



DISSERTATION

Titel der Dissertation

Entwicklung eines Zwölfkanal-Sensorenarrays und einer automatisierten Messanlage zur Kontrolle von Emanationsmustern mittels neuronaler Netze.

Verfasser:

Mag. Alexander Biedermann

angestrebter akademischer Grad

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer.nat.)

Wien, September 2011

Matrikel-Nummer: 9401759

Studienrichtung (lt. Studienblatt): A 091 419

Betreuerin / Betreuer: O. Univ.-Prof. Dr. Franz L. Dickert

Neugier als Triebkraft des Wissens.

Wissen als Basis der Gestaltung des Fortschritts.

Für die friedliche und sichere Zukunft unserer Kinder.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand experimentell in der Zeit von März 2008 bis April 2010 am Lehrstuhl von O. Univ. Prof. Dr. Franz Ludwig Dickert, Institut für Analytische Chemie der Universität Wien.

Dank allen, die mir geholfen haben diese Arbeit zu vollenden.

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater F. L. Dickert, für seine Unterstützung und seinen unermüdlichen, vorbildlichen Einsatz zugunsten des Fortschritts dieser Arbeit und meiner persönlichen Entwicklung. Sowie Dr. Paul Grillberger, Naseer Iqbal, PhD, Adnan Mujahid, PhD und Dr. Stefan Aigner für Ihre Mitarbeit und Ihren Beitrag zu dieser Arbeit.

Gewidmet ist diese Arbeit meiner Ehefrau Sabine Kathrin Biedermann und meinen Töchtern:

Sophie Anna, Johanna Leonie und Amelie Pauline.

Inhaltsverzeichnis

DISSERTATION	0
Titel der Dissertation.....	0
1 Einleitung	12
1.1 Aufgabenstellung	12
1.2 Perspektiven.....	13
2 Grundlagen.....	14
2.1 Sensoren und Detektion	14
2.1.1 Sensor Allgemeine Definitionen und Anforderungen	14
2.1.2 Sensor.....	15
2.1.3 Sensor-Array	15
2.1.4 MQCM – Molecular Imprinted Quartz Microbalance	15
2.1.5 Quarz	16
2.1.5.1 Sauerbrey Prinzip	17
2.2 Spincoating.....	18
2.3 Molecular Imprinted Polymers MIP.....	20
2.4 Mathematik.....	21
2.4.1 PCA	21
2.4.2 Neuronale Netzwerke	22
2.4.2.1.1 Transferfunktionen.....	23
2.4.2.1.2 Schichten	23
2.4.2.1.3 Mathematik der Backpropagation Lernmethode.....	23
2.4.2.1.4 Ausreißer ausschließen	24
2.4.2.1.5 Normieren	24
2.4.3 Statistik und Fehlerberechnung.....	25
2.4.4 Mustererkennung	25
2.4.5 Statistische Verfahren zur Verbesserung des Signal-Rausch Verhältnisses:	26
2.4.6 Smoothing (Glättungsfiler):.....	26
2.4.6.1 Filter Boxcar & Savitzky-Golay	27
2.4.6.2 Ausreißer	28
2.4.6.3 Driftkorrektur	28
2.4.7 Kreuzselektivität.....	28
2.5 MESSAUFBAU	29
2.5.1 MESSKAMMER	29

2.5.2	Verwendete Geräte	29
2.5.2.1.1	Switch	29
2.5.2.2	12-fach	30
2.5.2.3	Frequenzzähler	30
2.5.2.4	Netzwerkanalysator	31
2.5.2.5	Oszilloskop	32
2.6	AFM Atomic force microscopy – Rasterkraftfeld Mikroskopie	33
2.6.1	Prinzipielle Funktion	33
3	Messtechniken	35
3.1	GC-MS.....	35
3.1.1	Grundlagen der GCMS	35
3.1.2	Gaschromatographie-Massenspektrometrie als Nachweismethode zur Überprüfung der Sensorantworten	36
3.1.3	SPME:	36
3.1.4	Headspace:.....	37
3.1.5	Transferline: Heated Pipe - Valve Injection (Transferline) - Measurement:	39
3.1.6	Erklärung Ventilregulation:.....	40
3.1.7	Aufbau:.....	40
3.2	MATLAB – NN Routine:.....	41
4	Neu- und Weiterentwicklungen.....	43
4.1	Quarzherstellung.....	43
4.1.1	Elektrodengestaltung.....	44
4.1.2	Musterkonstruktion	44
4.1.3	Sieb.....	45
4.1.4	Siebmuster-Ausdruck.....	45
4.1.5	Spannrahmen-Fixierung.....	46
4.1.6	Siebbeschichtung	47
4.1.7	UV-Belichtung Fotolack.....	47
4.1.8	Reinigung der Siebstruktur	47
4.1.9	Rakelstation	48
4.1.9.1	Konstruktion einer Rakelstation	49
4.1.9.2	Fixierung des Quarzes mit Unterdruck:	49
4.1.10	Goldpasten-Auftragung	50
4.1.11	Fixierung der Siebrahmen.....	52

4.1.12 Brennen im Ofen.....	54
4.1.13 Eigenschaftstest	56
4.1.14 Schwingungskontrolle.....	56
4.2 Belastungsgrenzen der 20 MHz Quarze.....	57
4.2.1 Quarzbruch	57
4.3 Beschichtungskontrolle.....	59
4.4 Erstellung der Polymerschichten für die Quarzsensoren (1).....	59
4.5 Mikroskopische Untersuchung der Quarzbeschichtungen und der Siebe	61
4.6 Entwicklung einer 12-Kanalschaltung.....	67
4.6.1 Grundlagen LPT	68
4.6.2 Grundlagen der Bauelemente für die Platine:.....	70
4.6.3 Herstellungsverfahren der Leiterplatten	73
4.6.4 Test der Relaisspannung für die Konstruktion der Platine:	75
4.6.5 Oszillatorschaltung und Platine	78
4.6.6 Konstruktion einer Teflonplatte als Aufsatz für die 12 Kanal Sensor Schaltung.....	80
4.6.7 Konstruktion der Quarz-Platinenplättchen (als Halterung und Schutz für die fertigen Quarzsensoren)	81
4.7 Mess- und Steuerungssoftware für den Sensor-Array: Programmversion 1.09 (LabView)	84
4.7.1 Anforderung.....	84
4.7.2 Programmablauf	85
4.7.3 Ablaufdiagramm	87
4.7.4 Initialisierung.....	87
4.7.5 Userlogik	88
4.7.6 Auswahl der Messkanäle:	88
4.7.7 Programmstruktur.....	88
4.7.7.1 Start – Initialisierung.....	88
4.7.7.2 Dateiaufruf	92
4.7.7.3 Kanalwahl.....	93
4.7.7.4 Array-Handling	95
4.7.7.5 Start der Zeitmessung.....	96
4.7.7.6 Auslesen des Referenzkanals als Basisfrequenz	97
4.7.7.7 Switch channel and wait Programm	98
4.7.7.8 Wait-Subroutine.....	98

4.7.7.9 Basisfrequenzmessung	99
4.7.7.10 Auslesen des Frequenzzählers	100
4.7.7.11 Subroutine der Frequenzzählerabfrage.....	101
4.7.7.12 Messzyklus große Schleife	102
4.7.7.13 Write data to file Subroutine	104
4.7.7.14 Innerer Messzyklus	105
4.7.7.15 Timesteps Applikation	106
4.7.7.16 Round-Subroutine.....	106
4.7.7.17 Subcycle Subroutine	107
4.7.7.18 Notizen zur Laufzeit speichern	108
4.7.7.19 Programmende	109
5 Fortgang und Messergebnisse	110
5.1 Auswertung der gemessenen Daten	110
5.1.1 Headspace Gas Chromatographie und Massen Spektrometrie	110
5.1.2 AFM-Bilder der Goldschichten des MQCM vor der Beschichtung mit Polymeren.....	110
5.2 DATENANALYSE.....	112
5.2.1 Einflussfaktoren	112
5.2.2 Drift	112
5.2.3 Temperatur	113
5.2.4 Feuchtigkeit.....	113
5.2.5 Basisniveau.....	114
5.2.6 Gesuchte Merkmale.....	114
5.2.7 Regain.....	114
5.2.8 Originaldaten	114
6 Ergebnisse	115
6.1.1 Thymol	116
6.1.2 α -Pinen	116
6.1.3 β -Pinen	116
6.1.4 Limonene	116
6.1.5 Estragol	117
6.1.6 Eucalyptol.....	117
6.1.7 Ad 1 und 2) Test der 20 MHz Quarzsensoren.....	119

Abb. 136: Dämpfungsspektrum des 20 MHz vier Elektrodenquarzes (Aztekenquarz)	119
6.1.8 Basisfrequenzen der 20 MHz Quarze vor und mit Beschichtung (MIP): ...	120
6.1.9 Einbau in die Messanordnung:	121
6.1.10 Basismessung	121
6.1.11 Kalibration der Anlage:	123
6.1.12 Kreuzselektivitäten der Quarzsensoren:	123
6.1.13 Messungen von Proben, die Analytmengen enthielten:	124
6.1.13.1 Thymianhonig	124
6.1.14 Frischer Thymian:	126
7 Zusammenfassung	130
7.1 Deutsch	130
7.2 English	131
8 Literaturverzeichnis	133
9 ABBILDUNGSVERZEICHNIS	139
10 TABELLENVERZEICHNIS	146
11 ABKÜRZUNGEN	146
12 ANHANG	147

1 Einleitung

Die moderne Analytik bietet im Bereich der Detektion bereits viele Optionen der Online-Überwachung und der direkten Beobachtung von Prozessen. Chemosensoren sind mittlerweile auch in Mobiltelefonen und anderen Handgeräten enthalten. Selbst in der Umweltanalyse ist es üblich einen Nachweis vor Ort durchzuführen, um weltweite Veränderungen möglichst schnell wahrzunehmen und reagieren zu können.

1.1 Aufgabenstellung

Um zu höheren Detektionslimits und besserer Analyt-Trennung zu kommen wurde ein System angedacht, das die Kapazitäten aller vorherig in der Arbeitsgruppe getesteten Systeme zumindest verdoppeln sollte. Dazu würde es notwendig geworden sein, die Kanalanzahl unserer Detektionssysteme zu erhöhen, sowie die Sensitivität unserer Quarze anzuheben. Also war das Ziel die Entwicklung einer Gesamtanlage, die mit mindestens acht unterschiedlichen Detektionsflächen die Emanation von verschiedenen Molekültypen detektieren sollte. Auch das Layout der Quarze sollte dem angepasst werden und die Handhabung der Quarze sollte vereinfacht werden und zwar so weit, dass das Wechseln und Umstecken der Quarze in der Anlage den Quarz nicht mehr beschädigen sollte, um den wertvollen Zeit und Materialverlust zu vermeiden. Die Auswertung sollte auch automatisiert erfolgen. Als Nebenarbeiten sollten neue Systeme für die parallele Auswertung von Messdaten aus verschiedenen Geräten wie einem LCR-Meter und einem Frequenzmessgerät erstellt werden um Kurven und Frequenzen über längere Zeiträume unkontrolliert auszulesen.

1.2 Perspektiven

Die Miniaturisierung und die Weiterentwicklung der Prozessorgeschwindigkeiten erlauben in Zukunft die Steuerung und Analyse von potenzierten Mengen an Informationen. Dass dabei der Fortschritt der Sensoren eine tragende und wichtige Rolle spielt, ist bereits in persönlichen Gegenständen zu bemerken, wie den Smartphones, welche Ihre Lage und deren Veränderung über miniaturisierte Sensoren wahrnehmen. Eines Tages wird es intelligente Nasen in Handys geben, die auf einem Mikroarray viele tausende hochspezifische Rezeptoren haben werden und diese werden Substanzen, Sub-Stanzklassen und deren Gefahrenpotential für den Menschen in wenigen Sekunden analysieren können. Die Weiterentwicklung auf der Seite der analytischen Chemie in Richtung der Sensorenarrays¹ und des „lab on a chip“ ist diesem Ziel schon einen großen Schritt näher gekommen. Wie die Studien unserer Arbeitsgruppe zeigen, ist es möglich bereits selektive Aussagen zum Vorhandensein von Analyten zu treffen und die Menge mit der Sensorantwort zu verbinden. Die mathematischen Datenanalysen liefern dazu noch viel umfassendere Werkzeuge, die weitgehende Interpretationen der gemessenen Signale ermöglichen und dadurch sekundenschnelle Informationen, die unter normaler Betrachtung der gelieferten Signale alleine nicht erkennbar wären.

Der nächste Schritt ist die Vernetzung der Messsignale (1) und der analysierten Daten. Durch die Verbindung von vielen Sensoren und deren Ergebnissen können Analytbewegungen unterschiedliche Reaktionen und deren Einflüsse in einem extrem großen Maßstab (2) analysiert werden. Diese Analysen können und werden dazu dienen größere Modelle und Voraussagen gegenüber heute unbestimmten Parametern und Einflüssen durchführen zu können. Die Vernetzung ist schon da, die Chemie braucht nur noch Mittel und Wege, neue Sensoren mit neuen Dimensionen und Optionen zu generieren. Reizsignalgebende Rezeptoren werden in Zukunft mit feinst vernetzten elektronischen Systeme wie in LCD Monitoren über Anwesenheit und Anzahl vieler verschiedener Analyte Auskunft geben können.

¹ (62)

2 Grundlagen

Hier anschließend wird eine Darstellung der Methoden, Technologien, Prozesse und Strukturen geboten, die es ermöglicht die Basis der darauf folgenden Arbeit nachzuvollziehen. Diese Erkenntnisse bilden das Fundament der daraus erwachsenden Forschungs- und Entwicklungsarbeit, mit der diese akademische Aufgabe gelöst wurde.

2.1 Sensoren und Detektion

2.1.1 Sensor Allgemeine Definitionen und Anforderungen

IUPAC-Definition (1989)

„A chemical sensor is a device that transforms chemical information, ranging from the concentration of a specific sample component to total composition analysis, into an analytically useful signal. The chemical information, mentioned above, may originate from a chemical reaction of the analyte or from a physical property of the system investigated“²

Generell ist ein Sensor als eine Messinstanz zur Wahrnehmung von Information, sowie zu Umwandlung in ein auswertbares Signal (in der Regel heute digital) zu verstehen. Der Ausschlag der Signalstärke des Sensors, also die Sensorantwort auf einen Umwelteinfluss entspricht dabei einem Äquivalent der entsprechenden beobachteten Größe und ist damit qualitativ oft auch quantitativ relevant.

Anforderungen an Sensoren:

- Niedriger Preis
- Hohe Selektivität und Sensitivität
- Hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

² INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION, **CHEMICAL SENSORS DEFINITIONS AND CLASSIFICATION**

- Langlebigkeit
- Mechanische Stabilität
- Miniaturisierbarkeit
- Flexible Einsatzmöglichkeiten, Mobilität
- Leichte Bedienbarkeit
- Leichte Kalibrierung
- Einsatz in der Prozesskontrolle

2.1.2 Sensor

Wir verwendeten für die Detektion unserer Gasanalyten selbst erstellte Quarzsensoren, deren Funktionsprinzip einer miniaturisierten Waage entspricht. Die Verlangsamung einer am Quarz angeregten Resonanzschwingung durch die Anlagerung von Masse, wird in Form der Frequenänderung gemessen. Da die Reduktion der Frequenz dabei der angelegten Masse äquivalent ist, kann ein Rückschluss auf die Analytmenge gezogen werden.

2.1.3 Sensor-Array

Ein Sensor-Array besteht aus einer Anordnung von mehreren Sensoren mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten und limitierter Selektivität. Sensor-Arrays liefern zahlreiche Datenpunkte pro Probe (also einen Daten-Vektor), welche zusätzliche chemische Informationen beinhalten und so ermöglichen zwischen einzelnen Analyten und von auftretenden Störsignalen zu unterscheiden. Das Antwortmuster (charakteristisch für verschiedene Substanzen) eines Arrays von Sensoren kann dazu verwendet werden, eine unbekannte Komponente zu identifizieren. Passende Mustererkennungs-Algorithmen werden dazu verwendet, die Ergebnisse des Multielement-Arrays zu interpretieren.

2.1.4 MQCM – Molecular Imprinted Quartz Microbalance (3)

Die Quarz Mikrowaage wurde schon sehr oft im Funktionsprinzip beschrieben, deshalb wurde hier nur der Vollständigkeit halber das Funktionsprinzip erwähnt. Der

Quarz an sich bestehend aus SiO_2 und hat die piezoelektrische Eigenschaft sich unter elektrischer Spannung zu verändern. Bringt man nun eine Wechselspannung über Elektroden in den Quarz ein und entspricht diese der Eigenschwingungsfrequenz des Quarzes, so entsteht eine stehende Resonanzwelle, die den Quarz durchdringt. Jede Masseveränderung am Quarz ändert also das physikalische Trägheitsverhalten des Quarzes und führt so zu einer Frequenzänderung und diese Änderung der Frequenz ist messbar. Meist handelt es sich durch die steigende Masse um eine Verlangsamung der Schwingung als eine Frequenzreduktion. Auf diesem Prinzip der Frequenzverschiebung und Dämpfung beruht die Quarz-Mikrowaagentchnik.

$$\lambda = \frac{d_{QMB} (2n+1)}{2} ; n = 0, 1, 2 \dots \quad (1)$$

$$f_0 = \frac{c_Q}{2 d_Q} = \frac{N}{d_Q} \quad \text{mit} \quad c_Q = \sqrt{\frac{C_{66}}{\rho}} \quad (2)$$

c_Q	...	Wellengeschwindigkeit im Quarz
d_Q	...	Dicke des Quarzsubstrats
N	...	Frequenzkonstante (= 1670 m·Hz)
C_{66}	...	wirksame Elastizität
ρ	...	Dichte des Quarzes

2.1.5 Quarz

Etwas genauere Betrachtung gilt dem Quarz selbst, da die folgende Weiterentwicklung unserer Technik mit dünneren Quarzplättchen verbunden war, die höhere Resonanzfrequenzen hatten. Die Quarzplättchen wurden für die Anwendung als QCM nur im AT-Winkel aus dem Quarzkristall geschnitten, da in dieser Ebene die Dickenscherschwingung angeregt wird siehe Abbildungen³ unten. Dies bedeutet, dass die Schnittebene in einem Winkel von $\theta = 35^\circ 10'$ zur Hauptkristallebene liegt und birgt weiter den Vorteil, dass die

³ Fundamentals of Quartz Oscillators, Hewlett Packard, Application Note 2002-2

Temperaturabhängigkeit des Quarzes in der Resonanzfrequenz so stark reduziert ist, dass die Massenabhängigkeit im Gegenzug dazu wesentlich überwiegt. So muss immer der chemische Effekt mit Umwelteinflüssen, wie Druck, Temperatur sowie Dämpfung durch das umgebende Medium, verglichen werden.

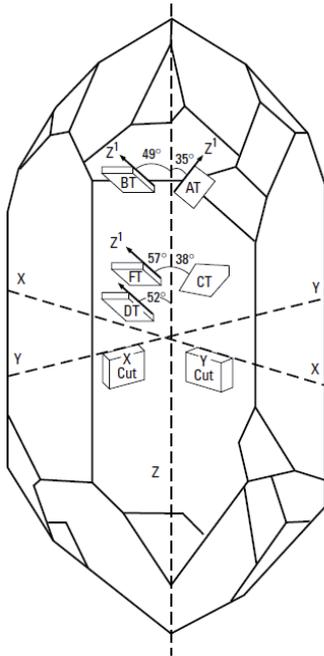


Abb. 3: Schnittmuster eines doppelt bestimmten Quarzkristalls.(1)

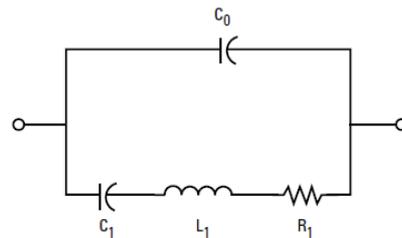


Abb. 1: Elektronische Äquivalentdarstellung des Quarzes als Schaltung

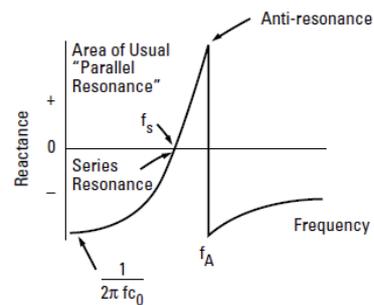


Abb. 2: Serien und Parallelresonanz(1)

2.1.5.1 Sauerbrey Prinzip

Der Quarz ist Massensensitiv in seiner Schwingung, demnach gilt wie bereits oft erwähnt die Sauerbrey Gleichung:

$$-\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta m}{m_0} = \frac{\Delta m}{\rho d A} \quad (3)$$

2.2 Spincoating

Um die verbindende Polymerschicht auf die Quarze gleichmäßig aufzubringen und eine ebene Schichtdicke zu erreichen, wurden die Polymere unter Rotation des Quarzes aufgetragen und so durch Zentrifugalkraft abrotiert, dass sich die verbleibende Schicht sehr dünn auf die Goldelektrode legte. Die Beschichtung der einzelnen Elektroden erfolgte durch Abdecken der anderen Elektroden mit Masken aus Folien, die zuvor ein Loch gestanzt bekamen, das den Durchmesser der Elektroden hatte. So maskierte Quarze wurden mit dem Polymer betropft und der Überschuss abrotiert. Um entsprechende Zentrifugalkräfte zu erzeugen, wurde eine Spincoating-Vorrichtung gebaut. Diese trieb über einen Gleichstromelektromotor einen Drehteller an, auf dem die Quarze während der Beschichtung fixiert wurden. Die Drehzahl des Motors wurde über die Spannung am Netzteil reguliert und über einen optischen Drehzahlmesser kontrolliert, der über Lichtdetektion einen Streifen an der Antriebswelle registrierte, der Licht reflektierte. Auf diese Weise konnten wir die Drehzahl der Viskosität des Polymers anpassen und die Schichtdicken und Homogenität der Polymerschicht regulieren.

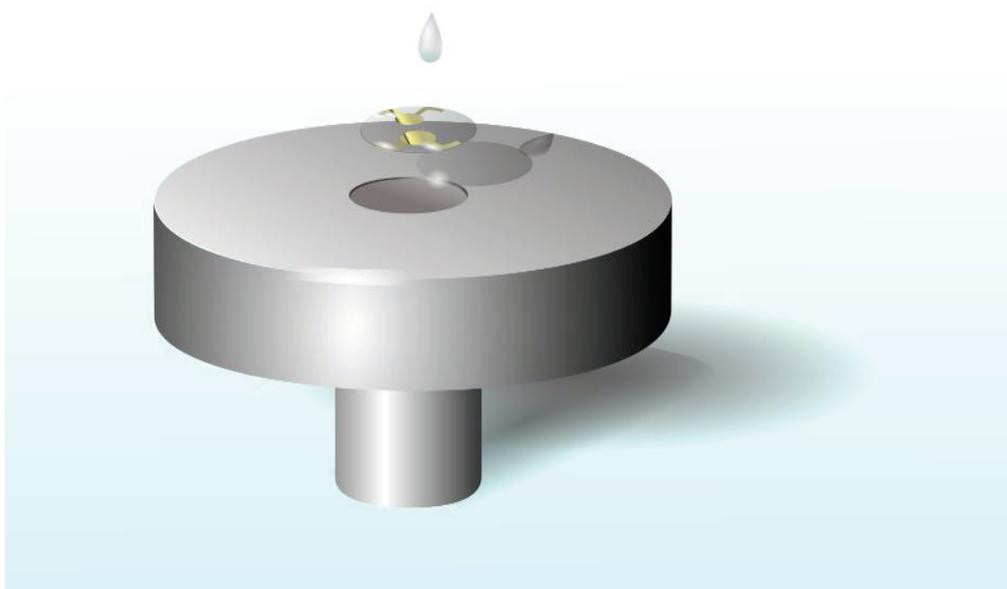


Abb. 4: Verfahren des Spincoatings – hier die Reihenfolge der Aufbringung als Schema dargestellt.

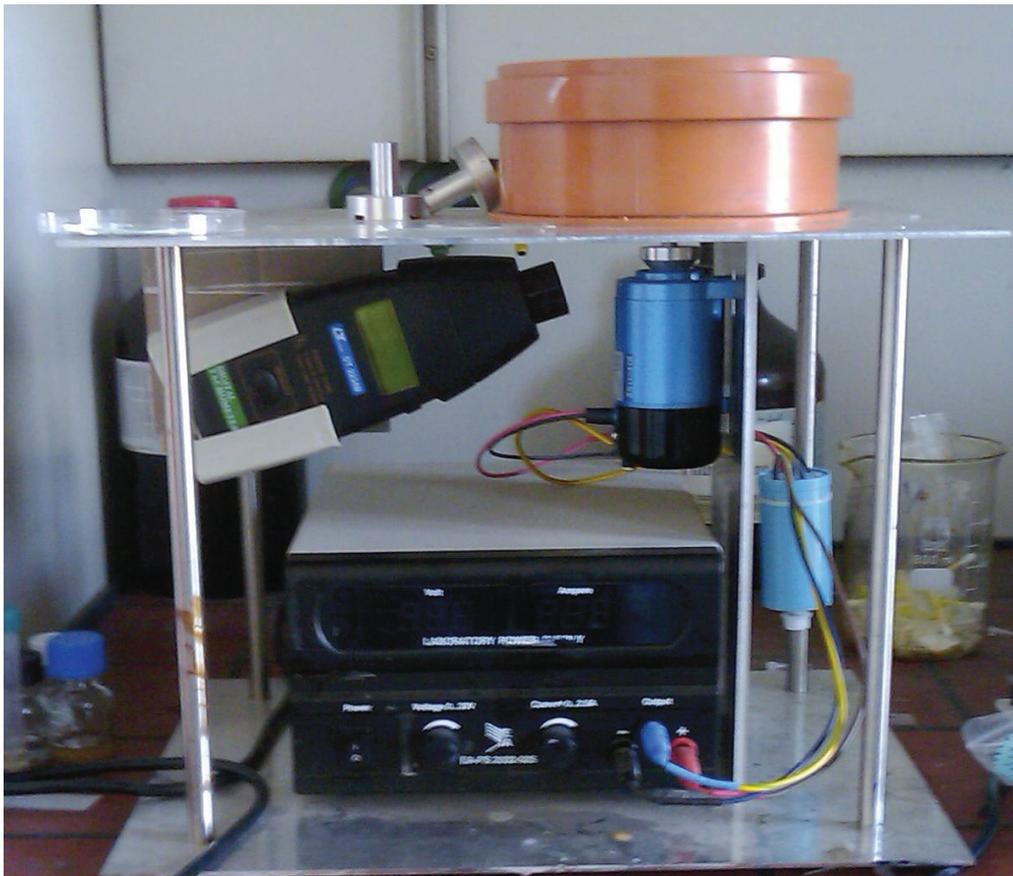


Abb. 5: Das in der Arbeitsgruppe konstruierte Gerät mit Netzteil, Elektromotor, Drehzahlmesser, Dehfutterauflage, Drehtisch und Zentrifugenwanne,

Die Konstruktion wurde von der Werkstätte übernommen und die Bauteile sind aus einfachen Materialien und Geräten, die im Baustoffhandel und Elektrohandel erhältlich sind. Die Anzeige der genauen Drehzahl ermöglichte reproduzierbare Schichtdicken.



Abb. 6: Drehteller mit Spritzschutz.



Abb. 7: Drehzahlmessgerät. In einem Schaft montiert.

2.3 Molecular Imprinted Polymers MIP

Molekular geprägte Polymere basieren auf dem Prinzip der Mimetik (5). Dabei werden funktionale Monomere mittels Templatsynthese an einer vorgegebenen Templateinheit angebracht. Zwischen diesen Einheiten und dem Templat sollte eine eher lockere Bindung vorhanden sein, sodass die Template im letzten Schritt wieder

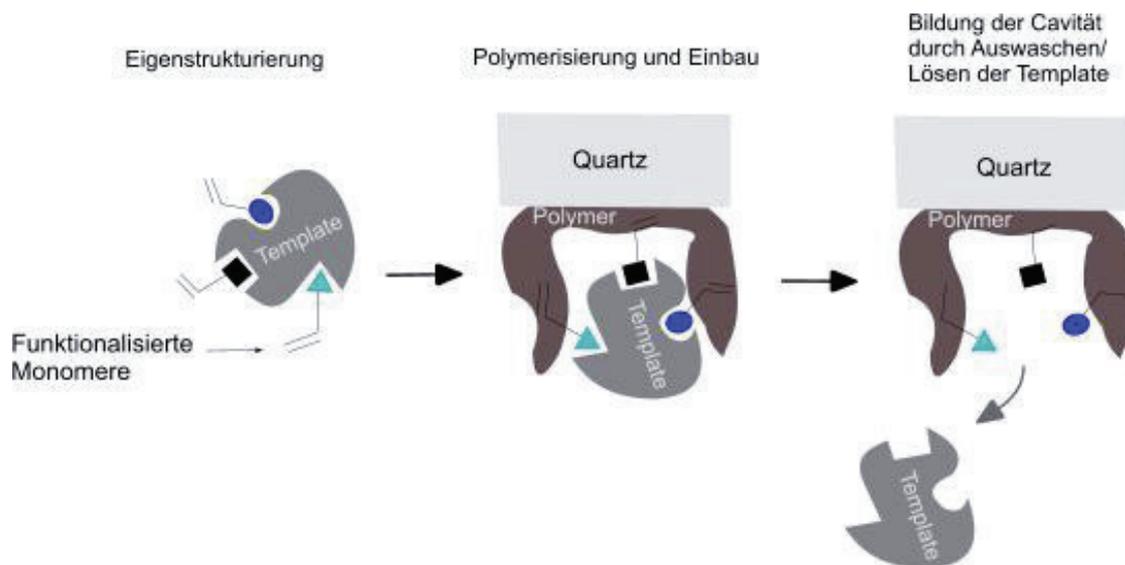


Abb. 8: Prozess der Prägung eines MIP.(2)

von den Monomereinheiten abgelöst werden kann. Vorher werden die Monomere in eine Polymerschicht eingebunden und dort verankert. Nach dem Auswaschen bleiben Hohlräume mit den funktionellen Gruppen zurück. Diese erfüllen den Zweck der selektiven Schlüssel/Schloss-Funktion. Analyte vom molekularen zum makromolekularen Maßstab können so getrennt, erkannt und quantifiziert werden. Auf diese Weise werden synthetische Rezeptoren geschaffen, die sehr komplexe chemische Aufgaben auf einfachem Weg lösen können. Dadurch ist es möglich, hochselektive Analytik im Spurenbereich zu betreiben. Wie in unserer Arbeitsgruppe gezeigt wurde, gilt dieses Prinzip sowohl für Gasmoleküle(3), als auch in Flüssigkeiten(4) und bei größeren Körpern wie Viren(5). Es wurden auch schon erfolgreiche Versuche mit Pollen und Enzymen durchgeführt, als auch mit Blutgruppenbestimmung(6) und Hefezellentrennung bei der Beobachtung des Wachstums von Hefe.

2.4 Mathematik

2.4.1 PCA

Principal Component Analysis oder zu Deutsch Hauptkomponenten Analyse wird verwendet um Zusammenhänge in komplexen Daten zu extrahieren. Die aus der statistischen Mathematik kommenden Methoden werden in unserem Fall dazu verwendet aus dem großen Konvolut an gesammelten Messdaten zusammengehörige Daten zu erkennen.

In der PCA werden die eingelesenen Daten nach Dimensionen aufgeteilt und danach die Abstände zwischen den Datenpunkten in den Dimensionen berechnet. Dann werden die Punkte korreliert. Vom kleinsten euklidischen Abstand beginnend zum Größten. Dadurch entsteht eine Axenverteilung. Diese Axentverteilung dient dann der Zuordnung zu Datenmengen und damit einem Vergleich der Ähnlichkeiten.

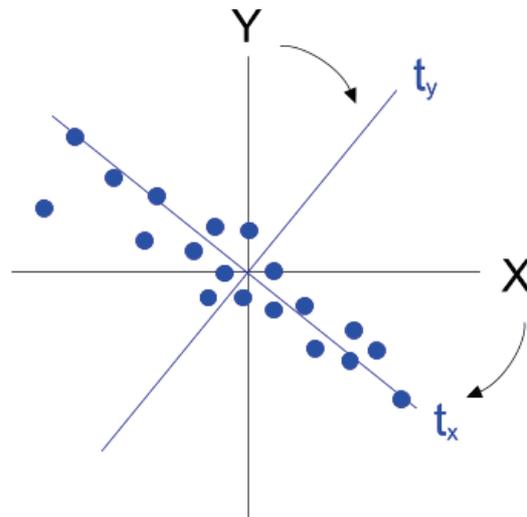


Abb. 9: Grafische Darstellung der PCA.

$$X = T * L^T \quad (4)$$

Lineartransformation des Koordinatensystems in die direkten Hauptachsen der Komponenten. Dadurch können auch Zusammengehörigkeiten leichter erkannt werden. Durch Statistische Auswertungen errechnet man dann noch die Mittleren Werte der Komponenten.

2.4.2 Neuronale Netzwerke

Mittels programmierter neuronaler Netze wurden Zusammenhänge zwischen Analytkonzentrationen und Ergebnissen in das System trainiert. Dadurch war es möglich aufgrund der Signaländerungen Analytmengen zuordnen zu können.

Grundlage eines neuronalen Netzes ist das Neuron selbst. Dessen Variabilität liegt in der Bildung eines Schwellwertes, der seinerseits dazu führt, dass Signale weitergegeben werden. Die Größe und das Ausmaß dieses Schwellwertes sind justierbar. Angelehnt an das neuronale Netz des Gehirns werden über verschiedene Trainingsmethoden (in unserem Fall Backpropagation) die Knotenpunkte auf Ihre Aufgabe konditioniert. Prinzipiell besteht ein neuronales Netz aus einer Eingabeschicht, einer Verarbeitungsschicht und einer Ausgabeschicht. Je mehr Schichten vorhanden sind, desto nichtlinearer kann das Netz lernen und je mehr Knoten vorhanden sind, desto komplexere Aufgaben kann das Netz, in Abhängigkeit der Transferfunktion, lösen. Sind für einfache Berechnungen jedoch zu große Netze vorhanden sinkt die Präzision und die Effektivität.

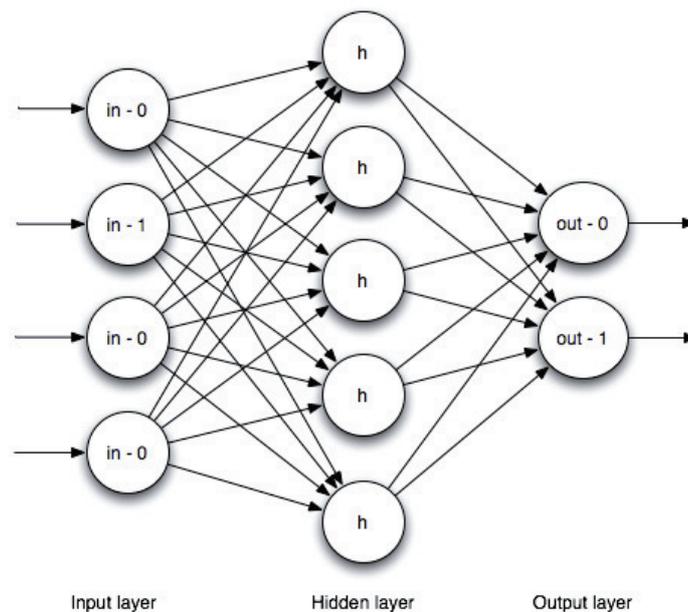


Abb. 1: Perceptron eines Backpropagation-Netzwerkes

2.4.2.1.1 Transferfunktionen

Transferfunktionen sind Schwellenwertoperationen. Sie beeinflussen die Ausgabewerte durch Ihre mathematischen Vorgaben, dementsprechend können durch Änderung der Eingabewerte große, kleine oder keine Änderungen an den Ausgabewerten verursacht werden. Ohne Transferfunktion gebe es keine Neuronenfunktion, sie stellt die elementare Abbildung des Neurons dar. Die Werte werden ab einer gewissen Reizschwelle durchgelassen. Genauso verhält sich das bei dem mathematischen Modell. Prinzipiell sind lineare, sigmoidale, binäre oder tangh Funktionen üblich. Daraus ergibt sich auch die Möglichkeit XOR, AND oder NOR Funktionen zu generieren, d.h. boolesche Operationen.

2.4.2.1.2 Schichten

Mehrere Schichten von Neuronen mit nichtlinearen Transferfunktionen erlauben dem Netzwerk sowohl lineare als auch nicht lineare Zusammenhänge zwischen Eingabe und Ausgabevektor zu erlernen. Ausgabeschichten mit linearen Funktionen erlauben Ausgabewerte außerhalb von -1 und +1.

2.4.2.1.3 Mathematik der Backpropagation Lernmethode

Anfangs werden bei einem ersten Durchgang der Berechnung zufällige Gewichtungen an den Knoten eingestellt. Damit wird ein Rechengvorgang durchgeführt und die Fehlerquadrate der Ergebnisse in Vergleich zu den Vorgaben verrechnet. Danach korrigiert das System die Gewichte und berechnet erneut. Die Änderungen werden bezüglich der Richtung der Fehlerbewegung nochmals korrigiert. Der Algorithmus sieht folgendermaßen aus:

$$net_{ij} = \sum_{k=1}^{N_{i-1}} w_{k,i}^{f,i} y_{i-1,k}(n) + \sum_{k=1}^{N_i} w_{k,j}^{r,i} y_{i,k}(n-1) \quad (5)$$

net_{ij} ...Eingang des Netzes, Knoten j Schicht i .

Um den Prozess des Lernens bewerten zu können, wird nun ein Kriterium eingeführt, das eine quantitative Beurteilung zulässt. Dazu bewertet man die Fehleraufwände. Mit dem Quadratischen Fehler, der unten angeführt ist kommt man zu:

$$E(n) = [E_k(n)]^2, \quad (6)$$

mit

$$E_k(n) = \begin{cases} y_{d,k}(n) - y_k(n) & \text{falls } y_{d,k} \text{ definiert} \\ 0 & \end{cases} \quad (7)$$

Die Gewichtskorrekturfunktion ist:

$$\Delta w_{ij}(n) = -\eta \frac{\delta E(n)}{\delta w_{ij}} = \eta \sum_k E_k(n) \frac{\delta y_k(n)}{\delta w_{ij}} \quad (8)$$

Diese Formeln ermöglichen den Backpropagation Lernprozess. Dieser dient der Anpassung des Netzes um in möglichst wenig Schritten ein entsprechendes Netz zu trainieren.

2.4.2.1.4 Ausreißer ausschließen

Weil Ausreißer die Lernmuster des neuronalen Netzes nachhaltig negativ beeinflussen und durch sie eine wesentlich geringere Genauigkeit und ein höherer Rechenaufwand verursacht wird. Deshalb normalisiert man in der Regel die Werte und errechnet dann die Ausreißer mit dem Grubs- oder dem Dean & Dixon Test.

2.4.2.1.5 Normieren

Die Normierung der Werte dient der mathematischen Gewichtung. Damit bekommt man einen einheitlichen Gesamtwert und kann bei mathematischen Operationen auf eine Grundgesamtheit zurückgreifen.

2.4.3 Statistik und Fehlerberechnung

Um die Daten verlässlich verwenden zu können, sollten Ausreißer, generelle Drift aus Temperatur, Druck und Feuchte, sowie Grundrauschen eliminiert werden. Die generelle Verteilung der Werte wurde mit einer Gaußverteilung um den Mittelwert angenommen. Messeffekt und Drift sind durch Vergleich der Sensorenwerte mit der Referenz zu unterscheiden. Drift ist kontinuierlich über längere Bereiche und unselektiv über alle Sensoren gleich verteilt. Der Messeffekt unterscheidet sich davon durch Abweichung von der generellen Trendbewegung.

2.4.4 Mustererkennung

Durch mathematische Verfahren werden aus Messdaten Informationen extrahiert, normiert und verglichen. Erreichen die Vergleichswerte innerhalb einer vorgegebenen Fehlertoleranz Übereinstimmung handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um das Wiedererkennen eines bereits vorhandenen Musters. Die dann zur Assoziation verwendeten Merkmale lassen einen Rückschluss auf die auslösende Ursachenmenge zu. Die Mustererkennung wird vor allem in der optischen Erkennung, sowie in der Erkennung von Klangmustern in Schallaufzeichnungen verwendet.

Um erfolgreich Mustererkennung durchzuführen müssen die Daten vorab bearbeitet werden. Bei jeder Aufzeichnung von Analogen Daten werden Fehler generiert. Teils durch Ungenauigkeiten in der analogen Aufzeichnung, teils durch Verluste in der Digitalisierung. Gerade das Rauschen und das daraus folgende Rauschen zu Signal Verhältnis sind oft ein guter Maßstab für die Güte einer Aufzeichnung. Wie kann man nun das Rauschen reduzieren und/oder die Ausbeute an Information erhöhen? Zum einen hängt dies von den physikalischen Messumständen ab, man kann aber andererseits die Daten durch mathematische Verfahren wesentlich besser eingrenzen.

2.4.5 Statistische Verfahren zur Verbesserung des Signal-Rausch

Verhältnisses:

2.4.5.1 Smoothing (Glättungsfilter):

Mittelwert-Näherungsverfahren, bei dem die umliegenden Werte eines Datenpunktes verwendet werden um eine Gewichtung im Vergleich mit einem zu erwartenden Tendenzwertes durchgeführt wird. Dieses Verfahren verringert die Abweichungen der gemessenen Werte vom Median der „optisch wahrgenommenen“ Kurve, die sich aus den gemessenen Werten ergibt. Zum Vergleich:

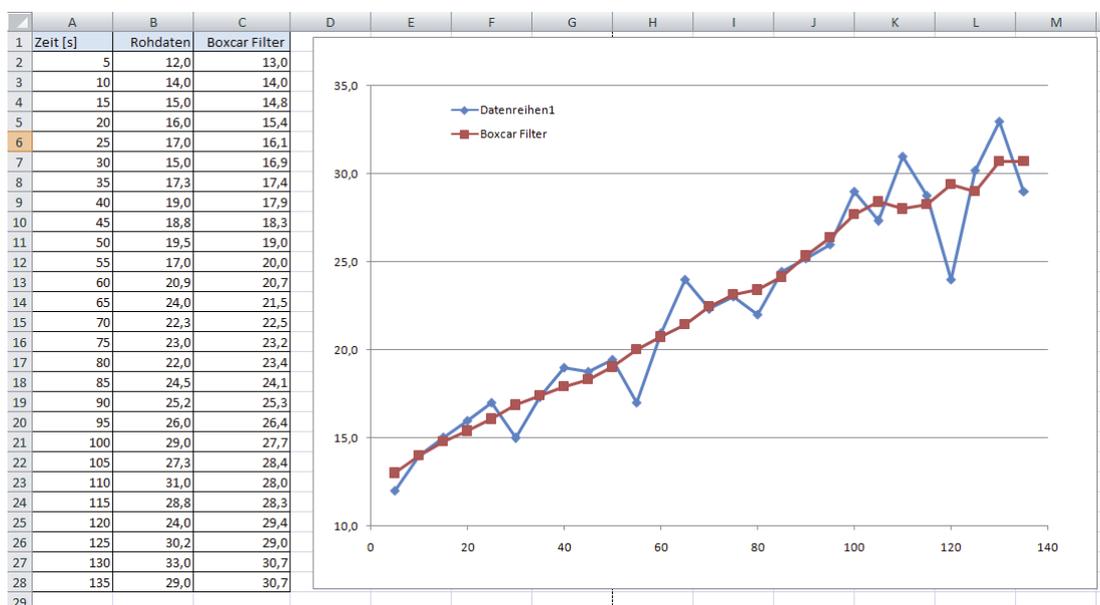


Abb. 2: Darstellung des Vergleichs zwischen Rohdaten mit Rauschen und mit einem primitiven boxcar-Filter geglätteten Datenpunkten.

Das blaue in Abb. 2 sind die reinen Rohdaten und die rote Linie ist die geglättete Linie mit einem Boxcar-Filter, welcher die einfachste Form eines Glättungsfilters ist. Dabei werden nur die umliegenden Werte summiert und der Mittelwert gebildet. Der Boxcarfilter hat einige Nachteile, trotz welcher er in der Telekommunikation für die Rauschunterdrückung im Funksprachbereich angewendet wird. Diese entstehen durch den Verlust von Information am Anfang und Ende der Reihe, sowie durch die unselektive Glättung.

$$b_i = \frac{\sum_{i=-n}^n a_i}{2n+1}$$

1

$$f(a) = \begin{cases} i - \frac{x-1}{2} > 0 \\ i + \frac{x-1}{2} < n \\ n \dots \sum \text{Datenpunkte} \end{cases}$$

(9)

Boxcarfilter

2

$$f(\Pi(x)) = \begin{cases} 0, & x < -0,5 \vee x > 0,5 \\ 1, & x \geq -0,5 \vee x \leq 0,5 \end{cases}$$

(10)

Rechtecksfunktion

Die Frequenzen, die durch den Filter unterdrückt werden, sind außerhalb des Bandbreitenbereichs. Man nennt diese Filter deshalb auch Brick-Wall Filter. Die Funktionen, die den Bandbreitenfilter passieren, sind in den hohen Frequenzen rauschunterdrückt. Die niederen Frequenzen werden nicht gefiltert.

2.4.5.2 Filter Boxcar & Savitzky-Golay

Der Savitzky-Golay Filter hat den Vorteil den generellen Kurvenverlauf wenig zu beeinflussen und damit die Information der Kurve zu erhalten.

Punkte	17	15	13	11	9	7	5
-8	-21						
-7	-6	-78					
-6	7	-13	-11				
-5	18	42	0	-36			
-4	27	87	9	9	-21		
-3	34	122	16	44	14	-2	
-2	39	147	21	69	39	3	-3
-1	42	162	24	84	54	6	12
0	43	167	25	89	59	7	17
1	42	162	24	84	54	6	12
2	39	147	21	69	39	3	-3
3	34	122	16	44	14	-2	
4	27	87	9	9	-21		
5	18	42	0	-36			
6	7	-13	-11				
7	-6	-78					
8	-21						
Norm	323	1105	143	429	231	21	35

Abb. 10: Verwendeter Savitzky-Golay Filter

2.4.5.3 Ausreißer

Die Behandlung von Ausreißern dient dem Ausschalten von Einflüssen auf die Auswertung bei Mittelwerten, Fehlerrechnung und der Verfälschung von Ergebnissen beim Training von neuronalen Netzen. Generell wurden die Ausreißer mit der Methode der Filter schon sehr reduziert.

2.4.5.4 Driftkorrektur

Um zeitliche Änderungen der Frequenzen mit generellem Charakter auszuschließen wurde eine Driftkorrekturmethode verwendet. Diese vergleicht einen Bereich mit dem Basiswert und errechnet die mittlere zeitliche Veränderung über einen gewissen Zeitraum. Liegt eine äquivalente Änderung bei allen Signalen vor und bewegen sich alle Signale in die gleiche Richtung, handelt es sich um eine generelle Drift und diese wird entsprechend ihrem Anteil aus der Signallinie eliminiert. Langsame Signaländerungen werden durch den Vergleich der Änderungen ausgeschlossen.

2.4.6 Kreuzselektivität

Um signifikant unterschiedliche Signale zwischen den einzelnen Sensoren bei verschiedenen Analyten zu erhalten und Überlappungen im Frequenzänderungsverlauf zu vermeiden, ist die Selektivität der Sensoren ausschlaggebend. Ist die Selektivität zu gering führen unterschiedliche Analyte zu nicht unterscheidbaren Änderungen im Signalverhalten der Quarzsichten. Ein weiterer Grund für ein solches Verhalten sind parallel stattfindende Änderungen der Umgebungsparameter Feuchte, Temperatur und Druck. Um diese aus den Signalen zu extrahieren, mussten Änderungen der Schwingungsfrequenz, die in allen Sensorantworten in entsprechend ähnlicher Form übernommen wurden, das bedeutet, dass die Sensoren mit mehr oder weniger Dämpfung, stärker oder schwächer verstärkt, entsprechend der Charakteristik des jeweiligen Sensoraufbaus dieselben relationalen Frequenzänderungen durchführten, aus dem Verlauf heraus gerechnet werden. Diese Elimination von Kreuzselektivität wurde auf mathematischem Weg realisiert, sowie tlw. durch Differenzmessung ausgeschlossen.

2.5 MESSAUFBAU

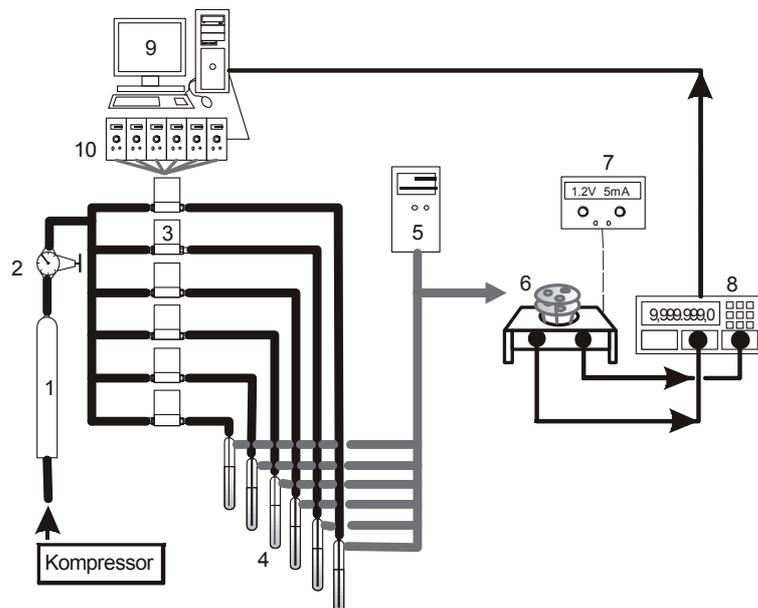


Abb. 3: Prinzipieller Aufbau der Kalibrationsanlage, 1-Trockensäule, 2-Druckminderer, 3-Ventile, 4-Gaswaschflaschen, 5-Feuchtefühler, 6-Sensorarray-Messzelle, 7-Stromversorgung, 8-Frequenzzähler, 9-PC, 10-Ventilsteuerungseinheit

2.5.1 MESSKAMMER



Abb. 11: Messkammer im Abzug in einem Kompostierbehälter

Die Messkammer sollte platzsparend und mit möglichst geringem Volumen ausgeführt werden, damit die Verteilung von geringen Gasmengen im Hohlraum entsprechend reduziert werden würde. Daher wurde die Gasmesszelle direkt auf die Sensoren aufgebracht.

2.5.2 Verwendete Geräte

Die in der Arbeit verwendeten Geräte werden nachfolgend gezeigt.

2.5.2.1.1 Switch

Die Schaltungen zum Wechseln der Kanäle wurden von uns kurz Switchboxen genannt. Die Anzahl der Kanäle ging von sechs bis zwölf. Die Neuentwicklung der Zwölf-Kanalbox wird in Kapitel 4.6

auf Seite 67 beschrieben. Durch die Ansteuerung über einen LPT Port konnten die Kanäle über einen PC angesteuert und gewechselt werden. Die Boxen waren zwischen zehn und 20 Zentimeter groß und hatten einen Signalausgang für den Frequenzzähler und mehrere Eingänge für die Signalleitungen der Quarze. Da das Schalten bedeutete, dass der Quarz erst zu diesem Zeitpunkt eine Anregung erfuhr, musste bis zur Einstellung der Resonanzfrequenz eine Einschwingphase berücksichtigt werden. Die alten sechs Kanal Schaltungen hatten zudem den Nachteil durch vielerlei interne Widerstände zu höheren Impedanzen und damit zu größeren Verlusten in der Signalintensität zu führen.

2.5.2.2 12-fach

Die Erweiterung von sechs Kanälen auf zwölf wurde mit Hilfe einer neuen Platine und neuer elektronischer Bauteile realisiert. Diese wurde von uns konzipiert und realisiert. Der Schaltplan siehe Abb. 72, Seite 73 wurde in einem herkömmlichen Vektorgrafikprogramm erstellt. (Siehe Kapitel Entwicklung eines 12-fach Switches).

