



KfK 4985
Dezember 1991

Untersuchungen an Polymerbeschichtungen auf Surface-Acoustic-Wave- Sensoren zur Detektion organischer Lösungsmitteldämpfe

R. Dick, K. Schorb, J. Reichert
Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

KfK 4985

Untersuchungen an Polymerbeschichtungen auf
Surface-Acoustic-Wave-Sensoren zur
Detektion organischer Lösungsmitteldämpfe

R. Dick, K. Schorb, J. Reichert

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

**Untersuchungen an Polymerbeschichtungen
auf Surface-Acoustic-Wave-Sensoren
zur Detektion organischer Lösungsmitteldämpfe**

Zusammenfassung

Auf Sensoren basierende analytische Geräte zur in-line Überwachung oder Prozesskontrolle benötigen chemische Sensoren, die entsprechende Spezifikationen (d.h. Sensitivität, Selektivität und Stabilität) aufweisen müssen.

Surface-Acoustic-Wave-Sensoren (SAW-Sensoren) sind sehr massensensitive Sensoren. Sie detektieren die an einer selektiven Beschichtung (sog. Coating) adsorbierte Masse einer Substanz über eine Frequenzverschiebung einer induzierten Oberflächenwelle. Da diese Sensoren sehr sensitiv und zudem auch preisgünstig sind, bieten sich attraktive Möglichkeiten der Analytik von Substanzen in der Gasphase, wie z.B. aliphatische, aromatische oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, oder von Komponenten in Abgasen, z.B. NO_2 , SO_2 oder H_2S .

Es wurden sechs verschiedene organische Polymerbeschichtungen auf SAW-Sensoren aufgebracht und deren Empfindlichkeiten und Selektivitäten bezüglich vier Klassen von organischen Lösungsmitteldämpfen untersucht. Eine Physisorption des interessierenden Analyten an das Coating stellt eine schwache Wechselwirkung dar, die hauptsächlich durch die Masse des Moleküls bestimmt ist. So ergaben sich bei den untersuchten aliphatischen, aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen umso größere Signale, je größer die Molekülmasse der Komponente war. Für Wasser und Alkohole können Coatings verwendet werden, die eine Sensitivität zu Wasserstoff-Säuren aufweisen. Im Falle von Methanol und Wasser waren die Signale für Wasser etwa um einen Faktor zwei bis vier größer als für Methanol. Die erhaltenen Empfindlichkeiten weisen ein breites Spektrum auf und variieren zwischen einem und mehreren vpm, abhängig von der Komponente und der Polymerbeschichtung, die zur Detektion verwendet wurde. Im Hinblick auf weitere Entwicklungen werden Verbesserungsvorschläge mit technologischen und chemischen Ansätzen diskutiert.

**Investigations of Polymeric Coatings
on Surface Acoustic Wave Sensors
for Detection of Gaseous Organic Solvents**

Abstract

Sensor-based analytical devices for in-line monitoring or process control require chemical sensors with appropriate specifications (i.e. sensitivity, selectivity, stability).

Surface Acoustic Wave sensors (SAW sensors) are highly mass sensitive detectors determining the mass of a substance adsorbed onto a selective coating by a frequency shift of an induced surface wave. Their low cost and high sensitivity make these sensors very attractive for monitoring gaseous analytes in the atmosphere (e.g. aliphatic, aromatic or chlorinated hydrocarbons) or in exhaust air (e.g. NO₂, SO₂, H₂S).

The selectivities and sensitivities of six different organic polymers coated on SAW devices towards four classes of gaseous organic solvents were investigated. If the analyte of interest undergoes physisorption, the interaction between the gas and the coating material is weak and is governed by the mass of the molecule. For the tested aliphatic, aromatic and chlorinated hydrocarbons, the higher molecular mass results in higher signals. For water and alcohols, coatings with sensitivities to hydrogen-bearing acids can be used. In this case, signals for water are usually between a factor two and four higher than for methanol. The observed sensitivities show a broad spectrum and vary between one and some ppm, depending on the analyte and the coating polymer used for its detection. In view of further developments, proposals for technological and chemical improvements are discussed.

I n h a l t

| | Seite |
|---|-------|
| 1. Zielsetzung | 1 |
| 2. Theoretische Grundlagen | 3 |
| 3. Experimentelles | 6 |
| 3.1. Aufbau der Meßapparatur | 6 |
| 3.2. Gasmischung | 7 |
| 3.3. Verwendete Chemikalien | 9 |
| 3.4. Beschichtungsmethoden | 10 |
| 4. Ergebnisse | 11 |
| 4.1. Temperaturabhängigkeit | 11 |
| 4.2. Polyethylenimin als Coatingmaterial | 12 |
| 4.2.1. Einfluß der aufgetragenen Coatingmenge | 12 |
| 4.2.2. Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln | 13 |
| 4.3. Polyisobutylen | 14 |
| 4.4. Pluronic F68 | 16 |
| 4.5. Polyvinylstearat | 18 |
| 4.6. Gelatine | 20 |
| 4.7. AT-1000 | 22 |
| 5. Ausblick | 23 |
| 6. Literatur | 24 |

1. Zielsetzung

Mit dem Ziel einer kontinuierlichen Luft-Überwachung bezüglich leichtflüchtiger organischer Verbindungen ergibt sich die Notwendigkeit, spezifische und empfindliche Detektionssysteme zu entwickeln. Anstelle der klassischen Gasanalytik mittels Gaschromatographie oder auch mit spektroskopischen Methoden sind zur Detektion von gesundheitsschädlichen oder gefährlichen Lösungsmitteldämpfen, wie Benzol, Xylol und Perchlorethylen, chemische Sensoren geeignet, die sich in großer Stückzahl preisgünstig und miniaturisiert herstellen lassen können.

Für solche Anwendungen als Monitore zur Überwachung der Umgebungsluft oder am Arbeitsplatz kommen sogenannte Surface Acoustic Wave Sensoren (SAW-Sensoren) in Frage [1-4]. Das sind massensensitive Sensoren, die durch Adsorption von Gasmolekülen an einem selektiv wirkenden Beschichtungsmaterial, genannt Coating, zum einen für die Charakterisierung der Beschichtung [5, 6], zum anderen für die qualitative und quantitative Erfassung gasförmiger Stoffe anwendbar sind, z.B. für NO_2 [7-9], SO_2 , H_2S [10], H_2 [11], Cyclopentadien [12], Styrol [13] und andere Lösungsmittel [14], sowie für Luftfeuchtigkeit [15]. Durch Kombination mehrerer Sensoren, die mit unterschiedlich selektiven Coatings versehen sind, zu einem Sensorarray sind Multikomponentenanalysen möglich, wobei die Auswertung der sich ergebenden Signal-Muster (Pattern) mit chemometrischen Methoden erfolgt [16-18]. Trotz der wegen ähnlichen Verhaltens einiger Lösungsmittel zu erwartenden geringen Selektivität der Beschichtungen sollte zumindest eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Lösungsmittelklassen möglich sein. Interessant ist z.B. im Zusammenhang mit der Überwachung von Tankstellen die Unterscheidung von Aromaten (BTX-Aromaten: Benzol, Toluol, Xylol) und Aliphaten (Octan, Isooctan, Heptan, Hexan), ferner die häufig verwendeten Entfettungs- und Reinigungsmittel Trichlorethylen und Perchlorethylen, sowie die kleineren Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) Chloroform und Dichlormethan. Daneben sollten Querempfindlichkeiten der Sensoren gegenüber Wasserdampf und Methanol untersucht werden.

