



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5842

Charakterisierung des elektrochemischen Mikroanalyseystems ELMAS

**R. Rapp, W. Hoffmann, W. Süß, E. Schröder,
H. Gölz, H. J. Ache**

**Institut für Instrumentelle Analytik
Institut für Angewandte Informatik
Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik
Projekt Mikrosystemtechnik**

Oktober 1996

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5842

Charakterisierung des elektrochemischen
Mikroanalyseystems ELMAS

R.Rapp, W.Hoffmann, W.Süß, E.Schröder, H.Gölz*, H.J.Ache

Institut für Instrumentelle Analytik

Institut für Angewandte Informatik

Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik

Projekt Mikrosystemtechnik

* Forschungszentrum Informatik (FZI), Karlsruhe

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Charakterisierung des elektrochemischen Mikroanalyzesystems ELMAS

Kurzfassung

Am Forschungszentrum Karlsruhe wurde im Rahmen des Projekts Mikrosystemtechnik das modular aufgebaute elektrochemische Mikroanalyzesystem ELMAS unter Verwendung von ISFET-Mikrosensoren und gasfördernden Mikromembranpumpen entwickelt. Der Lösungstransport erfolgt indirekt über die Druckänderungen im Luftvolumen, das sich über der Lösung im Vorratsbehälter befindet. Die pH-ISFETs zeigen ein schnelles Ansprechverhalten und mit Flußraten von 200-300 $\mu\text{l}/\text{min}$ sind Zykluszeiten für die Messung und Sensorkalibrierung von 30-60 s realisierbar. Bei Erhöhung der Flußraten sinkt die Zykluszeit, der Lösungsverbrauch hingegen nimmt zu. Für eine Messung sind ca. 50 μl Analyt und maximal 70 μl Kalibrierlösung erforderlich. Aufgrund des Gaspuffers im Vorratsgefäß ist der Fluidstrom gegenüber den Schaltsignalen der Pumpen um 5 s verzögert.

Characterization of the Electrochemical Micro Analysis System ELMAS

Abstract

At the Research Center of Karlsruhe a modular microanalysis system with electrochemical detection, called ELMAS, was developed containing ISFET microsensors and gas pumping micro membrane pumps. The work was done in the course of the project Micro System Technology. The liquid transport is realized by changing the pressure of the air volume above the liquid of the storage reservoir. The pH-ISFETs show a fast response and with flow rates of 200-300 $\mu\text{l}/\text{min}$ times short cycles for calibration and sensor measurement of 30-60 s can be realized. With increasing flow rates the cycle time decreases but the liquid consumption rises. For one measurement approximately 50 μl of analyte and a maximum of 70 μl calibration liquid is required. Because of the gas buffer in the storage reservoir the fluid flow is delayed by 5 seconds in comparison with the operation signals of the micropump.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. ELMAS-Funktionsprinzip	1
3. Aufbau des Systems	3
3.1 Modulares Prinzip	3
3.2 Sensor-Aktor-Einheit	4
3.3 Mikrofluidische Durchflußzelle	8
4. Untersuchungen am Prototyp	10
4.1 Einflußgrößen	10
4.2 Aufbau und Ablauf der Messung	10
5. Ergebnisse und Diskussion	13
5.1 Dynamisches Verhalten der Sensoren	13
5.1.1 pH-ISFET	13
5.1.1.1 Ansprechverhalten	13
5.1.1.2 Dynamische Messung im Mikrosystem	14
5.1.1.3 Drift	15
5.1.2 simultane pH/pNa-Bestimmung	17
5.2 Dynamik des Fluidsystems	18
5.2.1 Dynamische pH-Messung	18
5.2.2 Flußraten	19
5.2.3 Volumina an Kalibrier- und Meßlösung	21
5.2.4 Vergleich mit Simulation	22
5.3 Einflußgrößen auf die Dispersion	22
5.3.1 Position des Sensors in der Sensorzelle	22
5.3.2 Barrierengeometrie zur Sensoranströmung	24
5.3.3 Ansauglänge	26
5.3.4 Flußrate	27
6. Zusammenfassung und Ausblick	29
7. Danksagung	30
8. Literaturverzeichnis	31

9. Anhang	33
A Strömung in einem Fluidkanal	33
A.1 Reynoldszahl Re	33
A.2 laminare Strömung bei kreisförmigem Kanal-Querschnitt	34
A.3 laminare Strömung bei rechteckigem Kanal-Querschnitt	34
A.4 Druckverluste in Krümmern	35
B Dispersion	37
B.1 Dispersion in der Fließinjektions-Analyse (FIA)	37
B.2 Minimierung der Dispersion durch Verwendung von Krümmern	38
C Simulation	39
C.1 Fluidsystem	39
C.2 Strömungsbarrieren	42

1 Einleitung

Durch die Miniaturisierung von chemischen Analysesystemen werden sowohl die Menge an benötigtem Analyt und der Bedarf an Reagenzien als auch die Gesamtabmessungen des Systems deutlich reduziert. Dies ermöglicht die Realisierung von tragbaren Systemen, die in der Medizin- und Umwelttechnik sowie bei der industriellen Prozeßkontrolle [LIN95] zum Einsatz kommen können. Zum Lösungstransport in Mikroanalyzesystemen werden Mikropumpen eingesetzt. Als miniaturisierte Sensoren eignen sich ISFETs (Ionensensitive Feldeffekttransistoren) [JAN79] sehr gut, da sie mit den Techniken der Mikroelektronik kostengünstig hergestellt werden können und eine direkte Wandlung der chemischen Meßgröße in ein elektrisches Signal ermöglichen. Zum Nachweis der gewünschten Ionenart wird auf das Gategebiet eine ionensensitive Membran aufgebracht. Diese Membran kann jedoch altern, korrodieren oder kontaminiert werden, so daß für zuverlässige Messungen ein alternierendes Messen und Kalibrieren notwendig ist. Die Zeiten für diesen Zyklus sollten dabei möglichst kurz sein, um eine quasikontinuierliche Messung zu gewährleisten und damit Gefahrensituationen frühzeitig erkennen zu können. Dafür ist ein schnelles Ansprechverhalten der Sensoren und ein schneller Lösungswechsel erforderlich. Deshalb wird im vorliegenden Beitrag das Mikroanalyzesystem detailliert untersucht, insbesondere hinsichtlich der Dynamik der Sensorsignale und des Lösungstransports.

2 ELMAS-Funktionsprinzip

Das Funktionsprinzip des Mikroanalyzesystems ELMAS (vgl. Abb. 1) beruht auf dem alternierenden Kalibrieren und Messen der unbekannt Probe zur Überprüfung der Funktion der Sensormembran und zur Korrektur des Meßsignals bezüglich der Drift [HOF93].

In einer mikrofluidischen Durchflußzelle befinden sich in einem Strömungskanal zwei gleichartige Sensoren, z.B. ISFET-Sensoren, die jeweils gegen eine, in der schematischen Abbildung nicht dargestellte, Platin-Pseudoreferenzelektrode gemessen werden. Einer dieser Sensoren dient als Referenzsensor, der andere als Meßsensor. Als Meßsignal wird das Differenz-Signal U bestimmt, d.h. die Differenz der Potentiale an den sensitiven Membranen der Sensoren. Die Anwendung des Differenz-Meßprinzips hat den Vorteil, daß identische Drift- und Temperatureffekte beider Sensoren keinen Einfluß haben. Oberhalb der Flußzelle ist ein Vorratsgefäß angeordnet, das teilweise mit Kalibrierlösung gefüllt ist. Mikropumpen, die Gase fördern können, sind fluidisch mit dem Deckel des Vorratsgefäßes verbunden. Die zu untersuchende Probe (Analyt) wird von unten an das System herangeführt.

Zum Kalibrieren wird mit einer der Mikropumpen ein Überdruck im Vorratsgefäß erzeugt, dadurch Kalibrierlösung über die Sensoren gefördert und das Kalibriersignal U_K bestimmt. Zum Messen wird mit einer zweiten Mikropumpe ein Unterdruck erzeugt, dadurch Analyt bis über den Meßsensor angesaugt und das Meßsignal U_M ermittelt. Durch alternierendes Messen und Kalibrieren erhält man einen zyklischen Signalver-

lauf, wie er in Abb.2 schematisch dargestellt ist. Die Differenz $U_K - U_M$ ist ein Maß für die Ionenkonzentration des Analyten.

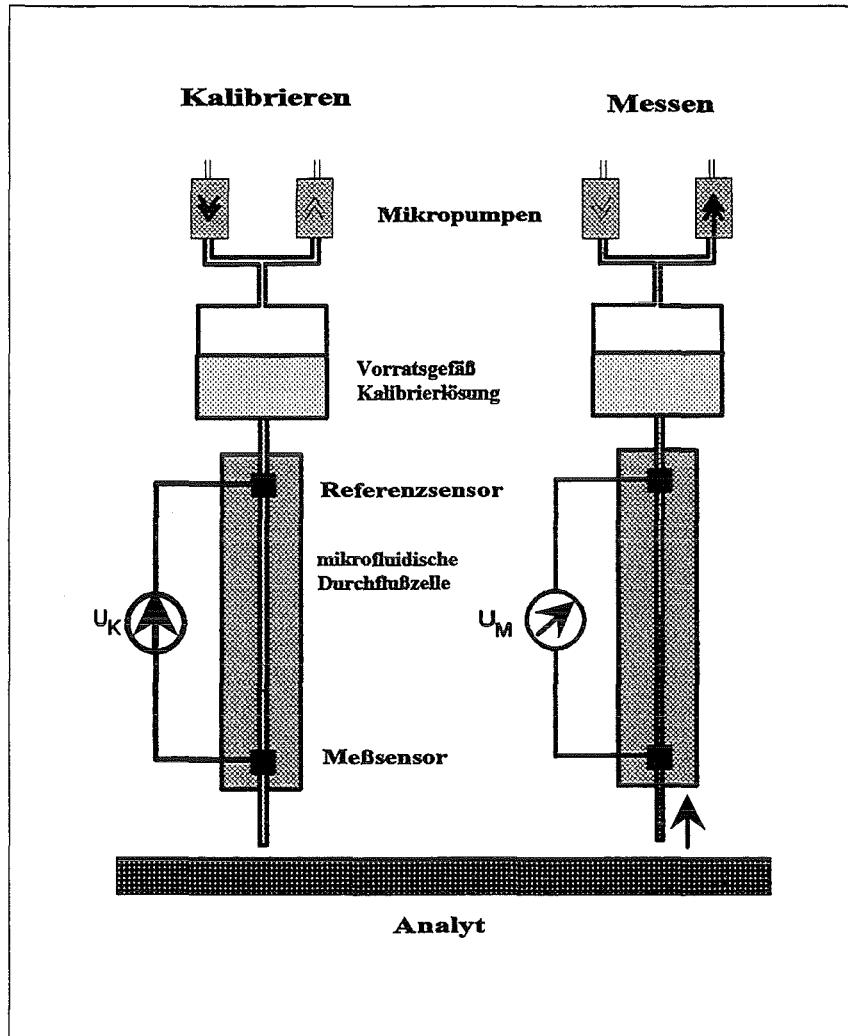


Abb.1: Funktionsprinzip des Mikroanalyseystems ELMAS.

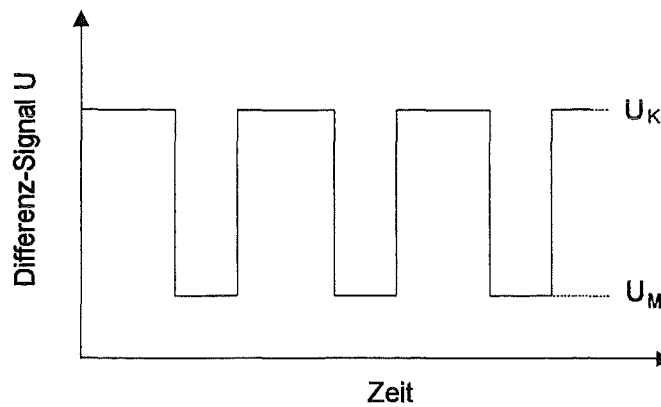


Abb.2: Differenz-Signal bei alternierendem Kalibrieren (U_K) und Messen (U_M).

Durch den Einsatz von Gaspumpen entfällt das aufwendige Befüllen der Mikropumpen mit Flüssigkeit. Die Pumpen kommen weder mit dem Analyt noch mit der Kalibrierflüssigkeit in Berührung, was eine Kontamination verhindert. Durch das Gaspuffer-Volumen im Vorratsgefäß wird die Pulsation der Mikropumpe gedämpft. Allerdings kann der jeweils notwendige Auf- bzw. Abbau des Gasdrucks innerhalb eines Meßzyklus zu Verzögerungszeiten beim Lösungstransport führen.

3 Aufbau des Systems

3.1 Modulares Prinzip

Wie in Abb.3 dargestellt, besteht das Mikroanalyzesystem im wesentlichen aus zwei Einheiten: der Sensor-Aktor-Einheit und der Elektronik-Einheit. Beide sind modular aufgebaut. Die Sensor-Aktor-Einheit beinhaltet die mikrofluidische Durchflußzelle mit mehreren chemischen Mikrosensoren sowie eine Kanüle zum Ansaugen des Analyten, ein Vorratsgefäß für die Kalibrierlösung sowie einen Modul mit mehreren Mikropumpen. Die Sensoren sind über Flachbandkabel an die Elektronik-Einheit angeschlossen, welche die Signalerfassung und einen Kontrollmodul für die Sensoren, einen Steuermodul für die Mikropumpen, einen Mikrocontroller sowie die Stromversorgung umfaßt. Die Elektronik-Einheit ist über eine RS232-Schnittstelle mit einem Personal Computer verbunden, mit welchem das System gesteuert werden kann.

Der modulare Aufbau bietet den Vorteil der Flexibilität. Einzelne Module können ohne Änderung des Gesamtsystems modifiziert und defekte Module ausgetauscht werden. Dies ist besonders vorteilhaft während der Entwicklung des Systems. Es können auch einzelne Module in anderen Mikrosystemen zum Einsatz kommen. So wurde der Modul mit den Mikropumpen auch in einem „Optochemischen Mikroanalyzesystem für die Umweltüberwachung“ [MOH95] eingesetzt. Zudem können Module, die in verschiedenen Technologien wie z.B. der Silizium- und der LIGA-Technik gefertigt sind, miteinander kombiniert werden. Voraussetzung hierfür sind jedoch einheitliche fluidische und elektronische Schnittstellen.

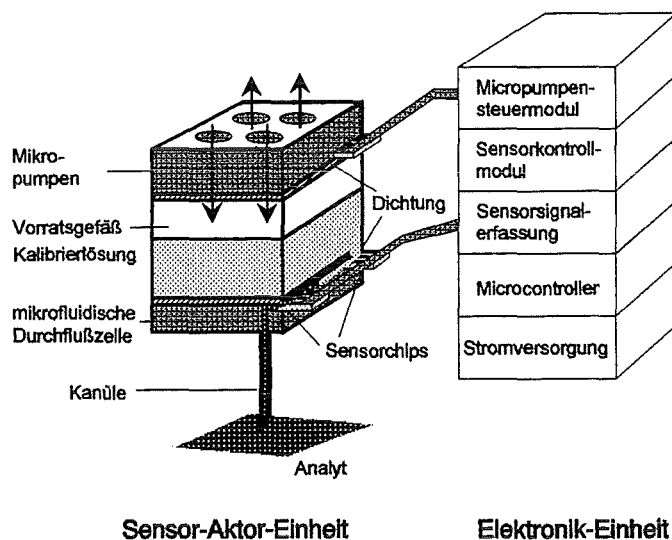


Abb.3: Modularer Aufbau des Mikroanalyzesystems ELMAS.

Abb.4 zeigt den realisierten Systemaufbau. Im Vordergrund ist die in einem Aluminiumgehäuse geklemmte Sensor-Aktor-Einheit zu sehen, dahinter befindet sich die Elektronik-Einheit. Beide sind durch Flachbandkabel miteinander verbunden.

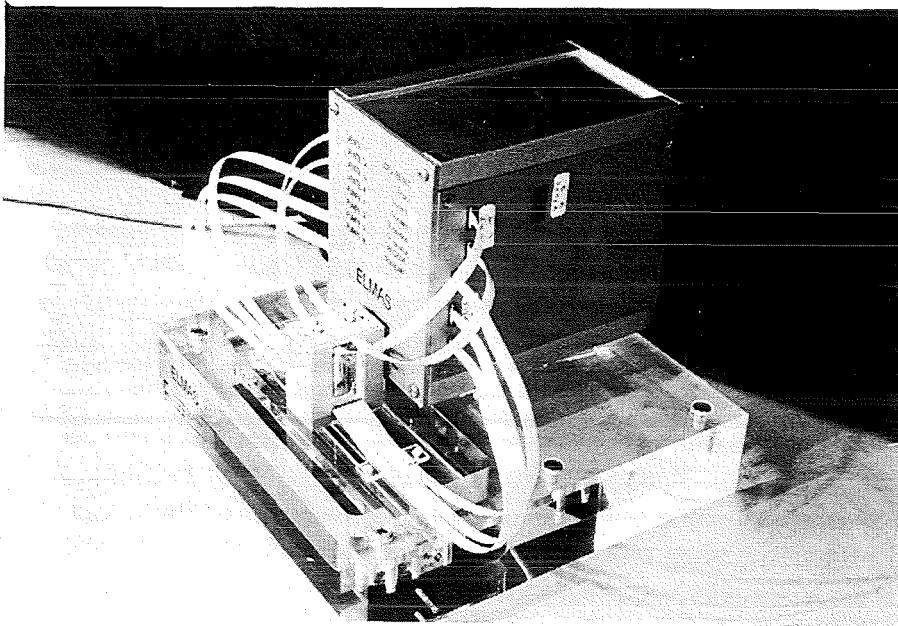


Abb.4: Mikroanalysesystem ELMAS.

3.2 Sensor-Aktor-Einheit

Die Sensor-Aktor-Einheit besteht nach Abb.3 aus einer mikrofluidischen Durchflußzelle mit ISFET-Mikrosensoren, einem Pumpenmodul und einem Vorratsgefäß für die Kalibrierlösung.

Die Module besitzen eine einheitliche Grundfläche von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ sowie einheitliche elektrische und fluidische Schnittstellen. Nach Abb.5 sind an zwei gegenüberliegenden Seiten des Moduls die Fluidanschlüsse von 1 mm Durchmesser und je eine Justieröffnung angebracht. Auf den beiden anderen Seiten des Moduls ist ein Bereich für elektrische Kontaktierungen vorgesehen.

