

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5651

**Untersuchungen zur
Entwicklung eines opto-
chemischen Ammoniak-
sensors auf der Basis
immobilisierter Metallo-
porphyrine**

A. Morales-Bahnik
Institut für Radiochemie

November 1995

**Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5651**

**Untersuchungen zur Entwicklung
eines optochemischen Ammoniaksensors
auf der Basis immobilisierter Metalloporphyrine**

Andre Morales-Bahnik
Institut für Radiochemie

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Untersuchungen zur Entwicklung eines optochemischen Ammoniak-sensors auf der Basis immobilisierter Metalloporphyrine

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde unter Verwendung eines immobilisierten Metalloporphyrins eine als Element eines Ammoniak-sensors verwendbare sensitive Schicht entwickelt. Das zugrunde liegende Detektionsprinzip beruht auf dem Austausch axialer Liganden des Metalloporphyrins. Dies führt zu einer Änderung der spektralen Eigenschaften des Komplexes, die mit der Konzentration des Analyten in der Gasphase korreliert.

Aus einer Reihe von getesteten Metalloporphyrinen und Polymermatrices erwies sich die Kombination von Mangantetraphenylporphyrin und Nitrocellulose als besonders geeignet für die Herstellung der sensitiven Schichten. Die Reproduzierbarkeit bei der Sensorherstellung betrug dabei 6,2% (n = 12).

Die Nachweisgrenze für die Bestimmung von Ammoniak beträgt $1,0 \pm 0,34$ ppm (r.F. = 40 %, T = 25 °C). Die Amplitude des Ammoniak-signals hängt deutlich von der Feuchtigkeit ab, der Einfluß der Temperatur ist im Bereich von 15 °C bis 45 °C gering. Die Ansprechzeit des Sensors liegt im Bereich von einer Minute (r.F. > 80%, T = 25 °C). NO, H₂S, SO₂, HCN, CO und CO₂ stören die Ammoniakbestimmung nicht. Die durch NO₂ verursachte Störung ist reversibel. Die Kalibrationskurve des Sensors ist über einen Zeitraum von 150 Tagen stabil ($\pm 4,5$ %).

Die durch die Konkurrenz um die Besetzung axialer Koordinationspositionen des Manganporphyrins zwischen Wasser- und Ammoniakmolekülen verursachte Feuchteabhängigkeit des Ammoniak-signals läßt sich durch Einsatz des Partial-Least-Squares-Algorithmus kombiniert mit neuronalen Netzen eliminieren. Dabei ergibt sich eine Nachweisgrenze von $4,5 \pm 1,5$ ppm (r.F. = 15-75 %, T = 25 °C). Die Genauigkeit der Feuchtebestimmung beträgt ± 2 % r.F..

Investigations for the development of an optochemical ammonia sensor based on immobilized metalloporphyrins

Summary

In this work metalloporphyrins immobilized in thin polymeric films have been investigated for use in optochemical ammonia sensors. The principle of detection is based on the change of spectral properties of the metallo-porphyrin due to the exchange of axial ligands on the metalloporphyrin.

Various metalloporphyrins and polymeric matrices were tested. Sensors made of manganotetraphenylporphyrin immobilized in nitrocellulose membranes were found to be most sensitive in the determination of ammonia. The reproductivity of sensor production was found to be 6.2 % (n = 12).

The detection limit for ammonia was found to be 1.0 ± 0.34 ppm (r.h. = 40 % , T = 25 °C). The amplitude of the sensor signal caused by ammonia is strongly dependent of humidity. The influence of temperature on ammonia detection in the range from 15 to 45 °C is insignificant. The response time is in the range of one minute (r.h. > 80 % , T = 25 °C). NO, H₂S, SO₂, HCN, CO and CO₂ showed no cross sensitivity to ammonia determination. The signal caused by NO₂ is reversible. Over a period of 150 days the sensor calibration curves were found to be stable (± 4.5 %).

The humidity dependence of the sensor signal was caused by a competitive coordination of water and ammonia molecules to the central ion of the manganotetrapenylporphyrin. This dependence can be eliminated using a combination of the partial-least-squares-algorithm and neural networks. Using this evaluation techniques the detection limit for ammonia was found to be 4.5 ± 1.5 ppm (r.h. = 15-75 % , T = 25 °C). The precision of humidity determination was found to be ± 2 % r.h..

1. Einleitung	5
2. Einführung in die Thematik	8
2.1. Chemische Sensoren	8
2.1.1. Definition und Klassifizierung.....	8
2.1.2. Gassensoren.....	10
2.2. UV-VIS-Spektroskopie.....	12
2.3. Porphyrine und Metalloporphyrine	13
2.3.1. Allgemeines	14
2.3.2. Spektrale Eigenschaften der Porphyrine.....	16
2.3.3. Klassifikation der Metalloporphyrine	17
2.3.4. Synthese der Metalloporphyrine.....	18
2.3.5. Spektrale Eigenschaften der Metalloporphyrine	20
2.4. Ammoniak in der Umwelt.....	23
2.4.1. Emissionsquellen	23
2.4.1.1. Industrielle und gewerbliche Emissionsquellen	26
2.4.2. Meßtechnik.....	27
2.4.2.1. Spektroskopische Verfahren	27
2.4.2.1.1. FTIR.....	27
2.4.2.1.2. TDLS.....	27
2.4.2.1.3. DOAS.....	28
2.4.2.2. Filtertechniken	28
2.4.2.3. Konverter.....	29
2.4.2.4. Denuder.....	29
2.4.2.5. Ammoniakensensoren.....	30
2.5. Auswerteverfahren.....	31
2.5.1. Kalibrations- und Vorhersageverfahren	31
2.5.1.1. Der PLS-Algorithmus.....	32

2.5.1.2. Neuronale Netze.....	34
3. Experimenteller Teil	38
3.1. Chemikalien und Reagenzien.....	38
3.2. Synthese der Metalloporphyrine	38
3.2.1 Herstellung von MeTMPyP	38
3.2.2. Herstellung von MnTPP	39
3.2.3. Herstellung von HgTPP und Hg ₂ TPP	39
3.3. Immobilisierung.....	40
3.3.1 Immobilisierung in Nafion.....	40
3.3.2. Immobilisierung in porösen Gläsern	40
3.3.3. Immobilisierung in PVC.....	41
3.3.4. Immobilisierung in PVC-Kopolymer	41
3.3.5. Immobilisierung in Nitrocellulose	41
3.3.6. Immobilisierung in PolyHEMA.....	42
3.3.7. Synthese von Metalloporphyrinkopolymeren	43
3.4. Apparativer Aufbau	44
3.4.1. Meßsystem.....	44
3.4.2. Gasmischanlagen	45
3.5. Eingesetzte Auswerteprogramme.....	47
4. Ergebnisse und Diskussion	48
4.1. Voruntersuchungen.....	50
4.1.1. Auswahl des Zentralatoms.....	50
4.1.2. Auswahl der Immobilisierungsmatrix	51
4.2. Optimierung des Immobilisierungsprozesses	53
4.3. Charakterisierung des Sensors	54
4.3.1. Sensorsignaldefinition.....	54
4.3.2. Spezifikation der Nitrocelluloseschichten.....	56

4.3.3. Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung.....	57
4.3.4. Ammoniakmessung	58
4.3.5. Feuchteabhängigkeit.....	60
4.3.5.1. Feuchteabhängigkeit des Ammoniaksignals.....	60
4.3.5.2. Feuchteabhängigkeit des Sensorsignals.....	62
4.3.6. Temperaturabhängigkeit.....	64
4.3.7. Querempfindlichkeiten	66
4.3.8. Ansprechzeiten	67
4.3.8.1. Einfluß der Schichtdicke auf die Ansprechzeiten	67
4.3.8.2. Einfluß der Feuchtigkeit auf die Ansprechzeiten	70
4.3.9. Langzeitstabilität	71
4.4. Simultanbestimmung von Feuchte und Ammoniakkonzentration	72
5. Zusammenfassung und Ausblick	77
6. Literaturverzeichnis	80

1. Einleitung

Das steigende öffentliche Umweltbewußtsein sowie strengere Emissions- und Imisionsgrenzwerte erfordern den Einsatz geeigneter und kostengünstiger Analyseverfahren zur Überwachung der Einhaltung dieser Grenzwerte. Im Bereich der Arbeitssicherheit besteht ein großer Bedarf nach hinreichend schnellen Frühwarnsystemen, um Gefahren für das Personal und die betroffene Umgebung bei Arbeits- bzw. Betriebsunfällen zu vermeiden.

Die konventionelle Analysetechnik besteht darin, periodisch Proben zu nehmen und diese im Labor mit Standardanalyseverfahren zu untersuchen. Die Nachteile dieser Off-Line Analytik liegen auf der Hand:

- Die zeitliche Auflösung der Probenahme kann nicht beliebig erhöht werden. Eine On-line-Analytik ist so nicht möglich.
- Viele Analyseverfahren erfordern eine sehr sorgfältige Probenahme und oftmals auch eine Probenvorbehandlung. Sie erhöhen somit den Analyseaufwand beträchtlich.
- Die benötigten Geräte sind zum Teil sehr kostenintensiv und benötigen zur Bedienung in der Regel qualifiziertes Personal.
- Eine flächendeckende Überwachung ist nur begrenzt bzw. nicht möglich, da die Kapazität der Labors nicht beliebig gesteigert werden kann und der Kostenaufwand in der Praxis nicht tragbar ist.

Aufgrund dieser Nachteile besteht ein dringender Bedarf an kostengünstigen, schnellen und kompakten Analyseverfahren. Eine Möglichkeit,

dies zu realisieren, stellen chemische Sensoren dar. Die rasante Entwicklung der Mikroelektronik, der Computertechnologie und der Mikrosystemtechnik gestatten in Kombination mit ausgereiften Sensorsystemen den Aufbau von flächendeckenden Überwachungsnetzen, die automatisch betrieben werden und gegebenenfalls telemetrisch abgefragt werden.

Lohnende Einsatzgebiete für chemische Sensoren sind die Umweltüberwachung, die Prozeßsteuerung, die medizinische Diagnostik und der Personenschutz. Im Bereich der Umweltüberwachung stehen vor allem die Immissions- und Emissionskontrolle im Vordergrund, z.B. die Überwachung der Trinkwasserqualität. Bei der Prozeßregelung und -überwachung sind sowohl wirtschaftliche als auch sicherheitstechnische Aspekte von Bedeutung. Chemische Sensoren können helfen, die Produktion am Prozeßoptimum zu fahren oder etwa gefährliche Entwicklungen (Störfälle) frühzeitig zu erkennen. Chemische Sensoren finden im Personenschutz eine breites Anwendungsfeld, um etwa unzulässige Schadstoffkonzentrationen am Arbeitsplatz (MAK) oder in anderen gefährdeten Bereichen zu erkennen und daraus folgend entsprechende Gegenmaßnahmen einzuleiten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung und Charakterisierung einer chemisch sensitiven Schicht als Basiselement eines optochemischen Sensors zur kontinuierlichen, reversiblen Detektion von Ammoniak in Luft. Bei optochemischen Sensoren besteht die sensitive Schicht aus einem Rezeptorfarbstoff, der in einer geeigneten Matrix immobilisiert wurde. Der Rezeptorfarbstoff reagiert bei Kontakt mit dem Analyten, die daraus

folgende Änderung der optischen Eigenschaften (Absorption) wird detektiert.

Als Rezeptorfarbstoffe werden in dieser Arbeit Metalloporphyrine eingesetzt, die beim Austausch von axialen Liganden ihre Absorptionseigenschaften ändern. Im Vordergrund der Arbeit stehen die Auswahl eines geeigneten Metalloporphyrins und einer geeigneten Polymermatrix für die Detektion von Ammoniak. Anschließend wird die erfolgte Optimierung und genaue Charakterisierung der sensitiven Schicht behandelt.

2. Einführung in die Thematik

2.1. Chemische Sensoren

2.1.1. Definition und Klassifizierung

Chemische Sensoren sind gemäß der Definition der IUPAC (International Union of pure and applied Chemistry) [1] Meßwertaufnehmer, die chemische Informationen in analytisch auswertbare Signale umwandeln. Der chemischen Information liegt eine chemische Reaktion oder eine physikalische Zustandsänderung des Systems zugrunde.

Chemische Sensoren bestehen aus mindestens zwei Grundelementen: Rezeptor (sensitive Schicht) und Transducer. Gegebenenfalls können zusätzliche Komponenten, wie etwa ein Separator, zum Sensor gehören. Im Rezeptor findet die Reaktion des Rezeptormoleküls mit dem Analyten statt. Diese Reaktion verursacht im Transducer eine Zustandsänderung, die in ein analytisch auswertbares Signal übersetzt wird.

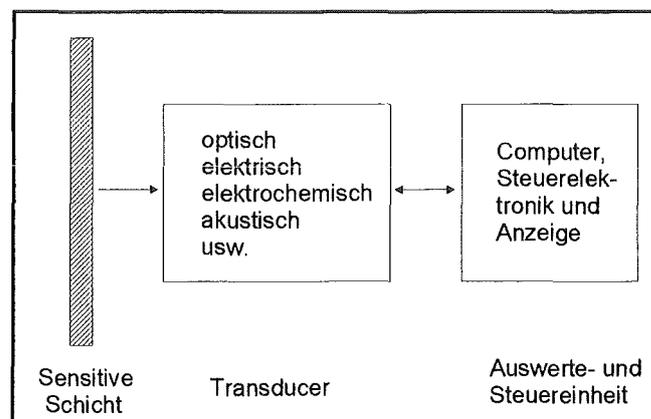


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau eines chemischen Sensors.

Chemische Sensoren werden nach der Art ihres Transducers (Tabelle 2.1) in verschiedene Klassen eingeteilt.

Transducer	Meßprinzip / Meßgröße
1. optisch	Absorption, Reflexion, Lumineszenz, Fluoreszenz, Brechungsindex, Lichtstreuung und optothermischer Effekt
2. elektrochemisch	Potentiometrie, Feldeffekt, Amperometrie
3. elektrisch	Oberflächenleitfähigkeit, Elektrolytleitfähigkeit
4. massensensitiv	Resonanzfrequenz
5. magnetisch	Paramagnetismus
6. thermometrisch	Reaktionswärme, Adsorptionswärme

Tab. 2.1: Klassifizierung der chemischen Sensoren [1] - [5]

Analytisch einsetzbare chemische Sensoren müssen folgende Anforderungen erfüllen:

- **Selektivität:** Der Sensor soll die zu bestimmende Komponente in der verwendeten Matrix möglichst ohne Querempfindlichkeit durch andere Verbindungen detektieren.
- **Reversibilität:** Konzentrationsänderungen des Analyten sollen in beide Richtungen ohne Verbrauch der Reaktanden in der sensitiven Schicht erfaßt werden können, um kontinuierliche Messungen zu ermöglichen.

- **Ansprechzeit:** Sie sollte im von der jeweiligen Anwendung geforderten Bereich oder darunter liegen.
- **Meßbereich:** Der Sensor sollte im geforderten Meßbereich seine höchste Empfindlichkeit besitzen.
- **Reproduzierbarkeit:** Der Sensor sollte unter gleichen Bedingungen immer gleich reagieren.
- **Stabilität:** Der Zeitraum, in dem der Sensor ohne Neukalibrierung eingesetzt werden kann, sollte den Anforderungen des geplanten Einsatzes entsprechen.

2.1.2. Gassensoren

Toxische sowie umweltrelevante Gase werden mit den unterschiedlichsten Meßverfahren detektiert. Im Bereich der Gassensoren kommen hauptsächlich elektrochemische sowie elektrische Verfahren zum kommerziellen Einsatz.

Intensiv untersucht und teilweise auch eingesetzt werden elektrische Gassensoren [6]-[8], deren sensitive Schicht aus einer dünnen, meist dotierten, Metalloxidschicht (hauptsächlich Zinndioxid) besteht. Das Metalloxid ändert seine Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Analytkonzentration in der Gasphase. Diese Änderung ist mit der Konzentration korreliert. Die Selektivität dieser Sensoren hängt von der Dotierung der Metalloxidschicht ab. Diese Sensoren reagieren, abhängig von der Dotierung der Metalloxidschichten, auf eine Vielzahl von Gasen. Dabei ergibt sich für jeden Sensor ein charakteristisches Sensitivitätsmuster. Diese Eigenschaft macht man sich beim Aufbau von Sensorarrays zunut-

ze, deren Einzelemente für jedes Gas eine unterschiedliche Selektivität besitzen.

Elektrochemische Gassensoren bestehen aus einer pH-sensitiven Elektrode, deren Elektrolyt durch eine semipermeable Membran von der Gasphase getrennt ist [8]. Die Membran bestimmt dabei sowohl die Sensitivität wie auch die Selektivität des Sensors. Nur solche Gase, die eine pH-Änderung im Elektrolyten bewirken können, können mit diesem Verfahren detektiert werden. Hierzu gehören z.B. NH_3 , HCl und SO_2 .

Massensensitive sowie optische Gassensoren sind zur Zeit Gegenstand intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeiten.

Bei den massensensitiven Verfahren dominieren die sogenannten SAW-Sensoren (Surface Acoustic Wave) [8]. Diese Sensoren sind mit einem Material beschichtet, daß selektiv das Analytgas aus der Gasphase ab- bzw. adsorbiert. Die Selektivität wird hier durch die Art der Beschichtung bestimmt. Die dabei verursachte Massenänderung verändert die Resonanzfrequenz eines Oberflächenschwingelements. Diese Änderung der Resonanzfrequenz ist mit der Gasphasenkonzentration des Analyten korreliert. SAW-Sensoren werden hauptsächlich für die Detektion organischer Gase verwendet, wobei Sensoren mit unterschiedlichen Beschichtungen oft zu Sensorarrays zusammengefaßt werden.

Optische Gassensoren nutzen Änderungen der optischen Eigenschaften einer sensitiven Schicht aus, die durch die Einwirkung des Analyten verursacht werden [8]-[9]. Zu diesen optischen Eigenschaften gehören u.a. die Absorption, die Fluoreszenz, die Lumineszenz, der Brechungsindex und die Lichtstreuung. Veränderungen dieser Eigenschaften können

durch eine chemische Reaktion oder durch physikalische Prozesse (z.B. Druck- oder Temperaturänderungen) ausgelöst werden.

Zu diesen optischen Eigenschaften gehören spektrale Änderungen eines Farbstoffes, die durch eine Reaktion mit dem Analyten verändert wurden. In der vorliegenden Arbeit wurde das zuletzt genannte Prinzip angewandt. In einer dünnen Polymerschicht wurden Rezeptorfarbstoffe immobilisiert, die bei Anwesenheit von Ammoniak ihre spektralen Eigenschaften ändern.

2.2. UV-VIS-Spektroskopie

Bei der Absorptionsspektroskopie im Ultravioletten (UV) und im Sichtbaren (VIS) werden Energiedifferenzen ausgenutzt, die zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen in Atomen und Molekülen bestehen. Man spricht deshalb von Elektronenanregungsspektroskopie.

$$dI = -\varepsilon \cdot c \cdot I_0 \cdot dx$$

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot x}$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon \cdot c \cdot x$$

$$E = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

I : Intensität

I₀: Ausgangsintensität

c : Konzentration

x : Strecke

E : Extinktion

ε : Extinktionskoeffizient

d : Schichtdicke

Das der Absorptionsspektroskopie als quantitative Analysemethode zugrundeliegende Lambert-Beer'sche Gesetz besagt, daß die Abnahme der

Intensität eines durch ein absorbierendes Medium hindurchgehenden Lichtstrahls proportional zur Ausgangsintensität des Lichtstrahls, der Konzentration des absorbierenden Stoffes und der im absorbierenden Medium zurückgelegten Strecke ist. Die Proportionalitätskonstante wird als Extinktionskoeffizient bezeichnet. Der Extinktionskoeffizient ist abhängig von der Wellenlänge, und im geringeren Ausmaß von der Temperatur. Dadurch ergeben sich für Stoffe, die im Sichtbaren und Ultravioletten absorbieren, charakteristische Spektren. Die Linearität des Lambert-Beer'schen Gesetzes gilt nur im Bereich von relativ niedrigen Konzentrationen, da es von einer zweidimensionalen Verteilung der absorbierenden Atome oder Moleküle ausgeht. Bei hohen Konzentrationen absorbieren schon die ersten Teilstücke des absorbierenden Mediums soviel Licht, so daß dahinterliegende Bereiche nicht mehr im vollen Umfang zur Gesamtabsorption beitragen können.

