

# **Systematische Struktur-Wirkungs-Untersuchungen zwischen halbleitenden Metalloxidsensoren und Kohlenwasserstoffen**

Auswahl spezifischer Gassensoren zum Nachweis von Analyten unterschiedlicher  
funktioneller Gruppen in der Lebensmittelanalytik

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Justus-Liebig-Universität Giessen

vorgelegt von

Lars Heinert

aus Lich

Institut für Angewandte Physik

Giessen, Juni 2000

Dekan : Prof. Dr. Beutelspacher

I.Berichterstatter : Prof. Dr. Kohl

II.Berichterstatter : Dr. habil Hofmann

Tag der mündlichen Prüfung : 10.08.2000

<b>0</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>5</b>
<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	<b>11</b>
2.1	GERUCHSWAHRNEHMUNG.....	11
2.1.1	Wichtige Aromastoffe.....	12
2.2	GASSENSOREN.....	15
2.2.1	Arten von Gassensoren .....	15
2.2.2	Struktur von Metalloxidoberflächen .....	25
2.2.3	Absorption an Grenzflächen und deren Folgereaktionen.....	28
2.2.4	Arbeiten anderer Forschungsgruppen zu verwandten Themen .....	37
2.2.5	Modell zu Halbleitergassensoren .....	42
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b> .....	<b>51</b>
3.1	MEßAUFBAU .....	51
3.1.1	Aufbau des HRGC / SOMMSA Systems .....	51
3.1.2	Parameter des HRGC / SOMMSA Systems.....	54
3.2	SENSORPRÄPARATION .....	57
3.3	PROBENPRÄPARATION .....	60
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND AUSWERTUNGEN</b> .....	<b>69</b>
4.1	EIGNUNG VON SENSORMATERIALIEN .....	69
4.1.1	Auswahl halbleitender Metalloxide .....	69
4.1.2	Präparative Eigenschaften .....	71
4.1.3	Gassensitive Eigenschaften.....	73
4.1.4	Einfluß der Temperatur .....	85
4.2	ABSORPTION UND ZERFALL VON KOHLENWASSERSTOFFEN .....	88
4.2.1	Gesättigte Kohlenwasserstoffe.....	88
4.2.2	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.....	90
4.2.3	Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen .....	92
4.2.4	Verbindungen mit ungesättigten funktionellen Gruppen .....	93
4.2.5	Mesomerie Effekte.....	98
4.2.6	Abhängigkeit von Oxidationsstufen .....	101
4.3	UNTERSUCHUNGEN ZUR NACHWEISEMPFINDLICHKEIT.....	104
4.4	ZUSAMMENFASSUNG DER PARAMETER IM SENSORMODELL .....	108
4.5	ZUSAMMENSTELLUNG EINES SENSORARRAYS ZUR DETEKTION VON GASGEMISCHEN.....	115
<b>5</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>121</b>
5.1	OBERFLÄCHENREAKTIONEN DER UNTERSUCHTEN KOHLENWASSERSTOFFE AUF METALLOXIDEN .....	121
5.2	AUFBAU DES HRGC / SOMMSA SYSTEMS.....	131
5.3	AUSWAHL VON SENSORELEMENTE FÜR DIE SPEZIFISCHE ANWENDUNG ELEKTRONISCHER NASEN .....	133
<b>6</b>	<b>AUSBLICK</b> .....	<b>135</b>
<b>7</b>	<b>ABKÜRZUNGEN</b> .....	<b>136</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNISS</b> .....	<b>137</b>
<b>9</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>141</b>
<b>10</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>143</b>
<b>11</b>	<b>LEBENS LAUF</b> .....	<b>145</b>
<b>12</b>	<b>DANKSAGUNG</b> .....	<b>146</b>
<b>13</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>147</b>
13.1	DARSTELLUNG DER MEßWERTE UND TABELLEN ZUR AUSWAHL GEEIGNETER SENSORMATERIALIEN ...	147



## 0 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein von den bisherigen Verfahren abweichender Ansatz verfolgt, um eine elektronische Nase zu entwickeln. Man geht nicht von einer möglichst großen Anzahl von Sensoren aus, sondern versucht die Struktur-Wirkungs-Beziehungen zwischen den einzelnen Sensoren und den relevanten Aromastoffen aufzuklären, um so eine geringe Anzahl Sensoren mit maximaler Selektivität für das spezifische Problem zu erhalten.. Von der Seite der Lebensmittelchemie sind die meisten Nahrungsmittel im Bezug auf ihre aromarelevanten Inhaltsstoffe hinreichend gut erforscht, so daß hier auf umfangreiches Datenmaterial zurückgegriffen werden kann.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden verschiedene Kohlenwasserstoffe mit verschiedenen funktionelle Gruppen ausgewählt, um den Einfluß dieser Gruppen auf das Sensorsignal zu untersuchen. Durch Messungen mit dem gesättigten Alkan Decan und den ungesättigten Kohlenwasserstoffen 1-Decen, 1-Decin und 1,5,9-Decatrien konnte gezeigt werden, daß das Sensorsignal bei gleicher Kettenlänge mit Steigerung des Grades der ungesättigten Bindungen ansteigt.

Um den Einfluß der funktionellen Gruppe zu untersuchen wurden bei gleichbleibender Kettenlänge die funktionellen Gruppen der Alkane, Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren, Ester und Ketone untersucht. Abhängig vom Sensormaterial wurden die unterschiedliche Selektivitäten ausgearbeitet und dargestellt. Generell lies sich aussagen, daß die Alkane mit undotierten Sensoren nicht detektierbar waren und die Sensitivitäten auf die Alkohole und Aldehyde sehr groß waren. Für die Carbonsäuren, die nach Alkohol und Aldehyd die nächste Oxidationsstufe darstellen, war nur ein geringes Sensorsignal festzustellen.

Der Einfluß der Kettenlänge auf das Sensorsignal wurde durch Angebot der oben erwähnten Verbindungen in den Kettenlänge  $C_2$  bis  $C_8$  für die Carbonsäuren und  $C_8$  bis  $C_{14}$  für die anderen Kohlenwasserstoffe untersucht. Es wurde festgestellt, daß das Sensorsignal bei Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren mit steigender Kettenlänge deutlich zunimmt. Bei den Alkoholen ist dieser Effekt ebenfalls zu beobachten, fällt jedoch nicht so deutlich aus. Die Alkane zeigen unabhängig von der Kettenlänge kein Signal.

Am Beispiel von Nonenal, Nonanal, 2,4-Nonadienal und 2,6-Nonadienal konnte der Einfluß der Stabilisierung von Zwischenprodukten bei der Oberflächenreaktion durch Mesomerieeffekte gezeigt werden. Besonders groß war dieser Einfluß bei niedrigen Oberflächentemperaturen der Sensoren, bei der nur eine geringe Aktivierungsenergie für die Oberflächenreaktion zur Verfügung steht und somit bevorzugt Reaktionen mit energetisch günstigeren, mesomeriestabilisierten Zwischenprodukten ablaufen.

Anhand der Verbindungen 2-Acetylthiazol und 2-Acetylpyrrol, sowie deren oxidierten Formen 2-Acetyl-2-thiazolin und 2-Acetyl-1-pyrrolin, die beide sehr wichtige Aromastoffe darstellen, konnte der Einfluß der Oxidationsstufe in Abhängigkeit von der zugeführten Aktivierungsenergie auf das Sensorsignal gezeigt werden. Bei niedrigen Oberflächentemperaturen ist es möglich die unoxidierte von der oxidierten Form zu unterscheiden, da die Aktivierungsenergie der Reaktion der unoxidierten Form wesentlich höher ist.

Für etwa 25 verschiedene Metalloxide wurden die Sensorsignale beim Angebot der oben erwähnten Kohlenwasserstoffe untersucht und tabellarisch aufgetragen. Hierbei wurde der Einfluß der Oberflächentemperatur und von Edelmetalldotierungen untersucht. Bei niedrigen Oberflächentemperaturen im Bereich zwischen 150°C und 270°C konnten Selektivitäten für bestimmte Kohlenwasserstoffe herausgearbeitet werden.

Bei der Untersuchung von Mischoxidsensoren wurde festgestellt, daß sich bei binären Mischungen ein Optimum der Selektivität für bestimmte funktionelle Gruppen einstellt. So ist bei einem Mischoxidsensor mit einem Anteil von 75% ZnO und einem Anteil von 25% SnO<sub>2</sub> und einer Oberflächentemperatur von 300°C die Selektivität auf Decanal bei gleichzeitiger Anwesenheit von Decanol und Decansäure am größten. Generell läßt sich aussagen, daß durch Verwendung von Mischoxiden und Temperaturvariation zwei sehr gute Methoden zur Verbesserung von Selektivitäten für Aromastoffe zur Verfügung stehen.

Der Einsatz von Edelmetalldotierungen zeigte, daß die Sensitivität der dotierten Sensoren zwar wesentlich höher ist, ihre Selektivität aber stark abnimmt. Dotierte Sensoren finden Ihre Hauptanwendung als s.g. Summensensoren, die die Gesamtsumme der flüchtigen Verbindungen einer zu messenden Probe detektieren sollen.

Um ein Sensorsystem in einer realen Anwendung einsetzen zu können, ist es wichtig zu überprüfen, ob die in dieser Anwendung vorkommenden Konzentrationen noch im sicher detektierbaren Bereich liegen. Anhand einer Verdünnungsreihe des Aromastoffs tr-tr,2,4-Nonadienal wurden Grenzemphindlichkeiten für undotierte Sensoren von ca. 4  $\mu\text{mol/ml}$ , bei Mischoxidsensoren von ca. 0,5  $\mu\text{mol/ml}$  und bei platindotierten Sensoren von 0,26  $\mu\text{mol/ml}$  festgestellt, die somit alle im Bereich der Konzentration im realen Lebensmittel liegen.

Mit Hilfe der Messergebnisse dieser Arbeit wurde eine umfangreiche experimentelle Datenbasis geschaffen, die die Struktur-Wirkungs-Beziehungen zwischen den verwendeten Metalloxidsensoren und den verschiedenen Kohlenwasserstoffen widerspiegelt.

Aufbauend auf dieser Datenbasis wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt aus dieser Datenbasis unter Formulierung einer Problemstellung die Sensoren mit der maximalen Selektivität für diese Anwendungen herauszusuchen.

Durch Anwendung dieses Verfahrens ist es möglich, eine Vorauswahl von Sensoren für eine bestimmte Anwendung zu treffen. Durch diese Vorauswahl spart man das sehr zeitaufwendige Screening-Verfahren für die verschiedenen Sensormaterialien und muß lediglich eine Optimierung der vorausgewählten Sensoren auf die speziellen Anforderungen in der gewünschten Anwendung durchführen.

Durch Erweiterung der Datenbasis um zusätzliche Sensoren und chemische Verbindungen wird die Anwendungsbreite des Verfahren fortlaufend verbessert, so daß eine immer genauere Vorauswahl getroffen werden kann.



## 1 Einleitung

Neben dem Aussehen ist der Geruch eines Lebensmittels ein wesentlicher Faktor zur Beurteilung von Güte und Qualität des Produktes. Während es für die Wahrnehmung von optischen Eindrücken bereits gut funktionierende und etablierte technische Alternativen gibt, läßt sich die Funktion des menschlichen Geruchsorgans nur sehr schwer nachbilden. Die erste wissenschaftliche Forschungsarbeit über die Entwicklung eines Gerätes zum Nachweis von Gerüchen läßt sich auf das Jahr 1961 zurückdatieren [1]. Bei dem von Moncrieff entwickelten Instrument handelt es sich jedoch um ein rein mechanisches Gerät. Die ersten Arbeiten über elektronischen Nasen wurden von Wilkens und Hatman [2] im Jahre 1964 (Redox Reaktionen von Geruchsstoffen an einer Elektrode), Buck et.al. [3] (Leitfähigkeitsänderung durch Geruchsstoffe) und Dravnieks und Trotter [4] (Veränderung von Kontaktpotentialen durch Geruchsstoffe), jeweils im Jahr 1965 veröffentlicht.

Nachdem die Idee der elektronischen Nase lange Jahre einen Nischenplatz in der modernen Forschung einnahm, gelangte der Begriff in den letzten Jahren – forciert durch die enorme Nachfrage von Industrie und Militär – mehr und mehr an die Öffentlichkeit.

Momentan gibt es mehrere Anbieter von elektronischen Nasen, die ihre Produkte kommerziell vertreiben. Hier sind beispielhaft das Gerät der Firma AromaScan [5], die elektronische Nase Fox 2000 der Firma Alpha MOS [6] oder die deutschen Entwicklungen SAGAS vom Forschungszentrum Karlsruhe [7] und das Gerät MOSES II von Lennartz Electronic [8] zu nennen.

Alle erwähnten Systeme funktionieren prinzipiell nach demselben Prinzip : mit Hilfe eines Mult-Sensor-Arrays, bestehend aus den unterschiedlichsten Arten von Sensoren, wird eine Art elektronischer Fingerabdruck des zu detektierenden Geruchs erstellt (hierbei ist anzumerken, daß der wesentliche Geruchseindruck eines Lebensmittels in der Regel nicht durch einen, sondern durch ein Gemisch aus einigen zehn Einzelkomponenten (den s.g. Schlüsselaromastoffen) hervorgerufen wird). Mit Hilfe komplexer mathematischer Funktionen und neuronaler Netze wird dieser Geruch nun als Bereich in einem mehrdimensionalen Merkmalsraum dargestellt. Nachdem ein solches System auf die zu überwachenden Gerüche angelernet wurde, erfolgt die eigentliche Detektion durch Berechnung der Position des unbekanntes Geruches im Merkmalsraum und Zuordnung zu der vorher angelerten Gruppe.

Es ist leicht vorstellbar, daß die einwandfreie Funktion eines solchen Gerätes stark von der eindeutigen Position der Gerüche im Merkmalsraum abhängt. Bedingt durch das s.g. Driften

der Sensoren (d.h. eine Veränderung des Sensornullpunktes und der Sensorsignale aufgrund der Alterung des Sensors) kommt es in der Praxis dazu, daß sich die ursprünglich eindeutige Position eines Geruches im Merkmalsraum verändert.

Dadurch kann ein zu detektierender Geruch nicht mehr einwandfrei zugeordnet werden und das System ist unbrauchbar geworden. Um die ursprüngliche Funktionalität der elektronischen Nase wiederzuerlangen, wäre eine Rekalibration des Systems nötig. Eine solche Maßnahme scheitert in der Praxis jedoch daran, daß die verwendeten Sensorsysteme vollkommen unspezifisch reagieren und keine Korrelation zwischen den nachzuweisenden Gerüchen und den Signalen der einzelnen Sensoren bekannt ist.

Dies legt die Forderung nach einem spezifischen Sensorsystem nahe. Ein solches System müßte im wesentlichen folgende Anforderung erfüllen :

Für jeden der verwendeten Sensoren ist die spezifische Änderung auf jede Einzelsubstanz des zu detektierenden Geruches bekannt.

Diese Arbeit beschäftigt sich damit, Bewertungskriterien für Sensoren für elektronische Nasen zu ermitteln und diese anhand von experimentellen Daten darzustellen. Das langfristige Ziel ist es, mit Hilfe dieser Kriterien Sensoren für den Nachweis eines beliebig festzulegendes Lebensmittels auszuwählen, über deren Eigenschaften man die nötigen Informationen besitzt, um beispielsweise die Rekalibration der elektronischen Nase zu ermöglichen.

## 2 Theoretische Grundlagen

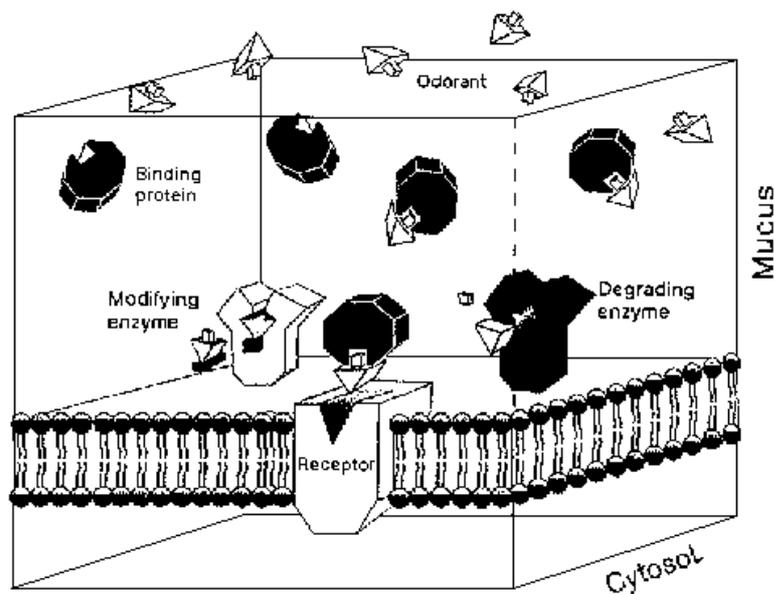
### 2.1 Geruchswahrnehmung

Der Geschmackseindruck eines Lebensmittel entsteht durch das Zusammenwirken von Geschmacksstoffen und Geruchsstoffen (auch Aromastoffe genannt). Geschmacksstoffe sind bei Zimmertemperatur nicht flüchtig und werden vom Konsumenten über Rezeptoren auf der Zunge wahrgenommen und rufen die Eindrücke salzig, sauer, bitter und süß hervor.

Aromastoffe dagegen sind flüchtige Verbindungen, die die Rezeptoren in der Nase beim Einatmen durch die Nase (nasale Wahrnehmung) oder durch den Rachen (retronasale Wahrnehmung) erreichen. Der Anteil dieser Aromastoffe im Lebensmittel liegt bei ca. 10-50mg/kg. Von diesen flüchtigen Verbindungen sind jedoch nur die für das Aroma wesentlich, deren Konzentration im Lebensmittel über der Geruchsschwelle für die menschliche Nase liegen [32].

Die Wahrnehmung von Geruchsstoffen in der menschlichen Nase beginnt mit der Anlagerung der flüchtigen Moleküle an der Nasenschleimhaut. In dieser wäßrigen Benetzung des Naseninneren ist nur ein kleiner Teil, die sogenannte Riechschleimhaut oder Riechepithel, mit Millionen von Sinneszellen ausgestattet.

Die Entdeckung, daß die Riechschleimhaut kleine, wasserlösliche Proteine enthält, die Trägerproteinen für hydrophobe Liganden in anderen Körperflüssigkeiten ähnlich sind, führte zu der Annahme, daß diese Proteine die Geruchsstoffe binden und zu den geruchsaktiven Rezeptoren befördern (siehe Abbildung 1).



**Abbildung 1: Transport und Vernichtung von Aromastoffen in der Riechschleimhaut.**

Zur Erklärung der enormen Selektivität der menschliche Nase können nun zwei Modelle herangezogen werden. Zum einen könnten unter den Millionen Rezeptoren in der Nase nur wenige verschiedenartige Rezeptortypen sein, die jeweils auf eine große Anzahl von Geruchsstoffen reagieren, ähnlich den Rezeptoren bei der Farbwahrnehmung. Die zweite Möglichkeit besteht in der Existenz von sehr vielen unterschiedlichen Rezeptortypen, die jeweils auf eine kleine Anzahl von Geruchsstoffen spezialisiert sind. Die Tatsache, daß die oben beschriebenen Rezeptorproteine mit ihrer speziellen Struktur bislang nur in olfaktorischen Zentren von Tieren und Menschen gefunden wurden und sie eine Familie von ca. 1000 verschiedenartigen Proteinen bilden, führte zu dem Modell, daß diese Moleküle spezialisierte Rezeptoren zur Erkennung von jeweils nur weniger Geruchsstoffe darstellen. Alle dieser molekularen Komponenten der Geruchserkennung sind inzwischen bekannt und liegen in Form ihres genetischen Codes vor [33].

### 2.1.1 Wichtige Aromastoffe

Unter den 6200 katalogisierten flüchtigen Verbindungen in Lebensmitteln [32] sind diejenigen von besonderem Interesse, die das charakteristische Aroma eines Lebensmittels ausmachen (die s.g. character impact compounds).

Bei diesen character impact compounds handelt es sich um Kohlenwasserstoffe mit verschiedensten funktionellen Gruppen, von denen einige wesentliche in der folgenden Tabelle angegeben sind :

Verbindung	Aroma	Vorkommen
2-trans,4-cis-Decadiensäureethylester	Birnenartig	Birnen
Benzaldehyd	Bittermandelartig	Mandeln, Kirschen
1-(p-Hydroxyphenyl)-3-butanon (Himbeerketon)	Himbeerartig	Himbeere
(R)-(-)-1-Octen-3-ol	Pilzartig	Champignon, Camembert
2-trans,6-cis-Nonadienal	Gurkenartig	Gurke
2-Acetyl-1-pyrrolin	Röstig	Weißbrotkruste

**Tabelle 1 : Beispiele für "character impact compounds" (aus [32])**

Fettsäuren und Aminosäuren sind Vorläufer für eine ganze Reihe von Aldehyden. In Obst und Gemüse werden Linol- und Linolensäure durch die Lipoxygenase unter Bildung von Aldehyden oxidativ gespalten. Hierbei entstehen insbesondere folgende Aromastoffe [32]:

- Hexanal
- 2-trans-Hexenal
- 3-cis-Hexenal
- 2-trans-Nonenal
- 3-cis-Nonenal
- 2-trans,6-cis-Nonadienal
- 3-cis,6-cis-Nonadienal

Flüchtige Aldehyde entstehen in Lebensmitteln außerdem beim s.g. Strecker Abbau von Aminosäuren. Die folgende Tabelle zeigt einige Strecker-Aldehyde, die in vielen Lebensmitteln gefunden wurden :

Name	Aroma	Geruchsschwelle [ $\mu\text{g/L H}_2\text{O}$ ]
Formaldehyd	Mäuseurin, esterartig	$50 \cdot 10^3$
Acetaldehyd (Ethanal)	Stechende, fruchtig	15
2-Methylpropanal	Grün, stechend	2
3-Methylbutanal	Grün, Bittermandel	0.2
2-Methylbutanal	Grün, ätherisch, Bittermandel	4
2-Phenylethanal	Honigartig, blumig	4

**Tabelle 2 : Einige Strecker Aldehyde und ihre Geruchsschwellen (aus [32])**

In vielen Obst- und Gemüsesorten (z.B. Ananas, Apfel, Birne, Pfirsich, Kiwi, Sellerie, Petersilie) zählen Ester zu den wesentlichen Aromastoffen.

Die Ester entstehen durch Biosynthese in den intakten Zellen und sind aufgrund ihrer niedrigen Geruchsschwellen maßgeblich für das Aroma [32]. Die folgende Tabelle zeigt einige wichtige Ester mit Ihren Geruchsschwellen :

Verbindung	Geruchsschwelle [ $\mu\text{g} / \text{kg H}_2\text{O}$ ]
2-Methylbuttersäuremethylester	0.25
2-Methylpropionsäureethylester	0.1
Buttersäureethylester	1
Essigsäureethylester	2

**Tabelle 3 : Geruchsschwellen von Estern (aus [32])**

## 2.2 Gassensoren

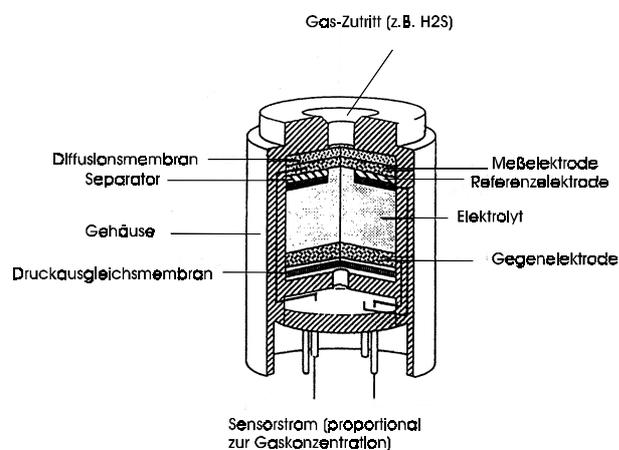
### 2.2.1 Arten von Gassensoren

Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt, basieren die kommerziell erhältlichen elektronischen Nasen auf verschiedenen Arten von Sensoren. Um dem Leser einen Überblick über die unterschiedlichen Detektionsmechanismen, die in den verschiedenen Geräten ihre Anwendung finden, sowie ihre Vor- und Nachteile zu geben, folgt eine kurze Übersicht über die unterschiedlichen Arten von Sensoren.

#### 2.2.1.1 Amperometrische Sensoren (Elektrochemische Zellen)

Amperometrische Sensoren beruhen auf der Messung des Ionenstroms, der bei der Reaktion des nachzuweisenden Gases an der Meßelektrode entsteht.

Prinzipiell kann man sich den Aufbau eines amperometrischen Sensors so vorstellen, daß das nachzuweisende Gas über eine Membran an die Meßelektrode im Sensor diffundiert und dort elektrochemisch umgesetzt wird. Der Zustrom des Gases ist durch eine Diffusionsmembran begrenzt. Deshalb ist der Ionenstrom proportional zur Gaskonzentration, solange der Katalysator eine genügend hohe Umsatzrate aufweist [10].



**Abbildung 2 : Querschnitt durch eine elektrochemische Zelle zum Nachweis von H<sub>2</sub>S (aus [13])**

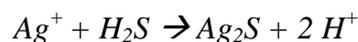
Die Abbildung zeigt den Querschnitt durch einen elektrochemischen Sensor zum Nachweis von H<sub>2</sub>S. Das Potential der Meßelektrode ist so gewählt, daß der Schwefelwasserstoff gemäß der Reaktionsgleichung



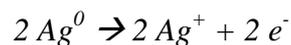
zu Schwefelsäure oxidiert wird.

Das Meßprinzip ist nicht selektiv, da andere Begleitgase, wie H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> oder CO ebenfalls ein Signal erzeugen. Bei Gegenwart der o. g. Begleitgase ist es daher unumgänglich, einen selektiven H<sub>2</sub>S Sensor einzusetzen, der so aufgebaut ist, daß der elektrochemischen Reaktion ein fast selektiver Teilschritt vorgelagert ist.

Die auf H<sub>2</sub>S zu überwachende Umgebungsluft diffundiert durch eine Membran zu einer Dreiphasenzone, bestehend aus Gas, hochdispersivem Silberkatalysator und organischen Elektrolyten. Außerdem enthält der Sensor eine Gegenelektrode, sowie eine Referenzelektrode mit dem gleichen Aufbau, wie die Meßelektrode. Ein elektronischer Potentiostat sorgt dafür, daß an der Meßelektrode eine geringe, für den Meßvorgang jedoch ausreichende Ag<sup>+</sup> Konzentration eingestellt wird. Bei Anwesenheit von H<sub>2</sub>S wird gemäß folgender Gleichung Silbersulfid gebildet :



Die dadurch entstehende Abweichung von der ursprünglichen Silberionenkonzentration gleicht das System aus, indem nun in einer elektrochemischen Reaktion an der Meßelektrode die verbrauchten Silberionen nachgebildet werden, wobei pro Silberion eine Elektronenladung auf der Elektrode verbleibt [13]:



Sensoren dieses Meßprinzips weisen eine sehr hohe Selektivität auf, die mit anderen Sensortypen nicht zu erreichen ist. Ein weiterer Vorteil der amperometrischen Sensoren liegt darin begründet, daß man sehr viele Parameter hat, die die Selektivität des Sensors beeinflussen.

Hierbei sind zu nennen :

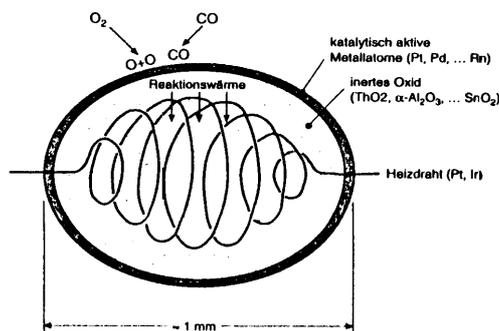
- Art der Diffusionsmembran
- Variationen des Katalysators
- Modifikation des Elektrolyten
- Variation des Potentials

Elektrochemische Sensoren werden bei den elektronischen Nasen nur selten eingesetzt. Für das System MOSES II ist ein elektrochemisches Modul erhältlich.

### 2.2.1.2 Kalorimetrische Sensoren

Typische kalorimetrische Sensoren sind Pellistoren, die auf der Messung von Reaktionswärmen  $Q_{\text{react}}$  beruhen. Sie resultieren aus der katalytischen Oxidation reduzierbarer Gaskomponenten in der Luft an der Oberfläche des geheizten Pellistors [9].

Die folgende Abbildung zeigt den Aufbau eines Pellistors aus einer porösen Sinterkeramik. Eingesintert ist eine Wendel aus Platin- oder Iridiumdraht über die der Pellistor auf die Reaktionswärme des Katalysators aufgeheizt werden kann. Der Widerstand des Drahtes dient gleichzeitig zur Temperaturmessung. Durch den Katalysator kann z.B. die Reaktion  $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$  eingeleitet werden (aus [12]).



**Abbildung 3 : Aufbau eines Pellistors aus einer porösen Sinterkeramik.**

Geht bei der chemischen Reaktion innerhalb des Systems Gas/Pellistor ein Teilchen vom Zustand 2 mit einer höheren Energie  $W_n^2$  in einen Zustand 1 mit niedrigerer Energie  $W_n^1$

$$\Delta W_{kin,n}^g = W_n^2 - W_n^1$$

über, so kann die Energiedifferenz in die kinetische Energie  $\Delta W_{kin,n}^g$  einer im Mittelwert ungerichteten Bewegung (auch Wärme genannt) aller Teilchen des Systems umgewandelt werden, gemäß der Beziehung :

Wir nehmen an, daß einzelne Reaktionen die Systeme in den Zuständen 1 und 2 nicht wesentlich ändern. In diesem Fall ergibt sich für  $n$  nebeneinander ablaufende Reaktionen :

$$\Delta W_{kin}^g = n \cdot \Delta W_{kin,n}^g = n \cdot (W_n^2 - W_n^1)$$

Bezieht man die Anzahl der ablaufenden Reaktionen auf die Zeit, dann erhält man als chemisch erzeugte Wärmeleistung :

$$P_{chem} = \frac{\partial \Delta W_{kin}^g}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial t} \cdot (W_n^2 - W_n^1)$$

mit der Reaktionsrate  $\partial n / \partial t$  (Anzahl der Reaktionen pro Zeit).

Die chemisch erzeugte Wärmeleistung bewirkt wie die Joulsche Wärme beim Stromfluß durch einen Widerstand eine Temperaturerhöhung des Systems :

$$T(P_{chem}) = P_{chem} \cdot R_{th} + T_u$$

Wobei  $R_{th}$  den Wärmewiderstand des Systems beschreibt. Die Messung der Systemtemperatur kann also, wenn  $R_{th}$  und die Ausgangstemperatur  $T_u$  bekannt sind, zur Messung der Reaktionsrate herangezogen werden.

Diese Größe hängt unter anderem von der Dichte der vorhandenen Reaktionspartner ab, d.h. über die Reaktionsrate kann die Anwesenheit und Konzentration bestimmter chemischer

Substanzen nachgewiesen werden, sofern eine Reaktion des beschriebenen Typs stattfindet [12].

Die freigegebene Reaktionswärme kann auf zwei verschiedene Arten gemessen werden :

Isothermer Modus : Bei konstanter Sensortemperatur wird die Verminderung der nötigen Heizleistung als Meßsignal verwendet.

Nicht isothermer Modus : Die dem Sensor zugeführte Heizleistung ist konstant und die Temperaturerhöhung stellt das Meßsignal dar [10].

Mikrostrukturierte Pellistoren haben den Vorteil, daß sie mit sehr geringer Leistungsaufnahme arbeiten. Ein Pellistor mit Silizium-Planar-Technologie mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membran und Pt-Heizer benötigt bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  eine Leistung von nur 40mW [11].

Nachteilig beim Pellistor ist die Tatsache, daß er nur für den Nachweis reduzierbarer Gase geeignet ist, sowie die geringe Empfindlichkeit und mangelnde Selektivität [12].

In elektronischen Nasen werden Pellistoren im kalorimetrischen Modul des Systems MOSES II eingesetzt [8].

### **2.2.1.3 Schwingquarze**

Schwingquarze sind massenempfindliche Sensoren, die auch unter anderen Namen, wie Quarzmikrowaagen, SAW- (Surface Acoustic Wave) oder BAW- (Bulk Acoustic Wave) Sensoren bekannt sind.

Sie sind neben den Halbleitersensoren (siehe Kap. 2.2.1.4) die am häufigsten eingesetzten Sensoren für elektronischen Nasen.

Schwingquarzsensoren werden mit Hilfe einer Schwingschaltung in resonante Schwingungen - üblicherweise im Megahertzbereich - gebracht. Das Funktionsprinzip dieser Sensoren beruht darauf, daß geringe Massenänderung bei der Adsorption von Molekülen zur



Für typische Materialkonstanten ergibt sich für BAW-Sensoren

$$\Delta f = 2,3 \cdot 10^6 \cdot \frac{F^2 \cdot \Delta m}{A}$$

und für SAW-Sensoren

$$\Delta f = 1,3 \cdot 10^6 \cdot \frac{F^2 \cdot \Delta m}{A}$$

Die relative Sensitivitätserhöhung bei Benutzung von SAW-Sensoren im Gegensatz zu BAW-Sensoren ist gegeben durch

$$\frac{F_{SAW}^2}{F_{BAW}^2}$$

Für reale Systeme reduziert sich jedoch dieser theoretische Vorteil auf [16] :

$$\sqrt{\frac{F_{SAW}}{F_{BAW}}}$$

Das heißt bei einer typischen SAW Frequenz von 400 MHz und einer BAW Frequenz von 5MHz ergibt sich eine um den Faktor 8,9 bessere Empfindlichkeit für das SAW.

Der Nachteil der SAW Sensoren liegt darin, daß die zu verwendende Elektronik aufgrund der höheren Frequenz sehr viel aufwendiger wird.

Im Vorfeld dieser Arbeit wurden von Traxler [14] Messungen von Aromastoffen mit einem BAW System durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß das System hinsichtlich der Selektivität die gewünschten Anforderungen erfüllte. Da die Sensitivität jedoch nicht für den realen Einsatz bei der Überwachung von Lebensmitteln ausreichte, wurde das BAW System in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Dennoch finden BAW und SAW Sensoren Einsatz in elektronischen Nasen und sind aufgrund der vielfältigen Beschichtungsmöglichkeiten als wichtigste Alternative zu den in dieser Arbeit untersuchten Halbleitersensoren zu sehen.

Schwingquarz-Sensoren findet man in den elektronischen Nasen SAGAS, wo 433 MHz SAW Sensoren der Firma Siemens verwendet werden oder als BAW Sensoren in der elektronischen Nase LTE 44, die vom Lehrstuhl für technischen Elektronik der TU-München entwickelt wurde.

#### 2.2.1.4 Halbleitergassensoren

Halbleitergassensoren arbeiten nach dem Prinzip der Erhöhung bzw. Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund der veränderten Konzentration freier Elektronen im halbleitenden Material bedingt durch Chemisorption von Donatortyp bzw. Akzeptortyp-Molekülen an der Oberfläche sowie nachfolgender katalytischer Reaktion [9].

Die Sensoren bestehen aus einer Trägerkeramik aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , auf deren Unterseite eine Platin-Heizwendel zur Temperierung des Substrates (je nach Beschichtung wird der Sensor auf eine Arbeitstemperatur im Bereich von  $150^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$ ) aufgebracht ist. Auf der Oberseite des Substrates befinden sich zwei Platin Meßelektroden, über die das eigentliche Metalloxid aufgebracht wird. Zwischen diesen Elektroden wird der elektrische Leitwert gemessen, der als Sensorsignal dient. Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau eines Metalloxidsensors :

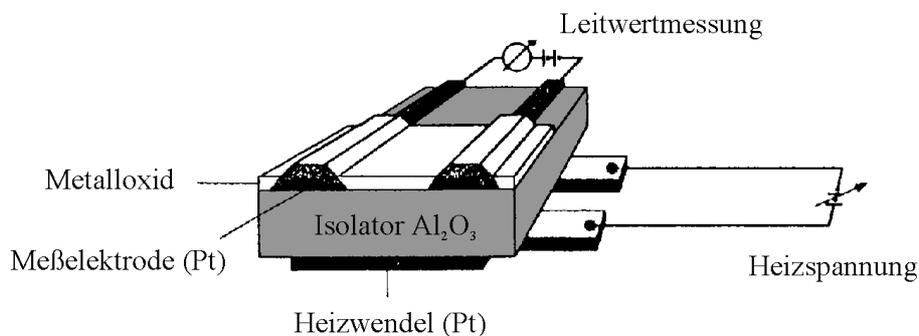


Abbildung 5 : Schematische Darstellung eines Metalloxidsensors (aus [12])

Bei der Reaktion eines Gases mit der Sensoroberfläche kommt es im ersten Schritt zu einer Bindung des Gasmolekülen an die Oberfläche. Je nach Energie dieser Bindung unterscheidet man zwei Typen :

#### Physisorption :

Hierbei handelt es sich um eine schwache Wechselwirkung zwischen Teilchen und Sensor, wie z.B. van der Waals Bindungen. Die Stärke der Bindung zwischen Oberfläche und nachzuweisendem Molekül beträgt weniger als 50 kJ / Mol [31]. Sensoren die nach dem Prinzip der Physisorption messen, arbeiten meist bei tiefen Temperaturen und messen Veränderungen in der Masse oder der Dieletrizitätskonstanten. Die meist verbreiteten Sensoren dieser Art sind Feuchtesensoren

Die Physisorption bildet jedoch auch oft die Vorstufe zum zweiten Typ von Oberflächenreaktion, der Chemisorption.

#### Chemisorption :

Unter der Chemisorption versteht man die feste chemische Bindung von Molekülen auf der Oberfläche eines Sensors, der eine chemische Reaktion folgt. Die Bindungsenergie beträgt hierbei mehr als 50 kJ / Mol. Die Chemisorption führt zu Veränderungen im Bereich der Leitfähigkeit des Sensormaterials. Das Prinzip wird am Beispiel der Reaktion von NO am Katalysator einer Sensoroberfläche verdeutlicht : die NO Moleküle adsorbieren am Katalysator und werden dort dissoziiert und atomar gebunden. In dieser Form können die Moleküle Reaktionen eingehen, die in der Gasphase wegen der zu hohen Aktivierungsenergie nicht möglich sind. In einer Oberflächenreaktion entstehen  $N_2$  und  $O_2$ , die schließlich von der Oberfläche desorbieren und den Prozeß abschließen[12].