2.5.2.3 Frequenzzähler

Mittels des Agilent Frequenzzähler 5358A konnte die Messung der Frequenz der Schwingquarze im MHz Bereich bis zu sieben Stellen genau übernehmen. Über den Agilent USB-Hub wurden die Daten direkt an den Computer übertragen. Prinzipiell konnte der Frequenzzähler zwei Kanäle abwechselnd messen. Der Frequenzbereich wurde vom Gerät selbständig ermittelt. Die Isolation der Leitungen zum Gerät war aber ausschlaggebend für den Einfluss von Fremdfrequenzen auf die Signalübertragung. Der Frequenzzähler war in der Lage mittels smoothing/averaging eine Datenglättung bereits durchzuführen, was sich gerade bei stark rauschenden Hintergrundsignalen sehr positiv auf die Stabilität der angezeigten und registrierten Messwerte auswirkte. Auch Ausreißer konnten bei Vormessungen so verlässlich ausgeschlossen bzw. reduziert werden.



Abb. 12: Agilent Frequenzzähler mit zwei aktiven Kanälen beim Messen einer 10 MHz Quarz Resonanzschwingung

2.5.2.4 Netzwerkanalysator

Der Netzwerkanalysator E5062A von Agilent wurde für Testzwecke bezüglich der Oszillatorschaltung verwendet. Die Eigenschaften, wie Dämpfung, Phasenschwingung und Resonanzfrequenz der Quarze konnten so überprüft werden. Der Netzwerkanalysator konnte per Trigger, Frequenz und Amplitude eingestellt werden, das gab uns die Möglichkeit die Schwingung mit beiden Seiten darzustellen. Er hat auch die Möglichkeit geboten mehrere Kanäle zu messen und sogar miteinander in Vergleich zu stellen - additiv, subtrahierend oder multiplikativ. Das Gerät arbeitete digital und die Daten konnten für weitere Analysen auch per USB-Schnittstelle auf einen Rechner überspielt werden.



Abb. 13: Netzwerkanalysator, zur Kontrolle der Schwingungsfrequenzen und Phasen der Quarze

2.5.2.5 Oszilloskop

Mit dem Agilent InfiniVision Oszilloskop DSO 7054A konnten die Quarzschwingungsfrequenzen abgebildet werden. Dadurch war es möglich über die Potentiometer der Schaltung die Phasenverschiebung der Oszillatorschaltung zu justieren und die Schwingungsamplitude zu maximieren, sodass ein optimiertes Signal von der Schaltung zu erwarten war. Bei Störfrequenzen, die über zu lange Kabel (Antennenwirkung) oder Fehler in der Schaltung zustande gekommen sind, konnte man so eine Fehlersuche starten und die betroffenen Bereiche korrigieren, bis ein einwandfreies Frequenzsignal am Oszilloskop vorhanden war. Es konnten bis zu vier Kanäle gleichzeitig am Gerät angeschlossen werden und unter Aufspaltung der Frequenzen konnten mehr als vier Kanäle gleichzeitig untereinander oder vergleichend in unterschiedlichen Farben sogar übereinander am Bildschirm dargestellt werden, was die Optimierung der Phaseneinstellungen wesentlich erleichterte.

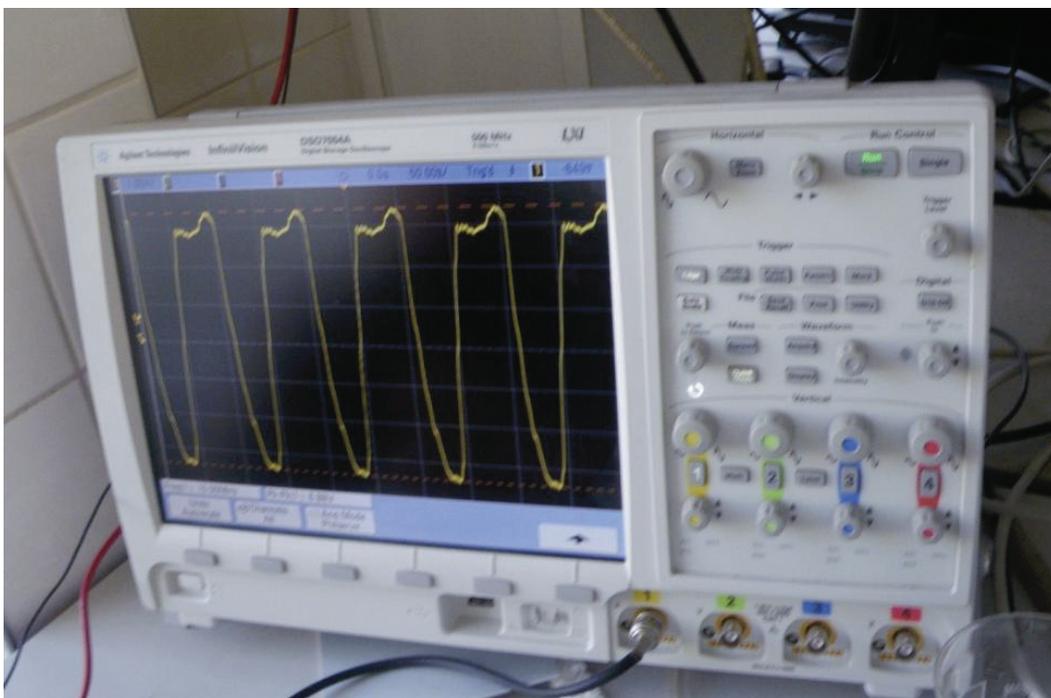


Abb. 14: Oszilloskop für das Justieren der Resonanzfrequenz der Schaltung.

2.6 AFM Atomic force microscopy – Rasterkraftfeld Mikroskopie

2.6.1 Prinzipielle Funktion

Das Prinzip ist von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer entwickelt worden. Bei AFM ist der sogenannte Cantilever (die Spitze, mit der die Oberfläche abgetastet wird), dieser bewegt sich dabei horizontal längs und quer, also x- und y-Richtung, bei der Annäherung an die Oberfläche auch in vertikaler also z-Richtung. Dieser wird mit einem Laser beleuchtet und das reflektierende Laserlicht wird an einem Sensor bezüglich seiner Abweichung vom Zentrum des Sensors vermessen. Die Abweichung des Winkels entsteht aus der Neigungsbewegung des Cantilevers an der Oberfläche. Das AFM-Mikroskop stellt für die Abtastung der Oberfläche mehrere Modi zur

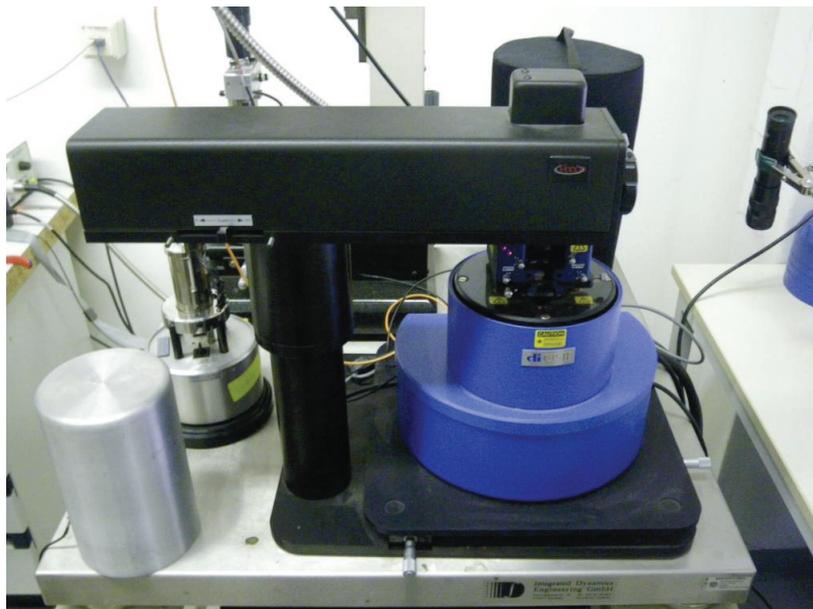


Abb. 15: Die beiden AFM der Arbeitsgruppe, im Vordergrund das zweite Modell.

Verfügung:

- *Kontaktmodus* – der Cantilever ist dabei fast in Berührung mit der Oberfläche
- *Nicht-Kontakt Modus* – der Cantilever bewegt sich über der Oberfläche und wird über Schwingungsmodi und Kraftfelder, die diese Schwingungen verändern, zu bildgebenden Bewegungen geführt. Diese Technik wird meist im Hochvakuum ausgeführt.

- *Tapping Modus* – dabei schwingt der Cantilever auf und ab und zeichnet das Höhenstufenbild der Oberfläche auf.

Bei allen Modi kann der Cantilever auch zur Seite geneigt werden, was dann ebenfalls in die Profilverinformationen einfließt. Die Auslenkung des Cantilever wird mittels reflektierender Laserstrahlen mit einem optischen CCD-Sensor vermessen, bewegt sich die Spitze aus Ihrer Mittellage, die zuvor mit dem Laser justiert werden muss, so wandert der abgelenkte Lichtstrahl aus der Mitte und die Abweichung kann vom



Abb. 16: AFM-Einheit auf einer Marmorplatte am Luftgefederten Tisch.

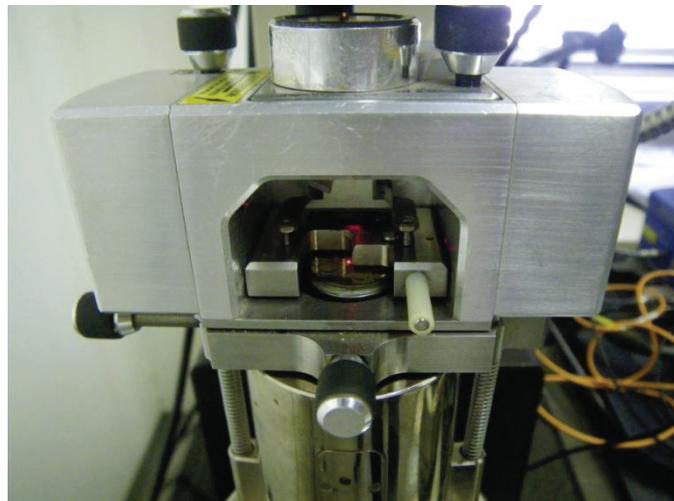


Abb. 17: Cantilever-Kopf des AFM in Nahaufnahme, man sieht das Streulicht des diffus auftreffenden roten Lasers

Sensor registriert werden. Eine weitere Methode sind Magnetfelder und Piezoelemente, die Auslenkungen per Magnetfeldstärke messen und digitalisieren.

Es können auch molekulare Wechselwirkungen gemessen werden, wenn man ein Biomolekül an einen Cantilever fixiert, können Bindungskräfte zwischen Molekülen und Oberfläche, sowie Zugfestigkeiten von Biomolekülen (Bindungskräfte) gemessen werden. Im rechten Bild (Abb. 17) sieht man den eingespannten Quarz und einen hellen Punkt. Das ist der Auftreffpunkt des Lasers, der wie man an den diffusen roten Reflektionen sehen kann, noch justiert werden musste. Der gezeigte Quarz wurde dann abgetastet und die Dicke der Goldschicht vermessen.

3 Messtechniken

3.1 GC-MS

Bei einer GC-MS handelt es sich um ein Gaschromatographie-Massenspektrometer. Dabei werden die detektierbaren Substanzen mit leicht verdampfenden Lösungsmitteln oder per Festphasenextraktion in einen Edelgasstrom eingebracht (meist Argon oder Helium) und von diesem entlang von chromatographischen Trennsäulen über Ihre Retentionszeiten, d.h. über Ihre Laufgeschwindigkeit im Medium innerhalb der Säule, voneinander getrennt. Auf einem Massenspektrometer, das dazu dient durch Elektronenbeschuss in Hochvakuum erzeugte Bruchstücke der Substanzen, entsprechend ihrer Masse aufzutrennen und einer Substanz zuzuordnen zu können, die wiederum durch Vergleich mit einem Katalog bestimmt werden kann. Die Massenpeaks werden auch nach Häufigkeit, also nach ihrer Statistik aufgetrennt und ergeben so gesammelt einen Substanzpeak zu der entsprechenden Retentionszeit. Über moderne Steuerungssoftware kann die Gasflussgeschwindigkeit, die Säulentemperatur, die Stoffmenge und damit die Verweilzeit in der Verdampfungskammer gesteuert werden. Über einen Autosample-Roboter können viele Proben automatisch abgearbeitet werden, und die so erreichten Ergebnisse dann miteinander verglichen.

3.1.1 Grundlagen der GCMS

Die Gaschromatographie ist eine besondere Form der Chromatographie, die Retentionszeiten durch Ab- und Desorption an der Oberfläche erreicht und in der chemischen Analytik zur Auftrennung von Flüssig- und Gasgemischen verwendet wird um im Bereich unter 1000 Units eine Quantifizierung und eine qualitative Analyse durchzuführen. In unserem Fall verwendeten wir eine Kapillare aus Quarz, welche als non-polar deklariert war und sich hervorragend für GC-MS Anwendungen eignete.

3.1.2 Gaschromatographie-Massenspektrometrie als Nachweismethode zur Überprüfung der Sensorantworten

Das Prinzip der Massenspektrometrie, gekoppelt mit Gaschromatographie erweist sich bei der Suche nach Analyten und der Zusammensetzung der untersuchten Gasgemische als hilfreich, da sowohl die quantitative Zusammensetzung als auch die Qualitativen Nachweise erbracht werden können. Der direkte Vergleich mit den Sensorantworten liefert dann eine konkrete Aussage über die Güte der Nachweismethode unserer Sensoren. Die verwendete GC_MS Station von Agilent wurde mit einem automatisierten Proben-Roboter (PAL) ausgestattet der eine vorgegebene Probenanzahl in definierten Zeiträumen und mit präzise gesteuerten Distanzen bei der Probenentnahme arbeiten kann. Er führte auch die Injektion in die GC Kolonnen durch. Es wurde mit SPME (Solid Phase Micro Extraction), Headspace und Transferline-Valve Injection Methoden gearbeitet, um die Proben entsprechend Ihren Bedingungen unter denen mit den QMB-Sensoren gemessenen Umgebungsbedingungen zu entnehmen. Nachfolgend die kurzen Erläuterungen der Methoden.

3.1.3 SPME:

Bei dieser Methode handelt es sich um die adsorptive Entnahme der Probe aus dem Luftraum über der eigentlichen Analysesubstanz-Mischung mittels einer porösen Polymerfaser. Die Polymerfaser muss dabei je nach Analyten unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Ist der Analyt hydrophil, sollte die Faser ebenfalls hydrophile Eigenschaften haben und vice versa. Der daraus zu gewinnende Effekt ist die Anlagerung der zu absorbierenden Probenmenge an der Faser, welche dann durch Hochziehen in die Spritzenkapillare (Syringe) versiegelt wird und im nächsten Schritt direkt in die Einspritzöffnung der Gaschromatographie-Kolonne eingebracht wird, wo sie bei vorgegebener Temperatur über einen gewissen Zeitraum „ausgeheizt“ wird, das bedeutet, dass die Faser so lange im heißen Injektionsraum

bleibt, bis man davon ausgehen kann, dass der Analyt wieder annähernd vollständig desorbiert ist und sich im Kolumnen-Gasstrom befindet. In der folgenden Tabelle findet man eine Auflistung der Sorptions- und Desorptionszeiten, bei gleichzeitiger Angabe der verwendeten Temperaturen.



**Abb. 18: Ausgefahrene
Festphasenextraktionsnadel**

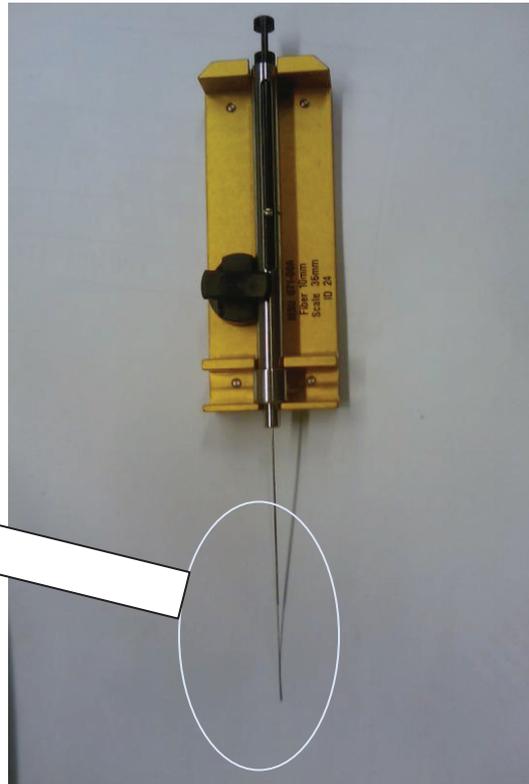


Abb. 19: SPME Nadel mit Aufhängung

3.1.4 Headspace:

Bei dieser Methode wurde mit einer Standard-Probenspritze (Headspace-Syringe) aus dem beheizten Gefäßen (Vials) mit einer geringen Eindringtiefe der Spritzenpitze in die Vial eine Gasprobe entnommen. Vorteil dabei ist die einfache Entnahme und die rasche Reproduzierbarkeit. Nachteil ist die teils hohe Temperatur der Probe, was bei organischen Proben nicht immer förderlich ist und zu möglichen Verschiebungen der Ergebnisse führen könnte. Des weiteren ist die Spritze nach unten hin geöffnet, was bei längeren Zyklen der Proben im GC-MS Gerät durchaus sogar am Weg in die Injektionsöffnung zu einer vertikalen Diffusion des Analyten in den umgebenden

Luftraum führen kann. Weshalb schnelle Proben Transporte von der Probenheizkammer zur Injektionsöffnung und sehr geringe Wartezeiten unbedingt einzuhalten waren.



Abb. 20: beheizte Spritze der GC

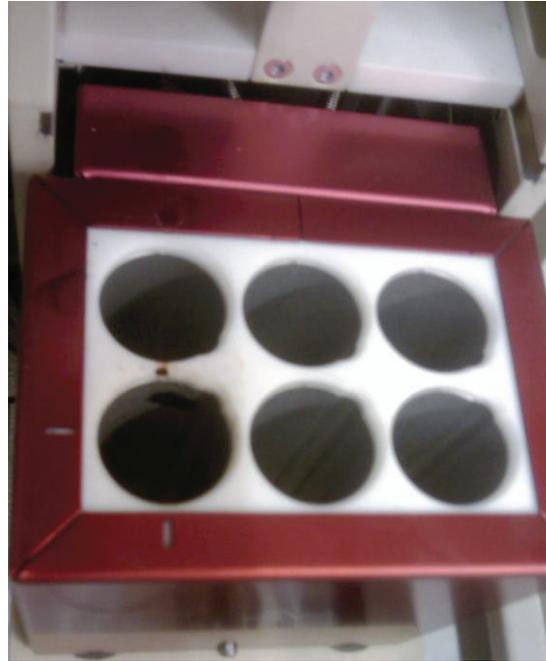


Abb. 21: Heizkammer der GC für die Vials.

Aus der beheizten Atmosphäre in dem Probegefäß (Vial) wurde dann mit der Spritze ein Teil aufgesogen und in die GC injiziert. Dort wurde der bereits gasförmige Anteil unaufgeteilt (splitless) in die Kolonne überführt. Je nach Substanz schwankten die Heizungstemperaturen zwischen 35° und 90° C. Auch die Nadel wurde natürlich bei dieser Temperatur gehalten, da eine kalte Nadel zu Kondensation hätte führen können, wodurch die Ergebnisse wesentlich verändert worden wären. Das Umstellen der Zuführungstypen der Nadel, war immer mit einem Wechsel der gesamten Spritze verbunden, die aber im PAL (Probenroboter) leicht vorzunehmen war, wobei auf die Einsteckmechanik der Nadel Rücksicht genommen werden musste um Knickungen zu vermeiden und eine unnötige Biegebelastung des Materials möglichst gering zu halten. Der Heizvorgang der Nadel war sehr rasch, da der Bereich sehr klein war und die Isolation und Heizwendeln entsprechend stark dimensioniert.

3.1.5 Transferline: Heated Pipe - Valve Injection (Transferline) - Measurement:

Hier wurden mittels einer beheizten Gasröhre Proben direkt aus der Gaskammer des Sensorarrays entnommen und zum Vergleich über das Ventilsystem der GC-MS zur Analyse geführt. Bei der Entnahme der Proben ist dabei auf eine zeitliche Verschiebung zu achten, die sich aus dem langen Probenweg der Transferline zur GC ergibt. Um die Analyten nicht innerhalb der Transferline zu adsorbieren, weil sie an der Metallwandung (Stahl) kondensieren würden, wird sie beheizt. Dadurch ist auch ein Kondensieren von vorhandenem Wasser durch Feuchtigkeit ausgeschlossen.



Abb. 22: Einlaß des Rohrs in die GC



Abb. 23: Stützaufnahme



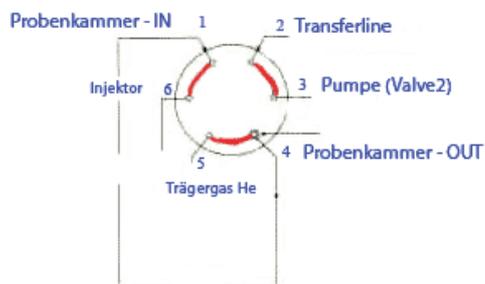
Abb. 24: Distanz zum Inlet



Abb. 25: Verlauf der Rohrleitung an der GC entlang in den Abzug in dem die Messungen gemacht wurden

3.1.6 Erklärung Ventilregulation:

SCHALTUNG VALVE 1 AUF ON



SCHALTUNG VALVE 1 AUF OFF

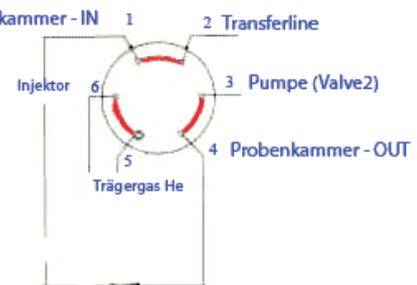


Abb. 26: Ventilstellungen bei der Spülung der Ventilkammer, je nach Stellung wird die Transferline oder die Inlets mit Helium gespült und die Probe in die Kapillaren transportiert.

3.1.7 Aufbau:

Die GC Einheit bestand aus zwei Kapillarröhrchen, mit einer Länge von 35m und einem geringen Durchmesser, die in einer Heizkammer montiert sind. Dargestellt am folgenden Foto:



Abb. 27: Heizkammer/Ofen der GC mit Kapillarröhrchen, die aufgewickelt vor dem Ventilator liegen, der die heiße Luft einbläst um die Kapillartemperatur möglichst schnell zu erreichen.

Wie man in dem Foto an der Dicke der Verschalung sieht, ist der Ofen thermisch gut isoliert, damit die Temperatur mit wenig Aufwand konstant gehalten werden kann. links oben im Ofen sieht man die Verbindung von den Inlets zur Kapillare, sowie den Ausgang in der Seitenwand zur Massendetektion. Die Vordere der beiden Kapillaren (aus der Sicht in den Ofen) war apolar die hintere polar. Die Kapillaren waren etwa 35m lang und auf einem feinen Drahtsteg aufgerollt, wie am Foto ersichtlich.

3.2 MATLAB – NN Routine:

Die Trainings- und Auswertungsdaten wurden mit MatLab verarbeitet. Folgende Programmsequenz wurde dazu verwendet:

```
% lclear;
% FILE UPDATED BY ALEXANDER BIEDERMANN %
% ON 04.03.2008 - FOR AG DICKERT.....
% %%% Definition of Inputs and Targets: P and T

% Part of data used for validation, Number of Neurons
valpart=0.1;           % Part of Data used for validation
clc;                   % clear window
%D=[];                % Create matrix
Number_of_Neurons1=40; % what it says

% Read in and permute the data matrix

data = load ('data2.txt');
a=size(data);
rand('state',sum(100*clock));
B=data(randperm(a(1)),:);

% Separate data into input (P) and target (T) matrices for
% training and validation (V)

j=round(a(1)*valpart);
VP=B(1:j,5:10)';
VT=B(1:j,1:4)';
T=B(j+1:a(1),1:4)';
P=B(j+1:a(1),5:10)';

clear B;

% Normalization of Inputs and Targets so that
% all values lie between 0 and 1
% PN, TN = Normalization matrices, PM, TM = Normalized matrices

PN=inv(diag(max(P')'));
TN=inv(diag(max(T')'));
```

```

PM=(P'*PN)';
TM=(T'*TN)';

%% NET DEFINITION:
%
netz = newff (minmax(PM),TM,[36,29,14], {'logsig','tansig'
,'purelin'},'traingd');
net = init(netz);

net.trainParam.show = 300;
net.trainParam.lr = 0.05;
net.trainParam.epochs = 600;
net.trainParam.goal = 0.09; %0.3e-1;
%
[net, tr] = train(net,PM,TM);

% Use net on validation set

%
VPM=(VP'*PN)';
%
% A=((simuff(VPM,W1,b1,'tansig',W2,b2,'purelin'))'*inv(TN))';
%
A=((sim(VPM,W1,b1,'tansig',W2,b2,'purelin'))'*inv(TN))';
%
Out=[];
%
for I=1:4
    Out=[Out;VT(I,:);A(I,:)];
%
end
%
Out=Out';

a = sim(net,PM);

% Relative error

%ErrPerc=(VT-A);
%B=[30 500 1500 60];
%B=inv(diag(B));
%ErrPerc=ErrPerc'*B*100
%C=[C;mean(abs(ErrPerc)) ]

```

Dabei wurden immer wieder Optimierungen bezüglich der Knotenanzahl und Schichten durchgeführt um zu minimalen Fehlergrößen zu kommen.

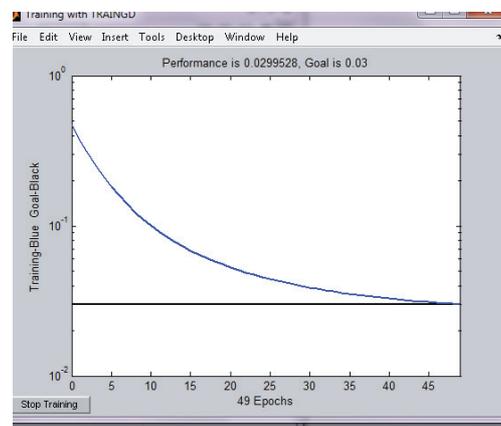


Abb. 28: Darstellung eines Trainingsdurchlaufes.

4 Neu- und Weiterentwicklungen

4.1 Quarzherstellung

Für die verbesserte Miniaturisierung der Goldelektrorendurchmesser und der Bahnbreiten der Leiterbahnen war es notwendig die Auftragsmethode zu überarbeiten. Die Anforderung an das Layout des neuen Sensors war die Vorgabe von vier Elektroden pro Quarz inklusive einer Heizwendel zur Temperierung des Quarzes. Ein Vergleich der verwendeten Quarztechnik zeigt, dass die Layouts für zwei Elektroden aufgrund der massiven Leiterbahnen, den Platz nicht optimal nutzten. Daher wurde entschieden die Quarze weiter zu entwickeln. Es sollten gesamt vier Elektroden auf dem Quarz Platz finden und diese sollten mit einer optimalen Heizwendel ausgestattet sein. Des weiteren sollte die Erdung einen möglichen Transfer an Schwingungswellen über die Goldleiterbahnen (Übersprechen der Signale) vermeiden und daher wurden die Erdungen der Elektroden über ein Ring-Layout verbunden, was möglichst effizient Kopplungen vermeidet und so nicht die einzelnen Resonanzfrequenzen in eine Mittelfrequenz einmünden.

Um unsere Sensoren erfolgreich mit dünneren und daher höherfrequenten Quarzen einsetzen zu können musste das Herstellungsverfahren überarbeitet werden. So konnte die aktive Fläche erhöht und die Anzahl der Elektroden verdoppelt, die Heizwendel wesentlich verbessert werden. Folgende Kriterien waren entscheidend für die erfolgreiche Aufbringung des neuen Goldlayerdesigns auf die dünnen 20 MHz Schwingquarze:

- Siebdichte (Maschenweite, Lochgröße)
- Abstand beim Rakeln vom Sieb zum Quarz
- Rakelform
- Rakelmaterial
- Abzugswinkel
- Siebspannung
- Lackdichte und Kantenschärfe

4.1.1 Elektrodengestaltung

Bei der Elektrodengestaltung spielen die Schwingungsfrequenz und damit direkt die Quarzdicke eine Rolle. Dies wurde bereits vielfach in unserer Arbeitsgruppe thematisiert und ist unter anderem in mehreren Publikationen zu finden (siehe Literaturverzeichnis). Die Fläche auf der sich die Elektroden befinden beginnt unter Anlegen einer Wechselspannung zu schwingen und die stehende Welle, die bei der Eigenresonanzfrequenz des Quarzes entsteht, dringt in die umliegenden Quarzstrukturen ein. Daher sollte der Abstand bei den vier vorgesehenen Elektroden groß genug sein, um eine gegenseitige Interferenz der Schwingungen zu vermeiden. Es handelt sich bei der Schwingung um die Schermoden des Quarzes.

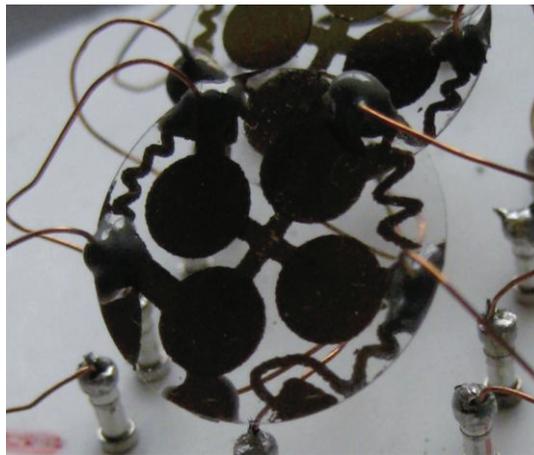


Abb. 29: einer der ersten Entwürfe mit dem neuen Layout. Hier sind die Erdungen noch sehr direkt verbunden.

4.1.2 Musterkonstruktion

Die Musterkonstruktion diente der Unterbringung der vorgesehenen Elektrodenflächen. Die Mindestbreite der Leiterbahnen ist ausschlaggebend für die Form der Konstruktion. Zu dünne Bahnen können im Siebdruckverfahren nicht realisiert werden, so dass bei Heizwendeln, Elektrodenverbindungen und Kontaktflächen für die Lötverfahren die Konstruktion Rücksicht auf die maximal möglichen Abstände nehmen musste. Ebenso durften die Distanzen zwischen den

Goldbahnen nicht zu eng gestaltet werden, da beim Auftragen der Goldpaste ein Verfließen die Strukturen kurzgeschlossen hätte. Um die optimalen Abstände zu ermitteln wurde eine Studie bezüglich der Viskositäten und der Maschenweiten der Siebe durchgeführt. Siehe Seite 50 Kapitel 4.1.10.

4.1.3 Sieb

Das Auftragsverfahren, das aufgrund der einfachen Anwendung und der schnellen Umsetzung verwendet wurde war Siebdruck. Daher war es notwendig ein extrem engmaschiges Sieb zu verwenden, dass die feinen Strukturen möglichst gut abbilden können sollte. Das Siebmaterial wurde für die 20 MHz Quarze neu aus Japan geliefert und hatte eine Maschenweite von 20-40 μm .

4.1.4 Siebmuster-Ausdruck

Die am Computer erstellten Siebmuster wurden sowohl mit Laserdruck, als auch mit Tintenstrahlverfahren auf Klebefolien aufgebracht, welche für die Belichtung der Folien verwendet wurden. Bei der Produktion der Quarzelektroden mit dem neuen Layout spielte die Farbkonsistenz der Ausdrücke auf den Belichtungsfolien und damit die Druckqualität des Laserprinters eine große Rolle. Nicht zuletzt weil die Elektrodenfläche und die Leitungen kleiner und enger beieinander sein mussten. Inkjetdruck lieferte auf den Transparentfolien die schlechtesten Ergebnisse, da die schwarzen Flächen sehr durchsichtige Bereiche aufwiesen und nicht homogen gefärbt waren, sondern teilweise stark Licht durchlässig und daher für die Belichtung mit UV-Licht ungeeignet. Laserdruck lieferte im Vergleich die besseren Ausdrücke und dichtere Farbflächen, mit der besseren Farbdichte. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass vor allem auch die Folienart ausschlaggebend für die Farbverteilung und damit für die Druckqualität war. Die Farbdichte auf der Transparentfolie war ausschlaggebend für Qualität der Belichtung des Fotolacks auf dem Sieb für den Siebdruck. Je dichter die Farbpunkte am Ausdruck, desto besser die Rand- und Flächenschärfe der Formabbildung am Sieb. Dem entsprechend wurde die Kontur bei der Belichtung auch schärfer auf das Sieb übertragen. Beim Auswaschen der nicht

belichteten und damit löslichen Lackreste, konnte so eine Verbesserung bei der Kantenschärfe des Fotolackes erzielt werden, da das UV-Licht das Fotopolymer nicht mit vernetzte und die Kantenschärfe stark von der optischen Dichte abhängig war. Aufgrund der Rakeltechnik waren anfangs nur große Abstände möglich, sodass die Elektroden recht grob wirkten, dadurch wurde es erforderlich eine neue Rakeltechnik zu etablieren. Da die verwendete Technik eine Abwandlung der Druckereitechnik auf unsere Quarztechnik war, wurden die Verbesserungen der Ausführung ebenfalls aus der Erfahrung und den Anweisungen der Rakelhersteller gewonnen. Die Muster die ab der Neuentwicklung verwendet wurden, sahen wie folgt aus:

4.1.5 Spannrahmen-Fixierung

Die Siebe wurden aus größeren Bahnen (Rolle) herausgeschnitten, die vom Produzenten, ähnlich einer kommerziellen Stoffbahn aus der Textilindustrie geliefert wurden. Ein etwa 10x15cm großes Stück wurde dann auf einen Aluminium-

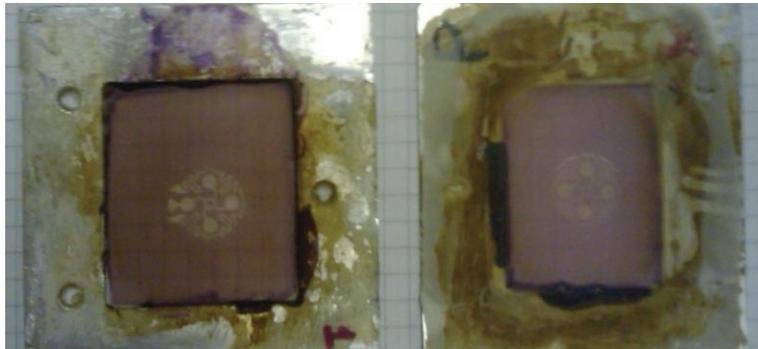


Abb. 30: Die Siebe aufklebt auf die Rahmen. Links die Erdung und rechts die Elektrodenseite. Der Aluminiumrahmen stabilisiert das unter Spannung stehende Sieb. Die Braunfärbung kommt vom Klebstoff, mit dem die Siebe fixiert werden.

Spannrahmen mittels Schnellkleber fixiert. Getrocknet wurde die Klebestelle unter permanentem allseitigem Zug mittels Heißluft. Der Klebevorgang dauerte etwa fünf bis sechs Minuten.

4.1.6 Siebbeschichtung

Die Siebe wurden mit einem Fotolack beschichtet. Dieser wurde in einer sehr dünnen Schicht mit Glas aufgetragen und abgezogen. Eine möglichst linienfreie Fläche garantierte dabei eine gleichmäßige Verteilung der Lackschicht. Danach wurde der lichtempfindliche Lack einige Stunden in Dunkelheit (Fotolack-Entwicklungsschrank) getrocknet. Dieser Vorgang dauerte je nach Auftragungsdicke zwischen einer und sechs Stunden.

4.1.7 UV-Belichtung Fotolack

Mittels einer UV-Belichtungskammer wurden die lackierten und getrockneten Siebe mit der Struktur versehen. Dabei wurden die Negative der Konturausdrucke auf die Glasplatte der Belichtungskammer geklebt und darüber der Siebrahmen fixiert. Wichtig war dabei die korrekte Position und die Korrekte Lage des Siebes. Die UV-Belichtung wurde je nach Schichtdicke zwischen 40 Sekunden und 150 Sekunden durchgeführt. Die Konturschärfe und die Flächendichte hingen von der Farbdichte der Ausdrucke ab, sodass eine Verdopplung der Folien zu einer gleichmäßigen Belichtungsdichte führte, mit der auch die Konturen feinerer Strukturen umgesetzt werden konnten.

4.1.8 Reinigung der Siebstruktur

Die belichteten Siebstrukturen wurden mit Wasser und weichen Wattestäbchen gereinigt. Dadurch löste sich der durch die UV-Abschattung nicht vernetzte Fotolack-Polymer und die Quarzstrukturen wurden sichtbar. In diesem Stadium konnte die erste Qualitätskontrolle der Struktur durchgeführt werden. Dabei wurden die durchgängige Verbindung der Leiterbahnen, die Vollständigkeit der Struktur und Konsistenz und Dichte der restlichen Beschichtung überprüft. Zuletzt wurde die Siebstruktur mittels Heißluft getrocknet.



Abb. 31: Quarzsieb mit Fotolack, zu sehen die bereits belichtete und ausgewaschene Struktur.

4.1.9 Rakelstation

Die Rakelstation diente der Auftragung und Fixierung der Goldpaste auf dem Quarz. Der jeweilige Quarz wurde dabei mit Unterdruck auf einer ebenflächigen Teflon Station fixiert. Auf dieser Teflon Station befanden sich drei Distanzbolzen, die für die exakte Positionierung des Siebes über dem Quarz montiert waren. Um die Exakte Lage des Quarzes der Lage der Siebstruktur anzupassen wurde vor dem Auftragen der Goldpaste auf den Quarz ein Abdruck der neu erstellten Struktur vom Sieb auf der Teflon Station gemacht, während das Sieb über die Distanzbolzen fixiert war. Dadurch konnte der Quarz exakt über dem Muster platziert werden, was gerade für die Kanten der Struktur und die damit verbundenen Kontaktstellen wichtig war. Der abgebildete Abdruck wurde mittels Kunststoffklebenband überdeckt und geschützt. In die Klebefolie wurde genau über der Ansaugstelle für den Quarz ein kleines Loch gemacht, damit der Quarz wieder per Unterdruck fixiert werden konnte. Wichtig war dabei die Schnittkante zum Loch zu wenden, damit der Schnitttrand nicht nach oben weisen konnte und dadurch eine Unebenheit bildete, die bei Ansaugen des Quarzes für dessen Bruch gesorgt hätte. Das Sieb wurde danach wieder abgenommen um den Quarz aufzulegen und zu positionieren.

4.1.9.1 Konstruktion einer Rakelstation

Die Zeichnungen der Rakelanlage wurden mit technischen Programmen fertig gestellt. Die Werkstätte fertigte bereits die Messingkörper zum Anlegen der Quarze. Die Rakelstation selbst wurde aber da eine parallel entwickelte Methode erfolgreich war, nicht fertiggestellt. Die Rakelstation sollte dem Quarz eine metallische, glatte Oberfläche bieten auf der ein flaches Auflegen möglich sein sollte und ein etwaiger Auftragsdruck direkt an die Unterlage weitergegeben würde. So dass der Quarz nicht brechen hätte können. Auch die Positionierung sollte durch eine ausgefräste Ausnehmung vorgegeben sein. Die Rakel sollte durch einen mechanischen, schienengeführten Rakelaufzug auch in der Höhe genau einstellbar werden, über eine Rendschraube justierbar in der Höhe. Auch der Pastenauftrag hätte per Schiene geführt werden sollen.

(Zeichnungen der Rakelstation siehe ab Seite 147 Kapitel 12 ANHANG)

Endgültig wurde der Durchbruch mit einer Rakel erreicht, welche elastischen, gehärteten Gummi als Rakelmaterial verwendete. Der Auftragswinkel war dabei nicht entscheidend. Der Anpressdruck konnte so reduziert werden, dass die Festigkeit des Quarzes für die Auftragung des Goldes ausreichte.

4.1.9.2 Fixierung des Quarzes mit Unterdruck:

Der Quarz wurde auf einer Teflonplatte mit einer ebenen Fläche und einer Ansaugöffnung vorsichtig aufgelegt. Direkt über dem Loch mit dem zuvor aufgedruckten Muster zentriert, so dass bei Einschalten der Pumpe, der Quarz durch den Unterdruck fixiert wurde. Da die Quarze sehr bruchempfindlich waren, musste der Unterdruck durch teilweises Öffnen eines T-Ventils während des Abpumpvorganges reduziert werden.

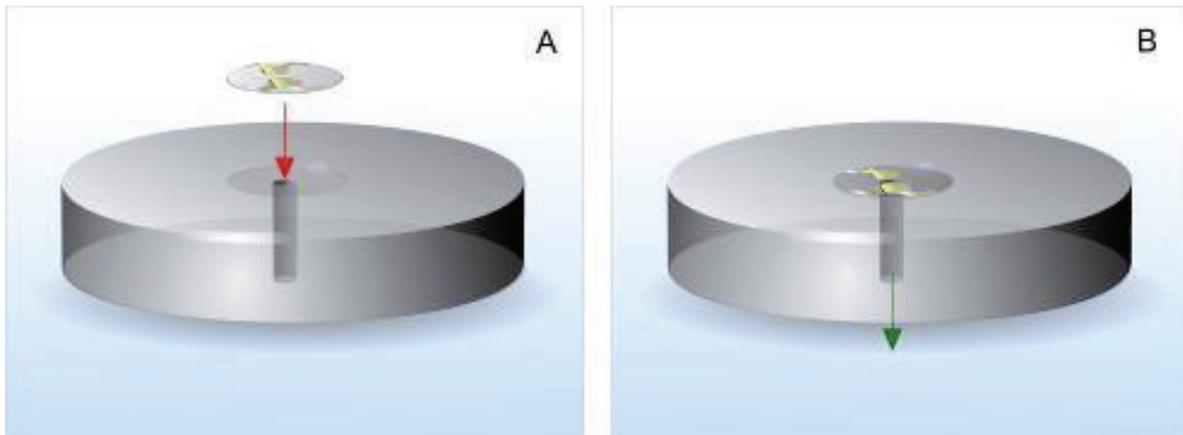


Abb. 32: Bild A zeigt die Auflagerichtung, zentriert über der Ansaugöffnung, Bild B das Anlegen eines leichten Unterdruckes

4.1.10 Goldpasten-Auftragung

Wenn das Quarzplättchen in Position gebracht worden war, wurde der Siebrahmen mit dem Sieb wieder auf die Station gesteckt. Dabei sollte die Auflageoberseite gut beachtet werden um mit der richtigen Seite wieder oben zu liegen, da sonst die Struktur spiegelverkehrt und sehr wahrscheinlich in einer verschobenen Position über dem Quarz zu liegen gekommen wäre. Nach Kontrolle der Lage wurde die zähflüssige Goldpaste auf die Rakel aufgebracht. Die Rakel selbst bestand aus widerstandsfähigem Kunststoff mit einer sehr geraden stumpfen Kante, mit welcher die Goldpaste unter leichtem Druck aufgebracht wurde. Ziel war es das Sieb so durchzubiegen, dass die Rakel nur im Druckpunkt das Sieb auf den Quarz drückte und so in einer Abrollbewegung die Paste auf den Quarz übertragen werden konnte. Dazu sollte auch die Viskosität der Goldpaste optimal genutzt werden, da bei zu dünnflüssigem Verhalten die Paste auf dem Quarz verronnen ist und schlierende Konturen hinterließ, bzw. bei zu dickflüssigem Verhalten Lücken im Abdruck entstanden. Der Vorgang an sich ist in der folgenden Grafik in Abb. 33 dargestellt. Die Rakel selbst wurde mit einer gewissen Elastizität versehen, sodass die Quarze dem Druck der Rakellippe ausreichend Widerstand bieten konnten. Daher wurde Gummi Arabikum in einer weichen Ausführung gewählt, das auch bei der Glasreinigung zum

Einsatz kommt und entsprechend weich, aber steif reagieren würde und einen Steg mit kleinem Radius vorweisen konnte.

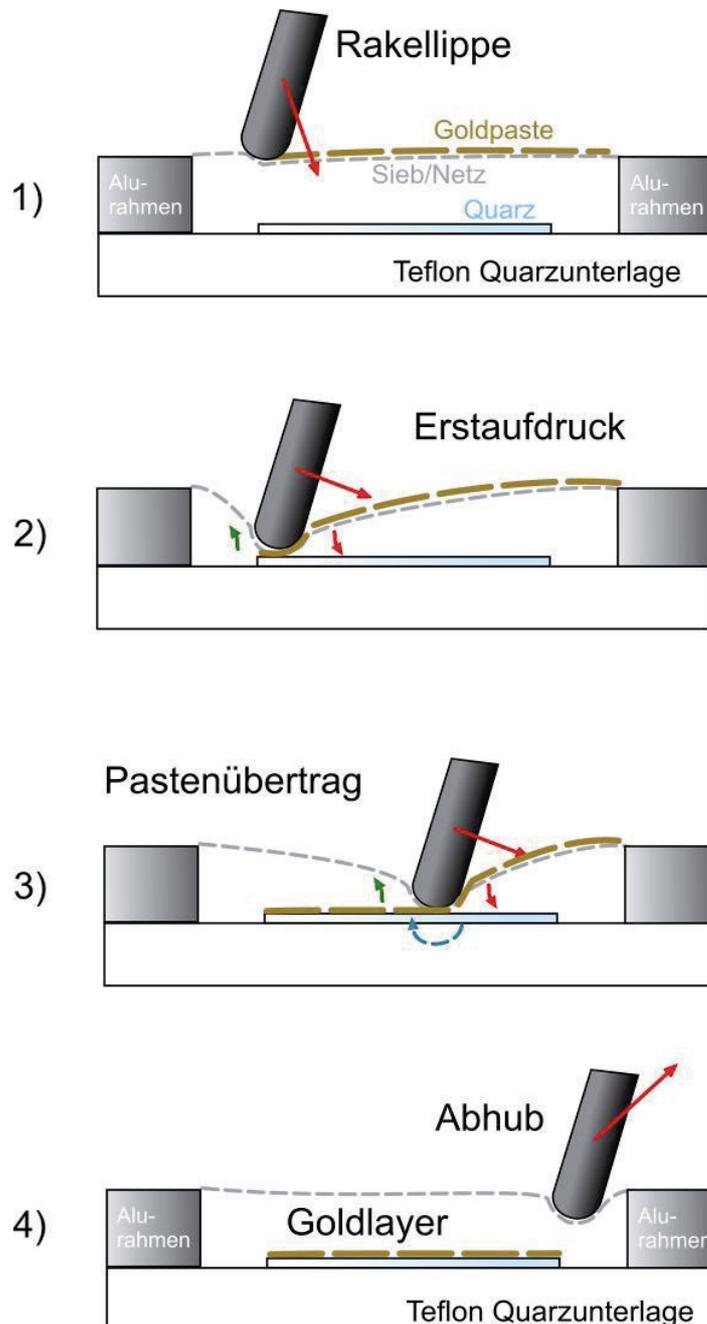


Abb. 33 Ablauf der Golbeschichtung mit Siebdrucktechnik. Das Abrollen des Siebes ist für die korrekte Auftragung der paste essentiell!

Die Unterlage sollte frei von Unebenheiten sein, die während des Streichens Spannungen in den Quarz einbringen, sodass er teilweise brach und absplitterte. Die Position des Quarzes sollte eindeutig sein, damit die Form nach „Wenden“ des Quarzes eindeutig zur Passung gebracht werden konnte.

Es wurden auch verschiedene Typen von Rakeln untersucht. Folgende Rakeltypen konnten in der Literatur ausfindig gemacht werden:

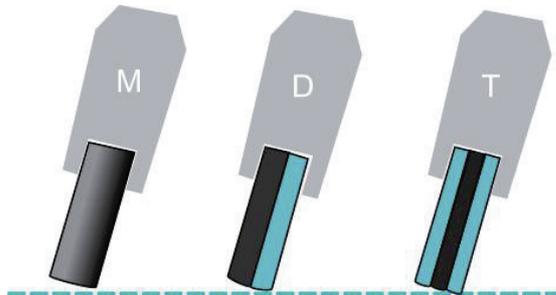


Abb. 34: Typen von Rakellippenbeschaffenheit.
M... mono, D ... Duplex (weich/front, cyan;
hart/Hinterseite, schwarz), T ... Triplex
(weich/cyan, Hinterseite und Front, hart/Mitte,
schwarz)

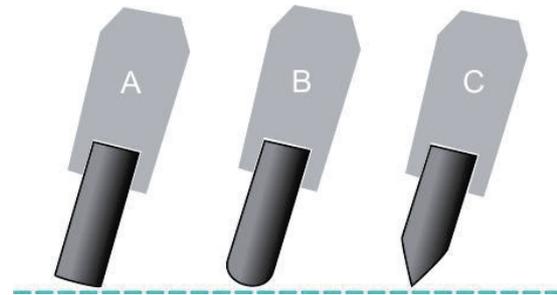


Abb. 35: unterschiedliche Spitzentypen an der Rakellippe. A ... kantig, B ... rund, C ... keilförmig

4.1.11 Fixierung der Siebrahmen

Das Sieb sollte sich mehrere Millimeter über der Rakel befinden, mit drei bis fünf Millimetern konnten so sehr stabile, randscharfe Abdrücke erzeugt werden. Beim direkten Auflegen des Siebes auf den Quarz war der Abstand nicht vorhanden der notwendig gewesen wäre, um das „Abrollen“ des Siebes zu gewährleisten und damit ein „Schmieren“ zu verhindern.

Um auch extrem dünne Quarze mit einer Grundfrequenz von 20 MHz bruchfrei präparieren zu können wurden verschiedene Auftragsverfahren verglichen. Zum einen wurden die Winkel der Rakel verändert um die Effizienz der Überführung der Goldpaste auf den Quarz zu beobachten. Weiteres als ausschlaggebend erachtet wurde die Viskosität der Goldpaste. Es wurden verschiedene Trockenzustände überprüft und dabei wurde festgestellt, dass frische sehr dünnflüssige Goldpaste für das Streichen nicht geeignet ist. Die angefügte Darstellung soll den Grad der Viskosität im Vergleich zum „Verschlieren“ zeigen.

Viskositätenvergleich:

Wasser (20°C): 1,0 mPa

Ethanol (20°C): 1,19 mPa

Paste (Heraeus 20°C): $3,31 \cdot 10^3$ mPa⁴⁾

Abb. 36: Vergleich der Viskositäten Anhand der verwendeten Elektrodenmuster. Es wurden verschiedene Torcknungsgrade und Viskositäten auf Glas verglichen.

Glasträger Nr.	Abdruck links	Abdruck mitte	Abdruck rechts	Ergebnis
1		X, ng	X, ng	Bahnen löchrig, Abdruck schl.
2	X		X	Bahnen verwischt, unterbr.
3	X		X	Bahnen unvollst.
4	X		X	gesamt. Abdruck durchsicht.
5	X	X	X	gut, Bahnen vollst., etw. dünn
6	X	X		gut, rechte Fläche löchrig

⁴⁾ Laut Angaben des Herstellers -

7	X			verwischt – zu nass
8		X		durchsichtig
9	X	X	X	Lückenhaft, ungleichmäß.
10	X	X	X	Mitte sehr gut, Seiten zu trocken
11		X	X	Bahnen sehr dünn
12	X	X	X	gute Konsistenz, leider Lücken
13	X		X	zu feucht, verwischt
14	X	X	X	zu dick, beim Brennen verronnen
15	X		X	zu dünn
16	X	X	X	Bahnen in Kontakt, Lücken
17	X	X	X	verschliert

Die Viskosität der Goldpaste konnte durch Lösungsmittelzugabe, vorwiegend aber durch „Trocknen“ an der Luft eingestellt werden, wodurch die Zeit, während der die Paste offen im Labor stand als Parameter für die Viskosität diente.

