



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5759

**Detektion organischer
Lösungsmitteldämpfe mit
akustischen Oberflächen-
wellensensoren unter
Verwendung chemome-
trischer Methoden**

B. Böß

Institut für Instrumentelle Analytik

Mai 1996

**Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5759**

***Detektion organischer Lösungsmitteldämpfe mit
akustischen Oberflächenwellensensoren unter
Verwendung chemometrischer Methoden***

Bettina Böß

Institut für Instrumentelle Analytik

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

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Sensor-Array auf der Basis von Oberflächenwellen (OFW)-Bauelementen entwickelt, das zur Detektion von organischen Lösungsmitteldämpfen geeignet ist. Dafür wurden auf die Substratoberflächen von herkömmlichen OFW-Resonatoren mit einer Grundfrequenz von 433,92 MHz chemisch sensitive Schichten aufgebracht. Das Meßprinzip beruht auf einer reversiblen Anreicherung der Analytmoleküle in der Sensorbeschichtung und einer damit verbundenen Geschwindigkeitsänderung der, auf der Substratoberfläche und in der Beschichtung laufenden, Oberflächenwelle. Die Beeinflussung der Oberflächenwelle geschieht dabei durch mehrere Einflußgrößen. Die Geschwindigkeit der OFW wird jedoch hauptsächlich durch eine Änderung der Massebeladung auf der Oberfläche des Sensors und eine Änderung der elastischen Größen bestimmt. Aufgrund der vorherrschenden physikalischen Absorptionen wirken die Sensorbeschichtungen nicht sehr selektiv auf einzelne Analyten. Verschiedene OFW-Sensoren wurden daher in einem Array aus acht Sensoren zusammengefaßt und gleichzeitig gemessen. Die so erzeugten Signalmuster konnten dann mit verschiedenen Mustererkennungsverfahren, wie den Partial Least Squares (PLS)-Algorithmus und neuronalen Netzwerken, qualitativ und quantitativ ausgewertet werden. Auf diese Weise konnten verschiedene gasförmige Schadstoffe bis in den unteren ppm (mg/m^3)-Bereich erfaßt werden. Somit ist das OFW-Sensorsystem dazu geeignet als kontinuierliches arbeitendes Meßsystem für die Vor-Ort-Überwachung von gasförmigen Schadstoffen eingesetzt zu werden. Durch die schnellen Ansprechzeiten, gute Reversibilität und Langzeitstabilität der Sensoren kann es hervorragend für routinemäßige Messungen benutzt werden.

Summary

Detection of organic solvent vapours with surface acoustic wave sensors using chemometric methods

This thesis describes the development of a sensor array of surface acoustic wave (SAW) devices that is suitable for the detection of organic solvent vapours. For this purpose the surface of conventional SAW resonators with a fundamental frequency of 433,92 MHz was coated with chemically sensitive layers. The measuring principle is based on a reversible accumulation of the analyte molecules in the sensor layer. This results in a change in the velocity of the surface wave which propagates through the surface of the substrate and the coating. This velocity change is due to several effects, of which the most important could be recognized as a change in mass loading and elasticity. Since physical sorption predominates, the sensor coatings show little selectivity towards single analytes. Different SAW sensors were thus combined to an array of eight sensors and were measured simultaneously. The signals thus obtained could be evaluated qualitatively and quantitatively with various pattern recognition methods, such as the partial least squares (PLS) algorithm and neural networks. In this way, different harmful vapours could be determined within the lower ppm (mg/m^3) range. The SAW sensor system is suitable for use as a continuous measuring system for the in situ monitoring of gaseous components. The fast response times, good reversibility and long term stability of the sensors were well suited to routine measurement applications.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Motivation der Arbeit	3
1.2. Aufgabenstellung	3
2. Theorie der Oberflächenwellen	4
2.1. Arten von Oberflächenwellen	4
2.1.1. Rayleighwellen	5
2.1.2. Surface Skimming Bulk Waves	5
2.1.3. Love-Wellen	6
2.1.4. Horizontal polarisierte Scherwellen	6
2.2. Piezoelektrischer Effekt	6
2.2.1. Einfluß der Piezoelektrizität auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle	7
2.3. Erzeugung von Oberflächenwellen	7
3. Sensorik mit Oberflächenwellen	9
3.1. Meßprinzip und Aufbau eines OFW-Bauelements	9
3.2. Beeinflussung der OFW-Schallgeschwindigkeit und mögliche Meßgrößen	10
3.2.1. Einfluß dünner Schichten: Einfluß der Masse und der elastischen Konstanten	10
3.2.2. Einfluß der Temperatur	12
3.2.3. Einfluß der elektrischen Leitfähigkeit der Oberfläche	13
3.2.4. Weitere Einflußgrößen	13
4. Sensorbeschichtungen	14
4.1. Anforderungen an die Beschichtungsmaterialien	14
4.2. Sorptionsmechanismen	15
4.2.1. Adsorption	15
4.2.2. Absorption	15
4.2.3. Signalverlauf	16
4.3. Verteilungsverhalten	17
4.4. Das LSER-Modell	18
4.5. Auswahl der Beschichtungsmaterialien für ein Sensor-Array	19
5. Chemometrische Methoden zur Auswertung des OFW-Sensor-Arrays	20
5.1. Hauptkomponentenzerlegung	21
5.2. Partial Least Squares - Algorithmus	21
5.3. Neuronale Netzwerke	22
5.4. Nachweisgrenzen und Vorhersagegenauigkeiten	24
5.4.1. Univariate Kalibration	24
5.4.2. Multivariate Kalibration	25
6. Experimentelles	26
6.1. OFW-Sensoren	26

6.2. Aufbau der Meßapparatur	26
6.2.1. Diskrete Module	27
6.2.2. Sensor-Array	28
6.2.3. Meßaufbau	29
6.3. Gasmischung	29
6.4. Chemikalien	31
6.5. Synthese der Beschichtungen	32
6.5.1. Polyethylenmaleat	32
6.5.2. Fluoropolyol	33
6.6. Charakterisierung der synthetisierten Polymere	34
6.7. Beschichtungsmethoden	34
6.7.1. Beschichtung mit Polyimid	35
6.8. Durchführung der Messungen und Auswertung	35
6.8.1. Schichtdickenmessungen	35
6.8.2. Kalibrierung der Massendurchflußregler	36
6.8.3. Messung der Analyten mit den OFW-Sensoren	36
6.8.4. Messung mit den HPSW-Sensoren	38
6.8.5. Auswertung	38
7. Ergebnisse und Diskussion	39
7.1. Beschichtungsmaterialien	39
7.1.1. Auswahl der Beschichtungsmaterialien	39
7.1.2. Charakterisierung der synthetisierten Substanzen	42
7.1.3. Optimierung der Beschichtungen	49
7.2. Charakterisierung des OFW-Sensor-Arrays	61
7.2.1. Signalverlauf	61
7.2.2. Reproduzierbarkeit des Signals	63
7.2.3. Temperatureinflüsse	64
7.2.4. Durchflußmessungen	66
7.3. Messungen der Leitsubstanzen	69
7.3.1. Kalibrationskurven	69
7.3.2. Nachweisgrenzen	77
7.3.3. Netzdiagramme	78
7.4. Messungen von Mehrkomponentenmischungen	79
7.4.1. Kalibration	79
7.4.2. Clusteranalyse	81
7.4.3. Konzentrationsvorhersage	83
7.4.4. Fehlerbetrachtung	92
7.5. Messungen der MCS-Substanzen	94
7.5.1. Netzdiagramme	94
7.5.2. Clusteranalyse	97
7.6. Benzol	99
7.7. Methan	101
7.8. Einfluß des Wellentyps	103
7.9. Theoretische Vorhersage des Verteilungskoeffizienten	105

8. Zusammenfassung	110
9. Anhang	112
9.1. Tabellen	112
9.2. Anhang zu Kapitel 3.2.1	118
9.3. Anhang zu Kapitel 5.3	119
9.4. Massendurchflußregler	120
9.4.1. Kalibrierung der MFR's	121
9.5. Konzentrationsberechnung	122
9.6. Spektren der synthetisierten Substanzen	122
9.7. Kalibrationskurven der Leitsubstanzen	124
10. Literaturverzeichnis	126

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Das verwendete Koordinatensystem.....	4
Abb. 2.2:	Teilchenauslenkung nahe der Oberfläche bei einer Rayleighwelle.....	5
Abb. 3.1:	Prinzipieller Aufbau eines OFW-Bauelements sowie des Oszillatorschaltkreises...	9
Abb. 3.2:	Frequenzänderung von Schwingquarzen in Abhängigkeit von der Temperatur ...	12
Abb. 5.1:	Vorgehensweise bei der multivariaten Regression.....	20
Abb. 5.2:	Architektur eines eingesetzten Backpropagation-Netzes.....	23
Abb. 6.1:	Aufbau eines OFW-Resonators.....	26
Abb. 6.2:	OFW-Sensor-Meßelektronik mit einem Probe- und einem Referenzsensor.....	27
Abb. 6.3a:	Geschlossenes OFW-Sensor-Array.....	28
Abb. 6.3b:	Offenes Sensor-Array mit neun OFW-Sensoren.....	28
Abb. 6.4:	Anordnung der einzelnen Komponenten der Meßapparatur.....	29
Abb. 6.5:	Aufbau der Gasmischapparatur.....	30
Abb. 7.1:	Struktur und Bezeichnung der eingesetzten Beschichtungen.....	41
Abb. 7.2:	IR-Spektrum von Polyethylenmaleat.....	42
Abb. 7.3:	IR-Spektrum von Fluoropolyol.....	46
Abb. 7.4a:	REM-Aufnahme eines unbeschichteten OFW-Bauteils, 5000fach.....	50
Abb. 7.4b:	REM-Aufnahme eines OFW-Sensors mit PEI (410 kHz), 5000fach.....	50
Abb. 7.5:	Abhängigkeit des Signals von der Menge des aufgetragenen Squalans.....	51
Abb. 7.6:	Kurzzeitrauschen von acht OFW-Sensoren in dem Sensor-Array.....	53
Abb. 7.7a:	Übertragungskennlinie eines unbeschichteten OFW-Bauelements.....	55
Abb. 7.7b:	Übertragungskennlinie eines mit PIB beschichteten OFW-Sensors, 960 kHz.....	55
Abb. 7.8:	Frequenzänderungen an verschiedenen Meßtagen mit 1,16 g/m ³ Methanol.....	56
Abb. 7.9:	Frequenzänderung von unbeschichteten OFW-Bauteilen mit Wasser.....	58
Abb. 7.10:	Frequenzänderungen verschiedener Referenzbeschichtungen im Vergleich mit einem unbeschichteten Sensor bei Beprobung mit verschiedenen Analyten.....	59
Abb. 7.11:	Frequenzverlauf von acht OFW-Sensoren mit 1,34 g/m ³ Xylol.....	60
Abb. 7.12:	Frequenzverlauf von acht OFW-Sensoren mit 2,99 g/m ³ Methanol.....	61
Abb. 7.13:	Abweichungen des Meßsignals bei Messung mehrerer Meßzyklen; Methanol.....	63
Abb. 7.14:	Frequenzänderungen verschiedener Sensoren mit 2,39 g/m ³ Methanol in Abhängigkeit von der Meßtemperatur.....	64
Abb. 7.15:	Frequenzänderungen eines unbeschichteten OFW-Bauelements ohne Analyt bei Änderung des Trägergasstromes.....	66
Abb. 7.16:	Frequenzänderungen verschiedener Sensoren mit 2 g/m ³ Methanol in Abhängigkeit von der Änderung des Gasstromes.....	67
Abb. 7.17:	Kalibrationskurven von Chloroform der 1. Kalibration bei 30°C.....	70
Abb. 7.18:	Kalibrationskurven von Chloroform der 2. Kalibration bei 30°C.....	71
Abb. 7.19:	Kalibrationskurven für Ethylacetat der 1. Kalibration bei 30°C.....	71
Abb. 7.20:	Kalibrationskurven für Ethylacetat der 2. Kalibration bei 30°C.....	72
Abb. 7.21:	Kalibrationskurven für Methanol der 1. Kalibration bei 30°C.....	73
Abb. 7.22:	Kalibrationskurven für Methanol der 2. Kalibration bei 30°C.....	73
Abb. 7.23:	Kalibrationskurven für Oktan der 2. Kalibration bei 30°C.....	74
Abb. 7.24:	Kalibrationskurven für Wasser der 2. Kalibration bei 30°C.....	75
Abb. 7.25:	Kalibrationskurven für Xylol der 2. Kalibration bei 30°C.....	75
Abb. 7.26:	Netzdiagramme der Leitsubstanzen.....	78
Abb. 7.27a:	Scores-Plot der ersten beiden Hauptkomponenten eines PCA-Modells ohne Mischungen.....	82
Abb. 7.27b:	Vergrößerung des Scores-Plots der ersten beiden Hauptkomponenten eines PCA-Modells ohne Mischungen.....	82
Abb. 7.28:	Scores-Plot der ersten beiden Hauptkomponenten eines PCA-Modells von Xylol, Methanol und Chloroform sowie deren Mischungen.....	83

Abb. 7.29:	Abweichungen zwischen den realen und vorhergesagten Konzentrationen des PLS-Modells Cal7f bei sechs ausgewählten Testproben	86
Abb. 7.30:	Standardabweichungen des Vorhersagefehlers von unbekanntem Testproben mit verschiedenen PLS-Modellen.	87
Abb. 7.31:	Abweichungen zwischen den realen und vorhergesagten Konzentrationen des Modells NN7 mit 9 unbekanntem Testproben	89
Abb. 7.32:	Abweichungen zwischen den realen und vorhergesagten Konzentrationen des Modells NN6 mit 9 unbekanntem Testproben	89
Abb. 7.33:	Standardabweichungen des Vorhersagefehlers von unbekanntem Testproben mit verschiedenen Modellen.	91
Abb. 7.34:	Netzdiagramme von verschiedenen Aliphaten	95
Abb. 7.35:	Netzdiagramme von Butanol, Butylacetat und Etoxyethylacetat.....	95
Abb. 7.36:	Netzdiagramme von verschiedenen Aromaten.....	96
Abb. 7.37a:	Scores-Plot der ersten beiden Hauptkomponenten eines PCA-Modells ohne Mischungen mit sechs unbekanntem MCS-Substanzen.....	97
Abb. 7.37b:	Vergrößerung des Scores-Plots der ersten beiden Hauptkomponenten eines PCA-Modells ohne Mischungen mit sechs unbekanntem MCS-Substanzen	98
Abb. 7.38:	Kalibrationskurven für Benzol bei 30°C.....	99
Abb. 7.39:	Netzdiagramm von Benzol	100
Abb. 7.40:	Kalibrationskurven für Methan bei 30°C.....	101
Abb. 7.41:	Netzdiagramm von Methan	102
Abb. 7.42:	Frequenzänderungen in Abhängigkeit von der Dicke der Beschichtung. Vergleich eines RW-Sensors (410 kHz) mit HPSW-Sensoren (3,6 - 13,7 dB)..	103
Abb. 7.43:	Auftragung von K(exp.) gegen K(LSER) für die Beschichtung Apiezon L.....	106
Abb. 7.44:	Auftragung von K(exp.) gegen K(LSER) für die Beschichtung Docosanol.....	107
Abb. 7.45:	Auftragung von K(exp.) gegen K(LSER) für die Beschichtung Fluoropolyol ...	107
Abb. 7.46:	Auftragung von K(exp.) gegen K(LSER) für die Beschichtung PEM.....	108
Abb. 7.47:	Auftragung von K(exp.) gegen K(LSER) für die Beschichtung PIB _m	108
Abb. 7.48:	Auftragung von K(exp.) gegen K(LSER) für die Beschichtung Silar 10c	109
Abb. 9.1:	Ermittelte Kennlinie eines Massendurchflußreglers; 0 bis 5 ml/min.	121
Abb. 9.2:	NMR-Spektrum von PEM bei 250 MHz aufgenommen	122
Abb. 9.3:	UV-Spektren von PEM in drei verschiedenen Lösungsmitteln.....	123
Abb. 9.4:	NMR-Spektrum von FPOL bei 400 MHz aufgenommen.....	123
Abb. 9.5:	UV-Spektren von FPOL in Acetonitril und Tetrahydrofuran.....	124
Abb. 9.6:	Kalibrationskurven für Oktan der 1. Kalibration bei 30°C	124
Abb. 9.7:	Kalibrationskurven für Wasser der 1. Kalibration bei 30°C.....	125
Abb. 9.8:	Kalibrationskurven für Xylol der 1. Kalibration bei 30°C	125

Tabellenverzeichnis

Tabelle 6.1:	Verwendete Massendurchflußregler.....	31
Tabelle 6.2:	Liste der verwendeten Lösungsmittel.....	31
Tabelle 6.3:	Liste der eingesetzten Beschichtungssubstanzen.....	32
Tabelle 6.4:	Auflistung der Substanzen zur Synthese.....	32
Tabelle 7.1:	Eingesetzte Beschichtungen für OFW-Sensor-Array, Löslichkeitseigenschaften aus der LSER-Beziehung.....	40
Tabelle 7.2:	IR-Schwingungsbanden des gemessenen PEM sowie von PPM und PPF.....	43
Tabelle 7.3:	Resonanzlinien des NMR-Spektrums von PEM	44
Tabelle 7.4:	Lage der UV-Absorptionsbanden von PEM in verschiedenen Lösungsmitteln ..	45
Tabelle 7.5:	IR-Schwingungsbanden von FPOL	46
Tabelle 7.6:	Resonanzlinien des NMR-Spektrums von FPOL.....	47

Tabelle 7.7: UV-Absorptionsbanden von FPOL in zwei Lösungsmitteln.....	48
Tabelle 7.8: Korrelation von Frequenzänderungen mit der Dicke der aufgetragenen Beschichtung für Squalan	51
Tabelle 7.9: Charakterisierung der zur 2. Kalibration verwendeten OFW-Sensoren	53
Tabelle 7.10: t_{90} -Werte der acht OFW-Sensoren bei Beprobung mit Xylol und Methanol	62
Tabelle 7.11: Übersicht über die MCS-Substanzen und die Leitsubstanzen.....	68
Tabelle 7.12: Verwendete OFW-Sensoren und Konzentrationsbereiche der Analyten bei den durchgeführten Kalibrationen.....	69
Tabelle 7.13: Nachweisgrenzen und kleinste gemessene Konzentrationen der Leitsubstanzen.....	77
Tabelle 7.14: Verteilung der Proben des Kalibrationsdatensatzes	79
Tabelle 7.15: Zusammensetzung der Proben für die 2. Kalibration.	80
Tabelle 7.16: Genauigkeit der modellierten Datenmatrix von verschiedenen Kalibrationsmodellen	84
Tabelle 7.17: Zusammensetzung der 18 Testproben zur Validierung der PLS-Modelle.....	85
Tabelle 7.18: Standardabweichungen des Vorhersagefehlers von unbekanntem Testproben mit verschiedenen PLS-Modellen.....	87
Tabelle 7.19: Nachweisgrenzen und Standardabweichungen des Vorhersagefehlers bei univariater bzw. multivariater Kalibration im Vergleich mit MAK-Werten.....	88
Tabelle 7.20: Vergleich der Standardabweichungen der Vorhersagefehler von unbekanntem Testproben zwischen PLS-Modell und neuronalem Netz.....	90
Tabelle 7.21: Vergleich der mittleren Standardabweichungen des Vorhersagefehlers von eingelernten Proben des Kalibrationsdatensatzes zwischen PLS-Modell und neuronalem Netz	92
Tabelle 7.22: Nachweisgrenzen der Aliphaten.....	96
Tabelle 7.23: Nachweisgrenze und kleinste gemessene Konzentration von Benzol.....	100
Tabelle 7.24: Nachweisgrenze und kleinste gemessene Konzentration von Methan.....	102
Tabelle 9.1: MCS-Substanzen: Die 10 am häufigsten vertretenen Substanzen und die 10 Verbindungen mit den höchsten mittleren Gleichgewichtskonzentrationen in der umgebenen Luft von 42 Gebäudematerialien.....	112
Tabelle 9.2: Parameter von piezoelektrischen Oberflächenwellen-Substratmaterialien.....	112
Tabelle 9.3: LSER Regressionskoeffizienten für 13 Beschichtungen.....	113
Tabelle 9.4: Solvationsparameter der gelösten Analyten nach der LSER-Beziehung.	113
Tabelle 9.5: Zusammensetzung der 102 zusätzlichen interpolierten Meßkurven.....	114
Tabelle 9.6: Vergleich der Vorhersage von 9 unbekanntem Testproben mit den realen Konzentrationen von Xylol, Methanol und Chloroform mit Modell NN7.....	115
Tabelle 9.7: Vergleich der realen mit den vorhergesagten Konzentrationen des Modells Cal7f für 18 unbekanntem Testproben	116
Tabelle 9.8: Vergleich der Vorhersage von 9 unbekanntem Testproben mit den realen Konzentrationen von Oktan, Wasser und Ethylacetat mit Modell NN6.....	117
Tabelle 9.9: Theoretische und aus Frequenzänderungen berechnete Verteilungskoeffizienten für Apiezon, Polyisobutylen und Fluoropolyol mit zehn Analyten.....	117
Tabelle 9.10: Theoretische und aus Frequenzänderungen berechnete Verteilungskoeffizienten für Docosanol, Polyethylenmaleat und Silar mit zehn Analyten.....	117
Tabelle 9.11: Vorgehensweise beim Einlernen eines Backpropagation-Netzwerkes	120
Tabelle 9.12: Kenndaten der Massendurchflußregler	120

1. Einleitung

Eine der größten Herausforderungen für die analytische Chemie ist heutzutage die Überwachung der Umwelt und von industriellen Prozessen. Die verschärften gesetzlichen Bestimmungen (BImSchG¹, insbesondere TA Luft) sowie die zunehmende Sensibilisierung der Bevölkerung gegenüber steigenden Umweltbelastungen erfordern in zunehmenden Maße eine kontinuierliche und möglichst flächendeckende Erfassung der Schadstoffkonzentrationen in Luft, Wasser und Boden [TA 86]. Bisher wurden dazu überwiegend diskontinuierliche Off-Line-Verfahren wie die *Gaschromatographie* (GC), meist in Kombination mit der *Massenspektroskopie* (GC-MS), die *Atomabsorptionsspektroskopie* (AAS) oder die *Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie* (HPLC) benutzt. Der Nachteil dieser Methoden ist jedoch der enorme apparative, zeitliche, kostenintensive und personelle Aufwand, der den Anforderungen der modernen chemischen Analytik nicht mehr genügt. Die Entwicklung führt daher in Richtung einer schnellen, kostengünstigen und einfachen Umweltüberwachung mit Hilfe chemischer Sensoren, die eine kontinuierliche On-Line-Analyse ermöglichen.

Bei den Sensoren wird allgemein eine chemische oder physikalische Größe in ein elektrisches Signal umgewandelt. Ein chemischer Sensor besteht dabei aus einer chemisch sensitiven Schicht an der Sensoroberfläche, an der eine schnelle, reversible und möglichst selektive Wechselwirkung mit dem Analyt stattfindet. Die daraus resultierenden Änderungen der Schichteigenschaften werden über mit dieser Schicht in direkten Kontakt stehenden Transducern in ein elektrisches Meßsignal umgesetzt. Dieses Meßsignal ermöglicht dann die Identifizierung und Quantifizierung des Analyten. Dabei soll ein idealer Sensor die folgenden Anforderungen erfüllen: selektive Reaktion auf den Analyten, hohe Empfindlichkeit, schnelles Ansprechverhalten, Reversibilität, Reproduzierbarkeit der Meßwerte und hohe Langzeitstabilität sowie eine Unempfindlichkeit gegen Störeinflüsse [Ach 91].

Aus elektroakustischen Bauelementen, die ursprünglich für die Nutzung in der Elektronik konzipiert wurden, entstehen mit einer selektiven Beschichtung massesensitive Chemosensoren. Diese arbeiten auf der Basis von *akustischen Oberflächenwellen* (OFW) und werden als *OFW-Sensoren* bezeichnet. Dabei wird die bei der Anlagerung eines Analyten entstehende Massezunahme an der Sensoroberfläche gemessen. Aufgrund des gravimetrischen Sensorprinzips eröffnet sich daher die Möglichkeit, die unterschiedlichsten Analyten qualitativ und quantitativ zu detektieren, je nach Wahl der sensitiven Beschichtung. Auch solche Analyte können nachgewiesen werden, die aufgrund fehlender charakteristischer spektroskopischer oder chemischer Eigenschaften mit den üblichen optischen oder elektrochemischen Sensoren nur unzureichend erfaßt werden können. OFW-Bauelemente besitzen allgemein den Vorteil, daß sie bereits miniaturisiert und kostengünstig sind und damit für den Einsatz in der Mikrosensorik prädestiniert sind. Die Sensitivität und Selektivität der Sensoren läßt sich durch gezielte Auswahl der Beschichtungsmaterialien beeinflussen.

Für die Gasanalytik werden häufig Beschichtungsmaterialien aus der *Gas-Flüssigkeits-Chromatographie* (GLC) eingesetzt. Dies hat den Vorteil, daß mit Hilfe des LSER-Modells (*Linear Solvation Energy Relationship*) aus experimentellen Daten Wechselwirkungsparameter für die einzelnen Beschichtungen abgeleitet wurden, aus denen wiederum die Stärke der Wechselwirkung mit bestimmten Analyten vorhergesagt werden können. So kann eine theoretische Vorauswahl der für ein bestimmtes analytisches Problem geeigneten Sensorbeschichtungen erfolgen [Gra 91].

¹ Bundes-Immissionsschutzgesetz

Weitere mögliche Substanzen zur Beschichtung der OFW-Bauteile sind z.B. Phtalocyanine zur Detektion von NO₂ [Rap 91], flüssigkristalline Polymere (FKP) zur Trennung zwischen aromatischen Isomeren [Pat 94] sowie Polysiloxanschichten zur Detektion organischer Gase [Rei 93]. Bei einer Untersuchung von UV-vernetzten Polysiloxanen konnte ihre Eignung als OFW-Sensorbeschichtungen für organische Analyte mit einer verbesserten Langzeitstabilität gezeigt werden [Bar 95].

Es können sogar zur Messung in Flüssigkeiten Immunosensoren auf der Basis von OFW-Bauteilen hergestellt werden, indem die Bauelemente z.B. mit immobilisierten Antikörpern von Anti-Glukose-Oxidase beschichtet werden [Rap 94a, Rap 95b].

Eine seit längerem bekannte Form dieses Sensortyps ist der *Schwingquarz* (QCM), der bei vielen Vakuum-Beschichtungstechniken eingesetzt wird. Gemessen wird dabei die Änderung seiner Resonanzfrequenz während des Beschichtungsprozesses, welche ein Maß für die Massezunahme an der Quarzoberfläche bzw. die Schichtdicke ist [Kin 64].

Eine Verbesserung der Empfindlichkeit des gravimetrischen Sensors ergab sich bei der Entwicklung eines neuen Sensortyps auf der Basis von akustischen Oberflächenwellen [Woh 79]. Diese OFW-Bauelemente wurden eigentlich für elektronische Anwendungen zum Zwecke der Signalfilterung und Frequenzselektion konzipiert und werden dort auch weiterhin eingesetzt (z.B. in Handys). Sie haben den Vorteil gegenüber den QCM bei wesentlich höheren Frequenzen (bis zu 10 GHz) arbeiten zu können. In die Masseempfindlichkeit geht die Grundfrequenz des Bauelementes quadratisch ein, daher kann mit den OFW-Sensoren viel empfindlicher als mit den Schwingquarzen gemessen werden. Das gravimetrische Sensorprinzip wird dabei überwiegend für den Nachweis von organischen Gasen benutzt [Hei 89, Dic 91].

Im allgemeinen wird bei der Verwendung von Sensoren eine Spezifität oder eine gute Selektivität angestrebt. Beim Vorliegen von reversiblen Analyt-Sensor-Wechselwirkungen ist dies jedoch nicht mit einem Sensorelement zu erreichen. Daher ist es notwendig mehrere Sensoren mit unterschiedlichem Ansprechvermögen für den Analyten einzusetzen. Die Auswertung solcher *Sensor-Arrays* erfolgt dann mit verschiedenen chemometrischen Verfahren zur Datenanalyse, um Querempfindlichkeiten auszuschalten oder mehrere chemische Stoffe nebeneinander simultan nachzuweisen [Ach 91]. Dabei wird eine mathematische Regression durchgeführt, bei der ein Kalibrationsmodell erstellt wird. Mit Hilfe dieser Regression hat ein Sensor-Array die Fähigkeit, die Signale von verschiedenen Analyten in der Probe zu unterscheiden. Als Regressionstechniken werden dabei überwiegend lineare Modelle, wie die *Principal Component Regression* (PCR) oder die *Partial Least Squares* (PLS) *Regression*, eingesetzt sowie auch nichtlineare Modelle, wie die in jüngster Zeit zunehmend verwendeten *künstlichen neuronalen Netzwerke* (NN) [Jud 91].

In der Praxis wird z.B. ein Sensor-Array aus beschichteten Schwingquarzen verwendet, um einen pharmazeutischen Industrieprozess zu überwachen. Dabei wird unter Einsatz des PCR-Verfahrens der Gehalt an Lösungsmitteln (Wasser, Methylenchlorid, Aceton, Hexan) bei einem Trocknungsprozess überwacht [Car 88].

Beim Einsatz von OFW-Sensoren in einem Sensor-Array können jedoch im Vergleich mit den QCM-Sensoren höhere Empfindlichkeiten gegenüber den nachzuweisenden Analyten erreicht werden. Außerdem können unter Verwendung von chemometrischen Methoden Multikomponentenanalysen durchgeführt werden.

1.1. Motivation der Arbeit

Eine Veröffentlichung über die *Multiple Chemical Sensitivity* (MCS) gab den Anstoß, um Untersuchungen über bestimmte Lösungsmitteldämpfe durchzuführen [Hil 91]. In diesem Artikel wurde über das gehäufte Auftreten einer noch nicht genau erforschten Krankheit des menschlichen Immunsystems berichtet, deren vielfältige Symptome unter dem Oberbegriff MCS zusammengefaßt werden können. Durch die steigende Verbreitung dieser allergischen Erkrankung würden daher dringend einfache, leistungsfähige und transportable Meßsysteme benötigt, die die auslösenden Substanzen detektieren können. Neben der insgesamt ansteigenden Umweltbelastung mit Schadstoffen, wurden als krankmachende Stoffe die in Innenräumen ausgasenden Lösungsmitteldämpfe (aus Baustoffen, Möbeln und Bodenbelegen) genannt. Die aus früheren Untersuchungen bekannten Stoffe werden hier im folgenden unter dem Oberbegriff MCS-Substanzen zusammengefaßt [Møl 82]. Zu den MCS-Substanzen werden dabei die zehn am häufigsten auftretenden Substanzen und die zehn Verbindungen mit den höchsten Konzentrationen in der umgebenden Luft von Gebäudematerialien gezählt (siehe Tabelle 9.1 im Anhang).

1.2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein OFW-Sensor-Array aus unterschiedlich beschichteten OFW-Bauelementen aufgebaut werden, mit dem die Messung der beschriebenen gasförmigen, organischen MCS-Substanzen möglich ist. Dazu mußte zuerst eine theoretische Vorauswahl von geeigneten Sensorbeschichtungen getroffen und die Sensoren beschichtet und optimiert werden. Ein kompaktes Meßsystem für die OFW-Sensoren sollte aufgebaut und charakterisiert werden. Für den Test der beschichteten Sensoren wurde eine Reihe von Leitsubstanzen gewählt, die stellvertretend für die verschiedenen Substanzklassen der MCS-Substanzen stehen (siehe Tab. 7.11 in Kap. 7.3). Die Sensoren mußten anschließend mit den Leitsubstanzen geeicht und die Nachweisgrenzen bestimmt werden. Abschließend sollte eine Multikomponentenanalyse der sechs Leitsubstanzen und ihre quantitative Bestimmung unter Verwendung des PLS-Algorithmus sowie eines neuronalen Netzes erfolgen.

Die theoretische Auswahl der Beschichtungen geschah dabei unter Verwendung der Löslichkeitsparameter aus dem LSER-Modell für die Beschichtungsmaterialien und die zu messenden Analyten. Um die Vielfalt der betrachteten Analyten abzudecken, sollte ein allgemein einzusetzendes Sensor-Array aus acht Sensoren konzipiert werden. Die Leistungsfähigkeit des OFW-Sensor-Arrays konnte dann mit Hilfe einer chemometrischen Auswertung überprüft werden. Die Signaldatenmatrix der bei den Kalibrationsmessungen verwendeten OFW-Sensoren ließ sich dadurch auf eine Minimalanzahl von Sensoren reduzieren, die die gesamte Information repräsentieren.

2. Theorie der Oberflächenwellen

Allgemein sind *akustische Oberflächenwellen* (OFW) mechanische Wellen, die sich an der Oberfläche eines elastischen Festkörpers bewegen. Sie dringen dabei nur etwa eine Wellenlänge tief in den Festkörper ein.

Bereits Jahre 1885 wurde von Lord Rayleigh die Existenz von Wellen an der freien Oberfläche eines homogenen, isotropischen, elastischen Festkörpers vorausgesagt [Ray 85]. Sie konnten später das erste Mal in der Form von Erdbebenwellen detektiert werden. Eine technische Anwendung der Oberflächenwellen als Bauteile in elektronischen Geräten konnte jedoch erst ab 1946 erfolgen, als es Firestone und Frederick gelang, diese Wellen im Labor auf kristallinen Substraten zu erzeugen [Fir 46]. Heute haben sich die Oberflächenwellen-Bauelemente bei vielen technischen Anwendungen, vor allem in der Mikroelektronik und in der Hochfrequenztechnik, etabliert. Ihr Einsatzgebiet liegt im Ultraschallbereich zwischen 10 MHz und 2 GHz. Weiterführende Angaben zu den verschiedenen Arten von Oberflächenwellen-Bauelementen finden sich z.B. in [Mor 85, Cam 89].

Oberflächenwellen können sich auf festen Körpern nur aufgrund der Tatsache ausbilden, daß diese Körper an der Oberfläche kleinere Rückstellkräfte aufweisen als im Inneren. Daher ist die Schallausbreitung an der Oberfläche langsamer als im Inneren des Festkörpers und die Welle verbleibt somit an der Oberfläche des Festkörpers.

Mathematisch lassen sich die Oberflächenwellen von Volumenwellen ableiten, wobei der einfachste Fall einer elastischen Volumenwelle in einem unendlich ausgedehnten, homogenen, isotropischen Festkörper angenommen wird. Durch die Wahl geeigneter Randbedingungen erfolgt der Übergang zur Oberflächenwelle. Anschließend werden dann die Effekte anisotroper, piezoelektrischer Substrate und dünner Beschichtungen der Festkörperoberfläche durch entsprechende Modifikationen der Wellengleichung berücksichtigt [Rap 91].

2.1. Arten von Oberflächenwellen

Es gibt nun verschiedene Arten von Oberflächenwellen, die sich nach der Richtung ihrer Auslenkungskomponenten und den einzelnen Randbedingungen einteilen lassen [Rap 91].

Zur Beschreibung der Oberflächenwellentypen ist es wichtig den Begriff der Sagittalebene einzuführen. Als Sagittalebene wird die Fläche bezeichnet, die durch die Flächennormale der wellenführenden Schicht und die Ausbreitungsrichtung der Welle aufgespannt wird. Abbildung 2.1 zeigt die Lage der Sagittalebene im verwendeten Koordinatensystem.

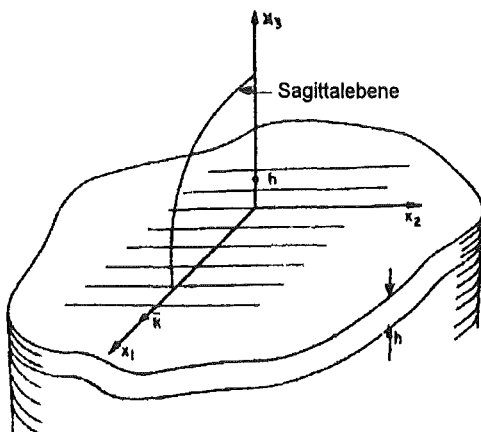


Abb. 2.1: Das verwendete Koordinatensystem mit angedeuteten Wellenfronten einer Oberflächenwelle. Der Wellenvektor \vec{k} zeigt in x_1 -Richtung und spannt mit dem Normalenvektor (x_3 -Richtung) die Sagittalebene auf. Der Abstand h deutet die Dicke einer möglichen Beschichtung an [Far 72].

2.1.1. Rayleighwellen

Auf freien, isotropen, elastischen Festkörperoberflächen kommen die *Rayleighwellen* (RW) vor. Die Oberfläche ist aufgrund reduzierter Rückstellkräfte akustisch weicher als das Festkörperinnere woraus eine geringere Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle resultiert (etwa 10% langsamer als die langsamste Volumenwelle).

Die Auslenkungskomponenten der Rayleighwelle liegen parallel zur Sagittalebene. Diese ebene Welle wird mathematisch unter Annahme einer unendlichen Ausbreitung senkrecht zur Sagittalebene beschrieben (siehe Abb. 2.1).

Die Verschiebungen der Partikel nahe der Oberfläche eines Feststoffes, die durch die Ausbreitung einer Rayleighwelle entstehen, zeigt Abbildung 2.2. Die Teilchenauslenkung hat zwei Anteile: eine longitudinale (parallel zu der Oberfläche) und eine vertikale Scherkomponente (senkrecht zur Oberfläche) [Woh 84]. Daraus resultiert ein elliptisches Bewegungsmuster der Partikel um ihre Ruheposition. Die Eindringtiefe der Rayleighwelle in das Innere des Kristalls beträgt etwa eine Wellenlänge λ_R .

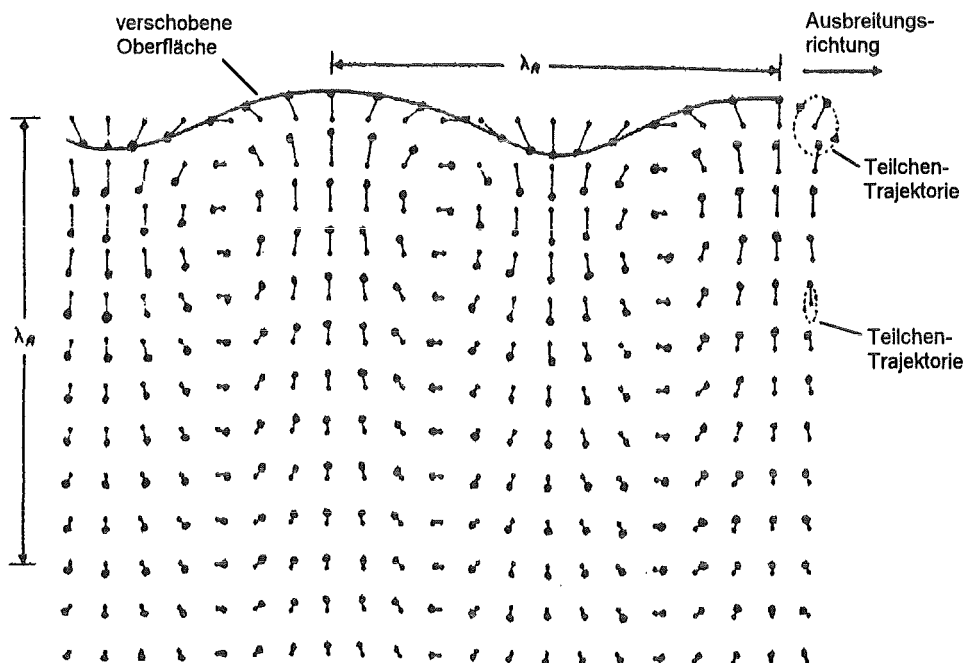


Abb. 2.2: Teilchenauslenkung nahe der Oberfläche bei einer Rayleighwelle mit λ_R als Wellenlänge. Man erkennt das elliptische Bewegungsmuster der Teilchen [Mor 85].

2.1.2. Surface Skimming Bulk Waves

Die *Surface Skimming Bulk Waves* (SSBW) existieren ebenfalls auf freien, isotropen und elastischen Festkörperoberflächen, für die es jedoch im Deutschen keine einheitliche Bezeichnung gibt. Die Auslenkungskomponenten dieses Wellentyps liegen senkrecht zur Sagittalebene. Das bedeutet, daß die Welle senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und parallel zur Oberfläche verläuft. Dadurch sind die Surface Skimming Bulk Waves rein transversale Wellen, die keine Auslenkungskomponente in Richtung des kräftefreien, äußeren Raums besitzen. Sie können auch als horizontal polarisierte, transversale Volumenwellen bezeichnet werden.

Die SSBW verläuft jedoch nicht ausschließlich an der Oberfläche des Festkörpers, sondern sie taucht langsam mit zunehmender Ausbreitungsstrecke in das Körperinnere ab. Im Vergleich zu der Rayleighwelle erfährt der an der Oberfläche verbleibende Teil der Welle somit eine höhere

Wegstreckendämpfung. In der Technik kann dieser Nachteil aber durch kürzere Laufstrecken wieder ausgeglichen werden.

Trotz der obengenannten Schwierigkeiten haben die SSBW's gegenüber den Rayleighwellen einige Vorteile [Flo 87]. So sind z.B. die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der SSBW's höher als die der Rayleighwellen. Daher lassen sich auf der Basis von SSBW's OFW-Bauelemente mit höheren Grundfrequenzen herstellen [Frö 84]. Bei geeigneter Wahl des Kristallschnitts ergeben sich für ST-Quarz Geschwindigkeiten von über 5000 m/s, während die Geschwindigkeiten der entsprechenden Rayleighwellen maximal 3158 m/s betragen.

Aufgrund der Auslenkung der SSBW parallel zur Oberfläche ist dieser Wellentyp auch für die Sensorik in Flüssigkeiten geeignet. Er hat keine Auslenkungskomponenten in den äußeren, rückstellfreien Raum und unterliegt somit nicht der Dämpfung durch die anliegende Flüssigkeit [Rap 94a].

2.1.3. Love-Wellen

Das Abtauchen der SSBW in das Substratinnere kann durch eine dünne Beschichtung der Oberfläche verhindert werden, wenn die transversale Geschwindigkeit der Welle in der Beschichtung kleiner ist als im Substrat. Durch die so erzielte Verminderung der Schallgeschwindigkeit wird die Welle, entsprechend einer Rayleighwelle, an der Oberfläche gehalten. Bei der Verwendung einer homogenen bzw. kompakten Beschichtung, deren Dicke in der Größenordnung der Wellenlänge liegt, wird dieser Typ von Oberflächenwellen als *Love-Wellen* bezeichnet. Sie wurden 1911 von A.E.H. Love, als eine weitere Art von horizontal polarisierten Erdbebenwellen, entdeckt [Lov 11].

2.1.4. Horizontal polarisierte Scherwellen

Durch die Verwendung einer periodisch unterbrochenen Streifenstruktur anstatt eines kontinuierlichen, homogenen, dünnen Films kann das Abtauchen der SSBW genauso effektiv verhindert werden. Diese dünne, strukturierte Metallbeschichtung hat die gleiche Periodizität wie die zur Erzeugung der Oberflächenwelle benötigten Interdigitalstrukturen (siehe Kapitel 2.3) und wird als Massegitter bezeichnet. Mit Hilfe der Massegitter wird der transversalen Oberflächenwelle ein periodisches Massepotential aufgeprägt, das Wellenlängen gleicher Periodizität an der Oberfläche bindet. Es ergibt sich also zusätzlich eine frequenz-selektierende Wirkung. Die so erhaltenen rein transversalen Oberflächenwellen werden als *horizontal polarisierte Scherwellen* (HPSW) bezeichnet [Flo 87].

2.2. Piezoelektrischer Effekt

Im Jahre 1880 wurde der piezoelektrische Effekt von Jacques und Pierre Curie entdeckt. Es kommt dabei durch eine mechanische Deformation auf bestimmte Kristallflächen eines piezoelektrischen Kristalls zur Verschiebung der Ladungsschwerpunkte und damit zur Ausbildung eines elektrischen Feldes. Umgekehrt führt ein in geeigneter Richtung angelegtes elektrisches Feld zu einer mechanischen Verzerrung des Kristalls (inverser Piezoeffekt).

Diese Eigenschaft der Piezoelektrizität ist an bestimmte Symmetrieeigenschaften des Kristallgitters gebunden [Frö 84]. Sie tritt bei Kristallen auf, die mindestens eine polare Achse, aber kein Symmetriezentrum besitzen, wie z.B. Quarz, Turmalin, Bariumtitanat, Lithiumniobat und verschiedene andere Piezokeramiken.

Die ersten piezoelektrischen Bauelemente wurden auf der Basis von Quarz entwickelt, da sich Quarz durch außerordentlich gute mechanische Stabilität, geringe Temperaturabhängigkeit des Piezoeffektes und geringe Dämpfung auszeichnet. Es sind jedoch nur bestimmte Kristallschnitte für die Einstellung verschiedener Eigenschaften der Bauteile, wie zum Beispiel eines minimalen Temperaturganges der Resonanzfrequenz, geeignet (siehe Kapitel 3.2.2).

2.2.1. Einfluß der Piezoelektrizität auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle

Im allgemeinen erfolgt die Anregung und Detektion von Oberflächenwellen über die piezoelektrische Kopplung. Die mechanische Oberflächenwelle ist über den Piezoeffekt (siehe Kapitel 2.2) mit einem elektrischen Feld gekoppelt. Das mitgeführte elektrische Feld der Oberflächenwelle wirkt durch die Kopplung auf die mechanische Verzerrung der Welle zurück. Daraus resultiert eine geringfügige Erhöhung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle. Man bezeichnet diesen Effekt auch als piezoelektrische Versteifung des Substrates.

Die Stärke der Kopplung zwischen dem mechanischen und elektrischen Feld kann mit Hilfe der piezoelektrischen Versteifung beschrieben werden. Die Schallgeschwindigkeit v^{piezo} im piezoelektrischen Substrat ergibt sich aus [Rap 91]:

$$v^{\text{piezo}} = \sqrt{\frac{C_{\text{steif}}}{\rho}} \quad (2.1) \quad \text{mit:} \quad C_{\text{steif}} = C(1 + K^2), \quad (2.2)$$

wobei C_{steif} der piezoelektrisch versteifte Elastizitätstensor C , ρ die Massendichte pro Volumeneinheit und K der elektromechanische Kopplungsfaktor ist. Je größer also der Kopplungsfaktor wird, desto größer ist die Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Medium.

Der Kopplungsfaktor kann nicht direkt berechnet werden. Er wird daher über die Änderung der Schallgeschwindigkeit, die durch das Kurzschließen der elektrischen Felder bei der Metallisierung entsteht, definiert [Rap 91]:

$$K^2 = 2 \frac{\Delta v}{v}. \quad (2.3)$$

Für die verschiedenen Substratmaterialien und Kristallschnitte kann der Kopplungsfaktor K^2 erheblich variieren. In der Tabelle 9.2 im Anhang sind die Werte des Kopplungsfaktors und einige Eigenschaften der in der OFW-Technik gängigen Substratmaterialien zusammengefaßt.

2.3. Erzeugung von Oberflächenwellen

Zur Erzeugung akustischer Oberflächenwellen wird im allgemeinen der piezoelektrische Effekt ausgenutzt (siehe Kapitel 2.2). Durch Anlegen einer hochfrequenten, elektrischen Wechselspannung an ein piezoelektrisches Substrat wird das Material periodisch verformt, wobei es zur Abstrahlung akustischer Wellen kommt. Bei Anregung und Empfang von Oberflächenwellen vollzieht sich eine Wandlung des elektrischen Signals in ein akustisches und umgekehrt. Diese Bauelemente werden daher auch als akustoelektrisch bezeichnet.

Als Substrate werden überwiegend die piezoelektrischen Materialien Quarz, Lithiumniobat und Lithiumtantalat verwendet. Einkristalle aus diesen Substanzen werden dann für die Herstellung eines Oberflächenbauelements in Scheiben geschnitten, poliert und photolithographisch mit speziell strukturierten *Transducern* (Schallwandler) beschichtet. Typischerweise wird dazu Aluminium oder Gold in einer Dicke von 50 bis 200 nm aufgebracht. Die Transducer bestehen meist aus Interdigitalstrukturen, die man sich anschaulich als zwei gegenüberliegende kammartig ineinandergreifende Metallelektroden vorstellen kann (siehe Abb. 3.1 in Kap. 3.1). Ein solcher Schallwandler wird daher auch als *Interdigitaltransducer* (IDT) bezeichnet. Alle Finger eines IDT-Kamms sind über metallische Flächen leitend miteinander verbunden. Über Bonddrähte wird an diese Flächen eine hochfrequente, elektrische Wechselspannung angelegt und dadurch zwischen den verschiedenen gepolten Kammelektroden ein elektrisches Wechselfeld

erzeugt. Somit ändert sich die Richtung der elektrischen Feldlinien permanent von Finger zu Finger. Aufgrund des piezoelektrischen Effektes resultiert daraus eine durch die Fingerstruktur vorgegebene periodische Verzerrung der Substratoberfläche, die als akustische Oberflächenwelle beidseitig abgestrahlt wird.

Die so erzeugte Oberflächenwelle läuft über das piezoelektrische Substrat in den Empfangstransducer hinein, der die gleiche Struktur wie der Sendetransducer besitzt. Dort entstehen über piezoelektrische Kopplung Influenzladungen, die sich durch konstruktive Interferenz zu einer makroskopisch meßbaren Wechselspannung addieren und sich als elektrisches Signal abgreifen lassen. Da akustische Oberflächenwellen eine wesentlich geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit als elektrische Signale haben, kommt es durch die zwischen Sendetransducern liegende Laufstrecke zu einer akustischen Verzögerung des elektrischen Signals. Daher wird eine solche Anordnung als *Verzögerungsleitung* (Delay Line) bezeichnet.

3. Sensorik mit Oberflächenwellen

Zu einem größeren technischen Einsatz gelangten die OFW-Bauelemente erst ab dem Jahre 1965, nachdem von White und Voltmer die Interdigitalwandler entwickelt und auf piezoelektrischen Substraten eingesetzt wurden [Whi 65]. Seither haben sich diese Bauteile in der Elektrotechnik besonders als Hochfrequenzfilter durchgesetzt. Außerdem werden sie in zunehmenden Maße als chemische Sensoren zur hochempfindlichen Detektion von organischen Gasen verwendet [Woh 79]. Dazu wird das OFW-Bauelement mit einer selektiven Sorptionsschicht versehen und die Masseänderung auf der Oberfläche bei der Anlagerung von Analyten detektiert.

3.1. Meßprinzip und Aufbau eines OFW-Bauelements

In Abbildung 3.1 ist der prinzipielle Aufbau eines OFW-Bauelements in einem Oszillatorschaltkreis mit einer Verzögerungsleitung gezeigt. Man erkennt den piezoelektrischen Kristall, auf den die Interdigitaltransducer aufgebracht sind (siehe Kapitel 2.3). Die Wellenlänge λ_0 der entstehenden Oberflächenwelle wird durch die Fingerstruktur der Schallwandler bestimmt. Der Abstand a der einzelnen Finger voneinander ist dabei der maßgebende Faktor. Mit $\lambda_0 = 2a$ ergibt sich die Resonanzfrequenz des OFW-Bauelements f_0 aus der Geschwindigkeit der Oberflächenwelle v_{OFW} [Cam 89]:

$$f_0 = \frac{v_{\text{OFW}}}{\lambda_0}. \quad (3.1)$$

Die Transducer werden dann mit einem Hochfrequenzverstärker zu einem Oszillatorschaltkreis verbunden. Dabei wirkt das OFW-Bauteil als frequenzbestimmendes Glied in dem so entstandenen Schwingkreis. Eine kontinuierliche Resonanz im Oszillatorkreis wird durch Ausgleich der Verluste, die hauptsächlich aus der Eigendämpfung des Bauteils resultieren, durch den Hochfrequenz (HF)-Verstärker gewährleistet. Als Meßsignal wird dann die Resonanzfrequenz des Oszillators ausgewertet.

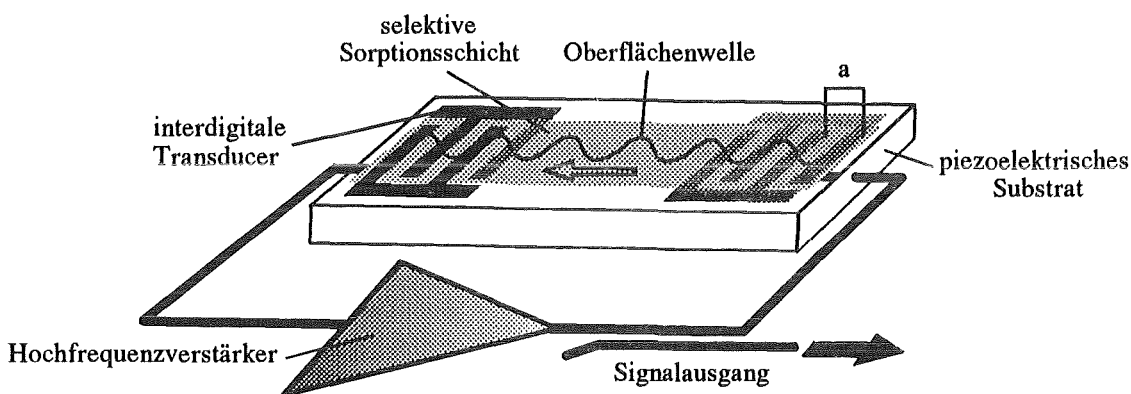


Abb. 3.1: Prinzipieller Aufbau eines OFW-Bauelements sowie des Oszillatorschaltkreises. An den Sender- und Empfangstransducern liegt eine hochfrequente Wechselspannung an. Die Resonanzfrequenz des Oszillators ergibt sich aus dem Fingerabstand a .

Die Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle hängt nun von ihren Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche und dem angrenzenden Medium ab. Bei Beschichtung des OFW-Bauelementes mit einer selektiv wirkenden Sorptionsschicht ändert sich die Ausbreitungs-

geschwindigkeit der Oberflächenwelle (siehe Kapitel 3.2.1). Wird anschließend ein Analyt in der Beschichtung angereichert, kommt es zu einer weiteren Änderung der Schallgeschwindigkeit durch Zunahme der Masse auf der Oberfläche. Diese Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle führt zu einer Frequenzänderung des Oszillatorschwingkreises, die als eigentliche Meßgröße detektiert wird. Dabei ist die relative Schallgeschwindigkeitsänderung annähernd proportional zu der relativen Frequenzänderung [Rap 91]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} \cong \frac{\Delta f}{f_0}, \quad (3.2)$$

mit Δv als Änderung der OFW-Schallgeschwindigkeit, v_0 als Schallgeschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle, Δf als Frequenzverschiebung und f_0 als Grundfrequenz des Oszillators.

3.2. Beeinflussung der OFW-Schallgeschwindigkeit und mögliche Meßgrößen

Wird ein OFW-Bauelement als frequenzbestimmendes Teil in einer Oszillatorschaltung eingesetzt, so können über die Verschiebung der Resonanzfrequenz die verschiedenen beeinflussenden Größen, wie z.B. Änderungen der Massebelegung, der elastischen Größen, der Temperatur oder der Leitfähigkeit, gemessen werden. Diese Faktoren treten in der Regel nebeneinander auf, jedoch sollte für die Messung im allgemeinen nur einer dominieren. Die übrigen Einflüsse werden dann als Störeffekte möglichst klein gehalten oder ausgeschlossen. Für die Sensorik mit Oberflächenwellen-Bauelementen ist es daher wichtig alle beeinflussenden Effekte auf die Schallgeschwindigkeit zu kennen. Sie können formal in dem folgenden totalen Differential zusammengefaßt werden [Ric 85]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial m} \Delta m + \frac{\partial v}{\partial C} \Delta C + \frac{\partial v}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial v}{\partial \sigma} \Delta \sigma + \frac{\partial v}{\partial \epsilon} \Delta \epsilon + \frac{\partial v}{\partial F} \Delta F + \frac{\partial v}{\partial \eta} \Delta \eta \right), \quad (3.3)$$

mit: m = Massebelegung der Oberfläche C = elastische Konstanten
 T = Substrattemperatur σ = Leitfähigkeit an der Oberfläche
 ϵ = Dielektrizitätskonstante (DK) F = äußere Kraft bzw. Biegemoment
 η = Viskosität.

3.2.1. Einfluß dünner Schichten: Einfluß der Masse und der elastischen Konstanten

Zur Verwendung von OFW-Bauelementen in der chemischen Sensorik muß auf die Oberfläche eine selektive Beschichtung aufgebracht werden. Bei der Sorption von Analyten führt dann die Änderung der Schichtparameter zu einer veränderten Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle und damit zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises. Aus Störungsanalysen eines mit einem nichtleitenden, isotropischen Film beschichteten OFW-Bauelementes kann für Rayleighwellen eine Beziehung abgeleitet werden, die kleine Änderungen der Schallwellengeschwindigkeit genau beschreibt [Aul 90]. Die resultierende Gleichung (siehe Anhang 9.2.) läßt sich durch die Einführung zweier frequenzunabhängiger Konstanten k_1 und k_2 sowie der Gleichung 3.2 in folgender Form angeben [Woh 84]:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = (k_1 + k_2) \cdot f_0 h \rho - k_2 f_0 h \cdot \left(\frac{4\mu}{v_R^2} \left(\frac{\lambda_L + \mu}{\lambda_L + 2\mu} \right) \right), \quad (3.4)$$

- mit: k_1, k_2 = Materialkonstanten des piezoelektrischen Substrates
 (für ST-Quarz $k_1 = -9,33 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}/\text{kg}$ und $k_2 = -4,16 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}/\text{kg}$)
 h = Beschichtungsdicke
 ρ = Dichte des Films
 μ = Schermodul des Beschichtungsmaterials
 λ_L = Lamékonstante des Beschichtungsmaterials
 v_R = Rayleigh-Wellengeschwindigkeit in dem piezoelektrischen Substrat.

Der erste Teil der Gleichung enthält den Einfluß der Massenbelegung, denn $h\rho$ ist die Masse pro Fläche des bedeckenden Filmes. Bei Änderungen der Masse durch eine Beschichtung oder Gasadsorption ergibt sich eine Erniedrigung der Resonanzfrequenz, da die Materialkonstanten negative Vorzeichen haben. Der zweite Term repräsentiert die Änderungen der elastischen Größen λ_L und μ der Beschichtung. Die Zunahme der elastischen Größen des Filmes wirken sich dann in einer Erhöhung der Resonanzfrequenz aus. Beide Teile dieser Gleichung liegen in derselben Größenordnung und wirken daher gegeneinander.

Werden die in der Gassensorik üblichen Sorptionsfilme aus elastischen, organischen Polymeren eingesetzt wird der Term $4\mu/v_R^2$ kleiner als $100 \text{ kg}/\text{m}^3$ und der Einfluß der elastischen Konstanten kann vernachlässigt werden. Die Beziehung vereinfacht sich somit zu:

$$\Delta f = (k_1 + k_2) \cdot f_0^2 h \rho. \quad (3.5)$$

Dies ist die Resonanzfrequenzänderung eines OFW-Oszillators in Abhängigkeit von der Masseänderung der Beschichtung im idealisierten Fall. Δf ist dabei ein Maß für die Masseempfindlichkeit des OFW-Sensors. Da die Resonanzfrequenz quadratisch in die Gleichung eingeht, benutzt man für die Sensorik möglichst hohe Grundfrequenzen.

Die Gleichung 3.5 ist mit einer anderen Formel eng verwandt, die bereits im Jahre 1959 von Sauerbrey für die Masseempfindlichkeit von Schwingquarzen formuliert wurde. Dabei handelt es sich um frei schwingende Quarzplättchen, die auf der Basis von Volumenwellen arbeiten. Die Beziehung lautet für ST-Quarze [Sau 59; Kin 64]:

$$\Delta f = -2,3 \times 10^{-6} \cdot f_0^2 \frac{\Delta m}{F_B} \left[\frac{\text{s} \cdot \text{m}^2}{\text{kg}} \right], \quad (3.6)$$

mit Δm als Massenänderung der Beschichtung und F_B als aktive Fläche des Bauteils. Der Ausdruck $\Delta m/F_B$ bedeutet dabei dasselbe wie $h\rho$, nämlich die Änderung der Massebelegungsdichte an der Substratoberfläche. Damit sind die beiden Gleichungen bis auf die Konstanten völlig identisch, obwohl sie auf ganz unterschiedliche Weise entstanden sind: Sauerbrey stellte die Gleichung aufgrund einer Plausibilitätsbetrachtung auf, während Gleichung 3.5 aus Störungsrechnungen hervorgegangen ist. Die Masseempfindlichkeit bei diesen Schwingquarzen liegt jedoch sehr viel niedriger als bei den OFW-Sensoren, da die Resonanzfrequenzen der Schwingquarze typischerweise bei 10 MHz liegen.

Damit die Oberflächenwelle nicht in die zumeist akustisch weichen, organischen Sorptionsfilme hineinläuft und zur Volumenwelle konvertiert, darf die Dicke der aufgetragenen Beschichtung nur etwa 1% der Wellenlänge betragen [Woh 84]. Dadurch stellt der Film nur eine Störung der Oberflächenparameter dar.

3.2.2. Einfluß der Temperatur

Die Geschwindigkeit elastischer Wellen in Festkörpern ist temperaturabhängig. Je nach Ausbreitungsrichtung ergeben sich in Kristallen verschiedene Temperaturabhängigkeiten. Der Grund dafür sind Asymmetrien der Teilchenpotentiale im Kristallgitter. Mit zunehmender Temperatur können daher die elastischen Konstanten in der einen Kristallrichtung kleiner werden und die Schallgeschwindigkeit verringern, während sie in einer anderen Richtung anwachsen und die Schallgeschwindigkeit erhöhen. Im Falle von Quarz oder anderen piezoelektrischen Materialien ergeben sich daraus Temperaturbereiche, die einen positiven oder negativen Temperaturgang der Schallgeschwindigkeit aufweisen. Bei Verwendung eines Oberflächenwellen-Bauelementes ist mit dem Kristallschnitt bereits eine Ausbreitungsrichtung vorgegeben, und der Temperaturgang ist durch die betreffenden elastischen Konstanten bestimmt.

Für die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz läßt sich unter Einbeziehung von Gleichung 3.2 aus der Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit ein Reihe um T_0 entwickeln [Mas 64]:

$$f(T) = f_0 \cdot \left[1 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 + \dots \right]. \quad (3.7)$$

Für die meisten Quarzschnitte, wie auch für viele andere Substrate, überwiegt der quadratische Term in Gleichung 3.7, so daß die Temperaturabhängigkeit einen parabelförmigen Verlauf hat. Im Bereich des Extremums ist dann nur noch eine geringe Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Dies bezeichnet man auch als Temperaturkompensation [Mas 59]. Die Temperatur T_0 im Extremum heißt daher auch Kompensationspunkt.

Für die Anwendungen von OFW-Bauelementen ist es nun wichtig, daß die Arbeitstemperatur konstant gehalten wird oder der Temperatureinfluß herausgerechnet werden kann. Als Substratmaterialien sollten möglichst temperaturunabhängige Kristallschnitte eingesetzt werden. Bei Kristallschnitten mit einem Extremum des Temperaturganges liegt daher die optimale Arbeitstemperatur am Temperaturkompensationspunkt. Quarzschnitte, die dieses Extremum nahe der Zimmertemperatur aufweisen, sind am gebräuchlichsten und werden in Abbildung 3.2 gezeigt.