2.3. Porphyrine und Metalloporphyrine

Die Farbstoffe, die in dieser Arbeit als Rezeptormoleküle eingesetzt wurden, gehören zur Klasse der Porphyrine und Metalloporphyrine. Porphyrinderivate kommen auch in der Natur häufig vor. So besteht eine große Anzahl von Biomolekülen aus Metallkomplexen von Tetrapyrrolmacrocyklen, wie Porphyrine (substituierte Porphine), Corrine oder Chlorine. Bei Hämoglobin, Myoglobin, Cytochrom P-450 und den Cytochromen der Atmungskette ist Eisen das Zentralatom des aktiven Zentrums. Bei Chlorophyll ist es Magnesium, bei Vitamin B₁₂ ist Kobalt das Zentralatom im aktiven Zentrum des Moleküls. Abbildung 2.2 zeigt die unsubstituierten Liganden. Ein sehr wichtiges Ligandenmolekül ist das Protoporphyrin IX,

welches mit Eisen (II) koordiniert und Protohäm (Hämin oder Häm) genannt wird. Es kommt als prosthetische Gruppe im Myoglobin, Hämoglobin, in Katalasen und Peroxidasen, den Cytochromen und im Cytochrom P-450 vor.

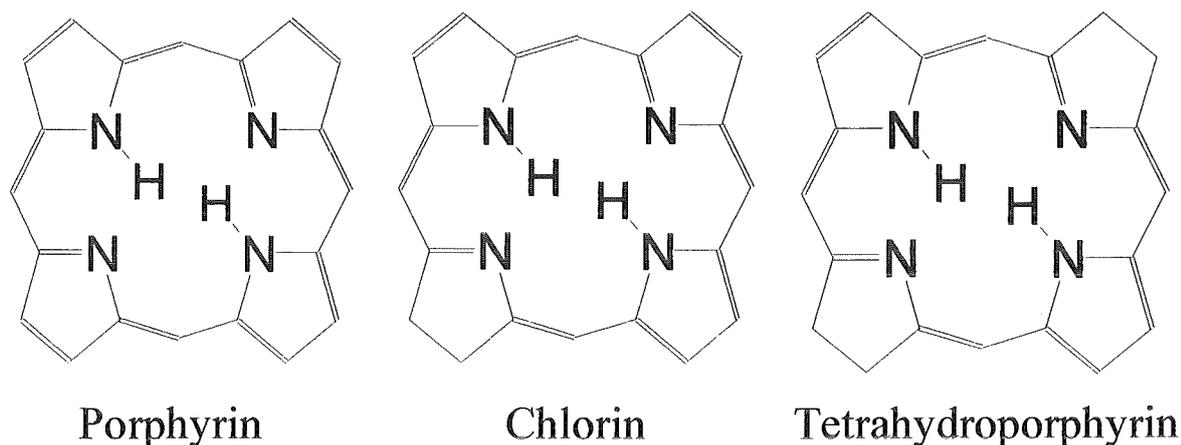


Abb. 2.2: Unsubstituierte Tetrapyrrolmakrozyklen.

2.3.1. Allgemeines

Die Nomenklatur [10] richtet sich nach den IUPAC-Regeln. Dabei werden die Pyrrolringe im Porphyrin mit A bis D beziffert, die Kohlenstoffatome von 1 bis 20 durchnummeriert und die Stickstoffatome erhalten die Ziffern 21 bis 24. Die Positionen 5, 10, 15 und 20 werden durch die Vorsilbe „meso“ gekennzeichnet. Die ursprüngliche Nomenklatur, die noch in der älteren Literatur zu finden ist, bezog sich auf H. Fischer [11]. Dabei wurden die Pyrrolringe mit den römischen Ziffern I bis IV, die äußeren Pyrrol-Kohlenstoffatome mit den arabischen Ziffern 1 bis 8 und die meso-Kohlenstoffatome mit den griechischen Buchstaben α bis δ bezeichnet.

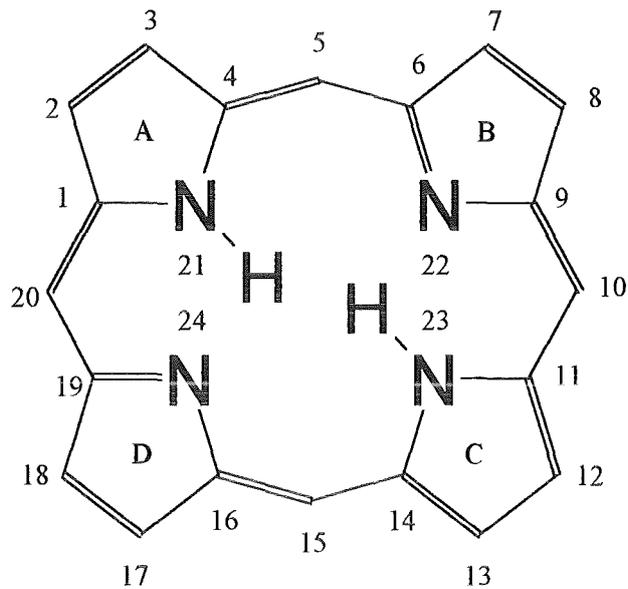


Abb. 2.3: Schematische Darstellung eines Porphinmoleküls.

Die Synthese des Porphins, das das Grundgerüst der Porphyrine ist, gelang erstmals H. Fischer [11] durch Erhitzen von Pyrrolcarbaldehyd in Ameisensäure.

Porphin bildet dunkelrote Kristalle, die sich bei 360 Grad Celsius zersetzen und in den meisten Lösungsmitteln nur wenig lösen. Die teilweise oder total substituierten Porphine werden Porphyrine genannt. Sowohl Porphine wie auch Porphyrine sind schwache, zweisäurige Basen und lösen sich in Säuren, in Basen dagegen nicht. Die hohe thermische Stabilität der Substanz sowie die intensive tiefdunkle Farbe sind auf den aromatischen Charakter des 18 π -Elektronensystems begründet. Folgende Untersuchungen haben dies bestätigt:

Die nach außen gerichteten Protonen zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine starke Tieffeldverschiebung ($\delta = 9.8 - 10.6$ ppm), die beiden inneren Protonen sind zu hohem Feld verschoben ($\delta = -3.8$ ppm, „diatropes Verhalten“), wie es auch bei den isoelektronischen Annulenen der Fall ist [12].

Porphyrine können also als Polyaza-Derivate der aromatischen 18-Annulene aufgefaßt werden. Die Röntgenstrukturanalyse [13] zeigt einen planaren Aufbau des Moleküls. Durch den Nachweis der Aromatizität der Chlorine, die den Stammkörper des Chlorophylls und der Tetrahydroporphyrine bilden [14]-[15], konnte gezeigt werden, daß ein ebenfalls mögliches 22 π -Elektronensystem nicht vorliegt.

Die Chemie der Porphyrine ist gekennzeichnet durch leichte elektrophile Substituierbarkeit. Porphyrine sind häufig, je nach Substituenten, empfindlich gegen Licht und Oxidation.

2.3.2. Spektrale Eigenschaften der Porphyrine

Porphyrine zeichnen sich durch ihr charakteristisches Absorptionsspektrum im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich aus (Abb. 2.4).

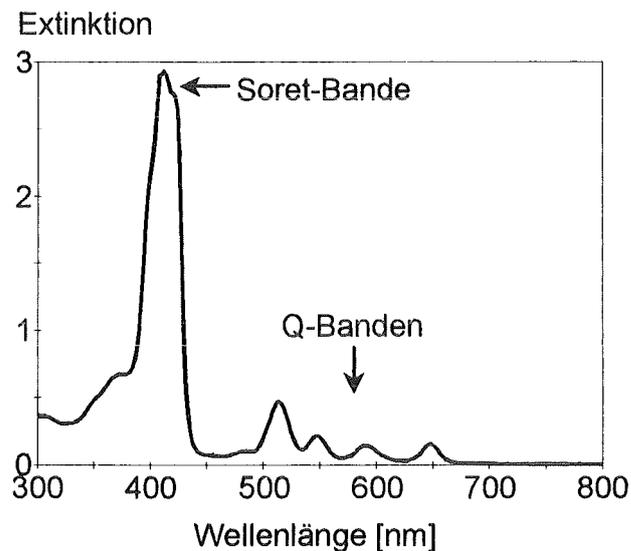


Abb. 2.4: Spektrum von Tetra-Phenyl-Porphyrin (TPP) in DMF.

Zwischen 500 und 700 nm sind dies vier weniger intensive Banden (Q-Banden), die eine sehr starke Absorption im Bereich von 380 - 420 nm (Soret-Bande [16] oder B-Bande, $\epsilon \approx 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$) und weitere schwache Banden unterhalb 380 nm (L-, M- und N-Banden). Die Soret-Bande ist in der Regel 10 - 20 mal intensiver als die Banden im sichtbaren Spektralbereich.

2.3.3. Klassifikation der Metalloporphyrine

Metalloporphyrine werden sowohl nach ihrer Stöchiometrie als auch nach ihrer Komplexgeometrie klassifiziert. Dabei wird zwischen der äquatorialen und der axialen Koordination der Metallatome unterschieden. Der äquatoriale Ligand ist dabei immer mindestens ein Porphyrinmolekül. Tabelle 2.2 zeigt eine Einteilung der Metalloporphyrine bezüglich ihrer äquatorialen Stöchiometrie.

Die häufigste Klasse ist die Klasse der monometallischen, mononuklearen Metalloporphyrine (Klasse I). Die Klassifizierung nach der Lage der axialen Liganden ist komplexer. Beispielsweise können sich Komplexe mit der gleichen Stöchiometrie $M_n(P)_kZ_n$ in der Lage der axialen Liganden unterscheiden. So können sich bei einer $M(P)Z_2$ - Stöchiometrie die beiden Z-Liganden sowohl auf der gleichen Seite des Porphyrinmoleküls befinden (cis-Konfiguration) als auch auf gegenüberliegenden Seiten (trans-Konfiguration). Bei polynuklearen Metalloporphyrinen können axiale Liganden als Brückenglieder dienen, es sind aber auch direkte metallische Bindungen bekannt.

Stöchiometrieklasse	Charakter des $[M_h(P)_k]$ - Komplexes	Beispiele
Klasse I $M(P)$	Monometallisch, mononuklear $h = k = 1$	Ni(OEP) Fe(Proto)Cl Sn(TPP)Cl ₂ Ta(OEP)F ₃ Zr(OEP)(OAc) ₂
Klasse II $M(P)_2$	Semimetallisch $h : k = 0.5 : 1$	U(Pc) ₂
Klasse III $M_2(P)$	Bimetallisch $h : k = 2 : 1$	[Re(CO) ₃] ₂ (TPP) Re(CO) ₃ H (TPP)
Klasse IV $[M(P)]_2$	Monometallisch, binuklear $h = k = 2$	[Ru(OEP)] ₂ [Fe(TPP)] ₂ O
Klasse V $M_3(P), M_4(P)$	Polymetallisch $h = 3, 4; k = 1$	[PtCl ₂ H ₂ (Hemato)]
Klasse VI $M_h(P)_k$	Polynuklear $h = k = 2$	Si ₃ O ₂ (OR) ₂ (Pc) ₃

Tab. 2.2: Klassifikation der Metalloporphyrine nach ihrer äquatorialen Stöchiometrie [17] (OEP: Octaethylporphyrin, Proto: Protoporphyrin IX, TPP: Tetraphenylporphyrin, Hemato: Hematoporphyrin, Pc: Phtalocyanin).

2.3.4. Synthese der Metalloporphyrine

Tabelle 2.3 zeigt eine Auswahl der gängigsten Synthesemethoden für Metalloporphyrine. Aus ihr wird ersichtlich, daß es für praktisch jedes Element im Periodensystem eine Synthesemöglichkeit gibt. Die rechte Spalte der Tabelle gibt die Metalle an, für die mit der jeweiligen Methode eine Synthese bereits gelungen ist.

Methoden	Temperatur [°C]	Metalle
Azetatmethode $MX_mL_n / HOAc$	100	Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Ag, In, V, Hg, Tl, Sn, Pt, Rh, Ir
Pyridinmethode MX_m / Py	115 - 185	Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Si, Ge, Sn, Pb, Ag, Au, Tl, As, Sb, Bi, Sc, P
Azetylacetonatmethode $M(acac)_n / Lsg.-mittel$	180 - 240	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Sc, Ga, In, Cr, Mo, Ti, V, Zr, Hf, Eu, Pr, Yb, Y, Th
Phenoxidmethode $MX_m / PhOH$	180 - 240	Ta, Mo, W, Re, Os
Benzonitrilmethode $MCl_m / PhCN$	191	Nb, Cr, Mo, W, Pd, Pt, Zr, In
Dimethylformamidmethode MCl_m / DMF	153	Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, V, Hg, Cd, Pb, Sn, Mg, Ba, Ca, Pd, Ag, Rh, In, As, Sb, Tl, Bi, Cr
Metallorganylmethode $MR_m / Lsg.-mittel$	25 - 200	Mg, Al, Ti
Metallcarbonylmethode $MX_m(CO)_n / Lsg.-mittel$	80 - 200	Cr, Mo, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Os
Metallalkoxidmethode $M(OR)_m / Lsg.-mittel$	35 - 80	Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba

Tab. 2.3: Synthesemethoden für Metalloporphyrine [17].

2.3.5. Spektrale Eigenschaften der Metalloporphyrine

Die UV-VIS-Spektren der Metalloporphyrine werden in drei Hauptgruppen unterteilt. Diese werden als normale, Hypso- und Hyper-Spektren bezeichnet.

a) Das „normale“ Spektrum

Das sogenannte normale Spektrum [18] besteht aus zwei Banden zwischen 500 und 630 nm, die als α - und β -Bande bezeichnet werden (Abb. 2.5). Die Soret-Bande befindet sich bei diesen Spektren im Bereich um 400 nm. Für die meisten Komplexe dieses Typs gilt die Intensitätsfolge Soret-Bande \gg α -Bande \approx β -Bande.

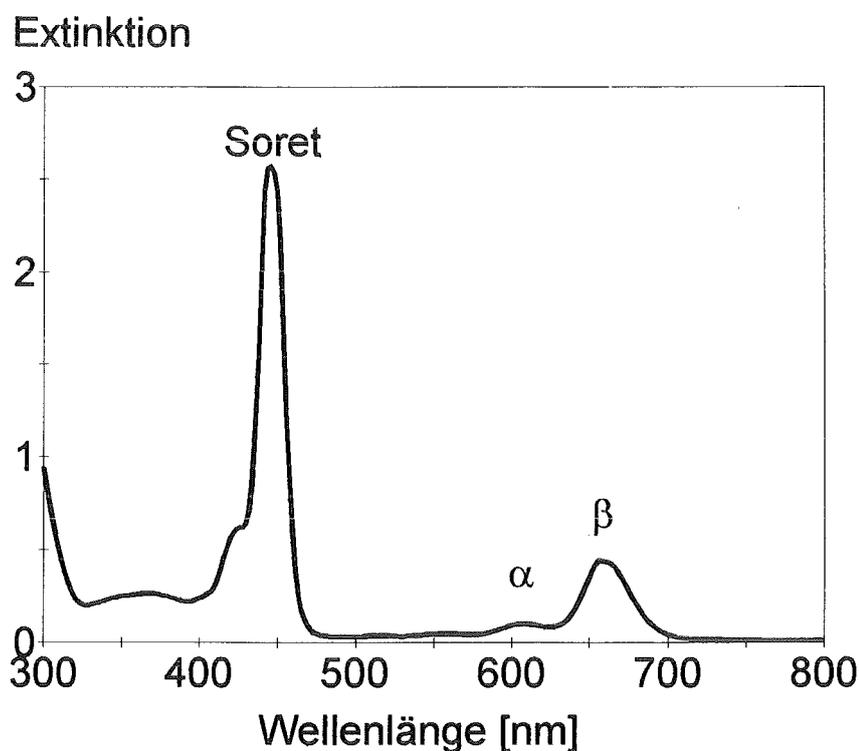


Abb. 2.5: Spektrum von Hg(II)TPP in THF.

Alle Komplexe, deren Zentralionen eine geschlossene Elektronenschale (d^0 und d^{10}) besitzen, zeigen ein normales Spektrum. Zusätzlich zu diesen Zentralionen gehören auch die Lanthanoiden sowie VO^{2+} (d^1) und MoO^{2+} (d^2) zu dieser Gruppe. Die zusätzlichen Elektronen dieser Zentralionen sind zu stark abgeschirmt, um eine Abweichung der Spektren vom normalen Typ zu verursachen. Die Komplexe dieses Typs sind in der Regel violett gefärbt.

b) Das Hypso-Spektrum

Die Spektren der Komplexe mit d^6 - bis d^9 -Zentralionen sind den normalen Spektren sehr ähnlich [18]. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Banden dieser Spektren im Vergleich zu denen der normalen Spektren hypsochrom verschoben sind.

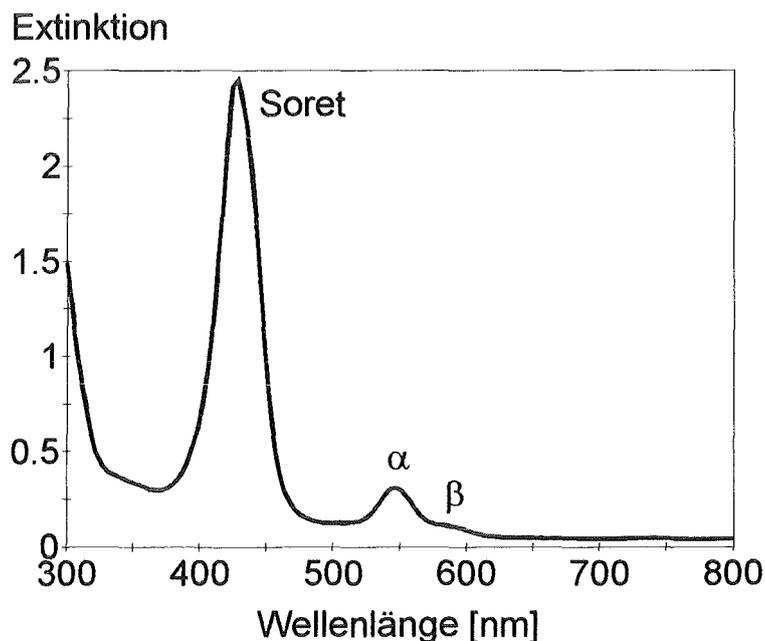


Abb. 2.6: Spektrum von Co(II)TPP in THF.

Die d^6 - bis d^9 -Ionen haben gefüllte d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale, wobei die zwei letzten d_{π} -Orbitale eine passende Symmetrie aufweisen, um mit den leeren π -Orbitalen des Porphyrins zu überlappen. Diese Überlappung verursacht eine Rückbindung vom Metall zum Porphyrin, wobei die d_{π} -Orbitalenergie erniedrigt und die π^* -Energieniveaus erhöht werden. Durch die Veränderung der Energieniveaus kommt es zu der genannten hypsochromen Verschiebung der Spektrumsbanden. Diese Verschiebung nimmt innerhalb einer Gruppe mit zunehmender Atomnummer zu, z.B. $\text{Ni(II)} < \text{Pd(II)} < \text{Pt(II)}$. Die Farbe dieser Komplexe ist rot bis orange. Abbildung 2.6 zeigt ein Spektrum dieses Typs.

c) Das Hyper-Spektrum

Die Spektren dieses Typs zeichnen sich durch mehr oder weniger verschobene Soret-, α - und β -Banden, sowie eine oder mehrere zusätzliche Banden [18]. Die meisten der Zentralionen, die Spektren dieses Typs verursachen, können auch Komplexe bilden, in denen sie in einer niedrigeren Oxidationsstufe vorliegen, die dann ein normales Spektrum zeigen (Cr, Mo, Mn, Fe und Os). Die Komplexe von Fe(III) und Mn(III) sind die besten bekannten Beispiele für dieses Verhalten. Deren Spektren werden durch Charge-Transfer-Übergänge, gemischt mit den π - π^* -Übergängen, verursacht. Diese Spektren sind schwieriger zu analysieren, da sowohl die Anzahl als auch die Lage der zusätzlichen Banden von Metall zu Metall stark abweichen. Die Lage der zusätzlichen Banden wird zudem stark von den Art der axialen Liganden beeinflusst. Der Charge-Transfer kann vom Metallion zum Porphyrin, vom Porphyrin zum Metallion und vom axialen Liganden zum Metallion stattfinden. All diese Charge-Transfer-

Zustände können mit den elektronischen Zuständen des Metalls und des Porphyrins gemischt werden.