4.1.12 Brennen im Ofen

Die so mit Gold beschichteten Quarze wurden im Ofen gebrannt und damit das Lösungsmittel der Goldpaste ausgeheizt. Gebrannt wurden die Quarze zwischen 400 und 500°C für etwa vier bis acht Stunden. Dazu wurden Sie in Metallschienen eingelegt, die eine Runde Fräsung mit Radius des Quarzes hatten um die Quarze einlegen zu können. Da der Ofen mit Heißluft betrieben wurde, sind die Quarze noch abgedeckt worden, um Sie gegen Beschädigungen durch Abheben und Luftzug zu schützen, da das Quarzgewicht in Relation zur Oberfläche sehr gering war. Die fertigen Quarze sind in der folgenden Abbildung dargestellt und hatten das neue 4-Elektrodenlayout mit der Heizwendel.

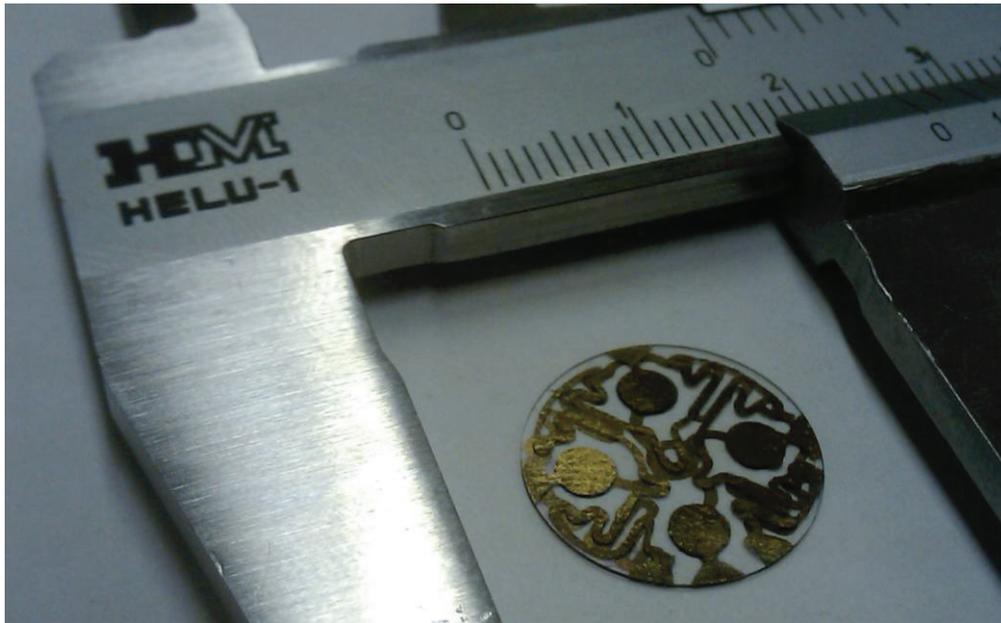


Abb. 37: Der Quarz in seiner fertigen entgühten Ausführung.



Abb. 38: Das neue Layout der Elektroden mit Heizwendeln, die Kontaktoberflächen wurden stark reduziert. Die Heizwendeln sind doppelseitig.

Sie erhielten in der Arbeitsgruppe den Spitznamen „Azteken-Quarze“ aufgrund des auffällig symmetrischen Musters das durch die sich gegenüberliegenden Heizwendeln entstand. Wobei die Funktionsfähigkeit der Quarze und die effiziente Ausnutzung der Fläche durchaus aufgrund der symmetrischen neuen Konstruktion erreicht wurden.

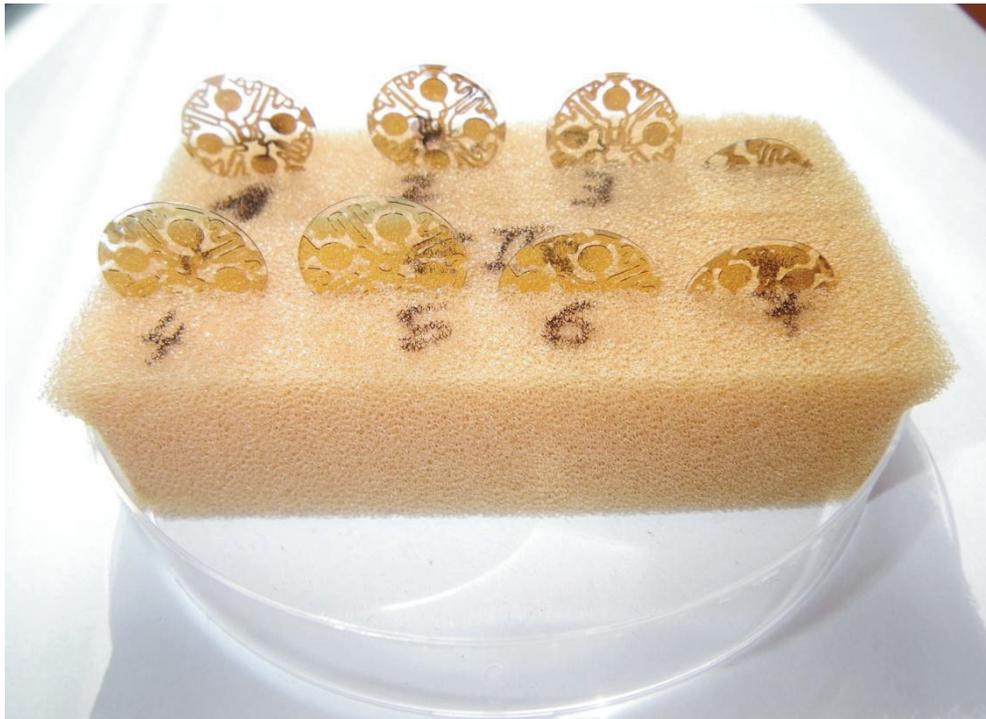


Abb. 39: Aufnahme der Quarze mit dem neuen Layout. Gut sichtbar die verbesserten Bahnen der Heizwendeln.

4.1.13 Eigenschaftstest

Die Quarze wurden nach dem Brennen auf Ihre elektrischen Eigenschaften, wie Leitfähigkeit Dämpfung und Dämpfungsspektrum untersucht. Dazu wurden die Quarze sehr behutsam in eine Halterung geklemmt und mit Kontakten verbunden. Die Leiterbahnen wurden unter dem Auflichtmikroskop kontrolliert. Die optische Kontrolle zeigte schon ob grobe Fehlstellen oder Unterbrechungen in den Leiterbahnen vorhanden waren. Die Heizleitung wurde mit einem Amperemeter gemessen und die Kontakte wurden an beiden Enden der Heizleitung angelegt. Dadurch konnte festgestellt werden, ob die Leitung durchgängig und daher unterbrechungsfrei war.

4.1.14 Schwingungskontrolle

Die Leitfähigkeit und die Schwingungsfrequenz wurden dann von einem Frequenzzähler abgelesen. Die Quarze hatten im Durchschnitt eine Resonanz-Schwingungsfrequenz von nominal zehn oder 20 MHz. Die Dämpfungen der Schwingquarze lagen bei 7,1 bis 9,2 dB.

Siehe Kapitel 6.1.7 Ergebnisse, Seite 120

4.2 Belastungsgrenzen der 20 MHz Quarze

4.2.1 Quarzbruch

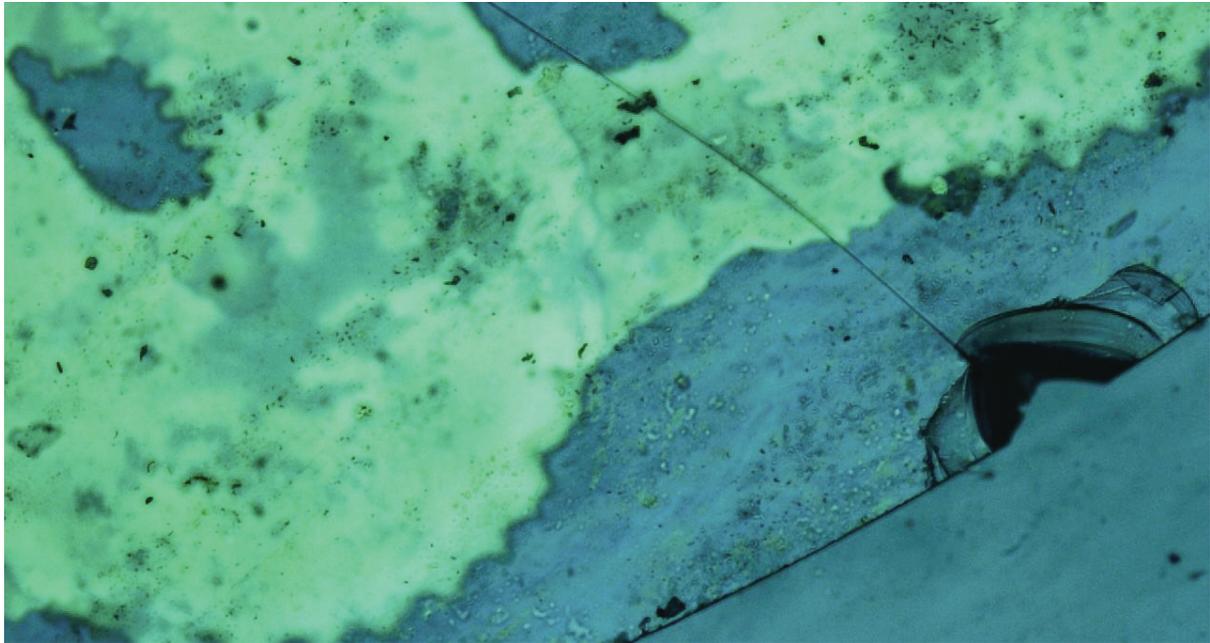


Abb. 40: Mikroskopische Aufnahme eines beschichteten Quarzes. Deutlich sichtbar ist eine minimale Absplitterung von der ein Sprung ausgeht, der sich tief in den Quarz hineinzieht.

Die 20 MHz Quarze sind 0,0835 mm dünn und daher sehr bruchempfindlich. Um dies zu veranschaulichen, wurde bei einem angebrochenen Quarz eine Bruchstudie durchgeführt. Sowohl die Goldschicht als auch der Quarz zeigten einen durchgängigen Riss, der sich auf beiden Seiten des Quarzes erkennbar durch eine dunkle scharfe Linie zeigte. Ausgegangen war der Bruch von einer Absplitterung an der Quarzkante. Diese ist beim Brennen der Goldschicht im Ofen nach Betrachtung hoch wahrscheinlich durch einen Aufschlag entstanden, wie weiter begründet wird. Es wird vermutet, dass bei zu raschem Öffnen des Ofendeckels die Luftzirkulation des Heißluftventilators den leichten Quarz ansatzweise mit einer Seite aus seiner runden Einfassung gehoben hatte, und dieser beim wieder nach unten Fallen an einer Kante aufschlug. Interessant ist die dreieckige Bruchstelle aufgrund der Bruchlinien, welche wie die Ringe einer Baumrinde klare konzentrische Merkmale aufweisen. Die untere Bruchform ist spitz und daher eher dreieckig. Wohingegen der obere Ausbruch

bereits eine klare, runde Druckausformung aufweist, die vom Aussprengen, aufgrund der durch das Material verlaufenen Druckwelle stammt.

Dass es zu Verspannungen im Quarz gekommen sein muss, zeigt die Risslinie, die in etwa radialer Linie von der Bruchstelle wegläuft. Sie rührt von der Knickbelastung durch die beiden Seiten des Quarzes, die beim „Aufschlagen“ des Quarzes wie Hebelarme aus dem Zentrum auf den Quarz sowohl Druckspannungen auf der Unterseite des Quarzes, als auch Zugspannungen, an der Oberseite des Quarzes verursachten. Die Form des Bruches bestätigt bei genauerer Betrachtung, dass eine Wellenbewegung notwendig war, die im Quarz die Schäden verursacht hat. Wäre die Welle durch anliegendes, weiches Material gedämpft worden, hätte der Bruch vermutlich vermieden werden können. Die Abgabe der aufgestauten Energie erfolgte hier durch die mechanische Beschädigung. Interessant macht diesen Bruch aber vor allem die Tatsache, dass er nicht wie alle anderen Brüche der Quarze einfach durch das Material hindurch gegangen ist und der Quarz noch als ganzes Stück vorlag. Es liegt die Vermutung nahe, dass ein unbeschichteter, kalter Quarz durchgebrochen wäre, da die Duktilität und Federwirkung des Quarzes bei Raumtemperatur diese Energie nicht aufnehmen hätte können. Auch fungiert die Goldschicht als eine Art „weicher“ Energiepuffer. Quantifiziert konnte diese Tatsache aber nicht werden. Der Schluss, dass die dünne Metallschicht dem Quarz ein bisschen Duktilität verleiht, weil die Verbindung zwischen Goldlage und Quarz auf chemischer (kovalenter) Bindung

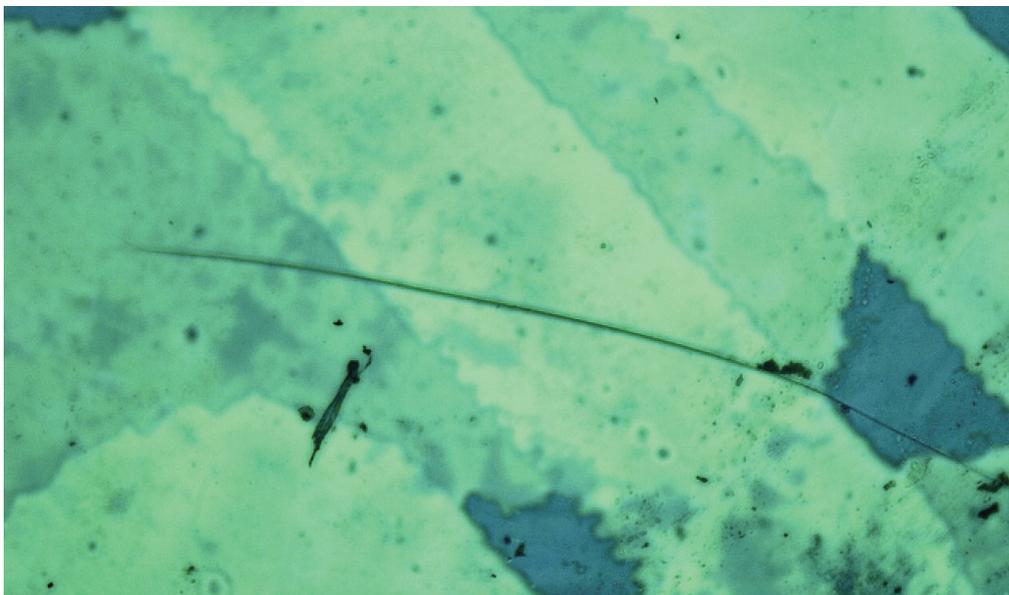


Abb. 41: Das Ende des Sprungs liegt hier deutlich hinter einer Goldbahn am Quarz.

beruht , liegt nahe, da Gold prinzipiell sehr weich ist und sehr wenig Schichten von Gold aufgebaut werden. Die Goldschicht reißt mit dem Quarz durch. Um dies zu verdeutlichen sollen die Dickenverhältnisse der beiden Schichten dokumentiert werden. Der Quarz ist etwa 0,0835mm dick. Die Goldschicht entspricht wenigen Nanometern ($20-80 \cdot 10^{-9} \text{m}$). Das bedeutet sie ist einige Goldlagen hoch. Das Verhältnis ist also etwa eins zu zehn Millionen. Selbst bei einer Schicht mit einem Mikrometer Dicke wäre dieses Verhältnis noch sehr zu Gunsten des Quarzes.

4.3 Beschichtungskontrolle

Die im Ofen gebrannten Goldschichten wurden dann unter dem AFM untersucht. Dadurch konnte auch die Schichtdicke festgestellt werden. (Schichtdickenstudie AFM). Die in Abb. 126: AFM Aufnahme der Goldelektrodenoberfläche. Gut sichtbar die dunkle Grenze, die den Übergang zwischen Gold und Quarz darstellt. In Gelb dargestellten Peaks waren Verunreinigungen der Oberfläche. Die dunkle Linie, die sich etwa diagonal durch das Bild zieht, ist die Quarzoberfläche. Links davon befindet sich die Goldschicht der Quarzelektroden. Im Bild ist auch ganz gut die Linie zu sehen, die wie ein Viertelkreis durch die Maschen des Polymersiebes entstehen.

4.4 Erstellung der Polymerschichten für die Quarzsensoren (7)

Um die Polymerverbindungen für die Quarze mit Imprinttechnologie zu erhalten wurde wie folgt vorgegangen: Es wurden 30 μL Styrol als funktioneller Monomer verwendet, 70 μL DVB als Linker, 2mg AIBN als Radikalstarter und 5 μL Diphenylmethan als Porenmaterial. Dieser Mischung wurden etwa 300 μL des jeweils verwendeten Templats zugegeben. So wurden für die Quarzsensoren verschiedene Terpene als Analyt eingebettet. Die endgültige Polymerisierung wurde dann bei etwa 70°C durchgeführt, für 40 Minuten. Danach wurden die Polymere aufgebracht mittels spincoating. Um die verschiedenen Elektroden mit unterschiedlichen Polymeren

belegen zu können wurden diese mit einer Maske aus PDMS abgedeckt, die an der Elektrode ausgeschnitten war, sodass das Polymer nur auf die betreffende Elektrode aufgebracht werden konnte und beim Schleudern die restlichen Elektroden nicht verunreinigt wurden. Die so aufgetragenen Polymermengen von etwa 5 μL wurden 45 Sekunden bei 2000 U/min abrotiert (spincoating). Die so entstandenen Schichten hatten eine Höhe von 30-210 nm und daraus ergaben sich Frequenzänderungen von ein bis sechs kHz. Das Trocknen der Schichten wurde über Nacht bei RT durchgeführt, wobei die Templatverbindung ausgasete/ausdiffundierte und die gewünschten Hohlräume hinterließ.

Die Quarze wurden so Elektrode für Elektrode beschichtet und konnten dann für die Messungen eingesetzt werden, siehe Kapitel 6.1.8, Seite 120.

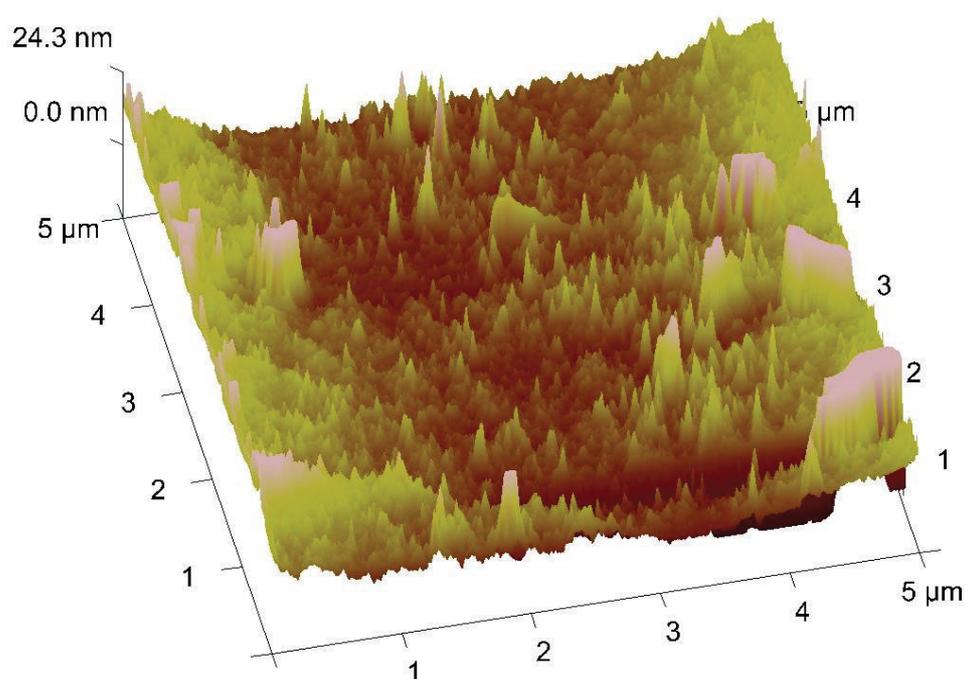


Abb. 42: AFM Aufnahme eines beschichteten Quarzes. Der Polymer gestaltet die Oberfläche rauh.

4.5 Mikroskopische Untersuchung der Quarzbeschichtungen und der Siebe

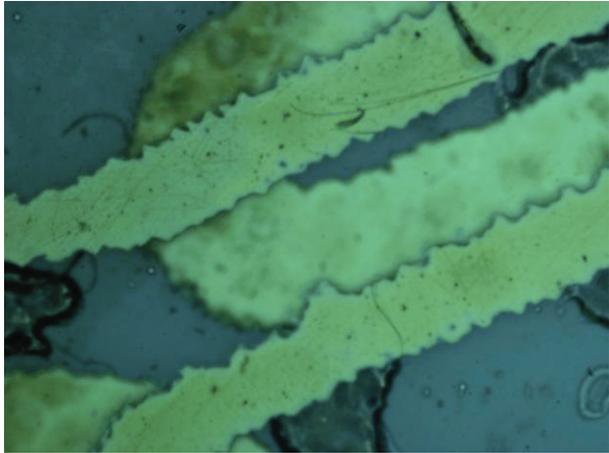


Abb. 43: Die Heizwendeln überlappen in vielen Bereichen. Die feinen Strukturen werden durch die Maschenweite und Materialdicke des Nylonsiebes verursacht und limitieren auf diese Weise die Liniendicke der Heizwendeln.

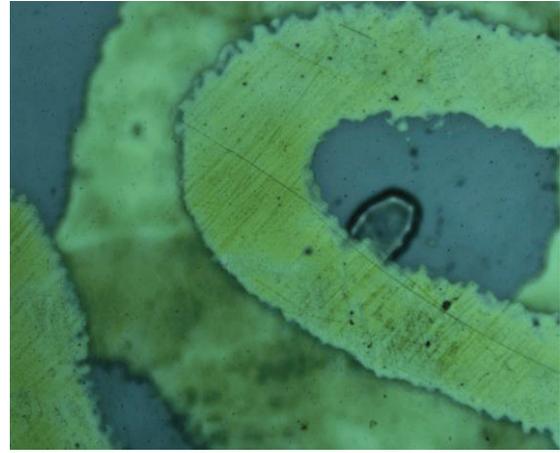


Abb. 44: Selbst oberflächliche Beschädigungen der Goldschicht, wie der Kratzer hier bei der gezeigten Wendel verringern die Leitfähigkeit der besagten nur geringfügig, wie sich anhand eines Leitfähigkeitstest mit einem Voltmeter zeigen ließ. Die Aufnahme wurde an einem 5 MHz Quarz gemacht und mit einem Auflichtmikroskop bei 5x Vergrößerung durchgeführt.

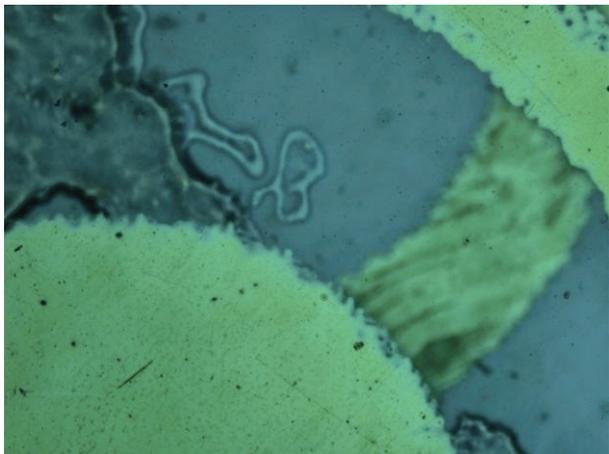


Abb. 45: Polymer und Goldschicht sind auch optisch unter dem Mikroskop gut voneinander zu trennen. Man sieht den Polymerfilm an der Rückseite des Quarzes deutlich an den Lichtbrechungen. Dazwischen sieht man einen Polymerrest der sich als durchsichtige helle Umrandung darstellt.

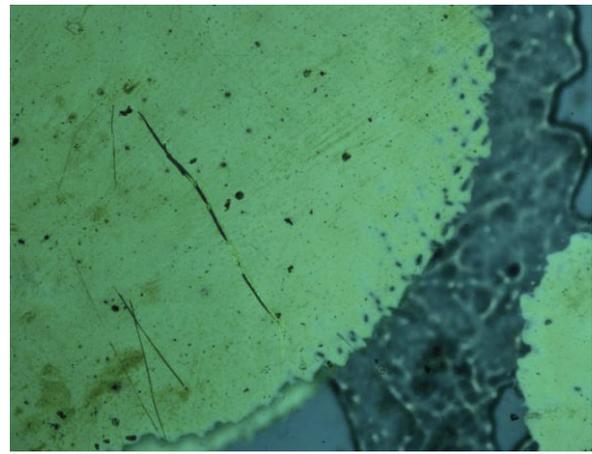


Abb. 46: Die Elektrodenoberfläche ist an den Kanten strukturiert durch die Art der Printtechnik mit dem Sieb, der Abdruck zeigt die Siebfadenstärken und im Hintergrund sieht man wieder etwas Polymer.

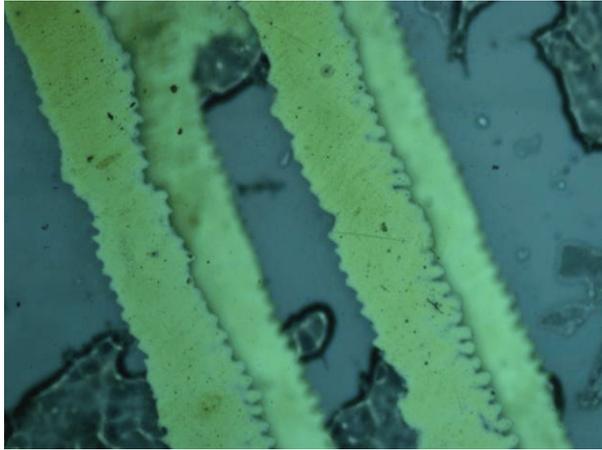


Abb. 47: Heizwendeln in der Detailansicht.

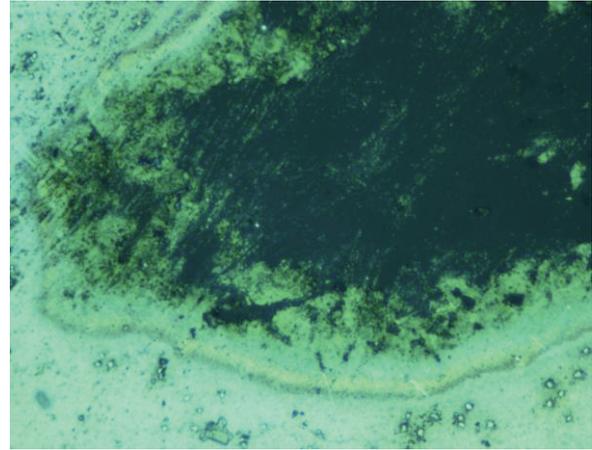


Abb. 48: Das inverse Bild des selben Bereiches zeigt eine Erstarrungsfront der Goldpaste. Der Stark ausgefrante Teil der Ränder geht hier in die Flächen über.

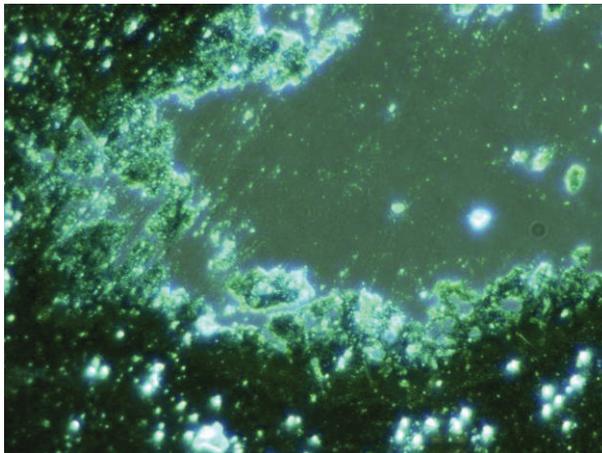


Abb. 49: Im UV-Licht sind Kanten, Löcher und Fehlverteilungen hell hervorgehoben.

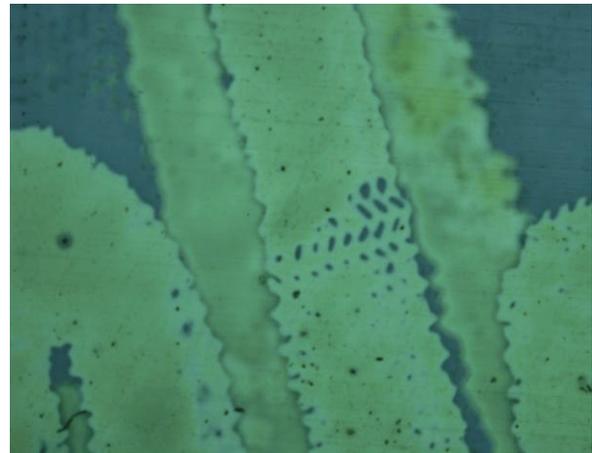


Abb. 50: Die Elektrodenstruktur wird bei dieser Leitung einer Heizwendel durch die Faserstruktur nahezu unterbrochen. Am hellen Bereich sieht man, dass die Goldschicht auch sehr dünn ist. Ein Hinweis, dass die Paste die falsche Viskosität vorwies oder nicht genügend Paste aufgetragen wurde.

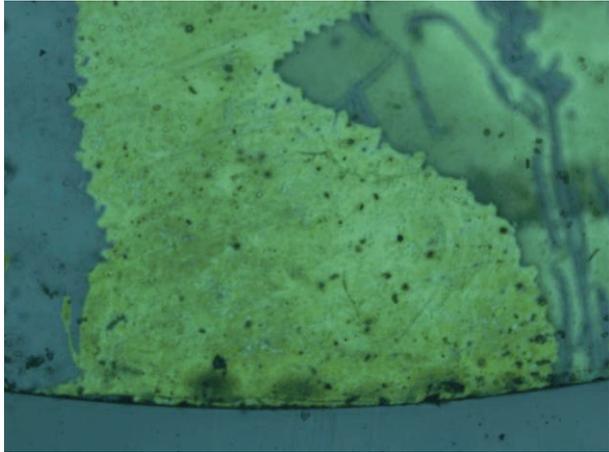


Abb. 51: Mikroskopische Aufnahme einer Elektrode des Quarzes. Die Verteilung der Goldpaste ist aufgrund der Helligkeiten feststellbar. Die dunkel erscheinenden Bereiche sind in dieser Aufsicht-Darstellung die dünneren Bereiche, wie man an den dunklen Kanten feststellen kann.

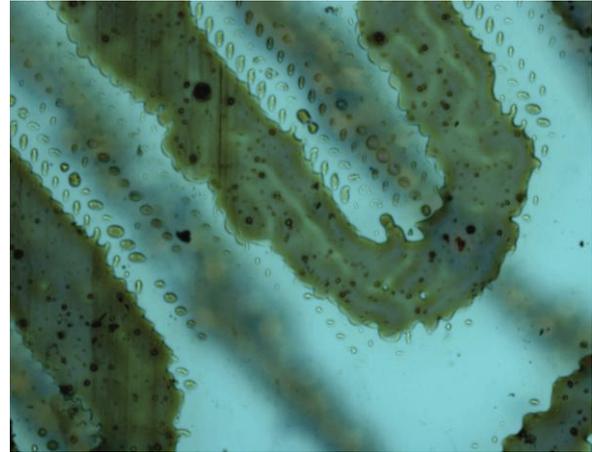


Abb. 52: Zu viskose Goldpaste führt vermehrt zu Ausfransungen. Hier sind zwei Effekt sichtbar. Zum einen ist die Belichtung des Fotolacks nicht ausreichend erfolgt und zum Anderen ist die Lackschicht offensichtlich nicht zu dünn ausgefallen, sodass immer noch Goldpaste durchgekommen ist. Bei solch engen Strukturen kann dies mit verlaufender Goldpaste schnell zu Kreuzkontaktierungen führen.

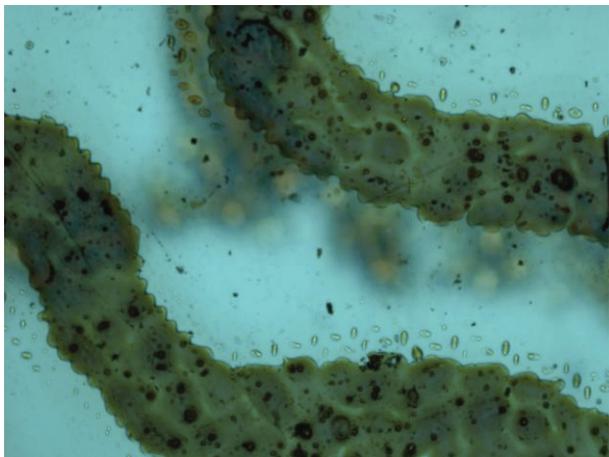


Abb. 53: Abgebildete Leitbahnen zeigen dass die Trennung der Bahnen und deren Dicke von der Siebdichte abhängig sind und dass die Form der Bahnen durch die Maschen mit beeinflusst wird.

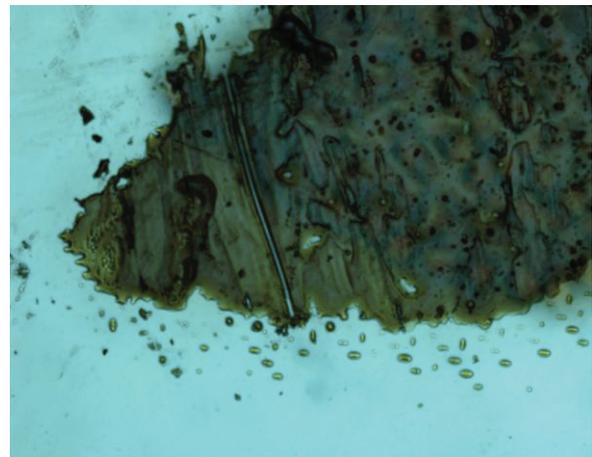


Abb. 54: Hier trennt ein durchgängiger Kratzer die Goldschicht an der abgebildeten Kante. Man sieht sehr schön am Rand der Form die diagonal abgebildeten Goldpastecluster, die am Rad der groben Siebstruktur entstehen.

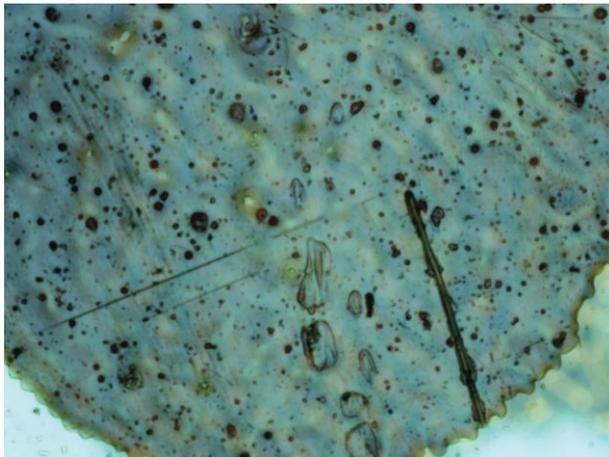


Abb. 55: Eine Elektrode mit der im Bildrand sichtbaren Kreisform, die durch die Maschenstruktur einen sehr ausgefransten Rand besitzt. Die Oberfläche ist bereits verunreinigt und zerkratzt. Man sieht auch die Schichtdickeninhomogenität der Elektrode an den hellen und dunklen Bereichen innerhalb der Elektrode.

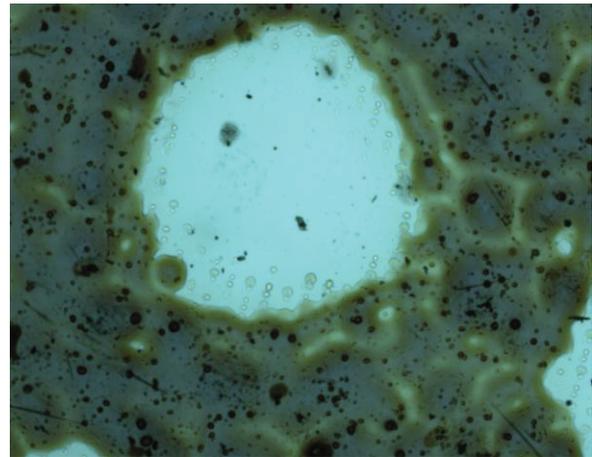


Abb. 56: Der Erdungs-Verbindungsring am Quarz, die aus einer Ringform besteht und die Elektroden der Erdungsstruktur verbindet zeigt die Grenzen falscher Viskosität deutlich. Das Polymer verteilt sich auch im Zentrum des Quarzes.



Abb. 57: Die im Lack abgebildete Wendel ist in dieser Darstellung noch gut zu erkennen. Man sieht auch die lichtdurchlässigen Stellen deutlich.

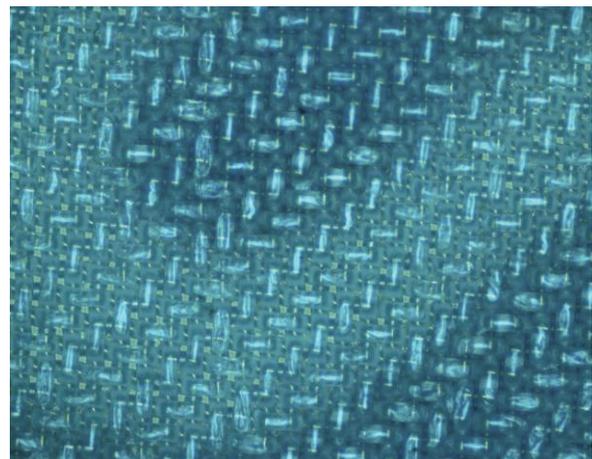


Abb. 58: Bei einem x-fachen Vergrößerungsfaktor wirkt die Struktur der Siebe recht grob. Man kann die offenen Stellen gerade noch erkennen.

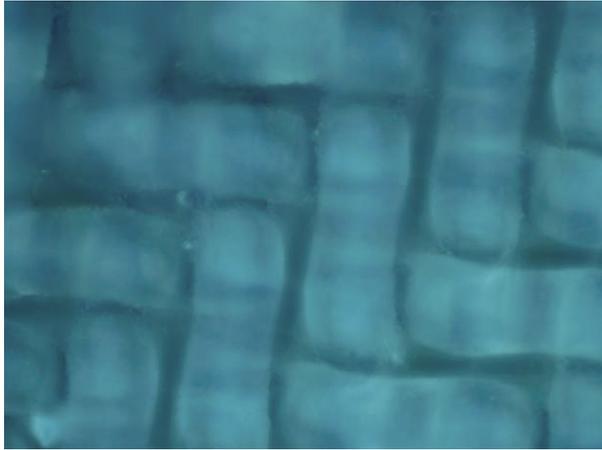


Abb. 59: die Fasern sind von der Oberfläche aus betrachtet relativ dicht und undurchlässig. Erst bei durchleuchten werden

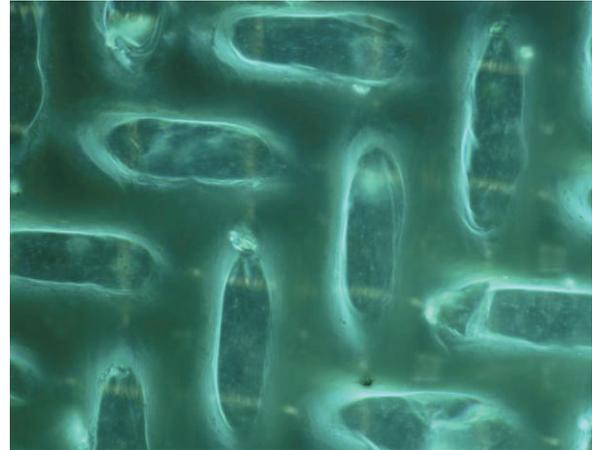


Abb. 60: Die Polymerfaser ist Lichtdurchlässig und daher im UV-Mikroskop gut zu durchleuchten. Die optische Ebene, in der das Mikroskop den Brennpunkt fokussiert bestimmt dabei die Schnittebene durch die Faser.

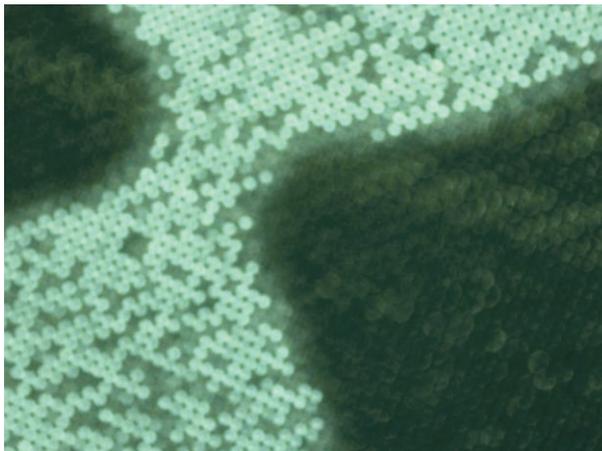


Abb. 61: Wie einzelne Datenbits sind die offenen Bereiche der Maschen hier noch festzustellen. Die Qualität der Beschichtung ist an den Lücken erkennbar.

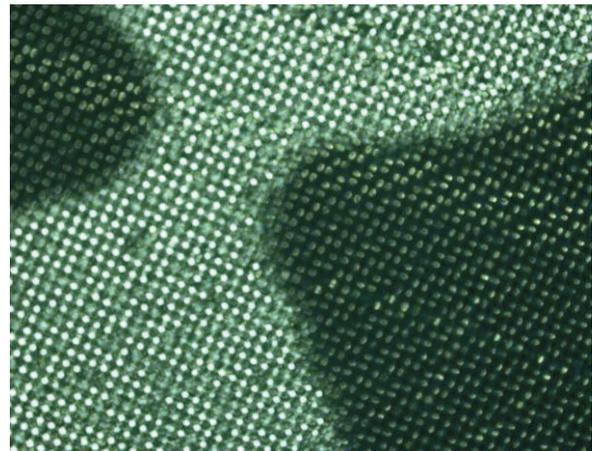


Abb. 62: Bei etwas weniger Tiefgang erhält man die Ansicht der Maschenstruktur. Man erkennt an den Kanten die Riffelung, die sich bei falscher Viskosität als „Fransen“ an den Rändern der Struktur abbildet.



Abb. 63: Die Struktur der Heizwendeln ist sehr eng gestaltet. Es wurde dabei das Limit der Auflösung erreicht. Etwa 1,5 mal der Breite der Wendel, musste der Abstand zur nächsten Bahn entsprechen. Sonst wäre die Struktur bei der Beschichtung ineinander verflossen.

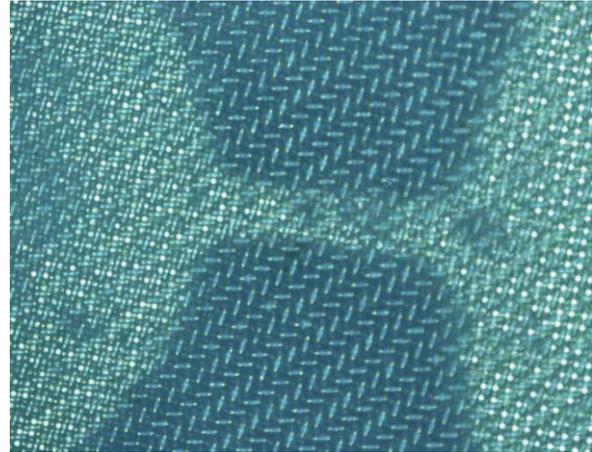


Abb. 64: Die hier dargestellte Verbindung zwischen zwei Elektroden ist sehr stark unterbrochen. Da es sich um das negativ handelt, kann man davon ausgehen, dass die Elektrode im besten Fall schlecht mit Spannung versorgt wird und der Bereich sehr stark erhitzt.

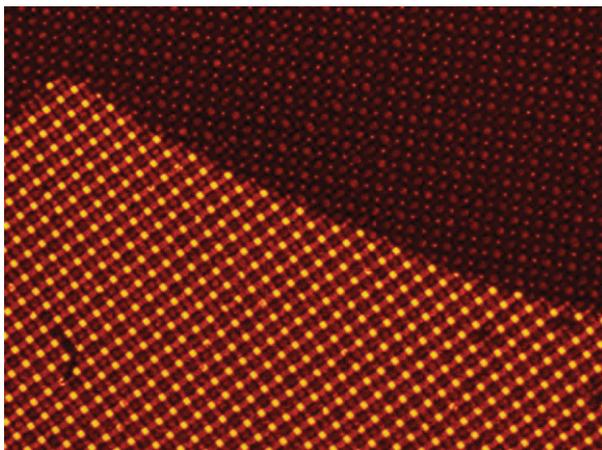


Abb. 65: Eine alte Aufnahme der Elektroden mit einem alten Sieb. Die Maschenweite ist hier wesentlich größer und die Löcher sind daher weiter auseinander als die der neuen Siebe, die eine geringere Maschenweite und dünnere Polymerfasern besitzen.

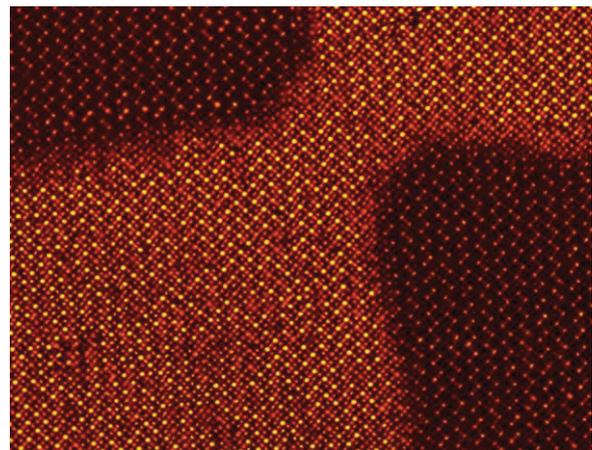


Abb. 66: Die Elektrodenstruktur der alten Vorlagen ist diesen Schemen angepasst. Die Verbindungen sind dicker und wesentlich größer. Dadurch war es nicht leicht möglich auf dem kleinen Quarz feine Heizstrukturen unterzubringen.

4.6 Entwicklung einer 12-Kanalschaltung

Da die bisherigen Schaltungen maximal sechs Kanäle vorwiesen, musste für einen Sensorarray aus mindestens drei Quarzen mit je vier Elektroden mindestens eine 12-Kanalschaltung konstruiert werden. Es sollten zwölf Kanäle über eine parallele Verbindung per Computer angesteuert werden. Die Anzahl der steuerbaren Kanäle dieser Verbindung waren aber ebenso limitiert, da sie eine bestimmte Belegung aufgrund des Industriestandards bereits vorwiesen. Die Belegung ist folgend Tab. 1: Pin Belegung des LPT-Ports , Seite 68 zu entnehmen. Wie daraus ersichtlich wird existieren nur acht Daten-Pins, die für die Ansteuerung mit einem Signal belegt werden können, sodass die mögliche Beschaltung der Signalkanäle mindestens in zwei Ebenen erfolgen musste. Waren die Pins 0 bis 6 mit den primären Signalen EIN und AUS für zumindest sechs Kanäle zu belegen, so mussten die restlichen zwei dazu dienen, eine weitere Ebene zu erhalten, die die Beschaltung von Kanälen der Reihenfolge 7 bis 12 ermöglichte. Konkret wurde dazu eine Schalteinheit notwendig, die genau diese Zu- und Wegschaltoption durch Aktivieren oder Deaktivieren von Kanälen ermöglichen sollte. Dazu wurde ein Schaltelement gesucht, das eben wie eine elektronisch gesteuerte Weiche agieren sollte und durch ein zentral gesteuertes Spannungssignal die Kanalzahl um sechs Zähler erhöhen. Dies galt es mit einer elektrischen Schaltung zu realisieren. Aus der Sicht der Steuerung wurden die Kanäle über die Summe der Steuerungszahl im Programm angesprochen. Das Addieren von einem vorgegebenen Wert im Zahlenbereich des Vielfachen von Zwei ergab die Anzahl und Auswahl der aktiven und mit Spannung versehenen Datenpins der LPT Verbindung. Dementsprechend konnten auch mehrere Kanäle gleichzeitig angesprochen werden. Diese Überlagerung war in der vorgegebenen Messmethode jedoch nicht erwünscht und daher wurde dies programmtechnisch durch entsprechende Kontrolle der Vielfachen der Kanalzahlen und die zugehörigen Regeln ausgeschlossen. Bei der Konstruktion der Schaltung sollte dadurch also nur noch die Ebene der Kanäle und der angesteuerte Kanal aktiv sein, um so eine Signalinterferenz oder ein Überlappen der Signale auszuschließen.

4.6.1 Grundlagen LPT

Belegung der Ports der 36-Pin Centronic Connector Schnittstelle auch kurz LPT-Port :

Pin #	Pin Name	Pin Beschreibung und Funktion
1	/STROBE	Datenabtastung (könnte auch /PSTROBE, HostCLK sein)
2	D0	Daten Bit 0
3	D1	Daten Bit 1
4	D2	Daten Bit 2
5	D3	Daten Bit 3
6	D4	Daten Bit 4
7	D5	Daten Bit 5
8	D6	Daten Bit 6
9	D7	Daten Bit 7
10	/ACK	Bestätige Erhalt der Daten (or /PACK, PtrCLK)
11	BUSY	Abtastung, Warte auf Bestätigung (oder /PBUSY, PtrBusy)
12	PAPER ERROR	Papier leer/ Papier Fehler (AckDataReq)
13	SELECT Out	In Reihe geschaltetes Gerät wählt Signal
14	/AUTOFEED	Auto-Einzug für Papier, Nicht in Gebrauch mit PostScript Druckern (Computer Beschäftigt)
15	Select IN	Reihenschaltung IN
16	Signal GND	Logische Erdung
17	CHASSIS GND	Gehäuse Erdung
18	+5 V PULLUP	+5 V DC (50 mA max)
19	GND	Signal Erdung(Abtastungserdung)
20	Signal Ground (Data 0 Ground)	Erdung
21	Signal Ground (Data 1 Ground)	Erdung
22	Signal Ground (Data 2 Ground)	Erdung
23	Signal Ground (Data 3 Ground)	Erdung
24	Signal Ground (Data 4 Ground)	Erdung
25	Signal Ground (Data 5 Ground)	Erdung
26	Signal Ground (Data 6 Ground)	Erdung
27	Signal Ground (Data 7 Ground)	Erdung
28	Signal Ground (Ack Ground)	Erdung
29	Signal Ground (Busy Ground)	Erdung
30	/GNDRESET	Reset Erdung
31	/RESET	Aktuellen Vorgang beenden (kann auch /PRIME heissen)
32	/FAULT	Störung am Drucker (Niedrig, wenn offline)
33	0 V	Signal Erdung
34	n/c	Nicht verwendet
35	+5 V	+5 V DC
36	/SLCT IN	Select In; High or Low In → Drucker Sprachauswahl

Tab. 1: Pin Belegung des LPT-Ports⁵

⁵ Auszug aus dem Internet:

http://www.interfacebus.com/Design_Centronics_Connector_PinOuts.html vom 28.06.2009

Die Stecker dieser Verbindung sind in Abb. 67 auf dieser Seite dargestellt. Der centronic connector Port unterscheidet sich von den klassischen Steckern durch seine rechteckige Form und die kleinen Kontakte. Diese Art von Stecker wird meist mit Drehklammern in Ihrer Position fixiert, sodass der Verbindungsstecker nicht unabsichtlich von der Schnittstelle gezogen werden kann.

