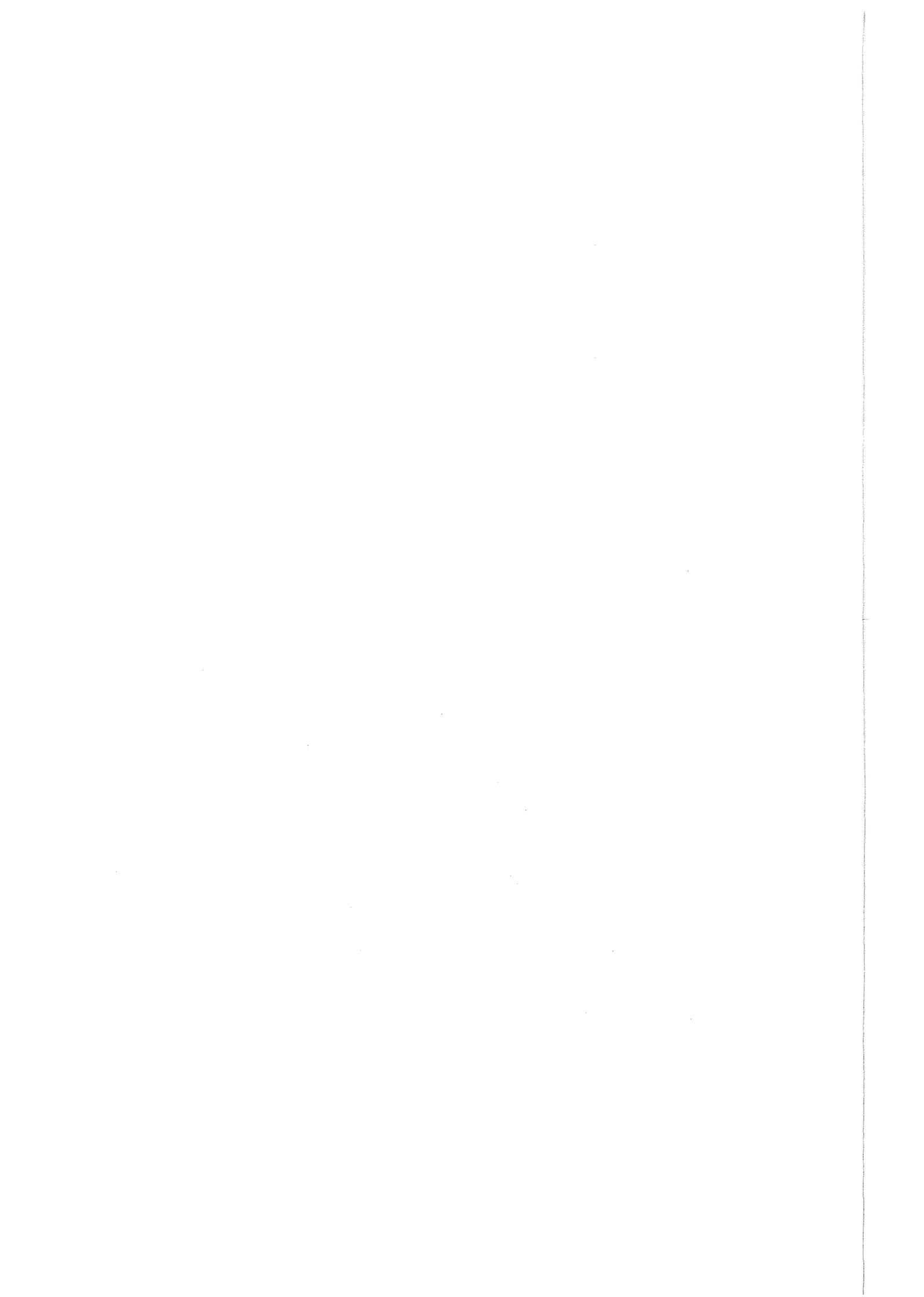
Wiederum resultieren bei einer Beprobung mit verschiedenen Feuchten und Ammoniakkonzentrationen deutlich getrennte spektrale Änderungen (Abb. 4.47).