Nähert sich ein Teilchen der Oberfläche, so verringert sich seine Energie, wenn es in das erste Potentialminimum kommt, das der Physisorption entspricht. Oft brechen Moleküle auseinander, wenn sie in den chemisorbierten Zustand übergehen; dabei nimmt die Energie zunächst wieder zu, sinkt dann aber stark ab, wenn die Bindung zwischen dem Adsorbat und Substrat voll ausgebildet ist. Auch wenn die Teilchen bei der Adsorption nicht auseinanderbrechen, kann zuerst ein Anstieg der potentiellen Energie erfolgen, bevor die

Adsorbat-Substrat-Bindung ausgebildet ist. Man erwartet deshalb allgemein, daß zwischen dem Minima der potentiellen Energie für die Physisorption und die Chemisorption eine Energieschwelle liegt, die allerdings sehr niedrig sein kann [53].

Die Theorie der Gas-Absorption und anschließenden Reaktion auf dem Metalloxidsensor soll im folgenden am Beispiel der Reaktion von CO auf einer SnO<sub>2</sub> Oberfläche erklärt werden :

in reiner Luft wird Sauerstoff an der SnO<sub>2</sub> Oberfläche absorbiert. Der Sauerstoff entzieht dem SnO<sub>2</sub> freie Elektronen, so daß eine Potentialsperrbarriere an den Korngrenzen entsteht. Diese Potentialsperrbarriere begrenzt den Elektronenfluß, was zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes führt (Abbildung 6, links). Somit stellt sich an Luft ein bestimmter, von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängiger, Grundwiderstand ein.

Wenn der Sensor einem Gemisch aus Luft und CO ausgesetzt wird, so absorbiert die SnO<sub>2</sub> Oberfläche das CO, welches mit dem ionosorbierten Sauerstoff reagiert (Abbildung 6, mitte).

Diese Reaktion reduziert die Potentialgrenze und gestattet einen leichteren Elektronenfluß, wodurch sich der elektrische Widerstand verringert, was sich als Meßsignal widerspiegelt (Abbildung 6, rechts).

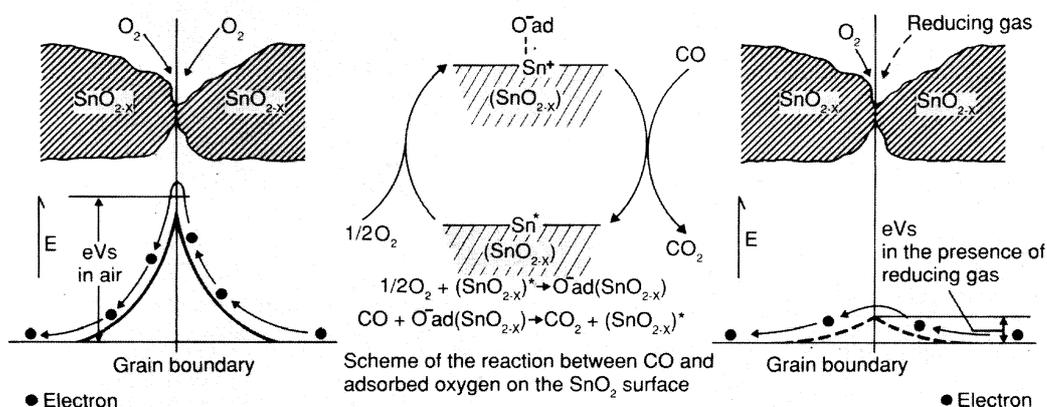


Abbildung 6 : Theorie der Gas-Absorption (aus [17])

Die Empfindlichkeit gegenüber schwach adsorbierenden Gasen, wie z.B.  $H_2$  oder  $CH_4$  wird durch Edelmetallzusätze deutlich gesteigert : so hat z.B.  $H_2$  einen um Größenordnungen höheren Haftkoeffizienten auf Palladium (Pd). Das  $H_2$  Molekül dissoziiert auf der Edelmetalloberfläche und wandert zur Grenzlinie Pd-SnO<sub>2</sub> (spillover effect). Dort findet dann die eigentliche Reaktion statt, die zur Veränderung der Leitfähigkeit führt [21].

Für eine weiterführende Darstellung der vielfältigen Nachweismechanismen bei Halbleitergassensoren sei auf die Literaturstellen [18] bis [21] verwiesen.

Halbleitergassensoren finden in sehr vielen elektronischen Nasen Anwendung. Hier sind beispielsweise die Geräte FOX 2000 der Firma Alpha MOS oder das Gerät MOSES II zu nennen.

Die wesentlichen Vorteile von Halbleitergassensoren, die den Ausschlag dafür gaben, sie im Rahmen dieser Arbeit ausgiebig zu untersuchen sind :

- Vielseitige Modifikationsmöglichkeiten durch Katalysatoren und Mischoxide
- Leichte Präparation von Sensoren
- Preisgünstige Substrate
- Oberflächentemperatur als effektiver Parameter zur Veränderung der Selektivität

### 2.2.2 Struktur von Metalloxidoberflächen

Bevor die wichtigsten Strukturtypen der Metalloxide im Detail vorgestellt werden, soll zunächst ein allgemeiner Überblick über physikalische Eigenschaften, die chemische Bindung und die wichtigsten strukturbestimmenden Faktoren gegeben werden. Die meisten Metalloxide etwa bis zur Oxidationsstufe +4 bilden echte Ionenkristalle (und damit demnach dreidimensional zu beschreibende Verbände). Bei den Übergangsmetalloxiden höherer Oxidationsstufen finden sich dann eher kovalent aufgebaute Verbindungen mit

niederdimensionalen Verbänden. Beispiele hierfür sind molekulare Verbindungen wie  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  oder  $\text{RuO}_4$ , Kettenstrukturen wie  $\text{CrO}_3$  und Schichten in  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Nicht nur strukturell sondern auch aufgrund der physikalischen Eigenschaften sind die Metalloxide damit bei weitem keine einheitliche Klasse. Beispielsweise variieren die Schmelzpunkte von sehr hochschmelzenden Verbindungen wie z.B.  $\text{HfO}_2$  (Schmelzpunkt :  $2800^\circ\text{C}$ ) und den molekularen Phasen wie z.B.  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  (Schmelzpunkt :  $6^\circ\text{C}$ ) stark. Auch die elektrischen Eigenschaften reichen von Isolatoren ( $\text{MgO}$ ) bis zu guter metallischer Leitfähigkeit ( $\text{ReO}_3$ ). Viele Übergangsmetalloxide zeigen darüber hinaus interessante physikalische Eigenschaften: Z.B. sind  $\text{EuO}$  und  $\text{CrO}_2$  ferromagnetisch, viele Übergangsmetall-Oxide MO zeigen anormales elektrisches und magnetisches Verhalten (z.B.  $\text{NiO}$ ). Aufgrund dieser Eigenschaften finden viele Oxide ausgedehnte technische Verwendung (z.B.  $\text{CrO}_2$  für Magnetbänder). Aber auch als Grundstoffe in der Großindustrie sind Metalloxide von sehr großer Bedeutung. Beispiele hierfür sind die Verwendung als Pigmente (z.B.  $\text{TiO}_2$ ), Füllstoffe oder Absorber-Materialien (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

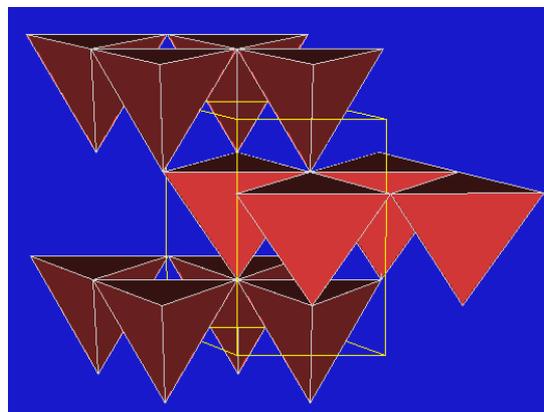
Die überwiegende Zahl binärer Metalloxide (bis etwa zur Oxidationsstufe +4) sind mehr oder weniger ionisch aufgebaute Verbindungen. Ionische Verbindungen werden durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten; die Anionen sind von Kationen umgeben und umgekehrt. Eine große elektrostatische Anziehung, d.h. eine große Gitterenergie wird dabei durch hohe Koordinationszahlen erreicht. Kontakte der Anionen bzw. Kationen untereinander sollten minimal, Kontakte zwischen Anionen und Kationen maximal sein. Gleichzeitig muß lokale elektrostatische Neutralität erreicht sein [52].

Im folgenden werden für zwei wichtige Metalloxide (der Typ MO, wie z.B.  $\text{ZnO}$  und der Typ  $\text{MO}_2$ , wie z.B.  $\text{SnO}_2$ ) die Strukturen diskutiert :

- **MO - Typ**

Ein großer Teil der Metalloxide MO läßt sich über dichteste Packungen erklären. Bei kleinen Kationen bzw. bei begünstigtem tetraedrischem Ligandenfeld erfolgt die Füllung der Hälfte der Tetraederlücken, wobei allerdings von den beiden möglichen Strukturtypen (Zinkblende: fcc-Basis, Wurtzit: hcp-Basis) z.B. in  $\text{BeO}$  und  $\text{ZnO}$  nur der Wurtzit-Typ vorkommt ( $\text{CN}(\text{O})=\text{CN}(\text{M})=4$ ).

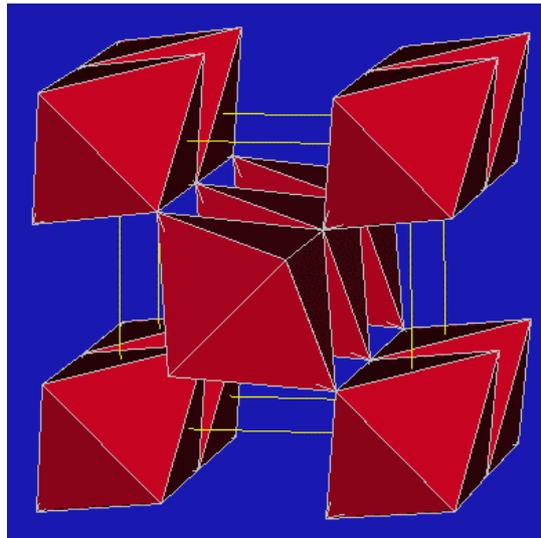
Die meisten 1:1-Oxide besitzen Kochsalzstruktur, ( NaCl-Typ) d.h. es liegt eine fcc-Packung der Oxid-Ionen, in der alle Oktaederlücken mit Kationen M besetzt sind. Die Oxide von Mg, Ca, Sr, Ba, Cd und Eu zeigen dabei volle NaCl-Symmetrie, während bei den Übergangsmetalloxiden (Ti-Ni) Abweichungen von der vollen Symmetrie auftreten. Diese Abweichungen sind z.B., daß die kubische Symmetrie nur bei höherer Temperatur erreicht wird und bei niedrigeren Temperaturen eine rhomboedrische Verzerrung (z.B. FeO, NiO, MnO) oder tetragonale Verzerrung (CoO) vorliegt [52].



**Abbildung 7 : Kristallstruktur vom Wurzit Typ (aus [52]).**

- **MO<sub>2</sub> - Typ**

Der Rutil-Typ ist der wichtigste Strukturtyp bei den MO<sub>2</sub>-Oxiden der Übergangsmetalle. Die Oxidionen bilden eine annähernd hexagonal dichte Kugelpackung, in der die M-Kationen die Hälfte der Oktaederlücken besetzen. Die TiO<sub>6</sub>-Oktaeder sind über zwei Kanten miteinander zu linearen Ketten verknüpft, die wiederum über Ecken dreidimensional vernetzt sind (CNO = 3). Diesen Strukturtyp bilden die Übergangsmetalloxide von Ti bis Mn (beta-MnO<sub>2</sub>), von Nb bis Co und von Ta bis Pt. Außerdem kristallisieren GeO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> (Kassiterit, Zinnstein) sowie PbO<sub>2</sub> in diesem Typ [52].



**Abbildung 8 : Kristallstruktur vom Rutil Typ (aus:[52])**

### 2.2.3 Absorption an Grenzflächen und deren Folgereaktionen

Zur Theorie der Oberflächenreaktionen sind eine große Anzahl von Veröffentlichungen zu finden. Die Autoren stützen sich entweder auf Computersimulationen der Reaktionen, Erarbeiten Ihre Modelle aufgrund experimenteller Daten, wie z.B. XPS Untersuchungen oder Messungen mit Massenspektrometern, wie dies z.B. von F.Becker, D.Kohl, et.al. mit Methan auf  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [46] oder B.Frühberger, M.Grunze und D.J.Dwyer mit  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{WO}_3$  [41] durchgeführt wurde. Solche Untersuchungen führen zu einer sehr genauen Aufschlüsselung der Reaktionswege, sind jedoch sehr zeitaufwendig. In anderen Artikeln werden Modelle lediglich aufgrund der gewonnenen experimentellen Messdaten postuliert. Diese Modelle sind nicht unbedingt durch Theorien abgesichert und begründen sich meist auf der experimentellen Erfahrung der Arbeitsgruppe. Im folgenden soll eine kurze Übersicht über verschiedene Oberflächenreaktionen gegeben werden.

### 2.2.3.1 Theoretisches Modell und experimentelle Daten zur Reaktion von Methan und Ethanol auf SnO<sub>2</sub> Oberflächen in Abhängigkeit von der Korngröße

R.Lalauze et.al. betrachteten in Ihrem Artikel „High-sensitivity material for gas detection“[42] den Einfluß morphologischer Aspekte, wie der Korngröße auf das elektrische Signal eines SnO<sub>2</sub> Sensors. Da die verwendeten Sensormaterialien meist in polykristalliner Form vorliegen, spielen die Korngrenzen eine wesentliche Rolle im Verständnis der elektrischen Leitfähigkeit. In der folgenden Abbildung wird die Sensoroberfläche als eine Reihenschaltung mehrerer Widerstandselemente dargestellt, die das Verhalten der einzelnen Körner veranschaulichen sollen. Der Stromfluß durch die Sensoroberfläche wird nun durch verschiedene Effekte, in Abhängigkeit der verschiedenen Widerstände und Kapazitäten beeinflusst.

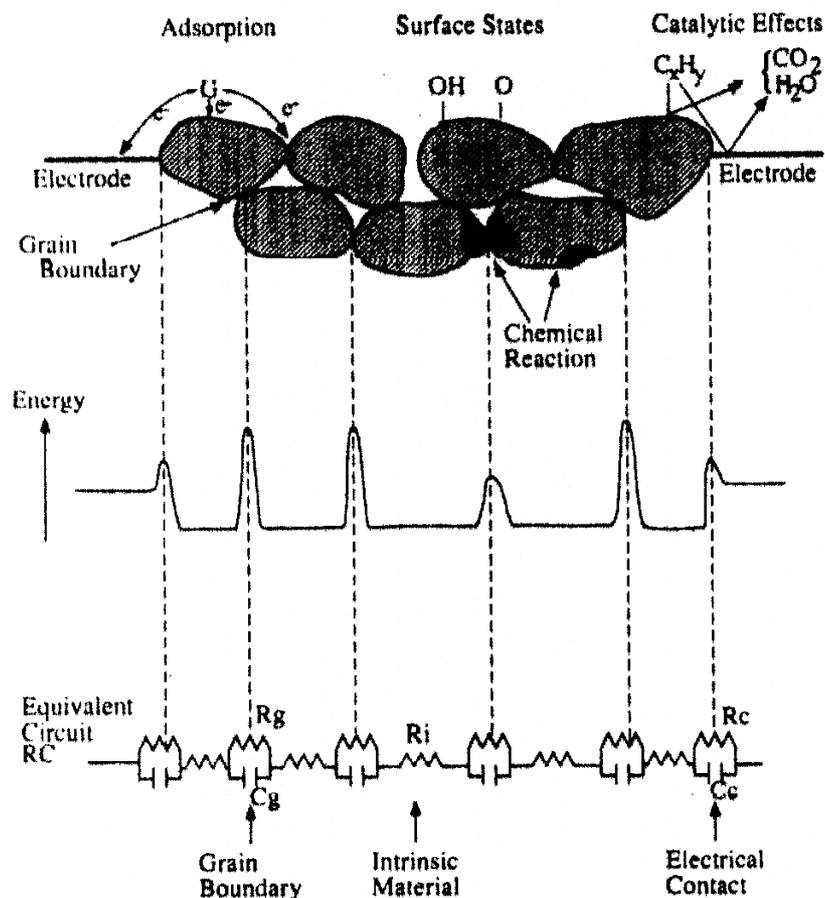


Abbildung 9 : Elektrischer Schaltkreis als Modell für einen polykristallinen Sensor

Die Eigenschaften der auf der Oberfläche stattfindenden Prozesse wird wesentlich durch die Temperatur beeinflusst. Die Kurven der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur werden hier am einfachen Modell erläutert : man betrachtet eine Oberfläche, bestehend aus zwei Widerständen R1 und R2 mit den elektrischen Leitfähigkeiten G1 und G2.

$$G_1 = A \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{E_1}{R \cdot T}\right)$$

$$G_2 = \frac{B}{T}$$

Als Überlagerung dieser Kurven ergibt sich die Leitfähigkeit G zu :

$$G = f(T) = \frac{G_1 \cdot G_2}{G_1 + G_2}$$

In einer Computersimulation wurde die oben angegebene Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt, wobei anzumerken ist, daß die Position und die Intensität des Maximums der Leitfähigkeit direkt von der Aktivierungsenergie  $E_1$  des betrachteten Problems abhängt, wie in der folgenden Abbildung dargestellt ist :

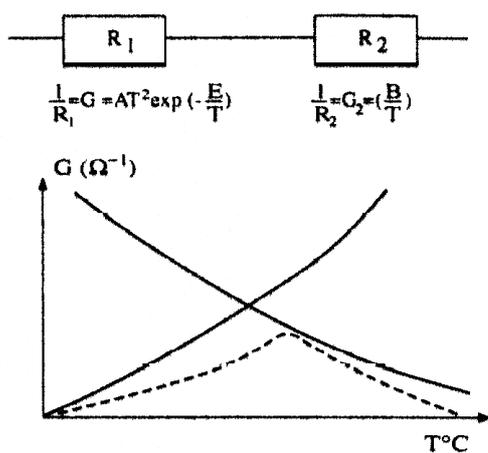


Fig. 2. Electrical conductance of a two resistor system with  $G_1 = AT^2 \exp(-E_1/RT)$  and  $G_2 = B/T$ .

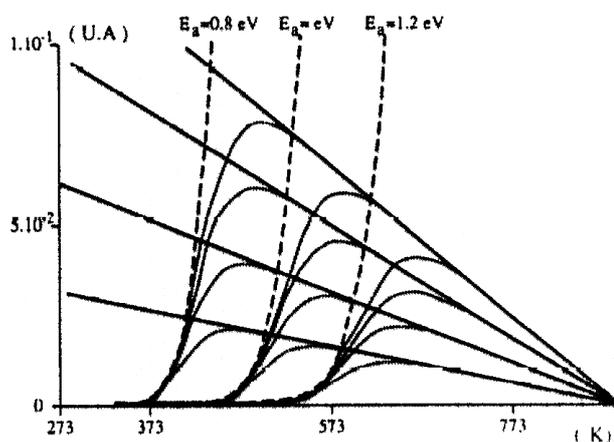
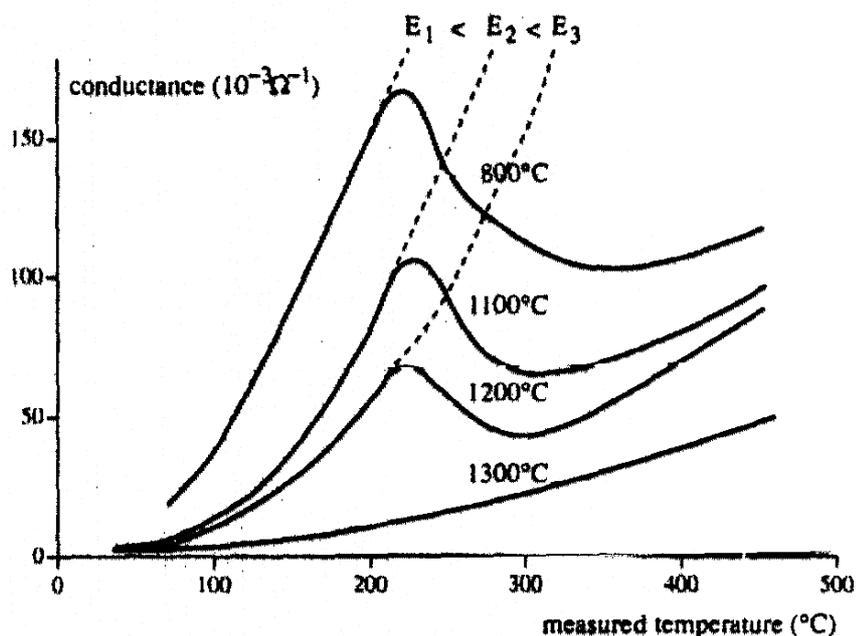


Abbildung 10 : Modell eines einfachen elektrischen Schaltkreises (oben) und Computersimulation der Leitfähigkeitsfunktion für verschiedene Aktivierungsenergien

Der Einfluß der Temperatur hängt zum einen von den Materialeigenschaften und der Struktur der Oberfläche, zum anderen natürlich von den spezifischen Sensitivitäten der verwendeten Oberflächenmaterials ab. In der Arbeit von R.Lalauze et.al. wurde das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen (Temperaturanstieg von  $10^\circ C/min$ ) beim Angebot von Methan und Ethanol untersucht. Trägt man die relative Leitfähigkeit gegen die Temperatur für verschiedene Korngrößen (hier dargestellt in Form der Temperatur, mit der der Sensor getempert wurde :  $800^\circ C =$  niedrige Temperatur  $\rightarrow$  kleine Körner,  $1100^\circ C$ ,  $1200^\circ C =$  mittlere Temperaturen  $\rightarrow$  mittelgroße Körner,  $1300^\circ C =$  hohe Temperatur  $\rightarrow$  große Körner, vgl. auch Tabelle 4) auf, so erhält man folgende Darstellung :



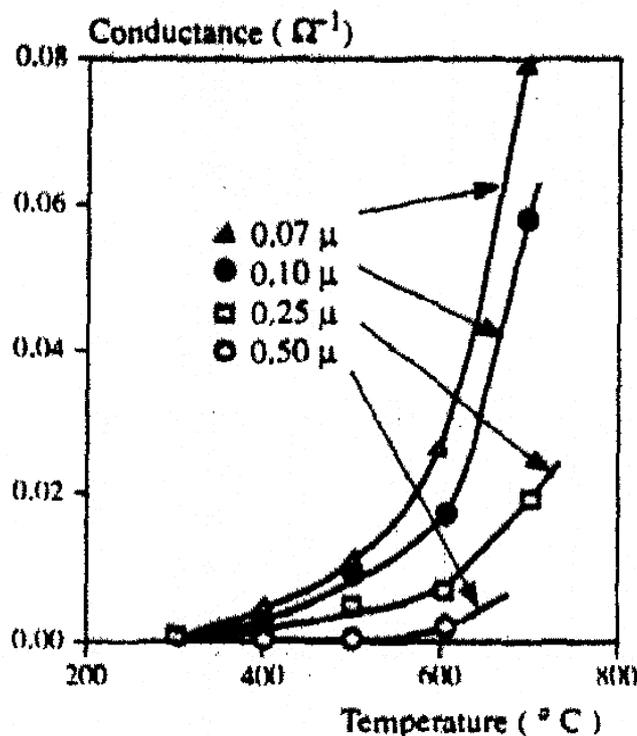
**Abbildung 11 : Elektrische Leitfähigkeit beim Angebot von 100ppm Ethanol als Funktion der Arbeitstemperatur und verschiedenen Temper-Temperaturen**

Man erkennt, daß die Kurven für  $G=f(T)$  nicht unbedingt monoton ansteigen, sondern in Abhängigkeit von der Korngröße (dargestellt durch die Tempertemperatur an jeder Kurve) unterschiedliche peaks aufweisen. Die folgende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen Tempertemperatur und Korngröße :

Tempertemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Durchschnittliche Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]
<1100	<0,1
1100	0,16
1200	0,24
1300	0,55
1400	1,44

**Tabelle 4 : Zusammenhang zwischen Tempertemperatur und Korngröße**

Man erkennt, daß Potentialbarrieren an den Korngrenzen einen wesentlichen Einfluß ausüben, indem sie die elektrische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen einschränken. In Abhängigkeit der Korngröße tritt eine Zunahme der Leitfähigkeit ab einer bestimmten Temperatur ein. Bei den sehr großen Körnern (1300°C) tritt dieser Effekt nicht auf. Mit Methan wurden ähnliche Ergebnisse erzielt, wobei die Steilheit der sich ergebenden Peaks wesentlich größer ist, als beim Ethanol. In der Abbildung 12 sieht man die gleiche Auftragung, wie sie in Abbildung 11 für Ethanol erfolgte (In Abbildung 12 sind die Korngrößen direkt angegeben und nicht, wie in Abbildung 11 über den Umweg der Tempertemperatur).

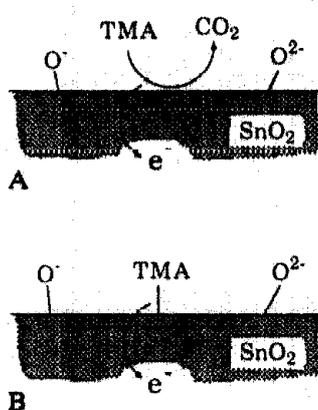


**Abbildung 12 : Elektrische Leitfähigkeit beim Angebot von 1000ppm Methan als Funktion der Arbeitstemperatur und verschiedenen Korngrößen**

Die unterschiedlichen Kurvenverläufe lassen darauf schließen, daß es sich bei Methan und Ethanol um unterschiedliche Mechanismen von Oberflächenreaktionen handelt, wobei der Einfluß des beobachteten Korngrenzeneffekts beim Ethanol größer ist, als beim Methan.

### 2.2.3.2 Modell für die Oberflächenreaktion von Trimethylamin (TMA) SnO<sub>2</sub> Schichten mit Beimischungen von anderen Metallen

Der Einfluß von Beimischungen aus La und den Übergangsmetallen Cr, Cu, Mn, etc. zu einem SnO<sub>2</sub> Sensor wurde anhand des elektrischen Signals beim Angebot von Trimethylamin (TMA) untersucht. Für die Reaktion wurden zwei mögliche Mechanismen aufgestellt, die in Abbildung 13 dargestellt sind :



**Abbildung 13 : Zwei mögliche Mechanismen, A und B, für die Leitwertänderung : A, Entfernung von adsorbiertem Sauerstoff; B, Adsorption von TMA mit Elektronenübergang von TMA zum SnO<sub>2</sub> Sensor**

Im Mechanismus A wird der Anstieg der Leitfähigkeit durch die Desorption von negativ geladenem Oberflächensauerstoff verursacht, der bei der Reaktion des TMA entsteht. Bei dieser Reaktion verbleiben am SnO<sub>2</sub> die eingefangenen Elektronen und eine Abnahme an adsorbiertem Sauerstoff.

Im zweiten Mechanismus B, ist der Hauptgrund für den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit die elektronenabgebende Adsorption und Desorption von TMA.

Würde Mechanismus A ablaufen, so bliebe die Leitfähigkeit bei Rückstellung von einer N<sub>2</sub>+TMA Atmosphäre in eine reine N<sub>2</sub> Atmosphäre gleich, da kein neuer Sauerstoff adsorbiert werden kann. Da dies nicht der Fall ist, sondern die Leitfähigkeit beim Umschalten zwischen N<sub>2</sub>+TMA und reiner N<sub>2</sub> Atmosphäre wieder auf den Ausgangswert vor dem TMA Angebot wechselt, liegt der Schluß nahe, das Mechanismus B abläuft.

Um die Sensitivität von SnO<sub>2</sub> zu verändern, wurden Beimischungen von 5% anderer Metalle zugefügt. Dabei ergaben sich folgende Sensitivitäten :

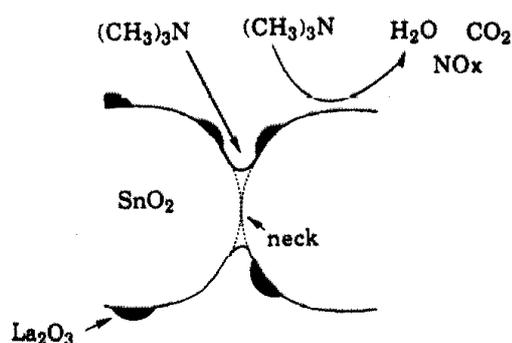


Y.Nishizaka et.al. erkannten, daß der Trend dahin geht, daß die Metalle, deren zugehörige Metalloxide eine hohe Aktivität zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen aufwiesen, zu einer Verringerung der Sensitivität führten. Dies lies vermuten, daß eine Steigerung der Sensitivität durch Beimischung anderer Metalle durch die Unterdrückung der katalytischen Aktivität der Oxidation von TMA erreicht wird. Ähnliche Ergebnisse wurden auch an einem ZnO Sensor für CO und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> festgestellt [51]. Um dies zu verifizieren wurden die katalytischen Aktivitäten für die TMA Oxidation bestimmt :

Sensor	Umsatzrate [10 <sup>-5</sup> mol h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	Max. Sensitivität
SnO <sub>2</sub>	6,8	16
La/SnO <sub>2</sub>	3,0	95
Cr/SnO <sub>2</sub>	10,5	1

**Tabelle 5 : Umsatzraten der TMA Oxidation**

Unter Annahme von Mechanismus B ist es möglich, daß die Beimischung von La die Sensitivität durch Erhöhung der Adsorption von TMA begünstigt. Unter der Annahme, daß die elektrische Leitfähigkeit im wesentlichen durch die Korngrenzen bestimmt wird, ergibt sich folgendes Modell :



**Abbildung 14 : Modell des Reaktionsmechanismus für einen La/SnO<sub>2</sub> Sensor**

Durch die Beimischung von La ist die innere Oberfläche der Korngrenze teilweise mit  $\text{La}_2\text{O}_3$  bedeckt und wird somit inaktiv für die Oxidation von TMA. Dadurch, daß die Oxidation verhindert wird, können mehr TMA Moleküle die Korngrenze erreichen, wodurch die Anzahl der adsorbierten TMA Moleküle steigt und somit mehr Adsorptionen und Desorptionen stattfinden, wodurch die Anzahl der dabei abgegebenen Elektronen größer ist [45].

### 2.2.3.3 Adsorption und Reaktion von Ethylen und Propylen

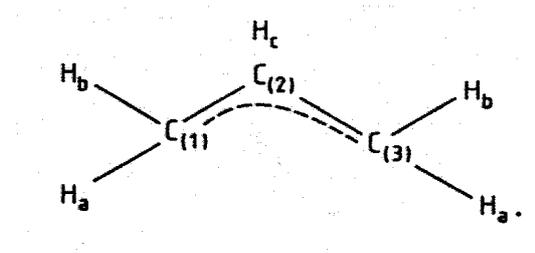
Die Adsorption von Ethylen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) auf Metalloxidoberflächen geht bereits bei Raumtemperatur sehr schnell und reversibel vor sich (die Energie beträgt  $35\text{kJ/mol}$  für NiO und liegt für ZnO knapp darüber). Deshalb vermutete man lange Zeit, daß es sich um einen Physisorptionsprozess handeln könne [47].

V.F. Kiselev und O.V.Krylov [47] fanden heraus, daß es sich jedoch nicht um eine Physisorption, sondern um eine sehr schwache Chemisorption handelt.

Das Ethylen bildet eine  $\pi$ -Bindung zur Metalloxidoberfläche, deren Stabilität aus der Wechselwirkung der unbesetzten pz und  $d_{z^2}$  Orbitale des Metalls mit den besetzten Orbitalen des Ethylen (d.h. die freien Elektronen des Ethylen wechselwirken mit den freien Plätzen im 3d Orbital des Nickel), sowie der Wechselwirkung der antibindenden Zustände resultiert.

Mit Hilfe von IR-Spektroskopischen Untersuchungen fanden V.F. Kiselev und O.V.Krylov heraus, daß ein Großteil des bei Raumtemperatur adsorbierten Ethylen bei Temperaturen über  $150^\circ\text{C}$  in Form verschiedener Kohlenwasserstoffe und oxidierte Komponenten desorbiert und nur ein Bruchteil des adsorbierten Ethylens bei ca.  $110^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}$  den  $\pi$ -Komplex auflöst und wieder desorbiert.

Propylen ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) kann reversibel und irreversibel an Metalloxide gebunden werden. Die reversible Bindung basiert ebenfalls auf der Ausbildung eines  $\pi$ -Komplexes, wie beim Ethylen. Die irreversible Bindung entsteht durch die Bildungen eines s.g.  $\pi$ -allyl-Komplexes, der im folgenden dargestellt ist :



**Abbildung 15 :  $\pi$ -allyl-Komplex**

Das NMR Spektrum zeigte zwei Protonen H<sub>a</sub> und zwei Protonen H<sub>b</sub>, wobei H<sub>a</sub> näher am Metall lokalisiert sind, als H<sub>b</sub>. Ebenso ist das zentrale Kohlenstoffatom C2 näher am Metall, als C1 und C3. Im Komplex  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$  wurde der Winkel zwischen der Ebene des  $\pi$ -allyl und dem Rhomboäder Pd-Cl,Cl-Pd zu  $112^\circ$  bestimmt.

Die Stabilität dieses  $\pi$ -allyl-Komplexes steigt mit den Elementen innerhalb einer Gruppe an, z.B.



Die Bildung eines  $\pi$ -allyl-Komplexes bei der Adsorption von Propylen auf ZnO gilt ebenfalls als gesichert [47].

#### 2.2.4 Arbeiten anderer Forschungsgruppen zu verwandten Themen

In diesem Kapitel soll in Form kurzer Zusammenfassungen auf die Arbeiten anderer Forschungsgruppen eingegangen werden, die sich mit ähnlichen Themenkomplexen beschäftigt haben. Diese Übersicht dient der Vergleichbarkeit der eigenen Ergebnisse, sowie der Abschätzung des wissenschaftlichen Stellenwertes dieser Arbeit.

In der folgenden Tabelle ist eine Auswahl relevanter Arbeiten erwähnt, die kurz wiedergegeben werden :

Autor	Zitat Nr.	Chemikalien	Sensoren	Inhalt
J.Yu, G.Choi	26	CO	SnO <sub>2</sub> /ZnO	Verbesserung des Mischoxidsensors
B.Hievert, et.al.	39	Aldehyde Ketone Alkohole Terpene	SnO <sub>2</sub>	Die GC-Sensor-Kopplung wird als gute Methode zum Sensor Screening erachtet. Der SnO <sub>2</sub> Sensor hat ein gutes Potential zum Nachweis von Aromastoffen.
K.Suzuki T.Takada	40	Alkohole Alkane	SnO <sub>2</sub> + PbO, WO <sub>3</sub> , etc.	Beimischungen anderer Metalloxide verändern die Sensitivitätseigenschaften durch Änderung der Oxidationsaktivität, Filterwirkung und katalytische Effekte
K.Fukui	43	Ca.70 verschiedene organische Aromastoffe	SnO <sub>2</sub> + CaO	Einfluß von Kettenlänge, Sättigungsgrad, Elektronegativität und Anzahl der Methylgruppen auf das Sensorsignal

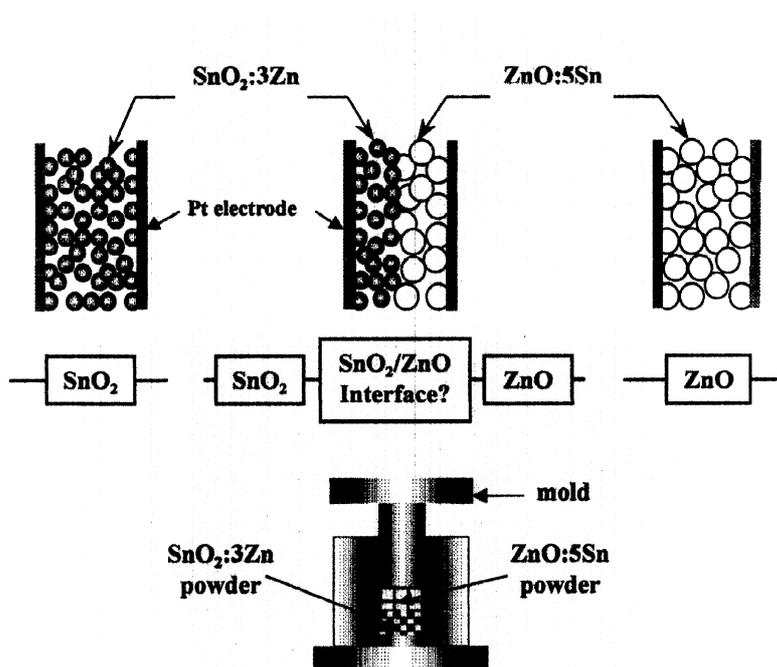
**Abbildung 16 : Übersicht über die Arbeiten anderer Gruppen**

In den folgenden Abschnitten werden die Inhalte der erwähnten Arbeiten kurz erläutert. Die Sortierung erfolgt nach der Zitatnummer, welche auch im Literaturverzeichnis wiederzufinden ist.

[26]

Yu und Choi fanden heraus, daß ZnO und CuO Mischoxidsensoren eine höhere Sensitivität zu CO hatten, als reines ZnO [24]. Außerdem konnten sie zeigen, daß Mischoxidsensoren aus SnO<sub>2</sub> und ZnO ebenfalls eine erhöhte Sensitivität aufweisen. Sie führen diesen Effekt auf die Korngrenzen zwischen SnO<sub>2</sub> und ZnO zurück[25].