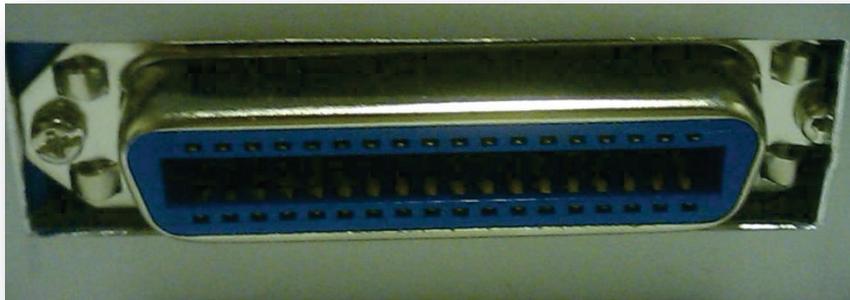


Abb. 67: 36-Pin centronic connector Port, auch klassisch LPT-Port, die parallele Schnittstelle, mit der unser 2-Kanal Switch angesteuert wurde.

Auf der Platine wurde dieser Anschluss mittels eines Steckers durch Anbohren der Platine an den entsprechenden Pinstellen und einlöten, sowie feststecken fixiert.



Abb. 68: Anschluß der LPT Schnittstelle



Abb. 69: Rückseite der Platine auf welcher der LPT-Stecker montiert wurde. Die Anschlusspins wurden verlötet. Gut zu sehen ist die verbundene Lötstelle der Erdungen, sowie die mit einem Nullwiderstand verbundenen Signalleitungen.

4.6.2 Grundlagen der Bauelemente für die Platine:

Entsprechend der limitierten Anzahl an Steuerkanälen, musste also zumindest ein Kanal für die Umschaltung von den unteren Kanälen 1-6 auf die oberen Kanäle 7-12 verwendet werden. Daraus ergab sich eine Schaltlogik, die es in elektronischer Weise umzusetzen galt. Dafür wurden neue Bauelemente, wie ein analoger Schalter und ein neues Relais notwendig. Zum Einen um den Wechsel in die höheren Kanäle durchzuführen und zum Anderen um die Schaltrelais mit der korrekten Spannung zu versorgen. Da während der Konstruktion davon ausgegangen wurde, dass jeder Quarz aufgrund seiner Schwingungscharakteristik mit einer eigenen Oszillatorschaltung versorgt wird, wurde die Schaltung mehrlagig konstruiert. Dadurch war es möglich innerhalb einer Schaltbox, sowohl die Kanalsteuerung als auch die Oszillatorschaltungen unterzubringen, in der dritten Ebene sollten dann die Ausgabekanäle angesteuert und freigeschalten werden können, um mehrere Frequenzzähler oder einen einzelnen ansteuern zu können. Dazu wurden Platinen zur Steuerung der Kanalwahl konstruiert. Die mit folgender Logik funktionierten:

Während der Kanal 7/8 der LPT Verbindung für die Steuerung der Kanalebenen eingesetzt wurde, das bedeutet, wenn der Kanal 7/8 auf Schaltspannung von +/- 5 V gesetzt wurde, also auf ON, konnten die Kanäle 7-12 des Sensorarrays abgefragt werden. War der Kanal 7/8 auf OFF, also ohne Spannung, dann konnten die Kanäle 1-6 des Sensorarrays abgefragt werden. Schaltschema:

aktive LPT Ports							Array
1	2	3	4	5	6	7	#
X							1
	X						2
		X					3
			X				4
				X			5
					X		6
X						X	7
	X					X	8
		X				X	9
			X			X	10
				X		X	11
					X	X	12

Tab. 2: Kanaluordnung

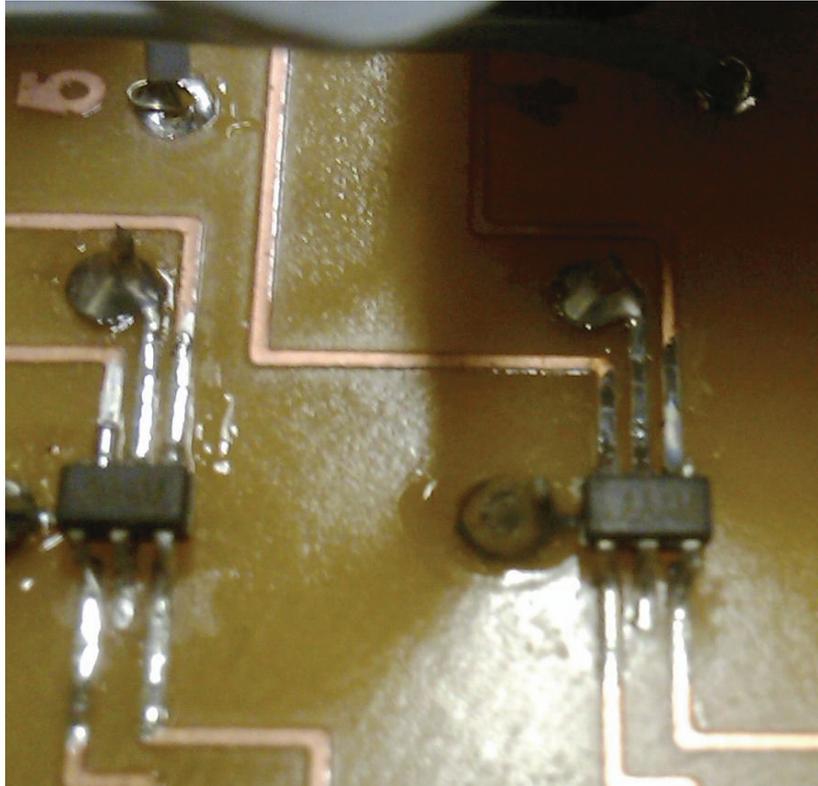


Abb. 70: Eines der Steuerelemente der Schaltung, dass die Kanalwahl ermöglichte.

Es wurde also die AN/AUS Schaltung der Kanäle entsprechend den Kanälen 1-6 der Datenkanäle des LPT Kabels genutzt. Dabei wurde für Testzwecke eine Steckplatine verwendet auf die sieben wechselnd farbige Leuchtdioden gelötet wurden und die mit den Datenpins und den Erdungen des Centronic oder LPT Ports verbunden wurden. Dadurch konnte die korrekte Schaltung der Pins nach Erstellung eines Steuerprogrammes mit Lab View kontrolliert werden. Zeitverzögert konnten so alle Pins durchgeschaltet werden und die LEDs leuchteten hintereinander kurz auf, bei Wechsel der Kanalebene sollte die letzte LED ebenfalls während des Durchschaltens leuchten. So konnte sicher gestellt werden, dass die Beschaltung der Kanäle auch das richtige Signal lieferte. Als Platine wurde eine Standard-Lochkarte verwendet und gelötet wurden die elektronischen Schalter (Käfer im Bild Abb. 70) direkt an die Verbindungskabel. Die gesamte Schaltung beinhaltete den LPT Stecker, die LED-Elektroden, die Schaltelemente. So konnte die Funktionsweise der Schaltung überprüft werden. In Abb. 77 sieht man die fertig konstruierte Platine, die Darstellung zeigt die Schaltungsleitungen an der unteren Seite der Platine. Die Haupt-

schaltungsplatine wurde zweiseitig ausgeführt. Dadurch konnten Überschneidungen der Leitungen vermieden werden und die Konstruktion relativ platzsparend auf der Platine untergebracht.

Ein wichtiges Element dieser Schaltung war der in Abb. 70 gezeigte Schalter. Dabei handelte es sich um den Niederspannungs-, Einzelversorgungs-, Dual SPST/SPDT Analog Schalter der Firma MAXIM. Diese Schalter sind Präzisions-, Dual- Analog Schalter mit der Eigenschaft im Spannungsbereich zwischen +2,7V bis +12V zu arbeiten. Der Schalter hatte minimale Fehlströme von 100pA im Maximum und extrem schnelle Schaltgeschwindigkeiten von 150ns zum Einschalten und 100ns beim Ausschalten. Bei einer Stromversorgung wie im vorliegenden Fall von +5V erreicht er laut Herstellerangaben einen maximalen Widerstand von 2 Ohm. Der Schalter hatte sechs Anschlüsse. Einen Signaleingang **IN**, die Erdung **GRD**, einen Spannungsversorgungsanschluss **+V**, den Steuerungseingang mit dem Schaltsignal **COM** und zwei Signallinien **NC** und **NO**, die je nach Schaltsignal abwechselnd verbunden wurden. Während der Entwicklung der Schaltung wurde auch der Analogschalter auf eine Lochplatte gelötet und mit LED Lampen versehen, um die Funktionsweise zu überprüfen. Da diese gewährleistet werden konnte und die Pin-Anordnung überprüft und bestätigt werden konnte, war die Einbaurichtung für das endgültige Einlöten in die Platine mit dieser Testanordnung möglich. Die Schalter gewährleisteten den Wechsel der Kanäle vom niedrigen Kanalzahlbereich in den höheren. Anbei ist das elektrische Schaltbild des analogen Schalters.

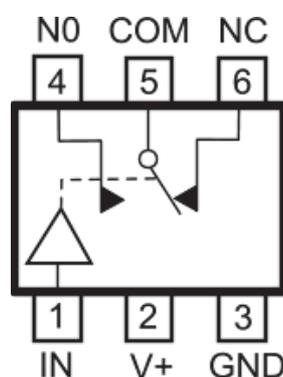


Abb. 71: Schaltbild des analogen Schalters

Wie in der Zeichnung ersichtlich ist, wird über eine Basisspannung eine Schaltung im Bauteil so zwischen zwei Kontakten gewechselt, dass es wie eine Weiche das Signal, das bei IN in den Bauteil eingeleitet wird, dann über die Wechselstellung des Schaltsignals auf COM im die Ausgänge von NO und NC gesteuert wird. Diesen Schalter galt es nun in die Platine einzuplanen, dazu wurden folgende Leitungspläne erstellt:

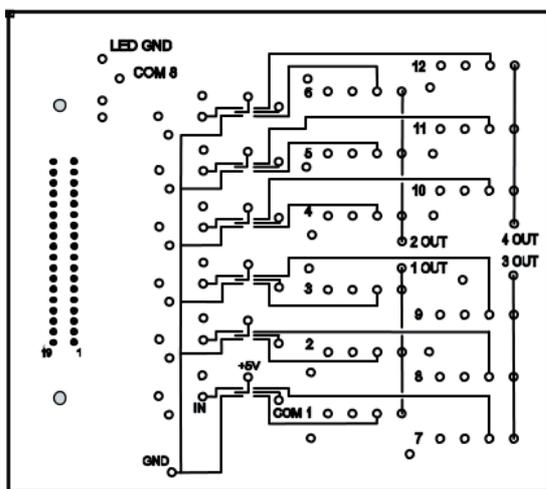


Abb. 72: Obere Platinenseite des 12-fach Switches der Kanalschaltung. Das Schaltbild wurde mit Eagle einer Elektronik-Bauteil und Schaltplan-Software erstellt, das Leitbahnenbild, das hier abgebildet ist wurde im Corel Designer

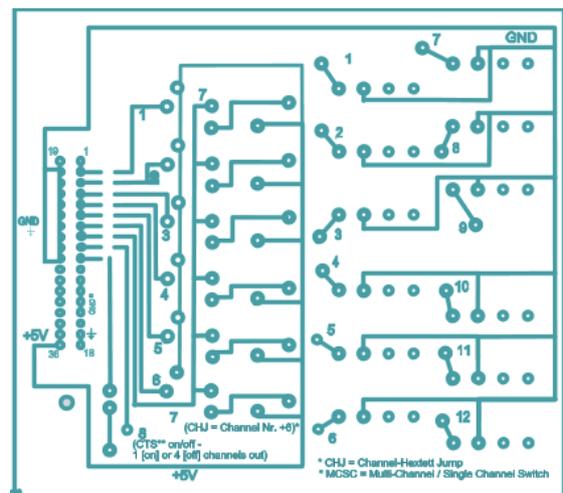


Abb. 73: Untere Platinenseite des 12-fach Switches der Kanalschaltung.

4.6.3 Herstellungsverfahren der Leiterplatten

- Drucken des Schaltplanes im 1:1 Maßstab mittels Laserdrucker auf Transparentfolie.
- Folie so zurechtschneiden, dass sie komplett auf die Glasplatte der Belichtungskammer passt.
- Leiterplatte von Schutzfolie befreien (abziehen) und Folie mit Leitbildabdruck exakt über die Grundform legen, dann je nach Bedarf und Intensität ~40 Sekunden bis zu drei Minuten belichten! (Achtung! Doppelseitige Platinen mit koordinativer Ecke markieren, damit Hinterseitenbelichtung exakt übereinander passen!)
- Danach ist der Fotolack entwickelt und wird mit NaOH abgewaschen.

- Nun mit Wasser reinigen.
- Natriumpersulfat in Ätzwanne füllen, die Platine vollständig in das Bad hängen und unter Luftzufuhr mit Sauerstoff spülen. (je nach Betriebstemperatur und Kupferschichtdicke zwischen zehn Minuten und zwei Stunden, Ergebnis ist aufgrund der durchscheinenden Leiterplatte ersichtlich).
- Anschließend mit Wasser spülen
- Mit Aceton restlichen Fotolack von den übrigen Bahnen abwaschen und reinigen
- Nochmals mit Wasser abwaschen, mit Ethanol oder Aceton nachreinigen
- Endbearbeitung: mit Schutz-/Lötack übersprühen und im Abzug trocknen lassen
- Platine zurechtschneiden und Bohrungen vornehmen
- Zuletzt mit einem feuchten Tuch Reinigen

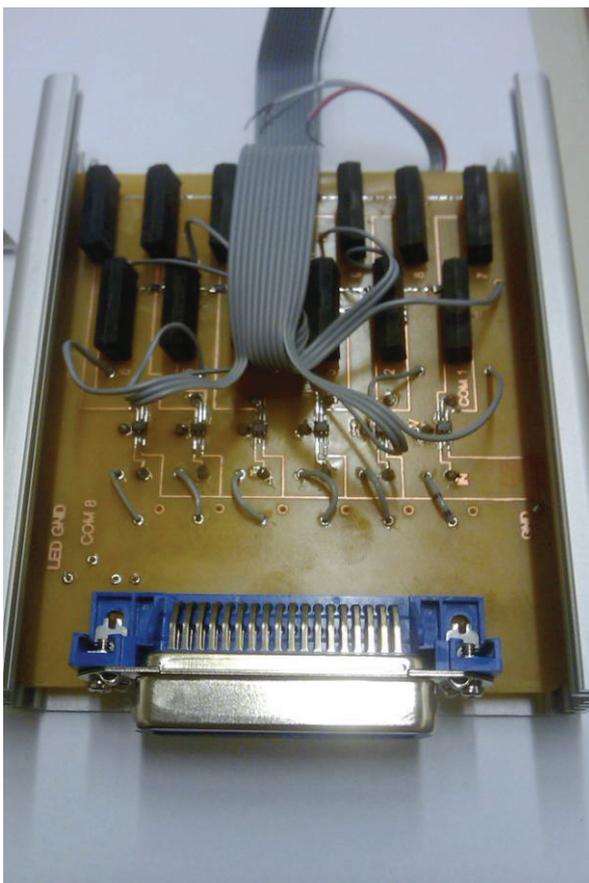


Abb. 74: Oberseite der Platine im bereits fertig montierten Zustand. Alle Verkabelungen wurden bereits in die Platine eingelötet. Die Platine befindet sich bereits im Gehäuse.

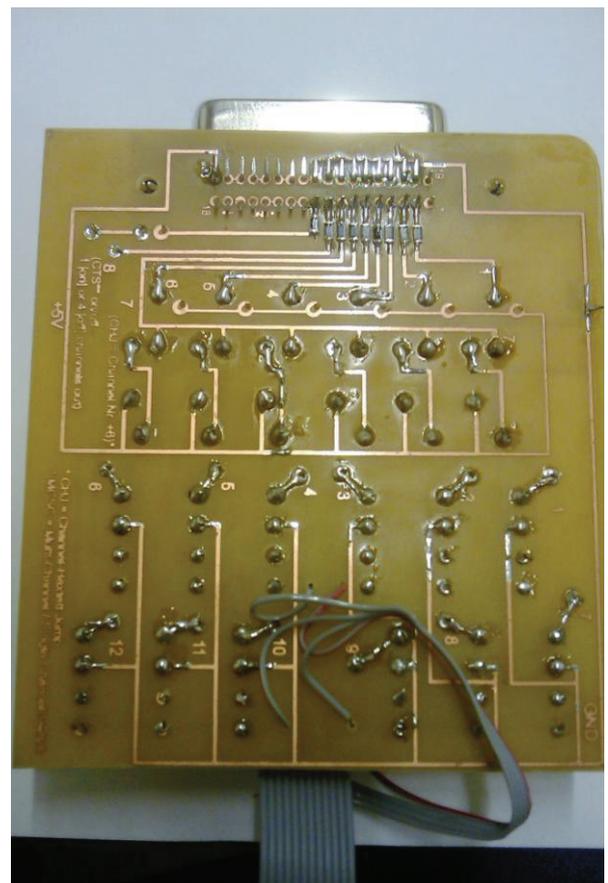


Abb. 75: Platinenunterseite. Fertig.

4.6.4 Test der Relaisspannung für die Konstruktion der Platine:

Die unten angeführte Grafik zeigt das Messprinzip und die Definition der gemessenen Spannungen der Relaisschaltung, welche das Einkoppeln des Signals im entsprechend angesteuerten Kanal in den Kanal des Frequenzzählers ermöglichen. Die Relais hatten die Funktion die Signale möglichst dämpfungsarm in den Messkreis überzuführen. Wir haben zwei Relais Typen getestet. Gemessen wurden die Schaltspannung V_s und der Signalwiderstand R_{sig} mittels eines Voltmeters. Die Grafik in Abb. 76 zeigt die Anordnung der Messung. Auch beim zweiten Relais wurde diese Messung in der

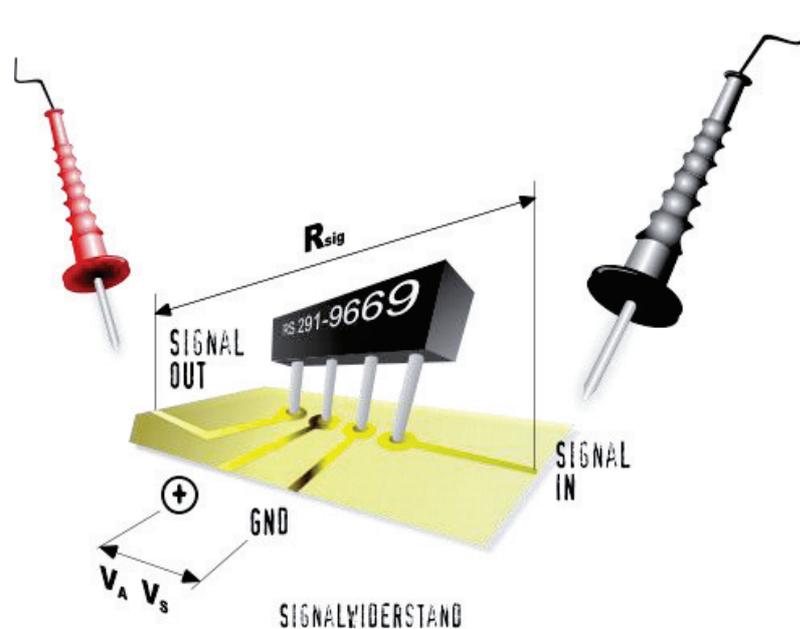


Abb. 76: Messung des Signalwiderstandes eines Relais für die Zuschaltung des Kanalsignals einer 3-fach Schaltung

gleichen Art durchgeführt und damit der Widerstand gemessen, dem das Signal ausgesetzt ist, sowie die Anforderung bezüglich der Schaltspannung festgestellt. Mit dieser Spannung sollte das Relais an der Schaltkontaktierung dann versorgt werden, um den Signalkontakt zu schließen. Bei der Messung wurde eine Spannung an die inneren beiden Kontakte angelegt um dann den Widerstand zwischen den Signalkontakten zu messen. Die angelegte Spannung V_s bezeichnet die Schaltspannung. Abb. 76 zeigt die Anordnung der ersten Relais, die bei alten Schaltungen mit maximal drei Kanälen verwendet wurden.

Diese Relais wurden auf den neuen Platinen nicht mehr verlötet, da sie sowohl in der Leistung als auch in der Zuverlässigkeit Schwächen vorwiesen und immer wieder ausgetauscht werden mussten, wenn zu hohe Temperaturen das Relais schädigten, weil es überhitzte. Die folgende Tab. 3 gibt die Spannungen des in Abb. 76 (3-fach Switch-Relais) dargestellten Relais und die Widerstände/Impedanzen an, welche dem ebenfalls folgenden Schaltbild Abb. 77 zugeordnet und in Abb. 76 erläutert sind:

V_S [V]	R_{sig} [Ω]	V_A [V]
5,4	0,476	2,701
5,5	0,499	3,153

Tab. 3: per Netzteil angelegte Spannung V_A , am Bauteil gemessene Schaltspannung V_S und der Widerstand R_{sig} des Signals am Relais, welcher einer Impedanz entspricht, da es kein reiner ohm'scher Widerstand ist. Die Werte sind die Mittelwerte aus sechs Messungen insgesamt.

Bei gleicher Anordnung gemessener Relais der neuen Bauweise und dessen Impedanzen. Es zeigt sich hier auch aus der folgenden Tab. 4 unterhalb, dass das neue Relais niedrigeren Widerstand und daher auch bessere Spannungen ausweist, daher weniger Wärme erzeugt und stabiler hinsichtlich der Signalleitung ist. Auch die Dämpfung des Signals ist dadurch nachweislich geringer. Was den Vorteil hoher Signalqualität und wesentlich geringeren Rauschens erhöht. Dadurch können auch die Daten mit geringerer Nachbearbeitung und wiederum besserer Qualität in die Auswertung übernommen werden und die Detektion von kleineren Signalschwellen wird dadurch ebenfalls begünstigt, sodass bereits geringe Veränderungen am Sensor besser analysiert werden können und generelle Verschiebungen auch solche schwachen Signale nicht reduzieren. Das Relais als Funktionselement trennt durch zwei unterschiedliche Stromkreise und die induktive Schaltung die Signalleitung von der Schaltleitung und ermöglicht so das Zu- und Wegschalten des Signals.

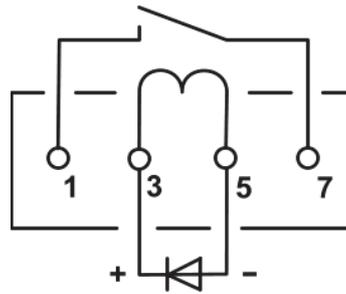


Abb. 77: elektr. Schaltbild des Relais

Die mit dem neuen Relais gemessenen Werte befinden sich in der Tab. 4 angeführt. Hier werden die Unterschiede deutlich dargestellt. Niedrigere Impedanz und höhere Signalspannungen bestätigen den Wechsel der Relais.

V_S [V]	R_{sig} [Ω]	V_A [V]
5,6	0,367	4,95
7,1	0,382	7,23

Tab. 4: wie bei altem Relais per Netzteil angelegte Spannung V_A , am Bauteil gemessene Schaltspannung V_S und der Widerstand R_{sig} des Signals am neuen Relais. Die Werte sind die Mittelwerte aus sechs Messungen insgesamt.

Die so für den 6-fach Switch geeigneten MEDER Relais wiesen per Datenblatt auch eine minimale Schaltspannung von 0,75V aus, sowie eine notwendige Arbeitsspannung von 3,5V, wodurch bei +5V Versorgung durch den PC garantiert war, dass die Leitungen zum Schalten ausreichend unter Spannung standen um rasche Schaltvorgänge zu gewährleisten. Die Schaltzeit wurde mit 0,5 Millisekunden inklusive Schwingvorgang angegeben und die Auskopplungszeit mit 0,1 Millisekunden.

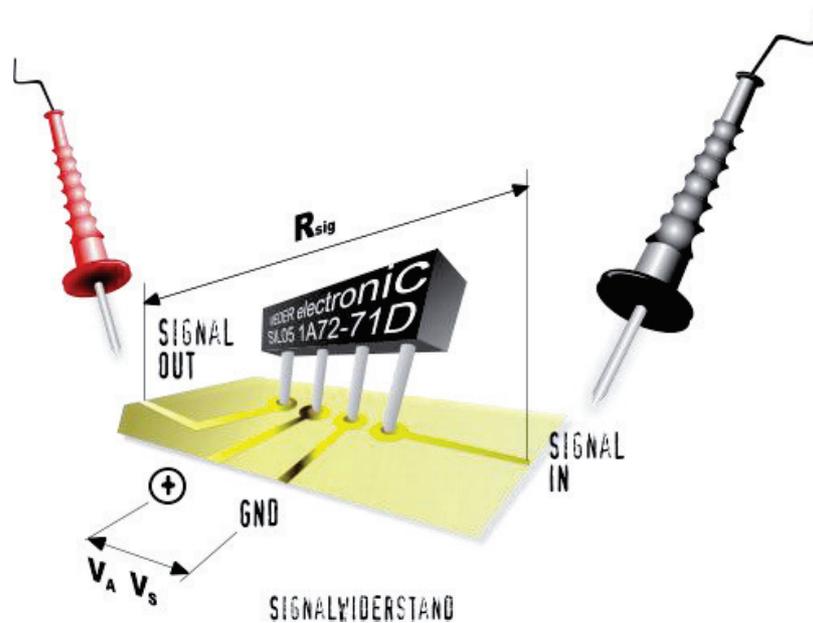


Abb. 78: Messung des Signalwiderstandes eines neuen Relais für die Zuschaltung des Kanalsignals einer 6-fach Schaltung mit verbesserten Leitwerten.

4.6.5 Oszillatorschaltung und Platine

Die Oszillatorschaltung dient der Frequenzverstärkung im Resonanzbereich des Quarzes. Diese wurde in unserer Arbeitsgruppe schon für die Zweikanalmessungen verwendet und daher nur mehr den räumlichen Gegebenheiten der Switchbox

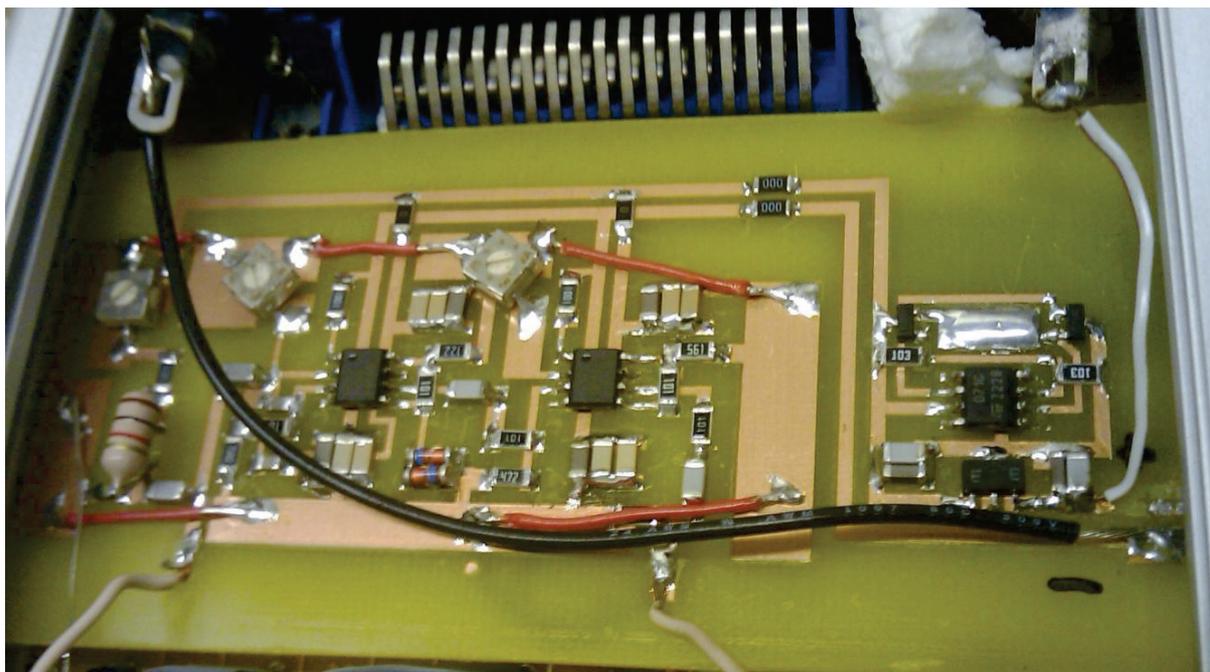


Abb. 79: Oszillatorschaltung und Netzteil. Die Bauart ist identisch mit den Schaltungen, die bei einfachen Zweikanalmessungen verwendet wurden.

angepasst. Hervorzuheben sind die drei Potentiometer durch welche Amplitude (Signalverstärkung), Phase (Wellenkorrelation) und Frequenz verstellt werden konnten.

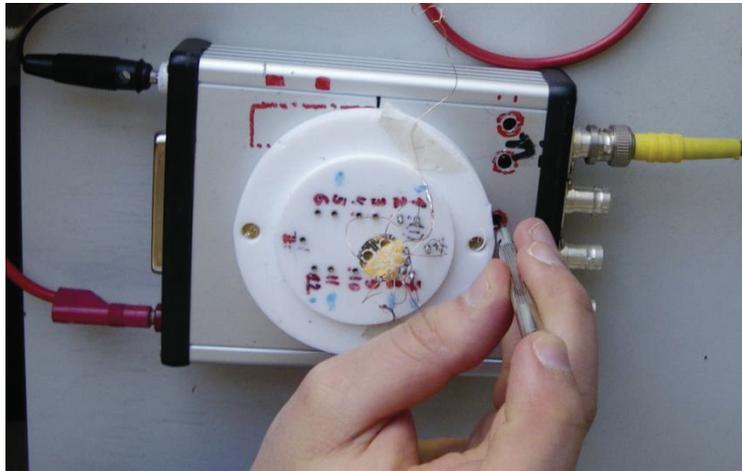


Abb. 80: Justieren der Potentiometer im montierten Zustand

Im gezeigten Foto, Seite 78, Abb. 79, sieht man auf der rechten Bildseite das Netzteil, welches die Stromanbindung und die Sicherung der Schaltspannung ermöglichte. Die Stromanschlüsse wurden an der Switchbox befestigt. An der linken Seite der Schaltung sieht man die induktive Spule und die Kapazität für den Resonanzschwingkreis. Im unteren Bereich sind die Signalkabel. Das schwarze Kabel quer über das Bild ist der Minuspol und das graue Kabel rechts der Pluspol der Schaltung. Links unten sieht man einen metalldraht nach unten gehend, welcher die Erdung mit dem Gehäuse verbunden hat. Im oberen Teil sieht man eine Styroporstück, das eine dämpfende und distanzhaltende Funktion erfüllte, um die Schaltungsplatine in Ihrer Lage zu fixieren und Schläge abzdämpfen. Die roten Kabel im Bild verbanden die Erdungen und die Widerstände und Kapazitäten der Schaltung sind als braune und beige Quader im Bild erkennbar. Die kleinen schwarz-roten Bauteile im Bild sind Dioden, die eine Spannungsbegrenzung bringen sollten. Das elektrische Schaltbild der Oszillatorschaltung ist in Abb. 81 dargestellt. Die größten Bauelemente sind die ICs, die im Symbol einer Diode sehr ähnlich sind. Die Operationsverstärker sind als Dreieck dargestellt. Die Potentiometer sind an den Pfeilen über den Widerständen zu erkennen und der Quarz ist als

hellblaue Doppelkapazität dargestellt. Der Resonanzkreis ist klar erkennbar und liegt etwa in der Mitte des Schaltplanes neben dem Quarz.

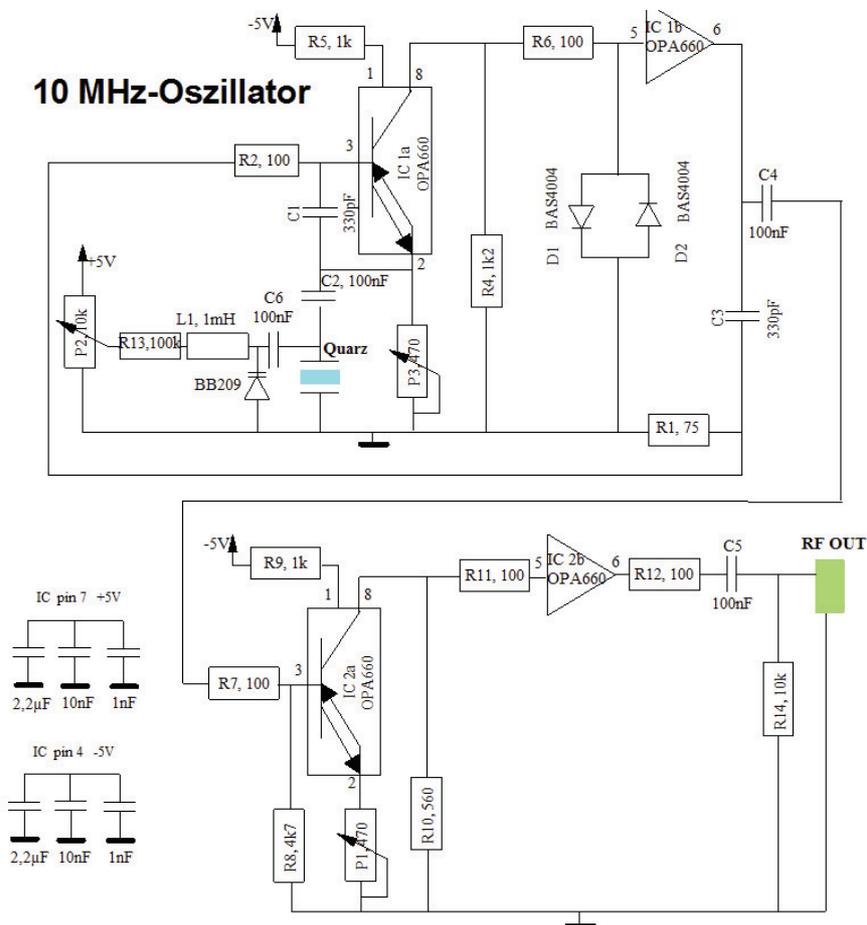


Abb. 81: Elektrisches Schaltbild der Oszillatorschaltung

4.6.6 Konstruktion einer Teflonplatte als Aufsatz für die 12 Kanal Sensor Schaltung

Um mit die Quarze in einer geschlossenen Umgebung mit dem Analyten versorgen zu können, war es notwendig wie in anderen Messaufgaben eine geschlossenen Kammer um die Quarze zu konstruieren. Um möglichst hohe Dichtigkeit und chemische Resistenz zu erhalten wurde als Material Teflon gewählt. In die Teflonform wurden Bohrungen gemacht, um Erdungen und Kontaktpins anzuschließen. In weiterer Folge wurde eine Anschlussmöglichkeit mit einem 15 Pin Stecker geschaffen, um einen raschen Wechsel der Einheit zu ermöglichen, ohne Lötarbeiten durchführen zu

müssen. Die Konstruktionszeichnung für die Teflonplatte befindet sich im Anhang. Die Fräsung für die Montage des 15-Pin Steckers wurde von der Werkstätte durchgeführt, auch die Bohrungen für die Durchleitung der Anschlusskabel. Anbei Aufnahmen der Teflonplatte. Die fertige Platte wurde auf den Aluminiumdeckel des 12-fach Switch geschraubt und damit fixiert. So war es möglich eine stabile Unterlage zu generieren und die Kabelwege (Antennenwirkung) gering zu halten.



Abb. 82: Teflonplatte mit Steckpins im fertig montierten Zustand am Deckel des Switchgehäuses.

4.6.7 Konstruktion der Quarz-Platinenplättchen (als Halterung und Schutz für die fertigen Quarzsensoren)

In weiterer Folge wurden noch Platinen-Plättchen aus Leiterplatten konstruiert, die es ermöglichten den Quarz in ein Platinenplättchen mit einer Kreisrunden Ausnehmung einzulöten und dann auf eine Verbindung zu stecken, damit auch der Quarz, der sehr filigran und zerbrechlich war, nicht ständig gelötet werden musste, wenn man ihn von der Platine nahm, auf diese Weise wäre die Handhabung der Quarze wesentlich verbessert worden. Diese Plättchen hatten eine den Elektroden und den Erdungen am Quarz entsprechende Anzahl an Leiterbahnen, welche an nahen Positionen zu den Quarzkontakten am Kreisausschnitt endeten und von dort nach unten zur Anschluss-Stelle des Platinenplättchens liefen.

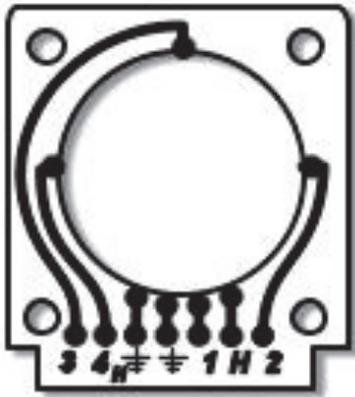


Abb. 83: Platinenplan für die Leiterplatte

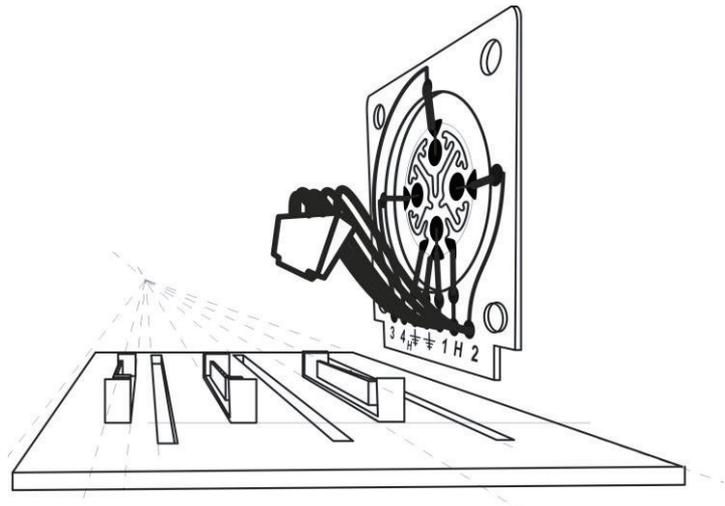


Abb. 84: 3D Konstruktionsplan für die Anbringung der Quarzhalterungsplatte auf einer Steckplatine mit SATA II Anschlußkabel (diese finden in PC's Anwendung)



Abb. 85: Leiterplatte im fertigen Zustand mit Quarz in 3D Darstellung mit PC gerendert

In weiterer Folge wurde eine Steckplatine konstruiert, die diese Plättchen mit SATA II Kabeln verbinden konnte und die entsprechende Steckplätze für die Quarz-Platinen hatte. So konnte ein hervorragend leitendes und leicht handhabbares Stecksystem für die Quarzsensoren entwickelt werden, das einen raschen Wechsel und eine gute Wartbarkeit garantierte. Auch konnten die Quarze so leicht verstaut werden ohne dass die Beschichtungen in Mitleidenschaft gerieten und eine Beschriftung um welche Beschichtungen es sich handelte konnte auf der Rückseite der Platinenplättchen ebenfalls vorgenommen werden.

Aufsatz auf Switch-Gehäuse und Bohrungen für die Potentiometerschrauben zur Justierung der Schwingungsparameter.

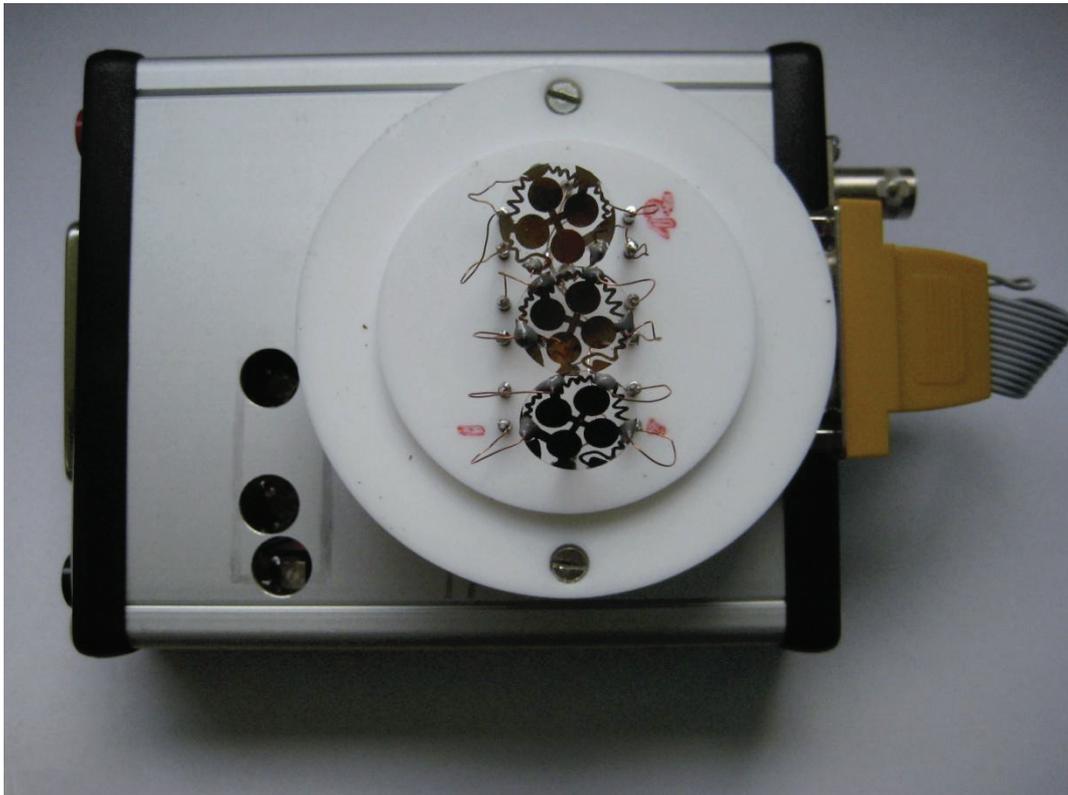


Abb. 86: Der Fertige 12-fach Switch mit Teflonplatte und bereits verlöteten Quarzen. Der Switch war ein funktioneller Prototyp, und die verwendeten Quarze waren die ersten entwickelten vier Elektroden-Designs.

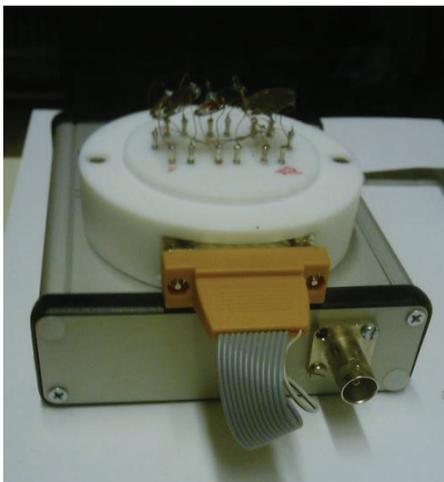


Abb. 87: Switchbox mit frei schwingend angelöteten Quarzen. Der Prototyp wurde mit diesen Quarzen auf Funktionalität geprüft.

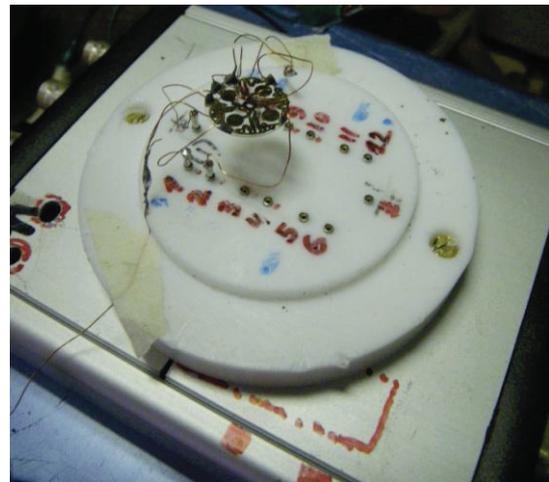


Abb. 88: fertig durchgetesteter Switch mit Aztekenquarz im Testversuch. Die ersten Frequenzauslesungen fanden ohne Polymerbeschichtung statt.

4.7 Mess- und Steuerungssoftware für den Sensor-Array: Programmversion 1.09 (LabView)

4.7.1 Anforderung

Der Messprozess und die erwünschten Frequenzdaten waren der Ausgangspunkt für die Planung des Programms. Ausgehend von zwölf gleichwertigen Signalen, wobei ein Signal als Referenzsignal eingestellt werden kann, musste die Software:

- Die Frequenzabfrage steuern, sodass ein Kanal nach dem anderen an die Oszillatorschaltung gekoppelt wird.
- Den Referenzkanal von den Kanälen abziehen, um generelle Veränderungen, die alle Quarze gleich betreffen abzuziehen.
- Alle Kanäle in eine Datei speichern, bereits während der Messung
- Kommentare in eine Log-Datei speichern um Veränderungen im Messvorgang, durch die messende Person zu notieren, um eine Nachvollziehbarkeit zu gewährleisten.
- Eine zyklische Zeitgesteuerte Messung ermöglichen
- Die Differenzen zwischen den unterschiedlichen Elektroden aufnehmen und herausheben.
- Eine optische Darstellung der einzelnen Kanäle ermöglichen.
- Die Geräte erkennen und zuordnen können.
- Eine leichte Bedienung und Robustheit vorweisen.
- Auf jedem Windows-PC lauffähig sein.
- Per USB-Anschluss die Kommunikation mit den Geräten aufnehmen.
- Pausen zur Änderung der Messungsbedingung während der Messung ermöglichen

4.7.2 Programmablauf

1 Steuerung der Messung

1.1 Gerät-Einstellung

1.2 Auswahl der auszulesenden Kanäle in Anzahl und Reihenfolge

1.3 Messintervall variierbar

1.4 Messung pausieren

1.5 Starten

1.6 Stoppen

2 Datenverarbeitung

2.1 Auslesen der Frequenzdaten

2.2 Abziehen der Referenzelektroden-Werte

2.3 Daten in Datei

2.4 Speicherung der Messdaten

2.4.1 Zeit

2.4.2 Kanal

2.4.3 Frequenz

2.5 Speicherung von Notizen zum Messverlauf

2.5.1 Zeitpunkt

2.5.2 Text

3 Zeitmessung

4 Darstellung

4.1 synchrone grafische Anzeige aller Messkanäle in einem Graphen

4.2 separate Anzeige des Referenzkanals

4.3 Anzeige der aktuell gemessenen Frequenz in Hz

4.4 Anzeige des aktuell gemessenen Kanals

4.5 Anzeige Messdauer

4.6 Anzeige der Intervalllänge

4.7 Anzeige des Status des Programmes

4.7.1 Läuft

4.7.2 Pausiert

4.7.3 gestoppt

4.7.4 Fehler

4.8 Steuerungselemente

Die Sequenzfolge des gesamten Programms in einem Steuerungsabbild dargestellt:

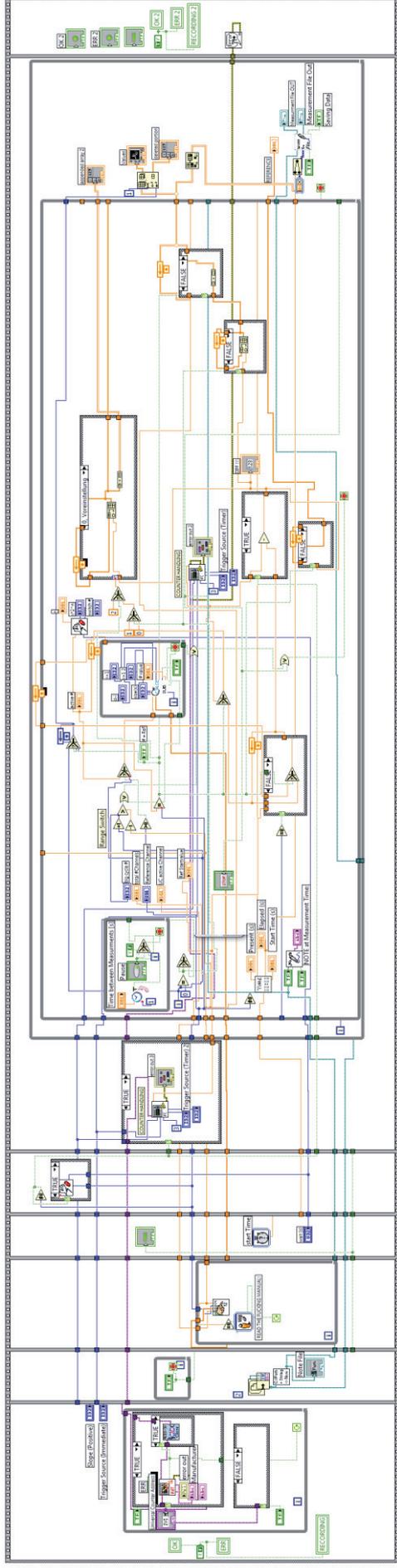


Abb. 89: Gesamtansicht der Applikation im endgültigen Zustand und getestet, laufend in Betrieb. Diese Darstellung kann aufgrund der tatsächlichen Länge innerhalb der regulären Monitorbreite nicht angezeigt werden und erstreckt sich über drei Monitorbreiten. Es sind hier vor allem die durch vertikale Balken gekennzeichneten notwendigen Prozessabschnitte zu sehen. Die grauen Kästchen entsprechen Bedingungsschleifen oder Zyklen

4.7.3 Ablaufdiagramm

Um für übersichtliche und nachvollziehbare Programmierung zu sorgen, wurden die Abläufe in einzelne Handlungsabschnitte zerlegt. Auf diese Weise konnte durch primitive Einzelaktionsfolgen, eine Vielzahl früher komplexer Probleme bei der Gerätekommunikation und -inbetriebnahme sowie zugehörige Fehlermeldungen vermieden werden. Ebenso wurde beim Messen und Steuern vorgegangen.

4.7.4 Initialisierung

Die Initialisierung dient der Herstellung der Gerätekommunikation und des Ändern des Messgerätstatus auf „Remote“. Ist das Gerät in diesem Zustand wird es ausschließlich über die Software angesprochen und kann manuell nicht mehr beeinflusst werden. Um Fehler durch manuelle Bedienung auszuschließen. Dazu müssen jedoch alle Instanzen des Gerätes definitiv auch in Form von Hardware verfügbar sein. Nicht existente Verbindungen sollen aus den Speichern gelöscht werden, bzw. per Software überprüfbar und entfernbar sein.

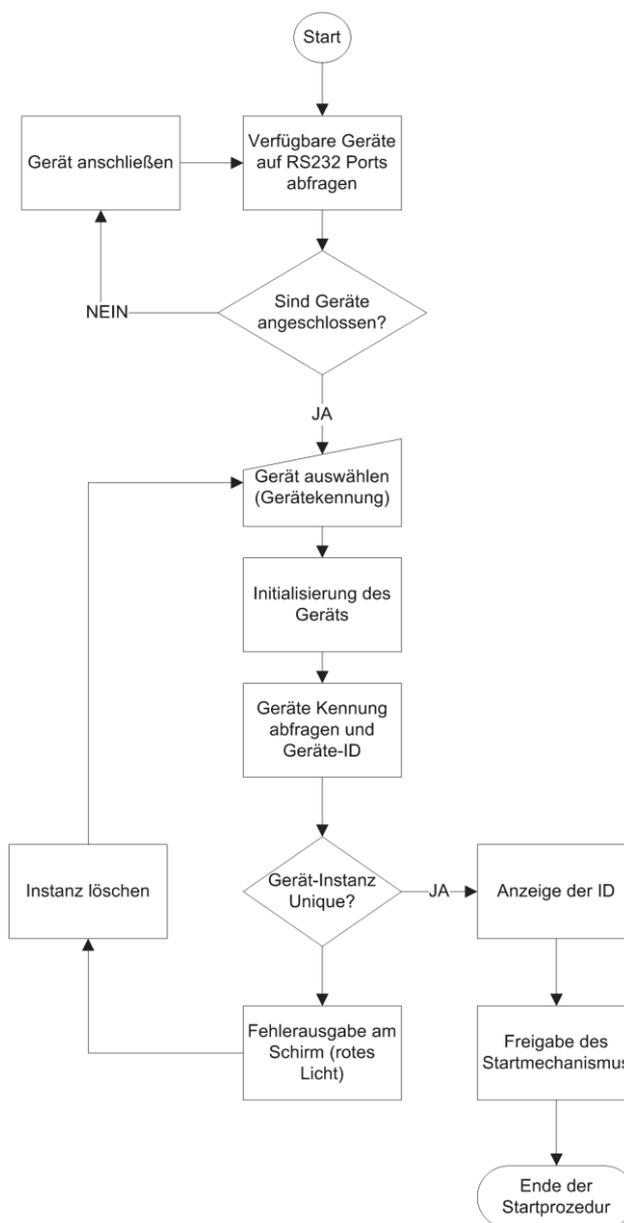


Abb. 90: Ablaufdiagramm der Initialisierungslogik für jeweils ein Messgerät. Diese Logik kann für eine beliebige Anzahl an Geräten angewendet werden und so modular in weiteren Programmen verwendet, die über GPIB/IVI-Schnittstellen angesprochen werden.