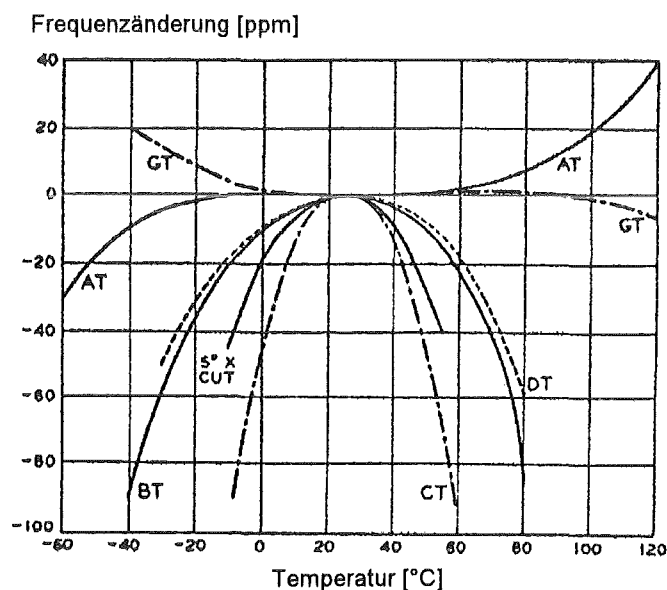


Abb. 3.2: Frequenzänderung von Schwingquarzen in Abhängigkeit von der Temperatur. Gezeigt sind mehrere Kristallschnitte in der Nähe ihres Kompensationspunktes [Mas 64].

3.2.3. Einfluß der elektrischen Leitfähigkeit der Oberfläche

Die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche beeinflusst aufgrund der piezoelektrischen Kopplung ebenfalls die OFW-Schallgeschwindigkeit. Dieser Effekt muß vor allem bei Untersuchungen in Flüssigkeiten berücksichtigt werden [Rap 94a, Rap 95b]. Aber auch in der Gassensorik kann eine nichtleitende, organische Beschichtung durch Sorption von Analytgas (wie NO₂ oder Halogenen in Phthalocyaninen [Rap 91]) leitfähig werden.

Der Einfluß von Leitfähigkeitsänderungen auf die Schallgeschwindigkeit kann für Leitfähigkeiten zwischen Null und Unendlich aus Störungsrechnungen abgeleitet werden. Für den Zusammenhang zwischen der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung und der elektrischen Leitfähigkeit an der Oberfläche erhält man die folgende Gleichung [Dat 86]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = - \frac{K^2}{2} \frac{\sigma^2}{\sigma^2 + v_0^2 (\epsilon_1 + \epsilon_2)^2}, \quad (3.8)$$

mit: K = piezoelektrischer Kopplungsfaktor
 σ = Flächenleitfähigkeit an der Substratoberfläche
 ϵ_i = DK des Substrates bzw. des Mediums nahe der Oberfläche.

3.2.4. Weitere Einflußgrößen

Die Beeinflussung der Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle durch die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität des umgebenden Mediums spielt bei dem Betrieb der OFW-Bauelemente in Flüssigkeiten eine große Rolle [Rap 94a, Rap 95b]. Dabei ist die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Viskosität. Mit zunehmender Viskosität des umgebenden Mediums steigt die Resonanzfrequenz des OFW-Bauelements an.

Durch die Einwirkung äußerer Kräfte auf das OFW-Substrat kann es zu einer Änderung der elastischen Eigenschaften kommen, die wiederum die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle beeinflussen. Die Ursache dafür liegt in Teilchenauslenkungen, die vom Hook'schen Gesetz abweichen und anharmonische Effekte bewirken [Rap 91].

In der Gassensorik sind jedoch hauptsächlich die ersten drei Terme der Gleichung 3.3 von Bedeutung. Nach Wohltjen [Woh 79] können im allgemeinen die übrigen Terme vernachlässigt werden.

Zusätzlich kann bei der Messung mit OFW-Bauelementen in einem Oszillatorschwingkreis die Kapazität des Schwingkreises selbst einen erheblichen Effekt auf die Resonanzfrequenz und damit auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle ausüben [Ston 93]. Wird die effektive Kapazität der Interdigitaltransducer durch die elektrischen Eigenschaften eines Kontaktmediums (z.B. Analyt) beeinflusst, kann diese Änderung einen starken Einfluß auf die Eigenschaften des Schwingkreises haben und damit auf die übrigen elektronischen Bauteile. Um maximale Änderungen der Resonanzfrequenz bei der Anreicherung eines Analyten mit einer großen Dielektrizitätskonstante zu erhalten, müßte dann z.B. ein Widerstand im Schwingkreis neu eingestellt werden. Wie groß jedoch die relative Stärke dieses DK-Einflusses auf die Änderung der Resonanzfrequenz ist im Vergleich mit den anderen beeinflussenden Größen, wie die der Massebelegung und der elastischen Konstanten, ist bisher noch nicht bekannt.

4. Sensorbeschichtungen

Für die Anwendung in der chemischen Sensorik muß das OFW-Bauelement mit einem chemisch sensitiven Film beschichtet werden, der mit dem zu messenden Analyten eine reversible Sorptionsreaktion eingeht. Durch die Anreicherung des Analyten in der Schicht nimmt die Masse auf dem Sensor zu und macht sich in einer Verschiebung der Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises bemerkbar (siehe Kap. 3.2.1).

Als Beschichtungen können eine Vielzahl von Substanzen eingesetzt werden. Die Bandbreite reicht dabei von Metallkomplexen über anorganische Salze, organische und anorganische Flüssigkeiten und Feststoffe bis hin zu organischen Polymeren, Biomolekülen und supramolekularen Verbindungen [Nie 87]. In der Praxis hat sich für die Gassensorik die Verwendung von organischen Oligomeren und Polymeren bewährt, die durch Aufschleudern (Spin Coating) oder Aufsprühen als dünne Sorptionsfilme auf das OFW-Bauelement aufgebracht werden. Mit Hilfe des *Linear Solvation Energy Relationship* (LSER)-Modells ist eine theoretische Voraussage der Sorptionseigenschaften von Beschichtungsmaterialien möglich.

4.1. Anforderungen an die Beschichtungsmaterialien

Die Beschichtungen für die OFW-Sensoren sollen dabei die folgenden physikalischen und chemischen Anforderungen erfüllen [McG 94]:

- Selektivität und Sensitivität auf den Analyten
- Reversible und schnelle Reaktion mit dem Analyten
- Langzeitstabilität und chemische Beständigkeit.

Die grundlegenden Forderungen für chemische Sensoren sind ein selektives und sensitives Ansprechen auf den zu untersuchenden Analyten. Dies läßt sich durch den gezielten Einbau von funktionellen Gruppen in eine Beschichtungssubstanz beeinflussen. Weiterhin soll die Sensorbeschichtung regenerierbar sein. Daher dürfen keine kovalente Bindungen des Sorptionsfilms mit dem Prüfgas ausgebildet werden, die eine Steigerung der Selektivität zur Folge hätten. Für die schnelle Gasabsorption werden Beschichtungen mit hohen Permeabilitäten benötigt. Dies ist im allgemeinen mit einer geringen Dichte, geringen Kristallinität und gummiartigen Eigenschaften verbunden. Werden zur Steuerung der Selektivität jedoch Substanzen mit stärkeren polaren Eigenschaften, dazu gehören die Polarität, die Polarisierbarkeit und die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, gebraucht führt dies häufig zur Entstehung von glasartigen oder kristallinen Domänen und damit zur Verringerung der Permeabilität. Ein Kompromiß zwischen den gewünschten polaren Eigenschaften und einer hohen Durchlässigkeit besteht darin, daß die Arbeitstemperatur des beschichteten OFW-Bauelements oberhalb der Glasübergangstemperatur² T_g des Beschichtungsmaterials liegt. Weil sich eine erhöhte Arbeitstemperatur jedoch negativ auf die Selektivität und Sensitivität auswirkt, werden für die Beschichtungen Substanzen mit niedrigen T_g -Werten bevorzugt. Die Beschichtungen sollten zusätzlich nichtflüchtig sein und die Substratoberfläche ausreichend benetzen.

² Bei der Glasübergangstemperatur T_g erstarren die Kettenmoleküle eines Polymers und verlieren ihre Beweglichkeit. Die Polymereigenschaften wechseln von einem gummiartigen zu einem harten, glasartigen Zustand.

4.2. Sorptionsmechanismen

Wenn eine permeable Sensorbeschichtung einem gasförmigen Analyten ausgesetzt wird, findet eine Adsorption des Analyten an der Film/Gas-Grenzschicht statt, der eine Absorption der Substanz in der Beschichtung folgt. Die beiden stattfindenden Prozesse werden im folgenden näher erläutert und die möglichen chemischen Wechselwirkungen des Gases mit dem Material der Grenzschicht diskutiert.

4.2.1. Adsorption

Unter Adsorption versteht man im allgemeinen eine Anreicherung eines Stoffes aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase an der Oberfläche eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit. Nach der Art und Stärke der dabei auftretenden Kräfte kann zwischen verschiedenen Adsorptionsarten unterschieden werden:

Sind die sich ausbildenden Wechselwirkungen nur schwach (Bindungsenergien zwischen 0 und 40 kJ/Mol) und bestehen sie lediglich aus elektrostatischen Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkungen, so spricht man von Physisorption. Zwischen den freien Gasmolekülen und den adsorbierten Teilchen bildet sich ein temperaturabhängiges dynamisches Gleichgewicht aus. Die Desorptionsrate der physisorbierten Moleküle folgt dabei dem Arrhenius-Gesetz mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{des} , der Konstanten A und der Aktivierungsenergie E_a [Atk 83]:

$$k_{\text{des}} \approx A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (4.1)$$

Die Chemisorption dagegen ist verbunden mit der Ausbildung kovalenter oder ionischer Bindungen zwischen der adsorbierten Substanz und der Oberfläche des Feststoffes ($\cong 300$ kJ/Mol). Diese Bindungen lassen sich nur mit hohem Energieaufwand wieder lösen, dafür können diese gerichteten Kräfte sehr selektiv auf bestimmte Analyten reagieren.

In der Bindungsstärke zwischen den beiden genannten Adsorptionsarten liegen die Komplexbindungen [Nie 87]. Ein Komplex besteht dabei aus einem zentralen Metallion, das von neutralen oder geladenen, meist organischen Liganden umgeben ist. Der Ligand kann nun über ein oder mehrere Donor-Atome mit dem Metallatom wechselwirken. Dies ist ein Kompromiß zwischen der Selektivität von spezifischen chemischen Reaktionen und der Reversibilität der schwachen physikalischen Adsorption [Huh 83].

In der Praxis treten oft verschiedene Adsorptionsarten gleichzeitig auf und können nicht voneinander getrennt werden. Die grundlegende Beschreibung der Adsorption von Gasen an Festkörpern wurde zuerst von Langmuir [Lan 18] entwickelt und später von Brunauer, Emmett und Teller [Bru 38] erweitert. Eine ausführliche Beschreibung der unterschiedlichen Adsorptionsarten findet sich z.B. in den folgenden Büchern [Atk 83, Ošc 82].

4.2.2. Absorption

Bei der Absorption bleibt der Analyt nach der Anlagerung an der Oberfläche nicht in der Phasengrenzfläche Gas/Film, sondern wandert weiter in das Innere der Phase (Sensorbeschichtung). Hierbei ist die Diffusion in die Beschichtung hinein der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion.

Für viele Polymerbeschichtungen findet man eine konzentrationsunabhängige Fick'sche Diffusion von Gasen in die Polymere hinein, wenn die Arbeitstemperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers liegt und/oder die Diffusionsaktivität klein ist [Fel 80]. Liegt eine Fick'sche Diffusion in einem dünnen Film konstanter Dicke vor, ist der Massenfluß $J(x)$ senkrecht zur Oberfläche durch das erste Fick'sche Gesetz gegeben [Cra 75]:

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (4.2)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient, $C(x)$ die Konzentration des Analyten in dem Polymer und x der Abstand von der Polymer/Substrat-Grenzschicht ist. Die Konzentration eines Analyten in der Polymerschicht zu einer Zeit t ergibt sich bei einem konstanten Wert von D durch das zweite Fick'sche Gesetz mit [Cra 75]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (4.3)$$

Für bestimmte Randbedingungen des Systems kann eine analytische Lösung für die Gleichung 4.2 angegeben werden [Cra 75]. Mit Hilfe dieses Ausdrucks kann anschließend aus einer experimentell bestimmten Masseänderung der Diffusionskoeffizient und die Löslichkeit des Analyten berechnet werden [Fry 89]. Die OFW-Bauteile sind aufgrund ihrer großen Empfindlichkeit auf Massenänderungen an der Oberfläche geeignet, um auch bei dünnen Schichten die Änderungen der Masse durch die Absorption von Analyten messen zu können.

4.2.3. Signalverlauf

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Meßkurve (Frequenzänderung) eines OFW-Bauelements bei der Absorption eines Prüfgases mit einer bestimmten Sensorbeschichtung fällt auf, daß die Frequenzkurven unterschiedliche Formen annehmen können. Dabei hängt es von den Wechselwirkungen zwischen der Beschichtung und dem untersuchten Analyten ab, welche Gestalt die Meßkurve zeigt. Grundsätzlich bestehen die Meßkurven aus zwei Teilen: einer Absorptionskurve und einer Desorptionskurve. Die Desorption des Analyten geschieht dabei durch einen Spülvorgang mit reinem Trägergas, welches aufgrund der geringeren Größe schnell gegen die Analytmoleküle ausgetauscht wird. In der Regel zeigt die Desorptionskurve im Vergleich zur Absorptionskurve einen spiegelbildlichen Verlauf (siehe Abb. 7.11 u. 7.12 in Kap. 7.2.1).

Der Transport von kleinen Molekülen in gummiartigen Polymeren (oberhalb T_g) folgt häufig einer Fick'schen Diffusionskinetik, die eine \sqrt{t} Abhängigkeit der Sorptionskurve zeigt [Fri 80]. In glasartigen Polymerbeschichtungen (unterhalb T_g) wird im allgemeinen eine Sorption beobachtet, die anfänglich linear von der Zeit abhängt bis die Geschwindigkeit von einem Relaxationsprozeß kontrolliert wird [Fri 80]. Für die Sorption von Wasser mit hygroskopischen Polymerbeschichtungen, wie z.B. Polyimid, wurde auch eine relaxationskontrollierte Transportkinetik gefunden [Bra 87]. Mit Hilfe einer quadratischen Funktion der Form $y = ax^2 + bx + c$ konnten die experimentellen Daten bei der Reaktion von Wasser mit einem APTES³-beschichteten OFW-Bauelement angepaßt werden [Woo 92]. Diese Wasser-Isothermen verkörpern den BDDT Typ III [Ošc 82], der charakteristisch für schwache Gas-Feststoff-Wechselwirkungen ist, wobei das adsorbierte Gas polar ist und als Adsorptionsstelle für eine stärkere polare Adsorption von weiteren Wassermolekülen wirkt [Gre 82].

Bei der Anreicherung von Methanol-Molekülen in Polysiloxanfilmen findet man auch einen Zweistufenprozeß. Dieser kann als eine schnelle Diffusion (verbunden mit Adsorption) der Gasmoleküle in den Polymerfilm hinein gefolgt von einer langsameren Umordnung bzw. Relaxation der Polymerketten erklärt werden [Fry 89].

Der zeitliche Verlauf der Frequenzkurve kann zusätzlich Aussagen über die Natur der auftretenden Wechselwirkungen mit der Oberflächenwelle machen (siehe Kap. 3.2). Überwiegt

³ Aminopropyltriethoxysilan

der Einfluß der Masseänderung durch den absorbierten Analyten, nimmt die Geschwindigkeit der OFW ab und die Meßkurve wird negativ (siehe Gleichung 3.4). Werden jedoch die Änderungen der elastischen Größen des Sensorfilms größer als der mechanische Einfluß, steigt die Schallwellengeschwindigkeit an und die Frequenzänderungen werden positiv. Dies kann zu einer Quellung der Beschichtung führen. Besonders bei Polyisobutylene als OFW-Sensorbeschichtung wurde der Einfluß der viskoelastischen Eigenschaften und der Quellung auf das Sensorsignal schon mehrfach untersucht [Gra 92, Bal 92, Mar 94]. Zusätzlich können noch andere Größen die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle verändern, wie in Kap. 3.2 diskutiert wurde. Die Beeinflussung durch die Temperatur wurde jedoch durch Thermostatisierung oder Messung mit einem Referenzsensor jedoch möglichst klein gehalten. Somit setzte sich die resultierende Meßkurve eines OFW-Bauelements aus den Wechselwirkungen der OFW mit den verschiedenen Einflußgrößen zusammen, die jeweils unterschiedliche Kinetiken haben können.

4.3. Verteilungsverhalten

Bei der Verteilung einer Komponente zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen sind im Gleichgewichtszustand bei gegebenem Druck und Temperatur die jeweiligen chemischen Potentiale identisch. Nach dem Nernstschen Verteilungssatz zeigt ein ideales System ein konstantes Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen dieser Komponente in beiden Phasen. Der Verteilungskoeffizient $K_{P/G}$ ergibt sich somit für das System Polymer/Gas aus [Gra 91]:

$$K_{P/G} = \frac{C_p}{C_v}, \quad (4.4)$$

wobei C_v die Konzentration des Analyten in der Gasphase und C_p die Konzentration des Analyten in der Polymerphase sind. Mit dem Verteilungskoeffizient kann jetzt die Stärke der Wechselwirkungen zwischen der Sensorbeschichtung und dem gasförmigen Analyten beschrieben werden. Dabei gilt, je größer $K_{P/G}$ ist, desto stärker ist die Sorption des Analyten in der Beschichtung.

Die Verteilungskoeffizienten lassen sich für den Grenzfall der unendlichen Verdünnung mit Hilfe der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC) [Sch 92] bestimmen, wobei die Beschichtung als stationäre Phase fungiert [McG 94].

Die OFW-Sensorsignale bei Masseänderungen auf der Oberfläche durch Anlagerung eines Prüfgases Δf_v können mit dem Verteilungskoeffizienten verknüpft werden [Gra 88]:

$$\Delta f_v = \Delta f_p C_v K_{P/G} / \rho_p. \quad (4.5)$$

Dabei wird die Menge der Beschichtung auf dem OFW-Bauteil mit Hilfe des resultierenden Frequenzshift Δf_p ausgedrückt, und ρ_p ist die Dichte der Beschichtung. Unter Verwendung dieser Gleichung läßt sich aus den gemessenen Frequenzänderungen eines OFW-Bauelements ein experimenteller Wert K_{exp} berechnen, der dann mit den theoretischen Werten K_{theo} aus GLC-Messungen verglichen werden kann (siehe dazu Kap. 7.9).

4.4. Das LSER-Modell

Zur Beschreibung und Quantifizierung der verschiedenen Wechselwirkungen zwischen der Beschichtung und dem Analyten wurde eine Solvationsgleichung entwickelt [Gra 91]. Bei diesem LSER-Modell werden die Lösungseffekte des Analyten in der Sensorbeschichtung in Dispersions-Wechselwirkungen, in Dipol- bzw. induzierte Dipol-Wechselwirkungen und in Wasserstoffbindungs-Wechselwirkungen unterteilt. Mit Hilfe der Solvationsparameter für einen Analyten und des aus GLC-Messungen ermittelten Verteilungskoeffizienten für den Analyten in einer stationären Phase erhält man Regressionsparameter, die die Löslichkeitseigenschaften dieser Beschichtung beschreiben [Abr 90, Abr 90a]. In der Gleichung 4.6 sind die einzelnen Löslichkeitswechselwirkungen bei der Sorption eines Analyten durch eine Sensorbeschichtung zusammengefaßt [McG 94]:

$$\log K_{P/G} = c + r \cdot R_2 + s \cdot \pi_2^H + a \cdot \alpha_2^H + b \cdot \beta_2^H + l \cdot \log L^{16}, \quad (4.6)$$

mit:	$K_{P/G}$	- Verteilungskoeffizient
	c, r, s, a, b, l	- Löslichkeitsparameter der Beschichtung aus linearer Regression
	R_2	- Polarisierbarkeit des Analyten; Wechselwirkungen über n- und p-Elektronen
	π_2^H	- Polarität des Analyten; Stabilisierung einer benachbarten Ladung oder Dipols
	α_2^H	- Azidität der Wasserstoffbindung des Analyten
	β_2^H	- Basizität der Wasserstoffbindung des Analyten
	L^{16}	- Verteilungskoeffizient (gas/flüssig) des Analyten in n-Hexadekan bei 25°C
	$\log L^{16}$	- Dispersionswechselwirkung und geometrischer Faktor für die Solvation des Analyten.

$K_{P/G}$ ist ein Maß für die Stärke der Analyt-Beschichtungs-Wechselwirkung und bei großen Werten des Verteilungskoeffizienten löst sich das Gas zunehmend in der Sensorbeschichtung. Die Variablen π_2^H , α_2^H und β_2^H stammen aus chromatographischen Messungen und werden als Summationsparameter bezeichnet, da sie sich auf die von Lösungsmittelmolekülen umgebenen gelösten Stoffe beziehen [Abr 93]. Der Wert von l drückt die Fähigkeit eines Beschichtungsmaterials aus, zwischen einer homologen Serie von Substanzen zu unterscheiden. c ist eine Konstante aus der Regression, die einen entscheidenden Beitrag zur Berechnung der Sorptionsstärke zwischen einer Beschichtung und einem bestimmten Analyten liefert (siehe Tab. 9.3 im Anhang). Anhand der relativen Größe der Koeffizienten von Gleichung 4.6 können Sensorbeschichtungen für die OFW-Bauelemente zur Untersuchung der interessierenden Substanzen ausgewählt werden.

4.5. Auswahl der Beschichtungsmaterialien für ein Sensor-Array

Die Beschichtungen von OFW-Bauelementen wirken aufgrund der schwachen Wechselwirkungen (Physisorption, siehe Kap. 4.2.1) zumeist nicht selektiv auf einen einzelnen Analyten sondern bestenfalls auf eine Substanzklasse, wie z.B. Aliphaten, Aromaten oder Alkohole. Diese geringe Selektivität der Sensorfilme kann durch die Verwendung von Sensor-Arrays mit mehreren unterschiedlich beschichteten OFW-Sensoren ausgeglichen werden. Da jeder dieser Sensoren eine unterschiedliche Empfindlichkeit für verschiedene Analyte besitzt, erhält man mit einem Array Sensitivitätsmuster, die charakteristisch für einen bestimmten Analyten sind. Mit Hilfe einer chemometrischen Auswertung kann anschließend mit diesen Mustern ein qualitativer und quantitativer Nachweis von einzelnen Bestandteilen einer Analytmischung erfolgen (siehe dazu Kapitel 5).

Unter Einbeziehung der Solvatationsgleichung 4.6 kann nun eine theoretische Auswahl der Beschichtungsmaterialien aus der Vielzahl der Verbindungen für ein OFW-Sensor-Array getroffen werden. Diese Methode erlaubt es, ohne vorhergehende Messung die Stärke der Sorption mit einem beliebigen Gas und auch den Einfluß von Wechselwirkungen mit möglichen Störsubstanzen abzuschätzen. Es müssen jedoch alle benötigten LSER-Regressions-Koeffizienten der Beschichtungen und die Solvatationsparameter der zu bestimmenden Analyten bekannt sein. Für zahlreiche organische Analyte sind diese Parameter bereits in der Literatur veröffentlicht [Abr 90, Abr 90a]. Die Untersuchungen von Beschichtungsmaterialien wurden zumeist mit gängigen GLC-Phasen und bei für die Gaschromatographie relevanten Temperaturen von 120°C durchgeführt [Abr 90b]. Die daraus ermittelten Verteilungskoeffizienten sind somit kleiner (siehe Gleichung 4.3), als sie bei der hier benutzten Arbeitstemperatur des OFW-Sensors von 30°C sein sollten. Erst in jüngster Zeit wurden GLC-Messungen bei Zimmertemperatur für einige OFW-Beschichtungen veröffentlicht [McG 94].

Bei der Auswahl der Beschichtungen sind, abgesehen von den allgemeinen chemischen und physikalischen Anforderungen an die Sensorbeschichtung, zwei Kriterien wichtig (siehe Kap. 4.1). Die Größe der Löslichkeitsparameter der Beschichtung steht an erster Stelle, da sie direkt mit der zu erwartenden Sensitivität und Selektivität des Sensors verknüpft ist. Desweiteren ist die relative Stärke der Parameter untereinander wichtig, weil sie Aussagen über die Selektivität der Beschichtung macht [McG 94]. Diese Löslichkeitsparameter können nicht immer unabhängig von den anderen betrachtet werden. So ist es z.B. unmöglich, die Eigenschaften Polarität und Basizität der Wasserstoffbindung bezogen auf die Sensorbeschichtung getrennt zu variieren. Um möglichst viel Information aus den Reaktionen der verschiedenen Beschichtungen eines OFW-Sensor-Arrays auf einen Analyten zu bekommen, wird versucht bei der Auswahl der Beschichtungsmaterialien eine Löslichkeitseigenschaft zu maximieren, während die andere(n) minimiert wird (werden). Dabei sollen die Eigenschaften möglichst linear unabhängig voneinander sein, damit jeder einzelne Sensor unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem Prüfgas repräsentiert [Gra 91].

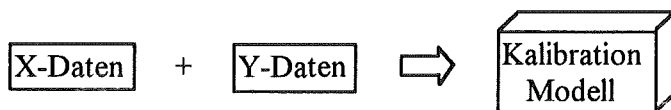
Soll nun eine Beschichtung für einen bestimmten Analyten ausgewählt werden, müssen die Löslichkeitseigenschaften der Beschichtungssubstanz möglichst genau auf die Eigenschaften des gasförmigen Analyten abgestimmt werden, um größtmögliche Sensitivität und Selektivität zu erreichen. Für die verschiedenen Anwendungen können jetzt unter Verwendung der LSER-Datensätze von Beschichtungsmaterialien OFW-Sensor-Arrays von unterschiedlicher Größe konzipiert werden, bei denen jede Beschichtung eine möglichst einzigartige Aussage über verschiedene Prüfgase macht. Die Anzahl der Sensoren in den Arrays hängt dann davon ab, wieviel mögliche Interferenzsubstanzen von den Analytgasen zu unterscheiden sind und wie selektiv die Beschichtungen auf die einzelnen Analyten reagieren.

5. Chemometrische Methoden zur Auswertung des OFW-Sensor-Arrays

Für die quantitative Auswertung der Signale des OFW-Sensor-Arrays werden multivariate Kalibrationsmethoden benötigt, die unter den Oberbegriff chemometrische Methoden zusammengefaßt werden können. Bei der multivariaten Kalibration hat man zusätzlich zu der Information über die Konzentration eines Analyten gleichzeitig mehrere Informationen von verschiedenen Sensoren. Zu den häufig benutzten Verfahren gehören die *multiple lineare Regression* (MLR), die *Principal Component Regression* (PCR), die *Partial Least Squares* (PLS)-*Regression* sowie in jüngster Zeit die *künstlichen Neuronalen Netzwerke* (NN). Eine Übersicht über die aufgezählten Verfahren findet sich in [Car 86, Gel 86]. In diesem Kapitel werden die benutzten Verfahren prinzipiell erläutert. Auf eine ausführliche Darstellung wird dabei aufgrund des Umfangs und der mathematischen Komplexität verzichtet, deshalb sei auf die weiterführende Literatur verwiesen [Bee 87, Mar 89, Ber 94].

Die Vorgehensweise bei einem analytischen Problem ist dabei immer die folgende: zuerst steht die Kalibration des Systems mit bekannten Proben und darauf folgt die Vorhersage unbekannter Proben. Dabei wird zuallererst eine Datenmatrix (X) aus den Sensorantworten für einen Satz von Kalibrationsproben konstruiert. Anschließend wird eine Matrix (Y) aus den Konzentrationswerten der Kalibrationsproben, die aus unabhängigen Verfahren oder Referenzmethoden stammen, gebildet. Das Ziel der Kalibration ist es, ein Modell zu erstellen, das die Sensorsignale mit den Konzentrationswerten verknüpft. Der nächste Schritt bei der Regression ist dann die Durchführung einer vollständigen Analyse. Dazu muß eine geeignete Methode gewählt werden, die möglichst genau die Matrix Y aus der Matrix X reproduzieren kann. Es hängt von der benötigten Genauigkeit ab, welches Verfahren dazu benutzt wird. Anschließend wird das ermittelte Kalibrationsmodell zur Konzentrationsvorhersage von unbekanntem Proben verwendet. Dabei wird aus einer gegebenen Signalmatrix die zugehörige Konzentrationsmatrix bestimmt. Die Abbildung 5.1 verdeutlicht den Ablauf bei einer multivariaten Regression.

Kalibration:



Vorhersage:

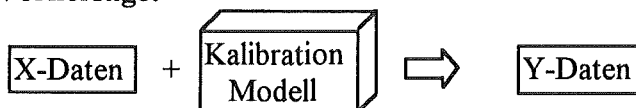


Abb. 5.1: Vorgehensweise bei der multivariaten Regression.

5.1. Hauptkomponentenzerlegung

Die Hauptkomponentenanalyse oder *Principle Component Analysis* (PCA) ist eine Methode zur Extraktion der systematischen Variationen in einem Datensatz [Uns 93]. Dies wird auch als Datenstrukturmodellierung oder Datenzerlegung bezeichnet. Sie wird z. B. eingesetzt zur:

Variablenreduktion: Es werden die wichtigsten Variablen bestimmt.

Datenbeschreibung: Die Charakteristika der Objekte können studiert und Muster in den Daten gefunden werden.

Klassifikation: Kombinationen von Variablen oder Gruppen von Objekten (Proben) können klassifiziert werden.

Bei einer Klassifizierung werden normierte Signalvektoren in Kombination mit mathematischen Methoden zur Datenreduktion benutzt, um die Bereiche in einem K -dimensionalen Raum (hier ist K die Anzahl der Sensoren) festzulegen, wo sich verschiedene Klassen von Proben gruppieren. Im Laufe der Hauptkomponentenzerlegung werden beschreibende Variablen aus Linearkombinationen der Originalsignale berechnet. Diese Eigenvektoren erklären den größten Anteil der Veränderungen in der Signalmatrix (X). Um dies zu verdeutlichen, kann man sich die Einträge in jeder Spalte der resultierenden Datenmatrix als die Lage eines Vektors in einem K -dimensionalen Raum vorstellen. Der erste Eigenvektor ist der Vektor, dessen Richtung die größte Varianz in der vorhandenen Datenstruktur beschreibt. Der zweite Eigenvektor ist durch Definition orthogonal zu dem ersten und beschreibt die größte Varianz in der verbleibenden Datenmatrix usw.. Dabei ist die maximale Anzahl der Eigenvektoren gleich der Anzahl von Spalten in der Matrix X . Häufig kann fast die gesamte Varianz einer Datenmatrix mit R Eigenvektoren beschrieben werden, wobei R kleiner als K ist. Daher kann die (N, K) -Matrix zu einer (R, K) -Matrix reduziert werden, wobei die neuen Spalten in der reduzierten Matrix voneinander unabhängig sind. Sie bilden jetzt die Koordinaten für die Proben in einem neuen Koordinatensystem, das durch die Eigenvektoren definiert ist [Car 86].

Bei der Verwendung eines Sensor-Arrays kann diese Klassifizierungstechnik benutzt werden, um die Sensoren nach ihrem Einfluß auf die Signalmatrix zu sortieren. Dabei sind die Sensoren mit dem größten Informationsgehalt hauptsächlich in den ersten Eigenvektoren enthalten. Auch die Anzahl der Sensoren (K) kann auf R Sensoren reduziert werden, die die Hauptveränderungen der Datenmatrix beschreiben, ohne daß wichtige Information verloren geht. Damit erhält man einen Satz von nahezu linear unabhängigen Sensoren.

5.2. Partial Least Squares - Algorithmus

Zu den am häufigsten benutzten multivariaten Regressionstechniken gehört die Partial Least Squares-Regression. Der PLS-Algorithmus wurde zuerst Mitte der sechziger Jahre von H. Wold beschrieben und zunehmend in den siebziger Jahren von Ökonomen, Soziologen und Psychologen angewendet. Seinen Einzug in die Chemie fand er erst gegen Ende der 70iger Jahre [Jör 82].

Die PLS-Methode der Regression benutzt im wesentlichen die Eigenschaften der Hauptkomponentenanalyse. Dabei wird eine simultane und voneinander abhängige Faktorisierung der Signalmatrix X und der Konzentrationsmatrix Y durchgeführt. Bei der PLS-Kalibration werden identische Eigenvektoren bei den jeweiligen Faktorenzahlen in beiden Datensätzen angenommen. Diese werden so gewählt, daß sie eine möglichst geringe Abweichung von den ursprünglichen Werten besitzen. Sie stellen einen Kompromiß dar, zwischen der Fähigkeit der Faktoren, die Proben zu beschreiben und der Erhöhung der Korrelation der Datensätze [Con 93]. Bei der anschließenden Regression werden die X - und Y -Matrizen auf wenige Faktoren reduziert, die die wichtigsten Variationen in den Kalibrationsdatensätzen erklären. Die

ursprünglichen Matrizen werden dabei als Summe von A Produkten eines Scoresvektores t_i und eines Loadingsvektors p_i , bzw. q_i dargestellt [Uns 93]:

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + E \quad (5.1)$$

$$Y = t_1 q_1^T + t_2 q_2^T + \dots + F \quad (5.2)$$

Die Zerlegung der Datensätze wird noch deutlicher bei der Betrachtung des Blockschemas, das sich aus den obigen Gleichungen ableiten läßt [Gel 86]:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} K \\ \\ N \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline T \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} A \\ \\ N \end{array} \begin{array}{|c|} \hline P^T \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} K \\ A \\ \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline E \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} K \\ \\ N \end{array} \\ \\ \begin{array}{|c|} \hline Y \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} J \\ \\ N \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline T \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} A \\ \\ N \end{array} \begin{array}{|c|} \hline Q^T \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} J \\ A \\ \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline F \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} J \\ \\ N \end{array} \end{array}$$

Dabei ist A die Anzahl der Faktoren und T kennzeichnet die Transponierte der jeweiligen Loadingsvektoren. E und F sind die sogenannten Residualmatrizen der Signal- und Konzentrationsdaten. Diese repräsentieren Veränderungen in den Datenstrukturen, die nicht durch die vorherige Faktorisierung erklärt werden können.

Die gebildeten Faktoren sind latente Variablen. Diese geben, wie auch die Hauptkomponenten aus der PCA, versteckte Eigenschaften des Systems zusammenfassend wieder, obwohl sie durch Messung nicht direkt zugänglich sind. Die eingesetzten Scoresvektoren sind bei gleichen Faktorenzahlen in beiden Datensätzen identisch.

Beim sogenannten PLS1-Algorithmus werden nur die Konzentrationsdaten eines Analyten betrachtet. Alle übrigen werden als Störkomponenten interpretiert, d.h. die Y -Matrix ist ein Vektor. Wird die PLS2-Methode verwendet, werden die Konzentrationen aller im System enthaltenen Komponenten zur Kalibration herangezogen. Bei der Vorhersage unbekannter Proben liefert dieses Kalibrationsmodell eine gleichzeitige Analyse der Signale für alle kalibrierten Substanzen.

Ein großer Vorteil der PLS-Methode ist, daß sie das Rauschen aus den Daten mit Hilfe der Hauptkomponentenzerlegung herausgefiltert und die Datenmatrix reduziert. Die Eigenvektoren werden nach ihrem Einfluß auf die Variation des Datensatzes sortiert, wobei die wichtigsten an erster Stelle stehen. Unwichtige Eigenvektoren setzen sich hauptsächlich aus dem Rauschen des Datensatzes zusammen und können vernachlässigt werden. Das Signal/Rausch-Verhältnis wird somit erhöht und führt zu einer Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit der Konzentrationswerte.

5.3. Neuronale Netzwerke

Mit neuronalen Netzwerksystemen wird heute versucht, den Aufbau und die Arbeitsweise von biologischen Nervensystemen zu simulieren. Das Gehirn eines Menschen besteht beispielsweise aus zirka 10 Milliarden Nervenzellen (Neuronen), wobei im Durchschnitt jede dieser Zellen mit etwa 1000 bis 10 000 anderen verbunden ist. Dies ergibt zwischen 10^{13} und 10^{14} Verknüpfungen. Die besonderen Eigenschaften solcher biologischer Netzwerke liegen in einer hohen

Verarbeitungsparallelität, in einer großen Fehlertoleranz, einer guten Erkennung von Mustern, in der Rekonstruktion von teilweise zerstörten Daten und in der hohen Lernfähigkeit.

Als künstliche neuronale Netze werden heute meistens Programmsimulationen eingesetzt, die ein mathematisches Modell von Neuronenverbindungen aufbauen und dieses dann trainieren. Die für bestimmte Anwendungen eingelernten Netzwerke können jedoch auch als eigenständige elektronische Verarbeitungsgeräte hergestellt werden. Im allgemeinen bestehen die künstlichen neuronalen Netze aus netzförmigen Anordnungen einzelner Neuronen (Knoten), die von jeweils anderen Neuronen Eingangsdaten erhalten. Diese einlaufenden Signale werden in dem Neuron auf eine ganz bestimmte Weise verknüpft und zu einem Ausgangssignal verrechnet, das das Neuron dann wieder anderen Neuronen übermittelt [Sch 90].

Es gibt verschiedene Netzmodelle, die durch ihre Verarbeitungs- und Lernmechanismen unterschieden werden. Das zumeist verwendete Netzwerkmodell ist das *Backpropagation* (Fehlerrückführungs)-Verfahren von Rumelhart, Hinton und Williams [Rum 86]. Es basiert auf einem einfachen Perzeptronmodell [Ber 94]. Die einzelnen Verarbeitungselemente werden dabei in Schichten eingeteilt, innerhalb derer keine Verbindungen erlaubt sind. Je zwei Schichten sind untereinander vollständig vorwärtsverknüpft, so daß sie eine Abfolge bilden (siehe Abb. 5.2). Dabei erhalten lediglich die Neuronen der Eingabeschicht eine externe Eingabe, während die Netzausgabe ausschließlich durch die Elemente der Ausgabeschicht bestimmt ist. Die Zwischenschicht(en) oder verborgenen Schicht(en) sind nach außen nicht sichtbar. Als Übertragungsfunktion eines Neurons wird meistens eine sigmoide Funktion verwendet, die festlegt wie der aufsummierte Eingangswert ausgegeben wird.

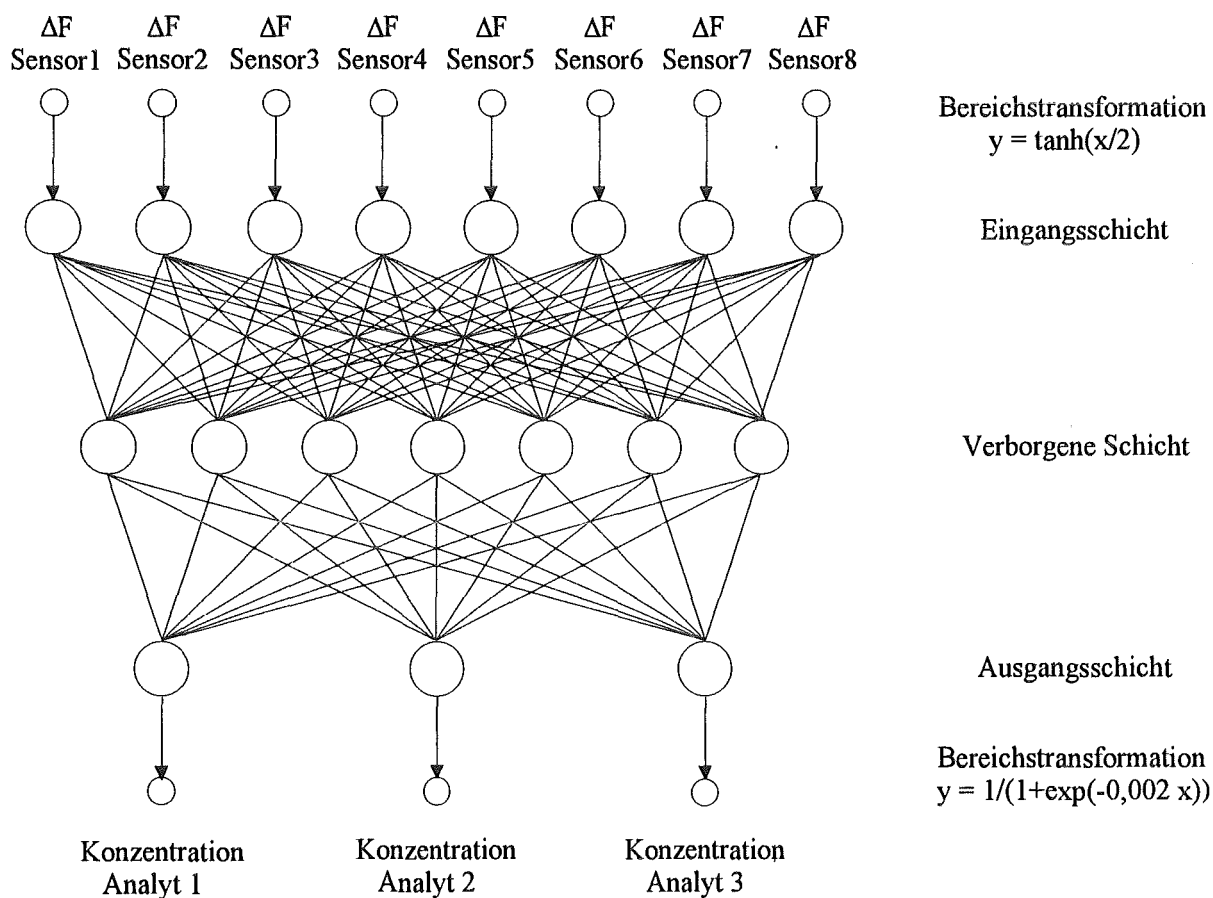


Abb. 5.2: Architektur eines eingesetzten Backpropagation-Netzes mit 7 Neuronen in der Zwischenschicht. Es werden Bereichstransformationen benutzt, um die Sensorsignale auf den Zahlenbereich -1 bis 1 und die positiven Konzentrationswerte auf den Bereich 0 bis 1 für die interne Verarbeitung abzubilden.

Die Berechnung der Ausgabe erfolgt schichtweise. Durch Vergleich der tatsächlich errechneten Ausgabe mit einer idealen Vorgabe wird zunächst der Fehler der Ausgabeeinheiten und danach sukzessive der Fehler der Einheiten in den Zwischenschichten aus den Fehlern der nachfolgenden Schicht bestimmt. Diese Fehler werden schließlich benutzt, um die veränderte Gewichtsmatrix zu ermitteln. Die Vorgehensweise und der Algorithmus eines Backpropagation-Netzes ist nochmals übersichtlich im Anhang (Kap. 9.3) zusammengestellt.

Vor allem die sehr langsame Konvergenz des Lernverfahrens und das Problem der A-priori-Bestimmung der Architektur haben zu zahlreichen Weiterentwicklungen des Algorithmus geführt. Ein Beispiel dafür bietet die Einführung einer Lernrichtungsverstärkung (*Momentum*), die in dieser Arbeit bei der Berechnung eingesetzt wurde. Dabei wird eine aktuell durchgeführte Gewichtsveränderung gespeichert, mit einem Faktor kleiner eins multipliziert und zur nächsten durchzuführenden Gewichtsänderung addiert, bevor diese ausgeführt wird [Zel 94]. Man geht also davon aus, daß bisherige Lernschritte immer noch sinnvoll sind und deshalb bei fortschreitendem Lernprozeß mit fallender Gewichtung weiterverwendet werden können. Dies führt zu einer beschleunigten Lernphase des neuronalen Netzes.

5.4. Nachweisgrenzen und Vorhersagegenauigkeiten

Um die Leistungsfähigkeit einer quantitativen Bestimmung von verschiedenen Analyten mit einem spezifischen Verfahren angeben zu können, müssen die Nachweisgrenzen für die einzelnen Substanzen betrachtet werden. Vor der quantitativen Analyse steht jedoch die Kalibration des Systems mit den zu bestimmenden Analyten bekannter Konzentration. Man unterscheidet nun grundsätzlich zwischen der univariaten Kalibration, pro Analyt nur ein Signal, und der multivariaten Kalibration, pro Analyt ein Signalmuster.

5.4.1. Univariete Kalibration

Bei der univariaten Kalibration kann die Nachweisgrenze eines analytischen Verfahrens als der kleinste Wert y_{\min} , der sich mit einer vorher definierten Sicherheit erfassen läßt, angegeben werden [IUP 76]. Unter Annahme einer Gaußverteilung der Meßwerte errechnet sich y_{\min} aus:

$$y_{\min} = \bar{y}_b + k_{\min} \cdot \sigma_b, \quad (5.3)$$

$$\text{mit: } \sigma_b = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_b)^2}. \quad (5.4)$$

Dabei ist \bar{y}_b der Mittelwert der Blindwertmessung, σ_b die Standardabweichung der Blindwertmessung, n die Anzahl der Meßpunkte und y_i der jeweilige Meßwert. k_{\min} ist ein numerischer Faktor, der sich aus der gewünschten Meßsicherheit ergibt. In den meisten Fällen wird für k_{\min} ein Wert gewählt, der bei einer Gaußverteilung zu einem Vertrauenswert von 99,87% führt [Kal 92]. Für die Nachweisgrenze bei einer quantitativen Analyse wird nach Kaiser [Kai 65] k_{\min} gleich 3, für die Erfassungsgrenze gleich 6 und für die Bestimmungsgrenze gleich 9 gesetzt (DIN 32645). Damit läßt sich im gewählten Vertrauensbereich die minimal zu detektierende Substanzmenge c_{\min} der analytischen Methode angeben:

$$c_{\min} = \frac{k_{\min} \sigma_b}{S}. \quad (5.5)$$

S ist die Sensitivität oder Empfindlichkeit der Messung. Diese resultiert nach der DIN-Norm aus der Steigung der Kurve, die man erhält, wenn die Meßwerte (hier Frequenzänderungen) über den korrespondierenden Werten der Analytkonzentrationen in der Probe aufgetragen werden:

$$S_i = \frac{dF_i}{dc_i} . \quad (5.6)$$

Bei einem linearen Zusammenhang der Frequenzwerte F_i mit den Konzentrationen des Analyten c_i ist die Empfindlichkeit des OFW-Sensors über den gesamten Konzentrationsbereich konstant. Besteht jedoch kein linearer Zusammenhang, so ändert sich die Sensitivität des Sensors mit wachsender Konzentration, und die Nachweisgrenzen müssen aus dem linearen Teil der Kalibrationskurve auf eine unendlich kleine Analytkonzentration extrapoliert werden.

5.4.2. Multivariate Kalibration

Für die multivariate Kalibration gibt es noch keine allgemeingültige Definition der Nachweisgrenzen [Kal 92]. Die Ursache dafür liegt in den unterschiedlich großen Modellfehlern der verschiedenen chemometrischen Verfahren. Bei der univariaten Kalibration läßt sich die Nachweisgrenze aus den von der Auswertung relativ unabhängigen Systemeigenschaften k_{\min} und S berechnen. Werden jedoch die Meßdaten multivariat kalibriert, treten neben den Fehlern im Kalibrationsdatensatz auch Fehler durch das gewählte Auswertemodell auf. Dabei ist die Qualität eines Kalibrationsmodells neben der Meßgenauigkeit des analytischen Verfahrens auch von der Probenanzahl und den gewählten Modellparametern (Faktorenzahl usw.) abhängig [Con 93]. So können z.B. verschiedene PLS-Regressionsmodelle bei identische Kalibrationsdatensätzen zu verschiedenen Vorhersagegenauigkeiten führen. Daher geben viele Autoren bis heute fast ausschließlich die Genauigkeit der Konzentrationsvorhersage an, die mit einem bestimmten Modell erzielt wurde. Diese Standardabweichung der Konzentration σ_c ergibt sich aus einem Vergleich der eingesetzten Konzentrationen mit den Ergebnissen des Modells:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (c_i^{\text{real}} - c_i^{\text{vorh}})^2} . \quad (5.7)$$

Dabei ist c^{real} die eingesetzte Konzentration des Analyten und c^{vorh} der mit Hilfe des chemometrischen Modells vorhergesagte Gehalt der Probe.

6. Experimentelles

6.1. OFW-Sensoren

Für die Messungen wurden handelsübliche OFW-Resonatoren von den Firmen Siemens (Typ R2632) und MuRata (Japan, Typ SAR433) verwendet. Die OFW-Bauelemente bestanden in beiden Fällen aus ST-Quarz als piezoelektrisches Substrat und mit aufgedampften Aluminium-Elektroden in einem TO39-Gehäuse (\varnothing 8,2 mm). Die Resonanzfrequenz der Bauteile in einem Oszillatorschwingkreis betrug jeweils 433,92 MHz. Sie ergab sich aus dem Abstand der Kammelektroden ($7,3 \mu\text{m}$) und der Geschwindigkeit der erzeugten Rayleighwelle von 3160 ms^{-1} (siehe Kap. 3.1). Bei den OFW-Resonatoren bildeten Strichgitterreflektoren für die Oberflächenwelle einen Resonanzraum, indem aufgrund von Vielfachreflexionen eine stehende akustische Welle mit ausgeprägter Resonanzüberhöhung entstand. Zwei Schallwandler zwischen den Reflektoren koppelten die akustische Energie ein und aus (siehe Bild 6.1). Nach Einbau in einen Oszillatorschaltkreis ergab sich eine geringe Bandbreite der Resonanzfrequenz und damit eine hohe Frequenzstabilität sowie ein geringes Phasenrauschen [Sie 94]. Der Temperaturkompensationspunkt, bei der sich der Frequenzgang des OFW-Bauteils umkehrt, lag bei 40°C (siehe Kap. 3.2.2).

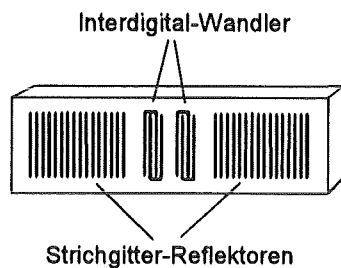


Abb. 6.1: Aufbau eines OFW-Resonators

Für die Untersuchungen zur Optimierung der Beschichtungsdicke wurde auch ein anderer Typ von OFW-Bauteilen verwendet: die horizontal polarisierten Scherwellen (HPSW)-Bauelemente. Diese hatten den Vorteil einer sehr geringen Einfügedämpfung der Oberflächenwelle an Luft von nur 1,5 dB. Die Bauteile von der Firma Siemens (Typ B4514) besaßen als piezoelektrisches Substrat einen Lithiumtantalat-Kristall (siehe Tab. 9.2 im Anhang) mit Kammelektroden aus Aluminium in einem TO8-Gehäuse (\varnothing 8,2 mm). Die Resonanzfrequenz der HPSW-Bauelemente lag bei 470 MHz. Die Temperaturempfindlichkeit der Bauteile war jedoch größer als bei den OFW-Resonatoren, da hier kein Kompensationspunkt für den temperaturabhängigen Frequenzverlauf existiert.

Zur Verwendung als OFW-Sensoren wurden bei allen OFW-Bauteilen die Gehäusedeckel entfernt und anschließend auf die Oberfläche der Substrate eine chemisch sensitive Schicht aufgebracht. Die OFW-Sensoren bildeten dann das frequenzbestimmende Element in einem Oszillatorschaltkreis (siehe Kap. 3.1).

6.2. Aufbau der Meßapparatur

Es wurden verschiedene Elektronikmodule zur Messung verwendet, die jeweils eine Weiterentwicklung der vorausgegangenen darstellten. Ein Modul bestand dabei aus einem Hochfrequenz (HF)-dichtem Gehäuse mit Oszillatorschaltkreisen für zwei oder mehr OFW-Bauelemente sowie einer Gasanströmung über den Deckel.

6.2.1. Diskrete Module

Die zuerst benutzten elektronischen Module (HPE⁴) beinhalteten jeweils zwei OFW-Oszillatoren, wobei einer als Probesensor und der andere als Referenzsensor benutzt wurde. Die Frequenz beider Oszillatoren wurde in einem integrierten Frequenzmischer gemischt. Der Vorteil bei dieser Anordnung war, daß Temperaturschwankungen von beiden Sensoren gleichzeitig erfaßt wurden und somit zum größten Teil kompensiert wurden. Der untere Teil des Gehäuses aus Aluminium (76 x 62 x 21 mm) enthielt die Elektronik und die Steckplätze für die OFW-Bauteile (siehe Abb. 6.2). Bei der ersten Version wurde das Gas über Mäander im Deckel (Aluminium) des Moduls auf die einzelnen OFW-Bauteile geleitet und das gesamte Modul in einem Wärmeschrank (Fa. Memmert) temperiert. Die Gasanströmung in der verbesserten zweiten Version erfolgte über einen zweigeteilten Deckel aus Teflon (76 x 62 x 10 mm). Das Material Teflon wurde ausgewählt, um den Wärmeaustausch des temperierten Gases mit der Umgebung möglichst gering zu halten. Um mit mehreren OFW-Sensoren gleichzeitig zu messen, wurden acht dieser diskreten Module auf eine Trägerplatte aufmontiert und alle 16 Bauelemente gleichzeitig von oben angeströmt. Das Volumen der Meßkammer betrug hierbei 295 μl . Die Energieversorgung mit 15 V Gleichspannung erfolgte über ein Netzgerät LNG 16-6 der Firma Heinzinger Electronic. Ein Konverter (IFIA⁵) wandelte das entstehende Differenzfrequenzsignal in ein Sinus-TTL-Signal um und verstärkte es, so daß die Mischfrequenzen aller Module von einem Meßprogramm (SAW⁶-Meßprogramm, HPE) mit Hilfe einer Zählerkarte (PCTIO-10, National Instruments) aufgezeichnet werden konnten.

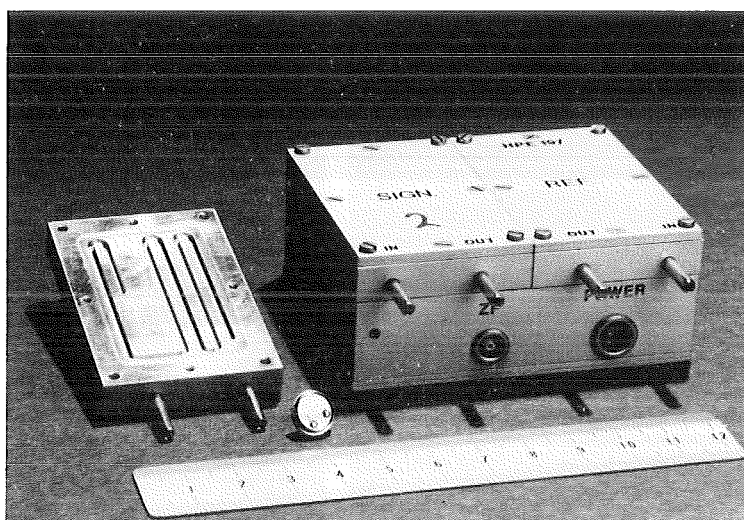


Abb. 6.2: OFW-Sensor-Meßelektronik mit jeweils einem Probe- und einem Referenzsensor. Das Bild zeigt die Ursprungsversion mit Gasanströmdeckeln aus Aluminium. Das Gas wurde über Mäander im Deckel (siehe links) auf den Sensor geleitet. Zum Größenvergleich ist ein OFW-Bauelement mit abgebildet.

⁴ Hauptabteilung Prozeßelektronik des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK)

⁵ Institut für Instrumentelle Analytik des FZK

⁶ Surface Acoustic Wave

6.2.2. Sensor-Array

Im Laufe der Weiterentwicklung entstand ein kompaktes elektronisches Modul, das auf kleinem Raum gleichzeitig neun OFW-Bauelemente enthielt. Dabei konnte das Entwicklungsziel, ein kompaktes OFW-Sensor-Array mit acht Sensoren zu bauen bei dem die Frequenzsignale der Probesensoren mit einem Referenzsensor gemischt wurden, bis auf die Frequenzmischung verwirklicht werden. Dieses Sensor-Array, mit den Abmessungen 74 x 48 x 24 mm, beinhaltete neun einzelne Hochfrequenzkammern mit miniaturisierten Oszillatorschaltkreisen. Das Grundgehäuse bestand aus Aluminium mit Einsätzen aus Kupfer für die Temperierung der Elektronik sowie Einsätzen aus Teflon für die Sensorkammer und die Gasanströmung. Die Sensoren saßen auf einer temperierten Bodenplatte. Das Bild 6.3a zeigt das geschlossene Modul mit den Gaszuführungsstutzen aus Teflon auf der Oberseite, die Signalausgänge der einzelnen Sensoren (SMA-Stecker) an der vorderen Seite sowie die Zuleitung für den Wärmeaustausch an der linken Seite. In Abbildung 6.3b sieht man zusätzlich den geöffneten Sensorkopf mit neun OFW-Bauteilen und die einzelnen Meßkammern. Das Gas wurde hierbei von oben in die Meßkammer eingeleitet, die ein Volumen von 162 μl hatte. Die Abführung der beim Betrieb der Sensoren entstehenden Wärme erfolgte dann, wie auch die Temperierung des Gases, über ein thermostatisiertes Wasserbad. Dazu leitete eine Schlauchpumpe (MC-MS/CA4, Fa. Ismatec) oder eine Tauchpumpe (Comet) das Wasser aus dem Bad durch das Meßmodul. Konstante Energieversorgung wurde mit Hilfe eines Netzgerätes (2-Ausgänge, DC, Fa. Voltcraft) und einer Präzisionsspannungsquelle (IFIA) mit 10 V ($\pm 0,5\%$) Gleichspannung gewährleistet. Die acht Hochfrequenzsignale der OFW-Sensoren wurden mit Hilfe eines Scanners (PM 2301, PM2327, Philips) und eines Hochfrequenzzählers (PM6680, Philips) nacheinander innerhalb einer bestimmten Zeitspanne aufgenommen. Die Daten wurden anschließend von einem für diese Anwendung programmierten Meßprogramm (PM2250/001, Philips) ausgelesen und aufgezeichnet.

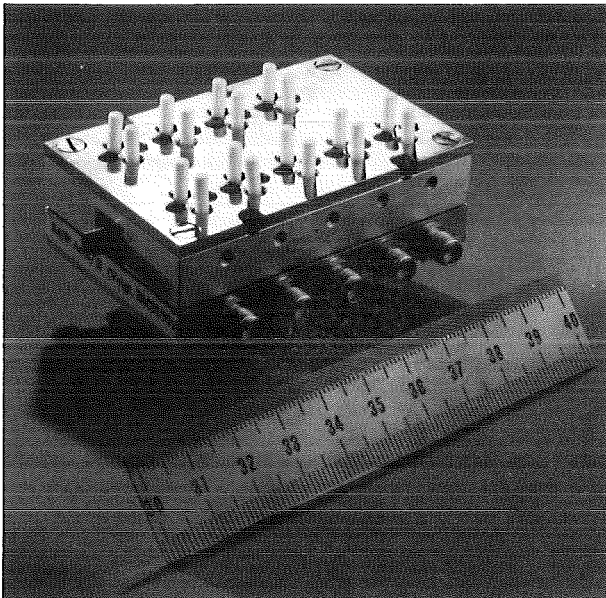


Abb. 6.3a: Geschlossenes OFW-Sensor-Array. Im Deckel sind die Gaszu- und abführungen aus Teflon erkennbar.

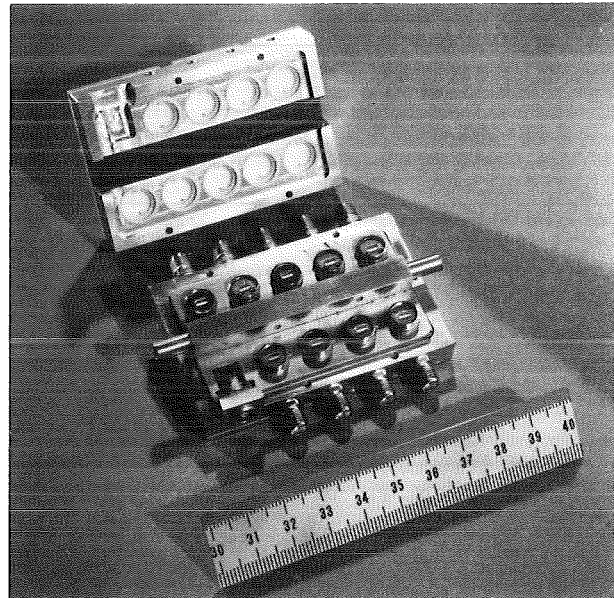


Abb. 6.3b: Offenes Sensor-Array mit neun OFW-Bauelementen. Im aufgeklappten Deckel sind die Meßkammern aus Teflon zu erkennen. Im unteren Teil des Gehäuses sieht man die in der Mitte durchlaufende Wärmeabführung und die Hochfrequenzausgänge.

6.2.3. Meßaufbau

Den Gesamtaufbau der Meßapparatur zeigt die Abbildung 6.4. Für eine Messung wurden dabei mehrere diskrete elektronische Module oder ein kompaktes Sensor-Array mit OFW-Sensoren benutzt. Desweiteren wurden ein Temperierbad (oder Wärmeschrank), eine Gasmischanlage, eine Spannungsquelle und zur Meßwerterfassung eine Zählerkarte (bei Mischfrequenzen) oder ein Hochfrequenzzähler mit Scanner sowie ein Computer benötigt. In dem Bild 6.4 ist nur der schematische Aufbau bei Verwendung des kompakten Sensor-Arrays gezeigt. Die Verbindungswege zwischen den einzelnen Bestandteilen der Apparatur sind dabei angedeutet. Die Temperatureinstellung des Probegases erfolgte mit Hilfe einer 2 m langen Spirale aus Kupferdraht in einem Wasserbad, das an einen Thermostaten (M3/M5, Fa. MGW Lauda) angeschlossen war. Um Temperaturgradienten zu vermeiden, wurde das Temperierbad mit einem Magnetrührer (RCT, Fa. Ikamag) durchmischt. Der Gasstrom wurde in dem Wasserbad über radiale Verteiler aus Edelstahl (\varnothing 5 cm, IRCH) gleichmäßig aufgeteilt und über Silikonschläuche (\varnothing 3 mm) auf die Sensoren geleitet, wobei die Strecke zwischen Temperierbad und Meßmodul möglichst klein gehalten wurde. Die aus dem Modul austretenden Abgasströme wurden anschließend wieder zusammengefaßt und in den Abzug geleitet. Die in Abbildung 6.4 angedeutete Gasmischanlage wird im nächsten Kapitel noch näher erläutert.

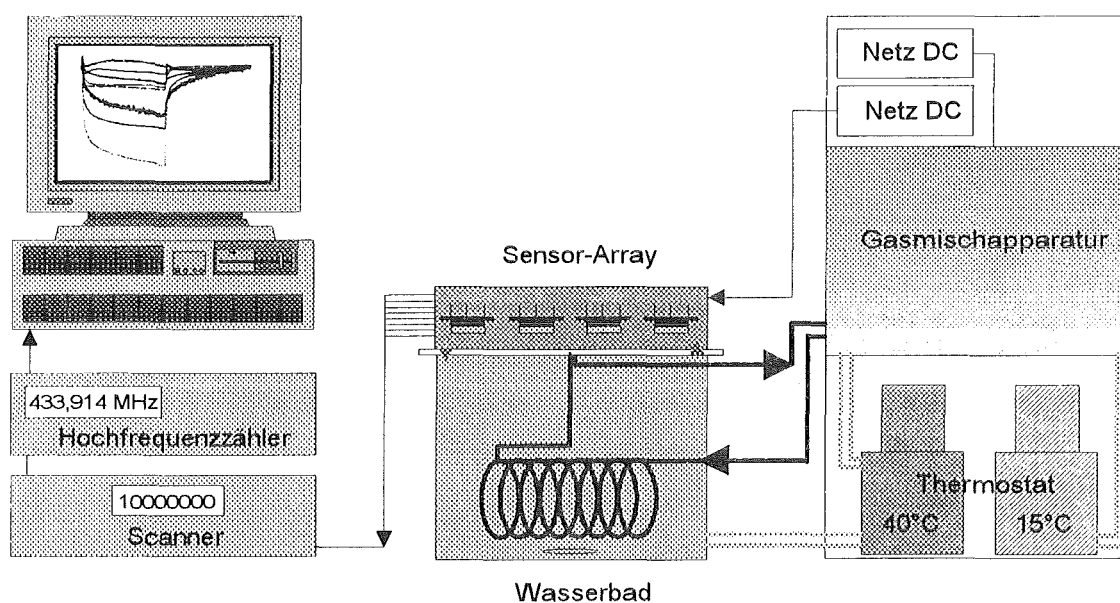


Abb. 6.4: Anordnung der einzelnen Komponenten der Meßapparatur. Die Verbindungswege zwischen den einzelnen Komponenten sind angedeutet. Der Aufbau der Gasmischanlage wird in Abb. 6.5 gezeigt.