Diese Schnittstellen sind beim Pumpenmodul in Abb.6 deutlich zu erkennen. Der Pumpenmodul umfaßt 4 elektrothermopneumatisch angetriebene Mikromembranpumpen zur Förderung von Gasen [BUE95]. Das Pumpengehäuse besteht aus Polysulfon und ist im Spritzguß hergestellt. Als Pumpenmembran dient eine $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ dünne Polyimidmembran, auf die ein ca. 200 nm dünner spiralförmiger Heizmäander aus Gold aufgebracht ist. Die elektrische Kontaktierung des Heizmäanders erfolgt über anisotropes Kleben von Flachbandkabeln [SEI95]. Durch periodische Heizpulse wird in einer Kammer oberhalb des Pumpraums ein Überdruck erzeugt und damit die Pumpenmembran ausgelenkt. Die passiven Membranventile öffnen und schließen entsprechend den sich einstellenden Druckdifferenzen. Bei einer Pumpfrequenz von 20 Hz und einer Spannung von 15 V wurde ohne Gegendruck am Pumpenauslaß eine Förderrate von

bis zu 220 $\mu\text{l}/\text{min}$ erzielt. Der am Auslaß maximal erzeugte Arbeitsdruck beträgt 130 hPa [BUE94].

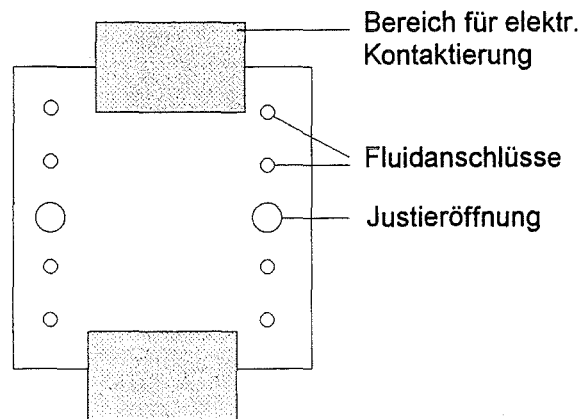


Abb.5: Einheitliche Schnittstellen der Sensor-Aktor-Module.

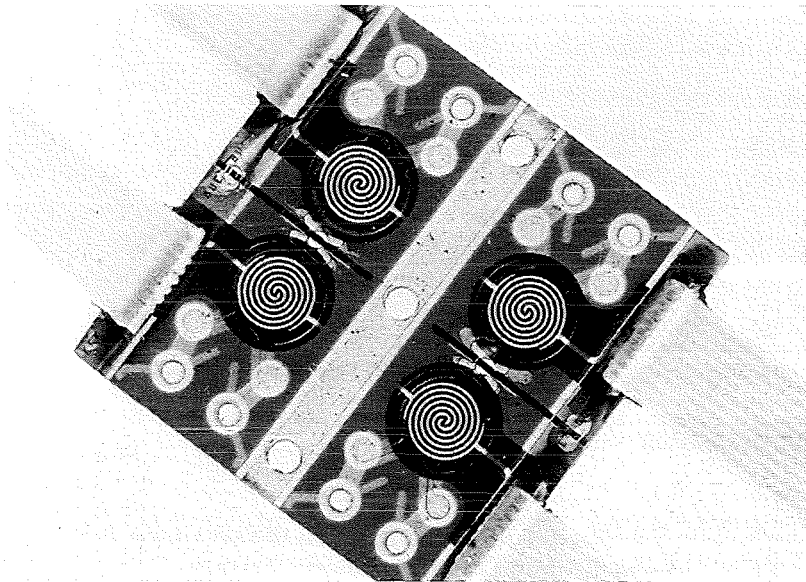


Abb.6: Pumpenmodul mit 4 gasfördernden Mikromembranpumpen.

Das Vorratsgefäß für die Kalibrierlösung ist aus Plexiglas gefertigt. Das Füllvolumen richtet sich nach der Anzahl der gewünschten Analysen. Im vorliegenden Aufbau wurde ein Gesamtvolumen von 2,8 ml mit einem kreisförmigen Querschnitt von 12 mm Durchmesser und einer Höhe von 25 mm gewählt. Bis zu einer maximalen Höhe von 20 mm kann Kalibrierflüssigkeit eingefüllt werden, was einem Volumen von 2,3 ml entspricht.

Die mikrofluidische Durchflußzelle - sie wird detailliert in Kap.3.3 beschrieben - enthält einen Strömungskanal und Öffnungen zum Anströmen der Sensoren. Die Sensoren werden justiert in die Flußzelle eingelegt und geklemmt. An die Flußzelle angekoppelt ist eine Kanüle zum Ansaugen des Analyten. Sie hat einen Innendurchmesser von 0,58 mm bei einer Länge von 40 mm.

Als Sensoren wurden elektrochemische pH-ISFET-Mikrosensoren (Abb.7) mit einer dualen ISFET-Struktur (n-Kanal FETs mit LPCVD Si_3N_4 Gate-Membran) und einer temperatursensitiven Diode entwickelt [HOF95a]. Die Chipabmessung wurde mit $5 \times 8 \text{ mm}^2$ derart gewählt, daß eine einfache elektrische Kontaktierung und Ankopplung an die mikrofluidische Durchflußzelle möglich ist. Durch zusätzlich auf der Si_3N_4 -Membran angeordnete Dünnschichten kann die Ionensensitivität und Ionenselektivität modifiziert werden. So wurden Sensor-Prototypen für Iodidionen [SCH92], Natriumionen [BEC93] und Kupferionen [BYC94] entwickelt. Die Ionensensitivitäten entsprechen denen kommerzieller Makroelektroden, die durchschnittliche Lebensdauer beträgt 3 Monate.

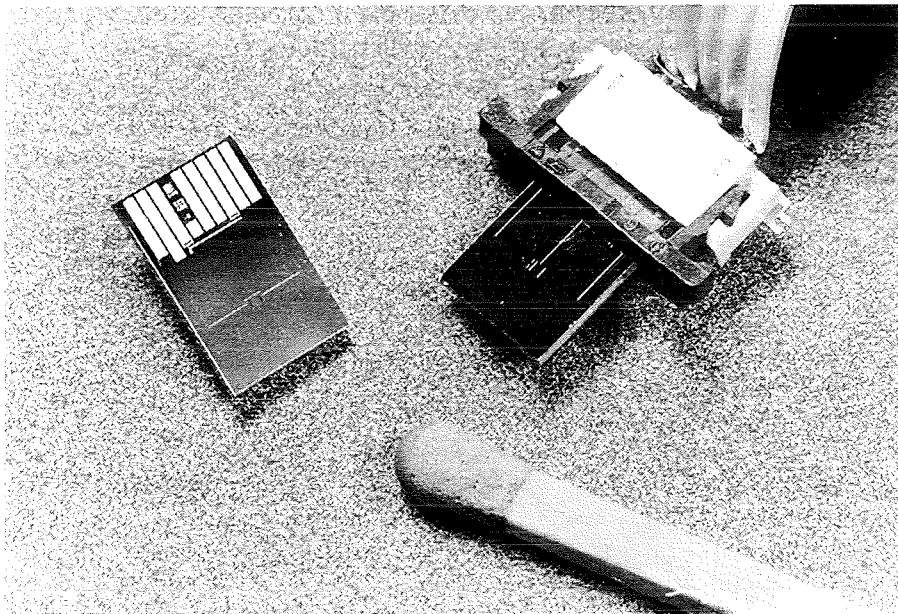


Abb.7: ISFET-Mikrosensoren.

Die beschriebenen Module werden, wie in Abb.8 gezeigt, übereinander angeordnet. Dabei dienen zwei Paßstifte von 1,3 mm Durchmesser zur Justage. Zwischen den einzelnen Modulen befinden sich Silikondichtungen von 200 μm Stärke. Der Fluidtransport von einem Modul zum anderen erfolgt in vertikaler Richtung über die Fluidanschlüsse (vgl. Abb.5).

Abb.9 zeigt die fertig montierte Sensor-Aktor-Einheit. Sie befindet sich in einem Aluminium-Gehäuse mit beweglicher Deckelplatte. Über Gewinde an den Enden der Justagestifte und Aluminium-Nippel wird der Aufbau geklemmt. Der Pumpenmodul ist der oberste Baustein der Sensor-Aktor-Einheit und kann daher leicht ausgetauscht werden. Das Vorratsgefäß befindet sich in der Mitte und bestimmt mit 90% Volumenanteil die Größe des Aufbaus. Unterhalb des Vorratsgefäßes befindet sich die Flußzelle. Die Sensoren sind von der Unterseite an die Flußzelle angepreßt, so daß sie ohne Demontage der Einheit gewechselt werden können. Flachbandkabel dienen zur elektrischen Kontaktierung des Pumpenmoduls und der Sensoren.

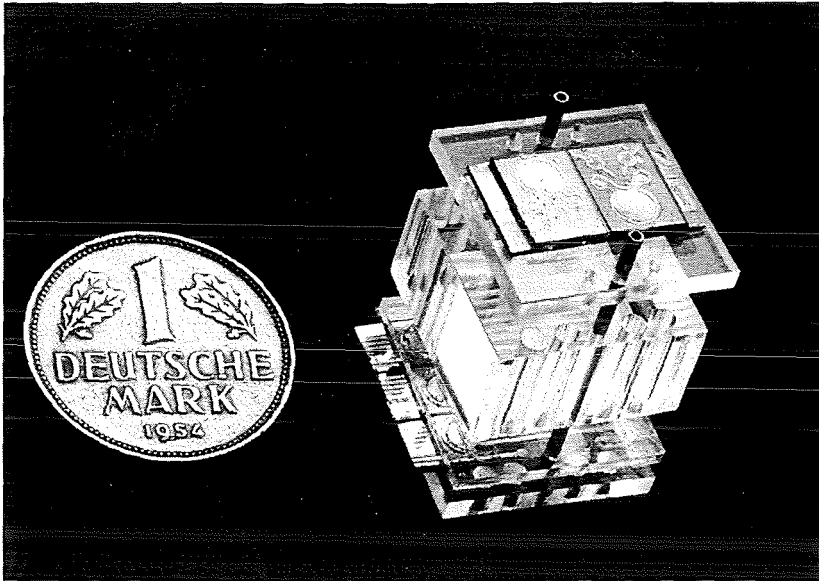


Abb.8: Modularer Aufbau der Sensor-Aktor-Einheit.

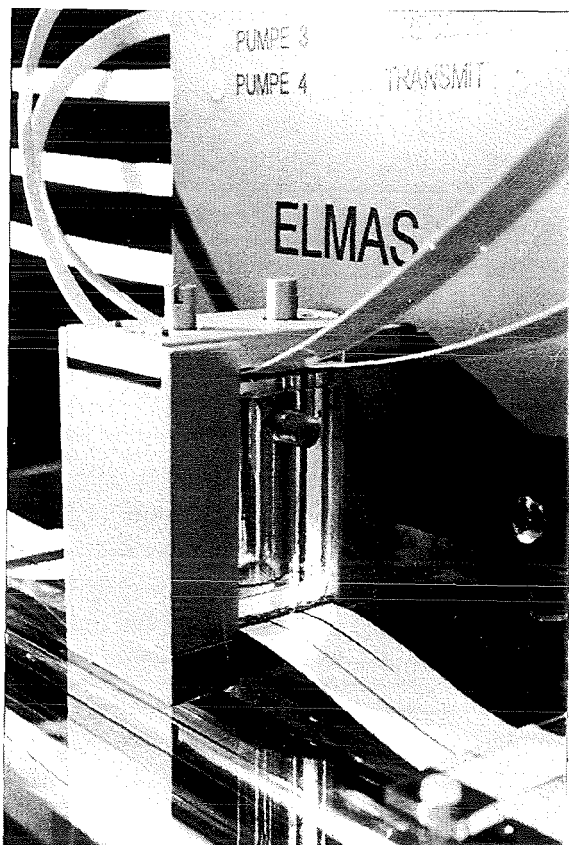


Abb.9: Sensor-Aktor-Einheit.

3.3 Mikrofluidische Durchflußzelle

Bei der Auslegung der Durchflußzelle ist auf einen geringen Strömungswiderstand, eine geringe Dispersion beim Ansaugen des Analyten und auf eine optimale Sensoranströmung zu achten. Deshalb wurden beim Design die theoretischen Grundlagen zur Strömung in einem Fluidkanal (Anhang A) und zur Dispersion (Anhang B) beachtet.

In Abb.10 ist das CAD-Design der Flußzelle dargestellt. Sie ist aus je einer Kanal- und Deckplatte aufgebaut, die miteinander verklebt werden. Die Einzelteile werden im Spritzgießverfahren [RUP95] unter Nutzung eines mikromechanisch hergestellten Formeinsatzes [SAL95] erzeugt. Als Material wird PMMA verwendet, welches transparent ist und gute Isolatoreigenschaften besitzt.

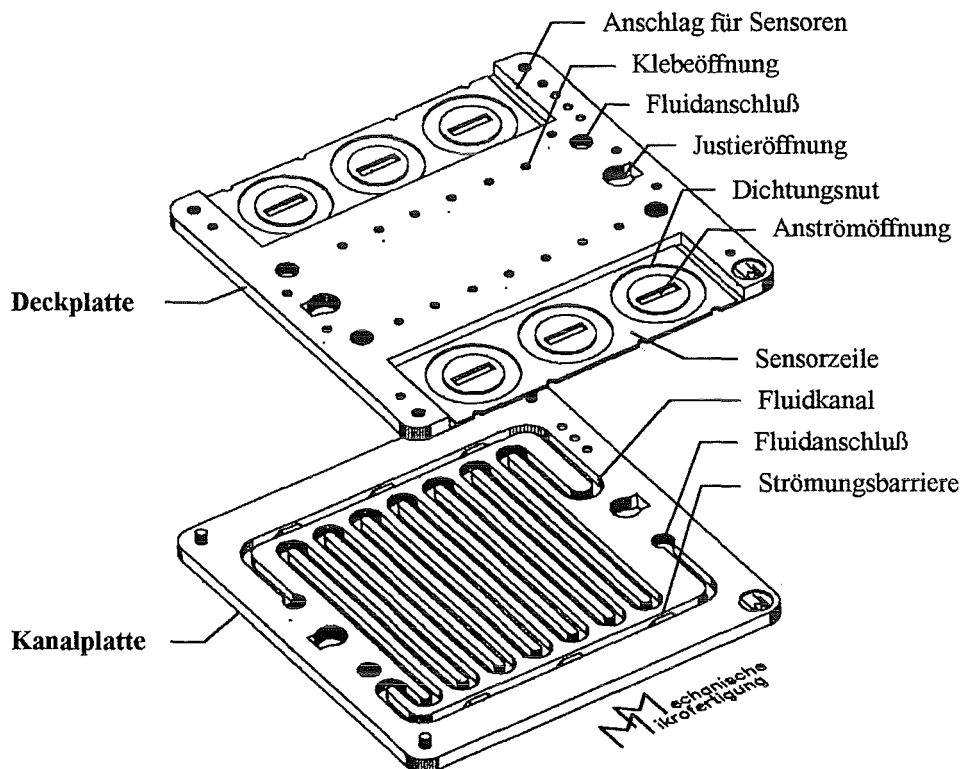


Abb.10: CAD-Design der mikrofluidischen Durchflußzelle.

Die Kanalplatte beinhaltet den Strömungskanal. Dieser wurde mit Hilfe der angegebenen Gleichungen aus Anhang A,B derart ausgelegt, daß bei einem geringen Fließwiderstand die Dispersion beim Ansaugen des Analyten möglichst gering ist. Dies kann prinzipiell durch Verwendung von Krümmern in der Fließstrecke erreicht werden (vgl. Anh. B.2). Eine mögliche planare Anordnung wäre ein mäandrierender Kanal. Als Kanalform wurde ein Querschnitt von $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ gewählt, um ein Verstopfen aufgrund von Partikeln weitestgehend auszuschließen und den Fließwiderstand nach Gl.4 gering zu halten. Aus Gl.1 ergibt sich unter Annahme eines zu erwartenden Volumensstroms von $200 \mu\text{l}/\text{min}$ bzw. einer Fließgeschwindigkeit von $1,3 \text{ cm}/\text{s}$ eine Reynoldszahl Re von 7, d.h. eine laminare Strömung mit sehr kleiner Reynoldszahl. Dadurch spielen die in Anh. A.4 beschriebenen Fliehkräfte in Krümmern eine untergeordnete Rolle und die Dispersion kann nicht, wie in Anh. B.2 beschrieben, durch Sekundär-

strömungen vermindert werden. Auch sind die Zusatzdruckverluste nach Gl.11 unter Annahme eines Krümmungsradius R von 0,5 mm vernachlässigbar. Die Form der Fließstrecke spielt damit weder für die Dispersion noch für den Druckverlust eine Rolle. Da es aber für die Systemfunktion erforderlich ist, daß der Analyt bei der Messung mit Sicherheit den Meßsensor bedeckt (vgl. Abb.1), die Dispersionszone aber nicht den Referenzsensor erreicht, muß die Fließstrecke zwischen den Sensorzeilen möglichst lang sein. Unter Berücksichtigung der Fertigungstechnik wurde ein mäanderförmiger Fließkanal mit 0,5 mm Krümmungsradius und einer Länge von 20 cm - entspricht einem Volumen von 50 μ l - gewählt.

Zur Anströmung der Sensoren sind im Bereich der Sensorzeilen jeweils 3 Strömungsbarrieren (vgl. Abb.30) einheitlicher Höhe von 150 μ m oder 300 μ m angeordnet. Bei einer Flußrate von 200 μ l/min beträgt der Druckabfall über dem Fließkanal nach Gl.2 nur 5 hPa. Dieser ist gering im Vergleich zum maximalen Arbeitsdruck der Mikropumpe von 100 hPa (vgl. Kap. 3.2).

Die Deckplatte enthält 2 Sensorzeilen zum Ankoppeln von je 3 Referenz- bzw. Meßsensoren. Bei Verwendung verschiedener Sensoren ist damit eine Multi-Ionen-Detektion möglich. Als Sensoren werden ISFET-Mikrosensoren eingesetzt, die mit Hilfe der Anschläge justiert in die Deckelplatte eingelegt werden. Anströmöffnungen ermöglichen den Kontakt des Sensors mit der im Kanal strömenden Flüssigkeit. In die ringförmige Nut um die Anströmöffnung wird eine Dichtung aus Silikon eingelegt. Desweiteren beinhaltet die Deckplatte Justieröffnungen für die Montage in der Sensor-Aktor-Einheit, Fluidanschlüsse sowie Klebeöffnungen, über die beim Verkleben der Kanal- mit der Deckplatte der Klebstoff zugeführt wird.

Abb.11 zeigt den Ausschnitt einer Flußzelle, wobei sich im Vergleich zu Abb.10 die Kanalplatte auf der Oberseite befindet. In dieser Lage wird die Flußzelle in der Sensor-Aktor-Einheit geklemmt. Dabei werden die Sensoren einzeln mittels Schrauben an die Deckplatte angepreßt. Sie können bei Defekt einzeln ausgetauscht werden.