*Abb.4.47: Spektrale Änderungen einer mit Ni-PcTs und Cu-TPPS dotierten Schicht bei Beprobung mit verschiedenen Feuchten und NH₃-Konzentrationen; T = 23°C
 Feuchtigkeiten: 20% ==> 33% / 41% / 54% / 73%
 Ammoniakkonzentrationen: 5 ppm / 10 ppm / 25 ppm / 50 ppm*

Abb. 4.47 zeigt, daß die Differenzspektren der Komponenten Feuchte und Ammoniak nahezu völlig unabhängig voneinander sind. Auch bei größeren Änderungen der Feuchte oder hohen NH₃-Konzentrationen treten keine spektralen Überlagerungen auf. Mit einem Spektrometer können diese Signale, und damit Ammoniak und die Feuchte, simultan und getrennt ausgewertet werden.

Die Spezifikationen dieser Schicht können aus den Kapiteln 4.3 und 4.5 entnommen werden. Im Gegensatz zum Farbstoff TPPS sind die Farbstoffe Ni-PcTs und Cu-TPPS über einen Zeitraum von drei Monaten völlig stabil. Damit steht eine sensitive Schicht für einen optochemischen Sensor zur Verfügung, mit der simultan Änderungen der Luftfeuchtigkeit und die Konzentration von Ammoniak in der Umgebung reversibel und kontinuierlich erfaßt werden können.



5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von farbstoffdotierten Schichten, die als sensitives Element in einem optochemischen Gassensor eingesetzt werden können. Hierzu wurde eine Anzahl von organischen und metallorganischen Farbstoffen untersucht. Als Nachweisreaktionen dienten zum einen einfache Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen und zum anderen der Austausch von axialen Liganden. Als Matrix wurden transparente, glasartige Filme verwendet, die aus Tetramethoxysilan bei Raumtemperatur nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden.

Aus einer größeren Zahl an untersuchten Porphyrinen, Phthalocyaninen und Metallkomplexen dieser Verbindungen stellten sich einige Farbstoffe hinsichtlich ihrer Stabilität, Sensitivität und Selektivität als zur Gasedetektion geeignete Rezeptorfarbstoffe heraus. Zur Detektion der relativen Luftfeuchtigkeit erwiesen sich immobilisierte Cu-, Pd- und Ni-Komplexe des Farbstoffs Meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)-porphyrin (TPPS) als sehr gut geeignet. Die Wassermoleküle lagern sich als axiale Liganden an die zentralen Metallionen der Farbstoffe an, was zu einer charakteristischen Änderung im Absorptionsspektrum der Farbstoffe führt. Saure und basische Gase kann der metallfreie Farbstoff TPPS aufgrund seiner pH-Sensitivität über eine Protonierungs-/Deprotonierungsreaktion erfassen. Insbesondere Ammoniak, der als starker Ligand wirkt, kann sehr spezifisch über eine Ligandenaustausch-Reaktion mit dem Ni-Komplex eines tetrasulfonylierten Phthalocyanin-Farbstoffs (Ni-PcTs) nachgewiesen werden.

Die mit diesen Farbstoffen hergestellten sensitiven Schichten wurden umfassend charakterisiert: Untersuchungen der Schichten ergaben, daß die Farbstoffe bei der Immobilisierung in der Schicht etwa um den Faktor zehn angereichert wurden. Die

Schichtdicke der Sensoren konnte mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 12\%$ eingestellt werden, der Farbstoffgehalt der Schichten streute ebenfalls um etwa $\pm 11\%$. Im Fall des TPPS ergab sich eine absolute Farbstoffmenge von ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mol Farbstoff in der gesamten Schicht bei einer mittleren Schichtdicke von 470 nm.