In einer neueren Veröffentlichung konnten sie die Selektivität von Mischoxidsensoren aus  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZnO}$  gegenüber  $\text{CO}$  noch verbessern, indem sie Heterokontakte aus den beiden Metalloxiden herstellten. Hierbei wird eine Lage mit 5 mol%  $\text{SnO}_2$  dotiertem  $\text{ZnO}$  auf eine Lage aus 3 mol%  $\text{ZnO}$  dotiertem  $\text{SnO}_2$  gepreßt und anschließend getempert [26]. Während des Temperprozesses entstehen dabei in der Grenzschicht zwischen beiden Lagen die Heterokontakte aus  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZnO}$ , wie in der folgenden Abbildung zu sehen ist :



**Abbildung 17 : Schematische Ansicht der Herstellung der  $\text{SnO}_2:3\text{Zn}/\text{ZnO}:5\text{Sn}$  hetero-contact Oberflächen**

Durch Variation der Schichtdicken konnte gezeigt werden, daß dünnere Proben höhere Sensitivität aufweisen, als Proben mit dicken Lagen. Yu und Choi folgerten daraus, daß der Grenzbereich zwischen  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZnO}$ , der bei den dünnen Proben einen größeren prozentualen Anteil am Gesamtvolumen hat, den Einfluß auf die Verbesserung der Sensitivität ausmacht [26].

[39]

B. Hivert et.al. führten Messungen mit einem experimentellen Aufbau durch, der den HRGC/SOMMSA System ähnelt. Auch sie erkannten, daß durch die Verwendung eines GC und der Ausnutzung der Trenneigenschaften wesentlich mehr experimentelle Daten in relativ kurzer Zeit gewonnen werden konnten.

Sie untersuchten ähnliche Substanzen, die auch in dieser Arbeit untersucht wurden :

Hexanal	Aldehyd
2-Heptanon	Keton
Phenyl-2-ethanol	Alkohol
Limonen	Terpen
Benzaldehyd	Aromat mit Aldehyd in der Seitenkette

Sie führten Untersuchungen mit SAW und halbleitenden Metalloxidsensoren durch und erkannten ebenfalls die Qualitäten von SnO<sub>2</sub> für den Nachweis der oben erwähnten Chemikalien, die für die Lebensmittelchemie relevant sind. Außerdem kamen Sie zu dem Schluß, daß die Methode der GC-Sensor-Kopplung sehr gut geeignet ist, um größere Datenbasen zu erstellen, wie sie z.B. bei Screening Verfahren von Sensormaterialien benötigt werden.

[40]

K.Suzuki und T.Takada untersuchten den Einfluß von Tempertemperatur, Kritallgröße und Oberfläche auf das Sensorsignal. Hierbei variierten Sie auch Tempertemperatur und damit die Korngröße auf einer SnO<sub>2</sub> Oberfläche. Sie fanden heraus, daß sich bei einer Tempertemperatur von 1200°C eine Korngröße von 53 nm ergab, welches im Bezug auf Sensitivität und elektrischem Widerstand als optimal erachtet wurde.

Beimischungen von PbO zu SnO<sub>2</sub> brachte den Effekt, daß die Sensitivität auf Alkohole (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) anstieg und die Sensitivität auf Alkane (i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) abnahm. K.Suzuki und T.Takada

vermuteten, daß die Oxidationsaktivität von  $\text{SnO}_2$  durch den Zusatz von  $\text{PbO}$  verringert wird, was erklärt, daß die Sensitivität auf das stabilere Alkan zurückgeht.

Neben der Beimischung von  $\text{PbO}$  wurden auf einige  $\text{SnO}_2$  Sensoren eine zweite Schicht aus  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  oder  $\text{MoO}_3$  aufgebracht. Diese Schicht wirkt vermutlich sowohl als Filter, hat aber auch katalytische Eigenschaften, was die Sensitivität auf einige Substanzen positiv beeinflusste. Beispielsweise erhöhte eine Schicht aus  $\text{ZnO}$  die Sensitivität auf Aldehyde und Ketone, während eine Schicht aus  $\text{MoO}_3$  die Sensitivität auf Carbonsäuren erhöhte.

[43]

K.Fukui benutzte in seiner Arbeit einen Pellistor aus  $\text{SnO}_2$ , der in eine wäßrige Lösung aus Calcium Nitrid ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) getaucht und danach aufgeheizt wurde. Dadurch pyrolysierte die Oberfläche in Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ). Er untersuchte etwa 70 geruchsaktive Kohlenwasserstoffe und arbeitete folgende Einflüsse heraus :

- Einfluß der Kettenlänge

Generell wurde festgestellt, daß eine Erhöhung der Anzahl der Kohlenstoffatome zu einem höheren Sensorsignal führt.

- Einfluß des Sättigungsgrades

Bei gleicher Anzahl Kohlenstoffatome führen höher ungesättigte Moleküle zu einem größeren Sensorsignal. So ist das Signal bei einer Dreifachbindung stärker, als bei einer Doppelbindung und bei mehreren Doppelbindungen stärker, als bei einer Doppelbindung.

- Elektronegativität

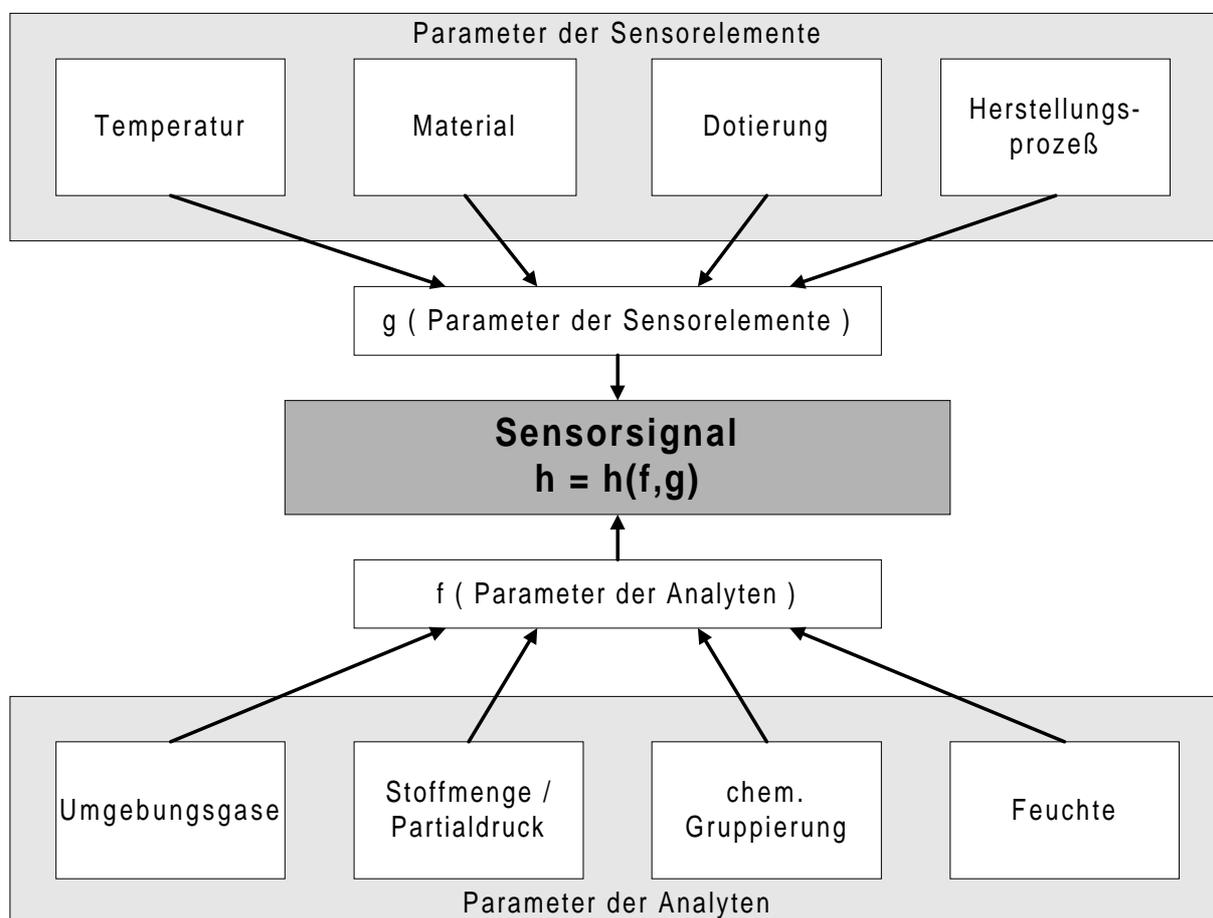
Die Elemente O, N und S mit einer hohen Elektronegativität, sowie funktionelle Gruppen, die diese Elemente enthalten (wie z.B.  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CN}$ ) führen zu einem starken Signal.

- Anzahl der Methylgruppen

Die Anwesenheit von Methylgruppen erhöht das Sensorsignal. Beispielsweise steigt die Sensitivität in folgender Reihenfolge :  $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH} < (\text{CH}_3)_3\text{N}$

### 2.2.5 Modell zu Halbleitergassensoren

Im folgenden Bild sieht man die äußeren Parameter, die auf ein Sensorsystem, dessen Meßgröße das Sensorsignal, d.h. der Leitwert ist, einwirken.



**Abbildung 18 : Modell zu Halbleitergassensoren**

Die Parameter, die das Sensorsignal beeinflussen sind in der folgenden Modellvorstellung in zwei Klassen aufgeteilt :

- Parameter der Sensorelemente

Einflußgrößen, die unabhängig von der zu messenden Substanz direkt durch den verwendeten Sensor gegeben sind. Hierbei handelt es sich um Betriebsparameter (wie die Temperatur) und Materialparameter (wie das verwendete Material selber, eine evtl. eingebrachte Dotierung und die Art des Herstellungsprozesses).

- Parameter der Analyten

Hat man für seine Messungen einen Sensor ausgewählt, so werden dadurch die Parameter der Sensorelemente konstant gehalten. Das Sensorsignal, d.h. in unserem Fall der Leitwert, wird nun lediglich durch die Parameter der Analyten beeinflusst. Unter Laborbedingungen können Parameter, wie Umgebungsgase (d.h. im wesentlichen der Anteil an Sauerstoff in der Luft) und Feuchte relativ gut konstant gehalten werden (vgl. auch Versuchsaufbau SOMSA System), so daß das Sensorsignal im wesentlichen von den Parametern Stoffmenge und chemische Gruppierung abhängt.

### **2.2.5.1 Parameter der Sensorelemente**

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei den Parametern der Sensorelemente um Einflußgrößen, die unabhängig von der zu messenden Substanz sind und die somit den Ausgangspunkt für das Meßsignal des Sensors, den s.g. Grundleitwert, festlegen.

Nach Madou und Morrison [19] werden bei der Verwendung polykristalliner Schichten, die Kristalle durch Temperprozesse zusammengesintert und der Leitwert des Sensors wird maßgeblich durch die Widerstände an den Korngrenzen der Sinterteilchen bestimmt.

Die Ladungsträger müssen eine Potentialbarriere von  $q \cdot V$  überqueren, die von den Verarmungsrandschichten an der Oberfläche eines jedes Kristalliten gebildet wird, um von einem Korn in das nächste Korn zu gelangen.

In einer halbquantenmechanischen Betrachtung ergibt sich für die Leitfähigkeit folgende Beziehung :

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)$$

Wobei  $G_0$  alle anderen zur Leitfähigkeit beitragenden Anteile enthält.

Mit Hilfe dieser Formel kann man sehr gut die prinzipielle Abhängigkeit des Sensorsignals von den Parametern der Sensorelemente darstellen :

#### 2.2.5.1.1 Temperatur

Der Leitwert des Sensors ist temperaturabhängig. Wie im Kapitel 2.2.1.4 beschrieben, muß der Sensor mit Hilfe des integrierten Heizers auf eine Arbeitstemperatur gebracht werden (Bei der Anwendung von kommerziellen Gassensoren sinkt der Widerstand des Sensors beim Heizen vom Bereich Giga- bis Megaohm in den unteren Kiloohmbereich). Der formelmäßige Zusammenhang kann bei konstant gehaltener Potentialbarriere (abhängig von Material und Herstellungsprozeß, siehe 2.2.2.1.2) wie folgt formuliert werden :

$$G(T) \propto \exp\left(-\frac{1}{T}\right)$$

#### 2.2.5.1.2 Material und Dotierung

Wie aus der halbquantenmechanischen Betrachtung der Leitfähigkeit zu ersehen ist, ist neben der Temperatur  $T$ , die zu überwindende Potentialbarriere  $q \cdot V$  der zweite Einflußfaktor für den Grundleitwert eines Sensors. Geht man im theoretischen Sensormodell davon aus, daß die Temperatur konstant gehalten wird und das die durch den Temperprozeß gebildeten Kristalle (siehe auch Herstellungsprozeß, 2.2.2.1.3) gleich groß sind, sowie das die selben

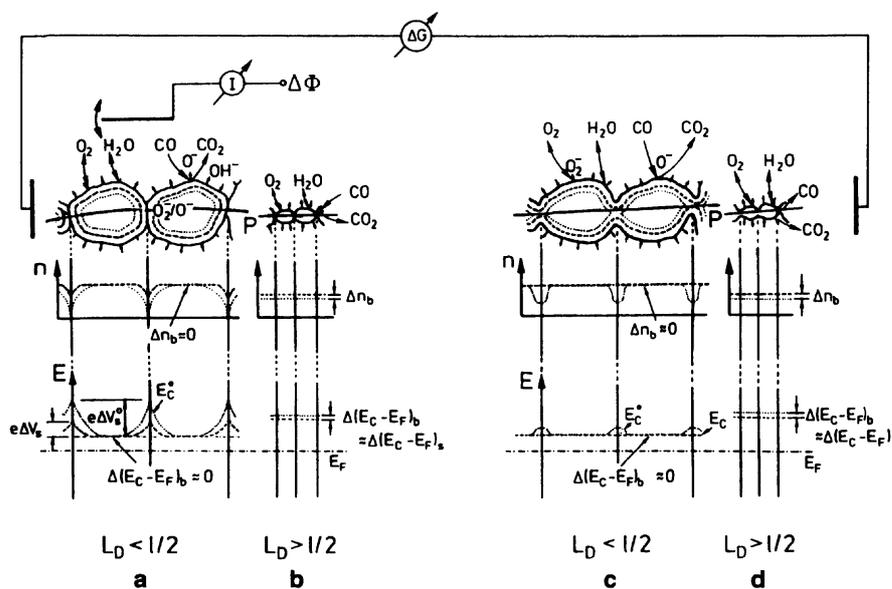
Ladungsträger zum Leitungsprozess beitragen, so kann man die Abhängigkeit des Leitwertes auf folgende Proportionalität reduzieren :

$$G(qV) \propto \exp(-qV)$$

Der Sensorleitwert wird als Funktion der zu überwinden Potentialbarriere  $q \cdot V$  dargestellt. Diese Barriere stellt die minimale Energie dar, die nötig ist, damit die chemische Reaktion zwischen Gas und Oberfläche stattfindet. Diese Barriere hängt bei Konstanzhaltung aller anderen Parameter von der Zusammensetzung des Sensors ab. Die Zusammensetzung des Sensors bedeutet in diesem Fall das verwendete Metalloxid, sowie die evtl. eingebrachte Dotierung.

### 2.2.5.1.3 Herstellungsprozess

Wie bereits in 2.2.2.1.1 und 2.2.2.1.2 erwähnt spielt der Herstellungsprozess (das Tempern des Sensors, verwendete Charge des Materials, Schichtdicke, etc.) eine wesentliche Rolle für die elektronischen Eigenschaften des Sensors.



**Abbildung 19 : Schematische Darstellung keramischer Gassensoren mit unterschiedlicher polykristalliner Oberfläche. Eingezeichnet sind die Fälle von nicht gesinterten Schichten mit großen Körnern (a), nicht gesinterten Schichten mit kleinen Körnern (b), sowie gesinterten Schichten mit großen Körnern (c) und gesinterten Schichten mit kleinen Körnern (d) (aus [9]).**

Ausgehend von der mittleren Kristallgröße des polykristallinen Ausgangsmaterials, kann man verschiedenen Fälle im Leitverhalten der gesinterten Sensoroberfläche unterscheiden (siehe Abbildung 19). Dargestellt sind die beiden Grenzfälle von nicht gesinterten Schichten (links a,b) und gesinterten Schichten (rechts c,d), wobei jeweils die Ladungsträgerkonzentration  $n$  und die Energie  $E$  der Elektronen aufgetragen ist. Für die nicht-gesinterten Kristallite wird die Leitfähigkeit hauptsächlich durch Schottky-Barrieren bestimmt. Bei gesinterten Schichten kann die Korngrenzenleitfähigkeit durch ein ohmsches Verhalten beschrieben werden. Ist die Debylänge  $L_D$  klein gegenüber der Kristallitgröße, so bestimmt die lokale Änderung  $-e\Delta V_S$  an der Oberfläche (Index „S“) innerhalb der Randschichten, die Leitfähigkeitsänderung und damit die Sensitivität des Sensors. Für den Fall kleiner Kristallite ändert sich die Konzentration der Ladungsträger nahezu homogen im Volumen (Index „B“) und es gilt:  $\Delta(E_C - E_F)_B \sim \Delta(E_C - E_F)_S$ . Aus diesem Grund sind die Debylänge der Elektronen  $L_D$  und die Kristallitgröße  $l$  die wesentlichen Einflußfaktoren für die Empfindlichkeit eines polykristallinen Halbleitersensoren.

### 2.2.5.2 Parameter der Analyten

Betrachtet man die Leitfähigkeit eines Sensors bei einer konstanten Sensortemperatur, so ist diese Leitfähigkeit gegeben durch eine Zustandfunktion im thermodynamischen Sinne, wenn die Partialdrucke nur in einem definierten Bereich variiert werden. Als typisches Beispiel läßt sich der Wert von  $G$  als Funktion von  $p_{CH_4}$  in Gegenwart von  $O_2$  und  $H_2O$  nach Clifford wie folgt beschreiben [22] :

$$\frac{G}{G_0} = \frac{\left[ 1 + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} + K_{CO} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{CO} + K'_{CO} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{CO}^2 \right]^\beta}{\left[ \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0} \right]}$$

Hierbei gilt :  $G_0$  = Leitwert an Luft

$p_{O_2}$  = Sauerstoffpartialdruck

$p_{O_2}^0$  = Sauerstoffpartialdruck in Luft

$p_{CH_4}$  = Partialdruck von  $CH_4$  (Methan)

$p_{CO}$  = Partialdruck von  $CO$  (Kohlenmonoxid)

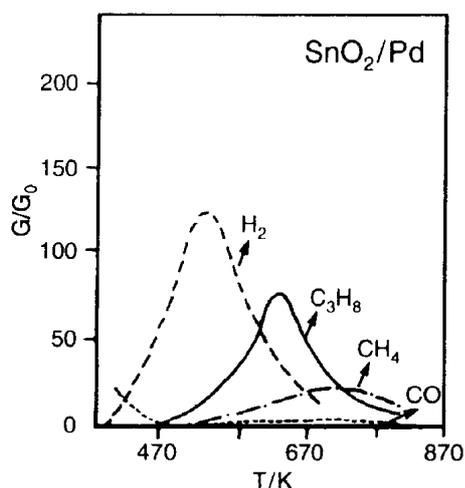
$p_{H_2O}$  = Partialdruck von  $H_2O$  (Wasser in der Gasphasen, d.h. Feuchte)

$K_{CH_4}$ ,  $K_{H_2O}$ ,  $K_{CO}$ ,  $K'_{CO}$  = charakteristische Parameter der Reaktionsrate (abhängig von der Temperatur  $T$ )

$\beta$  = temperaturabhängiger Parameter für den Clifford Werte zwischen 0.15 und 0.6 angibt

Wie bereits erwähnt, gilt die obige Funktion nur bei konstanter Temperatur  $T$  der Sensoroberfläche. Die starke Temperaturabhängigkeit der Oberflächenreaktionen auf Halbleitersensoren bietet dem Anwender jedoch enorme Möglichkeiten. Durch Variation der Betriebstemperatur kann ein Sensor für die Selektivität eines Sensors für den Nachweis einer Einzelkomponente in einem Gasgemisch optimiert werden.

Die folgende Abbildung zeigt typische Maxima der Empfindlichkeit gegenüber den Einzelkomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  :



**Abbildung 20 : Einfluß der Temperatur auf die Empfindlichkeit eines  $SnO_2$  Sensors mit 0.5% Gewichtsanteil Palladium Dotierung für  $H_2$  (0.8%),  $CH_4$  (0.5%),  $C_4H_{10}$  (0.2%) und  $CO$  (0.02%) in Luft (aus[9])**

### 2.2.5.3 Güte eines Sensors

Nachdem in den vorangegangenen Kapitel der Einfluß der Parameter auf das Sensorsignal betrachtet wurden, soll nun, ausgehend von diesem Sensorsignal eine Modell für die Güte eines Gassensors erarbeitet werden.

Die gemessenen Sensorsignale (d.h. die relativen Leitwertänderungen von verschiedenen Gasen bei der Wechselwirkung mit verschiedenen Oberflächen und unterschiedlichen Temperaturen) dienen hierbei als experimentelle Datenbasis.

Man betrachtet ein Zielsystem, in dem sich  $N$  Gase befinden, von denen ein Gas  $A$  detektiert werden soll. Der ausgewählte Sensor soll für das zu detektierende Gas  $A$  eine möglichst hohe Güte aufweisen. Das bedeutet in diesem Modell, daß :

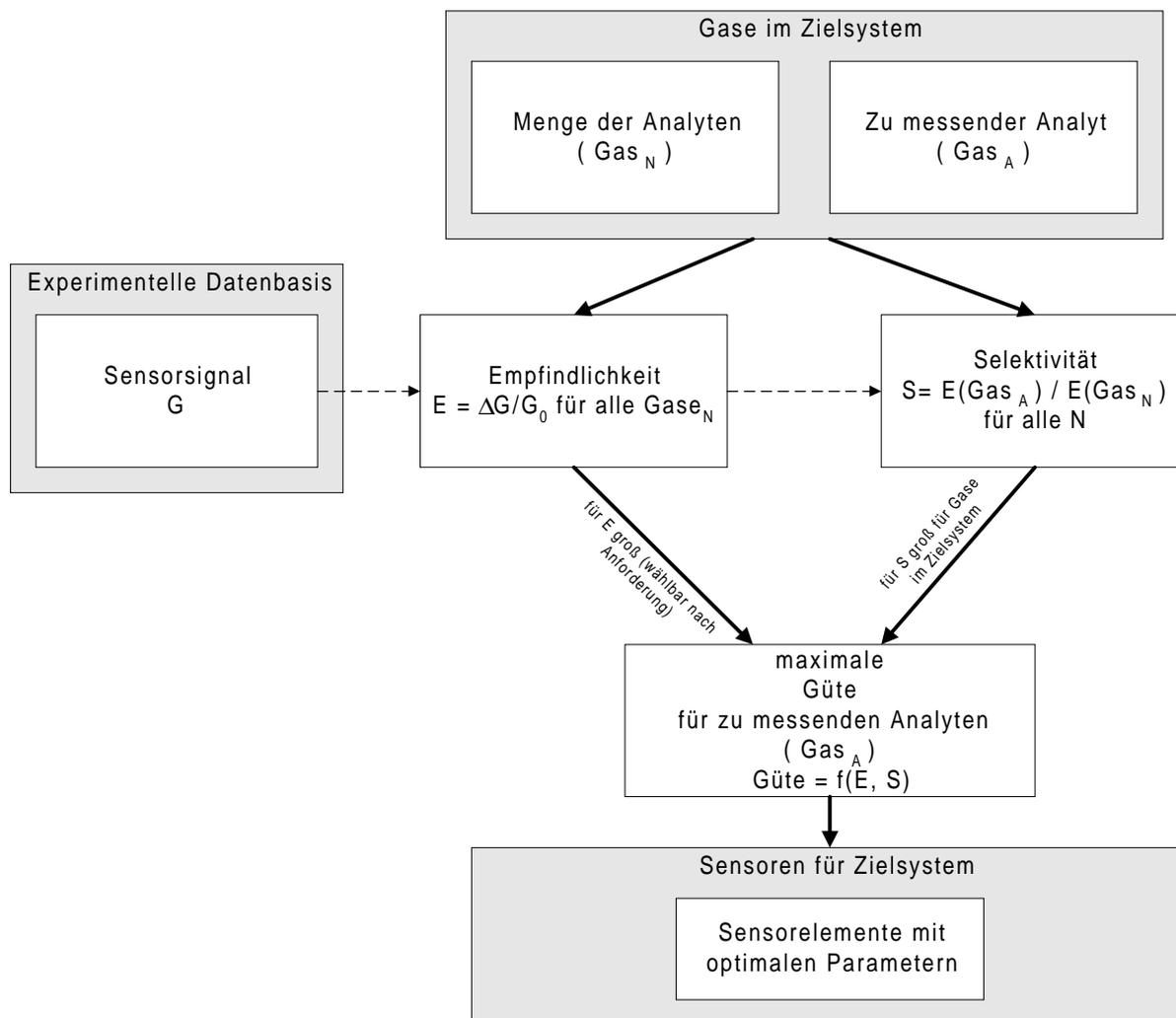
- der Sensor eine möglichst hohe Empfindlichkeit auf das zu detektierende Gas  $A$  aufweist
- und die Detektion des Gases  $A$  in Anwesenheit der Gase  $N$  möglichst selektiv ist.

Mit Hilfe der experimentellen Datenbasis kann die Empfindlichkeit  $E$  aller gemessenen Sensoren für alle  $N$  Gase im Zielsystem festgestellt werden (Beispielsweise können die relativen Leitwertänderung in Abhängigkeit von Oberflächenmaterial, Oberflächentemperatur und angebotenen Gas in einer Datenbank gespeichert sein). Je nach Systemanforderung wählt man eine Schranke für  $E$  aus. Nur die Sensoren, deren Empfindlichkeit über dieser Schranke liegt, werden in Betracht gezogen.

Als zweites Kriterium wird die Selektivität untersucht. Unter Selektivität versteht man in diesem Modell den Quotienten aus der Empfindlichkeit auf das zu detektierende Gas  $A$  und der Empfindlichkeit auf ein ebenfalls im Zielsystem vorkommendes Gas  $N_i$ . Dieser Quotient ist um so größer, je kleiner die Querempfindlichkeit auf ein anderes Gas ist. Wie bei der Empfindlichkeit  $E$  wird nun für die Selektivität  $S$  ebenfalls eine Schranke festgelegt.

Die maximalen Güte für das zu messenden Gas  $A$  erhält der Sensor, für den die Schranken für  $E$  und  $S$  maximal gewählt werden können.

Betrachtet man ein Zielsystem, in dem mehrere Gase detektiert werden sollen, so ist dieses Modell für jedes Gas einzeln anzuwenden. Man erhält dadurch eine Mehrsensorsystem für das untersuchte Zielsystem.



**Abbildung 21 : Gütemodell eines Sensors**

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit der Erstellung der experimentellen Datenbasis für das Gütemodell des Sensors anhand von für die Lebensmittelchemie relevanten Analyten.



### 3 Experimentelles

#### 3.1 Meßaufbau

##### 3.1.1 Aufbau des HRGC / SOMMSA Systems

Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden zum Großteil mit Hilfe des HRGC /SOMMSA (High Resolution Gaschromatography / Selective Odorant Measurement by Multisensor Array) Systems durchgeführt. Das System stellt eine Kopplung aus Gaschromatograph und Multisensorarray dar und ermöglicht die Messung der Sensorsignale auf einzelnen Inhaltsstoffe eines Gemisches, indem die Trennwirkung des Gaschromatographen ausgenutzt wird. Das System ist wie folgt ausgebaut :

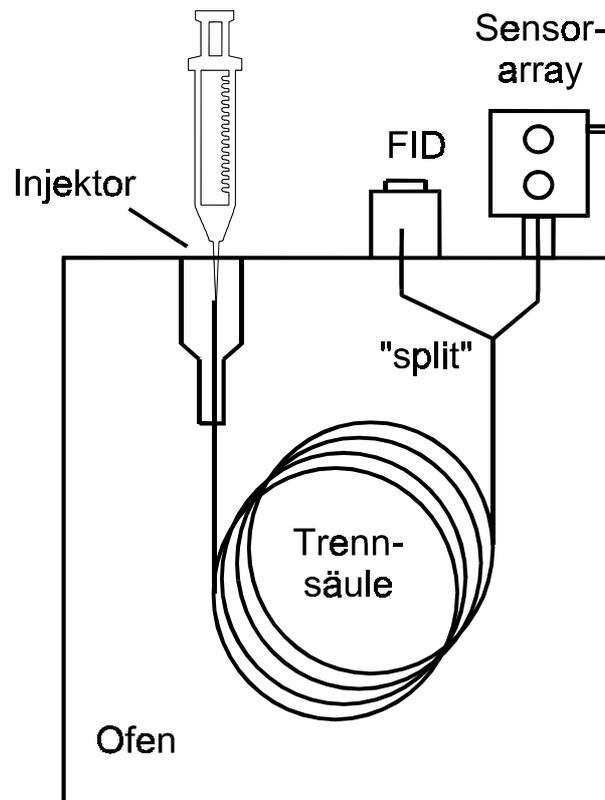


Abbildung 22 : Schematischer Aufbau des HRGC/SOMMSA Systems (aus [23])

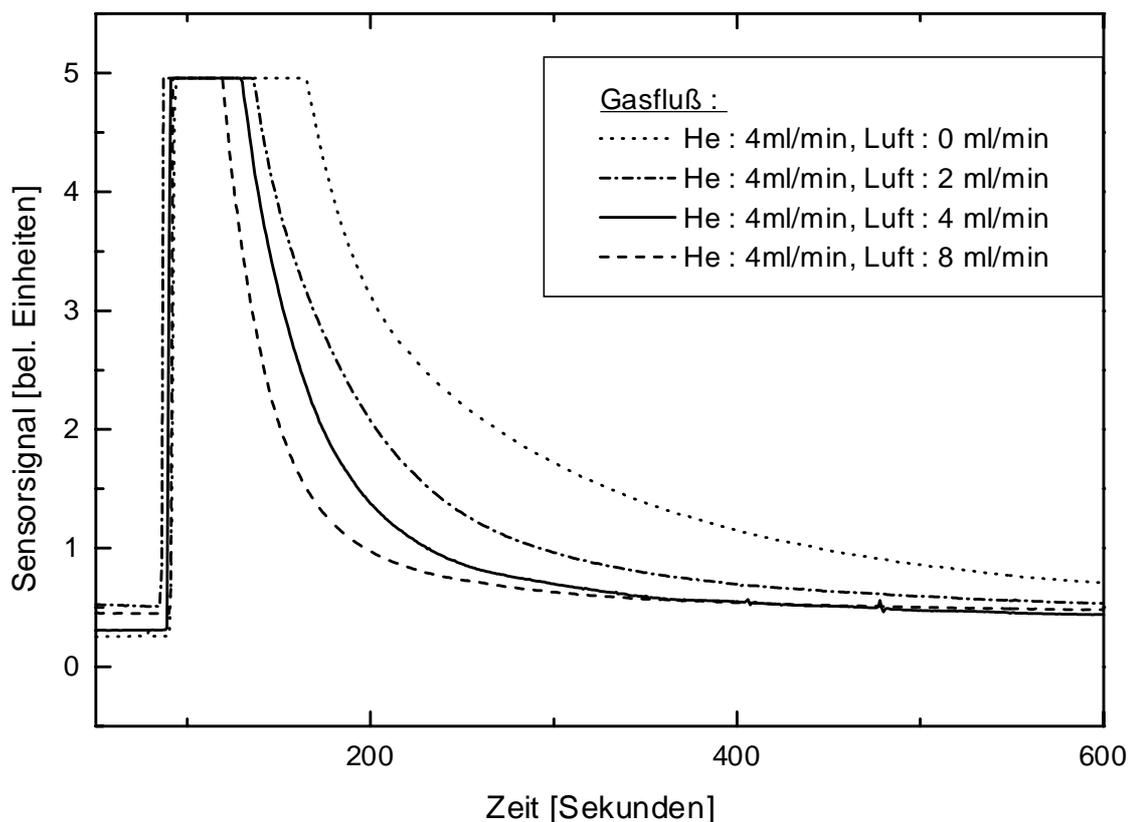
Als Ofen wurde ein hochauflösender Gaschromatograph der Firma Fissons bzw. Chrompack verwendet (Parameter siehe Kap. 3.1.2).

Die Injektion der Analyten geschieht mit Hilfe eines on-column Injektors, der bei Bedarf auch gegen einen Headspace Injektor mit Kryo-Fokussierung ausgetauscht werden kann. Verwendet man diesen Injektor, so ist es möglich, direkte Messungen des Headspace von realen Proben durchzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch der on-column Injektor verwendet, da ausschließlich mit definierten Standards der untersuchten Substanzen gearbeitet wurde.

Der Gasstrom wird am Ende der Trennsäule mit Hilfe eines 1:1 splits aufgeteilt, wobei der eine Teil des Stromes zu einen Flammenionisationsdetektor (FID) und der andere Teil durch eine Detektorbasis aus dem GC heraus in einen speziell konstruierten Sensorblock geleitet wird. Dieser Sensorblock mit einem Innenraum-Volumen von ca. 1,8 cm<sup>3</sup> faßt 7 Halbleitersensoren und wird über ein Schraubgewinde direkt mit der Detektorbasis verbunden. Danach wird die Trennsäule des GC durch die Detektorbasis hindurch bis ins Sensorgehäuse verlegt. Eine Kondensation der Substanzen am Auslaß oder am Sensorgehäuse wird durch Heizung der Detektorbasis auf 200°C verhindert. Zusätzlich kann an einem seitlichen Eingang des Sensorgehäuses ein Beschleunigergas angeschlossen werden.

Mit Hilfe des Einganges für ein Beschleunigergas (hier wird trockene synthetische Luft verwendet) kann die Verweilzeit der aus dem GC eluierten Substanzen im Sensorgehäuse wesentlich verringert werden. Dadurch wird erreicht, daß kurz hintereinanderfolgende peaks für die Sensoren besser getrennt und somit deutlicher nachgewiesen werden können. Außerdem kommt es bei Verwendung des Spülgases zu einer besseren Sauerstoffversorgung der Sensoren, als ohne Spülgas, wo der Umgebungssauerstoff lediglich durch Diffusion durch den Anschluß für das Beschleunigergas an die Sensoren gelangen kann. Dies äußert sich in einer schnelleren Rückstellzeit der Sensoren, da entstandene Sauerstoffstellen im Gitter der Metalloxide leichter ausgeglichen werden können.

Die folgende Abbildung zeigt die Reaktion eines Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sensor mit einer Oberflächentemperatur von 400°C beim Angebot von 0,2µl Diethylether, gemessen mit Methode 1, Programm 1 (vgl. Kapitel 3.1.3).



**Abbildung 23 : Einfluß des Beschleunigergases auf die Trennschärfe der peaks**

Man erkennt, daß das tailing des Sensors mit zunehmendem Anteil von Beschleunigergas abnimmt. Durch Zumischen von 8ml Luft /min zum Heliumstrom läßt sich erreichen, daß der Sensor bereits nach ca. 200 Sekunden so weit zurückgelaufen ist, daß die nächste Substanz gemessen werden kann (genauere Wert in der Tabelle). Der Vorteil bei der Verwendung des Beschleunigergases liegt somit darin, daß es möglich ist, auch Substanzmischungen zu messen, bei denen die Einzelbestandteile in der GC-Säule nur schlecht getrennt werden und somit den Sensor kurz hintereinander erreichen.

Die folgende Tabelle gibt einen Anhaltspunkt dafür, wann der Sensor soweit zurückgelaufen ist, daß die nächste Messung erfolgen kann. Hierbei wurde davon ausgegangen, daß das Sensorsignal mindestens den Wert eins (bel. Einheiten, vgl. Abbildung 23) erreicht haben muß, um wieder neu messen zu können.