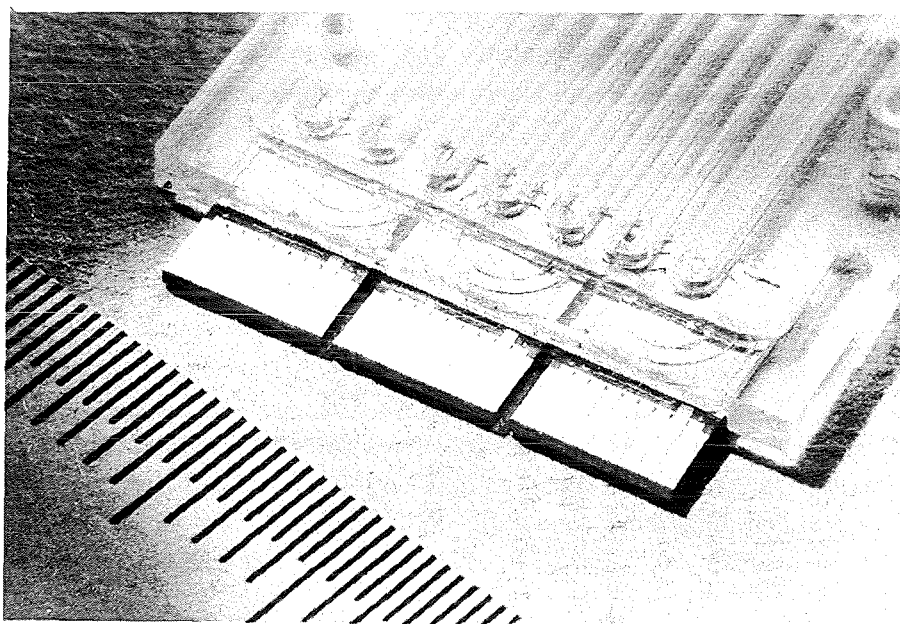


Abb.11: Mikrofluidische Durchflußzelle mit 3 ISFET-Mikrosensoren in einer Sensorzeile.

4 Untersuchungen am Prototyp

4.1 Einflußgrößen

Bei der Analyse sollte die Zykluszeit, d.h. die Zeit für eine Kalibrierung und anschließende Messung, möglichst gering sein, um in einer bestimmten Zeit möglichst viele Analysen durchführen zu können. Diese Zykluszeit wird im wesentlichen durch die Dynamik der Sensoren und des Fluidsystems bestimmt. Zur Erzielung reproduzierbarer Analysenergebnisse dürfen sich bei einer zeitgesteuerten Messung die Volumenströme über mehrere Meßzyklen hinweg nicht ändern. Auch die Sensoreigenschaften wie Selektivität und Sensitivität sollten zeitunabhängig sein.

Die im System eingesetzten ISFET-Mikrosensoren müssen ein schnelles Ansprechverhalten aufweisen, um bei kurzen Zykluszeiten stabile Signalwerte erreichen zu können. Das Ansprechverhalten der Sensoren hängt v.a. von den Eigenschaften der ionensensitiven Membran ab. Ferner spielen Einflüsse wie die Position der Sensoren in der Sensorzeile, die Art der Sensor-Anströmung in der Flußzelle, die Länge der Ansaugstrecke bei der Probennahme sowie die Flußrate beim Lösungstransport eine Rolle. Die Drift der Sensoren sollte möglichst klein und deren Lebensdauer hoch sein.

Wesentlichen Einfluß auf die Dynamik des Fluidsystems haben v.a. die Leistung der Mikropumpe, die gewählten Zeitintervalle zum Ansaugen, Kalibrieren etc., der Füllstand im Vorratsgefäß und der Fließwiderstand der mikrofluidischen Durchflußzelle. Die Mikropumpe muß den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule im System sowie den Druckabfall in der Flußzelle überwinden und gleichzeitig möglichst hohe Flußraten für den Lösungstransport liefern, um kurze Zykluszeiten zu gewährleisten. Es muß untersucht werden, wie sich die Änderung der Flüssigkeitsmenge im Vorratsgefäß und das thermische Verhalten der Mikropumpe auf die Flußraten und damit die Volumina an angesaugtem Analyt und ausgestoßener Kalibrierlösung auswirken. Um eine Messung bei stabilen Signalwerten zu ermöglichen (vgl. U_K und U_M in Abb.2), müssen die Zeitintervalle optimiert gewählt werden. Beim Ansaugen des Analyten sollte die Phasengrenze zwischen Analyt und Kalibrierlösung möglichst auf halber Distanz zwischen Meß- und Referenzsensoren zu liegen kommen. Nach der Messung muß genügend lange Kalibrierlösung ausgestoßen werden, bis wieder der Basiswert U_K erreicht wird.

4.2 Aufbau und Ablauf der Messung

In Abb.3 ist der Aufbau des Mikroanalytensystems dargestellt, Abb.4 zeigt das realisierte System. Die Elektronik-Einheit ist über eine RS232-Schnittstelle mit einem Rechner verbunden. Über eine speziell für das Mikrosystem entwickelte Software [SUE95] kann die Zahl der Meßzyklen vorgegeben und der Meßzyklus definiert werden, wobei die folgenden Vorgänge nacheinander ablaufen:

Vorgang	Zeitintervalle	Mikropumpe
Ausstoßen von Kalibrierlösung	t_{aus}	ein
Kalibrieren der Sensoren	t_{kal}	aus
Ansaugen des Analyten	t_{an}	ein
Messen des Analyten	t_{mes}	aus

Tab.1: Definition der Vorgänge innerhalb eines Meßzyklus.

Bei jedem Meßzyklus wird mit einer der Mikropumpen Kalibrierlösung aus dem Vorratsgefäß über die Sensoren gedrückt. Anschließend werden die Sensoren bei ausgeschalteter Pumpe kalibriert. Nach dem Kalibrieren wird mit einer zweiten Mikropumpe der Analyt angesaugt und danach bei ruhender Pumpe gemessen. Sowohl als Kalibrierlösung als auch Analyt werden Titrisol-Pufferlösungen (E. Merck, Darmstadt) verwendet. Die Kalibrierlösung hat die Konzentration pH5, der Analyt pH1. Dies hat den Vorteil, daß die Kalibrierlösung beim Ausstoßen in das Gefäß mit dem Analyt abgegeben werden kann, ohne dessen pH-Wert zu verändern.

Da im Pumpenmodul 4 Mikropumpen enthalten sind, könnten zur Erzielung hoher Förderströme und damit geringer Zykluszeiten jeweils 2 Mikropumpen zum Ansaugen bzw. Ausstoßen verwendet werden. Da aber die Förderleistung der Einzelpumpen mit ca. 200 $\mu\text{l}/\text{min}$ ausreichend ist, wird nur je eine Mikropumpe bei einer Pumpfrequenz von 30 Hz betrieben. Die restlichen Pumpen dienen als Ersatz.

Zur Untersuchung der Dispersion (vgl. Kap.5.3) werden Testaufbauten nach Abb.12 verwendet, um definiert einstellbare und konstante Volumenströme während des Betriebs der Pumpe zu gewährleisten. Die Strömungsbarrieren in der Flußzelle haben eine Höhe von 300 μm . Zur Erfassung der Sensor-Signale wird ein Ionometer (ECS-Meter, Centrum für intelligente Sensorik, Erfurt) eingesetzt [HOF95a].

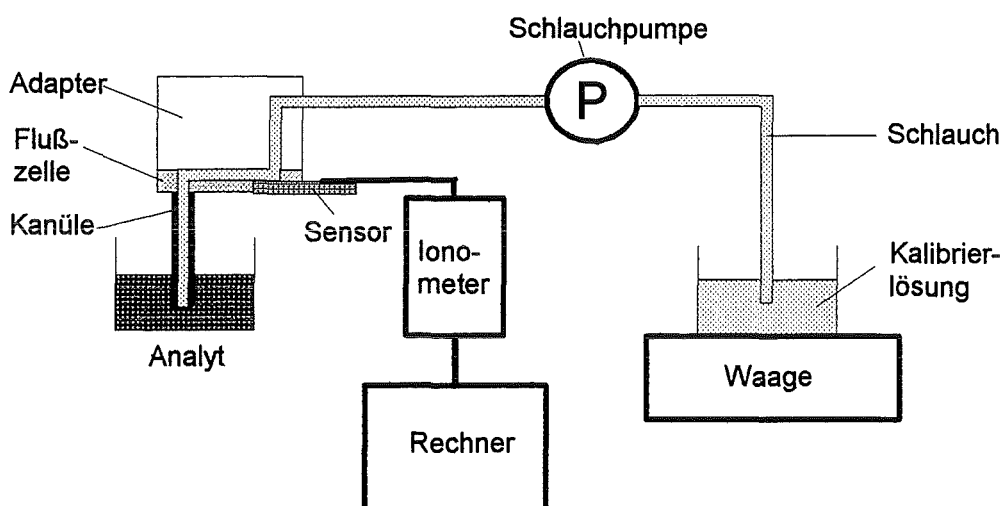


Abb.12: Testaufbau zur Untersuchung der Dispersion.

Um konstante Flußraten zu erzielen, sind die Mikropumpen durch eine kommerzielle Peristaltikpumpe IPC (ISMATEC Laboratoriumstechnik GmbH, Wertheim-Monfeld) mit umschaltbarer Fließrichtung ersetzt. Da die Flüssigkeit direkt gefördert werden kann, ist das Vorratsgefäß für die Kalibrierlösung durch einen Adapter aus Plexiglas ersetzt, der den Fluidkontakt zur Flußzelle herstellt. Über einen 60 cm langen Schlauch mit 0,86 mm Innendurchmesser steht er in Verbindung mit der Schlauchpumpe.

Die Flußraten werden über die Massenänderung des Gefäßes mit dem Analyt mittels einer Waage (Handy H51, Sartorius AG, Göttingen) bestimmt. Über eine serielle Schnittstelle und mit entsprechender Software (Software Wedge, TAL Enterprises, Philadelphia, USA) werden die Meßdaten auf einen Rechner übertragen. Bei einem Innendurchmesser von 0,51 mm für den Pumpenschlauch ergaben sich in Abhängigkeit der Pumpenleistung die in Tab.2 angegebenen Flußraten:

Leistung der Pumpe [%]	Flußrate [$\mu\text{l}/\text{min}$]
7	95
12	170
25	360
50	720

Tab.2: Flußraten in Abhängigkeit der Pumpenleistung.

Entsprechend der Darstellung in Abb.13 werden im folgenden die Meßsensoren mit S1, S2, S3 und die Referenzsensoren mit R1 und R3 gekennzeichnet. Als Platin-Pseudo-referenzelektrode (PRE) dient ein Chip mit identischen Abmessungen wie die ISFETs, auf das eine dünne Schicht Platin aufgesputtert ist.

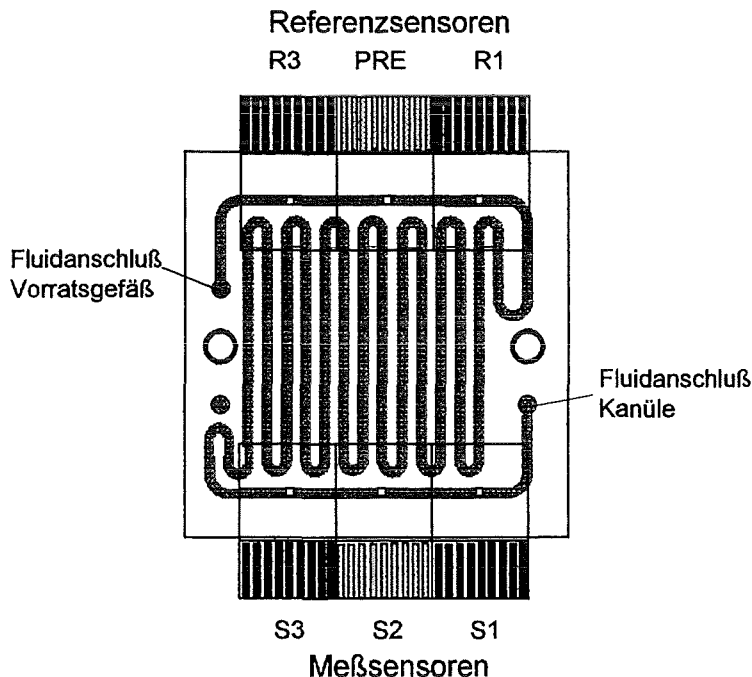


Abb.13: Anordnung der Referenz- und Meßsensoren in der Durchflußzelle.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Dynamisches Verhalten der Sensoren

Wie bereits in Kap.4.1 erwähnt, werden die bei der Analyse erzielbaren Zykluszeiten im wesentlichen durch das dynamische Verhalten der Sensoren und die Dynamik des Fluidsystems bestimmt. Als Sensoren kommen bevorzugt pH-ISFETs zum Einsatz. Daneben wurden auch pNa-ISFETs getestet.

5.1.1 pH-ISFET

Die in Kap.3.2 bereits erwähnten pH-ISFETs (vgl. Abb.7) besitzen im Gate-Gebiet eine Si_3N_4 -Membran. Ihre Sensitivität beträgt unter statischen Meßbedingungen 55 mV/pH im pH-Bereich von 1 bis 11 [HOF95b]. Die pH-ISFETs werden auf ihr Ansprechverhalten, ihre Eignung im Mikrosystem und auf ihr Driftverhalten hin untersucht.

5.1.1.1 Ansprechverhalten

Das Ansprechverhalten der Sensoren beim Lösungswechsel ist mitbestimmend für die erzielbaren Zykluszeiten der Analyse. Deshalb wurde das Verhalten der pH-ISFETs beim periodischen Lösungswechsel zwischen pH4 und pH5 untersucht. Die Lösungen wurden mit einer konventionellen Pumpe über einen Testsensor transportiert. Das Ergebnis ist in Abb.14 dargestellt. Die pH-ISFETs zeigen ein Ansprechverhalten im Sekundenbereich und eignen sich deshalb zur Charakterisierung des dynamischen Verhaltens des Fluidsystems [HOF95c].

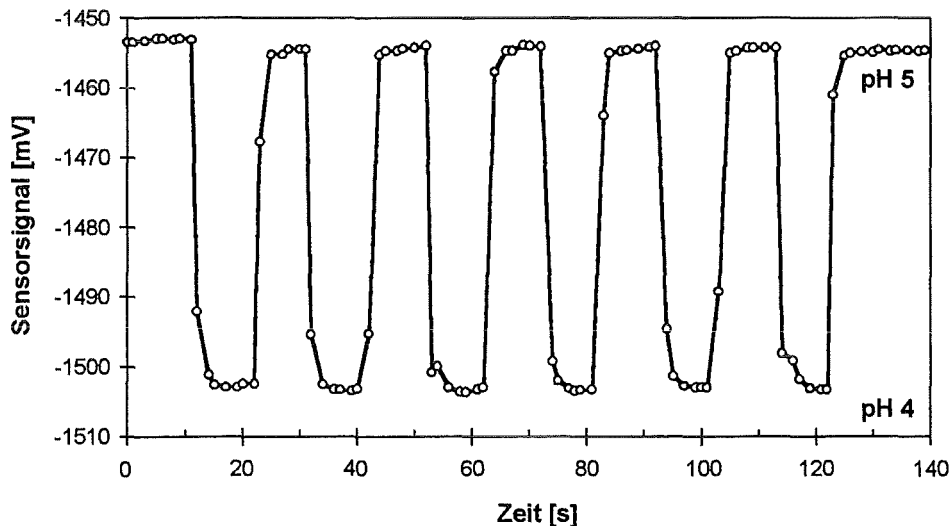


Abb.14: Ansprechverhalten der pH-ISFETs beim Lösungswechsel.

5.1.1.2 Dynamische Messung im Mikrosystem

Für eine schnelle Analyse sollte die Dauer eines Meßzyklus möglichst gering sein. Gleichzeitig sollte für eine exakte Analyse das Meßsignal im Kalibrier- und Meßzustand über den zu analysierenden Konzentrationsbereich hinweg einen stabilen Wert erreichen können. Um die minimalen Zeitintervalle (vgl. Kap.4.2) für eine genaue pH-Messung zu bestimmen, wurde mit einer pH5-Kalibrierlösung der Analyt im Bereich von pH1 bis pH9 bei je 3 Meßzyklen variiert. Zur Überprüfung des Ergebnisses wird aus der Messung die Sensitivität des Sensors bestimmt.

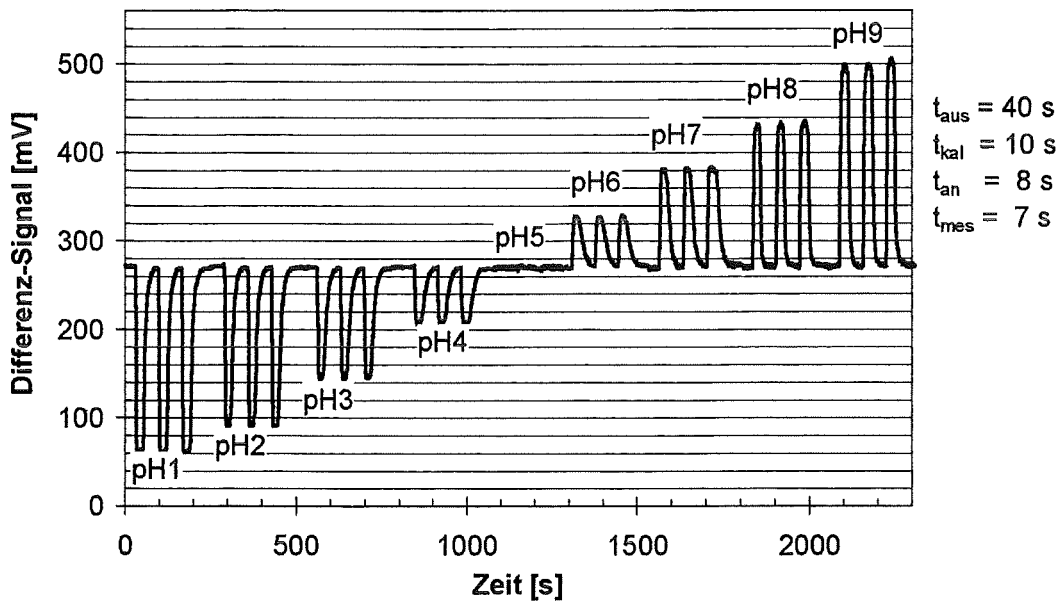


Abb.15: Abhängigkeit des Differenz-Signals vom pH-Wert.