Für die Detektion der Luftfeuchtigkeit erwies sich Cu-TPPS als am geeignetsten. Mit den Sensoren wurde eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,3\%$ rel. Feuchte im Bereich 15% bis 25% relative Feuchte bei 23°C ermittelt. Die Ansprechzeiten der Feuchtesensoren liegen im Bereich von wenigen Sekunden. Die experimentell ermittelte Kalibrationskurve kann mit einer hyperbolischen Gleichung ausgehend von einem einfachen Reaktionsschema zwischen Analyt und Rezeptorfarbstoff sehr gut beschrieben werden. Damit kann mittels weniger Meßpunkte eine Kalibrationskurve für die Feuchtebestimmung im Bereich 0% - 100% erstellt werden. Im Bereich 20°C bis 50°C ergab sich eine schwache, lineare Abhängigkeit des Sensorsignals von der Temperatur. Bei Langzeitmessungen zeigten sich über einen Zeitraum von drei Monaten keine Änderungen der Spezifikationen (Ansprechzeiten, Sensitivität, Kalibrationskurve), die Sensorsignale streuten nur schwach um einen Mittelwert von $\pm 2,5\%$ und zeigten keine Tendenz zur Zu- oder Abnahme. Die Sensoren erwiesen sich somit über den genannten Zeitraum hinweg als stabil.

Für die Detektion von Ammoniak wurden sensitive Schichten entwickelt, die auf immobilisiertem, metallfreiem TPPS bzw. immobilisiertem Ni-PcTs beruhen. In beiden Fällen wurde eine Nachweisgrenze $< 1 \text{ ppm NH}_3$ gefunden. Damit liegt die Nachweisgrenze um mehr als einen Faktor 50 unter dem MAK-Wert für Ammoniak (50 ppm). Die Ansprechzeiten liegen bei beiden Sensoren im Bereich weniger Minuten, wobei der Ni-PcTs-Sensor eine deutlich schnellere Regeneration aufweist. Die Kalibrationskurven beider Sensoren können mit einer hyperbolischen

Funktion sehr gut beschrieben werden, wobei eine zweifache Deprotonierung des TPPS-Moleküls bzw. die Anlagerung von zwei axialen Liganden an das Ni-PcTs-Molekül angenommen wird. Auch für diese Sensoren können somit mit einigen wenigen Meßwerten Kalibrationskurven erstellt werden. Die Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung beträgt im Fall des TPPS-Sensors $\pm 11\%$ und im Fall des Ni-PcTs-Sensors $\pm 17\%$. Die Sensorsignale sind im Bereich von 20°C bis 50°C temperaturunabhängig.

Bei einem Langzeittest über drei Monate wurden im Fall des TPPS-Sensors eine deutliche Abnahme der Extinktion bei 486 nm und auch deutliche Verringerungen der Sensorsignale bei Ammoniakbeprobung beobachtet. Diese Abnahme ist auf einen lichtinduzierten Zerfall des TPPS zurückzuführen. Der Ni-PcTs-Sensor erwies sich hingegen als stabil: Es konnten über einen Zeitraum von drei Monaten keine signifikanten Änderungen der Sensorspezifikationen festgestellt werden.

Weiterhin konnte an den zwei Beispielen TPPS und Ni-TPPS sowie Cu-TPPS und Ni-PcTs gezeigt werden, daß eine Coimmobilisierung von zwei Rezeptorfarbstoffen in einer Schicht nach dem Sol-Gel-Verfahren möglich ist. Damit können mit einer Schicht, d.h. mit einem Sensor, simultan die beiden Komponenten Ammoniak und Wasser spektral getrennt erfaßt und damit simultan detektiert werden.

Die entwickelten Sensoren zeigten nur geringe Querempfindlichkeiten. Im Fall der Feuchtesensoren bewirkt Ammoniak in höheren Konzentrationen (≥ 100 ppm) eine Störung. Im Fall der Ammoniaksensoren hingegen stören Feuchteänderungen den Ammoniaknachweis kaum. Nur NO_2 führt in höheren Konzentrationen (≥ 100 ppm) bei allen Farbstoffen zu einer reversiblen spektralen Änderung aufgrund einer Oxidation der Farbstoffe.

Neben Ammoniak und Wasser können mit den Sensoren auch andere Gase reversibel erfaßt werden. Immobilisiertes TPPS spricht auf HCl-Gas an. Allerdings dauert die Regeneration nach einer Beprobung der Schicht mit HCl

mehrere Stunden. Immobilisiertes Ni-PcTs reagiert auf geringe Mengen von gasförmigem Methylamin. Auch hier sind aber sehr lange Regenerationszeiten zu beobachten, was auf die geringere Flüchtigkeit der Verbindung im Vergleich zu Ammoniak zurückzuführen ist.