4.7.5 Userlogik

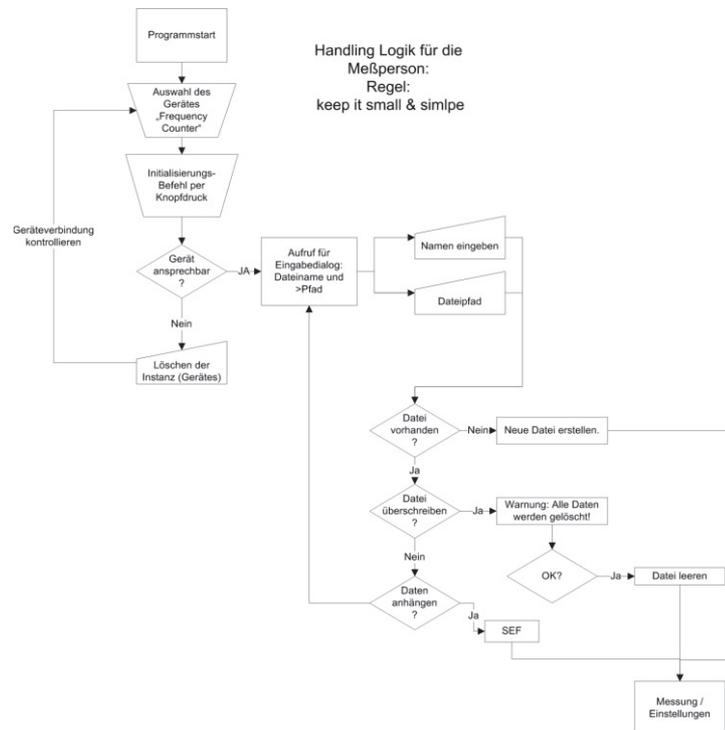


Abb. 91:: Ablaufdiagramm für den Benutzer des Programms - Geräteinitialisierung

4.7.6 Auswahl der Messkanäle:

Die Kanalwahl erfolgt über eine grafische Benutzeroberfläche. Dabei werden die verwendeten Kanäle aktiv geschaltet. Auch ein Referenzkanal kann ausgewählt werden.

4.7.7 Programmstruktur

4.7.7.1 Start – Initialisierung

Bei Programmstart lief bereits die erste Abfrageschleife an, in der die Kommunikation mit den Geräten sicher gestellt wurde. Dazu war es notwendig in der

KANAL-AUSWAHLVERFAHREN

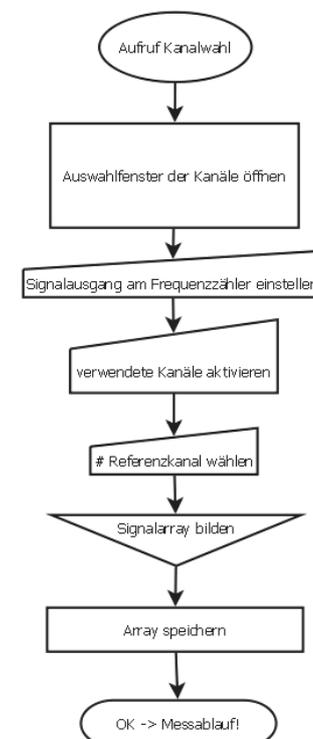


Abb. 92: Lineare Folgenabbildung der Kanalwahl des Sensorarrays

Bedienoberfläche, nachfolgend kurz GUI genannt, die entsprechende Geräteadresse auszuwählen, die vom Programm aus den zur Verfügung stehenden Verbindungen ausgelesen wurde.

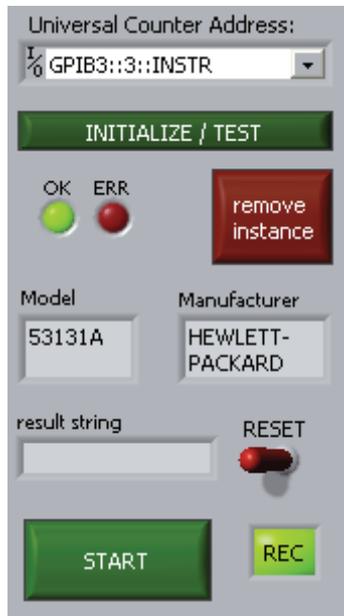


Abb. 93: Startphase des Programms, hier werden Geräteverbindungen erstellt und getestet, sowie notwendige Treiber geladen.

Zu diesem Zweck wurde in der Programmlogik eine ganze Abfolge von Prozessen durchgeführt. Zuerst wurden im Systemspeicher eventuell noch existierende Variablen gelöscht, die aus vorherigen Anwendungen des Programmes stammen hätten können und nicht vollständig entfernt wurden, diese hätten einen negativen Einfluss auf den Verlauf des Programmes haben können, wie Gerätewerte falsch zu übermitteln oder Zustandsvariablen des Programmfortschritts zu blockieren. Auch Fehlervariablen wurden gelöscht und neu initialisiert. Dann erfolgte die Abfrage des Geräts über Benutzerauswahl. In einem für den

Benutzer einfach gehaltenen „Dropdown“ Menü wurde das entsprechende Gerät gewählt und damit der Kontrollprozess in Gang gesetzt. Wie vorab erwähnt las das Programm die Geräteinstanz des Frequenzzählers aus und kontrollierte die Verfügbarkeit, sichtbar in Abb. 95. Die Untere Kontrollschleife überprüfte den Counter-Zustand und fragte die ID (Identifikationsnummer) des Frequenzzählers, sowie die Herstellerinformationen ab und gab diese am Monitor wieder aus. Die Darstellung der Benutzeroberfläche ist in Abb. 93 dargestellt. Hier sieht man die Auswahl und die Ausgabefelder. War die Geräteinstanz neu, so wurden diese Werte in die Substring-Variablen übergeben und die Angaben erschienen in der Ausgabe. War das Gerät jedoch nicht verfügbar, dann wurde eine Fehlermeldung weitergegeben, je nach Fehler (falsche Instanz, Gerät nicht ansprechbar) wurde dann die Option geboten die nicht mehr existierende Geräteinstanz zu löschen oder das

Gerät anzuhängen. Gelang die Initialisierung, dann konnte die Messung gestartet werden. Dieser Vorgang lief innerhalb von drei Kontrollschleifen ab. (Siehe Abb. 95)

Der Reset-Kippschalter dargestellt in Abb. 93 diente zur Vorgabe der „Überschreib-Einstellungen“ der Datei in welche die Frequenzen geschrieben werden konnten. War er aktiv wurden alle bereits geschriebenen Datensätze wieder gelöscht.

Der Schalter wurde aber erst nach

Start der Messzyklen abgefragt. Sicherheitshalber gab das Programm aber ein Warnung aus, welche die Messperson davor bewahrte ungewollt Daten zu löschen. Die Adresse des Frequenzzählers wurde in der IVI Schnittstelle übergeben. Über die VISA Eingabeadresse, die zu einem Array geformt wurde gelangte man über die Zerlegung der Information in kleinere Pakete zur GPIB-Adresse, sowie zur Instrumenten-ID und der Buskanalnummer, welche dann im Format einer Zeichenkette ausgegeben wurden. In ist dies bereits grafisch leicht nachzuvollziehen, wie die Geräteinformationen ausgelesen und übergeben werden.

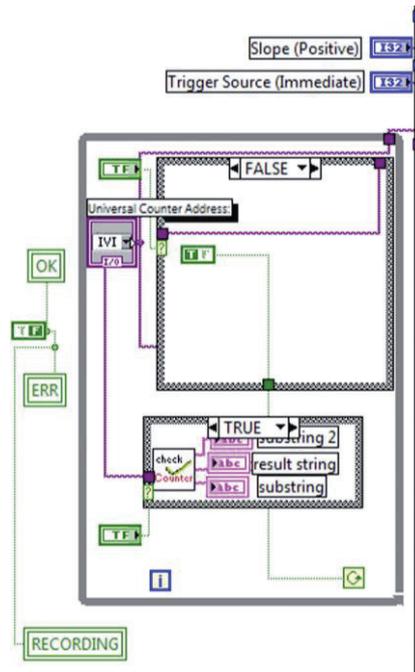


Abb. 95: Startphase des Programms, hier werden Geräteverbindungen erstellt und getestet, sowie notwendige Treiber geladen.

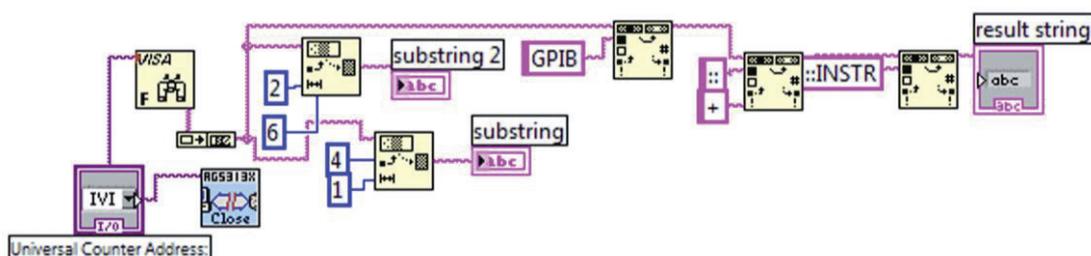


Abb. 94: Logik-Darstellung der Schließung einer Geräteschnittstelle.

In Abb. 98 ist die zugehörige grafische Benutzeroberfläche. Die Geräteadresse wurde links oben ausgewählt, aus den vom System vorgeschlagenen Verbindungen. Recht daneben befand sich die Ausgabe der Geräteerkennung, darunter eine Warnleuchte, falls die Initialisierung/Auswahl des Geräts fehlgeschlagen wäre. Darunter war ein Eingabeknopf, der für die Übernahme der gewählten Daten diente. Unter diesem wiederum befanden sich eine Fehlerausgabe, die Ausgabe der Geräteherstellerdaten und die Modellinformation. Diese Oberfläche wurde in der Endversion jedoch nur teilweise in einem zusätzlich erstellten Oberflächenelement angezeigt, da diese für den Anwender nicht von Bedeutung waren.

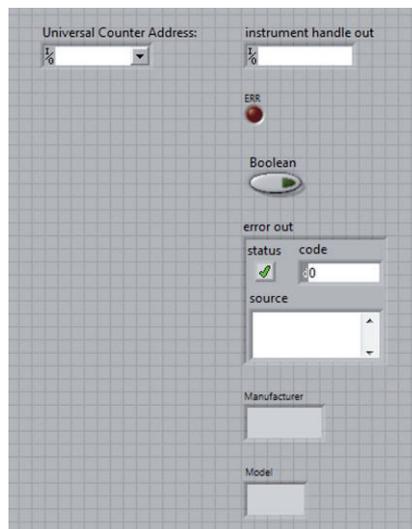


Abb. 96: Oberflächenelemente des Programmes für die Initialisierung der Messgeräte.

In der Geräteinstanzierung wurden folgende Abläufe koordiniert, die in Abb. 97 dargestellt sind. Der Agilent Treiber für den Frequenzzähler Agilent 5313a wurde über die Schnittstelle geladen. Um dies zu erreichen mussten der Resourcename, einige Instanzierungsvariablen und ein 512 Stellen umfassendes Signalarray und die Gerätebefehlszeile (im Bild als ‚Option String‘ angeführt) an die Schnittstelle übergeben werden. In der Abbildung ist der Fall dargestellt, wenn ein Fehler in der Geräteansprache existiert. Dann wurde nämlich in der Schleife unten, die dann auf TRUE gesetzt wurde, eine Fehlermeldung erzeugt, die eine Rückverfolgung der Fehlerquelle ermöglichte und damit die Behebung erleichterte. Im Falle der

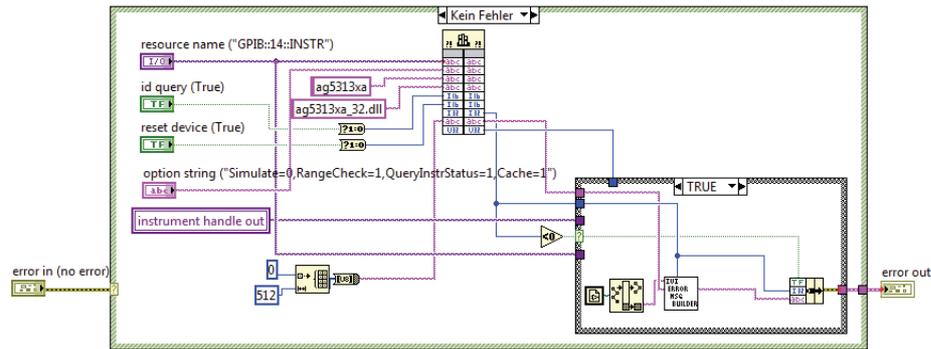


Abb. 97: Logik-Darstellung der Initialisierung der Geräteschnittstelle mit Fehlerüberprüfung.

fehlerfreien Instanziierung wurde wie in Abb. 98 dargestellt das Gerät über die Schnittstelle der IVI Library angesprochen.

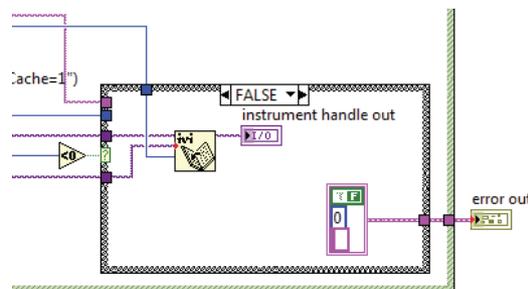


Abb. 98: Logik-Darstellung der Initialisierung der Geräteschnittstelle im Fall der Fehlerfreiheit.

4.7.7.2 Dateiaufruf

Konnte das Gerät korrekt erkannt werden erfolgte die interne Adressierung. Damit wurde der Zyklus für die Geräteansprache geladen. Im Fehlerfall der Fehlercode ausgegeben. Verliefe dieser Schritt korrekt folgte der eigentliche Start des Programmes. Der Aufruf der Abfrage von Speicherort und Name der Datei in die geschrieben werden sollte, ist dabei der erste Schritt, sobald der Startknopf (siehe Abb. 93) angeklickt wird. Dann leuchtet auch die Anzeige, dass die Daten

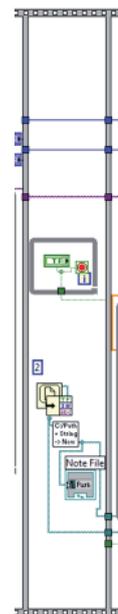


Abb. 99: Steuerung für den Programmstart und den Dateiaufrufdialog

aufgenommen werden in Form des grünen REC Signals. Programmiertechnisch entspricht dies der Abb. 93. Wobei der grüne Schalter dem Startknopf und der darunter befindliche Teil dem Dateiaufrufdialog entspricht.

4.7.7.3 Kanalwahl

Wurde der Dateiname gewählt und der Speicherpfad eingegeben, erfolgte die Auswahl der Anzahl und Nummer der Kanäle. Hierzu wurde ein neues Fenster aufgerufen in dem die Kanäle abgebildet wurden. Der Benutzer konnte die Kanäle dann grafisch aktivieren.

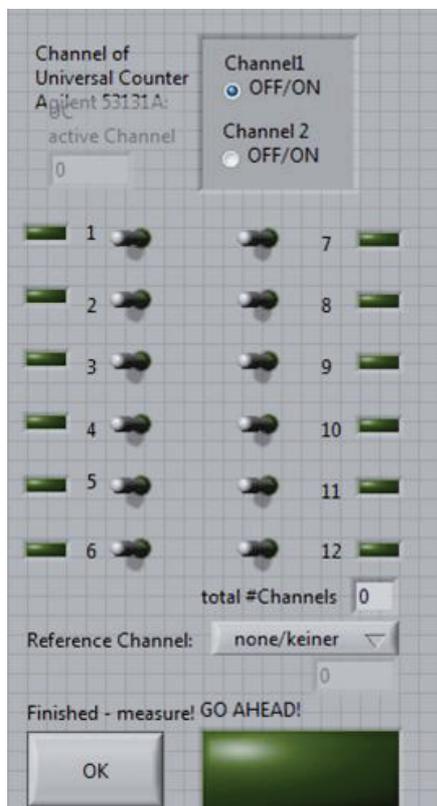


Abb. 101: Auswahl der Kanäle in der GUI.

Wie in der Abbildung ersichtlich erfolgte die Auswahl durch aktivieren der jeweiligen Position und wurde durch eine grüne Aktivlampe angezeigt. Gleichzeitig konnte auch der Eingangskanal des Frequenzzählers ausgewählt werden. Am unteren Ende der Eingabe befand sich dann ein Dropdown-Menü, das die Auswahl des Referenzkanals ermöglichte. Darunter konnte die Auswahl mit OK bestätigt werden, wodurch das Programm mit dem ersten Messzyklus startete. Das Fenster der Benutzeroberfläche wurde dabei

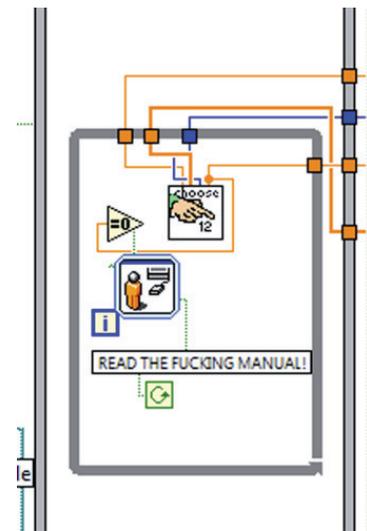


Abb. 100: Schrittfolge Kanalsauswahl

geschlossen. Die folgenden Grafiken erklären den Programmhintergrund zu der Benutzeroberfläche. Da die Auswahl der Kanäle mit mehreren logischen Abläufen verknüpft war und eine Abfrageschleife durchgeführt werden musste, die sicherstellte, dass die Auswahl auch stattfinden konnte. Dazu wurde eine

Eingabeaufforderung generiert, die so lange aktiv war bis durch das oben genannte Startsignal per OK Knopf die Eingabe beendet wurde. Um die Auswahl zu ermöglichen wurde eine Arrayverwaltung angelegt. Siehe folgende Grafik in Abb. 102:

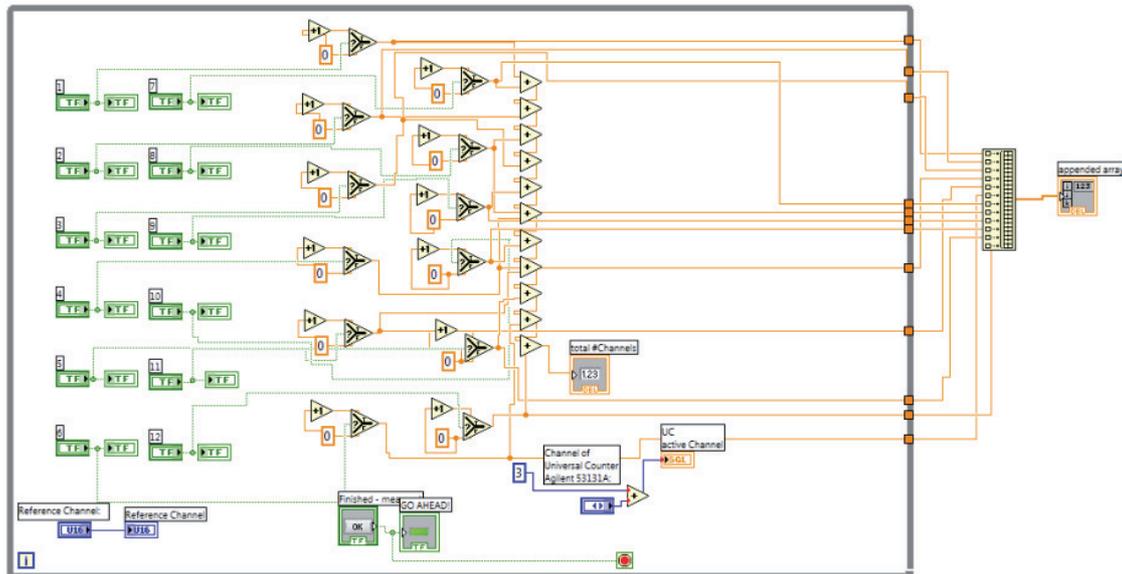


Abb. 102: Kanalauswahl – Logik.

Die grünen *TRUE/FALSE* Schalter sind die Auswahl-Kippschalter, werden diese aktiviert, wird ein Array aus einer Zahlenreihe gebildet, der entweder Null oder Eins sein kann. Dieser Zahlenarray wird im Programm die gesamte Messzeit über gespeichert, da er die Information für die Steuerung beinhaltet. Die blauen Variablen stehen für die Kanalwahl am Frequenzzähler, sowie für die Wahl des Referenzkanals, der als Indikator für generelle Frequenzänderungen verwendet wird, die alle Kanäle gleichzeitig betreffen wie Temperatur-, Feuchte- oder Druckänderungen. Die Anzahl der aktivierten Kanäle wurde dann ebenso ausgegeben wie die Nummer des Referenzkanals. Die Kanalauswahl wurde in den *Appended Array* übergeben und dieser wurde dann mit einer Arrayverarbeitung behandelt. So konnten die Kanäle durchgeschaltet werden. Für das Schalten der Kanäle wurde eine eigene Applikation geschrieben, die Channel-Switch Applikation. Die GUI entsprach einer einfachen Anordnung von Knöpfen für die Aktivierung der Kanäle. Im Hintergrund wurden für die Übergabe an die entsprechende Schnittstelle der RS-232 Verbindung die

Schaltungsnummern berechnet. Dazu wurden die binären Codes addiert. In den folgenden Abbildungen sind GUI und Logik ersichtlich:

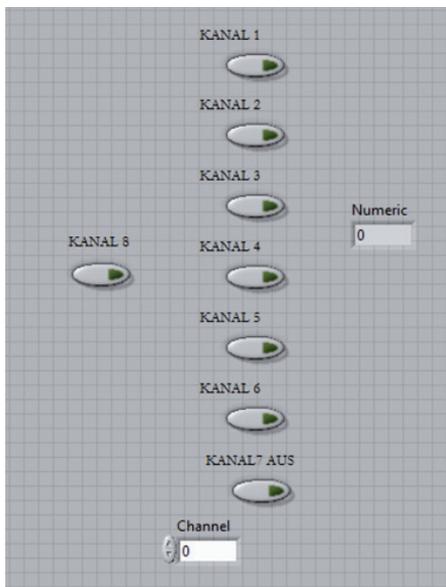


Abb. 103: Oberfläche des RS-232 Kanalwahl Unterprogramms

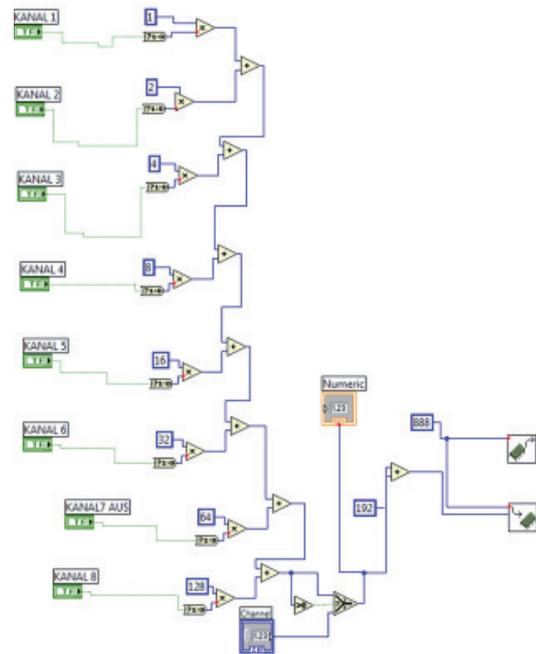


Abb. 104: Logik der Kanalsteuerung für RS-232

Die Verarbeitung der ausgewählten Kanäle erfolgte durch die Weitergabe der Array und Variablendaten an die Handlungseinheiten im weiteren Verlauf des Programmes. Ein Array-Verarbeitungsprogramm bereitete dabei die Schaltungsinformationen für die Handhabung mit dem Switch auf.

4.7.7.4 Array-Handling

Das Programm, das hier erstellt wurde, diente dem stufenweisen Auslesen der Kanaldaten für das zyklische Durchschalten der Kanäle während des Messvorgangs. Für diesen Zweck wurde wie zuvor in der Kanalauswahl ein Array aus den Daten erstellt, was bedeutet, dass die Kanäle, deren Reihenfolge, der Referenzkanal und die damit verbundene Markeierung, programmiertechnisch *FLAG* genannt übergeben werden mussten. Der Array stellte dann die Daten in einer Speichervariablen für die spätere Verarbeitung zur Verfügung und ermöglichte so eine sehr rasche

Datenübergabe. In der angeführten Grafik ist sowohl die GUI als auch die Logik der Arraykonstruktion abgebildet. (Abb. 105) Die Kernfunktion bestand darin die Arraygröße den tatsächlich genutzten Kanälen anzupassen und den jeweiligen Kanal mit der entsprechenden Frequenz versehen zu können. Zyklus der Messung wird dann z.B.: ein reduzierter Array ausgelesen.

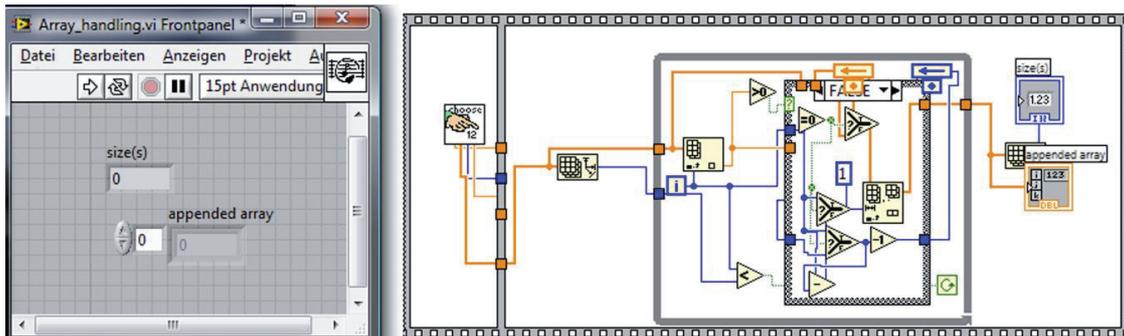


Abb. 105: GUI und Logik in der Array-Verarbeitung. Hier werden die Daten von der Kanalauswahl übergeben und in einen gesammelten Array zusammengestellt.

Im Der Array wird bei jedem Durchgang einmal durchlaufen. Die aktuelle, neue Größe des Arrays, also die Anzahl der gespeicherten Positionen wird dann wieder ausgegeben.

4.7.7.5 Start der Zeitmessung

Der nächste Schritt war der Aufruf der Startzeit und der Zyklendauer. Die Zyklendauer wurde in Sekunden angegeben und stand für die Wartezeit die zwischen dem Umschalten des Kanals und dem nächsten ausgelesenen Frequenzsignal verging. Ausschlaggebend für die Programmierung dieser Wartezeit war die Tatsache, dass bis zur Einstellung der Resonanz des Quarzes nach der Anregung etwa drei bis fünf Sekunden vergehen konnten. Die Anzeige für den Start der Messung wird auf *ON* gesetzt und damit grün in der Bedieneroberfläche. Mit diesen Startwerten geht die

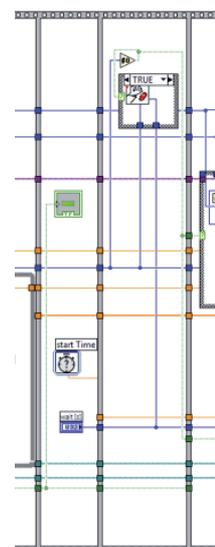


Abb. 106: Startzeit, Wartezeit, Referenzfrequ.

Applikation in den nächsten Schritt, der für die Messung der essentiellste war.

4.7.7.6 Auslesen des Referenzkanals als Basisfrequenz

Um einen Großteil ungewollter globaler Frequenzschwankungen herauszufiltern, wurde eine Referenzelektrode bestimmt, deren Basisfrequenz und Änderungen für Korrekturmaßnahmen während und nach der Messung herangezogen wurde. Dadurch konnten Basislininedrift, sowie Einflüsse durch Temperatur, Druck und Feuchtigkeit reduziert bis vermieden werden. Dazu wurde der Switch vor dem ersten Messzyklus bereits auf den Referenzkanal gelegt, gleichgültig an welcher Position dieser sich befand. Wie in Abb. 106 ersichtlich ist in der zweiten Schrittspalte der Aufruf der Switch Subroutine, die den Kanal wechselte. Einzig wenn kein Referenzkanal gewählt wurde, blieb diese Anweisung aus, bzw. ohne Wirkung auf die Reihenfolge der Kanäle. Es war als möglich bei Beginn der Messung auch ohne Referenz eine Messung einzustellen.

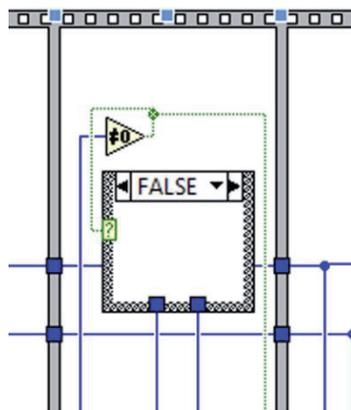


Abb. 107: kein Referenzkanal

Womit es dann möglich war diesen Kanal der ersten Auslesung aus dem Frequenzzähler zur Verfügung zu stellen. Damit wurde der wichtigste Schritt der gesamten Messung begonnen. Die erste Datenaquisition der Messung, welche natürlich nur stattgefunden hat, wenn der Referenzkanal aktiviert war, da sonst sofort mit der Messung begonnen worden wäre.

automatisch Eins hinzugezählt, das bedeutet die minimale Messzeit lag bei einer Sekunde. Was dazu führte, dass selbst bei Einkanalmessung eigentlich der minimale Abstand zwischen zwei Messungen nicht der minimalen Reaktionszeit des Frequenzzählers entsprach aber sicherstellte, dass die Messdateien bei längerer Messdauer nicht unermesslich anwuchsen und die Datenauswertung damit sehr viel leichter wurde.

4.7.7.9 Basisfrequenzmessung

Die Basisfrequenz der Referenzelektrode wurde über einen Aufruf der Frequenzzähler-Applikation durchgeführt. Dabei wurden der Applikation alle Parameter für die Messung übergeben und der Frequenzdatenwert zurückgeliefert

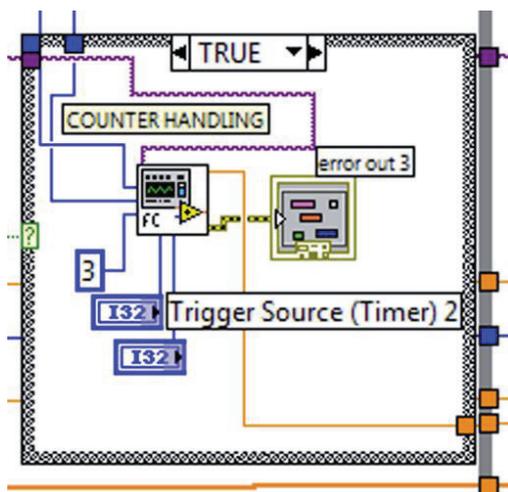


Abb. 110: Auslesen der Basisfrequenz bei Messungsbeginn

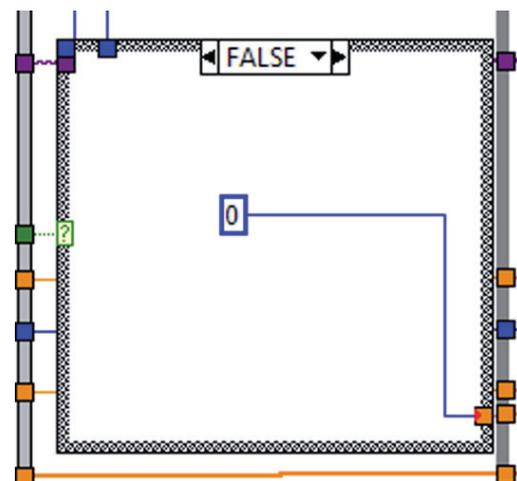


Abb. 111: kein Referenzkanal

Zu diesem Zweck musste der Frequenzzähler ausgelesen werden. Um dies zu erreichen wurde der Frequenzzähler via USB angesteuert. Dies wurde mit einer weiteren Subroutine erreicht. In dieser wurde die Verbindung zum Frequenzzähler geöffnet und die Voreinstellungen kontrolliert, waren die gewünschten Einstellungen vorhanden wurde der Wert der Frequenz ausgelesen. In allen anderen Fällen wurden die Parameter übermittelt und danach die Frequenz ausgelesen. Diese Subroutine

wird im nächsten Abschnitt dargestellt. Dieser Schritt wiederholt sich im Messzyklus immer wieder.

4.7.7.10 Auslesen des Frequenzzählers

Die Subroutine für die Frequenzbeschaffung teilte sich in Vorangaben und in eine weitere Unteroutine, die dann in wenigen Schritten, die geforderten Maßnahmen am Frequenzzähler durchführte und einen Messwert retournierte.

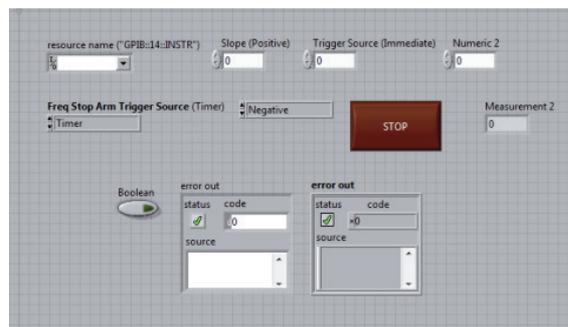


Abb. 112: GUI der Subroutine für das Auslesen des Frequenzzählers, diese Subroutine konnte in vielen Programmen in der Arbeitsgruppe so eingesetzt werden.

Wie in Abb. 112 ersichtlich ist wurde von der Applikation die IVI Geräteadresse erwartet, sowie der Kanal unter welchem die Frequenz ausgelesen werden sollte. Auch eine Stop-Funktion zur korrekten Beendigung des Auslesevorganges war vorhanden. Die unteren Felder sind für die Fehlerrückmeldung und –behandlung im

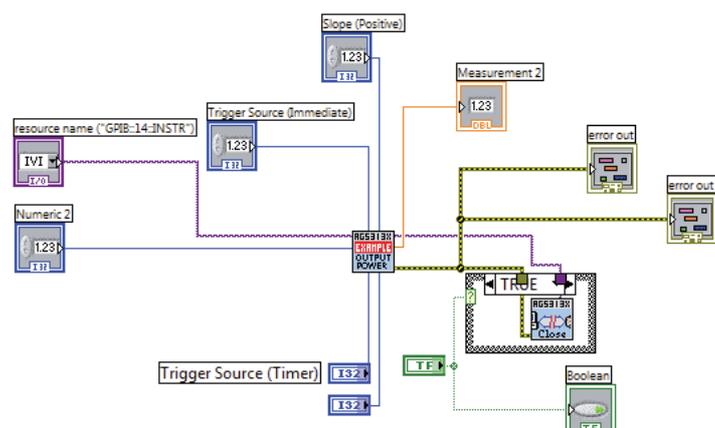


Abb. 113: Logik bei der Abfrage des Frequenzzählers. In der Mitte die Subroutine, rechts unten die Bedingung für das Schließen der Verbindung nach Messung.

Programm. Nicht systemkritische Fehler können so abgefangen und korrigiert werden, ohne dass die Laufzeitumgebung beendet werden muss und damit auch das gesamte Programm. Die in Abb. 113 gezeigte Logik gibt die Variablen wieder und die Art der Variablen. Sie zeigt auch, dass das Unterprogramm für die Steuerung der Frequenzzählerabfrage, das folgend noch im Detail erklärt wird die Verbindung zum Gerät immer wieder öffnete und schloss.

4.7.7.11 Subroutine der Frequenzzählerabfrage

Alle Variablen, die zuvor im Programmteil der Frequenzzählerabfrage übergeben wurden, fanden hier Anwendung. Der Reihe nach – zuerst wurde die vom Frequenzzähler verlangte Funktion – das Auslesen der Frequenz eingestellt. Dann wurde der Signal-Trigger justiert und auf den Startwert und Endwert eingestellt. Nun wurde der Trigger laufen gelassen und dabei ermittelte er die Frequenz am Eingang. Diese wurde im letzten Schritt ausgelesen. Dieser Wert seinerseits sofort als *Measurement-Variable* ausgegeben

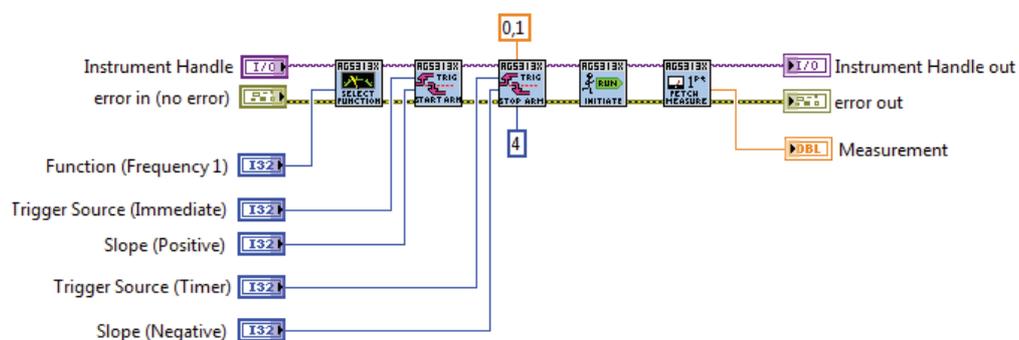


Abb. 114: Abfolge der Ausführungsschritte zur Abfrage der Frequenzen.

Nun schloss sich das Programm kaskadierend wieder rückwärts. Die Subroutine übergab die Werte an die Frequenzzähler-Applikation und diese wiederum an die Frequenzabfrageschleife im Messprogramm. Der Wert wurde im Programm übernommen. In diesem Fall handelte es sich wie eingangs erwähnt um den Wert der Referenzelektrode, diese wurde separat angezeigt, da sie den Grundwert für die Berechnung von Drift und globalen Messeinflüssen darstellte. Die so gewonnenen

Werte wurden in den Datenarray übergeben und dort weiter verarbeitet, wie später folgt. Mit der Initialmessung konnte nun letztendlich der generelle Messzyklus gestartet werden.

4.7.7.12 Messzyklus große Schleife

Die große Schleife beinhaltete die kleine Messschleife, die für jeden Kanal durchlaufen wurde, sowie die Anweisung für das Schreiben in die Speicherdatei und die Ausgabe der Daten am Monitor in zwei dynamischen Diagrammen. Erkennbar ist der Zyklus am grauen Rahmen in Abb. 115, der die Schleife darstellt. Der innere Zyklus, ebenfalls

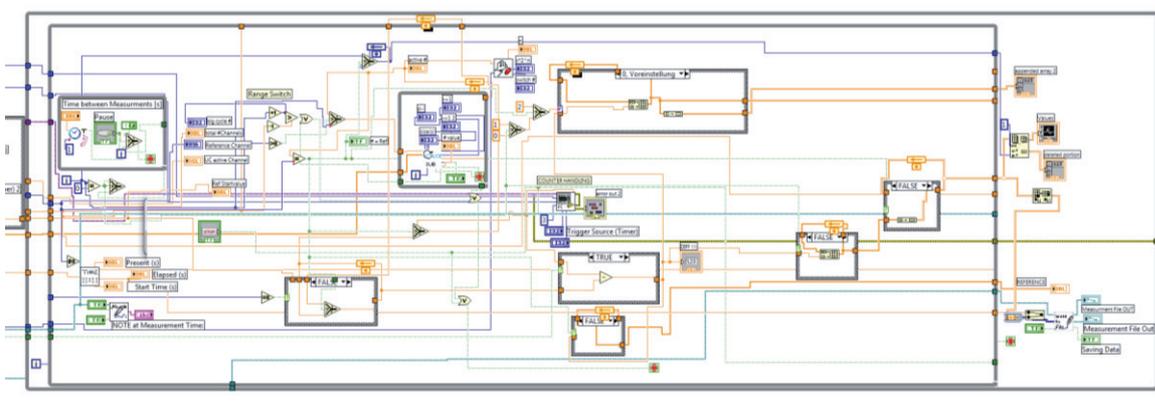


Abb. 115: äußerer Messzyklus mit Dateiaufruf zum Schreiben und Ausgabe der Daten am Monitor (rechts)

in einem grauen Rahmen dargestellt übergab dabei einen gesammelten Datenarray mit allen Messungen an den Äußeren. Auch erkennbar in Abb. 115 die Subapplikation zum Schreiben der Messdaten in eine Datei, sowie der Notizen in eine separate Datei, die automatisch mit dem Namen der Messdatei plus einem Notizzusatz versehen wurde, sodass hier eine eindeutige Zuweisung möglich war. Die Anzeige am Monitor wurde durch den Datenarray versorgt und nach jedem Durchgang aller angesteuerten Kanäle erneuert, was bei zwölf Kanälen mindestens eine Minute dauerte. Da der Referenzkanal in einer separaten Darstellung angezeigt wurde um dessen Tendenzen besser von den Messkanälen zu trennen, wurde ein sekundäres Diagramm am Bildschirmoberrand angebracht, damit eine Live-Verfolgung möglich wurde. Die GUI der Messapplikation ist in Abb. 116 dargestellt und zeigt alle Bereiche der Applikation. Oben die eben genannte Referenzfrequenz, unten den

Darstellungsbereich für die Kanalfrequenzen, gemeinsam mit Ihren unterschiedlichen Grundfrequenzen.

Links daneben das Eingabefeld für Notizen zur Messzeit, mit der Anzeige des Dateinamen und Pfades in welchem die Daten gespeichert wurden. Darüber die

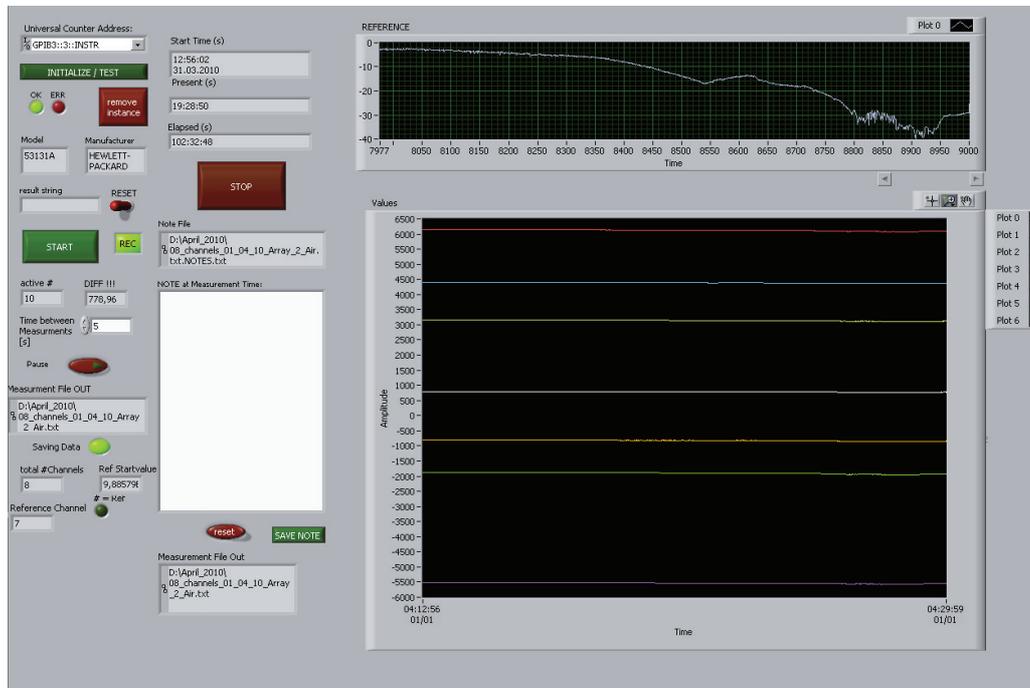


Abb. 116: GUI der gesamten Applikation. Die Darstellung zeigt die Bereiche, sowie die deutliche

Ausgabe des Namens der Messdatei, sowie die Zeitausgabe mit Startzeit und Startdatum, der aktuellen Zeit und der gemessenen Zeit. Am linken Rand die Anzeigen für die Wahl des Frequenzzählers wie zuvor erwähnt, sowie die Pausentaste für das Unterbrechen der Messung, die Anzeige der aktuellen Kanalnummer, die gerade ausgelesen wurde und die damit im Zusammen stehende Frequenzdifferenz zur Ausgangsfrequenz des Kanals. Eine grüne Anzeige – im Bild gerade aktiv links unten, zeigte, dass gerade die Frequenzdaten in die Messdatei geschrieben wurde. Sehr gut ersichtlich sind auch die leichten Fluktuationen in den Frequenzen, die während dieser Basislinienaufnahme mit gemessen wurden. Es wäre recht einfach möglich gewesen einzelne Kanäle in einem Popup-Diagramm darzustellen, dies hat sich jedoch als impraktikabel und unübersichtlich erwiesen. Während der Messung wurde die Datei in welche die Daten geschrieben wurden vom Programm blockiert um eine

Überschneidung bei der Datenaktivität zu vermeiden. Um die Schreibfunktion und die Notizspeicherung zeitlich zu synchronisieren, wurde eine kleine entsprechende Subroutine erzeugt.

4.7.7.13 Write data to file Subroutine

Diese Subroutine wurde mit vielen durch Agilent bereits mitgelieferte Routinen gesteuert. Das Augenmerk lag hier vielmehr auf der zeitlichen und datensynchronisierenden Funktion.

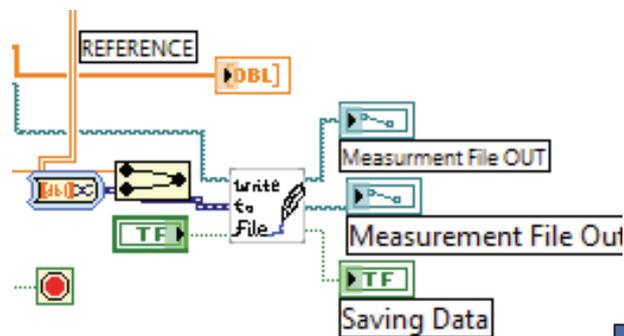


Abb. 118: write to file Subroutine

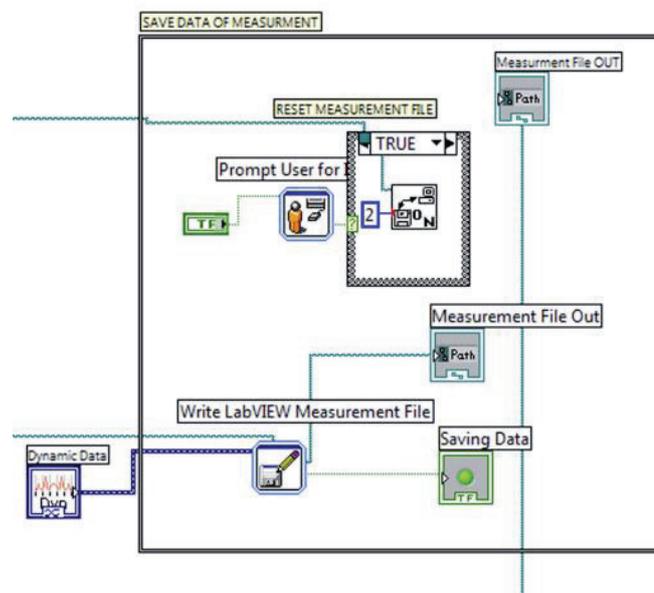


Abb. 117: Speicherroutine mit Funktion zum Überschreiben.

Die Daten wurden als Array übergeben und in die Datei geschrieben. Gleichzeitig wurde die *SAVING DATA* Variable auf Eins gesetzt und damit am Monitor ein grünes Feld aktiviert. Vor dem Schreiben wurde zusätzlich die Einstellung für das Überschreiben kontrolliert.

4.7.7.14 Innerer Messzyklus

Jeder einzelne aktivierte Kanal, wurde in dieser Schleife einmal ausgelesen. Dazu wurde die Zeit gemessen, ersichtlich im ersten Teil des Programmes links als *TIME* Subroutine, die aktuelle, vergangene und Startzeit zurücklieferte. Für die Zeit, die zwischen den Messungen liegen sollte, wurde einen eigene Schleife benutzt, die über eine kleine *TIMESTEPS* Subroutine eine wiederkehrende, voreingestellte Zeit

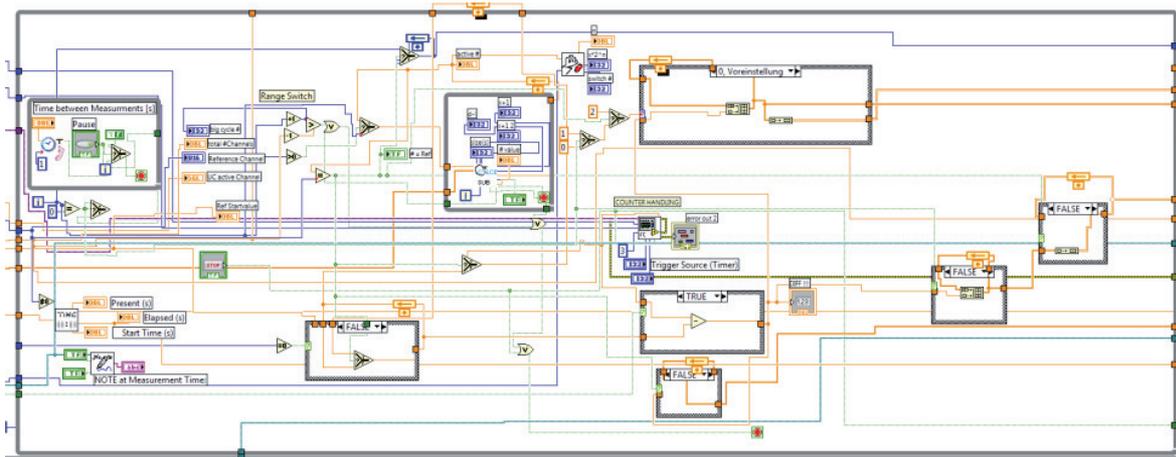


Abb. 119: innerer Messzyklus, von links nach rechts Zeitmessung und Warteschleife, Notizfunktion, Sekundärschleife, Frequenzmessung und Datenkontrolle.

zwischen den Zyklen generierte. Gefolgt von der Kanalausgabe, der Sekundärschleife als Zählwerk für die Anzahl der Kanäle, die abgearbeitet wurde, der SWITCH Routine und dem eigentlichen Auslesen der Frequenzen mit der FC Routine. Den Abschluss bildeten Überprüfungs- und Ausgabebedingungen, die im Zusammenhang mit den Messdaten und der Zeitmessung standen, um diese in die Richtige Reihenfolge zu bringen oder zu überprüfen. Am Ende dieses Zyklus wurden die Daten wieder der äußeren Messschleife übergeben.