- **Methode 2 : HRGC / SOMMSA - headspace**

Gaschromatograph :	Typ 7001 der Firma Chrompack
Injektor :	Purge and trap System, TCT/PTI 4001
	Vorkühltemperatur : -110°C
	Vorkühlzeit : 2 min
	Desorptionstemperatur : 250°C
	Desorptionszeit : 10 min
	Desortionsblock : silanisiertes Glasröhrchen, 250°C
	Trap : CP-sil 8CP, 40cm x 0.53mm, 5µm
Trennsäule :	RTX-5 (SE 54 Kapillare crossbonded), 30m x 0.52mm <sup>2</sup> , 1.5µm
Systemdruck :	50 kPa
Trärgas :	Helium (8 ml/min), Split 1:1
Make-Up Gas :	Stickstoff (30 ml/min)
Brenngas FID :	Wasserstoff (20 ml/min)
	Sauerstoff (200 ml/min)
Detektor :	FID, 250°C

Als Trennsäulen wurde eine polare und eine unpolare Säule eingesetzt. Im folgenden sind die standardmässig verwendeten Programme für beide Trennsäulen angegeben :

- **Programm 1 : Standardprogramm für FFAP**

Für die Messungen mit der FFAP Trennsäule wurde folgendes Temperaturprofil verwendet :

40°C, 2min—(40K/min)→60°C—(6K/min)→230°C, 5min

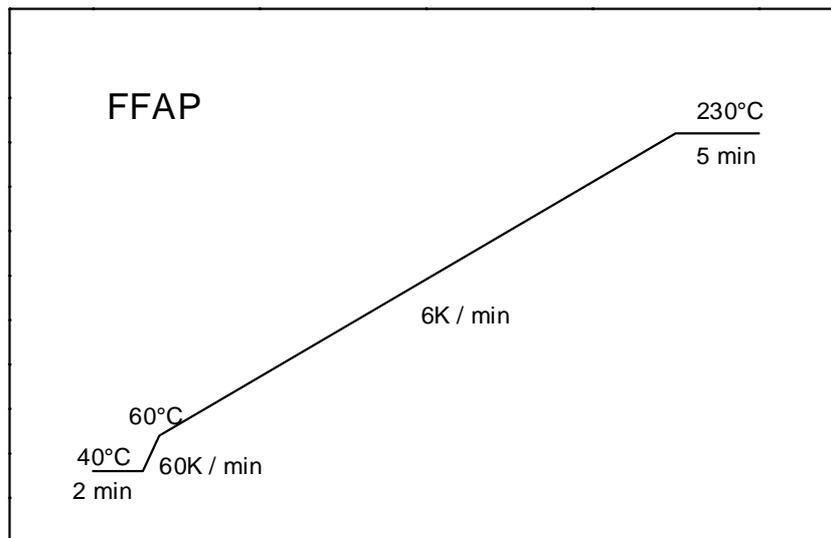


Abbildung 24 : Temperaturprogramm für FFAP-Säule

- **Programm 2 : Standardprogramm für RTX-5**

Für die Messungen mit der RTX-5 Trennsäule wurde folgendes Temperaturprofil verwendet :

0°C, 2min—(4K/min) →230°C, 5min

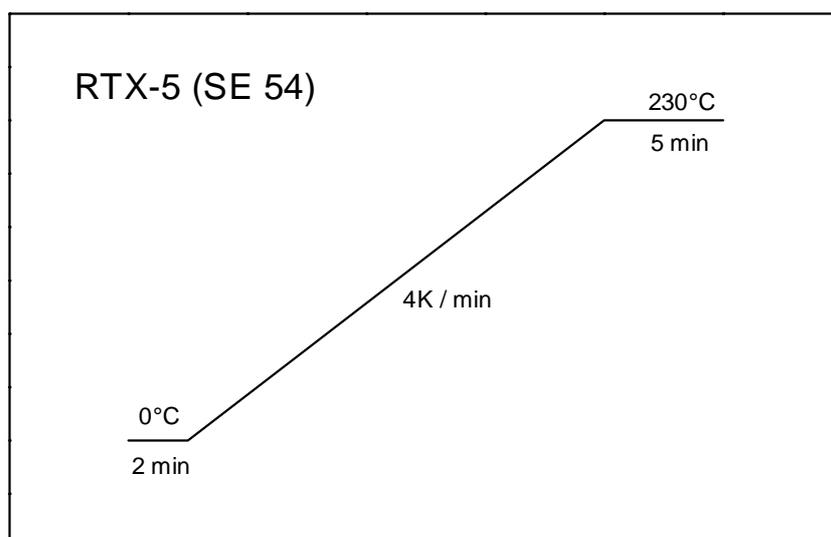


Abbildung 25 : Temperaturprogramm für SE-54-Säule

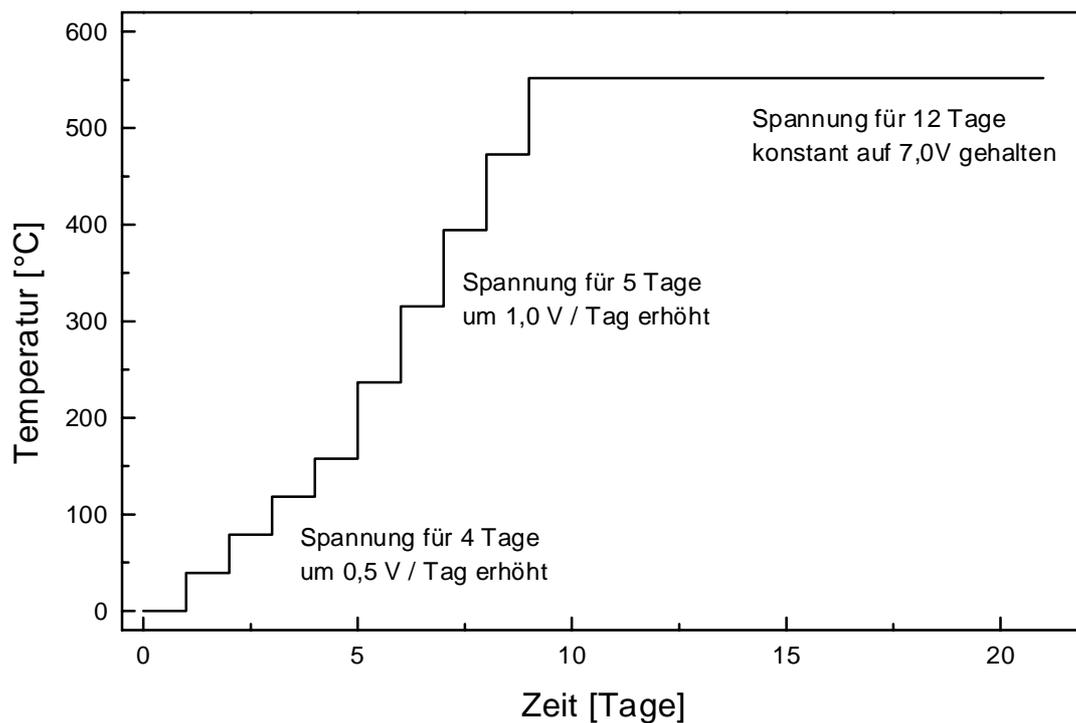
### **3.2 Sensorpräparation**

Die verwendeten Metalloxide wurden auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substrate aufgebracht. Die Substrate haben einen integrierten Pt-15 Heizer, sowie eine Platin Interdigitalstruktur (Schichtdicke ca.  $2\mu\text{m}$ , Breite der Elektroden  $20\mu\text{m}$ , Abstände der Elektroden  $10\mu\text{m}$ ) zur Messung des Schichtwiderstandes [27].

Als gassensitive Materialien wurden verschiedene Metalloxide, sowie Mischungen aus den Einzelsubstanzen verwendet.

Zur Präparation wurden die Metalloxide in einer Kugelmühle gemahlen. Das erhaltene Pulver hatte Korngrößen im Bereich einiger zehn Nanometer. Beispielhaft wurden mit Hilfe von XRD Untersuchungen die Werte für Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) auf  $50\text{nm}$  und für Zinndioxid ( $\text{SnO}_2$ ) auf  $70\text{nm}$  bestimmt [28]. Von dem Metalloxid Pulver wurden  $100\text{ mg}$  abgewogen und eine Suspension mit destilliertem Wasser erstellt. Vor dem Aufbringen der Suspension auf die Substrate wurden diese für 3 Minuten im Ultraschallbad in Methanol und danach nochmals für 1 Minute in destilliertem Wasser von Verunreinigungen befreit. Danach wurden mit Hilfe einer Mikroliterpipette  $5\mu\text{l}$  der Suspension auf das Sensorsubstrat aufgebracht. Um eine möglichst homogene Schicht zu erhalten, ist hierbei auf eine gleichmäßige Benetzung der Oberfläche mit dem Suspensionstropfen zu achten. Nachdem das Metalloxid auf den Sensor aufgebracht war, wurden die Sensoren einem Temperprogramm unterzogen.

Hierbei wurde die Heizspannung des Sensors zunächst um  $0.5\text{Volt}$  pro Tag bis auf  $2.0\text{V}$  und dann um  $1\text{Volt}$  pro Tag bis auf  $7\text{ Volt}$  erhöht. Danach wurde der Sensor nochmals für 12 Tage auf  $7\text{ Volt}$  Heizspannung (entspricht einer Oberflächentemperatur von  $550^\circ\text{C}$ ) getempert. Der genau Temperaturverlauf während des Temperprozesses ist in der folgenden Abbildung dargestellt :



**Abbildung 26 : Temperprogramm für die Metalloxidsensoren**

Dieses Temperprogramm wurde bei allen in dieser Arbeit untersuchten Eigenpräparationen verwendet. Um gleichbleibende und reproduzierbare Sensoren zu erhalten ist es sehr wichtig, dieses Programm konstant zu halten, da die Temperatur und die Zeit dieses Programmes in wesentlichen die Größe der beim Tempern entstehenden Körner und somit auch die gassensitiven Eigenschaften bestimmt.

Neben den undotierten Sensoren sollte auch der Einfluß von Katalysatoren untersucht werden. Exemplarisch wurde dies mit Hilfe des Edelmetalles Platin durchgeführt. Bei allen Sensoren mit Dotierung wurde eine Platinchlorid ( $\text{PtCl}_2$ ) Lösung nach dem Temperprozeß aufgetragen. Danach wurden die Sensoren nochmals eine Woche bei 550°C weitergetempert. Der Anteil an Platin liegt bei allen dotierten Sensoren bei 5 Gewichtsprozent.

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über alle verwendete Sensoren :

Sensor	Material	Reinheit	Katalysator (5% gew.)
S1	SnO <sub>2</sub>	99,99%	
S2	SnO <sub>2</sub>	99,99%	Pt
S3	ZnO	99,9%	
S4	WO <sub>3</sub>	99,95%	
S5	WO <sub>3</sub>	99,95	Pt
S6	Cu(II)O	99,98%	
S7	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
S8	Pb(II)O		
S9	NiO		
S10	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
S11	MoO <sub>2</sub>		
S12	MnO <sub>2</sub>		
S13	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
S14	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
S15	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
S16	SnO <sub>2</sub> /ZnO (25:75)		
S17	SnO <sub>2</sub> /ZnO (50:50)		
S18	SnO <sub>2</sub> /ZnO (75:25)		
S19	WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (25:75)		
S20	WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (50:50)		
S21	WO <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (75:25)		
S22	ZnO	99,9%	Pt

**Tabelle 7 : Übersicht über die verwendeten Sensoren**

### 3.3 Probenpräparation

Um systematische Untersuchungen durchführen zu können wurden eine Reihe von Standardproben erstellt, mit deren Hilfe die betrachteten Fragestellungen, wie z.B. Einfluß der funktionellen Gruppe, Einfluß der Kettenlänge, etc. untersucht werden konnten.

Hierbei wurden alle Analyten in Diethylether gelöst. Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über alle verwendeten Proben, deren Verwendungszweck und die genaue Zusammensetzung der Inhaltsstoffe.

Die injizierte Probenmenge beträgt, soweit nicht gesondert angegeben, immer 0.5µl.

#### Probe 1:

Untersuchung des Einflusses der *funktionellen Gruppe* auf das Sensorverhalten am Beispiel von Kohlenwasserstoffen mit *Kettenlänge C<sub>10</sub>*.

Analyt	Konzentration [mg/ml]	molare Konzentration [µmol/ml]
Decan	2,16	15,2
1-Decanol	2,36	14,9
Decanal	2,34	14,9
Decansäure	2,58	14,9

**Tabelle 8 : Inhaltsstoffe von Probe 1**

Probe 2:

Untersuchung des Einflusses der *funktionellen Gruppe* auf das Sensorverhalten am Beispiel von Kohlenwasserstoffen mit *Kettenlänge C<sub>10</sub>*.

Analyt	Konzentration [mg/ml]	molare Konzentration [µmol/ml]
Decanon	2,80	15,0
Decansäureethylester	2,82	15,0

**Tabelle 9 : Inhaltsstoffe von Probe 2**

Probe 3:

Untersuchung des Einflusses der *Kettenlänge* auf das Sensorverhalten am Beispiel von *Alkoholen*.

Analyt	Konzentration [mg/ml]	molare Konzentration [µmol/ml]
1-Octanol	1,92	14,7
1-Decanol	2,36	14,9
1-Dodecanol	2,84	15,3
1-Tetradecanol	3,11	14,5

**Tabelle 10 : Inhaltsstoffe von Probe 3**

Probe 4:

Untersuchung des Einflusses der *Kettenlänge* auf das Sensorverhalten am Beispiel von *Aldehyden*.

Analyt	Konzentration [mg/ml]	Molare Konzentration [µmol/ml]
1-Octanal	1,91	14,9
1-Decanal	2,34	14,9
1-Dodecanal	2,79	15,1
1-Tetradecanal	3,16	14,9

**Tabelle 11 : Inhaltsstoffe von Probe 4**

Probe 5:

Untersuchung des Einflusses der *Kettenlänge* auf das Sensorverhalten am Beispiel von *Carbonsäuren*.

Analyt	Konzentration [mg/ml]	Molare Konzentration [µmol/ml]
Essigsäure	0,75	12,5
Buttersäure	1,06	12,0
Hexansäure	1,37	11,8
Octansäure	1,70	11,8
Decansäure	2,06	12,0

**Tabelle 12 : Inhaltsstoffe von Probe 5**

Probe 6:

Untersuchung des Einflusses der *Kettenlänge* auf das Sensorverhalten am Beispiel von *Ethylester*.

Analyt	Konzentration [mg/ml]	Molare Konzentration [µmol/ml]
Buttersäureethylester	1,79	15,1
Hexansäureethylester	2,22	15,0
Octansäureethylester	2,61	14,9
Decansäureethylester	2,82	15,0

**Tabelle 13 : Inhaltsstoffe von Probe 6**

Probe 7:

Untersuchung des Einflusses von *Mehrfachbindungen* auf das Sensorverhalten am Beispiel von *gesättigten Kohlenwasserstoffen ohne funktionelle Gruppe*.

Analyt	Konzentration [mg/ml]	Molare Konzentration [µmol/ml]
Decan	2,16	15,2
1-Decen	2,10	15,0
1-Decin	2,08	15,1
1,5,9-Decantrien	1,92	14,1

**Tabelle 14 : Inhaltsstoffe von Probe 7**

Probe 8:

Untersuchung des Einflusses von *Mesomerieeffekten* auf das Sensorverhalten am Beispiel von *gesättigten und ungesättigten Aldehyden der Kettenlänge C<sub>9</sub>*.

Analyt	Konzentration [mg/ml]	Molare Konzentration [µmol/ml]
tr, tr-2,4-Nonadienal	2,11	15,3
tr-2-Nonenal	2,11	15,0
Nonenal	2,11	14,8
E,Z-2,6-Nonadienal	2,16	15,7

**Tabelle 15 : Inhaltsstoffe von Probe 8**

Probe 9:

Untersuchung zur *Nachweisempfindlichkeit* der Sensorelemente am Beispiel *tr, tr-2,4-Nonadienal*.

Analyt	Konzentration [mg/ml]	Molare Konzentration [µmol/ml]
tr, tr-2,4-Nonadienal, Stufe 1	2,11	15,30
tr, tr-2,4-Nonadienal, Stufe 2	1,06	7,65
tr, tr-2,4-Nonadienal, Stufe 3	0,53	3,83
tr, tr-2,4-Nonadienal, Stufe 4	0,27	1,92
tr, tr-2,4-Nonadienal, Stufe 5	0,14	0,96
tr, tr-2,4-Nonadienal, Stufe 6	0,07	0,48
tr, tr-2,4-Nonadienal, Stufe 7	0,04	0,24
tr, tr-2,4-Nonadienal, Stufe 8	0,02	0,12

**Tabelle 16 : Inhaltsstoffe von Probe 9**

Probe 10:

Untersuchung zur *Selektivität* der Sensorelemente am Beispiel *Alkohol / Aldehyd*

<b>Analyt</b>	<b>Konzentration [mg/ml]</b>	<b>Molare Konzentration [µmol/ml]</b>
1-Decanol	2,36	14,9
Decanal	2,34	14,9

**Tabelle 17 : Inhaltsstoffe von Probe 10**

Probe 11:

Untersuchung des Einflusses der *Kettenlänge* auf das Sensorverhalten am Beispiel von *Alkanen*.

<b>Analyt</b>	<b>Konzentration [mg/ml]</b>	<b>molare Konzentration [µmol/ml]</b>
Octan	1,67	14,8
Decan	2,16	15,2
Dodecan	2,61	15,3
Tetradecan	3,09	15,6

**Tabelle 18 : Inhaltsstoffe von Probe 11**

Probe 12:

Untersuchung des Einflusses der *Kettenlänge* auf das Sensorverhalten am Beispiel von *Ketonen*

Analyt	Konzentration [mg/ml]	molare Konzentration [µmol/ml]
2-Hexanon	1,93	14,9
2-Octanon	2,38	15,0
2-Decanon	2,80	15,1
2-Dodecanon	3,18	14,9

**Tabelle 19 : Inhaltsstoffe von Probe 12**

Probe 13:

Untersuchung des Einflusses der *Oxidationsstufe* auf das Sensorverhalten

Analyt	Konzentration [mg/ml]	molare Konzentration [µmol/ml]
2-Acetylthiazol	1,74	15,0
2-Acetyl-1-thiazolin	1,71	15,0

**Tabelle 20 : Inhaltsstoffe von Probe 13**

Probe 14:

Untersuchung des Einflusses der *Oxidationsstufe* auf das Sensorverhalten

<b>Analyt</b>	<b>Konzentration [mg/ml]</b>	<b>molare Konzentration [<math>\mu</math>mol/ml]</b>
2-Acetylpyrrol	1,65	15,0
2-Acetyl-1-pyrrolin	1,62	15,0

**Tabelle 21 : Inhaltsstoffe von Probe 14**



## 4 Ergebnisse und Auswertungen

### 4.1 Eignung von Sensormaterialien

Organische Moleküle mit gleicher Kettenlänge, jedoch unterschiedlicher funktioneller Gruppe unterscheiden sich in der Geruchsschwelle für die menschliche Nase sehr oft um mehrere Größenordnungen. Als Beispiel sei das Keton 1-Octen-2-one, der wichtigste Aromastoff im Geruch frischer Pilze genannt, der eine Geruchsschwelle von 0.03 ng/l in Luft aufweist. Der hierzu korrespondierende Alkohol, Octanol, hingegen hat eine Geruchsschwelle von 48 ng/l in Luft [30].

Dieses Beispiel soll verdeutlichen, dass zwei Substanzen, die sich lediglich in der funktionellen Gruppe unterscheiden, in ihrer Bedeutung für das Aroma völlig unterschiedlich zu bewerten sind. Will man nun ein Sensorsystem entwickeln, das die geruchsrelevante Substanz (also in diesem Beispiel das Keton) in Gegenwart der nicht geruchsrelevanten aber in viel größerer Menge vorkommenden Substanzen (in diesem Beispiel den Alkohol) detektiert, so benötigt man einen selektiven Sensor für die geruchsrelevante Substanz.

Im Laufe des folgenden Kapitels werden die Ergebnisse der Eignung verschiedener Sensormaterialien dargestellt, wobei im wesentlichen der Aspekt maximaler Selektivitäten für die untersuchten Substanzgruppen herausgearbeitet wurde.

#### 4.1.1 Auswahl halbleitender Metalloxide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 20 verschiedene Metalloxide ausgewählt, die in ihrer Reinform, mit Katalysatoren versehen oder Mischungen aus zwei oder drei Metalloxiden untersucht wurden. Als erster Punkt wird die generelle Eignung der reinen Metalloxide zur Verwendung als Sensormaterial untersucht. Bei der Herstellung des Sensors kommt es auf zwei wesentliche Punkte an :

- Das Metalloxid muß eine ausreichende Haftung auf dem Sensorsubstrat aufweisen
- Der Grundwiderstand muß in einem Bereich sein, der sich mit Hilfe der verwendeten Elektronik auswerten läßt (hier : im Widerstandsbereich zwischen 100  $\Omega$  und 200 M $\Omega$ ).

Denen Metalloxide, die diese beiden Anforderungen erfüllen werden guten sensorische Eigenschaften zugewiesen, denen, die mindestens ein Kriterium nicht erfüllen werden schlechte sensorische Eigenschaften zugewiesen. Diese Einstufung macht noch keine Aussage über das Sensorsignal oder über mögliche Sensitivitäten und Selektivitäten, sondern bezieht sich nur auf die prinzipielle Eignung zur Verwendung als Sensor.

In der folgenden Abbildung findet man eine schematische Darstellung des Periodensystems der Elemente (PSE), in dem die zu den verwendeten Metalloxiden gehörigen Metalle markiert sind. Hierbei sind die Felder, deren Metalloxide gute sensorische Eigenschaften aufzeigten mit hellgrau markiert und die Felder deren Metalloxide schlechte sensorische Eigenschaften aufwiesen mit dunkelgrau markiert. Anhand dieser Zuordnung erkennt man, daß sich die Oxide der Metalle in der Mitte des PSE am besten zu eignen scheinen. Bei den Elementen der zweiten Hauptgruppe konnte kein Oxid gefunden werden, daß sowohl die Anforderungen an die Haftung auf dem Substrat, als auch an eine elektrische Leitfähigkeit im meßbaren Bereich erfüllt.

Von den anderen Metallen scheinen besonders die geeignet zu sein, bei denen das 3d Orbital nicht ganz gefüllt ist. Innerhalb einer Gruppe konnte keine allgemeingültige Aussage getroffen werden. Chrom, Molybdän und Wolfram zeigen alle drei sehr gute Eigenschaften, wogegen sich Kupfer und Silber sehr stark unterscheiden. Kupferoxid ist als Sensormaterial sehr gut geeignet, Silberoxid dagegen nicht, da die elektrische Leitfähigkeit bereits im Ausgangszustand zu hoch ist.

In der Kohlenstoffgruppe findet man mit Zinn und Blei noch zwei sehr gut geeignete Metalloxide, wogegen die Materialien der Stickstoffgruppe ungeeignet erscheinen.

Von den Lanthaniden wurden nur die Oxide von Samarium und Erbium untersucht, die aber beide eine zu geringe Leitfähigkeit aufwiesen. Wie sich herausstellte, ist Erbiumoxid jedoch als Mischung mit Zinnoxid als Sensormaterial verwendbar.

<u>H</u>																	<u>He</u>	
<u>Li</u>	<u>Be</u>											<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>	
<u>Na</u>	<u>Mg</u>											<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>	
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>		<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>		<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	<u>La</u>		<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>
<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	<u>Ac</u>																
Lathanoide:	<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>				
Actinoide:	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>				

**Tabelle 22 : Übersicht der Lage der Metalle im Periodensystem. Hellgrau = geeignet, dunkelgrau = ungeeignet (vgl. Text)**

#### 4.1.2 Präparative Eigenschaften

##### 4.1.2.1 Reine Metalloxide

Unterschiedliche halbleitende Metalloxide wurden zur Präparation von polykristallinen Halbleitersensoren herangezogen. Dabei wurde immer der gleiche Präparationsprozeß wie in Kapitel 2.2 beschrieben durchgeführt. Einige Materialien wiesen aufgrund schlechter Haftung auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substrat oder einem bei mittlerer Arbeitstemperatur zu hohem Widerstand des Elements ungenügende Eignung als Sensormaterialien auf (siehe Tabelle 23).

Material	Haftung auf Substrat	Widerstandsbereich bei mittlerer Temperatur (ca. 300°C)	Eignung
SnO <sub>2</sub>	+	kΩ	+
WO <sub>3</sub>	+	kΩ	+
Cu(II)O	+	kΩ	+
ZnO	+	kΩ	+
SrO	-		- , weil schlechte Haftung
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	MΩ	- , weil zu hochohmig
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	MΩ	- , weil zu hochohmig
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+	Ω	+
Sb(III)O	-		- , weil schlechte Haftung
Pb(II)O	+	kΩ	+
NiO	+	Ω	+
MoO <sub>2</sub>	+	kΩ	+
MnO <sub>2</sub>	+	kΩ	+
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	kΩ	+
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	kΩ	+
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	kΩ	+
TiO <sub>2</sub>	+	MΩ	- , weil zu hochohmig
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	MΩ	- , weil zu hochohmig

**Tabelle 23 : Präparative und elektrische Eigenschaften der untersuchten Metalloxide**

Der Widerstandsbereich Metalloxide SrO und Sb(III)O wurde nicht angegeben, da eine Messung der Leitfähigkeit von nicht-haftenden Metalloxiden nicht möglich war.

#### 4.1.2.2 Dotierte Metalloxide

Durch Zusatz von Platinchloridlösung wurden einige Sensoren mit Platin als Katalysator dotiert. Dabei konnte der Grundleitwert erhöht werden und eine Empfindlichkeitssteigerung erzielt werden (siehe den Vergleich von dotierten und undotierten  $\text{SnO}_2$  und  $\text{WO}_3$  Sensoren in Kapitel 4.3).

#### 4.1.2.3 Mischoxide

##### Mischungen mit Anteilen von Erbiumoxid ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) und Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ )

Wie in Kapitel 3.1.1 zu ersehen ist, sind Sensoren aus  $\text{Er}_2\text{O}_3$  bzw. aus  $\text{TiO}_2$  nicht zur Gasetektion verwendbar, da Sie einen zu hohen Grundwiderstand haben, der mit der zur Verfügung stehenden Messapparatur nicht ausgewertet werden kann.

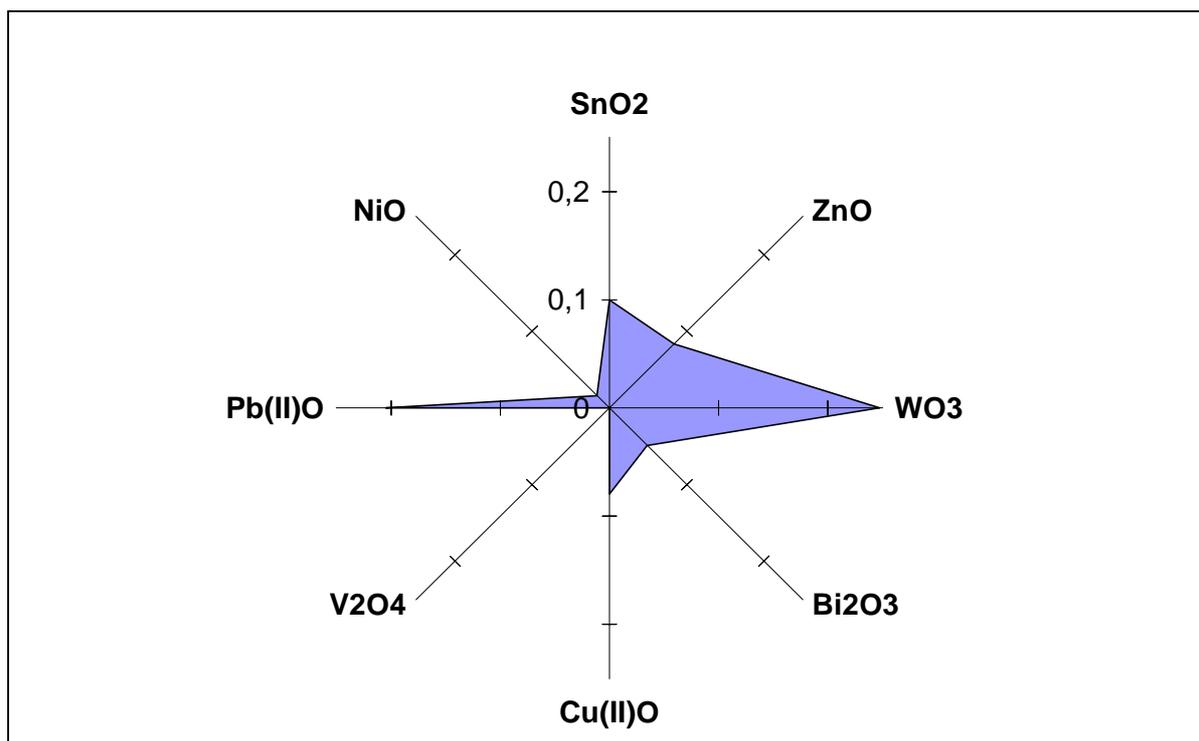
Beispielhaft wurden  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  jeweils im Verhältnis 1:1 mit  $\text{SnO}_2$  vermischt. Die dabei entstehenden  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  und  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  Mischoxidsensoren liegen im Widerstandsbereich ca. 2 Größenordnungen niedriger und können in dieser Mischung verwendet werden. Ebenfalls konnte beim  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  Mischoxidsensor die Haftfähigkeit auf dem Substrat gegenüber dem reinen  $\text{Er}_2\text{O}_3$  Sensor wesentlich verbessert werden, so daß durch diese Mischung neben der Verbesserungen der Auswertbarkeit der Sensorsignale auch eine Erhöhung der Stabilität des Sensors resultiert.

#### 4.1.3 Gassensitive Eigenschaften

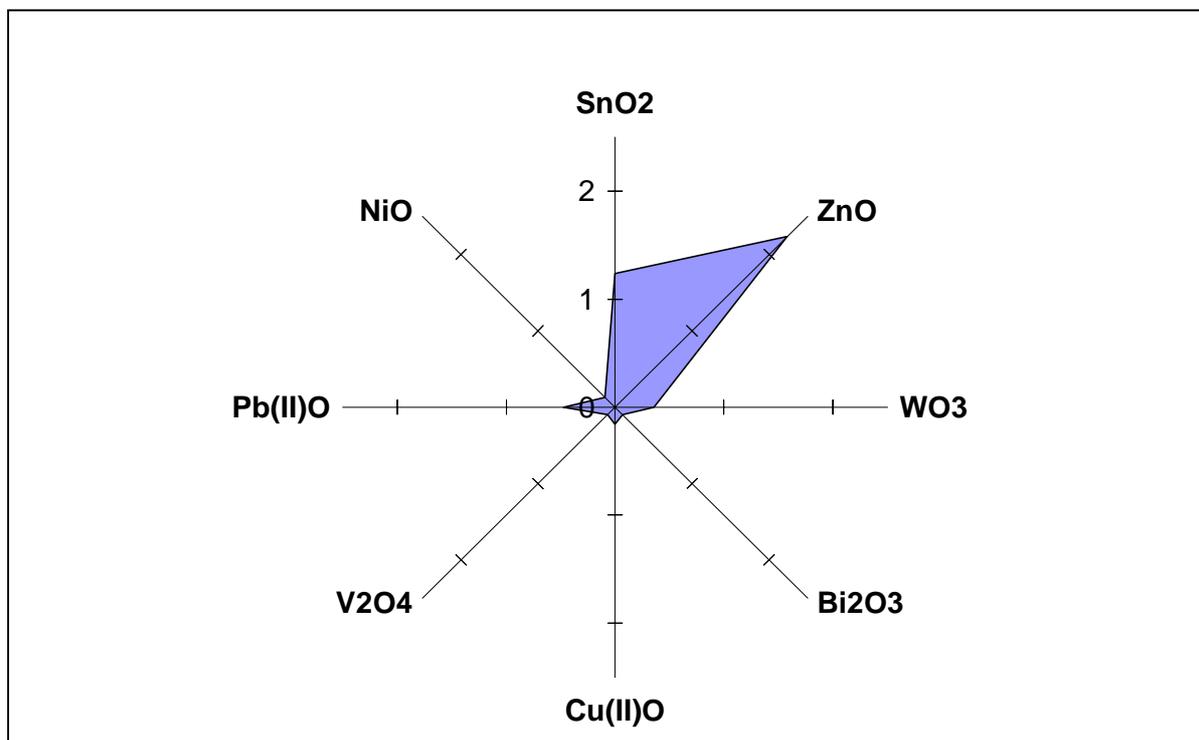
Neben den präparativen Eigenschaften der Haftung und des Grundleitwertes sind für die Verwendung der Metalloxide als sensitive Schichten eines Gassensors eine möglichst große Sensitivität und geringe Querempfindlichkeiten erforderlich. Im folgenden werden die gassensitiven Eigenschaften der vorgestellten Metalloxide untersucht. Dabei werden die Sensoren zunächst nur bei einer festen Oberflächentemperatur betrieben und mit einem gleichbleibenden Analyten beaufschlagt. Zur Darstellung der Ergebnisse wurde eine Kartendarstellung gewählt, bei der die relativen Leitwertänderungen mehrerer Sensoren beim

Angebot einer Substanz, bzw. die relativen Leitwertänderungen eines Sensors beim Angebot mehrerer Substanzen dargestellt werden können. So wurden in Abbildung 27 und Abbildung 28 die relativen Leitwertänderung von acht Metalloxidsensoren beim Angebot von jeweils einer Substanz (Abbildung 27 : Relative Leitwertänderung verschiedener Sensoren beim Angebot von Decansäure, bzw. Abbildung 28 : Relative Leitwertänderung verschiedener Sensoren beim Angebot von Decanol) dargestellt. Die Skalierung auf allen Achsen ist innerhalb eines Diagramms immer gleich gewählt und der mittleren oberen Achse angegeben. Diese Kartendarstellung wurde gewählt, da sie einen leichten Vergleich der Eignung verschiedener Materialien für bestimmte Analyten zuläßt.

Anhand der folgenden beiden Abbildungen wird am Beispiel von Decansäure und Decanol verdeutlicht, daß die relativen Leitwertänderungen der verwendeten Sensoren im Bereich bis 2,5 liegen und das jeweilige Signalmuster der verschiedenen Sensoren bei den beiden Substanzen stark differiert.



**Abbildung 27 : Relative Leitwertänderung verschiedener Sensoren beim Angebot von Decansäure**



**Abbildung 28 : Relative Leitwertänderung verschiedener Sensoren beim Angebot von Decanol**

#### 4.1.3.1 Reine Metalloxide

Benutzt man die eben erwähnte Auftragungsweise kann man sehr gut die unterschiedlichen Selektivitäten der einzelnen Metalloxide beim Angebot von den verschiedenen funktionellen Gruppen darstellen. Anhand der folgenden Diagramme, in denen die relativen Leitwertänderungen je eines Sensors beim Angebot verschiedener Substanzen dargestellt ist, läßt sich sehr gut die Selektivität der einzelnen Sensoren beurteilen. Ein maximal selektiver Sensor zeichnet sich in der gewählten Darstellung dadurch aus, daß das aufgespannte Netz nur in Richtung einer Achse ausgedehnt ist.

Die folgenden Beispiele zeigen die sich ergebenden Muster bei der Darstellung der Messergebnisse der Sensoren S3, S4, S7 und S8 bei Angebot der Proben 1 und 2 bei einer Oberflächentemperatur von 300°C.

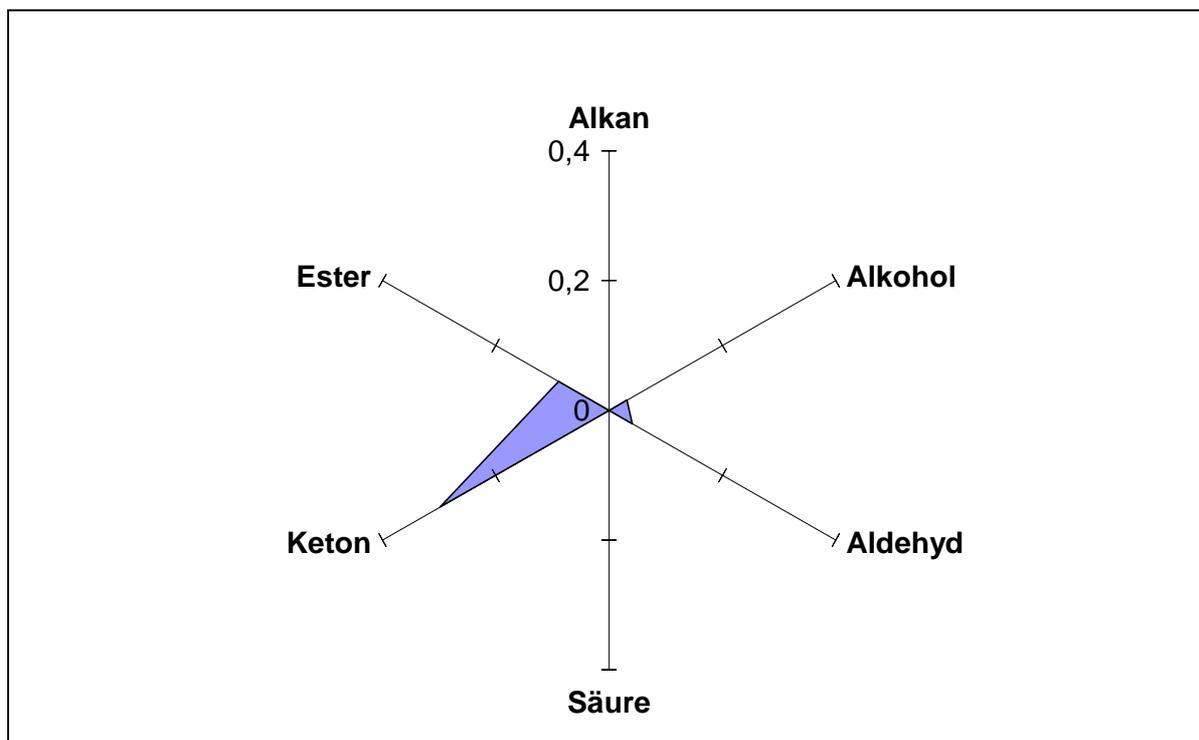


Abbildung 29 : Relative Leitwertänderung von Sensor S3 (ZnO) beim Angebot von Probe 1 und 2

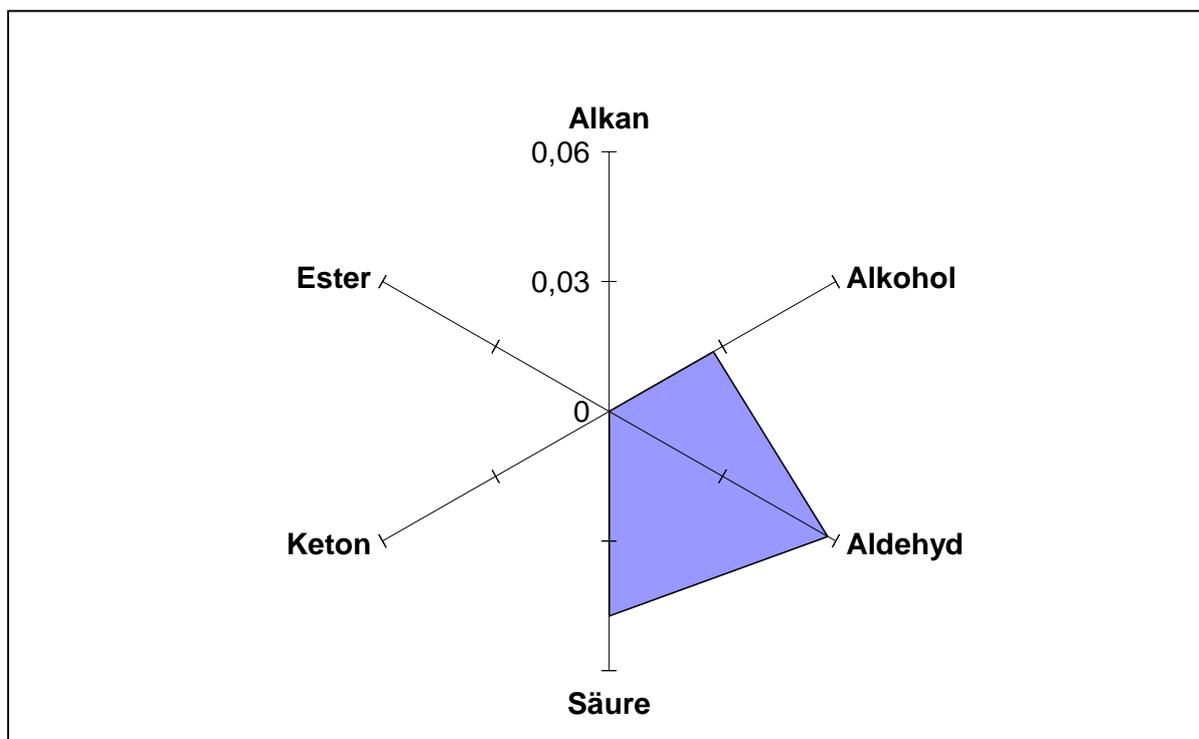


Abbildung 30 : Relative Leitwertänderung von Sensor S4 (WO<sub>3</sub>) beim Angebot von Probe 1 und 2