2. Theoretische Grundlagen

Ein SAW-Sensor besteht aus einem Substrat aus einem piezoelektrischen Material, z.B. ST-geschnittener Quarz (andere Materialien z.B. in [19]), auf das photolithographisch Elektroden aus Aluminium oder Gold in einer kammförmigen Struktur aufgebracht sind. Diese Kammelektroden, gemäß ihrer Funktion Interdigital Transducer (IDT) genannt, dienen zur Übertragung einer angelegten Hochfrequenz auf das Substrat, in dem dadurch eine mechanische Welle (Rayleigh-Welle) erzeugt wird. In der sog. Delay-Line-Konfiguration pflanzt sich diese Welle an der Oberfläche des Materials fort und wird von einem zweiten Kammelektrodenpaar empfangen (siehe Abb. 1). Die durch die Wanderung über den Kristall gedämpfte und verzögerte Welle wird über einen im Oszillatorkreis eingebauten Verstärker (RF-amplifier) verstärkt und ausgegeben.

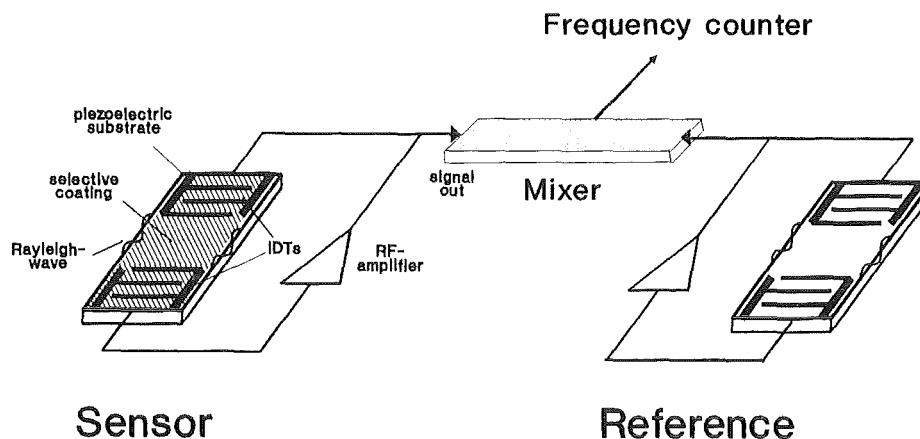


Abb. 1: Prinzipielle Anordnung und Aufbau der SAW-Sensoren

Durch Mischen der so erhaltenen Hochfrequenzen zweier SAW-Sensoren (typischer Frequenzbereich: 100-1500 MHz), wobei einer der beiden mit einem Coating versehen und somit zur selektiven Adsorption eines Lösungsmitteldampfes fähig ist, erhält man einen analytisch interessanten Frequenzunterschied. Durch die Beschichtung ergibt sich ein Frequenzshift im kHz-Bereich (200-250 kHz); durch die Adsorption von Lösungsmittelspuren verschiebt sich die Frequenz um weitere, jedoch nur wenige

Hertz, so daß eine hochgenaue Messung der Frequenz (Faktor 10^{-8} - 10^{-9} bzgl. Grundfrequenz) notwendig ist.

Laut Theorie [20] lassen sich folgende Beziehungen ableiten:
Der mögliche Frequenzshift ΔF ergibt sich gemäß Gleichung I

$$\Delta F = (k_1 + k_2) f_0^2 h p' - k_2 f_0^2 h \left[\frac{4\mu'}{V_R^2} \left(\frac{\lambda' + \mu'}{\lambda' + 2\mu'} \right) \right] \quad \text{Gl.I}$$

aus der Grundfrequenz f_0 ,
den Materialkonstanten k_1 und k_2 (für Y-X-SAW-Quarze:
 $k_1 = -9.33 \text{E-}8 \text{ m}^2\text{s/kg}$, $k_2 = -4.16 \text{E-}8 \text{ m}^2\text{s/kg}$),
der Coating-Schichtdicke h ,
der Dichte des Coatingmaterials p' ,
dem Schermodul μ' ,
der Lamé-Konstante λ' und
der Geschwindigkeit der Raleigh-Welle V_R .

Diese Beziehung gilt unter den Voraussetzungen, daß die Beschichtung isotrop und nicht piezoelektrisch ist und daß sie die gesamte Delay-Line bedeckt. Ferner ist zu beachten, daß die Schichtdicke des Coatings nicht größer ist als 0.2 % der akustischen Wellenlänge.

Bei organischen Beschichtungen ist häufig das Schermodul μ' klein gegenüber dem Quadrat der Wellengeschwindigkeit V_R , so daß der zweite Term von Gleichung I vernachlässigbar ist. Dadurch reduziert sich die Beziehung I zur einfacheren Gleichung II:

$$\Delta F = (k_1 + k_2) f_0^2 h p' \quad \text{Gl.II}$$

Daraus ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit des Frequenzshifts von der Grundfrequenz bei gegebener Coatingmasse pro Flächeneinheit. Trotz der bei höherer Grundfrequenz zu erwartenden größeren Rauschamplitude ist daher im Interesse größtmöglicher Sensitivität eine möglichst hohe Grundfrequenz erstrebenswert.

Die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Temperatur des Sensors zeigt Abb. 2. Der Scheitelpunkt der durch die bei SAWS vorliegende quadratische Abhängigkeit gegebenen Parabel ist abhängig vom Schnitt. Um die geringstmögliche Schwankung der Frequenz zu erzielen, arbeitet man günstigerweise in der Nähe des Scheitelpunkts der Temperatur. In dem Temperaturbereich zwischen 30 und 50°C, der bei Messungen (siehe Kapitel 4.1.) betrachtet wurde, ergibt sich näherungsweise ein Frequenzunterschied von -20 ppm, was bei einem 158 MHz-Sensor einer Steigung von ca. -160 Hz/K entspricht.

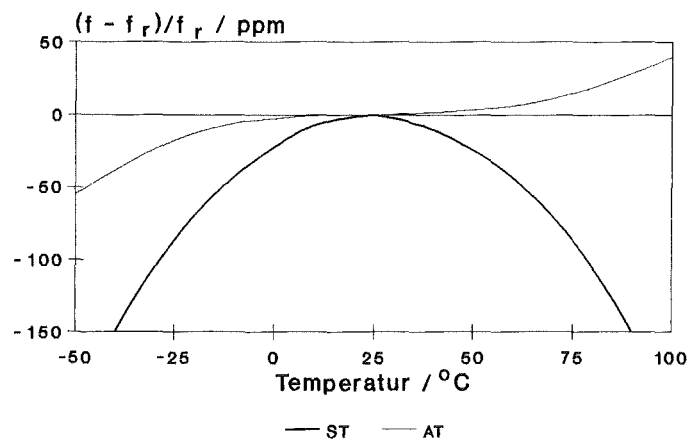


Abb. 2: Temperaturverhalten der Frequenz bei AT- und ST-Quarz-Schnitten (aus [21]).

3. Experimentelles

3.1. Aufbau der Meßapparatur

Für alle Messungen wurden Delay-Line-Oszillatoren der Firma Microsensor Systems Inc. (P.O.Box 8, Springfield, VA 22151, USA) verwendet (bezeichnet als SD-158-A). Diese Oszillatoren bestehen aus ST-Quarz als piezoelektrischem Substrat und Aluminium-Elektroden (Kammabstand: 20 μm), montiert und fertig gebonded auf einem TO-8-Gehäuse. Entsprechend der Geschwindigkeit der Raleighwelle von 3160 m/s und dem der akustischen Wellenlänge entsprechenden Elektrodenabstand von 20 μm ergibt sich als Grundfrequenz 158 MHz. Zwei solcher Sensoren, einer unbeschichtet als Referenz, der andere zur Beschichtung vorgesehen, sind in getrennte Oszillatorkreise integriert. Sämtliche elektronischen Bauteile, wie Verstärker und Frequenzmischer, befinden sich auf der ebenfalls von Microsensor Systems stammenden Platine CEM-158-B, die zur Abschirmung in ein mit passenden Durchführungen für Kabel und Gasversorgung versehenes Gehäuse aus Kupfer (in der hauseigenen Werkstatt gefertigt) eingebaut ist. Durch die Abschirmung wurde das Rauschen des Sensors auf ± 5 Hz reduziert.