4.7.7.15 Timesteps Applikation

Um eine definierte Schrittweite zu gewährleisten, wurde die TIMESTEPS Subroutine mit einer Schrittfolge versehen, in der im ersten Schritt ein Rundungsproblem gelöst wurde, das in der LabView Umgebung nicht durch vorhandene Unterprogramme möglich war. Dazu wurde die ROUND Subroutine erstellt. Mit den Ergebnissen der Rundungsberechnung erfolgte der zweite Schritt, eine Doppelschleife für die Zeitmessung und die Ausgabe der vergangenen Zeit, sowie einem Abbruch bei

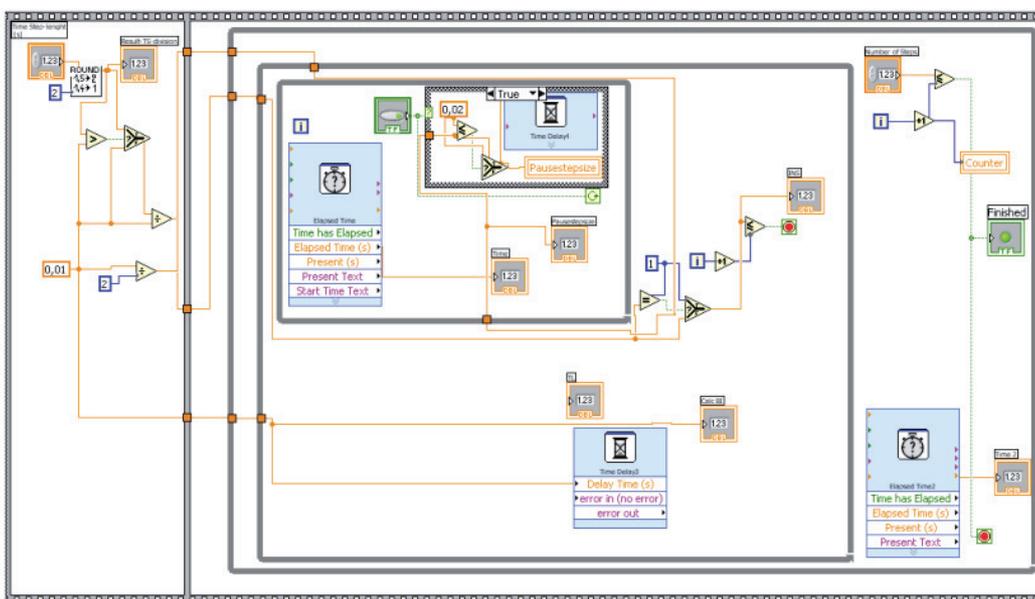


Abb. 120: Timesteps-Logik mit Rundungsapp., Zeitzyklus und Ausgabezyklus.

Erfüllen der Bedingung der vergangenen Wunschkdauer. Die Zeitmessung erfolgte dann anhand bereits vorhandener Unterprogramme von LabView, wie in Abb. 120 ersichtlich ist. Dabei sind die hellblauen Felder vorgegebene Programme, die bereits für die Zeitbearbeitung erstellt wurden.

4.7.7.16 Round-Subroutine

Wie bereits im vorigen Abschnitt 4.7.7.15 Timesteps Applikation erwähnt, wurde ein Rundungsproblem mit dieser Unterroutine gelöst. In der Abfrage wird ein Vergleich der Zahlengröße angestellt und das Resultat gerundet ausgegeben. Dadurch erhielt man eine Entscheidungsgröße für den nächsten Schritt in der Zeitschleifenabfrage.

4.7.7.17 Subcycle Subroutine

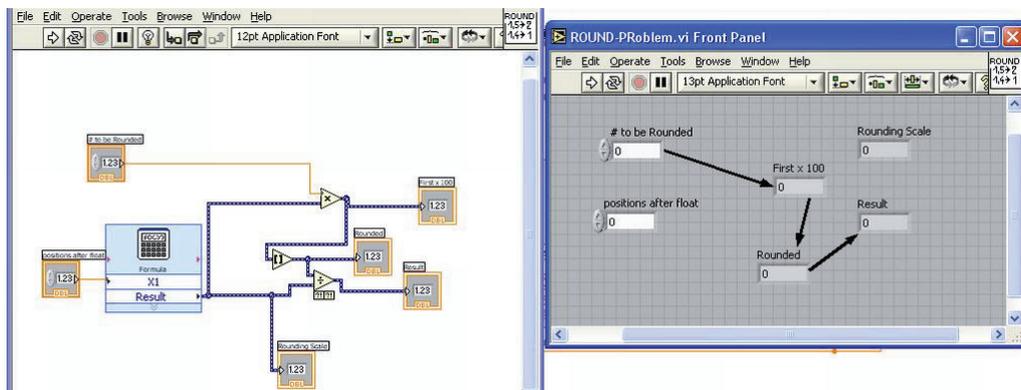


Abb. 121: Rundungsproblem des Modulo-Moduls gelöst mit einer Vergleichsrechnung. Links die Logik der Rechnung, rechts die Eingabeoberfläche.

Um den Kanalarray mit den Frequenzdaten zu verbinden, musste dieser in seiner Reihenfolge zerlegt und die Kanalnummer, die gerade ausgelesen werden sollte, weitergegeben werden. Dazu wurde in einer Arrayhandling-Funktion jede einzelne Position ausgelesen, mit der aktuellen verglichen und deren Wert ausgegeben.

Der entsprechende Kanal wurde dann mittels Switch Applikation (siehe 4.7.7.7 Switch channel and wait Programm) eingestellt und mit der FC Applikation (siehe 4.7.7.10 Auslesen des Frequenzzählers) der Frequenzwert geholt und mit dem Kanal verbunden und in dieser Reihenfolge wieder in den Array gespeichert.

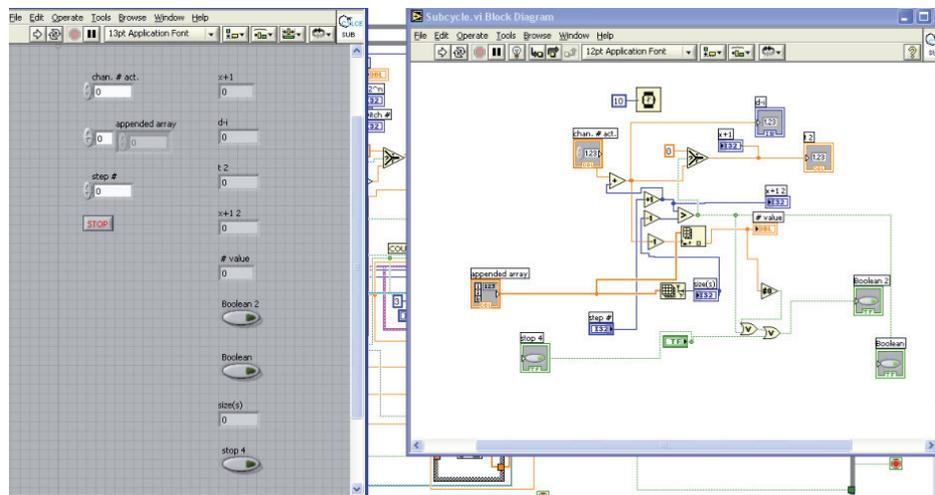


Abb. 122: Array zerlegung in Subcycle

4.7.7.18 Notizen zur Laufzeit speichern

Um Änderungen und Vorgänge zur Messung synchron dokumentieren zu können wurde eine Notizfunktion eingeführt, die Notizen mit der zum Eingabezeitpunkt vorliegenden Zeit in einer Dokumentationsdatei speicherte. In der Oberfläche wurde dafür ein eigenes Notizfeld erstellt. Sobald auf den Knopf *SAVE NOTE* gedrückt wurde, rief das Programm die Routine zur Speicherung auf. Die GUI für den Benutzer ist in Abb. 123 folgend dargestellt.

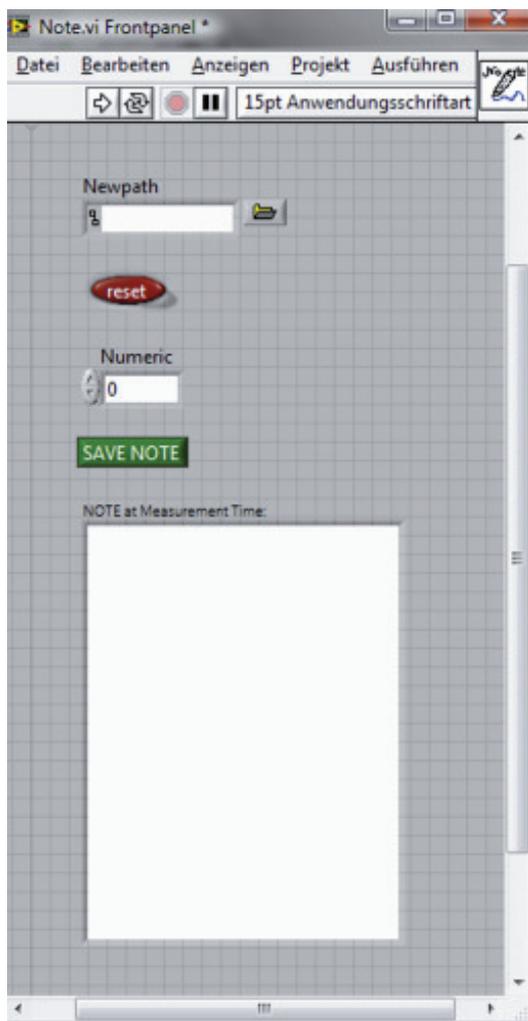


Abb. 123: Eingabeoberfläche für Notizen während der Messung

Der Reset Knopf löscht die letzte Eingabe, dadurch ist das Notizfeld wieder leer. Es wurde jedoch immer die gesamte Eingabe des Notizfeldes gespeichert, daher war es sehr praktisch wenn längere Eingaben, bei denen sich z.B.: nur der Anteil der Konzentration (also ein Zahlenwert) änderte im Feld stehen blieben und nur der Zahlenwert der Variable überschrieben wurde, der beim jeweiligen Schritt geändert wurde. So konnte schnell eine Änderung in den Messbedingungen digital mit notiert werden, wie bei Handnotizen.

Des Weiteren konnte der Pfad für die Notizdatei frei gewählt werden, sodass Notizdateien und Daten getrennt waren. Dies macht bei mehreren Anwendern die Strukturen sehr sauber und übersichtlich.

Die Applikation war in sich abgeschlossen

und konnte in vielen Anwendungen unserer Arbeitsgruppe verwendet werden. Sowohl beim Auslesen von einer Frequenz, als auch beim Messen ganz anderer Größen.

Die Logik hinter der Applikation wurde durch vorhandene Routinen sehr vereinfacht. Wichtig war alleine die Umwandlung des Dateipfades in eine korrekte Variablenart, da verschiedene Unterprogramme nicht mit ASCII Pfaden sondern mit Speicheradressen arbeiteten.

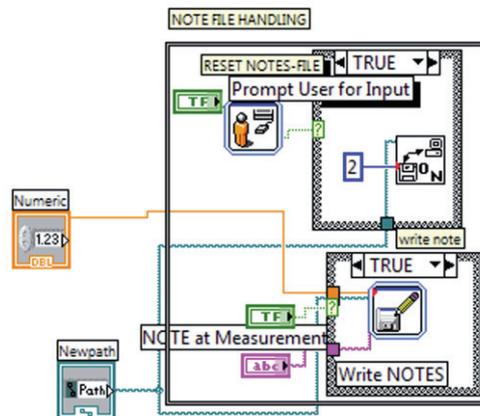


Abb. 124: Die Notizapplikation von der Strukturseite – zwei generelle Abläufe zum Schreiben der Werte

4.7.7.19 Programmende

Nach dem Verlassen der beiden Schleifen, die durch das Beenden des Programms mit der STOP Taste die Variablen an den letzten Schritt übergaben, wurden alle Systemparameter wieder auf die Ausgangswerte gestellt die Dateien systemtechnisch geschlossen und die Verbindung zum Frequenzzähler beendet, dadurch auch die Instanz des Geräts gelöscht. Die Grafik Abb. 125 zeigt den Ablauf.

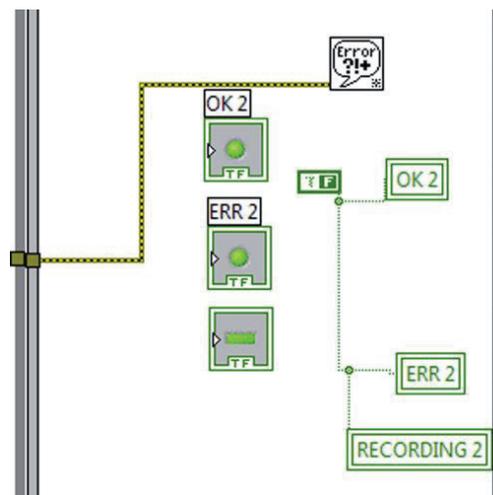


Abb. 125: Endschrift des Programms

5 Fortgang und Messergebnisse

5.1 Auswertung der gemessenen Daten

5.1.1 Headspace Gas Chromatographie und Massen Spektrometrie

Die gemessenen Daten, die von dem beschichteten Sensorenarray geliefert worden sind, wurden mittels GC-MS Analyse validiert. Dazu wurden in regelmäßigen Abständen von den Proben Vergleichsmessungen durchgeführt. Zum einen wurden die Proben über die Transferline gezogen, zum anderen wurden über Headspace und SPME Proben per Injektion in die GC eingebracht. Bei allen Proben wurde ein automatisches Temperaturprogramm angewendet, dass die Kapillarkolumnen kontrolliert von 100°C für vier Minuten über eine Steigerungsrate von 5°C/min bis 250°C beheizte. Die Gasstromführung wurde mit Helium im „splitless“ Modus gehalten, dadurch wurde der gesamte Probenstrom in die GC geleitet, wodurch ein höherer Durchsatz erzielt werden konnte. Die Massendetektion lieferte dann über die von Agilent mitgelieferte Spektrenbibliothek die Namen der organischen Substanzen.

Verwendete Geräte:

- 6830N Gas Chromatograph
- 5973N Massenspektrometer
- COMBI PAL Autosampler
- Teflon beschichtete Transferline
- Apolare Kapillarkolumnen von J&W

5.1.2 AFM-Bilder der Goldschichten des MQCM vor der Beschichtung mit Polymeren

Dickenmessungen der Goldschichten wurden am AFM nach Brennen der Quarze durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass einige Nanometer bis Mikrometer Schichtdicke genügten um leitende Elektroden zu generieren. In Abb. 126 wurde eine Kante der Die

Goldbeschichtung unter dem AFM vermessen. Was wie die Bucht eines Hafens in einer 3D-Darstellung aussieht, ist die Quarzoberfläche. Diese ist sehr regelmäßig und glatt im Vergleich zur rauhen Goldoberfläche. Die gelben Peaks sind Verunreinigungen, die durch Staub, kleine Kristallpartikel wie Sand oder ähnlichem auf die Oberfläche gelangen. Die Höhendifferenzen werden durch die unterschiedlichen Farbausprägungen dargestellt und entsprechen den Höhenlinien.

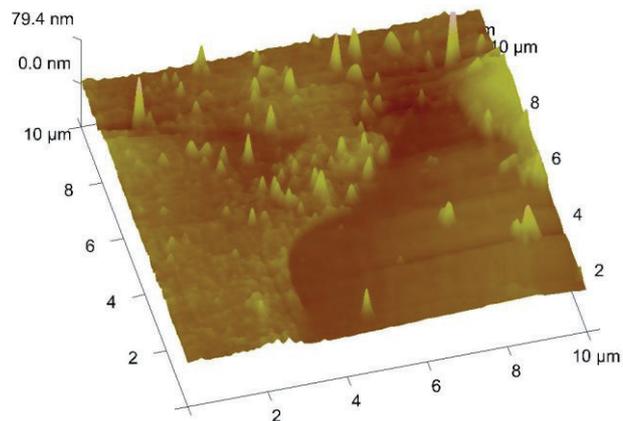


Abb. 126: AFM Aufnahme der Goldelektrodenoberfläche. Gut sichtbar die dunkle Grenze, die den Übergang zwischen Gold und Quarz darstellt.

Bei der Vermessung der Höhenlinien wurde ein Schichtdiagramm aufgezeichnet, das den Querschnitt darstellt. Dieses entspricht dem Verlauf des Cantilever auf der Oberfläche des Quarzes. In Abb. 127 sind links im gelb-braunen Bild die Schnittlinien eingezeichnet und in den rechten Diagrammen die Profile der untersuchten Querschnitte und darunter die Verteilung der Höhenunterschiede.

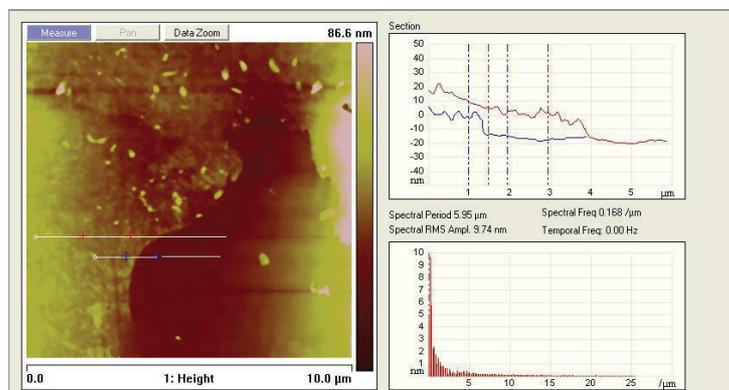


Abb. 127: AFM Aufnahme der Goldelektrodenkante. Die rechte Grafik zeigt recht anschaulich die Goldstufe in Form der blauen Linie. Die rote Linie zeigt den Anstieg der Golddicke entlang des Schnittlinie.

5.2 DATENANALYSE

Nach der Erfolgreichen Konstruktion unserer Messgeräte und des Sensorenarrays wurden diese für die ersten Messungen verwendet. Die Daten wurden am Beginn nicht sofort mit einer Referenz versehen und so ungefiltert ausgelesen, um eine nachträgliche Beurteilung der Datengüte durchführen zu können. Bei weiteren Analysen wurde jeweils eine Referenzelektrode definiert, um starke Schwankungen aus zum Beispiel zirkadianen Rhythmen bei Temperatur, Druck und Feuchte zu berücksichtigen.

5.2.1 Einflussfaktoren

Die Frequenzen können sich aufgrund vieler Einflüsse drastisch verändern. Durch die Festlegung der Einflußfaktoren und deren Korrekturmaßnahmen konnten die reinen Analytsignale wesentlich deutlicher gemacht werden und in Ihrer Signalstärke sehr gut von Störeinflüssen befreit.

5.2.2 Drift

Eine kontinuierliche Änderung der Basisfrequenz, führt zu steigenden oder sinkenden Messfehlern. Um diese zu vermeiden wurde der Mittelwert der gemessenen Werte in einem gewissen Bereich in Vergleich zur Referenzelektrodenfrequenzänderung beobachtet. Die Mittelwertsrechnung ist dabei nur für gewisse Bereiche gültig, da eine Veränderung der Schicht auch zu einer Drift führen kann. Das Einlagern von Feuchtigkeit oder das Abdiffundieren von Resten von Lösungsmitteln oder Templaten kann ebenso zu Fehlern führen, was nur durch eine eingehende Kalibration der Sensoren vermeidbar war. Es war also auch notwendig einen definierten Zustand durch Spülen mit trockener oder definiert befeuchteter Luft zu erreichen, in welchem die Quarzsensoren wieder einigermaßen Ihr Ausgangsniveau erreichen konnten, um einer Drift klar entgegenwirken zu können.

5.2.3 Temperatur

Sowohl der QCM als auch die MIP reagieren auf Temperaturschwankungen mit Ausdehnungsänderungen und daher entstehen zwangsläufig Frequenzänderungen. Die Temperatur wurde zwar mit gemessen, sollte aber aufgrund der Referenzelektrode heraus gerechnet werden können. Die Änderungen pro Grad Celsius waren relativ zur Materialeigenschaft und Dicke, daher waren korrelierte Änderungen mit der Temperatur vorhanden und keine direkten linearen Zusammenhänge, wodurch ein additives Verhalten ausgeschlossen werden musste. Dadurch war es notwendig diese Änderungen in den Daten auch nochmals explizit zu berücksichtigen bei der Datenauswertung. Eine Differenzbildung, ausgehend von linearer Änderung pro Grad Temperaturänderung, ermöglichte die Elimination der allgemeinen Temperaturbewegungen.

5.2.4 Feuchtigkeit

Wie in der Arbeitsgruppe mit der Arbeit von Dickert/Zenkel ⁶bereits bewiesen wurde, konnte durch NN und unterschiedliche Schichten der Störeinfluss durch Feuchte berechnet und eliminiert werden. Wasser erhöhte sehr schnell die Masse des Quarzes, rief unspezifische Reaktionen hervor, sättigte an der Oberfläche Bindungsstellen und brachte die Polymerschicht zum Aufquellen, wodurch früher viele Fehler bei Messungen entstanden. Um dies zu vermeiden wurden die QCM unter Anderem mit der Eingangs im Kapitel der QCM Entwicklung genannten Heizwendel versehen, die den Quarz temperierte und daher vor Kondensation bewahrte. In mehreren Messungen mussten wir aufgrund der guten Heizleistung der Wendeln jedoch sicher stellen, dass der Quarz nicht zu heiß werden würde und damit die Polymerbeschichtung der Goldelektroden thermisch beschädigte, was durch geringere Strom- und Spannungsstärken realisiert wurde.

⁶ Dickert/Zenkel

5.2.5 Basisniveau

Nach Einbau und Test der Verbindungen wurden die ersten Aufzeichnungen mit der Messapplikation durchgeführt. Dazu wurden alle Kanäle einzeln durchgetestet und die Grundlinien der Sensoren in von Analyt freiem Zustand gemessen. Es wurde nur trockene und spezifisch befeuchtete Luft durchgeleitet.

5.2.6 Gesuchte Merkmale

Um Sensorantworten der einzelnen Elektroden als Signal auswerten zu können war es notwendig die Frequenzänderungen zwischen den einzelnen Kanälen zu untersuchen, die in parallel beobachteter Frequenzänderung auftraten. Da diese Änderungen aufgrund der festgestellten Kreuzselektivitäten nur durch massive Analyse herausgefiltert werden konnte wurde ein Neuronales Netz für die kontinuierliche Filtrierung dieser Merkmale trainiert.

5.2.7 Regain

Die am Beginn dieser Arbeit erwähnte Erholung des Sensors und damit die Wiederverwendbarkeit bezieht sich vor allem auf die Signalantwort Wiederherstellung der Ausgangsbedingungen ohne Analyten. In diesem Zustand sollte der Sensor im Idealfall das Startsignal wieder erreichen. Im Falle unserer Sensoren konnte das Signal in weiten Teilen wieder hergestellt werden.

5.2.8 Originaldaten

Die Eingabe wurde vorbereitet, indem über die gewünschten Konzentrationen auf ppm umgerechnet wurde und von diesen wiederum auf die Spannungen der Ventile, mit denen die Ventile versorgt werden sollten. Diese Dateien wurden in Excel™ vorbereitet und dann in Tabulator als getrennte Dateien übernommen, in denen in der ersten Spalte der Zeitwert für die Ventilschaltzyklen stand. Wie bereits in meiner vorherigen Arbeit (Diplomarbeit) dokumentiert.

6 Ergebnisse

Wie aus der gemeinsamen Arbeit mit Naseer Iqbal (7) hervorgeht, wurde die optimale Schichthöhe im Vergleich zur Sensorantwort zwischen 4 und 5 kHz Schichtdickenrelation festgestellt, wie der folgenden Grafik entnommen werden kann. Dies wurde anhand einer *Studie mit Limonen* und einer Copolymermischung von Styrol zu DVB im Verhältnis 1:1,5 mit 10 μ L Templat erreicht.

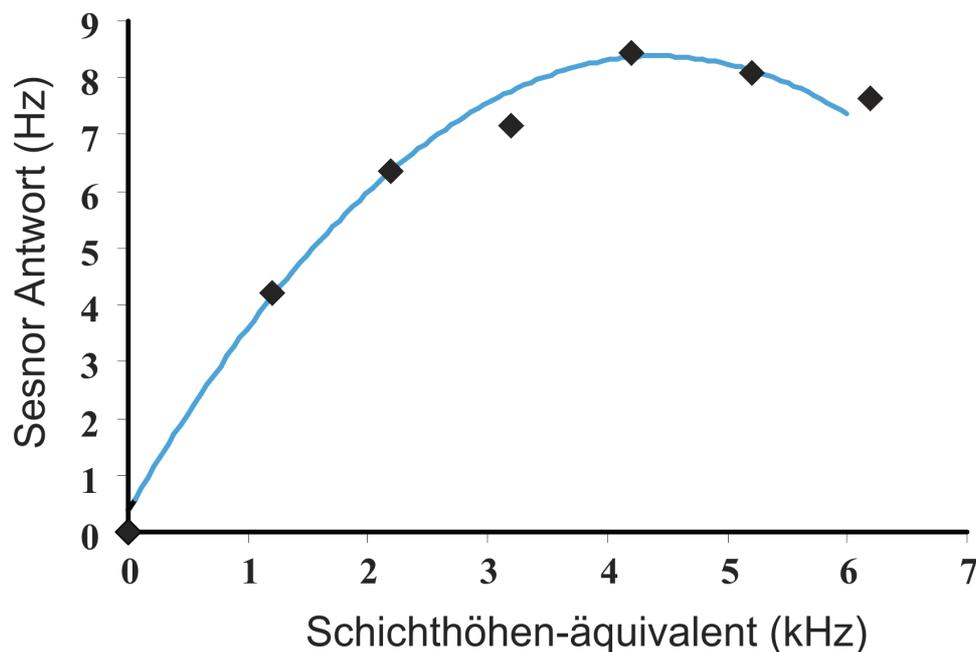


Abb. 128: Aufzeichnung der Relation in Schwingungsäquivalenten zwischen Polymer-Schichthöhe (kHz) und Sensorreaktion in (Hz) bei 50 ppm mit Limonen. 1 kHz entspricht etwa 40 nm Schichtdicke.

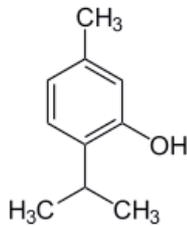
Es wurden folgende Kräuter untersucht:

- Basilikum
- Thymian
- Rosmarin
- Salbei

Des Weiteren wurden trockene Gewürze untersucht und deren Extrakte aus Salzmischungen, sowie verschiedene Honigsorten, mit und ohne Thymian. Diese enthielten unter anderem folgende für uns als Analyte ausgewählte Substanzen:

Untersuchte Analyte: (Quelle Pubchem und GESTIS Stoffdatenbank der IFA)

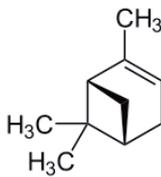
6.1.1 Thymol



2-Isopropyl-5-methyl-phenol, $C_{10}H_{14}O$,
 Monoterpen, $M=150,22$ g/mol, Dampfdruck
 $1,3\text{hPa}$ (65°C) oder 0.0376 mm Hg bei 25°C ;

Abb. 129: Strukturformel Thymol

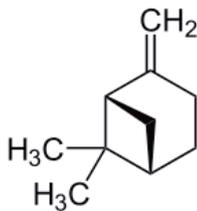
6.1.2 α -Pinen



2,6,6-Trimethylbicyclo-(3.1.1)hept-2-en, , $C_{10}H_{16}$,
 Monoterpen, $M=136,24$ g/mol Dampfdruck 5hPa
 (25°C) „2-Pinen“

Abb. 130: Strukturformel α -Pinen

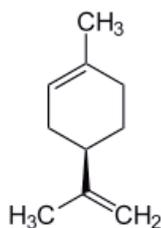
6.1.3 β -Pinen



6,6-Dimethyl-2-methylenbicyclo-(3.1.1)heptan,
 $C_{10}H_{16}$, Monoterpen, $M=136,24$ g/mol,
 Dampfdruck bei $2,6$ hPa (25°C) „Pseudopinen“

Abb. 131: Strukturformel β Pinen

6.1.4 Limonene



4-isopropenyl-1-methylcyclohexene, $C_{10}H_{16}$
 zyklisches Monoterpen, $M=136,24$ g/mol,
 Dampfdruck 2hPa (20°C)

Abb. 132: Strukturformel
 Limonen

6.1.5 Estragol

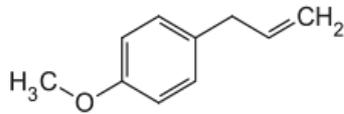


Abb. 133: Strukturformel
Estragol

1-methoxy-4-(3-propenyl)-benzene, C₁₀H₁₆O

Phenylpropanoid, M=148,20 g/mol, Dampfdruck

1,33 hPa (65°C)

6.1.6 Eucalyptol

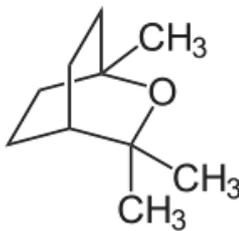


Abb. 134: Strukturformel
Esucalyptol

1,8-Cineol; 1,3,3-Trimethyl-2-

oxabicyclo[2.2.2]octan; C₁₀H₁₈O bicyclisches

Epoxy-Monoterpen, M= 154,24 g/mol;

Vorgegangen wurde wie folgt, jeweils mit 10 MHz Quarzen und 20 MHz Quarzen beide Varianten mit neuem vier Elektroden Design:

1. Ausmessen der Quarzfrequenzen ohne Beschichtung
2. Ausmessen der Quarzfrequenzen mit Polymer
3. Einbau in den Array – Messung der Basisschwingungen
4. Kalibration der Messdaten Array mithilfe der GC-MS, soweit möglich (da GC bei den gegebenen Methoden nur eine Qualitative Aussage bringt)
5. Messung der Terpenkonzentrationen in der Messkammer mit Array
6. Auswertung der Daten

Ad 1.) Tabelle der gemessenen Frequenzen

Test des neuen Quarzlayouts an 10 MHz Quarzsensoren. Das neue Design wurde vorerst an den 0,167 mm dicken 10 MHz Quarzen getestet. Die gemessenen Frequenzen sind in der Tabelle unten angeführt:

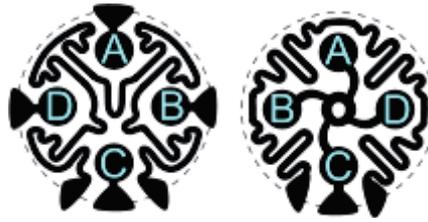


Abb. 135: Nomenklatur der Kanäle am Quarz anhand der Elektrodenbeschriftung

Quarz	Kanal	Frequenz [MHz]	Dämpfung [dB]
1	A	9,914300	-6,80
	B	9,924500	-6,80
	C	9,923500	-6,60
	D	9,912500	-9,00
2	A	9,954875	-5,70
	B	9,948750	-4,98
	C	9,950000	-5,30
	D	9,949750	-5,90
3	A	9,845375	-4,40
	B	9,854500	-4,90
	C	9,819500	-6,27
	D	9,819000	-6,10
4	A	9,875000	-9,90
	B	9,884750	-7,30
	C	9,900750	-4,30
	D	9,901000	-7,20
5	A	9,875375	-4,20
	B	9,882875	-8,20
	C	9,886375	-7,10
	D	9,884625	-6,65
6	A	9,924500	-6,30
	B	9,921857	-5,10
	C	9,919750	-4,30
	D	9,915500	-18,00
7	A	9,919000	-8,00
	B	9,923625	-6,30
	C	9,933250	-8,60
	D	9,933625	-12,00

Tab. 5: Frequenzen der 10 MHz Quarze nach Goldbeschichtung mit dem neuen Layout.

6.1.7 Ad 1 und 2) Test der 20 MHz Quarzsensoren

Nach der technischen Fertigstellung der Quarze mit vier Elektroden, wurden die Eigenresonanzfrequenzen der einzelnen Elektroden ausgemessen und deren Charakteristika aufgezeichnet. Dabei wurde ersichtlich, dass die Elektroden bei dem dünnen Quarz (Dicke entspricht eine Wellenlänge des Schalls im Medium – entspr. $\sim 0,0835$ mm) auf die nun in Relation zur Gesamtdicke doch doppelt so hohe Goldschicht mit nicht wesentlich höheren Dämpfungen im Bereich zwischen vier und sieben dB im Vergleich zu den 10 MHz Quarzen reagierten. Die daraus erwachsenden Resonanzfrequenzen der Quarze können aus Tab. 5 entnommen werden.

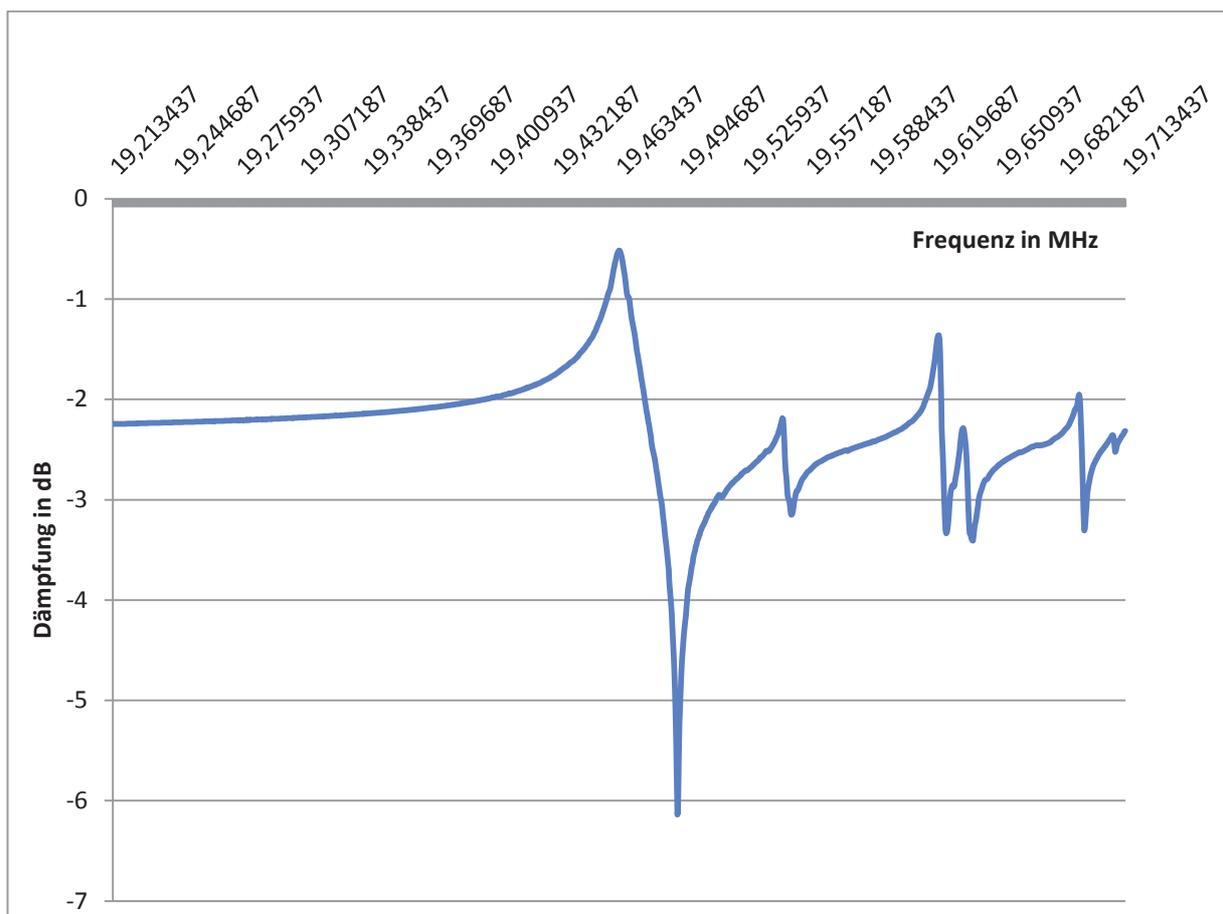


Abb. 136: Dämpfungsspektrum des 20 MHz vier Elektrodenquarzes (Aztekenquarz)

6.1.8 Basisfrequenzen der 20 MHz Quarze vor und mit Beschichtung (MIP):

Quarz	Kanal	Frequenz [MHz]	Dämpfung [dB]	MIP
1	A	19,461875	-6,14	
	B	19,344062	-4,86	
	C	19,489062	-4,81	
	D	19,533124	-3,15	
2	A	19,402187	-15,26	
	B	19,245302	-14,96	
	C	19,657029	-22,68	
	D	19,541874	-17,71	
3	A	19,589250	-2,61	
	B	19,576750	-2,64	
	C	19,621750	-1,99	
	D	19,550500	-2,24	
1	A	19,458990	-6,17	x
	B	19,341856	-5,38	x
	C	19,484180	-5,60	x
	D	19,526697	-4,10	x
2	A	19,396973	-16,08	x
	B	19,242181	-15,57	x
	C	19,655327	-23,15	x
	D	19,535435	-18,65	x
3	A	19,586365	-3,20	x
	B	19,574544	-3,52	x
	C	19,616868	-2,02	x
	D	19,544073	-2,27	x

Tab. 6: Frequenz- und Dämpfungswerte der fertigen 20 MHz vier Elektroden QCMs

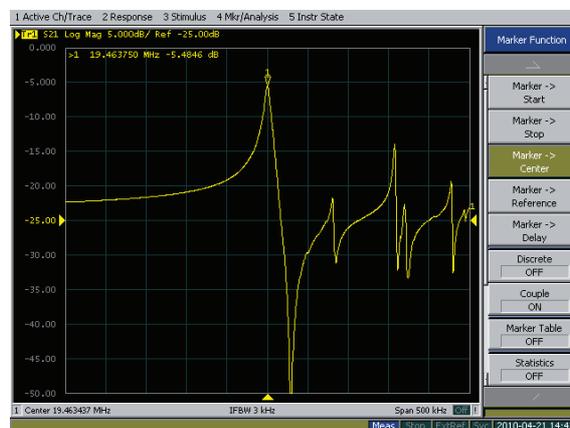


Abb. 137: Aufnahme des Dämpfungsspektrum am Netzwerkanalysator

6.1.9 Einbau in die Messanordnung:

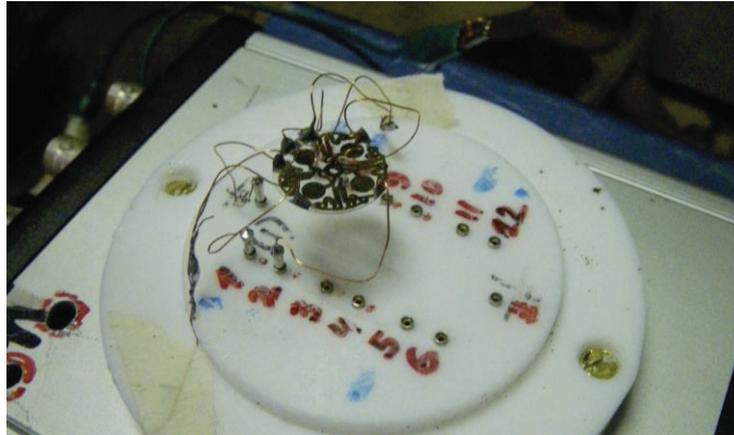


Abb. 138: Einbau in die Messanordnung. Direkte Verkabelung mit den Anschlüssen der Kanäle.

Die Quarze wurden anfangs mit Drähten verlötet und in die Messkammer bei 22,3°C Umgebungstemperatur eingebracht. Dann wurde die Messkammer mit trockener Luft gespült. Dieses Signal wurde nach Einstellung einer Grundfrequenz gemessen und bei Einstellung eines Gleichgewichtes wurde mit vordefiniert befeuchteter Luft von etwa 15% Feuchte begast. Auch hier wurde wieder die Einstellung eines relativ konstanten Signals abgewartet bis zur eigentlichen Messung der Basisfrequenzen.

6.1.10 Basismessung



Abb. 139: Aufnahme der Messung der Basislinien bei Programmstart mit den Quarzen

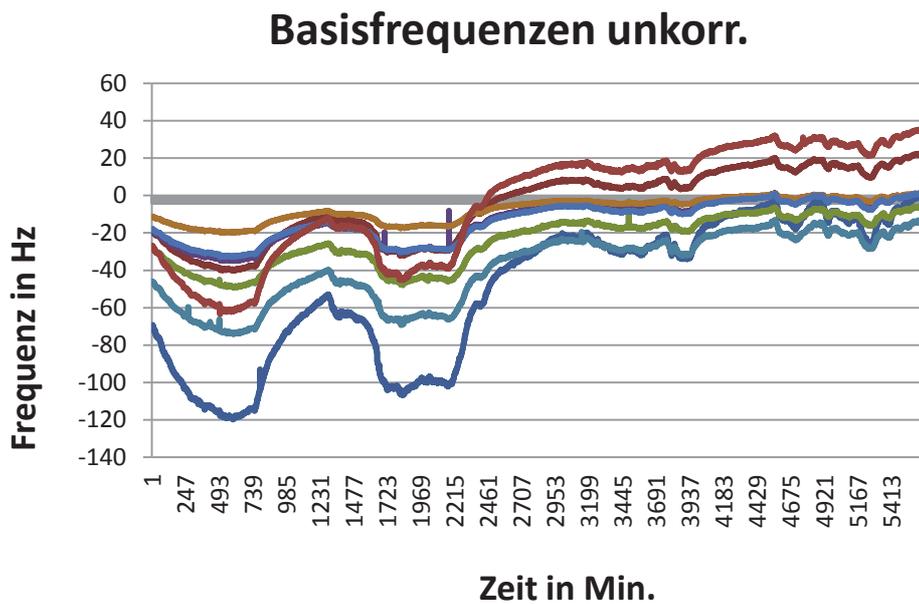


Abb. 140: Basisfrequenzen der Kanäle im Original mit Ausreißern und nicht gefiltert. Als Änderung zur Grundfrequenz des Kanals aufgezeichnet. Man sieht die zirkadianen Temperaturänderungen links, die einen 24h Rhythmus haben.

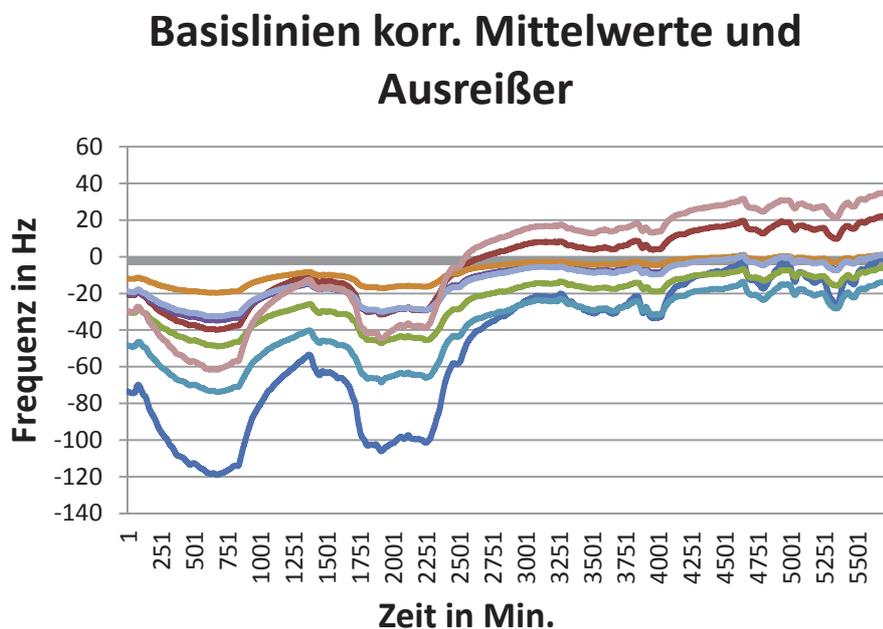


Abb. 141: Die Bereits um Ausreißer korrigierte Messung mit gefilterten Werten. Keine Drift oder Trendkorrektur

6.1.11 Kalibration der Anlage:

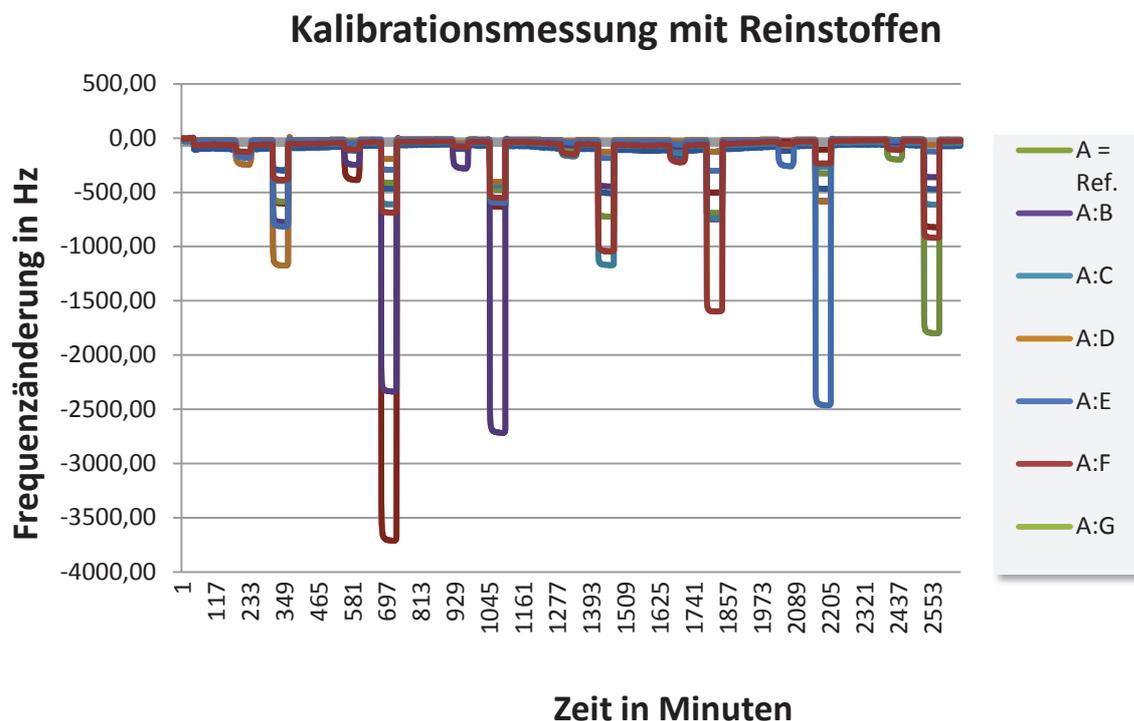


Abb. 142: Diagramm der Kalibration. Korrigiert bezüglich Ausreißern, gefiltert bezüglich Drift- und Trendbewegungen korrigiert.

6.1.12 Kreuzselektivitäten der Quarzsensoren:

Nach der Kalibration konnten die Frequenzantworten der Schichten auf Analyte, bezogen auf die Referenzelektrode berechnet werden. Die relativen Querempfindlichkeiten wurden dabei errechnet. Folgende Tabelle gibt die Werte zu unten angeführter Grafik wieder.

SUBSTANZ \ SENSOR	<i>Eucalyptol</i>	<i>Thymol</i>	<i>β-Pinene</i>	<i>α-Pinene</i>	<i>Estragol</i>	<i>Limonen</i>	<i>Wasser</i>	<i>Ref.</i>
<i>Estragol</i>	1,410	0,222	0,516	0,546	6,133	0,742	1,435	1
<i>Eucalyptol</i>	6,766	1,534	1,294	0,989	1,456	1,138	0,984	1
<i>β-Pinene</i>	1,803	1,168	3,867	1,690	0,687	1,624	0,265	1
<i>α-Pinene</i>	1,038	2,520	2,457	2,768	0,389	1,706	0,272	1
<i>Thymol</i>	5,813	9,250	1,631	1,424	0,690	0,971	0,454	1
<i>Limonen</i>	0,855	2,006	2,227	1,417	0,261	4,434	0,128	1
<i>Wasser</i>	3,762	2,856	1,640	1,695	3,969	2,769	5,823	1

Enthalten in Basilikum

Farbzuordnung: THYMIAN Rosmarin Zitrusfr.

Tab. 7 Liste der Kreuzselektivitäten

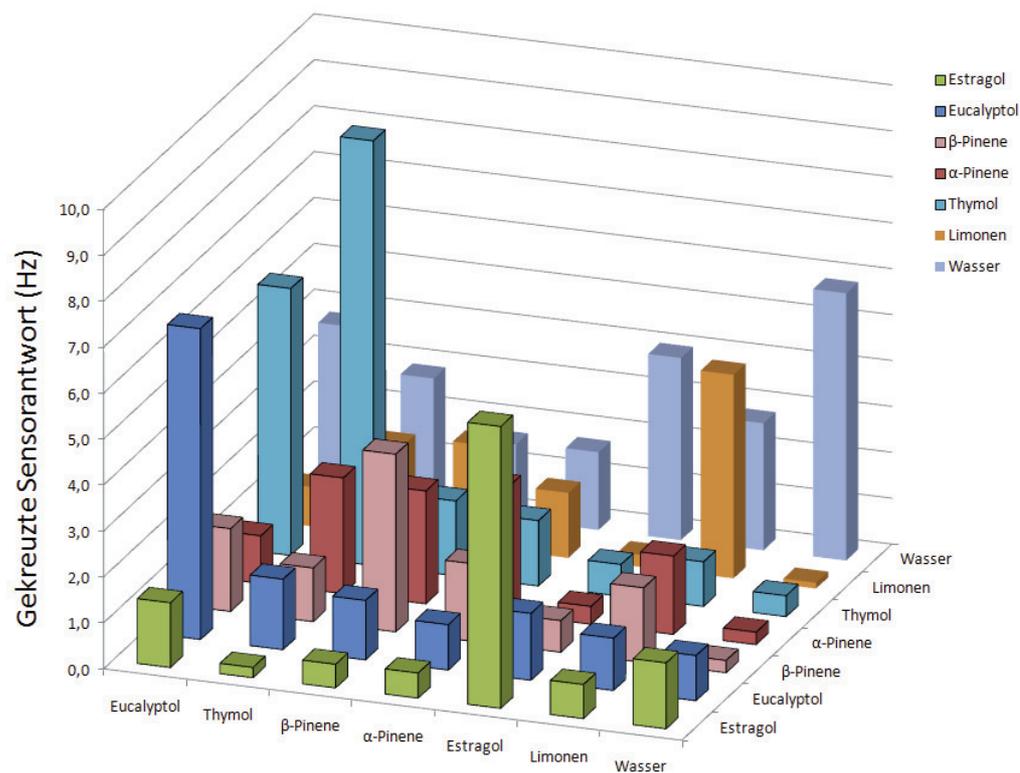


Abb. 143: Diagramm mit relativer Kreuzselektivität der Frequenzantworten. Die mit Analyt geprägten Schichten wurden mit Styrol/DVB Polymer und der Wassersensor mit PVA erstellt.

6.1.13 Messungen von Proben, die Analytmengen enthielten:

Die nachstehend angeführten Proben wurden hinsichtlich Ihrer Analytmengen untersucht. Dazu wurden verschiedene Methoden verwendet. Primär diente als Referenz die GC-MS. Es zeigte sich, dass geringe Mengen bereits ausreichten um Signale am Sensor zu generieren. Die trockenen Gewürze hatten jedoch so viele Substanzmischungen und geringe Mengen, da die Standzeit der Produkte bereits ein Evaporation verursacht hatte, dass der Sensor keine nominelle Zuordnung erreichen konnte. Geringe Substanzanwesenheit konnte jedoch nachgewiesen werden.