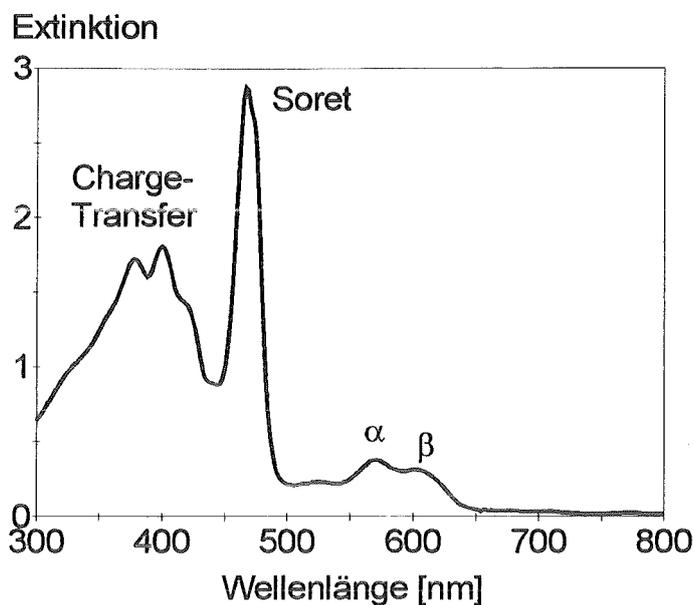


Abb. 2.7: Spektrum von Mn(III)TPP in THF

Die Übergangsmetallionen, die zu diesem Typ gehören, haben die elektronischen Konfigurationen d^1 bis d^5 . Zu diesem Typ gehören auch die s^2 -Ionen Pb(II), As(III), Sb(III) und Bi(III). Die Komplexe dieses Typs sind braun oder grün gefärbt. Abbildung 2.7 zeigt ein Spektrum dieses Typs.

2.4. Ammoniak in der Umwelt

2.4.1. Emissionsquellen

Angesichts möglicher und bereits eingetretener grenzüberschreitender Umweltbeeinflussungen ergibt sich in der Gegenwart und ganz besonders

in der Zukunft die Erfordernis der territorialen, kontinentalen und globalen Bilanzierung hinsichtlich der Nährstoffe Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor und ihrer umweltrelevanten Verbindungen. Zu diesen grenzüberschreitenden Umweltbeeinflussungen zählen:

- Langfristige Klimaveränderungen.
- Beeinträchtigungen von naturnahen terrestrischen und aquatischen Ökosystemen (u. A. Versauerung) sowie von Gebäuden durch Luftschadstoffe (Korrosion, z. B. durch sauren Regen).
- Eutrophierung (Hypertrophierung) von naturnahen terrestrischen und aquatischen Systemen.

Ammoniak-Emissionen vor allem der Landwirtschaft, aber auch anderer Wirtschaftsbereiche (Industrie, Verkehr, Energiewirtschaft), können über dadurch verursachte direkte oder indirekte Einwirkungen von NH_3 oder daraus hervorgegangener anderer N-Verbindungen (NH_4^+ , NO_3^- , NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) angesichts der langen Verweilzeit schon von NH_3 von 5 bis 9 Tagen [19]-[20] auch fernab der Emissionsquelle liegende Landschaften und deren Bewirtschafter (Forstwirtschaft, Naturschutzgebiete, Zu- und Abwasserwirtschaft, Fischereiwirtschaft, Touristik) beeinflussen.

Die weltweiten Gesamt- NH_3 -N-Emissionen werden von Böttger et al. (1978) [21] mit 22 bis 35 Mio. t pro Jahr angegeben. Natürlichen Ursprungs sind lediglich 1 bis 2 Mio. t (5 %). Von den 21 bis 33 Mio. t (95 %), die menschlichen Aktivitäten zuzuschreiben sind, stammen auch danach allein 20 bis 30 Mio. t aus Viehhaltungen. Fossile Brennstoffe sind

mit nur 0,1 Mio. t, der weltweite Kraftfahrzeugverkehr mit 0,3 Mio. t an den NH₃-Emissionen beteiligt. Tabelle 2.4 vermittelt hierzu einen Überblick.

Emissionquellen	Nordhalbkugel	Südhalbkugel	Welt
ungedüngter Boden	0,6 - 1,3	0,3 - 0,8	1,0 - 2,0
N-haltiger Mineraldünger	1,2 - 2,3	0,04 - 0,07	1,2 - 2,4
Viehhaltungen			
- Rinder	11,8 - 17,5	2,6 - 3,8	14,4 - 21,3
- Schafe	1,3 - 2,6	0,9 - 1,8	2,2 - 4,4
- Schweine	1,2 - 1,7	0,1 - 0,2	1,3 - 1,9
- sonstige Tiere	1,4 - 2,2	0,4 - 0,6	1,8 - 2,8
Kraftfahrzeuge	0,2 - 0,3	0,1	0,2 - 0,3
Fossile Brennstoffe	0,1	0,1	0,1
Gesamtquellstärke	18 - 28	4 - 7	22 - 35

Tab. 2.4: NH₃-N-Emissionen der Welt (Angaben in Millionen Tonnen Stickstoff pro Jahr) [21].

Eine neuere Untersuchung von Warneck, zitiert bei Jenkinson (1990) [22], gelangt bei höher angesetzten weltweiten NH₃-N-Emissionen von 54 Mio. t pro Jahr zu ähnlichen Relationen: 87 % der weltweiten NH₃-N-Emission ist auf den Komplex tierische Ausscheidungen, Mineraldünger und Böden zurückzuführen (47 Mio. t pro Jahr).

Die Gesamtemissionen von Ammoniak werden heute in der Bundesrepublik Deutschland in der Größenordnung von 300 000 bis 400 000 Jahrestonnen angegeben, wobei der überwiegende Teil aus der Tierhaltung bzw. der Mineraldüngung (ca. 300 000 bzw. 60 000 Jahrestonnen) stammt. Demgegenüber sind die aus industriellen und gewerblichen An-

lagen ausgehenden Ammoniak-Emissionsanteile gering und werden auf 2 bis 5 % geschätzt [23].

2.4.1.1. Industrielle und gewerbliche Emissionsquellen

Als industrielle Emittentengruppe mit dem vergleichsweise größten Emissionsbeitrag an Ammoniak ist die Petrochemie zu nennen. Die Auswertung der Emissionskataster ergibt, daß dort die wesentlichen Emissionsanteile von Ammoniak (66 %) in der Düngemittelfabrikation auftreten. Die Ammoniakemissionen bewegten sich 1992 in einer Größenordnung von 2000 Jahrestonnen, was weniger als 0,5 % der Ammoniak-Gesamtemissionsfracht ausmacht.

Ammoniak führt als wichtiger Synthesebaustein zu volkswirtschaftlich bedeutenden Massenprodukten und tritt damit an einer Vielzahl von Emissionsquellen auf, z.B. im Bereich der Ammoniak-Synthese und seiner Lagerung und Verteilung, bei der Herstellung von Harnstoff, Harnstoffharzen, Salmiak, Farbstoffen und Katalysatoren, bei Synthesen, Neutralisationen, usw..

Weitere wichtige industrielle und gewerbliche Ammoniak-Emissionsquellen sind metallverarbeitende Betriebe (Nitrierverfahren zur Härtung von Stahloberflächen), mit Ammoniak als Kältemittel betriebene Kälteanlagen (hauptsächlich in Brauereien, Kühlhäusern und Schlachthöfen), Kraftwerke (Rauchgasenstickungsanlagen), Metallgießereien (Verarbeitung von aus stickstoffhaltigen Kunstharzen hergestellten Gießformen)

und Spanplattenhersteller (Verwendung von harnstoffhaltigen Leimen mit Ammoniumsalzen als Katalysatoren).

2.4.2. Meßtechnik

2.4.2.1. Spektroskopische Verfahren

2.4.2.1.1. FTIR

In der Fourier Transformations Infrarot Spektrometrie (FTIR) läßt sich aus Interferogrammen der IR-Strahlung mit den zu beobachtenden Molekülen mit Hilfe der mathematischen Fourier Transformation eine Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge berechnen. Die Selektivität wird durch die Güte der Filter, des Spiegelsystems und der mathematischen Bearbeitung bestimmt. Die FTIR-Methode wurde schon mehrfach als Referenzmethode bei Vergleichsmessungen eingesetzt [24]. Durch Aufsummierung einer Vielzahl von Interferogrammen und anschließender rechnerischer Erstellung eines Spektrums ist eine Nachweisgrenze von 1.5 ppb zu erreichen. Der Zeitaufwand für eine Bestimmung beträgt dabei etwa 5 bis 10 Minuten.

2.4.2.1.2. TDLS

Eine weitere Methode, welche auf der Absorption der zu beobachtenden Moleküle im IR-Bereich beruht, ist die Tunable Diode Laser Spectrometry (TDLS). Die FTIR-Methode benutzt eine Strahlungsquelle, die ein Konti-

num darstellt und registriert den gesamten IR-Bereich. In der TDLS-Technik wird im Gegensatz dazu mit einem in einem geringen Wellenlängenbereich veränderlichen Diodenlaser als Strahlungsquelle gearbeitet. Eine Nachweisgrenze von 0,5 bis 0,75 ppb bei mehreren Minuten Detektions- und Rechendauer ist für Ammoniak erreichbar [25].

2.4.2.1.3. DOAS

Die Differenzielle Optische Absorptions Spektrometrie (DOAS) beruht auf der Messung der Moleküle im UV/VIS-Bereich. Dabei wird die Absorption bei einer charakteristischen Wellenlänge und bei einer Vergleichswellenlänge gemessen. Durch eine mathematische Auswertung über die Differenzen wird auf das Mischungsverhältnis in der Probenluft geschlossen. Nach einem Verfahren von Nefftel [26] läßt sich bei einer optischen Weglänge von 150 m und einer Wellenlänge von 200 bis 230 nm eine Nachweisgrenze von 1.7 ppb bei einer Zeitauflösung von 1 Minute erreichen.

2.4.2.2. Filtertechniken

Bei dieser Technik macht man sich die augenblickliche Reaktion von gasförmigen Ammoniak mit auf Filtern vorher abgeschiedenen sauren Substanzen zu Ammonium zunutze. Dieses wird mit Wasser aus dem Filter extrahiert und kann danach mit unterschiedlichen Methoden quantifiziert werden. Die Sammelzeiten liegen je nach Konzentration in der At-

mosphäre und Empfindlichkeit der Quantifizierung im Bereich von 0,5 bis 3 Stunden bei Probefläßen von 3 bis 50 l/min [27]-[28].

2.4.2.3. Konverter

Zur kontinuierlichen und empfindlichen Detektion von Stickoxiden wurde Anfang der 70er Jahre die Chemilumineszenzreaktion zwischen Ozon und NO nutzbar gemacht. Um auch Ammoniak mit dieser Methode detektieren zu können, wurden eine Vielzahl von Konvertern entwickelt, die bei hohen Temperaturen (750 bis 900 Grad Celsius) unter der katalytischen Wirkung von Metalloxiden NH_3 zu NO oxidieren [29]. In kommerziellen Geräten werden Systeme ohne Katalysatoren, die bei einer Temperatur von 900 Grad Celsius betrieben werden, eingesetzt. Mit solchen Geräten sind Nachweisgrenzen von 1 ppb bei t_{90} -Zeiten von etwa 20 Minuten möglich.

2.4.2.4. Denuder

M. Ferm [30] stellte 1979 erstmals einen Denuder vor, der die Tatsache ausnutzt, daß Gasmoleküle um Größenordnungen schneller an die Wände eines Rohres diffundieren als Partikel. Gestaltet man die Wand dieses Rohres durch Aufbringen einer sauren Substanz nun noch als perfekte Senke, ist es einfach und eindeutig zwischen NH_3 und NH_4^+ zu unterscheiden. Bei den zur Zeit besten Denudern sind bei Sammelzeiten von 24 h Nachweisgrenzen von 0,01 ppb zu erreichen. Bei Sammelzeiten von 0,5 h wird der Blindwert des Gesamtverfahrens zum limitierenden Faktor.

2.4.2.5. Ammoniakensoren

Bei den kommerziell erhältlichen Ammoniakensoren handelt es sich um elektrochemische bzw. elektrische Gassensoren. Die Arbeitsweise elektrochemischer und elektrischer Gassensoren wurde in Abschnitt 2.1.2 behandelt. Tabelle 2.5 zeigt Herstellerangaben solcher Sensoren.

Hersteller	Arbeitsprinzip	Nachweisgrenze	Interferenzen
Dräger Lübeck	elektrochemisch	5 ppm	NO ₂ , H ₂ S
Figaro Düsseldorf	elektrisch	keine Angaben	viele Gase

Tab. 2.5: Herstellerangaben zweier kommerziell erhältlicher Ammoniakensoren.

Bei den Figaro-Sensoren empfiehlt der Hersteller, daß der Anwender Nachweisgrenzen und Interferenzen selbst ermitteln solle, um die Eignung dieser Sensoren für die geplante Anwendung zu prüfen.

In der Literatur werden hauptsächlich optochemische Ammoniakensoren beschrieben, deren Wirkungsweise auf eine Änderung der Extinktion bzw. Fluoreszenz durch Protonierung/Deprotonierung eines handelsüblichen, immobilisierten pH-Indikators beruht [31]-[34]. Der Nachteil dieser Sensoren liegt in der direkten Reaktion des basischen Ammoniaks mit dem pH-Indikator. Andere basische bzw. saure Gase beeinflussen das Sensorsignal ebenso und führen dadurch zu zum Teil erheblichen Querempfindlichkeiten. Zu den Methoden zur Erhöhung der Selektivität solcher Senso-

ren gehören der Einsatz semipermeabler Membranen und die Entkopplung der pH-Reaktion von der Nachweisreaktion [35]-[36]. Semipermeable, ammoniakdurchlässige Membranen werden auf die eigentliche sensitive Schicht aufgebracht, um zu verhindern, daß andere, den Ammoniaknachweis störende Gase, in die sensitive Schicht gelangen. Die Entkopplung der pH-Reaktion von der Nachweisreaktion wird durch die Verwendung ammoniumsensitiver Verbindungen erreicht, die bei einer Reaktion mit Ammonium ein Proton freisetzen, daß mit dem pH-Indikator reagiert.

Ein elektrischer Ammoniaksensor auf der Basis von halbleitenden, dotierten Metalloxidfilmen ist in [37] beschrieben. Das Problem bei Sensoren dieses Typs liegt in der niedrigen Sensitivität gegenüber Ammoniak. Hier wird versucht, mit zusätzlich aufgebrachten Katalysatorfilmen die Selektivität zu steigern.

2.5. Auswerteverfahren

2.5.1. Kalibrations- und Vorhersageverfahren

Im Rahmen dieser Arbeit werden neben einfachen auch komplexere multivariate Auswerteverfahren eingesetzt. Zu den einfachen Verfahren gehören die graphische Darstellung von Kalibrationskurven und die daraus resultierende Berechnung von Regressionskurven. Zu den komplexeren multivariaten Verfahren zählen der PLS-Algorithmus (PLS: Partial least square regression) und neuronale Netze. Diese Verfahren werden eingesetzt, um zwischen zwei Datensätzen (im nachfolgenden X- und Y-

Daten) eine Korrelation zu ermitteln. Diese auf der Grundlage von Trainingsobjekten (ein Objekt ist ein in sich geschlossener Datensatz, z.B. ein Spektrum (X-Daten) oder die dazugehörigen Konzentrationen (Y-Daten)) ermittelte Korrelation wird in einem Modell festgehalten, das dann zur Berechnung von unbekanntem Y-Daten aus neuen X-Daten verwendet wird.

2.5.1.1. Der PLS-Algorithmus

Bei diesem Algorithmus handelt es sich um eine Projektionsmethode auf der Basis von Hauptkomponenten (Principal Component, PC) [38]. PC's können als Achsen eines neuen Koordinatensystems betrachtet werden, das aus einer Transformation des ursprünglichen Datenraumes hervorgegangen ist, bei der die Dimension des ursprünglichen Datenraums durch Projektion reduziert wird. Dieses Verfahren, auch als Dekomposition der Daten bekannt, bietet den Vorteil, daß aus einem Datensatz nur die Variablen in die Kalibration eingehen, die die größte Korrelation zeigen. Effektiv wird so eine Verminderung der zu berücksichtigenden Variablenanzahl erzielt.

Die Lage der einzelnen Objekte in diesem neuen Koordinatensystem wird mit Hilfe der sogenannten Scores beschrieben. Die sogenannten Loadings beschreiben den Zusammenhang zwischen den ursprünglichen Daten und den PC's. Der Unterschied, der sich aus der Projektion der ursprünglichen Daten in den neuen, niederdimensionalen Raum ergibt, wird als Modellfehler bezeichnet.

Abbildung 2.8 veranschaulicht die Vorgehensweise beim Einsatz des PLS-Algorithmus. Zunächst wird mit Hilfe eines Trainingsdatensatzes (X-Daten, z.B. Spektren, und dazugehörige, bekannte Y-Daten, z.B. Konzentrationen) ein Kalibrationsmodell erstellt. Dieses Modell kann dann zur Berechnung unbekannter Y-Daten aus neuen X-Daten verwendet werden.

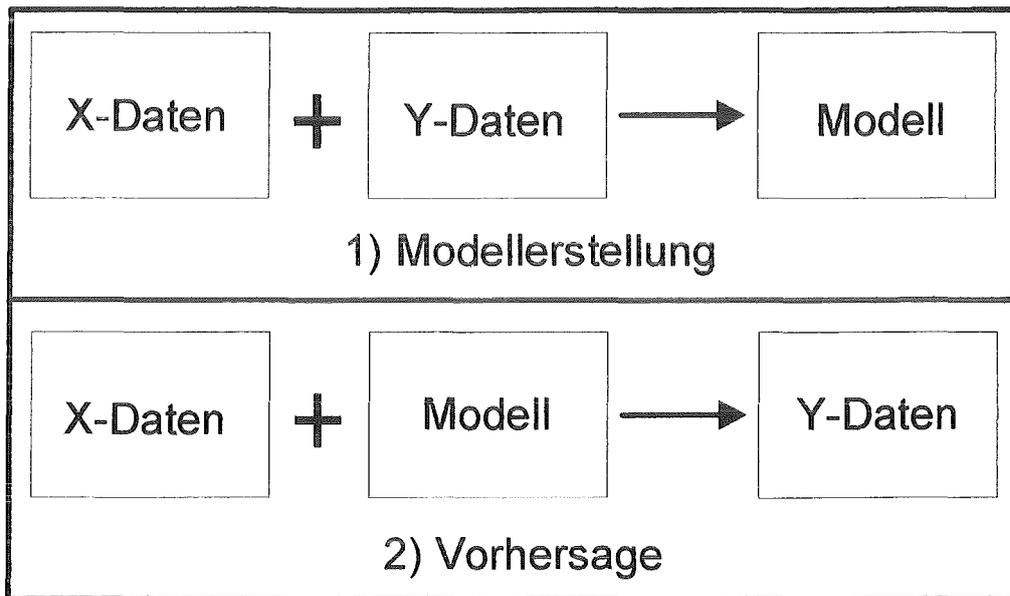


Abb. 2.8: Veranschaulichung der Arbeitsweise der PLS-Auswertung.

Der PLS-Algorithmus arbeitet prinzipiell in zwei Stufen. Der erste Schritt besteht in einer simultanen und interdependenten Dekomposition sowohl der X- als auch der Y-Daten. Dabei wird die in den Y-Daten enthaltene Information dazu genutzt, um eine optimale Dekomposition der X-Daten zu erreichen. Anschließend wird eine multivariate, lineare Regression auf der Basis der berechneten Hauptkomponenten durchgeführt.

2.5.1.2. Neuronale Netze

Der PLS-Algorithmus eignet sich ausgezeichnet, um lineare Korrelationen von Datensätzen zu ermitteln. Nichtlineare Zusammenhänge lassen sich mit dem PLS-Algorithmus nur dann ermitteln, wenn eine einfache Linearisierungsmethode existiert. Eine solche Linearisierungsmethode ist aber oft nicht zugänglich, so daß der PLS-Algorithmus hier dann an seine Grenzen stößt. Neuronale Netze hingegen eignen sich sehr gut, um auch nichtlineare Systeme zu beschreiben.