Die Platine wird von einem Netzgerät LNG 16-6 der Firma Heinzinger electronic GmbH, Rosenheim, mit 8.00 V Gleichspannung versorgt. Zur Registrierung der Hochfrequenz ist ein Frequenzzähler Modell 6020 der Firma Tabor Electronics an die Platine angeschlossen. Die Aufzeichnung der Frequenz gegen die Zeit erfolgt auf einem Schreiber (SE 130, BBC Goerz Metrawatt).

Zur Temperierung des Sensors befindet sich das Kupfergehäuse in einem Wärmeschrank (Firma Memmert). Die Temperatur in der Nähe des Sensors kann mit einem Thermofühler registriert und auf dem Schreiber parallel zur Frequenz aufgezeichnet werden.

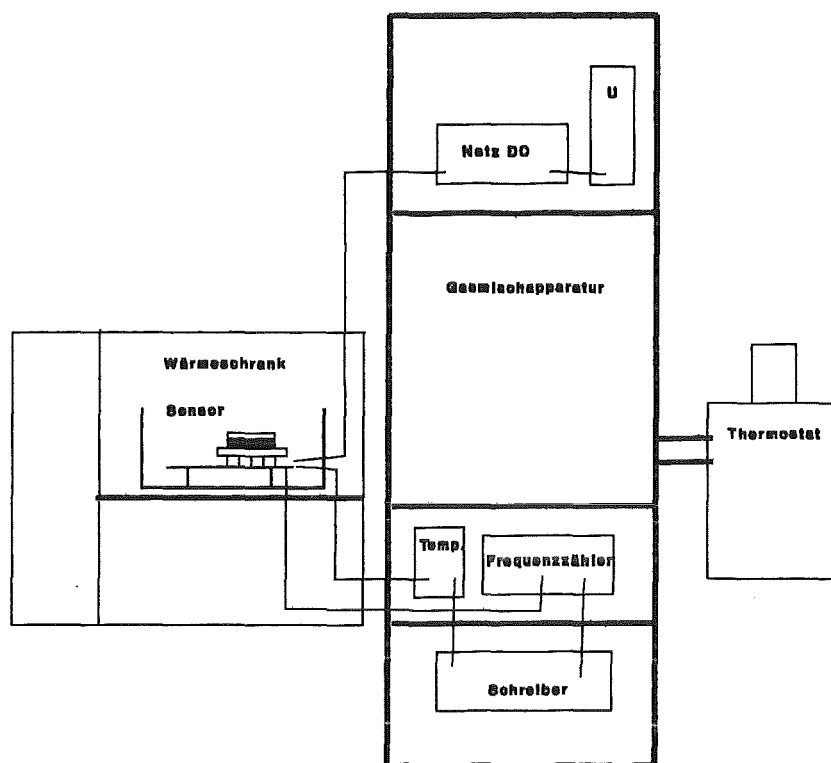


Abb. 3: Anordnung der einzelnen Komponenten der SAW-Meßapparatur

3.2. Gasmischung

Zur Beprobung des Sensors mit unterschiedlichen Konzentrationen verschiedener Lösungsmitteldämpfe wurde eine einfache, manuell zu bedienende Gasmischapparatur entworfen und gebaut.

Das gewählte Lösungsmittel befindet sich in einer ca. 30 ml fassenden Vorlage, die teilweise mit Molekularsieb (3 Å, Fluka) gefüllt ist, um im Lösungsmittel enthaltene Feuchtigkeitsspuren zurückzuhalten. Ein mit Nadelventilen zu regulierender Strom vorgetrockneter, synthetischer Luft blubbert durch dieses erste Gefäß, das auf Raumtemperatur thermostatisiert ist, und treibt Lösungsmitteldampf aus. Dieser wird durch ein zweites Gefäß geleitet, das sich bei einer definierten Temperatur unterhalb der Raumtemperatur befindet, um Kondensation in darauffolgenden Leitungsabschnitten zu vermeiden. Die eingestellte Temperatur, i.a. 15.0°C, bildet die für die Berechnung des Dampfdrucks notwendige Referenztemperatur.

Dieser an Lösungsmittel gesättigte Strom wird mit einem lösungsmittelfreien, trockenen Trägergasstrom verdünnt (siehe Abb. 4), wobei auch Mischungen zweier Lösungsmittel möglich sind (Bezeichnung 1 und 2 in Abb. 4; Trägergasstrom ohne Ziffer). Die zusammengeführten Gasströme werden in der bereits auf Sensortemperatur (ca. 30°C) vorgewärmten Mischkammer vermischt und in einem Bypass mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 12 l/h über den Sensor geführt.

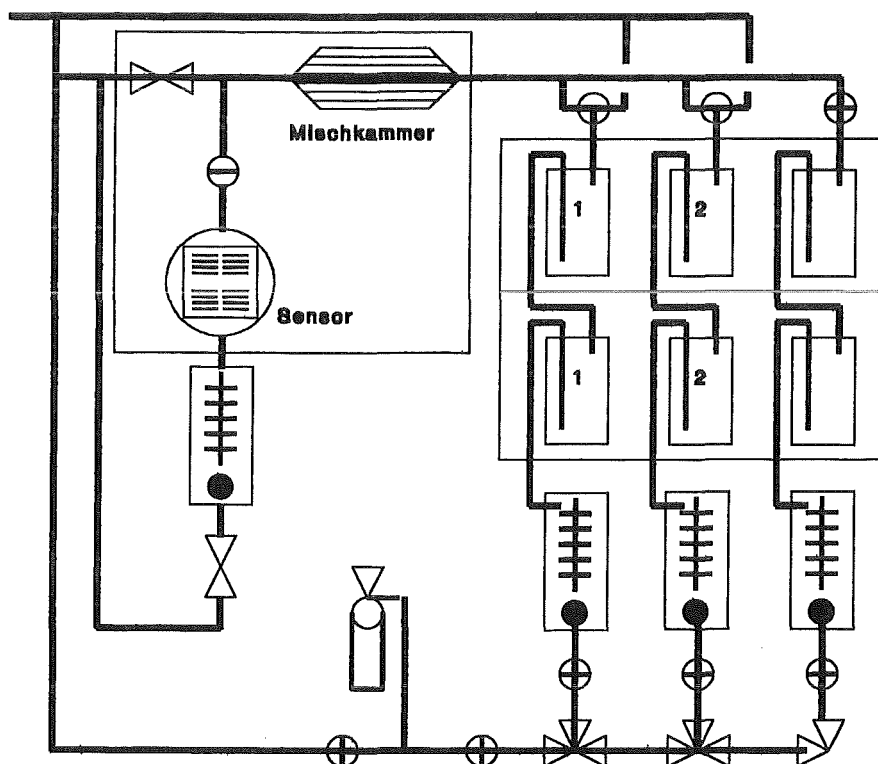


Abb. 4: Aufbau der Gasmischapparatur

Die Beprobung des Sensors erfolgt mittels einer eigens konstruierten Gaskappe aus Teflon. In Anbetracht der nicht zu verdünnten Lösungsmitteldämpfe erschien dieses Material als das am leichtesten zu verarbeitende, auch für die verwendeten Gasschläuche (Außendurchmesser: 3 mm). Nach Erprobung verschiedener Modelle erwies sich eine Gaszellenkonstruktion als die geeignetste, die trotz gleichzeitiger Begasung von Probe- und Referenzsensor ein geringes Totvolumen aufweist.