6.1.13.1 Thymianhonig

Der Honig wurde mit UV-Spektroskopie verglichen. Dazu wurden die Proben ausgeschüttelt, da sich die Extrakte kaum in Wasser lösen wurden sie mit Cyclohexan vom Zucker getrennt und die Extrakte mit UV-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse wurden mit zwei Filtern verglichen. Für die Messung mit den Sensoren

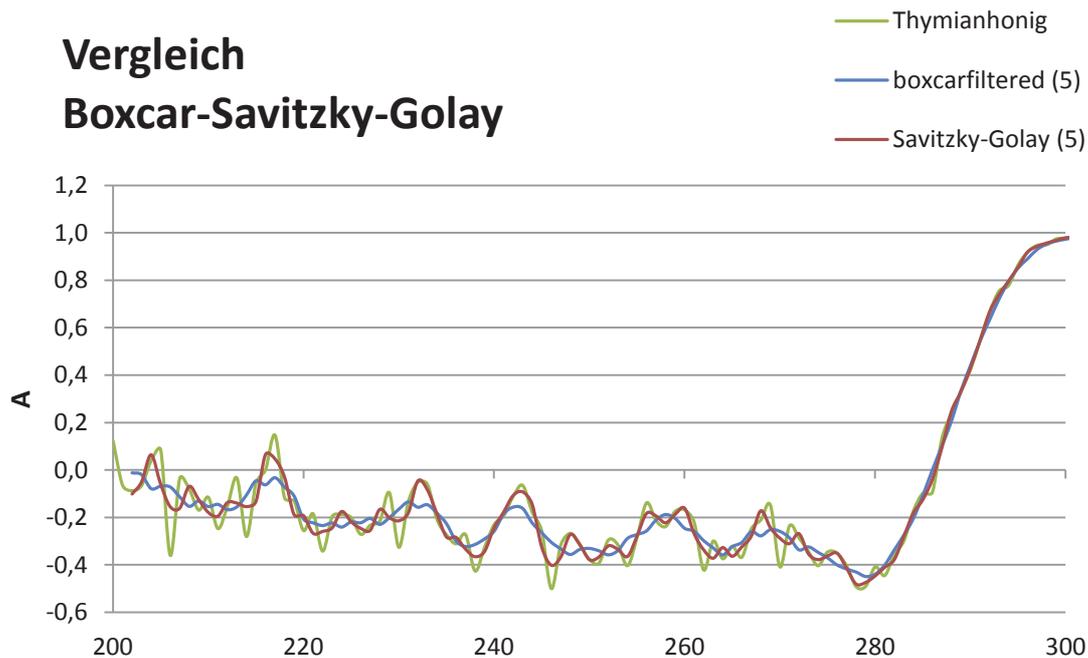


Abb. 144: Filtervergleich von Thymianhonig im UV - Bereich (nm).

erwiesen sich die Thymian-Honigmischungen jedoch als wenig geeignet. Da Honig auf einer Wassermischung basiert konnten sich die gesuchten Substanzen im Honig kaum anreichern und wurden beim Trennvorgang noch weiter reduziert. Daher sind hier vor allem die UV Ergebnisse angeführt.

Um einen Vergleich zu haben ob zumindest die Komponenten trennbar sind, wurden noch zwei weitere Honigsorten untersucht und eine PCA durchgeführt.

PCA - Principal Components Analysis

N. PCs	Crossvalidation	
	RSS	PRESS
Total SS	696,6224	696,6224
#1	13,10185	13,12083
#2	2,352103	2,392736
#3	9,91E-30	n/a

Tab. 8: PCA der Honigsorten

Es wurden total 88 Komponenten errechnet. Zum Vergleich die UV-Aufnahmen. Die im Bereich zwischen 200 und 300 nm die meisten verwertbaren Unterschiede aufwiesen.



Abb. 145: Thymianhonig vor dem Ausschütteln in organischer Lösung

Honigvergleich

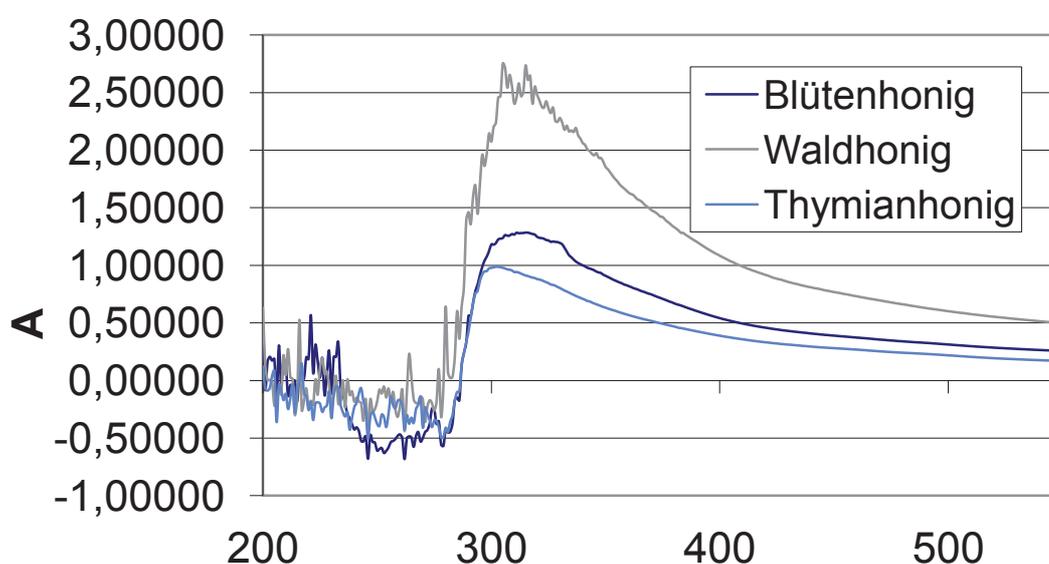


Abb. 146: Vergleich der UV-Spektren der verschiedenen Honigsorten (nm)

6.1.14 Frischer Thymian:

Es durfte bei der Auswertung natürlich frischer Thymian nicht fehlen. Daher haben wir am Markt frischen Thymian gekauft und einige Blätter analysiert. Die Messungen erfolgten mit Headspace-Messung. Dazu wurden die Blätter in ein Vial gelegt, leicht mit Spatel zerstampft und das Vial sofort danach geschlossen. Die dadurch in den Luftraum des Vials verdunstenden Substanzen wurden mit der PAL Headspace-syringe entnommen und in die GC nach etwa 15min injiziert. Dort wurde splitless mit

relativ niedrigen Temperaturen von 60°C gestartet und nachgeheizt auf 90°C bis zu einer Temperatur von 150°C nach 45 min.

Auswertung der GC-MS Daten Headspace:

Substanz	Retentionszeit [min]	Gesamtanteil ⁷ %
α-Pinene	11,51	6,32
β-Pinene	12,54	2,89
1,8-Cineol, Eucalyptol	13,43	5,14
Thymol	14,37	0,20

Tab. 9: GC-MS Messung der Thymian Emanation

Die Messung mit der GC-MS wurde nach einem halben Tag wiederholt um den Anteil zu bestätigen und die Änderungen waren relativ gering. Das kann daran liegen, dass die in Luft rasch emanieren Substanzen mit hohem Dampfdruck schnell vaporisieren und danach nur noch tiefer liegende Reste ausdiffundieren. Durch das Zerstampfen wurde die Oberfläche aber vergrößert und daher der Anteil an rasch evaporierenden Terpenen schon Anfangs erhöht.

Substanz	Retentionszeit [min]	Gesamtanteil %
α-Pinene	11,56	6,12
β-Pinene	13,04	2,96
1,8-Cineol, Eucalyptol	13,58	5,33
Thymol	14,40	0,19

Tab. 10: GC-MS Messung der Thymian Emanation nach einem halben Tag.

⁷ Gesamtanteil der detektierten Masse aus der Probe, die bereits aus dem Luftraum entnommen wurde und keinen Rückschluss auf die tatsächliche Substanzmasse im Thymian gibt.

Diese Messung sollte ein Ausgangspunkt für die Messung des Selben Thymians in der Messkammer unserer Sensoren sein. Da die Messkammer andere Ausmaße hatte war uns die relative Zusammensetzung der Ergebnisse wichtig. Für diese Messung war es also ausschlaggebend, ob der Thymian sich am Sensor ebenso darstellt wie in der GC, sozusagen mit einem kleinen Substanz-Fingerprint.

Zu diesem Zweck wurden einige Blätter wieder auf in ein kleines Vial eingebracht, zerstampft und in die Messkammer parallel zu den Sensoren gestellt. Nun wurde ohne Luftstrom kontinuierlich die Anreicherung der Analyte mit der Sensor-Array Anlage gemessen. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

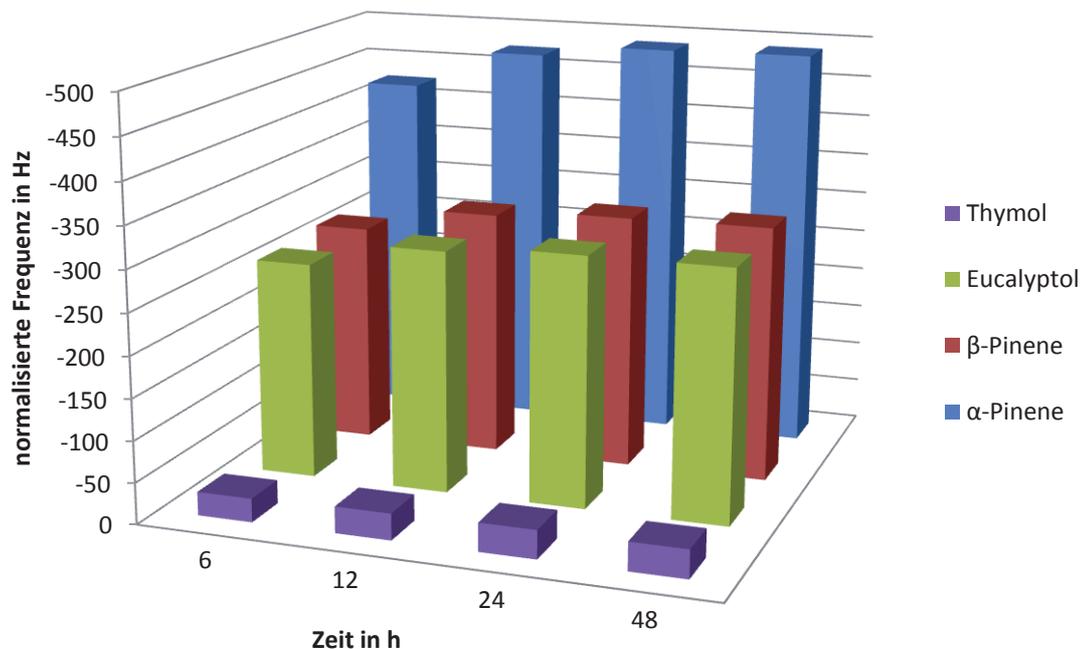


Abb. 147: Normalisiertes Emanationsmuster des frischen Thymians in der geschlossenen Messzelle. Auch hier wurden DVB/Styrol und PVA (Wasser) verwendet.

Das normalisierte Signal wurde nun über das neuronale Netzwerk ausgewertet, wobei die nicht vorhandenen Substanzen an den dafür konditionierten Sensoren sehr wohl auch Signale auf Grund der Kreuzselektivität hatten und diese Signale des Arrays zwar mit verarbeitet wurden, der Auswertung danach jedoch nicht hinzugefügt. Die Auswertung erfolgte in Rückrechnung der konditionierten Sensoren.

ppm/Zeit (h)	6	12	24	48
<i>α-Pinene</i>	173,2	193,1	199,1	199,9
<i>β-Pinene</i>	81,0	90,3	93,1	93,7
<i>Eucalyptol</i>	156,4	174,4	180,0	180,4
<i>Thymol</i>	12,6	14,1	15,1	15,2

Tab. 11: Ergebnis der normalisierten Frequenzen, die über neuronale Netze rückgerechnet wurden zu Konzentrationen in ppm.

Es zeigte sich hier eine recht gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der GC-MS Messung, nur bei Thymol kam es zu einer prozentuell gerechnet größeren Abweichung, wobei eine Überlappung mit anderen Substanzen des Thymians durchaus eine Rolle spielen konnte, ebenso der geringe nominale Wert.

Abweichungen:

Substanz	MW/GC	MW/QA	Faktor/GC	Faktor/QA	%
<i>α-Pinene</i>	6,220	191,355	1,000	1,000	na
<i>β-Pinene</i>	2,925	89,524	0,470	0,468	0,516
<i>Eucalyptol</i>	5,235	172,811	0,842	0,903	6,804
<i>Thymol</i>	0,195	14,232	0,031	0,074	57,849

Tab. 12: Vergleich der Mittelwerte der Messungen aus GC und Array Messung, ausgehend von α -pinene als Grundlage für die Berechnung mit Faktor 1.

7 Zusammenfassung

7.1 Deutsch

Die Detektion von Gasanalyten ist von besonderer Relevanz in den Bereichen der Lebens- und Genussmittelanalytik, sowie in der Abfallentsorgung, Giftstoffkontrolle, in der Arbeitsplatzsicherheit und in der Sicherheitskontrolle der Schiff- und Raumfahrt. Sie stellt daher besondere Herausforderungen an die Sensoren wie wechselnde Temperaturen, minimale Konzentrationen der gesuchten Substanzen und geringes Platzangebot, Kostenminimierung, Leistungssteigerung und Dauerüberwachung. Dazu müssen die Sensoren eine hohe Selektivität, rasches Reaktionsvermögen, minimale Ausdehnung, günstige Produktionskosten, hohe Stabilität, sowie chemische Resistenz besitzen. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Chemosensoren-Arrays und mathematischen Modellen für die Messung von Emanationsmustern aus unterschiedlichen Lebensmittelproben und die experimentelle Realisierung wurde mit der Entwicklung von MQCM-Arrays, automatisierter Schaltanlagen sowie durch den Vergleich mit GC-MS erreicht und so kann man komplexe Analytgemische in einer Matrix wie in der Kompostierung oder Gewürzemanation detektieren. Unsere apparativen Neuentwicklungen haben gezeigt, dass es möglich ist auf schnellem Weg mit relativ geringen Kosten Sensormaterialien zu erstellen, die in der Lage sind Analytgemische mit ausreichender Genauigkeit zu messen. Eine höhere Anzahl an Kanälen in unserem Fall zwölf, führt dabei zwar zu einer Erhöhung der Komplexität, ist definitiv jedoch ein Gewinn an Information und daher an Aussagekraft der Methode. Wir konnten mit den Sensoren-Arrays Analyte aus Thymian wie Limonen, Thymol und Pinene in Mengen von etwa 20-30 ppm bis hinauf zu 10^3 ppm nachweisen, detektieren und quantifizieren. Die Vergleichsmessungen mit GC-MS bestätigten diese Ergebnisse. Was bei der Kalibration mit reinen Analyten aus einem linearen Zusammenhang ersichtlich war, lieferte auch das neuronale Netz nach Training mit bekannten Daten in ausreichender Qualität in der Komplexität der Terpenmischungen. Die

Dimensionierung des NN war eine der Schlüsselsequenzen für den Erfolg der Auswertung. Die Arbeit verdeutlicht, dass die Weiterentwicklung der Quarzsensoren sehr viel Potential für sensitivere und schnellere Auswertungen bietet. Es ist ersichtlich, dass in dieser Messmethode großes Potential steckt und möglicherweise damit ein wesentlicher Schritt für die automatisierte Messung von Gasgemischen erreicht werden konnte.

7.2 English

The detection of gas analytes is of particular relevance in the areas of food and beverage analysis, as well as in waste disposal and toxic substance control in workplace safety and the safety control in shipping and aviation. Therefore this raises special challenges for sensors such as changing temperatures, minimal concentrations of the substances to be detected as limited space, cost reduction, performance improvement and continuous monitoring. Thus sensors must have high selectivity, fast reaction times, minimal size, low production costs, high stability and chemical resistance. The goal of this work is the development of chemical sensor arrays and mathematical models for measuring emanation patterns from different food samples and the experimental realization has been achieved by developing MQCM arrays, automated switchboards and by validation with GC-MS and so one can detect complex analyte mixtures in composting or spice emanations. Our new instrumental developments have shown that it is possible to produce low cost sensor materials in a relatively fast way, which are able to measure the analyte mixture with sufficient accuracy. A higher number of channels in our case twelve, leads to an increase in complexity, but shows definitely a gain in information and is therefore meaningful to the method. We have proven detected and quantified analytes with the sensor array from thyme as limonene, pinene and thymol in amounts of about 20-30 ppm up to 10^3 ppm. The comparison with GC-MS measurements confirmed these results. What was apparent during the calibration with pure analytes from a

linear relationship also was provided by the neural network in sufficient quality in the complexity of terpene mixtures after training it with known data. The design of the dimensions of the neural network was one of the key sequences for the success of the evaluation. The work demonstrates that the development of quartz sensors provides a lot of potential for more sensitive and even faster reporting. It is evident that there is great potential in this kind of measurement method and probably a major step forward in the automated measurement from gas mixtures could be achieved.

8 Literaturverzeichnis

„Ich habe mich bemüht, sämtliche Inhaber der Bildrechte ausfindig zu machen und ihre Zustimmung zur Verwendung der Bilder in dieser Arbeit eingeholt. Sollte dennoch eine Urheberrechtsverletzung bekannt werden, ersuche ich um Meldung bei mir.“

1. **F. L. Dickert, O. Hayden und M. E. Zenkel.** Detection of Volatile Compounds with Mass Sensitive Sensor Arrays in the Presence of Variable Ambient Humidity. *Anal. Chem.* 1999, Bd. 1338, 71.
2. **Dickert, F.L.** Chemosensoren für Gase und Lösungsmitteldämpfe - Ein Beitrag zur Umweltanalytik. *Chemie in unserer Zeit.* 1992, Bd. 26, 138.
3. **A. Rehman, N. Iqbal, P. A. Lieberzeit, F.L. Dickert.** Multisensor biomimetic systems with fully artificial recognition strategies in food analysis. *Chemical Monthly* . 2009, Bd. 931, 140.
4. **HP.** Fundamentals of Quartz Oscillators. s.l., US : Hewlett Packard, 02 2002.
5. **F.L. Dickert, O. Hayden.** Molecular Imprinting in Chemical Sensing. *TRACS.* 1999, Bd. 18, 192.
6. **G.Blaess.** *Häusung von Surface Acoustic Wave Sensoren für die Bioanalytik.* Karlsruhe : Forschungszentrum Karlsruhe der Helmholtz-Gemeinschaft, 2006. FZKA 7236.
7. **F.L. Dickert, O. Hayden, K.P. Halikias.** Synthetic receptors as sensor coatings for molecules and living cells. *Analyst.* 2001, Bd. 126, 766.
8. **N. Iqbal, Ghulam Mustafa, Abdul Rehman, Alexander Biedermann, Bitu Najafi, Peter A. Lieberzeit and Franz L. Dickert.** QCM-Arrays in Sensing Terpenes of Fresh and Dried Herbs via Bio-mimetic MIP Layers. *Sensors.* 10, 2010, 6361-6376.
9. **Atkins, Peter. W.** *Physikalische Chemie.* s.l. : Wiley-VCH, 2002.
10. **Simms, Julio Henriquez and Paul.** Dynamic imaging and modelling of multilayer deposition of gold paste tailings. *Minerals Engineering,*. January 2009, Volume 22, Issue 2, Pages 128-139.
11. **Kainka, Burkhard.** Messen, Steuern, Regeln über die RS-232 Schnittstelle. *Auflage 7.* s.l. : Franzis Verlag, 1997.

-
12. **Eckert Hering, Klaus Bressler, Jürgen Gutekunst und H.-H. Austmann.** Elektronik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. 5. Auflage. s.l. : Springer Verlag, 2005.
 13. **Russel, R.A.** Odour Detection by Mobile Robots. s.l., Singapore : World Scientific, 1999.
 14. **Blaess, G.** Häusung von Surface Acoustiv Wave Sensoren für die Bioanalytik. Karlsruhe : Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, 2006.
 15. GESTIS-Stoffdatenbank des IFA. [Online] <http://gestis.itrust.de>.
 16. **B.IMELOUANE, H. Amhamdi,J.P.Wathelet, M.Ankit, K.Khedid, A. El Bachari.** Chemical Composition and Antimicrobial Activity Of essentail Oil Of Thyme. *International Journal Of Agriculture & Biology*. 2009, S. 205-208.
 17. **Diana Sammataro, Jennifer Finley, Blaise LeBlanc.** Feeding essential oils and 2-heptanone in sugar syrup and liquid protein diets to honey bees ... *IBRA*. 2009, S. 256-262.
 18. **Robert Ebermann, Ibrahim Elmadfa.** *Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung*. Wien : Springer Wien New-York, 2007.
 19. **A.I. Ruiz-Matute, M.Brokl, A.C. Soria, M.L. Sanz, I. Martinez-Castro.** Gas chromatographic-mass spectrometric characterisation of tri- and tetrasaccharides in honey. *Food Chemistry*. 2010, S. 637-642.
 20. **Eleftherios Alissandrakis, Petros A Tarantilis, Paschalis C Harizanis, Moschos Polissiou.** Evaluation of four isolation techniques for honey aroma compounds. *Journal of Science of Food nad Agriculture*. 2005, S. 91-97.
 21. *Chemie in unserer Zeit*. **F.L.Dickert**. 1378, 1992, Bd. 6.
 22. **Bliefert, C.** *Umweltchemie*. Weinheim : VCH, 1994. 1.Auflage .
 23. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. **I.E.Frank**. 1990.
 24. *Neuronal Networks for Chemists*. **J. Zupan, J. Gasteiger**. s.l. : VCH, 1993.
 25. **Heinke, Wolfgang.** *Siebdruck. Technik. Praxis. Geschichte*. Ostfildern : DuMont Reiseverlag, 1998.
 26. **Rombold, Andreas.** *Siebdruck und Serigraphie*. s.l. : Christophorus Verlag, 2002.
 27. **Nicolics, Johann.** Skriptum Galvano- und Ätztechnik. s.l. : TU-Wien, 2006.

28. groener.de. [Online] [Zitat vom: 14. 09 2009.] <http://www.groener.de/siebdruck-sublimation-info/Wissenswertes-zum-Thema-Rakeln/>.
29. **Kainka, Burkhard.** *Grundwissen Elektronik.* s.l. : Franzis Verlag, 2011.
30. **Eckbert Hering, Klaus Bressler, Jürgen Gutekunst und H.-H. Austmann.** *Elektronik für Ingenieure und Naturwissenschaftler.* Berlin : Springer, 2005.
31. **R.A.Russell.** Odour Detection By Mobile Robots. *World Scientific.* 1999.
32. **Harvey, David.** *Modern Analytical Chemistry.* s.l. : MGH, 2000.
33. **Achatz, Paul.** Dissertation. *Massensensitive und optische Chemosensoren für die Analyse komplexer Mischungen in Gas- und Flüssigphase.* Wien : s.n., 2001.
34. **Lechner, Peter.** *Kompostqualität Neu.* [.PDF] Wien : s.n.
35. **Glanzbig, Gerd.** Dissertation. *Nanostrukturierte Chemosensoren in der Qualitätskontrolle von Motorölen.* Wien : s.n., 2006.
36. **Bernd Neubig, Wolfgang Briese.** Das große Quarzkochbuch . Feldkirchen : Franzis-Verlag, 1997.
37. **Briese, W.** Schwingquarze, ein unverzichtbares Bauelement in der Elektronik. Berlin : Vistas Verlag , 1985.
38. **G. Fischerauer, A. Mauder, R. Müller.** *Acoustic Wave Devices in Sensors.* Weinheim : Chemie Weinheim, 1995. Bd. Volume 8.
39. **F. L. Dickert, O.Schuster.** *Chiuz.* 1994, 3, S. 147-152.
40. **C. Fruböse, K. Doblhofer, D.M. Soares.** *Ber. Bunsenges. Phys Chem.* 1993, 97, S. 475-478.
41. **Sauerbrey, G.** Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.* 1959, 155, S. 206-222.
42. **Mecea, Vasile Mihail.** From Quartz Crystal Microbalance To Fundamental Principles Of Mass Measurements. *Analytical Letters.* 2005, 38 (5), S. 753-767.
43. Stanford Encyclopedia Of Philosophy. *Stanford University.* [Online] <http://plato.stanford.edu/entries/statphys-Boltzmann/>.
44. **Haugh, R.T.** *The practical handbook of compost engineering.* Boca Raton, Florida : CRC Press, 1993.

-
45. **Senesi, N. und Brunetti, G.** *Chemical and physico-chemical parameters for quality of human substances produces during composting.* London : Blackie Academic & Professional, 1996.
46. **Hassoun, M. H.** *Fundamentals of Artificial Neuronal Networks.* s.l. : The MIT Press, 1995.
47. **Heller, J.** Jet's neural library. *Voltar.org.* [Online] 2002. www.voltar.org/jneuronal/jneuronal_doc/.
48. **Moore, Walter J.** *Physikalische Chemie, vierte Auflage.* Berlin : Walter de Gruyter, 1986.
49. **Mortimer, Charles E.** *Das Basiswissen der Chemie, 5.Auflage.* Stuttgart - New York : Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987.
50. **Atkins, Peter W.** *Physikalische Chemie, zweite Auflage.* Weinheim : VCH, 1996.
51. **Christen, Hans Rudolf.** *Chemie, 12. Auflage.* Frankfurt am Main : Verlag Moritz Diesterweg, Otto Salle Verlag, 1984.
52. **Otto, Matthias.** *Analytische Chemie, 2. Auflage.* Weinheim, New-York : Wiley-VCH, 2003.
53. **Kriesel, D.** *Neuronale Netze.* Bonn, Deutschland : s.n., 2007.
54. **Maximilian Eibl.** *Transformationen.* TU Chemnitz : s.n., 2003.
55. **Eibl, Maximilian.** *Transformationen, Medieninformatik, TU Chemnitz.* [PDF Online] 2003.
56. **Dr. Carola Trinks, Redaktion Umwelt.** Kompostierung. Ein etabliertes Verfahren der Abfallverwertung. *Umweltpanorama.* Dezember 2003, Heft 2.
57. **Bauer, F.L. Dickert und P.** The Detection of Halogenated Hydrocarbons via Host-Guest Chemistry - a Mass Sensitive Sensor Study with QMB- and SAW-Devices. *Adv. Mater.* 1991, Bd. 3, 436 .
58. **F.L. Dickert, Th. Bruckdorfer, H. Feigl, A. Haunschild, V. Kuschow, E.Obermeier, W.-E. Bulst, U. Knauer und G. Mages.** Supramolecular Detection of Solvent Vapors with QMB and SAW Devices. *Sensors and Actuators.* 1993, Bd. B 13, 297.
59. **F.L.Dickert, A. Haunschild.** Sensor Materials for Solvent Vapour Detection - Donor-Acceptor and Host Guest Interactions. *Adv. Mater.* 1993, Bd. 5, 887.
60. **F.L.Dickert, U. Bäumlner und G.K. Zwissler.** Supramolecular Structures and Chemical Sensing. *Synthetic Materials.* 61, 1993, Bd. 47.

61. **O.Schuster, F.L. Dickert und.** Piezoelektrische Chemosensoren - von der Adsorption zur molekularen Erkennung mit Host-Guest Chemie. *Chemie in unserer Zeit*. 1994, Bd. 28, 147.
62. **F.L. Dickert, V. Kuschow, M. Reif, A. Haunschild, H. Stathopoulos.** Mass-Sensitive Detection of Solvent Vapors - Mechanistic Studies on Host-Guest Sensor Principles by FT-IR-Spectroscopy and BET Adsorption Analysis . *Anal. Chem.* 8, 1996, 987.
63. **F.L.Dickert, S. Thierer.** Molecularly Imprinted Polymers for Optochemical Sensors. *Adv. Mater.* 1996, Bd. 8, 987.
64. **F.L. Dickert, P. Forth, W.-E. Bulst, G. Fischerauer, U. Knauer.** SAW Devices Sensitivity Enhancement in Going from 80 MHz to 1 GHz. *Sensors and Actuators B* 46. 1998, Bd. 120.
65. **F.L. Dickert, R. Sikorski.** Supramolecular Strategies in Chemical Sensing. *Materials Science and Engineering*. 1999, Bd. C 10, 39.
66. **F.L. Dickert, P.A. Lieberzeit, P. Achatz, C. Palfinger, M. Fassnauer, E. Schmid, W. Werther and G. Horner.** QCM array for on-line-monitoring of composting procedures . *Analyst*. 2004, Bd. 129, 432.
67. **F.L. Dickert, P.A. Lieberzeit.** Imprinted Polymers in Chemical Recognition for Mass-Sensitive Devices. *Springer Ser. Chem. Sens. Biosens.* 5:pp. 173-210 . Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.
68. **P. A. Lieberzeit, A. Rehman, B. Najafi and F. L. Dickert.** Real-life application of QCM-based e-nose: quantitative characterization of different plant degradation processes. *Anal. Bioanal. Chem.* 2008, Bd. 2897, S 391.
69. —. Generating Bio-Analogous Recognition of Artificial Materials - Sensors and Electronic Noses for Odours. *Advances in Science and Technology*. 2008, Bd. 103, S 58.
70. **P. A. Lieberzeit, A. Rehman, N. Iqbal, B. Najafi, F. L. Dickert.** QCM Sensor Array for Monitoring Terpene Emissions from Odoriferous Plants. *Chemical Monthly* . 2009, Bd. 947, 140.
71. **P.A. Lieberzeit, C. Palfinger, F.L. Dickert, and G. Fischerauer.** SAW RFID-Tags for Mass-sensitive Detection of Humidity and Vapors. *Sensors*. 9, 2009, 9805-9815.

9 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

ABB. 1: ELEKTRONISCHE ÄQUIVALENTDARSTELLUNG DES QUARZES ALS SCHALTUNG	17
ABB. 2: SERIEN UND PARALLELRESONANZ(1)	17
ABB. 3: SCHNITTMUSTER EINES DOPPELT BESTIMMTEN QUARZKRISTALLS.(1)	17
ABB. 4: VERFAHREN DES SPINCOATINGS – HIER DIE REIHENFOLGE DER AUFBRINGUNG ALS SCHEMA DARGESTELLT.....	18
ABB. 5: DAS IN DER ARBEITSGRUPPE KONSTRUIERTE GERÄT MIT NETZTEIL, ELEKTROMOTOR, DREHZAHLMESSER, DEHFUTTERAUFLAGE, DREHTISCH UND ZENTRIFUGENWANNE,	19
ABB. 6: DREHTELLER MIT SPRITZSCHUTZ.	19
ABB. 7: DREHZAHLMESSGERÄT. IN EINEMSCHAFT MONTIERT.....	19
ABB. 8: PROZESS DER PRÄGUNG EINES MIP.(2).....	20
ABB. 9: GRAFISCHE DARSTELLUNG DER PCA.....	21
ABB. 10: VERWENDETER SAVITZKY-GOLAY FILTER	27
ABB. 11: MESSKAMMER IM ABZUG IN EINEM KOMPOSTIERBEHÄLTER	29
ABB. 12: AGIOLENT FREQUENZ#HLER MIT ZWEI AKTIVEN KANÄLEN BEIM MESSEN EINER 10 MHZ QUARZ RESONANZSCHWINGUNG.....	31
ABB. 13: NETZWERKANALYSATOR, ZUR KONTROLLE DER SCHWINGUNGSFREQUENZEN UND PHASEN DER QUARZE.....	31
ABB. 14: OSZILLOSKOP FÜR DAS JUSTIEREN DER RESONANZFREQUENZ DER SCHALTUNG.	32
ABB. 15: DIE BEIDEN AFM DER ARBEITSGRUPPE, IM VORDERGRUND DAS ZWEITE MODELL.	33
ABB. 16: AFM-EINHEIT AUF EINER MARMORPLATTE AM LUFTGEFEDERTEN TISCH.....	34
ABB. 17: CANTILEVER-KOPF DES AFM IN NAHAUFNAHME, MAN SIEHT DAS STREULICHT DES DIFFUS AUFTREFFENDEN ROTEN LASERS.....	34
ABB. 18: AUSGEFAHRENE FESTPHASENEXTRAKTIONSNADEL.....	37
ABB. 19: SPME NADEL MIT AUFHÄNGUNG.....	37
ABB. 20: BEHEIZTE SPRITZE DER GC	38
ABB. 21: HEIZKAMMER DER GC FÜR DIE VIALS.	38
ABB. 22: EINLAß DES ROHRS IN DIE GC.....	39
ABB. 23: STUTZENAUFNAHME	39
ABB. 24: DISTANZ ZUM INLET	39
ABB. 25: VERLAUF DER ROHRLEITUNG AN DER GC ENTLANG IN DEN ABZUG IN DEM DIE MESSUNGEN GEMACHT WURDEN.....	39
ABB. 26: VENTILSTELLUNGEN BEI DER SPÜLUNG DER VENTILKAMMER, JE NACH STELLUNG WIRD DIE TRANSFERLINE ODER DIE INLETS MIT HELIUM GESPÜLT UND DIE PROBE IN DIE KAPILLAREN TRANSPORTIERT.....	40

ABB. 27: HEIZKAMMER/OFEN DER GC MIT KAPILLARRÖHREN, DIE AUFGEWICKELT VOR DEM VENTILATOR LIEGEN, DER DIE HEIßE LUFT EINBLÄST UM DIE KAPILLARTEMPERATUR MÖGLICHST SCHNELL ZU ERREICHEN.....	40
ABB. 28: DARSTELLUNG EINES TRAININGSDURCHLAUFES.....	42
ABB. 29: EINER DER ERSTEN ENTWÜRFE MIT DEM NEUEN LAYOUT. HIER SIND DIE ERDUNGEN NOCH SEHR DIRET VERBUNDEN.	44
ABB. 30: DIE SIEBE AUFGEKLEBT AUF DIE RAHMEN. LINKS DIE ERDUNG UND RECHTS DIE ELEKTRODENSEITE. DER ALUMINIUMRAHMEN STABILISIERT DAS UNTER SPANNUNG STEHENDE SIEB. DIE BRAUNFÄRBUNG KOMMT VOM KLEBSTOFF, MIT DEM DIE SIEBE FIXIERT WERDEN.....	46
ABB. 31: QUARZSIEB MIT FOTOLACK, ZU SEHEN DIE BEREITS BELICHTETE UND AUSGEWASCHENE STRUKTUR. 48	
ABB. 32: BILD A ZEIGT DIE AUFLAGERICHTUNG, ZENTRIERT ÜBER DER ANSAUGÖFFNUNG, BILD B DAS ANLEGEN EINES LEICHTEN UNTERDRUCKES	50
ABB. 33 ABLAUF DER GOLBESCHICHTUNG MIT SIEBDRUCKTECHNIK. DAS ABROLLEN DES SIEBES IST FÜR DIE KORREKTE AUFTRAGUNG DER PASTE ESENTIELL!	51
ABB. 34: TYPEN VON RAKELLIPPENBESCHAFFENHEIT. M... MONO, D ... DUPLEX (WEICH/FRONT, CYAN; HART/HINTERSEITE, SCHWARZ), T ... TRIPLEX (WEICH/CYAN, HINTERSEITE UND FRONT, HART/MITTE, SCHWARZ).....	52
ABB. 35: UNTERSCHIEDLICHE SPITZENTYPEN AN DER RAKELLIPPE. A ... KANTIG, B ... RUND, C ... KEILFÖRMIG ..	52
ABB. 36: VERGLEICH DER VISKOSITÄTEN ANHAND DER VERWENDETEN ELEKTRODENMUSTER. ES WURDEN VERSCHIEDENE TORCKNUNGSGRAD E UND VISKOSITÄTEN AUF GLAS VERGlichen.....	53
ABB. 38: DAS NEUE LAYOUT DER ELEKTRODEN MIT HEIZWENDELN, DIE KONTAKTOBERFLÄCHEN WURDEN STARK REDUZIERT. DIE HEIZWENDELN SIND DOPPELSEITIG.	55
ABB. 37: DER QUARZ IN SEINER FERTIGEN ENTGÜLTIGEN AUSFÜHRUNG.....	55
ABB. 39: AUFNAHME DER QUARZE MIT DEM NEUEN LAYOUT. GUT SICHTBAR DIE VERBESSERTEN BAHNEN DER HEIZWENDELN.	56
ABB. 40: MIKROSKOPISCHE AUFNAHME EINES BESCHICHTETEN QUARTZES. DEUTLICH SICHTBAR IST EINE MINIMALE ABSPLITTERUNG VON DER EIN SPRUNG AUSGEHT, DER SICH TIEF IN DEN QUARZ HINEINZIEHT.	57
ABB. 41: DAS ENDE DES SPRUNGS LIEGT HIER DEUTLICH HINTER EINER GOLDBAHN AM QUARZ.....	58
ABB. 42: AFM AUFNAHME EINES BESCHICHTETEN QUARTZES. DER POLYMER GESTALTET DIE OBERFLÄCHE RAUH.	60
ABB. 43: DIE HEIZWENDELN ÜBERLAPPEN IN VIELEN BEREICHEN. DIE FEINEN STRUKTUREN WERDEN DURCH DIE MASCHENWEITE UND MATERIALDICKE DES NYLONSIEBES VERURSACHT UND LIMITIEREN AUF DIESE WEISE DIE LINIENDICKE DER HEIZWENDELN.	61
ABB. 44: SELBST OBERFLÄCHLICHE BESCHÄDIGUNGEN DER GOLDSCHICHT, WIE DER KRATZER HIER BEI DER GEZEIGTEN WENDEL VERRINGERN DIE LEITFÄHIGKEIT DER BESAGTEN NUR GERINGFÜGIG, WIE SICH ANHAND EINES LEITFÄHIGKEITSTEST MIT EINEM VOLTMETER ZEIGEN LIEß. DIE AUFNAHME WURDE AN EINEM 5 MHZ QUARZ GEMACHT UND MIT EINEM AUFLICHTMIKROSKOP BEI 5X VERGRÖßERUNG DURCHGEFÜHRT.	61

- ABB. 45: POLYMER UND GOLDSCHICHT SIND AUCH OPTISCH UNTER DEM MIKROSKOP GUT VONEINANDER ZU TRENNEN. MAN SIEHT DEN POYMERFILM AN DER RÜCKSEITE DES QUARZES DEUTLICH AN DEN LICHTBRECHUNGEN. DAZWISCHEN SIEHT MAN EINEN POLYMERREST DER SICH ALS DURCHSICHTIGE HELLE UMRANDUNG DARSTELLT..... 61
- ABB. 46: DIE ELEKTRODENOberFLÄCHE IST AN DEN KANTEN STRUKTURIERT DURCH DIE ART DER PRINTTECHNIK MIT DEM SIEB, DER ABDRUCK ZEIGT DIE SIEBFADENSTÄRKEN UND IM HINTERGRUND SIEHT MAN WIEDER ETWAS POLYMER..... 61
- ABB. 47: HEIZWENDELN IN DER DETAILANSICHT..... 62
- ABB. 48: DAS INVERSE BILD DES SELBEN BEREICHES ZEIGT EINE ERSTARRUNGSFRONT DER GOLDPASTE. DER STARK AUSGEFRANSTE TEIL DER RÄNDER GEHT HIER IN DIE FLÄCHEN ÜBER..... 62
- ABB. 49: IM UV-LICHT SIND KANTEN, LÖCHER UND FEHLVERTEILUNGEN HELL HERVORGEHOBEEN. 62
- ABB. 50: DIE ELEKTRODENSTRUKTUR WIRD BEI DIESER LEITUNG EINER HEIZWENDEL DURCH DIE FASERSTRUKTUR NAHEZU UNTERBROCHEN. AM HELLEN BEREICH SIEHT MAN, DASS DIE GOLDSCHICHT AUCH SEHR DÜNN IST. EIN HINWEIS, DASS DIE PASTE DIE FALSCHER VISKOSITÄT VORWIES ODER NICHT GENÜGEND PASTE AUFGETRAGEN WURDE. 62
- ABB. 51: MIKROSKOPISCHE AUFNAHME EINER ELEKTRODE DES QUARZES. DIE VERTEILUNG DER GOLDPASTE IST AUFGRUND DER HELLIGKEITEN FESTSTELLBAR. DIE DUNKEL ERSCHEINENDEN BEREICHE SIND IN DIESER AUFLICHT-DARSTELLUNG DIE DÜNNEREN BEREICHE, WIE MAN AN DEN DUNKLEN KANTEN FESTSTELLEN KANN..... 63
- ABB. 52: ZU VISKOSE GOLDPASTE FÜHRT VERMEHRT ZU AUSFRANSUNGEN. HIER SIND ZWEI EFFEKTE SICHTBAR. ZUM EINEN IST DIE BELICHTUNG DES FOTOLACKS NICHT AUSREICHEND ERFOLGT UND ZUM ANDEREN IST DIE LACKSCHICHT OFFENSICHTLICH NICHT ZU DÜNN AUSGEFALLEN, SODASS IMMER NOCH GOLDPASTE DURCHGEKOMMEN IST. BEI SOLCH ENGEN STRUKTUREN KANN DIES MIT VERLAUFENDER GOLDPASTE SCHNELL ZU KREUZKONTAKTIERUNGEN FÜHREN. 63
- ABB. 53: ABGEBILDETE LEITBAHNEN ZEIGEN DASS DIE TRENnung DER BAHNEN UND DEREN DICKE VON DER SIEBDICHTE ABHÄNGIG SIND UND DASS DIE FORM DER BAHNEN DURCH DIE MASCHEN MIT BEEINFLUSST WIRD. 63
- ABB. 54: HIER TRENNT EIN DURCHGÄNGIGER KRATZER DIE GOLDSCHICHT AN DER ABGEBILDETEN KANTE. MAN SIEHT SEHR SCHÖN AM RAND DER FORM DIE DIAGONAL ABGEBILDETEN GOLDPASTECLUSTER, DIE AM RAND DER GROBEN SIEBSTRUKTUR ENTSTEHEN. 63
- ABB. 55: EINE ELEKTRODE MIT DER IM BILDRAND SICHTBAREN KREISFORM, DIE DURCH DIE MASCHENSTRUKTUR EINEN SEHR AUSGEFRANSTEN RAND BESITZT. DIE OBERFLÄCHE IST BEREITS VERUNREINIGT UND ZERKRATZT. MAN SIEHT AUCH DIE SCHICHTDICKENINHOMOGENITÄT DER ELEKTRODE AN DEN HELLEN UND DUNKLEN BEREICHEN INNERHALB DER ELEKTRODE..... 64
- ABB. 56: DER ERDUNGS-VERBINDUNGSRING AM QUARZ, DIE AUS EINER RINGFORM BESTEHT UND DIE ELEKTRODEN DER ERDUNGSSTRUKTUR VERBINDET ZEIGT DIE GRENZEN FALSCHER VISKOSITÄT DEUTLICH. DAS POLYMER VERTEILT SICH AUCH IM ZENTRUM DES QUARZES..... 64
- ABB. 57: DIE IM LACK ABGEBILDETE WENDEL IST IN DIESER DARSTELLUNG NOCH GUT ZU ERKENNEN. MAN SIEHT AUCH DIE LICHTDURCHLÄSSIGEN STELLEN DEUTLICH. 64

ABB. 58: BEI EINEM X-FACHEN VERGRÖßERUNGSFAKTOR WIRKT DIE STRUKTUR DER SIEBE RECHT GROB. MAN KANN DIE OFFENEN STELLEN GERADE NOCH ERKENNEN.	64
ABB. 59: DIE FASERN SIND VON DER OBERFLÄCHE AUS BETRACHTET RELATIV DICHT UND UN DURCHLÄSSIG. ERST BEI DURCHLEUCHTEN WERDEN	65
ABB. 60: DIE POLYMERFASER IST LICHTDURCHLÄSSIG UND DAHER IM UV-MIKROSKOP GUT ZU DURCHLEUCHTEN. DIE OPTISCHE EBENE, IN DER DAS MIKROSKOP DEN BRENNPUNKT FOKUSSIERT BESTIMMT DABEI DIE SCHNITTEBENE DURCH DIE FASER.	65
ABB. 61: WIE EINZELNE DATENBITS SIND DIE OFFENEN BEREICHE DER MASCHEN HIER NOCH FESTZUSTELLEN. DIE QUALITÄT DER BESCHICHTUNG IST AN DEN LÜCKEN ERKENNBAR.....	65
ABB. 62: BEI ETWAS WENIGER TIEFGANG ERHÄLT MAN DIE ANSICHT DER MASCHENSTRUKTUR. MAN ERKENNT AN DEN KANTEN DIE RIFFELUNG, DIE SICH BEI FALSCHER VISKOSITÄT ALS „FRANSEN“ AN DEN RÄNDERN DER STRUKTUR ABBIDET.	65
ABB. 63: DIE STRUKTUR DER HEIZWENDELN IST SEHR ENG GESTALTET. ES WURDE DABEI DAS LIMIT DER AUFLÖSUNG ERREICHT. ETWA 1,5 MAL DER BREITE DER WENDEL, MUSSTE DER ABSTAND ZUR NÄCHSTEN BAHN ENTSPRECHEN. SONST WÄRE DIE STRUKTUR BEI DER BESCHICHTUNG INEINANDER VERFLOSSEN.	66
ABB. 64: DIE HIER DARGESTELLTE VERBINDUNG ZWISCHEN ZWEI ELEKTRODEN IST SEHR STARK UNTERBROCHEN. DA ES SICH UM DAS NEGATIV HANDELT, KANN MAN DAVON AUSGEHEN, DASS DIE ELEKTRODE IM BESTEN FALL SCHLECHT MIT SPANNUNG VERSORGT WIRD UND DER BEREICH SEHR STARK ERHITZT.....	66
ABB. 65: EINE ALTE AUFNAHME DER ELEKTRODEN MIT EINEM ALTEN SIEB. DIE MASCHENWEITE IST HIER WESENTLICH GRÖßER UND DIE LÖCHER SIND DAHER WEITER AUSEINANDER ALS DIE DER NEUEN SIEBE, DIE EINE GERINGERE MASCHENWEITE UND DÜNNERE POLYMERFASERN BESITZEN.	66
ABB. 66: DIE ELEKTRODENSTRUKTUR DER ALTEN VORLAGEN IST DIESEN SCHEMEN ANGEPA SST. DIE VERBINDUNGEN SIND DICKER UND WESENTLICH GRÖßER. DADURCH WAR ES NICHT LEICHT MÖGLICH AUF DEM KLEINEN QUARZ FEINE HEIZSTRUKTUREN UNTERZUBRINGEN.	66
ABB. 67: 36-PIN CENTRONIC CONNECTOR PORT, AUCH KLASSISCH LPT-PORT, DIE PARALLELE SCHNITTSTELLE, MIT DER UNSER 2-KANAL SWITCH ANGESTEUERT WURDE.....	69
ABB. 68: ANSCHLUß DER LPT SCHNITTSTELLE.....	69
ABB. 69: RÜCKSEITE DER PLATINE AUF WELCHER DER LPT-STECKER MONTIERT WURDE. DIE ANSCHLUSSPINS WURDEN VERLÖTET. GUT ZU SEHEN IST DIE VERBUNDENE LÖTSTELLE DER ERDUNGEN, SOWIE DIE MIT EINEM NULLWIDERSTAND VERBUNDENEN SIGNALLEITUNGEN.	69
ABB. 70: EINES DER STEUERELEMENTE DER SCHALTUNG, DASS DIE KANALWAHL ERMÖGLICHTE.	71
ABB. 71: SCHALTBILD DES ANALOGEN SCHALTERS.....	72
ABB. 72: OBERE PLATINENSEITE DES 12-FACH SWITCHES DER KANALSCHALTUNG. DAS SCHALTBILD WURDE MIT EAGLE EINER ELEKTRONIK-BAUTEIL UND SCHALTPLAN-SOFTWARE ERSTELLT, DAS LEITBAHNENBILD, DAS HIER ABGEBILDET IST WURDE IM COREL DESIGNER REALISIERT.....	73
ABB. 73: UNTERE PLATINENSEITE DES 12-FACH SWITCHES DER KANALSCHALTUNG.....	73

ABB. 74: OBERSEITE DER PLATINE IM BEREITS FERTIG MONTIERTEN ZUSTAND. ALLE VERKABELUNGEN WURDEN BEREITS IN DIE PLATINE EINGELÖTET. DIE PLATINE BEFINDET SICH BEREITS IM GEHÄUSE.....	74
ABB. 75: PLATINENUNTERSEITE. FERTIG.....	74
ABB. 76: MESSUNG DES SIGNALWIDERSTANDES EINES RELAIS FÜR DIE ZUSCHALTUNG DES KANALSIGNALS EINER 3-FACH SCHALTUNG.....	75
ABB. 77: ELEKTR. SCHALTBILD DES RELAIS.....	77
ABB. 78: MESSUNG DES SIGNALWIDERSTANDES EINES NEUEN RELAIS FÜR DIE ZUSCHALTUNG DES KANALSIGNALS EINER 6-FACH SCHALTUNG MIT VERBESSERTEN LEITWERTEN.....	78
ABB. 79: OSZILLATORSCHALTUNG UND NETZTEIL. DIE BAUART IST IDENTISCH MIT DEN SCHALTUNGEN, DIE BEI EINFACHEN ZWEIKANALMESSUNGEN VERWENDET WURDEN.....	78
ABB. 80: JUSTIEREN DER POTENTIOMETER IM MONTIERTEN ZUSTAND.....	79
ABB. 81: ELEKTRISCHES SCHALTBILD DER OSZILLATORSCHALTUNG.....	80
ABB. 82: TEFLONPLATTE MIT STECKPINS IM FERTIG MONTIERTEN ZUSTAND AM DECKEL DES SWITCHGEHÄUSES.	81
ABB. 83: PLATINENPLAN FÜR DIE LEITERPLATINE.....	82
ABB. 84: 3D KONSTRUKTIONSPLAN FÜR DIE ANBRINGUNG DER QUARZHALTERUNGSPLATINE AUF EINER STECKPLATINE MIT SATA II ANSCHLUßKABEL (DIESE FINDEN IN PC'S ANWENDUNG).....	82
ABB. 85: LEIETERPALTINE IM FERTIGEN ZUSTAND MIT QUARZ IN 3D DARSTELLUNG MIT PC GERENDERT.....	82
ABB. 86: DER FERTIGE 12-FACH SWITCH MIT TEFLONPLATTE UND BEREITS VERLÖTETEN QUARZEN. DER SWITCH WAR EIN FUNKTIONELLER PROTOTYP, UND DIE VERWENDETEN QUARZE WAREN DIE ERSTEN ENTWICKELTEN VIER ELEKTRODEN-DESIGNS.....	83
ABB. 87: SWITCHBOX MIT FREI SCHWINGEND ANGELOTTETEN QUARZEN. DER PROTOTYP WURD MIT DIESEN QUARZEN AUF FUNTKIONALITÄT GEPRÜFT.....	83
ABB. 88: FERTIG DURCHGETESTETER SWITCH MIT AZTEKENQUARZ IM TESTVERSUCH. DIE ERSTEN FREQUENZAUSLESUNGEN FANDEN OHNE POLYMERBESCHICHTUNG STATT.....	83
ABB. 89: GESAMTANSICHT DER APPLIKATION IM ENDGÜLTIGEN ZUSTAND UND GETESTET, LAUFEND IN BETRIEB. DIESE DARSTELLUNG KANN AUFGRUND DER TATSÄCHLICHEN LÄNGE INNERHALB DER REGULÄREN MONITORBREITE NICHT ANGEZEIGT WERDEN UND ERSTRECKT SICH ÜBER DREI MONITORBREITEN. ES SIND HIER VOR ALLEM DIE DURCH VERTIKALE BALKEN GEKENNZEICHNETEN NOTWENDIGEN PROZESSABSCHNITTE ZU SEHEN. DIE GRAUEN KÄSTCHEN ENTSPRECHEN BEDINGUNGSSCHLEIFEN ODER ZYKLEN.....	86
ABB. 90: ABLAUFDIAGRAMM DER INITIALISIERUNGSLOGIK FÜR JEWEILS EIN MESSGERÄT. DIESE LOGIK KANN FÜR EINE BELIEBIGE ANZAHL AN GERÄTEN ANGEWENDET WERDEN UND SO MODULAR IN WEITEREN PROGRAMMEN VERWENDET, DIE ÜBER GPIB/IVI-SCHNITTSTELLEN ANGESPROCHEN WERDEN.....	87
ABB. 91:: ABLAUFDIAGRAMM FÜR DEN BENUTZER DES PROGRAMMS - GERÄTEINITIALISIERUNG.....	88
ABB. 92: LINEARE FOLGENABBILDUNG DER KANALWAHL DES SENSORARRAYS.....	88
ABB. 93: STARTPHASE DES PROGRAMMS, HIER WERDEN GERÄTEVERBINDUNGEN ERSTELT UND GETESTET, SOWIE NOTWENDIGE TREIBER GELADEN.....	89
ABB. 94: LOGIK-DARSTELLUNG DER SCHLIEßUNG EINER GERÄTESCHNITTSTELLE.....	90