6.3. Gasmischung

Zur Messung der OFW-Sensoren müssen definierte Analytkonzentrationen im ppm-Bereich zur Verfügung stehen. Diese Lösungsmitteldämpfe wurden in einer Gasmischanlage erzeugt und mit einem Trägergasstrom gemischt. Die Abbildung 6.5 zeigt schematisch den Aufbau dieser Anlage.

Aus einer Gasflasche wurde über einen Druckminderer Stickstoff (Reinheit 6.0, Union Carbide) entnommen. Mit Hilfe von *Massendurchflußreglern* (MFR) von Brooks und einer Kontrolleinheit (4-Eingänge, 5878, Brooks) wurde ein kontinuierlicher Stickstoffstrom erzeugt (siehe Anhang 9.4). Über MFR 4 wurden 60 bzw. 80 l/h Stickstoff als konstanter Trägergasstrom dosiert. Die flüssigen Analyten befanden sich in ca. 30 ml fassenden Vorlagen, die

teilweise mit Molekularsieb (3 Å, Fluka) gefüllt waren, um im Lösungsmittel enthaltene Feuchtigkeitsspuren zurückzuhalten. Diese Gefäße wurde mit Hilfe eines Thermostaten (MGW Lauda, M3/M5) auf die Arbeitstemperatur (30 bzw. 40°C) erwärmt. Ein mit den MFR 1 bis 3 eingestellter geringerer N₂-Trägergasstrom zwischen 0 und 100 ml/min wurde durch die Glasflaschen geleitet. Durch Kühlung des mit dem Lösungsmitteldampf angereicherten Trägergasstromes in einem zweiten Gefäß auf 15°C (Thermostat F10/UC, Julabo) erhielt man dann den entsprechenden Satttdampf.

Der gewünschte gesättigte Analytgasstrom konnte mit Hilfe von Zwei- bzw. Drei-Wege-Hähnen dem Trägergasstrom beigemischt werden, während die übrigen Satttdampfströme in den Laborabzug geleitet wurden. Dabei war es möglich, vor der Verdünnung mit dem Stickstoffstrom bis zu drei Analytgasströme (LM 1 bis 3) untereinander zu mischen. Die zusammengeführten Gasströme passierten anschließend eine Mischkammer, die mit Raschig-Ringen gefüllt war, und wurden in einem Bypass über die Sensoren geführt. Die Steuerung zwischen Meß- und Spülzyklus (reines Trägergas) erfolgte dabei mit einem automatischen 3/2-Wege-Magnetventil (Fa. ASCO) über das Meßprogramm. In der Spülphase wurden alle Analytströme in den Abzug und nur der Stickstoffstrom über das OFW-Sensor-Array geleitet. Während des Meßzyklus wurden die gesättigten Analytgasströme mit dem Trägergasstrom verdünnt und anschließend mit Hilfe des OFW-Sensorsystems analysiert.

Als Material für die Gasschläuche wurde Teflon und polierter Edelstahl (Außendurchmesser 6 bzw. 3 mm) eingesetzt, um Wechselwirkungen mit den Analyten zu minimieren. Die verwendeten Massendurchflußregler mit ihrem jeweiligen Arbeitsbereich können der Tabelle 6.1 entnommen werden (siehe auch Tab. 9.12 im Anhang 9.4).

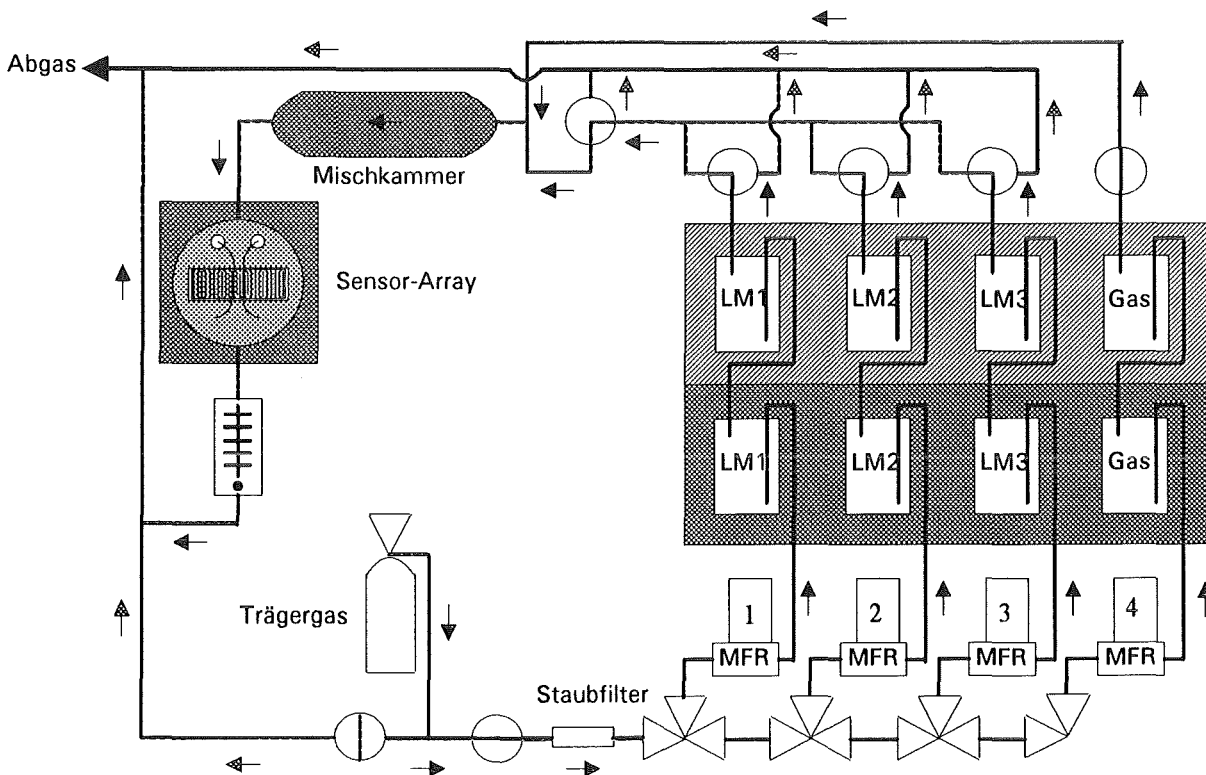


Abb. 6.5: Aufbau der Gasmischapparatur. Der Verlauf der Gasströme im Meßzyklus ist durch die schwarzen Pfeile angedeutet. Die grauen Pfeile stehen für den Spülzyklus. Mit den Massendurchflußreglern MFR 1 bis 3 werden die Analytgasströme aus den Lösungsmitteln LM1 bis 3 hergestellt. MFR 4 reguliert den Trägergasstrom.

Tabelle 6.1: Verwendete Massendurchflußregler.

Modell	Arbeitsdruck [bar]	Arbeitsbereich [ml/min]	Verwendung für
5850E	2	0 - 5000	Trägergas
5850E	2	0 - 2000	Trägergas
5850E	2	0 - 1000	Trägergas/Methan
5850TR	4	0 - 100	Lösungsmittel/Methan
5850E	2	0 - 5	Lösungsmittel

6.4. Chemikalien

Die zur Herstellung von Lösungen der Beschichtungssubstanzen und als Vorlagen zur Lösungsmitteldampferzeugung verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Wasserdampf wurde mit Hilfe von destilliertem Wasser erzeugt. Bei der Messung von Methan wurde eine Gasflasche von L'Air Liquide (Reinheit 2.5) direkt mit einem MFR verbunden und die Waschflaschen überbrückt. Die benutzten Beschichtungsmaterialien sind in Tabelle 6.3 aufgezählt. Nicht in dieser Tabelle enthalten sind die zwei synthetisierten Beschichtungen. Die zur Synthese benötigten Substanzen entnimmt man Tabelle 6.4.

Tabelle 6.2: Liste der verwendeten Lösungsmittel; p.a. - pro Analysis.

Lösungsmittel	Hersteller	Reinheit
Aceton	Merck	p.a.
Benzol	Merck	p.a.
n-Butanol	Merck	reinst
n-Butylacetat	Aldrich	99,9 %
Chloroform	Merck	p.a.
Diethylether	Merck	p.a.
1,2-Dichlorethan	Aldrich	99 %
n-Dekan	Aldrich	99 +%
Ethanol	Merck	für Spektroskopie
2-Ethoxyethylacetat	Aldrich	99 +%
Ethylacetat	Merck	p.a.
Ethylbenzol	Aldrich	99 %
n-Heptan	Merck	p.a.
n-Hexan	Merck	für Spektroskopie
(R)-(+)-Limonen	Aldrich	97 %
Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol)	Aldrich	99 %
Methanol	Merck	p.a.
N-Methyl-2-pyrrolidon	Aldrich	99 %
n-Nonan	Aldrich	99 %
n-Oktan	Fluka	p.a.
(+ -)-alpha-Pinen	Aldrich	98 %
n-Propylbenzol	Aldrich	98 %
Toluol	Merck	p.a.
1,2,4-Trimethylbenzol	Aldrich	98 %
n-Undekan	Aldrich	99 +%
Xylol (Isomergemisch)	Merck	reinst
m-Xylol	Aldrich	99 %
o-Xylol	Aldrich	98 %
p-Xylol	Aldrich	99,5 %

Tabelle 6.3: Liste der eingesetzten Beschichtungssubstanzen. Zur Beschichtung der OFW-Bauteile wurden die Beschichtungsmaterialien in den angegebenen Lösungsmitteln aufgelöst.

Beschichtung	Hersteller	Lösungsmittel
Aminopropyltriethoxysilan (Promoter)	Aldrich	Methanol
Apiezon L	Apiezon Products	Chloroform
Diglycerol	Alltech	Methanol
Docosanol	Aldrich	Chloroform
Hexamethyldisilazan (Haftvermittler)	Aldrich	Methanol
LC-Silicon C-4768, rot	Wacker	Toluol
LC-Silicon C-4760, gold	Wacker	Toluol
Methylphenyldiphenylsiloxan Copolymer	ABCR	Aceton
Polyethylenimin 50% in H ₂ O	Aldrich	Methanol
Polyimid 2610	Dupont	N-Methyl-2-pyrrolidon
Polyisobutylene mMG	Aldrich	Toluol
Polyphenylether (5 Ring) OS-124	Alltech	Chloroform
Quadrol	Aldrich	Methanol
Silar 10c	Alltech	Methanol
Silicon DC QF-1	Alltech	Ethylacetat
Squalan	Fluka	Chloroform

Tabelle 6.4: Auflistung der Substanzen zur Synthese.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Bis(1,3-)(2-Hydroxyhexafluoroisopropyl)Benzol	ABCR	
Epichlorhydrin	Aldrich	99 +%
Hexafluoro-1,5-Pentandiol	ABCR	
Hydrochinon	Aldrich	99 +%
Maleinsäureanhydrid	Aldrich	99 %
p-Toluolsulfonsäure, Hydrat	Aldrich	99 %

6.5. Synthese der Beschichtungen

Von den ausgewählten Sensorbeschichtungen konnten zwei Polymere nicht käuflich erworben werden. Sie wurden daher nach Literaturangaben selbst synthetisiert.

6.5.1. Polyethylenmaleat

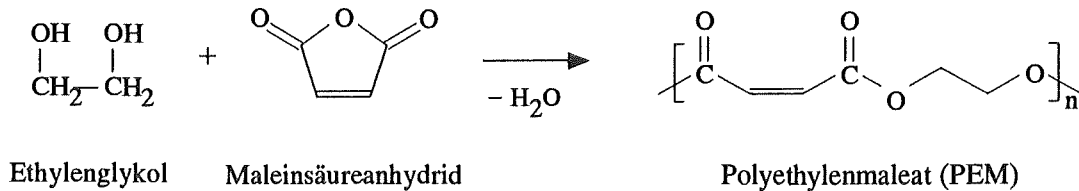
Das Polyethylenmaleat (PEM) wurde durch eine säurekatalysierte Polyesterbildung hergestellt [Sno 84].

Dazu wurden in einem 4-halsigen 100 ml Glaskolben, der mit einem N₂-Einleitungsrohr, einem Thermometer und einem Wasserabscheider ausgestattet war, 15,52 g (0,25 mol) Ethylenglykol, 25 ml Xylol und 6 ml Toluol gegeben. Der Kolben wurde mit Hilfe eines Silikonölbades erhitzt, bis sich 7 ml Flüssigkeit in dem Abscheider gesammelt hatten. Die Mischung wurde dann auf 50°C abgekühlt, und es wurden 24,51 g (0,25 mol) Maleinsäureanhydrid sowie 0,05 g p-Toluolsulfonsäure zugegeben. Das Ganze wurde dann unter Rückfluß und unter N₂-Atmosphäre für 11 Stunden erwärmt, so daß die Reaktionsmischung siedete. Nachdem sich 4,5 ml (0,25 mol) Wasser in dem Wasserabscheider abgesetzt hatten, konnte davon ausgegangen werden, daß die Umsetzung beendet und weitgehend quantitativ verlaufen war. Anschließend wurde die Polymermischung auf 120°C abgekühlt und 0,01 g Hydrochinon zugegeben und verrührt, um die ungesättigten Bindungen zu stabilisieren. Das heiße Polymer wurde dann in ein Glas mit einer großen Öffnung umgeschüttet. Die Reinigung erfolgte durch Auflösen in Chloroform und Ausfällung durch die Zugabe von Diethylether. Der Vorgang wurde nochmals mit 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel wiederholt. Die Fällung des Polymers wurde zuletzt unterhalb von -20°C

durchgeführt, so daß die Lösung von dem jetzt flockigem Niederschlag abdekantiert werden konnte. Der Niederschlag wurde anschließend unter Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute an Substanz betrug 19,44 g, das entspricht 54,7 % des theoretischen Wertes.

6.5.1.1. Reaktionsschema:



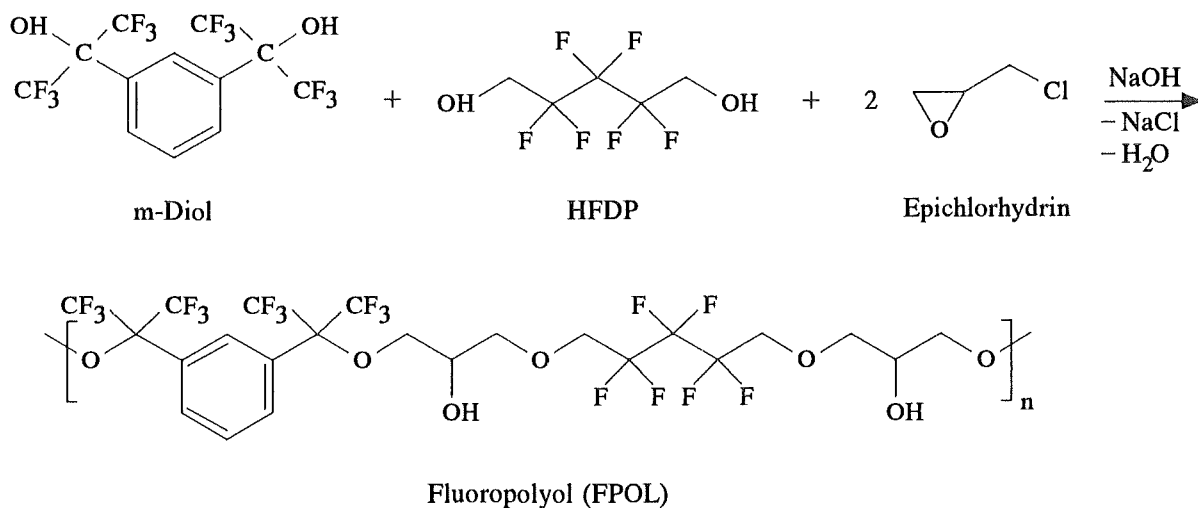
6.5.2. Fluoropolyol

Das Fluoropolyol (FPOL) bildet sich durch eine basisch katalysierte Polykondensation [O'Re 71, Fie 74, Fie 76].

Zur Synthese von Fluoropolyol wurde ein 100 ml 3-Hals-Glaskolben mit einem Thermometer, einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter, einem Heizpilz und einem Magnetrührer eingesetzt. Der Kolben wurde mit 10,3 g (0,025 mol) 1,3-(2-Hydroxyhexafluoro-2-propyl) Benzol (m-Diol), 5,3 g (0,025 mol) 2,2,3,3,4,4-Hexafluoro-1,5-pentandiol (HFDP), 4,7 g (0,05 mol) Epichlorhydrin und 50 ml Aceton gefüllt. Diese Mischung wurde erwärmt und gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Zu dieser Reaktionslösung wurde über den Tropftrichter eine Lösung von 2,2 g (0,055 mol) Natriumhydroxid in 5 ml Wasser langsam unter Rühren zugegeben. Die gesamte Mischung wurde anschließend unter Rückfluß für 92 Stunden bis zum Sieden erhitzt und gerührt. Nach dem Abziehen des überwiegenden Teils des Lösungsmittels wurde das Polymer dreimal mit 500 ml destilliertem Wasser gewaschen. Dies erfolgte durch Erhitzen, Abkühlen und Dekantieren bis das Waschwasser neutral und frei von Chlorid war. Im Anschluß daran wurde das Polymer in einem Trockenofen bei 120°C für 24 Stunden getrocknet.

Es wurden 10,53 g Substanz erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 57,4 %.

6.5.2.1. Reaktionsschema:



6.6. Charakterisierung der synthetisierten Polymere

Die erhaltenen Polymeren wurden auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Dies erfolgte mit verschiedenen spektroskopischen Methoden wie der *Infrarot* (IR)-, der *Kernresonanz* (NMR)- und der *Ultraviolett* (UV)- Spektroskopie.

Wichtigstes Hilfsmittel bei der qualitativen Charakterisierung der hergestellten Polymere war die IR-Spektroskopie. Aus den Spektren ließen sich genaue Informationen über die vorhandenen chemischen Gruppen und ihre Lage zueinander gewinnen. Für die Messung der synthetisierten Substanzen wurde das PEM als Lösung auf einen runden Probehälter aus Edelstahl mit einer kleinen Vertiefung aufgetropft und eingetrocknet; das FPOL wurde mit Kaliumbromid verrieben und in die gleiche Probehälterung gefüllt. Die Spektren wurden mittels diffuser Reflexion mit einem Fouriertransform-Infrarotspektrometer IFS-66 (Bruker) aufgenommen.

Desweiteren wurde auch noch die ^1H -NMR-Spektroskopie zur Identifizierung herangezogen. Sie gibt eine genaue Auskunft über die Art und Nachbarschaft der CH-Gruppen in dem betrachteten Molekül sowie ihr Verhältnis zueinander. Für die Messung wurde das PEM in CDCl_3 und FPOL in deuteriertem Aceton gelöst und in NMR-Röhrchen eingefüllt (1 ml). Das NMR-Spektrum von PEM wurde dann bei 250 MHz mit einem Cryospec WM 250 der Firma Bruker aufgenommen. Die Messung von FPOL erfolgte bei 400 MHz mit einem Bruker AM 400.

Mit Hilfe der UV-Spektroskopie konnte die Anwesenheit von chromophoren Gruppen in den Substanzen überprüft werden. Zur Aufnahme der Spektren wurden die Substanzen in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und in 1 mm breite Küvetten (Hellma) eingefüllt. Die Konzentration der verwendeten Lösungen betrug dabei jeweils $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die Messung erfolgte mit einem Cary 2400 (Varian).

Zusätzlich wurde bei PEM noch eine Dichtebestimmung durchgeführt, um den erhaltenen Wert mit der Literaturangabe zu vergleichen. Dazu wurde die Dichte von gewogenen Stücken des festen Polymers in zwei Pyknometern mit unterschiedlichen Volumina bei 25°C bestimmt und dann gemittelt.

6.7. Beschichtungsmethoden

Zur Herstellung der eigentlichen OFW-Sensoren durch Aufbringung einer chemisch sensitiven Schicht auf die OFW-Bauelemente wurden zwei verschiedene Methoden benutzt: das Aufschleudern (Spin Coating) und das Aufsprühen. Bei beiden Methoden wird eine sehr verdünnte Lösung des gewünschten Beschichtungsmaterials, das in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel gelöst wurde, auf die Oberfläche des OFW-Bauteils aufgebracht und das Lösungsmittel verdunstet. Sie werden im folgenden noch näher erläutert. Vor der Beschichtung der OFW-Bauteile wurden diese mit verschiedenen Lösungsmitteln (Xylol, Methanol, Hexan) durch Einwirken und Abschleudern von Verschmutzungen gereinigt. Von den verwendeten Beschichtungssubstanzen wurden dann Stammlösungen mit Konzentrationen von 100 oder 200 μg pro 10 ml Lösungsmittel (siehe Tab. 6.3 in Kap. 6.4) angesetzt, die für die Aufbringung auf das Bauteil auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt wurden (2 bis 100fach).

Aufschleudern: Um möglichst gleichmäßige Schichten zu erhalten, wurde zuerst eine Zentrifuge (Biofuge A, Fa. Heraeus Christ) mit einer speziellen Halterung für das OFW-Bauteil zum Abschleudern des Lösungsmittels eingesetzt. Die Lösung wurde dann durch ein Loch im Deckel der Zentrifuge auf das ruhende OFW-Bauelement aufgetropft. Die Rotationsgeschwindigkeiten lagen zwischen 2000 und 5000 U/min. Dieses Verfahren hatte den Nachteil,

daß niedrigviskose und schlecht haftende Substanzen nicht auf den Bauteilen verblieben. Außerdem war die nochmalige Aufbringung eines Polymerlösung auf einen zu wenig beschichteten Sensor meistens mit dem Herunterlösen der ersten Schicht verbunden. Aus diesen Gründen wurde der Einsatz einer anderen Beschichtungsmethode notwendig.

Aufsprühen: Das OFW-Bauteil wurde zur Beschichtung mit einer einfachen Konstruktion (Stativ und Kreuzpinzette) in senkrechter Position gehalten und die Lösung des Polymers aus 20 cm Entfernung aufgesprüht. Hierbei wurde eine batteriebetriebene Sprühpistole der Fa. Desaga GmbH (SG1) benutzt, die Tropfchen in Mikrometer-Größe erzeugte.

Die beschichteten Sensoren wurden zur Austreibung von Lösungsmittelsuren und zur Herstellung von gleichmäßigen Schichten noch getempert. Dies geschah bei den niedrigviskosen Substanzen bei 50°C und bei den übrigen Materialien bei 100°C jeweils für 30 min.

6.7.1. Beschichtung mit Polyimid

Bei der Beschichtung mit Polyimid wurde eine Vernetzung auf dem Bauteil durchgeführt. Dazu wurde zuerst ein flüssiger Promoter (APTES) aufgegeben, kurz einwirken gelassen und abgeschleudert. Danach wurde eine Lösung von Polyimid in N-Methylpyrrolidon (1,5 g in 1 ml) direkt oder verdünnt (1:2) aufgetropft und nach einer Einwirkzeit abgeschleudert. Anschließend erfolgte eine Temperung der Sensoren bei 200°C und danach bei 350°C für jeweils 30 min. Das Reaktionsschema kann in [Wes 95] nachgelesen werden.

6.8. Durchführung der Messungen und Auswertung

6.8.1. Schichtdickenmessungen

Eine routinemäßige und zerstörungsfreie Bestimmung der absoluten Dicke der Sensorbeschichtungen war nicht möglich. So versagte z.B. die Schichtdickenmessung durch Ellipsometrie, da der Film nicht auf einer homogene Fläche, sondern über der gesamten Bauteiloberfläche einschließlich der unterbrochenen Metallstrukturen (IDT's) aufgebracht war. Der Einsatz eines Tiefenprofilmeßgerätes schied aus, da die Beschichtungen überwiegend relativ weich waren und zudem keine scharf abgegrenzten Stufen auf dem beschichteten OFW-Sensor vorhanden waren. Optische Interferenzmethoden sind aufgrund der starken Transparenz der Filme in den betreffenden Wellenlängenbereichen nicht anwendbar. Selbst mit Hilfe von Laserscanning- und Ultraschallmikroskopie konnten die Schichtdicken nicht gemessen werden, da die Auflösungen zu gering waren.

6.8.1.1. Messungen der Frequenzänderung

Die aufgebrauchte Masse der Beschichtung wurde durch Messung der Resonanzfrequenz des Sensors vor und nach der Beschichtung kontrolliert. Die Änderung der Frequenz lag dabei meist zwischen 400 und 1200 kHz. Bei bekannter Dichte der Beschichtung kann durch Umformen der Gleichung 3.5 (Kap. 3.2.1) die Schichtdicke h berechnet werden:

$$h = \frac{\Delta f_p}{(k_1 + k_2) \cdot f_0^2 \cdot \rho_p}, \quad (6.1)$$

- mit: k_1, k_2 = Materialkonstanten des piezoelektrischen Substrates
 Δf_p = Frequenzänderung durch die Beschichtung
 f_0 = Resonanzfrequenz des Oszillators
 ρ_p = Dichte der Beschichtung.

Die Dicke der aufgetragenen Filme liegt danach in der Regel zwischen 100 und 500 Nanometern.

6.8.1.2. Dämpfungsmessungen

Durch die Messung der Dämpfung der beschichteten OFW-Bauelemente mit dem Netzwerkanalysator konnten zusätzlich zur Bestimmung des Frequenzunterschiedes vor und nach der Beschichtung Aussagen über die Schichtdicke und die Qualität der hergestellten Sensoren gemacht werden.

Bei der Verwendung von HPSW-Sensoren konnte nur mit Hilfe der Dämpfungskurve eine Aussage über die Schichtdicke gemacht werden. Diese Bauteile sind im Gegensatz zu den sonst eingesetzten Resonatoren Breitbandfilter. Durch den größeren Bereich in dem die Resonanzfrequenz des Oszillators liegen kann, ist es nicht möglich, Frequenzunterschiede vor und nach der Beschichtung mit der Masse des aufgetragenen Films zu korrelieren.

Zur Messung der Dämpfung der Oberflächenwelle durch die aufgetragene Beschichtung wurde ein Netzwerkanalysator der Firma Hewlett Packard (8753C, 85046A) benutzt. Vor Beginn der Messung wurden die verwendeten Anschlüsse für das zu messende Bauteil in dem gewünschten Frequenzbereich kalibriert und abgespeichert. Die Dämpfung der Oberflächenwelle durch die Beschichtung AT ist dabei durch das Verhältnis der Ausgangsspannung zur Eingangsspannung (hier in einem 50 Ohm System) definiert:

$$AT = 20 \cdot \log \frac{U_{\text{aus}}}{U_{\text{ein}}}, \quad (6.2)$$

mit: AT - Dämpfung (Attenuation) der Oberflächenwelle in dB
 U_{aus} - Ausgangsspannung in Volt
 U_{ein} - Eingangsspannung in Volt.

Bei der Messung wurde zum einen die Resonanzverstimmung eines Oszillatorschaltkreises unter Beibehaltung der Phasenlage und zum anderen die Änderung der Phasenlage in Abhängigkeit der Frequenz bestimmt. Die verwendeten Meßsysteme (Module) benutzten die erstgenannte Meßmethode. Die OFW-Bauelemente arbeiteten in dem Oszillatorschwingkreis bei einem Phasendurchgang von etwa 180° .

6.8.2. Kalibrierung der Massendurchflußregler

Die zur Steuerung der Gasströme eingesetzten Massendurchflußregler wurden zur Kalibrierung mit Blasenähler verschiedener Größe, je nach Meßbereich des MFR, geeicht (siehe Anhang 9.4). Das Volumen der Blasenähler reichte dabei von 5 bis 500 ml. Die Blasenähler wurden zur Messung mit einer Seifenlauge gefüllt und die Geschwindigkeit der aufsteigenden Seifenblasen bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit des MFR mindestens fünfmal gestoppt. Es wurden jeweils vier verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten an dem Potentiometer eingestellt. Zur Messung wurde stets Stickstoff verwendet. Die erhaltenen Meßpunkte wurden anschließend gemittelt und eine lineare Regression durchgeführt. Anhand der erhaltenen Regressionsgleichung konnten anschließend die genauen Durchflußmengen in ml/min von anderen Einstellungen berechnet werden.

6.8.3. Messung der Analyten mit den OFW-Sensoren

Die Messung der gasförmigen Analyten mit den OFW-Sensoren erfolgte in den verschiedenen vorgestellten Meßmodulen in einem einheitlichen Gesamtaufbau (siehe Abb. 6.4). Dazu wurden nach der Beschichtung und Temperung der OFW-Bauelemente die Sensoren in den jeweiligen Sensorkopf eingebaut. Die Erzeugung und Mischung der Analytgase erfolgte mit

der Gasmischanlage (siehe Abb. 6.5). Die hergestellten Gasmischungen wurden anschließend über das OFW-Sensor-Array geleitet und analysiert.

Nach dem Einbau der Sensoren und vor der eigentlichen Messung wurden die Bauteile einen gewissen Zeitraum mit reinem Stickstoff gespült. Diese Thermostatisierungsphase betrug im allgemeinen eine halbe bis eine Stunde und äußerte sich durch eine starke Drift der Sensorfrequenzen. Nachdem annähernd konstante Werte erreicht wurden, konnte die eigentliche Messung stattfinden. Die Sensoren wurden dafür mit dem zu untersuchenden Analytgas in der gewünschten Konzentration beprobt, bis ein nahezu konstanter Endwert erreicht war. Anschließend wurde mit Trägergas gespült, bis das Sensorsignal wieder seinen ursprünglichen Wert erreicht hatte. Danach konnten sich weitere Meßzyklen direkt anschließen.

6.8.3.1. Mit diskreten Modulen (Mischfrequenz)

Die ersten Messungen wurden mit ein bis acht einzelnen Modulen durchgeführt, die jeweils einen Referenzsensor und einen beschichteten Probesensor enthielten. Die Frequenzsignale der beiden Sensoren wurden gemischt und die Mischfrequenz mit Hilfe einer Zählerkarte aufgezeichnet. Dies hatte den Vorteil, daß der Einfluß etwaiger Temperaturschwankungen auf die Meßsignale vernachlässigt werden konnten.

Die Temperierung des Gases und der Module wurde zuerst in einem Wärmeschrank durchgeführt, indem die Meßmodule bei 30 oder 40°C untergebracht waren. Dabei erfolgte der Wärmeaustausch über die Mäander in den Gasanströmdeckeln.

In der nächsten Entwicklungsphase wurden die Anströmdeckel der Module ausgetauscht, und die Temperatureinstellung des Gasstromes geschah mit Hilfe eines thermostatisierten Wasserbades bei 40°C. Dazu wurde das Meßgas durch eine lange Spirale in dem Temperierbad geleitet. Die einzelnen Meßmodule befanden sich dabei in einer Halterung über dem Wasserbad getrennt durch einen Plexiglasdeckel, in dem Löcher für die Gaszuführungsstutzen gebohrt waren. Der Vorteil dieser Anordnung war, daß die Meßmodule nicht gleichzeitig mit dem Gasstrom erwärmt wurden, da sich die OFW-Bauteile beim Betrieb aufheizten.

Die Gesamtdurchflußgeschwindigkeit des Trägergases betrug vor den Sensoren jeweils 80 l/h. Bei der Verwendung von acht Modulen mit 16 Sensoren und einer parallelen Anströmung betrug die Durchflußgeschwindigkeit an dem einzelnen Sensor noch 5 l/h. Die Messungen setzten sich dann aus einer Vorspülphase von 30 sec (zur Bestimmung der Basislinie), einer Meßphase von 120 bis 480 sec und einer Nachspülphase von 120 bis 480 sec zusammen.

6.8.3.2. Mit Sensor-Array (Originalfrequenz)

Der größte Teil der Messungen wurde mit dem kompakten OFW-Sensor-Array durchgeführt, das gleichzeitig neun OFW-Sensoren enthielt und die Originalfrequenzen der Sensoren ausgab. Durch die Originalfrequenzen konnte das Verhalten der Sensoren bei bestimmten Analyten besser betrachtet werden, da positive und negative Frequenzänderungen Aussagen über die Art des Einflusses auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle zulassen (siehe Kap. 4.2.3).

Die Temperierung des Gasstromes und des Sensor-Arrays geschah mit Hilfe eines thermostatisierten Wasserbades bei 30 oder 40°C. Der Wärmeaustausch mit dem Meßgas erfolgte, wie beschrieben, über eine lange Spirale im Wasserbad. Der Sensorkopf befand sich dabei oberhalb des Temperierbades auf einer mit Bohrungen für die Gaszu- und abführungen versehenen Platte. Das Sensor-Array konnte zusätzlich mit einem thermostatisierten Wasserstrom bei konstanter Arbeitstemperatur gehalten werden, so daß Temperaturdifferenzen zwischen Meßgas und OFW-Sensor minimiert wurden.

Das Trägergas wurde mit einer Geschwindigkeit von 60 oder 80 l/h in die Apparatur geleitet. Es konnte gleichzeitig mit acht Sensoren gemessen werden. Bei einer parallelen Anströmung betrug somit der Durchfluß über dem Sensor 7,5 bzw. 10 l/h. Die Meßzyklen setzten sich dabei aus einer Vorspülphase von 30 sec, einer Meßphase von 5 bis 40 min und einer Nachspülphase von 5 bis 40 min zusammen. Die langen Meßzeiten ergaben sich aus der Tatsache, daß

möglichst bis zum Erreichen des Sorptionsgleichgewichts (konstante Frequenzänderungen) gemessen wurde. Im Falle eines mit PIB beschichteten Sensors bei Beprobung mit Xylol wurde jedoch dieses dynamische Gleichgewicht auch bei Meßzeiten von 60 Minuten fast nie erreicht.

6.8.4. Messung mit den HPSW-Sensoren

Bei der Messung mit den HPSW-Bauteilen wurden Meßmodule verwendet, die normalerweise für die OFW-Messung in Flüssigkeiten [Rap 94a, Rap 95b] benutzt wurden. Deshalb konnte das Gehäuse nicht, wie bei dem Sensor-Array, thermostatisiert werden. Es wurden vier einzelnen elektronische Module eingesetzt, die jeweils mit zwei Sensorgehäusen über SMA-Stecker verbunden waren.

Acht beschichtete Sensoren wurden in die Sensorköpfe eingebaut. Das Wasserbad zur Temperierung des Gasstromes wurde auf 30°C eingestellt. Nach der Einlaufphase der Meßmodule wurde ein Trägergasstrom von 80 l/h N₂ über die Sensoren geleitet. Die bei 15°C gesättigten Lösungsmitteldämpfe wurden dann in verschiedenen Konzentrationen über die parallel angeströmten Sensoren geleitet und die Frequenzänderungen mit dem Hochfrequenzzähler über den Computer aufgezeichnet. Der Meßzyklus unterteilte sich dabei in eine Vorspülphase von 30 sec, eine Meßphase von 180 sec und eine Nachspülphase von 180 sec.

6.8.5. Auswertung

6.8.5.1. Bestimmung der Frequenzänderung

Zur Bestimmung der Frequenzänderung, die durch Absorption eines Analyten in der Beschichtung eines OFW-Sensor verursacht wird, wurden die einzelnen Meßkurven mit Hilfe des SAW-Meß- und Auswerteprogramms am Bildschirm bearbeitet. Dabei wurden zuerst die Basislinien bestimmt und vorhandene von Null abweichende Steigungen der Basislinien vom eigentlichen Meßsignal abgezogen. Die Einteilung der Meßkurve in die verschiedene Meßphasen geschah dabei automatisch durch Lesen vorhandener Markierungen für Ventilschaltungen in dem Datensatz. Anschließend wurden die Grenzen zur Mittelwertbildung in der Meßphase festgelegt. Dabei wurde nach Möglichkeit der Bereich der maximalen Frequenzänderungen beim Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes gewählt. Da die Reaktionen auf die Analyten reversibel waren, wurde zur Kontrolle der Mittelwert der maximalen Signaländerung in der Nachspülphase berechnet und mit dem Wert aus der Meßphase verglichen. Bei der Messung von mehreren Meßzyklen hintereinander wurden alle Meßphasen ausgewertet und die bestimmten Frequenzänderungen über die Anzahl der Messungen gemittelt.

6.8.5.2. Berechnung der Konzentration des Analyten

Zur Berechnung der Konzentration der Lösungsmitteldämpfe wurde ein BASIC-Programm verwendet, daß unter Annahme eines idealen Gases die Konzentration eines gesättigten Dampfes bei einer bestimmten Temperatur (hier 15°C) ermittelt. Dazu wurden das Molekulargewicht des Analyten sowie aus Dampfdrucktabellen [Wea 81] zwei Drücke mit den dazugehörigen Temperaturen für den gewünschten Temperaturbereich benötigt. Anschließend wurde die Verdünnung durch Zumischung des Trägergasstromes berechnet und so die gewünschte Konzentration des Analyten erhalten. Die verwendeten Formeln sind im Anhang Kap. 9.5 aufgelistet.

7. Ergebnisse und Diskussion

7.1. Beschichtungsmaterialien

7.1.1. Auswahl der Beschichtungsmaterialien

In dieser Arbeit wurde ein allgemeines OFW-Sensor-Array zur Messung der vielfältigen gasförmigen Schadstoffe (z.B. MCS-Substanzen, Tab. 9.1 im Anhang) aufgebaut. Dazu wurden aus den vorliegenden Datensätzen über Beschichtungssubstanzen die geeignet erscheinenden Substanzen anhand ihrer Löslichkeitsparameter (siehe Gleichung 4.6) herausgesucht und nach den in Kapitel 4.5 vorgestellten Kriterien für ein Sensor-Array ausgewählt. Mit diesen Überlegungen kann man ein vielfältig anwendbares Sensor-Array aus sechs Sensorbeschichtungen konzipieren. Da die beiden Wechselwirkungsparameter Polarität und Basizität der Wasserstoffbindung in ihren Eigenschaften miteinander verknüpft sind und nicht unabhängig voneinander variiert werden können, wurden Substanzen ausgewählt, bei denen eine der Eigenschaften möglichst groß ist und die andere möglichst klein. Für den sechsten Sensor wurde dann noch zusätzlich eine Beschichtung hinzugenommen, bei der beide Löslichkeitsparameter etwa gleich groß waren.

Zusätzlich fanden auch zwei *flüssigkristalline Polymere* (FKP) und ein Polyimid (PI) Verwendung, deren Löslichkeitsparameter jedoch nicht bekannt waren. Der Einsatz der FKP's erschien lohnenswert, da diese als stationäre Phasen in der Gaschromatographie zur Trennung von Isomeren aromatischer Verbindungen eingesetzt werden [Ada 87, Pat 94]. Da zu den untersuchten MCS-Schadstoffen auch die verschiedenen Isomere des Xylols zählten, wurde die Eignung der FKP's als OFW-Sensorbeschichtung geprüft. Das Polyimid wurde zuerst zur Verwendung als mögliche Referenzbeschichtung getestet, weil das unbeschichtete OFW-Bauteil bei Beprobung mit Analyten auch Signaländerungen zeigte. Dieses Verhalten war jedoch unerwünscht, denn bei Mischung der Frequenzen eines Probesensors und eines Referenzsensors würde somit das eigentliche Meßsignal des Probesensors kleiner. Polyimid wird häufig in der Halbleiterindustrie eingesetzt, und es ist bekannt, daß die Aufbringung von PI sehr stabile und dichte Oberflächenbedeckungen ergibt [Wes 95].

Die ausgewählten Beschichtungsmaterialien und die relative Stärke der einzelnen Löslichkeits-eigenschaften kann man der folgenden Tabelle 7.1 entnehmen (außer FKP und PI). Die Tabelle gibt eine qualitative Einschätzung der Größe der Löslichkeitsparameter. Die genauen Werte für die Wechselwirkungsparameter der Polymere und der zu untersuchenden Analyten kann aus den Tabellen 9.3 und 9.4 im Anhang Kap. 9.1 entnommen werden.

In der Tabelle 7.1 stehen diejenigen Beschichtungen in einer Gruppe zusammen, die ungefähr gleichgroße Wechselwirkungsparameter haben. Dabei gliedert sich die Tabelle in zwei Teile, die durch einen doppelten Trennstrich von einander abgesetzt sind. Der erste Teil beinhaltet die sechs theoretisch ausgewählten Substanzen für ein allgemein einsetzbares Sensor-Array. Aus den vorhandenen Daten wurden nach Möglichkeit jeweils zwei Materialien mit ähnlichen Eigenschaften ausgesucht. Im zweiten Abschnitt sind drei zusätzlich ausgewählte Beschichtungen enthalten, bei denen mindestens ein Parameter die Wechselwirkungen mit einem Analyt dominiert. Das Silicon DC QF-1 wurde z.B. als mögliche Alternativsubstanz zu Fluoropolyol verwendet, weil es auch CF₃-Gruppen enthält (siehe Abb. 7.1).

Die Messung der Analyten wurde mit den aufgezählten Materialien nach Beschichtung der OFW-Bauelemente durchgeführt. Die endgültige Auswahl der geeignetsten OFW-Sensorbeschichtungen für das gewählte Meßproblem konnte anschließend an die chemometrische Auswertung der experimentellen Daten getroffen werden.

Tabelle 7.1: Eingesetzte Beschichtungen für OFW-Sensor-Array und ihre Abkürzungen. Die relative Stärke der Löslichkeitseigenschaften aus der LSER-Beziehung wird durch Minus (-) für schwache, Plus (+) für mittlere und Doppelpius (++) für starke Wechselwirkungen symbolisiert; dabei steht *r* für die Polarisierbarkeit, *s* für die Polarität, *a* für die Basizität der H-Bindung, *b* für die Azidität der H-Bindung und *l* für die Dispersion und geometrische Wechselwirkungen.

Löslichkeitsparameter	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>l</i>
Schichtmaterialien					
• Polyisobutylene mMG (PIB)	-	-	-	-	++
• Squalan (SQL)	-	-	-	-	++
• Phenylmethyl(diphenyl) siloxan Copolymer (MPDP)	+	+	-	+	++
• Apiezon L (API)	+	-	-	-	++
• Silar 10 C (SIL)	-	++	+	+	++
• Polyethylenimin (PEI)	++	+	++	-	++
• Docosanol (DCS)	-	-	+	+	++
• Quadrol (QDL)	-	++	++	-	+
• Polyethylenmaleat (PEM)	-	++	++	-	++
• Fluoropolyol (FPOL)	-	+	+	++	++
OS-124 (PPE)	+	+	-	-	++
Silicon DC QF-1 (SDC)	-	+	-	+	++
Diglycerol (DGC)	++	++	++	+	-

Die Struktur der genannten Sensorbeschichtungen, zumeist Oligomere und Polymere, sowie die hier verwendeten Abkürzungen zeigt die folgende Abbildung 7.1.

Die genaue Strukturformel von Apiezon L ist nicht bekannt. Es setzt sich aus einer verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffmischung mit kleinen Anteilen von olefinischen, aromatischen, Carbonyl-, Ether und Carboxyl-Gruppen zusammen [Rot 91].

Die eingesetzten FKP's sind beides flüssigkristalline Seitengruppenpolymere mit einem Siloxanrückgrat. Die cholesterischen Substanzen reflektieren rechts zirkular polarisiertes Licht zu fast 100% in einem definierten Wellenlängenbereich. Die farbigen Substanzen sind durch die Lage dieser Reflexionsbande charakterisiert. Die Glasübergangstemperatur der Polymere liegt zwischen 40 und 50°C (bzw. 43-53°C).

Die Bildung des Polyimids, das bei der Vernetzung auf dem OFW-Bauteil kovalente Bindungen mit der Quarzoberfläche eingeht, kann in [Wes 95] nachgelesen werden.

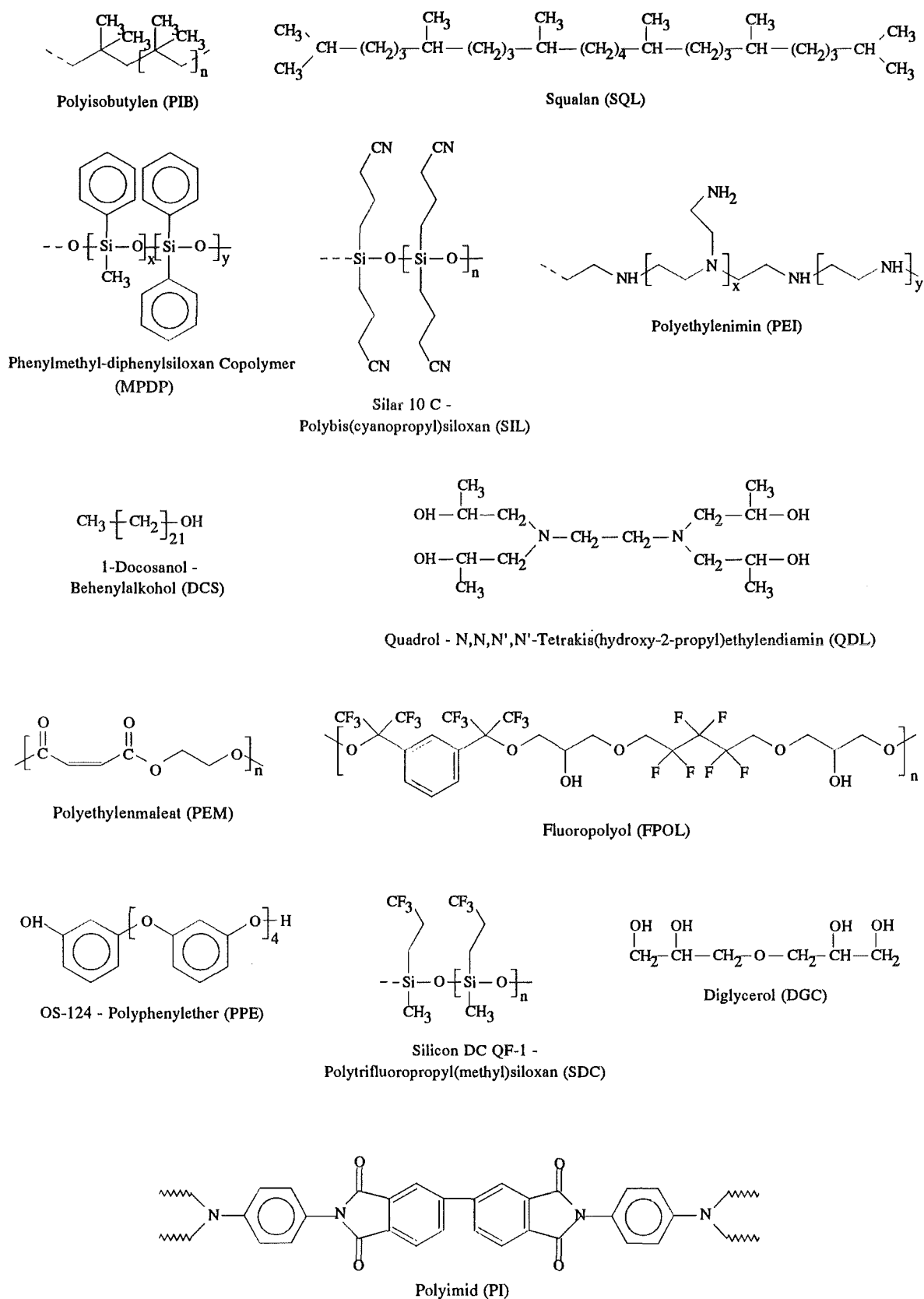


Abb. 7.1: Struktur und Bezeichnung der eingesetzten Beschichtungen [Rot 91, Woh 84, O'Re 71].

7.1.2. Charakterisierung der synthetisierten Substanzen

Die synthetisierten Substanzen wurden mit spektroskopischen Methoden untersucht um sicherzustellen, daß die Syntheseprodukte auch die gewünschten Materialien sind. Dazu eignet sich insbesondere die IR-Spektroskopie mit ihrem „fingerprint“-Bereich von $1430\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, der bei einem Vergleich mit einem bekanntem Spektrum eine genaue Identifizierung zuläßt. Es ist jedoch auch eine Charakterisierung der vorhandenen chemischen Gruppen der untersuchten Substanz und ihre Lage zueinander möglich. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergänzt die Schwingungsspektroskopie, indem sie genaue Informationen über die Art und Nachbarschaft der CH-Gruppen in dem betrachteten Molekül sowie über das Verhältnis der Wasserstoffatome untereinander gibt. Mit Hilfe der UV-Spektroskopie kann zusätzlich die Anwesenheit von chromophoren Gruppen in den Substanzen überprüft werden. Die Lage und Stärke der Absorptionsbanden gibt dann Auskunft über die Nachbarschaft dieser Gruppen und die Art ihrer beobachteten Elektronenübergänge.

7.1.2.1. Polyethylenmaleat

IR-spektroskopische Untersuchung:

Das Spektrum des Endproduktes (Abb. 7.2) wurde mit den in der Literatur [Pac 88] gefundenen Spektren der beiden eingesetzten Substanzen (Ethylenglykol, Maleinsäureanhydrid) verglichen um sicherzustellen, daß keine Ausgangsprodukte darin enthalten sind. Es wurden dabei keine Schwingungsbanden der Ausgangsstoffe mehr gefunden; die Umsetzung verlief also vollständig.

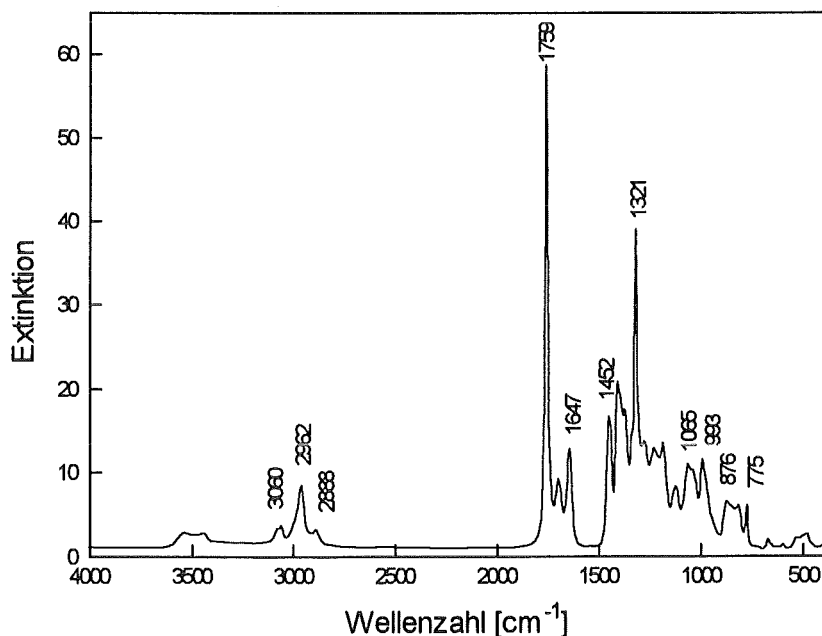


Abb. 7.2: IR-Spektrum von Polyethylenmaleat aufgenommen in diffuser Reflexion; Berechnung der Bandenintensitäten nach Kubelka-Munk.

Zur Identifizierung des Endproduktes konnten zum Vergleich die Spektren von Polydipropylenglykolmaleat (PPM) und Polydipropylenglykolfumarat (PPF) herangezogen werden [Wal 56]. Diese beiden Polymere sind cis- und trans-Isomere. Die Isomerisierung von Maleat zu Fumarat findet schon bei einer einstündigen Erwärmung auf 200°C in Anwesenheit

von Spuren von Iod vollständig statt. Es zeigte sich eine Übereinstimmung der wesentlichen charakteristischen Absorptionsbanden der Substanzen PPM und PPF mit den gemessenen Peaks der hergestellten Substanz. Die Zuordnung der Schwingungsbanden [Hes 91] und der Vergleich mit den Literaturdaten ist in der Tabelle 7.2 zu sehen.

Die wichtigsten Peaks des unbekanntes Spektrums konnten den erwarteten chemischen Gruppen zugeordnet werden. So verweist die breite Absorptionsbande bei ca. 3500 cm^{-1} (Valenzschwingung ν) auf die Anwesenheit von wenigen OH-Brücken. Sie stammen von den endständigen Hydroxidgruppen des Polymers. Auf die Doppelbindungen in dem Molekül weisen die Streckschwingung (ν) der CH-Gruppe bei 3060 cm^{-1} , die Streckschwingung der (C=C)-Gruppe von α -, β -ungesättigten Carbonylgruppen bei 1647 cm^{-1} und die „out-of-plane“ (wagging, ω)-Schwingung der CCH-Gruppe bei 993 cm^{-1} hin. Die Banden der CH_2 -Schwingungen findet man bei 2962 cm^{-1} , eine antisymmetrische Streckschwingung (ν_{as}), bei 2888 cm^{-1} eine symmetrische Streckschwingung (ν_{s}) und bei 1452 cm^{-1} eine Deformationsschwingung. Wichtig ist auch noch die antisymmetrische und die symmetrische Valenzschwingung von ungesättigten Estern (COC) bei 1321 cm^{-1} und 1065 cm^{-1} sowie die Streckschwingung der Carbonylgruppe bei 1759 cm^{-1} .

Unterhalb von 1500 cm^{-1} können nicht alle auftretenden Schwingungsbanden der Substanzen bestimmten Normalschwingungen zugeordnet werden, da Überschneidungen der Banden auftreten. Die Lage der Gerüstschwingungen, die in diesem Bereich zu finden sind, sind charakteristisch für das Molekül als Einheit (fingerprint) [Hes 91].

Die Schwingungsbanden der beiden Vergleichssubstanzen aus der Literatur [Wal 56] zeigen charakteristische Unterschiede im Bereich von 1225 bis 1299 cm^{-1} . Vergleicht man die beiden Spektren in dem Bereich mit den Banden der unbekanntes Substanz, so weisen die gemessenen Peaks auf die Existenz eines großen Anteils von Fumarat hin. Durch die Reaktion der Ausgangsprodukte scheint also eine unabsichtliche Isomerisierung des Maleats zu Fumarat eingetreten zu sein.

Tabelle 7.2: IR-Schwingungsbanden in cm^{-1} des gemessenen PEM sowie von PPM und PPF [Wal 56, Hes 91]; s - schwach, m - mittelstark, st - stark.

PEM	PPM	PPF	Schwingungsbanden
~3500s	3529s	3529m	$\nu(\text{OH})$ H-Brücken
3060s	3000m	3000st	$\nu(\text{CH})$
2962s			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2888s			$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1759st	1724st	1724st	$\nu(\text{C=O})$
1701s			
1647m	1648m	1648m	$\nu(\text{C=C})$
1452m	1456s	1456m	$\delta(\text{CH}_2)$
1410m	1402m	1379m	
1373m			
1321st	1339m	1299st	$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$
1276m		1255st	
1233m	1225st	1225m	
1186m	1172st	1158st	
1127s			
1065m	1095m	1095st	$\nu_{\text{s}}(\text{COC})$
993m	987m	984m	$\omega(\text{CCH})$
876s	839m	839m	$\nu(\text{C-C})$
821s	824m		
775s		748m	
485s			

NMR-Spektroskopie:

Das NMR-Spektrum der synthetisierten Substanz zeigt mehrere einzelne und eine zum Triplet aufgespaltene Resonanzlinien (siehe Abb. 9.2 im Anhang). Der Nullpunkt der chemischen Verschiebung ist durch die Resonanzlinie von Tetramethylsilan festgelegt. Die Lage der Resonanzlinien mit den Kopplungskonstanten und Integralverhältnissen der interessierenden Linien kann aus der Tabelle 7.3 entnommen werden.

Tabelle 7.3: Resonanzlinien des NMR-Spektrums von PEM; δ -Skala; maximales Integralverhältnis der interessierenden Linien gleich 100 [Hes 91].

Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante [Hz]	Integralverhältnis	Zuordnung
2,02	Singulett			Aceton-d ₆
2,80	Singulett			H ₂ O
3,74	Multiplet			endständige OH-Gruppen, Verunreinigung
3,86	Singulett			
4,45	Triplet	12,5	100	CH ₂
6,45	Singulett		21	CH(trans)
6,82	Singulett	6,6 (trans, cis)	21	CH(cis)

Die Resonanzverschiebung bei 2,8 ppm ist auf Wasser zurückzuführen, das im Polymer noch enthalten ist. Die folgenden Linien bei 3,74 und bei 3,86 ppm werden wahrscheinlich durch die endständigen OH-Gruppen des Polymermoleküls oder auch durch vorliegende Verunreinigungen verursacht. Das Triplet bei 4,45 ppm stammt von den vier äquivalenten H-Atomen der CH₂-Gruppe, dessen Resonanzlinie durch die Nachbarschaft der zwei H-Atome an der Doppelbindung aufgespalten ist. Für die Resonanzverschiebung der H-Atome der Doppelbindung wird eigentlich nur eine Singulett-Linie bei etwa 6,41 ppm erwartet, wie man sie im Spektrum von Maleinsäureanhydrid findet, da die chemische Umgebung der H-Atome bei Vorliegen einer cis-Form genau äquivalent ist. Es wurden jedoch zwei Singulett bei 6,45 und bei 6,82 ppm gefunden. Diese stammen einmal von der cis-substituierten und einmal von der trans-substituierten Doppelbindung in dem Polymer. Dabei sind die stärker abgeschirmten H-Atome der cis-Form tieffeldverschoben.

Das Integralverhältnis der Peakflächen der CH₂-Gruppe und der beiden CH-Gruppen liegt ungefähr bei 4:2:2, was der erwarteten Verteilung der H-Atome in dem Polymer entspricht.

Mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie zusammen weist das NMR-Spektrum auf das Vorliegen eines Polymers, das aus cis- und trans-Isomeren besteht. Ein Teil der ursprünglich vorliegenden cis-Substitution der Doppelbindung hat sich während der Reaktion in die trans-Form umgelagert. Die NMR-Spektroskopie läßt auf eine 50 zu 50 prozentige Isomerisierung schließen. Das erhaltene Polymer ist also eine Mischung aus Polyethylenmaleat und Polyethylenfumarat (PEF).

UV-Spektroskopie:

Um das geeignetste Lösungsmittel zu finden, wurden die UV-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen (siehe Abb. 9.3 im Anhang). Es zeigte sich, daß die Lage der Absorptionsbanden vom Lösungsmittel abhängig war. Die folgende Tabelle 7.4 listet die beobachteten Elektronenübergänge auf.

Tabelle 7.4: Lage der Absorptionsbanden der UV-Spektren von PEM in verschiedenen Lösungsmitteln und Bezeichnung der elektronischen Übergänge; UV-Grenze für das Lösungsmittel [Hes 91].

Lösungsmittel	$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang	$n \rightarrow \pi^*$ -Übergang	UV-Grenze [nm]
Chloroform	244		245
Acetonitril	226		190
Tetrahydrofuran	244	294	220

Für α -, β -ungesättigte Ester kann man nach Woodward, Fieser und Scott eine Absorptionsbande bei 238 nm plus einem Inkrement für das Lösungsmittel, z.B. für CHCl_3 +1, vorhersagen. Dieser $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist erlaubt und hat einen Extinktionskoeffizient ϵ der größer als 10000 ist. Bei Chloroform und Tetrahydrofuran (THF) wird dieser Übergang bei 244 nm gefunden, nur bei Acetonitril verschiebt sich die Absorptionsbande auf 226 nm. Dieses Lösungsmittel ist polarer als die beiden anderen. Bei Ketonen wurde dieser Effekt der stark lösungsmittelabhängigen Absorptionen gründlich untersucht [Hes 91]. Die elektronischen Zustände von Ketonen, wie beispielsweise von PEM, können durch die Solvation energetisch erhöht werden. Dieses Verhalten findet man besonders bei polaren protischen Medien. Bei der Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels tritt hier ein hypsochromer Solvens-Effekt auf.

Eine andere Auffälligkeit ist das Auftreten einer zweiten schwächeren Absorptionsbande mit dem Lösungsmittel THF bei 294 nm. Dieser Übergang entspricht wahrscheinlich einem verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang mit einem ϵ von 100. Für α -, β -ungesättigte Ketone wird eine für einen verbotenen Übergang starke Bande bzw. Serie bei 300-350 nm prognostiziert. Bei den Lösungsmitteln CHCl_3 und CH_3CN liegt diese schwächere Absorptionsbande unter der Bande des stärkeren $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs verdeckt. Durch die Wechselwirkung mit dem Solvens THF verschiebt sich diese Bande in den längerwelligen Bereich und wird dadurch sichtbar (bathochromer Effekt).

Dichtebestimmung:

Die Dichte des Polymers wurde mit zwei Pyknometern bei 25°C bestimmt und die Messungen gemittelt. Dabei wurde eine Dichte von 1,191 g/cm³ für das PEM erhalten. In der Literatur [Woh 84] ist die Dichte von PEM mit 1,353 g/cm³ angegeben. Der Unterschied in den Dichten wird durch den Einschluß des Lösungsmittels Dichlorethan (Dichte 1,25 g/cm³) und eventuell auch durch einen geringeren Polymerisationsgrad (kleineres Molekulargewicht) verursacht.

7.1.2.2. Fluoropolyol

IR-spektroskopische Untersuchung:

Im IR-Spektrum der synthetisierten Substanz wurden, ausgehend von der erwarteten Struktur des Polymers Fluoropolyol, die einzelnen Schwingungsbanden den verschiedenen chemischen Gruppierungen des Moleküls zugeordnet (Abb. 7.3) [Hes 91]. Die genaue Zuweisung der Schwingungsfrequenzen zu den einzelnen Molekülschwingungen ist in Tabelle 7.5 aufgelistet.

Auffällig in dem Spektrum sind die Valenzschwingungen (ν) der OH-Gruppe bei 3421 cm⁻¹, die auf H-Brückenbindungen in dem Molekül hinweisen. Außerdem ist der breite Untergrund zwischen 1284 und 1149 cm⁻¹ charakteristisch für die Deformationsschwingungen (δ) der OH-Gruppe. Es finden sich auch primäre und sekundäre OH-Valenzschwingungen. Die Intensität der OH-Schwingungen in dem Spektrum ist recht hoch (m). Dies zusammengenommen läßt auf einen geringen Polymerisationsgrad der Substanz mit vielen terminalen OH-Gruppen und einem dementsprechend großen Anteil an intra- und intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen schließen.

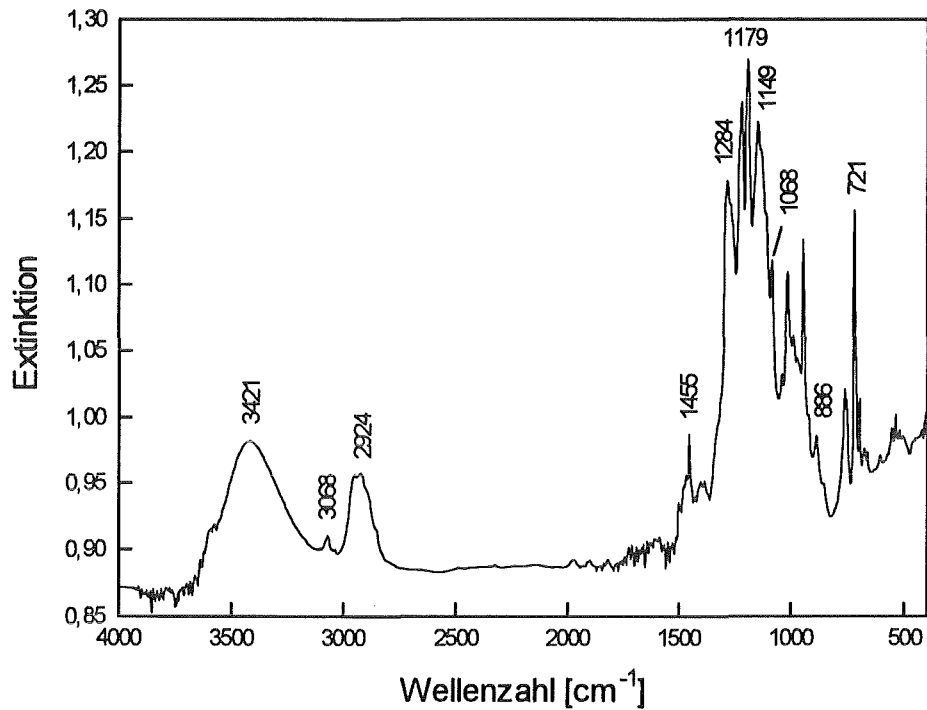


Abb. 7.3: IR-Spektrum von Fluoropolyol aufgenommen in diffuser Reflexion.