3.3. Verwendete Chemikalien

Die zur Herstellung von Lösungen und als Vorlagen zur Lösungsmitteldampferzeugung verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 1 aufgelistet. Wasserdampf wurde mit Hilfe von bidestilliertem Wasser erzeugt. Die verwendeten Coatings sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 1: Liste der verwendeten Lösungsmittel

| Lösungsmittel | Bezugsquelle | Reinheit |
|-----------------------------------|--------------|-------------|
| Benzol | Merck | p.a. |
| Chloroform | Merck | p.a. |
| Dichlormethan | Merck | p.a. |
| n-Heptan | Merck | p.a. |
| n-Hexan | Merck | Uvasol |
| Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) | Merck | Uvasol |
| Methanol | Merck | p.a. |
| n-Octan | Fluka | puriss.p.a. |
| Tetrachlorethen (Perchlorethylen) | Merck | Uvasol |
| Toluol | Merck | p.a. |
| Trichlorethen | Merck | p.a. |
| Xylol (Isomerengemisch) | Merck | reinst |

Tabelle 2: Liste der verwendeten Coatings

| Coating | Bezugsquelle |
|---------------------------------------|--------------|
| AT-1000 | Alltech |
| Gelatine (aus Schweinehaut) | Fluka |
| Pluronic F68 | Fluka |
| Polyethylenimin | Aldrich |
| Polyisobutylene (mittl.Molekulargew.) | Aldrich |
| Polyvinylstearat | Aldrich |

3.4. Beschichtungsmethoden

Die einfachste Methode zum Aufbringen eines Coatings ist das Auftropfen einer sehr verdünnten Lösung des Materials in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel, z.B. Chloroform, auf den Sensor. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibt auf dem Sensorkristall eine durch die Konzentration in der Lösung gegebene Menge an Polymer, wobei die der aufgebrauchten Masse entsprechende Frequenzverschiebung am Frequenzzähler kontrolliert wird. Als günstig wird ein Shift von 200-250 kHz angesehen [22].

Da eine solchermaßen aufgebrauchte Schicht durch das ungleichmäßige Verdampfen des Lösungsmittel Schlieren und Ränder aufweist, werden i.a. andere Beschichtungsmethoden wie Langmuir-Blodgett-Technik [23], Aufsprühen und vor allem Spin-Coating vorgezogen, weil sie eine gleichmäßigere Polymerschicht hinterlassen. Zur Realisierung eines Spin-Coaters wurde ein Zentrifugenkopf zu einer Halterung für den Sensor umgebaut. Durch Aufbringen der Polymerlösung und Abschleudern des Tropfens in der Zentrifuge sind optisch einwandfreie Beschichtungen zu erhalten.

4. Ergebnisse

4.1. Temperaturabhängigkeit

In ersten Vorversuchen wurde, bevor Coatings bezüglich ihrer Affinität gegenüber verschiedenen Lösungsmitteldämpfen getestet wurden, das Verhalten eines unbeschichteten SAW-Sensors bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Es ließ sich feststellen, daß die registrierte Frequenz den Temperatur-Regelintervallen des Wärmeschrankes nachfolgt. In Abb. 5 ist gezeigt, wie die aufgezeichnete Frequenz des Sensors während einer Abkühlphase des Ofens steigt, nachdem sie während einer längeren Aufheizung gesunken war. Aufgetragen ist die Frequenz gegen die Temperatur, wobei in diesem Temperaturbereich ein linearer Verlauf mit einer der Literatur entsprechenden Steigung von ca. -160 Hz/K zu registrieren ist [21].

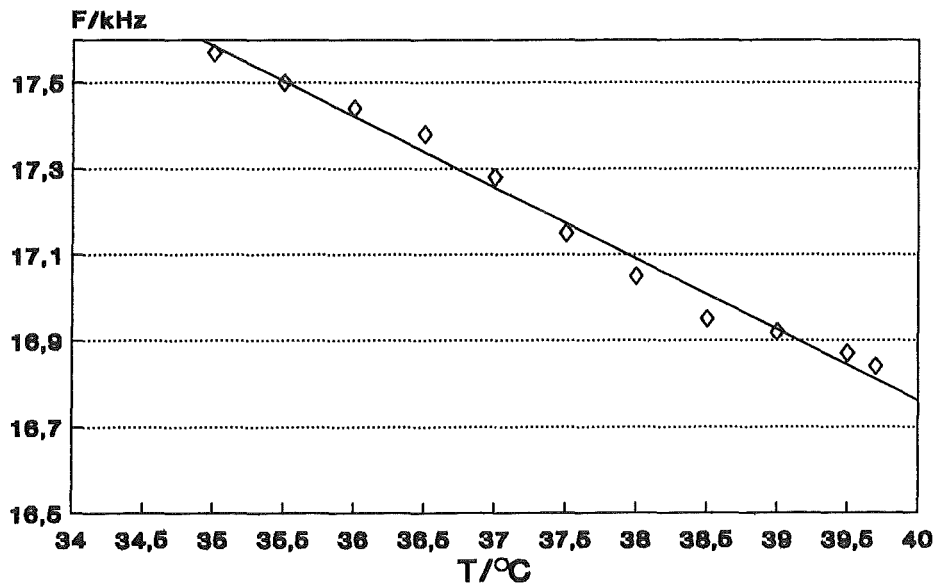
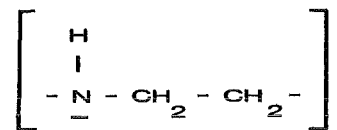


Abb. 5: Temperaturabhängigkeit der Frequenz eines unbeschichteten Sensors

Bei beschichteten Sensoren fällt die Temperaturabhängigkeit nicht so stark ins Gewicht, und sie wird durch gleichzeitige Begasung von Probe- und Referenzsensor fast völlig kompensiert.

4.2. Polyethylenimin als Coatingmaterial

Das als Coating verwendete Polyethylenimin (PEI) besitzt folgende Monomerformel:



Es ist bekanntermaßen [24] recht gut geeignet ist, CO_2 und H_2O zu adsorbieren. Aufgrund der Hinweise in [25] wurden mit diesem Coating Versuche zur Detektion von Methanol unternommen, und zwar nicht nur mit verschiedenen Methanolkonzentrationen, sondern auch mit unterschiedlichen Mengen an aufgebrachtem Material.

4.2.1. Einfluß der aufgetragenen Coatingmenge

Um zu ermitteln, welche Menge an aufgebrachtem Coatingmaterial die empfindlichsten Messungen ermöglicht, wurde immer größere Mengen an PEI auf den gleichen Sensor aufgetropft. Wie Abb. 6 zeigt, nehmen die Steigungen der bei den jeweiligen Coatingmengen gemessenen Konzentrationsreihen mit der PEI-Menge zu. Die Menge an PEI wird hierbei als Frequenzshift in kHz angegeben.

Als optimale Coatingmenge erweist sich in Übereinstimmung mit den Angaben des Sensorherstellers [22] eine 200 bis 250 kHz entsprechende Menge. Belegungen größer 250 kHz führen zu verlängerten Ansprechzeiten durch Diffusion der Lösungsmittelmoleküle in die Polymerschicht.