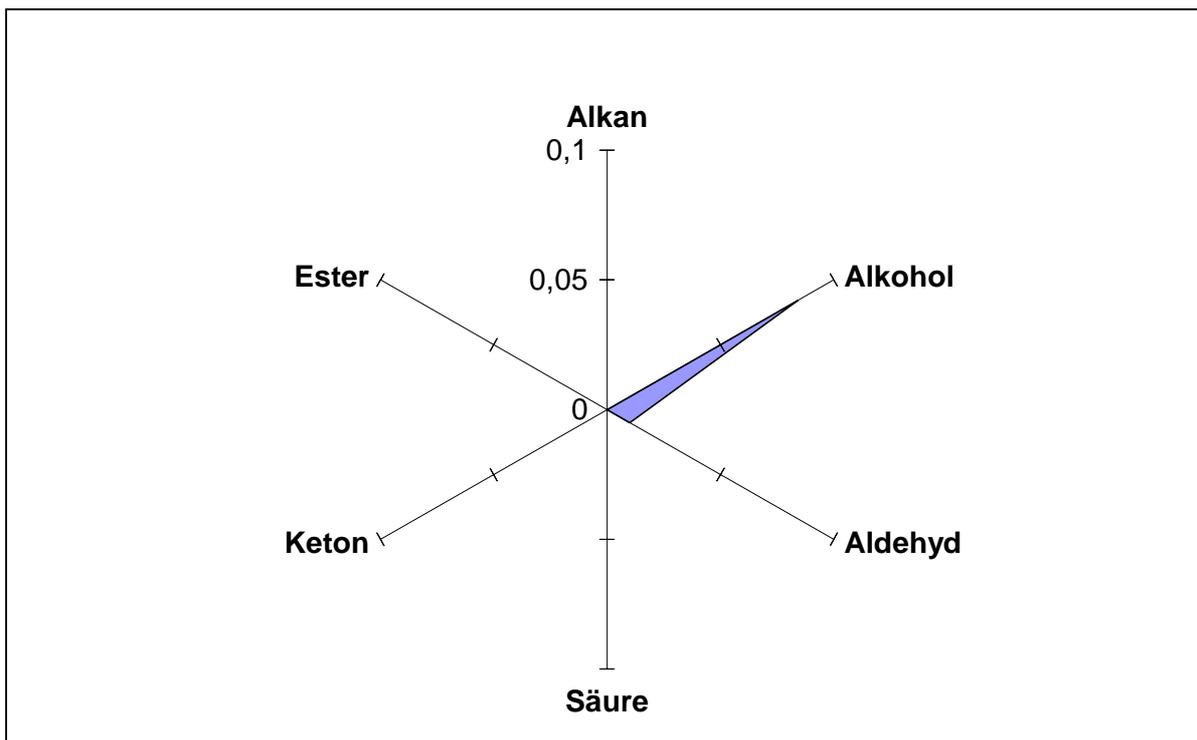


Abbildung 31 : Relative Leitwertänderung von Sensor S7 ( $V_2O_4$ ) beim Angebot von Probe 1 und 2

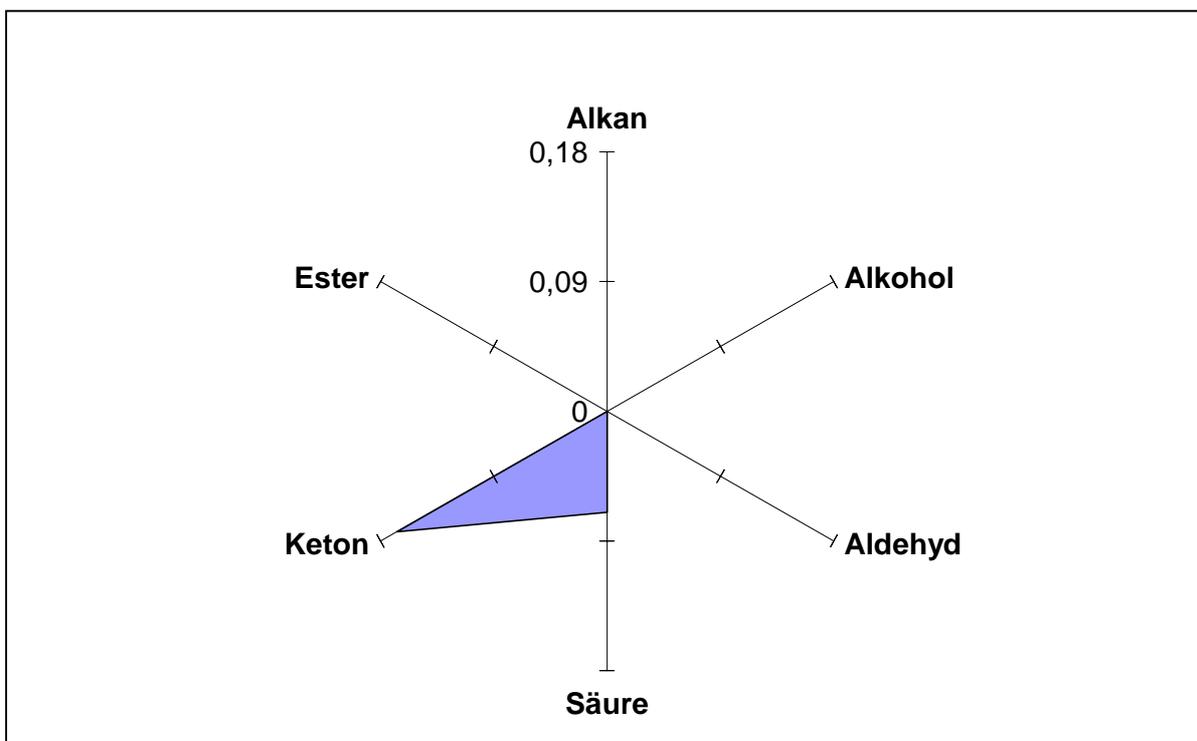
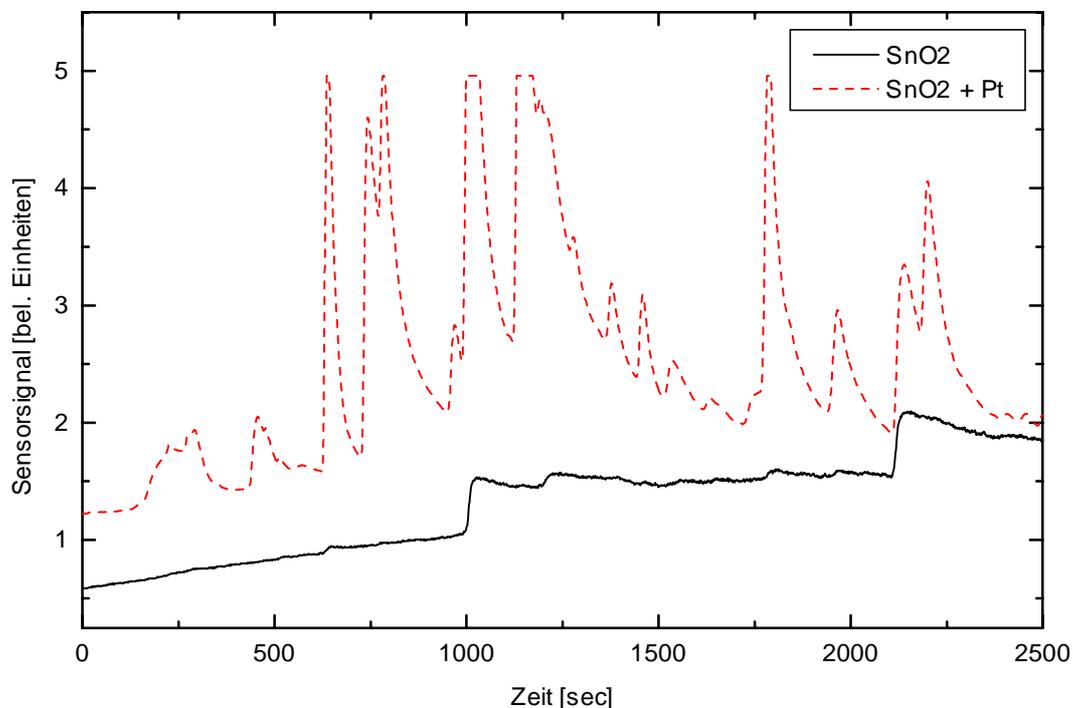


Abbildung 32 : Relative Leitwertänderung von Sensor S8 (NiO) beim Angebot von Probe 1 und 2

Aus den Abbildungen erkennt man das sich die Sensoren hinsichtlich ihrer Muster stark unterscheiden. Die verwendete Darstellungsweise eignet sich sehr gut zum Darstellen von Selektivitäten für bestimmte Stoffgruppen, wie es z.B. in Abbildung 32 zu sehen ist. Der verwendete NiO Sensor weist bei der Oberflächentemperatur von 300°C eine Selektivität für das Keton Decanon und die Decansäure bei Anwesenheit von Decan, Decanal, Decanol und Decansäureethylester auf.

#### 4.1.3.2 Dotierte Metalloxide

Vergleicht man die Sensorsignale eines dotierten und undotierten Sensors, wobei sämtliche andere Parameter konstant gehalten werden, so sieht man, daß das Signal des dotierten Sensors stärker ist, jedoch ein starker Verlust an Selektivität zu verzeichnen ist. Diesen Effekt kann man ausnutzen, wenn man einen unselektiven Sensor als Summensensor einsetzen will, der Auskunft über die Gesamtzahl der flüchtigen Verbindungen geben soll [34].

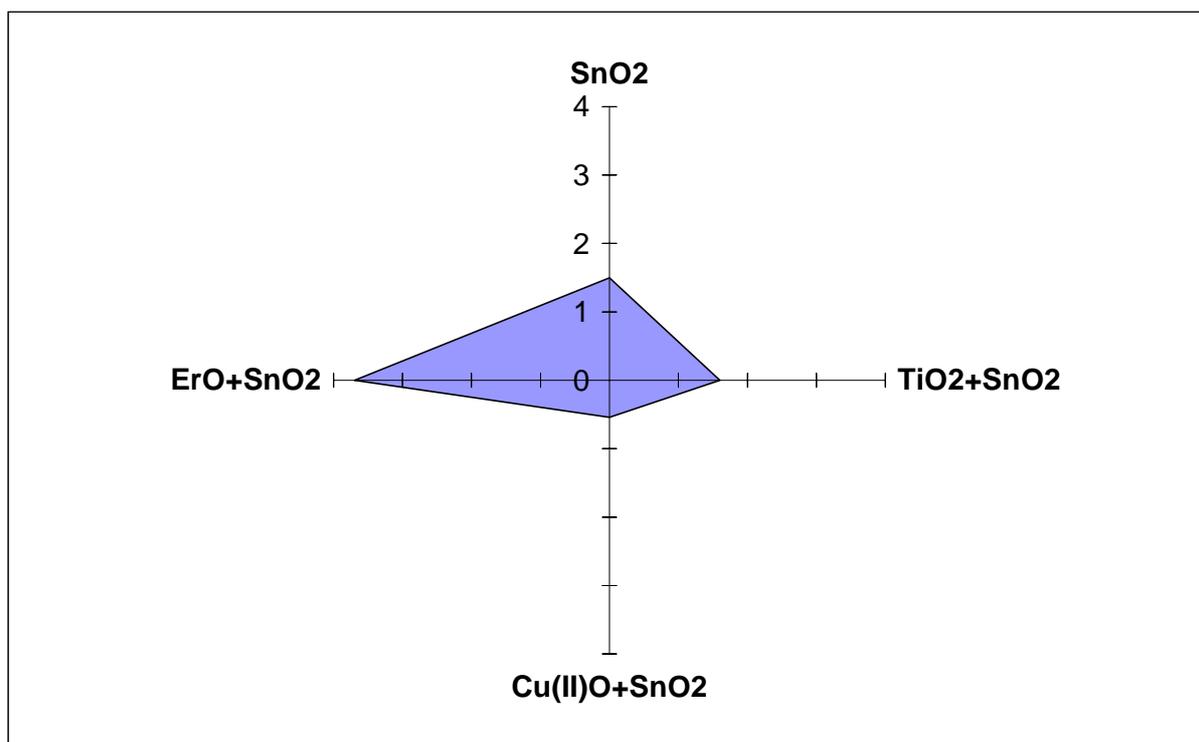


**Abbildung 33 : Vergleich eines undotierten und eines platindotierten SnO2 Sensors. Angeboten wurde eine Headspaceprobe von Kaffee (20ml Luftraum)**

### 4.1.3.3 Mischoxide

Da sich bereits bei den präparativen Eigenschaften das Zusammenmischen zweier Metalloxide als positiv auf die elektrischen und die Haftungseigenschaften der Sensoren ausgewirkt hat, soll nun der Einfluß auf das Sensorsignal untersucht werden.

Hierzu wird der Unterschied zunächst rein quantitativ am Beispiel von reinem SnO<sub>2</sub>, sowie Mischungen aus 50% SnO<sub>2</sub> und 50% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> bzw. Cu(II)O gezeigt werden. Im folgenden wird der Einfluß dann qualitativ anhand der Mischungen aus ZnO und SnO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dargestellt.



**Abbildung 34 : Relative Leitwertänderung eines reinen SnO<sub>2</sub> Sensor und Mischoxidsensoren mit einem Anteil von 50% SnO<sub>2</sub> beim Angebot von Decanal bei einer Oberflächentemperatur von 400°C**

Bei der qualitativen Betrachtung sieht man, daß das Sensorsignal abhängig von der Mischung in der gleichen Größenordnung wie das Signal des reinen SnO<sub>2</sub> Sensors liegen kann (TiO<sub>2</sub> +

SnO<sub>2</sub>), daß es um den Faktor 2 größer werden kann (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>) oder auch kleiner werden kann (Cu(II)O). Somit läßt sich durch gezieltes Einbringen von einem zweiten Metalloxid die Sensitivität auf eine Substanz erhöhen oder erniedrigen.

Im folgenden Kapitel werden Mischungen verschiedener Zusammensetzung erstellt und sowohl der Einfluß auf die bereits erwähnte Sensitivität, als auch der Einfluß auf die Selektivität untersucht.

### **Mischungen von Zinkoxid (ZnO) und Zinndioxid (SnO<sub>2</sub>)**

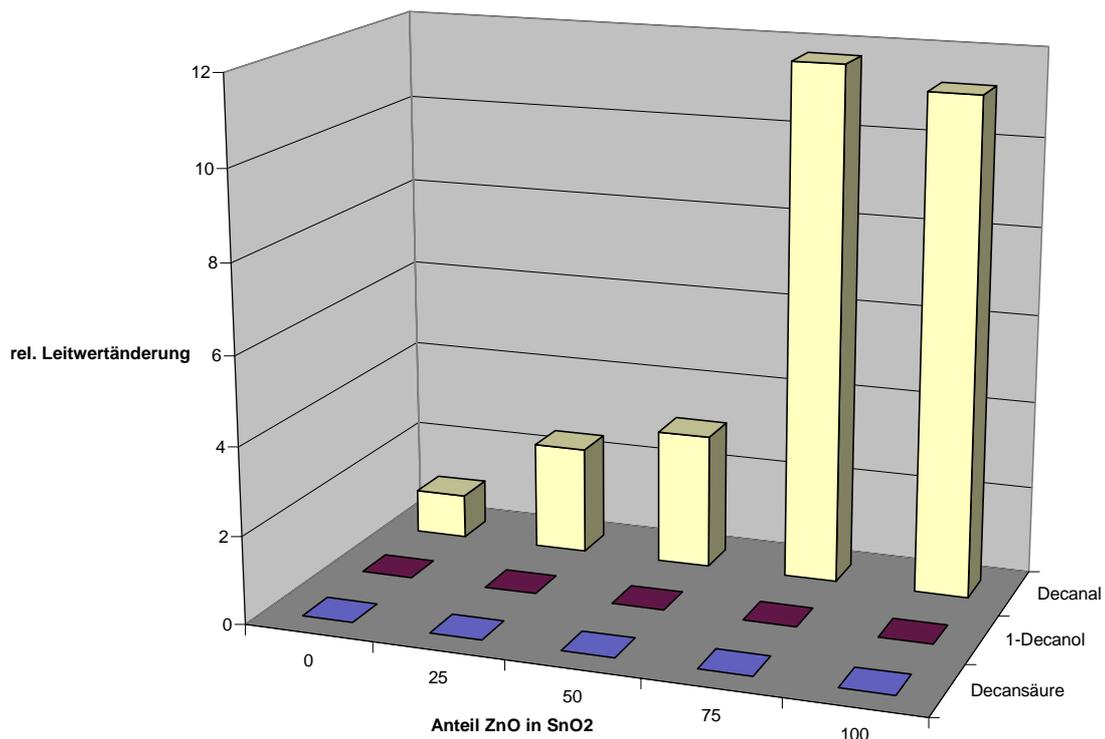
Mit Hilfe der Sensoren S1, S3, S16, S17 und S18 wird der Einfluß der mengenmäßigen Zusammensetzung von Mischoxidsensoren aus ZnO und SnO<sub>2</sub> untersucht.

Die Sensoren wurden auf den gleichen Substraten nach demselben Temperprogramm hergestellt. Variiert wurden die Anteile von Zinkoxid (ZnO) und Zinndioxid (SnO<sub>2</sub>), wie in der folgenden Tabelle zu sehen :

Sensor	Anteil ZnO [%]	Anteil SnO <sub>2</sub> [%]
S1	0	100
S18	25	75
S17	50	50
S16	75	25
S3	100	0

**Tabelle 24 : Übersicht der Mischoxidsensoren aus ZnO und SnO<sub>2</sub>**

Mit Hilfe der Probe 1 wird der Einfluß der Zusammensetzung der Sensoren beim Angebot verschiedener funktioneller Gruppen getestet. Die Sensoren werden bei zwei verschiedenen Oberflächentemperaturen betrieben. Bei keiner der beiden Temperaturen zeigten die Sensoren ein Signal auf das Alkan Decan. Deshalb wird in den folgenden beiden Abbildungen auf die Darstellung des Signals von Decan verzichtet.



**Abbildung 35 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S16, S17 und S18 beim Angebot von Probe 1 und einer Oberflächentemperatur von 150°C**

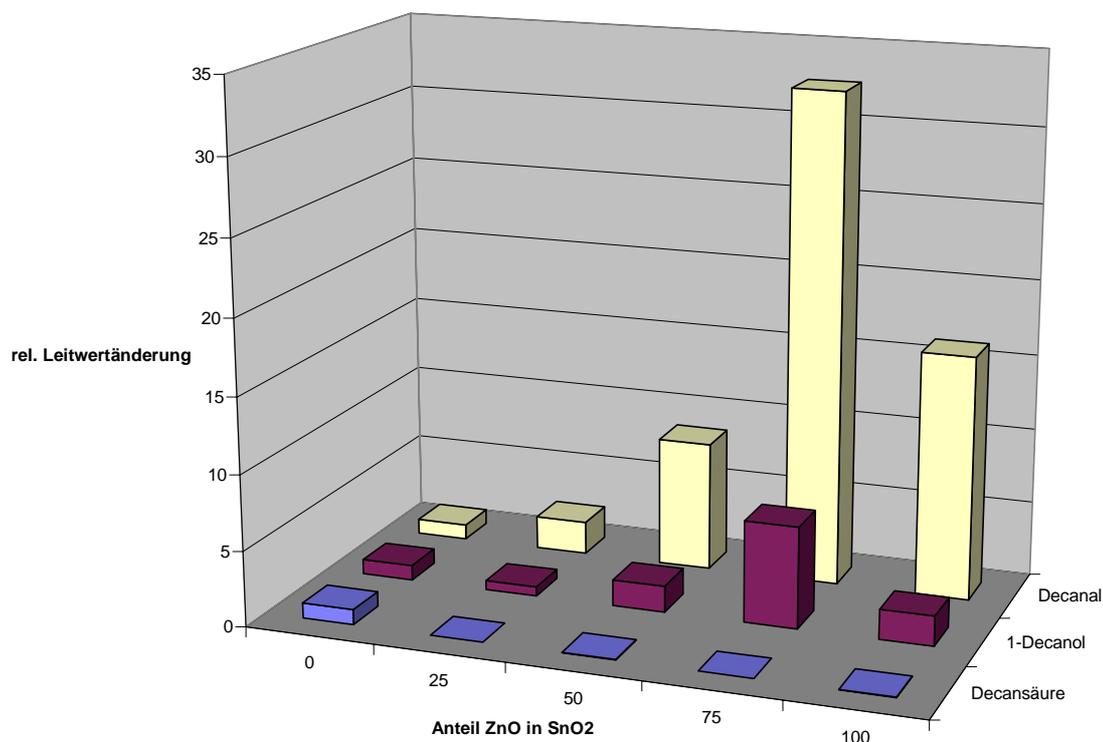
Bei der niedrigeren Oberflächentemperatur (150°C) sieht man, daß die Sensoren selektiv nur das Aldehyd Decanal detektieren.

Die Sensoren mit hohem ZnO Anteil (S16 mit 75% und S3 mit 100%) zeigen die größte Leitwertänderung.

Betrachtet man dieselbe Messung bei der höheren Oberflächentemperatur von 300°C (Abbildung 36), so sieht man, daß nun auch die anderen Inhaltsstoffe der Probe 1 detektiert werden. Der Sensor S1 (reines SnO<sub>2</sub>) zeigt als einziger ein Signal auf Decansäure. Er weist jedoch keine Selektivität für dieses Molekül auf.

Betrachtet man den Anteil von ZnO in SnO<sub>2</sub>, so fällt auf, daß das Optimum an Sensitivität bei steigender Temperatur zur Mischung 75% ZnO, 25% SnO<sub>2</sub> verschoben ist. Dieser Effekt ist

bei der niedrigen Oberflächentemperatur von 150°C nur ganz leicht zu erkennen, wird bei der höheren Temperatur aber deutlicher.



**Abbildung 36 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S16, S17 und S18 beim Angebot von Probe 1 und einer Oberflächentemperatur von 300°C**

### Mischungen von Vanadiumoxid ( $V_2O_4$ ) und Wolframoxid ( $WO_3$ )

Die Unterschiede bei Mischungen aus Vanadiumoxid ( $V_2O_4$ ) und Wolframoxid ( $WO_3$ ) wurden mit Hilfe der Sensoren S4, S7, S19, S20 und S21 untersucht.

Diese Sensoren wurden ebenfalls auf den gleichen Substraten nach demselben Temperprogramm hergestellt. Variiert wurden die Anteile von Vanadiumoxid ( $V_2O_4$ ) in Wolframoxid ( $WO_3$ ) :

Sensor	Anteil V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [%]	Anteil WO <sub>3</sub> [%]
S4	0	100
S21	25	75
S20	50	50
S19	75	25
S7	100	0

**Tabelle 25 : Übersicht der Mischoxidsensoren aus V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und WO<sub>3</sub>**

Die Sensoren wurden bei einer Oberflächentemperatur von 200°C betrieben. Die Ergebnisse der Messung mit Probe 11 sind in Abbildung 37 dargestellt.

Der obere Teil der Abbildung zeigt die relative Leitwertänderung der Sensoren auf den Alkohol Decanol. Das Signal aller Sensoren liegt im Bereich einer Leitwertänderung um 20%.

Im mittleren Teil der Abbildung sieht man das Signal beim Angebot vom Aldehyd Decanal. Das Signal des reinen Wolframoxidsensors (S4) ist um den Faktor sieben größer, als das nächstgrößere Signal (S21). Der Sensor S20 (50:50 Mischung) zeigt lediglich eine Leitwertänderung von 2%.

Trägt man den Quotienten der Signale in logarithmischer Darstellung auf, so erhält man ein Maß für die Selektivität des Sensors, wie im unteren Teil der Abbildung zu sehen.

$$\text{Selektivität} = \frac{\text{Signal}(\text{Decanol})}{\text{Signal}(\text{Decanal})}$$

Ein Wert von eins bedeutet keine Selektivität für eine der beiden Substanzen. Werte größer als eins bedeuten eine Selektivität für Decanol, Werte kleiner als eins bedeuten eine Selektivität für Decanal.

Man erkennt, daß der Sensor S20 (50:50 Mischung) einen Selektivitätswert von 6 und der Sensor S4 (reines WO<sub>3</sub>) einen Selektivitätswert von 0.12 hat.

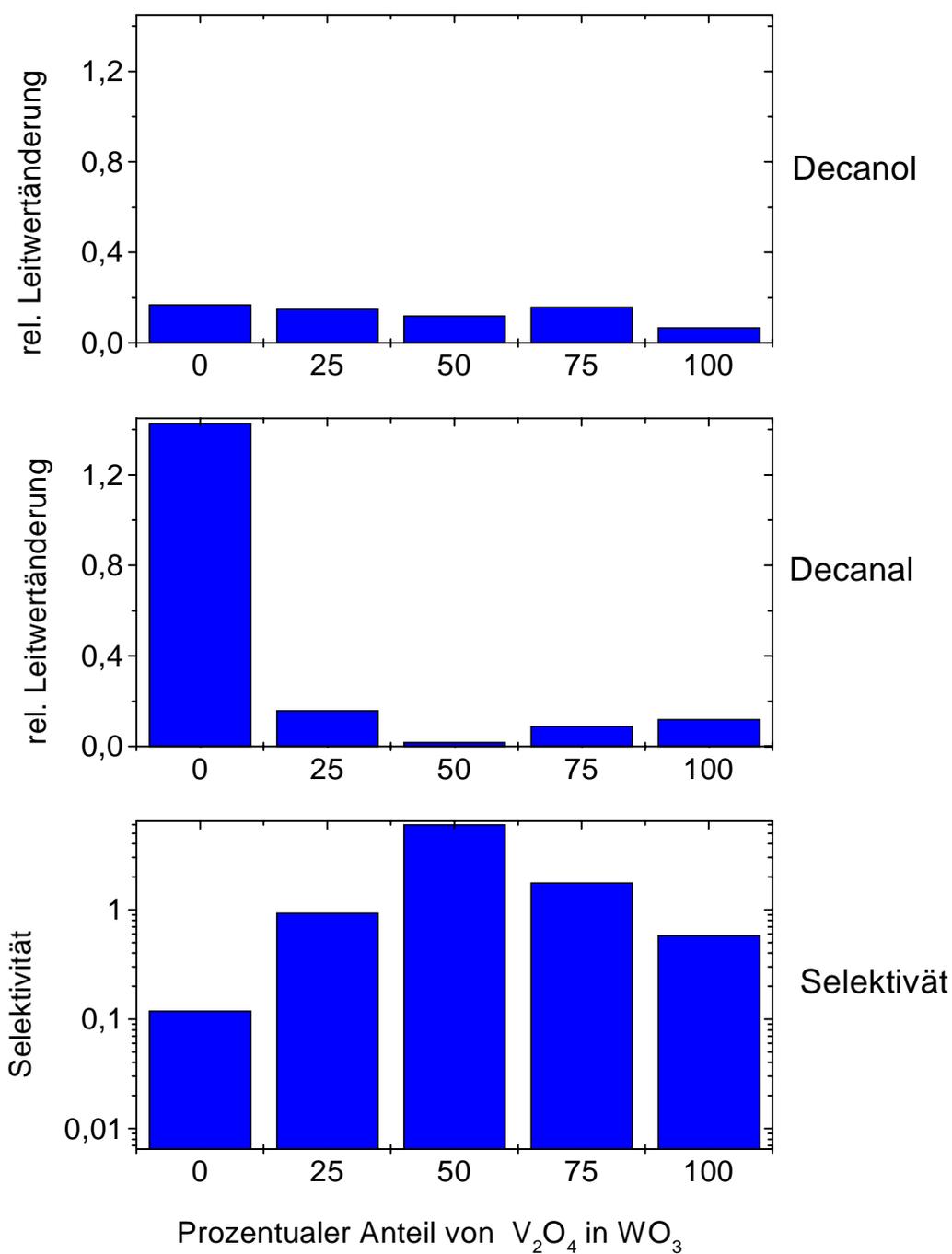


Abbildung 37 : Selektivität von Mischoxidsensoren aus V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und WO<sub>3</sub> auf Decanol und Decanal

#### 4.1.4 Einfluß der Temperatur

Der Einfluß der Temperatur auf das Sensorsignal wird wiederum in zweierlei Hinsicht betrachtet. Zum einen ist die Änderung der Sensitivität, zum Anderen der Gewinn oder Verlust an Selektivität wichtig.

- Einfluß auf Sensitivität

Bei allen untersuchten Sensoren wurde festgestellt, daß die Sensitivität mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Abbildung 38 zeigt diesen Effekt am Beispiel von Sensor S4 (WO<sub>3</sub>). Man sieht, daß die relative Leitwertänderung bei 420°C beim Aldehyd Decanal um den Faktor 8,3 größer ist als bei der 360°C Betriebstemperatur. Am stärksten ist der Effekt beim Alkohol Decanol. Hier beträgt der Zunahmefaktor 15,5. Bei Decansäure (2,6) und Decan (2,0) fällt der Effekt geringer aus, ist aber trotzdem deutlich.

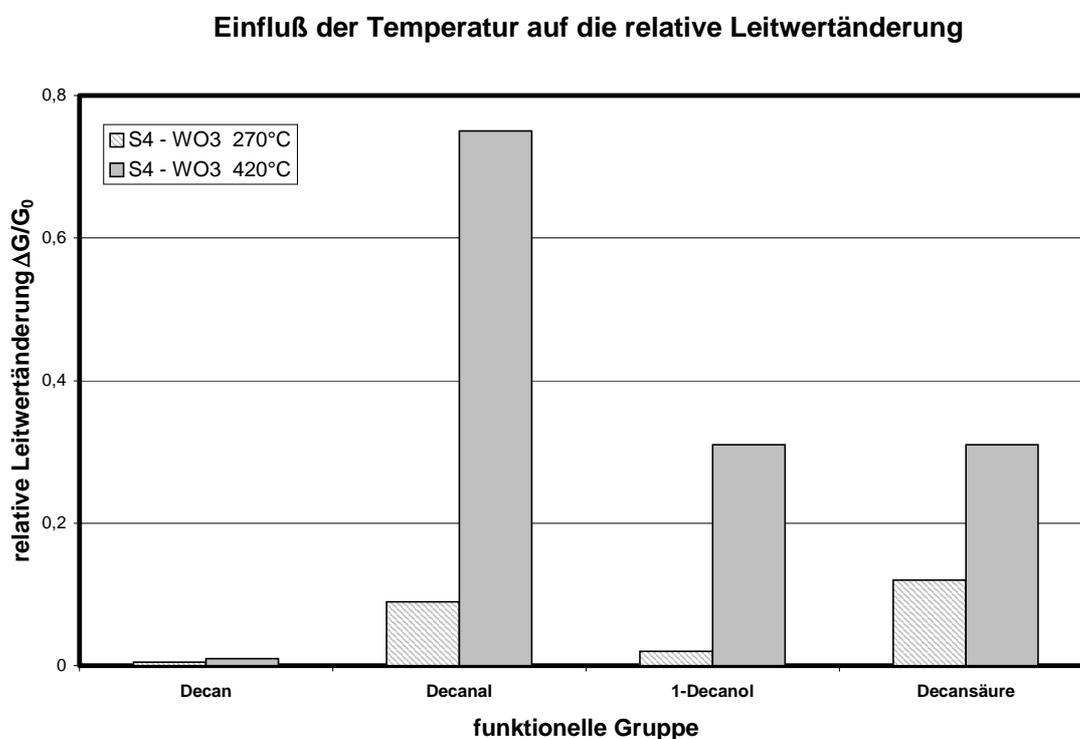


Abbildung 38 : Einfluß der Temperatur auf das Signal von WO<sub>3</sub> Sensoren

- Einfluß auf Selektivität

Bei den untersuchten Sensoren wurde generell eine Verringerung der Selektivität festgestellt. Dies wird in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellt. Wie bereits zuvor erwähnt sieht man auch hier den Gewinn an Sensitivität, der aber mit einem Verlust an Selektivität einhergeht. Betrachtet man den Alkohol als zu detektierende Komponente, so sind bei einer Oberflächentemperatur von 300°C nur Querempfindlichkeiten auf das Aldehyd und die Säure vorhanden. Bei einer Oberflächentemperatur von 400°C kommen jedoch noch Querempfindlichkeiten gegen Keton und Ester hinzu. Somit wird der Sensor durch Erhöhung der Temperatur ungeeigneter zum selektiven Nachweis von Substanzgruppen.

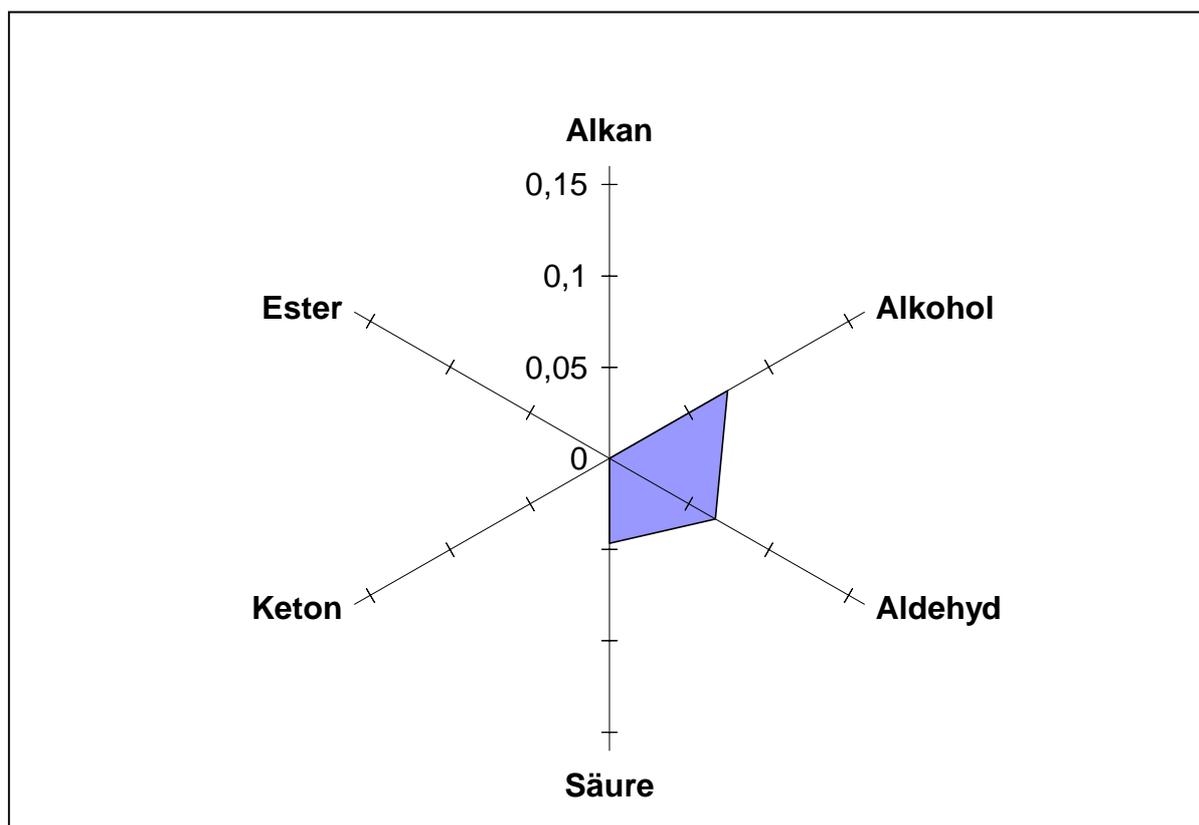
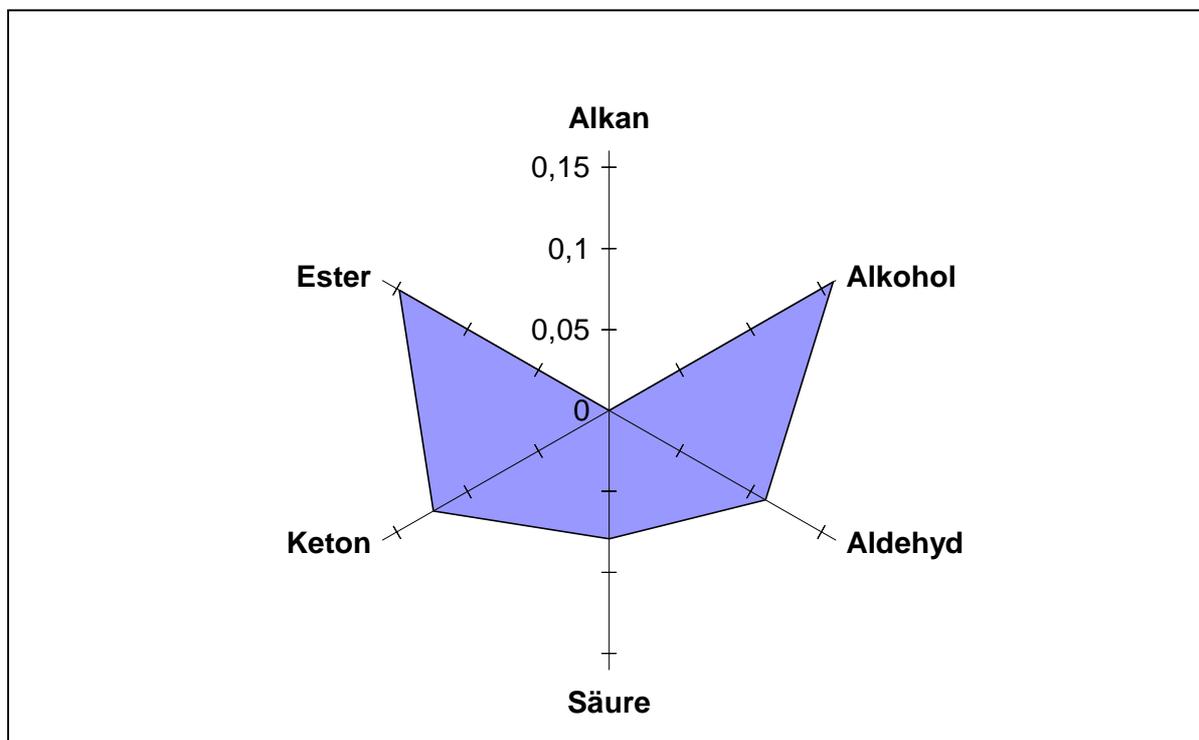


Abbildung 39 : Relative Leitwertänderung eines Cu(II)O Sensors (S6) bei einer Oberflächentemperatur von 300°C



**Abbildung 40 : Relative Leitwertänderung eines Cu(II)O Sensors (S6) bei einer Oberflächentemperatur von 400°C**

## **4.2 Absorption und Zerfall von Kohlenwasserstoffen**

Zur Untersuchung von Adsorption und Zerfall von Kohlenwasserstoffen wurden Messungen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Kettenlängen C8 bis C14 durchgeführt. An dieser Stelle ist es wichtig, darauf hinzuweisen, daß bei der Zusammenstellung der Proben darauf geachtet wurde, daß die molare Konzentration aller Proben gleich groß ist. Das bedeutet, daß von allen angegebenen Substanzen die gleiche Anzahl Moleküle verwendet wird, d.h. bei allen Messungen am Sensor immer gleich viele Teilchen als Reaktionpartner zu Verfügung stehen.