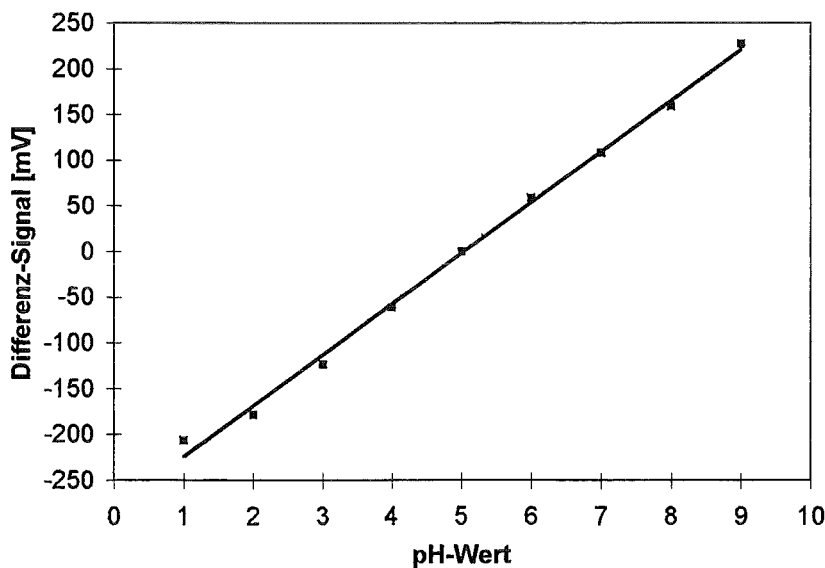


Abb.16: Sensitivität des pH-ISFET.

Mit den angegebenen Zeitintervallen ergibt sich eine Zykluszeit von 65 s. Da die Ansaugzeit t_{an} aufgrund des Funktionsprinzips (zur Messung muß der Analyt den Meßsensor bedecken, darf aber nicht den Referenzsensor erreichen) lediglich um 2 s variiert werden kann, bestimmt die Ausstoßzeit t_{aus} maßgeblich die Zeitdauer für einen Meßzyklus. Die Ausstoßzeit wird durch die Leistungsfähigkeit der verwendeten Mikropumpe beeinflusst. Die aus Abb.16 ermittelte Sensitivität von 55,5 mV/pH entspricht dem Ergebnis unter statischen Meßbedingungen.

Mit einer leistungsfähigeren Mikropumpe beim Ausstoß der Kalibrierlösung läßt sich die Zykluszeit weiter reduzieren. Eine solche Messung mit 35 s Zykluszeit ist in Abb.17 dargestellt.

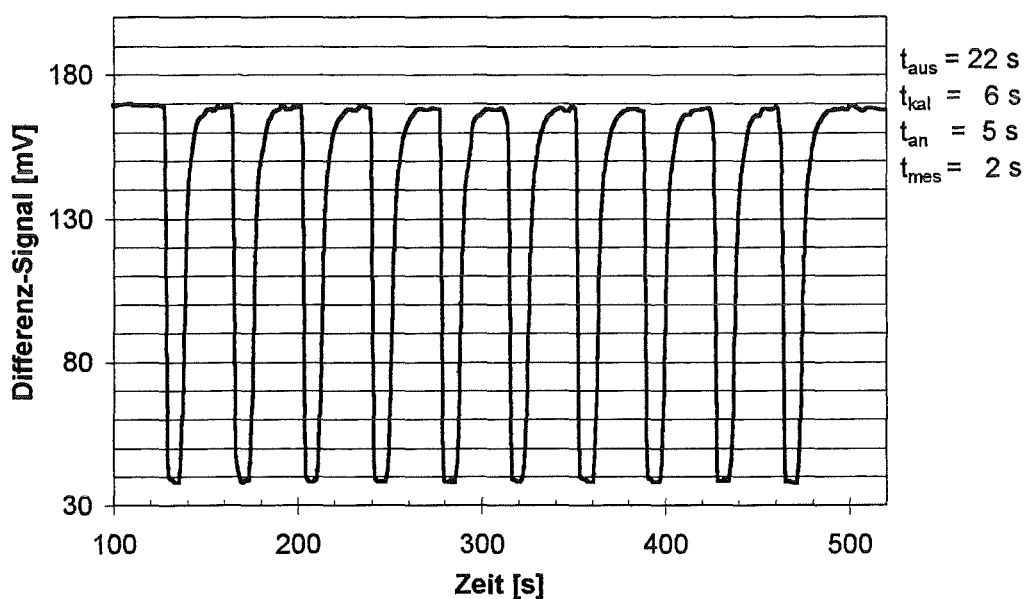


Abb.17: Dynamische pH-Messung mit 35 s Zykluszeit.

5.1.1.3 Drift

Die Drift der ISFET-Mikrosensoren geht durch die Anwendung des Differenz-Meßprinzips (vgl. Kap.2) zum größten Teil nicht in das Differenz-Meßsignal ein. Lediglich das unterschiedliche Driftverhalten der Sensoren bestimmt die Drift des Differenzsignals und damit der Baseline. Von der Größenordnung dieser Drift ist die Notwendigkeit des alternierenden Messens und Kalibrierens abhängig.

Zur Untersuchung der Drift werden die Signale des Meßsensors S2 und Referenzsensors R3 über einen Zeitraum von 7 Stunden verfolgt und durch Differenzbildung beider Signale wird die Drift des Differenzsignals bestimmt. Es wird der in Kap.4.2 beschriebene Testaufbau verwendet. Die Messung erfolgt im Kalibrierzustand, d.h. bei pH5 und ruhender Lösung.

In Abb.18 sind die Einzelsignale aufgetragen. Beide Sensoren zeigen ein ähnliches Driftverhalten, was auf eine Drift des Potentials der Pt-PRE hinweist (wie in Kap.2 beschrieben, werden die Einzelsensoren gegen eine Platin-Pseudoreferenzelektrode ge-

messen). Dafür spricht auch, daß nach Angaben des Herstellers (CiS, Erfurt) die Drift der ISFET-Mikrosensoren, bei einer Messung in Differenz zu einer Referenzelektrode mit konstantem Potential, ca. 2mV/h beträgt. Mit einer Änderung um 70mV/h ist im vorliegenden Experiment die Drift zu Beginn der Messung am größten.

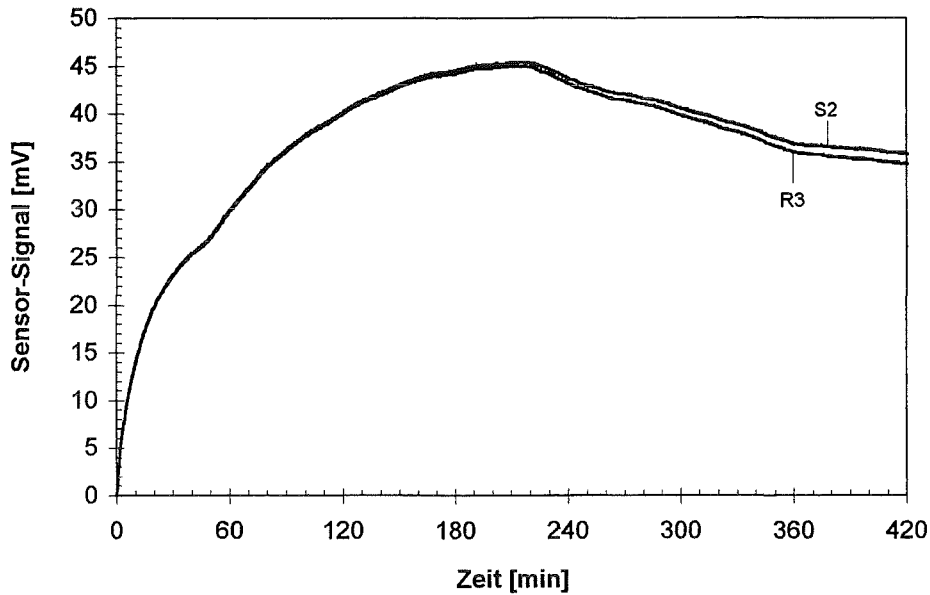


Abb.18: Signale des Meßsensors S2 und des Referenzsensors R3.

In Abb.19 ist das resultierende Differenzsignal aufgetragen, das linear mit $0,16\text{mV/h}$ driftet und damit im untersuchten Zeitraum relativ stabil ist.

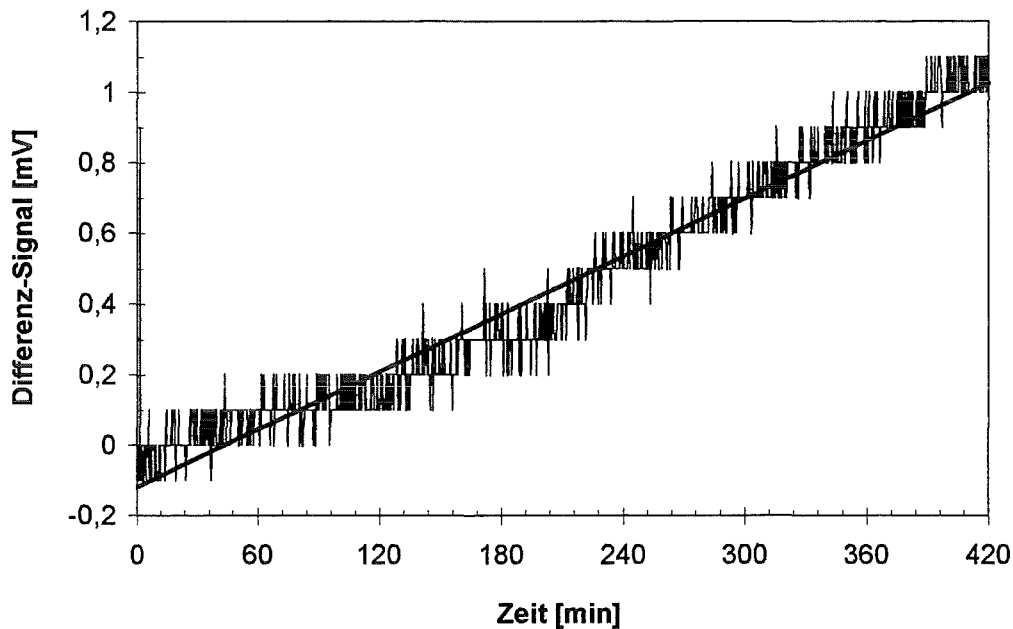


Abb.19: Drift des Differenz-Signals S2-R3.

5.1.2 simultane pH/pNa-Bestimmung

Im Mikroanalyse-System ist eine Multi-Ionen-Detektion möglich, da sich in einer Sensorzeile bis zu 3 verschiedene ISFET-Mikrosensoren befinden können. Indem ein pH-ISFET der Meßsensor-Zeile durch einen pNa-ISFET ersetzt wird, sollte eine simultane Messung des pH- und pNa-Wertes möglich sein. Als Referenzsensor dient ebenfalls ein pH-ISFET.

Ein pNa-ISFET wurde entwickelt, indem auf die Si_3N_4 -Isolatorschicht im Gategebiet des FET eine ca. 150 nm dünne Na-Al-Silikatmembran durch Sputtern aufgebracht wurde. Die Membran erweist sich als mechanisch sehr robuste Schicht mit einer hohen Lebensdauer von ca. 8 Monaten. Derart hergestellte pNa-ISFETs zeigen im Konzentrationsbereich von pNa0 bis pNa4 und für pH-Werte ab 7 ein nahezu Nernst'sches Verhalten. Deshalb wird als Kalibrierlösung eine pH7-pNa3-Lösung, als Analyt eine pH9-pNa0-Lösung für die Multi-Ionen-Messung verwendet [SCH96].

Bei den Messungen wurden die Zeitintervalle (vgl. Kap.4.2) variiert. Da die Ansaugzeit t_{an} aufgrund des Differenz-Meßprinzips begrenzt ist, kann der pNa-ISFET unabhängig von der gewählten Meßzeit t_{mes} nicht den Gleichgewichtswert von 175 mV erreichen. Abb.20 zeigt eine Messung mit einer Zykluszeit von 42 s, bei der 7 s Analyt angesaugt und 35 s lang Kalibrierlösung ausgestoßen wurde.

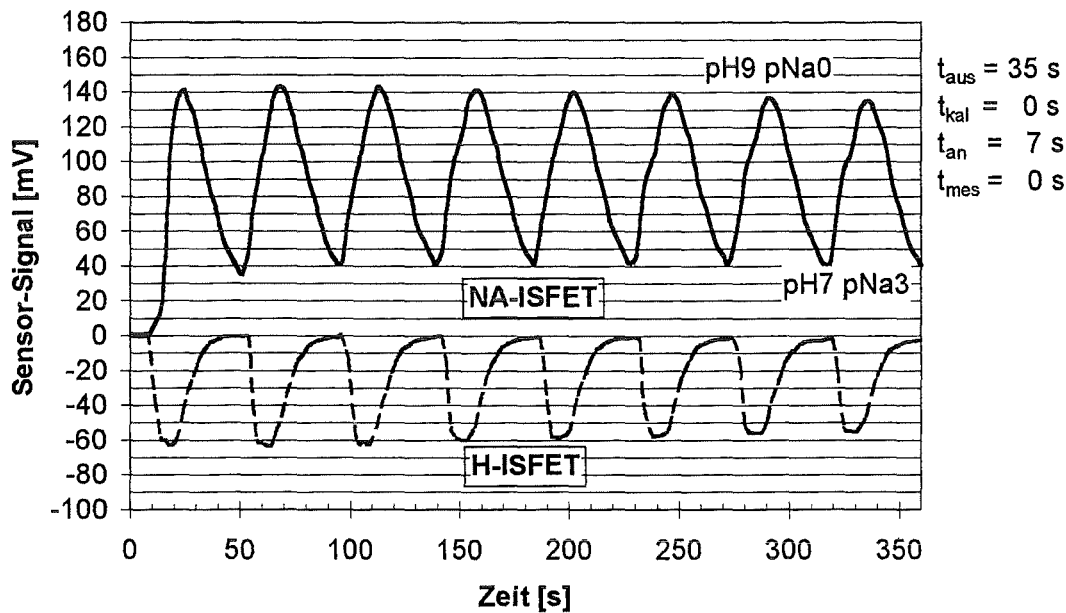


Abb.20: simultane pH/pNa-Bestimmung.

Der pH-ISFET kann stabile Signalwerte erreichen, der pNa-Sensor hingegen erreicht weder beim Signalanstieg ein Gleichgewicht, noch kehrt das Signal beim Ausstoß zum Ausgangswert zurück. Zur Einstellung stabiler Signale ist für den pNa-ISFET offenbar der Transport größerer Lösungsmengen erforderlich, der eine veränderte Auslegung der Flußzelle verlangt.

5.2 Dynamik des Fluidsystems

Die Dynamik des Fluidsystems wird durch den zeitlichen Verlauf der Flußraten beschrieben. Im Experiment werden sie indirekt über die Massenänderung des Gefäßes mit dem Analyt ermittelt. Aus diesem Gefäß nimmt das System Analyt auf und gibt die Kalibrierlösung in dieses ab. Damit können auch die für eine Messung benötigten Volumina an Analyt und Kalibrierlösung ermittelt werden.

Die Massenänderung wird über eine Wägung während mehrerer Meßzyklen zur pH-Wert-Bestimmung gemessen. Die Zeiten für die einzelnen Vorgänge innerhalb eines Zyklus werden so gewählt, daß im Meß- bzw. Kalibrierzustand stabile Meßwerte erreicht werden. Die Ergebnisse werden mit der Simulation (vgl. Anh. C.1) verglichen.

5.2.1 Dynamische pH-Messung

Ein Beispiel für eine dynamische pH-Messung mit 3 Meßzyklen ist in Abb.21 dargestellt. Sie ist ein Ausschnitt aus Abb.15.

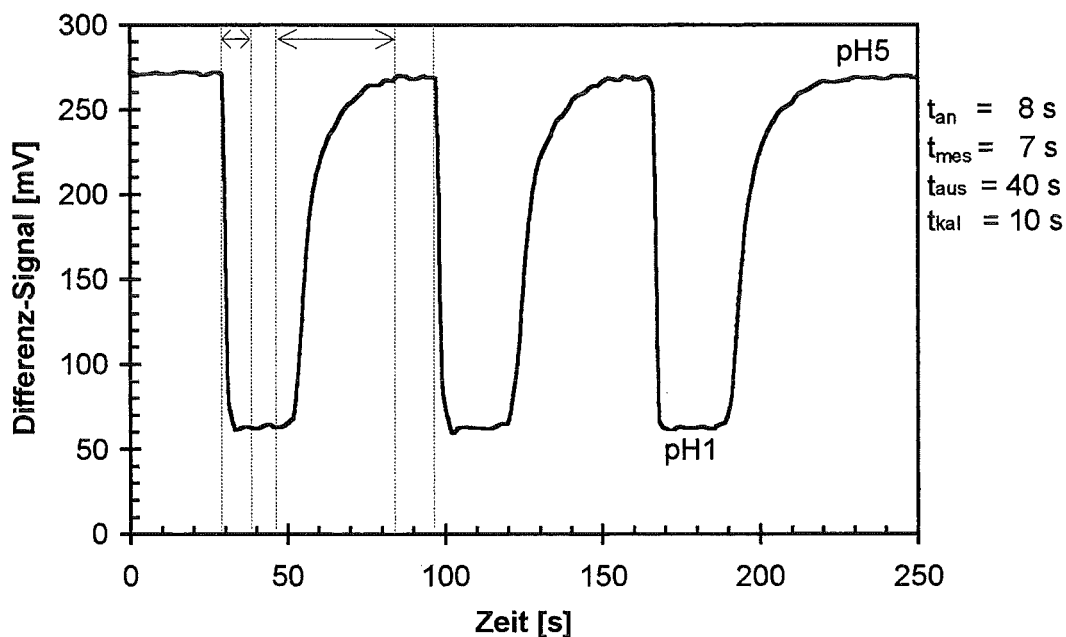


Abb.21: Dynamische pH-Messung. Die Betriebsdauern der Pumpen sind für einen Zyklus mit Pfeilen gekennzeichnet.

Beim Ansaugen des Analyten kann die Ansaugzeit t_{an} zu maximal 8 s gewählt werden, da ansonsten der Analyt den Referenzsensor erreicht. Aufgrund des sich ausbildenden parabelförmigen Dispersionsprofils (vgl. Anh. B.1) ergibt sich nicht, wie in Abb.2 gezeigt, eine scharfe Signalfanke, vielmehr sinkt der Signalwert beim Ansaugen innerhalb von 4 s um 210 mV auf einen stabilen Wert. Hieraus ergibt sich eine Sensitivität von 52 mV/pH. Damit wird der theoretische Wert von 59 mV/pH annähernd erreicht, wodurch die Sensorfunktion bestätigt wird. Beim Ausstoßen der Kalibrierlösung muß eine

deutlich höhere Zeitdauer t_{aus} gewählt werden, um wieder den Ausgangswert der Messung zu erreichen. Ursache hierfür ist die sich ausbildende Vermischungszone zwischen Analyt und Kalibrierlösung. Zudem zeigt der Sensor ein langsames Ansprechverhalten beim Lösungswechsel zu geringeren Konzentrationen, d.h. zu höherem pH-Wert. Die Zeitdauer für einen Meßzyklus wird im wesentlichen durch t_{aus} bestimmt und ergibt sich zu 65 s.