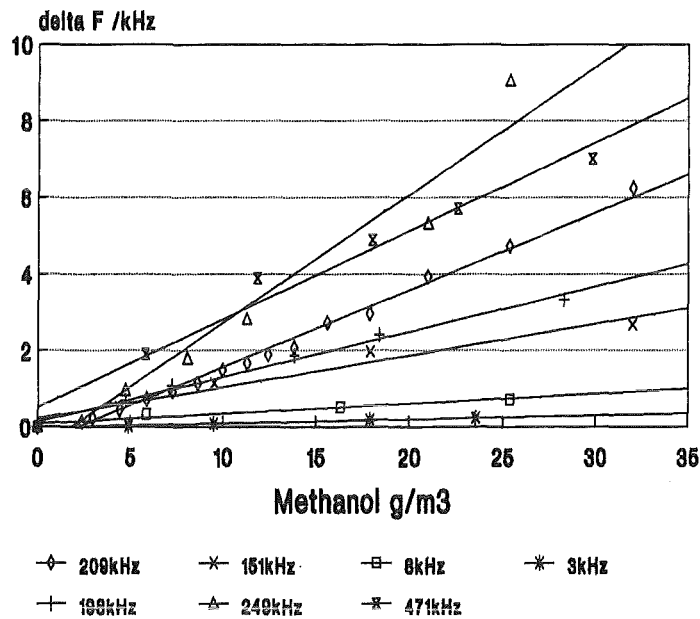


Abb. 6: Einige Meßreihen an verschiedenen Methanolkonzentrationen bei unterschiedlichen Beschichtungsmengen von Polyethylenimin

4.2.2. Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

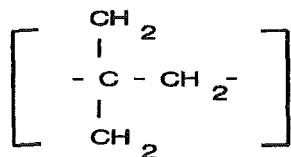
Wie in Tabelle 3 aufgelistet, wurde die Empfindlichkeit von PEI gegenüber den Lösungsmitteln Toluol, Methanol und Chloroform getestet. Von weiteren Versuchen wurde bislang abgesehen, da erkennbar wurde, daß offenbar Alterungsprozesse die Beschichtung verändern und zu verringerten Sensitivitäten führen. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, daß es nicht mehr möglich war, zu Reinigungszwecken gealterte PEI-Schichten von der Sensoroberfläche abzulösen.

Tabelle 3: Ermittelte Empfindlichkeiten von PEI gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

| Lösungsmittel | Hz/(mg/m ³) | Hz/ppmv |
|---------------|-------------------------|---------|
| Toluol | 0.01 | 0.04 |
| Methanol | 0.33 | 0.45 |
| Chloroform | 0.003 | 0.02 |

4.3. Polyisobutylen

Polyisobutylen (PIB_m; m für mittleres Molekulargewicht), ein unpolares Polymer ohne Heteroatome und ohne funktionelle Gruppen, besitzt folgende Monomereinheit:



Die Beschichtung erfolgte aus einer Lösung in Hexan, in dem es sehr leicht löslich ist. Wie aus Tabelle 4 und Abbildung 7 hervorgeht, reichert dieses Polymer vor allem n-aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe an, während sauerstoff- und chlorhaltige Moleküle offenbar nur in geringem Maße adsorbiert werden.

In der Reihe der linearen Moleküle Hexan, Heptan, Octan erhöht sich der Frequenz/Konzentrations-Quotient mit der Masse, ebenso bei den BTX-Aromaten. Das mehr kugelförmige Molekül Isooctan scheint weniger gut an der Polymeroberfläche an- und eingelagert zu werden. Die maximale Steigung von fast 0.6 Hz/(mg/m³) liegt schon relativ hoch, ist aber noch um den Faktor 2 von den angestrebten Werten entfernt.

Tabelle 4: Ermittelte Empfindlichkeiten von PIBm gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

| Lösungsmittel | Hz/(mg/m ³) | Hz/ppmv |
|---------------|-------------------------|---------|
| Hexan | 0.07 | 0.25 |
| Heptan | 0.24 | 1.00 |
| Octan | 0.38 | 1.81 |
| Isooctan | 0.16 | 0.76 |
| Benzol | 0.14 | 0.45 |
| Toluol | 0.28 | 1.08 |
| Xylol | 0.58 | 2.52 |
| Wasser | 0.06 | 0.04 |
| Methanol | 0.02 | 0.03 |
| Chloroform | 0.06 | 0.29 |
| Dichlormethan | 0.04 | 0.14 |

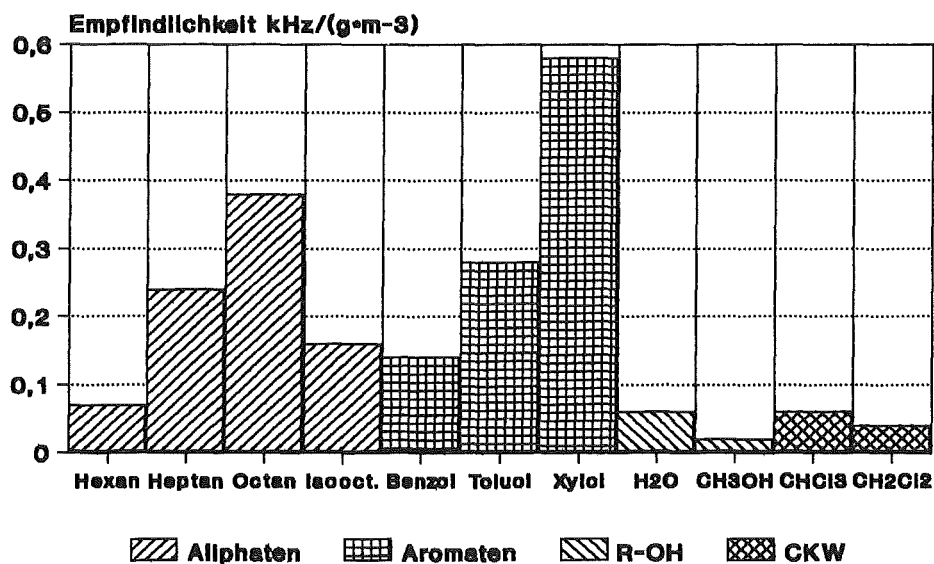


Abb. 7: Blockdiagramm der an PIBm ermittelten Steigungen gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

4.4. Pluronic F68

Pluronic F68, bekannt als stationäre Phase in der Gaschromatographie, ist ein Block-Copolymer aus Polyethylen- und Polypropylenglykol. Wie in Tabelle 5 aufgelistet, sind die ermittelten Steigungen nicht allzu hoch, so daß sehr empfindliche Messungen mit diesem Coating nicht möglich sind. Wegen seines infolge des Sauerstoffgehalts polaren Charakters reagiert Pluronic F68 weniger gut mit unpolaren Aliphaten, dafür umso besser mit Wasser und Methanol, aber auch mit Xylol. Daß trotz relativ geringer Steigung auch kleine Konzentrationen nachweisbar sind, zeigt Abbildung 9. In diesem Beispiel ist zu sehen, daß eine Konzentration von 0.13 g/m^3 (= ca. 30 ppmv) Xylol noch gut detektiert wird, da sie einen ausreichend großen Frequenzshift von 30 Hz verursacht.