Eine vergleichende Messung von optochemischen und kommerziellen Feuchte- und Ammoniaksensoren hat gezeigt, daß die in der vorliegenden Arbeit entwickelten optochemischen Sensoren für eine praktische Anwendung durchaus geeignet sind. Hervorzuheben sind die geringeren Querempfindlichkeiten, die einen entscheidenden Vorteil der optochemischen Sensoren darstellen. Weiterhin wurde mit einem miniaturisierten Meßaufbau basierend auf Leuchtdioden als Lichtquellen ein komplettes optochemisches Sensorsystem zur Detektion von Ammoniak als Labormuster getestet.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen resultierten in Sensoren zur spezifischen Detektion von Ammoniak und Feuchte. Aufgrund der Reversibilität der Sensoren ist eine kontinuierliche Messung im Bereich Personenschutz und MAK-Wert-Überwachung möglich. Weiterhin sollten mit geeigneten organischen Rezeptorfarbstoffen, insbesondere mit Porphyrinen, auch andere Gase erfassbar sein. So können z.B. geringe Mengen HCl-Gas mit einem Zink-Porphyrin schnell und reversibel detektiert werden [74]. In Kombination mit optoelektronischen und mikrooptischen Komponenten (LED, Mikrospektrometer) könnten somit kostengünstige optochemische Sensorsysteme aufgebaut werden, die auf der Basis immobilisierter Rezeptorfarbstoffe eine Reihe von Gasen selektiv und durch spektrale Differenzierung auch simultan erfassen können.

6. Literaturverzeichnis

- (1) H.A. Wiebe, K.G. Anlauf, E.C. Tuazon, A.M. Winer, H.W. Biermann, B.R. Appel, P.A. Solomon, G.R. Cass, T.G. Ellestad, K.T. Knapp, E. Peak, C.W. Spicer und D.R. Lawson:
"A comparison of measurements of atmospheric ammonia by filter packs, transition-flow reactor, simple and annular denuders and Fourier-Transformation Infrared Spectroscopy."
Atmos. Environ. 24A, (1990), 1019-1028
- (2) A. Neftel und A. Blatter:
"Vergleich dreier Messtechniken zur Bestimmung von Ammoniakemissionen und -immissionen."
Ammoniak in der Umwelt, KTBL-Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverlag, Münster, (1990), Beitrag Nr. 18
- (3) D.T. Cassedy und J. Reid:
"Atmospheric pressure monitoring of trace gases using tunable diode lasers"
Appl. Opt. 21, (1982), 1185
- (4) N. Lange:
"Was leistet der Laser in der Chemie?"
Chemanager 6, (1995), 16
- (5) M. Ferm:
"Method for determination of atmospheric ammonia"
Atmos. Environ. 13, (1979), 1385-1393
- (6) Drägerwerk AG, Lübeck, Produktinformation (1994)
- (7) Figaro/Unitronic GmbH, Düsseldorf, Produktinformation (1993)
- (8) A. Hulanicki, S. Glab und F. Ingman:
"Chemical Sensors-Definition and Classification"
Pure and Appl. Chem., 63, (1991), 1247-1250
- (9) K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken und B. Winter
"Chemo- und Biosensoren-Grundlagen und Anwendungen"
Angew. Chem. 103, (1991), 519-541
- (10) N. Miura und N. Yamazoe:
"Development of new chemical sensors based on low-temperature proton-conductors"
Solid State Ionics 53-56, (1992), 975-982