5.2.2 Flußraten

Zur Bestimmung der Flußraten wird für 5 Meßzyklen mit den in Abb.21 angegebenen Zeiten die Massenänderung im Analytgefäß ermittelt. Das Ergebnis ist in Abb.22 aufgetragen. Zu Beginn der Messung ruht das System. Nach einer Wartezeit von 30 s werden die Meßzyklen mit dem Ausstoßen von Kalibrierlösung gestartet. Nach 400 s wird die Pumpe wiederum beim Ausstoßen von Kalibrierlösung ausgeschaltet.

Den Meßzyklen entsprechend ergeben sich periodische Massenänderungen. Aufgrund des notwendigen Druckaufbaus im Gasvolumen des Vorratsgefäßes erfolgt die Massenzunahme erst 5 s nach dem Einschalten der Pumpe (nach 35 s). Genauso benötigt das System nach dem Ausschalten der Pumpe ca. 30 s, um wieder einen stabilen Zustand zu erreichen.

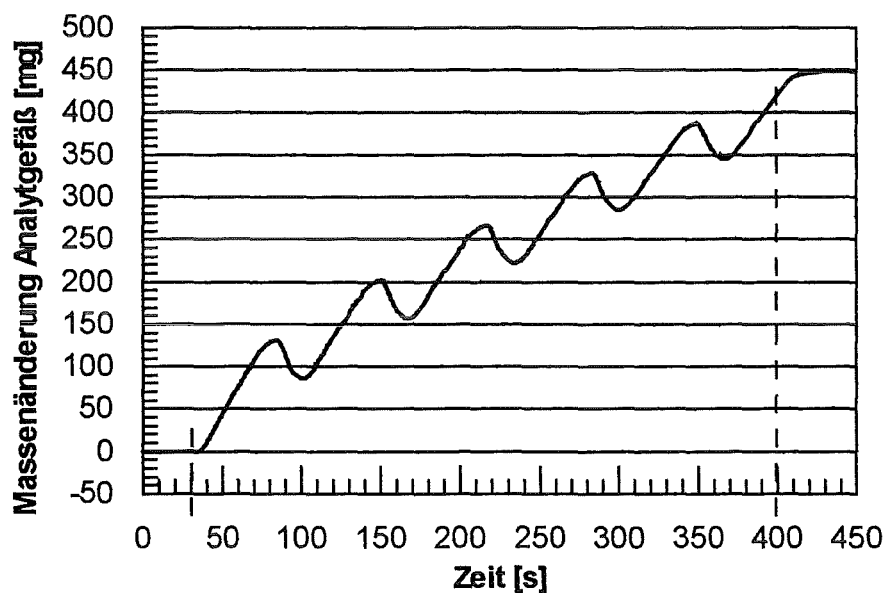


Abb.22: Massenänderung im Analytgefäß während 5 Meßzyklen. Beginn und Ende der Zyklen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Durch Bildung der mathematischen Ableitung der in Abb.22 dargestellten Funktion ergeben sich die in Abb.23 dargestellten Flußraten. Während des Ausstoßens von Kalibrierlösung beträgt die Flußrate beim ersten Zyklus ca. 200 $\mu\text{l}/\text{min}$, beim Ansaugen des Analyten ca. 300 $\mu\text{l}/\text{min}$. Der Unterschied in den Flußraten beruht auf der unterschiedlichen Leistungsfähigkeit der zum Ansaugen bzw. zum Ausstoßen verwendeten Mikropumpen. Pro Meßzyklus nimmt die Flußrate um 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ ab. Verantwortlich hierfür

ist vor allem die Leistungsabnahme der Mikropumpen, verursacht durch Erwärmung (thermisches Antriebsprinzip). In geringem Maß spielt die Zunahme des Gasvolumens im Vorratsgefäß während der Messung eine Rolle. Der Leckfluß im Ruhezustand (Pumpen außer Betrieb) wurde zu $0,1 \mu\text{l}/\text{min}$ bestimmt. Damit senkt sich in 19 Stunden der Flüssigkeitsspiegel im Vorratsgefäß um 1 mm. Bei einer maximalen Füllhöhe von 20 mm sollte folglich eine Mindeststandzeit von 16 Tagen erreichbar sein. Dieser Wert gilt als Anhaltspunkt, da der Systemaufbau nicht optimiert wurde.

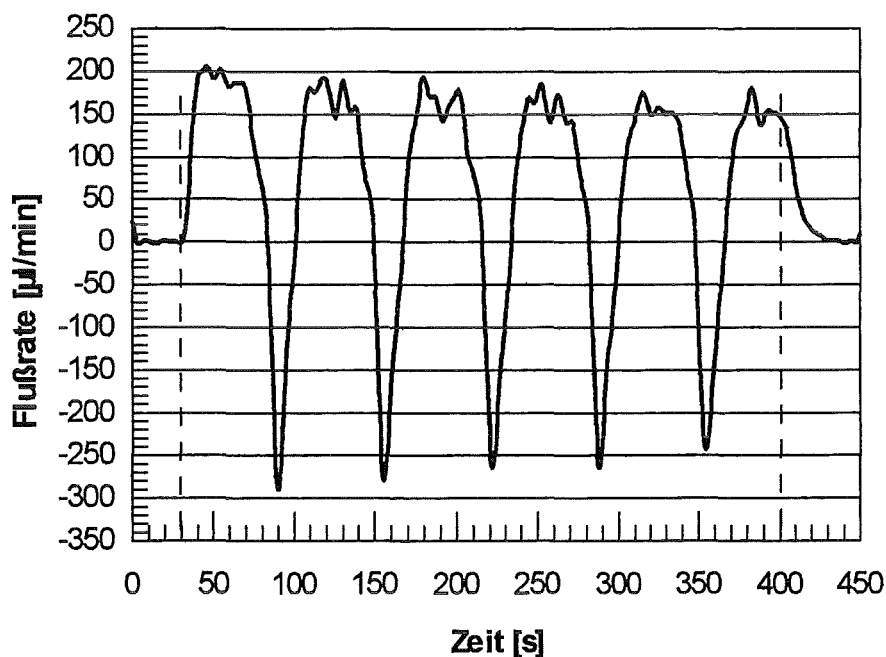


Abb.23: Flußrate während 5 Meßzyklen. Beginn und Ende der Zyklen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

In Abb.24 ist die Massenänderung zusammen mit der sich daraus ergebenden Flußrate für den ersten Meßzyklus aufgetragen. Wie bereits erwähnt, ist deutlich zu erkennen, daß die Massenänderung und damit die Zunahme der Flußrate aufgrund des Gaspuffers im Vorratsgefäß erst 5 s nach Einschalten der Mikropumpe einsetzt. Danach nimmt die Masse 50 s lang zu, was der Summe aus t_{aus} und t_{kal} entspricht. Nach Durchschreiten des Maximums nimmt die Masse 15 s lang ab. Dies entspricht der Summe aus t_{an} und t_{mes} . Die Zyklusdauer der Massenänderung entspricht damit mit 65 s der Dauer eines Schaltzyklus, ist diesem gegenüber aber um 5 s verzögert. Aufgrund des aufgebauten Über- bzw. Unterdrucks im Vorratsgefäß sind die Lösungen auch während des Kalibrierens bzw. Messens, d.h. bei ausgeschalteten Pumpen, in Bewegung. Soll die Messung bei ruhender Lösung erfolgen, so müßte in den Maxima der Massenänderung, d.h. während des Betriebs der Pumpen gemessen werden bzw. müßten die Kalibrier- und Meßzeit jeweils mindestens 30 s betragen, damit die Lösungen zur Ruhe kommen. Damit würde aber die Dauer für einen Zyklus deutlich zunehmen.

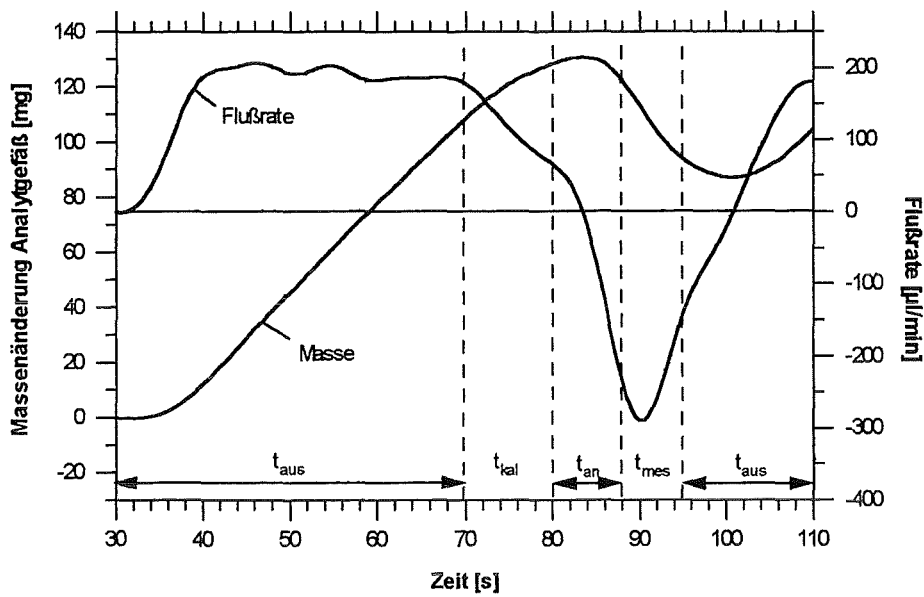


Abb.24: Massenänderung und Flußrate während des ersten Zyklus

5.2.3 Volumina an Kalibrier- und Meßlösung

Aus der Massenänderung im Analytgefäß nach Abb.22 lassen sich die Volumina an angesaugtem Analyt und ausgestoßener Kalibrierlösung pro Meßzyklus bestimmen. Aufgrund der sinkenden Flußraten (vgl. Abb.23) nehmen auch die Volumina pro Zyklus ab. Dieser Effekt ist für die Kalibrierlösung größer, da die Ausstoßzeit deutlich höher als die Ansaugzeit ist.

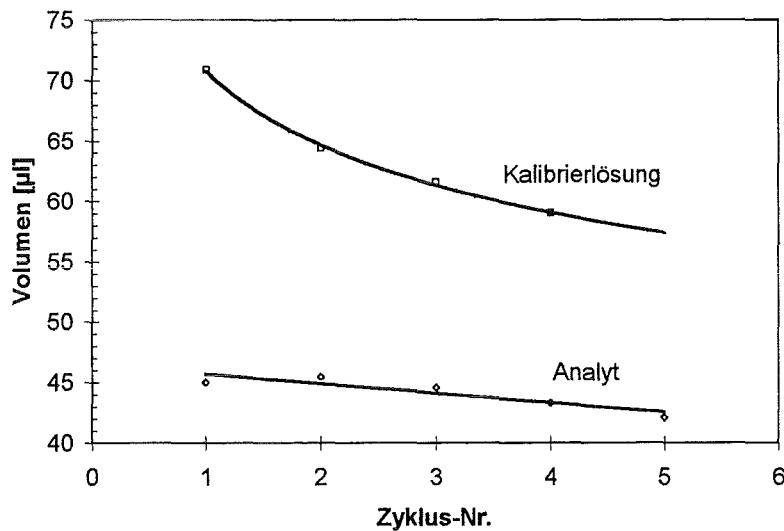


Abb.25: Volumina an Analyt bzw. Kalibrierlösung pro Zyklus.

Wie aus Abb.25 ersichtlich, werden beim ersten Meßzyklus ca. 45 μl Analyt angesaugt. Damit sind 12 cm der 20 cm langen Fließstrecke von den Meß- zu den Referenzsensoren (vgl. Abb.1) mit Analyt gefüllt. Beim fünften Zyklus hat das Analytvolumen um 3 μl abgenommen, was einer Minderung um 1,2 cm (10%) in der Fließstrecke entspricht. Diese Änderung beträgt nur 6% im Vergleich zur Länge der Fließstrecke und es ist deshalb keine Auswirkung auf die Sensorsignale zu erwarten. An Kalibrierlösung werden pro Zyklus maximal 70 μl ausgestoßen. Mit einem Fassungsvermögen des Vorratsgefäßes von 2,3 ml sind daher mindestens 33 Analysezyklen möglich.

5.2.4 Vergleich mit Simulation

Das in Anh. C.1 beschriebene Simulationsmodell wird verwendet, um die in Abb.24 dargestellte Massenänderung und Flußrate für einen Meßzyklus zu simulieren. Durch Anpassung der Modellparameter kann eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung erzielt werden. Abb.26 zeigt den Vergleich für die Massenänderung im Analytgefäß während eines Meßzyklus, Abb.27 den Vergleich für die Flußrate. Das Modell ist damit zur Beschreibung des Fluidsystems geeignet und kann zur Optimierung des Systems bzw. zur Versuchsplanung eingesetzt werden.

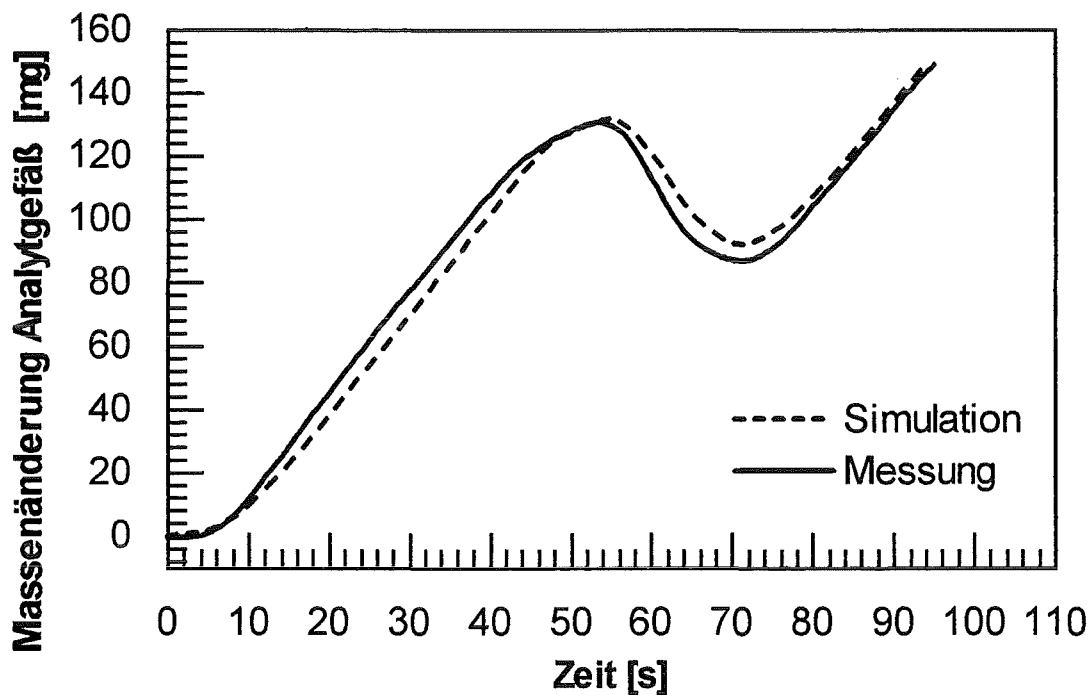


Abb.26: Vergleich zwischen Simulation und Messung für die Massenänderung während eines Meßzyklus.

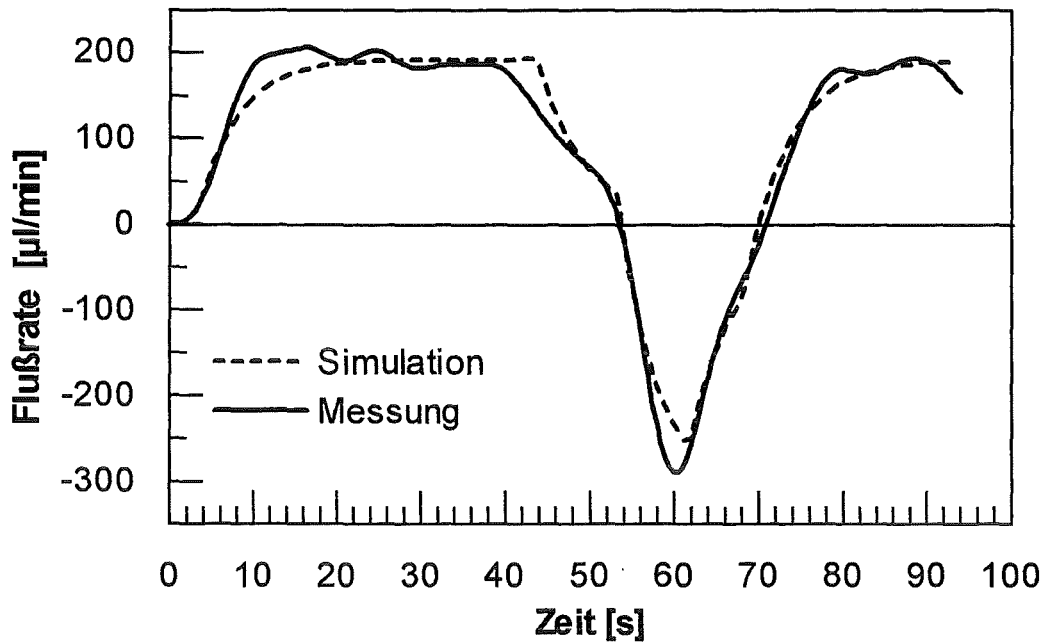


Abb.27: Vergleich zwischen Simulation und Messung für die Flußrate während eines Meßzyklus.

5.3 Einflußgrößen auf die Dispersion

Zur Untersuchung der Dispersion wird der in Kap.4.2 beschriebene Testaufbau eingesetzt. Dieser gewährleistet durch den Einsatz einer Schlauchpumpe definiert einstellbare und konstante Flußraten. Die Pumpleistung wird zu 12% gewählt, was einer Flußrate von 170 µl/min entspricht und vergleichbar mit den Förderraten der Mikropumpen ist.

Beim Ansaugen des Analyten bildet sich eine Front des Dispersionsprofils aus, die derjenigen bei der Fließinjektionsanalyse entspricht. Deshalb zeigt sich ein ähnlicher Signalanstieg (vgl. Abb.A3, Anh. B.1). Nach Erreichen der maximalen Konzentration bleibt der Signalwert konstant, bis der Analyt wieder ausgestoßen und neu kalibriert wird.

5.3.1 Position des Sensors in der Sensorzeile

In der mikrofluidischen Durchflußzelle sind entsprechend Abb.11 in einer Sensorzeile 3 Sensoren nebeneinander angeordnet. Es soll im folgenden untersucht werden, ob das Sensorsignal bei identischen Sensoren von deren Position in der Sensorzeile abhängt. Hierzu wird der Signalanstieg zweier benachbarter pH-ISFETs beim Ansaugen des Analyten untersucht.

Das Ergebnis ist in Abb.28 dargestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann kein Unterschied im Signalanstieg der beiden ISFETs festgestellt werden, d.h. es besteht keine Abhängigkeit des Meßsignals von der Position in der Sensorzeile.