Tabelle 5: Ermittelte Empfindlichkeiten von Pluronic F68 gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

| Lösungsmittel | Hz/(mg/m ³) | Hz/ppmv |
|-----------------|-------------------------|---------|
| Hexan | 0.02 | 0.07 |
| Octan | 0.05 | 0.24 |
| Toluol | 0.17 | 0.65 |
| Xylol | 0.23 | 1.00 |
| Wasser | 0.22 | 0.16 |
| Methanol | 0.12 | 0.16 |
| Perchlorethylen | 0.07 | 0.46 |

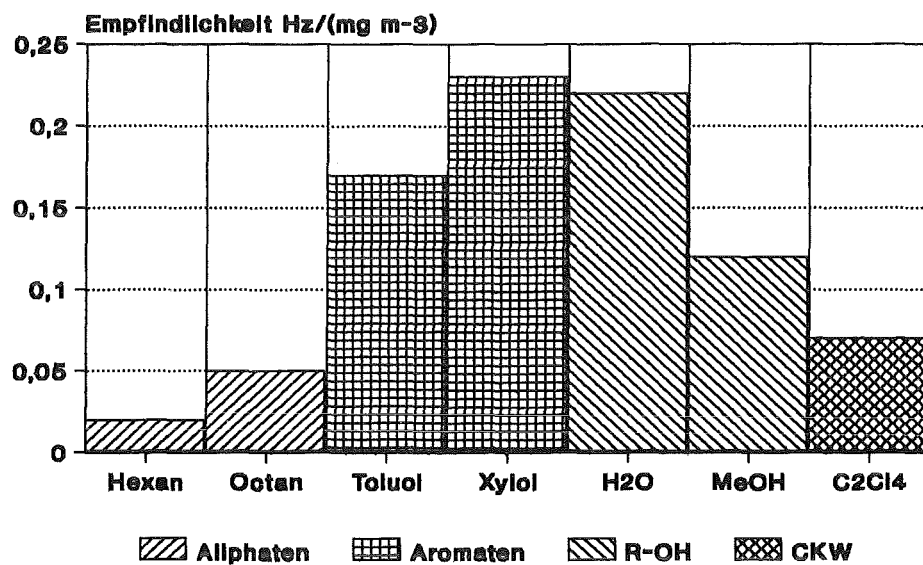


Abb. 8: Blockdiagramm der an Pluronic F68 ermittelten Steigungen gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

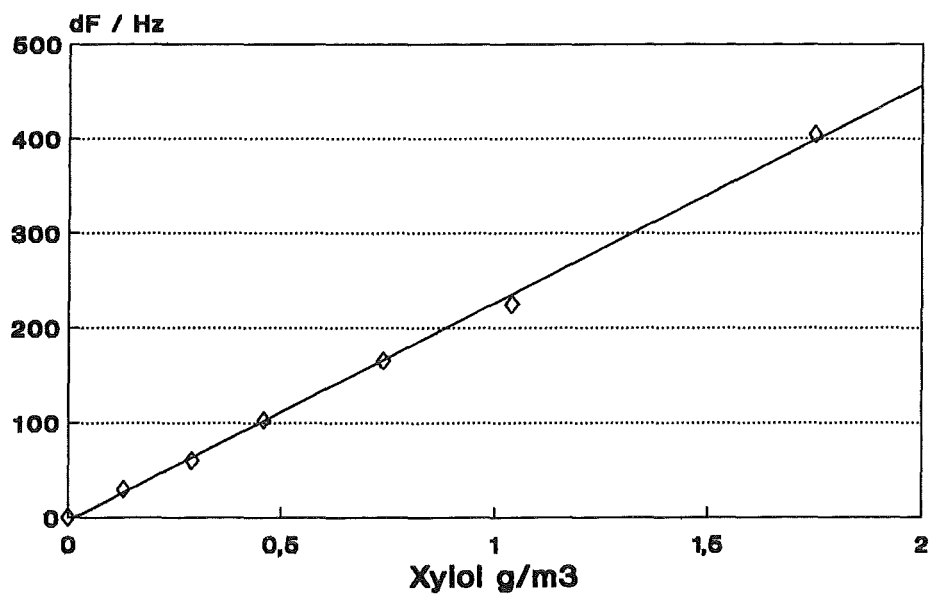
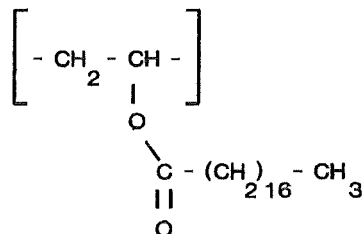


Abb. 9 Auftragung des an Pluronic F68 bei verschiedenen Xylol-Konzentrationen registrierten Frequenzshifts dF

4.5. Polyvinylstearat

Polyvinylstearat, ein Polymer mit folgender Monomereinheit



zeigt ebenso wie Pluronic nur geringe Frequenzshifts bei Beprobung mit verschiedenen Lösungsmitteln. Wie Tabelle 6 und Abbildung 10 zeigen, wird ein Wert von $0.12 \text{ Hz}/(\text{mg}/\text{m}^3)$ nicht überschritten. Abgesehen von diesem einen Wert für Xylol, sind alle anderen Steigungen weit geringer (unter $0.06 \text{ Hz}/(\text{mg}/\text{m}^3)$). Sensitive Messungen dieser Lösungsmittel sind mit Polyvinylstearat demgemäß nicht zu erwarten. Xylol ist jedoch relativ gut detektierbar (siehe Abbildung 11).

Tabelle 6: Ermittelte Empfindlichkeiten von Polyvinylstearat gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

| Lösungsmittel | Hz/(mg/m ³) | Hz/ppmv |
|-----------------|-------------------------|---------|
| Heptan | 0.03 | 0.12 |
| Octan | 0.04 | 0.18 |
| Benzol | 0.03 | 0.09 |
| Toluol | 0.06 | 0.23 |
| Xylol | 0.12 | 0.54 |
| Wasser | 0.03 | 0.02 |
| Methanol | 0.01 | 0.01 |
| Chloroform | 0.02 | 0.11 |
| Dichlormethan | 0.01 | 0.04 |
| Perchloräthylen | 0.04 | 0.25 |

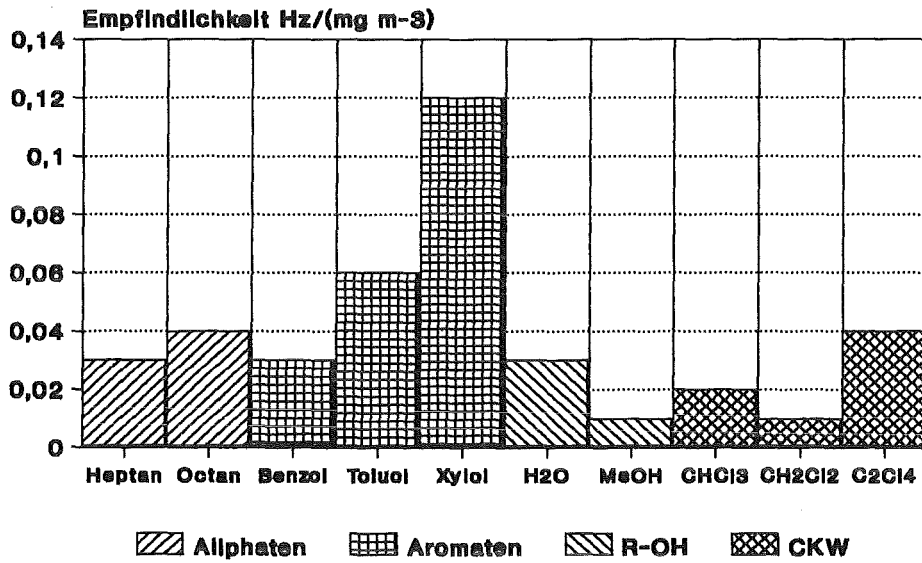


Abb. 10: Blockdiagramm der an Polyvinylstearat ermittelten Steigungen gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