- (11) N. Li, T.C. Tan und H.C. Zeng:
"High-Temperature Carbon Monoxide Potentiometric Sensor"
J. Electrochem. Soc., 140 (4), (1993), 1068-1073
- (12) N. Rao, C.M. van den Bleek und J. Schoonman:
"Potentiometric NO_x(x-1,2) sensors with Ag⁺-β-alumina as solid electrolyte and Ag metal as solid reference"
Solid State Ionics 52, (1992), 339-346
- (13) H. Löw, G. Sulz, M. Lacher, G. Kühner, G. Uptmoor, H. Reiter, und K. Steiner:
"Thin-film In-doped V-catalysed SnO₂ gas sensors"
Sensors and Actuators B, 9, (1992), 215-219
- (14) L.D. Birkefeld, A.M. Azad und S.A. Akbar:
"Carbon Monoxide and Hydrogen Detection by Anatase Modification of Titanium Dioxide"
J. Am. Ceram. Soc. 75, (11), (1992), 2964-2968
- (15) J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura und N. Yamazoe:
"CuO-SnO₂ element for highly sensitive and selective detection of H₂S"
Sensors and Actuators B, 9, (1992), 197-203
- (16) W. Göppel:
"Elektrochemische Sensoren und Sensorsysteme für Gase"
Nachr. Chem. Tech. Lab. 43, 3, (1995), 318-321
- (17) F. Dickert:
"Chemosensoren für Gase und Lösungsmitteldämpfe"
Chemie in unserer Zeit, 26. Jahrg., 3, (1992), 138-143
- (18) P. Althainz und J. Goschnik:
"Gassensor-Mikrosystem für den simultanen Nachweis von Gasen in der Atmosphäre"
KfK-Nachrichten, 26, (1994), 42-52
- (19) T.A. Jones und B. Bott:
"A highly sensitive NO₂-Sensor based on electrical conductivity changes in phthalocyanine films"
Sensors and Actuators (5) , (1983), 43-53
- (20) J. Zachea:
"Präparation und Charakterisierung von Phthalocyanin- und Zinndioxid-Schichten zum Nachweis toxischer Gase in Luft"
Dissertation RWTH Aachen, (1992)

- (21) P. Althainz, A. Dahlke, M. Frietsch-Klarhof, J. Goschnik und H.J. Ache:
 "Ultrathin SiO₂- and Al₂O₃-films as selective component for gas sensors"
 Thin Films: Proc. of the Joint 4th Internat. Symp. on Trends and New
 Applications in Thin Films and the 11th Conf. on High Vacuum, Interfaces
 and Thin Films; DGM Informationsges. Verlag, (1994), 537-540
- (22) G. Meyer, E. Schiffner
 "Technische Thermodynamik"
 Verlag Chemie Weinheim, (1989), 4. Auflage, 364
- (23) Testoterm GmbH+Co, Lenzkirch/Schwarzwald, Produktinformation, (1992)
- (24) J. Janata:
 "Chemical sensors"
 Anal. Chem., 64, (1992), 196R-219R
- (25) A. Morales-Bahnik, R. Czolk, J. Reichert und H.J. Ache:
 "An optochemical sensor for Cd(II) and Hg(II) based on a porphyrin
 immobilized on Nafion membranes"
 Sensors and Actuators B, 13-14, (1993), 424-426
- (26) R. Lumpp:
 "Entwicklung eines optisch-chemischen Sensors zur kontinuierlichen
 Nitratbestimmung in Trink- und Grundwasser"
 Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (1992)
- (27) G.E. Badini, K.T.V. Grattan, A.N. Palmer und A.C.C. Tseung:
 "Development of pH-sensitive substrates for optical sensor application"
 Springer, Proc. in Physics, Optical Fiber, Sensors, 44, (1989), 436-442
- (28) R. Czolk:
 "Untersuchungen an immobilisierten Porphyrinderivaten zur Entwicklung
 Cadmium-sensitiver Schichten für einen optisch-chemischen Sensor"
 Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1990
- (29) W. Bier, B. Büstgens, J. Mohr, C. Müller, W.K. Schomburg, O. Fromheim,
 T. Kühner, D. Radloff und J. Reichert:
 "Ein Mikrosystem zur optochemischen Schadstoffanalyse"
 FZK-Nachrichten, 27,1, (1995), 11-18
- (30) J. Bürck, J.P. Conzen, B. Beckhaus und H.J. Ache:
 "Fiber-optic evanescent wave sensor for in-situ determination of non-polar
 organic compounds in water"
 Sensors and Actuators B, 18-19, (1994), 291-295