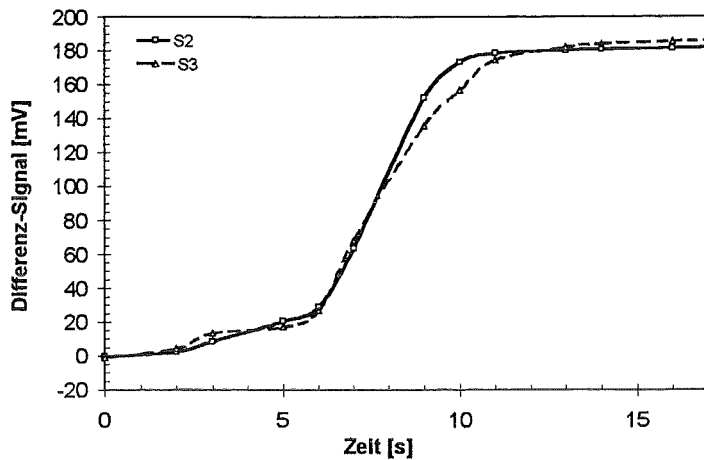


Abb.28: Signalanstieg zweier in der Sensorzeile benachbarter pH-ISFETs.

5.3.2 Barrieregeometrie zur Sensoranströmung

Konstruktionsbedingt befindet sich die sensitive Fläche des ISFET-Chips, wie in Abb.29 dargestellt, in 0,15 mm Entfernung vom Fluidkanal. Dadurch wird eine direkte Anströmung behindert und ein schnelles Ansprechverhalten der Sensoren ist nur begrenzt möglich.

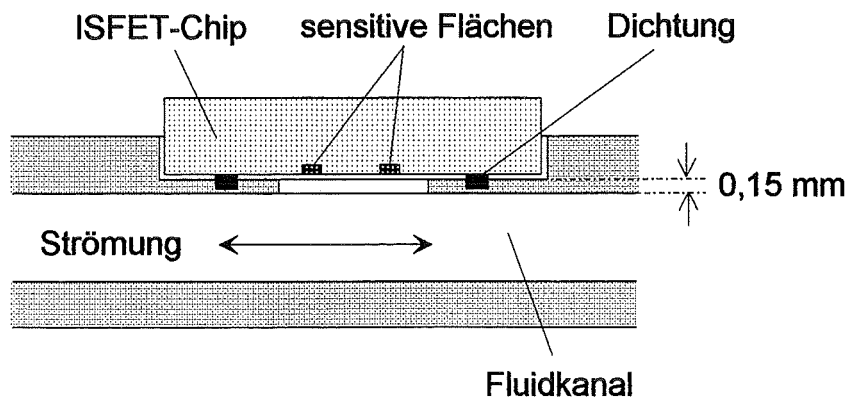


Abb.29: schematische Querschnittsdarstellung der Ankoppelung des ISFET-Chips an die Flußzelle.

Deshalb soll untersucht werden, ob die Sensoranströmung durch Barrieren im Fluidkanal, welche die Strömung zur Sensoroberfläche hin umlenken, verbessert werden kann (vgl. Abb.30). Um die günstigste Barrieregeometrie zu ermitteln, wurde die Sensoranströmung simuliert (vgl. Anh. C.2). Da aufgrund der laminaren Strömung keine Turbulenzen an der Barriere auftreten und der Fluidstrom durch die Barriere lediglich um-

gelenkt wird, ist durch eine Barriere im Fluidkanal nur eine geringfügige Beeinflussung der Sensoranströmung zu erwarten.

Für die experimentelle Überprüfung wurden nach Abb.30 zwei Barrierengeometrien mit Höhen h von 0,15 mm bzw. 0,30 mm in je einer Flußzelle realisiert und miteinander verglichen. Hierzu wurde der Einfluß der Barrierengeometrie auf die Signal-Anstiegsgeschwindigkeit beim Ansaugen des Analyten untersucht.

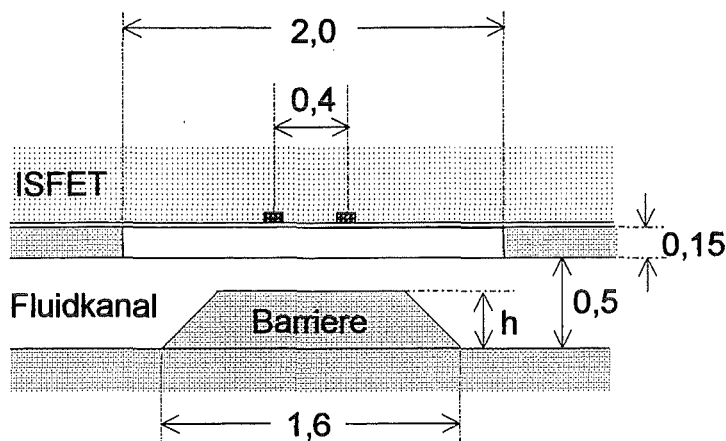


Abb.30: Barriere im Fluidkanal. Abmessungen in Millimeter (maßstäblich).

In Abb.31 sind die Signalanstiege der Meßsensoren S2 bzw. S3 für beide Barrierengeometrien aufgetragen. Für die Sensoren S3 ist nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Signale von der Barrierengeometrie festzustellen, während für die Sensoren S2 größere Unterschiede zu erkennen sind. Die Aussagekraft dieses Ergebnisses ist eingeschränkt, da für die Experimente nur jeweils unterschiedliche Sensoren in getrennten Testaufbauten verwendet werden konnten.

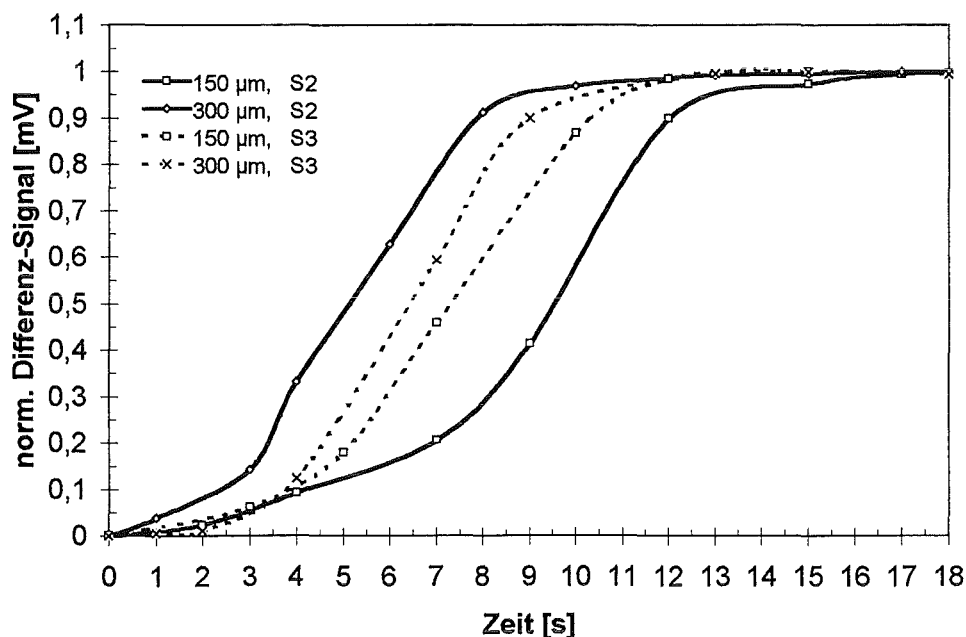


Abb.31: Signalanstieg in Abhängigkeit der Barrierenhöhe.

5.3.3 Ansauglänge

Falls der Analyt nur über einen zusätzlichen Schlauch an der Kanüle (vgl. Abb.3) angesaugt werden kann, ist mit einer größeren Dispersion und damit einer Zunahme der Zeit für den Signalanstieg zu rechnen. Desweiteren sollte der Analytverbrauch steigen. Im folgenden wird die Auswirkung der Schlauchlänge auf den Signalanstieg und damit auf den Analytverbrauch untersucht.

Gemessen wird mit dem Sensor S3, so daß die Strecke von der Kanülenöffnung bis zum Sensor 55 mm beträgt, was einem Volumen von 15 μl entspricht. Zum Ansaugen des Analyten werden Schläuche verschiedener Länge und einem Innendurchmesser von 0,86 mm auf die Kanüle gesteckt und der Signalanstieg gemessen.

Das Ergebnis ist in Abb.32 aufgetragen. Die Signal-Anstiegszeit nimmt mit zunehmender Schlauchlänge von 8 s auf 28 s zu.

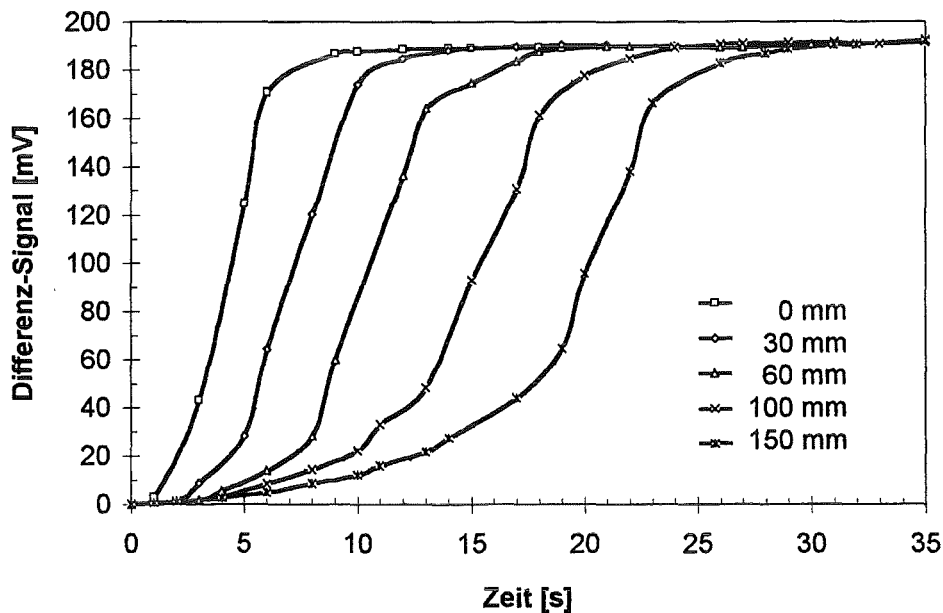


Abb.32: Signal-Anstiegszeiten in Abhängigkeit der Schlauchlänge an der Kanüle.

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Schlauchlänge und Signal-Anstiegszeit, der in Abb.33 aufgetragen ist. Entsprechend steigt auch der Analytverbrauch linear von 22 μl auf 78 μl .

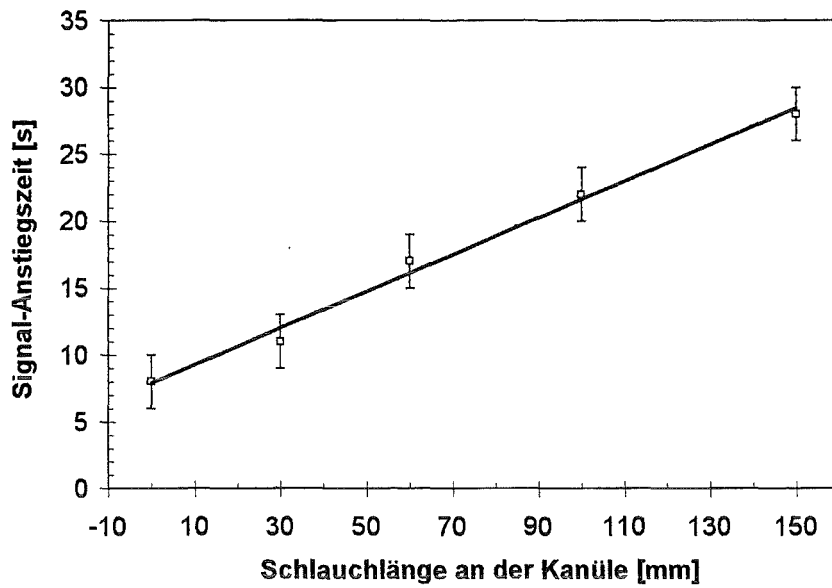


Abb.33: Signal-Anstiegszeit als Funktion der Schlauchlänge.

5.3.4 Flußrate

Durch Variation der Pumpleistung und damit der Flußrate wird die Signal-Anstiegszeit und der Verbrauch beim Ansaugen des Analyten beeinflusst. Dieser Zusammenhang wird mit dem in Kap.4.2 beschriebenen Testaufbau untersucht, wobei ein Schlauch von 30 mm Länge an der Kanüle angebracht ist.

In Abb.34 ist der Anstieg des Sensorsignals beim Ansaugen des Analyten in Abhängigkeit der Flußrate aufgetragen.

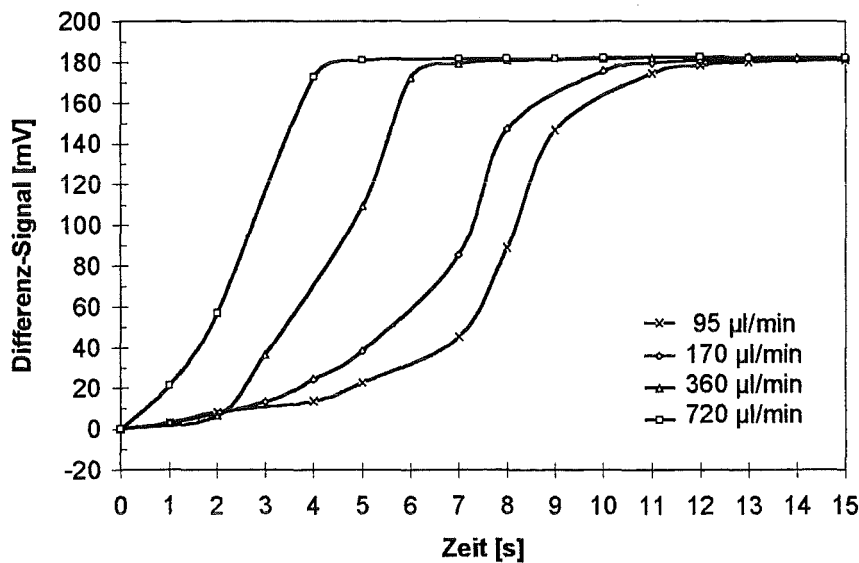


Abb.34: Signalanstieg als Funktion der Flußrate.

Die Signal-Anstiegszeit nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Flußrate ab. Dieser Zusammenhang ist in Abb.35 dargestellt.

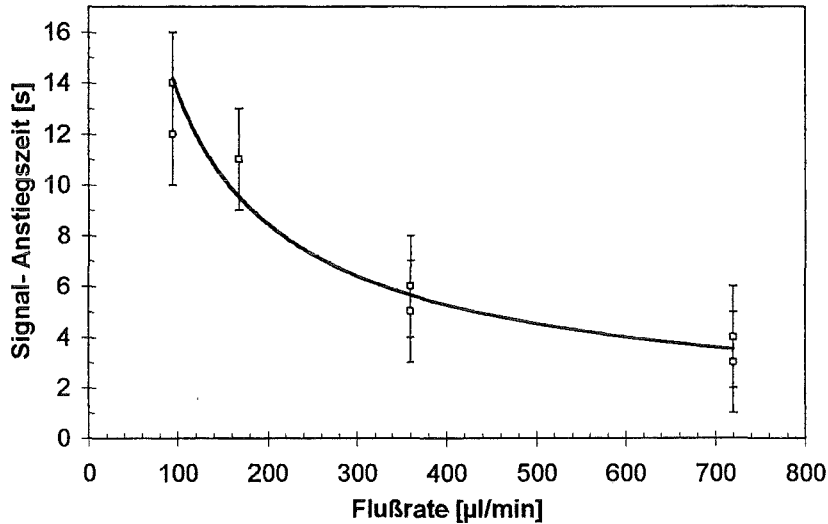


Abb.35: Signal-Anstiegszeit als Funktion der Flußrate

In Abb.36 ist der Analytverbrauch während des Signalanstiegs in Abhängigkeit der Flußrate aufgetragen. Der Analytverbrauch ergibt sich als Produkt aus Signal-Anstiegszeit und Flußrate. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Analytverbrauch mit zunehmender Flußrate steigt, da die Dispersion zunimmt.

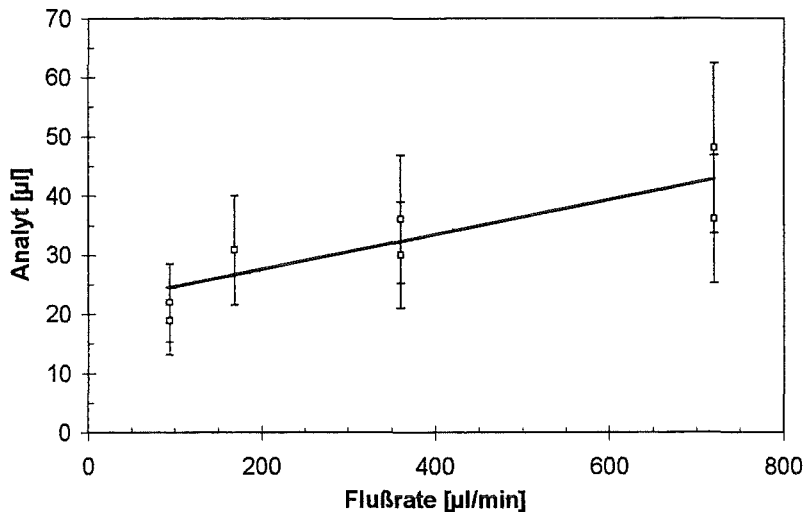


Abb.36: Analytverbrauch während des Signalanstiegs als Funktion der Flußrate.

Folglich ermöglicht eine höhere Flußrate eine deutlich geringere Signal-Anstiegszeit und damit eine schnellere Analyse bei größerem Analytverbrauch. Je nach Anforderungen an die Analyse muß ein Kompromiß zwischen Schnelligkeit der Analyse und Analytverbrauch gefunden werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein modular aufgebautes Mikroanalyzesystem mit ISFET-Mikrosensoren und gasfördernden Mikromembranpumpen vorgestellt. Die pH-ISFET-Sensoren zeigen ein schnelles Ansprechverhalten und sind für den Einsatz im System geeignet. Die pNa-ISFETs können aufgrund der begrenzten Ansaugzeit keinen stabilen Signalwert erreichen, weshalb für deren Einsatz eine modifizierte Flußzelle erforderlich ist.

Mit dem Mikroanalyzesystem sind dynamische pH-Messungen mit Zykluszeiten von 30-60 s möglich. Die Flußrate des Lösungstransports beträgt, je nach Leistung der eingesetzten Mikropumpen, 200-300 $\mu\text{l}/\text{min}$. Mit einer hohen Flußrate nimmt die Zykluszeit ab, der Verbrauch an Lösungen nimmt aber zu. Aufgrund der Erwärmung der Pumpen während der Messungen nimmt die Flußrate bei aufeinanderfolgenden Zyklen um 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ ab. Die Füllhöhe im Vorratsgefäß spielt dabei eine untergeordnete Rolle.