Ein neuronales Netz ist ein System, das aus miteinander verbundenen Elementen besteht, die Informationen verarbeiten können und als Neuronen bezeichnet werden. Man unterscheidet generell zwischen biologischen und künstlichen neuronalen Netzen. Im Fall eines biologischen neuronalen Netzes sind die Neuronen Nervenzellen und das Netz ist Teil des Nervensystems des Organismus. Bei den verarbeiteten Informationen handelt es sich um biologische Informationen, die im wesentlichen aus Nervenimpulsen bestehen. In einem künstlichen neuronalen Netz sind die Neuronen als mathematische oder physikalische Modelle mit mehreren Ein- und Ausgängen realisiert, deren mathematisches Verhalten prinzipiell den biologischen Neuronen entspricht. Die dort verarbeiteten Informationen kann man generell als Muster bezeichnen. Dabei kann es sich um Signale, Bitmuster oder Zahlenwerte handeln, die von einem neuronalen Netz meistens in Form eines Eingangsmusters verarbeitet werden und in Form eines Ausgangsmusters ausgegeben werden [39]-[40].

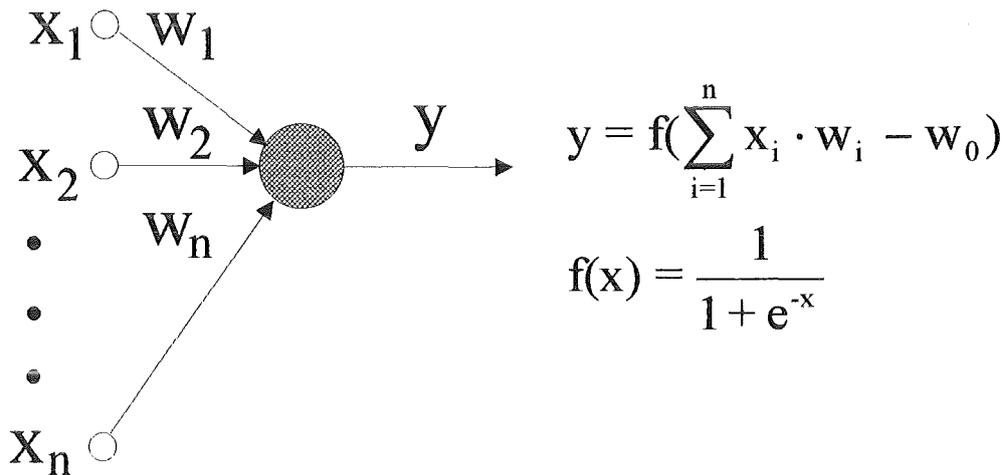


Abb. 2.9: Schematischer Aufbau eines Neurons.

Abbildung 2.9 zeigt den schematischen Aufbau eines Neurons [41]. Die X -Werte stellen dabei Eingangswerte dar, die von einem Eingangsmuster aber auch von anderen Neuronen stammen können. Die Informationsverarbeitung innerhalb eines Neurons erfolgt durch Summierung der mit unterschiedlichen Werten (Gewichte, in Abb. 2.9 mit W_n bezeichnet) multiplizierten Eingangswerte und anschließender Berechnung der Funktion $f(X)$ (Sigmoid-Funktion). Der berechnete Wert dient als Eingangswert für andere Neuronen oder als Teil des Ausgabemusters des neuronalen Netzes.

In dieser Arbeit werden vorwärtsgerichtete, mehrlagige neuronale Netze, auch Multilayer-Perceptrons genannt, eingesetzt. Solche Netze bestehen aus einer Eingabeschicht (Input Layer), einer oder mehrerer „versteckter“ Zwischenschichten (Hidden Layer) und einer Ausgabeschicht (Output Layer). Jede Schicht besteht aus einem oder mehreren Neuronen. Die Neuronen der einzelnen Schichten sind dabei mit allen Neuronen benachbarter Schichten verbunden. Die Informationsverarbeitung wird se-

quentiell von der Eingabeschicht über die Zwischenschichten bis zur Ausgabeschicht durchgeführt (deswegen „vorwärtsgerichtet“).

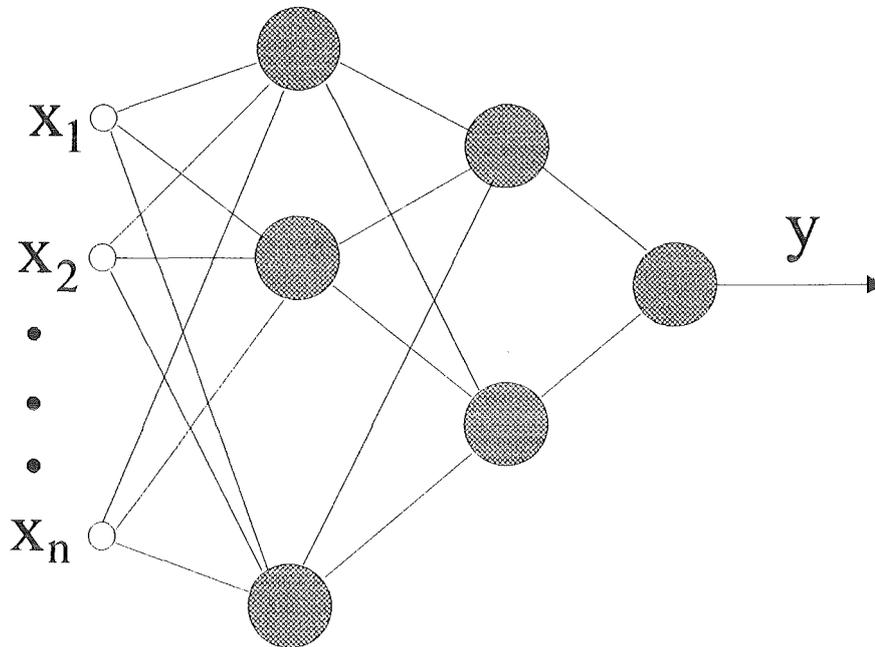


Abb. 2.10: Aufbau eines Multilayer-Perceptrons.

Abbildung 2.10 zeigt den Aufbau eines solchen Netzes mit einer Eingangsschicht mit n Eingabewerten, zwei Zwischenschichten und einer Ausgabeschicht mit einem Neuron (was einem Ausgabewert entspricht).

Das Trainieren des Netzes geschieht durch Anwendung der Error-Backpropagation-Lernmethode. Dabei werden dem Netz, das vorher noch mit zufälligen Gewichten initialisiert wurde, aus einem gegebenen Trainingsmustersatz zufällig Muster präsentiert. Das Netz berechnet ein Ausgangsmuster, das dann mit dem vorgegebenen Ausgangsmuster verglichen wird. Dabei werden Fehlerquadrate berechnet, die nach einer bestimmten Vorschrift dazu benutzt werden, um die Gewichte der Neuronen des Netzes von der Ausgabeschicht bis zur ersten versteckten Zwischen-

schicht zu korrigieren. Diese Schritte werden solange wiederholt, bis der Gesamtfehler des Netzes einen vorher festgelegte Schwellenwert unterschreitet.

3. Experimenteller Teil

3.1. Chemikalien und Reagenzien

Als Rezeptorfarbstoffe wurden 5,10,15,20-tetra-(4-N-methylpyridyl)-porphyrin (TMPyP; Alfa Johnson, Karlsruhe), 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (TPP; Alfa Johnson) und 5,10,15,20-tetracarboxyphenylporphyrin (TCPP; Alfa Johnson) verwendet. Alle weiteren Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, von den Firmen Merck, Fluka und Aldrich bezogen.

Als Trägergas wurde synthetische Luft verwendet (Messer Gießheim). Als Prüfgase wurden in synthetischer Luft oder Stickstoff vorverdünnte Gase verwendet (Messer Gießheim).

3.2. Synthese der Metalloporphyrine

3.2.1 Herstellung von MeTMPyP

Die Herstellung der Metalloporphyrine mit TMPyP als Rezeptormolekül erfolgte gemäß einer Vorschrift von Hambright et al. [42]. Dazu wurde 1 mmol TMPyP in 50 ml Wasser gelöst und mit 10 mmol des entsprechenden Metallchlorids unter Rückfluß solange gekocht, bis spektrophotometrisch kein Farbstoff mehr in der Lösung feststellbar war. Diese Lösung wurde ohne weitere Reinigung zur Immobilisierung eingesetzt.

Auf diese Weise wurden TMPyP-Komplexe folgender Metalle hergestellt: Co, Ni, Cu, Sn, Fe, Hg und Mn.

3.2.2. Herstellung von MnTPP

Bei der Verwendung von TPP als Ligand wurde der Mangan-Porphyrin-Komplex gemäß einer Vorschrift von Buchler [43] hergestellt. Es wurden 0,325 mmol TPP in 60 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst und mit 1,63 mmol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ unter Rückfluß gekocht. Nachdem die vollständige Ausbildung des Komplexes spektrophotometrisch festgestellt worden war, wurde der Komplex durch Zugabe von bidestilliertem Wasser ausgefällt und abfiltriert. Der Filtrerrückstand wurde mit Wasser mehrmals gewaschen, um überschüssiges Metallsalz auszuwaschen. Nach dem Trocknen wurde der Komplex in 150 ml Tetrahydrofuran (THF) aufgenommen. In dieser Form wurde der Komplex zur Sensorherstellung verwendet.

3.2.3. Herstellung von HgTPP und Hg_2TPP

Entsprechend einer Vorschrift von Hudson und Smith [44] wurden 100 mg TPP in 50 ml CH_2Cl_2 und 10 ml THF gelöst. Unter Rühren der Lösung wurden 52 mg $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ zugegeben. Nach 15 Minuten wurden nochmal 10 mg $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ zugesetzt. Die Lösung wurde anschließend auf ein Volumen von 20 ml eingeeengt. Nach Zugabe von n-Hexan wurde der entstandene HgTPP-Niederschlag filtriert und gewaschen. Der trockene Komplex wurde zur Sensorherstellung in 150 ml THF gelöst.

Hg_2TPP wurde wie folgt hergestellt: Zu einer Lösung von 100 mg HgTPP in 60 ml Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurden 200 mg HgCl_2 zugegeben und unter Rückfluß drei Stunden gekocht. Das Ende der Reaktion wurde an-

hand der UV-VIS-Spektren der Reaktionsmischung ermittelt. Die Lösung wurde ohne weitere Reinigung für die Sensorherstellung eingesetzt.

3.3. Immobilisierung

3.3.1 Immobilisierung in Nafion

Die Metalloporphyrine des Typs MeTMPyP können aufgrund der positiven Ladung des Liganden an Kationenaustauscherharze immobilisiert werden. Eingesetzt wurden als Matrix dünne (2-3 μm) Filme von Nafion (Aldrich, Steinheim), einem stark sauren Kationenaustauscher. Zur Immobilisierung wurden Plexiglasscheiben (Durchmesser = 3 cm, Dicke = 1,5 mm), die gemäß einer Vorschrift von Morales-Bahnik [45] mit Nafion beschichtet waren, in 10 ml einer wässrigen Me(II)TMPyP-Lösung (1 mmol/l) zwei Tage eingelegt. Nach Spülen der Filme mit entmineralisiertem Wasser und Trocknen an Luft bei Raumtemperatur waren die Sensoren einsatzbereit.

3.3.2 Immobilisierung in porösen Gläsern

Die wasserlöslichen Me(II)TMPyP-Komplexe wurden mittels der Sol-Gel-Technik in einer porösen Glasmatrix immobilisiert. 0,1 ml der wässrigen Lösung des Metalloporphyrins (1 mmol/l) wurden mit 2,3 ml Wasser, 2,5 ml Methanol, 2,5 ml Tetramethoxysilan, 0,5 ml Natronlauge (1 mmol/l) und 0,5 ml Cetyltrimethylammonium-Bromid-Lösung (8 mmol/l in Methanol) gemischt. Von dieser Ausgangsmischung wurde 1 ml in eine Te-

flonschale (Durchmesser 2 cm) gefüllt und eine Woche abgedeckt stehen lassen. Die ausgehärteten, dotierten Gläser wurden ohne weitere Behandlungsschritte zur Messung eingesetzt.

3.3.3. Immobilisierung in PVC

Der wasserunlösliche MnTPP-Komplex wurde in einer hydrophoben Polyvinylchlorid-Membran (Fluka, Buchs, Schweiz) immobilisiert. Dazu wurden 0,5 ml einer PVC-Lösung (150 mg/ml in Tetrahydrofuran) mit 0,5 ml der MnTPP-Lösung (2 mmol/l in THF). 300 µl dieser Mischung wurden auf einen rotierenden Plexiglasträger (3000 rpm) aufpipettiert. Die Sensoren wurden in dieser Form verwendet.

3.3.4. Immobilisierung in PVC-Kopolymer

Das PVC-Kopolymer (Fluka) besteht aus 91 % Vinylchlorid, 6 % Vinylalkohol und 3 % Vinylacetat. Zur Immobilisierung wurden je 1 ml einer PVC-Kopolymer-Lösung (100 mg/ml in CH_2Cl_2) und 1 ml der Farbstofflösung (MnTPP oder Hg_2TPP in THF) gemischt. 300 µl dieser Mischung wurden auf einen rotierenden Plexiglasträger (3000 rpm) aufpipettiert. Die Sensoren wurden ohne eine weitere Nachbehandlung eingesetzt.

3.3.5. Immobilisierung in Nitrocellulose

Als weitere hydrophobe Matrix für den MnTPP-Komplex wurde Nitrocellulose (Wolff Walsrode, Walsrode) gemäß einer Vorschrift von Sellien et al.

eingesetzt. 300 µl einer Mischung von 1 ml Polymerlösung (60 mg/ml Nitrocellulose in THF) und 1 ml Farbstofflösung (2 mmol/l MnTPP in THF) wurden auf einen rotierenden Plexiglasträger (3000 rpm) aufgebracht.

Es zeigte sich im Verlauf der Arbeit, daß mit folgender Nachbehandlung eine homogene Farbstoffverteilung und damit eine geringere Exemplarstreuung bei der Herstellung erreicht werden konnte.

Die Sensoren wurden bei Raumtemperatur 15 Minuten einer gesättigten THF-Atmosphäre ausgesetzt und danach in einem Rohrofen bei Normaldruck und 100 Grad Celsius 12 Stunden getrocknet.

Die Dicke der hergestellten Nitrocelluloseschichten wurde durch Extinktionsmessungen an der Soret-Bande des MnTPP-Komplexes (478 nm) bestimmt. Die Schichtdicke einer absorbierenden Substanz ist gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz proportional zur Extinktion (Abschnitt 2.2). Bei konstanter Farbstoffkonzentration ergibt sich ein direkter, linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Schichtdicke. Zur Kalibrierung der Extinktions/Schichtdicke-Beziehung wurde mit Hilfe eines Tastschnittgeräts (Tencor Instruments, Modell P-2, Mountain View, Kalifornien, USA) die Schichtdicke von mehreren Nitrocelluloseschichten bestimmt. Dabei ergab sich ein Mittelwert von 500 nm ($\pm 6\%$) bei einer mittleren Extinktion von 0.3465 ($\pm 6,2\%$).

3.3.6. Immobilisierung in PolyHEMA

Zu einer Lösung von MnTPP in THF (100 µl, 2 mmol/l) wurden 200 µl Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 2 mg Azoisobutyronitril (AIBN) zu-

gegeben. Dieses Gemisch wurde auf eine rotierende Plexiglasscheibe aufgebracht (3000 rpm). Die Plexiglasscheibe wurde in ein Quarzgefäß, das mit Stickstoff gespült wurde, eingebracht und mit einer UV-Lampe 30 Sekunden belichtet, um die Polymerisation zu starten. Nach erfolgter Polymerisation konnte der Sensor direkt eingesetzt werden.

3.3.7. Synthese von Metalloporphyrinkopolymeren

Eine weitere Methode der Immobilisierung ist die kovalente Anbindung der Metalloporphyrine in die Polymermatrix. Untersucht wurde die Kopolymerisation des Säurechlorids (nachfolgend TCCPP genannt) von meso-Tetra-(ortho-carboxy-phenyl)-porphyrin (TCPP) mit aliphatischen Diaminen unter Ausbildung eines Polyamidfilmes. Das TCCPP wurde durch mehrstündiges Kochen (Rückfluß) mit Thionylchlorid hergestellt. Die eingesetzten Diamine waren 1,3-Diaminopropan und 1,12-Diaminododecan. Die Kopolymerisation wurde nach der Vorschrift von C. C. Wamser [46] durchgeführt: Zunächst wurde eine TCCPP-Lösung in Chloroform (2,1 mmol/l) in eine Petrischale (Durchmesser: 10 cm) gefüllt. Daraufhin wurde eine Lösung des Diamins in Carbonatpuffer (0,168 mol/l; pH 10) aufgeschichtet. An der Phasengrenzfläche bildete sich ein metallisch glänzender Kopolymerfilm, der nach Beendigung der Reaktion (30 Minuten) aus der Petrischale mit einem Spatel entfernt wurde. Der Film wurde abwechselnd mit Chloroform und Carbonatpuffer gewaschen und an der Luft getrocknet.

3.4. Apparativer Aufbau

3.4.1. Meßsystem

Die Sensoren (beschichtete Plexiglas- oder Glasscheiben) wurden in Gasdurchflußküvetten (Abb. 3.1) als Fenster montiert.

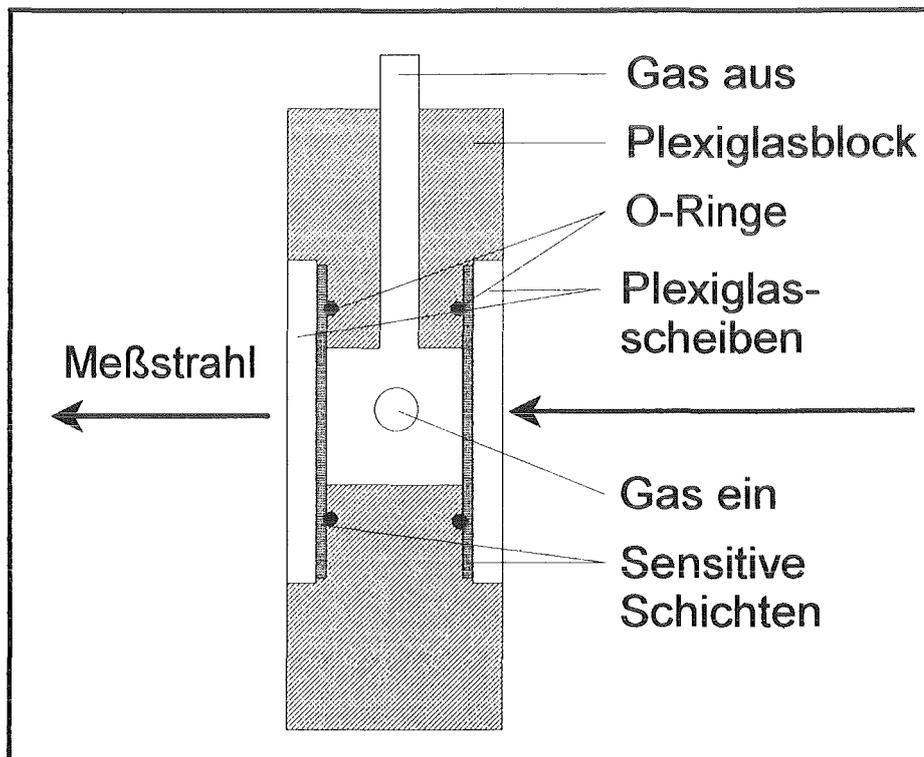


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der Durchflußküvette.

Die Küvetten bestanden aus Plexiglas (für Messungen bei Raumtemperatur) bzw. aus Edelstahl (für thermostatisierte Messungen). Zur Messung wurden die Küvetten in ein Einstrahl-Diodenarray-UV/VIS-Spektrophotometer (Hewlett Packard, Modell HP 8452A) eingesetzt.

3.4.2. Gasmischanlagen

Zur Beprobung der Sensoren standen zwei Gasmischanlagen zur Verfügung (Helantec, Bruchsal). Beide Anlagen können ein Trägergasstrom mit einem Prüfgasstrom mischen und dieses Gasgemisch anschließend befeuchten. Durch Kopplung der beiden Anlagen lassen sich befeuchtete Gasgemische mit bis zu drei Komponenten (Trägergas, erstes und zweites Prüfgas) herstellen. Beide Anlagen sind gleich aufgebaut. Sie bestehen aus einem Trockengasmischer, einer Einheit zur Regelung des Gesamtdurchflusses und einem Befeuchter.