ABB. 95: STARTPHASE DES PROGRAMMS, HIER WERDEN GERÄTEVERBINDUNGEN ERSTELT UND GETESTET, SOWIE NOTWENDIGE TREIBER GELADEN	90
ABB. 96: OBERFLÄCHENELEMENTE DES PROGRAMMES FÜR DIE INITIALISIERUNG DER MESSGERÄTE	91
ABB. 97: LOGIK-DARSTELLUNG DER INITIALISIERUNG DER GERÄTESCHNITTSTELLE MIT FEHLERÜBERPRÜFUNG.	92
ABB. 98: LOGIK-DARSTELLUNG DER INITIALISIERUNG DER GERÄTESCHNITTSTELLE IM FALL DER FEHLERFREIHEIT.	92
ABB. 99: STEUERUNG FÜR DEN PROGRAMMSTART UND DEN DATEIAUFRUFDIALOG.....	92
ABB. 100: SCHRITTFOLGE KANALSAUSWAHL.....	93
ABB. 101: AUSWAHL DER KANÄLE IN DER GUI.	93
ABB. 102: KANALSAUSWAHL – LOGIK.....	94
ABB. 103: OBERFLÄCHE DES RS-232 KANALWAHL UNTERPROGRAMMS	95
ABB. 104: LOGIK DER KANALSTEUERUNG FÜR RS-232	95
ABB. 105: GUI UND LOGIK IN DER ARRAY-VERARBEITUNG. HIER WERDEN DIE DATEN VON DER KANALSAUSWAHL ÜBERGEBEN UND IN EINEN GESAMMELTEN ARRAY ZUSAMMENGESTELLT.	96
ABB. 106: STARTZEIT, WARTEZEIT, REFERENZFREQU.	96
ABB. 107: KEIN REFERENZKANAL	97
ABB. 108: SWITCH CHANNEL AND WAIT – PROGRAMM ZUM WECHSEL DES FREQUENZKANALS.	98
ABB. 109: WAIT ZEITZÄHLSCHLEIFE.	98
ABB. 110: AUSLESEN DER BASISFREQUENZ BEI MESSUNGSBEGINN	99
ABB. 111: KEIN REFERENZKANAL	99
ABB. 112: GUI DER SUBROUTINE FÜR DAS AUSLESEN DES FREQUENZZÄHLERS, DIESE SUBROUTINE KONNTE IN VIELEN PROGRAMMEN IN DER ARBEITSGRUPPE SO EINGESETZT WERDEN.	100
ABB. 113: LOGIK BEI DER ABFRAGE DES FREQUENZZÄHLERS. IN DER MITTE DIE SUBROUTINE, RECHTS UNTEN DIE BEDINGUNG FÜR DAS SCHLIEßEN DER VERBINDUNG NACH MESSUNG.	100
ABB. 114: ABFOLGE DER AUSFÜHRUNGSSCHRITTE ZUR ABFRAGE DER FREQUENZEN.	101
ABB. 115: ÄUßERER MESSZYKLUS MIT DATEIAUFRUF ZUM SCHREIBEN UND AUSGABE DER DATEN AM MONITOR (RECHTS).....	102
ABB. 116: GUI DER GESAMTEN APPLIKATION. DIE DARSTELLUNG ZEIGT DIE BEREICHE, SOWIE DIE DEUTLICHE	103
ABB. 117: SPEICHERROUTINE MIT FUNKTION ZUM ÜBERSCHREIBEN.....	104
ABB. 118: WRITE TO FILE SUBROUTINE	104
ABB. 119: INNERER MESSZYKLUS, VON LINKS NACH RECHTS ZEITMESSUNG UND WARTESCHLEIFE, NOTIZFUNKTION, SEKUNDÄRSCHLEIFE, FREQUENZMESSUNG UND DATENKONTROLLE.....	105
ABB. 120: TIMESTEPS-LOGIK MIT RUNDUNGSAPP., ZEITZYKLUS UND AUSGABEZYKLUS.	106
ABB. 121: RUNDUNGSPROBLEM DES MODULO-MODULS GELÖST MIT EINER VERGLEICHSRECHNUNG. LINKS DIE LOGIK DER RECHNUNG, RECHTS DIE EINGABEOBERFLÄCHE.	107
ABB. 122: ARRAY ZERLEGUNG IN SUBCYCLE	107
ABB. 123: EINGABEOBERFLÄCHE FÜR NOTIZEN WÄHREND DER MESSUNG	108

ABB. 124: DIE NOTIZAPPLIKATION VON DER STRUKTURSEITE – ZWEI GENERELLE ABLÄUFE ZUM SCHREIBEN DER WERTE.....	109
ABB. 125: ENDSCHRITT DES PROGRAMMS	109
ABB. 126: AFM AUFNAHME DER GOLDELEKTRODEN OBERFLÄCHE. GUT SICHTBAR DIE DUNKLE GRENZE, DIE DEN ÜBERGANG ZWISCHEN GOLD UND QUARZ DARSTELLT.	111
ABB. 127: AFM AUFNAHME DER GOLDELEKTRODENKANTE. DIE RECHTE GRAFIK ZEIGT RECHT ANSCHAUICH DIE GOLDSTUFE IN FORM DER BLAUEN LINIE. DIE ROTE LINIE ZEIGT DEN ANSTIEG DER GOLDDICKE ENTLANG DES SCHNITTLINIE.	111
ABB. 128: AUFZEICHNUNG DER RELATION IN SCHWINGUNGSÄQUIVALENTEN ZWISCHEN POLYMER-SCHICHTHÖHE (KHZ) UND SENSORREAKTION IN (HZ) BEI 50 PPM MIT LIMONEN. 1 KHZ ENTSPRICHT ETWA 40 NM SCHICHTDICKE.	115
ABB. 129: STRUKTURFORMEL THYMOL	116
ABB. 130: STRUKTURFORMEL A-PINEN.....	116
ABB. 131: STRUKTURFORMEL B PINEN	116
ABB. 132: STRUKTURFORMEL LIMONEN.....	116
ABB. 133: STRUKTURFORMEL ESTRAGOL	117
ABB. 134: STRUKTURFORMEL ESUCALYPTOL.....	117
ABB. 135: NOMENKLATUR DER KANÄLE AM QUARZ ANHAND DER ELEKTRODENBESCHRIFTUNG	118
ABB. 136: DÄMPFUNGSSPEKTRUM DES 20 MHZ VIER ELEKTRODENQUARZES (AZTEKENQUARZ).....	119
ABB. 137: AUFNAHME DES DÄMPFUNGSSPEKTRUM AM NETZWERKANALYSATOR	120
ABB. 139: AUFNAHME DER MESSUNG DER BASISLINIEN BEI PROGRAMMSTART MIT DEN QUARZEN	121
ABB. 138: EINBAU IN DIE MESSANORDNUNG. DIREKTE VERKABELUNG MIT DEN ANSCHLÜSSEN DER KANÄLE.121	
ABB. 140: BASISFREQUENZEN DER KANÄLE IM ORIGINAL MIT AUSREIßERN UND NICHT GEFILTERT. ALS ÄNDERUNG ZUR GRUNDFREQUENZ DES KANALS AUFGEZEICHNET. MAN SIEHT DIE ZIRKADIANEN TEMPERATURÄNDERUNGEN LINKS, DIE EINEN 24H RHYTHMUS HABEN.....	122
ABB. 141: DIE BEREITS UM AUSREIßER KORRIGIERTE MESSUNG MIT GEFILTERTEN WERTEN. KEINE DRIFT ODER TRENDKORREKTUR	122
ABB. 142: DIAGRAMM DER KALIBRATION. KORRIGIERT BEZÜGLICH AUSREIßERN, GEFILTERT BEZÜGLICH DRIFT- UND TRENDBEWEGUNGEN KORRIGIERT.	123
ABB. 143: DIAGRAMM MIT RELATIVER KREUZSELEKTIVITÄT DER FREQUENZANTWORTEN. DIE MIT ANALYT GEPRÄGTEN SCHICHTEN WURDEN MIT STYROL/DVB POLYMER UND DER WASSERSENSOR MIT PVA ERSTELLT.	124
ABB. 144: FILTERVERGLEICH VON THYMIANHONIG IM IR-FINGERPRINTBEREICH.	125
ABB. 145: THYMIANHONIG VOR DEM AUSSCHÜTTELN IN ORGANISCHER LÖSUNG	126
ABB. 146: VERGLEICH DER IR-SPEKTREN DER VERSCHIEDENEN HONIGSORTEN	126
ABB. 147: NORMALISIERTES EMANATIONSMUSTER DES FRISCHEN THYMANS IN DER GESCHLOSSENEN MESSZELLE. AUCH HIER WURDEN DVB/STYROL UND PVA (WASSER) VERWENDET.	128

10 TABELLENVERZEICHNIS

TAB. 1: PIN BELEGUNG DES LPT-PORTS	68
TAB. 2: PER NETZTEIL ANGELEGTE SPANNUNG V_A , AM BAUTEIL GEMESSENE SCHALTSPANNUNG V_S UND DER WIDERSTAND R_{SIG} DES SIGNALS AM RELAIS, WELCHER EINER IMPEDANZ ENTSpricht, DA ES KEIN REINER OHM'SCHER WIDERSTAND IST. DIE WERTE SIND DIE MITTELWERTE AUS SECHS MESSUNGEN INSGESAMT.....	76
TAB. 3: WIE BEI ALTEM RELAIS PER NETZTEIL ANGELEGTE SPANNUNG V_A , AM BAUTEIL GEMESSENE SCHALTSPANNUNG V_S UND DER WIDERSTAND R_{SIG} DES SIGNALS AM NEUEN RELAIS. DIE WERTE SIND DIE MITTELWERTE AUS SECHS MESSUNGEN INSGESAMT.....	77
TAB. 4: FREQUENZEN DER 10 MHZ QUARZE NACH GOLDBESCHICHTUNG MIT DEM NEUEN LAYOUT.....	118
TAB. 5: FREQUENZ- UND DÄMPFUNGSWERTE DER FERTIGEN 20 MHZ VIER ELEKTRODEN QCMS	120
TAB. 6 LISTE DER KREUZSELEKTIVITÄTEN	123
TAB. 7: PCA DER HONIGSORTEN	125
TAB. 8: GC-MS MESSUNG DER THYMIAN EMANATION	127
TAB. 9: GC-MS MESSUNG DER THYMIAN EMANATION NACH EINEM HALBEN TAG.....	127
TAB. 10: ERGEBNIS DER NORMALISIERTEN FREQUENZEN, DIE ÜBER NEURONALE NETZE RÜCKGERECHNETEN WURDEN ZU KONZENTRATIONEN IN PPM.	129
TAB. 11: VERGLEICH DER MITTELWERTE DER MESSUNGEN AUS GC UND ARRAY MESSUNG, AUSGEHEND VON APINENE ALS GRUNDLAGE FÜR DIE BERECHNUNG MIT FAKTOR 1.	129

11 ABKÜRZUNGEN

AFM Atomic Force Microscopy 33	GC-MS 35
AIBN Azobisisobutyronitril 59	GRD Ground - Erdung 72
ASCII American Standard Code for Information Interchange 109	GUI general user interface - Benutzeroberfläche 89
CCD-Sensor charged coupled device 34	IR Infrarot 124
DVB divenylbenzol 59	IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry 14
FC frequency counter 107	IVI Interchangeable Virtual Instruments 92
	LCD

Liquid Crystal Display	13	Principal Component Analysis	21
LCR	12	PDMS	
Induktivität, Kapazität, Widerstand	12	Polydimethylsiloxan	60
LED		REC	
Light Emitting Diode - Leuchtdiode	71	recording	93
LPT		SATA II	
Line Print Terminal Port - Drucker		Serial ATA - Anschluss, ATA advanced technology	
Schnittstellenbezeichnung	67	attachment, Anschlussverbindung im PC	82
MQCM		SPME	
Molecular imprinted Quartz Crystal Microbalance	15	solid phase micro extraction	36
PAL		USB	
Probenroboter GC-MS	38	Universal Serial Bus	31
PC	29	UV	
personal computer	77	Ultravioletter Lichtbereich	46
PCA			

12 ANHANG

Curriculum Vitae



02. August 1974

Geburtsdatum

Wien

Geburtsort

Verheiratet, 3 Kinder

Familienstand

Österreich

Nationalität

Ausbildung

Volksschule	Sept. 1980 – Jun. 1984
Hauptschule	Sept. 1984 – Jun. 1988
HTBLA-Eisenstadt, Fachrichtung Maschinenbau- Werkstofftechnik	Sept. 1988 – Jun. 1993
Matura	6 Juni 1993
Grundwehrdienst	Okt. 1993 – April 1994
Universität Wien, Studium der Chemie, mit Schwerpunkten in theoretischer, physikalischer und analytischer Chemie	Okt. 1994 – Aug. 2007
Sponsion, am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie, bei O. Univ. Prof. Franz L. Dickert	22. Jänner 2008

Berufserfahrung

<p>Asea Brown Boveri Mannheim, Deutschland Praktikum und Programmierkurse in der Automationstechnik</p>	Juli 1989
<p>Asea Brown Boveri Wien, Österreich Programmierung einer Pulp-Anlagensteuerung</p>	Juni, Juli 1994
<p>Austrian Airlines Kundenservice, Verkauf, Programmierung</p>	Mai 1995 – Jän. 2001
<p>Firmengründung @b, E-business & Design, Alexander Biedermann Internet Service and Solutions Provider (ISP) EDV-Dienstleistungen, Webgrafik und Design, Projektmanagement</p>	November 2000
<p>Nebenberufliche Schulungstätigkeit Berufsschule für Einzelhandel IV, Wien, 1010 Multimediaausbildung der Lehrlinge von Saturn, Mediamarkt, Niedermayer, sowie Verkaufstechnik</p>	Nov. 2002 – Okt. 2004
<p>Universität Wien Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie</p>	Okt. 2004 – Feb. 2008
<p>Universität Wien Assistent am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie Doktoratsstudium</p>	Feb. 2008 – April. 2010
<p>Salinen Austria AG Leiter des Zentral- und der Prozesslabors, Personal-, Budget- und Sicherheitsverantwortung</p>	Mai 2010 - heute

Zusatzqualifikationen

Englisch in Wort und Schrift

Fremdsprachen

Programmierung von Automatisierungslösungen,
Professionelle Systemkenntnisse von Windows und
Linux Betriebssystemen (Linux zertifiziert),
Server/Client Programmierung, Netzwerktechnik,
Internetlösungen

EDV-Kenntnisse

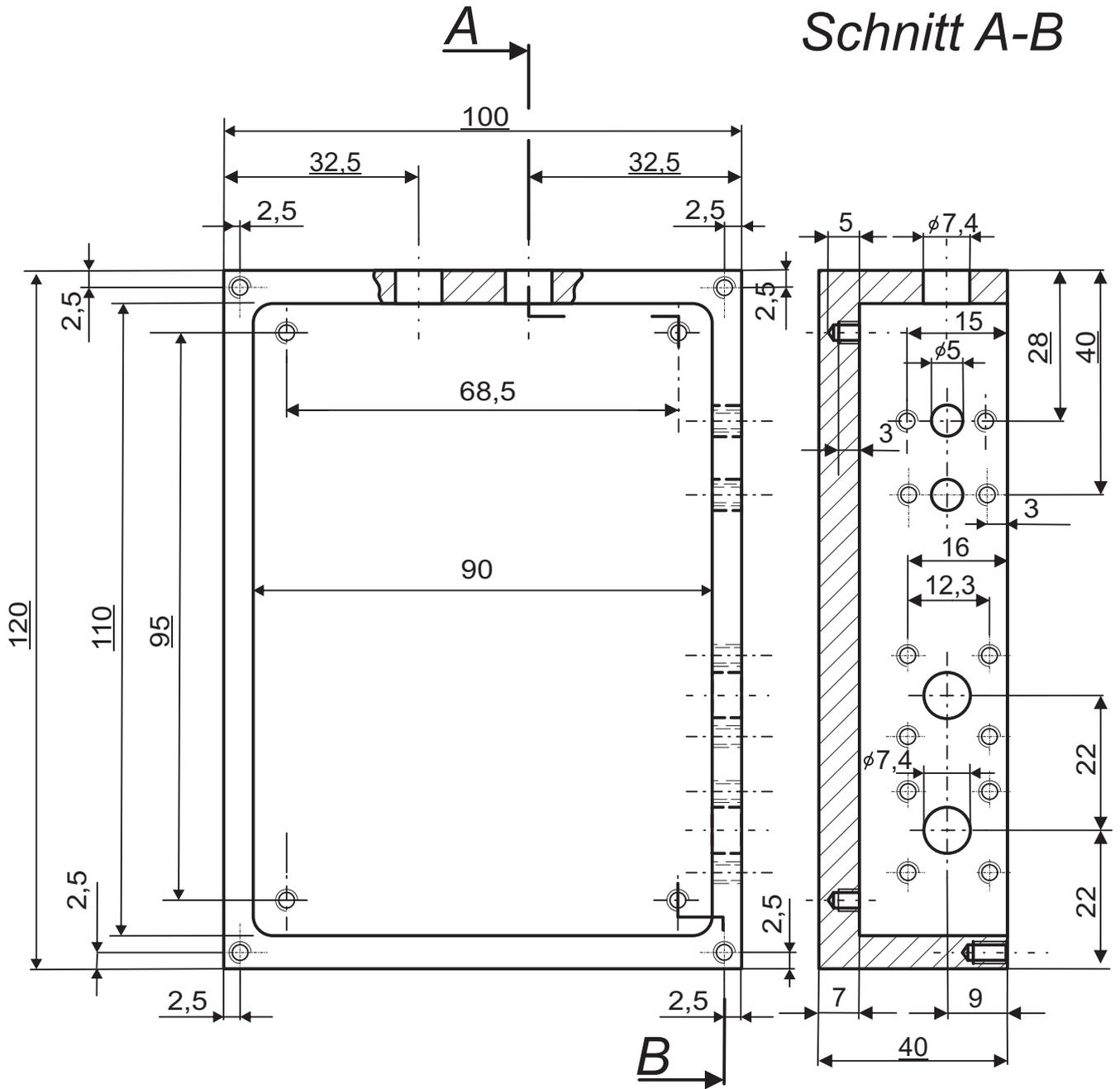
Gruppen A,B

Führerschein

QII Zertifikat der ÖVQ (Österreichische Vereinigung
für Qualitätssicherung), offizieller Berater der
Wirtschaftskammer Wien

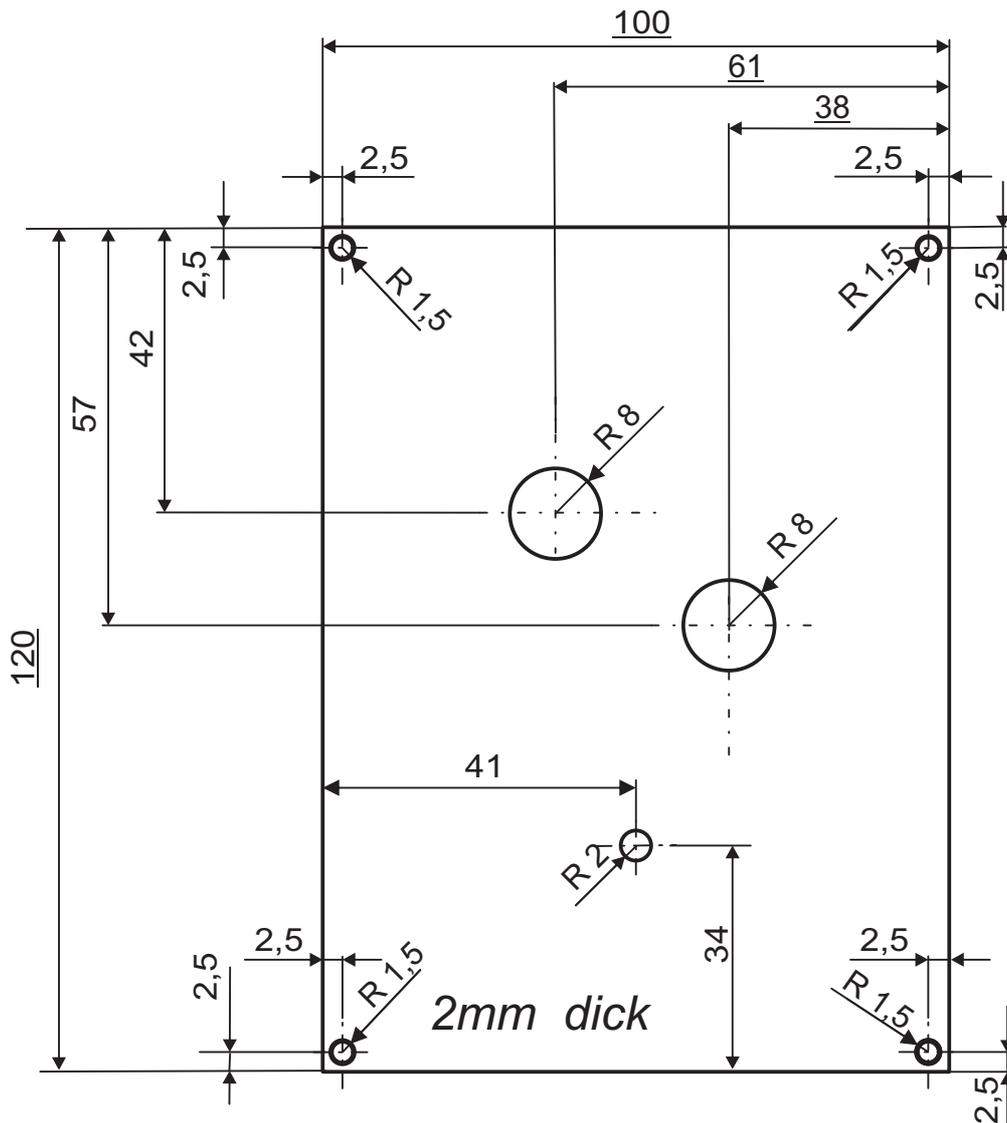
Sonstiges

Schnitt A-B

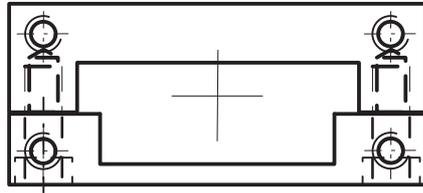
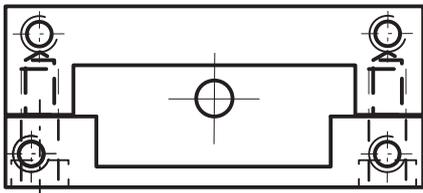
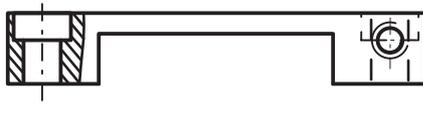
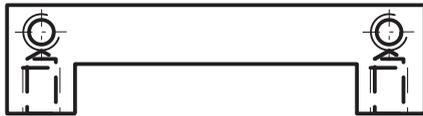
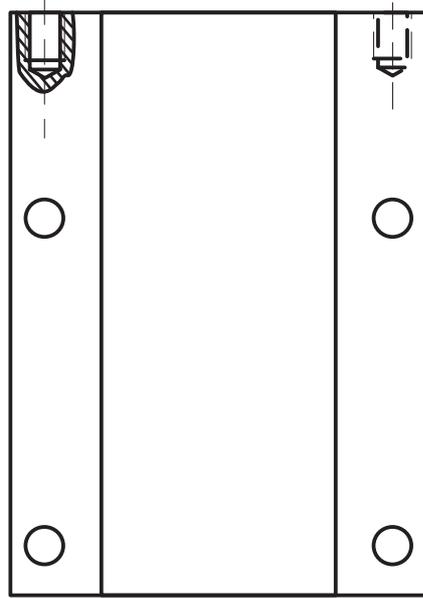
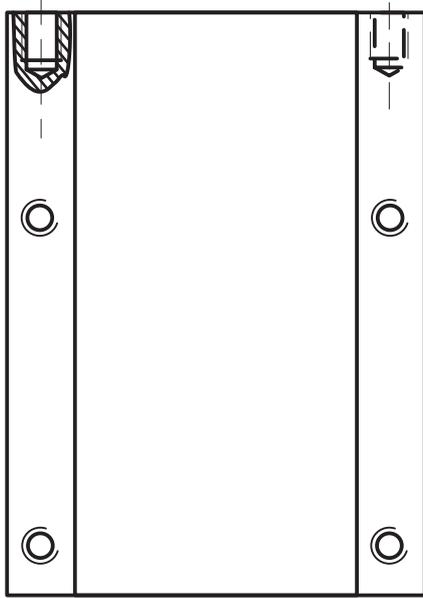


Alle Gewinde M 2,5

Verwendungszweck		Zul.Abw.:		Oberfläche		Maßstab		Gewicht	
						Werkstoff, Halbzeug			
		Datum		Name		Benennung			
		Bearb.				Gehäuse für Oszillatorschaltung mit zwei Frequenzkanälen			
		Gepr.							
		Norm							
				universität wien		Zeichnungsnummer		Blatt	
				Alexander Biedermann				Bl.	
Ok	Box 5mm erweitert	23.08.2007	AB			Ers.f.:		Ers.d.:	
Zust.	Änderung	Datum	Name	Urspr.					

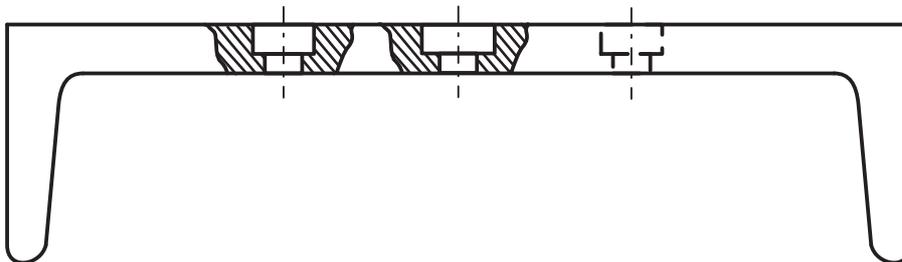
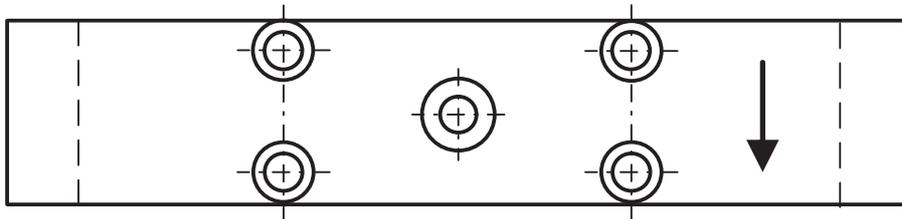
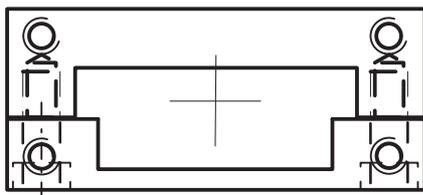
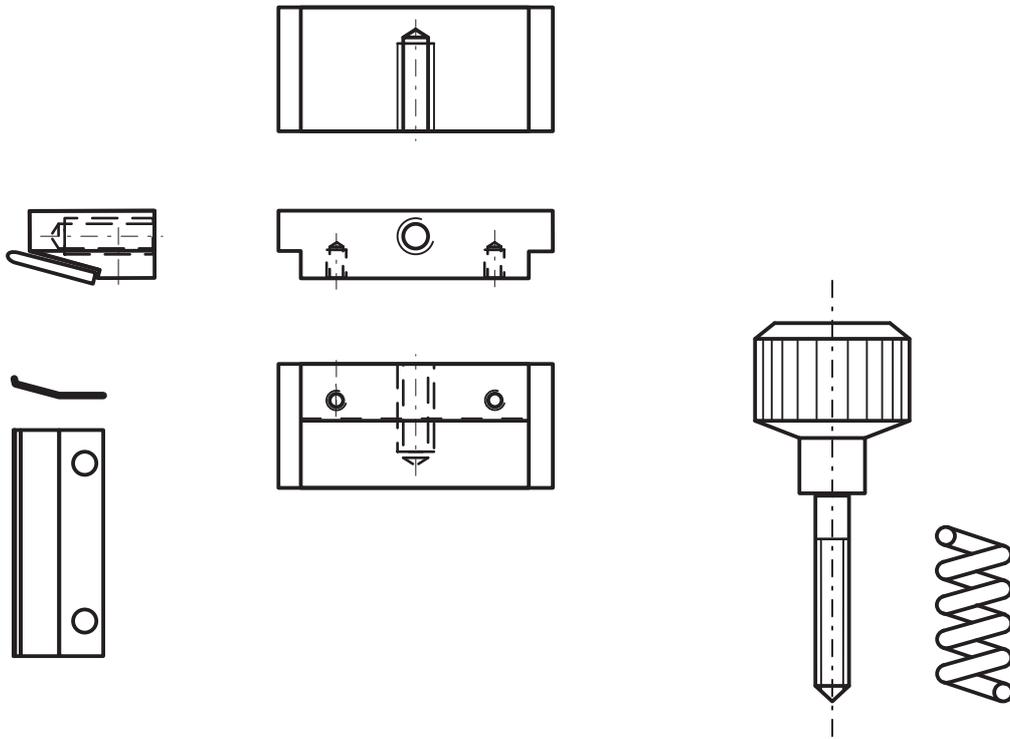


Verwendungszweck				Zul.Abw.:		Oberfläche		Maßstab		Gewicht	
								Werkstoff, Halbzeug			
				Datum		Name		Benennung			
				Bearb.				Deckplatte für das Gehäuse der Oszillatorschaltung			
				Gepr.							
				Norm							
								Zeichnungsnummer			
								Blatt			
								Bl.			
				universität wien Alexander Biedermann				Ers.f.:			
								Ers.d.:			
Zust.		Änderung		Datum		Name		Urspr.			



Verwendungszweck				Zul.Abw.:		Oberfläche		Maßstab		Gewicht			
								Werkstoff, Halbzeug					
				Datum		Name		Benennung					
				Bearb.				Rakelstation Aufzug Planung					
				Gepr.									
				Norm									
								Zeichnungsnummer					
								Blatt					
								Bl.					
Zust.		Änderung		Datum		Name		Urspr.		Ers.f.:		Ers.d.:	


universität wien
 Alexander Biedermann

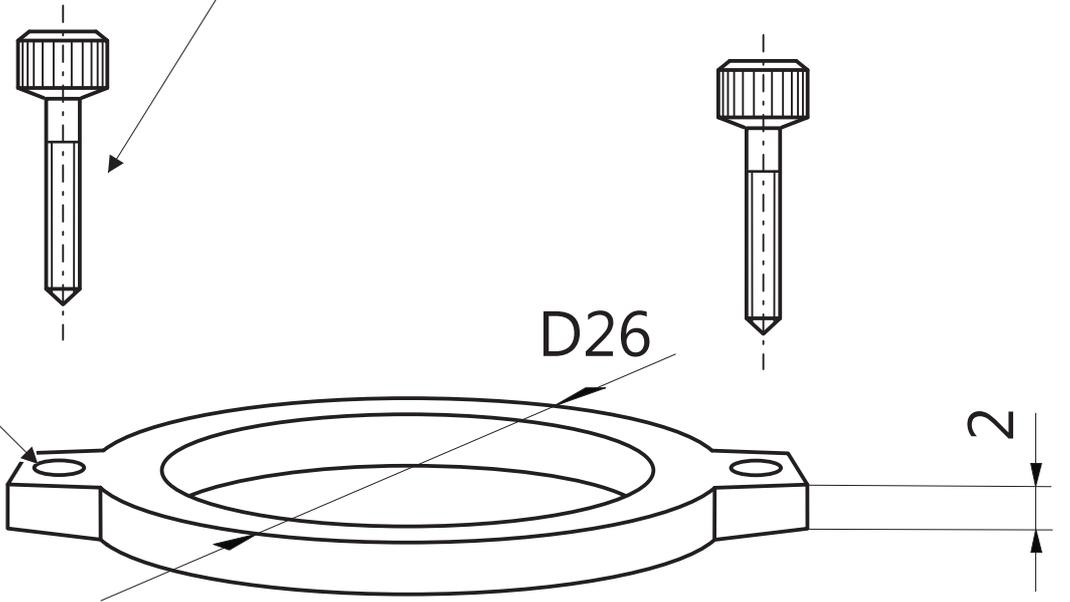


Verwendungszweck				Zul.Abw.:		Oberfläche		Maßstab		Gewicht	
								Werkstoff, Halbzeug			
				Datum		Name		Benennung			
				Bearb.				Rakelstation Brücke und Aufzug			
				Gepr.							
				Norm							
								Zeichnungsnummer			Blatt
											Bl.
Zust.	Änderung	Datum	Name	Urspr.		Ers.f.:		Ers.d.:			

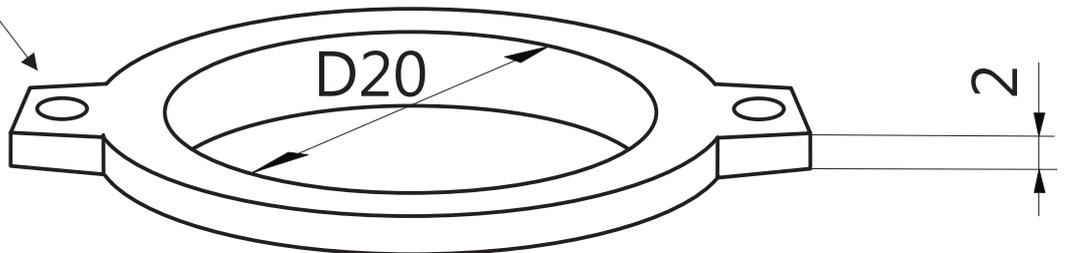
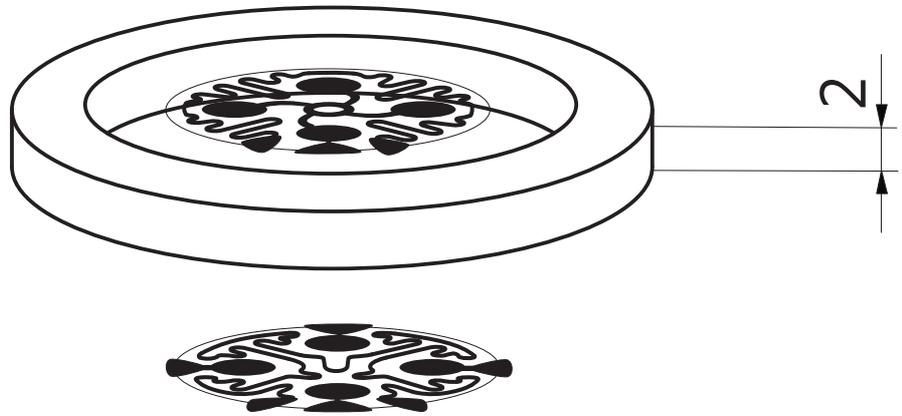

universität wien
 Alexander Biedermann

M3

D3,2



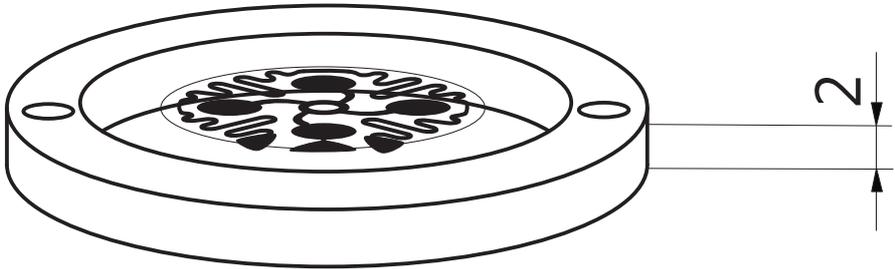
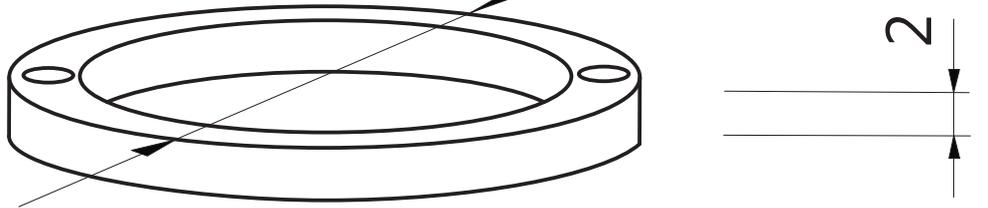
M3



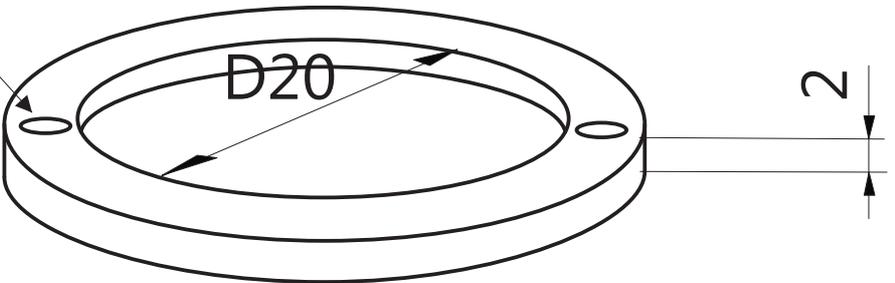
M2,5



D26

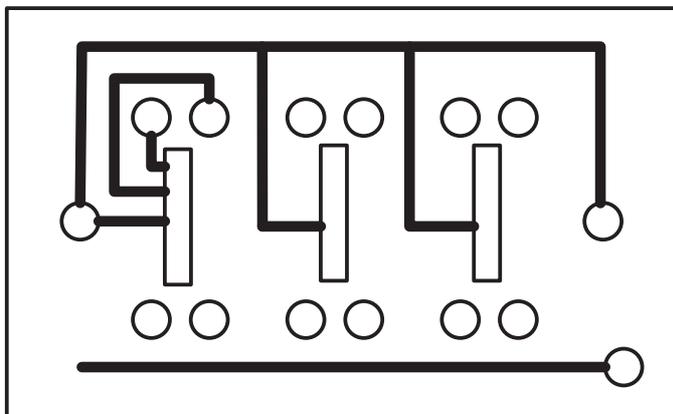
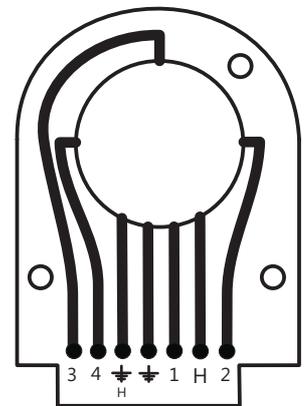
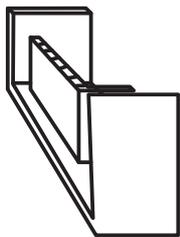
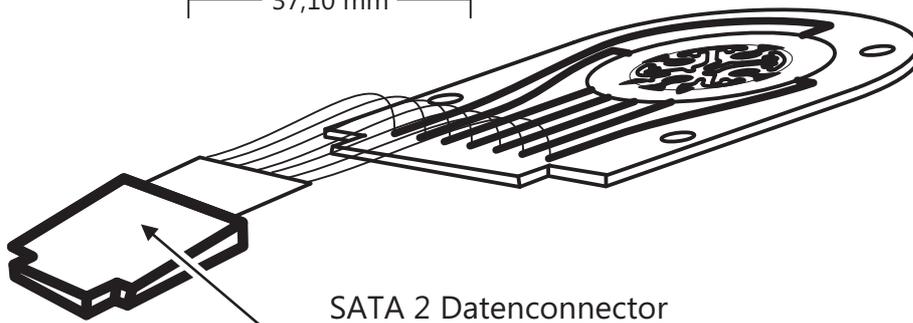
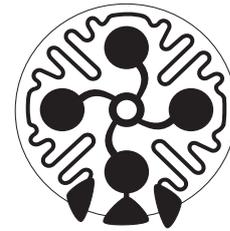
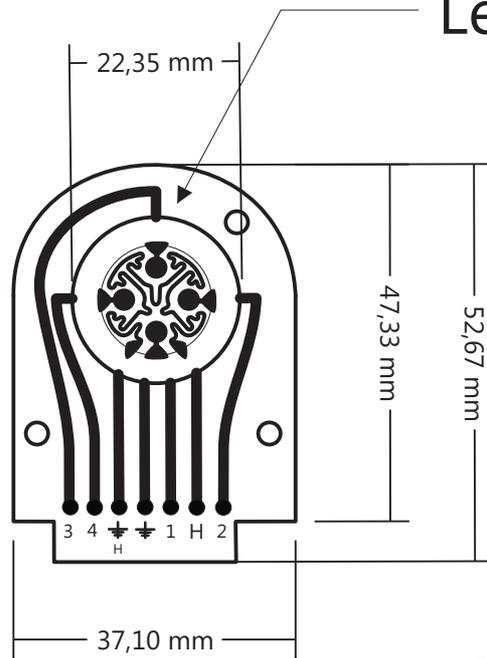


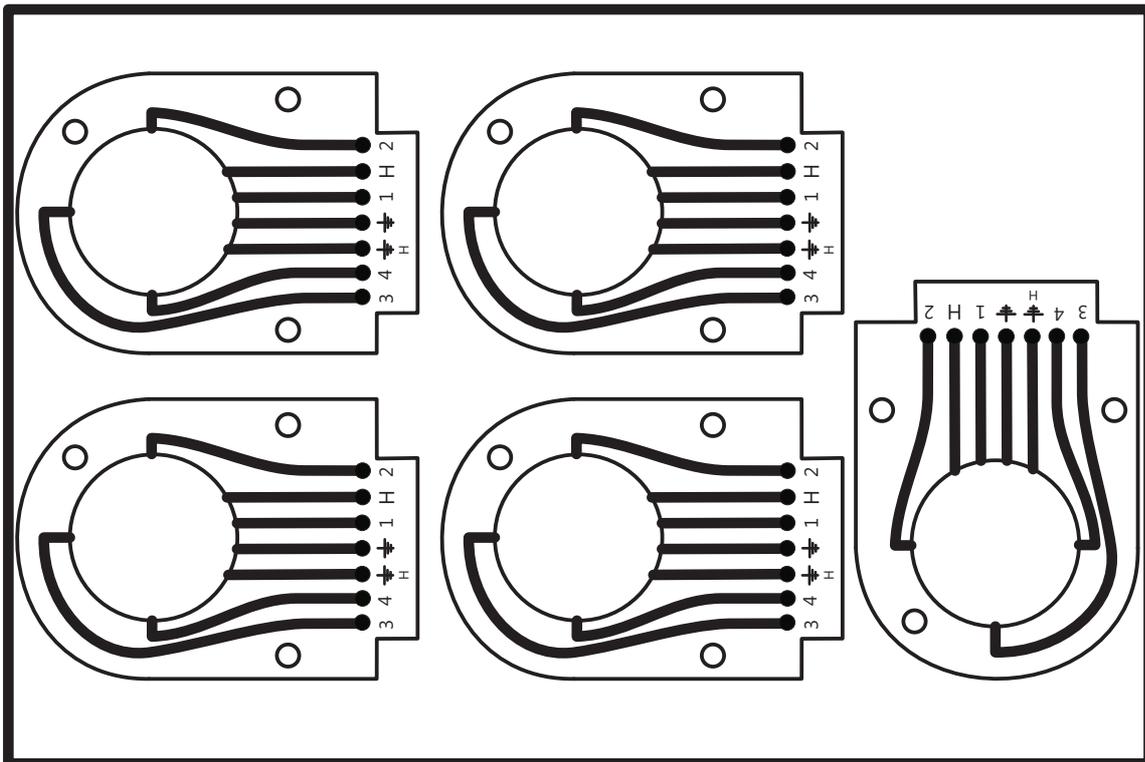
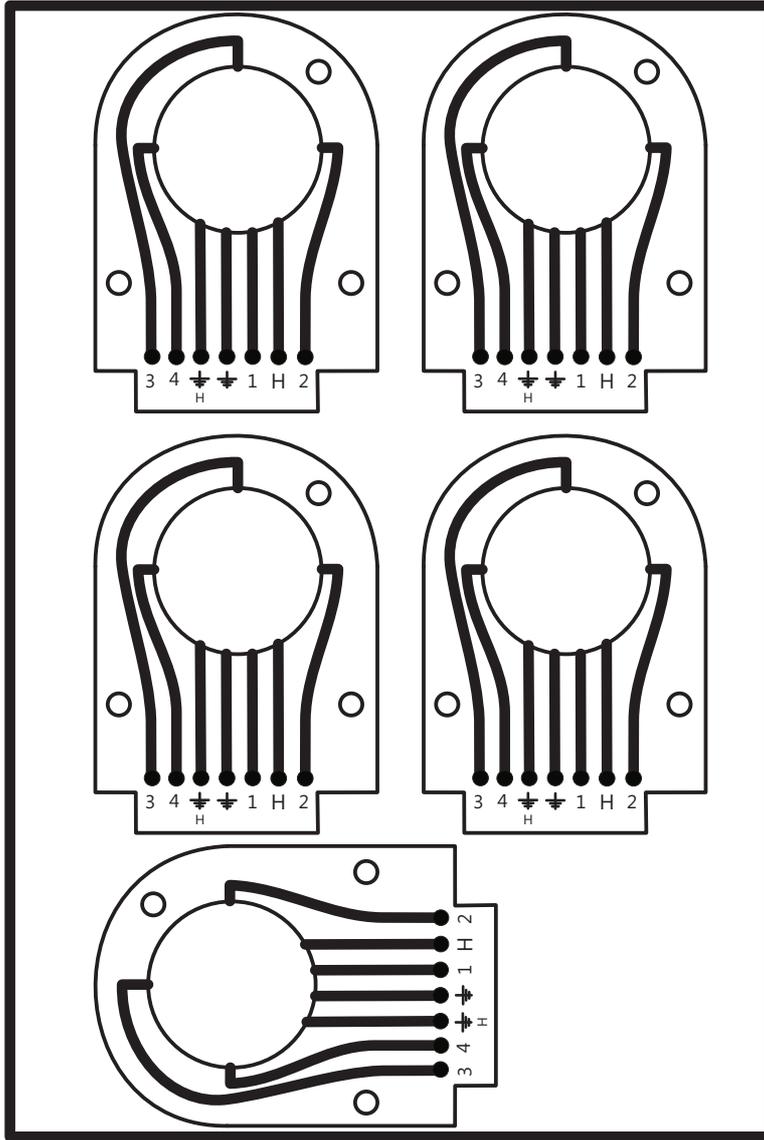
M2,5

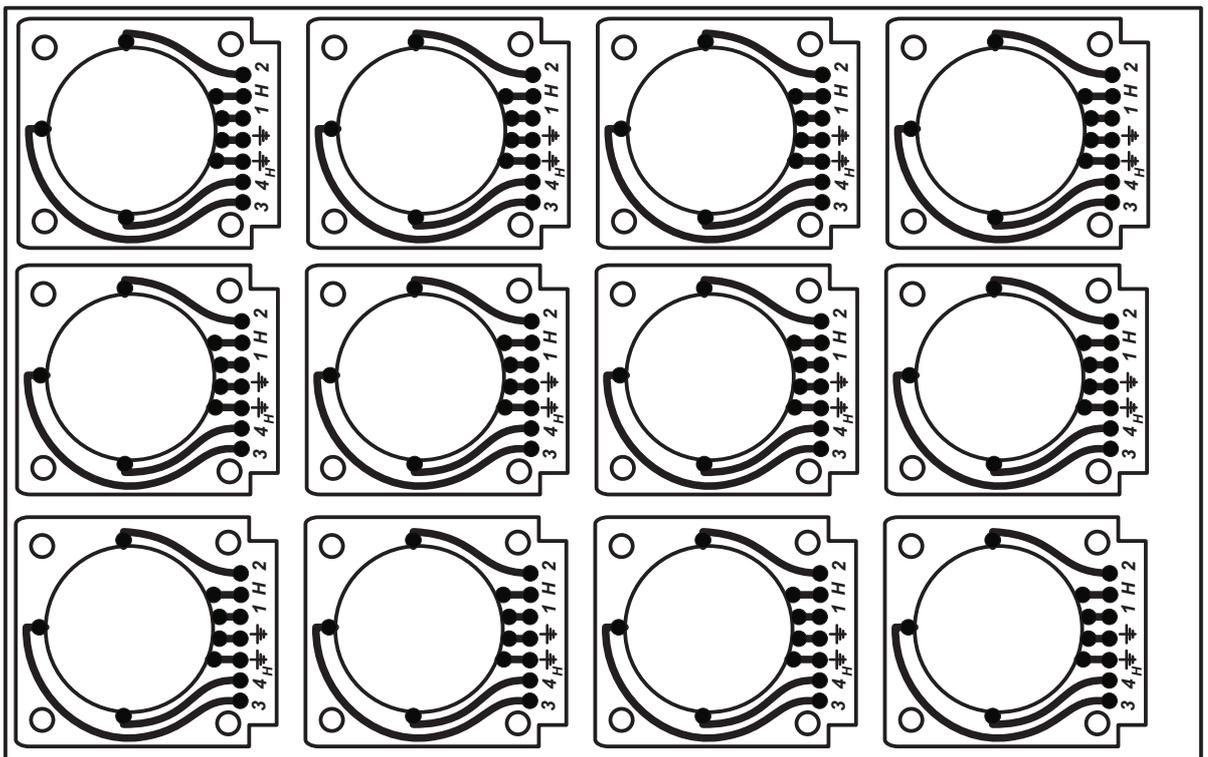
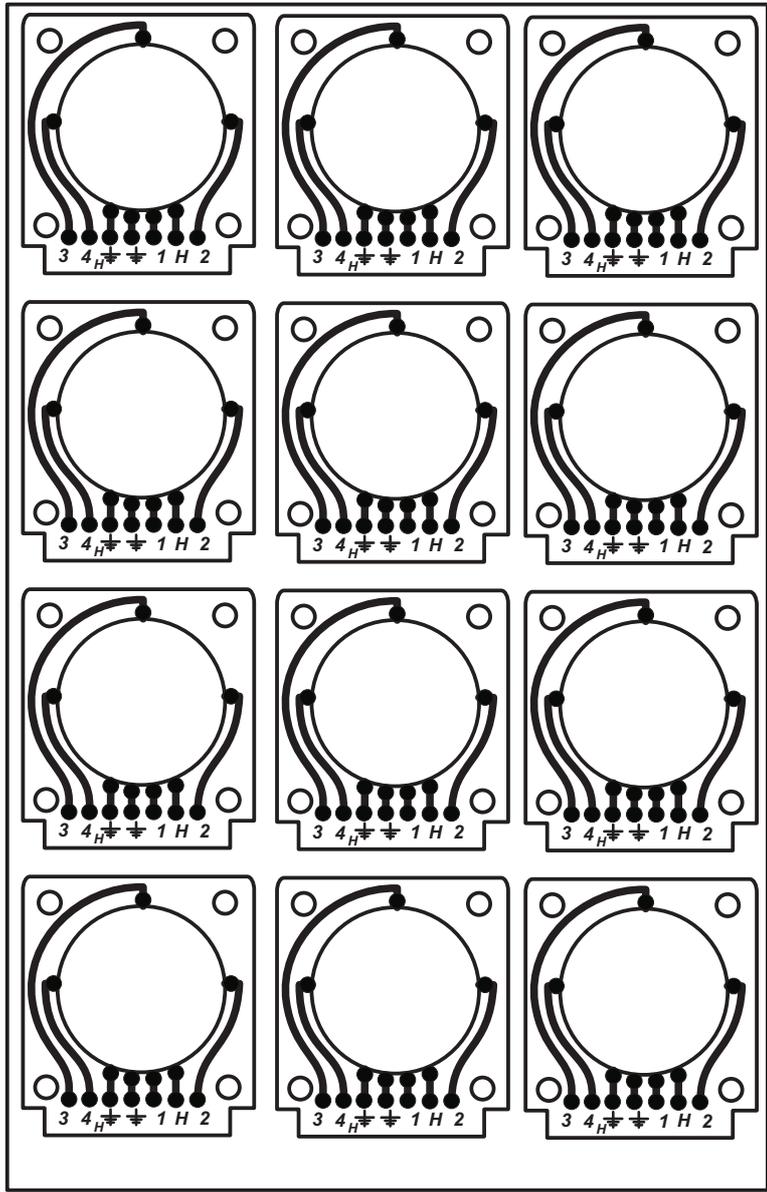


„AZTEKEN-QUARZ“ - MONTAGEPLATINE

Leiterplatine







„AZTEKEN-QUARZ“ - MONTAGEPLATINE

Leiterplatine