Aufgrund des Gaspuffers im Vorratsgefäß ist der Fluidstrom gegenüber den Schaltsignalen der Pumpen um 5 s verzögert. Der Druckauf- bzw. Abbau bewirkt, daß die Lösungen auch nach dem Abschalten der Pumpen in Bewegung sind, weshalb die Erfassung der Signale für das Kalibrieren und Messen bei strömendem Medium erfolgt. Für eine Messung sind ca. 50 μl Analyt und max. 70 μl Kalibrierlösung erforderlich, so daß bei einem Füllvermögen des Vorratsgefäßes von 2,3 ml mindestens 33 Analysen ohne Nachfüllung möglich sind.

Da die Strömungen sehr laminar sind, hat eine Barriere zur Verbesserung der Sensoranströmung keine deutliche Auswirkung auf das Meßsignal. Mit größer werdender Ansauglänge und sinkender Flußrate nimmt die Dispersion zu und damit auch die erforderliche Zykluszeit.

Um konstante Flußraten im System zu ermöglichen, wäre ein in das System integrierter Flußsensor wünschenswert. Über eine Rückkoppelung könnten die Mikropumpen gesteuert werden. Eine Verbesserung könnte auch durch eine bessere Wärmeankopplung der Pumpen an das Gehäuse oder durch eine Kühlung erzielt werden.

Für eine Multi-Ionen-Detektion mit dem pNa-ISFET sollten die Referenz- und Meßsensoren in der Flußzelle in parallelen Kanälen angeordnet sein, so daß für längere Zeit Analyt über die Meßsensoren strömen kann und der Sensor stabile Signalwerte erreichen kann.

7 Danksagung

Das Mikroanalyzesystem wurde in Kooperation mehrerer Institute des Forschungszentrums innerhalb des Projekts „Mikrosystemtechnik“ entwickelt. Die Autoren danken allen Mitarbeitern für Ihren Beitrag zum Gelingen des Projekts sowie der Projektleitung für die wertvolle Unterstützung der Arbeiten. Speziell bedanken möchten wir uns bei Dr. P.Bley, Dr. R.Czolk (PMT), Dr. M.Bruns, U.Geckle (IFIA), Dr. W.K. Schomburg, B.Büstgens, Dr. D.Seidel, Dr. W.Keller, Dr. D.Maas, S.Pschibl, H.Biedermann, M.Huber, R.Ehnes, A.Moritz, Dr. W.Bier (IMT), Dr. R.Ruprecht, P.Holzer (IMF III), L.Bohn, T.Schaller, G.Rabsch (HVT), Dr. H.Eggert, Dr. W.Süß, Dr. M.Gorges-Schleuter, Dr. K.Lindemann (IAI), Dr. O.Fromhein, B.Deimling (HPE).

Die Simulationen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. E.Schröder (IFIA) und Dr. H.Gölz (Forschungszentrum Informatik, Karlsruhe) erarbeitet.

Die Sensorchips wurden vom Centrum für intelligente Sensorik (CiS), Erfurt, entwickelt. Beiträge zur Elektronik lieferten die Industriepartner sigmaelectronic, Erfurt und GSP, Bad Dürkheim.

8 Literaturverzeichnis

- [BEC93] R.Becht, M.Bruns, W.Hoffmann, H.J.Ache, *Sodium Ion Sensitive Membranes for Microsensors Fabrication by R.F. sputtering technique*, Abstract of 44th ISE Meeting, Berlin, 1993, p.599
- [BOH91] W.Bohl, *Technische Strömungslehre*, Vogel Buchverlag, Würzburg, 9. Auflage, 1991
- [BUE94] B.Büstgens, W.Bacher, W.Bier, R.Ehnes, L.Keydel, D.Maas, R.Ruprecht, W.K.Schomburg, *Micromembrane Pump Manufactured by Molding*, Proc. Actuator'94, Bremen, 1994, p.86
- [BUE95] B.Büstgens, W.Bacher, W.Menz, W.K.Schomburg, *Micropump Manufactured by Thermoplastic Molding*, Proc. MEMS'94, 25.-28.01.94, Oiso, Japan, 1994, p.18
- [BYC94] E.Bychkov, M.Bruns, H.Klewe-Nebenius, G.Pfennig, K.Raptis, W.Hoffmann, H.J.Ache, *Copper(II)ion response of Cu-As-Se thin film sensors in a flow-through microcell*, Abstract of 5th Int Meeting on Chem. Sens., Rome, 1994, p.967
- [GOE95] H.-P. Goelz, Forschungszentrum Informatik (FZI), Karlsruhe, private Mitteilungen
- [HOF93] W.Hoffmann, H.Eggert, W.Schomburg, D.Seidel, *Elektrochemisches Mikroanalytensystem (ELMAS) für die Ionometrie von Flüssigkeiten*, 1. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik, 23.-24.09.93, Karlsruhe, KfK-Bericht 5238, 1993, S.87
- [HOF95a] W.Hoffmann, R.Rapp, H.J.Ache, D.Stolze, D.Neuhaus, D.Hofmann, K.H.Freywald, *Modular potentiometric measuring system for the development and comfortable testing of miniaturized ion sensors*, A. van den Berg and P.Bergveld (eds.), Micro Total Analysis Systems, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1995, p.219
- [HOF95b] W.Hoffmann et. al., *ELMAS: Ein elektrochemisches Mikroanalytensystem*, FZK-Nachrichten, Jahrgang 27, 1995, S.3
- [HOF95c] W.Hoffmann, R.Rapp, *Integrated microanalytical system with electrochemical detection*, Technical Digest Transducers'95, Eurosensors IX, Stockholm, 1995, p.955
- [HUE89] H.Czichos, *HÜTTE - Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*, Springer-Verlag, Berlin, 29. Auflage, 1989
- [JAN79] J.Janata, R.J.Hubert, *Ion Sensitive Field Effect Transistors*, Ion-Selective Rev., 1 (1979) 31
- [KAL84] W.Kalide, *Einführung in die Technische Strömungslehre*, Hanser-Verlag München, 6. Auflage, 1984
- [KOU64] J.A.Koutsky, R.J.Adler, *Minimization of Axial Dispersion by Use of Secondary Flow in Helical Tubes*, The Canadian Journal of Chemical Engineering (1964) 239
- [LEC86] D.F.Leclerc, P.A.Bloxham, E.C.Toren, *Axial dispersion in coiled tubular reactors*, Analytica Chimica Acta, 184 (1986) 173
- [LIN95] W.E. van der Linden, *Chances of μ TAS in Analytical Chemistry*, A. van den Berg and P.Bergveld (eds.), Micro Total Analysis Systems, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1995, p.29

- [MOH95] J.Mohr et. al., *Optochemisches Mikroanalyzesystem für die Umweltüberwachung*, 2. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik, 28.-29.11.95, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA-Bericht 5670, 1995, S.87
- [MUE32] W.Müller, *Einführung in die Theorie der zähen Flüssigkeiten*, „Mathematik und ihre Anwendungen“, Band 10, Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H., Leipzig, 1932
- [RIC71] H.Richter, *Rohrhydraulik - Ein Handbuch der praktischen Strömungsberechnung*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1971
- [RUP95] R.Ruprecht, W.Bacher, V.Piotter, L.Schmidt, *Abformen mit ungefüllten und gefüllten Kunststoffen*, 2. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystem-technik, 28.-29.11.95, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA-Bericht 5670, 1995, S.145
- [RUZ81] J.Ruzicka, E.H.Hansen, *Flow Injection Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1981
- [RUZ88] J.Ruzicka, E.H.Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2 nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1988
- [SAL95] T.Schaller, W.Bier, G.Linder, K.Schubert, *Mechanische Mikrotechnik für Abformwerkzeuge und Kleinserien*, 2. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik, 28.-29.11.95, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA-Bericht 5670, 1995, S.45
- [SCH92] M.Schöning, M.Bruns, W.Hoffmann, H.J.Ache, B.Hoffmann, *Iodide ion sensitive field effect structures*, Eurosensors VI, San Sebastian, 1992, p.124
- [SCH95] E.Schröder, private Mitteilungen
- [SCH96] R.Schlesinger, M.Bruns, R.Becht, S.Dosenbach, W.Hoffmann, H.J.Ache, *ISFETs with sputtered sodium alumino-silicate glass membranes*, Fresenius & Anal. Chem. 354 (1996) 852
- [SEI95] D.Seidel, B.Büstgens, W.Keller, D.Maas, *Aufbau- und Verbindungstechniken für die Kleinserienfertigung von Mikropumpen*, 2. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystem-technik, 28.-29.11.95, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA-Bericht 5670, 1995, S.87
- [SHA92] B.Shahian, M.Hassul, *Control System Design using MATRIXx*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1992)
- [SUE95] W.Süß, K.Lindemann, H.Eggert, M.Gorges-Schleuter, W.Jakob, W.Hoffmann, R.Rapp, *Schrittweise Entwicklung eines elektrochemischen Mikroanalyzesystems*, Mikro System Technik, TU Chemnitz-Zwickau, 1995, S.216
- [VDL87] W.E. van der Linden, *Miniaturisation in flow injection analysis*, Trends in Analytical Chemistry, Vol.6, No.2 (1987) 37
- [ZIE93] J.Zierrep, *Grundzüge der Strömungslehre*, Springer-Verlag, Berlin, 5. Auflage, 1993

9 Anhang

A Strömung in einem Fluidkanal

A.1 Reynoldszahl Re

Um Strömungsvorgänge miteinander vergleichen zu können, müssen die Strömungsräume geometrisch und die Strömungen physikalisch ähnlich sein [BOH91]. Zur Beschreibung der Strömung werden deshalb dimensionslose Kennzahlen wie die Reynoldszahl Re verwendet. Sie beschreibt das Verhältnis aus Impulstransport aufgrund von Konvektion und Innerer Reibung in einer Strömung und ist wie folgt definiert:

$$Re = \frac{c_m \cdot d}{\nu} \quad (1)$$

mit c_m mittlere Strömungsgeschwindigkeit
 d Rohrdurchmesser
 ν kinematische Viskosität

Je nach Größe der Reynoldszahl treten verschiedene Strömungsformen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften auf:

$Re < 2320$ laminare Strömung:

- die Moleküle bewegen sich bei Rohrströmung auf zur Rohrachse parallelen Stromlinien, ohne sich untereinander zu vermischen.
- parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil (vgl. Abb.A1).

$Re > 2320$ turbulente Strömung:

- eine zusätzliche Molekülbewegung quer zur Rohrachse sorgt für eine ständige Vermischung.
- gleichmäßigere, d.h. abgeflachte Geschwindigkeitsverteilung im Vergleich zur laminaren Strömung (vgl. Abb.A1).

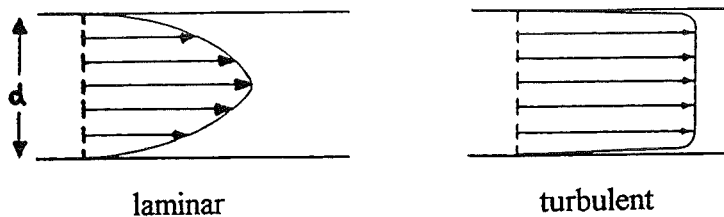


Abb.A1: Geschwindigkeitsprofile bei laminarer und turbulenter Strömung.

A.2 laminare Strömung bei kreisförmigem Kanal-Querschnitt

Für den Druckabfall Δp bei laminarer Rohrströmung gilt das Gesetz von Hagen-Poiseuille:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot c_m^2 \quad (2)$$

mit λ Rohrreibungszahl
 l Rohrlänge
 ρ Dichte

Die Rohrreibungszahl λ ist wie folgt definiert:

$$\lambda = \frac{64}{\text{Re}} \quad (3)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 1 und 3 in Gleichung 2 ergibt sich:

$$\Delta p = \frac{8 \cdot l \cdot \eta \cdot \dot{V}}{\pi \cdot r^4} \quad (4)$$

mit η dynamische Viskosität
 \dot{V} Volumenstrom
 r Rohrradius

Der Druckabfall bei laminarer Rohrströmung ist proportional dem Volumenstrom und indirekt proportional der vierten Potenz des Rohrradius.

A.3 laminare Strömung bei rechteckigem Kanal-Querschnitt

Bei rechteckigem Kanal-Querschnitt muß in obigen Formeln der Rohrdurchmesser d durch den hydraulischen Durchmesser d_H ersetzt werden. Dieser ist wie folgt definiert:

$$d_H = \frac{4 \cdot A}{U} = \frac{2 \cdot b \cdot h}{(b + h)} \quad (5)$$

mit A Kanal-Querschnittsfläche
 U benetzter Umfang
 b Breite des Kanals
 h Höhe des Kanals

Für einen quadratischen Strömungsquerschnitt gilt:

$$d_H = b = h \quad (6)$$

Die Rohrreibungszahl ist wie folgt definiert:

$$\lambda = \varphi \cdot \frac{64}{\text{Re}} \quad (7)$$

mit dem Beiwert φ . Dieser ist von der Querschnittsform und der Reynoldszahl abhängig und kann Kurven entnommen [HUE89] oder analytisch berechnet [MUE32] werden. Für einen quadratischen Querschnitt gilt:

$$\varphi = 0,88 \quad (8)$$

A.4 Druckverluste in Krümmern

Krümmen [HUE89] sind ein wesentliches Element zur Richtungsänderung von Rohrströmungen. Neben den Reibungsverlusten entstehen zusätzliche Druckverluste durch Ablösungserscheinungen und eine sich der Längsströmung überlagernden Sekundärströmung. Die Sekundärströmung wird durch Fliehkräfte verursacht und setzt sich mit der Längsströmung zu einer schraubenförmig verlaufenden Strömung zusammen (vgl. Abb.A2 [BOH91]).

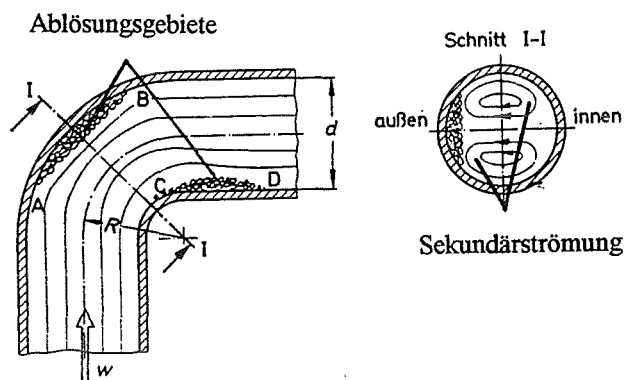


Abb.A2: Strömung durch einen Krümmer.

Für die durch die Sekundärströmung verursachten zusätzlichen Druckverluste gilt [BOH91]:

$$\Delta p = \zeta \cdot \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot c_m^2 \quad (9)$$

mit ζ Druckverlustzahl

Näherungsweise ergibt sich die Druckverlustzahl ζ für alle Krümmen nach der Formel von Weisbach [KAL84]:

$$\zeta = \left[0,131 + 0,159 \cdot \left(\frac{d}{R} \right)^{3,5} \right] \cdot \frac{\delta}{180^\circ} \quad (10)$$

mit R Krümmungsradius
 δ Krümmungswinkel

Für kleine Reynoldszahlen gilt für den Druckabfall Δp_K in einem 180° -Krümmer [RIC71]:

$$\Delta p_K = \gamma \cdot \Delta p \quad (11)$$

mit Δp Druckabfall ohne Krümmer

Der Faktor γ bestimmt sich wie folgt:

$$\gamma \approx 1 \quad \text{für} \quad \text{Re} \cdot \sqrt{\frac{r}{R}} < 10 \quad (12)$$

$$\gamma = 0,37 \cdot \left(\text{Re} \cdot \sqrt{\frac{r}{R}} \right)^{0,36} \quad \text{für} \quad 20 < \text{Re} \cdot \sqrt{\frac{r}{R}} < 2000 \quad (13)$$

mit r Rohrradius
 R Krümmungsradius

B Dispersion

B.1 Dispersion in der Fließinjektions-Analyse (FIA)

Bei der Fließinjektionsanalyse [RUZ81] wird eine definierte Probenmenge in eine laminare Strömung injiziert. Den Effekt der Verbreiterung der sich ausbildenden Probenzone infolge des hydrodynamischen Massentransports vom Injektions- zum Detektionsort bezeichnet man als Dispersion. Die Dispersion wird durch zwei Effekte beeinflusst, die einander entgegenwirken. Die Geschwindigkeitsverteilung in der Strömung führt zu einer axialen Dispersion der Probenzone. Dieser wirkt eine radiale Diffusion entgegen. Wie aus Abb.A3 zu ersehen ist, erhält man je nach Stärke der radialen Diffusion eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit der Konzentration der Probe am Sensor [VDL87].

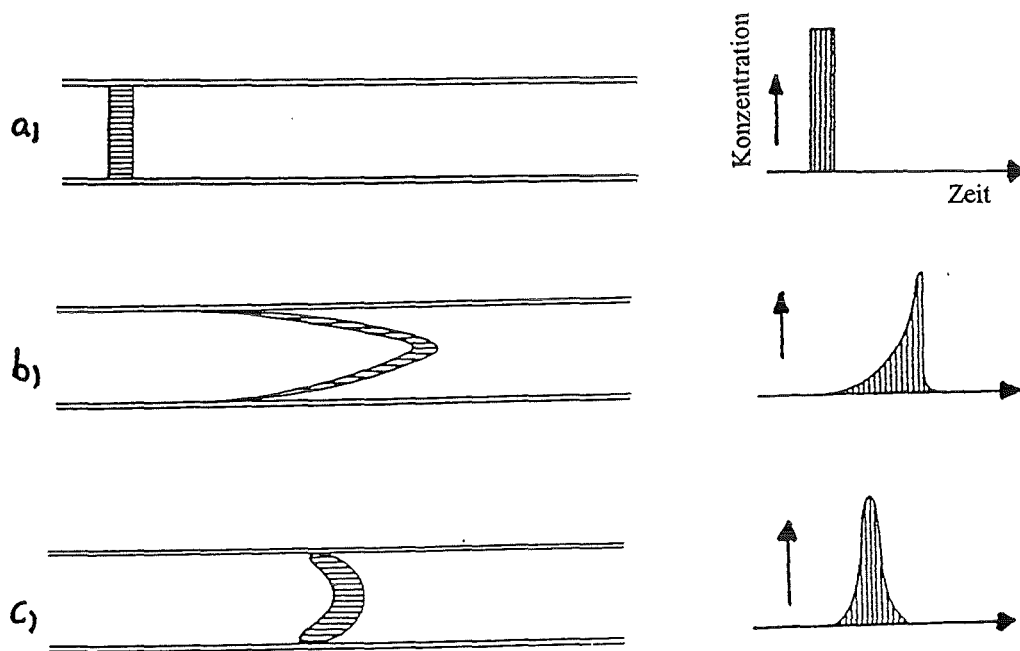


Abb.A3: Dispersionsprofil mit zugehöriger Zeitabhängigkeit der Konzentration der Probe am Sensor: a) Probe ohne Dispersion b) Dispersion mit schwacher radialer Diffusion c) Dispersion mit starker radialer Diffusion.