- (31) H.N. McMurray:
"Novel thin optical film sensors for the detection of carbon dioxide"
J. Mater. Chem. 2 (4), (1992), 401-406
- (32) S.J. West, S. Ozawa, K. Seiler, S.S.S. Tan und W. Simon:
"Selective Ionophore-Based Optical Sensors for Ammonia Measurement in Air"
Anal.Chem. 64, (1992), 533-540
- (33) M. Morisawa, H. Uematsu und S. Muto:
"Optical humidity sensor with a fast response time using dye-adsorbed Langmuir-Blodgett films"
Jpn. J. Appl. Phys., 31, (1992), L1202-L1205
- (34) R. Klein und E. Voges:
"Integrated-optic ammonia sensor"
Sensors and Actuators B, 11, (1993), 221-225
- (35) R.L. Cook, R.C. MacDuff und A.F. Sammells:
"Reversible detection of sulfur dioxide by using a multiple reflecting optical waveguide sensor"
Anal.Chim.Acta, 226, (1989), 153-158
- (36) M.R. Shahriari und J. Ding:
"Active silica-gel films for hydrogen sulfide optical sensor application"
Optics Letters 19, (1994), 1085-1087
- (37) K. Eguchi, T.Hashiguchi, K. Sumiyoshi und H. Arai:
"Optical detection of nitrogen monoxide by metal porphine dispersed in an amorphous silica matrix"
Sensors and Actuators, B1, (1990), 154-157
- (38) A. Morales-Bahnik:
"Untersuchungen zur Entwicklung eines optochemischen Ammoniak-sensors auf der Basis immobilisierter Metalloporphyrine"
Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1995
- (39) D.G. Zhu, M.C. Petty und M Harris:
"An optical sensor for nitrogen dioxide based on a copper phthalocyanine Langmuir-Blodgett film"
Sensors and Actuators B, 2, (1990), 265-269
- (40) R.B. Beswick und C.W.Pitt:
"Optical detection of toxic gases using fluorescent porphyrin Langmuir-Blodgett films"
Journal of Colloid and Interface Science, 124, 1, (1988), 146-155

- (41) J. Sans:
"Hämoglobin als Rezeptorkomponente in einem Biosensor zur Detektion von Cyanwasserstoff"
Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), 1993
- (42) H.H. Perkampus:
"UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen"
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1986
- (43) D. Dolphin (Ed.), M.Gouterman:
"The Porphyrins"
Academic Press, New York, (1978), Vol 3, Kapitel 1, 1-165
- (44) H.R. Christen, F. Vögtle:
"Organische Chemie-von den Grundlagen zur Forschung"
O. Salle Verlag/Verlag Sauerländer, Frankfurt a.M., Band 2, (1990), S. 199
- (45) K.P.C. Vollhardt:
"Organische Chemie"
Verlag Chemie Weinheim, 1. Auflage, (1988), S. 1196
- (46) H. Günther:
"NMR-Spektroskopie"
Thieme-Verlag, Stuttgart, 2. Auflage, (1983)
- (47) M J. Crossley, J.J. Gosper und L.G. King:
"C-Hydroxyarylation of Tetraphenylporphyrin-convenient introduction of a functionality which is oriented towards the porphyrin centre"
Tetrahedron Letters, Vol. 29, 13, (1988), 1597-1600
- (48) K.E. Smith (Ed.) und J.W. Buchler:
"Porphyrins and Metalloporphyrins"
Elsevier scientific publishing company, New York, (1975), Kap. 5
- (49) D. Dolphin (Ed.):
"The Porphyrins"
Academic Press, New York, Vol. 4, Chem. Part B, (1978)
- (50) J.E. Huheey:
"Anorganische Chemie"
Verlag W.de Gruyter, New York, (1988), S. 960-963
- (51) H.R. Christen, F. Vögtle:
"Organische Chemie-von den Grundlagen zur Forschung"
O. Salle Verlag/Verlag Sauerländer, Frankfurt a.M., Band 2, (1990), S. 18