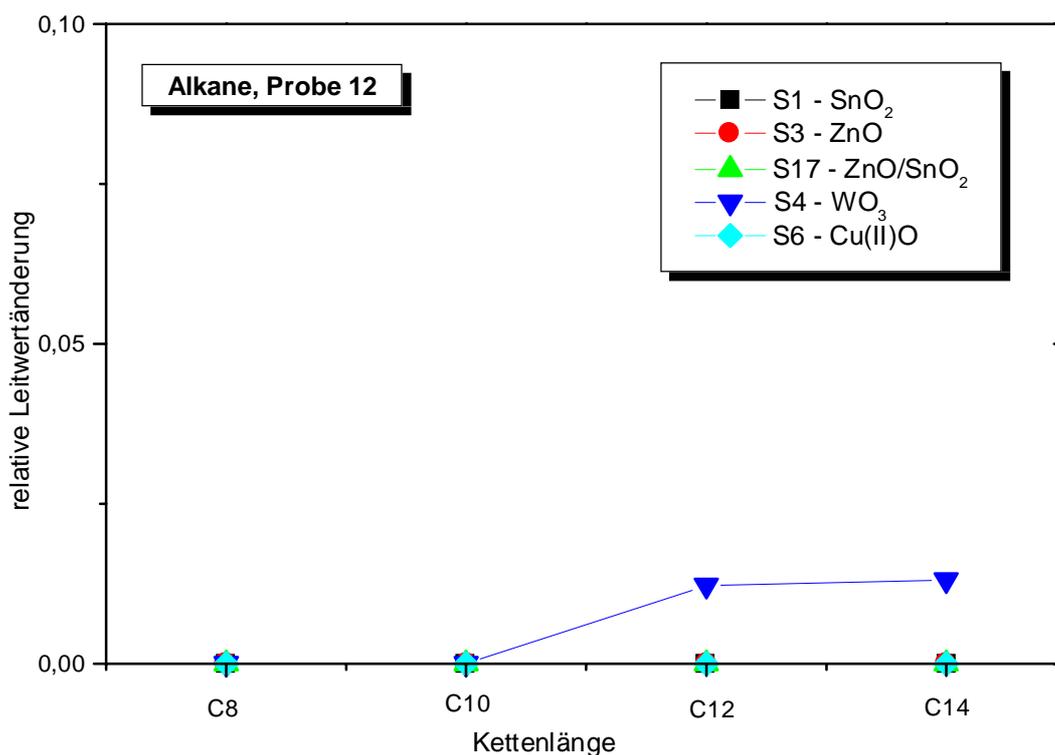
Zuerst werden die Ergebnisse der Messungen an gesättigten Kohlenwasserstoffen dargestellt, danach wird der Einfluß des Sättigungsgrades untersucht und schließlich die Ergebnisse der Messungen an Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen funktionellen Gruppen dargestellt.

### 4.2.1 Gesättigte Kohlenwasserstoffe

Es werden Messungen mit Probe 12, bestehend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen der Kettenlänge C8 bis C14 durchgeführt. Mit Hilfe dieser Probe werden folgende zwei Fragestellungen untersucht :

- Kann man gesättigte Kohlenwasserstoffe detektieren ?
- Welchen Einfluß hat die Kettenlänge auf das Sensorsignal ?

Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse der Messungen mit den Sensoren S1, S3, S17, S4 und S6. Alle Sensoren wurden bei einer Oberflächentemperatur von 270°C betrieben.



**Abbildung 41 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S17, S4 und S6 beim Angebot von Probe 12**

Man sieht, daß die verwendeten Sensoren nicht zur Detektion der Alkane geeignet sind. Lediglich der Sensor S4 zeigt eine geringe Änderung ab einer Kettenlänge von C12. Diese Änderung liegt jedoch nur im Bereich von 1% und ist kaum vom Rauschen unterscheidbar, so daß keiner der Sensoren als Alkansensor verwendet werden kann.

Weiterhin sieht man, daß auch die Änderung der Kettenlänge der Alkane zu keiner signifikanten Verbesserung der Sensorsignale führt.

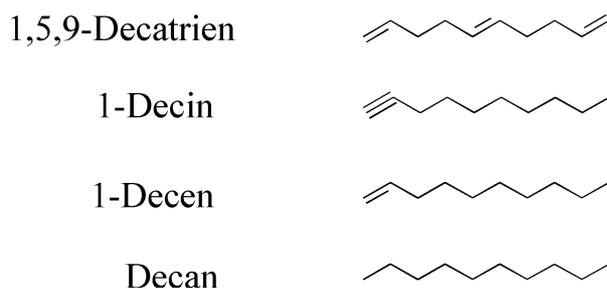
Aus den Untersuchungen läßt sich festhalten, daß es mit den verwendeten Sensoren bei der Oberflächentemperatur von 270°C nicht möglich ist, die Alkane aus der Probe 12 nachzuweisen. Ein Nachweis der Alkane ist lediglich mit dotierten Sensoren möglich; dies wird aber in diesem Kapitel nicht betrachtet (vgl. Kapitel 5.1 – Einfluß der Analyten, Spill-over Effekt und Kapitel 4.1.3.2 – Dotierte Metalloxide).

#### 4.2.2 Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

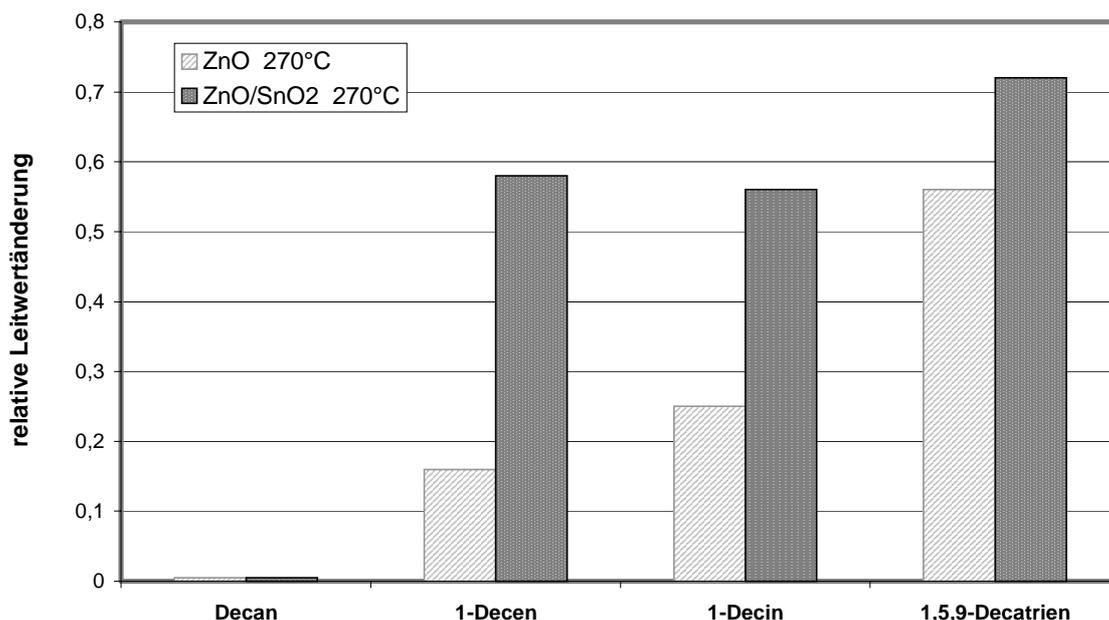
In Kapitel 4.2.1.1 wurde festgestellt, daß es mit den verwendeten Sensoren bei den untersuchten Oberflächentemperaturen nicht möglich ist, Alkane nachzuweisen. Bei diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen liegt eine homogene Ladungsverteilung im Molekül vor. Deshalb ist es schwierig eine Physisorption zu erzielen, die die nötige Vorbedingung für eine nachfolgende Chemisorption mit anschließender Reaktion des Analyten auf der aktiven Sensoroberfläche darstellt.

Mit Hilfe von Probe 7 soll nun der Einfluß von Doppel- und Dreifachbindungen untersucht werden. Durch diese Mehrfachbindungen kommt es zu Partialladungen innerhalb des Moleküls, die eine Physisorption des Analyten erleichtern. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes werden die relativen Leitwertänderungen der Sensoren S3 (reines ZnO) und S17 (Mischung SnO<sub>2</sub> / ZnO 50 : 50) beim Angebot von folgenden Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge von jeweils zehn Kohlenstoffatomen betrachtet.

Die Strukturformeln der einzelnen Inhaltsstoffe der verwendeten Probe sind im folgenden dargestellt :



**Abbildung 42 : Strukturformeln der Inhaltsstoffe von Probe 7**



**Abbildung 43 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S3 und S17 beim Angebot von Probe 7**

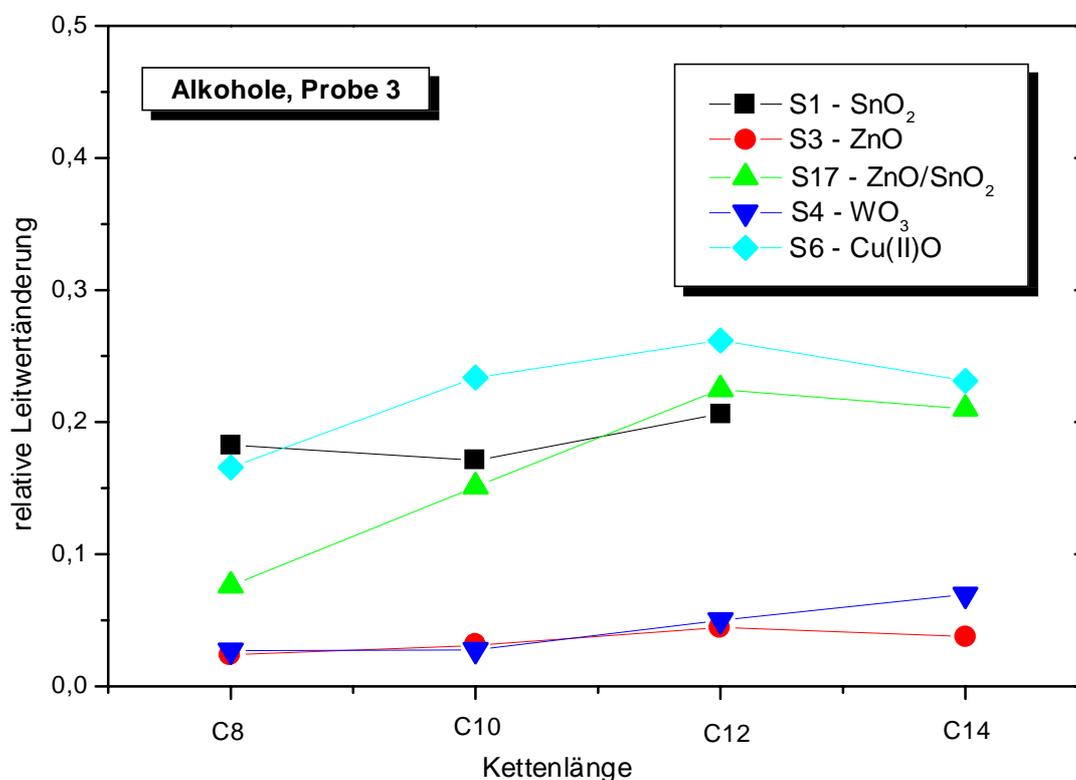
In Abbildung 43 sieht man, daß die Sensoren S3 und S17 kein Signal beim Angebot des Alkans Decan zeigen. Beim Angebot von 1-Decen und 1-Decin, die sich lediglich durch eine zusätzliche Doppel- bzw. Dreifachbindung unterscheiden, ist ein deutliches Signal mit einer relativen Leitwertänderung von etwa 20% für S3 und etwa 55% für S17 zu sehen.

Mehrere Doppelbindungen im gleichen Molekül vergrößern das Sensorsignal nochmals, wie am Beispiel von 1,5,9-Decatrien zu sehen ist.

Diese Messungen bestätigen, daß die Physisorption der Moleküle auf der Sensoroberfläche durch Doppel- oder Dreifachbindungen erleichtert wird und es somit zu einer resultierenden Leitwertänderung der Sensorelemente kommt.

### 4.2.3 Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen

Nachdem bisher nur Proben ohne funktionelle Gruppe untersucht wurden, soll nun der Einfluß der funktionellen auf das Sensorsignal erarbeitet werden. Mit Probe 3 wurden einfache, ungesättigte Alkohole mit der Kettenlänge C8 bis C14 untersucht. Bei den Sensoren handelt es sich um die gleichen Typen, die auch für die Messungen in Kapitel 4.1.1.1 verwendet wurden. Die Oberflächentemperatur aller Sensoren beträgt ebenfalls 270°C.



**Abbildung 44 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S17, S4 und S6 beim Angebot von Probe 3**

Die Messungen an den Alkoholen mit der Kettenlänge C8 bis C14 zeigt im wesentlichen folgende Ergebnisse :

- Der Einfluß der Kettenlänge ist bei den Sensoren S1 (SnO<sub>2</sub>), S3(ZnO), S4(WO<sub>3</sub>) und S6(Cu(II)O) sehr gering. Die Unterschiede in der relativen Leitwertänderung zwischen dem achtwertigen Alkohol 1-Octanol und dem vierzehnwertigen Alkohol 1-Tetradecanol liegen für die verschiedenen Sensoren im Bereich zwischen dem Faktor 1 und 3. Der größte Unterschied ist beim Sensor S17 (SnO<sub>2</sub>/ZnO) festzustellen. Hier liegt der Unterschied zwischen C8 und C14 beim Faktor 2,76 (für Sensor S1 wurde die relative Leitwertänderung beim Angebot von 1-Tetradecanol nicht gemessen. Für die Auswertung wurde hier der Wert von Dodecanol (C12) verwendet :

Sensor	Quotient der relativen Leitwertänderung auf 1-Octanol und 1-Tetradecanol
S1 (SnO <sub>2</sub> )	1,13
S3 (ZnO)	1,58
S4 (WO <sub>3</sub> )	2,54
S6 (Cu(II)O)	1,39
S17 (SnO <sub>2</sub> / ZnO)	2,76

**Tabelle 26 : Einfluß der Kettenlänge beim Nachweis von Alkoholen**

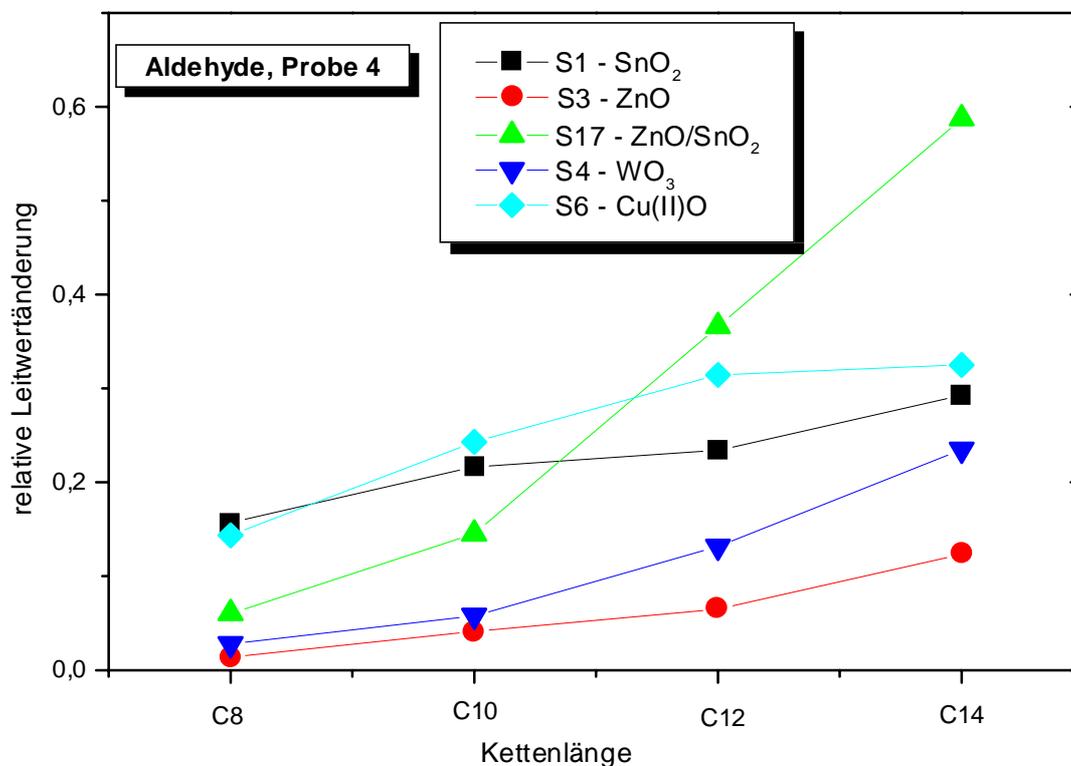
- Die Empfindlichkeit aller Sensoren auf die Alkohole ist besser als auf die Alkane. Im Mittel liegt die relative Leitwertänderung von Sensor S4 (WO<sub>3</sub>) bei 4% und von Sensor S6 (Cu(II)O) bei 22%.

#### 4.2.4 Verbindungen mit ungesättigten funktionellen Gruppen

#### Untersuchungen an Aldehyden :

Die Stoffgruppe der Aldehyde spielt eine wichtige Rolle in der Lebensmittelchemie und ist somit von besonderem Interesse. Beispielhaft sind hier einige Propanale und Butanale

genannt, die einen röstigen, malzigen Geruch aufweisen und wesentliche Aromastoffe u.a. in Kaffee [36] und Brotkruste [37] darstellen.



**Abbildung 45 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S17, S4 und S6 beim Angebot von Probe 4**

Bei der Messung der Aldehyde mit der Kettenlänge C8 bis C14 sind folgende Punkte festzuhalten :

- Der Einfluß der Kettenlänge ist für alle untersuchten Sensoren bei den Aldehyden wesentlich größer, als bei den Alkoholen und den Alkanen.  
Betrachtet wurde hier wiederum der Quotient der relativen Leitwertänderung zwischen dem achtwertigen Aldehyd 1-Octanal und dem vierzehnwertigen Aldehyd 1-Tetradecanal. Für die Sensoren konnten folgenden Abhängigkeiten ermittelt werden :

Sensor	Quotient der relativen Leitwertänderung auf 1-Octanal und 1-Tetradecanal
S1 (SnO <sub>2</sub> )	1,86
S3 (ZnO)	8,86
S4 (WO <sub>3</sub> )	8,46
S6 (Cu(II)O)	2,26
S17 (SnO <sub>2</sub> / ZnO)	9,72

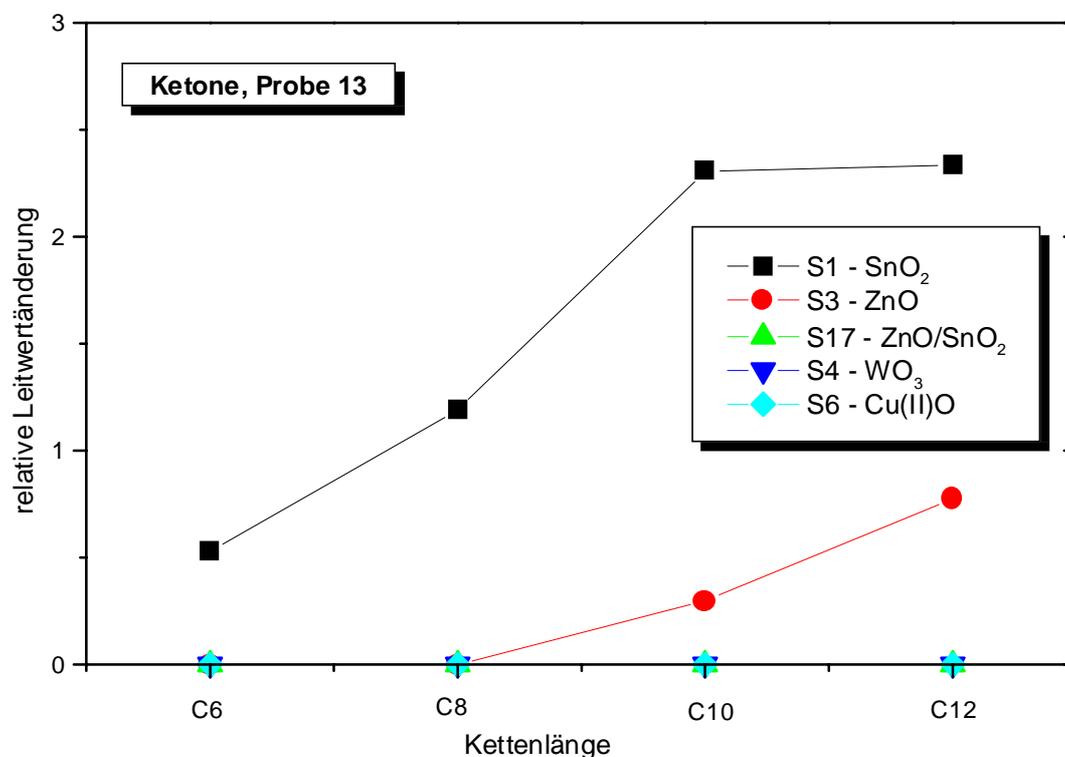
**Tabelle 27 Einfluß der Kettenlänge beim Nachweis von Aldehyden**

- Im Vergleich mit den Alkanen und Alkoholen ist neben der stärkeren Abhängigkeit von der Kettenlänge auch eine wesentlich größere Empfindlichkeit aller Sensoren zu betrachten. So betragen die relativen Leitwertänderungen von Sensor S4 (WO<sub>3</sub>) im Mittel 11% und von Sensor S6 (Cu(II)O) im Mittel 26%.
- Außerdem ist im Zusammenhang mit den Aldehyden noch der hier nicht dargestellte Sensor S8 aus Pb(II)O zu erwähnen, der bei niedrigen Oberflächentemperaturen im Bereich zwischen 150°C und 250°C eine sehr gute Selektivität auf die untersuchten Alkoholen in Anwesenheit von Aldehyden, Alkanen, Säuren, Estern und Ketonen aufweist.

### **Untersuchungen an Ketonen :**

Die Ketone unterscheiden sich aus der Sicht des Sensors scheinbar nur wenig von den Aldehyden, da ebenfalls ein doppelgebundener Sauerstoff als mögliche Angriffsstelle vorliegt. Bedingt durch die anderer Struktur der Ketone ist der Unterschied im Sensorsignal im Vergleich zu den Aldehyden jedoch sehr deutlich. Wie in Abbildung 46 zu sehen ist,

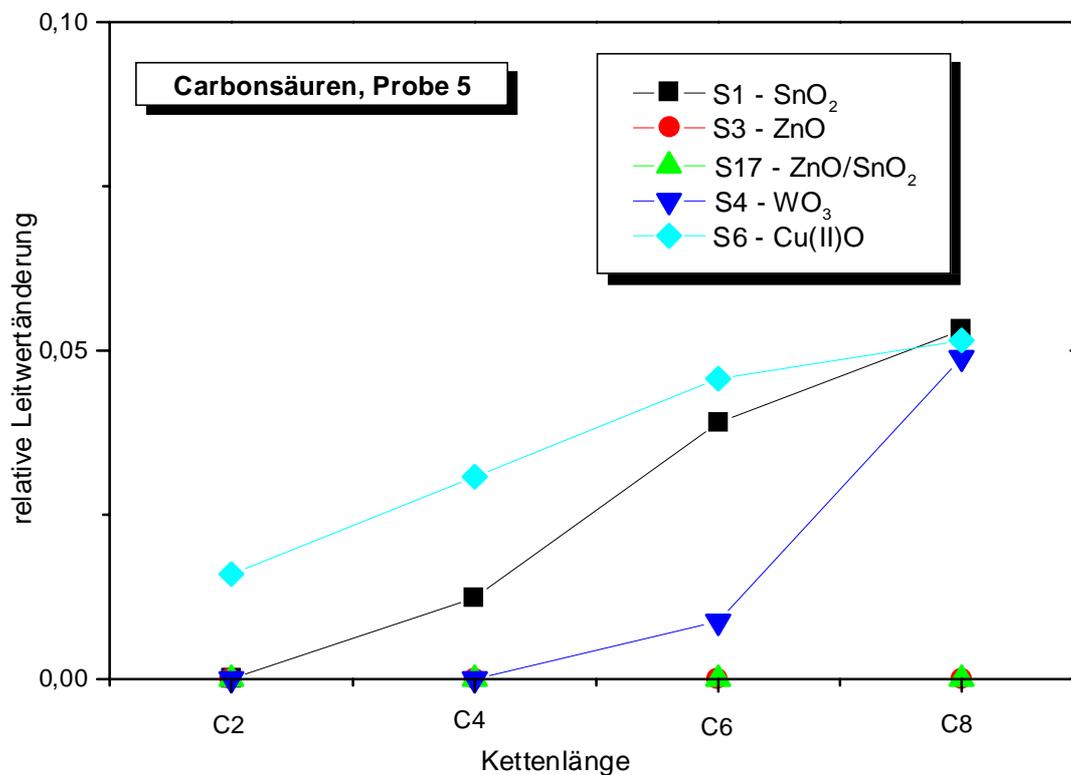
werden die Ketone vom Sensor S1 (SnO<sub>2</sub>) besser detektiert als die Aldehyde, von allen anderen Sensoren aber schlechter oder gar nicht.



**Abbildung 46 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S17, S4 und S6 beim Angebot von Probe 13**

### Untersuchungen an organischen Säuren :

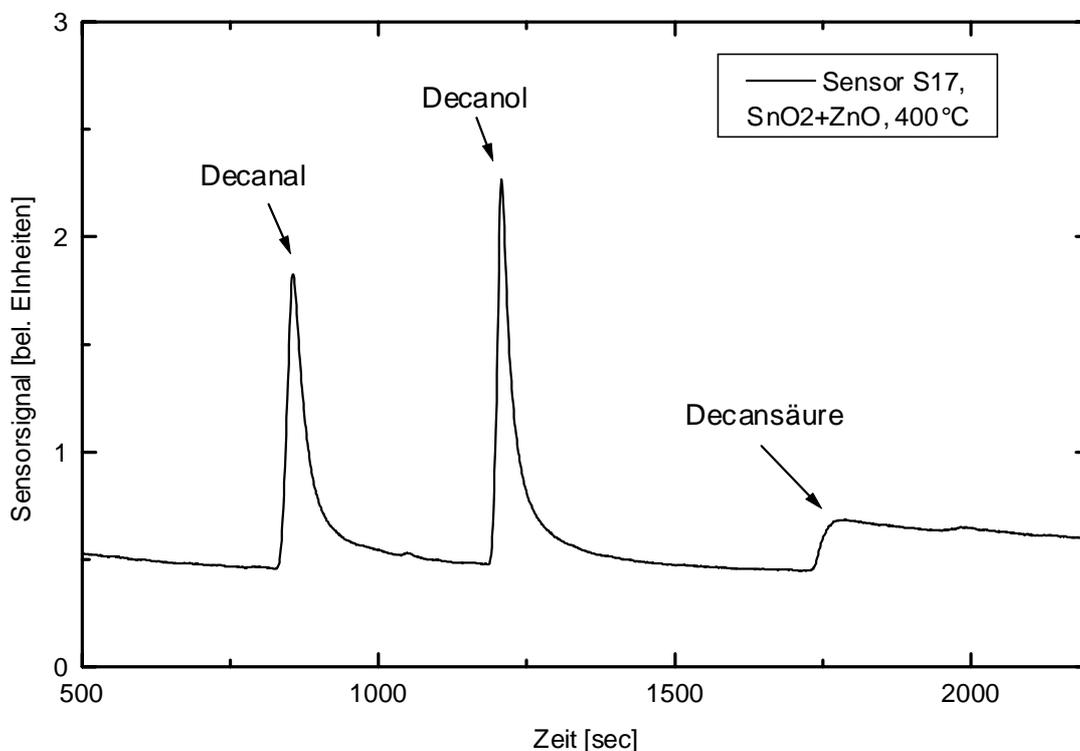
Als letzte Substanzklasse der Chemikalien mit ungesättigten funktionellen Gruppen werden die organischen Säuren (o.a. Carbonsäuren untersucht). Hierbei wurden nicht, wie bei den anderen Substanzklassen die Kettenlängen C8 bis C14, sondern die Kettenlängen C2 bis C8 untersucht. Diese Kettenlängen wurden gewählt, da Untersuchungen mit langkettigeren Säuren zu einer nur schwer zu beseitigenden Verunreinigung der Trennsäule im GC geführt hätten. Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse der Messungen :



**Abbildung 47 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S17, S4 und S6 beim Angebot von Probe 5**

- Die Empfindlichkeit aller Sensorelemente ist wesentlich geringer, als bei den anderen untersuchten Substanzklassen. Die relative Leitwertänderung des Cu(II)O und SnO<sub>2</sub> beim Angebot der Octansäure (C8) beträgt nur 0,05. Beim Angebot eines Aldehyds der gleichen Kettenlänge (Octanal) beträgt die relative Leitwertänderung des Cu(II)O Sensors 0,14 und des SnO<sub>2</sub> Sensors 0,15 und ist somit jeweils um etwa den Faktor 3 größer.
- Die Abklingzeiten nach Gasangebot sind bei den organischen Säuren wesentlich größer, als bei den anderen betrachteten Substanzklassen. In Abbildung 48 ist das Sensorsignal eines Mischoxidsensors aus SnO<sub>2</sub> und ZnO (S17) beim Angebot von Decanal, Decanol und Decansäure (Probe 1, das Signal von Decan wurde ausgeblendet) zu sehen. Während

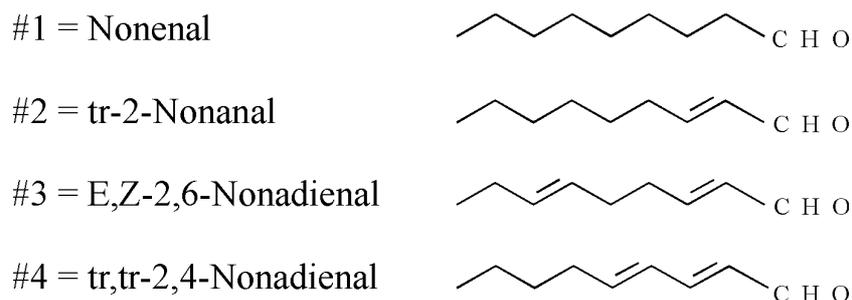
die T90 Zeit beim Decanal 83 Sekunden und beim Decanol 67 Sekunden beträgt, ist der Anstieg bei der Decansäure nach 400 Sekunden erst zu 1/3 abgefallen.



**Abbildung 48 : Vergleich der Abklingzeiten von Aldehyd, Alkohol und Säure**

#### 4.2.5 Mesomerie Effekte

Um den Einfluß von mesomeriestabilisierten Zwischenprodukten bei der Reaktion von Sensoroberfläche und Aromastoffe zu untersuchen wurden Messungen mit Probe 8 durchgeführt. Diese hat folgende Inhaltsstoffe, die hier mit ihrer Strukturformel dargestellt werden :

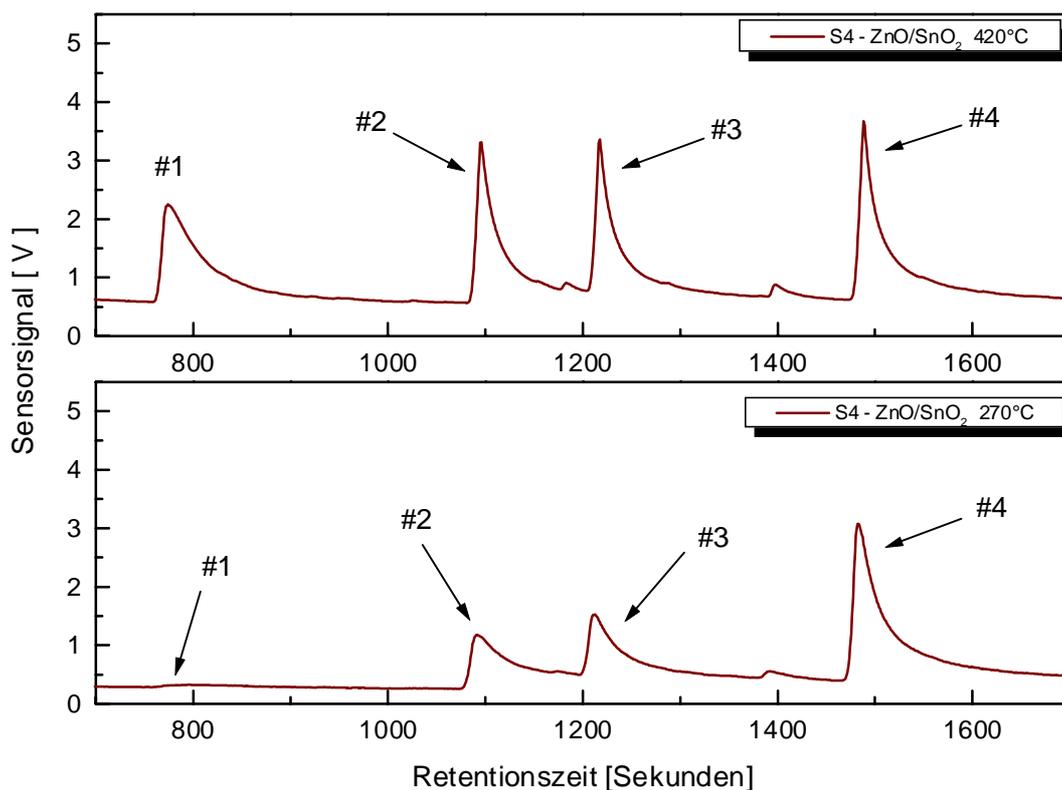


**Abbildung 49 : Strukturformeln der Inhaltsstoffe von Probe 8**

Alle vier Inhaltsstoffe haben eine Kette aus neun Kohlenstoffatomen als Grundgerüst. Bei Nonenal handelt es sich um eine ungesättigtes Aldehyd, tr-2-Nonanal hat dagegen eine Doppelbindung am zweiten Kohlenstoffatom.

Die Nonadienale haben zusätzlich eine zweite Doppelbindung, die beim tr,tr-2,4-Nonadienal (wichtiger Aromastoff in frischen Gurken [29]) direkt neben der ersten und beim E,Z,2,6-Nonadienal mit Abstand zu dieser plaziert ist.

Mit Hilfe von Probe 8 bei Angebot an einen Mischoxidsensor aus ZnO und SnO<sub>2</sub> (S17) soll nun der Einfluß der Lage von Doppelbindungen in Molekülen auf das Leitwertverhalten von Gassensoren untersucht werden. Dabei zeigt Abbildung 50 den Verlauf des Sensorsignals bei zwei verschiedenen Sensortemperaturen von ca. 270°C (unten) und ca. 420°C (oben).



**Abbildung 50 : Einfluß von Mesomerieeffekten untersucht an Probe 8 mit den Verbindungen Nonenal ( Peak #1), Nonanal (Peak #2), E,Z,2,6-Nonadienal (Peak #3) und tr,tr,2-4-Nonadienal (Peak #4)**

Bei einer Oberflächentemperatur von 270°C wird das Aldehyd Nonenal (#1) nicht detektiert. Das ungesättigte Aldehyd Nonanal (#2) hingegen wird von Sensor mit einer relativen Leitwertänderung von 3,54 erkannt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die bei der Oxidation des Aldehyds entstehende positive Partiaalladung durch Mesomeriestabilisierung (Umklappen der Doppelbindung zur Aldehydgruppe hin) besser über das gesamte Molekül delokalisiert werden kann. Da dieser Reaktionszwischenstschritt somit energetisch begünstigt ist, findet die Gesamtreaktion bevorzugt statt. Der gleiche Fall der Mesomeriestabilisierung tritt auch beim E,Z,2,6-Nonadienal (#3) auf, womit sich eine ähnliche Signalveränderung ( $\Delta G/G_0=2,38$ ), wie beim Nonenal ergibt.

Das Sensorsignal für tr,tr,2-4-Nonadienal (#4) hingegen ist etwa 2,8 mal so hoch ( $\Delta G/G_0=6,68$ ), wie das Signal von E,Z,2,6-Nonadienal (#3). Dies läßt sich so erklären, daß,

bedingt durch die Nachbarschaft der beiden Doppelbindungen, die zweite Doppelbindung ebenfalls umklappen und somit zur weiteren Delokalisierung der Ladung und damit zur energetischen Begünstigung der Reaktion beitragen kann.

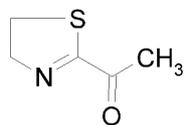
Im oberen Teil des Bildes wurde dieselbe Messung bei einer höheren Oberflächentemperatur (420°C) durchgeführt. Man erkennt, daß die signifikanten Unterschiede, die bei der Oberflächentemperatur von 270°C auftreten, hier nicht festzustellen sind. So weisen die relativen Signaländerung bezüglich Nonanal ( $\Delta G/G_0=4,82$ ) und E,Z,2,6-Nonadienal ( $\Delta G/G_0=4,83$ ) etwa die gleichen Werte auf. Auch beträgt der Faktor zwischen den Signaländerungen von E,Z,2,6-Nonadienal (#3) und tr,tr,2-4, Nonadienal (#4) nur noch 1,47. Dies läßt sich so erklären, daß die Aktivierungsenergie, die der Reaktion in Form der heißen Sensoroberfläche zur Verfügung gestellt wird, so groß ist, daß die geringen energetischen Unterschiede der Mesomeriestabilisierung der Zwischenzustände nicht mehr ins Gewicht fallen.