Beschrieben wird die Dispersion nach Ruzicka und Hansen [RUZ81] durch den Dispersionskoeffizienten D , der wie folgt definiert ist:

$$D = C_0/C_{\max} \quad (14)$$

mit C_0 ursprüngliche Konzentration der injizierten Probe
 C_{\max} Konzentration der dispergierten Probenzone im Signalmaximum

Der Dispersionskoeffizient ist proportional der Quadratwurzel der durchlaufenen Strecke.

B.2 Minimierung der Dispersion durch Verwendung von Krümmern

Die in Anh.A.4 beschriebenen Sekundärströmungen in Krümmern bewirken eine Verminderung der axialen Dispersion [KOU64, LEC86]. In Abb.A4 werden die Längsausdehnungen H der Dispersionszone für eine gerade Fließstrecke, eine Spule und eine „gestrickte“, d.h. beliebig gewundene, Fließstrecke als Funktion der Fließgeschwindigkeit F miteinander verglichen [RUZ88].

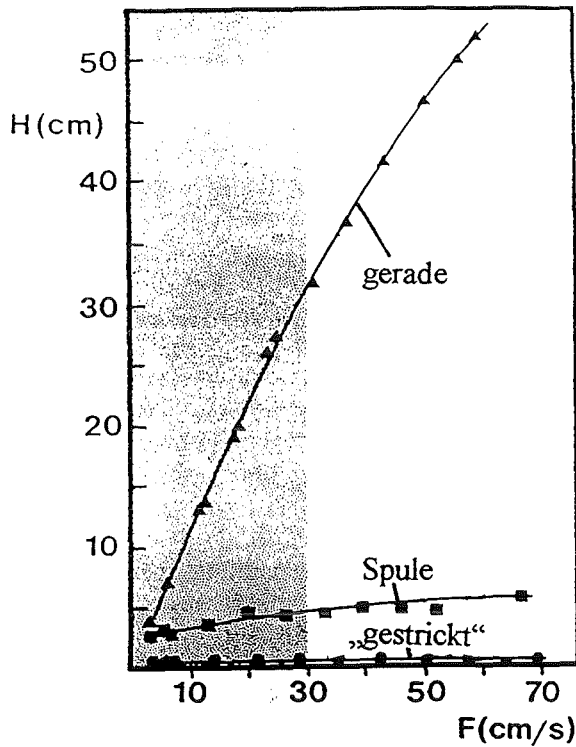


Abb.A4: Dispersionslänge H bei einer gerader Fließstrecke, Spule und „gestrickter“ Fließstrecke als Funktion der Fließgeschwindigkeit F bei einem Rohrdurchmesser von 0,56 mm. Grau unterlegt ist Fließbereich für FIA-Anwendungen.

Eine Spule zeigt aufgrund der Sekundärströmung ein deutlich günstigeres Dispersionsverhalten als eine gerade Fließstrecke. Noch günstiger ist eine „gestrickte“ Anordnung, bei der sich die Richtung der Krümmung ständig ändert. Die Dispersionslänge beträgt in diesem Fall nur 4,7 mm über den gesamten Geschwindigkeitsbereich. Somit ist es von Vorteil, möglichst viele Krümmungen in die Fließstrecke aufzunehmen.

C Simulation

Die Dynamik des Fluidsystems in ELMAS hängt, wie in Kap.4.1 detailliert beschrieben wird, von einer Vielzahl an Parametern ab. Eine Simulation ist deshalb sinnvoll, um durch Parametervariation qualitativ deren Einfluß auf das Fluidverhalten zu verstehen und optimierte reale Systeme aufbauen zu können.

Zur Verbesserung der Sensoranströmung können im Fluidkanal Strömungsbarrieren angebracht werden (vgl. Abb.10). Um eine optimale Anströmung zu erzielen, wird der Einfluß der Barrierengeometrie auf die Sensoranströmung untersucht.

C.1 Fluidsystem

Das Fluidsystem von ELMAS wird mit dem folgenden Modell beschrieben. Die Abmessungen des Systems gehen als konstante Größen ein, die Druckverhältnisse und Füllstände sind zeitabhängig.

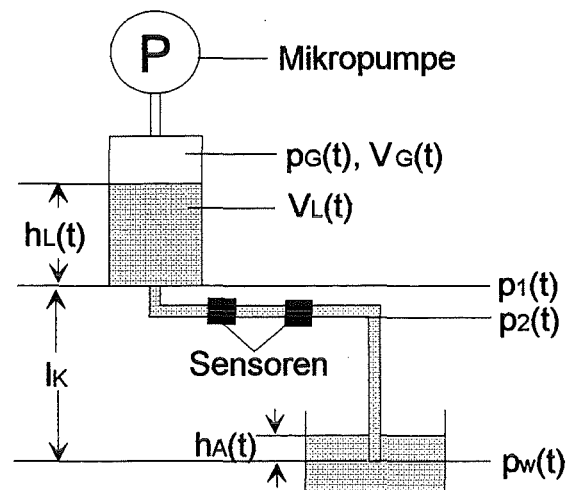


Abb.A5: Modell des Fluidsystems.

Im folgenden werden die Gleichungen zur Beschreibung des Systems aufgestellt. Es werden die Bernoulli-Gleichung, die Kontinuitätsgleichung und das Gesetz von Hagen-Poiseuille [BOH91] zur abschnittswise Beschreibung des Systems angewendet.

Der Ausfluß von Flüssigkeit aus dem Vorratsbehälter wird mit der Gleichung von Bernoulli [BOH91] beschrieben.

$$\rho_L \cdot g \cdot h_L(t) + p_G(t) + \frac{1}{2} \cdot \rho_L \cdot w_1^2 = p_1(t) + \frac{1}{2} \cdot \rho_L \cdot w_2^2$$

mit	ρ_L	Dichte der Flüssigkeit
	g	Erdbeschleunigung
	w_1	Sinkgeschwindigkeit im Vorratsgefäß
	w_2	Ausflußgeschwindigkeit

Nach der Kontinuitätsgleichung gilt:

$$\frac{\Phi_R^2 \cdot \pi}{4} \cdot w_1 = \frac{\Phi_0^2 \cdot \pi}{4} \cdot w_2$$

mit Φ_R Durchmesser des Vorratsgefäßes
 Φ_0 Durchmesser der Austrittsöffnung

Hieraus folgt: $w_2 = \alpha^2 \cdot w_1$ mit $\alpha = \frac{\Phi_R}{\Phi_0}$

In obige Gleichung eingesetzt und nach w_2 aufgelöst folgt:

$$w_2 = \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha^2}{\rho_L \cdot (\alpha^2 - 1)} \cdot (p_G(t) - p_1(t) + \rho_L \cdot g \cdot h_L(t))}$$

Mit der Ausflußzahl μ , welche die Strahleinschnürung an der Behälteröffnung beschreibt und für ein zylindrisches Ansatzrohr den Wert 0,82 besitzt, folgt für den Volumenstrom:

$$\dot{V}(t) = \mu \cdot \left(\frac{\Phi_0^2 \cdot \pi}{4} \right) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha^2}{\rho_L \cdot (\alpha^2 - 1)} \cdot (p_G(t) - p_1(t) + \rho_L \cdot g \cdot h_L(t))} \quad (15)$$

Die Strömung in der mikrofluidischen Durchflußzelle wird ebenfalls durch die Bernoulli-Gleichung beschrieben, es treten aber Druckverluste auf. Diese werden durch die Formel von Hagen-Poiseuille (vgl. Gl.4) beschrieben. Da keine Querschnittsänderungen auftreten und die Fließstrecke in horizontaler Lage erfolgt, gilt:

$$p_1(t) = p_2(t) + \Delta p_V(t) \quad \text{mit} \quad \Delta p_V(t) = \frac{8 \cdot \eta \cdot l}{r^4 \cdot \pi} \cdot \dot{V}(t) = \beta \cdot \dot{V}(t)$$

mit η dynamische Viskosität
 l Länge der Fließstrecke in der Flußzelle
 r halber hydraulischer Durchmesser (vgl. Gl.5)

Hieraus folgt: $p_1(t) - p_2(t) = \beta \cdot \dot{V}(t)$ (16)

Auch für die Verhältnisse in der Ansaugkanüle gilt die Bernoulli-Gleichung mit Druckverlusten:

$$\rho_L \cdot g \cdot l_K + p_2(t) = p_0 + \rho_L \cdot g \cdot h_A(t) + \Delta p_V(t) \quad \text{mit} \quad \Delta p_V(t) = \frac{8 \cdot \eta \cdot l_K}{r_K^4 \cdot \pi} \cdot \dot{V}(t) = \gamma \cdot \dot{V}(t)$$

mit p_0 Umgebungsdruck
 l_K Länge der Kanüle
 r_K Radius der Kanüle

Damit folgt:
$$p_2(t) = p_0 + \rho_L \cdot g \cdot (h_A(t) - l_K) + \gamma \cdot \dot{V}(t) \quad (17)$$

Da der Volumenstrom im Experiment nicht direkt gemessen werden kann, erfolgt eine Wägung des über die Kanüle (vgl. Abb.3) ein- bzw. austretenden Volumenstroms.

Hierfür gilt:
$$m(t) = \rho_L \cdot \int_0^t \dot{V}(t) \cdot dt$$

Der Gasdruck im Vorratsgefäß wird bestimmt durch den Gasfluß der Mikropumpe. Es

gilt:
$$p_G(t) \cdot V_G(t) = p_0 \cdot V_G(0) + \int_0^t p_G(t) \cdot \dot{V}^*(p_G(t)) \cdot dt \quad (18)$$

mit \dot{V}^* Flußrate der Mikropumpe

Die Kennlinie der Mikropumpe läßt sich wie folgt beschreiben:

$$\dot{V}^*(p_G(t)) = a + b \cdot (p_G(t) - p_0) + c \cdot (p_G(t) - p_0)^2 \quad (19)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (16) und (17) in Gl. (15) erhält man eine quadratische Gleichung für \dot{V} und hieraus eine Differentialgleichung 1. Ordnung:

$$\dot{V}(t) = -\frac{E^2 \cdot (g+b)}{2} + \sqrt{\left(\frac{E^2 \cdot (g+b)}{2}\right)^2 - E^2 \cdot B(t)} \quad (20)$$

mit
$$E = \mu \cdot \alpha \cdot \left(\frac{\Phi_0^2 \cdot \pi}{4}\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{\rho_L \cdot (\alpha^2 - 1)}}$$

$$B(t) = p_G(t) - p_0 + \rho_L \cdot g \cdot (l_K - h_A(t) + h_L(t))$$

Diese Differentialgleichung 1. Ordnung kann mit MatrixX [SHA92] gelöst werden. Hierzu wurde sie in das Blockschaltbild nach Abb.A6 umgesetzt [GOE95]. Mit dem Modell kann der Einfluß verschiedener Parameter auf den resultierenden Volumenstrom untersucht und das Systemverhalten simuliert werden. Ein Vergleich zwischen Simulation und Experiment wird in Kap.5.2.4 gegeben.

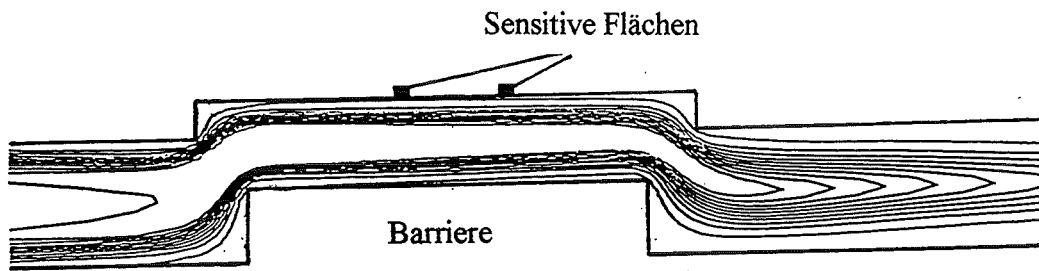


Abb.A7: Berechnetes Konzentrationsprofil um eine Strömungsbarriere im Fluidkanal.

Eine rechteckige Barrierengeometrie erweist sich bezüglich der Sensoranströmung als vorteilhaft gegenüber einer dreieckförmigen Barriere (Barriere E, Abb.A9). Deshalb wurde die Änderung der Wasserstoffionen-Konzentration am Sensor beim Ansaugen des Analyten für einen Fluidkanal ohne Barriere und für eine 300 μm hohe Rechteck-Barriere mit 45°-Flanke berechnet. Das Ergebnis ist in Abb.A8 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Geometrie der Barriere nur unwesentlichen Einfluß auf die Sensoranströmung hat. Unabhängig von der Geometrie der Barriere dauert der Konzentrationsanstieg am Sensor 7 s. Die 300 μm hohe Barriere führt zu einem um 1 s früheren Signalanstieg gegenüber dem Kanal ohne Barriere. Ein deutlich besseres Verhalten würde ein Sensor zeigen, der flach liegend in der Mitte des Kanals angebracht ist. Dieser Fall läßt sich jedoch nicht realisieren. Deshalb wurden für die Flußzellen rechteckige Strömungsbarrieren mit Höhen von 150 und 300 μm und einer 45°-Flanke vorgesehen (vgl. Abb.30).

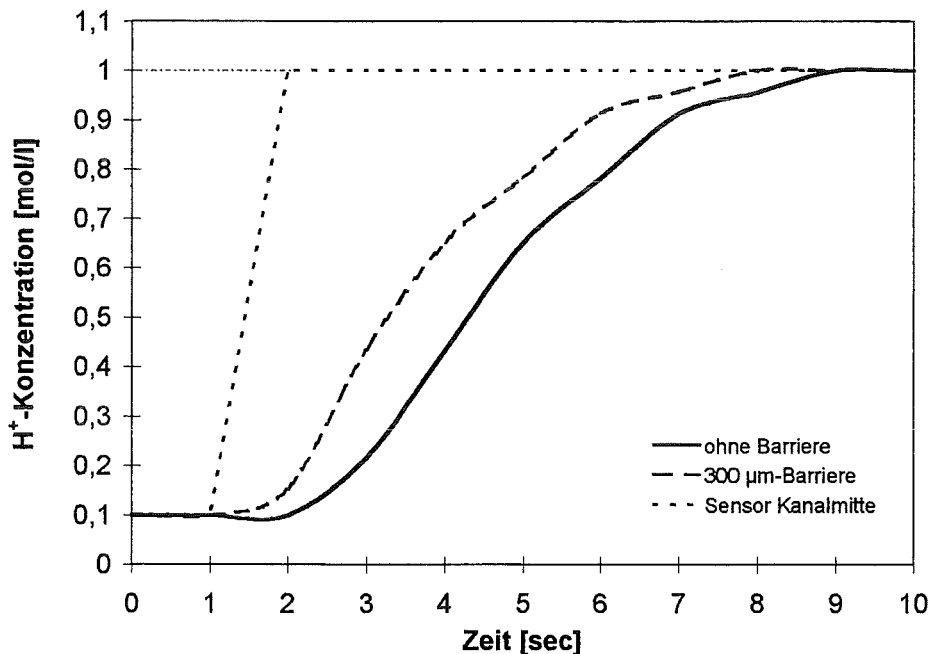
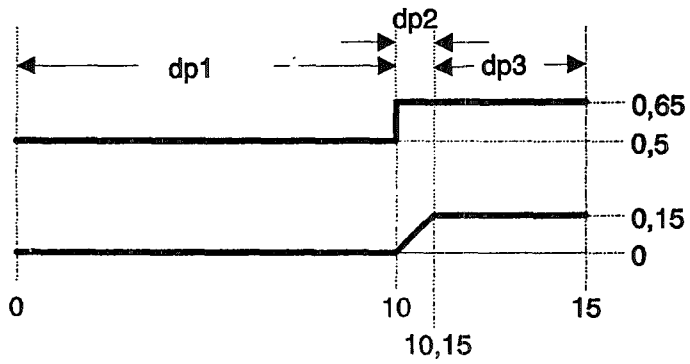


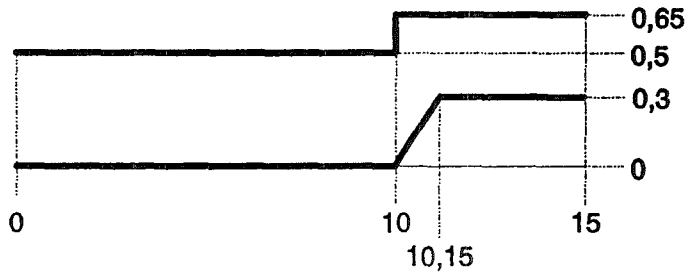
Abb.A8: Vergleich der Signalanstiege in Abhängigkeit der Barriere bzw. Sensoranordnung.

Alle Angaben in [mm]. Die dimensionslosen Einheiten ergeben sich durch Multiplikation mit Faktor 2.

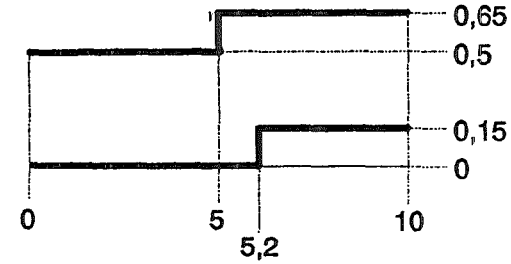
A: Barriere 45°, 150 μm hoch, Einfachumlenkung



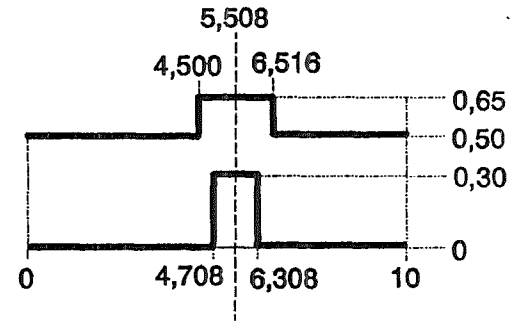
B: Barriere 63.4°, 300 μm hoch, Einfachumlenkung



C: Barriere 90°, 150 μm hoch, Einfachumlenkung



D: Barriere 90°, 300 μm hoch, Doppelumlenkung



E: Dreieckbarriere 45°, 400 μm hoch, Doppelumlenkung

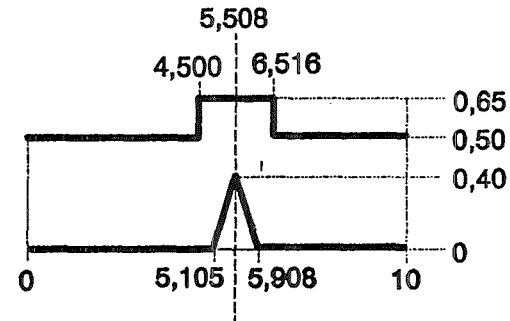


Abb.A9: untersuchte Geometrien der Strömungsbarriere [SCH95].