Bei der ersten Anlage werden zum Mischen der Gase kritische Düsen eingesetzt. Kritische Düsen sind Metallscheiben mit einer Bohrung, deren Durchmesser in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der zu mischenden Gase liegt. Wenn das Verhältnis der Drücke vor und nach der Düse einen bestimmten Wert nicht unterschreitet, so ist der Massenstrom, der durch die Düse fließt, nur noch von dem Durchmesser der kritischen Düse und, in geringerem Ausmaß, von der Temperatur abhängig. Dem Trägergasstrom kann über acht solcher Düsen ein Prüfgas zugemischt werden. Der gemischte Gasstrom gelangt in die Gasstromungsregelungseinheit. Diese besteht aus zwei Mass Flow Controller (MFC). Der erste MFC regelt den Gasstrom des trockenen Gasgemisches aus dem Gasmischer. Der Rest des Gasstromes wird verworfen. Der zweite MFC regelt den Trägergasstrom, der in der Befeuchtungseinheit mit Wasserdampf gesättigt werden soll.

Die Gasbefeuchtungseinheit besteht aus einem auf 70 Grad Celsius thermostatisierten Glasgefäß, in dem sich eine Befeuchungskammer, eine Kondenswasserabscheidungskammer und eine Mischkammer befinden.

den. Bei der Befeuchungskammer handelt es sich um eine mit bidestillierten Wasser gefüllte Waschflasche, die von einem Trägergas durchströmt wird. Dabei sättigt sich das Trägergas mit Wasserdampf. Das befeuchtete Trägergas gelangt von der Befeuchungskammer in die Kondenswasserabscheidungskammer und von dort in die Mischkammer, in der dann die Vermischung mit dem Trägergas-/Prüfgasgemisch aus dem Trockengasmischer stattfindet. Der verdünnte, befeuchtete Prüfgasstrom gelangt dann von der Befeuchtungseinheit in die Meßküvette.

Diese Anlage kann nur manuell gesteuert werden, da die einzelnen kritischen Düsen über mechanische Ventile geöffnet bzw. geschlossen werden. Die maximale Verdünnung, die mit dieser Anlage erreicht werden kann, liegt bei 1:5000.

Bei der zweiten Anlage sind die Trockengasmischanlage und die Gasströmungsregelungseinheit in einem Gehäuse integriert. Hier werden über drei MFC's zwei Trägergas- und ein Prüfgasstrom geregelt. Ein Trägergasstrom und der Prüfgasstrom werden vor der Befeuchtungseinheit zusammengeführt. Der zweite Trägergasstrom wird in der nachgeschalteten Befeuchtungseinheit mit Wasserdampf gesättigt. Die Befeuchtungseinheit dieser Anlage ist identisch mit der der ersten Anlage.

Diese Anlage kann sowohl manuell als auch halb- und vollautomatisch betrieben werden. Die Steuerung der Anlage bei automatischem Betrieb wird von einem Rechner übernommen. Die maximale Verdünnung, die mit dieser Anlage erzielt werden kann, liegt bei 1:200.

Die Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau der gesamten Meßapparatur.

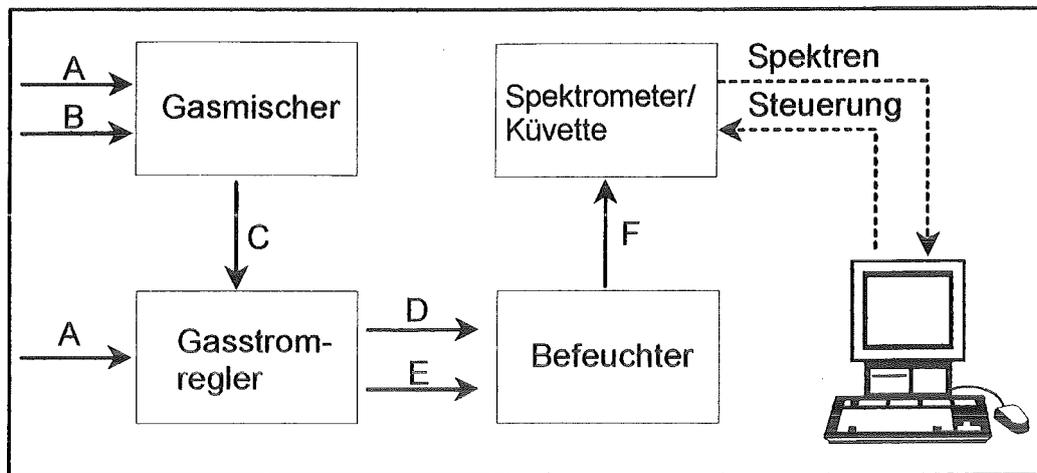


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der Meßapparatur. A: Trägergas (Synthetische Luft), B: Prüfgas (vorverdünnt, in synth. Luft oder Stickstoff), C: Verdünntes Prüfgas, D: geregelter Strom verdünnten Prüfgases, E: geregelter Trägergasstrom, F: Befeuchteter, verdünnter Prüfgasstrom.

3.5. Eingesetzte Auswerteprogramme

Zur gleichzeitigen Bestimmung der Ammoniakkonzentration und des Feuchtegehalts wurden zwei kommerziell erhältliche Auswerteprogramme (Unscrambler 5.0 und Neural-UNSC 1.0, CAMO A/S, Trondheim, Norwegen) eingesetzt. Das erste Programm benutzt zur Kalibrationsmodellierung den PLS-Algorithmus, das zweite Programm verwendet Neuronale Netze. Eine kurze Einführung in die Arbeitsweise dieser Programme findet sich in Abschnitt 2.5.

4. Ergebnisse und Diskussion

Das hier vorgestellte Verfahren zur Detektion von Ammoniak beruht auf dem Austausch axialer Liganden eines Metalloporphyrins. Abbildung 4.1 soll diesen Sachverhalt veranschaulichen.

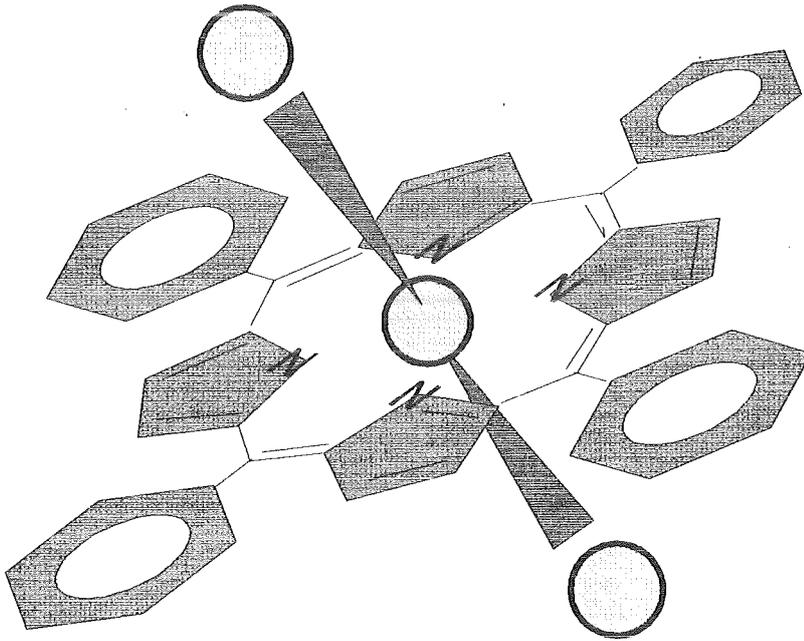


Abb. 4.1: Perspektivische Darstellung eines MeTPP-Komplexes mit zwei axialen Liganden in Trans-Konfiguration.

Dieser Austausch axialer Liganden verursacht eine Veränderung der Lage der Energieniveaus des Metalloporphyrins, was sich in einer Veränderung des UV/VIS-Spektrums bemerkbar macht. Diese Veränderung ist es auch, die den eigentlichen Meßeffect ausmacht.

Als ein konkretes Beispiel sind in Abbildung 4.2 zwei Spektren von in Nitrocellulose immobilisiertem MnTPP dargestellt, die bei einer Beprobung

mit Ammoniak bei Konzentrationen von 0 bzw. 50 ppm aufgenommen wurden (r.F. = 40 %, T = 25 °C).

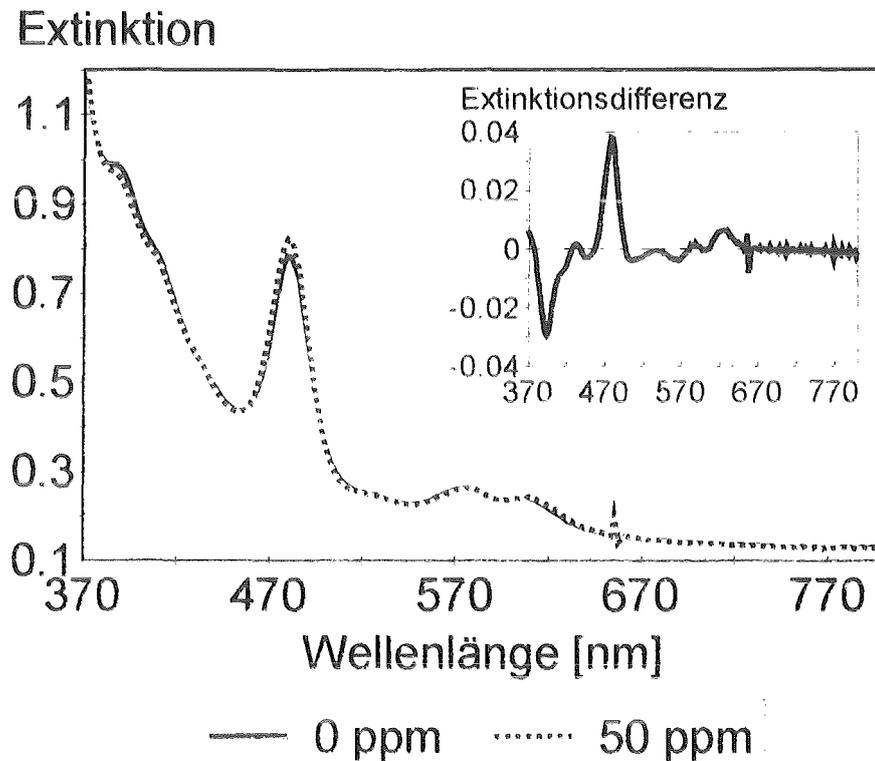


Abb. 4.2: Spektren von in Nitrocellulose immobilisiertem MnTPP ($[\text{NH}_3] = 0$ bzw. 50 ppm, r.F. = 40 %, T = 25 °C).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, nach der Auswahl einer geeigneten Kombination von Metalloporphyrin und Immobilisierungsmatrix für die Herstellung von Ammoniakensoren, folgende Parameter untersucht:

- Ammoniakabhängigkeit des Sensorsignals (Ammoniakkalibration).
- Feuchteabhängigkeit des Sensorsignals (Feuchtekalisierung).
- Einfluß der Feuchtigkeit auf das Ammoniaksignal und die Ansprechzeiten.
- Temperaturabhängigkeit des Ammoniaksignals.

- Einfluß der Dicke der sensitiven Schichten auf die Ansprechzeiten.
- Querempfindlichkeiten.
- Langzeitstabilität der Ammoniakkalibration.

4.1. Voruntersuchungen

4.1.1. Auswahl des Zentralatoms

Zunächst wurde eine Reihe von MeTMPyP-Komplexen auf ihre Eignung zur Detektion von Ammoniak untersucht. Hierzu wurden die Komplexe nach dem in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Verfahren in Nafion immobilisiert. Die so hergestellten Sensoren wurden mit Ammoniak ($[\text{NH}_3] = 800$ ppm, r.F. = 90 %, $T = 25$ °C) beprobt, wobei vor bzw. während der Beprobung Spektren aufgenommen wurden. Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung. Die Extinktionsänderungswerte sind relative Werte, die sich auf den Extinktionswert der jeweiligen Soret-Bande des entsprechenden Metalloporphyrins beziehen. Die aufgeführten Meßwellenlängen sind diejenigen, bei denen die jeweils stärkste relative Extinktionsänderung auftrat.

Der Tabelle 4.1 kann man entnehmen, daß der Quecksilberkomplex nach Ammoniakkontakt die größte relative Extinktionsänderung zeigt. Weitere Untersuchungen ergaben aber, daß Quecksilberporphyrine nicht stabil sind, da sie im Laufe von wenigen Tagen zerfallen.

Zentralatom	Meßwellenlänge [nm]	rel. Extinktionsänderung [%]
Co(II)	414	1,7
Ni(II)	454	3,8
Cu(II)	426	0,8
Sn(II)	436	4,2
Fe(III)	472	2,4
Hg(II)	460	11,3
Mn(III)	478	8,2

Tab. 4.1: Relative Extinktionsänderungen verschiedener, in Na-fion immobilisierter MeTMPyP-Komplexe nach Beprobung mit Ammoniak ($[\text{NH}_3] = 800 \text{ ppm}$, r.F. = 90 %, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Deshalb wurden für die weiteren Untersuchungen die Porphyrinkomplexe des Mangans verwendet, da der Mangankomplex nach dem Quecksilberkomplex die größte relative Extinktionsänderung zeigt (Tab. 4.1). Außerdem gehören die Porphyrinkomplexe des Mangans zur Gruppe der Metalloporphyrine, die die sogenannten Hyper-Spektren zeigt. Diese Metalloporphyrin-Gruppe weist Charge-Transfer-Übergänge auf, die beim Wechsel eines axialen Liganden eine komplexere und selektivere Änderung des Spektrums verursachen (siehe Abschnitt 2.3.5).

4.1.2. Auswahl der Immobilisierungsmatrix

Um den Einfluß der Immobilisierungsmatrix auf die Empfindlichkeit der Ammoniakdetektion zu testen, wurden Manganporphyrine in unterschied-

liche Matrices immobilisiert. Dabei wurden sowohl hydrophile als auch hydrophobe Matrices mit für die entsprechenden Matrices geeigneten Manganporphyrine verwendet (MnTPP in hydrophoben Matrices, MnTMPyP in hydrophilen Matrices). Die so hergestellten Sensoren wurden mit Ammoniak ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$, r.F. = 90 %, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) beprobt, wobei vor bzw. während der Beprobung Spektren aufgenommen wurden. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengefaßt.

Matrix	Meßwellenlänge [nm]	rel. Extinktionsänderung [%]
Nafion (MnTMPyP)	478	1,2
Poröses Glas (MnTMPyP)	nicht bestimmbar	
PVC (MnTPP)	466	1,6
PolyHEMA (MnTPP)	476	1,4
Porphyrinkopolymer (MnTPP)	nicht bestimmbar	
Nitrocellulose (MnTPP)	472	2,2

Tab. 4.2: Relative Extinktionsänderung von Manganporphyrinen in verschiedenen Matrices ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$, r.F. = 90 %, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Bei den Meßwellenlängen in der Tabelle 4.2 traten die jeweils größten relativen Extinktionsänderungen auf. Die relativen Extinktionsänderungen sind durch Division der Meßwerte durch den Extinktionswert an der Soret-Bande des jeweiligen Metalloporphyrins normiert.

Wie aus Tabelle 4.2 ersichtlich, kann die Detektion von Ammoniak mit in Nitrocellulose immobilisiertem MnTPP am empfindlichsten erfolgen. Die porösen Gläser enthielten, bedingt durch die geringe Löslichkeit des Manganporphyrins in der Immobilisierungslösung, zu wenig Farbstoff, so daß kein Meßsignal erhalten wurde. Als ebenfalls ungeeignet erwiesen sich Porphyrinkopolymere. Sie konnten nicht in einem Lösungsmittel gelöst werden, um damit Sensoren herstellen zu können.

Nach diesen Untersuchungen wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Kombination von MnTPP als Rezeptorfarbstoff und Nitrocellulose als Matrix für die Herstellung von Sensoren verwendet.

4.2. Optimierung des Immobilisierungsprozesses

Nach der Herstellung und Untersuchung mehrerer Sensoren wurde festgestellt, daß die Verteilung des Farbstoffs in der Matrix nicht homogen war. Außerdem unterschieden sich die Sensoren in Bezug auf die Lage der einzelnen Farbstoffbanden, so daß es auch bei der Beprobung der Schichten mit Ammoniak zu differierenden Resultaten kam. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei dem Aufspinnen der Nitrocellulose/MnTPP-Lösung auf die Plexiglasscheibe der Farbstoff in der Matrix zum Teil auskristallisiert.

Durch Konditionieren des Sensors in einer gesättigten THF-Atmosphäre bei Raumtemperatur (15 min) konnten die Inhomogenitäten beseitigt werden. Die Sensoren wurden anschließend in einem Rohrofen ($T = 100\text{ °C}$)

12 Stunden getrocknet, um Reste des Lösungsmittels aus der Schicht auszutreiben. Die so hergestellten Sensoren wiesen eine homogene Farbstoffverteilung auf und die Lage der Banden im Spektrum war einheitlich.

4.3. Charakterisierung des Sensors

4.3.1. Sensorsignaldefinition

Abbildung 4.2 zeigt das Differenzspektrum, das beobachtet wird, wenn ein Sensor mit Ammoniak beprobt wird.

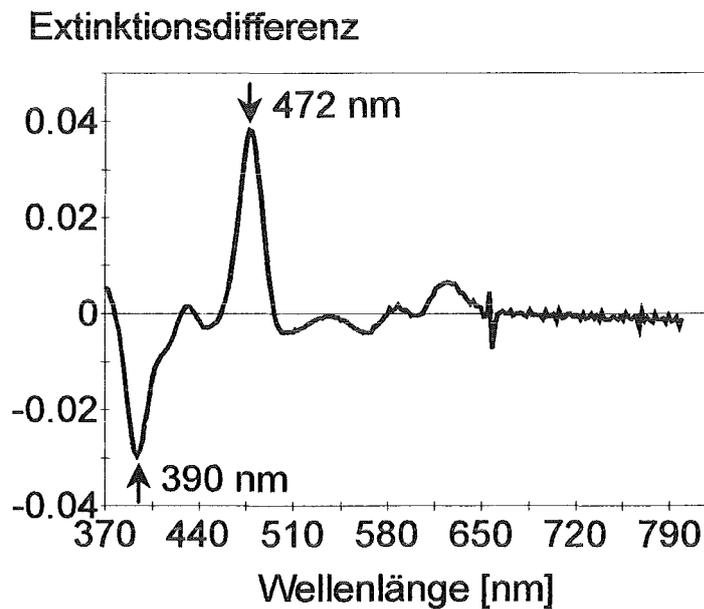


Abb. 4.3: Differenzspektrum von MnTPP in Nitrocellulose bei Beprobung mit Ammoniak ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$, r.F. = 40 %, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Aus Abbildung 4.3 wird ersichtlich, daß die Wellenlängen 390 nm und 472 nm für die Bestimmung von Ammoniak geeignet sind. Zweckmäßigerweise wird daher das Sensorsignal als Differenz der Extinktionen bei 472 und 390 nm definiert:

$$S = E(472) - E(390)$$

Die Gesamtextinktion des Sensors setzt sich aus der Extinktion der Plexiglasscheibe, der Nitrocelluloseschicht und des darin enthaltenen Farbstoffs zusammen. Der Anteil der Plexiglasscheibenextinktion an der Gesamtextinktion beträgt, abhängig von der Dicke der aufgespinnenen Nitrocelluloseschicht, etwa 10 bis 15 %, so daß Schwankungen in der Schichtdicke der Scheiben ($\pm 4,34$ %, $n = 16$) nicht vernachlässigt werden können. Außerdem ergibt sich, bedingt durch die Positionierungsungenauigkeit der Küvette im Spektrometer, ein Fehler von 1,1 % der Gesamtextinktion. Der sich daraus ergebende Gesamtmeßfehler bewegt sich in der Größenordnung der bei Ammoniakbeprobung ($[\text{NH}_3] = 50$ ppm) zu beobachtenden Sensorsignaländerung, so daß ein Vergleich des Signals unterschiedlicher Sensoren, oder eines einzelnen Sensors bei Neupositionierung der Küvette, nicht möglich ist.

Eine Möglichkeit, diese Fehlerquelle zu umgehen, besteht darin, vor jeder Meßserie einen Nullwert aufzunehmen und bei allen nachfolgenden Meßwerten zu subtrahieren. Diese im weiteren Verlauf der Arbeit verwendete Signaldifferenz ΔS ist wie folgt definiert:

$$\Delta S = S - S_0$$

S: Sensorsignal

S_0 : Sensorsignal des unbeprobten Sensors

4.3.2. Spezifikation der Nitrocelluloseschichten

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Nitrocelluloseschicht zur Gesamtextinktion bei Beprobung mit Ammoniak und Wasserdampf untersucht. Dafür wurden Nitrocelluloseschichten, in denen kein Farbstoff immobilisiert wurde, nach der Vorschrift in Abschnitt 3. hergestellt. Die so hergestellten Schichten wurden mit unterschiedlichen Ammoniakkonzentrationen und Feuchtegehalten beprobt.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß die eingesetzten Nitrocelluloseschichten gegenüber Ammoniak unempfindlich sind, d.h. es wurde bei der Beprobung mit Ammoniak keine Änderung der Extinktion über den gesamten Meßbereich (370 bis 800 nm) festgestellt.