#### 4.2.6 Abhängigkeit von Oxidationsstufen

Bei den Aromastoffen 2-Acetyl-2-thiazolin und 2-Acetyl-1-pyrrolin handelt es sich um sehr wichtige röstige Aromen, die in Back- und Bratvorgängen entstehen.

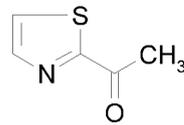
Zusätzlich zu diesen Substanzen existieren auch deren oxidierte Formen. Diese Formen unterscheiden sich lediglich in einer zusätzlichen Doppelbindung im Ringsystem. Die Aktivierungsenergie für eine Oxidation liegt bei den bereits einfach oxidierten Formen höher, als bei den nicht-oxidierten Ausgangssubstanzen.

Wichtige Aromastoffe  
Niedrige Geruchsschwelle

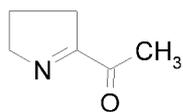


2-Acetyl-2-thiazolin

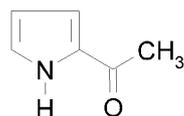
Oxidierter Form  
hohe Geruchsschwelle



2-Acetylthiazol



2-Acetyl-1-pyrrolin



2-Acetylpyrrol

### Abbildung 51 : Strukturformeln verschiedener Aromastoffe

Mit Hilfe des HRGC / SOMSA Systems wurden nun jeweils die unoxidierte, stark riechende, sowie die oxidierte Form an verschiedene Sensoroberflächen gebracht. Hierbei konnten folgende Ergebnisse beobachtet werden :

Mit Hilfe von ZnO mit einer Platindotierung von 5% (S22) als Sensormaterial wird bei einer niedrigen Oberflächentemperatur lediglich die unoxidierte Form der Aromastoffe detektiert. Die für die Lebensmittelchemie unwichtige oxidierte Form wird nicht detektiert.

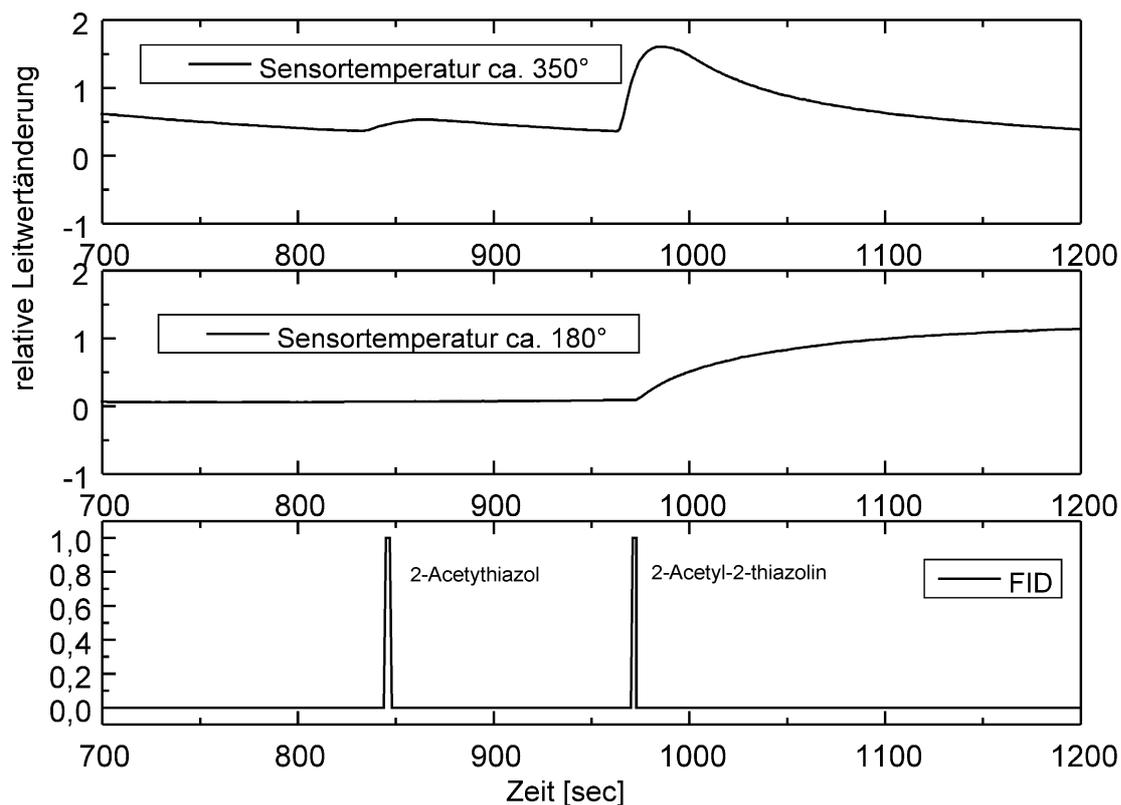


Abbildung 52 :Detektion von Acetylthiazolin und Acetylthiazol bei verschiedenen Oberflächentemperaturen

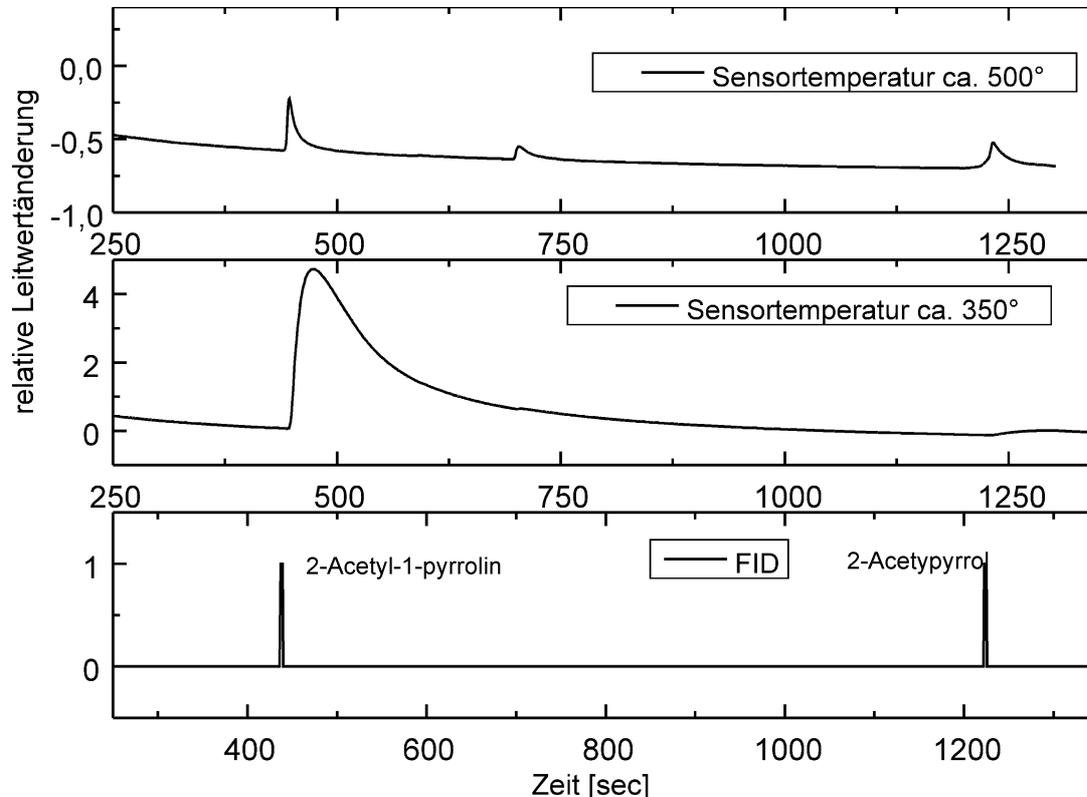


Abbildung 53 : Detektion von Acetylpyrrolin und Acetylpyrrol bei verschiedenen Oberflächentemperaturen

Dieser Effekt konnte auch bei anderen chemischen Verbindungen nachgewiesen werden, so daß davon auszugehen ist, daß die Aktivierungsenergie auf der Sensoroberfläche bei der oxidierten Form nicht ausreicht, um eine weitere Oxidation und somit einen Ladungsaustausch zwischen Sensor und Substanz zu erreichen.

Lediglich bei höheren Temperaturen werden beide Substanzen nachgewiesen. Die relative Leitwertänderung fällt hierbei jedoch wesentlich geringer aus, so das man es evtl. mit einem völlig anderen Prozeß zu tun hat.

### ***4.3 Untersuchungen zur Nachweisempfindlichkeit***

Am Beispiel von *tr, tr, 2-4-Nonadienal* (Probe 9) dem wichtigsten Aromastoff für den Geruch von frischen Gurken wurde eine Verdünnungsreihe zum Feststellen der Nachweisempfindlichkeit von Gassensoren zum Einsatz in der Lebensmittelchemie durchgeführt.

Bei der erstellten Verdünnungsreihe wurde mit einer Ausgangskonzentration von 16 µmol/ml gestartet, die in jedem Schritt halbiert wurde. Die geringste verwendete Konzentration betrug 0,13 µmol/ml (dies entspricht der siebten Verdünnungsstufe). Um die Verdünnungsstufen richtig wiedergeben zu können, wurde für die Darstellung der Mengenchse eine logarithmische Skalierung gewählt

Weiterhin wurden die Meßergebnisse in zwei Abbildungen dargestellt, da die Signale für die dotierten Sensoren etwa um den Faktor 4 höher lagen, als die Signale für die undotierten Sensoren. Abbildung 54 zeigt die Ergebnisse der Messungen mit undotierten und Abbildung 55 die Ergebnisse der Messungen der mit Platin dotierten Sensoren.

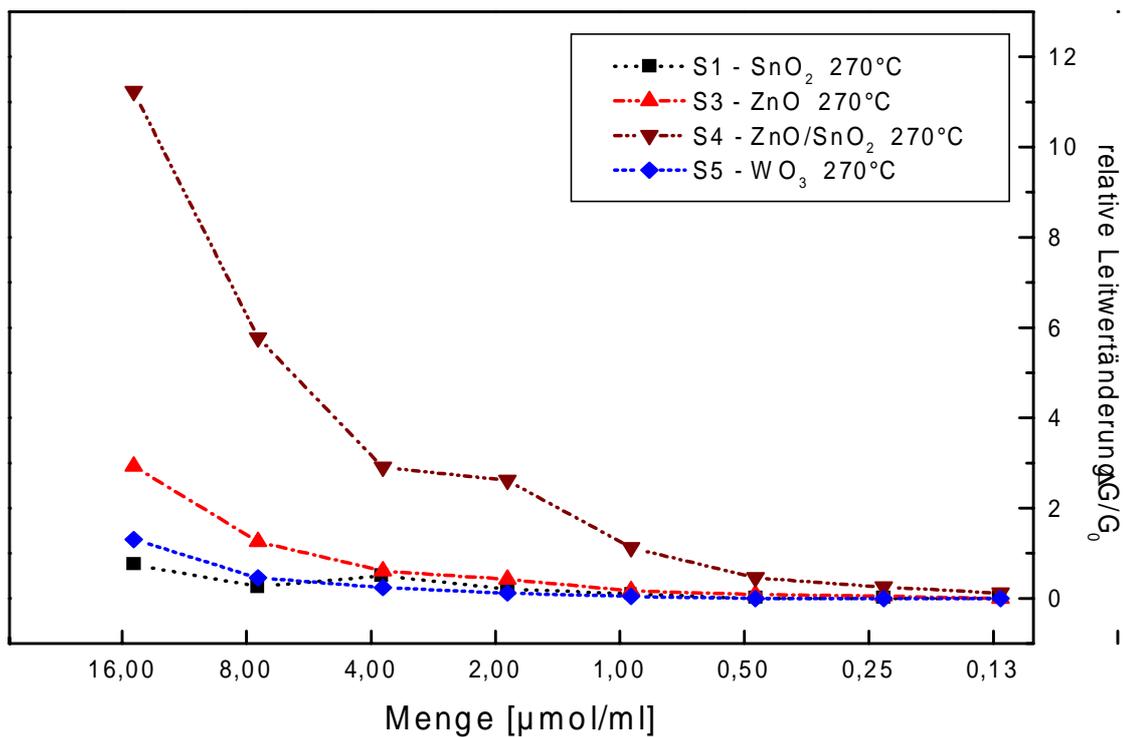


Abbildung 54 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S4 und

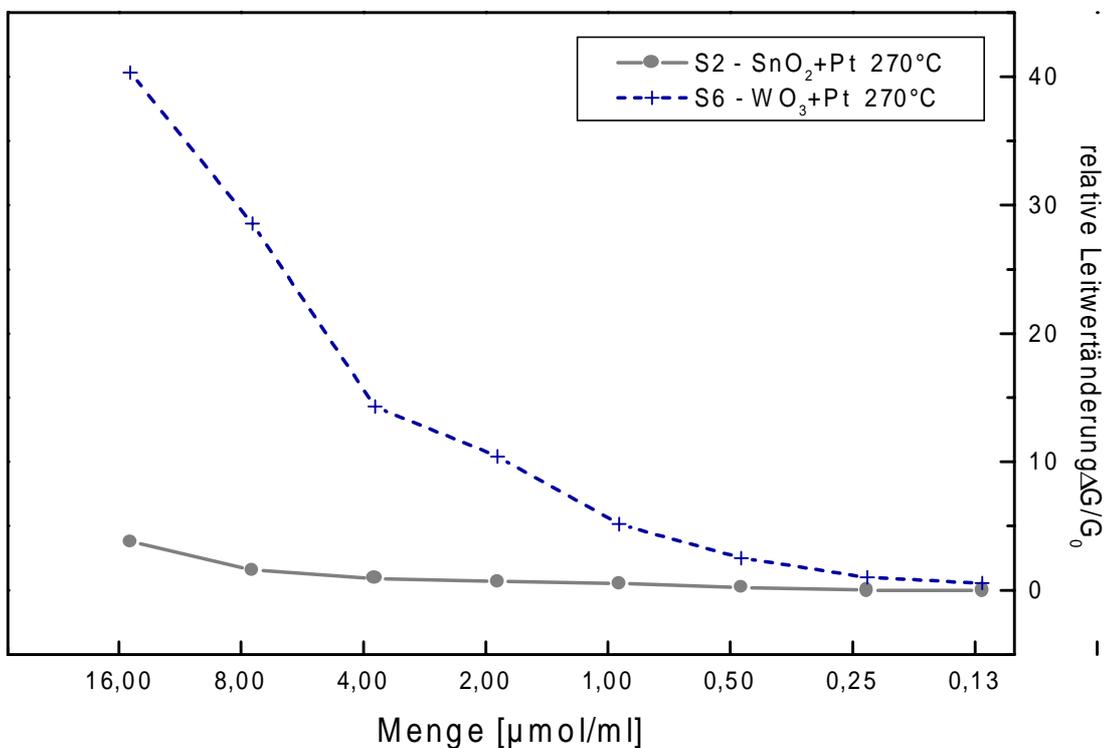


Abbildung 55 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S2 und S6

Wie man aus Abbildung 54 erkennen kann, ist es mit den undotierten Sensoren S1, S3 und S4 möglich, das tr, tr, 2, 4-Nonadienal bis zu einer Konzentration von  $4\mu\text{mol} / \text{ml}$  nachzuweisen. Durch Verwendung des Mischoxidsensoren S17, kann diese minimale Nachweisgrenze nochmals um den Faktor 8 auf  $0.5\mu\text{mol}/\text{ml}$  verringert werden.

In Abbildung 55 wird die Eignung von Dotierungen untersucht. Die Verwendung eines dotierten  $\text{SnO}_2$  Sensors (S2) führt lediglich zu einer Verbesserung der Sensitivität um den Faktor 2 (verglichen mit dem undotierten  $\text{SnO}_2$  Sensor S1 bei  $4\mu\text{mol}/\text{ml}$ ). Untersucht man jedoch einen dotierten  $\text{WO}_3$  Sensor (S5), so stellt man gegenüber dem undotierten Sensor S4 eine wesentlich größere Sensitivitätsverbesserung fest. Generell zeigt sich, daß eine Dotierung nicht unbedingt eine Verbesserung der Sensitivität für tr, tr, 2, 4-Nonadienal nach sich zieht, sondern die Verbesserung der katalytischen Eigenschaften eng mit dem undotierten Ausgangsmaterial in Beziehung steht.

Zur genauen Bestimmung der Sensitivität der Sensoren S4 ( $\text{WO}_3$ ) und S5 ( $\text{WO}_3+\text{Pt}$ ) wird die Quadratwurzel der Konzentration von tr, tr, 2, 4-Nonadienal gegen die relative Leitwertänderung der Sensoren aufgetragen [34]:

$$\Delta G / G_0 = K * \text{SQRT}(C)$$

Durch die Meßwerte wird eine lineare Regressionsgerade gelegt und deren Steigung ausgewertet. Dabei ergeben sich folgende Wert für die Konstante K :

$$K [S4 (\text{WO}_3)] = 0,3398$$
$$K [S5 (\text{WO}_3+\text{Pt})] = 11,656$$

Diese Werte sind ein Maß für die Sensitivität des Sensors [34] auf das angebotene Gas und zeigen, daß die Dotierung des  $\text{WO}_3$  Sensors eine Sensitivitätssteigerung um den Faktor 34 nach sich zieht.

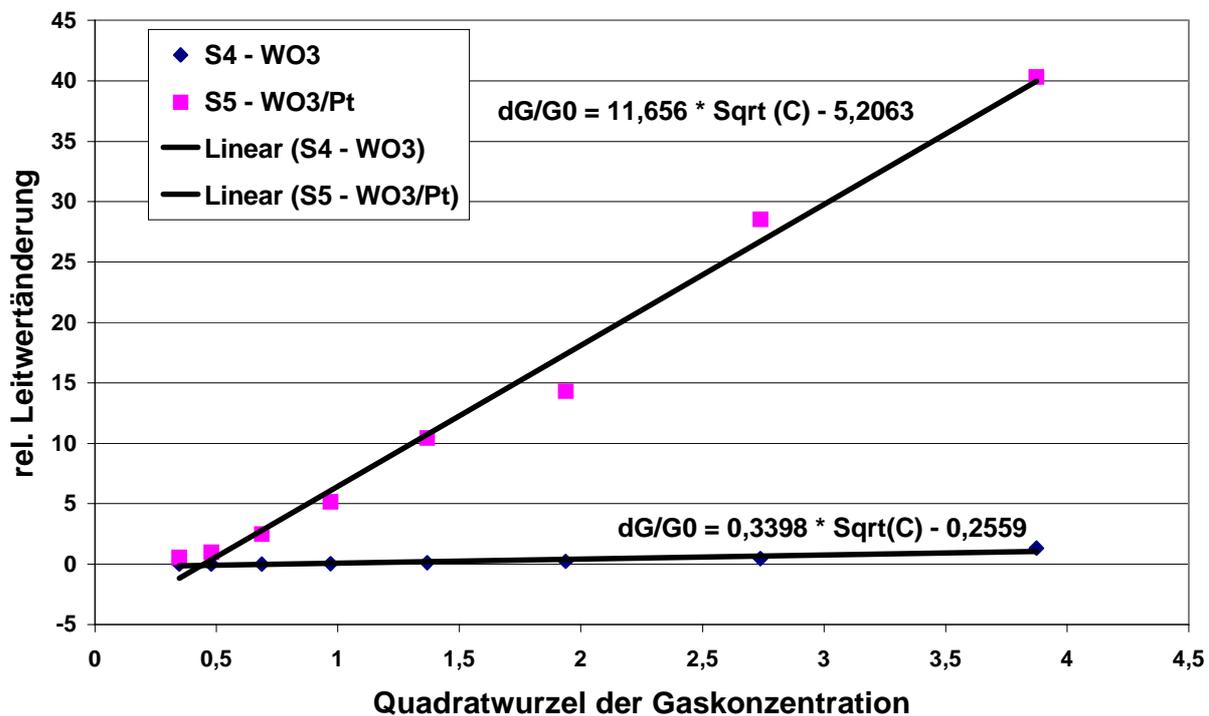


Abbildung 56 : Sensitivität der Sensoren S4 und S5 beim Angebot von tr, tr, 2, 4-Nonadienal

#### 4.4 Zusammenfassung der Parameter im Sensormodell

In Rahmen dieser Arbeit wurde ein Sensormodell aufgestellt, dessen Parameter das Sensorsignal beeinflussen. Im den vorangegangenen Kapiteln wurde an diversen Beispielen der Einfluß dieser Parameter untersucht und dargestellt.

Parameter	Unterpunkte	Kapitel
Temperatur		4.1.4
Material	Sensorpräparation	3.2
	Verhalten von Mischoxiden	4.1.2 + 4.1.3
Dotierung		4.1.2 + 4.1.3
Herstellungsprozeß		4.1.2
Chem. Gruppierung	Änderung der funktionellen Gruppe	4.2.1 – 4.2.4
	Mesomerieeffekte	4.2.5
	Abhängigkeit von Oxidationsstufen	4.2.6
Umgebungsgas		4.4
Stoffmenge		4.3
Feuchte	Wurde nicht variiert. Alle Messungen erfolgten mit 0% r.F.	

Der Einfluß all dieser Parameter spiegelt sich schließlich im gemessenen Sensorsignal wieder. Die Gesamtheit der Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ergibt eine mehrdimensionale Matrix, in der die relativen Leitwertänderungen in Abhängigkeit der oben diskutierten Parameter dargestellt werden. Mit Hilfe dieser experimentellen Datenbasis ist es möglich mit Hilfe eines geeigneten Verfahrens die am besten geeigneten Sensoren für bestimmte Anwendungen auszuwählen. Dieses Verfahren soll im folgenden entwickelt werden.

Zuerst wird die **Problemstellung** definiert :

*Suche aus allen Sensoren  $S_n$  den am besten geeigneten Sensor  $S'$  zur maximal möglichen selektiven Detektion je eines Gases  $G_A$  in Anwesenheit aller anderen Gase  $G_N$ .*

Unter Zuhilfenahme der experimentellen Datenbasis (vgl. Anhang) wird nun folgende Vorgehensweise besprochen :

#### Schritt 1 : **Aufnahme der Rohdaten**

Die Signaländerungen aller Sensoren  $S_n$  beim Angebot der Gase  $G_N$  liegen als relative Leitwertänderungen  $\Delta G/G_0$  vor.

#### Schritt 2 : **Berechnung der Empfindlichkeit**

Die Empfindlichkeiten werden als die Beträge der relativen Leitwertänderungen definiert, um den Einfluß vom p- und n-Leitfähigkeit zu eliminieren, da dieser Effekt in der Endanwendung durch die Auswerteelektronik ausgeglichen wird und somit keine Auswirkung für die Eignung des Sensors hat (vgl. Anhang, Tabelle 2). Die erhaltenen Werte werden als Empfindlichkeit der Sensoren bezüglich der verschiedenen Gase definiert.

**Schritt 3 : Berechnung der Selektivitäten**

Die Selektivitäten für jedes Gas werden bestimmt. Hierzu wird für jeden Sensor  $S_n$  der Quotient aus dem Betrag der relativen Leitwertänderung auf das zu detektierende Gas  $G_A$  und den anderen Gasen  $G_N$  gebildet. Der minimale Wert dieser Quotienten gibt die Selektivität für Gas  $G_A$  bei gleichzeitiger Anwesenheit aller anderen Gas  $G_N$  an.

$$Selektivität_{Gas_A} = \text{Min}_{N \text{ ohne } A} \left( \frac{E(Gas_A)}{E(Gas_N)} \right)$$

Da die Berechnung im Schritt 3, wesentlich für das Verfahren ist, soll diese Berechnung an einem sehr stark reduzierten Beispiel dargestellt werden.

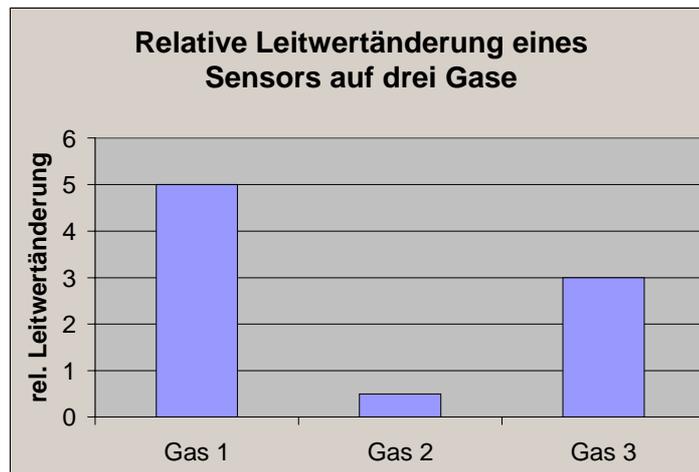
Im folgenden betrachten wir lediglich einen Sensor und drei Gase. Die Aufgabenstellung liegt darin, die Selektivität dieses Sensors bei Nachweis von Gas 1 (A=1) und Anwesenheit von Gas 2 und Gas 3 (N=1..3) zu bestimmen.

Wir gehen von einen Sensor und drei Gasen mit folgenden Meßergebnissen aus:

Gas	Rel. Leitwertänderung des Sensors auf das angebotene Gas
Gas 1	5
Gas 2	0,5
Gas 3	2

**Tabelle 28 : Relative Leitwertänderung von drei Gasen zur Veranschaulichung der Selektivitätsberechnung**

Dies ergibt folgende Darstellung als Balkendiagramm :



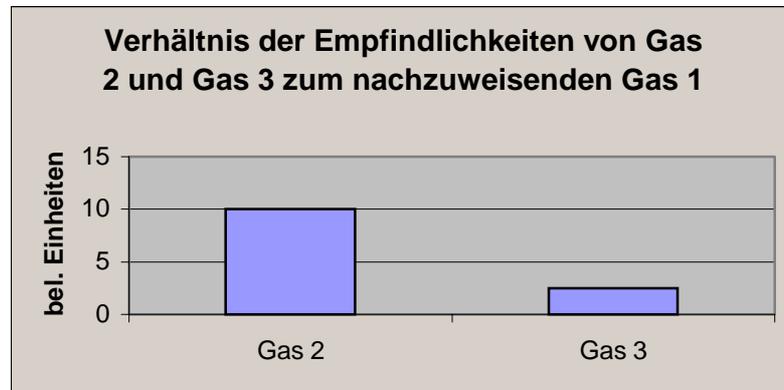
Nun berechnet man die Selektivitäten des Sensors für jedes Gas nach der oben angegebenen Formel. Man erhält dadurch folgende Werte :

Gas	Selektivität beim Nachweis von Gas 1
Gas 1	1
Gas 2	10
Gas 3	2,5

**Tabelle 29 : Selektivitäten für drei Gase zur Veranschaulichung der Selektivitätsberechnung**

Hierbei ist anzumerken, daß das Verfahren mathematisch so aufgebaut ist, daß sich für die Selektivität das nachzuweisenden Gases (Gas A=1) immer der

Wert eins ergibt. Dies bedeutet für die restlichen Gase, daß kleine Zahlenwerte mit großer Querempfindlichkeit gleichzusetzen sind.



Wie man ersehen kann, ergibt sich, daß Gas 3 die kritischere Komponente darstellt (vgl. auch die Meßdaten in Tabelle 28. Das Signal auf Gas 3 ist um den Faktor 4 größer, als das Signal auf Gas 2).

Bildet man nun das Minimum über alle Selektivitäten unter Vernachlässigung der Selektivität für Gas 1 (da dieser Wert immer eins ist), so erhält man als Selektivitätswert für diesen Sensor beim Nachweis von Gas 1 in Anwesenheit von Gas 2 und Gas 3 den Wert von 2,5.

Um zu unserer eigentlichen Problemstellung zurückzukommen, werden mit diesem Verfahren nun die Selektivitäten für alle Sensoren der Ausgangsmenge für jedes Gas  $G_A$  bei Anwesenheit aller Gase  $G_N$  berechnet (vgl. Anhang, Tabelle 3).

#### Schritt 4 : **Normierung**

Für jedes Gas  $G_A$  wird das Maximum der Selektivität bestimmt und alle anderen Selektivitäten auf diesen Wert normiert. Dieser Schritt ist erforderlich, um später in Schritt 5 die Werte der Empfindlichkeit und der Selektivität miteinander verrechnen zu können (vgl. Anhang, Tabelle 4).

Für die in Schritt 2 errechneten Empfindlichkeiten wird die maximale Empfindlichkeit für jedes Gas  $G_A$  bestimmt und alle anderen Empfindlichkeiten auf diesen Wert normiert (vgl. Anhang, Tabelle 5).

#### Schritt 5 : **Bestimmung der Güte**

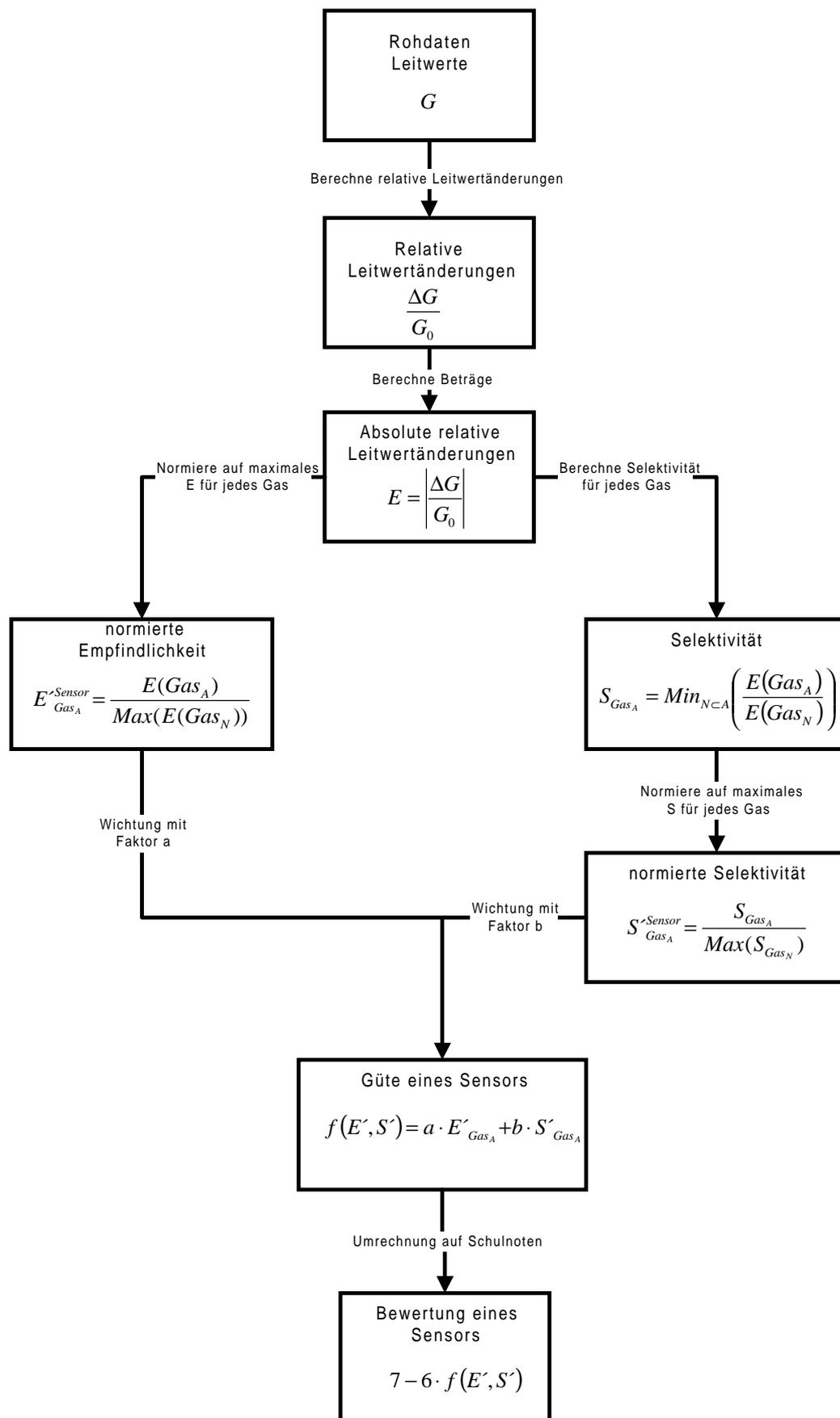
Die normierten Werte für die Selektivität und Empfindlichkeit werden mit Faktoren gewichtet und addiert. Diese gewichtete Summe wird im folgenden als Güte des Sensors bezeichnet. Die Faktoren sind frei wählbar und sind je nach Anwendung zu wählen (vgl. Anhang, Tabelle 6). Bei Anwendungen mit vielen Störgasen, sollte der Faktor Selektivität höher (z.B. 0,7) gewichtet werden, als der Faktor Empfindlichkeit (z.B. 0,3).

Diese Faktoren werden in diesem Fall so festgelegt, da sich eine geringe Empfindlichkeit in einem gewissen Maße durch eine geeignete Verstärkerschaltung in der Auswerteelektronik ausgleichen läßt, eine mangelnde Selektivität aber nicht durch Signalnachbearbeitung verbessert werden kann. Für Anwendungen, bei denen nicht mit Störgasen zu rechnen ist, aber geringe Konzentrationen oder variierende Gasflüsse vorherrschen, empfiehlt es sich hingegen, den Faktor für die Empfindlichkeit höher zu gewichten.

Trägt man die berechneten Güten (Gewichtete Addition aus Selektivität und Empfindlichkeit) in einer Matrix mit den Sensoren als Zeilen und den Gasen als Spalten auf, so läßt sich pro Gas der am besten geeignete Sensor als derjenige mit der größten Güte (mit dem maximalen Zahlenwert in dieser Spalte) ablesen. Dieser Sensor ist somit am besten für die Detektion des betreffenden Gases in Anwesenheit aller anderen Gase geeignet.

Dieser maximale Gütewert wird am Ende zur Anschaulichkeit auf das Schulnotensystem normiert (1=sehr gut,...,6=ungenügend) und gerundet.

In der folgenden Abbildung wird der Ablauf der oben erläuterten Berechnung nochmals grafisch in Form eines Flußdiagrammes verdeutlicht.



**Abbildung 57 : Schematischer Ablauf der Auswahl des optimalen Sensors aus der experimentellen Datenbasis**

#### **4.5 Zusammenstellung eines Sensorarrays zur Detektion von Gasgemischen**

Im folgenden soll nun das im vorherigen Kapitel entwickelte Verfahren an einem praktischen Beispiel erläutert werden. Hierzu wird zuallererst eine Problemstellung definiert. Zur Lösung dieser Problemstellung werden dann eine gewisse Anzahl Sensoren und eine gewisse Anzahl von Gasen als Ausgangsmenge verwendet und das entwickelte Verfahren angewendet.

Um das Verfahren auch zukünftig anwenden zu können, liegt dieser Arbeit eine Diskette mit der Datei „GueteBestimmung.xls“ bei, auf der alle notwendigen Verknüpfungen erstellt sind, um das Verfahren mit beliebigen Sensoren und Substanzen anzuwenden. Zur Anwendung müssen lediglich die entsprechenden Sensor- und Substanzbezeichnungen geändert werden und die Meßwerte in die erste Tabelle eingetragen werden. Daraufhin erfolgt eine automatische Auswertung mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens, die in der letzten Tabelle die für die Problemstellung optimalen Sensoren ausgibt.

##### **Problemstellung :**

*Für ein Gasgemisch, bestehend aus 6 Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen funktionellen Gruppen, soll ein Sensor gefunden werden, der bei Anwesenheit aller Gase die möglichst selektive Detektion von 2-Octanon in diesem Gemisch ermöglicht.*

##### **Definition der Einschränkungen :**

Um die Komplexität der Modells zu verringern werden die acht oben erwähnten Parameter, die das Sensorsystem beeinflussen durch geeignete Wahl von Vorgaben eingeschränkt. Einigen Parametern werden in ihrem möglichen Wertebereich beschränkt (Temperatur, Material, Dotierungen, chemische Gruppierung), andere Parameter werden konstant gehalten

und müssen daher nicht betrachtet werden (Herstellungsprozeß, Umgebungsgase, Stoffmenge, Feuchte). Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über diese Einschränkungen :

Parameter	Einschränkung
Temperatur :	es werden nur zwei Temperaturwerte zugelassen: T1 = 270°C (entspricht einer Heizspannung der Sensoren von 3,5V), T2 = 420°C (entspricht einer Heizspannung der Sensoren von 5,5V)
Material :	Es werden nur Reinmaterialien und binäre Mischungen im Verhältnis 1:1 betrachtet.
Dotierungen :	als Dotierung wird nur Platin in einem Anteil von fünf Gewichtsprozent verwendet.
Herstellungsprozeß :	der Herstellungsprozeß wird für alle Sensoren nach der gleichen Methode durchgeführt (beschrieben in Kapitel 3.2).
Chemische Gruppierung :	für die folgenden Auswertungen werden nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit der Kettenlänge von 8 Kohlenstoffatomen in Betracht gezogen.
Umgebungsgase:	alle Messungen werden in Helium mit Beimischung von Sauerstoff zur Rückstellung der Sensoren durchgeführt.
Stoffmenge :	alle Kohlenwasserstoffe wurden in der Konzentration von 15 µmol / ml angeboten
Feuchte :	Wurde nicht variiert. Alle Messungen erfolgten mit 0% r.F..

**Tabelle 30 : Definition der Einschränkungen**

### Definition der Menge der Sensoren $S_n$ :

Im zweiten Schritt wird eine Ausgangsmenge von Sensoren definiert, die zur Lösung der Problemstellung herangezogen werden sollen :

Sensormaterial	Temperatur	Entspricht Heizspannung
SnO <sub>2</sub>	270°C	3,5V
	420°C	5,5V
SnO <sub>2</sub> /Pt	270°C	3,5V
	420°C	5,5V
ZnO	270°C	3,5V
	420°C	5,5V
WO <sub>3</sub>	270°C	3,5V
	420°C	5,5V
WO <sub>3</sub> /Pt	270°C	3,5V
	420°C	5,5V
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270°C	3,5V
	420°C	5,5V
Cu(II)O	270°C	3,5V
	420°C	5,5V
SnO <sub>2</sub> /ZnO	270°C	3,5V
	420°C	5,5V
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	270°C	3,5V
	420°C	5,5V
Pb(II)O	270°C	3,5V
	420°C	5,5V
NiO	270°C	3,5V
	420°C	5,5V

**Tabelle 31 : Menge der Sensoren für die Anwendung des Gütemodells**

**Definition der Menge der Gase  $G_N$  :**

Schließlich wird noch die Menge der Gase festgelegt, die in der Umgebung vorkommen. Hierbei ist 2-Octanon die Substanz, die detektiert werden soll und die anderen Substanzen bilden die Störeinflüsse.