Tabelle 7.5: IR-Schwingungsbanden von Fluoropolyol; s - schwach, ss - sehr schwach, m - mittelstark, st - stark [Hes 91].

Schwingungsbanden [cm ⁻¹]	Zuordnung
3421m	v(OH) H-Brücken
3068ss	v(CH) Aromat
2955m	v _{as} (CH ₂)
2924m	v _s (CH ₂), v(CH)
1455s	v(C=C) Aromat, δ(CH ₂)
1394s	v(C=C) Aromat
1379s	v(C=C) Aromat
1284m	v(CF)
1221st	v(CF)
1179st	v(CF)
1149st	v _{as} (COC)
1086m	v(C-OH) sek.
1012m	v(C-OH) prim.
945m	
886s	v(C-C)
764s	δ(CH) Aromat
721m	v _s (COC)
697s	δ(Ring) Aromat

Die aromatischen Schwingungen sind in dem IR-Spektrum wenig signifikant (bei 3068 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} , 764 cm^{-1} und 697 cm^{-1}) aber dennoch vorhanden. Sehr intensiv dagegen sind die Streckschwingungen der CF-Gruppierungen bei 1284 cm^{-1} , 1221 cm^{-1} und 1179 cm^{-1} , die aufgrund der Häufigkeit der auftretenden Peaks auf ein polyfluoriertes Molekül deuten lassen. Die Etherbindung in dem Molekül ist an der antisymmetrischen und der symmetrischen Streckschwingung der COC-Gruppe bei 1149 cm^{-1} und bei 721 cm^{-1} erkennbar. Die Schwingungsbande der einzelnen Doppelbindung in dem Polymer ist nicht eindeutig zu zuordnen, da sie mit den Valenzschwingungen der aromatischen CH-Gruppen zusammenfällt. Ansonsten erkennt man noch die Streckschwingungen der CH_2 -Gruppe bei 2955 cm^{-1} und bei 2924 cm^{-1} sowie Gerüstschwingungen bei 886 cm^{-1} .

NMR-Spektroskopie:

Das ^1H -NMR-Spektrum des Syntheseproduktes ist sehr kompliziert mit mehreren teilweise überlagerten Multipletts (siehe Abb. 9.4 im Anhang). Man kann daraus keine eindeutige Aussage über die Struktur der gemessenen Substanz machen. Auch das Integralverhältnis über die Peakflächen läßt keine genaue Schlüsse über die Verteilung der H-Atome in dem Molekül zu. Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Resonanzlinien und ihre Zuordnung kann aus Tabelle 7.6 entnommen werden.

Tabelle 7.6: Resonanzlinien des NMR-Spektrums von FPOL; δ -Skala; maximales Integralverhältnis gleich 100; Aceton- d_6 ist das Lösungsmittel [Hes 91].

Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Integralverhältnis	Zuordnung
2,04	Singulett		Aceton- d_6
2,83	Singulett		H_2O
3,78	Multiplett	100	} $\text{CH}_2(-\text{O}-)$ CH $\text{CH}_2(-\text{CF}_2-)$ endständige OH
4,10	Multiplett	95	
4,30	Multiplett	10	
4,56	Triplett	11	
4,84	Duplett	5	
4,98	Triplett	6	
7,54	Singulett	75	CH(Aromat)
7,74	Singulett	53	OH; endständige OH(Aromat)

Die gemessene Substanz enthält einen größeren Anteil an Wasser ($\delta = 2,83\text{ ppm}$). Der Mittelteil des Spektrums läßt sich nur insgesamt den Resonanzlinien der CH_2 -Gruppen in dem Molekül, die an Sauerstoff gebunden sind und an die CF_2 -Gruppen grenzen, den CH-Gruppen sowie endständigen OH-Gruppen (an CH_2 gebunden) zuordnen. Nur die beiden Peaks bei sehr tiefem Feld können genauer bezeichnet werden. Bei $7,54\text{ ppm}$ liegt die Resonanzfrequenz der aromatischen H-Atome und bei $7,74\text{ ppm}$ die Verschiebungen der OH-Gruppe mit Anteilen an endständigen OH-Gruppen, die dem Phenylring benachbart sind.

Die starken Überlagerungen der Resonanzfrequenzen und der nicht geringe Anteil an endständigen OH-Gruppen in dem Molekül, der aus dem NMR-Spektrum erkennbar ist, weist auf einen kleinen Polymerisationsgrad der Substanz hin. Es ist auch möglich, daß die Substanz noch nicht vollständig umgesetzt ist und somit Verunreinigungen mit den Ausgangsprodukten enthalten sind. Zusätzlich kann auch eine nichtstöchiometrische Verteilung der Ausgangsprodukte in dem Polymer erfolgt sein, so daß die Integralverhältnisse wenig aussagekräftig werden, da man die Anzahl der H-Atome in dem Molekül nicht kennt.

UV-Spektroskopie:

Die UV-Spektren des Fluoropolyols wurden in Tetrahydrofuran und in Acetonitril aufgenommen (siehe Abb. 9.4 im Anhang). Die Form und Lage der gemessenen Absorptionsbanden stimmen in beiden Lösungsmitteln exakt überein und können der Tabelle 7.7 entnommen werden.

Tabelle 7.7: UV-Absorptionsbanden von FPOL in zwei Lösungsmitteln; S steht für Schulter [Hes 91].

Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	Zuordnung
Tetrahydrofuran	216S	$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang p-Bande
	249S 255 261 267	$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang α -Bande
Acetonitril	216S	$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang p-Bande
	249S 255 261 267	$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang α -Bande

Als Chromophor wirkt in dem gemessenen Bereich in der Substanz nur der substituierte Benzolring. Die Absorptionslinien entsprechen denen in der Literatur beschriebenen Banden von α -Fluorotoluol [Sad 79]. Hierbei bewirkt die Substitution mit fluorierten Gruppen nur eine geringe Verschiebung der Banden von Benzol in den längerwelligen Bereich. Es tritt jedoch ein stärkerer hyperchromer Effekt auf, der in einem Anstieg der Intensität der Banden resultiert [Hes 91].

Es sind theoretisch drei verschiedene Übergänge vom Grundzustand zu den angeregten elektronischen Zuständen möglich. Zu den beobachteten Absorptionsbanden gehören die stark strukturierte α -Bande und die p-Bande, beides symmetrieverbotene $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Die als Schulter auftretende p-Bande „borgt“ sich die Intensität von dem benachbarten erlaubten Übergang (β -Bande) [Hes 91]. Diese Bande liegt jedoch bei etwa 184 nm und konnte hier nicht mehr detektiert werden.

7.1.3. Optimierung der Beschichtungen

Um bei der Wechselwirkung des beschichteten OFW-Sensors mit einem Analyten maximale Frequenzsignale zu bekommen, wurden verschiedene Aspekte zur Optimierung der Sensorbeschichtung betrachtet:

- die Beschichtungsmethode
- die Bedeckung der Sensoroberfläche (Homogenität)
- die maximale Beschichtungsdicke
- die Stabilität des Sensorsignals (Rauschen, Dämpfung)
- die Langzeitstabilität des Sensors (Eigenschaften der Beschichtung).

7.1.3.1. Beschichtungsmethode

Beim Vergleich der beiden Beschichtungsverfahren zeigte sich, daß sich durch Aufsprühen im allgemeinen dickere Filme auf dem OFW-Sensor herstellen ließen. Auch konnten mit dieser Methode niedrigviskose und schlecht haftende Substanzen (SQL, PPE, DGL, SIL, SDC) auf dem OFW-Bauelement abgeschieden werden. Das Spin Coating-Verfahren führte bei diesen Substanzen nur zu sehr dünnen oder nichthaftenden Beschichtungen.

In manchen Fällen, in denen gut haftende Materialien schnell aufgebracht werden sollten, wurde das Aufschleudern aufgrund der einfacheren Handhabung teilweise verwendet.

Bei einem schlecht haftenden Beschichtungsmaterialien wie Diglycerol wurde zusätzlich vor dem Aufsprühen der verdünnten Lösung Hexamethyldisilazan (HMDS) als Haftvermittler auf die Sensoroberfläche aufgebracht (10 μl HMDS, Spin Coating). Dabei können sich kovalente Bindungen zwischen dem HMDS und den Hydroxidgruppen der OFW-Bauteiloberfläche ausbilden. Die Oberfläche wird somit hydrophobisiert und kann anschließend leichter mit hydrophoben Materialien beschichtet werden. Auf das OFW-Bauelement konnte so eine dickere Diglycerolschicht aufgebracht werden.

Die Reproduzierbarkeit bei der Beschichtung mittels Spin Coating und Aufsprühen war nicht zufriedenstellend. Trotz gleicher Vorgehensweise und Einstellung der gleichen Parameter, wie Konzentrationen der Lösungen der Beschichtungsmaterialien, Menge der aufgetragenen Lösung, Abstand vom Sensor, Einwirkzeit und Umdrehungszahl beim Abschleudern, konnten nicht immer die gewünschten Schichtdicken erhalten werden. Dies lag an den eingesetzten Verfahren und den für den Betrieb der OFW-Sensoren notwendigen dünnen Oberflächenfilmen (100 bis 500 nm). Es ist daher für den weiteren Einsatz von OFW-Sensoren angeraten, eine Beschichtungsapparatur zum Aufsprühen zu benutzen, bei der die Parameter Abstand vom Sensor, Sprühdauer, Sprühwinkel etc. genau einzustellen sind.

7.1.3.2. *Bedeckung der Sensoroberfläche*

Zur Untersuchung der Verteilung und Dicke der hergestellten Filme auf der Sensoroberfläche wurden verschiedene Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von mittels Spin Coating aufgetragenen Beschichtungsmaterialien gemacht.

Zum Vergleich der Oberflächenbeschaffenheit wurde zuerst die Oberfläche eines „nackten“ unbeschichteten OFW-Bauteils angeschaut. In Abbildung 7.4a ist die Streifenstruktur der Kammelektroden auf dem Substratmaterial des OFW-Bauelements in 5000facher Vergrößerung zu erkennen. Bei Betrachtung dieses Bildes wird klar, daß es schwierig ist, diese Oberfläche aus Quarz mit aufgedampften Aluminiumstrukturen homogen zu bedecken.

Darunter ist ein mit PEI beschichteter OFW-Sensor abgebildet (Abb. 7.4b). Die Schichtdicke kann mit der gemessenen Frequenzänderung durch die Beschichtung bei bekannter Dichte über Gleichung 3.5 korreliert werden (siehe Kap. 6.8.1). So erhält man bei einer Frequenzänderung von 410 kHz mit einer angenommenen Dichte von $1,2 \text{ g/m}^3$ für PEI eine Schichtdicke von etwa 130 nm. Die REM-Aufnahme zeigt eine relativ inhomogene Verteilung mit der Ausbildung von dickeren Strängen, besonders in den Vertiefungen zwischen den Elektroden. Die Oberfläche der Beschichtung erscheint aufgeraut.

Es zeigt sich, daß bei einem eher dünn beschichteten Bauteil (Frequenzänderung bis 1,5 MHz möglich) keine homogene Bedeckung der Sensoroberfläche erreicht wird. Die Schicht wird auf die Metallstrukturen und den freien Quarzflächen aufgebracht, wobei sie sich in den Elektroden-Zwischenräumen etwas stärker anreichern kann. Sollen gleichmäßigere Verteilungen der Beschichtung erreicht werden, ist es ratsam, die Sensoren dicker zu beschichten. Über die Schichtdicke kann anhand von REM-Aufnahmen jedoch keine Aussage gemacht werden, da die Sensorfilme zu dünn sind, um aufgelöst werden zu können.

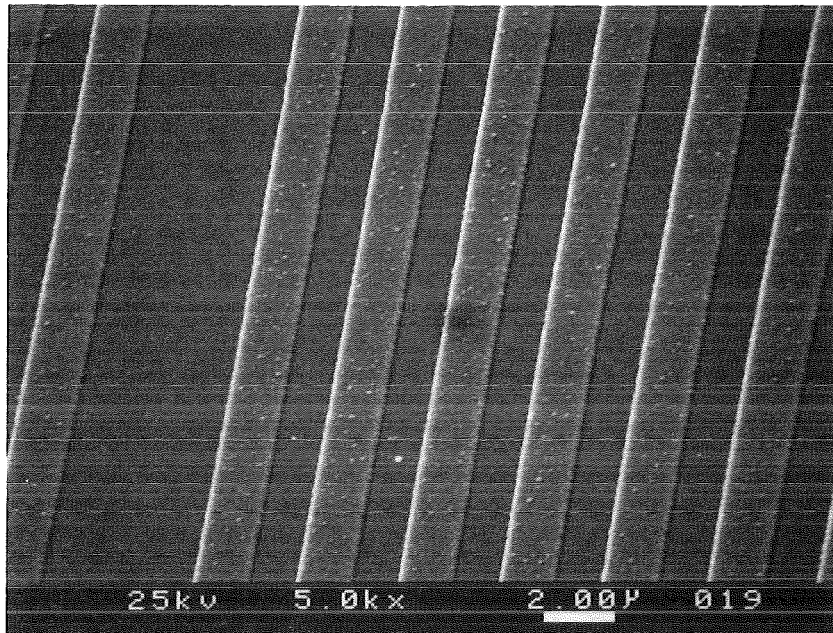


Abb. 7.4a: REM-Aufnahme eines unbeschichteten OFW-Bauteils mit 5000facher Vergrößerung.

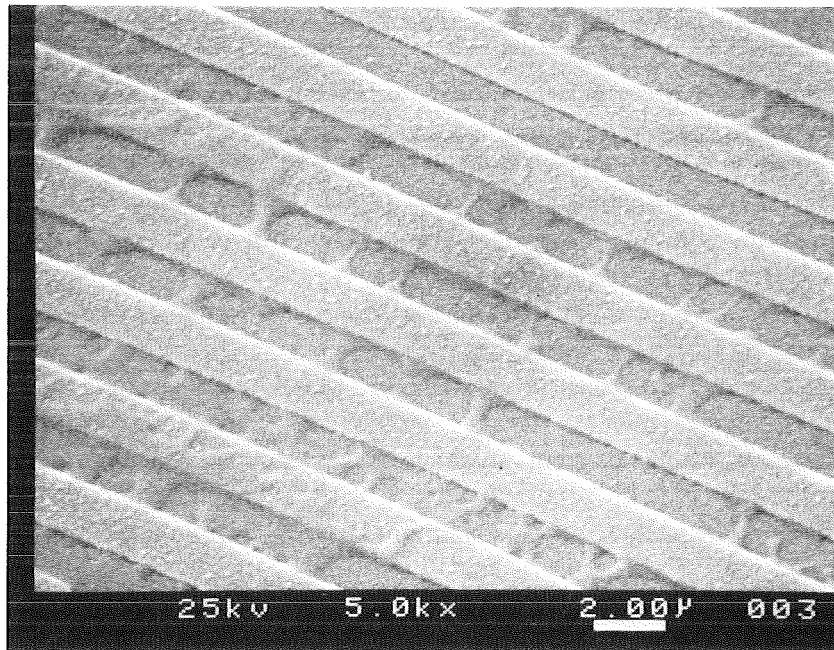


Abb. 7.4b: REM-Aufnahme eines OFW-Sensors mit PEI beschichtet (410 kHz); 5000fach vergrößert.

7.1.3.3. Abhängigkeit des Signals von der Beschichtungsdicke

Bei den hergestellten Sensoren findet man bei Beprobung mit einem Analyten eine Abhängigkeit des Frequenzsignals von der Menge der aufgetragenen Beschichtung. Nimmt die Dicke der Beschichtung zu, kann bei der Absorption eine größere Menge des Analyten in der Schicht aufgenommen werden. Um einen großen Frequenzhub durch die Massenänderung der absorbierten Substanz zu erhalten, ist man daher bestrebt, das OFW-Bauteil so dick wie möglich zu beschichten.

Die Abbildung 7.5 zeigt die Zunahme der Frequenzänderung bei drei OFW-Sensoren, die jeweils mit Squalan in unterschiedlicher Dicke versehen wurden. Auf der Abszisse ist dabei die Frequenzänderung, die durch den Film verursacht wurde, aufgetragen. Diese ist ein Maß für die Dicke einer Sensorbeschichtung (siehe Kap. 6.8.1). Für eine abgeschätzte Dichte von $0,9 \text{ g/cm}^3$ für Squalan erhält man folgende Schichtdicken bei den gemessenen Frequenzänderungen:

Tabelle 7.8: Korrelation der gemessenen Frequenzänderungen mit der Dicke der aufgetragenen Beschichtung für Squalan; abgeschätzte Dichte $0,9 \text{ g/cm}^3$.

Frequenzänderung [kHz]	Schichtdicke [nm]
463	200
757	330
1777	780

Die drei Sensoren wurden nun verschiedenen Analyten ausgesetzt. Es zeigte sich bei Xylol und Oktan eine starke Zunahme des Frequenzsignals, während bei Ethylacetat und Methanol nur ein geringer Anstieg zu beobachten war in Abhängigkeit von der Beschichtungsdicke. Bei den Analyten, die eine große Frequenzänderung verursachen, ist eine stärkere Zunahme des Signals mit der Schichtdicke zu verzeichnen als bei den Substanzen mit einem kleineren Ausgangssignal. Der mit Squalan beschichtete OFW-Sensor reagiert hier wie zu erwarten sehr sensitiv auf Aliphaten und Aromaten.

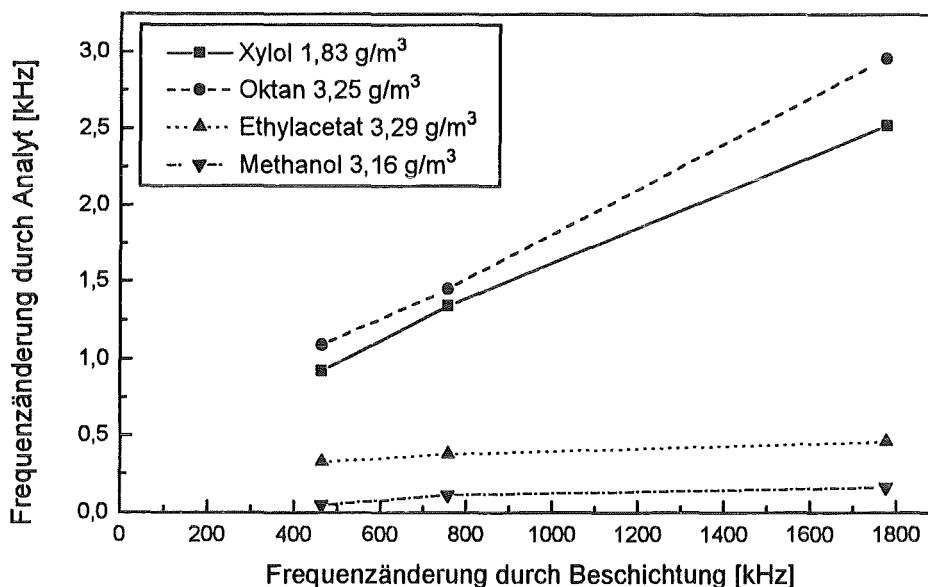


Abb. 7.5: Abhängigkeit des Signals auf verschiedene Analyten von der Menge des aufgetragenen Squalans.

Die OFW-Bauteile kann man in der Praxis nur soweit beschichten, bis die Dämpfung durch die Beschichtung größer wird als die Verstärkung im Oszillatorschaltkreis: der OFW-Sensor hört auf zu „schwingen“. Diese Dämpfungszunahme ist neben der Menge der aufgetragenen Beschichtung auch von dem Beschichtungsmaterial abhängig (siehe Kap. 7.1.3.3). Die maximale Frequenzänderung durch die Schicht kurz bevor das OFW-Bauelement aufhörte zu schwingen, betrug bei der Messung mit dem Sensor-Array bis zu 2 MHz.

Bei den Sensoren mit sehr dicken Schichten zeigt sich jedoch, daß die Zeit bis zum Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes mit einem Analyten zunahm. Dies wurde besonders bei der Reaktion eines mit PIB beschichteten Sensor mit Xylol auffällig (siehe Abb. 7.11 in Kap. 7.2). In der Praxis bewährte sich daher der Einsatz von Sensorschichten mit Frequenzänderungen bis maximal 1 MHz für stabile OFW-Sensoren und schnelle Ansprechzeiten.

7.1.3.4. Stabilität des Sensorsignals

Um Aussagen über die Qualität und Stabilität der beschichteten OFW-Sensoren machen zu können, wurde zuerst das Kurzzeitrauschen der Sensoren sowie die Dämpfung der akustischen Welle durch die Beschichtung betrachtet. Aus Beobachtungen des Langzeitrauschens oder der Langzeitstabilität der Sensoren bei Beprobung mit einem Analyten erhält man die Information, wie lange mit einem OFW-Sensor gemessen werden kann, ohne daß Verluste in der Empfindlichkeit auftreten.

Kurzzeitrauschen:

Ein OFW-Bauteil, das in einem Oszillatorschaltkreis eingebaut ist, zeigt ein Kurzzeitrauschen der Resonanzfrequenz ohne Beprobung mit einem Analyten von 2 bis 3 Hz. Dieses Rauschen wird durch die Wechselwirkungen der verschiedenen elektronischen Bauteile miteinander in dem Oszillatorschaltkreis verursacht, insbesondere durch den HF-Verstärker und das OFW-Bauelement. Die Kurzzeitstabilität eines OFW-Bauelements wird meistens durch die Angabe eines Rauschspektrums charakterisiert, in das die Rauschzahl des Verstärkers, die Grundfrequenz, die Temperatur sowie der Frequenzabstand von der Oszillatorfrequenz eingeht [Frö 84]. Das Kurzzeitrauschen nimmt daher mit der Grundfrequenz des Oszillators und mit der Temperatur zu.

Wird nun ein beschichteter OFW-Sensor in den Oszillatorschaltkreis eingesetzt, bleibt das Rauschen in einigen Fällen relativ unbeeinflusst. Meistens verstärkt es sich jedoch. Bei den verwendeten beschichteten Sensoren wurde ein Kurzzeitrauschen zwischen 3 und 30 Hz gemessen. Die Höhe des Rauschens hängt von der Schichtdicke und stark von dem Beschichtungsmaterial ab, da einige Substanzen eine signifikante Erhöhung des Rauschens verursachen. Der Grund dafür liegt in den physikalischen Eigenschaften des Materials (akustische Härte) und/oder in der Art der Oberflächenbedeckung des OFW-Bauelements. In dem Bild 7.6 sind beispielhaft der Frequenzverlauf von einem unbeschichteten und sieben beschichteten OFW-Bauelementen bei der Begasung mit Stickstoff gezeigt.

Aus diesen Blindwertmessungen von beschichteten OFW-Sensoren konnten am Beispiel der für die zweite Kalibration verwendeten Sensoren die Standardabweichungen bestimmt werden (siehe Kap. 7.3). Diese sind in Tabelle 7.9 mit der Angabe der durch die Beschichtung verursachten Frequenzänderung und der daraus bestimmten Schichtdicke aufgelistet. Dabei zeigt sich, daß die meisten Sensoren ein nur gering von dem unbeschichteten Bauelement abweichendes Kurzzeitrauschen zwischen 1,8 und 4,2 Hz haben und nur drei Beschichtungen (MPDP, PEM, SDC) stark abweichen. Es wird daher angenommen, daß die abweichenden Beschichtungen andere elastische Eigenschaften als die übrigen haben und sich als „akustisch dick“ gegenüber der Oberflächenwelle verhalten [Mar 94]. Die OFW wird bei diesem Verhalten stärker beeinflusst, obwohl die Schichtdicken im gleichen Bereich (120 - 410 nm) wie bei den anderen Beschichtungen liegen.

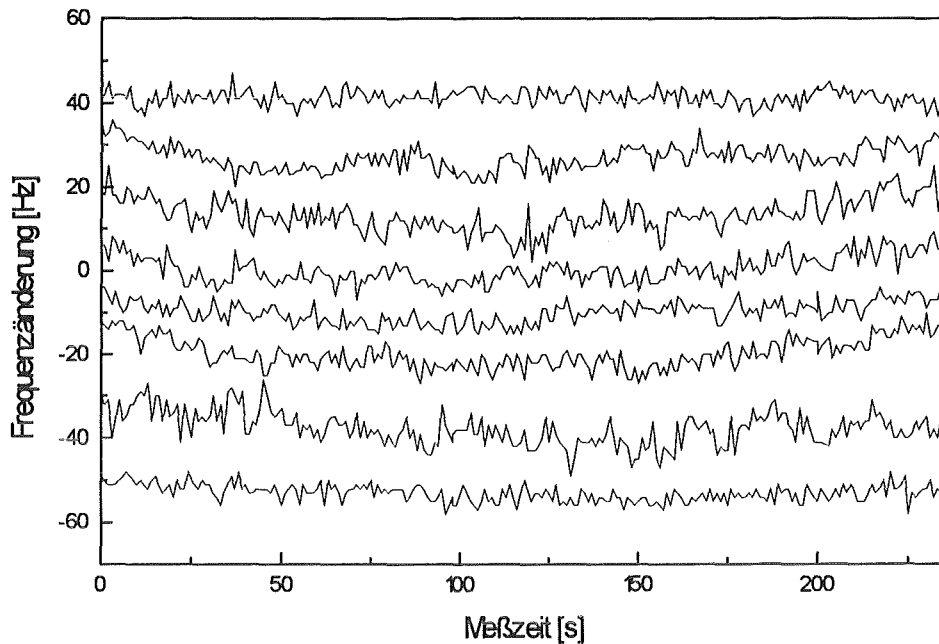


Abb. 7.6: Kurzzeitrauschen von acht OFW-Sensoren in dem Sensor-Array bei Begasung mit Stickstoff bei 30°C; Art der Beschichtung von unten nach oben: unbeschichtet, PEI, PIB, SQL, FPOL, SIL, API, QDL.

Für die Messungen ist man bemüht ein möglichst geringes Eigenrauschen des Sensors zu erhalten, damit das Signal/Rausch-Verhältnis groß wird. Das Kurzzeitrauschen des beschichteten OFW-Sensors hängt mit der Dämpfung der akustischen Welle durch die Beschichtung zusammen, daher kann man auch mit Hilfe von Dämpfungsmessungen dieser Bauteile Aussagen über die Qualität eines beschichteten Sensors machen.

Tabelle 7.9: Charakterisierung der für die Kalibration verwendeten OFW-Sensoren. Dabei ist Δf_p die Frequenzänderung, die durch die Beschichtung verursacht wird. Die Schichtdicke wird nach Gleichung 6.1 berechnet. σ_b ist die Standardabweichungen der Blindwertmessung. Als Dämpfung wird hier der Absolutbetrag der gemessenen AT angegeben; bei DGL, DCS, FKP, PEI, PI, QDL, SIL, SDC und SQL abgeschätzte Dichten [O'Re 71, Rot 91, Woh 84].

Beschichtung	Δf_p [kHz]	Schichtdicke [nm]	σ_b [Hz]	Dämpfung [dB]
unbeschichtet	0	0	1,9	4,8
Apiezon	641	283	3,0	16,4
Diglycerol	520	~170	3,8	17,6
Docosanol	383	~130	3,0	7,8
FKP _{rot}	1182	~390	4,2	17,2
FPOL	515	123	3,1	11,8
MPDP-Siloxan	496	170	24,6	21,4
PEI	752	~250	3,8	10,3
PEM	749	247	16,5	21,8
PIB	960	411	3,6	12,1
Polyimid	479	~160	3,9	13,4
PPE	437	141	2,1	5,7
Quadrol	470	~150	1,8	8,1
Silar	520	~170	3,9	20,3
Silicon DC	872	~290	14,8	29,5
Squalan	695	~300	2,5	7,0

Dämpfung:

Bei der Messung der Dämpfung der akustischen Oberflächenwelle eines OFW-Bauelements erhält man eine Dämpfungskurve, deren Form und Lage des Maximums auf die Qualität der Sensorbeschichtung schließen läßt (siehe Kap. 6.8.1.2). Im Maximum der Kurve kann die Dämpfung des Sensors in Dezibel (dB) abgelesen werden zusammen mit der Resonanzfrequenz des Oszillators in MHz. Nach der Definition (Gleichung 6.2) sind die gemessenen Dämpfungswerte negativ, weil die Ausgangsspannungen immer kleiner sind als die Eingangsspannungen. Gleichzeitig mit der Dämpfungskurve wird auch der Phasendurchgang des Bauteils in Abhängigkeit von der Frequenz aufgenommen. Beides zusammen wird als Übertragungskennlinie eines OFW-Bauelements bezeichnet.

Um die Qualität eines beschichteten OFW-Bauelements zu beurteilen, kann man die Dämpfungskurven eines unbeschichteten Bauteils mit einem beschichteten Sensor vergleichen. Bei einer „dicken“ Beschichtung des Sensors wird die Form der Kurve im Vergleich zum nacktem Sensor flacher. Auch wird das Maximum breiter und die Lage der Resonanzfrequenz verschiebt sich zu niedrigeren Werten (siehe Abb. 7.7a und b). Wird das OFW-Bauteil sehr dick beschichtet ($\Delta f_p \leq 2$ MHz), flacht sich die Dämpfungskurve noch stärker ab. Als Folge wird die Dämpfung des OFW-Bauelements größer als die Verstärkung im Oszillatorschaltkreis, und der Sensor schwingt nicht mehr ausreichend. Bei Betrachtung der Dämpfungskurven kann man also leicht entscheiden, welcher Sensor gute Durchlaßcharakteristiken besitzt und welcher nicht, also zu „dick“ beschichtet wurde.

Bei Betrachtung der unterschiedlich beschichteten OFW-Sensoren fällt auf, daß die einzelnen Beschichtungsmaterialien, obwohl sie in ähnlicher Schichtdicke aufgebracht wurden, unterschiedlich starke Dämpfungen von 6 bis 30 dB verursachen (siehe Tabelle 7.9). Dabei lassen sich jedoch das Kurzzeitrauschen der Sensoren σ_b und die Dämpfung nicht miteinander korrelieren. Die Dämpfung hängt von der akustischen Härte der Beschichtungssubstanzen und auch von deren Haftung auf der Sensoroberfläche ab. Bei dem Kurzzeitrauschen der OFW-Bauelemente spielen jedoch noch andere Bestandteile des Oszillatorschaltkreises, wie der Verstärker, zusammen mit der Frequenz und der Temperatur eine Rolle (siehe vorherigen Abschnitt). Daher sind die Dämpfungskurven besser geeignet als das Kurzzeitrauschen, um die Qualität eines beschichteten OFW-Sensors zu beurteilen.

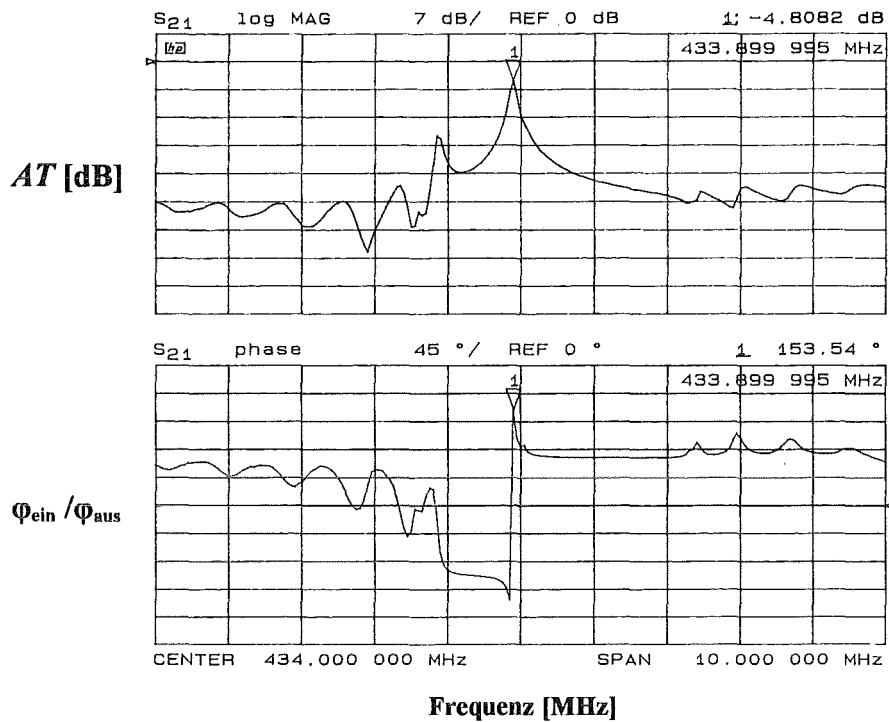


Abb. 7.7a: Übertragungskennlinie eines unbeschichteten OFW-Bauelements. AT bezeichnet die Dämpfung und φ die Phase. Die Referenzlinie ist durch einen Pfeil gekennzeichnet bei 0 dB und bei 0 Grad. Teilstriche in der oberen Kurve jeweils 7 dB, untere Kurve jeweils 45 Grad; Markierung 1 bei minimaler Dämpfung.

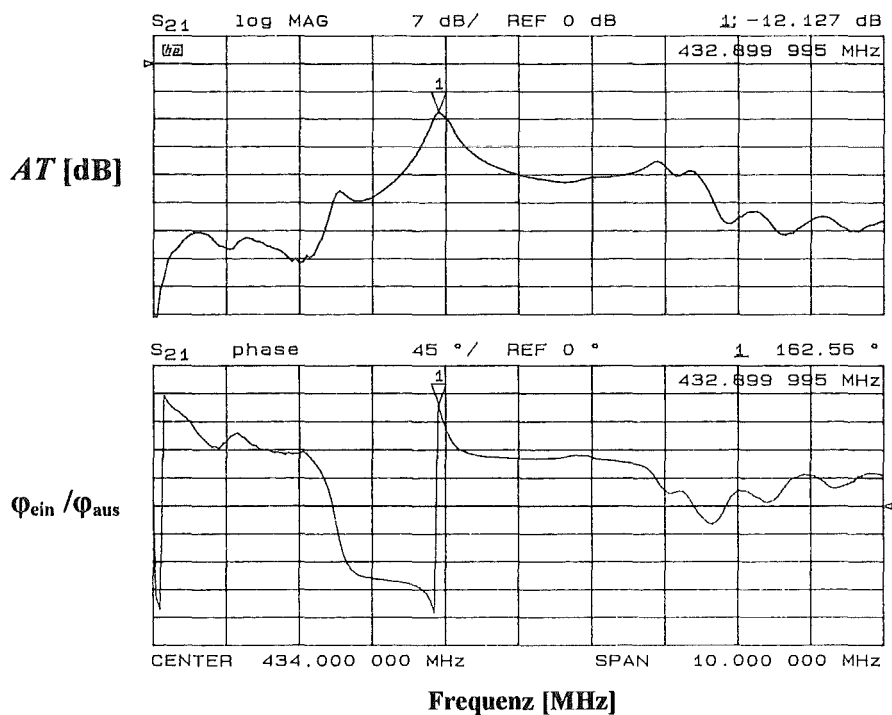


Abb. 7.7b: Übertragungskennlinie eines mit PIB beschichteten (960 kHz) OFW-Sensors. AT bezeichnet die Dämpfung und φ die Phase. Die Referenzlinie ist durch einen Pfeil gekennzeichnet bei 0 dB und bei 0 Grad. Teilstriche in der oberen Kurve jeweils 7 dB, untere Kurve jeweils 45 Grad; Markierung 1 bei minimaler Dämpfung.

Langzeitstabilität des OFW-Sensors:

Die Langzeitstabilität der beschichteten OFW-Bauelemente wird normalerweise aus dem Frequenzdrift der Basislinie bei unbeladenen Sensoren bestimmt und ist ein Maß für die Alterung der Sensoren. Bei der Auswertung der Frequenzänderungen, die durch die Beprobung mit Analyten entstanden sind, wird diese Frequenzdrift von dem Meßsignal abgezogen. Praxisnäher ist die Beobachtung über welchen Zeitraum mit einem Sensor gemessen werden kann. Dazu wurden die Signale von unterschiedlich beschichteten Sensoren bei Beprobung mit Methanol an verschiedenen Meßtagen ausgewertet. An jedem Meßtag wurden die Sensoren mit einer bestimmten Methanolkonzentration beprobt. In der übrigen Zeit wurden mit diesen Sensoren kontinuierlich andere Analytmessungen durchgeführt.

Die Abbildung 7.8 zeigt die Frequenzänderungen von drei unterschiedlich beschichteten Sensoren, die im Verlauf von 86 Tagen zeitweise mit $1,16 \text{ g/m}^3$ Methanol beprobt wurden. Die einzelnen Meßpunkte jedes Sensors streuten sehr. Zur Bestimmung eines Trends wurden Regressionsgeraden durch diese Punkte gelegt. Erwarten würde man ein über die Dauer der Meßreihe abnehmendes Signal, durch ein Nachlassen der Empfindlichkeit des Sensors. Innerhalb der großen Streuung der Meßwerte ließt sich jedoch kein nennswertiger Gang beobachten. Die Frequenzänderungen der verschiedenen Sensoren blieben relativ konstant. Insgesamt zeigten die betrachteten Sensoren über den Zeitraum von 86 Tagen keine großen Veränderungen in der Empfindlichkeit. Es traten also noch keine nennswerten Alterungseffekte auf. Zur Verbesserung der Meßgenauigkeit sind jedoch Mehrfachbestimmungen und eventuell eine tägliche Nachkalibrierung angeraten.

Nur bei den mit PEI beschichteten Sensoren trat eine signifikante Alterung der Sensoren ein. Dies machte sich in einer starken Abnahme der Empfindlichkeit bis hin zum Ausfall des Sensors bemerkbar. Der Grund dafür lag wahrscheinlich in der Reaktion der Beschichtungen mit der Luftfeuchtigkeit. Die dabei entstehenden Nebenprodukte griffen das Aluminium der unter der Beschichtung liegenden Interdigitalstrukturen an und veränderten deren Eigenschaften. Der Mechanismus der Reaktion ist jedoch noch ungeklärt.

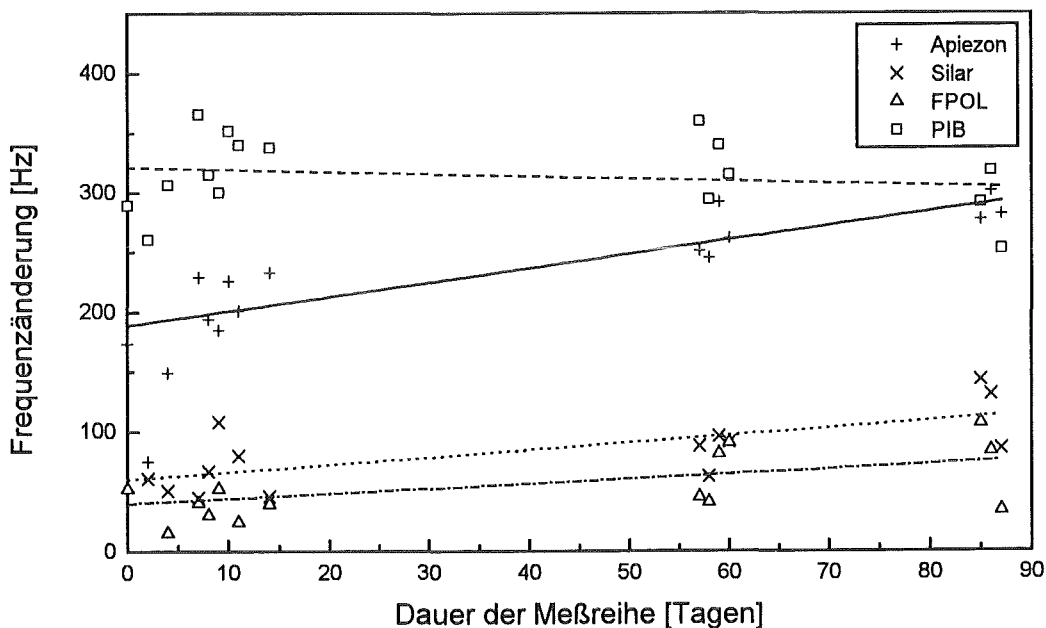


Abb. 7.8: Frequenzänderungen an verschiedenen Meßtagen bei Beprobung mit $1,16 \text{ g/m}^3$ Methanol bei 30°C .

7.1.3.5. Referenzbeschichtungen

Um Temperatureffekte möglichst auszuschließen, wurden zuerst Messungen mit den diskreten Meßmodulen gemacht, bei denen die Signale der OFW-Sensoren mit den Signalen von Referenzsensoren gemischt wurden. Durch die Frequenzmischung kann der Einfluß von kleinen Temperaturschwankungen auf das Meßsignal vernachlässigt werden (siehe Kap. 3.2.2). In dem verwendeten Sensor-Array konnte die Frequenzmischung mit einem Referenzsensor jedoch noch nicht verwirklicht werden.

Im Normalfall sind diese Referenzsensoren unbeschichtet. Bei Testmessungen stellte sich jedoch heraus, daß auch ein unbeschichtetes OFW-Bauelement geringe Frequenzänderung bei der Beprobung mit Analyten zeigte. Besonders die Reaktion auf Wasser war auffällig und wurde daher näher untersucht. Es wurden auch Vergleichsmessungen eines unbeschichteten OFW-Bauelementes mit unterschiedlich beschichteten Sensoren durchgeführt. Anhand dieser Messungen kann der Einsatz von geeigneten Referenzbeschichtungen diskutiert werden.

Wasserempfindlichkeit unbeschichteter Sensoren:

Die „nackten“ OFW-Bauteile reagierten schon ohne eine Beschichtung auf die Anwesenheit von Wasser mit einer Frequenzänderung. Dies möchte man vermeiden, da in der Regel unbeschichtete Referenzsensoren eingesetzt werden, um durch Differenzmessungen mit dem Probesensor auftretende Temperaturschwankungen am Sensor vom Signal abzuziehen.

Auf einem unbeschichteten Sensor können sich die Wassermoleküle durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen auf der Quarzoberfläche und auf den IDT-Strukturen aus Aluminium anlagern. Schon geringe Mengen Wasser (Monolage) können versteifend auf die Oberflächenwelle wirken und sie zu einer charakteristischen Frequenzzunahme bewegen [Rap 91]. Bei einem dominanten Masseffekt durch Anreicherung von Analyten wird dagegen eine Frequenzabnahme beobachtet (siehe Kap. 3.2.1).

Verschiedene bei 300°C getemperte und unbehandelten OFW-Bauteile wurden auf ihre Empfindlichkeit auf Wasser untersucht. Von dieser Temperatur versprach man sich eine Abnahme der Wassersensitivität durch Verstärkung der Aluminiumoxidschicht auf den IDT's. Die Reaktion von jeweils drei unbehandelten und drei getemperten OFW-Bauteilen auf Wasser sieht man in Abbildung 7.9.

Auffällig ist, daß sich die getemperten Sensoren gleich verhalten und jeweils positive Frequenzänderungen zeigen. Die unbehandelten Sensoren verhalten sich dagegen unterschiedlich. Zwei davon haben Signale, die erst leicht ansteigen und dann negative Werte annehmen bei Erhöhung der Wasserkonzentration. Einer der ungetemperten Sensoren zeigt das gleiche Verhalten wie die getemperten Bauteile. Alle OFW-Bauelemente besitzen charakteristisch gekrümmte nichtlineare Frequenzkurven mit unterschiedlichen Steigungen. Die getemperten Bauteile zeigen jedoch keine geringere Empfindlichkeit auf Wasser als die ungetemperten. Um jeweils gleiche Ausgangsbedingungen zu haben, wurden die OFW-Bauelemente trotzdem vor der Beschichtung einem Temperungsschritt unterzogen.

Die verschiedenen Vorzeichen der Frequenzänderungen ergeben sich aus den Wechselwirkungen der unterschiedlichen Einflußgrößen mit der Oberflächenwelle (siehe dazu Kap. 4.2.3). Je nachdem welcher Effekt überwiegt, entstehen positive oder negative Signaländerungen.

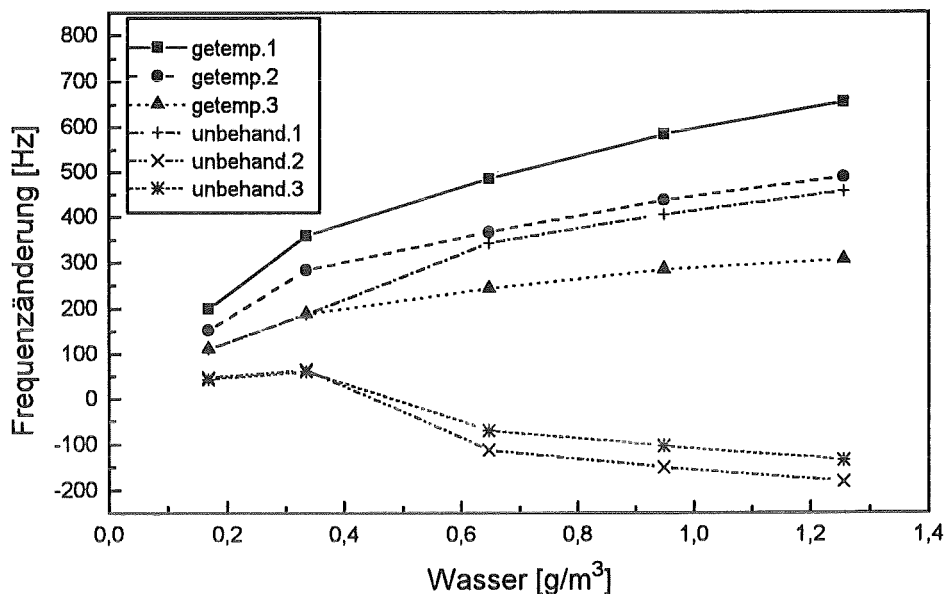


Abb. 7.9: Frequenzänderung von unbeschichteten getemperten und unbehandelten OFW-Bauteilen bei Beprobung mit Wasser; $T = 30^\circ\text{C}$.

Mögliche Referenzbeschichtungen:

Für den Einsatz von Referenzsensoren zur Temperaturkompensation wurden einige Substanzen auf ihre Eignung als Referenzbeschichtung getestet und ihre Reaktionen auf verschiedene Analyten mit denen eines unbeschichteten getemperten Sensors verglichen. Eine gute Referenzbeschichtung sollte dabei möglichst wenig oder überhaupt nicht auf die verwendeten Gase ansprechen.

In der folgenden Grafik 7.10 erkennt man die Reaktionen von zwei mit SiO_2 besputterten Sensoren⁷ (50 und 100 nm), von zwei mit Si_3N_4 beschichteten Sensoren⁸ (50 und 100 nm) und von einem mit PI beschichteten Sensor im Vergleich mit einem unbeschichteten OFW-Bauteil bei der Beprobung mit verschiedenen Analyten.

Dabei zeigt der unbeschichtete Sensor bei allen Lösungsmitteln sehr geringe Frequenzänderungen, während die Signale auf die verschiedenen Analyte bei den anderen Sensoren stark variieren.

Der mit SiO_2 bedeckte Sensor reagiert empfindlicher auf Wasser und Oktan als der unbeschichtete, wobei jedoch die 100 nm dicke Schicht kleinere Signale hat als die 50 nm dicke. Der Grund dafür ist eine gleichmäßigere und vollständigere Bedeckung der Oberfläche des OFW-Bauelements bei der höheren Schichtdicke.

Bei dem Sensor mit einer Si_3N_4 -Schicht dagegen fällt die starke Sensitivität auf Oktan auf. Wird die Schichtdicke von 50 auf 100 nm erhöht, nimmt das Oktan-Signal auf den doppelten Wert zu.

⁷ IFIA, Dr. A. Goschnik

⁸ Fraunhofer Institut St. Ingbert, Dr. T. Giessler

Bei dem letzten Sensor, der mit Polyimid bedeckt ist, findet man mit dem Analyt Wasser die größte Frequenzänderung von allen Sensoren. Dies kann auf einen Quellungseffekt zurückgeführt werden, der zu größeren Frequenzänderungen führt als der reine Masseffekt. Am Beispiel von PIB wurde dies schon mehrfach beschrieben [Bal 92, Gra 92].

Auch bei Methanol reagiert der mit PI beschichtete Sensor von allen Sensoren am empfindlichsten. Die große Wassersensitivität von Polyimid ist jedoch schon hinlänglich bekannt und wurde bereits in der Literatur veröffentlicht [Gal 91]. Die Beschichtung wurde trotzdem getestet, da sie in der OFW-Flüssigkeitssensorik als Schutzbeschichtung eingesetzt wurde [Wes 95]. Das PI ist aufgrund der großen Sensitivität auf Wasser und auf Methanol als Referenzbeschichtung vollkommen ungeeignet. Es wurde statt dessen als Beschichtung für einen Probesensor eingesetzt.

Von den getesteten Sensoren zeigte als einziger das unbeschichtete OFW-Bauelement die geringsten Reaktionen auf alle Analyten. Daher wurde dieses als Referenzsensor eingesetzt.

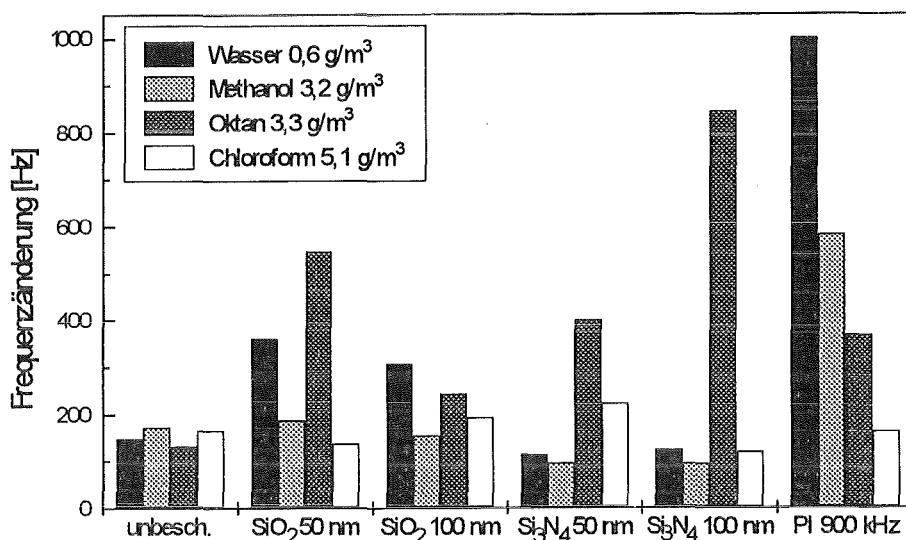


Abb. 7.10: Frequenzänderungen verschiedener Referenzbeschichtungen im Vergleich mit einem unbeschichteten Sensor bei Beprobung mit verschiedenen Analyten; T = 30°C.

7.2. Charakterisierung des OFW-Sensor-Arrays

Zur Charakterisierung des benutzten OFW-Sensor-Array wurden verschiedene Aspekte bei der Messung eines Analyten betrachtet. Dazu gehörten der Signalverlauf der Sensoren bei der Beprobung mit einem Analyten, die Reproduzierbarkeit der Meßsignale sowie Einflüsse der Temperatur und des Durchflusses auf die Resonanzfrequenz des Oszillators.

7.2.1. Signalverlauf

Der Frequenzverlauf während der Messung eines Analyten mit einem OFW-Sensor kann je nach Stärke der beeinflussenden Größen sehr unterschiedliche Formen annehmen (siehe Kap. 4.2.3). Aus der Meßkurve lassen sich in manchen Fällen Rückschlüsse auf die verschiedenen miteinander konkurrierenden Effekte ziehen, die an der Grenzfläche Analyt/Beschichtung stattfinden. Dabei spielen die Eigenschaften der Sensorbeschichtung eine ebenso wichtige Rolle wie die des Analyten.

In Abbildung 7.11 sind die Frequenzänderungen (Originalfrequenzen ohne Mischung) von acht gleichzeitig gemessenen OFW-Sensoren in dem Sensor-Array bei Beprobung mit Xylol gezeigt. Die Meßkurve ist dabei in eine kurze Vorspülphase, eine Meßphase und eine Spülphase unterteilt. Bei der Regeneration der Sensoren durch Spülen mit reinem Trägergas (N_2) zeigen die Meßkurven einen spiegelbildlichen Verlauf, und das Anfangssignals wird wieder erreicht. Die Absorption des Analyten ist also vollständig reversibel.

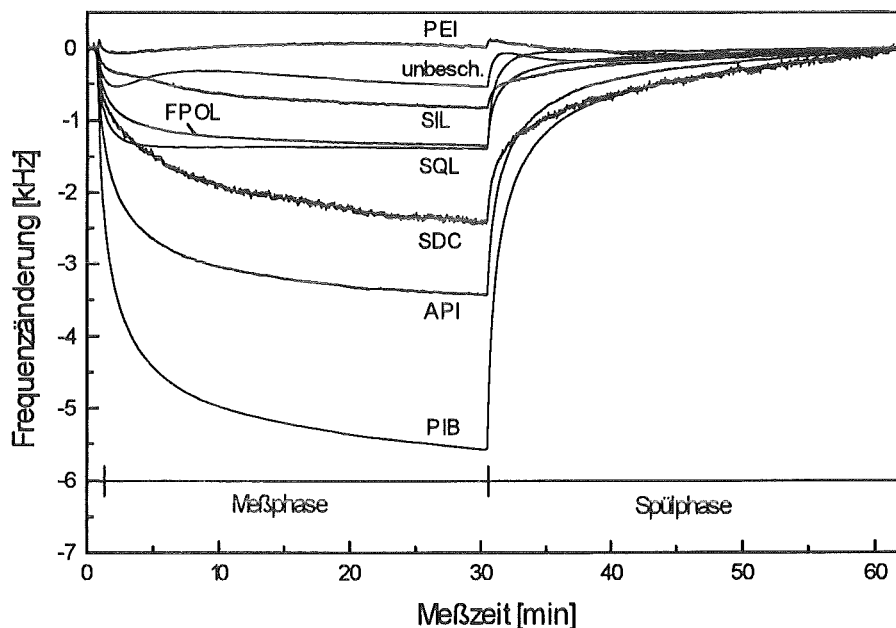


Abb. 7.11: Frequenzverlauf von acht verschiedenen OFW-Sensoren bei Beprobung mit $1,34 \text{ g/m}^3$ Xylol bei 30°C ; Originalfrequenzen; Drift bereinigt; Meßphase und Spülphase sind eingezeichnet.

Die acht Sensoren reagieren dabei jeweils unterschiedlich empfindlich auf den Analyten Xylol. Bei der Messung der Originalfrequenzen kann aus dem Verlauf der Frequenzkurve auf die Art des beobachteten Einflusses auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle geschlossen werden (siehe Kap. 4.2.3). Die Frequenzänderungen der acht Sensoren liegen alle im negativen Bereich. Daher kann man die Frequenzänderungen bei der Anreicherung des Analyten auf einen dominanten Masseffekt zurückführen, bei dem die Geschwindigkeit der OFW abnimmt. Die Form der Meßkurven ist bei allen Sensoren außer bei dem unbeschichteten Sensor gleich.

Sie entspricht einem Zweistufenprozeß, bei dem die anfängliche lineare Abhängigkeit der Sorption von der Zeit von einem langsameren Relaxationsprozeß gefolgt wird [Fri 80]. Nicht die Diffusion des Analyten in die Schicht, sondern die Relaxation der Schichtmoleküle bzw. Polymerketten ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion [Fry 89]. Bei dem unbeschichteten Sensor liegt eine S-förmige Kurve vor. Diese Kurvenform kann mit einem zusätzlich zu der Masseänderung auftretenden Einfluß auf die elastischen Größen an der Sensoroberfläche erklärt werden. Dadurch tritt eine Versteifung der Oberfläche ein, und die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle (Frequenz) nimmt zu.

Die Frequenzänderungen der gleichen acht OFW-Sensoren bei der Beprobung mit Methanol ist in Abbildung 7.12 zu erkennen. Dabei fällt auf, daß im Vergleich zu den Meßkurven von Xylol hier im allgemeinen kleinere Frequenzänderungen erreicht werden. Die betrachteten Sensoren sind also weniger empfindlich auf Methanol als auf Xylol. Hierbei treten auch Meßkurven auf, die im positiven Bereich liegen. Bei den Signalkurven die nur positive Frequenzänderungen haben (unbesch., API, SDC, PIB, SQL) überwiegt der Einfluß des Analyten auf die elastischen Größen an der Sensoroberfläche (Beschichtung). Die Frequenzkurven von SIL und FPOL verlaufen im negativen Bereich, der Masseeffekt dominiert. Die Form der Frequenzkurven folgt in der Regel dem gleichen Prinzip wie bei der Reaktion mit Xylol: nach einem steilen linearen Abfall bzw. Anstieg nähert sich die Meßkurve einem Sättigungswert oder Gleichgewichtswert an. Nur bei der Meßkurve des mit PEI beschichteten Sensors wird dieser Sättigungswert nicht erreicht. Außerdem zeigt diese Kurve am Anfang positive und später negative Frequenzänderungen, was auf das Auftreten von zwei gegenläufigen Einflüssen auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle schließen läßt.

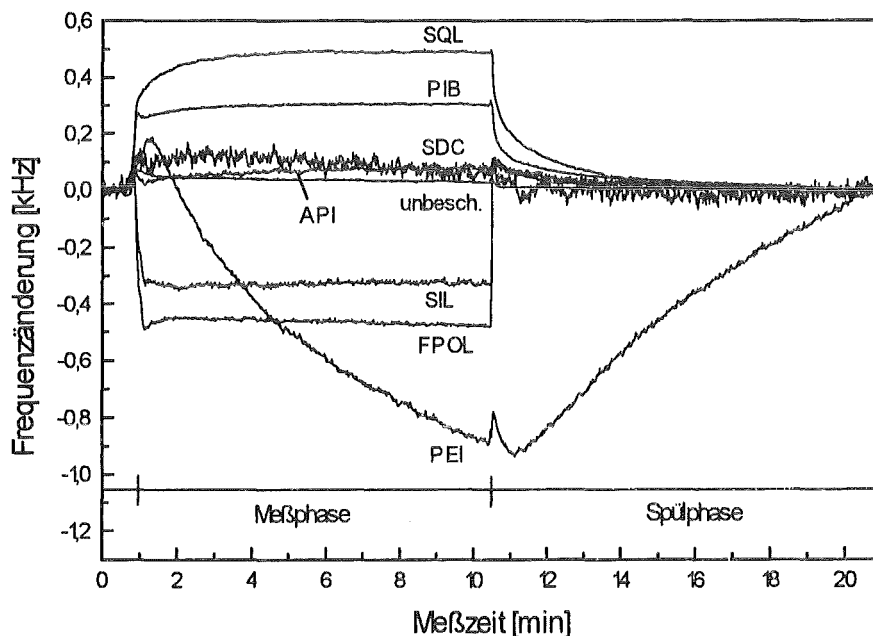


Abb. 7.12: Frequenzverlauf von acht verschiedenen OFW-Sensoren bei Beprobung mit $2,99 \text{ g/m}^3$ Methanol bei 30°C ; Originalfrequenzen; Drift bereinigt; Meßphase und Spülphase sind eingezeichnet.

Um große Frequenzänderungen zu erhalten, wurde möglichst bis zum Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes gemessen. Man erkennt dieses in der Regel an konstanten Frequenzänderungen bei weiterer Beprobung mit Analyt. In der abgebildeten Beispielmessung mit Xylol wurde dieses dynamische Gleichgewicht bei den Beschichtungen PIB und SDC nicht ganz erreicht, obwohl die Meßphase 30 Minuten dauerte. Als Maß für die Anreicherungs-

geschwindigkeit dient im allgemeinen die t_{90} -Zeit. Das ist die Zeit, bei der 90% der Signalintensität erreicht sind. Dabei hängt die Anreicherungsgeschwindigkeit auch von den Weglängen der Analytgase bis zum Erreichen der OFW-Sensoren ab. In der verwendeten Meßapparatur sind die Wegstrecken recht lang (7 m ab Zumischhahn, Abb. 6.4), daher können die erzielten Ansprechzeiten noch wesentlich verbessert werden. Bei kleinen (< 50 ppm) Analytkonzentrationen beobachtet man dann eine starke Abnahme der Anreicherungsgeschwindigkeiten, die t_{90} -Zeiten nehmen zu [Bar 95].

Die Ansprechzeiten der acht OFW-Sensoren bei der Beprobung mit Xylol und Methanol können der Tabelle 7.10 entnommen werden. Die Zeiten wurden direkt aus den Meßkurven bestimmt und enthalten den Einfluß der langen Wegstrecken des Analytgases bis zum Erreichen der Sensoren. Die t_{90} -Werte von PEI mit Xylol und dem unbeschichteten Sensor mit Methanol konnten aufgrund der geringen Signale nicht ausgewertet werden. Bei der Beprobung mit Xylol zeigt der Squalan-Sensor die schnellste Ansprechzeit, bei der Beprobung mit Methanol die Sensoren mit FPOL und Silar. Dabei sind die t_{90} -Werte mit Methanol durchweg kleiner als die Ansprechzeiten mit Xylol.

Tabelle 7.10: t_{90} -Werte der acht OFW-Sensoren bei Beprobung mit Xylol und Methanol.

OFW-Sensoren	t_{90} -Wert mit Xylol [min]	t_{90} -Wert mit Methanol [min]
unbeschichtet	22,8	-
PEI	-	8,5
PIB	10,8	1,6
SQL	2,6	2,0
API	11,3	4,6
SDC	17,3	1,7
FPOL	8,6	1,1
SIL	19,0	1,1

7.2.2. Reproduzierbarkeit des Signals

Für Aussagen über die Reproduzierbarkeit des Meßsignals der verschiedenen OFW-Sensoren wurden jeweils 5 oder 6 Meßzyklen mit dem Analyt Methanol hintereinander aufgenommen und die Standardabweichung berechnet. Methanol wurde ausgewählt, da bei der Beprobung mit Methanol von den sechs betrachteten Analyten (Leitsubstanzen) das Sättigungsgleichgewicht am schnellsten erreicht werden konnte. Die Meßphase konnte daher auf 11 Minuten reduziert werden. Die Sensoren wurden in zwei Etappen gemessen, da das Meßmodul nur jeweils acht Sensoren aufnehmen konnte. Bei der zweiten Meßreihe mit FKP_{rot}, DCS, PPE, DGC, QDL, PEM, PI und MPDP mußte die Methanolkonzentration erhöht werden, damit die Meßsignale trotz der teilweisen geringen Sensitivität auf Methanol gut auswertbar waren.

In der folgenden Grafik 7.13 sind für die 14 verwendeten Sensorbeschichtungen und einen unbeschichteten Sensor die Abweichungen in Prozent vom Mittelwert des Signals in einem Balkendiagramm aufgetragen. Dabei liegen die Fehler von SQL, QDL und PEM (Minimum) unter 2 %. Unterhalb von 5 % befinden sich die Abweichungen des unbeschichteten Sensors sowie der mit API, SDC, SIL, FKP_{rot}, DCS und PPE beschichteten OFW-Sensoren. Kleiner oder gleich 10 % liegen die Fehler der Sensoren mit PIB, FPOL, DGL und PI. Die größte Abweichung von 14 % besitzt der Sensor, der mit MPDP beschichtet ist.