- (52) K.E. Smith (Ed.) und P. Hambright:
"Porphyrins and Metalloporphyrins"
Elsevier scientific publishing company, New York, (1975), Kap. 6
- (53) J.E. Huheey:
"Anorganische Chemie"
Verlag W.de Gruyter, New York, (1988), S. 938-940
- (54) H.R. Christen, F. Vögtle:
"Organische Chemie-von den Grundlagen zur Forschung"
O. Salle Verlag/Verlag Sauerländer, Frankfurt a.M., Band 2, (1990), S. 200
- (55) J.B. Kim, J.J. Leonard, und F.R. Longo:
"A mechanistic study of the synthesis and spectral properties of meso-Tetraarylporphyrins"
J. Am. Chem. Soc., 94, (1972), 3986
- (56) J.H. Weber und D.H. Busch:
"Complexes derived from strong field ligands. XX. The effect of extraplanar ligands on the properties of transition metal 4.4',4'',4'''-tetrasulfophthalocyanines"
Inorganic chemistry, Vol.4, 4, (1965), 472-475
- (57) R.F. Pasternack, E.G. Spiro und M. Teach:
"Solution properties of Ni(II)-tetra(4-N-methylpyridyl)porphine and the influence of acetone, pyridine and imidazole"
J. inorg. nucl. Chem., Vol. 36, (1974), 599-606
- (58) M.K. Freeman und L.K. Bachas:
"Fiber-optic probes for cyanide using metalloporphyrins and a corrin"
Analytica Chimica Acta, 241, (1990), 119-125
- (59) M.K. Freeman und L.K. Bachas:
"Fiber-optic sensor for NO_x"
Analytica Chimica Acta, 256, (1992), 269-275
- (60) Ph. Colomban:
"Gel technology in ceramics, Glass-ceramics and ceramic-ceramic composites"
Ceramics international, 15, (1989), 23-50
- (61) H. Inoue, T. Iwamoto, A. Makishima, M. Ikemoto und K. Horie:
"Preparation and properties of sol-gel thin films with porphins"
J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 9, 5, (1992), 516-518

- (62) S. Kraus:
"Xerogelstrukturen als Sensormatrices-Eignungsuntersuchungen durch Immobilisierungen pH-sensitiver Indikatoren"
Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1995
- (63) H. Schmidt:
"New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials"
J. Non.Cryst. Solids, 73, (1985), 681
- (64) V. Chernyak und R. Reisfeld:
"Photochemical sensor based on Malachite Green in glass films"
Sensors and Materials, Vol. 4, 4, (1993), 195-204
- (65) B.C. Dave, B. Dunn, J.S. Silverstone und J.I. Zink:
"Sol-Gel encapsulation methods for biosensors"
Analytical Chemistry, Vol. 66, 22, (1994), 1120A-1127A
- (66) H.-J. Bartsch:
"Taschenbuch mathematischer Formeln"
Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M., 7. bis 10. Auflage, (1987)
- (67) H. Kaiser:
"Zum Problem der Nachweisgrenze"
Z. analyt. Chem., Band 209, (1965), 1-18
- (68) H. Bisswanger:
"Theorie und Methoden der Enzymkinetik"
Verlag Chemie Weinheim, (1979), S. 25
- (69) F. Kober:
"Grundlagen der Komplexchemie"
Otto Salle Verlag/Verlag Sauerländer, Frankfurt a.M., 1.Auflage, (1979), S. 150
- (70) D. Henschler (Ed.), H. Griem (Deutsche Forschungsgemeinschaft):
"Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe-Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten"
Verlag Chemie Weinheim, Band 2, (1994)
- (71) P.W. Atkins:
"Physikalische Chemie"
Verlag Chemie Weinheim, 1. Auflage, (1987), S. 229

- (72) J. Krause-Bonte:
"Spektrale Interferenz- und Reflexionsmessungen an dünnen Schichten"
Dissertation Universität Tübingen, (1989)
- (73) C. Persner:
"Untersuchungen an immobilisierten Porphyrinderivaten zur Entwicklung
eines optochemischen Sensors für die Bestimmung von Blei-, Cadmium-
und Quecksilberionen in wäßrigen Lösungen"
Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 1995
- (74) Y. Sadaoka, N.V. Rodriguez und P. Tagliatesta:
"Optochemical HCl gas detection based on Zinc Tetrabromotetraphenyl-
porphyrin dispersed in ethyl cellulose"
Chem. Lett., 7, (1995), 509-510