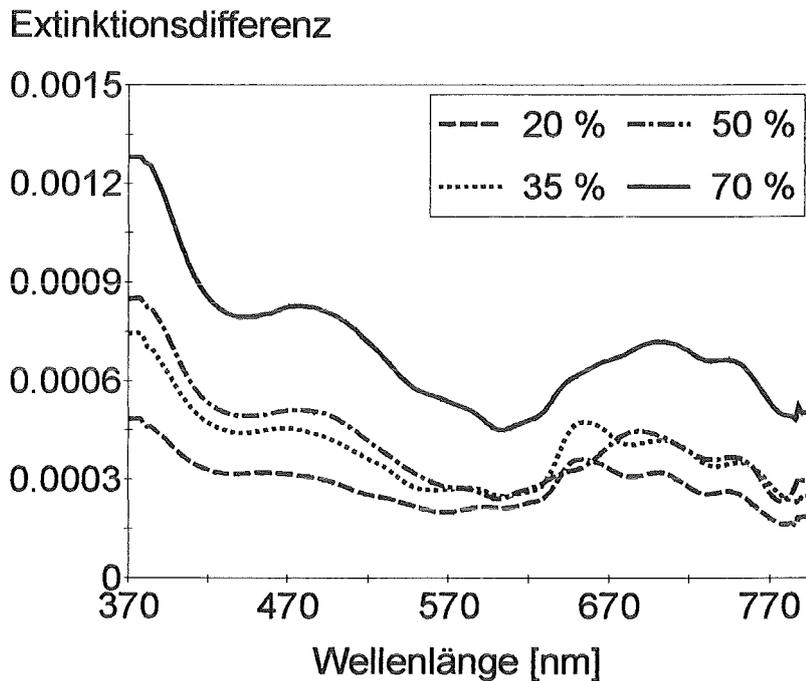


Abb. 4.4: Differenzspektren von mit unterschiedlichen relativen Feuchtigkeiten beprobten Nitrocelluloseschichten ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Bei der Beprobung mit unterschiedlichen Feuchtegehalten des Trägergases wurde eine wellenlängenabhängige Abhängigkeit der Extinktion der Schichten festgestellt. Abbildung 4.4 zeigt Differenzspektren bei unterschiedlichen relativen Feuchtigkeiten. Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, daß mit zunehmender relativer Feuchtigkeit die Extinktion über den gesamten Meßbereich zunimmt. Dabei scheint diese Zunahme aus zwei Teilen zu bestehen: Einem charakteristischen Spektrum und einer wellenlängenabhängigen Verschiebung. Diese Verschiebung kann durch die Zunahme der Streuung erklärt werden, wenn die Schicht einer zunehmenden Feuchtigkeit ausgesetzt wird.

4.3.3. Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung

Um die Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung zu überprüfen, wurden mehrere Sensoren nach der in Abschnitt 3.3.5 genannten Methode unter Verwendung einer zuvor angesetzten Beschichtungslösung hergestellt. Nach der Konditionierung wurde die Extinktion der Sensoren an der So-ret-Bande (478 nm) des immobilisierten Manganporphyrins bestimmt. Da die Beschichtung der Sensoren mit der gleichen Beschichtungsmischung erfolgte, ergibt sich nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ein direkter Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der Nitrocelluloseschichten und der Extinktion (siehe Abschnitt 3.3.5). Aus den Extinktionsmessungen ergab sich eine relative Standardabweichung von 6,2 % ($n = 12$). Die Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses kann somit als gut bezeichnet werden.

4.3.4. Ammoniakmessung

Die oben beschriebenen Sensoren wurden zunächst mit Ammoniak beprobt ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$, r.F. = 90 %, $T = 25 \text{ °C}$), um die Reversibilität der im Sensor ablaufenden Nachweisreaktion zu prüfen. Die Ammoniakkonzentration von 50 ppm entspricht dabei der maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) für Ammoniak. Abbildung 4.5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Signaldifferenz.

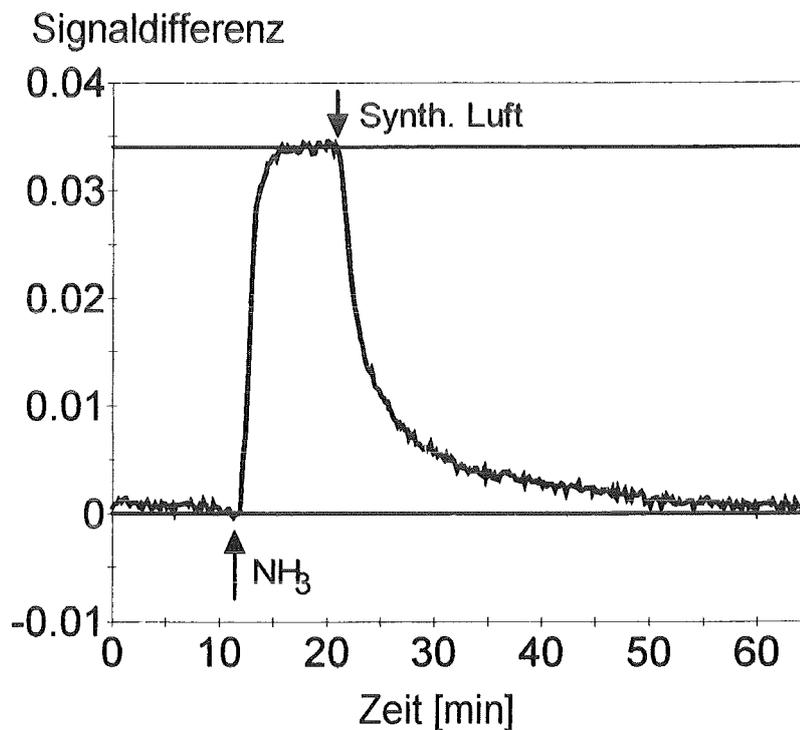


Abb. 4.5: Zeitlicher Verlauf der Sensorsignaldifferenz bei Beprobung des Sensors mit Ammoniak ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$, r.F. = 90 %, $T = 25 \text{ °C}$).

Abbildung 4.5 zeigt, daß die Reaktion des Farbstoffs mit Ammoniak reversibel ist. Die t_{90} -Zeiten (t_{90} -Zeit: Die Zeit, in der das Signal 90 % des Gesamtsignals erreicht hat) für die Hin- und Rückreaktion betragen 95

bzw. 400 Sekunden. Eine genauere Untersuchung der Ansprechzeiten erfolgt in Abschnitt 4.3.8.

Nachdem die Reversibilität des Ammoniaksignals geprüft wurde, wurde bei einem der Sensoren bei konstanter Temperatur und Feuchtigkeit (r.F. = 40 %, T = 25 °C) eine Kalibrationskurve aufgenommen.

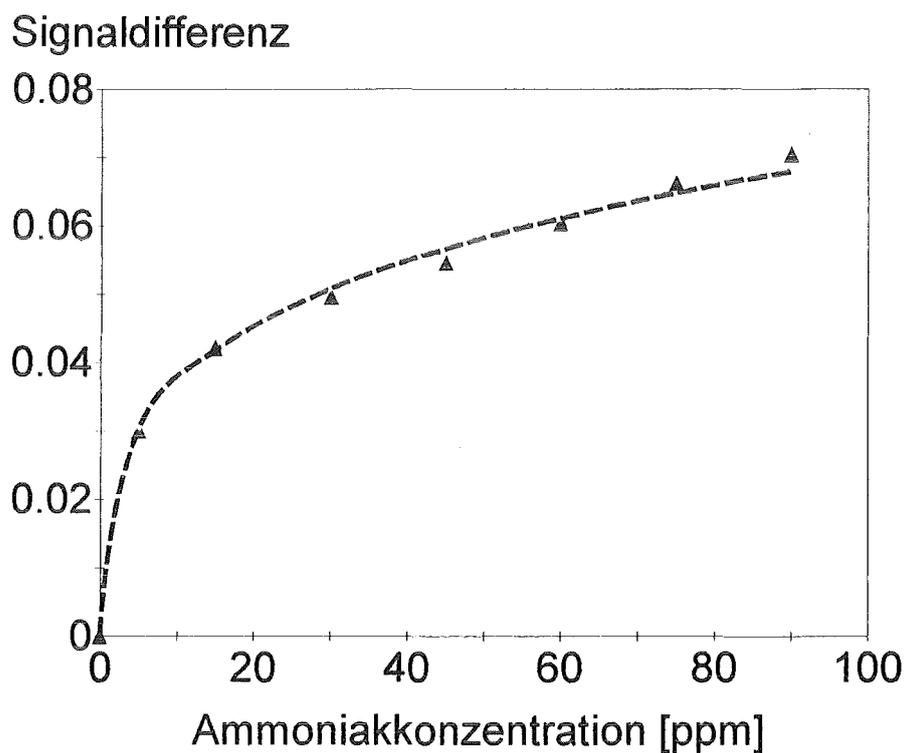


Abb. 4.6: Kalibrationskurve für Ammoniak
(r.F. = 40 %, T = 25 °C).

Abbildung 4.6 zeigt die Kalibrationskurve des Sensors. Man erkennt einen deutlich nichtlinearen Verlauf: Im Bereich < 20 ppm steigt die Kurve rasch an, bei höheren Konzentrationen (> 20 ppm) nimmt die Steigung der Kalibrationskurve ab. Bei etwa 200 ppm (im Diagramm nicht dargestellt) erreicht die Sensorsignaldifferenz einen Sättigungswert.

Bei der Kurve in Abbildung 4.6 handelt es sich um eine empirisch ermittelte Regressionskurve folgenden Typs:

$$\Delta S_A = S_0 - \frac{S_0}{1 + K \cdot c^a}$$

$$S_0 = 0.28792$$

$$K = 0.068853$$

$$a = 0.33333$$

$$r = 0.9979$$

ΔS_A : Ammoniaksignaldifferenz

S_0 : Signal bei 0 ppm Ammoniak

a, K: Konstanten

c: Ammoniakkonzentration [ppm]

r: Korrelationskoeffizient

Bei dieser Funktion handelt es sich um eine abgewandelte hyperbolische Funktion, bei der die Konzentration des Analyten statt in der einfachen Potenz als Kubikwurzel eingeht. Bei vielen optochemischen Sensoren läßt sich deren Kalibrationskurve durch eine hyperbolische Funktion beschreiben [47]. Die Potenz, in der die Konzentration des Analyten eingeht, muß dabei empirisch ermittelt werden.

Die Nachweisgrenze für Ammoniak wurde nach der Methode von Kaiser [49] mit Hilfe der ermittelten Meßgenauigkeit ($\pm 0,34$ ppm, $n = 7$) bestimmt. Sie beträgt 1 ppm (r.F. = 40 %, $T = 25$ °C).

4.3.5. Feuchteabhängigkeit

4.3.5.1. Feuchteabhängigkeit des Ammoniaksignals

Sollte es sich bei den Reaktionen des MnTPP-Komplexes mit NH_3 bzw. Wasser um Konkurrenzreaktionen handeln, so ist zu erwarten, daß bei

gleichbleibender Ammoniakkonzentration und steigender Feuchtigkeit das Ammoniaksignal kleiner wird. Um dies zu prüfen, wurde eine Sensor mit einer konstanten Ammoniakkonzentration ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$; $T = 25 \text{ °C}$) bei unterschiedlichen Feuchtigkeiten beprobt. Abbildung 4.7 zeigt den Zusammenhang zwischen der relativen Feuchtigkeit und der Ammoniak-sig-naldifferenz.

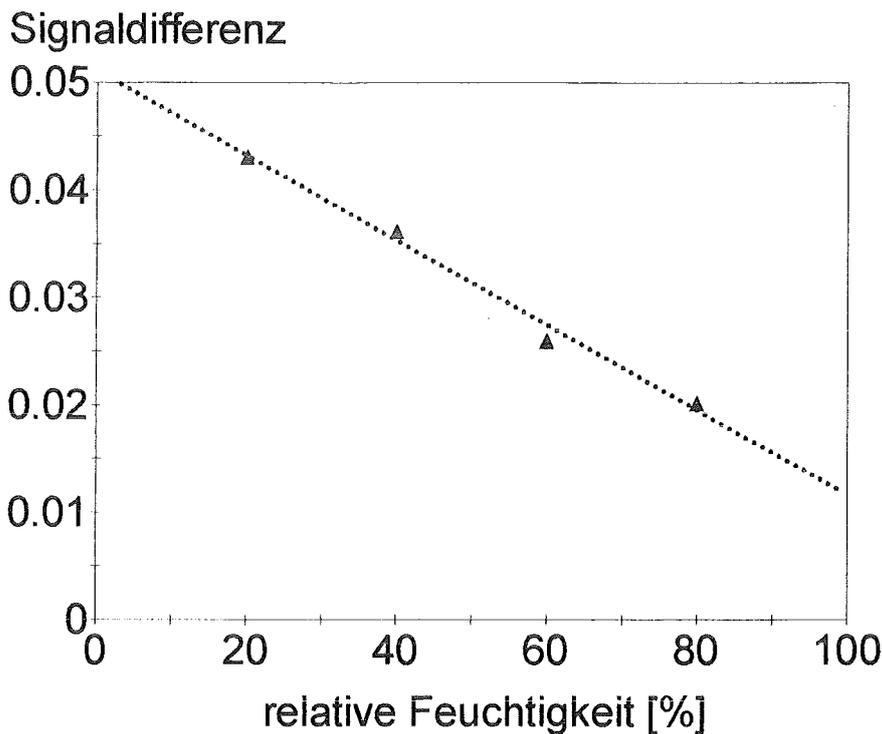


Abb. 4.7: Feuchteabhängigkeit der Ammoniaksignaldifferenz ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$; $T = 25 \text{ °C}$).

Man erkennt eine ausgeprägte Feuchteabhängigkeit der Ammoniak-sig-naldifferenz. Dieser Sachverhalt bestätigt, daß es sich bei den Reaktionen des MnTPP-Komplexes mit NH_3 bzw. H_2O um Konkurrenzreaktionen handelt. Der Regressionsgeraden in Abbildung 4.7 entspricht folgende Gleichung:

$$\Delta S_A = a + b \cdot H$$

$$a = 5,1037 \cdot 10^{-2}$$

$$b = -3,94095 \cdot 10^{-4}$$

$$r = -0,9947$$

ΔS_A : Ammoniaksignaldifferenz

a, b: Konstanten

H: relative Feuchtigkeit [%]

r : Korrelationskoeffizient

4.3.5.2. Feuchteabhängigkeit des Sensorsignals

Um die Feuchteabhängigkeit des Sensorsignals zu ermitteln, wurde dieser mit synthetischer Luft unterschiedlicher Feuchtegehalte beprobt (T = 25 °C).

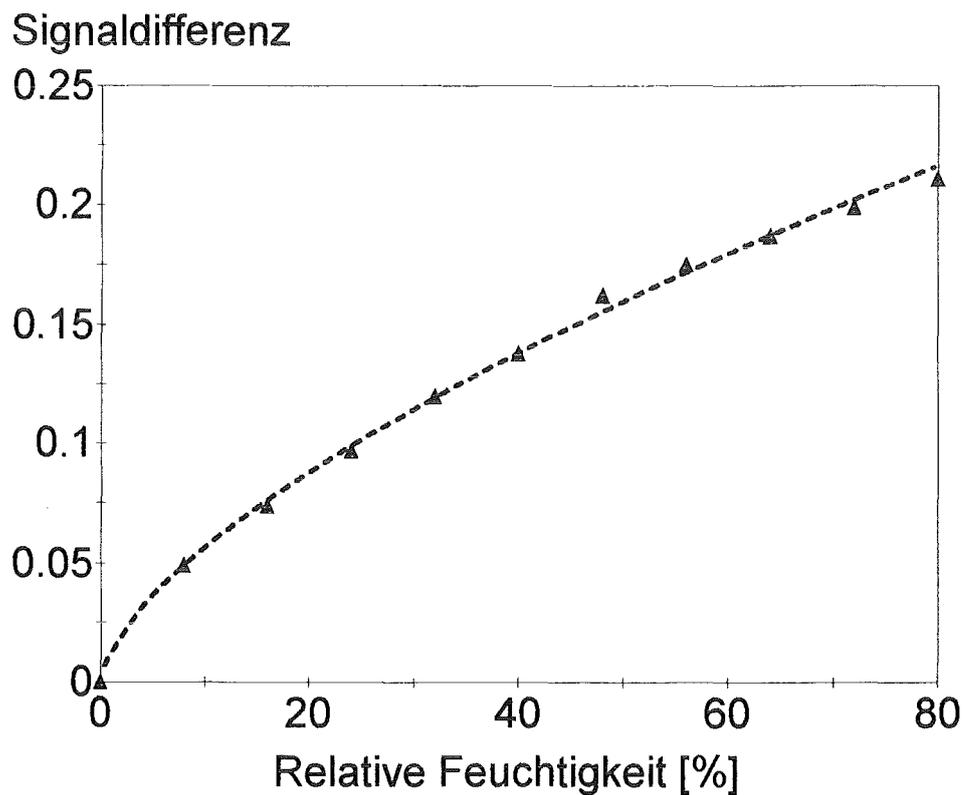


Abb. 4.8: Feuchteabhängigkeit der Signaldifferenz (T = 25 °C).

Abbildung 4.8 zeigt die Feuchteabhängigkeit der Signaldifferenz. Die gestrichelte Linie stellt eine Regressionskurve dar, deren zugrunde liegende Funktion lautet:

$$\Delta S_H = a \cdot H^b$$

ΔS_H : Feuchtesignaldifferenz
a, b: Konstanten
H: relative Feuchtigkeit [%]
r: Korrelationskoeffizient

a = 0,0125
b = 0,65
r = 0,9974

Die Meßgenauigkeit beträgt $\pm 0.1 \%$ (n = 9) relativer Feuchtigkeit.

Man erkennt, daß die Signaldifferenz stark von der Feuchtigkeit abhängt und eine kleine Änderung des Feuchtegehalts der Luft eine deutliche Ammoniakkonzentrationsänderung vortäuschen kann. Unter Verwendung der zuvor ermittelten Regressionsgleichungen ergibt sich folgende Abschätzung: Eine Abweichung der relativen Feuchtigkeit von + 1 % bei einer vorgegebenen Ammoniakkonzentration von 50 ppm und einer relativen Feuchtigkeit von 40 % würde einen Ammoniakmeßwert von 57,6 ppm ergeben. Dies bedeutet eine Abweichung von 15,2 %. Diese Abweichung kann jedoch, wie im weiteren Verlauf der Arbeit noch explizit ausgeführt wird, durch eine spektrale Differenzierung, d.h. Aufnahme und Auswertung des gesamten Spektrums des Sensors, korrigiert werden.

Damit eine solche Differenzierung möglich wird, müssen sich die Differenzspektren bei Beprobung mit Ammoniak bzw. unterschiedlichen Feuchtegehalten unterscheiden. Abbildung 4.9 zeigt auf die gleiche Größe normierte Differenzspektren, die bei Beprobung mit Ammoniak ($[\text{NH}_3]$)

= 50 ppm) bzw. einer Änderung der relativen Feuchtigkeit von 0 auf 80 % (T = 25 °C) aufgenommen wurden.

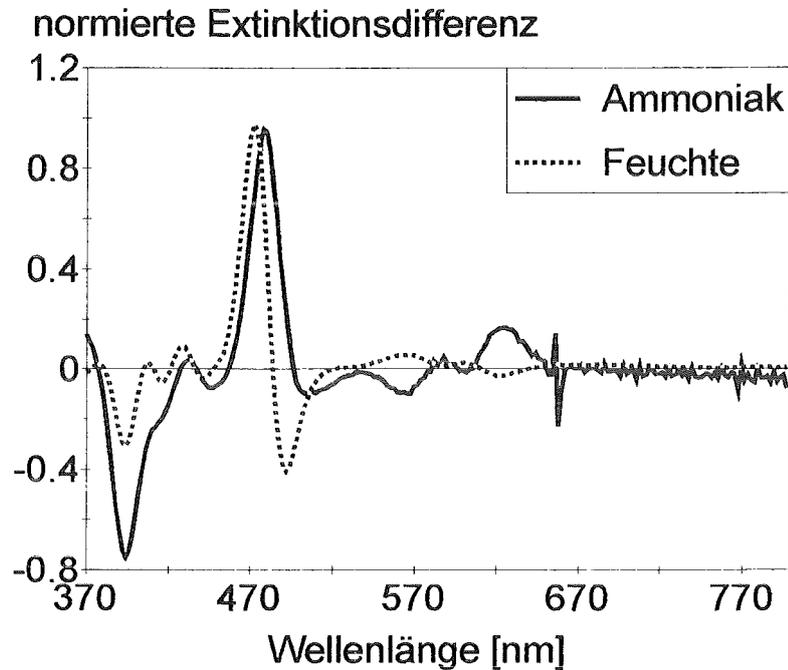


Abb. 4.9: Differenzspektren von Ammoniak ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$) und Feuchte (r.F. = 80 %, T = 25 °C). Die Differenzspektren wurden auf die gleiche Größe normiert.