Nur wenige der untersuchten OFW-Sensoren reagierten empfindlich auf den Analyt Methanol. Bei den übrigen Sensoren sind die verursachten Frequenzänderungen teilweise sehr gering (z.B. 49 Hz bei FPOL), daher führen schon Abweichungen von nur wenigen Hertz zwischen

den einzelnen Meßzyklen zu einer großen Standardabweichung. Dies trifft bei dem Sensor mit einer Beschichtung aus Fluoropolyol zu. Der große Fehler bei MPDP-Siloxan kann auf das außerordentlich große Rauschen des OFW-Sensors zurückgeführt werden. Der Sensor zeigt das größte beobachtete Rauschen von allen Sensoren mit σ_b gleich 25 Hz (siehe Tab. 7.9), daher ist die Auswertung des Meßsignals bei diesem Sensor mit dem größten Fehler behaftet. Eine genauere Betrachtung aller Fehlerquellen bei der Auswertung der Meßsignale findet sich in Kapitel 7.4.4. Trotz der Nachteile wurde hier das Methanol als Modellanalyt verwendet, da dieses schnelle Ansprechzeiten bei der Beprobung der Sensoren besaß.

Bei der Messung von Methanol zeigen die meisten Sensoren, mit Ausnahme der OFW-Bauelemente die mit FPOL und MPDP beschichtet sind, Abweichungen vom Meßsignal die kleiner als 7 % sind. Wenn man bedenkt wie unterschiedlich empfindlich die Beschichtungen auf einen Analyt reagieren, ist dieser Fehler akzeptabel. Bei dem mit MPDP-beschichteten Sensor besitzt das starke Kurzzeitrauschen eine großen Einfluß auf die Standardabweichung des Meßsignals.

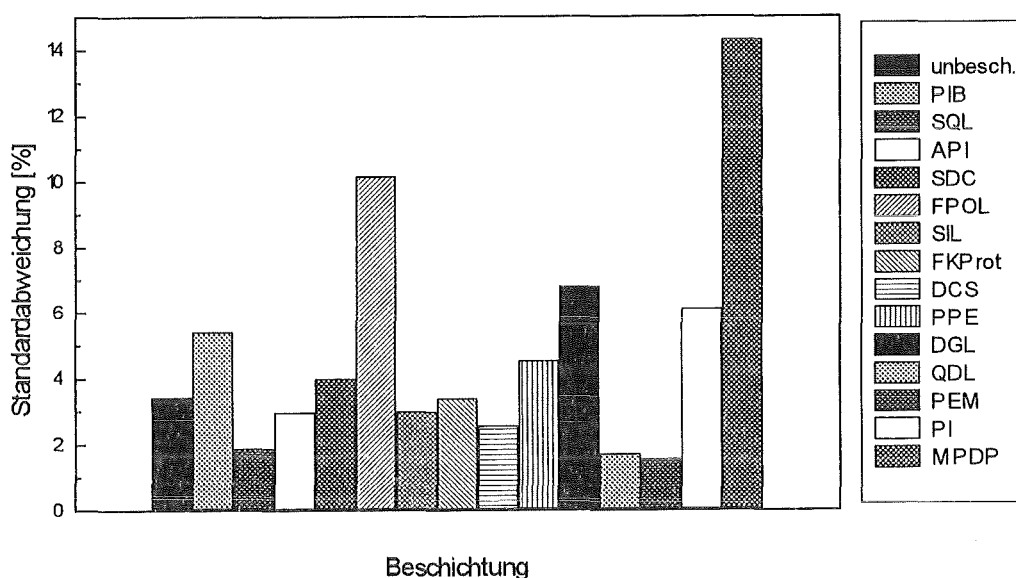


Abb. 7.13: Abweichungen des Meßsignals in Prozent bei Messung mehrerer Meßzyklen für die eingesetzten Beschichtungen; Analyt Methanol mit 1,2 bzw. 5,9 g/m³.

7.2.3. Temperatureinflüsse

Die OFW-Bauteile reagieren sehr empfindlich auf kleine Temperaturänderungen. Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz von OFW-Bauelementen mit verschiedenen Quarzschnitten wurde schon in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Der Temperaturkompensationspunkt der hier benutzten OFW-Resonatoren liegt nach Angaben der Herstellerfirma bei 40°C. Daher wurden die Messungen zuerst bei einer Arbeitstemperatur von 40°C durchgeführt. Um jedoch möglichst große Frequenzänderungen bei der Anreicherung von Analyten zu erhalten, wurde der Einfluß der Arbeitstemperatur auf das Meßsignal bei der Beprobung mit einem Analyten im folgendem näher untersucht.

Benutzt man beschichtete OFW-Sensoren um die Masseänderung durch die Absorption eines Analyten zu messen, erwartet man im allgemeinen eine Abnahme der Empfindlichkeit bei einer Erhöhung der Meßtemperatur [Gra 92]. Der Verteilungskoeffizient des Analyten zwischen der Gasphase und der Sorptionsschicht zeigt eine Abhängigkeit von der Temperatur. Vor der Absorption der Analytmoleküle in der Schicht erfolgt eine Adsorption an der Oberfläche. Dabei kann die Geschwindigkeit der Desorption eines physisorbierten Moleküls auf einer Oberfläche mit einem Arrhenius Gesetz beschrieben werden (siehe Gleichung 4.1 in Kap. 4.2.1). Bei einer Erhöhung der Temperatur nimmt folglich die Desortionsgeschwindigkeit zu, und damit wird der Verteilungskoeffizient kleiner.

Treten bei der Absorption eines Analyten in einer polymeren Sensorbeschichtung zusätzlich Quellungseffekte auf, die mit einer Abnahme der Dichte des Polymers verbunden sind, kann die Struktur der Beschichtung von der Temperatur beeinflusst werden. Von Grate et al. wird eine exponentielle Abhängigkeit des Frequenzsignals bei der Beprobung mit einem Analyten von der Temperatur beschrieben, die auf die thermische Expansion des Polymers (PIB) bei Zunahme der Temperatur zurückgeführt wird [Gra 92].

Es wurden nun ein unbeschichteter und mehrere beschichtete OFW-Sensoren mit Methanol beprobt und die Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In der Abbildung 7.14 erkennt man das Verhalten der Sensoren im Bereich zwischen 20°C und 45°C. Zur Diskussion der Kurvenverläufe werden die Absolutwerte der Frequenzänderungen betrachtet, da die Originalfrequenzen der Sensoren positive und negative Werte annehmen können, je nachdem welcher Einfluß auf die Geschwindigkeit der OFW überwiegt.

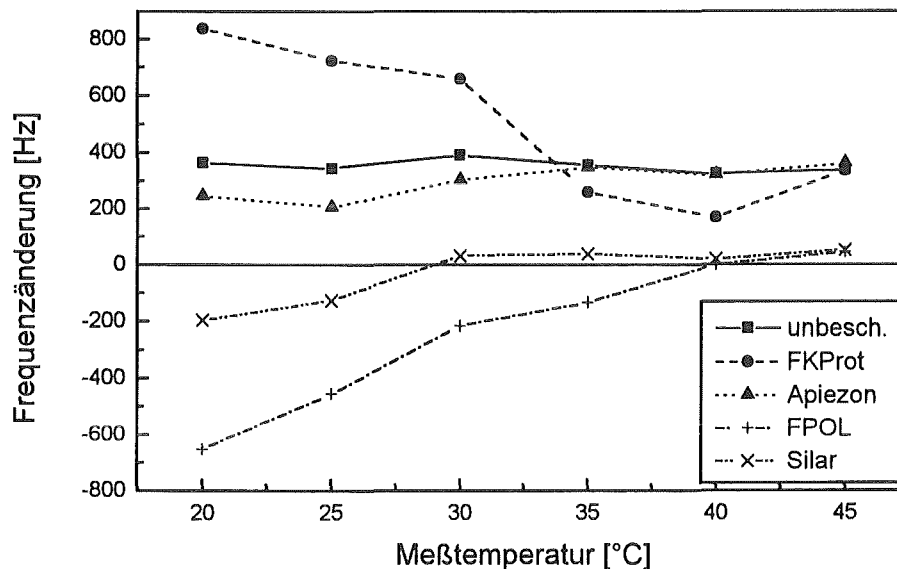


Abb. 7.14: Frequenzänderungen verschiedener Sensoren bei Beprobung mit $2,39 \text{ g/m}^3$ Methanol in Abhängigkeit von der Meßtemperatur.

Das unbeschichtete OFW-Bauelement zeigt über den gesamten Meßbereich kaum Veränderungen des Meßsignals. Bei dem mit Apiezon beschichteten Sensor steigt die Frequenz bei Zunahme der Temperatur leicht an, der Unterschied zwischen 20°C und 45°C beträgt nur etwa 100 Hz. Das Verhalten des Sensors mit Fluoropolyol zeigt eine sehr große Abnahme des Signals von negativen Werten bis in den positiven Bereich. Der Sensor mit einer Beschichtung aus Silar reagiert bei Temperaturerhöhung mit einem abnehmenden Frequenzsignal, ab 30°C ist das Signal jedoch annähernd konstant. Die Frequenzkurve des FKP_{rot}-Sensors zeigt eine Verringerung der Frequenz mit einem Minimum bei 40°C und einem Anstieg bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur.

Dies letztgenannte Verhalten von FKP_{rot} ist auf einen Phasenwechsel in der Struktur des Polymers zurückzuführen. Die Lage des Glasübergangspunktes des FKP_{rot} wird zwischen 40 und 50°C angegeben. Die geringste Empfindlichkeit besitzt der mit FKP_{rot} beschichtete Sensor bei 40°C, der den Übergangspunkt zur flüssigkristallinen Phase definiert.

Die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der beschichteten Sensoren liegt in einer Änderung der Schichtstruktur mit der Temperatur. An der Reaktion des unbeschichteten OFW-Bauelements, an dem nur Adsorptionsprozesse stattfinden können, erkennt man, daß in diesem Temperaturbereich der Einfluß auf die Desorptionsgeschwindigkeit der Analytmoleküle gering oder nicht meßbar ist. Bei den mit FKP_{rot}, Silar und FPOL beschichteten Sensoren erhält man bei 20°C die größten Signale. Das Signal des Apiezon-Sensors auf Methanol zeigt keine großen Frequenzänderungen. Um also möglichst große Empfindlichkeiten zu erreichen, ist die Messung bei niedrigen Temperaturen vorzuziehen. Es wurden daher überwiegend Messungen bei 30°C durchgeführt, da die Einstellung der Meßtemperatur etwas oberhalb der Raumtemperatur ohne großen Kühlaufwand zu verwirklichen war.

Die Meßtemperatur wurde auch noch aus einem anderen Grund in der Nähe des Kompensationspunktes des OFW-Bauteils gehalten: Bei der Messung mit dem Sensor-Array wurden nur die Originalfrequenzen der Sensoren aufgezeichnet ohne Abzug von Temperaturschwankungen durch Mischung mit einem Referenzsensor. In der Nähe des Kompensationspunktes der Bauteile haben geringe Temperaturschwankungen an den Sensoren nur kleine Einflüsse auf das Signal und können bei guter Thermostatisierung der Anlage vernachlässigt werden, was durch Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen bestätigt wurde.

7.2.4. Durchflußmessungen

Die OFW-Sensoren reagierten auch auf Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes mit geringfügigen Änderungen der Frequenz. Dies konnte auch bei unbeschichteten Bauteilen festgestellt werden, bei denen nur der Durchfluß des Gasstromes geändert wurde, ohne daß ein Analyt beigemischt war. Der Grund dafür liegt in einer damit verbundenen Änderung des Druckes (Kraft) über dem OFW-Bauteil sowie einer bei großen Strömungsgeschwindigkeiten erhöhten Wärmeabfuhr, die sich in einer niedrigeren Temperatur am Sensor bemerkbar macht (siehe Gleichung 3.3 in Kap. 3.2).

In der Abbildung 7.15 erkennt man das Verhalten eines unbeschichteten OFW-Bauelementes auf die Erhöhung und auf die Verminderung der Durchflußgeschwindigkeit des Trägergases (N₂). Die Frequenzänderung des Sensors am ersten Meßpunkt wurde auf Null gesetzt, und von den weiteren Frequenzänderungen wurde der Anfangswert jeweils abgezogen. Dabei durchlaufen beide Kurven ein Minimum bei 210 bzw. 240 ml/min. Es tritt eine hystereseartige Verschiebung der beiden Kurven gegeneinander auf, die auf den Einfluß der Temperatur zurückzuführen ist. Auch bei beschichteten Sensoren treten ähnliche Hystereseeffekte bei der Zunahme und Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf.

Wird dem Trägergasstrom zusätzlich ein Analyt beigemischt, steigen die Frequenzkurven der unbeschichteten und beschichteten OFW-Bauelemente allmählichen an (siehe Abb. 7.16). Die geringsten Signaländerungen beobachtet man dabei mit dem unbeschichteten OFW-Bauteil und dem mit Apiezon beschichteten Sensor.

Die Abhängigkeit des Signals von der Strömungsgeschwindigkeit bei Messung eines Analyten wurde schon von anderen Autoren beschrieben [Tom 79, Ned 93]. Bei kleinen Flußraten wurde dabei die Diffusion des Analyten in die Schicht als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Reaktion angenommen. Oberhalb einer bestimmten Flußrate sollte der Einfluß der Diffusion dann abnehmen und die Frequenzänderung konstant werden oder aufgrund unvollständiger Adsorption des Analyten an der Beschichtung wieder abnehmen. Die optimale Flußrate war dabei von der Beschichtung abhängig.

Bei den hier durchgeführten Messungen können die Änderungen der Frequenz jedoch hauptsächlich mit dem zunehmenden Druck über dem Sensor und einen schnelleren Wärmeaustausch und damit eine niedrigere Temperatur am Sensor erklärt werden. Die erniedrigte Temperatur führte dann zu höheren Verteilungskoeffizienten und/oder zu einer Beeinflussung der Struktur der Beschichtung (Kap. 7.2.3), so daß die Meßsignale der Sensoren weiter anstiegen. Für die Messungen mit den unterschiedlich beschichteten OFW-Bauelementen war der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit jedoch vernachlässigbar, da die Änderung des Durchflusses bei der Zumischung des Analytstromes zu einem Trägergasstrom meist nur 1% (bis maximal 10%) betrug.

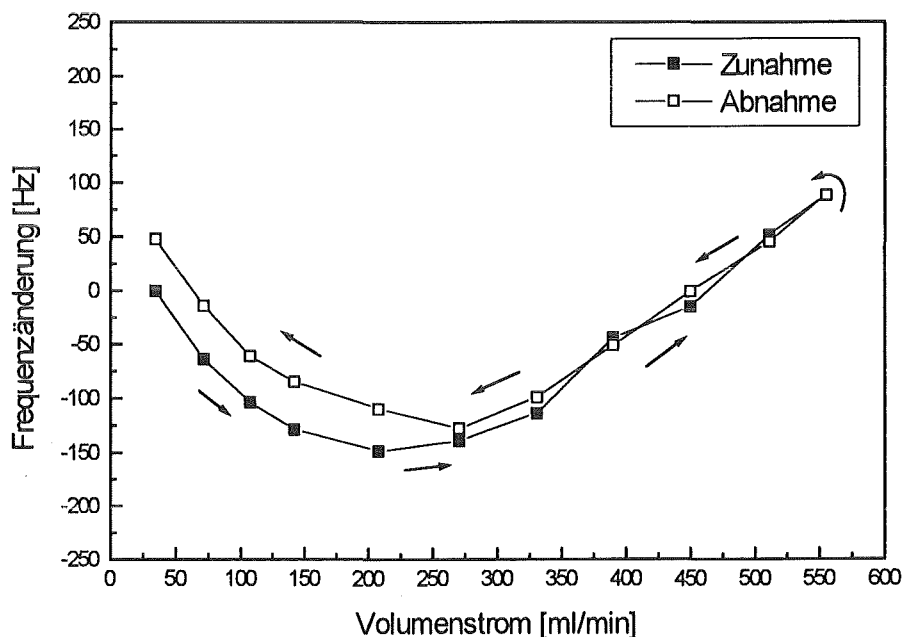


Abb. 7.15: Frequenzänderungen eines unbeschichteten OFW-Bauelements ohne Analyt bei Änderung des Trägergasstromes gemessen im Sensor-Array; angegeben Durchfluß über dem Sensor. Die Pfeile deuten die Meßrichtung an.

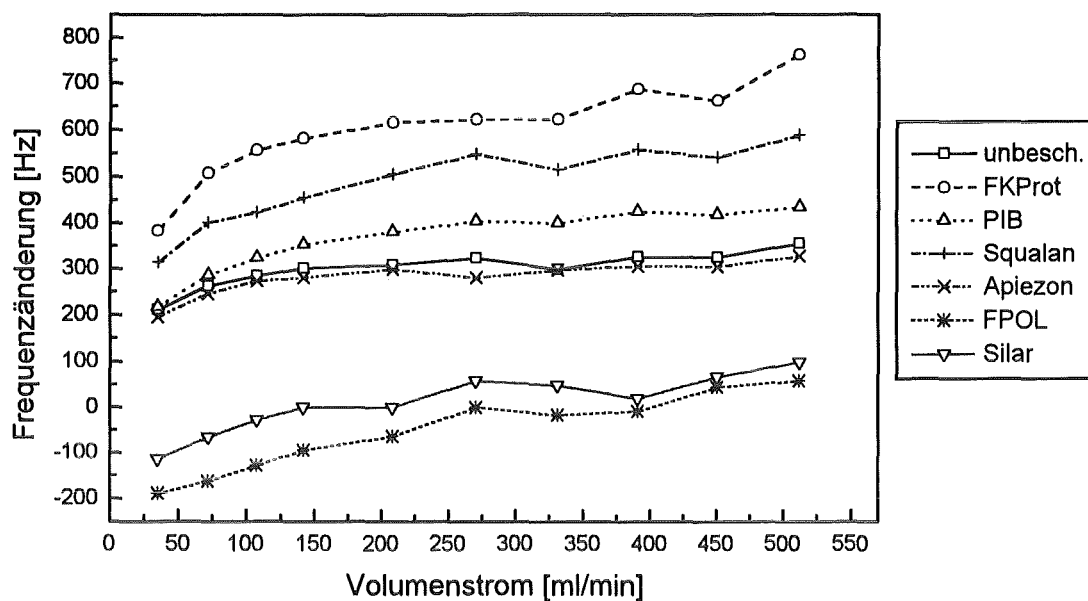


Abb. 7.16: Frequenzänderungen verschiedener Sensoren bei Beprobung mit 2 g/m^3 Methanol in Abhängigkeit von der Änderung des Gasstromes; angegeben Durchfluß über einem Sensor.

7.3. Messungen der Leitsubstanzen

Um quantitative Messungen mit den OFW-Sensoren durchzuführen, wurden zuerst Kalibrationskurven für jeden einzelnen Analyten aufgenommen. Anstatt jede MCS-Substanz (siehe Kap. 1.1) einzeln zu messen, wurde je ein Vertreter für die verschiedenen Substanzklassen der MCS-Substanzen ausgewählt. Die Sensorsignale bei Beprobung mit diesen Analyten stehen exemplarisch für die betrachteten Substanzgruppen, da nur physikalische Wechselwirkungen zwischen Analyt und Sensor stattfinden, die innerhalb einer Substanzklasse sehr ähnlich sind. Zusätzlich wurden noch als typische Störkomponenten Wasser (Luftfeuchte) und als Vertreter der häufig als Schadstoffe auftretenden *Chlorkohlenwasserstoffe* (CKW) Chloroform mit aufgenommen. Die Auswahl der sogenannten Leitsubstanzen ist in der folgenden Tabelle 7.11 dargestellt.

Tabelle 7.11: Übersicht über die MCS-Substanzen und die zur Kalibration verwendeten Leitsubstanzen.

<u>MCS-Substanzen</u>		<u>Leitsubstanzen</u>
n-Hexan n-Heptan n-Nonan n-Dekan n-Undekan C ₁₀ H ₁₆ (Terpene)	→	n-Oktan
Toluol o-Xylol m-Xylol p-Xylol 1,2,4-Trimethylbenzol (Mesitylen) 1,3,5-Trimethylbenzol Ethylbenzol n-Propylbenzol	→	Xylol-Isomerengemisch
n-Butanol	→	Methanol
n-Butylacetat Ethoxyethylacetat	→	Ethylacetat
<u>Störkomponenten:</u>		Chloroform Wasser

7.3.1. Kalibrationskurven

Zur Kalibration der unterschiedlich beschichteten OFW-Sensoren wurden die Frequenzänderungen in Abhängigkeit der Konzentration eines Analyten für die sechs Leitsubstanzen gemessen. Aus diesen Kalibrationskurven wird dann ersichtlich, in welchem Konzentrationsbereich die Frequenzänderung linear verläuft. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für eine eindeutige quantitative Auswertung von unbekanntem Konzentrationen.

Es wurden insgesamt zwei Kalibrationsdatensätze aufgenommen, wobei die Messungen der zweiten Kalibration mit einem erweiterten Satz von Sensoren durchgeführt wurden. Die erste Kalibration wurde dabei mit sieben OFW-Sensoren und die zweite Kalibration mit 15 verschiedenen OFW-Sensoren durchgeführt. Bei beiden Kalibrationen fiel jeweils zum Ende der Meßreihen der mit PEI beschichtete Sensor aus, so daß statt 8 bzw. 16 Sensoren nur noch 7 bzw. 15 Sensoren zur Auswertung herangezogen werden konnten. Der gemessene Konzentrationsbereich der einzelnen Analyten unterschied sich auch bei den beiden Kalibrationen. Die Messungen wurden dabei alle mit dem kompakten miniaturisierten OFW-Sensor-Array durchgeführt. Eine Übersicht über die verwendeten Sensorbeschichtungen und die gemessenen Konzentrationsbereiche von beiden Kalibrationen findet sich in der untenstehenden Tabelle 7.12.

Tabelle 7.12: Verwendete OFW-Sensoren und Konzentrationsbereiche der Analyten bei den durchgeführten Kalibrationen. Charakterisierung der Sensoren durch Angabe der Frequenzänderung Δf_p durch die Beschichtung.

Kalibration	Sensor	Δf_p [kHz]	CHCl_3 [g/m ³]	Ethylacetat [g/m ³]	Methanol [g/m ³]	Oktan [g/m ³]	Wasser [g/m ³]	Xylol [g/m ³]
1	FKP _{gold}	1625	0,90-66,1	0,29-21,3	0,14-10,4	0,05-3,7	0,07-1,1	0,03-2,1
	FKP _{rot}	776						
	FPOL	515						
	MPDP	716						
	PIB	993						
	QDL	1272						
	SQL	1292						
2	API	641	0,31-4,1	0,15-3,0	0,04-5,9	0,03-2,4	0,03-0,6	0,03-1,3
	DCS	383						
	DGL	520						
	FKP _{rot}	1182						
	FPOL	515						
	MPDP	496						
	PEM	749						
	PI	479						
	PIB	960						
	PPE	437						
	QDL	470						
	SDC	872						
	SIL	520						
	SQL	695						
unbesch.	-							

Die folgenden Abbildungen 7.17 bis 7.25 zeigen jetzt die Kalibrationskurven von sechs OFW-Sensoren für die einzelnen Analyten. Für die Messungen von Chloroform, Ethylacetat und Methanol sind auch die Frequenzkurven der ersten Kalibration dargestellt, denn sie wurden teilweise über einen größeren Konzentrationsbereich aufgenommen als die Meßkurven der zweiten Kalibration. Die hier nicht dargestellten Kalibrationskurven von Wasser, Oktan und Xylol der 1. Meßreihe sind im Anhang Kapitel 9.7 abgebildet.

Für die erste Kalibration sind jeweils die Frequenzänderungen von sechs Sensoren dargestellt. Da die Reaktionen der mit FKP_{gold} und FKP_{rot} beschichteten OFW-Bauelemente sehr ähnlich waren, wurde der empfindlichere Sensor mit FKP_{rot} für die Darstellung ausgewählt. Es wurden hier beide FKP's eingesetzt, um zu testen, ob eine der beiden Polymerbeschichtungen z.B. zur Trennung der Isomeren von Xylol geeignet war (siehe Kap. 7.1.1). Die Untersuchungen der Xylol-Isomeren ergaben jedoch, daß mit diesen beiden Polymerbeschichtungen alleine keine Unterscheidung möglich war.

Von den 15 eingesetzten OFW-Sensoren der zweiten Meßreihe wurden jeweils die sechs Sensoren abgebildet, die ein Sensor-Array mit maximalem Informationsgehalt bilden (siehe Kap. 7.1.1). Die Auswahl der geeignetsten Sensoren erfolgte dabei mit Hilfe einer chemometrischen Auswertung des aufgenommenen Kalibrationsdatensatzes (siehe Kap. 7.4.3.1).

Bei den Chloroform-Messungen der 1. Kalibration (Abb. 7.17) ergibt eine lineare Regression der Meßpunkte bei allen sechs Sensoren Korrelationskoeffizienten r von 0,999 oder besser. Der Frequenzverlauf ist über den gesamten Konzentrationsbereich von 0,9 bis 66,1 g/m³ linear. Bei den sechs OFW-Sensoren der 2. Meßreihe (Abb. 7.18) sind die Frequenzänderungen bei der Beprobung mit Chloroform annähernd linear (r gleich 0,964 bis 0,998) mit den stärksten Abweichungen bei Docosanol ($r = 0,766$), das nur sehr geringe Signale zeigt. Daher ist der Fehler hier größer als bei den übrigen Sensoren.

Bei beiden Kalibrationen erhält man für Chloroform eine gute Linearität zwischen den Konzentrationen und den zugehörigen Frequenzänderungen. Die Korrelationskoeffizienten sind bei der zweiten Kalibration jedoch tendentiell schlechter, da der Konzentrationsbereich eingeschränkt wurde. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verschlechtert sich.

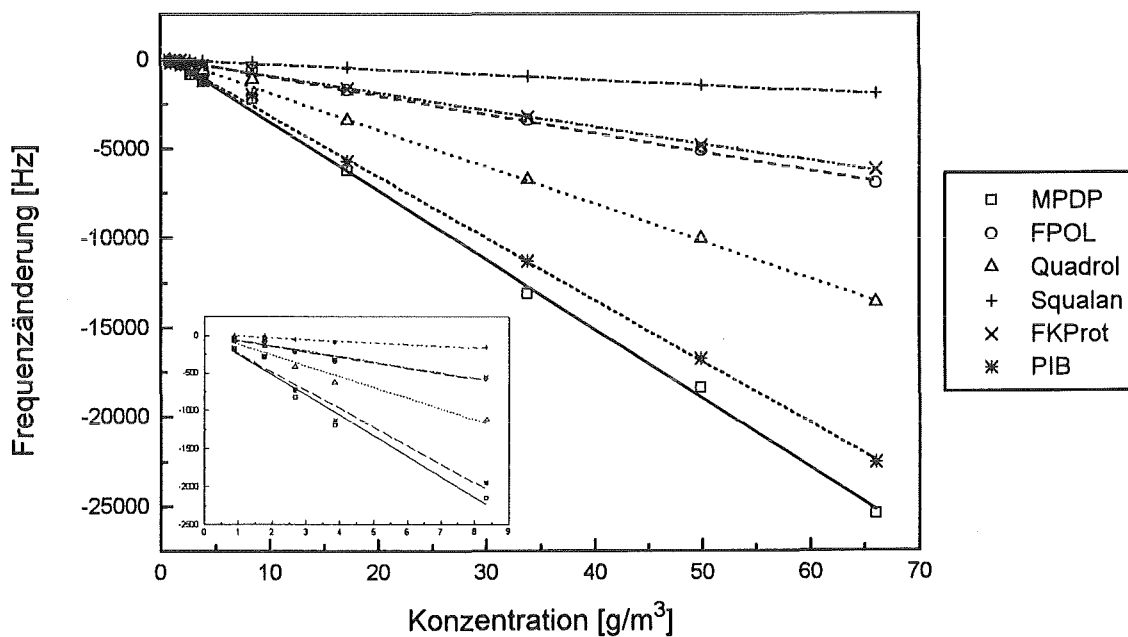


Abb. 7.17: Kalibrationskurven von Chloroform der 1. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient r für MPDP ist 0,999, für FPOL 0,999, für Quadrol 1,000, für Squalan 1,000, für FKProt 1,000 und für PIB 1,000 mit linearer Regression. Der Konzentrationsbereich von 0 bis 9 g/m³ ist vergrößert dargestellt.

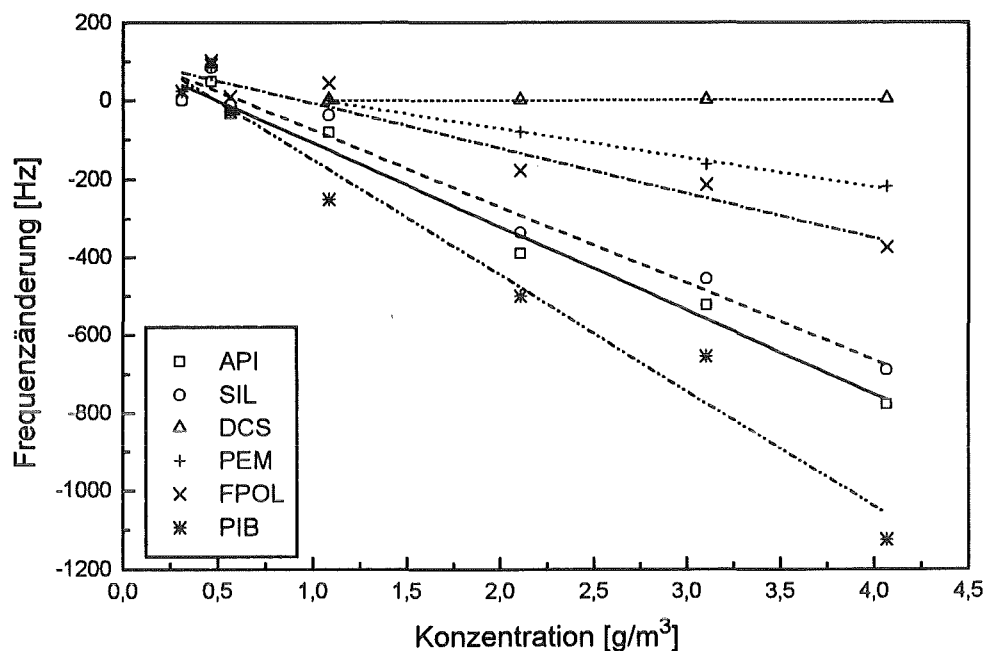


Abb. 7.18: Kalibrationskurven von Chloroform der 2. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient für API ist 0,993, für SIL 0,987, für DCS 0,766, für PEM 0,998, für FPOL 0,964 und für PIB 0,986 mit linearer Regression; eingeschränkter Konzentrationsbereich 0,3 bis 4,1 g/m^3 .

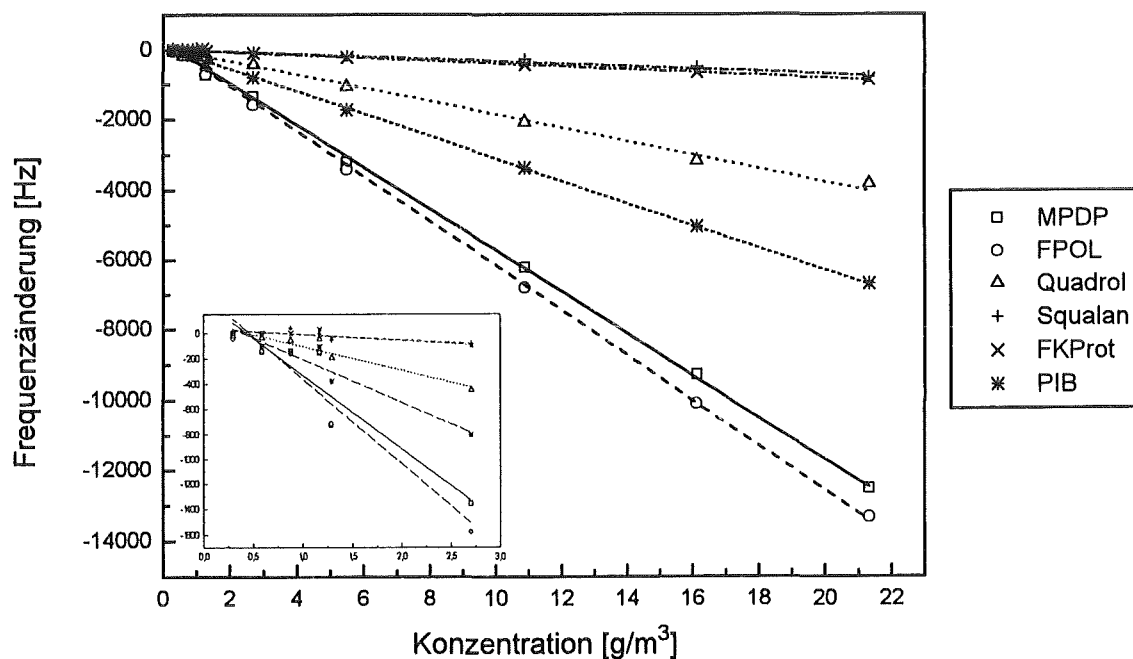


Abb. 7.19: Kalibrationskurven für Ethylacetat der 1. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient für MPDP ist 1,000, für FPOL 1,000, für Quadrol 0,998, für Squalan 0,987, für FKProt_{rot} 0,996 und für PIB 1,000 mit linearer Regression. Der Konzentrationsbereich von 0 bis 3 g/m^3 ist vergrößert dargestellt.

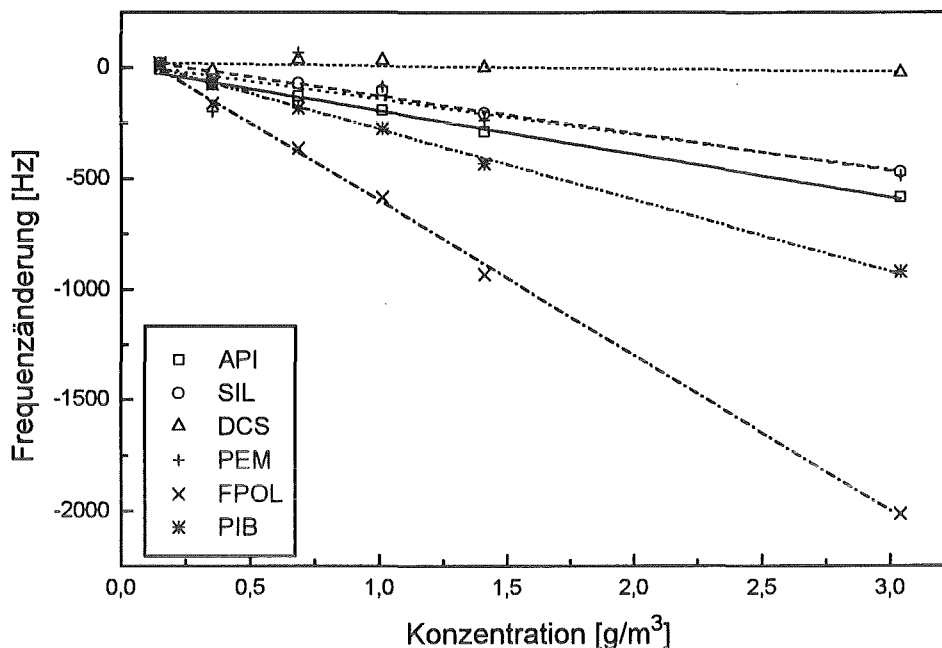


Abb. 7.20: Kalibrationskurven für Ethylacetat der 2. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient für API ist 0,998, für SIL 0,998, für DCS 0,518, für PEM 0,821, für FPOL 0,999 und für PIB 0,999 mit linearer Regression; eingeschränkter Konzentrationsbereich von 0,2 bis 3,0 g/m³.

Auch die Messungen von Ethylacetat bei der 1. Meßreihe (Abb. 7.19) lassen sich über den gesamten Meßbereich von 0,3 bis 21,3 g/m³ durch lineare Regressionskurven beschreiben mit Regressionskoeffizienten von 0,987 bis 1,000. In der 2. Kalibration (Abb. 7.20) zeigen die Sensoren außer DCS und PEM gute Korrelationen mit den Regressionsgeraden von 0,998 bis 0,999. Hierbei weicht der Sensor mit PEM stärker als die übrigen von der Linearität ab ($r = 0,821$). Das Docosanol reagiert wenig empfindlich auf Ethylacetat und hat daher die größten Abweichungen von der Linearität ($r = 0,518$).

Bei der Messung von Methanol zeigen die Meßpunkte der beiden Kalibrationen keinen linearen Zusammenhang (siehe Abb. 7.21 und 7.22). Der Signalverlauf knickt bei Zunahme der Konzentration nach unten ab. Man erhält bogenförmige Kalibrationskurven, die sich annähernd durch eine polynomische Regression 2. Grades beschreiben lassen. Nur bei kleinen Konzentrationen kann man den Verlauf der Meßpunkte im Anfangsbereich der Kalibrationskurven durch lineare Regressionskurven beschreiben.

Die nichtlinearen Zusammenhänge der Kalibrationskurven können auf das Zusammenwirken der verschiedenen Einflußgrößen bei der Anreicherung des Analyten in der Sensorbeschichtung zurückgeführt werden. Hauptsächlich beeinflussen der Masseffekt und die Änderung der elastischen Größen an der Sensoroberfläche die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle (siehe Kap. 4.2.3). Dabei verläuft der Masseneffekt mit zunehmender Konzentration des Analyten linear, die Elastizität wahrscheinlich jedoch nichtlinear, so daß eine gekrümmte Frequenzkurve entstehen kann (siehe Gleichung 3.4). Zusätzlich kann eine Sättigung der Sensorbeschichtung mit dem Analyten ein Abknicken der Kalibrationskurven bei sehr großen Konzentrationen verursachen, so daß höhere Analytkonzentrationen nicht mehr vollständig absorbiert werden können.

Es fällt auf, daß hier bei den beiden Analyten mit den größten Dielektrizitätskonstanten (Wasser und Methanol) nichtlineare Kalibrationskurven auftreten (siehe auch Abb. 7.12). In

Kap. 3.2.4 wurde schon diskutiert, daß ein Einfluß von Analyten mit großen Dielektrizitätskonstanten auf die Kapazitäten des Oszillatorschwingkreises besteht und eventuell nicht zu vernachlässigen ist. Der genaue Zusammenhang der Kapazität mit der Konzentration des Analyten ist jedoch nicht bekannt [Sto 93]. Dennoch können Kapazitätsänderungen im Oszillatorkreis verursacht durch die Sorption des Analyten zudem prinzipiell die Form der Kalibrationskurven mit beeinflussen.

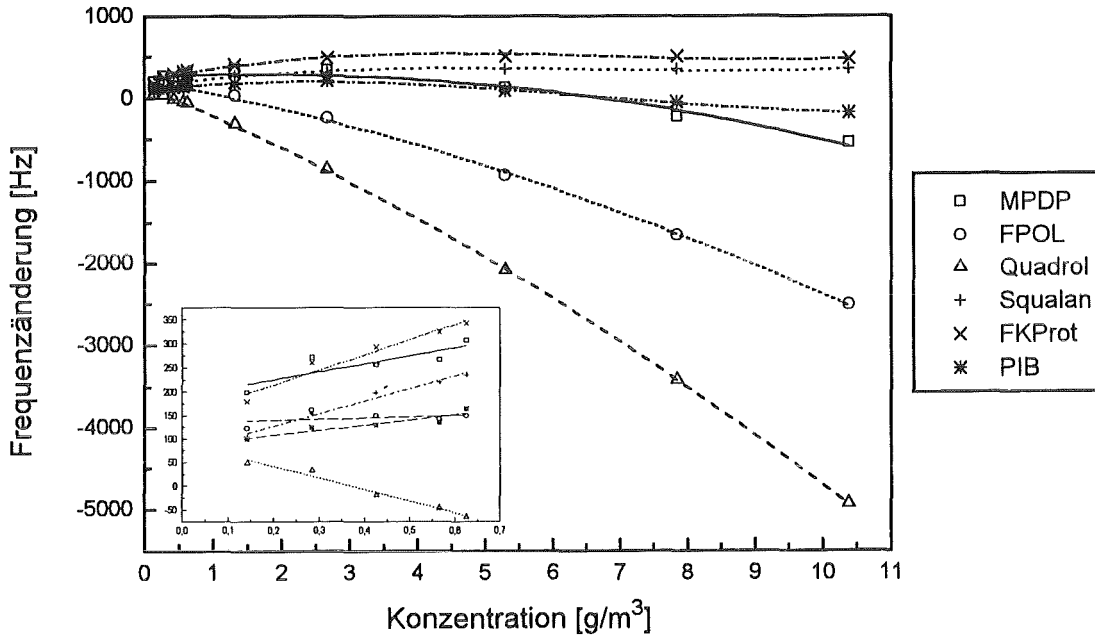


Abb. 7.21: Kalibrationskurven für Methanol der 1. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient für MPDP ist 0,984, für FPOL 0,999, für Quadrol 1,000, für Squalan 0,924, für FKProt 0,933 und für PIB 0,966 mit Anpassung durch Polynom 2. Grades. Der Konzentrationsbereich von 0 bis 0,7 g/m^3 ist vergrößert dargestellt.

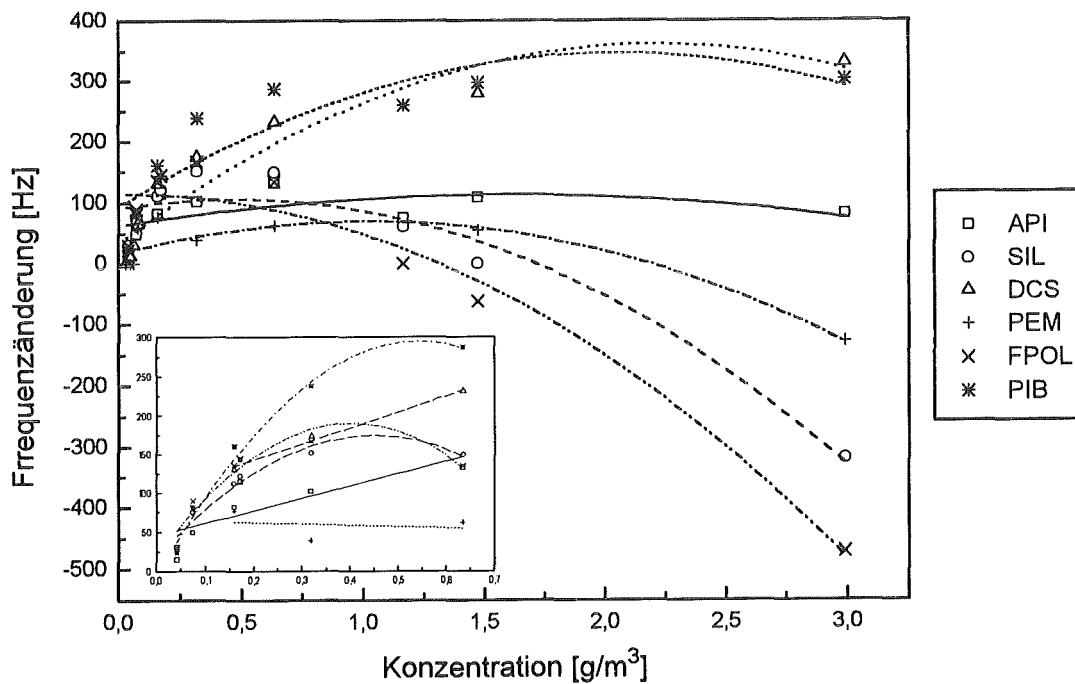


Abb. 7.22: Kalibrationskurven für Methanol der 2. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient für API ist 0,489, für SIL 0,967, für DCS 0,926, für PEM 0,977, für FPOL 0,974 und für PIB 0,872 mit Anpassung durch Polynom 2. Grades. Der Konzentrationsbereich von 0 bis 0,7 g/m^3 ist vergrößert dargestellt.

Die Kalibrationskurven der 2. Kalibration (Abb. 7.22) sind bei Beprobung mit Methanol stärker gekrümmt als bei der 1. Meßreihe (Abb. 7.21). Außerdem können die kleinen Analytkonzentrationen in der ersten Kalibration besser mit linearen Regressionsgeraden korreliert werden als bei der zweiten Meßreihe. Dort zeigt sich auch schon im Anfangsbereich eine Krümmung der Regressionskurven. Der Kurvenverlauf des Sensors mit Apiezon kann nur schlecht durch eine polynomische Anpassung 2. Grades beschrieben werden ($r = 0,489$). Der Sensor zeigt die größte Abweichung, da die Frequenzänderungen über den gesamten Konzentrationsbereich nur sehr klein sind.

Bei der Kalibration von Oktan (Abb. 7.23) besteht wieder ein linearer Zusammenhang zwischen den Meßpunkten und der Konzentration des Analyten. Die Sensoren mit Docosanol und PEM sind nur wenig empfindlich auf Oktan und die Regressionsgeraden haben positive Steigungen, daher sind die Abweichungen hier am größten ($r = 0,418$ bzw. $0,797$). Die Meßpunkte der übrigen vier Sensoren sind jedoch negativ und liegen auf Regressionsgeraden mit Korrelationskoeffizienten von $0,977$ bis $1,000$.

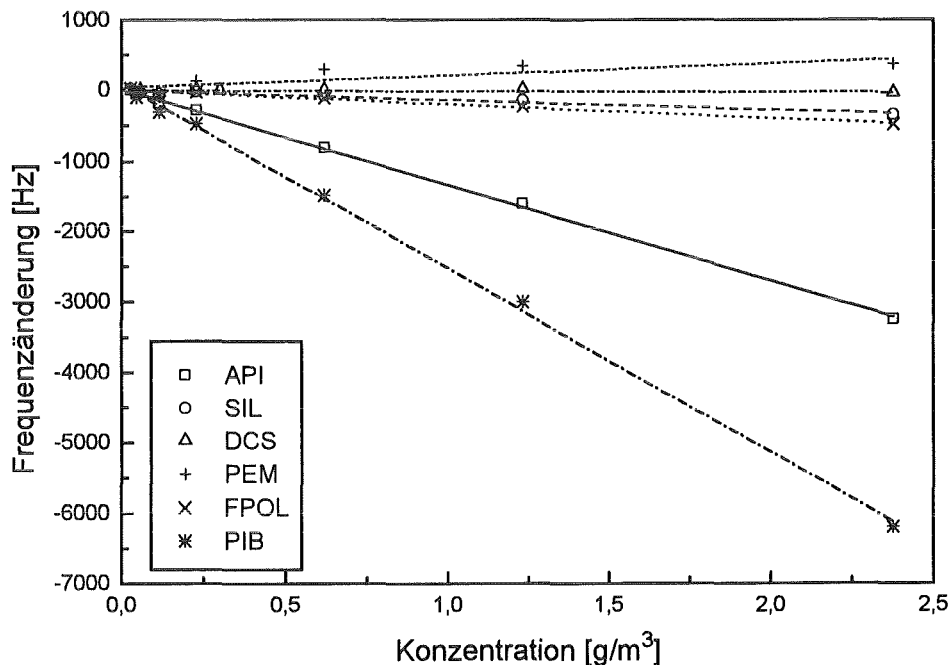


Abb. 7.23: Kalibrationskurven für Oktan der 2. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient für API ist 1,000, für SIL 0,977, für DCS 0,418, für PEM 0,797, für FPOL 0,987 und für PIB 1,000 mit linearer Regression.

Auch bei den Kalibrationskurven für den Analyten Wasser (Abb. 7.24) sieht man noch stärker als beim Methanol den Einfluß der Änderung der elastischen Größen durch die Absorption des Analyten in der Sensorbeschichtung. Alle Frequenzänderungen liegen hier im positiven Bereich. Die Steigungen der Regressionskurven sind bis auf Silar alle positiv. Die Lage der Meßpunkte läßt sich durch eine polynomische Anpassung 2. Grades beschreiben. Bei Silar ist die Abweichung von der angepaßten Regressionskurve mit $0,864$ am größten. Dieser Sensor hat jedoch auch die kleinsten Meßsignale.

Die Kalibrationskurven für die Messung mit Xylol (Abb. 7.25) lassen sich alle durch Regressionsgeraden mit Korrelationskoeffizienten von $0,986$ bis $0,999$ beschreiben. Hier ist wieder ein linearer Zusammenhang zwischen der Frequenzänderung und der Konzentration des Analyten gegeben.

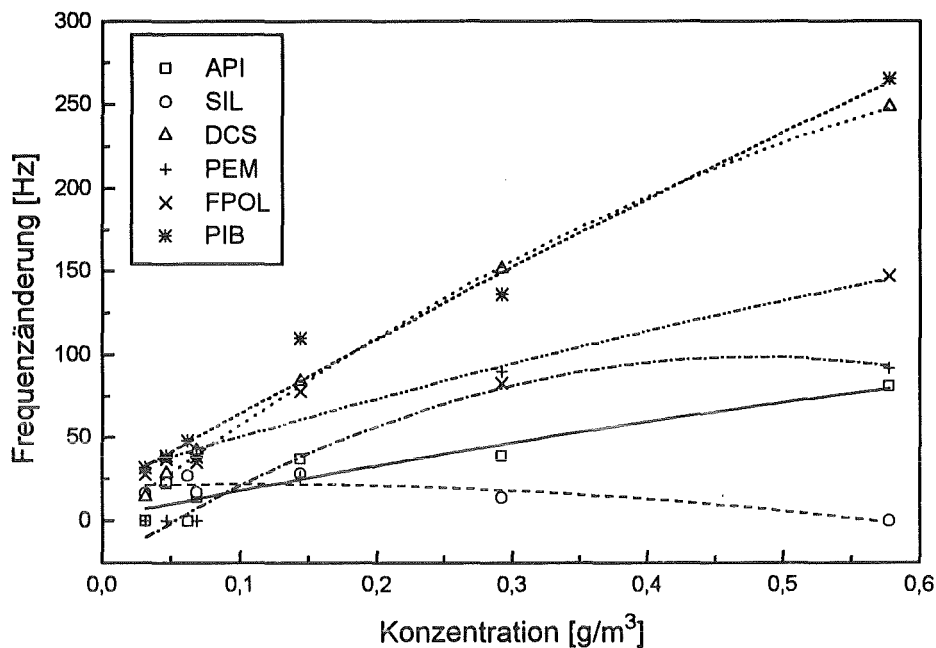


Abb. 7.24: Kalibrationskurven für Wasser der 2. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient für API ist 0,941, für SIL 0,864, für DCS 1,000, für PEM 0,979, für FPOL 0,974 und für PIB 0,989 mit Anpassung durch Polynom 2. Grades.

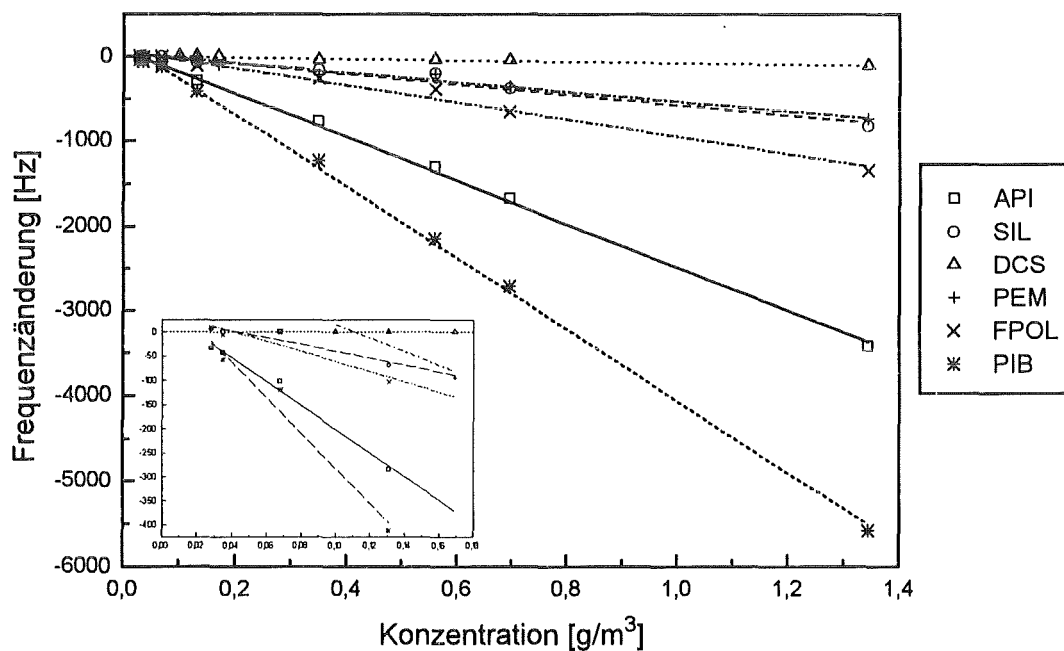


Abb. 7.25: Kalibrationskurven für Xylol der 2. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient für API ist 0,999, für SIL 0,986, für DCS 0,988, für PEM 0,986, für FPOL 0,993 und für PIB 0,999 mit linearer Regression. Der Konzentrationsbereich von 0 bis 0,18 g/m^3 ist vergrößert dargestellt.

Die Kalibrationskurven für die verschiedenen Leitsubstanzen zeigen grundsätzlich unterschiedliche Verläufe, je nachdem welcher physikalische Effekt bei der Absorption des Analyten überwiegt. Hat die Masseänderung auf der Sensoroberfläche den größten Einfluß, erhält man lineare Kalibrationskurven über einen großen Konzentrationsbereich ohne ein Abknicken der Kurve bei hohen Gehalten. Dies beobachtet man bei den meisten Sensoren bei den Messungen mit Chloroform, Ethylacetat, Oktan und bei Xylol. Bei den Reaktionen auf die Analyten Methanol und Wasser erhält man in allen Fällen nichtlineare Kalibrationskurven. Hier überwiegen die Änderungen der elastischen Größen auf der Sensoroberfläche, was sich auch durch positive Frequenzänderungen ausdrückt.

Die im Anhang 9.7 abgebildeten Kalibrationskurven der ersten Meßreihe für die Beprobung mit Oktan, Wasser und Xylol wurden in etwa dem gleichen Konzentrationsbereich gemessen, wie bei der zweiten Kalibration (siehe Tab. 7.12). Der Verlauf der Meßkurven entspricht dabei den hier schon diskutierten Kurvenverläufen für die jeweiligen Analyte.

7.3.2. Nachweisgrenzen

Aus den Steigungen der erhaltenen Kalibrationskurven kann für jeden der verwendeten OFW-Sensoren die Nachweisgrenzen für die entsprechenden Analyten ermittelt werden. Zur Berechnung der Nachweisgrenzen mußten zuerst die Standardabweichungen von Blindwertmessungen der einzelnen Sensoren bestimmt werden. Dazu wurden die Frequenzen der Sensoren bei Durchfluß des Trägergases ohne Analyt aufgezeichnet und aus diesem Grundrauschen nach Abzug der Sensordrift der Blindwert berechnet. Dieser Blindwert liegt zwischen 1,9 Hz bei einem unbeschichteten Sensor und 24,6 Hz bei MPDP (siehe Tab. 7.9 in Kap. 7.1.3.4).

Die Nachweisgrenze c_{\min} nach Kaiser ergibt sich dann durch Einsetzen in Gleichung 5.5 (Kap. 5.4) [Kai 65]:

$$c_{\min} = \frac{3 \cdot \sigma_b}{S} \quad (7.1)$$

Bei den Kalibrationskurven, die nicht über den ganzen Konzentrationsbereich linear sind, wurde für den Anfangsbereich der Kurve mit kleinen Gehalten eine Regressionsgerade berechnet. Es zeigte sich dabei, daß die Kalibrationskurven im Bereich kleiner Konzentrationen überwiegend linear verlaufen. Die kleinsten Werte für die Nachweisgrenze eines Analyten wurden so ermittelt und sind in Tabelle 7.13 aufgelistet unter Angabe der empfindlichsten Sensorbeschichtung. Zusätzlich wird in dieser Tabelle noch die kleinste mit den Sensoren gemessene Konzentration angegeben. Die Nachweisgrenzen liegen dabei unterhalb der geforderten Grenzwerte für die *maximale Arbeitsplatzkonzentrationen* (MAK) [DFG 91]. Die kleinsten detektierten Mengen an Analyt in dem Sensor-Array liegen dabei um den Faktor 5 bis 15 höher als die berechneten Nachweisgrenzen.

Für eine möglichst niedrige Nachweisgrenze ist außer einer großen Steigung der Konzentrationskurve auch ein möglichst geringes Grundrauschen des beschichteten OFW-Sensors notwendig. Daher wurden hier als die sensitivsten Schichten solche Sensoren mit sehr geringen Werten für das Kurzzeitrauschen von 2,1 bis 3,6 Hz bestimmt. Den kleinsten Wert für die Nachweisgrenze erhält man für Oktan mit 3 mg/m^3 bei PIB und den höchsten Wert für Chloroform mit 21 mg/m^3 auch bei PIB. Die untersuchten Leitsubstanzen können also mit den verwendeten Sensoren in ausreichender Empfindlichkeit detektiert werden.

Tabelle 7.13: Berechnete Nachweisgrenzen und kleinste gemessene Konzentrationen der Leitsubstanzen sowie die sensitivste Schicht; MAK - maximale Arbeitsplatzkonzentration [DFG 91].

Analyt	berechnete Nachweisgrenze [mg/m ³]	minimale gem. Konzentration [mg/m ³]	MAK-Wert [mg/m ³]	sensitivste Schicht
Chloroform	21	312	50	PIB
Ethylacetat	14	151	1400	FPOL
Methanol	3	41	260	PPE
Oktan	3	28	2350	PIB
Wasser	7	31	-	SQL
Xylol	5	28	440	API

7.3.3. Netzdiagramme

Um die Fähigkeiten des Sensor-Arrays zu demonstrieren, die einzelnen Analyten voneinander zu unterscheiden, wurden die Steigungen (Sensitivitäten) bzw. Frequenzänderungen der untersuchten Leitsubstanzen mit einem Array aus sechs beschichteten OFW-Sensoren sternförmig aufgetragen. Dabei wurde das größte Signal, unabhängig vom Vorzeichen, auf eins normiert und die übrigen Sensorsignale dazu ins Verhältnis gesetzt. Die gewählten sechs Beschichtungen (API, DCS, FPOL, PEM, PIB, SIL) stehen für ein Sensor-Array mit maximalem Informationsgehalt bei minimaler Sensoranzahl (siehe dazu Kapitel 7.4.3.1). Die entstehenden Polygone können vom menschlichen Auge gut voneinander unterschieden werden. Dies läßt den Schluß zu, daß auch mit Hilfe der Chemometrie die Muster der verschiedenen Leitsubstanzen voneinander getrennt werden können.

In der Abbildung 7.26 sind die Netzdiagramme der Leitsubstanzen dargestellt. Die sechs Achsen können auch mit den dominantesten Wechselwirkungsparametern der jeweiligen Beschichtung charakterisiert werden (siehe dazu Tabelle 7.1 in Kap. 7.1.1). Dabei kann man näherungsweise:

- PIB mit *l* für Dispersions- und geometrische Wechselwirkungen,
- API mit *r* für die Polarisierbarkeit,
- SIL mit *s* für die Polarität,
- DCS mit *a* für die Basizität der Wasserstoffbindung (mit einer geringen Polarität),
- PEM mit *sa* für Polarität und Basizität in vergleichbarer Größenordnung,
- FPOL mit *b* für die Azidität der Wasserstoffbindung

gleichsetzen. Die Parameter für die Polarität und die Basizität der Wasserstoffbindung lassen sich nicht getrennt voneinander in einem Molekül variieren, daher wurde eine sechste Beschichtung und damit eine sechste Achse eingeführt [Gra 91] (siehe Kap. 7.1.1).

Bei den Analyten Chloroform, Oktan und Xylol sind die Dispersionswechselwirkungen am stärksten von allen anderen Wechselwirkungen ausgeprägt. Chloroform zeigt als leicht polarisierbares und polares Molekül auch mittelstarke Reaktionen bei Apiezon und Silar. Die Polygone von Oktan und Xylol sind sich sehr ähnlich und unterscheiden sich nur durch die Achse PEM. Xylol hat als Aromat die größere Polarität und die H-Bindungen sind azider (korrespondierende Wirkung zur Basizität der Beschichtung). Bei Ethylacetat und Methanol zeigt ein mit FPOL beschichteter Sensor die größte Empfindlichkeit. Das FPOL wirkt dabei als starke Wasserstoffbindungs-Säure und kann intermolekulare H-Brückenbindungen ausbilden.

Die beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungs-Azidität und Basizität unterscheiden sich jedoch deutlich von einer Protonen-Transfer-Azidität und Basizität (Lewis Säuren und Basen). Es existiert keine generelle Wechselwirkung, obwohl zwischen diesen beiden Effekten manchmal Übereinstimmungen innerhalb chemischer Familien gefunden werden können [Gra 91]. Bei einer Wasserstoffbindungs-Azidität können die Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander assoziieren, da einige Atome als H-Bindungs-Donatoren und andere als H-Bindungs-Akzeptoren wirken.

Bei den Netzdiagrammen von Wasser und Methanol kann man keine klaren Aussagen über die Art der Wechselwirkungen mit den Analyten machen, da außer dem Masseffekt noch andere Einflußgrößen eine Rolle spielen. In den Kalibrationskurven (siehe Kap. 7.3.1) zeigte sich das nichtlineare Verhalten der Frequenzänderungen mit steigenden Analytkonzentrationen, daher kann sich das aufgetragene Signalmuster mit der Konzentration verändern. Dargestellt wurden hier die Frequenzmuster, die über den größten Konzentrationsbereich unverändert blieben. Bei der Auftragung des Methanolumusters muß man beachten, daß der Nullpunkt des Diagramms nicht im Koordinatenursprung liegt. Die größten Frequenzänderungen sind dabei negativ und die kleinsten sind positiv, da auf das größte Signal normiert wurde. Das Muster von Wasser zeichnet sich durch gleichstarke Wechselwirkungen von Docosanol und PIB aus. Methanol unterscheidet sich von den übrigen Sensitivitätsmustern durch die etwa gleich großen Wechselwirkungen von FPOL und SIL sowie durch die mittelgroßen Signale von API und PEM.

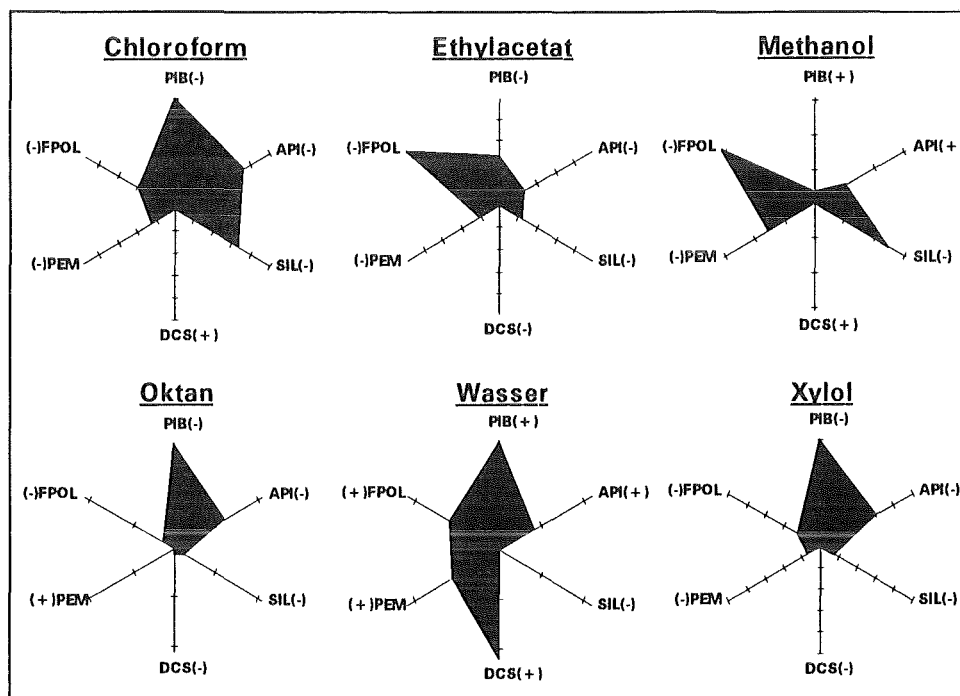


Abb. 7.26: Netzdiagramme der Leitsubstanzen. Aufgetragen sind die Steigungen bzw. Meßsignale der Kalibrationskurven von sechs Beschichtungen. Der Maximalwert wurde auf eins normiert. An den einzelnen Achsen stehen neben dem Namen der Sensorbeschichtung in Klammern die Vorzeichen der Meßsignale. Die Konzentration von Methanol beträgt $2,14 \text{ g/m}^3$ und von Wasser $0,38 \text{ g/m}^3$.