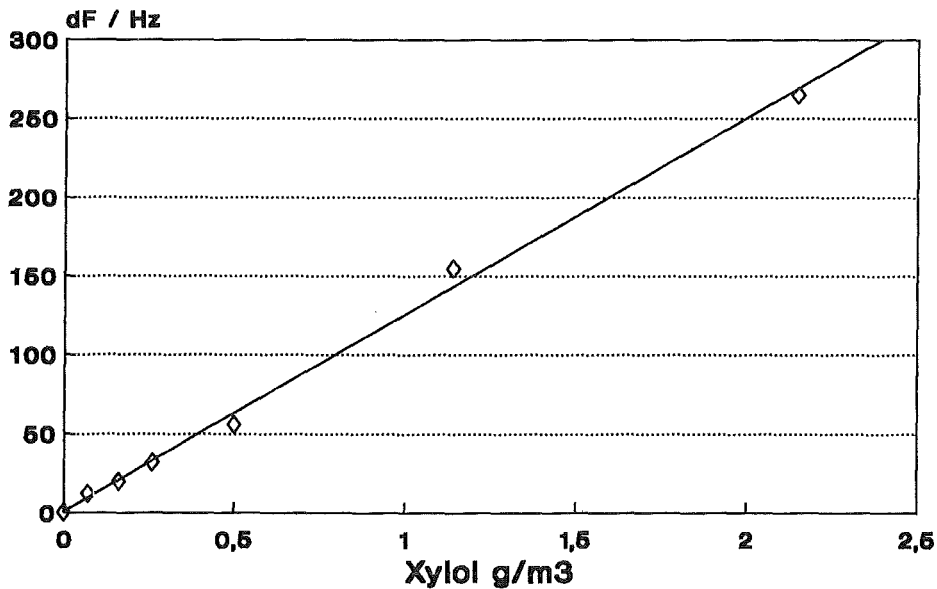


Abb. 11 Auftragung des an Polyvinylstearat bei verschiedenen Xylol-Konzentrationen registrierten Frequenzshifts dF

4.6. Gelatine

Die verwendete Gelatine zeigt eine sehr ausgeprägte Selektivität bei der Adsorption der verschiedenen Lösungsmittel. Organische Lösungsmittel lassen sich offenbar überhaupt nicht an der Gelatineoberfläche binden. Einzige Ausnahme unter den betrachteten Lösungsmitteln bildet Methanol, das sich in geringem Maß anlagert (siehe Tabelle 7 und Abbildung 12).

Tabelle 7: Ermittelte Empfindlichkeiten von Gelatine gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

| Lösungsmittel | Hz/(mg/m ³) | Hz/ppmv |
|-----------------|-------------------------|---------|
| Octan | 0 | 0 |
| Benzol | 0 | 0 |
| Methanol | 0.20 | 0.27 |
| Wasser | 1.47 | 1.08 |
| Perchlorethylen | 0 | 0 |

Dahingegen ist Wasser recht gut nachweisbar, jedoch nicht bei Konzentrationen kleiner als 4 g/m³. Wie in Abbildung 13 zu sehen, treten in diesem Bereich negative Frequenzshifts auf, was möglicherweise auf eine Verdrängung kleinerer Moleküle zurückzuführen ist. Der beobachtete Effekt ist völlig reversibel, d.h. die verdrängten Moleküle stammen aus dem Trägergas [26].

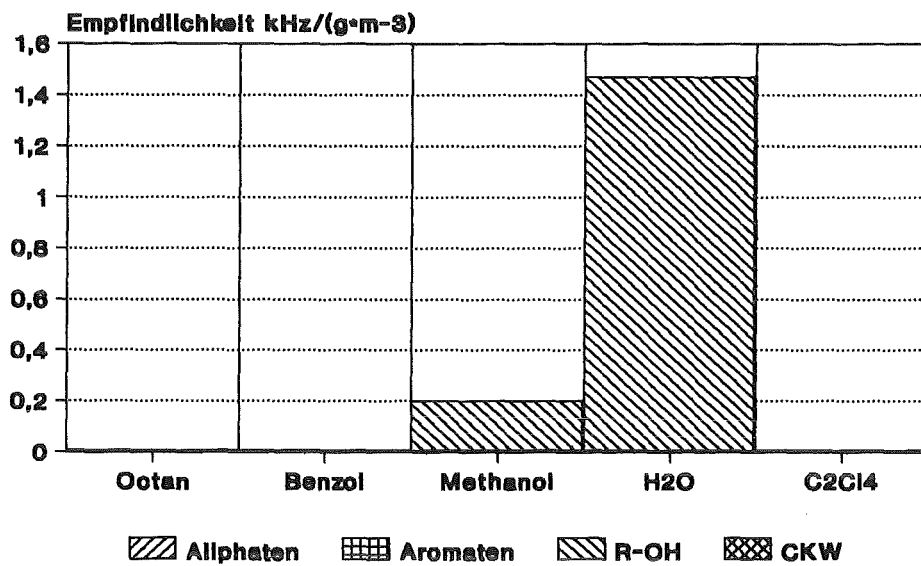


Abb. 12: Blockdiagramm der an Gelatine ermittelten Steigungen gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

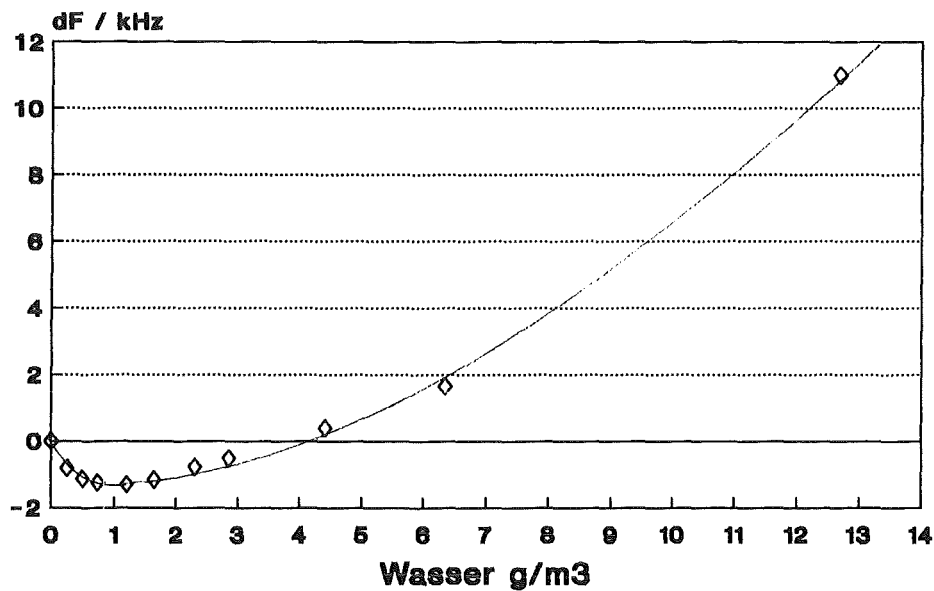


Abb. 13: Auftragung des an Gelatine bei verschiedenen H₂O-Konzentrationen registrierten Frequenzshifts dF

4.7. AT-1000

Das aus der Gaschromatographie bekannte AT-1000, ein modifiziertes Carbowax (Polyglykol), zeigt gegenüber Aliphaten und Chlorkohlenwasserstoffen nur geringe Affinität. Etwas höhere Steigungen wurden für Xylol, Methanol und vor allem Wasser ermittelt (siehe Tabelle 8 und Abbildung 14).