7. Anhang

7.1 Liste der verwendeten Abkürzungen

| | |
|------------|---|
| a.u. | arbitrary units (willkürliche Einheiten) |
| ϵ | Extinktionskoeffizient |
| E | Extinktion |
| LED | Licht emittierende Diode |
| m | molar (Mol/l) |
| MAK | Maximale Arbeitsplatz-Konzentration |
| MFC | Mass Flow Controller |
| nm | Nanometer (10^{-9} m) |
| PcTs | Phthalocyanin-Tetrasulfonat |
| Porph | Porphyrin |
| ppb | parts per billion |
| ppm | parts per million |
| r.F. | relative Feuchte |
| SAT | Sitting at Top |
| T | Temperatur |
| TMOS | Tetramethoxysilan |
| TPPS | Meso-Tetra-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin |
| TMPyP | Meso-Tetra-(4-n-methylpyridyl)-porphyrin-tetraiodid |
| UV | Ultraviolett |
| VIS | Visible (sichtbar) |
| λ | Wellenlänge |

7.2 Experimentelle und mit Computerprogramm *GraFit* berechnete Werte für die Kalibrationskurven

7.2.1 Cu-TPPS/Luftfeuchtigkeit

| | relative Luft- feuchtigkeit [%] | Sensorsignal [a.u.] (experimentell) | Sensorsignal [a.u.] (berechnet) |
|----|------------------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 2 | 2.5000 | 0.8400 | 1.3049 |
| 3 | 6.6000 | 2.6000 | 3.1961 |
| 4 | 10.0000 | 5.0900 | 4.5690 |
| 5 | 15.2000 | 6.5200 | 6.3926 |
| 6 | 18.8000 | 7.9600 | 7.4940 |
| 7 | 6.4000 | 9.5000 | 9.4791 |
| 8 | 34.4000 | 11.3000 | 11.1833 |
| 9 | 41.8000 | 12.0300 | 12.4958 |
| 10 | 51.0000 | 13.4900 | 13.8598 |
| 11 | 63.0000 | 15.1800 | 16.2955 |
| 12 | 82.0000 | 17.3800 | 17.0582 |

7.2.2 TPPS metallfrei / Ammoniak

| | Konz. NH ₃ [ppm] | Sensorsignal [a.u.] (experimentell) | Sensorsignal [a.u.] (berechnet) |
|----|--------------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 2 | 1.0000 | 14.5000 | 14.8370 |
| 3 | 3.0000 | 23.0000 | 22.4922 |
| 4 | 4.0000 | 24.7000 | 24.3642 |
| 5 | 5.0000 | 25.8000 | 25.7984 |
| 6 | 7.0000 | 27.7000 | 27.9719 |
| 7 | 10.0000 | 29.8000 | 30.3416 |
| 8 | 20.0000 | 35.5000 | 35.2124 |
| 9 | 30.0000 | 38.3000 | 38.1144 |
| 10 | 40.0000 | 40.0000 | 40.0967 |
| 11 | 50.0000 | 41.6000 | 41.5469 |
| 12 | 75.0000 | 43.8000 | 43.9077 |
| 13 | 100.0000 | 45.3000 | 45.3310 |

7.2.3 Ni-PcTs / Ammoniak

| | Konz. NH ₃ [ppm] | Sensorsignal [a.u.] (experimentell) | Sensorsignal [a.u.] (berechnet) |
|----|--------------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 2 | 1.0000 | 11.6000 | 11.7851 |
| 3 | 3.0000 | 17.8000 | 18.0587 |
| 4 | 4.0000 | 20.0000 | 19.6974 |
| 5 | 5.0000 | 21.5000 | 20.9722 |
| 6 | 7.0000 | 23.2000 | 22.8995 |
| 7 | 10.0000 | 24.4000 | 24.9274 |
| 8 | 20.0000 | 28.8000 | 28.6139 |
| 9 | 30.0000 | 30.0000 | 30.4548 |
| 10 | 40.0000 | 31.5000 | 31.5702 |
| 11 | 50.0000 | 32.2000 | 32.3204 |
| 12 | 75.0000 | 33.5000 | 33.4348 |
| 13 | 100.0000 | 34.3000 | 34.0491 |