7.4. Messungen von Mehrkomponentenmischungen

Nach der Einzelbestimmung der sechs Leitsubstanzen wurden nun Messungen von mehreren Analyten gleichzeitig durchgeführt. In der verwendeten Gasmischanlage konnten dabei maximal drei Gasströme zusammengemischt und die Reaktion der Sensoren darauf registriert werden. Für die quantitative Auswertung der Multikomponentenmischungen wurden zwei Kalibrationen des Sensor-Arrays durchgeführt, welche die bereits vorgestellten Kalibrationsmessungen für die Einzelkomponenten enthielten (siehe Tab. 7.12 Kap. 7.3.1). Anschließend wurden dann Kalibrationsmodelle mit zwei unterschiedlichen Methoden berechnet. Mit Hilfe des besten Modells konnte jetzt eine Klassifizierung der Proben erfolgen und unbekannte Konzentrationen vorhergesagt werden.

7.4.1. Kalibration

In Kapitel 7.3.1 wurden die Kalibrationskurven für die Messungen der einzelnen Analyten bereits diskutiert. Im weiteren werden nur noch die Ergebnisse der zweiten Kalibration mit 15 Sensoren, 6 Analyten und 60 Kalibrationsproben vorgestellt. Bei dieser Kalibration wurden alle ausgewählten Sensorbeschichtungen verwendet, und es konnte so ein Vergleich der Sensitivitäten auf die Analyten bei den verwendeten Sensoren erfolgen.

Eine Übersicht über die Anzahl und Verteilung der Proben für das zweite Kalibrationsmodell kann der Tabelle 7.14 entnommen werden. Die Konzentrationen in g/m^3 der gemessenen Kalibrationsproben sind in der nachfolgenden Tabelle 7.15 aufgeführt, der Konzentrationsbereich reicht dabei von 0,03 bis $4,07 \text{ g/m}^3$ (siehe Tab. 7.12 in Kap. 7.3.1). Die Messung wurde auf 60 Proben beschränkt, da die Dauer für eine Messung meist eine Stunde betrug und jede Messung zweimal mit unterschiedlich bestückten Sensor-Arrays durchgeführt werden mußte (siehe Kap. 7.2.1). Die Anzahl der Proben wurde eingeschränkt, um die Gesamtdauer der Meßreihe nicht über einen zulangen Zeitraum hinzuziehen, weil die genaue Lebensdauer der einzelnen beschichteten Sensoren noch nicht bekannt waren. Während der Meßreihe fiel auch der mit PEI beschichtete Sensor aus und konnte so nicht mehr in den Signaldatensatz aufgenommen werden (siehe Kap. 7.3.1).

Tabelle 7.14: Verteilung der Proben des Kalibrationsdatensatzes; C - Chloroform, E - Ethylacetat, M - Methanol, O - Oktan, W - Wasser, X - Xylol.

Anzahl der Komponenten	Analyten	Anzahl der Proben
1	Chloroform	7
	Ethylacetat	6
	Methanol	5
	Oktan	6
	Wasser	6
	Xylol	7
	3	X/M/C
O/W/E		9
X/C/W		1
X/E/W		1
O/C/M		1
O/E/M		1
E/C/M		1
		60

Tabelle 7.15: Zusammensetzung der Proben für die Kalibration. Die Proben, die für die Clusteranalyse verwendet wurden, sind in der zweiten Spalte mit Namen verzeichnet.

Probe	Probenname bei PCA	Xylol [g/m ³]	Methanol [g/m ³]	Chloroform [g/m ³]	Oktan [g/m ³]	Wasser [g/m ³]	Ethylacetat [g/m ³]
C3_Xyl1	X1	0,131	0	0	0	0	0
C3_Xyl2	X2	0,349	0	0	0	0	0
C3_Xyl3	X3	0,696	0	0	0	0	0
C3_Xyl4	X4	1,344	0	0	0	0	0
C3_Xyl5		0,028	0	0	0	0	0
C3_Xyl6		0,035	0	0	0	0	0
C3_Xyl7		0,068	0	0	0	0	0
C3_Met1		0	0,159	0	0	0	0
C3_Met2	M1	0	0,318	0	0	0	0
C3_Met3	M2	0	0,634	0	0	0	0
C3_Met4	M3	0	1,472	0	0	0	0
C3_Met5	M4	0	2,989	0	0	0	0
C3_Ch11	C1	0	0	0,567	0	0	0
C3_Ch12	C2	0	0	1,083	0	0	0
C3_Ch13	C3	0	0	2,107	0	0	0
C3_Ch14	C4	0	0	3,107	0	0	0
C3_Ch15	C5	0	0	4,069	0	0	0
C3_Ch16		0	0	0,312	0	0	0
C3_Ch17		0	0	0,465	0	0	0
C3_Mi1	Mix1	0,696	0,634	3,107	0	0	0
C3_Mi2	Mix2	0,349	0,159	1,083	0	0	0
C3_Mi3		1,344	1,472	4,004	0	0	0
C3_Mi4	Mix3	0,131	1,163	0,802	0	0	0
C3_Mi5	Mix4	1,089	0,381	2,511	0	0	0
C3_Mi6	Mix5	0,277	0,191	1,288	0	0	0
C3_Mi7	Mix6	0,219	0,127	3,690	0	0	0
C3_Mi8	Mix7	0,829	0,571	1,699	0	0	0
C3_Mi9	Mix8	0,559	0,508	1,494	0	0	0
C3_Oct1	O1	0	0	0	0,228	0	0
C3_Oct2	O2	0	0	0	0,618	0	0
C3_Oct3	O3	0	0	0	1,231	0	0
C3_Oct4	O4	0	0	0	2,377	0	0
C3_Oct5		0	0	0	0,057	0	0
C3_Oct6		0	0	0	0,114	0	0
C3_Was1	W1	0	0	0	0	0,069	0
C3_Was2	W2	0	0	0	0	0,144	0
C3_Was3	W3	0	0	0	0	0,292	0
C3_Was4	W4	0	0	0	0	0,577	0
C3_Was5		0	0	0	0	0,031	0
C3_Was6		0	0	0	0	0,047	0
C3_Eac1	E1	0	0	0	0	0	0,352
C3_Eac2	E2	0	0	0	0	0	0,685
C3_Eac3	E3	0	0	0	0	0	1,010
C3_Eac4	E4	0	0	0	0	0	1,408
C3_Eac5	E5	0	0	0	0	0	3,041
C3_Eac6		0	0	0	0	0	0,151
C3_Mi10		0	0	0	2,377	0,577	3,041
C3_Mi11		0	0	0	0,618	0,069	0,352
C3_Mi12		0	0	0	1,231	0,144	0,685
C3_Mi13		0	0	0	1,928	0,350	0,817
C3_Mi14		0	0	0	0,491	0,174	0,419
C3_Mi15		0	0	0	0,231	0,465	0,270
C3_Mi16		0	0	0	0,388	0,114	1,166
C3_Mi17		0	0	0	1,467	0,408	0,526
C3_Mi18		0	0	0	0,990	0,234	0,462
C3_Mi19		0	2,388	0	0,743	0	1,037
C3_Mi20		0	0,445	3,189	1,699	0	0
C3_Mi21		0	0,602	3,782	0	0	1,322
C3_Mi22		0,960	0	2,795	0	0,521	0
C3_Mi23		0,420	0	0	0	0,089	2,387

7.4.2. Clusteranalyse

Die ausgewerteten maximalen Frequenzänderungen der OFW-Sensoren wurden nach der Kalibration in eine Signalmatrix übertragen und mit den erhaltenen Daten zunächst eine Clusteranalyse oder Klassifizierung mittels einer PCA-Analyse durchgeführt (siehe dazu Kap. 5.1.). Bei der Hauptkomponentenanalyse wird die Signalmatrix mathematisch in *Principal Components* PC (Hauptkomponenten) zerlegt und diese nach ihrer Wichtigkeit geordnet. Bei einer Auftragung der wichtigsten PC's im zwei- oder dreidimensionalen Raum kann man anhand der Lage der Meßpunkte erkennen, ob die einzelnen Substanzen voneinander unterschieden werden können. Man erwartet, daß sich die verschiedenen Konzentrationen einer Substanz in sogenannten Clusterwolken zusammenfassen lassen. Um einzelne Substanzklassen mathematisch voneinander trennen zu können, dürfen sich diese nicht überschneiden und der Abstand der Punktwolken muß größer sein als die Standardabweichungen der Meßpunkte (Streuung).

In den folgenden zwei Abbildungen 7.27a und b ist die räumliche Verteilung der Meßpunkte der sechs einzeln gemessenen Leitsubstanzen mit unterschiedlichen Konzentrationen zu erkennen. Die Meßpunkte werden durch einen Buchstaben und eine Zahl charakterisiert, wobei eins für die kleinste Konzentration steht (siehe Tab. 7.15). Die Dreikomponenten-Mischungen des Kalibrationsdatensatzes wurden hier nicht in der PCA-Analyse berücksichtigt, damit man die Lage der Cluster für die Einzelsubstanzen besser unterscheiden kann. Abbildung 7.27a zeigt dabei alle berechneten Meßpunkte bei der Auftragung der ersten gegen die zweite Hauptkomponente, den sogenannte *Scores-Plot*. Die Proben mit den kleinsten Gehalten an Analyt liegen in der Nähe des Koordinatenursprungs. Die Punktwolken der einzelnen Substanzen besitzen überwiegend eine keulenartige Form mit einer kleinen Ausdehnung und liegen außer bei Methanol und Wasser auf einer angenäherten Geraden. Dieses Verhalten spiegelt die Form der Kalibrationskurven wieder (Kap. 7.3.1). Bei Methanol und Wasser ergeben sich daher auch abweichende Clusterformen.

Die Lage der Punkte bei kleineren Konzentrationen ist in einer Vergrößerung des Bereichs um den Ursprung herum in Abbildung 7.27b besser zu erkennen. Man erkennt, daß sich der Cluster von Wasser nahe am Ursprung befindet und mit der Punktwolke von Methanol überlappt.

Generell kann man sagen, daß die Substanzen relativ linear in einer Raumrichtung liegen mit einer kleinen Ausdehnung der Clusterwolken senkrecht zur Komponentenrichtung im Vektorraum. Überlappungen zwischen den Clusterwolken führen zu Verwechslungen der Substanzen bzw. Substanzwolken. Im allgemeinen treten diese Überschneidungen jedoch erst bei sehr kleinen Analytkonzentrationen auf. Das System Methanol/Wasser macht eine Ausnahme, da durch die nichtlineare Substanzwolke von Methanol auch bei größeren Analytkonzentrationen eine deutliche Überlappung eintritt.

Bei einer Mischung aus mehreren Analyten liegt die Punktwolke der Mischung in der Regel zwischen den Substanzwolken der einzeln gemessenen Substanzen. Dies wird deutlich in der folgenden Abbildung 7.28, in der die Clusterwolken von Xylol, Methanol und Chloroform aufgetragen sind sowie die Meßpunkte von Mischungen der drei Substanzen in verschiedenen Konzentrationen. Die Mischungen (Mix) werden durch die Nummern 1 bis 9 nach ihrer Reihenfolge im Datensatz repräsentiert (siehe Tab. 7.15). In der Abbildung erkennt man, daß die Mischungen jeweils in dem Vektorraum liegen der durch die Lage der Substanzwolken der drei einzelnen Komponenten mit dem gleichen Konzentrationsbereich aufgespannt wird.

So läßt sich zusammenfassend feststellen, daß mit dem PCA-Algorithmus eine erste qualitative Einschätzung über die Möglichkeiten der gleichzeitigen Bestimmung der untersuchten Substanzen mit dem OFW-Sensor-Array erfolgen kann.

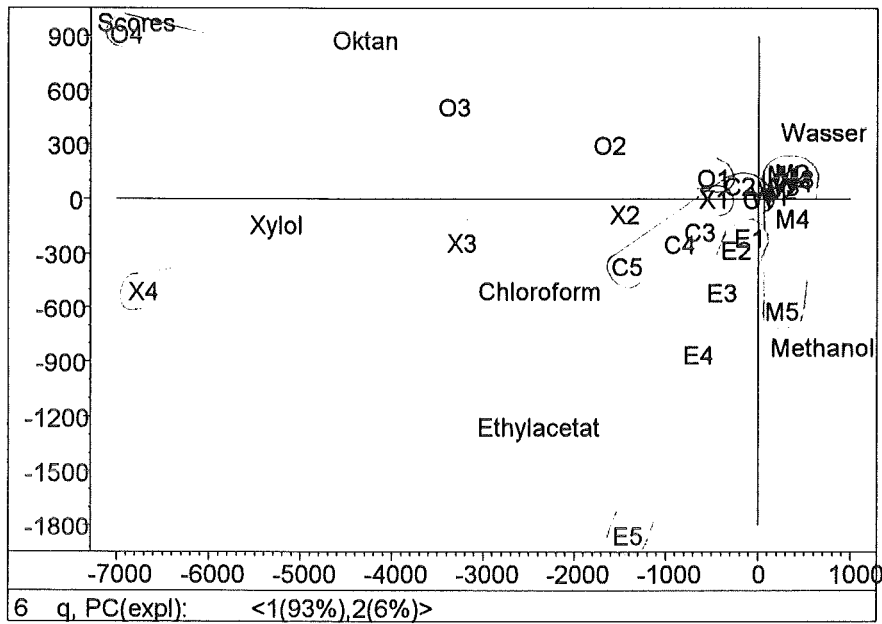


Abb. 7.27a: Scores-Plot der ersten beiden Hauptkomponenten des PCA-Modells von drei Einzelkomponenten mit verschiedenen Konzentrationen. Die Meßpunkte sind mit dem Anfangsbuchstaben des Analyten und Zahlen bezeichnet, wobei von 1 bis 5 die Konzentrationen zunehmen (Tab 7.15). Die Meßpunkte der verschiedenen Analyten wurden zu Punktwolken zusammengefaßt.

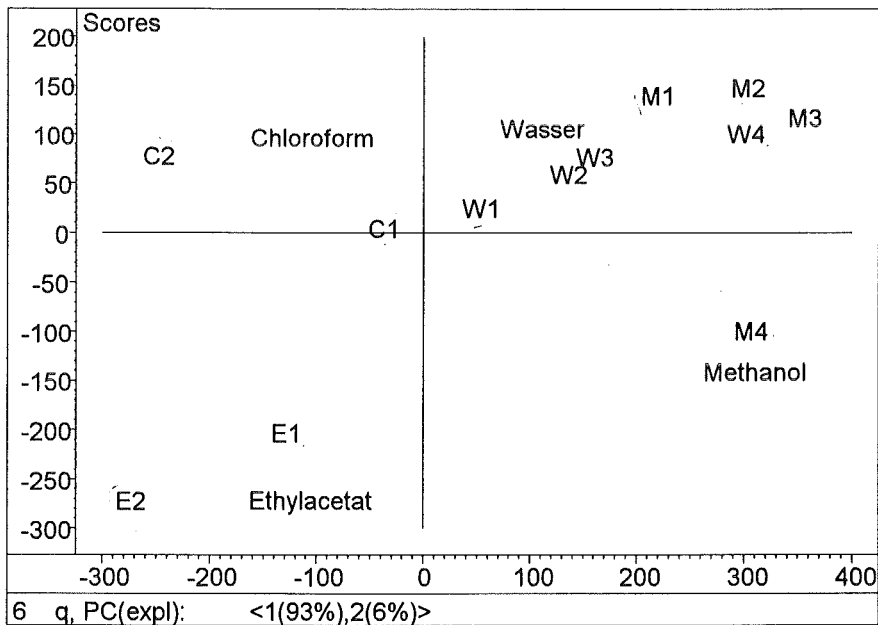


Abb. 7.27b: Vergrößerung des in Abb. 7.27a gezeigten Scores-Plot der ersten beiden Hauptkomponenten des PCA-Modells von drei Einzelkomponenten mit verschiedenen Konzentrationen (siehe Tab. 7.15).

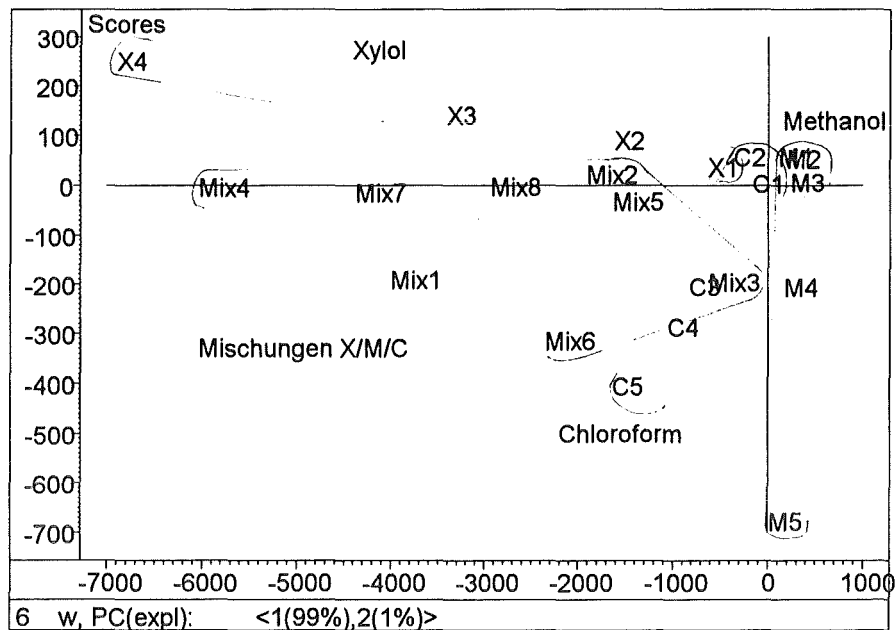


Abb. 7.28: Scores-Plot der ersten beiden Hauptkomponenten des PCA-Modells von Xylol, Methanol und Chloroform sowie mit Mischungen der drei Substanzen (Mix1 - 8). Die Meßpunkte werden mit Zahlen bezeichnet, die der Reihenfolge im Kalibrationsdatensatz entspricht (siehe Tab. 7.15).

7.4.3. Konzentrationsvorhersage

Für die quantitative Analyse des Kalibrationsdatensatzes wurden zwei unterschiedliche Ansätze benutzt. Zum einen wurde die PLS-Analyse eingesetzt, und die Ergebnisse wurden mit den Berechnungen eines neuronalen *Backpropagation*-Netzes verglichen (siehe Kap. 5). Da die Kalibrationskurven bei den Analyten Methanol und Wasser Abweichungen von der Linearität zeigten, wurden bessere Vorhersagen mit dem neuronalen Netz erwartet. Neuronale Netze sind im Gegensatz zu der PLS-Regression besser in der Lage, auch Nichtlinearitäten im Datensatz zu modellieren [Mar 89].

Als Modell wird hier jeweils eine mathematische Berechnung des Kalibrationsdatensatzes bezeichnet, wobei sich die Numerierung aus der chronologischen Reihenfolge der mit verschiedenen Parametern durchgeführten Berechnungen ergab.

7.4.3.1. PLS-Modell

Mit dem Kalibrationsdatensatz aus 60 Proben und 15 Sensoren (siehe Tab. 7.12 u. 7.15) wurden verschiedene PLS-Modelle berechnet, mit denen die Konzentrationen von unbekanntem Proben vorhergesagt werden konnten. Die Qualität der erhaltenen PLS-Modelle konnte dann anhand des Prozentsatzes der erklärten Varianz in den Signal (X)- bzw. Konzentrations (Y)-Daten sowie der Größe der bei der Berechnung verbleibenden Residualmatrix von Y verglichen werden. Dies ist für eine Auswahl der ermittelten PLS-Modelle in Tabelle 7.16 aufgelistet.

Tabelle 7.16: Genauigkeit der modellierten Datenmatrix von verschiedenen Kalibrationsmodellen in %. Die Anzahl der X-Variablen gibt die Anzahl der Sensoren wieder. X(expl.) bzw. Y(expl.) steht für den Anteil der erklärten Varianz in den Signal- bzw. Konzentrationsdaten. Y(res.) ist der Wert der Residualmatrix der Konzentration. ¹ Modell, das nur Xylol, Methanol und Chloroform enthält; ² Modell, das nur Oktan, Wasser und Ethylacetat enthält.

Modell	Anzahl Proben	entfernte Proben	X-Variablen	optimale PC-Zahl	X(expl.) [%]	Y(expl.) [%]	Y(res.)
Cal6a	60	0	15	4	96,0	70,7	0,287
Cal6c	60	4	15	4	98,1	71,9	0,185
Cal6d	60	0	9	8	99,6	77,1	0,257
Cal6e	60	3	9	5	99,2	74,4	0,187
Cal6f	60	0	6	5	99,7	72,5	0,234
Cal6h	60	3	6	5	99,8	74,7	0,191
Cal7e	162	0	8	8	100,0	75,3	0,196
Cal7f	162	2	8	8	100,0	76,5	0,192
Cal7g	162	0	6	5	99,9	65,9	0,242
Cal7h	162	2	6	5	99,9	66,7	0,236
Cal7q ¹	79	0	8	2	98,9	67,2	0,263
Cal7r ²	78	0	8	4	99,8	92,4	0,088

Bei den ersten beiden Modellen Cal6a und Cal6c wurde noch die gesamte Signalmatrix mit 15 Sensoren verwendet. Die vorhandene Varianz im Konzentrationsdatensatz konnte jedoch nur zu 70,7 bzw. 71,9 % von dem PLS-Modell erklärt werden. Nach der Herausnahme von 4 Ausreißern aus dem Datensatz verbesserte sich die erklärte Varianz des PLS-Modells von 96,0 auf 98,1 %. Bei einer Verringerung der Datenmatrix von 15 über 9 auf 6 Sensoren zeigt sich, daß keine wichtige Information verlorengelassen wird, denn die erhaltenen Modelle ohne Ausreißer verbessern sich sogar gegenüber dem Anfangsmodell 6c. Mit dem Modell Cal6h wurde die beste Modellierung der 60 Kalibrationsproben erhalten. Es können 99,8 % der Varianz der X-Daten und 74,7 % der Varianz der Y-Daten beschrieben werden.

Die sechs im Datensatz verbliebenen Sensoren sind dabei mit Apiezon, Docosanol, Fluoropolyol, Polyethylenmaleat, Polyisobutylen und Silar beschichtet. Aus den anfänglichen theoretischen Überlegungen zur Auswahl der Beschichtungen mit Hilfe der LSER-Methode (siehe Kap. 7.1.1) wurde als Fazit erhalten, daß eine Gruppe von sechs Sensoren alle nötigen Informationen enthalten kann. Die mit Hilfe der PLS-Regression reduzierte Sensormatrix stimmt also mit der theoretischen Vorauswahl überein (siehe Tab. 7.1).

Da die Anzahl der gemessenen Kalibrationsproben für die Modellierung eines Systems von sechs Analyten eigentlich sehr gering war, wurden zusätzlich zu den gemessenen interpolierten Meßkurven für die PLS-Analyse verwendet (Tab. 9.5 in Kap. 9.2). Dabei wurden zwischen zwei aufgenommenen Meßkurven einer Substanz oder Substanzmischung mit Hilfe eines Programms 10 neue Meßkurven erzeugt [Büh 94]. So wurden weitere 120 Meßdaten berechnet, von denen 18 für ein Testdatensatz verwendet wurden. Die Approximation der zugehörigen Konzentrationswerte ist jedoch nur unter der Voraussetzung einer Linearität der Signal/Konzentrationskurve in diesem Bereich gegeben. Bei Methanol und Wasser konnten durch die Abweichungen von der Linearität der Kalibrationskurven die Gehalte nur mit einem größeren Fehler als bei den übrigen Leitsubstanzen interpoliert werden.

Für die Modelle Cal7e bis Cal7h wurden zur Berechnung ein Kalibrationsdatensatz von 162 Proben und 8 bzw. 6 Sensoren verwendet. Diese sechs Sensoren waren mit den sechs Beschichtungen versehen, die sich zuvor als optimal erwiesen haben. Da für spätere Vergleiche mit den Ergebnissen eines neuronalen Netzes acht Sensoren benötigt wurden, wurden

zusätzlich für die ersten Berechnungen die Sensoren mit den Beschichtungen Quadrol und Squalan hinzugenommen. Diese beiden Sensoren lieferten nach den genannten sechs optimalsten Beschichtungen die besten Meßsignale und sie gehörten auch zu den grundsätzlich geeigneten Beschichtungen für eine allgemeines Sensor-Array (siehe Tab. 7.1).

Es zeigt sich, daß bei diesen PLS-Modellen fast hundertprozentig (99,9% bzw. 100 %) die Varianz in den Signalmustern erklärt werden konnten. Die Vorhersage der Konzentrationsdaten ist bei dem Acht-Sensor-Modell mit 76,5 % größer als bei den vorangegangenen, bei dem Sechs-Sensor-Modell jedoch mit 66,7 % kleiner. Die Werte der Residualmatrizen liegen in dem gleichen Bereich wie bei den übrigen Modellen. Mit der größeren Anzahl von Kalibrationsproben können also die vorgegebenen Kalibrationsdaten besser modelliert werden, da sich die Statistik verbessert.

Desweiteren sind in der Tabelle 7.16 noch zwei Modelle mit halbierten Datensätzen aufgeführt. Das Modell Cal7q berechnete dabei die Gehalte von Xylol, Methanol und Chloroform und Cal7r die Gehalte von Oktan, Wasser und Ethylacetat. Diese beiden Modelle wurden zum späteren Vergleich mit den Ergebnissen des neuronalen Netzes dazugenommen. Man sieht, daß Cal7r mit 99,8 und 92,4 % die Varianz der Signal- und Konzentrationsmatrix fast im gleichen Maß modellieren kann. Auch der Wert von Y(res.) ist der niedrigste aus der ganzen Tabelle. Die Modellfehler von Cal7q sind größer: Es können 98,9 % der Varianz in den X-Daten und 67,2 % der Varianz in den Y-Daten erklärt werden. Die Abweichungen sind also etwa gleich groß wie bei dem PLS-Modell Cal7h. Daraus wird ersichtlich, daß die ersten drei Substanzen Xylol, Methanol und Chloroform nur mit einem größeren Fehler im Vergleich zu den übrigen drei Analyten berechnet werden konnten.

Die Zusammensetzung der eingesetzten Testproben zur Überprüfung der Konzentrationsvorhersage der Modelle kann aus Tabelle 7.17 entnommen werden. Sie enthalten die Konzentrationen der „unbekannten“ Meßkurven von Einzelkomponenten und Mischungen aus drei Komponenten.

Tabelle 7.17: Zusammensetzung der 18 Testproben zur Validierung der PLS-Modelle.

Probe	Xylol [g/m ³]	Methanol [g/m ³]	Chloroform [g/m ³]	Oktan [g/m ³]	Wasser [g/m ³]	Ethylacetat [g/m ³]
xyl_g5	0,682	0	0	0	0	0
met_g5	0	0,375	0	0	0	0
chl_g5	0	0	1,549	0	0	0
m12_g1	2,923	0,591	0,665	0	0	0
m12_g5	2,187	0,418	0,538	0	0	0
m35_g3	3,597	1,175	1,275	0	0	0
m35_g5	3,325	0,976	1,228	0	0	0
m58_g5	2,142	0,467	0,971	0	0	0
m58_g9	1,847	0,537	0,876	0	0	0
oct_g5	0	0	0	0,684	0	0
was_g5	0	0	0	0	0,341	0
eac_g5	0	0	0	0	0	0,651
m1013_g5	0	0	0	2,030	2,173	0,474
m1013_g8	0	0	0	1,424	2,051	0,412
m1017_g1	0	0	0	2,812	2,294	0,562
m1017_g5	0	0	0	1,898	1,963	0,500
m1317_g5	0	0	0	0,685	1,719	0,376
m1317_g6	0	0	0	0,658	1,677	0,382

Eine Gegenüberstellung der vorhergesagten und der realen Konzentrationen des Testdatensatzes bei Berechnungen mit dem Modells Cal7f findet sich in Tabelle 9.7 im Anhang 9.1. Einige ausgewählte Testproben von Dreikomponentenmischungen mit den geringsten Abweichungen sind zur Verdeutlichung in der Abbildung 7.29 dargestellt. Man erkennt, daß die besten Vorhersagen bei Probe 7 und 8 Abweichungen von $\pm 0,2 \text{ g/m}^3$ liefern. Die größten Fehler zwischen berechneter und eingesetzter Konzentration zeigt dabei insgesamt der Analyt Wasser mit bis zu $0,5 \text{ g/m}^3$.

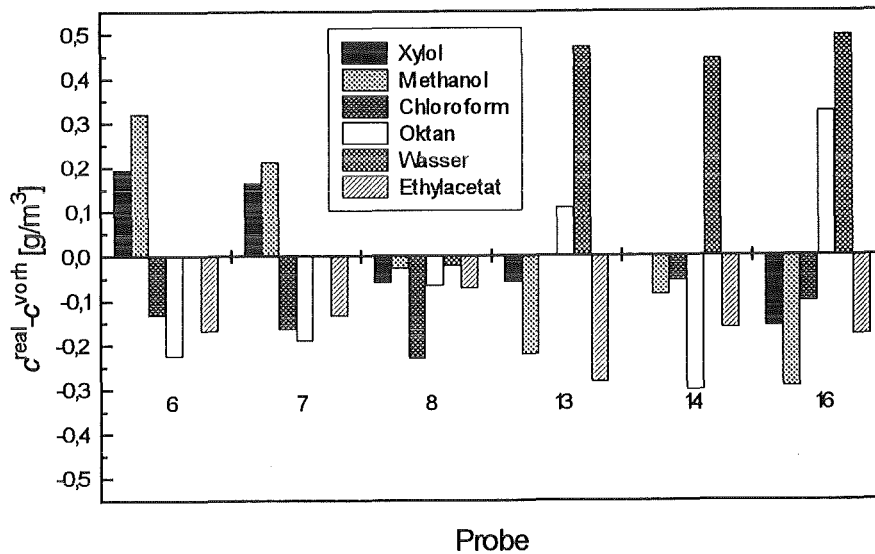


Abb. 7.29: Abweichungen zwischen den realen und vorhergesagten Konzentrationen des PLS-Modells Cal7f bei sechs ausgewählten Testproben (siehe Tab. 9.7 im Anhang).

Ermittelt man die Standardabweichung des mittleren Vorhersagefehlers σ_c (siehe Gleichung 5.7 in Kap. 5.4.2) der Testproben von unterschiedlichen PLS-Modellen, kann die Analysengenauigkeit des Kalibrationsmodells angegeben werden (siehe Tab. 7.18). Der Vergleich der verschiedenen Modelle miteinander zeigt, daß Cal7f mit 162 Kalibrationsproben einen kleineren mittleren Vorhersagefehler für die sechs Leitsubstanzen hat ($\sigma_c = 0,253 \text{ g/m}^3$) als das Modell Cal6f mit 60 Proben ($\sigma_c = 0,707 \text{ g/m}^3$). Das Modell Cal7h mit nur sechs Sensoren zeigt etwas größere Abweichungen als Cal7f mit σ_c gleich $0,319 \text{ g/m}^3$. Der Wert liegt jedoch wesentlich niedriger als die entsprechenden Werte von Cal6h. Dies verdeutlicht nochmals die Tatsache, daß für dieses System von sechs Leitsubstanzen eine größere Anzahl als 60 Kalibrationsproben für eine Berechnung benötigt werden.

Die geteilten Kalibrationsdatensätze der beiden Modelle Cal7q und Cal7r haben insgesamt eine etwas kleinere mittlere Standardabweichung des Vorhersagefehlers von $0,309 \text{ g/m}^3$ als Cal7h, jedoch ist die gesamte Vorhersage nicht besser als die des Modells Cal7f. Bei Betrachtung der einzelnen Werte für die Analyten sieht man, daß mit dem Modell Cal7q schlechtere Vorhersagen im Vergleich zu Modell Cal7f und mit Cal7r, besonders bei Ethylacetat mit $\sigma_c = 0,075 \text{ g/m}^3$, bessere Vorhersagen gemacht werden können.

Tabelle 7.18: Standardabweichungen des Vorhersagefehlers von unbekanntem Testproben mit verschiedenen PLS-Modellen. $\bar{\sigma}_c$ ist der Mittelwert von σ_c über alle 6 Analyten; *Mittelwert aus Cal7q und Cal7r zusammen; bestes Modell kursiv und fett gedruckt.

Modell	Xylol σ_c [g/m ³]	Methanol σ_c [g/m ³]	Chloroform σ_c [g/m ³]	Oktan σ_c [g/m ³]	Wasser σ_c [g/m ³]	Ethylacetat σ_c [g/m ³]	$\bar{\sigma}_c$ [g/m ³]
Cal6h	0,799	0,271	1,267	0,596	0,854	0,457	0,707
Cal7f	0,255	0,198	0,376	0,275	0,271	0,143	0,253
Cal7h	0,448	0,188	0,387	0,360	0,371	0,157	0,319
Cal7q	0,551	0,258	0,517	-	-	-	-
Cal7r	-	-	-	0,249	0,204	0,075	0,309*

In Abbildung 7.30 sind die diskutierten Standardabweichungen des Vorhersagefehlers nochmals grafisch dargestellt. Es wird deutlich, daß das Modell Cal7f mit dem erweiterten Kalibrationsdatensatz und acht Sensoren die besten Vorhersagen macht.

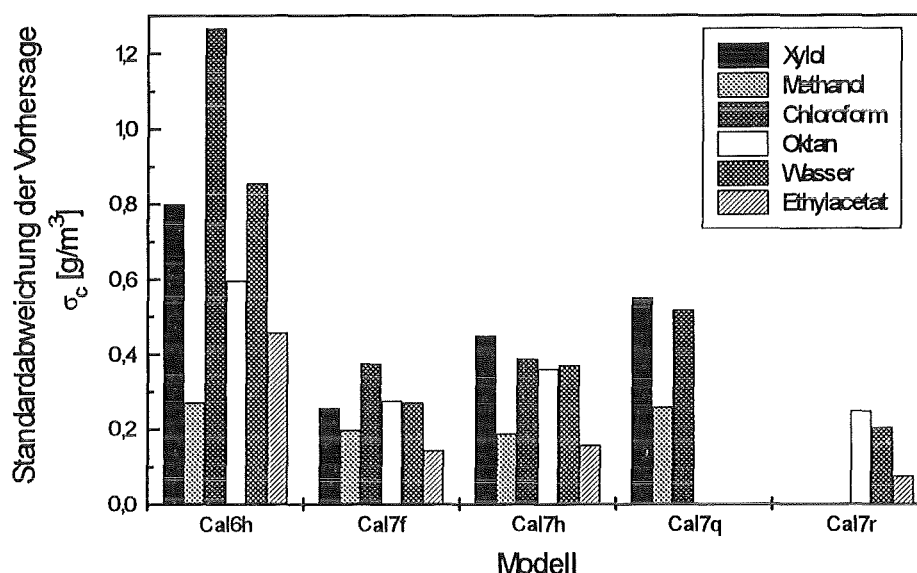


Abb. 7.30: Standardabweichungen des Vorhersagefehlers von unbekanntem Testproben mit verschiedenen PLS-Modellen.

Die einzelnen mittleren Vorhersagefehler σ_c für die multivariate Kalibration mit dem PLS-Modell Cal7f liegen weit höher als die entsprechenden Nachweisgrenzen aus den Kalibrationskurven für die einzelnen Substanzen. Daran erkennt man die Schwierigkeiten die bei der Vorhersage der Datenmatrix mit einem PLS-Modell bestehen. Bei der Clusteranalyse zeigten besonders die Analyten Wasser und Methanol ein nichtlineares Verhalten und bildeten nahe beieinander liegende Substanzwolken (siehe Abb. 7.27b). Eine Zusammenstellung der Nachweisgrenzen bei der univariaten bzw. des mittleren Vorhersagefehlers bei der multivariaten Kalibration σ_c im Vergleich mit den MAK-Werten findet sich in Tabelle 7.19. Die σ_c -Werte sind dabei zwischen 10 (Ethylacetat) und 88mal (Oktan) größer als die Nachweisgrenzen der univariaten Kalibration. Beim Vergleich der mittleren Vorhersagefehler mit den geforderten MAK-Werten sieht man jedoch, daß bis auf Chloroform alle σ_c -Werte der multivariaten Kalibration unterhalb der MAK-Grenzwerte liegen

Tabelle 7.19: Nachweisgrenzen und Standardabweichungen des Vorhersagefehler bei univariater bzw. multivariater Kalibration im Vergleich mit MAK-Werten.

Analyt	Nachweisgrenze univariate K. [mg/m ³]	σ_c multivariate K. [mg/m ³]	MAK-Wert [mg/m ³]
Chloroform	21	376	50
Ethylacetat	14	143	1400
Methanol	3	198	260
Oktan	3	255	2350
Wasser	7	271	-
Xylol	5	255	440

7.4.3.2. Neuronales Netz

Bei dem Einsatz eines neuronalen Netzes zur Modellierung der Kalibrationsdaten wird eine größere Anzahl von Meßproben benötigt als bei den anderen chemometrischen Modellen. Aus diesem Grund wurden auch 120 weitere Meßkurven aus bekannten Daten berechnet (siehe Kap. 7.4.3.1). Der erweiterte Kalibrationsdatensatz wurde jetzt für die Berechnung eines neuronalen *Backpropagation*-Netzes benutzt. Die Verwendung eines neuronalen Netzes zur quantitativen Auswertung versprach verbesserte Vorhersagegenauigkeiten von unbekanntem Proben gegenüber dem PLS-Modell, da das System auch nichtlineare Zusammenhänge zwischen den Signalen und der zugehörigen Konzentration enthält (bei Methanol und Wasser). In Kapitel 7.4.3.3 schließt sich daher ein Vergleich der Ergebnisse des besten PLS-Modells und des besten neuronalen Netzes an.

Die Bestimmung von sechs Analyten nebeneinander erschien bei einer Anzahl von 180 Kalibrationsproben für ein neuronales Netz jedoch immer noch zu kompliziert, so daß das Gesamtsystem in zwei Teilsysteme mit jeweils drei Analyten aufgespalten wurde. Der Kalibrationsdatensatz wurde nun aufgeteilt: Ein Teil enthielt die Proben von Xylol, Methanol, Chloroform und ihrer Mischungen, der zweite Teil bestand aus den Proben von Oktan, Wasser, Ethylacetat und ihrer Mischungen. Mit beiden Datensätzen wurden dann unabhängig voneinander zwei verschiedene neuronale Netze eingelernt.

Die Architektur der verwendeten Netze bestand dabei aus acht Eingangsneuronen, einer Zwischenschicht mit unterschiedlicher Neuronenzahl (5 bis 7) und drei Ausgangsneuronen für jeweils drei Analyten (siehe Bild 5.2 in Kap. 5.3). Die eingelernten Netze wurden anschließend mit dem gleichen Testdatensatz wie bei dem PLS-Modell (Tab. 7.17) überprüft.

Ein Vergleich der Vorhersage von jeweils neun unbekanntem Testproben mit den realen Konzentrationen der besten erhaltenen neuronalen Netze zeigen die Tabellen 9.6 und 9.8 im Anhang. Die Ergebnisse daraus sind nochmals grafisch in Abbildung 7.31 für Xylol, Methanol und Chloroform sowie in Abbildung 7.32 für Oktan, Wasser und Ethylacetat aufgetragen.

Es fällt auf, daß die Abweichungen zwischen den realen und vorhergesagten Konzentrationen bei der Modellierung mit dem neuronalen Netz alle im negativen Bereich liegen. Die vorhergesagten Gehalte der sechs Analyte sind demnach immer höher als die realen. Dabei sind die Fehler bei der Vorhersage von Xylol am größten mit σ_c bis zu 1,0 g/m³. Bei der Modellierung der Datenmatrix für Oktan, Wasser und Ethylacetat sind die Abweichungen bei Oktan und Wasser am größten mit einem mittleren Vorhersagefehler bis zu 0,8 g/m³.

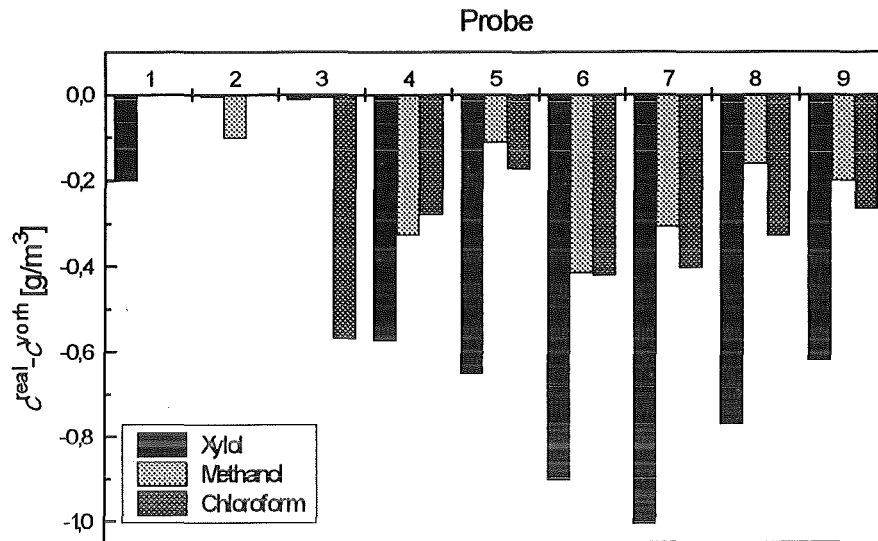


Abb. 7.31: Abweichungen zwischen den realen und vorhergesagten Konzentrationen des Modells NN7 (neurales Netz) mit 9 unbekanntem Testproben (siehe Tab. 9.6 im Anhang).

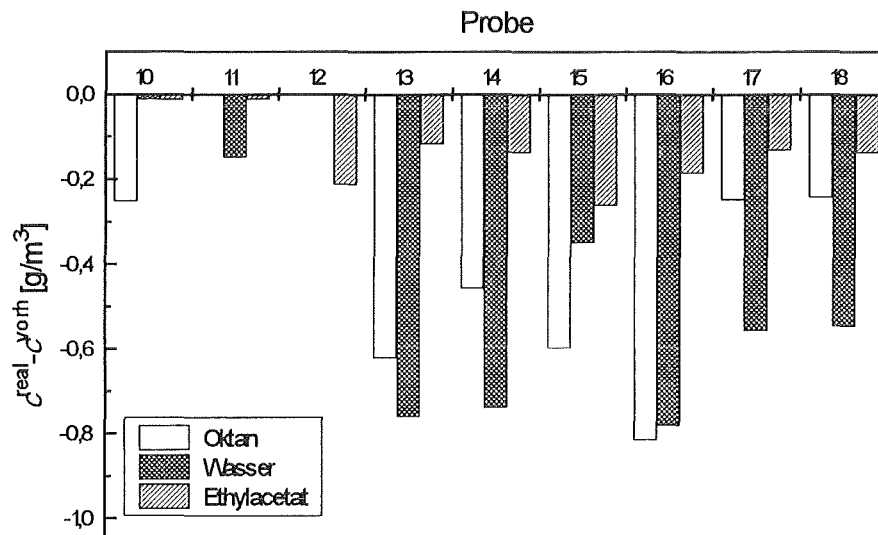


Abb. 7.32: Abweichungen zwischen den realen und vorhergesagten Konzentrationen des Modells NN6 (neurales Netz) mit 9 unbekanntem Testproben (siehe Tab. 9.8 im Anhang).

7.4.3.3. Vergleich Neuronales Netz mit PLS-Modell

Von den eingelernten neuronalen Netzen wurden nun die Standardabweichungen der Vorhersagefehler für die unbekanntes Proben (siehe Tab. 7.20) mit den mittleren Vorhersagefehlern eines PLS-Modells verglichen. Dabei bezeichnet bei den neuronalen Netzmodellen die Zahl hinter der Abkürzung NN die Anzahl der Neuronen in der Zwischenschicht.

Bei der Berechnung mit dem neuronalen Netz wird bei dem ersten System aus X/M/C die Standardabweichung des Vorhersagefehlers bei Zunahme der Knotenanzahl in der Zwischenschicht kontinuierlich besser. In dem zweiten System O/W/E ist die beste Vorhersage mit Modell NN6 erreicht und die Werte für σ_c nehmen bei Erhöhung der Knotenzahl wieder zu. Diese Ergebnisse können mit den mittleren Vorhersagefehlern der Modelle Cal7q und Cal7r des PLS-Algorithmus direkt verglichen werden. Bei diesen PLS-Modellen wurde der Datensatz auch in zwei Dreiersysteme aufgeteilt. Im Vergleich zeigt nun das System aus X/M/C die geringsten Abweichungen beim neuronalen Netz NN7. Die Substanzen O/W/E werden jedoch am besten mit dem PLS-Modell Cal7r vorhergesagt. Da das neuronale Netz unempfindlicher gegenüber Nichtlinearitäten ist, aber eine höhere Probenzahl für die Einlernphase braucht als die PLS-Analyse, sind beim System O/W/E entweder stärkere nichtlineare Verhältnisse gegeben oder zu wenig Eichproben vorhanden.

Ein weiterer Vergleich mit den Ergebnissen des besten PLS-Modells Cal7f für den gesamten Datensatz mit den beiden Einzelergebnissen der besten neuronalen Netze zeigt, daß die Standardabweichungen der Vorhersagefehler von Methanol, Chloroform und Ethylacetat bei den neuronalen Netze kleiner sind als die entsprechenden σ_c -Werte des PLS-Modells. Diese Betrachtungsweise ist aber nicht ganz korrekt und dient nur dem Größenvergleich, da bei dem PLS-Modell der gesamte Datensatz zugleich modelliert wurde. In Abbildung 7.32 sind die Standardabweichungen der Vorhersagefehler von unbekanntes Testproben der hier verglichenen Modelle nochmals grafisch dargestellt.

Tabelle 7.20: Vergleich der Standardabweichungen der Vorhersagefehler von unbekanntes Testproben zwischen PLS-Modell und neuronalem Netz. $\bar{\sigma}_c$ ist der Mittelwert von σ_c über alle 6 Analyten. Die Zahl hinter dem Modell NN bezeichnet die Anzahl der Knoten in der Zwischenschicht; kursiv und fett gedruckt sind die besten Netze; *Mittelwert von σ_c über Modell Cal7q und Cal7r.

Modell	Xylol σ_c [g/m ³]	Methanol σ_c [g/m ³]	Chloroform σ_c [g/m ³]	Oktan σ_c [g/m ³]	Wasser σ_c [g/m ³]	Ethylacetat σ_c [g/m ³]	$\bar{\sigma}_c$ [g/m ³]
NN5	0,569	0,112	0,234	0,283	0,349	0,088	0,273
<i>NN6</i>	0,508	0,144	0,197	0,282	0,316	0,083	0,255
<i>NN7</i>	0,370	0,144	0,190	0,289	0,353	0,083	0,238
Cal7q	0,551	0,258	0,517	-	-	-	
Cal7r	-	-	-	0,249	0,204	0,075	0,309*
Cal7f	0,255	0,198	0,376	0,275	0,271	0,143	0,253

Bei Betrachtung der σ_c -Werte für die eingelernten Kalibrationsproben für die verschiedenen PLS-Modelle und für ein neuronales Netzmodell (NN6), fällt auf, daß die mittleren Vorhersagefehler im allgemeinen schlechter werden (Tab 7.21). Nur das PLS-Modell Cal6h mit 60 Kalibrationsproben hat einen kleineren Vorhersagefehler als bei der Vorhersage der unbekanntes Testproben (siehe Tab. 7.18). Beim Modell NN6 nimmt der Mittelwert von σ_c über alle Analyte jedoch überproportional zu, von $\bar{\sigma}_c = 0,255$ g/m³ auf $\bar{\sigma}_c = 7,876$ g/m³. Dieses letztgenannte Verhalten hängt mit der Anzahl der Proben und der internen Verarbeitung der Daten in dem neuronalen Netz zusammen. Beim neuronalen Netzwerk werden bei der Voraussage von hohen Konzentrationen viel größere Abweichungen erhalten als bei den PLS-

Modellen. Durch die große Anzahl an Kalibrationsproben mit hohen Gehalten vergrößert sich dieser Fehler gegenüber dem kleinen Testdatensatz. Der Grund hierfür liegt in der sogenannten Bereichstransformation für die Ein- bzw. Ausgabe der Konzentrationswerte der Analyten in dem eingesetzten neuronalen Netz. Die verwendete Gleichung (siehe Abb. 5.2 in Kap. 5.3) $y = \tanh(x/2)$ transformiert die internen Netzwerke zwischen 0 und 1 in die Analytkonzentrationen. Bei dem Einsatz dieser Gleichung wird jedoch der Bereich der kleinen Konzentrationen im Netz intern auf einen größeren Bereich abgebildet als der Bereich für Gehalte über 1 g/m^3 . Dieser wird im Vergleich dazu etwas gestaucht wird [Büh 94]. Folglich können die Konzentrationen oberhalb von etwa 1 g/m^3 nicht mit der gleichen Genauigkeit wie die Gehalte unterhalb von 1 g/m^3 bestimmt werden. Für weitere Berechnungen mit einem neuronalen Netz ist es also ratsam den Konzentrationsbereich einzuschränken und eine geeignete Transformationsfunktion zu wählen, die nur den zu erwartenden Konzentrationsbereich vergrößert.

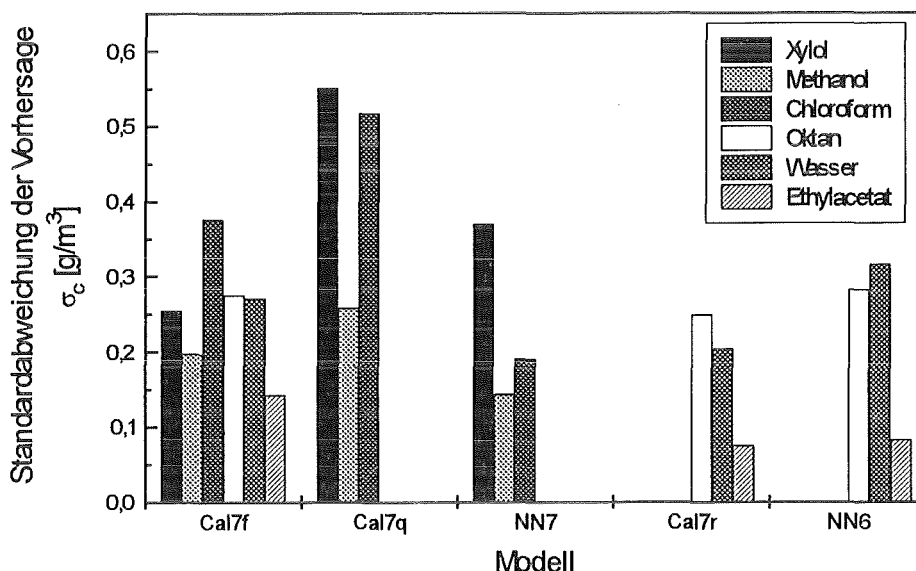


Abb. 7.33: Standardabweichungen des Vorhersagefehlers von unbekanntem Testproben mit verschiedenen Modellen.

Mit 60 Kalibrationsproben konnte schon ein PLS-Kalibrationsmodell für sechs Substanzen berechnet werden, während mit dem erweiterten Kalibrationsdatensatz nur zwei einzelne neuronale Netzmodelle für jeweils drei Substanzen erstellt werden konnten. Ist das neuronale Netz jedoch einmal eingelernt, ist es in der Lage in Sekundenschnelle die Werte für die Konzentrationen zu bestimmen. Außerdem können die im Netz enthaltenen Gewichte einfach auf einem Chip implementieren werden, so daß für die Auswertung kein Computer mehr benötigt wird. Insgesamt liefert die quantitative Auswertung der sechs Leitsubstanzen Chloroform, Ethylacetat, Methanol, Octan, Wasser und Xylol mit dem PLS-Modell Cal7f die besten Ergebnisse von allen verwendeten Modellen für die Standardabweichungen des Vorhersagefehlers.

Tabelle 7.21: Vergleich der mittleren Standardabweichungen des Vorhersagefehlers von eingelernten Proben des Kalibrationsdatensatzes zwischen PLS-Modell und neuronalem Netz. $\bar{\sigma}_c$ ist der Mittelwert von σ_c über alle 6 Analyten. Die Zahl hinter dem Modell NN bezeichnet die Anzahl der Knoten in der Zwischenschicht; *Mittelwert von σ_c über Modell Cal7q und Cal7r.

Modell	Xylol σ_c [g/m ³]	Methanol σ_c [g/m ³]	Chloroform σ_c [g/m ³]	Oktan σ_c [g/m ³]	Wasser σ_c [g/m ³]	Ethylacetat σ_c [g/m ³]	$\bar{\sigma}_c$ [g/m ³]
Cal6h	0,149	0,358	0,679	0,199	0,121	0,219	0,288
Cal7f	0,267	0,293	0,640	0,247	0,362	0,227	0,339
Cal7h	0,446	0,302	0,743	0,333	0,401	0,235	0,410
Cal7q	0,498	0,490	0,914	-	-	-	
Cal7r	-	-	-	0,258	0,285	0,233	0,446*
NN6	1,346	0,201	0,291	14,705	30,562	0,151	7,876

7.4.4. Fehlerbetrachtung

Zur Abschätzung des Fehlers bei der Konzentrationsbestimmung der sechs Leitsubstanzen mit einem OFW-Sensor-Array muß unterschieden werden, ob die gemessenen Frequenzsignale und die Konzentrationsdaten univariat oder multivariat kalibriert wurden. Die Standardabweichungen der Vorhersagefehler bei der multivariaten Kalibration sind von dem gewählten Modell abhängig und wurden bereits in Kapitel 7.4.3 diskutiert. Sie betragen zwischen 0,14 g/m³ und 0,38 g/m³ für die verschiedenen betrachteten Analyten.

In die Berechnung der Nachweisgrenzen für eine univariate Auswertung der Kalibrationsdatenmatrix geht nach Gleichung 5.5 die Standardabweichung der Signal-Blindwertmessung σ_b ein. Dies ist eine Abschätzung der Größe des Kurzzeitrauschens für die einzelnen OFW-Sensoren. Die Werte für die beschichteten Sensoren liegen dabei im allgemeinen zwischen 1,9 Hz und 24,6 Hz (siehe Tab. 7.9).

Desweiteren müssen für die Kalibration die Abweichungen bei der Erzeugung der Lösungsmitteldämpfe und der Bestimmung der Konzentrationen abgeschätzt werden. Für die Erzeugung des Sattdampfes beträgt die Genauigkeit der Temperatureinstellung mit dem Thermostaten $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Die Regelgenauigkeit der Gasströme hat auch einen entscheidenden Einfluß auf die berechneten Analytkonzentrationen. Sie liegt bei den verwendeten Massendurchflußregler bei $\pm 1\%$ vom jeweiligen Endwert. Zur Bestimmung der realen Gasströme wurden die MFR's kalibriert (Kap. 9.4). Die Konzentrationen der Analyte wurden dann mit Hilfe von tabellierten Konstanten für eine Temperatur berechnet (Kap. 9.5). Es können dabei Abweichungen entstehen, wenn die Konstanten nicht mit der gewünschten Temperatur übereinstimmen. Einen großen Einfluß auf die realen Analytkonzentrationen können auch noch die Gasleitungen haben, die die Gasmischanlage mit dem Sensor-Array verbinden. Die Wegstrecke in der eingesetzten Meßapparatur betrug durch die Temperierung des Gasstromes im Wasserbad etwa 7 m. Da überwiegend Teflon als Schlauchmaterial verwendet wurde, sollten kaum Adsorptionen der Analyten an den Wänden stattfinden. Es ist jedoch bekannt, daß auch durch Teflon unter Umständen Gasmoleküle hindurch diffundieren können. In der neuen Gasmischanlage wurde daher gesintertes Teflon oder poliertes Edelstahl eingesetzt. Verluste durch Adsorption oder Diffusion dürften sich jedoch nur bei kleinen Konzentrationen (ppb-Bereich) spürbar auswirken und sind vernachlässigbar. Insgesamt hat wohl die Einstellung der Sattdampftemperatur den größten Einfluß auf die Analytkonzentration und der Gesamtfehler lag etwa im Bereich von $\pm 5\%$.

Neben den Fehlern bei der Gehaltsbestimmung der Meßproben sind darüber hinaus Fehler zu beachten, die während der eigentlichen Messung der Proben auftreten können. Dies sind beispielsweise Temperatureinflüsse auf das Signal, Schwankungen der Spannung,

Verschiebungen der Basislinie (Drift) oder ein nicht optimaler Betriebspunkt der OFW-Sensoren.

Die Temperatureinflüsse auf das Frequenzsignal der OFW-Bauelemente wurden schon in Kap. 3.2.2 näher erläutert. Durch eine Arbeitstemperatur in der Nähe des Temperaturkompensationspunktes der OFW-Bauteile wurden diese Einflüsse klein gehalten. Schwankungen in der Meßtemperatur konnten durch die Verwendung eines großen Temperierbades (5 l) und die Abfuhr der entstehenden Wärme bei Betrieb der Sensoren sowie einer Isolierung des Meßmoduls durch eine Styroporverkleidung vernachlässigt werden. Abweichungen in der Eingangsspannung wurden auch durch den Einsatz einer Präzisionsspannungsquelle mit einer Toleranz von 0,5% ($10 \text{ V} \pm 0,05 \text{ V}$) sehr klein gehalten. Die Verschiebungen der Basislinien der einzelnen Sensoren ergeben sich aus der Alterung der OFW-Sensoren und einer Temperaturdrift. In der Regel nehmen die Driften der Sensoren nach einer Thermostatisierungsphase des Meßmoduls sehr stark ab. Die verbleibenden Verschiebungen der Basislinien können bei einer guten Reversibilität des Meßsignals vor der Bestimmung der Signalhöhe abgezogen werden. So spielt eigentlich nur noch die nicht optimale Einstellung des Betriebspunktes (Phasenlage) der einzelnen OFW-Sensoren eine Rolle. Um die OFW-Bauelemente mit einer möglichst dicken Beschichtung versehen zu können, muß der Oszillatorschwingkreis durch die Einstellung der Kapazitäten insgesamt verstimmt werden. Werden nun die Bauteile nicht bis an ihre Beschichtungsgrenze beschichtet, ist ihr Arbeitspunkt nicht mehr optimal. Bei großen Unterschieden in den Dämpfungen der Beschichtungen (proportional zur Dicke) könnte es sein, daß die einzelnen Sensoren unterschiedlich empfindlich auf einen Analyten reagieren. Diese Empfindlichkeit bezieht sich nicht auf die eigentliche Wechselwirkung mit der Schicht, sondern auf Einbußen in den Frequenzsignalen durch eine veränderte Phasenlage. Zusätzlich kann bei großen Änderungen der Dielektrizitätskonstanten durch die Reaktion mit einem Analyten eine Änderung der Kapazitäten verursacht werden, die wiederum den optimalen Betriebspunkt verändern würde (Kap. 3.2.4). Wie stark sich diese Abweichungen auf das Frequenzsignal auswirken muß noch näher untersucht werden. Eine grobe Abschätzung geht von etwa 10% Signaleinbuße aus.

7.5. Messungen der MCS-Substanzen

Nachdem mit dem OFW-Sensor-Array die Leitsubstanzen qualitativ und quantitativ bestimmt werden konnten, wurden die verschiedenen aus der Literatur bekannten MCS-Substanzen (siehe Tab. 9.1 im Anhang 9.1) gemessen. Anhand der netzförmigen Auftragung der Signale konnten dann die für den Analyt typischen Muster erhalten werden. Aus Vergleichen dieser Muster untereinander konnte in allen Fällen schon mit dem Auge abgeschätzt werden, ob sich die Substanzen voneinander trennen lassen. Aufgrund der großen Anzahl der bekannten MCS-Substanzen wurde keine Kalibration für diese Substanzen durchgeführt. Es konnte jedoch eine qualitative Auswertung, ob dieser Schadstoff mit dem OFW-Sensor-Array detektiert werden kann, erfolgen. Außerdem wurde eine Klassifizierung der unbekannt Substanzen mit Hilfe einer PCA-Analyse erhalten.

7.5.1. Netzdiagramme

In den folgenden Abbildungen 7.34 bis 7.36 sind die für die einzelnen Analyten typischen Empfindlichkeitsmuster von sechs OFW-Sensoren aufgetragen. Die ausgewählten sechs Beschichtungen (API, DCS, FPOL, PEM, PIB, SIL) sind die gleichen die bei der Kalibration der Leitsubstanzen für ein Sensor-Array mit maximalem Informationsgehalt erhalten wurden (siehe Kap. 7.4.3.1). Die entstandenen Muster können also direkt mit den bekannten Mustern der Leitsubstanzen verglichen werden (siehe Abb. 7.26).

Die Kohlenwasserstoffe (KW) in Abbildung 7.34 zeigen alle, außer Hexan, ein sehr ähnliches Muster, das mit dem von Oktan übereinstimmt. Das Hexan hat als die flüchtigste Substanz dieser Reihe ein im Verhältnis zu den anderen Sensoren kleineres Signal bei PIB, daher erscheinen die Reaktionen mit API, SIL, DCS und FPOL größer. Auch die beiden Terpene, Limonen und Pinen, zeigen wie die anderen KW's die größten Empfindlichkeiten mit PIB und etwas geringere Reaktionen bei Apiezon. Da alle betrachteten Kohlenwasserstoffe fast gleiche Empfindlichkeitsmuster besitzen, dürfte eine Trennung der Analyte von Hexan eventuell möglich sein. Die Unterscheidung der anderen Substanzen voneinander wird mit diesem OFW-Sensorsystem jedoch wahrscheinlich nicht gelingen.

Das Empfindlichkeitsmuster von Butanol, Butylacetat und Etoxyethylacetat kann mit dem Netzdiagramm von Methanol verglichen werden (siehe Abb. 7.35). Die drei genannten MCS-Substanzen zeigen als Übereinstimmung eine große Frequenzänderung bei dem mit FPOL beschichteten Sensor. Ansonsten unterscheiden sie sich sehr stark voneinander. Beim Vergleich des Musters von Methanol mit dem von Butanol zeigen sich nur Gemeinsamkeiten in der Stärke des Ausschlags bei den mit FPOL und SIL beschichteten Sensoren. Insgesamt sind die Signalmuster der beiden Alkohole aber sehr unterschiedlich. Durch die großen Unterschiede in den Netzdiagrammen von Butanol, Butylacetat und Etoxyethylacetat müßte es möglich sein, diese Analyte mit dem OFW-Sensor-Array nebeneinander nachzuweisen.