Tabelle 8: Ermittelte Empfindlichkeiten von AT-1000 gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

| Lösungsmittel | Hz/(mg/m ³) | Hz/ppmv |
|-----------------|-------------------------|---------|
| Octan | 0.01 | 0.07 |
| Xylol | 0.17 | 0.76 |
| Wasser | 0.46 | 0.34 |
| Methanol | 0.13 | 0.17 |
| Chloroform | 0.05 | 0.23 |
| Perchlorethylen | 0.03 | 0.23 |

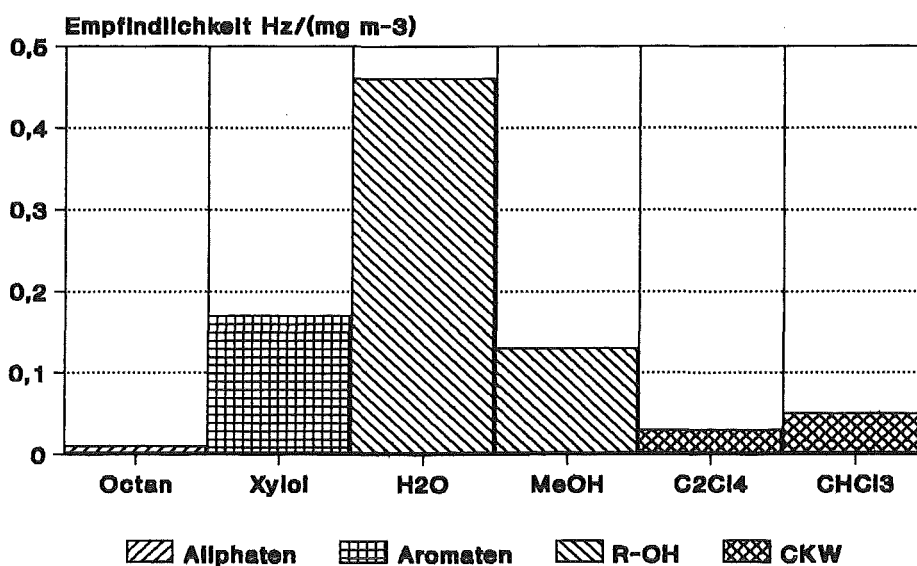


Abb. 14: Blockdiagramm der an AT-1000 ermittelten Steigungen gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln

5. Ausblick

Zur Verifizierung der mit der Gasmischapparatur erzeugten Konzentrationen sollte eine Referenzanalytik mit einem Gaschromatographen aufgebaut werden. Nur so kann die Leistungsfähigkeit der SAW-Sensoren belegt werden.

Weiteres Vordringen in die Spurenbereiche macht es notwendig, Teflon als Material für Gasschläuche und Dichtungen zu ersetzen, um unkontrollierte Verluste und Memory-Effekte zu vermeiden. Sinnvoll wäre der Neuaufbau einer Gasmischapparatur unter Anwendung elektropolierter Edelstahlrohre, pneumatischer Faltenbalgventile und mit Mass-Flow-Controllern statt Rotametern.

Die Steuerung der Gasflüsse könnte dann mittels einer geeigneten Software vom PC aus erfolgen. Dies ließe sich günstigerweise mit dem schon angefertigten Sensorarray aus 8 einzelnen 158 MHz-Sensoren kombinieren, so daß Begasung und Meßwertaufnahme vollautomatisch ablaufen würden. So wäre gleichzeitiges Austesten von 8 verschiedenen Coatings möglich, auch mit Lösungsmittelgemischen, die ebenfalls automatisch mit dem Gaschromatographen kontrolliert würden. In die Software sollte neben Meßdatenerfassung auch deren Speicherung und Verarbeitung mit chemometrischen Methoden integriert sein.

Zur Erhöhung der theoretisch möglichen Empfindlichkeit sollten Anordnungen unter Verwendung höherfrequenter Oszillatoren realisiert und getestet werden, z.B. mit 433 MHz, an deren Beschaltung gerade in der HPE gearbeitet wird. Es ist auch vorgesehen, Kooperationen mit Arbeitsgruppen, die Erfahrungen im Umgang mit Sensoren höherer Grundfrequenz gesammelt haben, aufzunehmen und gemeinsam sensitive Beschichtungen zu testen. (Prof. Huncklinger, Institut für Angewandte Physik II, Universität Heidelberg).

Es ist auch denkbar, bereits bewährte Coatings auf Sensoren eines anderen Typs aufzubringen, z.B. auf Flexural Plate Wave Sensoren, Membran-Oszillatoren mit einer Grundfrequenz von ca. 10 MHz. Sensoren diese Typs werden in ca. zwei Jahren verfügbar sein [27].

6. Literatur

- [1] D.S.Ballantine, H.Wohltjen; Anal.Chem. 61 (1989) 704-715.
- [2] C.G.Fox, J.F.Alder; Analyst 114 (1989) 997-1004.
- [3] D.P.Morgan; Ultrasonics 5 (1973) 121-131.
- [4] H.Wohltjen, R.Dessy; Anal.Chem. 51 (1979) 1458-1464.
- [5] D.L.Bartley, D.D.Dominguez; Anal.Chem. 62 (1990) 1649-1656.
- [6] S.J.Martin, G.C.Frye, A.J.Ricco, T.E.Zipperian; Proc. of the IEEE Ultrasonics Symp., Denver, CO, (1987) 563-567.
- [7] A.W.Barendsz, J.C.Vis, M.S.Nieuwenhuizen, E.Nieuwkoop, M.J.Vellekoop, W.J.Ghijsen, A.Venema; Proc. of the IEEE Ultrasonics Symp., San Francisco, CA, (1985) 586-590.
- [8] M.S.Nieuwenhuizen, A.J.Nederlof, A.W.Barendsz; Anal.Chem. 60 (1988) 230-235.
- [9] M.S.Nieuwenhuizen, A.J.Nederlof; Anal.Chem. 60 (1988) 236-240.
- [10] A.Bryant, M.Poirier, G.Riley, D.L.Lee, J.F.Vetelino; Sens.Actuators 4 (1983) 105-111.
- [11] A.D'Amico, A.Palma, E.Verona; Sens.Actuators 3 (1982/83) 31-39.
- [12] A.Snow, H.Wohltjen; Anal.Chem. 56 (1984) 1411-1416.
- [13] E.T.Zellers, R.M.White, S.M.Rappaport; Anal.Chem. 62 (1990) 1222-1227.
- [14] F.L.Dickert, G.Bertlein, G.Mages, W.E.Bulst; Adv.Mater. 2 (1990) 420-422.
- [15] S.G.Joshi, J.G.Brace; Proc. of the IEEE Ultrasonics Symp., San Francisco, CA (1985) 600-603.
- [16] D.S.Ballantine, S.L.Rose, J.W.Grate, H.Wohltjen; Anal.Chem. 58 (1986) 3058-3066.
- [17] W.P.Carey, B.R.Kowalski; Anal.Chem. 58 (1986) 3077-3084.
- [18] S.L.Rose-Pehrsson, J.W.Grate, D.S.Ballantine, P.C.Jurs; Anal.Chem. 60 (1988) 2801-2811.
- [19] A.D'Amico, E.Verona; Sens.Actuators 17 (1989) 55-66.
- [20] H.Wohltjen, A.W.Snow, W.R.Barger, D.S.Ballantine; IEEE Transactions Ultrasonics, Ferroelectrics, Frequency Control UFFC-34 (1987) 172-178.

- [21] E.A.Gerber, A.Ballato; Precision Frequency Control Vol.1, Acoustic Resonators and Filters, Academic Press 1985, Orlando.
- [22] Manual Model CEM-158-B, Microsensor Systems, Inc., Springfield, VA 22151, USA.
- [23] B.Holcroft, G.G.Roberts; Thin Solid Films 160 (1988) 445-452.
- [24] M.S.Nieuwenhuizen, A.J.Nederlof; Sens.Actuators B 2 (1990) 97-101.
- [25] B.Heim, Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Universität Karlsruhe 1989
- [26] R.Lucklum et al.; "Quartz Microbalance Sensors for Gas Detection", Abstract presented at Eurosensors IV, Karlsruhe, October 1990.
- [27] pers. Mitteilung von J.U. Meyer, Fraunhofer-Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren, St. Ingbert