Die Differenzspektren in Abbildung 4.9 unterscheiden sich signifikant. Damit wird eine spektrale Differenzierung möglich. Eine Auswertung, die diese spektralen Unterschiede ausnutzt, wird in Abschnitt 4.4 behandelt.

4.3.6. Temperaturabhängigkeit

Um die Temperaturabhängigkeit der Ammoniakmessung zu untersuchen, wurde der Sensor bei unterschiedlichen Temperaturen (15, 20, 25, 30, 35

und 45 °C) mit einer Ammoniakkonzentration von 50 ppm beprobt. Die Abbildung 4.10 stellt die Signaldifferenz in Abhängigkeit von der Temperatur dar.

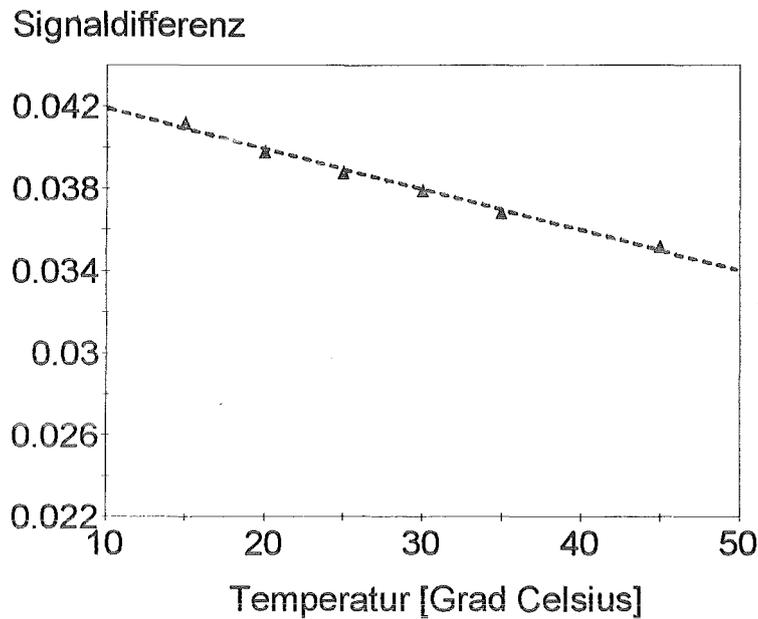


Abb. 4.10: Temperaturabhängigkeit der Sensorsignaldifferenz ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$, r.F. = 40 %).

Die Gerade in Abbildung 4.10 entspricht folgender Regressionsgleichung:

$$\Delta S_A = a \cdot T + b$$

$$a = -1.97 \cdot 10^{-4}$$

$$b = 0.043877$$

$$r = 0.9983$$

ΔS_A : Ammoniaksignaldifferenz

a, b: Konstanten

T: Temperatur [°C]

r: Korrelationskoeffizient

Unter Verwendung der bisher ermittelten Zusammenhänge ergibt sich folgende Abschätzung: Bei einer vorgegebenen Konzentration von 50 ppm und Temperatur von 25 °C führt eine Abweichung der Temperatur

von + 1 °C zu einem Ammoniakmeßwert von 49 ppm, also einem Fehler von 2 %.

4.3.7. Querempfindlichkeiten

Um Querempfindlichkeiten bei der Ammoniakmessung zu untersuchen, wurde mehrere Sensoren sowohl abwechselnd als auch gleichzeitig mit Ammoniak ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$, $T = 25 \text{ °C}$, r.F. = 40 %) und verschiedenen anorganischen Schadgasen (jeweils 250 ppm) beprobt. Folgende Gase zeigen keinen Störeffekt:

- SO_2
- NO
- H_2S
- HCN
- CO
- CO_2

Für NO_2 wurde eine merkliche Störung beobachtet. Der Störeffekt von NO_2 wird durch die Oxidation des Porphyrinmoleküls verursacht. Dieses Phänomen ist aus der Literatur bekannt und wird dazu genutzt, um NO_2 , allerdings bei höheren Temperaturen (300 °C), zu messen [48]. Die Störung durch NO_2 ist reversibel. In Abbildung 4.11 ist dies anhand des zeitlichen Verlaufs der Signaldifferenz bei abwechselnder Beprobung mit NH_3 und NO_2 dargestellt.

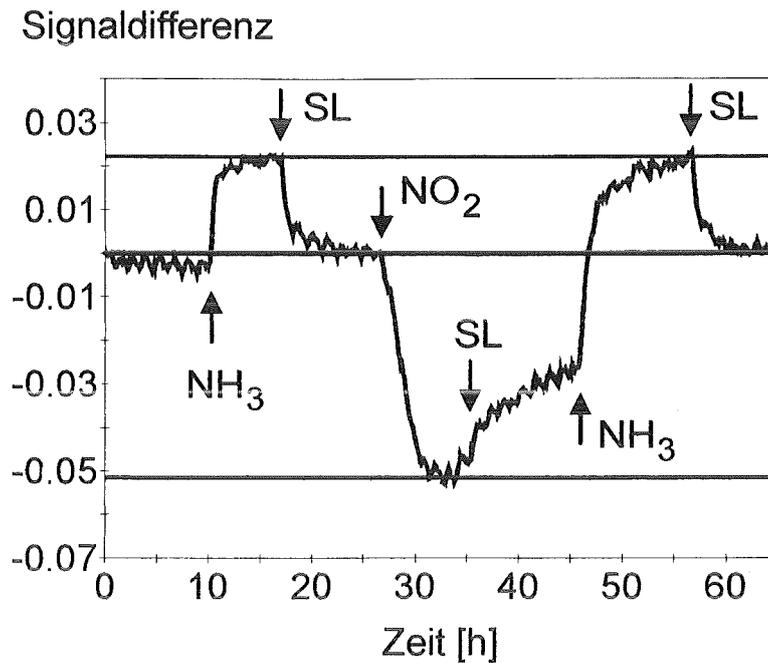


Abb. 4.11: Einfluß von NO_2 auf die Bestimmung von Ammoniak ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$; $[\text{NO}_2] = 250 \text{ ppm}$; $T = 25 \text{ °C}$; r.F. = 40 %; SL: Synthetische Luft).

Der Verlauf der Signaldifferenz in Abbildung 4.11 zeigt, daß vor und nach der NO_2 -Beprobung die Ammoniaksignaldifferenz die gleiche Höhe besitzt. dies bedeutet, daß der Sensor nach Beprobung mit NO_2 weiterhin einsatzbereit ist.

4.3.8. Ansprechzeiten

4.3.8.1. Einfluß der Schichtdicke auf die Ansprechzeiten

Um den Einfluß der Schichtdicke der Matrix auf die Ansprechzeiten zu prüfen, wurden Sensoren mit sensitiven Schichten unterschiedlicher Dicke-

ke hergestellt. Die Dicke der Schichten wurde durch Variation der Drehzahl beim Spin-Coating-Verfahren eingestellt. Dabei wurde eine Beschichtungslösung nach der Vorschrift in Abschnitt 3.3.5 hergestellt, die dann bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten auf Plexiglasscheiben aufgebracht wurde. Nach der Konditionierung der so hergestellten Sensoren wurde einer der Sensoren mit einem Tastschnittgerät vermessen. Anschließend wurden die Extinktionswerte der Sensoren an der Soret-Bande (478 nm) bestimmt. So konnte die Schichtdicke der anderen Sensoren bestimmt werden (vergl. Abschnitt 3.3.5). Tabelle 4.6 zeigt die Schichtdicken der Sensoren in Abhängigkeit von der beim Spin-Coating-Verfahren verwendeten Rotationsgeschwindigkeit.

Rotationsgeschwindigkeit [rpm]	Schichtdicke [nm]
1000	780
1500	680
2000	540
3000	500
4000	480
5000	460

Tab. 4.6: Schichtdicke der Nitrocelluloseschichten in Abhängigkeit von der beim Spin-Coating-Verfahren verwendeten Rotationsgeschwindigkeit.

Nach der Bestimmung der Schichtdicken erfolgte die Messung der Ansprechzeiten. Es wurden sowohl die Ansprechzeiten auf Ammoniak ($[\text{NH}_3]$ 50 ppm; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; r.F. = 80 %) als auch die Spülzeiten gemessen. Abbildung 4.12 zeigt den Zusammenhang zwischen der Spülzeit und der Dicke der Sensorschichten.

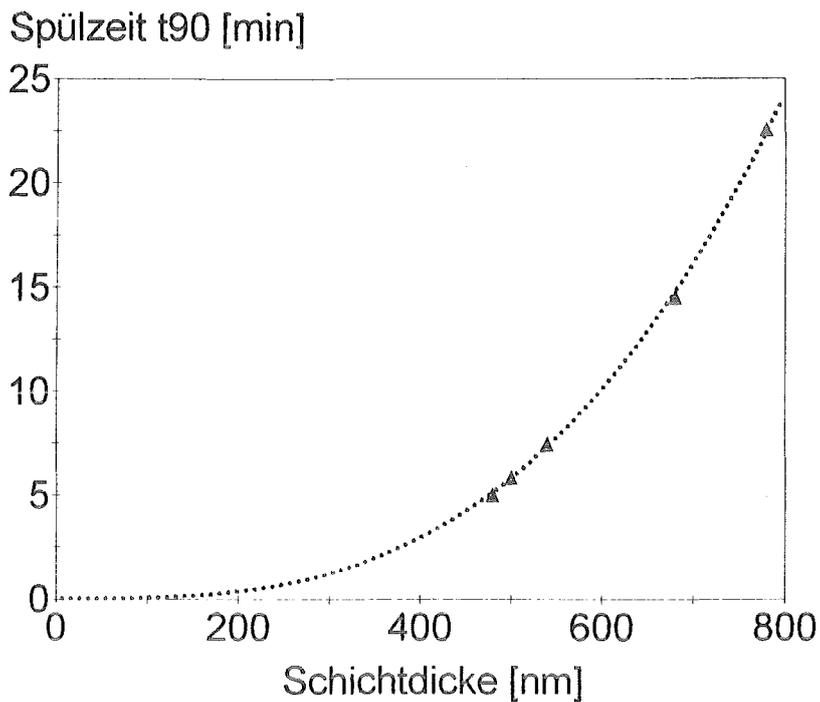


Abb. 4.12: Spülzeit (t_{90} -Zeit) in Abhängigkeit der Dicke der Nitrocelluloseschichten ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$; $T = 25 \text{ °C}$; r.F. = 80 %).

Der Kurve im Diagramm der Abbildung 4.12 entspricht eine Regressionskurve, deren zugrunde liegende Funktion lautet:

$$t_{90,s} = a \cdot (d/d_0)^b$$

$$a = 5,07826 \cdot 10^{-8}$$

$$b = 2,9879$$

$$r = 0,9991$$

$t_{90,s}$: Spülzeit

a, b: Konstanten

d: Schichtdicke [nm]

d_0 : Bezugsdicke (1 nm)

r: Korrelationskoeffizient

Man erkennt, daß die Spülzeit sehr stark von der Schichtdicke abhängt. Die Ansprechzeiten sind im Schnitt etwa viermal kürzer als die Spülzei-

ten. Wenn man die Ungenauigkeit von 6,2 % bei der Sensorherstellung berücksichtigt (siehe Abschnitt 4.2), so ergibt sich aus obiger Regressionsgleichung eine Schwankungsbreite für die Ansprechzeiten von ± 20 %.

4.3.8.2. Einfluß der Feuchtigkeit auf die Ansprechzeiten

Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Ansprechzeiten der Ammoniakmessung wurde durch Beprobieren eines Sensors mit Ammoniak bei unterschiedlichen Feuchtigkeiten ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$; $T = 25 \text{ °C}$) ermittelt.

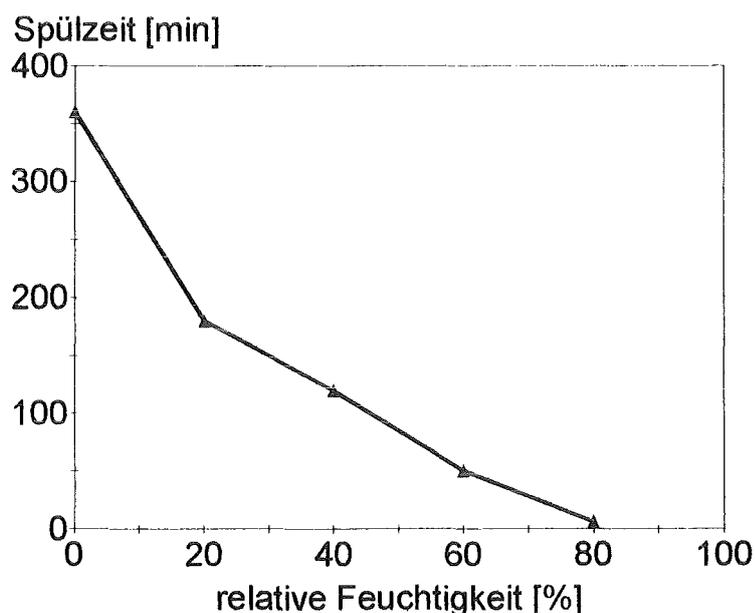


Abb. 4.13: Feuchteabhängigkeit der Spülzeiten (t_{90} -Zeiten) bei der Ammoniakmessung ($[\text{NH}_3] = 50 \text{ ppm}$; $T = 25 \text{ °C}$).

Das Diagramm in Abbildung 4.13 verdeutlicht die starke Abhängigkeit der Spülzeit (die Ansprechzeiten sind um den Faktor vier kürzer) von der re-

lativen Feuchtigkeit. Bei niedrigen Feuchtegehalten (r.F. < 50 %) des Trägergases kommt es zu Ansprechzeiten im Bereich von mehr als einer Stunde, während sich die Ansprechzeiten bei relativen Feuchtigkeiten größer als 75 % im Minutenbereich bewegen.

4.3.9. Langzeitstabilität

Um einen Sensor zuverlässig betreiben zu können, muß dieser über einen bestimmten, von der jeweiligen Anwendung abhängigen Zeitraum ohne weitere Kalibration einsetzbar sein. Die Stabilität wurde untersucht, indem die Kalibrationskurve des Sensors mehrfach über einen Zeitraum von 150 Tagen bei gleichbleibenden Bedingungen (r.F. = 40 %; T = 25 °C) aufgenommen wurde. Der Sensor wurden jeweils mit Ammoniakkonzentrationen von 15, 30, 45 und 60 ppm beprobt.

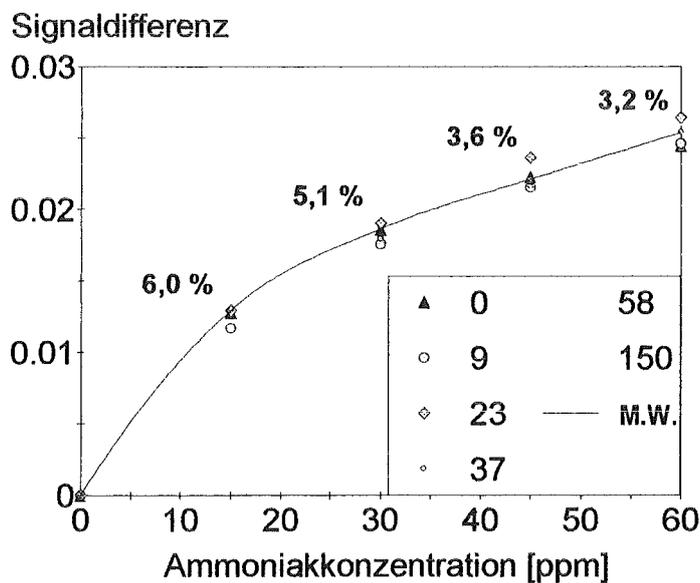


Abb. 4.14: Bestimmung der Stabilität der Kalibrationskurve (r.F. = 40 %; T = 25 °C). Die verschiedenen Symbole in der Legende stellen

den Zeitpunkt in Tagen der jeweiligen Messungen dar. M.W.: Mittelwert.

Abbildung 4.14 zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Die Prozentangaben oberhalb der Diagrammpunkte bezeichnen die relativen Standardabweichungen der Signaldifferenzen bei der jeweiligen Ammoniakkonzentration. Die durchschnittliche relative Standardabweichung beträgt 4,5 %. Dieser Wert führt bei einer vorgegebenen Ammoniakkonzentration von 50 ppm zu einem Meßfehler von ± 17 %. Die Meßwerte streuen um ihre Mittelwerte ohne daß eine zeitliche Korrelation dieser Streuung erkennbar wäre. Dies bedeutet, daß innerhalb des überprüften Zeitraumes (150 Tage) kein zeitlicher Trend der Signaldifferenz erkennbar ist.

4.4. Simultanbestimmung von Feuchte und Ammoniakkonzentration

Da das Sensorsignal insgesamt stark von der Feuchtigkeit abhängt, ist es nicht möglich, eine im gesamten Feuchtigkeitsbereich gültige Kalibrationsgleichung zu ermitteln. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit die in Abschnitt 2.5 erwähnten Verfahren zur Auswertung herangezogen. Diese Verfahren nutzen die in Abbildung 4.9 erkennbare spektrale Differenzierung aus, um Kalibrationsmodelle für die simultane Bestimmung der Ammoniakkonzentration und der relativen Feuchtigkeit zu erstellen. Eine Einführung in die Arbeitsweise dieser Verfahren findet sich in Abschnitt 2. .

Die Trainingsdaten für die Erstellung der Kalibrationsmodelle bestanden aus Spektren im Wellenlängenbereich von 370 bis 800 nm. Die Tabelle

4.4 zeigt die für den Trainingsdatensatz verwendeten Ammoniakkonzentrationen und relativen Feuchtigkeiten.

Ammoniakkonzentrationen [ppm]	Relative Feuchtigkeiten [%]
0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105	15, 30, 45, 60, 75

Tab. 4.4: Ammoniakkonzentrationen und relative Feuchtigkeiten, die in das Kalibrationsmodell eingehen.

Es wurden ein Trainingsdatensatz und ein Testdatensatz aufgenommen, die jeweils alle vierzig Kombinationen der in Tabelle 4.4 aufgeführten Ammoniakkonzentrationen und Feuchtigkeiten enthielten. Im ersten Schritt bestand die Auswertung in der Berechnung eines möglichst guten PLS-Vorhersagemodells. Dazu wurden zunächst geeignete Wellenlängenbereiche der Spektren ausgewählt. Wie aus den Differenzspektren für Feuchte und Ammoniak (Abb. 4.9) erkennbar ist, eignen sich die Bereiche des Spektrums am besten, bei denen die größten Extinktionsänderungen auftreten. Deshalb wurden zur Auswertung zwei Bereiche ausgewählt: 380 bis 400 und 450 bis 500 nm. Nachdem das Programm (Unscrambler 5.0) das PLS-Modell berechnet hatte, wurde die Hauptkomponentenmatrix dieses Modells als Eingabeschicht zweier neuronaler Netze verwendet, da der PLS-Algorithmus für die Berechnung der stark nichtlinearen Beziehungen zwischen der Extinktion und der Ammoniakkonzentration bzw. der relativen Feuchtigkeit nicht geeignet ist. Das erste Netz sollte die Ammoniakkonzentration und das zweite Netz die relative Feuchtigkeit vorhersagen. Der PLS-Algorithmus wurde dazu benutzt, um eine Dekomposition (Abschnitt 2.5.1.1) der ursprünglichen Spektren zu erzielen.

Mit dem Programm zur Berechnung der neuronalen Netze (Neural-UNSC 1.0) wurden mehrere Netzwerkarchitekturen solange getestet, bis je eine gefunden wurde, die die Vorhersage der jeweiligen Werte am besten ermöglichte. Die Abbildungen 4.15 und 4.16 zeigen berechnete Ammoniakkonzentrationen bzw. relative Feuchtigkeiten, die von diesen neuronalen Netzen aus einem Testdatensatz berechnet wurden.