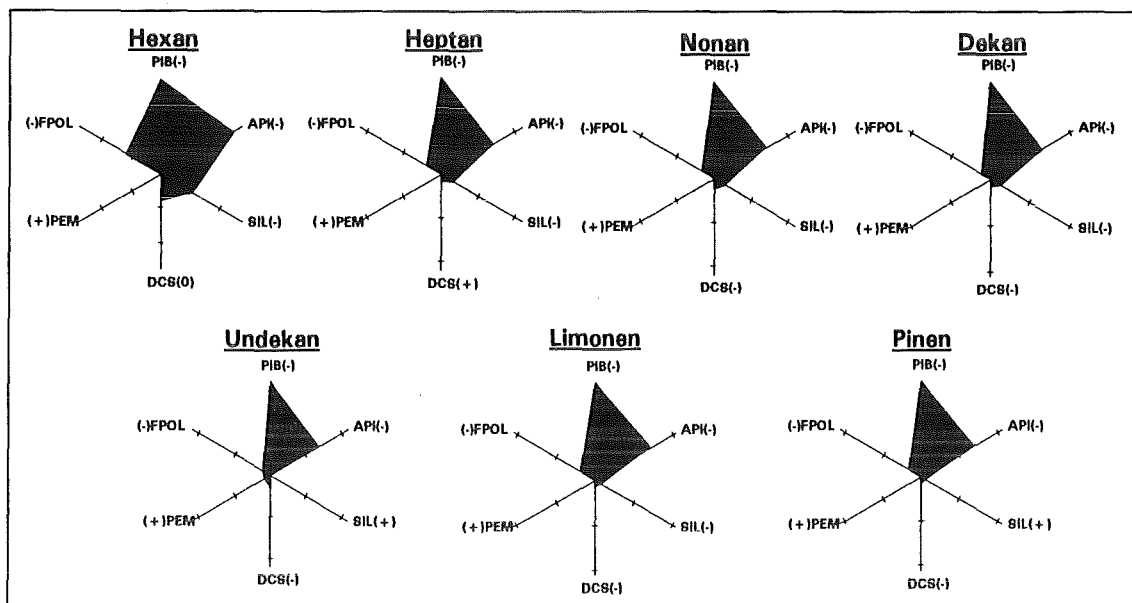


Abb. 7.34: Netzdiagramme von verschiedenen Aliphaten und zwei Terpenen (Limonen, Pinen). Aufgetragen sind die normierten Frequenzänderungen von sechs Beschichtungen. Der Maximalwert wurde auf eins normiert; Konzentration Hexan = $0,360 \text{ g/m}^3$, Heptan = $0,500 \text{ g/m}^3$, Nonan = $0,542 \text{ g/m}^3$, Dekan = $0,600 \text{ g/m}^3$, Undekan = $0,260 \text{ g/m}^3$, Limonen = $0,574 \text{ g/m}^3$ und Pinen = $0,578 \text{ g/m}^3$.

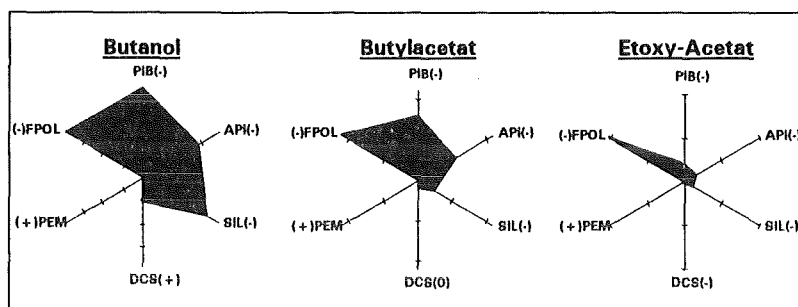


Abb. 7.35: Netzdiagramme von Butanol, Butylacetat und Etoxyethylacetat. Aufgetragen sind die normierten Frequenzänderungen von sechs Beschichtungen. Der Maximalwert wurde auf eins normiert; Konzentration Butanol = $0,300 \text{ g/m}^3$, Butylacetat = $0,475 \text{ g/m}^3$ und Etoxyethylacetat = $0,277 \text{ g/m}^3$.

Die Netzdiagramme der Aromate sind in Abbildung 7.36 dargestellt. Es zeigen sich viele Übereinstimmungen in den Empfindlichkeitsmustern. Die größten Signale erhält man bei dem mit PIB beschichteten Sensor und das zweitstärkste Signal bei Apiezon. Dieses Verhalten ist sehr ähnlich wie bei den Kohlenwasserstoffen. Eine Unterscheidung gelingt eventuell über den Sensor der mit DCS beschichtet ist. Bei den drei Isomeren von Xylol zeigen das ortho- und meta-Xylol ein nahezu gleiches Muster. Das para-Xylol unterscheidet sich jedoch signifikant über die Wechselwirkung mit DCS. Die beiden Isomere Trimethylbenzol und Mesitylen können durch die Größe ihres Signals mit PEM unterschieden werden. Innerhalb der Aromaten können mit Sicherheit die beiden Isomere des Trimethylbenzols, das p-Xylol sowie das Toluol von den übrigen Analyten unterschieden werden.

Rein qualitativ konnten so anhand der erhaltenen Empfindlichkeitsmuster schon die Möglichkeiten des Nachweises der einzelnen MCS-Substanzen nebeneinander diskutiert werden. Bei den Analyten, die sehr ähnliche Muster zeigen, könnte für den Einsatz in der Praxis auch der Nachweis eines Summenparameters für bestimmte Substanzklassen genügen.

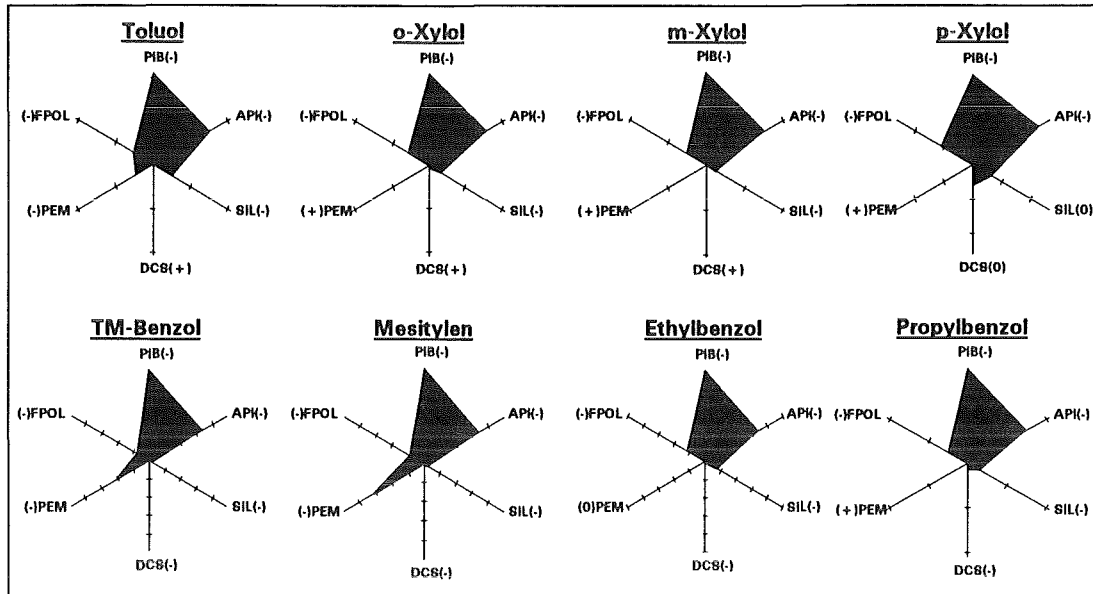


Abb. 7.36: Netzdiagramme von verschiedenen Aromaten. Aufgetragen sind die normierten Frequenzänderungen von sechs Beschichtungen. Der Maximalwert wurde auf eins normiert; Konzentration Toluol = $0,380 \text{ g/m}^3$, die Isomere von Xylol = $0,440 \text{ g/m}^3$, Trimethylbenzol = $0,509 \text{ g/m}^3$, Mesitylen = $0,507 \text{ g/m}^3$, Ethylbenzol = $0,440 \text{ g/m}^3$ und Propylbenzol = $0,507 \text{ g/m}^3$.

Für die Aliphaten Hexan, Heptan, Nonan und Dekan konnten aus weiteren Frequenzmessungen bei verschiedenen Konzentrationen die Nachweisgrenzen bestimmt werden (Gleichung 7.1 in Kap. 7.3.2). Sie sind in Tabelle 7.22 aufgelistet. Dabei liegen die berechneten Werte unterhalb der geforderten Werte für die maximale Arbeitsplatzkonzentrationen. Es zeigt sich, daß je größer das Molekulargewicht eines Analyten innerhalb einer Substanzklasse wird, desto empfindlicher kann er detektiert werden (gravimetrischer Sensor).

Tabelle 7.22: Nachweisgrenzen der Aliphaten [DFG 91].

Analyt	berechnete Nachweisgrenze $[\text{mg/m}^3]$	MAK-Wert $[\text{mg/m}^3]$	sensitivste Schicht
Hexan	149	180	API
Heptan	60	2000	PIB
Nonan	12	-	PIB
Dekan	5	-	DCS

7.5.2. Clusteranalyse

In dem bekannten Kalibrationsdatensatz für die Leitsubstanzen wurden jetzt unbekannte MCS-Substanzen (Butanol, Butylacetat, Dekan, Mesitylen, Pinen, Toluol) als Vertreter ihrer Substanzklassen aufgenommen und eine PCA-Analyse durchgeführt (siehe Kap. 7.4.2). Damit sollte getestet werden, ob die unbekannt Analyten anhand ihrer Wechselwirkungen mit den OFW-Sensoren in die richtigen Substanzklassen eingeordnet werden können.

In Abbildung 7.37a und b sind die ersten beiden Hauptkomponenten einer Clusteranalyse mit den zusätzlichen MCS-Substanzen aufgetragen. Bei den Leitsubstanzen wurde das Wasser nicht bei der Modellberechnung berücksichtigt, um die Zuordnung zu vereinfachen. Es zeigt sich, daß die beiden Meßpunkte von Dekan (Dec) und Pinen (Pin) in der Clusterwolke von Oktan zu liegen kommen. Das Mesitylen (Mes) als ein Aromat liegt in der Nähe der Xylol-Punkt wolke. Um die anderen Substanzen besser erkennen zu können, wurde in Abbildung 7.37b der Raum um den Koordinatenursprung vergrößert dargestellt. Man erkennt so, daß das Butylacetat (Bac) in der Clusterwolke des Ethylacetat liegt. Die Position des Toluols ist auch sehr nahe an der Punkt wolke des Xylols. Die größte Abweichung ist bei der Modellierung des Butanols gegeben, denn es liegt in der Nähe des Ursprungs aber nicht in der Nähe der Clusterwolke von Methanol.

Dieses Ergebnis deutet daraufhin, daß im allgemeinen die unbekannt MCS-Substanzen recht gut anhand ihrer Wechselwirkungen zu den gemessenen Leitsubstanzen (Substanzklassen) zugeordnet werden können.

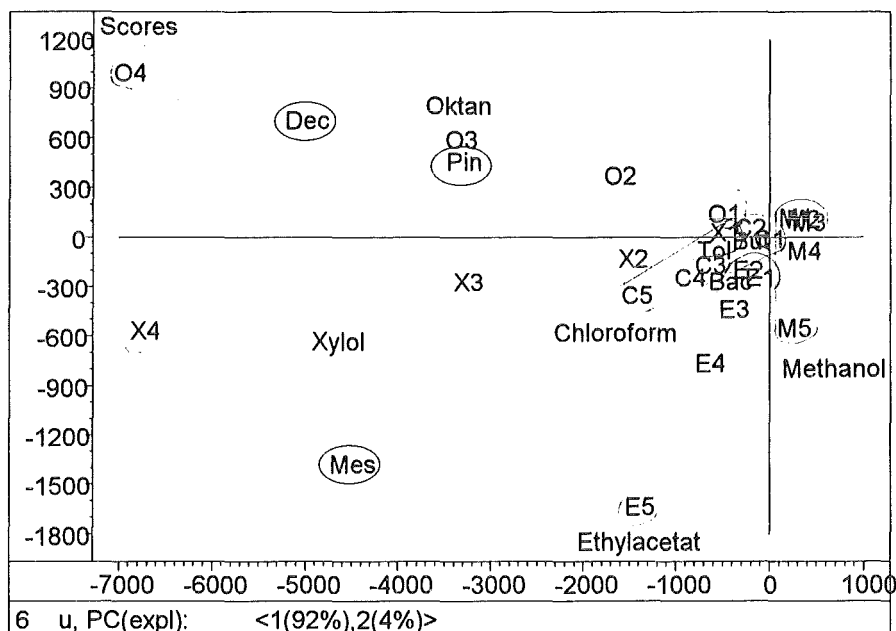


Abb. 7.37a: Scores-Plot der ersten beiden Hauptkomponenten eines PCA-Modells ohne Mischungen mit sechs unbekannt MCS-Substanzen. Die Meßpunkte sind mit dem Anfangsbuchstaben des Analyten und Zahlen bezeichnet, wobei von 1 bis 5 die Konzentrationen zunehmen (Tab. 7.15). Die Konzentrationen der MCS-Substanzen entsprechen den Gehalten bei den Netzdiagrammen. Die Meßpunkte der verschiedenen Analyten wurden zu Clusterwolken zusammengefaßt.

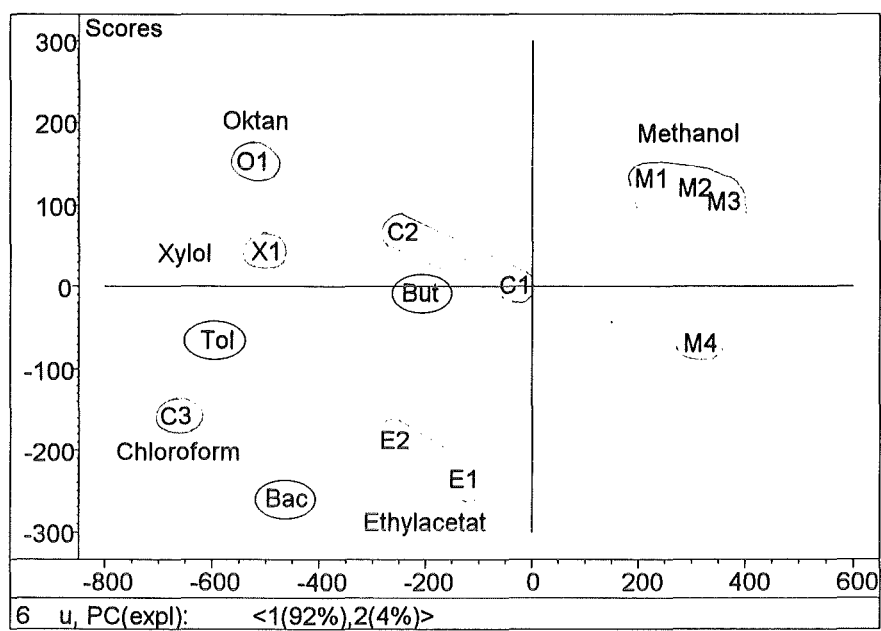


Abb. 7.37b: Vergrößerung des in Abb. 7.37a gezeigten Scores-Plot der ersten beiden Hauptkomponenten eines PCA-Modells mit sechs unbekanntem MCS-Substanzen.

7.6. Benzol

Ergänzend zu den MCS-Substanzen wurde auch die Möglichkeit der Detektion eines krebserzeugenden Schadstoffes, des Benzols, mit dem OFW-Sensor-Array untersucht. Die kontinuierliche Überwachung des Gehaltes an Benzol ist z.B. an Tankstellen gefragt, um mögliche Leckagen schnell detektieren zu können. Nach der TA (Technische Anleitung) Luft darf die Gesamtkonzentration von karzinogenen Stoffen wie Benzol bei Emissionen den Grenzwert von 5 mg/m^3 nicht überschreiten [TA 86].

Mit einem Sensor-Array, das sechs Sensoren mit den Beschichtungen MPDP, FPOL, Quadrol, Squalan, FKP_{rot} und PIB enthielt, wurden verschiedene Konzentrationen von Benzol gemessen und die Nachweisgrenze bestimmt (siehe auch Kap. 7.3.2). Die erhaltenen Meßpunkte für Benzol können mit Regressionsgeraden angenähert werden (Abb. 7.38). Die Korrelationskoeffizienten der jeweiligen Anpassung betragen dabei für MPDP 0,999, für FPOL 0,986, für Quadrol 0,997, für Squalan 0,897, für FKP_{rot} 0,913 und für PIB 0,996.

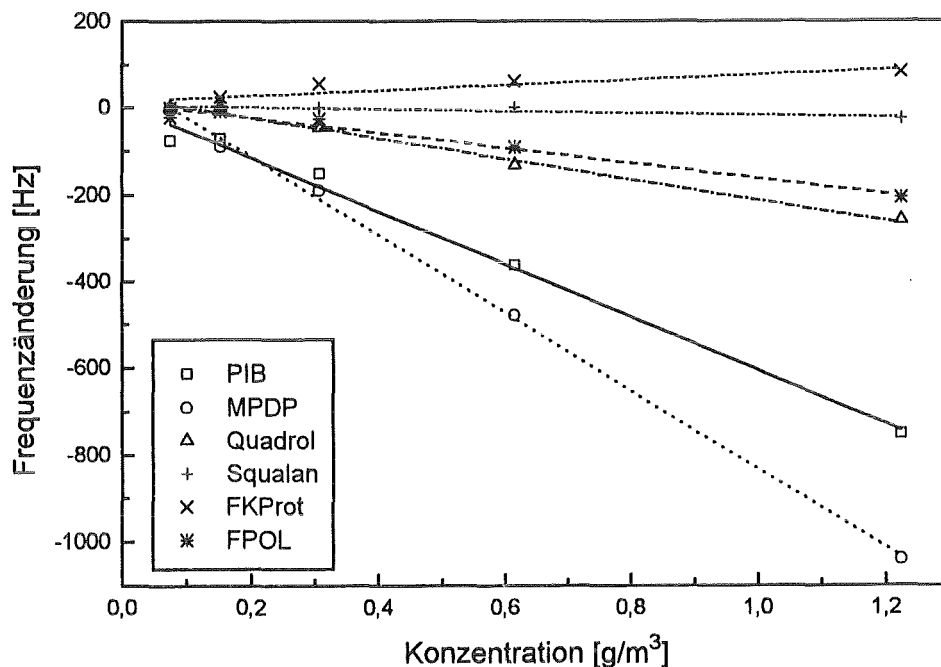


Abb. 7.38: Kalibrationskurven für Benzol bei 30°C. Aufgetragen sind die Frequenzänderungen von sechs OFW-Sensoren mit r für PIB = 0,996, für MPDP = 0,999, für Quadrol = 0,997, für Squalan = 0,897, für FKP_{rot} = 0,913 und für FPOL = 0,986 bei linearer Regression der Signal/Konzentrationsdaten.

Trägt man nun die Steigung der Kalibrationskurven netzförmig auf und verbindet die Signale zu einem Polygon erhält man die Abbildung 7.39. Dabei zeigt die Achse von MPDP, das nach der LSER-Theorie (Tab. 7.1 in Kap. 7.1.1) eine große Polarisierbarkeit besitzt, den größten Ausschlag. Das zweitstärkste Signal ergibt die Reaktion mit PIB, welches mit starken Dispersions- und geometrischen Wechselwirkungen identifiziert werden kann. Diese Wechselwirkungen sind typisch für ein aromatisches System.

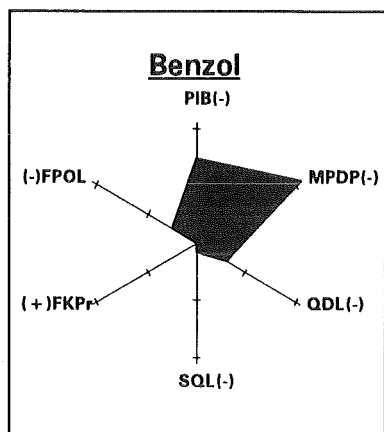


Abb. 7.39: Netzdiagramm von Benzol. Aufgetragen sind die auf 1 normierten Steigungen von sechs OFW-Sensoren.

Die Berechnung der Nachweisgrenze (Gleichung 7.1 in Kap. 7.3.2) ergibt einen Wert von 18 mg/m^3 mit PIB als sensitivster Schicht (Tabelle 7.23). Die kleinste nachweisbare Konzentration mit dem obigen Sensorsystem war dabei 104 mg/m^3 . Die berechnete Nachweisgrenze liegt jedoch um den Faktor 3,6 über dem geforderten Grenzwert für Immissionsmessungen von 5 mg/m^3 . Beim Vergleich mit den Nachweisgrenzen für die Leitsubstanzen zeigt sich, daß der hier mit einem anderem Sensor-Array erhaltene Wert in der gleichen Größenordnung liegt.

Tabelle 7.23: Nachweisgrenze und kleinste gemessene Konzentration von Benzol; TA - technische Anleitung [TA 86].

Analyt	berechnete Nachweisgrenze $[\text{mg/m}^3]$	kleinste gem. Konzentration $[\text{mg/m}^3]$	TA Luft $[\text{mg/m}^3]$	sensitivste Schicht
Benzol	18	104	5	PIB

7.7. Methan

Ein weiterer Analyt wurde auf seine Detektionsmöglichkeiten mit dem OFW-Sensorsystem getestet. Die Anregung zur Messung von Methan kam aus der Bergbauindustrie. Dort werden z.B. einfache und kontinuierlich arbeitende Sensoren zur Warnung vor einer Explosionsgefahr gebraucht. Es wurde daher ein mit mehreren OFW-Sensoren bestücktes Sensor-Array mit Methan in verschiedenen Konzentrationen beprobt und analysiert (Abb. 7.40). Durch die erhaltenen Meßpunkte wurden anschließend Regressionsgeraden gelegt. Die jeweiligen Korrelationskoeffizienten betragen bei einer linearen Regression bei FPOL 0,988, bei Quadrol 0,980, bei FKP_{rot} 0,968, und bei PIB 0,988. Die beiden übrigen Sensoren, die mit MPDP und Squalan beschichtet waren, zeigten keine Frequenzänderungen bei der Beprobung mit Methan in verschiedenen Konzentrationen. Die Meßsignale waren bei allen Sensoren recht klein (max. 130 Hz), so daß sich hier kleine Abweichungen stärker bemerkbar machten als bei größeren Signalen.

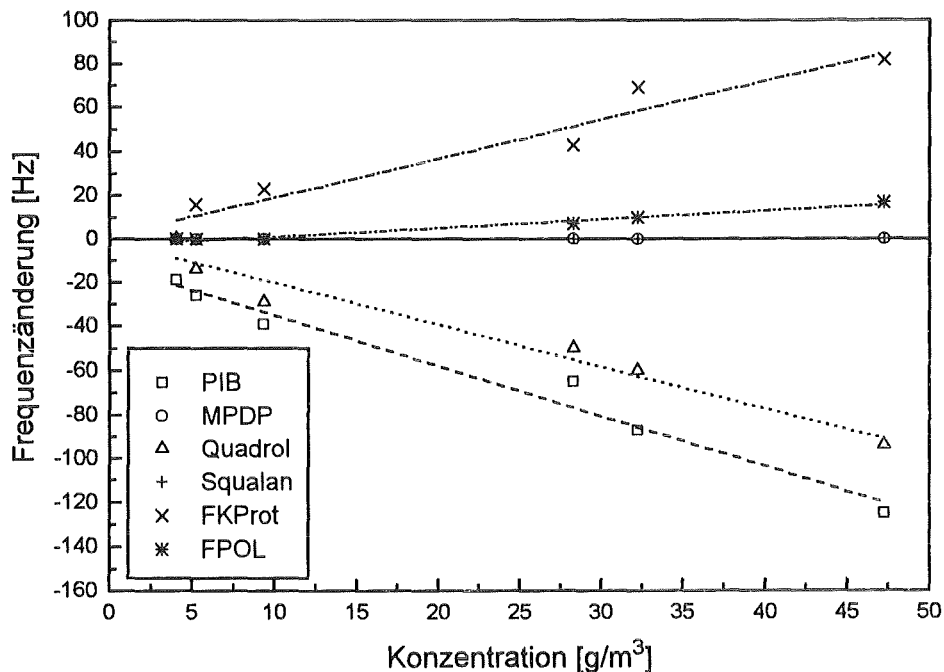


Abb. 7.40: Kalibrationskurven für Methan bei 30°C. Aufgetragen sind die Frequenzänderungen von sechs OFW-Sensoren mit r für PIB = 0,988, für Quadrol = 0,980, für FKP_{rot} = 0,968 und für FPOL = 0,988 mit linearer Regression der Signal/Konzentrationsdaten; MPDP und Squalan lieferten keine auswertbaren Sensorsignale.

Bei einer netzförmigen Auftragung der Empfindlichkeiten (Steigungen) aus den Kalibrationskurven erhält man für Methan das in Abb. 7.41 gezeigte Muster. Die größten Empfindlichkeiten zeigen die Sensoren mit den Beschichtungen PIB und Quadrol. PIB steht dabei für starke Dispersions- und geometrische Einflüsse und Quadrol für starke Polarität und starke Wasserstoffbindungs-Basizität (siehe Tab. 7.1). Die mittelgroßen Ausschläge von Squalan und MPDP in dieser Auftragung täuschen ein gemessenes Signal vor. Mit dem Squalan Sensor wurde jedoch keine Reaktion beobachtet. Man muß bei diesem Netzdiagramm beachten, daß hier positive und negative Werte zusammen abgebildet sind. Die kleinsten und negativen Werte liegen in dem Koordinatenursprung und die maximalen Werte sind auf 1 normiert. Zur Verdeutlichung ist der Nullpunkt der Achsen als Sechseck mit eingezeichnet sowie die Vorzeichen der Frequenzänderungen.

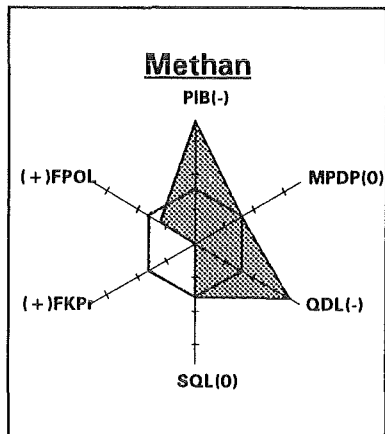


Abb. 7.41: Netzdiagramm von Methan. Aufgetragen sind die auf 1 normierten Steigungen von sechs OFW-Sensoren. Der Nullpunkt der Achsen ist als Sechseck mit eingetragen.

Wird aus den erhaltenen Steigungen die Nachweisgrenze nach Gleichung 7.1 (Kap. 7.3.2) berechnet, sieht man, daß dieses kleine und leichte Molekül sehr schlecht mit den benutzten Schichten nachzuweisen ist (Tab. 7.24). Die Nachweisgrenze von Methan liegt bei einer Konzentration von $2,992 \text{ g/m}^3$. Dies entspricht $0,48 \text{ Vol\%}$ mit PIB als empfindlichster Schicht. Die kleinste meßbare Konzentration von Methan lag dabei bei $4,04 \text{ g/m}^3$. Für die Überwachung in Bergwerken muß der Konzentrationsbereich von 0 bis 4 Vol\% gemessen werden. Die Warngrenze liegt jedoch erst bei $1,5 \text{ Vol\%}$ und dieser Grenzwert kann trotz der geringen Empfindlichkeit auf Methan eingehalten werden. Für weitere Messungen von Methan mit den verwendeten Sensorbeschichtungen ist es in Zukunft angeraten, bei niedrigeren Temperaturen zu messen, um eine Zunahme der Sensitivitäten der OFW-Sensoren zu erreichen.

Tabelle 7.24: Nachweisgrenze und kleinste gemessene Konzentration von Methan; Vol% - Volumenprozent.

Analyt	berechnete Nachweisgrenze		kleinste gem. Konzentration		Explosions- gefahr [Vol%]	sensitivste Schicht
	[g/m ³]	[Vol%]	[g/m ³]	[Vol%]		
Methan	2,992	0,48	4,040	0,65	1,5	PIB

7.8. Einfluß des Wellentyps

Um das Signal und damit die Empfindlichkeit der Sensoren noch weiter zu erhöhen, wurde die Eignung von HPSW-Sensoren zur Messung von gasförmigen Analyten getestet. Diese Bauteile erzeugen horizontal polarisierte Oberflächenscherswellen im Gegensatz zu den verwendeten OFW-Bauelementen auf der Basis von Rayleighwellen (siehe Kap. 2.1.4). Die HPSW-Bauteile mit LiTaO_3 als piezoelektrischen Kristall haben den Vorteil einer geringeren Ausgangsdämpfung an Luft (1,5 dB) im Vergleich zu Quarz (< 5 dB) als Substratmaterial. Auch kann auf die HPSW-Bauelemente eine größeren Menge einer Beschichtung aufgebracht werden als bei den RW-Bauteilen, bevor die Dämpfung des Bauelements größer wird als die Verstärkung des Oszillators.

Im Falle der HPSW-Bauteile kann bei der Beschichtung keine Frequenzänderung angegeben werden, da die Bauelemente bei verschiedenen Resonanzmoden arbeiten können. Es wurde daher als Maß für die Dicke der Beschichtung die Dämpfung angegeben: Bei Zunahme der Dämpfung nimmt die Schichtdicke auf dem Sensor zu (siehe Kap. 6.8.1). Ein Umrechnung in die absolute Schichtdicke, wie sie bei der Bestimmung der Frequenzänderung durch die Beschichtung möglich ist (Gleichung 6.1), kann hier nicht erfolgen.

In der folgenden Graphik 7.42 wurden die Signale eines herkömmlichen Quarz-Sensors mit den Meßsignalen von drei HPSW-Sensoren verglichen, die verschieden dick mit PEI beschichtet wurden. Dabei muß man jedoch beachten, daß die Empfindlichkeit des HPSW-Bauelements mit einer Resonanzfrequenz von 470 MHz um den Faktor 1,17 höher liegt als bei dem RW-Bauelement mit einer Grundfrequenz von 434 MHz (siehe Gleichung 3.5 in Kap. 3.2.1).

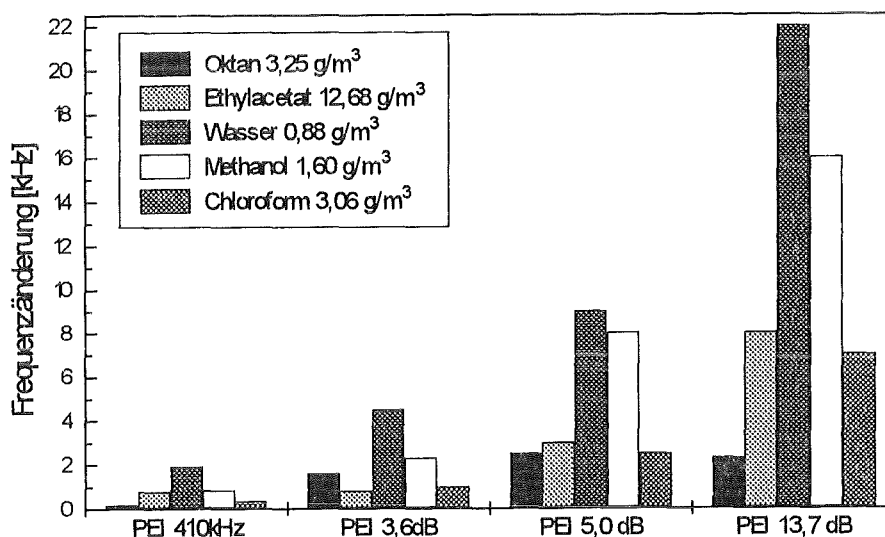


Abb. 7.42: Frequenzänderungen in Abhängigkeit von der Dicke der Beschichtung. Vergleich eines RW-Sensors (410 kHz) mit HPSW-Sensoren (3,6 - 13,7 dB); 410 kHz entsprechen 130 nm PEI. Als Maß für die Schichtdicke bei den HPSW-Sensoren ist die Dämpfung in dB angegeben.

Man erkennt in der Abbildung 7.42 das Ansteigen der Signale bei gleichen Analyten mit Zunahme der Dämpfung. Die OFW-Sensoren reagieren sehr sensitiv auf Wasser und Methanol, daher ist der Anstieg bei diesen beiden Analyten am stärksten. Das Signal bei Beprobung mit Wasser ist bei dem Sensor mit der größten Dämpfung dabei elfmal so groß wie das Signal bei dem Sensor mit 410 kHz PEI. Insgesamt sind die dicker beschichteten HPSW-Sensoren bei allen Analyten durchweg empfindlicher als der RW-Sensor.

Es wurde eine eindeutige Verbesserung der Empfindlichkeit bei einer weiteren Erhöhung der Beschichtungsdicke auf dem OFW-Sensor festgestellt, da das Rauschen nicht im gleichem Maße wie das Frequenzsignal anstieg. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wurde größer im Vergleich zu den herkömmlichen RW-Sensoren. Daher belegen die ersten Messungen mit den HPSW-Sensoren, daß diese für weiterführende Untersuchungen zur Verbesserung der Nachweisgrenzen geeignet sind.

7.9. Theoretische Vorhersage des Verteilungskoeffizienten

Bei der Auswahl der Sensorbeschichtungen für ein OFW-Sensor-Array wurde das LSER-Modell zur Vorhersage der Stärke der Sorption bzw. des Verteilungskoeffizienten K benutzt (siehe Kapitel 4.4). Um die Gültigkeit einer Abschätzung mit Hilfe dieses Modells zu überprüfen, wurden die theoretisch vorhergesagten Verteilungskoeffizienten $K(LSER)$ mit den Verteilungskoeffizienten $K(exp.)$ aus gemessenen Frequenzänderungen der OFW-Sensoren verglichen.

Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten aus den Signalen eines polymerbeschichteten OFW-Sensors folgt aus Gleichung 4.5 (Kap. 4.3):

$$K(exp.) = \frac{\Delta f_v \cdot \rho_p}{\Delta f_p \cdot C_v}, \quad (7.2)$$

dabei ist Δf_v die Frequenzänderung des Sensors, die durch das absorbierte Gas verursacht wird, Δf_p ist die initiale Frequenzänderung durch die Beschichtung des Sensors, ρ_p ist die Dichte der Beschichtung, C_v die Konzentration des Analyten in der Gasphase und die Bezeichnung $(exp.)$ wird benutzt um zu unterstreichen, daß K hier aus experimentellen Werten bestimmt wird.

In dieser Gleichung wird angenommen, daß die Frequenzänderung hauptsächlich durch einen Massebeladungseffekt bestimmt wird. Unter diesen Voraussetzungen sollten $K_{P/G}$ und $K(exp.)$ gleich groß werden. In der Literatur wurden auch schon für einige PIB/Analyt Kombinationen $K(exp.)$ -Werte nach Gleichung 7.2 beschrieben, die viel größer als die K -Werte aus GLC-Messungen waren, ca. viermal so groß wie $K_{P/G}$ im Mittel (siehe Kap. 4.3) [Gra 92]. Die verglichen mit der Theorie erhöhten Sensorsignale können auf Änderungen in der Schichtstruktur des Polymers, einhergehend mit einer Quellung durch das absorbierte Gas, zurückgeführt werden (siehe Kap. 4.2.3). Grate et al. stellten z. B. ein Modell zur Berechnung der Größe dieser Modulus-Effekte auf [Gra 92]. Für viele Polymerbeschichtungen, die für OFW-Sensoren geeignet sind, liegen allerdings die benötigten Daten zur Berechnung von $K(exp.)$ aus den OFW-Sensorsignalen unter Berücksichtigung des Modulus-Effektes noch nicht vor [Pat 93].

Die berechneten Verteilungskoeffizienten von 10 Analyten mit den sechs Sensorbeschichtungen aus dem optimierten Sensor-Array sind in den Abbildungen 7.43 bis 7.48 dargestellt. $K(LSER)$ wurde dabei nach der Gleichung 4.6 (Kap. 4.4) bestimmt. Die benötigten Löslichkeitskoeffizienten der Polymere können der Tabelle 9.3 und die Koeffizienten der Analyten der Tabelle 9.4 im Anhang Kapitel 9.1 entnommen werden. Da das verwendete Xylol ein Isomergemisch ist, mußte dies bei der Berechnung von $K(LSER)$ berücksichtigt werden (66,8 Gew.% m-Xylol, 28 % p-Xylol, 2 % o-Xylol, 3 % Ethylbenzol). Die genauen Werte für die nach Gleichung 7.2 berechneten Verteilungskoeffizienten der sechs Beschichtungen sind in den Tabellen 9.9 und 9.10 im Anhang aufgelistet.

Es zeigt sich in Bild 7.43, daß bei der Beschichtung Apiezon die aufgetragenen experimentellen Verteilungskoeffizienten der untersuchten Gase durch eine Regressionsgerade mit einem Korrelationskoeffizient von 0,991 beschrieben werden können (Standardabweichung $\sigma = 29,34$). Zu erwarten wäre bei einem reinem Masseneffekt der Analyten, daß die Punkte auf einer Geraden mit der Steigung 1 liegen, die durch den Koordinatenursprung geht. Wir finden jedoch ein dreimal so großes $K(exp.)$. Als Erklärung für die Abweichung steht an erster Stelle die Tatsache, daß die Koeffizienten zur Berechnung von $K(LSER)$ aus GLC-Messungen bei 120°C stammen. Die Messungen wurden hier jedoch bei 30°C durchgeführt. Der Unterschied

in der Meßtemperatur von 90°C kann zu einer Erhöhung des Sensorsignals und damit des Verteilungskoeffizienten führen. Einen größeren Einfluß auf den experimentellen Verteilungskoeffizienten als die unterschiedliche Temperatur hat wahrscheinlich eine Änderung der elastischen Konstanten der Beschichtung bei einer Anreicherung von Analyten. Tritt bei der Absorption der Analyten eine Quellung der Schicht auf, kann das eine starke Erhöhung des Sensorsignals zur Folge haben [Gra 92].

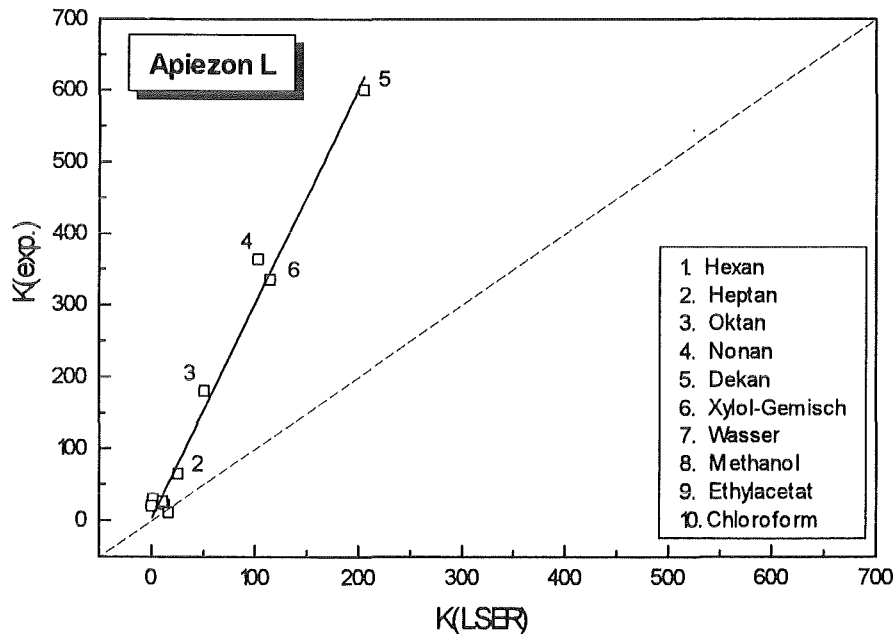


Abb. 7.43: Auftragung von $K(exp.)$ gegen $K(LSER)$ für die Beschichtung Apiezon L. Die 10 Analyten sind durchnummeriert. Die durchgezogene Linie ist eine Regressionsgerade mit $r = 0,991$; Steigung 3,00. Die gestrichelte Linie hat die Steigung 1.

Die Löslichkeitsparameter der folgenden Beschichtungen stammen aus GLC-Messungen bei 25°C, sind also in etwa mit den gemessenen Werten von $K(exp.)$ bei 30°C zu vergleichen. Es zeigt sich, daß trotzdem bei keinem der Sensoren die gemessenen Verteilungskoeffizienten mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Die $K(exp.)$ -Werte liegen bei allen OFW-Sensoren, außer bei Apiezon, niedriger als die $K(LSER)$ -Werte aus der Theorie. Bei den mit PEM und Silar beschichteten Sensoren streuen die berechneten Verteilungskoeffizienten sehr stark, so daß keine Anpassung durch eine Regression vorgenommen wurden (siehe Abb. 7.46 u. 7.48). Die große Streuung der Meßwerte kann zumindest bei der Beschichtung PEM durch den großen Wert für die Standardabweichung der Blindwertmessung (16,5 Hz) erklärt werden. Bei den anderen Sensoren mit den Beschichtungen Docosanol, FPOL und PIB können die ermittelten $K(exp.)$ -Werte zum großen Teil durch Regressionsgeraden angepaßt werden, deren Steigungen jedoch kleiner als eins sind (Abb. 7.44, 7.45, 7.47). Bei DCS beträgt die Steigung 0,19, bei FPOL 0,31 und bei PIB 0,14.

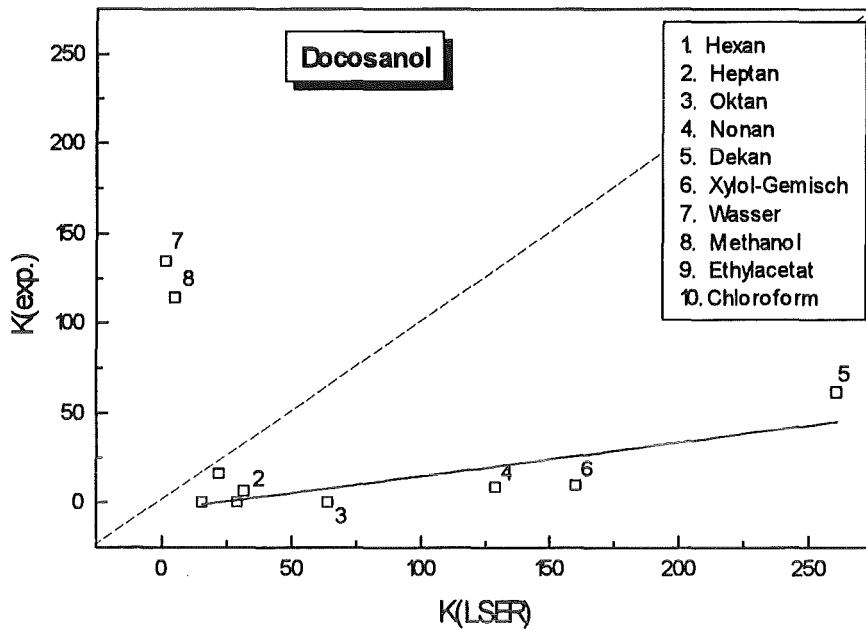


Abb. 7.44: Auftragung von $K(\text{exp.})$ gegen $K(\text{LSER})$ für die Beschichtung Docosanol. Die 10 Analyten sind durchnummeriert. Die Linie ist eine Regressionsgerade mit $r = 0,988$ ohne Methanol und Wasser; Steigung 0,19. Die gestrichelte Linie hat die Steigung 1.

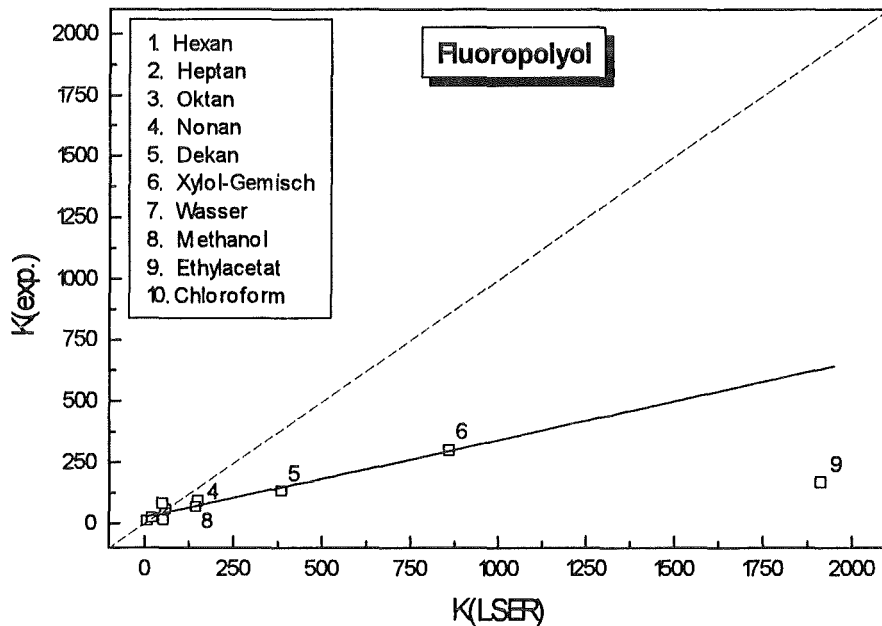


Abb. 7.45: Auftragung von $K(\text{exp.})$ gegen $K(\text{LSER})$ für die Beschichtung Fluoropolyol. Die 10 Analyten sind durchnummeriert. Die Linie ist eine Regressionsgerade mit $r = 0,971$ ohne Ethylacetat; Steigung 0,31. Die gestrichelte Linie hat die Steigung 1.

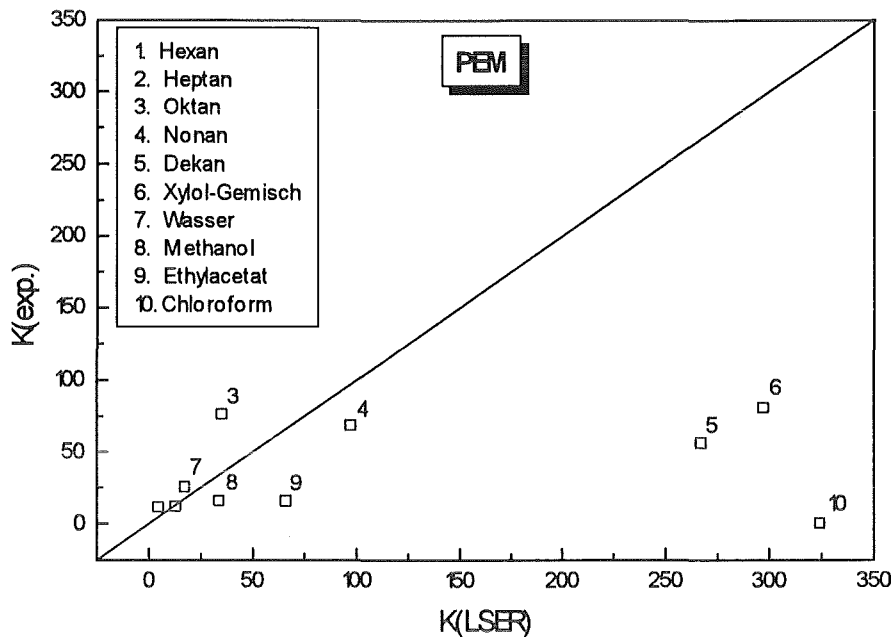


Abb. 7.46: Auftragung von $K(\text{exp.})$ gegen $K(\text{LSER})$ für die Beschichtung PEM. Die 10 Analyten sind durchnummeriert. Die durchgezogene Linie hat die Steigung 1.

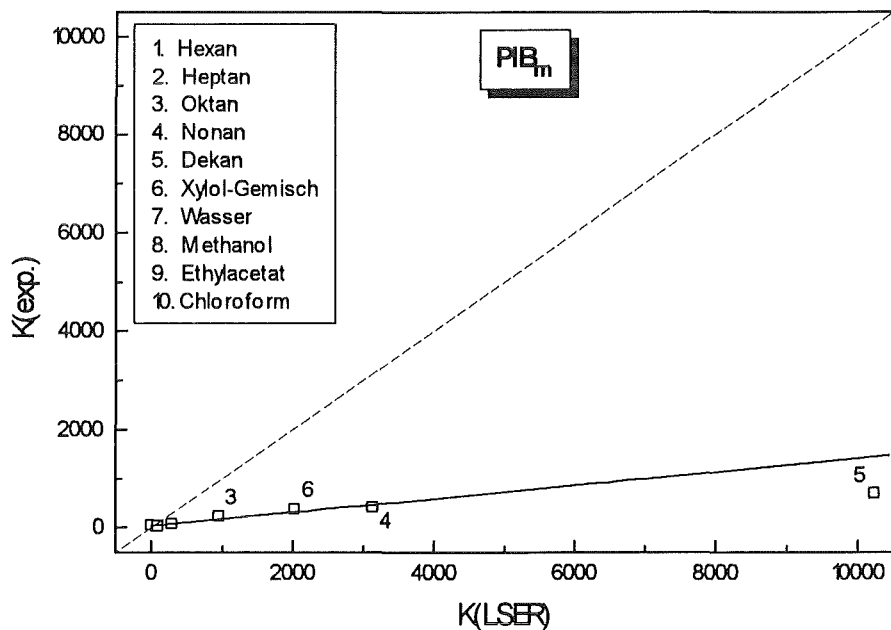


Abb. 7.47: Auftragung von $K(\text{exp.})$ gegen $K(\text{LSER})$ für die Beschichtung PIB_m. Die 10 Analyten sind durchnummeriert. Die durchgezogene Linie ist eine Regressionsgerade mit $r = 0,969$ ohne Dekan; Steigung 0,14. Die gestrichelte Linie hat die Steigung 1.

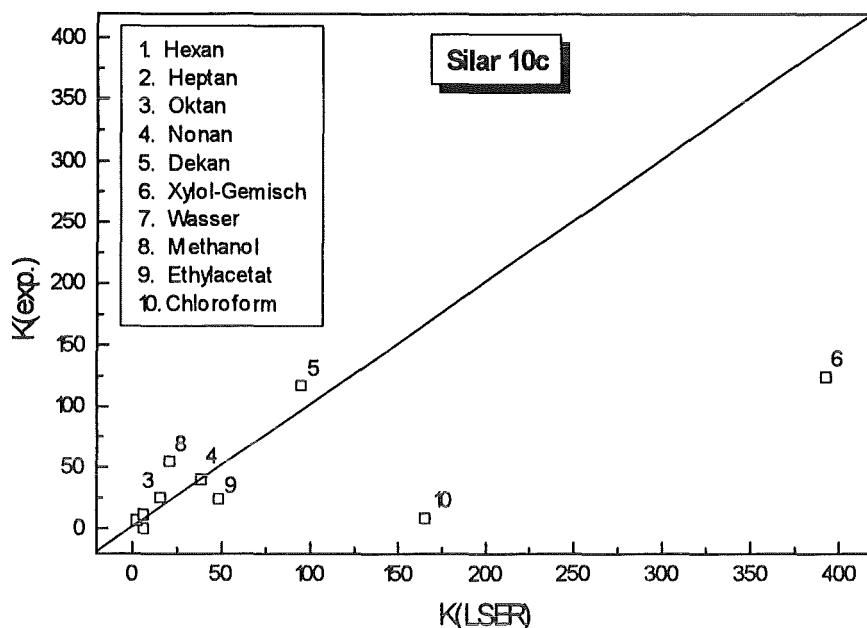


Abb. 7.48: Auftragung von $K(\text{exp.})$ gegen $K(\text{LSER})$ für die Beschichtung Silar 10c. Die 10 Analyten sind durchnummeriert. Die durchgezogene Linie hat die Steigung 1.

Bei der Auftragung der berechneten Verteilungskoeffizienten fällt generell auf, daß nicht durch alle Punkte eine Regressionsgerade gelegt werden kann. Bei Docosanol liegen die z.B. $K(\text{exp.})$ -Werte von Methanol und Wasser weit außerhalb, bei FPOL liegt der Wert von Ethylacetat sehr niedrig und bei PIB würde eine Regressionskurve bei den Alkanen Nonan und Dekan deutlich nach unten abknicken.

Eine mögliche Erklärung für die überwiegend geringeren gemessenen Verteilungskoeffizienten im Vergleich zu den theoretischen liegt in einem sehr stark vom Masseffekt abweichenden Verhalten bei der Absorption der Analyten. Aus Gleichung 3.3 (Kap. 3.2) sind die vielfältigen Einflußgrößen auf das Meßsignal bekannt. Als wichtige Einflußgrößen wurden im allgemeinen neben dem Masseffekt die Änderung der elastischen Konstanten an der Sensoroberfläche und eventuell Änderungen der Dielektrizitätskonstanten erkannt. Eine Quantifizierung sämtlicher Einflüsse auf die relevanten Parameter (h, ρ, μ, λ_t) von Gleichung 3.4 (Kap. 3.2.1) war jedoch mit den Messungen dieser Arbeit nicht möglich. Es zeigte sich, daß die Berechnung der tatsächlichen Verteilungskoeffizienten aus den experimentellen Frequenzänderungen nicht mit der idealisierten Gleichung 7.2 erfolgen konnte. Die Einbeziehung der anderen Effekte in die Bestimmung von $K(\text{exp.})$ war jedoch noch nicht möglich, da die Größen der dazu benötigten Parameter nicht bekannt waren.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Vergleich der Verteilungskoeffizienten für verschiedene Analyte aus experimentellen OFW-Sensorsignalen mit den theoretischen Werten aus GLC-Messungen das Vorliegen von weiteren Einflußgrößen auf das Meßsignal bestätigt. Die Größe dieser anderen Effekte (s.o.) liegt dabei wahrscheinlich in der gleichen Größenordnung wie der Masseinfluß auf die Frequenzänderung des OFW-Sensors.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Sensor-Array auf der Basis von Oberflächenwellen-Bauelementen entwickelt, das zur Detektion von organischen Lösungsmitteldämpfen geeignet ist. Dafür wurden auf die Substratoberflächen von herkömmlichen OFW-Resonatoren mit einer Grundfrequenz von 433,92 MHz chemisch sensitive Schichten aufgebracht. Das Meßprinzip beruht auf einer reversiblen Anreicherung der Analytmoleküle in der Sensorbeschichtung und einer damit verbundenen Geschwindigkeitsänderung der, auf der Substratoberfläche und in der Beschichtung laufenden, Oberflächenwelle. Die Beeinflussung der Oberflächenwelle geschieht dabei durch mehrere Einflußgrößen. Die Geschwindigkeit der OFW wird jedoch hauptsächlich durch eine Änderung der Massebeladung auf der Oberfläche des Sensors und eine Änderung der elastischen Größen bestimmt. Aufgrund der vorherrschenden physikalischen Absorptionen wirken die Sensorbeschichtungen nicht sehr selektiv auf einzelne Analyten. Verschiedene OFW-Sensoren wurden daher in einem Array aus acht Sensoren zusammengefaßt und gleichzeitig gemessen. Auf diese Weise konnten verschiedene gasförmige Schadstoffe (MCS-Substanzen) bis in den unteren ppm (mg/m^3)-Bereich erfaßt werden. Somit ist das OFW-Sensor-Array prinzipiell geeignet, um beispielsweise die Überwachung von industriellen Produktionsabläufen oder die Kontrolle des Benzolgehaltes in der Umgebungsluft von Tankstellen zu gewährleisten.

Die Auswahl der sensitiven Schichten erfolgte dabei nach den theoretischen Gesichtspunkten des LSER-Modells, um ein Sensor-Array mit maximalem Informationsgehalt und minimaler Sensoranzahl zu erhalten. Dadurch konnten die prinzipiell geeigneten Beschichtungsmaterialien schon im Vorfeld stark eingeschränkt werden. Durch eine chemometrische Auswertung der gemessenen Sensorsignale konnte theoretisch die Anzahl der OFW-Sensoren in einem Array auf sechs unterschiedlich beschichtete OFW-Bauelemente reduziert werden, mit dem die betrachteten Analyten nachgewiesen werden konnten. Dieses universell einsetzbare OFW-Sensor-Array kann zur Messung der verschiedensten Prüfgase verwendet werden.

Die Eigenschaften des OFW-Sensor-Arrays wurden desweiteren näher untersucht, um die Messungen mit den OFW-Sensoren zu verbessern. Zu den Einflußgrößen gehören neben der Dicke der Sensorbeschichtung noch die Temperatur. Die Dicke der aufgetragenen Beschichtung war bei den Untersuchungen jedoch nicht direkt meßbar und wurde über die Änderungen der Resonanzfrequenzen oder die Dämpfung bestimmt. Es zeigte sich, daß das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Sensoren von der Menge der abgeschiedenen Beschichtung und von dem Beschichtungsmaterial abhängig war. Betrachtet wurden dazu Messungen des Kurzzeitrauschens und der Dämpfung der Beschichtung. Auch die Empfindlichkeit der Sensoren auf einen bestimmten Analyten konnte durch die Erhöhung der Schichtdicke stark gesteigert werden. Dies wurde anhand eines anderen Oberflächenwellen-Bauelementes (HPSW) näher untersucht. Neben der Dicke der Beschichtung hat auch die Temperatur einen Einfluß auf das Verteilungsverhalten der Analytmoleküle. Im Temperaturbereich zwischen 20°C und 45°C konnte gezeigt werden, daß die Empfindlichkeit der Sensoren bei Erhöhung der Temperatur im allgemeinen abnimmt. Bei der hauptsächlich verwendeten Meßtemperatur von 30°C konnte jedoch sensitiv gemessen werden und kleine Temperaturschwankungen hatten kein Einfluß auf das Meßsignal.

Bei einem Vergleich der aus dem LSER-Modell erhaltenen theoretischen Verteilungskoeffizienten mit den aus gemessenen Frequenzänderungen ermittelten K -Werten wurden überwiegend niedrigere Empfindlichkeiten gefunden als theoretisch vorhergesagt. Auch zeigten einige Analyten eine Abweichung von der Linearität. Eine Erklärung für die geringeren Sensitivitäten der Messungen mit den OFW-Sensoren gegenüber GLC-Messungen liegt in der Berücksichtigung von weiteren nicht zu vernachlässigenden Einflußgrößen auf die Frequenz

des OFW-Sensors. Da neben dem Masseffekt auch eine deutliche Änderung der elastischen Größen an der Sensoroberfläche auftreten kann und sich diese beiden Effekte in Frequenzänderungen mit unterschiedlichen Vorzeichen äußern, resultiert insgesamt ein kleineres Frequenzsignal als bei einem reinen Masseinfluß.

Mit dem OFW-Sensor-Array konnten neben der qualitativen und quantitativen Messung einzelner Analyten mit Nachweisgrenzen im unteren ppm-Bereich auch Mischungen aus drei Substanzen bestimmt werden. Für die quantitative Auswertung wurden fünf Analyte als Vertreter von Substanzklassen, stellvertretend für die MCS-Substanzen, ausgewählt sowie eine Störkomponente (Wasser) und das Sensorsystem damit kalibriert. Die chemometrische Auswertung der erhaltenen Substanzmuster wurde dann mit einem PLS-Algorithmus und einem neuronalen Netz durchgeführt. Beim Vergleich der Methoden zeigte sich, daß mit dem PLS-Modell für die gleichzeitige quantitative Auswertung von sechs Analyten die besten Nachweisgrenzen erhalten werden konnten. Die Trennung der sechs Leitsubstanzen Xylol, Methanol, Chloroform, Oktan, Wasser und Ethylacetat erwies sich jedoch als schwierig. Daher liegen die erhaltenen Standardabweichungen des Vorhersagefehlers zwischen 140 und 380 mg/m^3 und damit wesentlich höher als die Nachweisgrenzen für die Einzelbestimmungen (3 bis 21 mg/m^3). Besonders ungünstig war dabei die gleichzeitige quantitative Bestimmung von Methanol und Wasser, da diese nichtlineare Kalibrationskurven aufwiesen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit einem Array aus sechs OFW-Sensoren eine Vielzahl von organischen Lösungsmitteldämpfen bestimmt werden können. Die Nachweisgrenzen für die einzelnen Analyten liegen dabei meist unterhalb der geforderten MAK-Werte. Die Bestimmung von mehreren Analyten nebeneinander ist möglich hängt jedoch von den zu trennenden Substanzen ab. Auch die Unterscheidung von einzelnen Isomeren, z.B. von Xylol, kann mit diesem Sensorsystem erfolgen. Bei dem Vorliegen von mehreren Analyten einer Substanzklasse ist aufgrund der Ähnlichkeit der Muster eine Trennung häufig schwierig. In Zukunft wird daher bei der qualitativen Messung von mehreren Analyten einer Substanzklasse die Bestimmung eines Summenparameters erfolgen.

Das OFW-Sensorsystem ist dazu geeignet als kontinuierliches arbeitendes Meßsystem für die Vor-Ort-Überwachung von gasförmigen Schadstoffen eingesetzt zu werden. Durch die schnellen Ansprechzeiten, gute Reversibilität und Langzeitstabilität der Sensoren kann es hervorragend für routinemäßige Messungen benutzt werden. Die Größe der Meßelektronik konnte im Laufe der Arbeit schon stark miniaturisiert werden. Durch die Weiterentwicklung des vorläufigen Meßaufbaus, insbesondere der Gasmischanlage, können die Ansprechzeiten der Sensoren noch verbessert werden. Der zukünftige Einsatz von OFW-Bauelementen auf der Basis von horizontal polarisierten Oberflächenschwellen für routinemäßige Messungen, auf die wesentlich dickere Sensorbeschichtungen aufgebracht werden können, und eine Verbesserung des Sensorkopfes kann desweiteren zu einer Steigerung der Empfindlichkeit und somit zu einer Erniedrigung der Nachweisgrenzen führen. Auch geht die weitere Entwicklung in Richtung einer Frequenzmischung der Probesensoren mit einem Referenzsensor, um den Einfluß von auftretenden Temperaturschwankungen auf das Meßsignal auszuschließen. Für den Einsatz vor Ort wurde schon ein funktionstüchtiges, miniaturisiertes OFW-Mikroanalysensystem aufgebaut, das aus einem OFW-Sensorkopf, einer Gasfluidik, einer Steuerungselektronik sowie einem Meßwerterfassungsmodul auf kleinstem Raum bestand. Mit diesem transportablen, kompakten und unabhängigen Meßsystem konnte schon die Leistungsfähigkeit eines verbesserten Sensorkopfes und Gesamtaufbaus in ersten Messungen getestet werden [Rap 94, Rap 95, Rap 95a, Rap 95c].

9. Anhang

9.1. Tabellen

Tabelle 9.1: MCS-Substanzen: a. Die 10 am häufigsten vertretenen Substanzen in der umgebenen Luft von 42 Gebäudematerialien. b. Die 10 Verbindungen mit den höchsten mittleren Gleichgewichtskonzentrationen in der umgebenen Luft von 42 Gebäudematerialien [Mø1 82].

Substanz	mittlere Konzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Häufigkeit
a		
Toluol	39,7	22
n-Dekan	1,49	20
1,2,4-Trimethylbenzol	0,56	18
n-Undekan	1,00	17
m-Xylol	23,0	16
o-Xylol	3,81	14
n-Propylbenzol	0,20	13
Ethylbenzol	1,79	12
n-Nonan	1,05	11
1,3,5-Trimethylbenzol	0,36	11
b		
Toluol	39,7	22
m-Xylol	23,0	16
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (Terpene)	20,8	6
n-Butylacetat	15,2	1
n-Butanol	9,4	5
n-Hexan	8,8	5
p-Xylol	7,3	8
Ethoxyethylacetat	5,9	1
n-Heptan	5,0	2
o-Xylol	3,8	14

Tabelle 9.2: Parameter ausgewählter piezoelektrischer Oberflächenwellen-Substratmaterialien mit den dazugehörigen Schallgeschwindigkeiten v_{OFW} ; K^2 ist die Kopplungskonstante und ein Maß für die Effektivität eines piezoelektrischen Substrats, ein anliegendes elektrisches Signal in mechanische Energie einer Oberflächenwelle zu konvertieren; RW - Rayleighwellen und HPSW - horizontal polarisierte Oberflächen-scherwellen [Dat 86].

Substrat	Wellentyp	Kristallschnitt	Richtung	v_{OFW} [m/s]	K^2 [%]
α -Quarz	RW	ST	X	3158	0,11
LiNbO_3	RW	Y	Z	3488	4,8
LiNbO_3	RW	128° -rot Y	X	3996	5,6
LiTaO_3	RW	77,5° -rot Y	90° zu X	3379	1,6
GaAs	RW	(100)	(110)	2864	0,07
LiTaO_3	HPSW	36° -rot Y	X	4160	4,7

Tabelle 9.3: LSER Regressionskoeffizienten für 13 Beschichtungen bei *25°C oder 120°C [McG 94, Abr 90]. Die Abkürzungen und die Struktur der Verbindungen zeigt Abbildung 7.1 in Kapitel 7.1.1.

Beschichtung	Konstante <i>c</i>	Polarisier- barkeit <i>r</i>	Polarität <i>s</i>	Basizität der H-Bindung <i>a</i>	Azidität der H-Bindung <i>b</i>	Dispersion/ Geometrie- faktor, <i>l</i>
PIB*	-0,77	-0,08	0,37	0,18	0,00	1,02
SQL	-0,33	0,12	0,02	0,00	0,00	0,62
MPDP*	-0,85	0,18	1,29	0,56	0,44	0,89
API	-0,48	0,27	0,13	0,13	0,00	0,59
SIL*	-1,63	0,00	2,28	3,03	0,52	0,77
PEI*	-1,60	0,50	1,52	7,02	0,00	0,77
DCS	-0,41	0,13	0,29	0,75	0,34	0,60
QDL	-0,77	0,07	1,47	2,38	0,00	0,47
PEM*	-1,65	-1,03	2,75	4,23	0,00	0,87
FPOL*	-1,21	-0,67	1,45	1,49	4,09	0,81
PPE	-0,70	0,21	0,88	0,54	0,00	0,56
SDC*	-0,39	-0,48	1,30	0,44	0,71	0,81
DGC	-1,26	0,55	1,63	2,77	0,52	0,23

Tabelle 9.4: Solvationsparameter der gelösten Analyten nach der LSER-Beziehung [Abr 90, Abr 90a, McG 94].

Analyt	Strukturformel	R_2	π_2^H	α_2^H	β_2^H	$\log L^{16}$
n-Hexan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	0,000	0,00	0,00	0,00	2,688
n-Heptan	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	0,000	0,00	0,00	0,00	3,173
n-Oktan	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	0,000	0,00	0,00	0,00	3,677
n-Nonan	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	0,000	0,00	0,00	0,00	4,182
n-Dekan	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	0,000	0,00	0,00	0,00	4,686
n-Undekan	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	0,000	0,00	0,00	0,00	5,191
α-Pinen	C ₁₀ H ₁₆	0,446	0,10	0,00	0,10	4,200
Benzol	C ₆ H ₆	0,610	0,59	0,00	0,14	2,803
Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	0,601	0,55	0,00	0,14	3,344
o-Xylol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,663	0,51	0,00	0,17	3,937
m-Xylol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,623	0,51	0,00	0,17	3,864
p-Xylol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0,613	0,51	0,00	0,17	3,858
Ethylbenzol	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	0,613	0,53	0,00	0,15	3,765
Mesitylen	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	0,649	0,47	0,00	0,20	4,399
Wasser	H ₂ O	0,000	0,45	0,82	0,35	0,260
Methanol	CH ₃ OH	0,278	0,40	0,37	0,41	0,922
n-Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	0,224	0,40	0,33	0,45	2,601
Ethylacetat	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	0,106	0,55	0,00	0,45	2,376
n-Butylacetat	CH ₃ CO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	0,071	0,55	0,00	0,45	3,379
Chloroform	CHCl ₃	0,425	0,58	0,20	0,02	2,480

Tabelle 9.5: Zusammensetzung der 102 zusätzlichen für das neuronale Netz interpolierten Meßkurven.

Probe	Xylol [g/m ³]	Methanol [g/m ³]	Chloroform [g/m ³]	Oktan [g/m ³]	Wasser [g/m ³]	Ethylacetat [g/m ³]
xyl_g1	0,241	0	0	0	0	0
xyl_g2	0,352	0	0	0	0	0
xyl_g3	0,462	0	0	0	0	0
xyl_g4	0,572	0	0	0	0	0
xyl_g6	0,793	0	0	0	0	0
xyl_g7	0,903	0	0	0	0	0
xyl_g8	1,013	0	0	0	0	0
xyl_g9	1,124	0	0	0	0	0
xyl_g10	1,234	0	0	0	0	0
met_g1	0	0,202	0	0	0	0
met_g2	0	0,245	0	0	0	0
met_g3	0	0,289	0	0	0	0
met_g4	0	0,332	0	0	0	0
met_g6	0	0,418	0	0	0	0
met_g7	0	0,461	0	0	0	0
met_g8	0	0,505	0	0	0	0
met_g9	0	0,548	0	0	0	0
met_g10	0	0,591	0	0	0	0
chl_g1	0	0	1,176	0	0	0
chl_g2	0	0	1,269	0	0	0
chl_g3	0	0	1,362	0	0	0
chl_g4	0	0	1,455	0	0	0
chl_g6	0	0	1,642	0	0	0
chl_g7	0	0	1,735	0	0	0
chl_g8	0	0	1,828	0	0	0
chl_g9	0	0	1,921	0	0	0
chl_g10	0	0	2,014	0	0	0
m12_g2	2,739	0,548	0,633	0	0	0
m12_g3	2,555	0,505	0,601	0	0	0
m12_g4	2,371	0,461	0,570	0	0	0
m12_g6	2,003	0,375	0,507	0	0	0
m12_g7	1,819	0,332	0,475	0	0	0
m12_g8	1,635	0,289	0,444	0	0	0
m12_g9	1,451	0,245	0,412	0	0	0
m12_g10	1,267	0,202	0,381	0	0	0
m35_g1	3,868	1,373	1,321	0	0	0
m35_g2	3,733	1,271	1,298	0	0	0
m35_g4	3,461	1,075	1,251	0	0	0
m35_g6	3,190	0,877	1,205	0	0	0
m35_g7	3,054	0,778	1,182	0	0	0
m35_g8	2,918	0,679	1,159	0	0	0
m35_g9	2,783	0,579	1,135	0	0	0
m35_g10	2,647	0,480	1,112	0	0	0
m58_g1	2,437	0,398	1,065	0	0	0
m58_g2	2,363	0,412	1,042	0	0	0
m58_g3	2,290	0,433	1,018	0	0	0
m58_g4	2,216	0,450	0,995	0	0	0
m58_g6	2,068	0,485	0,947	0	0	0
m58_g7	1,994	0,502	0,924	0	0	0
m58_g8	1,921	0,519	0,900	0	0	0
m58_g10	1,773	0,554	0,853	0	0	0
oct_g1	0	0	0	0,319	0	0
oct_g2	0	0	0	0,410	0	0
oct_g3	0	0	0	0,502	0	0
oct_g4	0	0	0	0,593	0	0
oct_g6	0	0	0	0,775	0	0
oct_g7	0	0	0	0,866	0	0
oct_g8	0	0	0	0,958	0	0
oct_g9	0	0	0	1,049	0	0
oct_g10	0	0	0	1,140	0	0
was_g1	0	0	0	0	0,183	0
was_g2	0	0	0	0	0,223	0
was_g3	0	0	0	0	0,262	0
was_g4	0	0	0	0	0,302	0

Probe	Xylol [g/m ³]	Methanol [g/m ³]	Chloroform [g/m ³]	Oktan [g/m ³]	Wasser [g/m ³]	Ethylacetat [g/m ³]
was_g6	0	0	0	0	0,380	0
was_g7	0	0	0	0	0,420	0
was_g8	0	0	0	0	0,459	0
was_g9	0	0	0	0	0,498	0
was_g10	0	0	0	0	0,538	0
eac_g1	0	0	0	0	0	0,412
eac_g2	0	0	0	0	0	0,472
eac_g3	0	0	0	0	0	0,532
eac_g4	0	0	0	0	0	0,591
eac_g6	0	0	0	0	0	0,711
eac_g7	0	0	0	0	0	0,771
eac_g8	0	0	0	0	0	0,831
eac_g9	0	0	0	0	0	0,890
eac_g10	0	0	0	0	0	0,950
m1013_g1	0	0	0	2,839	2,336	0,556
m1013_g2	0	0	0	2,637	2,295	0,536
m1013_g3	0	0	0	2,435	2,255	0,515
m1013_g4	0	0	0	2,232	2,214	0,495
m1013_g6	0	0	0	1,828	2,132	0,453
m1013_g7	0	0	0	1,626	2,091	0,433
m1013_g9	0	0	0	1,221	2,010	0,391
m1013_g10	0	0	0	1,019	1,969	0,371
m1017_g2	0	0	0	2,584	2,212	0,546
m1017_g3	0	0	0	2,355	2,129	0,531
m1017_g4	0	0	0	2,127	2,046	0,516
m1017_g6	0	0	0	1,669	1,881	0,485
m1017_g7	0	0	0	1,441	1,798	0,470
m1017_g8	0	0	0	1,212	1,715	0,454
m1017_g9	0	0	0	0,983	1,633	0,439
m1017_g10	0	0	0	0,755	1,550	0,423
m1317_g1	0	0	0	0,791	1,886	0,355
m1317_g2	0	0	0	0,764	1,844	0,361
m1317_g3	0	0	0	0,738	1,802	0,366
m1317_g4	0	0	0	0,711	1,760	0,371
m1317_g7	0	0	0	0,632	1,635	0,387
m1317_g8	0	0	0	0,605	1,593	0,392
m1317_g9	0	0	0	0,579	1,551	0,398
m1317_g10	0	0	0	0,553	1,509	0,403

Tabelle 9.6: Vergleich der Vorhersage von 9 unbekannt Testproben mit den realen Konzentrationen von Xylol, Methanol und Chloroform mit Modell NN7 (neuronales Netz), $\bar{\sigma}_c$ mittlere Standardabweichung des Vorhersagefehlers.

Probe	Xylol		Methanol		Chloroform	
	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]
1	0,68	0,88	0	0,00	0	0,00
2	0	0,01	0,38	0,48	0	0,00
3	0	0,01	0	0,01	1,55	2,12
4	2,92	3,50	0,59	0,92	0,67	0,94
5	2,19	2,84	0,42	0,53	0,54	0,71
6	3,60	4,50	1,18	1,59	1,28	1,70
7	3,33	4,33	0,98	1,28	1,23	1,63
8	2,14	2,91	0,47	0,63	0,97	1,30
9	1,85	2,40	0,54	0,74	0,88	1,14
$\bar{\sigma}_c$		0,37		0,14		0,19

Tabelle 9.7: Vergleich der realen mit den vorhergesagten Konzentrationen des Modells Cal7f für 18 unbekannte Testproben; $\bar{\sigma}_c$ ist die mittlere Standardabweichung des Vorhersagefehlers.

Probe	Xylol		Methanol		Chloroform		Oktan		Wasser		Ethylacetat	
	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]
1	0,68	0,88	0	0,03	0	0,15	0	0	0	0,09	0	0
2	0	0,03	0,38	0,25	0	0	0	0	0	0,28	0	0
3	0	0,10	0	0,04	1,55	0,44	0	0	0	0	0	0
4	2,92	2,25	0,59	0,96	0,67	1,46	0	0	0	0	0	0
5	2,19	1,58	0,42	0,62	0,54	1,06	0	0	0	0	0	0
6	3,60	3,40	1,18	0,85	1,28	1,41	0	0,23	0	0	0	0,17
7	3,33	3,16	0,98	0,76	1,23	1,39	0	0,19	0	0	0	0,14
8	2,14	2,20	0,47	0,50	0,97	1,20	0	0,07	0	0,02	0	0,07
9	1,85	2,02	0,54	0,49	0,88	1,08	0	0,05	0	0,05	0	0,11
10	0	0	0	0	0	0,36	0,68	0,47	0	0,28	0	0
11	0	0,07	0	0,33	0	0,06	0	0	0,34	0,22	0	0
12	0	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0,06	0,65	0,46
13	0	0,06	0	0,22	0	0	2,03	1,92	2,17	1,70	0,47	0,76
14	0	0	0	0,09	0	0,06	1,42	1,73	2,05	1,61	0,41	0,58
15	0	0,30	0	0,42	0	0	2,81	2,11	2,29	1,78	0,56	0,98
16	0	0,16	0	0,30	0	0,10	1,90	1,57	1,96	1,47	0,50	0,68
17	0	0	0	0,03	0	0,36	0,69	1,18	1,72	1,28	0,38	0,32
18	0	0	0	0,04	0	0,39	0,66	1,11	1,68	1,23	0,38	0,30
$\bar{\sigma}_c$		0,26		0,20		0,38		0,28		0,27		0,14

Tabelle 9.8: Vergleich der Vorhersage von 9 unbekanntem Testproben mit den realen Konzentrationen von Oktan, Wasser und Ethylacetat mit Modell NN6 (neuronales Netz); $\bar{\sigma}_c$ ist die mittlere Standardabweichung des Vorhersagefehlers.

Probe	Oktan		Wasser		Ethylacetat	
	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]	real [g/m ³]	vorh. [g/m ³]
10	0,68	0,94	0	0,01	0	0,01
11	0	0,00	0,34	0,49	0	0,01
12	0	0,00	0	0,00	0,65	0,87
13	2,03	2,65	2,17	2,93	0,47	0,59
14	1,42	1,88	2,05	2,79	0,41	0,55
15	2,81	3,41	2,29	2,65	0,56	0,83
16	1,90	2,71	1,96	2,74	0,50	0,69
17	0,69	0,94	1,72	2,28	0,38	0,51
18	0,66	0,90	1,68	2,22	0,38	0,52
$\bar{\sigma}_c$		0,28		0,32		0,08

Tabelle 9.9: Theoretische und aus Frequenzänderungen berechnete Verteilungskoeffizienten K für Apiezon, Polyisobutylen und Fluoropolyol für zehn verschiedene Analyte; $\rho(\text{API}) = 0,892 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{FPOL}) = 1,653 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{PIB}) = 0,918 \text{ g/cm}^3$ [Gra 92].

Analyten	API		PIB		FPOL	
	$K(\text{LSER})$	$K(\text{exp.})$	$K(\text{LSER})$	$K(\text{exp.})$	$K(\text{LSER})$	$K(\text{exp.})$
Hexan	12,9	21,3	89,3	17,3	8,9	10,7
Heptan	25,8	63,7	293,1	71,7	22,9	23,8
Oktan	51,52	180,4	957,2	229,1	58,7	57,7
Nonan	103,0	362,8	3133,3	411,6	150,5	91,8
Dekan	205,6	599,5	10232,9	694,7	385,2	133,7
Xylol	114,9	334,3	2026,5	371,8	859,5	299,3
Wasser	0,6	19,5	0,5	43,9	50,1	81,8
Methanol	1,8	29,2	2,3	43,3	144,1	68,4
Ethylacetat	11,0	25,6	70,6	25,0	1912,2	169,6
Chloroform	16,6	10,7	94,7	22,3	54,3	13,0

Tabelle 9.10: Theoretische und aus Frequenzänderungen berechnete Verteilungskoeffizienten K von Docosanol, Polyethylenmaleat und Silar für zehn verschiedene Analyten; $\rho(\text{PEM}) = 1,191 \text{ g/cm}^3$, Dichte von DCS und SIL abgeschätzt mit $1,2 \text{ g/cm}^3$.

Analyten	DCS		PEM		SIL	
	$K(\text{LSER})$	$K(\text{exp.})$	$K(\text{LSER})$	$K(\text{exp.})$	$K(\text{LSER})$	$K(\text{exp.})$
Hexan	15,8	0	4,7	11,0	2,7	6,4
Heptan	31,8	6,3	12,9	11,4	6,5	11,1
Oktan	64,1	0	35,4	76,1	15,9	25,0
Nonan	129,1	8,7	97,3	68,3	38,9	39,2
Dekan	260,6	61,6	267,2	55,9	95,1	116,5
Xylol	160,3	9,6	297,1	80,6	393,0	123,7
Wasser	1,8	134,7	17,4	25,3	6,4	0
Methanol	5,2	114,2	34,0	15,5	21,2	54,2
Ethylacetat	22,3	16,0	66,1	15,3	48,7	23,6
Chloroform	29,2	0	324,2	0	165,4	8,1

9.2. Anhang zu Kapitel 3.2.1

Zur Beschreibung des Verhaltens eines OFW-Bauelements, welches mit einem sehr dünnen ($h \ll \lambda_{\text{OFW}}$) nichtleitenden isotropischen Film beschichtet ist, kann keine exakte analytische Lösung angegeben werden. Es werden daher Näherungsmethoden, z.B. die Störungsrechnung, angewendet [Aul 90]. Bei diesen kleinen Störeffekten geht man von einer Additivität aus und kann daher die mechanischen und die elektrischen Störungen getrennt behandeln. Für die hier vorliegende mechanische Störung der Oberflächenwelle werden kräftefreie Grenzbedingungen an der Oberfläche angenommen und die elektrischen Eigenschaften vernachlässigt. Ausgehend von einer exakten Gleichung für die Oberflächenwelle erhält man durch Näherungslösung eine Störungsgleichung, in der nur noch ein Parameter, die mechanische Oberflächenimpedanz Z_A' , bestimmt werden muß.

Bei der mechanischen Oberflächenstörung durch einen dünnen, verlustfreien isotropischen Film wird der Film durch die Dichte ρ , die Lamékonstante λ_L , das Schermodul μ und durch die Dicke h bestimmt. Die Randbedingung für die äußere Oberfläche des Filmes ist die Kräftefreiheit. Nach Lösung der Wellengleichungen kann die akustische Oberflächenimpedanz in die Störungsgleichung eingesetzt werden [Aul 90]. Mit $\beta_n = \omega / v_n$ wird die Störungsformel zu [Aul 90]:

$$\frac{\Delta\beta_n}{\beta_n} = \frac{v_n h}{4P_n} \cdot \left[\left(\rho - \frac{\mu}{v_n^2} \right) |v_{nx}|^2 + \rho \cdot |v_{ny}|^2 + \left(\rho - \left(\frac{4\mu}{v_n^2} \right) \left(\frac{\lambda_L + \mu}{\lambda_L + 2\mu} \right) \right) |v_{nz}|^2 \right]_{y=0}, \quad (9.1)$$

wobei β_n die Ausbreitungskonstante der Oberflächenwelle, ω die Oszillationsfrequenz der OFW, v_n die Schallwellengeschwindigkeit, P_n der Energiefluß der OFW in [J/ms] sowie $(v_{ny})_{y=0} / \sqrt{P_n}$ und $(v_{nz})_{y=0} / \sqrt{P_n}$ die normierten Teilchengeschwindigkeitskomponenten an der Oberfläche sind. Dieses Ergebnis gilt für alle Oberflächenwellen mit anisotropen Substratmaterialien. Die Gleichung wird meistens bei Rayleighwellen ($n = R$) angewendet und als Störung der Schallwellengeschwindigkeit v_R ausgedrückt. Bei isotropen Substraten wird $|v_{nx}| = 0$ und damit Gleichung 9.1 zu:

$$\frac{\Delta\beta_R}{\beta_R} = -\frac{\Delta v_R}{v_R} = \frac{v_R h}{4P_R} \cdot \left[\rho \cdot |v_{Ry}|^2 + \left(\rho - \left(\frac{4\mu}{v_R^2} \right) \left(\frac{\lambda_L + \mu}{\lambda_L + 2\mu} \right) \right) |v_{Rz}|^2 \right]_{y=0}. \quad (9.2)$$

Diese Gleichung kann vereinfacht werden durch Einsetzen von [Woh 84]:

$$C_1 = \frac{-v_R |v_{Ry}|_{y=0}^2}{4P_R} \quad (9.3)$$

$$\text{und} \quad C_2 = \frac{-v_R |v_{Rz}|_{z=0}^2}{4P_R}. \quad (9.4)$$

Damit wird Gleichung 9.2 zu:

$$\frac{\Delta v_R}{v_R} = (C_1 + C_2) \cdot h\rho - C_2 h \cdot \left(\left(\frac{4\mu}{v_R^2} \right) \left(\frac{\lambda_L + \mu}{\lambda_L + 2\mu} \right) \right). \quad (9.5)$$

Die normierten Oberflächenkomponenten der Partikelgeschwindigkeiten $|v_{Ry}|^2/P_R$ und $|v_{Rz}|^2/P_R$ sind noch frequenzabhängig. Sie können durch frequenzunabhängige Konstanten ersetzt werden, so daß sich mit $C_1 = k_1 f_0$ und $C_2 = k_2 f_0$ folgende Gleichung ergibt:

$$\frac{\Delta v_R}{v_R} = (k_1 + k_2) \cdot f_0^2 h\rho - k_2 f_0^2 h \cdot \left(\frac{4\mu}{v_R^2} \left(\frac{\lambda_L + \mu}{\lambda_L + 2\mu} \right) \right). \quad (9.6)$$

Die Werte für k_1 und k_2 liegen für viele OFW-Substratmaterialien in tabellierter Form vor [Aul 90]. Ist das OFW-Bauelement das frequenzbestimmende Glied in einem Oszillatorschaltkreis, so kann die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit in Beziehung zur relativen Änderung der Resonanzfrequenz f_0 gesetzt werden (siehe Kap. 3.1) [Rap 91]:

$$\frac{\Delta v}{v} \cong \frac{\Delta f}{f_0}. \quad (3.2)$$

Hierbei ist Δf die Änderung der Resonanzfrequenz, die durch Störung der Schallwellengeschwindigkeit mit einem dünnen Oberflächenfilm verursacht wird. Ist diese Änderung nur gering gegenüber den absoluten Größen, erhält man aus den Gleichungen 9.6 und 3.2 die Frequenzänderung des OFW-Sensors bei der Sorption von Analyten an der Beschichtung (siehe auch Kap. 3.2):

$$\frac{\Delta f}{f_0} = (k_1 + k_2) \cdot f_0 h\rho - k_2 f_0 h \cdot \left(\frac{4\mu}{v_R^2} \left(\frac{\lambda_L + \mu}{\lambda_L + 2\mu} \right) \right). \quad (3.4)$$

9.3. Anhang zu Kapitel 5.3

Die Vorgehensweise und der Algorithmus eines Backpropagation-Netzes ist nochmals übersichtlich in Tabelle 9.11 zusammengestellt. Die wesentlichen Bestandteile aller neuronalen Netzwerkmodelle sind die Menge U von Verarbeitungselementen u_i , die Netzwerkstruktur W von gewichteten Verbindungen w_{ij} , die Ausgabefunktion o_i für jedes Element u_i , die Übertragungsfunktion net , die Aktivierungsfunktion a_i für jedes Element u_i und die Lernfunktion zur Änderung der Gewichtsbelegung Δw_{ij} .

Tabelle 9.11: Vorgehensweise beim Einlernen eines Backpropagation-Netzwerkes [Ber 94].

Vorgaben	Algorithmus
<ul style="list-style-type: none"> • Menge T von Trainingsbeispielen t^p/t^l (Problem/Lösungspaare) • Lernrate η • m Schichten von jeweils n_k Neuronen $k = 1, \dots, m$ • Schichten sind jeweils vollständig, vorwärtsgerichtet verbunden • Eingaben der Neuronen in der ersten Schicht sind durch Dimensionen n_1 des Eingabevektors determiniert, Anzahl der Neuronen in Schicht m durch Dimension n_m des Ausgabevektors $net(u_i^{k+1}) = \sum_{j=0}^{n_k} w_{ij}^k \cdot o_j^k$ $a = \frac{1}{1 + e^{-net}}$ $o = id$ $\Delta w_{ij}^k = \eta \cdot \delta_i^{k+1} \cdot o_j^k$ <p style="text-align: center;">Lernziel</p> <ul style="list-style-type: none"> • Gewichtsbelegung W, die T korrekt klassifiziert 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Initialisieren aller Gewichte im Netz mit einem zufällig gewählten Wert. 2. Wählen eines Trainingsproblems t^p als Netzeingabe und Bestimmen der zugehörigen Netzausgabe o^m. 3. Sukzessives Bestimmen der Fehler für die einzelnen Neuronen u_{jk}: $\delta_j^k = \begin{cases} o_j^k (1 - o_j^k) \sum_{i=1}^{n_{k+1}} \delta_i^{k+1} w_{ij}^k & \text{falls } k < m \\ (t_j^l - o_j^m) o_j^m (1 - o_j^m) & \text{sonst} \end{cases}$ 4. Berechnen der neuen Gewichtsbelegung: $w := w + \Delta w$ 5. Wiederholen ab Schritt 2 bis Fehlerquote einen bestimmten Grenzwert unterschreitet oder bestimmte Anzahl von Epochen (Epoche = einmalige Präsentation einer bestimmten Anzahl von Trainingsbeispielen) abgearbeitet ist.

9.4. Massendurchflußregler

Die Regulierung der Gasströme erfolgte unter Verwendung von thermischen Massendurchflußreglern. Dabei durchströmt das Gas eine Meßkammer, in der sich eine Heizquelle mit konstanter Heizleistung und je einem vor- und nachgeschalteten Thermoelement befindet. Durch Messung der Temperaturdifferenz des strömenden Gases vor und nach der Heizquelle wird bei bekannter Wärmekapazität der Massenstrom bestimmt.

$$\Delta T = A \cdot P \cdot C_p \cdot \dot{m}, \quad (9.7)$$

mit: ΔT = Temperaturdifferenz vor und nach der Heizquelle
 C_p = spezifische Wärmekapazität des Gases bei konstantem Druck
 P = Heizleistung
 \dot{m} = Massenstrom
 A = Proportionalitätskonstante.

Thermische Massendurchflußregler haben den Vorteil, daß Schwankungen der Umgebungstemperatur kompensiert werden, und somit konstante Massenströme unabhängig von Umgebungseinflüssen (Druck und Temperatur) eingestellt werden können.

Die Kenndaten der verwendeten MFR's kann man der Tabelle 9.12 entnehmen.

Tabelle 9.12: Kenndaten der Massendurchflußregler.

Modell	5850E	5850TR
Regelgenauigkeit bzgl. Endwert	$\pm 1\%$	$\pm 1\%$
Reproduzierbarkeit bzgl. Momentanwert	$\pm 0,25\%$	$\pm 0,20\%$

9.4.1. Kalibrierung der MFR's

Die Massendurchflußregler stellen in Abhängigkeit der angelegten Spannung einen bestimmten Volumenstrom ein. Mit Hilfe von Potentiometern wurden die gewünschten Sollwerte als Prozentzahl vom Maximalwert der Spannung eingestellt. Im Display wird dann die tatsächlich ausgegebene Spannung (Istwert) in Prozent vom Maximalwert angezeigt. Zwischen den Soll- und Istwerten und den Spannungssignalen besteht eine lineare Abhängigkeit:

$$\bullet \text{ Sollwert: } U_i = a_{1,\text{Soll}} \cdot \dot{V}_i + a_{0,\text{Soll}} \quad (9.8)$$

$$\bullet \text{ Istwert: } \dot{V}_i = a_{1,\text{Ist}} \cdot U_i + a_{0,\text{Ist}} \quad (9.9)$$

mit: U_i = ausgegebene Spannung in Volt
 \dot{V}_i = Volumenstrom in ml/min
 $a_{0,\text{Soll}}, a_{1,\text{Soll}}$ = Kalibrierkoeffizienten für den Sollwert
 $a_{0,\text{Ist}}, a_{1,\text{Ist}}$ = Kalibrierkoeffizienten für den Istwert.

Die Kennlinien der MFR werden durch Geraden beschrieben. Bei der Kalibrierung werden im allgemeinen die Gleichungen 9.8 und 9.9 durch Bestimmung der Koeffizienten a_i den Kennlinien angenähert. Im vorliegenden Fall entfällt die Kalibrierung der Sollwerte, da die Einstellung nach dem angezeigten Istwert erfolgte.

Als Beispiel ist die ermittelte Kennlinie für die Istwert-Kalibrierung eines MFR mit einem Arbeitsbereich von 0 bis 5 ml/min in Abbildung 9.1 gezeigt.

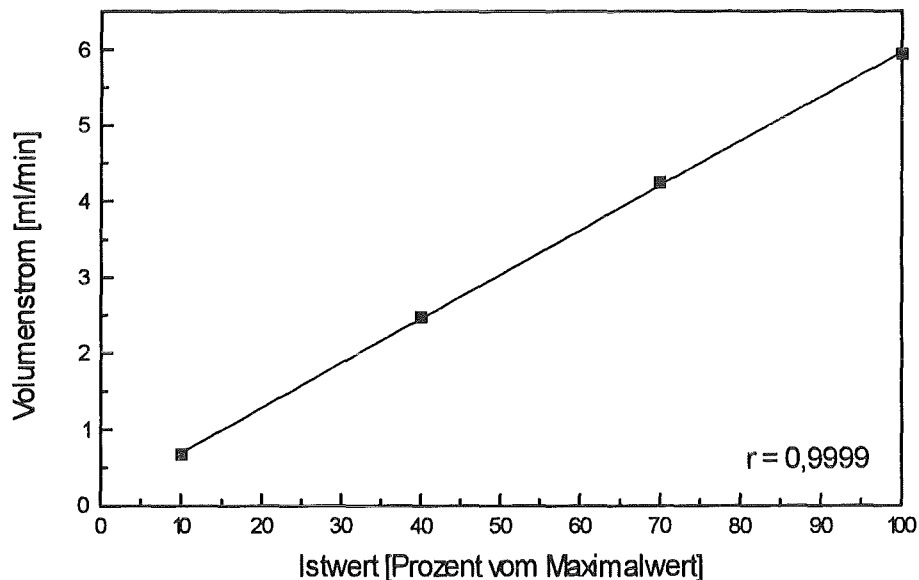


Abb. 9.1: Ermittelte Kennlinie eines Massendurchflußreglers mit einem Arbeitsbereich von 0 bis 5 ml/min.

9.5. Konzentrationsberechnung

Die Berechnung der Konzentrationen der jeweiligen Analyten aus den Durchflüssen des gesättigten Dampfes bei einer bestimmten Temperatur erfolgte mit den folgenden Formeln in einem BASIC-Programm. Voraussetzung zur Bestimmung des Gehaltes ist dabei die Angabe der Wechselwirkungsparameter a und b sowie des Molekulargewichtes der Substanz. Die Parameter erhält man aus Dampfdrucktabellen, in denen die Temperaturen der verschiedenen Stoffe bei gegebenen Dampfdrücken aufgelistet sind [Wea 81]. Unter Verwendung von Gleichung 9.11 für reale Gase können für den gewünschten Temperaturbereich mit zwei Wertepaaren aus der Tabelle die Werte von a und b berechnet werden [Wea 81].

Verwendete Gleichungen:

$$\text{Anteil } c_1 \text{ des Probegases} \quad c_1 = f_1 / (f_1 + f_2) \quad (9.10)$$

$$\text{Dampfdruck } p \text{ in Torr} \quad p = \exp(-0,05223 \cdot a / T + b) \quad (9.11)$$

$$\text{Dampfdruck } p \text{ in Pa} \quad p = p \cdot 133,322 \quad (9.12)$$

$$\text{Konzentration } c_2 \text{ in g/m}^3 \quad c_2 = p \cdot M_m / (R \cdot T) \quad (9.13)$$

$$\text{Verdünnung} \quad c_2 = c_2 \cdot c_1 \quad (9.14)$$

Mit f_1 als Durchfluß des Sattdampfes in l/h, f_2 als Durchfluß des Trägergases in l/h, Temperatur T in Kelvin und M_m als Molmasse sowie R als Gaskonstante ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

9.6. Spektren der synthetisierten Substanzen

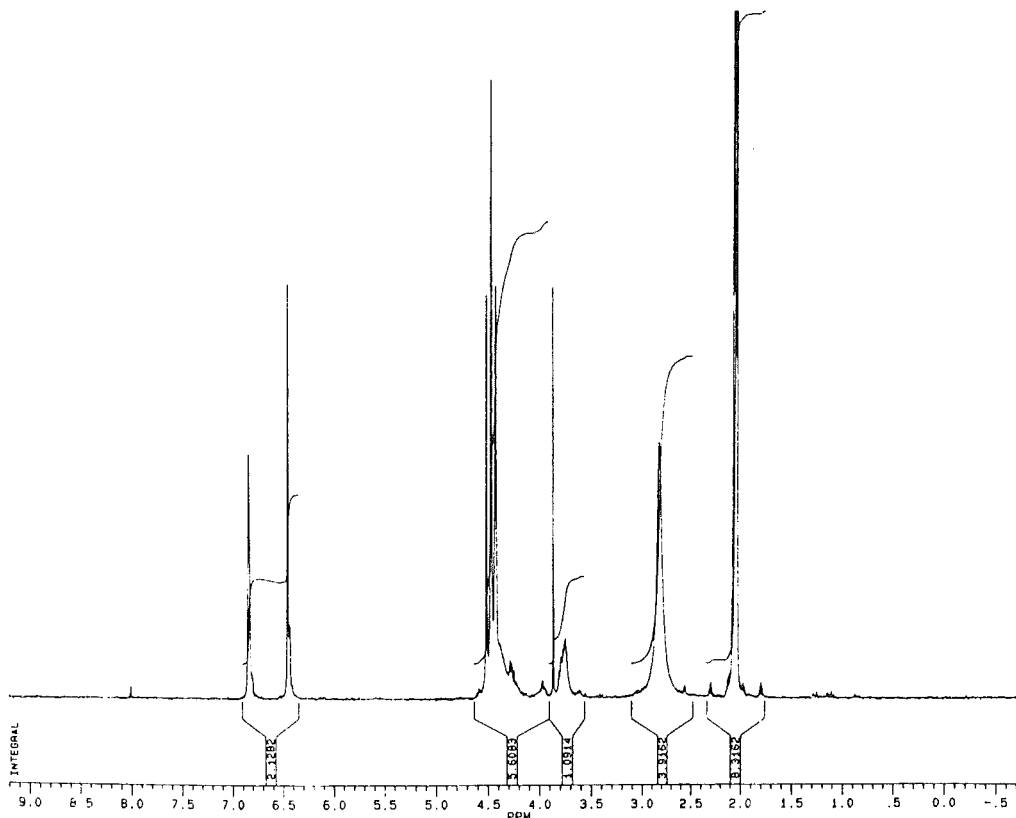


Abb. 9.2: NMR-Spektrum von PEM bei 250 MHz aufgenommen. Für die Zuordnung der Resonanzlinien siehe Tabelle 7.3.

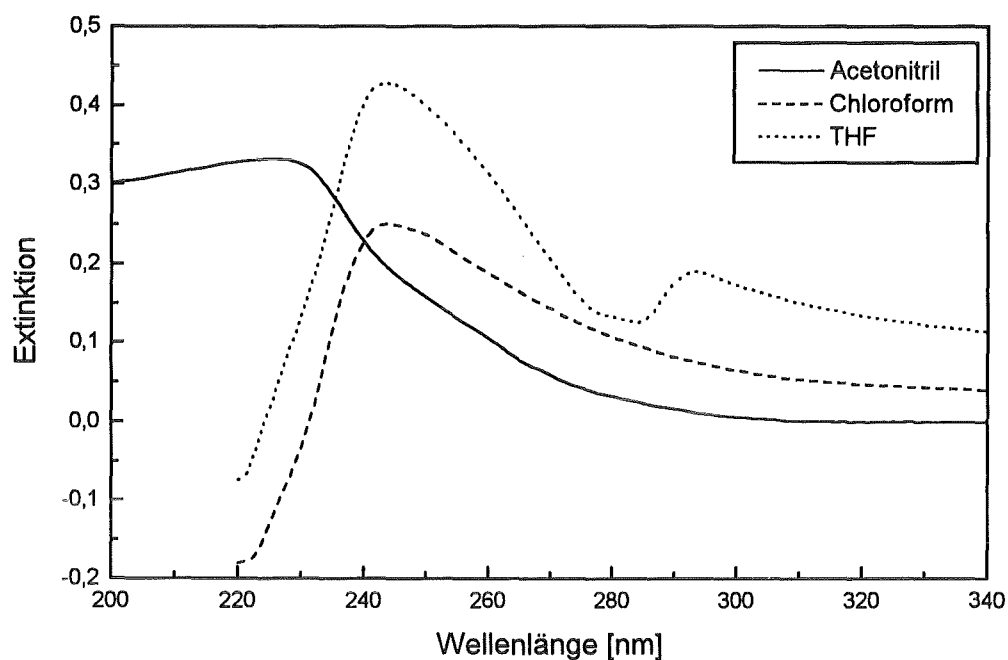


Abb. 9.3: UV-Spektren von PEM in drei verschiedenen Lösungsmitteln. Die Spektren in Chloroform und Tetrahydrofuran (THF) wurden nur von 220 bis 340 nm aufgenommen. Die Konzentration betrug jeweils ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l und die optische Weglänge 1 mm. Für Zuordnungen der Absorptionsbanden siehe Tabelle 7.4.

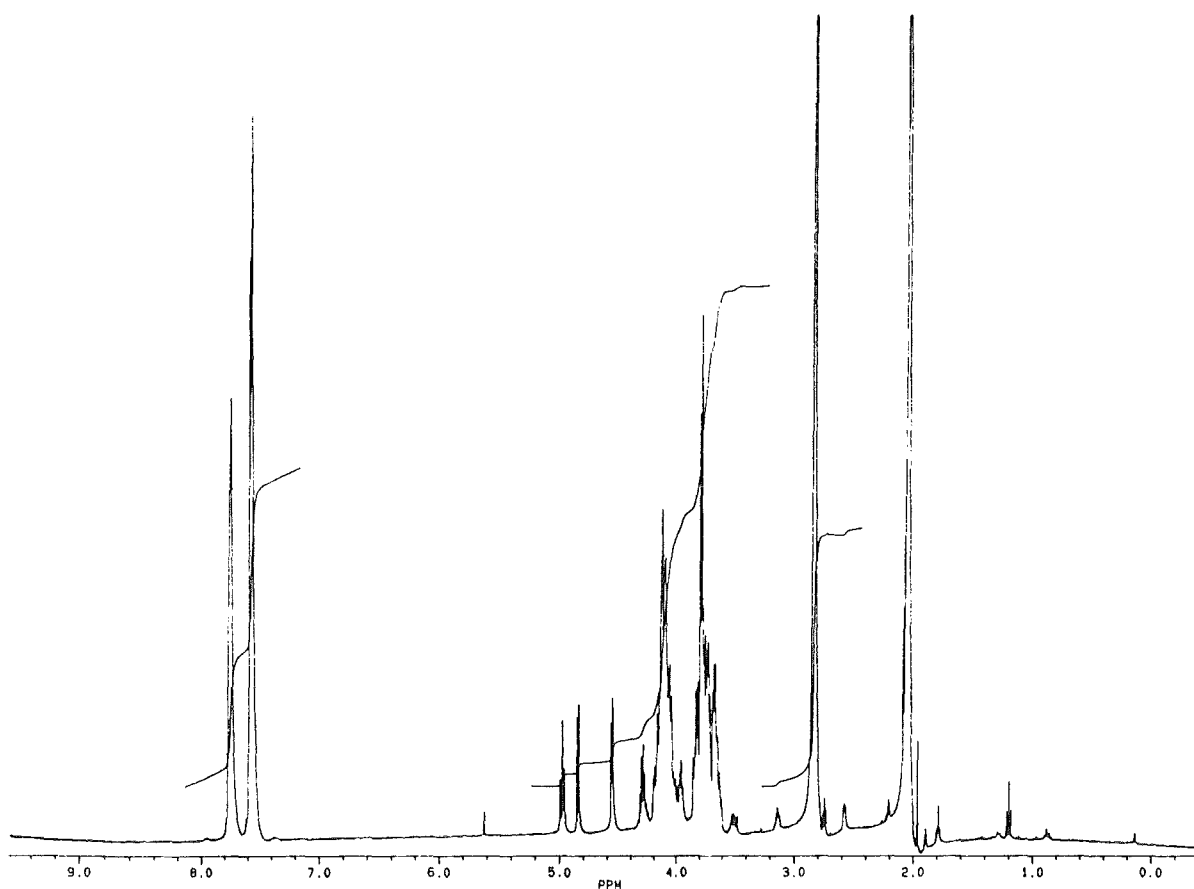


Abb. 9.4: NMR-Spektrum von FPOL bei 400 MHz aufgenommen. Für die Zuordnung der Resonanzlinien siehe Tabelle 7.6.

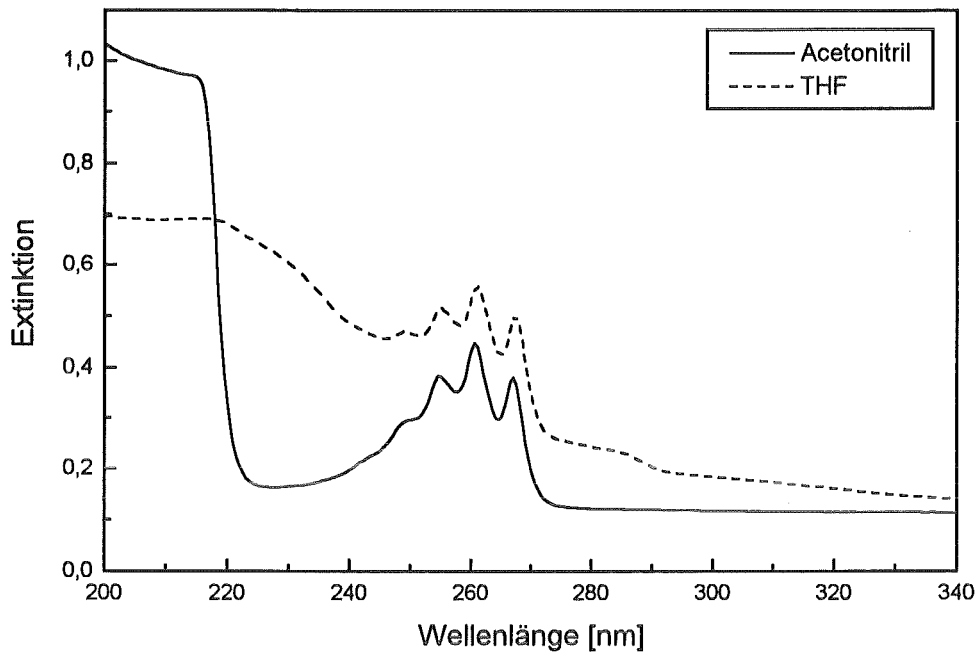


Abb. 9.5: UV-Spektren von FPOL in Acetonitril und Tetrahydrofuran (THF). Die Konzentration betrug jeweils ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l und die optische Weglänge 1mm. Für Zuordnungen der Absorptionsbanden siehe Tabelle 7.7.

9.7. Kalibrationskurven der Leitsubstanzen

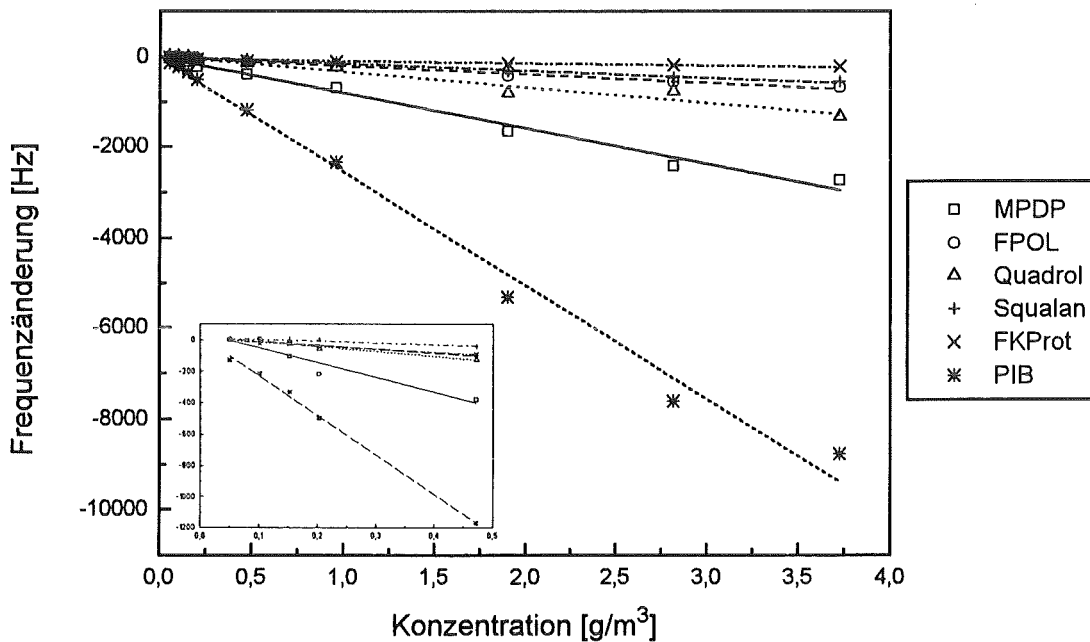


Abb. 9.6: Kalibrationskurven für Oktan der 1. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient für MPDP ist 0,993, für FPOL 0,996, für Quadrol 0,979, für Squalan 0,995, für FKProt 0,946 und für PIB 0,995 bei linearer Regression der Signal/Konzentrationswerte. Der Konzentrationsbereich von 0 bis $0,5 \text{ g/m}^3$ ist vergrößert dargestellt.

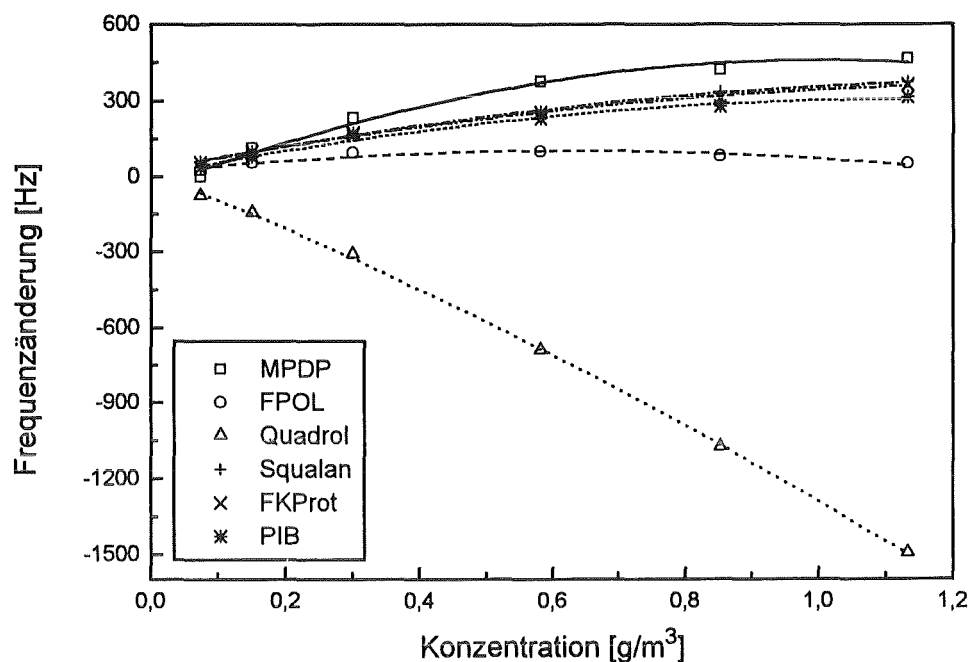


Abb. 9.7: Kalibrationskurven für Wasser der 1. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient für MPDP ist 0,993, für FPOL 0,939, für Quadrol 1,000, für Squalan 0,999, für FKProt 0,998 und für PIB 0,994 bei einer Anpassung der Signal/Konzentrationsdaten mit einem Polynom 2. Grades.

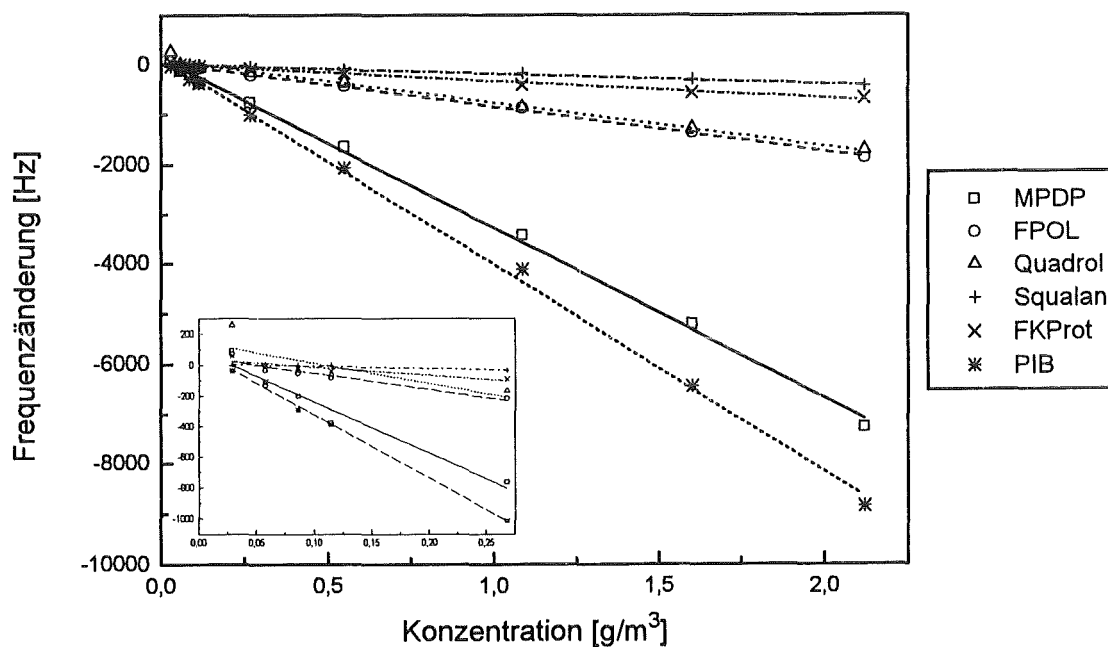


Abb. 9.8: Kalibrationskurven für Xylol der 1. Kalibration bei 30°C; Korrelationskoeffizient für MPDP ist 0,999, für FPOL 0,999, für Quadrol 0,994, für Squalan 0,996, für FKProt 0,993 und für PIB 0,999 bei linearer Regression der Signal/Konzentrationswerte. Der Konzentrationsbereich von 0 bis 0,275 g/m^3 ist vergrößert dargestellt.

10. Literaturverzeichnis

- [Abr 90] M.H. Abraham, G.S. Whiting, R.M. Doherty, W.J. Shuely, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1990) 1451-1460.
- [Abr 90a] M.H. Abraham, G.S. Whiting, R.M. Doherty, W.J. Shuely, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1990) 1851-1857.
- [Abr 90b] M.H. Abraham, G.S. Whiting, R.M. Doherty, W.J. Shuely, *J. Chromatography* 518 (1990) 329-348.
- [Abr 93] M.H. Abraham, *Chem. Soc. Revs.* (1993) 73ff.
- [Ach 91] H.J. Ache, *Entwicklung von Analytischen Mikrosonden und Chemischen Mikrosensoren im Institut für Radiochemie*, KfK-Nachrichten 23 (1991) 2-3, S. 148-157.
- [Ada 87] N.W. Adams et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 147 (1987) 43-60.
- [Atk 83] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 2. Auflage, Oxford University Press, London, 1983, Kap. 29.2.
- [Aul 90] B.A. Auld, *Acoustic Fields and Waves in Solids*, Vol. 2, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1973, Kap. 12.
- [Bal 92] D.S. Ballantine, Jr., *Anal. Chem.* 64 (1992) 3060-3076.
- [Bar 95] N. Barié, *Untersuchungen an UV-vernetzten Polysiloxanen als Beschichtungsmaterialien für akustische Oberflächenwellenbauelemente*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1995.
- [Bee 87] K.R. Beebe, B.R. Kowalski, *Anal. Chem.* 59 (1987) 1007A-1017A.
- [Ber 94] K. Berns, T. Kolb, *Neuronale Netze für technische Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [Bra 87] J.G. Brace, T.S. Sanfelippo, S.G. Joshi, *Proc. Transducers'87* (1987) 467-470.
- [Bru 38] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [Büh 94] M. Bühl, *Neuronale Analyse von Gasen mit SAW-Sensoren*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1994.
- [Cam 89] C. Campbell, *Surface Acoustic Wave Devices and Their Signal Processing Applications*, Academic-Press, Boston, 1989, Kap. 1/2/10.
- [Car 86] W.P. Carey et al., *Sensors and Actuators* 9 (1986) 223-234.
- [Car 88] W.P. Carey, B.R. Kowalski, *Anal. Chem.* 60 (1988) 541ff.
- [Con 93] J.P. Conzen, *Entwicklung und Charakterisierung einer faseroptischen Meßsonde zur quantitativen In-situ-Bestimmung wäßriger Lösungen von Chlorkohlenwasserstoffen*, Dissertation, KfK-Bericht 5302, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1994.
- [Cra 75] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975, Kap. 2 und 4.
- [Dat 86] S. Datta, *Surface Acoustic Waves*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (NJ07632), 1986.
- [DFG 91] DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, *Maximale Arbeitsplatzkonzentration und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte — Mitteilung XXVII der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe*, Verlag Chemie, 1991.
- [Dic 91] R. Dick, K. Schorb, J. Reichert, *Untersuchungen an Polymerbeschichtungen auf Surface-acoustic-Wave-Sensoren zur Detektion organischer Lösungsmitteldämpfe*, KfK-Bericht 4985, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1991.
- [Far 72] G.W. Farnell, *Elastic Wave Propagation in Thin Layers*, Physical acoustics, Vol. 9, ed. W.P. Mason and R.N. Thurston, Academic Press, New York, 1972, Kap. 2.
- [Fel 80] R.M. Felder, G.S. Huvard, *Permeation, Diffusion and Sorption of Gases and Vapors*, Polymers, Part C: Physical Properties, ed. R.A. Fava, Academic Press, New York, 1980, S. 315.

- [Fie 74] D.E. Field, J. Griffith, *Fluorinated Epoxy Resins*, United States Patent 3,852,222, Dec. 3, 1974.
- [Fie 76] D.E. Field, *J. Paint Technol.* 48 (1976) 43-47.
- [Fir 46] F.A. Firestone, J.A. Frederick, *Journal of the Acoustical Society of America* 18 (1946) 200ff.
- [Flo 87] C.A. Flori, R.L. Baer, *STW Mode Analysis and Coupling to Interdigital Transducers*, Proc. IEEE Ultrasonics Symposium 1987, 313-318.
- [Fri 80] H.L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.* 20 (1980) 2-13.
- [Frö 84] H.J. Fröhlich, *Taschenbuch der Akustik*, Band II, Herausgeber W. Fasold et al., VEB Verlag Technik Berlin, 1984, S. 1552-1648.
- [Fry 89] G.C. Frye, S.J. Martin, A.J. Ricco, *Sensors and Materials* 1-6 (1989) 335-357.
- [Gal 91] D.W. Galipeau et al., *Sensors and Actuators B*, 5 (1991) 59-65.
- [Gel 86] P. Geladi, B.R. Kowalski, *Anal. Chim. Acta* 185 (1986) 1-17.
- [Gra 88] J.W. Grate, *Anal. Chem.* 60 (1988) 869-875.
- [Gra 91] J.W. Grate und M. H. Abraham, *Sensors and Actuators B*, 3 (1991) 85-111.
- [Gra 92] J.W. Grate et al., *Anal. Chem.* 64 (1992) 610-624.
- [Gra 95] J.W. Grate, S. J. Patrash, M.H. Abraham, *Anal. Chem.* 67 (1995) 2162-2169.
- [Gre 82] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2. ed., Academic Press, New York, 1982, S. 249.
- [Hei 89] B. Heim, *Analytische Untersuchungen organischer Lösungsmitteldämpfe mit Surface-Acoustic-Wave-Sensoren*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1989.
- [Hes 91] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1991.
- [Hil 91] B. Hileman, *C & EN*, July 22 (1991) 26-42.
- [Huh 83] J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper, Cambridge, 1983.
- [IUP 76] IUPAC, *Pure and Appl. Chem.* 45 (1976) 101ff.
- [Jör 82] K. Jøreskog, H. Wold, eds., *Systems under Indirect Observation: Causality - Structure - Prediction, Part II*, North Holland, Amsterdam, 1982.
- [Jud 91] P. Judex, *Simultanbestimmung von gelösten Ionen mit einem neu entwickelten optisch-chemischen Sensorarray unter Zuhilfenahme chemometrischer Methoden*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991.
- [Kai 65] H. Kaiser, *Anal. Chem.* 209 (1965) 1ff.
- [Haw 92] S.J. Hawell, ed., *Practical Guide to Chemometrics*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992, Kap. 4.
- [Kin 64] W.H. King, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1735-1739.
- [Lan 18] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361ff.
- [Lov 11] A.E. Love, *Some problems of geodynamics*, Cambridge University Press, London, 1911.
- [Møl 82] L. Mølhøve, *Environmental International* 8 (1982) 117-127.
- [Mar 87] S.J. Martin, G.C. Frye, A.J. Ricco, T.E. Zipperian, *Proc. IEEE Trans. Ultrasonics Symposium* (1987) 563-567.
- [Mar 89] H. Martens, T. Naes, *Multivariate Calibration*, J. Wiley & Sons, New York, 1989, Kap. 3.
- [Mar 94] S.J. Martin, G.C. Frye, S.D. Senturia, *Anal. Chem.* 66 (1994) 2201-2219.
- [Mas 59] W.P. Mason, *Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics*, D. van Nostrand Company Inc., New York, 1959, Kap. VI, S. 78-113.
- [Mas 64] W.P. Mason, *Use of Piezoelectric Crystals and Mechanical Resonators in Filters and Oscillators*, Physical acoustics, Vol. 1a, ed. W.P. Mason, Academic Press, New York, 1964, Kap. 5.
- [McG 94] R.A. McGill, M. H. Abraham, J. W. Grate, *Chemtech* 24 (1994) 9, 27-37.
- [Mor 85] D.P. Morgan, *Surface-Wave Devices for Signal Processing*, Elsevier, Amsterdam, 1985.

- [Ned 93] A.J. Nederlof, M.S. Nieuwenhuizen, *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993) 2, 501-506.
- [Nie 87] M.S. Nieuwenhuizen, A.W. Barendsz, *Sensors and Actuators 11* (1987) 45-62.
- [O'Re 71] J.R. O'Rear, J.R. Griffith, S.A. Reines, *J. Paint Technol.* 43 (1971) 113-119.
- [Ošc 82] J. Ošcik, *Adsorption*, John Wiley, New York, 1982, Kapitel 3.
- [Pac 88] K.G. Pachler, F. Matlock, H.-U. Gremlich, *Merck-FT-IR-Atlas*, VCH, Weinheim, 1988.
- [Pat 93] S.J. Patrash, E.T. Zellers, *Anal. Chem.* 65 (1993) 2055-2066.
- [Pat 94] S.J. Patrash, E.T. Zellers, *Anal. Chim. Acta* 288 (1994) 167-177.
- [Rap 91] M. Rapp, *Chemische Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1991.
- [Rap 94] M. Rapp, H. Gemmeke, J. Reichert, A. Voigt, *Analytical Microsystem for Organic Gas Detection Based on SAW Devices*, Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium, 1-4 Nov. 1994, Cannes, France.
- [Rap 94a] M. Rapp, D.A. Moss, T. Wessa, H.J. Ache, *Immunosensing with Commercially Available Low-loss Surface Acoustic Wave Devices*, Proc. Biosensors 94, 1-3 June 1994, New Orleans, USA.
- [Rap 95] M. Rapp, B. Böß, A. Voigt, H. Gemmeke, H.J. Ache, *Development of an analytical microsystem for organic gas detection based on surface acoustic wave resonators*, *Fresenius J. Anal. Chem.* 352 (1995) 699-704.
- [Rap 95a] M. Rapp, B. Böß, A. Voigt, M. Balzer, O. Fromheim, T. Kühner, *FZK-Nachrichten* 27 (1995) 19-27.
- [Rap 95b] M. Rapp, T. Wessa, H.J. Ache, *Modification of Commercially Available LOW-LOSS SAW Devices Towards an Immunosensor for In Situ Measurements in Water*, Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium, 7-10 November 1995, Seattle, Washington, USA.
- [Rap 95c] M. Rapp, M. Balzer, B. Böß, W. Coerdts, O. Fromheim, T. Kühner, S. Stier, A. Voigt, *Gasanalytik mit akustischen Oberflächenwellen*, 2. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik, 28./29. Nov. 1995, FZK-Bericht 5670, Forschungszentrum Karlsruhe, 1995, S. 93-99.
- [Ray 85] Lord Rayleigh, *Proc. London Math. Soc.* 17 (1885) 4-11.
- [Rei 93] J. Reichert, W. Coerdts, H.J. Ache, *Sensors and Actuators B*, 13-14 (1993) 293-296.
- [Ric 85] A.J. Ricco, S.J. Martin, T.E. Zipperian, *Sensors and Actuators 8* (1985) 319-333.
- [Rot 91] H. Rotzsche, *Stationary Phases in Gas Chromatography*, Journal of Chromatography Library, Vol. 48, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [Rum 86] D.E. Rumelhart, G.E. Hinton, R.J. Williams, *Learning Internal Representations by Error Propagation, Parallel Distributed Processing 1*, 1986, S. 318-362.
- [Sad 79] n.n., *The Sadtler handbook of ultraviolet spectra*, Vol. VI, Philadelphia, Pa.: Sadtler, 1979.
- [Sau 59] G. Sauerbrey, *Zeitschrift für Physik* 155 (1959) 206-222.
- [Sch 90] P. Schmitz, *Neuronale Netze, Einführungsband: Backpropagation*, 2. Auflage, Viviane Wolff Verlag, München, 1990.
- [Sch 92] G. Schwedt, *Taschenatlas der Analytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992, S. 164ff.
- [Sie 93] n.n., *Von 200 MHz bis 1000 Mhz: OFW-Resonatoren auf Quarz für Oszillatoren und Schmalbandfilter*, Produktbeschreibung, Siemens Aktiengesellschaft, 1993.
- [Sno 84] A. Snow, H. Wohltjen, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1411-1416.
- [Uns 93] n.n., *Manual Unscrambler*, CAMO, Trondheim, 1993.
- [Sto 93] D.C. Stone, M. Thompson, *Anal. Chem.* 65 (1993) 352-362.
- [TA 86] R. Henselder, Hrsg., *Vorschriften zur Reinhaltung der Luft, - TA Luft -*, Bundesanzeiger Verlagsgesellschaft, Köln, 1986, S. 248.
- [Tom 79] Y. Tomita, M.H. Ho, G.G. Guibault, *Anal. Chem.* 51 (1979) 9, 1475-1478.

- [Wal 56] W.L. Walton, R.B. Hughes, *Anal. Chem.* 28 (1956) 9, 1388-1391.
- [Wea 81] R.C. Weast, Editor, *Handbook of Chemistry and Physics*, 62. Auflage, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1981/82, D-167/168, D-174 bis 189, D-212.
- [Wes 95] T. Wessa, M. Rapp, *Verfahren zum Beschichten akustoelektrischer Sensoren*, Deutsches Patent, P 44189265-45, 1995.
- [Whi 65] R.M. White, F. W. Voltmer, *Appl. Phys. Lett.* 17 (1965) 314-316.
- [Woh 79] H. Wohltjen, R. Dessy, *Anal. Chem.* 51 (1979) 1458-1475.
- [Woh 84] H. Wohltjen, *Sensors and Actuators* 5 (1984) 307-325.
- [Woo 92] J.T. Wood, J.F. Alder, *Talanta* 39 (1992) 11, 1505-1509.
- [Zel 94] A. Zell et al., *SNNS Stuttgart Neural Network Simulator, User Manual*, Version 3.2, Report No. 3/94, University of Stuttgart, Institute for Parallel and Distributed High Performance Systems (IPVR), 1994.