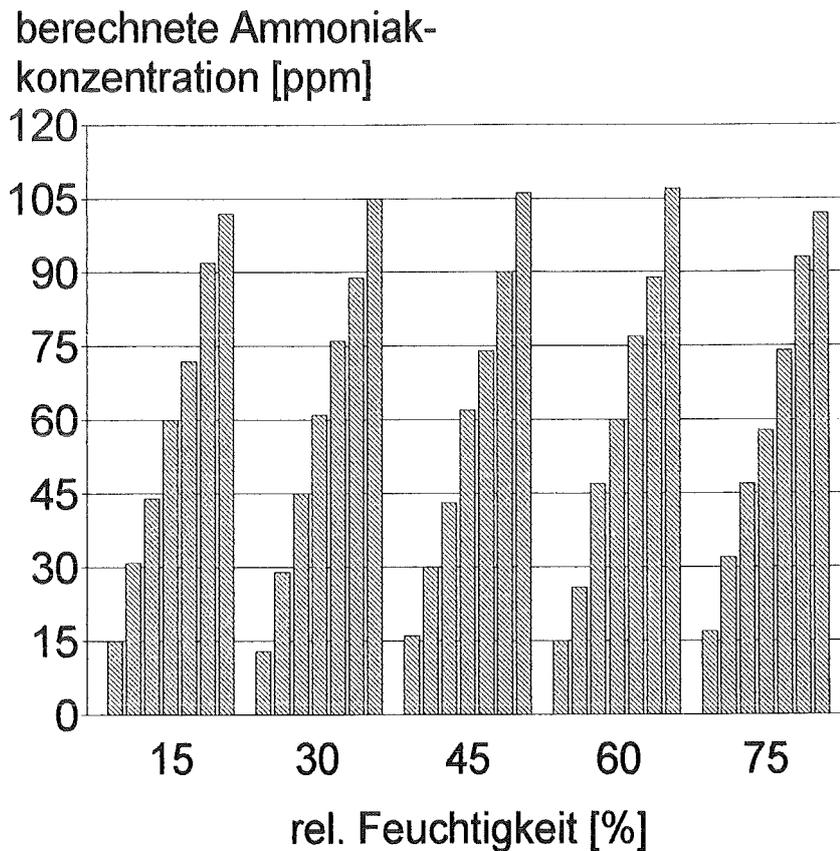


Abb. 4.15: Berechnete Ammoniakkonzentrationen bei unterschiedlichen relativen Feuchtigkeiten ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Die horizontalen Linien repräsentieren die jeweiligen Soll-Werte, die Höhe der Balken entspricht der vom neuronalen Netz berechneten Ammoniakkonzentrationen.

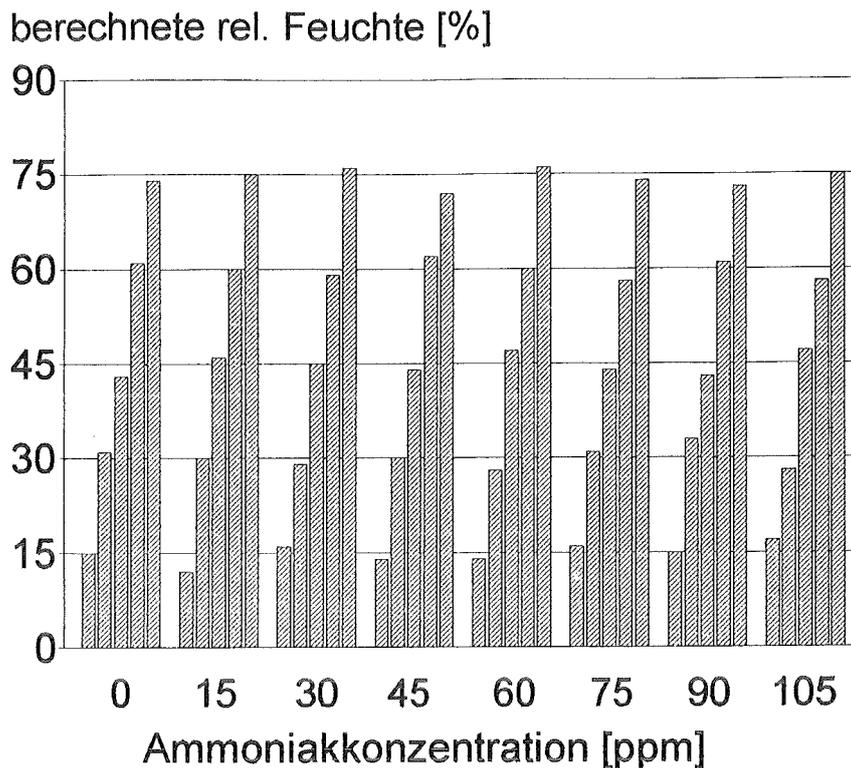


Abb. 4.16: Berechnete relative Feuchtigkeiten bei unterschiedlichen Ammoniakkonzentrationen ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Die horizontalen Linien repräsentieren die jeweiligen Soll-Werte, die Höhe der Balken entspricht der vom neuronalen Netz berechneten relativen Feuchtigkeiten.

Den Abbildungen 4.15 und 4.16 kann man entnehmen, daß, unabhängig von den eingestellten relativen Feuchtigkeiten bzw. Ammoniakkonzentrationen, die jeweiligen komplementären Werte innerhalb gewisser Fehlergrenzen korrekt berechnet werden. Tabelle 4.5 faßt die Ergebnisse dieses Auswerteverfahrens zusammen. Die Werte für die Netzwerkarchitekturen sind wie folgt zu interpretieren: Die erste Zahl gibt die Anzahl der Eingabeneuronen, die letzte die der Ausgabeneuronen an. Die dazwischen liegenden Zahlen geben die Anzahl der Neuronen in den „versteckten“ Schichten (Hidden Layer, siehe Abschnitt 2.) an. Für die

Ammoniakkalibration war also ein Netz mit zwei, für die Feuchtekalibration eines mit einer „versteckten“ Schicht erforderlich.

	Ammoniak	Relative Feuchtigkeit
Meßwellenlängenbereich	380 bis 400 nm 450 bis 500 nm	
Anzahl der Hauptkomponenten des PLS-Modells	3	2
Netzwerkachitektur	3, 5, 3, 1	2, 4, 1
Korrelationskoeffizient	0.9989	0.9998
Vorhersagegenauigkeit	$\pm 1,5$ ppm	± 2 %
Nachweisgrenze	4,5 ppm	—

Tab. 4.5: Zusammenfassung der Auswertung mit der Kombination PLS/Neuronale Netze.

Beide Netze ermöglichen die simultane Bestimmung der Konzentration und der relativen Feuchtigkeit (bei einer konstanten Temperatur von 25 °C). Die Ammoniakkonzentration kann mit einer Genauigkeit von 1,5 ppm im Feuchtebereich von 15 bis 75 % bestimmt werden. Daraus ergibt sich gemäß Kaiser [49] eine Nachweisgrenze von 4,5 ppm. Damit ist bestätigt, daß die Unterschiede in den Differenzspektren ausreichend sind, um eine Auswertung auf der Basis der spektralen Differenzierung zu ermöglichen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, unter Verwendung eines immobilisierten Metalloporphyrins eine als Element eines Ammoniaksensors verwendbare sensitive Schicht zu entwickeln. Das zugrunde liegende Detektionsprinzip beruht auf dem Austausch axialer Liganden des Metalloporphyrins. Dies führt zu einer Änderung der spektralen Eigenschaften des Komplexes, die mit der Konzentration des Analyten in der Gasphase korreliert.

Aus einer Reihe von hergestellten Metalloporphyrinen stellten sich die Mangankomplexe als besonders geeignet zur Detektion von Ammoniak heraus. Manganporphyrine gehören zu einer Metalloporphyringruppe, die ausgeprägte Charge-Transfer-Banden im UV/VIS-Spektrum aufweisen. Die Lage dieser Banden hängt sehr stark von der Art der axialen Liganden ab, so daß eine simultane spektrale Unterscheidung und Quantifizierung der detektierten Analytgase möglich wird.

Als Immobilisierungsmatrix für die Herstellung der sensitiven Schichten wurden Nitrocelluloseschichten gewählt, da diese von den getesteten Matrices im Hinblick auf die höchste Empfindlichkeit im Bereich der maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) die besten Eigenschaften aufweisen. Das in dieser Matrix eingesetzte Manganporphyrin war Mangan-tetraphenylporphyrin (MnTPP).

Ein deutlicher Vorteil der Kombination von MnTPP als Rezeptorfarbstoff und Nitrocellulose als Immobilisierungsmatrix liegt in der einfachen und reproduzierbaren Herstellung der sensitiven Schichten mit Hilfe des Spin-

Coating-Verfahrens. Die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Sensoren betrug dabei 6,2% (n = 12).

Die Nachweisgrenze für die Bestimmung von Ammoniak bei einer gegebenen relativen Feuchtigkeit und Temperatur (r.F. = 40 %, T = 25 °C) beträgt 1,0 ppm bei einer Meßgenauigkeit von 0,34 ppm. Die Amplitude des Ammoniaksignals hängt deutlich von der Feuchtigkeit ab, der Einfluß der Temperatur kann im Bereich von 15 °C bis 45 °C als gering bezeichnet werden. Die Ansprechzeit des Sensors liegt bei relativen Feuchtigkeiten von über 80 % und einer Temperatur von 25 °C im Bereich von einer Minute. Mit abnehmender relativer Feuchtigkeit nimmt die Ansprechzeit erheblich zu.

Die Ammoniakbestimmung wird von folgenden Gasen nicht gestört: NO, H₂S, SO₂, HCN, CO, CO₂. Die durch Stickstoffdioxid verursachte Störung ist reversibel. Nach Beprobung des Sensors mit hohen Stickstoffdioxidkonzentrationen wurde eine Veränderung der Sensoreigenschaften nicht festgestellt.

Die Kalibrationskurve des Sensors ist über einen Zeitraum von 150 Tagen insoweit stabil ($\pm 4,5$ %), daß kein zeitabhängiger Trend innerhalb der genannten Schwankungsbreite festgestellt werden konnte.

Die durch die Konkurrenz um die Besetzung axialer Koordinationspositionen des Manganporphyrins zwischen Wasser- und Ammoniakmolekülen verursachte Feuchteabhängigkeit des Ammoniaksignals läßt sich durch Einsatz geeigneter Auswerteverfahren eliminieren. Die in dieser Arbeit eingesetzten Verfahren waren der Partial-Least-Squares-Algorithmus

kombiniert mit neuronalen Netzen. Mit zwei neuronalen Netzen unterschiedlicher Architektur gelang die simultane Bestimmung der Ammoniakkonzentration und der relativen Feuchtigkeit. Im Bereich von Ammoniakkonzentration von 0 bis 105 ppm und relativen Feuchtigkeiten von 15 % bis 75 % ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) konnte mit Hilfe des ersten neuronalen Netzes Ammoniak mit einer Genauigkeit von 1,5 ppm und einer Nachweisgrenze von 4,5 ppm bestimmt werden. Die Genauigkeit der durch das zweite Netz simultan bestimmten relativen Feuchtigkeit betrug $\pm 2 \text{ } \%$.

Die entwickelte sensitive Schicht für den Einsatz in einem optochemischen Ammoniaksensor zeichnet sich durch ein einfaches und reproduzierbares Herstellungsverfahren aus und könnte, im Hinblick auf die spektrale Detektion und die Signalerfassung, problemlos an miniaturisierte optische Komponenten (Mikrospektrometer) angepaßt werden. Die Verwendung des transparenten Polymers läßt eine praktisch beliebige Formgebung zu, so daß durch Beschichtung von Lichtleitern miniaturisierte Sonden realisierbar sind. Die spektralen Unterschiede bei der Messung von Ammoniak und relativer Feuchte gestatten den Einsatz von Auswertverfahren (Neuronale Netze), die gegebenenfalls in Hardware-Komponenten (spez. Prozessor) umgesetzt werden können. Dadurch ist die Entwicklung eines optochemischen Mikroanalysesystems zur simultanen Bestimmung der Ammoniakkonzentration und der Feuchtigkeit möglich.

6. Literaturverzeichnis

- [1] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman; Chemical sensors definitions and classification; Pure & Appl. Chem. 63 (9) (1991), 1247-1250
- [2] K. Camann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter; Chemo- und Biosensoren - Grundlagen und Anwendungen; Angew. Chem. 103 (1991), 519-541
- [3] R. Narayanaswamy, F. Sevilla; Optical fibre sensors for chemical species; J. Phys. E: Sci. Instrum. 21 (1988), 10-17
- [4] F. Oehme; Technische Mitteilungen 79 (9) (1986), 403-408
- [5] J. Janata; Chemical sensors; Anal. Chem. 62 (1990), 33R-44R
- [6] W. Göppel; Elektrochemische Sensoren und Sensorsysteme für Gase; Nachr. Chem. Tech. Lab. 43 (Nr. 3) (1995), 318-321
- [7] F. Dickert; Chemosensoren für Gase und Lösungsmitteldämpfe; Chemie in unserer Zeit, 26. Jahrg. (1992), Nr. 3, 138-143
- [8] J. Janata, M. Josowicz, D.M. De Vaney; Chemical Sensors; Anal. Chem. 66 (1994), 207R-228R
- [9] O.S. Wolfbeis; Optoden und Fluorophore; Nachr. Chem. Tech. Lab. 43 (Nr.3) (1995), 313-316
- [10] Ph. Fresenius; Organisch-chemische Nomenklatur; Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1981)
- [11] H. Fischer, H. Orth; Die Chemie des Pyrrols; Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1937), Vol. III
- [12] F. Sondheimer; Aromaticity; The Chemical Society, London (1967)
- [13] B.M.L. Chen, A. Tulinsky; J. Am. Chem. Soc. 94 (1972), 4144

- [14] J.A. Fuhrhop, *Angew. Chemie* 86 (1974), 363
- [15] J.F.M. Oth, H. Baumann, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972), 3498
- [16] J.L. Soret; *Comp. Rend.* 97 (1883), 1267
- [17] J.W. Buchler, D. Dolphin (Ed.); *The Porphyrins*; Academic Press, New York (1978), Vol. 1, 396-405
- [18] J.W. Buchler, D. Dolphin (Ed.); *The Porphyrins*; Academic Press, New York (1978), Vol. 1, 413-417
- [19] J. Crutzen, G. Bolin (Ed.), R.B. Cook (Ed.); *The Major Biochemical Cycle and their Interaction* (1983), 67-112
- [20] P. Warneck; *Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre*; *Promet*, Heft 3/4 (1989), 72-79
- [21] A. Böttger, D.H. Ehalt, G. Gravenhorst; *Atmosphärische Kreisläufe von Stickoxiden und Ammoniak*; *Bericht der Kernforschungsanlage Jülich Nr. 158* (1978)
- [22] D.S. Jenkinson; *An Introduction to the global nitrogen cycle*; *Soil use and management* 6 (1990), 56-60
- [23] H. Fabry, R. Leibold, M. Rüsseler; *Emissionen von Ammoniak - Arbeitsmaterialien des Bundesamtes für Ernährung und Forstwirtschaft*, Frankfurt/Main (1990)
- [24] H.A. Wiebe, K.G. Anlauf, E.C. Tuazon, A.M. Winer, H.W. Biermann, B.R. Appel, P.A. Solomon, G.R. Cass, T.G. Ellestad, K.T. Knapp, E. Peake, C.W. Spicer, D.R. Lawson; *A comparison of measurements of atmospheric ammonia by filter packs, transition-flow reactor, simple and annular denuders and Fourier Transformation Infrared Spectroscopy*; *Atmos. Environ.* 24A (1990), 1019-1028

- [25] D.T. Cassedy, J. Reid; Atmospheric pressure monitoring of trace gases using tunable diode lasers; *Appl Opt.* 21 (1982), 1185
- [26] A. Neftel, A. Blatter; Ammoniak in der Umwelt; Beitrag Nr. 18: Vergleich dreier Messtechniken zur Bestimmung von Ammoniakemissionen und -imissionen; KTBL-Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster (1990)
- [27] K.G. Anlauf, D.C. McTavish, H.A. Wiebe, H.I. Schiff, G.I. Mackay; Measurement of atmospheric nitric acid by filter method and comparison with the tunable diode laser and other methods; *Atmos. Environ.* 22 (1988), 1579-1586
- [28] S. Rapsomanikis, M. Wake, A.-M.N. Kitto, R.M. Harrison; Analysis of atmospheric ammonia and particulate ammonium by a sensitive fluorescence method; *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988), 948-952
- [29] J.E. Sigsby, F.M. Black, T.A. Bellar, D.L. Klosterman; Chemiluminescent method for analysis of nitrogen compounds in mobile source emissions (NO, NO₂ and NH₃); *Environ. Sci. Technol.* 7 (1973), 51-54
- [30] M. Ferm; Method for determination of atmospheric ammonia; *Atmos. Environ.* 13 (1979), 1385-1393
- [31] R.A. Potyrailo, S.P. Golubkov, P.S. Borsuk, M. Petro; pH Indicator based ammonia gas sensor: Studies of spectral performance under variable conditions of temperature and humidity; *Analyst*, Vol. 119 (1994), 443-448
- [32] J.F. Giuliani, H. Wohltjen, N.L. Jarvis; Reversible optical waveguide sensor for ammonia vapors; *Optical Letters*, Vol. 8, No. 1 (1983), 54-56

- [33] S. Muto, A. Ando, T. Ochiai, H. Ito, H. Sawada, A. Tanaka; Simple gas sensor using dye-doped plastic fibers; Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 28, No. 1 (1989), 125-127
- [34] Q. Zhou, D. Kritz, L. Bonnell, G.H. Sigel; Porous plastic optical sensor for ammonia measurement; Applied Optics, Vol. 28, No. 11 (1989), 2022-2025
- [35] S. Ozawa, P.C. Hauser, K. Seiler, S.S.S. Tan, W.E. Morf, W. Simon; Ammonia-gas-selective optical sensors based on neutral ionophores; Anal. Chem. 63 (1991), 640-644
- [36] S.J. West, S. Ozawa, K. Seiler, S.S.S. Tan, W. Simon; Selective ionophore-based optical sensors for ammonia measurement in air; Anal. Chem. 64 (1992), 533-540
- [37] Y. Takao, K. Miyazaki, Y. Shimizu, M. Egashira; High ammonia sensitive semiconductor gas sensors with double-layer structure and interface electrodes; J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 4 (1994), 1028-1034
- [38] Unscrambler II; User's Guide; CAMO A/S, Trondheim/Norwegen (1993)
- [39] G. Rigoll; Neuronale Netze; Expert Verlag, Frankfurt (1994)
- [40] N. Hoffmann; Neuronale Netze; Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (1993)
- [41] Neural-UNSC; User's Guide; CAMO A/S, Trondheim/Norwegen (1993)
- [42] P. Hambright, E.B. Fleischer; The acid-base equilibria of copper ion incorporation and acid catalyzed zinc ion displacement from the wa-

- ter-soluble porphyrin a,b,c,d-Tetra(4-N-methylpyridyl)porphine; *Inorg. Chem.* 9 (7) (1970), 1757
- [43] J.W. Buchler, K.M. Smith (Ed.); *Porphyryns and Metalloporphyryns*; Elsevier (1976), 185
- [44] M.F. Hudson, K.M. Smith; Novel Mercury(II) complexes of meso-Tetraphenylporphyrin and N-Methylporphyryns; *Tetrahedron*, Vol. 32 (1976), 597
- [45] A. Morales-Bahnik, R.Czolk, J. Reichert, H.J. Ache; An optochemical sensor for Cd(II) and Hg(II) based on a porphyrin immobilized on Nafion[®] membranes; *Sensors and Actuators B*, 13-14 (1993), 424-426
- [46] C.C. Wamser, R. R. Bard, V. Senthilathipan, V.C. Anderson, J.A. Yates, H.K. Lonsdale, G. W. Rayfield, D.T. Friesen, D. A. Lorenz, G.C. Stangle, P. van Eikeren, D. R. Baer, R.A. Ransdell, J.H. Golbeck, W.C. Babcock, J.J. Sandberg, S.E. Clarke; Synthesis and Photoactivity of chemically asymmetric polymeric porphyrin films made by interfacial polymerization; *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989), 8485-8491
- [47] A. Mills, Q. Chang; Modelled diffusion-controlled response and recovery behaviour of a naked film sensor with a hyperbolic-type response to analyte concentration; *Analyst*, Vol. 117 (1992), 1461-1466
- [48] T.A. Jones, B. Bott, S.C. Thorpe; Fast response metall phtalocyanine-based gas sensors; *Sensors and Actuators* 17 (1989), 467-474
- [49] H. Kaiser; Zum Problem der Nachweisgrenze; *Z. analyt. Chem.*, Band 209 (1965)