Name	Funktionelle Gruppe	Menge
1-Octanol	Alkohol	15 $\mu\text{mol} / \text{ml}$
1-Octanal	Aldehyd	15 $\mu\text{mol} / \text{ml}$
Octansäure	Organische Säure	15 $\mu\text{mol} / \text{ml}$
2-Octanon	Keton	15 $\mu\text{mol} / \text{ml}$
Octansäureethylester	Ester	15 $\mu\text{mol} / \text{ml}$

**Tabelle 32 : Menge der Gase für die Anwendung des Gütemodells**

Mit Hilfe dieser Definitionen wird nun das erarbeitete Verfahren auf die Problemstellung angewandt. Die Ergebnisse der einzelnen Zwischenschritte sind in tabellarischer Form im Anhang dargestellt und befinden sich in der Datei „GueteBestimmung.xls“ auf der beiliegenden Diskette.

**Schritt 1 : Aufnahme der Rohdaten**

Die relativen Leitwertänderungen der Sensoren werden in eine Matrix mit den Sensoren als Zeilen und den Gasen als Spalten aufgetragen (vgl. Anhang, Tabelle 1)

## Schritt 2 : **Berechnung der Empfindlichkeiten**

Aus den Werten aus Tabelle 1 des Anhangs werden die Beträge der relativen Leitwertänderungen berechnet und gleichartige Matrix aufgetragen. Diese Werte stellen die Empfindlichkeiten der Sensoren bezüglich der verschiedenen Gase dar.

## Schritt 3 : **Berechnung der Selektivitäten**

Mit Hilfe der in Kapitel 5.2 erläuterten Formel werden nun für jeden Sensor die Selektivitäten bezüglich der spezifischen Gase berechnet. Wie in Tabelle 3 im Anhang zu sehen, ist beispielsweise für den Alkohol Octanol der  $V_2O_4$  Sensor mit einem Wert von 69 der Sensor mit der höchsten Selektivität für den Nachweis dieses Gases bei Anwesenheit aller anderen Gase. Analog ergibt sich für die anderen Gase als Maximum der Spalten der jeweilige Sensor mit der höchsten Selektivität, wobei besonders der mit Platin dotierte  $WO_3$  Sensor mit einem Wert von 360 für den Nachweis von Octansäureethylester bei Anwesenheit der andern Kohlenwasserstoffe geeignet ist. Hierbei ist anzumerken, daß die Sensoren mit der höchsten Selektivität nicht die am besten geeigneten sein müssen, da keine Aussage über die Empfindlichkeit bezüglich der selektiv detektierten Gase gemacht wird.

## Schritt 4 : **Normierung**

Um Zusammenfassung der Empfindlichkeiten und Selektivitäten zu einer gemeinsamen, die Güte des Sensors beschreibenden Kenngröße zu ermöglichen, werden nun diese beiden Werte auf das jeweilige Maximum pro Gas normiert (Anhang, Tabelle 4 und 5)

### Schritt 5 : **Bestimmung der Güte**

Die normierten Werte für Empfindlichkeit und Selektivität werden nun gewichtet zur Sensorgüte addiert. Als Parameter dieser Addition wurde für die Empfindlichkeit der Faktor 0,3 und für die Selektivität der Faktor 0,7 gewählt. Der erhaltene Gütewert repräsentiert nun den Eignungsgrad des jeweiligen Sensors zum selektiven Nachweis eines bestimmten Gases verbunden mit einer hohen Empfindlichkeit für dieses Gas. Wie man in Tabelle 6 sieht, hat der Sensor SnO<sub>2</sub> für das Keton 2-Octanon den höchsten Gütewert in dieser Spalte mit 0,88 und ist somit von allen betrachteten Sensoren der am besten geeignete.

Zur anschaulichen Betrachtung wird dieser Wert in eine Schulnote umgerechnet. Der Sensor erhält hierbei den Wert 1,7 (Anhang, Tabelle 7).

## 5 Diskussion

### 5.1 Oberflächenreaktionen der untersuchten Kohlenwasserstoffe auf Metalloxiden

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Struktur-Wirkungsbeziehung zwischen verschiedenen chemischen Funktionsgruppen und sensitiven oxidischen Halbleiteroberflächen durchgeführt. Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen diskutiert werden. Dabei werden sowohl die wesentlichen Parameter der Analyten betrachtet und deren Einfluß auf die Sensitivität der Sensoren beschrieben, als auch der Einfluß der verschiedenen sensitiven Materialien dargestellt. Im Rahmen dieser Betrachtungen werden Vergleiche mit den Arbeiten anderer Arbeitsgruppen gezogen, die dazu dienen sollen, den wissenschaftlichen Stellenwert dieser Arbeit im Gesamtumfeld darzustellen. Soweit Ergebnisse vorliegen, werden auch Reaktionsmodelle für die verschiedenen Oberflächenreaktionen erarbeitet. Abschließend erfolgt eine Betrachtung zur Grenzempfindlichkeit der verwendeten oxidischen Halbleitersensoren.

#### **Einfluß der Analyten:**

- **Sättigungsgrad:**

Durch Untersuchungen von gesättigten Kohlenwasserstoffen (Alkane) und ein- oder mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Alkene, Alkine) konnte festgestellt werden, daß der Grad der Sättigung direkt mit der Stärke der relativen Leitwertveränderung der Sensoren korreliert ist. Am Beispiel von Decan, Decen und Decin konnte gezeigt werden, daß das ungesättigte Decan zu keiner Leitwertveränderung führte, hingegen mit abnehmender Sättigung über das Decen hin zum Decin eine starke Zunahme der Sensorempfindlichkeit stattfindet. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Fukui [43], der zeigte, daß bei gleichbleibender Anzahl von Kohlenstoffatomen die höher ungesättigten Verbindungen ein größeres Sensorsignal ergaben. Fukui führte seine Untersuchungen mit einem ZnO Sensor durch, der mit einer zusätzlichen CaO Schicht bedeckt war. Die Oberflächentemperatur seines Sensor betrug 400°C. Die Messungen wurden in einer Testkammer mit 100 l Rauminhalt durchgeführt. Der im Rahmen dieser

Arbeit verwendete Messaufbau hatte ein wesentlich kleineres Volumen von nur 1,8 cm<sup>3</sup>. Das hat den Vorteil, das man sehr viel geringere Gaswechselzeiten hat und somit schneller hintereinander messen kann. Fukuis Messungen mit dem Alken Ethen führten zu einem Sensitivitätswert von 8 (in beliebigen Einheiten), die Messungen mit dem Alkin Ethin zu einem Wert von 40. Weiterhin stellte er fest, das der Sensitivitätswert von Buten (einfach ungesättigt) bei 25 und der von Butadien (zweifach ungesättigt) bei 60 liegt. Vergleicht man dies mit den Ergebnissen dieser Arbeit, so erkennt man eine Signalsteigerung zwischen Alken und Alkin (Fukui : Faktor 5, Heinert : Faktor 1,7) und zwischen einfach und zweifach ungesättigten Alkanen (Fukui : Faktor 2,4, Heinert : Faktor 2,2).

Zur Beschreibung der Oberflächenreaktion soll ein weiterer Artikel zur Diskussion herangezogen werden, da die Arbeit von Fukui lediglich experimentellen Charakter hatte und keine Aussage über einen möglichen Reaktionsmechanismus gemacht wird. Wir betrachten deshalb eine Arbeit von Atkins [53], der als Beispiel für die katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen auf Metalloxidoberflächen die Oxidation von Propen zu Acrolein auf Wismutmolybdat beschreibt. In der Industrie ist diese Reaktion sehr wichtig, da sie nicht zu einer vollständigen Oxidation (zu CO<sub>2</sub>) des Propen, sondern zur teilweisen Umsetzung zum Zwischenprodukt Acrolein führt. Für Atkins ist der im folgenden beschriebene Reaktionsschritt am wahrscheinlichsten, wobei er darauf hinweist, daß der genaue Ablauf solcher Oberflächenreaktionen noch weitgehend im Dunkeln liegt : zuerst wird das Propenmolekül chemisorbiert, ein Wasserstoffatom abgetrennt und das Allylradikal CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>2</sub> gebildet. Der Sauerstoff in der Metalloxidoberfläche kann mit dem Allylradikal reagieren, dabei entsteht Acrolein, das desorbiert wird. Das H-Atom fängt ein O-Atom aus der Oberfläche ein und sucht ein weiteres H-Atom, um als H<sub>2</sub>O die Oberfläche zu verlassen. Auf der Oberfläche bleiben die Ladungen zurück, die in dem Augenblick entstanden sind, als das Wismutmolybdat O-Atome abgab; dafür werden jetzt aus der Gasphase O<sub>2</sub> Moleküle chemisorbiert, und der Katalysator (d.h. die Metalloxidoberfläche) ist wieder hergestellt.

Wie bereits erwähnt, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Reaktionen von Decan, Decen und Decatrien auf ZnO und ZnO/SnO<sub>2</sub> Oberflächen untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß bei den gewählten Oberflächentemperaturen die Oxidation von Decan nicht möglich ist, eine Oxidation der ungesättigten Verbindungen Decen und Decatrien jedoch möglich ist. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Atkins und würde den von Ihm beschriebenen Reaktionsweg bestätigen. Sowohl beim Decen, als auch beim Decatrien

kann eine Reaktion, wie von Atkins beschrieben, stattfinden. Dabei wird das entstehende Radikal durch die Doppelbindung mesomerstabilisiert. Beim Decan, könnte zwar auch eine Abspaltung eines H-Atomes stattfinden, diese ist jedoch energetisch sehr ungünstig, da das entstehende Radikal keine Möglichkeit zur Verteilung der entstehenden Ladung über das Molekül hat. Dies äußert sich letztlich darin, dass das Angebot von Decan zu keinen Sensorsignal führt.

Man kann festhalten, daß die These von Atkins, durch diese Messungen bestätigt wird, daß bei der Oxidation von Alkenen auf Metalloxidoberflächen als Zwischenschritt ein Allylradikal gebildet wird, das im zweiten Schritt einen Sauerstoff von der Metalloxidoberfläche bindet.

- Funktionelle Gruppe:

Die Messungen mit Alkanen der Kettenlänge  $C_8$  bis  $C_{14}$  zeigen bei undotierten Sensoren und Mischoxidsensoren bei den untersuchten Oberflächentemperaturen von  $270^\circ\text{C}$  und  $420^\circ\text{C}$  kein Signal. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Aktivierungsenergie, die zum Chemisorption und anschließender Reaktion der gesättigten Alkane nötig ist, sehr groß ist. Diese Aktivierungsenergie kann von der Sensoroberfläche nicht zur Verfügung gestellt werden, weshalb keine Reaktion mit dem Alkan möglich ist. Dies verdeutlicht weiterhin, daß es sich bei der Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffe auf den Metalloxidsensoren ausschließlich um Chemisorptionsprozesse handelt, bei denen diese hohe Aktivierungsenergie erforderlich ist.

Zu den Wechselwirkungen von langkettigen Kohlenwasserstoffen auf Metalloxidoberflächen liegen kaum Erkenntnisse vor, da die ablaufenden Reaktionen sehr komplex sind. Zu den am besten untersuchten Wechselwirkungen zählen vor allem die oxidative Spaltung von Methan und die Oxidation von n-Butan und Pentan [58]. Die Reaktionschritte wurden durch Infrarotmessungen hauptsächlich von Harrison und Mounders [57] und Willet [56] erforscht. Hierbei wurde herausgefunden, daß der wesentliche Schritt die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms von Alkan ist. Diese Wasserstoffatom wird später mit Gittersauerstoff in Form von Wasser abgegeben. Die Rekombination der entstandenen Radikale (beim Methan :  $\text{CH}_3\bullet$  rekombiniert zu Ethan und Ethylen) führt zu einer Vielzahl von detektierbaren Verbindungen. Sämtliche Reaktionen finden bei hohen Temperaturen und hohen Quotienten aus Gaskonzentration

zu Gittersauerstoffkonzentration statt. Die Ausbeute der Bildung von C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen aus Methan liegt bei etwa 25 Mol% [58] und kann bei geeigneten Katalysatoren, wie z.B. (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zur Oxidation von n-Butan bis zu 72 Mol% ansteigen [56].

Neben sehr heißen Metalloxidoberflächen ist es möglich, die Alkane mit dotierten Sensoren zu detektieren. Der Nachweis der Alkane geschieht hier durch den Spillover Effekt, verursacht durch die Platin Cluster auf der Metalloxid Oberfläche. Dieser Effekt wurde auch bereits von Saito [51] am Beispiel von mit Platin dotierten ZnO Sensoren beschrieben.

- Kettenlänge:

Der Einfluß der Kettenlänge auf das Sensorsignal wurde durch Angebot von Carbonsäuren in den Kettenlänge C<sub>2</sub> bis C<sub>8</sub> und von Alkanen, Alkoholen, Aldehyden, Estern und Ketonen in den Kettenlängen C<sub>8</sub> bis C<sub>14</sub> untersucht. Es wurde festgestellt, daß das Sensorsignal bei Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren mit steigender Kettenlänge deutlich zunimmt. Dieser Effekt ist bei den Aldehyden am deutlichsten ausgeprägt. Für Sensoren aus WO<sub>3</sub> und ZnO wird das Aldehyd Tetradecanal (C<sub>14</sub>) mit einem Faktor von etwa 9 besser detektiert als Octanal (C<sub>8</sub>). Bei den Alkoholen ist dieser Effekt ebenfalls zu beobachten, fällt jedoch nicht so deutlich aus. Wie bereits für Decan festgestellt, verursachen die Alkane auch bei verschiedenen Kettenlängen keine Signaländerung am Sensor. In den Untersuchungen von Fukui [43] wurde ebenfalls eine Erhöhung des Sensorsignals mit der Anzahl der Kohlenstoffatome festgestellt. Von ihm wurden Untersuchungen bei einem Angebot von jeweils 1ppm von Alkoholen mit der Kettenlänge C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> bei einem Mischoxidsensor aus ZnO und CaO durchgeführt. Dabei wurde eine Sensitivitätszunahme zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>4</sub> um den Faktor 2,7 festgestellt. Bei den Aldehyden stellte er eine Zunahme um den Faktor 3,3 und bei den organischen Säuren um den Faktor 3,6 fest. Bei den Estern der Ameisensäure, der Essigsäure und der Propansäure wurde keine Sensitivitätszunahme festgestellt. Vergleicht man die Ergebnisse mit dieser Arbeit, so kann man eine ähnliche Tendenz erkennen. Hierbei ist zu bedenken, das nicht mit den identischen Sensor gearbeitet wurde. Fukui verwendete einen Sensor aus ZnO und CaO, in dieser Arbeit wurde ein reiner ZnO Sensor verwendet. Außerdem arbeitete Fukui bei einer Oberflächentemperatur von 400°C, in dieser Arbeit wurden die

Messungen bei einer Temperatur von 270°C durchgeführt. Dies hat unter anderem zu Folge, daß für die Säuren keine Meßsignale vorliegen, da für eine Oxidation der Säuren die Aktivierungsenergie nicht ausreichend war. Dennoch kann man die Ergebnisse zumindest in der Tendenz ihrer Aussagen vergleichen : eine längere Kette führt zu einem stärkeren Sensorsignal.

Stoffgruppe	Ergebnisse Fukui		Ergebnisse Heinert	
	Kettenlänge	Faktor Signaländerung	Kettenlänge	Faktor Signaländerung
Alkohole	C1-C4	2,7	C8-C12	1,6
Aldehyde	C1-C5	3,3	C8-C12	8,9
Säuren	C1-C4	3,6	C2-C8	Keine Meßwerte

**Tabelle 33 : Vergleich der Ergebnisse von Fukui und Heinert**

Versucht man nun aufgrund dieser Ergebnisse auf einen Reaktionsmechanismus zu schließen, so muß man sich Gedanken darüber machen, welchen Einfluß die Kohlenstoffkette auf die Oberflächenreaktion haben könnte :

- 1) Zunächst erscheint es logisch, daß die längere Kette mehr Platz auf der Sensoroberfläche belegt und dadurch Adsorptionsplätze belegt. Ein solcher räumlicher Effekt scheidet jedoch aus, da dieser sich gegenteilig auf das Signal auswirken würde und somit nicht mit den Meßergebnissen von Fukui und Heinert in Übereinstimmung zu bringen ist.
- 2) Ein zweiter Einfluß könnte die Stabilisierung einer entstehenden Partiaalladung durch die Kohlenstoffkette sein. In diesem Fall geht man davon aus, daß die Reaktion ausschließlich an der funktionellen Gruppe stattfindet und daß die längeren Ketten eine entstehende Partiaalladung besser stabilisieren. Durch induktive Effekte (+I-Effekt) wirkt eine Kohlenwasserstoffgruppe elektronenschiebend, d.h. sie ist in der Lage eine positive Partiaalladung zu stabilisieren. In sofern könnte eine Reaktion begünstigt werden, die

ausschließlich an der funktionellen Gruppe stattfindet und eine positive Partialladung als Zwischenschritt bildet. Dies widerspricht jedoch den Ergebnissen insofern, daß eine positive Partialladung am Kohlenwasserstoffmolekül dem Metalloxid Elektronen entziehen würde, was beim ZnO zu einer Leitwerterniedrigung führen müßte. Da jedoch eine Erhöhung des Leitwertes festgestellt wurde, scheint diese Reaktion nicht wahrscheinlich.

3) Eine sehr wahrscheinliche Möglichkeit zur Erklärung der gemessenen Effekte ist, daß die Spaltung der Kohlenwasserstoffe nicht nur an der funktionellen Gruppe, sondern auch an jeder anderen Stelle der Kohlenstoffgruppe stattfinden können. Unter Annahme dieser Theorie erklärt sich von selbst, daß bei einer längeren Kette die Zahl der Reaktionsplätze steigt und damit auch Reaktionswahrscheinlichkeit größer ist, was zu einem stärkeren Sensorsignal führt.

Vermutlich findet eine Mischform aus Reaktionen an der funktionellen Gruppe und diesem Reaktionstyp statt, da eine ausschließliche Reaktion nach Typ 3 nicht die Unterschiede in den verschiedenen funktionellen Gruppen erklären würde.

- Mesomerieeffekte:

Es konnte am Beispiel des Nonenal, Nonanal, 2,4-Nonadienal und 2,6-Nonadienal der Einfluß der Stabilisierung von Zwischenprodukten bei der Oberflächenreaktion durch Mesomerieeffekte gezeigt werden. Besonders groß war dieser Einfluß bei niedrigen Oberflächentemperaturen der Sensoren. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei geringer Sensortemperatur nur eine geringe Aktivierungsenergie für die Oberflächenreaktion zur Verfügung steht und somit bevorzugt Reaktionen mit energetisch günstigeren, mesomeriestabilisierten Zwischenprodukten ablaufen. Bei hohen Oberflächentemperaturen hingegen steht soviel thermische Aktivierungsenergie zur Verfügung, daß auch ohne stabile Zwischenprodukte Reaktionen stattfinden, die zu einer Leitwerterhöhung des Sensors führen.

- Oxidationsstufe:

Anhand der Verbindungen 2-Acetylthiazol und 2-Acetylpyrrol, sowie deren oxidierten Formen 2-Acetyl-2-thiazolin und 2-Acetyl-1-pyrrolin, die beide sehr wichtige

Aromastoffe darstellen, konnte der Einfluß der Oxidationstufe in Abhängigkeit von der zugeführten Aktivierungsenergie auf das Sensorsignal gezeigt werden. Bei niedrigen Oberflächentemperaturen ist es möglich die unoxidierte von der oxidierten Form zu unterscheiden, da die Aktivierungsenergie der Reaktion der unoxidierten Form wesentlich höher ist.

Dieses Beispiel zeigt die Möglichkeiten der Sensitivitätssteuerung von Gassensoren durch Variation der Aktivierungsenergie, die im Falle von Metalloxidsensoren durch die Oberflächentemperatur gesteuert werden kann. Damit ist es möglich chemisch ähnliche Verbindungen, die sich aber in ihrer Relevanz für die Aromaforschung stark unterscheiden, mit Hilfe von Sensoren zu trennen. Generell kann man aussagen, daß die untersuchten Sensoren bei Oberflächentemperaturen bei 270°C oder tiefer sehr gute Selektivitäten auswiesen, die sich durch leichte Temperaturvariation sehr gut steuern ließen. Man sollte festhalten, daß das stärkste Potential für Sensoren zur Anwendung in der Lebensmittelchemie sicherlich bei niedrigen Betriebstemperaturen unter der Ausnutzung der gegebenen chemischen Unterschiede (d.h. Unterschiede in der Stabilisierung der Zwischenschritte, unterschiedliche Oxidationsstufen der Aromastoffe) der einzelnen Strukturen liegt.

Ein ebenfalls sehr interessanter Ansatz zur Ausnutzung solcher feiner chemischer Unterschiede, die eine hohe Relevanz für das Aroma der jeweiligen Substanz aufweisen, wurde von Weimar und Göpel [59] vorgeschlagen. Sie beschichteten einen BAW Sensor mit einer nicht chiralen (SE-30) und zwei BAW Sensoren mit chiralen Phasen (S-Octyl-Chirasil-Val und R-Octyl-Chirasil-Val), wie sie von der Beschichtung von GC Säulen her bekannt sind. Durch die Auswertung der Differenzsignale konnten sie die beiden Enantiomere Methyl(S)-(-)-lactat und Methyl(R)-(+)-lactat trennen. Dieser Ansatz scheint sehr vielversprechend zu sein, ist jedoch momentan mit Halbleitersensoren nicht durchführbar, da die GC Phasen keine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, die sich im meßbaren Bereich der verwendeten Messapparatur befindet.

## Einfluß der Sensoroberfläche:

- reine Metalloxide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Sensorsignale beim Angebot der verschiedenen Kohlenwasserstoffe für etwa 25 verschiedene Metalloxide untersucht und tabellarisch aufgetragen. Die Untersuchungen wurden bei verschiedenen Oberflächentemperaturen im Bereich zwischen 150°C und 550°C durchgeführt. Unabhängig vom Material zeigt sich, daß besonders bei niedrigen Oberflächentemperaturen im Bereich zwischen 150°C und 270°C Selektivitäten für bestimmte Kohlenwasserstoffe herausgearbeitet werden konnten. Der Grad der Selektivität der einzelnen Metalloxide wurde durch Kartenprojektion und durch Eintrag in eine Matrix mit den Sensoren als Zeilen und den untersuchten Gasen als Spalten dargestellt. Besonders hervorzuheben sind unter anderem die Sensoren aus  $V_2O_4$  zur Detektion von Alkoholen,  $NiO$  für Ketone,  $ZnO$  für Ester und  $WO_3$  für Säuren, Aldehyde und Alkohole.

- Mischoxide:

Bei der Untersuchung von Mischoxidsensoren wurde festgestellt, daß sich bei binären Mischungen ein Optimum der Selektivität für bestimmte funktionelle Gruppen einstellt. Diese Untersuchungen wurden mit Mischungen aus  $WO_3$  und  $V_2O_4$ , sowie  $SnO_2$  und  $ZnO$  durchgeführt. So ergibt sich die maximale Selektivität auf Decanal bei gleichzeitiger Anwesenheit von Decanol und Decansäure bei einem Mischoxidsensor mit einem Anteil von 75%  $ZnO$  und einem Anteil von 25%  $SnO_2$  und einer Oberflächentemperatur von 300°C. Erhöht oder verringert man den Anteil an  $SnO_2$  so gehen sowohl Selektivität, als auch Sensitivität in beiden Fällen zurück.

Auch zur Verbesserung der präparativen Einflüsse erwiesen sich Mischoxide als gut geeignet. Die Sensoren aus  $Er_2O_3$  und  $TiO_2$  sind als reine Metalloxide aufgrund ihres hohen elektrischen Widerstandes nicht mit der zur Verfügung stehenden Meßapparatur auswertbar. Durch Beimischung von  $SnO_2$  konnte der Widerstand in den meßbaren Bereich gesenkt werden. Weiterhin wurde am Beispiel der Detektion von Decanal gezeigt, daß sich im Vergleich zum reinen  $SnO_2$  Sensor die Sensitivität durch Beimischen von 50%  $Er_2O_3$  um den Faktor 2 erhöhen und durch Beimischen von 50%  $Cu(II)O$  um den Faktor 3 verringern läßt. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, durch Beimischung

anderer Metalloxide gezielt die Sensitivitäten auf bestimmte Stoffe zu verstärken oder abzuschwächen.

- **Dotierungen:**

Der Einsatz von Edelmetalldotierungen zeigt, daß die Sensitivität der dotierten Sensoren zwar wesentlich höher ist, ihre Selektivität aber stark abnimmt. Dotierte Sensoren finden ihre Hauptanwendung als s.g. Summensensoren, die die Gesamtsumme der flüchtigen Verbindungen einer zu messenden Probe detektieren sollen. Als Beispiel wurde ein platindotierter  $\text{SnO}_2$  Sensor verwendet, der die Gesamtsumme aller flüchtigen Verbindungen im Lebensmittel Kaffee detektierte.

Eine andere Anwendung ergibt sich bei der Bestimmung des Röstgrades von Toastbrot [34], wo ebenfalls ein platindotierter Sensor als Summensensor eingesetzt wird. Er dient hier zur Bestimmung der Gesamtsumme der flüchtigen Bestandteile, auf die die anderen Sensoren normiert werden, um unabhängig von der Menge an Toastbrot eine richtige Aussage zu treffen.

### **Betrachtungen zur Grenzepfindlichkeit:**

Durch Untersuchungen an einer Verdünnungsreihe von tr-tr,2,4-Nonadienal wurden Grenzepfindlichkeiten von undotierten und dotierten Metalloxidsensoren sowie von Mischoxidsensoren untersucht.: Für die undotierten Sensoren wurde dabei eine Grenzepfindlichkeit von ca.  $4\mu\text{mol/ml}$  der angebotenen Substanz festgestellt. Die Grenzepfindlichkeit des Mischoxidsensors bestehend aus  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZnO}$  lag um den Faktor 8 niedriger. Durch den Einsatz von Edelmetallkatalysatoren auf der Sensoroberfläche konnte zum einen die Sensitivität um den Faktor 34 gesteigert werden, zum anderen wurde die Grenzepfindlichkeit mit  $0,25\mu\text{mol/ml}$  deutlich verbessert. Dies entspricht einer Konzentration im Lebensmittel von  $40\mu\text{g/ml}$ . Vergleicht man diesen Wert mit der Literatur, so erkennt man, daß die detektierbaren Konzentrationen den Anforderungen an ein Sensorsystem zum Einsatz in der Lebensmittelchemie genügen. In der Arbeit von Semmelroch und Grosch [36] werden die wesentlichen Inhaltsstoffe in

Kaffee der Sorten Arabica und Robusta quantitativ bestimmt. Die Konzentration der 23 wichtigsten Aromastoffen liegen im Bereich zwischen 0,1 und 1000  $\mu\text{g/ml}$ , wobei die meisten Aromastoffe in Konzentrationsbereich von 10 bis 100  $\mu\text{g/ml}$  vorkommen.

Schieberle [38] bestimmt die Konzentrationen der wesentlichen Aromastoffe in Butter im Bereich von mehreren  $\mu\text{g}$  pro Gramm, so daß man mit den Sensoren etwa einen Faktor 1000 über der Anforderung liegt.

Man erkennt, daß die Halbleitersensoren im Bezug auf Empfindlichkeit ein sehr hohes Potential zur Detektion von Aromastoffen in der Lebensmittelchemie aufweisen.

## 5.2 *Aufbau des HRGC / SOMMSA Systems*

In dieser Arbeit wurde als wesentlicher experimenteller Aufbau die Kopplung eines Gaschromatographen und eines Sensorarrays verwendet (HRGC/SOMMSA). Diese Kopplung wurde in Kooperation des Instituts für Angewandte Physik und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie von Bock, Heinert und Hofmann entwickelt und im Rahmen dieser Arbeit verbessert. Die prinzipielle Eignung eines solchen Systems wurde auch von B.Hivert et.al. [39] beschrieben. Sie sehen einen wesentlichen Vorteil dieser Meßmethode ebenfalls darin, daß es mit Ihrer Hilfe möglich ist, eine relativ große Datenmenge in kurzer Zeit mit sehr hoher Reproduzierbarkeit aufzunehmen. Außerdem stellten auch sie fest, daß relevante Aromastoffe in sehr geringen Mengen vorkommen, so daß man mit sehr kleinen Totvolumen des Sensorgehäuses arbeiten muß, wobei Hivert keine genau Angabe über das von ihm verwendete Gehäuse macht. Er führt seine Messungen jedoch nur mit einem Sensor durch. Mit Hilfe des HRGC/SOMMSA Systems ist es möglich, mit bis zu sieben Sensoren gleichzeitig zu messen. Dies ist eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem System von Hivert, da man dadurch neue Möglichkeiten erhält, von denen nur einige aufgezählt werden :

- Man kann den gleichen Sensortyp bis zu siebenmal einbauen, um Ergebnisse über die Streuung der Signale innerhalb einer Produktionscharge von Sensoren zu erhalten.
- Man kann den gleichen Sensortyp bei verschiedenen Temperaturen betreiben und erhält somit eine Aussage über den Einfluß der Oberflächentemperatur, unabhängig von den äußeren Bedingungen
- Man kann das gleiche Grundmaterial versehen mit verschiedenen Dotierungen gleichzeitig messen. Auch hier liegt der Vorteil gegenüber nacheinander erfolgten Messungen darin, das man unabhängig von den äußeren Einflüssen messen kann.

In einer Arbeit von P.Mielle et.al. [55], der auch den experimentellen Aufbau von Hivert verwendet, wurde das System weiterentwickelt, so daß nun drei Sensoren gleichzeitig gemessen werden kann. Mielle weist besonders auf den Umstand hin, das die Gassensoren einer starken Drift unterliegen und es deshalb einer regelmäßigen Kalibration dieser Sensoren

bedarf. Da für die Entwicklung einer solchen Kalibrationsmethode eine sehr große experimentelle Datenbasis erforderlich, empfiehlt Mielle die Kopplung von GC und Sensoren, um in relativ kurzer Zeit diese Datenbasis zu erstellen.

Zusammenfassend kann man sagen, das die Kopplung von GC und Sensor zum HRGC/SOMMSA System ein sehr mächtiges Werkzeug zur schnellen und reproduzierbaren Datenaufnahme darstellt, dessen Stellenwert auch von anderen Forschergruppen ähnlich eingeschätzt wird.

### **5.3 Auswahl von Sensorelemente für die spezifische Anwendung elektronischer Nasen**

Mit Hilfe der in dieser Arbeit erarbeiteten experimentellen Datenbasis und der entwickelten Methode zur Bestimmung eines Sensors mit maximaler Güte für eine zu lösende Aufgabenstellung sind zwei wichtige Hilfsmittel für die Entwicklung von Sensorarrays zur Qualitäts- und Prozesskontrolle in der Lebensmittelchemie entwickelt worden.

Durch konsequente Anwendung des beschriebenen Verfahrens kann aus den durch Screening Messungen gewonnenen Ergebnissen bereits eine Vorauswahl von in Frage kommenden Sensoren getroffen werden. Mit Hilfe dieser ausgewählten Sensoren ist dann eine Optimierung des Sensorarrays auf das spezifische Problem durchzuführen.

Wesentlich bei der Entwicklung der Methode war die Tatsache, daß sie in enger Zusammenarbeit eines physikalischen Institutes und eines Institutes für Lebensmittelchemie entwickelt wurde. Somit wurden nicht nur die physikalischen Grundlagen zur Entwicklung der Sensoren, sondern auch die vorhandenen Kenntnisse der Lebensmittelchemiker in Bezug auf die für das Aroma des Lebensmittels wesentlichen Bestandteile berücksichtigt.

Mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit können gezielt spezifische Sensorarrays ausgewählt werden, die in verschiedenen Bereichen der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden, von denen hier zwei wesentliche dargestellt werden sollen. In diesem Zusammenhang wird auch diskutiert, warum gerade die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen ausgewählt wurden und welchen Stellenwert sie in der Lebensmittelchemie einnehmen :

#### Anwendung zur Prozesskontrolle

Mögliche Anwendungsgebiete liegen in der Prozesskontrolle von Lebensmitteln, wie z.B. in der Röstung von Kaffee oder im Backvorgang von Brot. Wesentliche Aromastoffe in diesen Prozessen sind z.B. die Aldehyde 2-Methylbutanal und 3-Methylbutanal in Kaffee. In der Arbeit von Semmelroch und Grosch [36] werden die wesentlichen Aromastoffe in Kaffee quantitativ bestimmt und deren Einfluß auf das Gesamtaroma in Form des s.g. OAV (odor activity value) bestimmt. Der OAV bewegt sich für die 22 wesentlichen Aromastoffe in den untersuchten Kaffeeproben der Sorten Arabica und Robusta im Bereich zwischen 1 und 3900. Die Aldehyde Methylpropanal, 2-Methylbutanal und 3-Methylbutanal nehmen bei beiden

Kaffeesorten OAV-Werte im Bereich zwischen 500 und 2640 ein und sind somit sehr wesentlich für das Kaffeearoma. 3-Methylbutanal hat in Sorte Robusta neben 2-Furfurylthiol (OAV : 3990) mit einem OAV von 2640 den zweithöchsten Wert. Basierend auf diesen Ergebnissen wird deutlich, welchen Stellenwert die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen (in diesem Fall die Aldehyde) für die Charakterisierung von Aromen von Lebensmitteln einnehmen.

Ein sehr wichtiger Aromastoff ist auch das in dieser Arbeit untersuchte, stark röstig riechende Acetylpyrrolin, das z.B. in der Kruste von Brot vorkommt. Rychlik [37] beschreibt in seiner Arbeit die Bildung verschiedener Aromastoffe beim Toasten von Weißbrot. Er bestimmt dazu quantitativ die Menge bei verschiedenen Röstgraden. Rychlik kommt zu dem Schluß das Acetylpyrrolin einer der wesentlichsten Aromastoffe für den charakteristischen Geruch von frisch getoastetem Weißbrot ist.

#### Anwendung zur Qualitätsüberwachung während der Lagerung

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist auch die Qualitätskontrolle von Lebensmitteln während der Lagerung. Die meisten Lebensmittel werden heute im großtechnischen Maßstab hergestellt und durchlaufen zwischen der Produktion und dem Verkauf an den Endverbraucher einen gewissen Zeitraum der Lagerung. Für die Industrie ist es sehr wichtig, den Qualitätszustand der Lebensmittel während dieser Lagerung zu überwachen und für gleichbleibende Qualität zu garantieren. Hier ist ein großes Einsatzgebiet für Gassensoren zu sehen. Als Beispiel sei hier die Lagerung von Butter genannt, bei der der Gehalt an Buttersäure als der wesentliche Indikator für die Frische der Butter dient. Schieberle [38] schreibt, daß von über 230 Inhaltsstoffen in der Butter, im wesentlichen drei Substanzen für den typischen Buttergeruch verantwortlich sind :  $\delta$ -Decalacton, Diacetyl und Buttersäure. Bei der Alterung von Butter bleibt der Gehalt von  $\delta$ -Decalacton und Diacetyl im wesentlichen konstant, während der Anteil der Buttersäure etwa um den Faktor 10 ansteigt. Mit Hilfe des in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren kann ein Sensor ausgewählt werden, der in Anwesenheit der beiden anderen Substanzen möglichst selektiv auf Buttersäure reagiert und somit zur Bestimmung des Buttersäuregehaltes und damit zur Bestimmung von Alter und Qualität herangezogen werden kann.

## 6 Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine Methode zur Erstellung einer experimentellen Datenbasis dargestellt, die die Struktur-Wirkungs-Beziehungen zwischen oxidischen Halbleitersensoren und wesentlichen chemischen Funktionsgruppen enthält. Aufbauend auf dieser Datenbasis wurde ein Verfahren zur Auswahl selektiver Sensorelemente für die Detektion bestimmter Gase in einem Gasgemisch erarbeitet.

Dieses Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand von sechs verschiedenen funktionellen Gruppen und etwa 25 verschiedenen Metalloxiden betrachtet. Nimmt man weitere Funktionsgruppen hinzu und erweitert die Anzahl der Metalloxide, so erhält man eine wesentlich umfangreichere Datenbank, die für ein sehr breites Anwendungsfeld genutzt werden kann.

Nutzt man die zahlreichen Untersuchungen zu den relevanten Aromastoffen in verschiedenen Lebensmitteln, so kann mit Hilfe dieser Datenbasis zukünftig mit stark verkürztem oder ohne Screening bereits eine Vorauswahl von Sensoren für eine bestimmte Anwendung getroffen werden. Das beschriebene Verfahren ermöglicht damit eine Reduzierung der Problemstellung auf die funktionellen Gruppen der relevanten Aromastoffe und erfordert nur noch eine Optimierung der vorausgewählten Sensorelemente zur Detektion der spezifischen Verbindung mit maximaler Empfindlichkeit.

Um auch den theoretischen Hintergrund der untersuchten Struktur-Wirkungs-Beziehungen näher aufzuklären, sind sowohl experimentelle, als auch theoretische Verfahren zur detaillierten Aufschlüsselung der Wechselwirkungsmechanismen heranzuziehen. Dabei können experimentelle Methoden, wie Thermodesorptionsspektroskopie (TDS), Röntgenspektroskopie (XPS) oder Röntgendiffraktometrie (XRD), sowie theoretische Modellrechnungen verwendet werden.

Mit Hilfe der so gewonnenen neuen Ergebnisse können über die aufgeklärten Reaktionswege Rückschlüsse auf den Einfluß der Sensoroberfläche gezogen werden und zu einer Weiterentwicklung der benutzten Materialien verwendet werden.

## 7 Abkürzungen

SAW	Surface Acoustic Wave Sensor
BAW	Bulk Acoustic Wave Sensor
HRGC	High Resolution Gaschromatography
SOMMSA	Selective Odorant Measurement by Multisensor Array
GC	Gaschromatograph
MS	Massenspektrometer
FID	Flammenionisationsdetektor
XRD	Röntgendiffraktometer
FFT	2-Furfurylthiol
MFT	2-Methyl-3-furanthiol
TMA	Trimethylamin
PSE	Periodensystem der Elemente

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] R.W. Moncrieff, An instrument for measuring and classifying odours, *J.Appl.Physiol.*, 16 (1961) 742
- [2] W.F. Wilkens and A.D. Hatman, An electronic analog for the olfactory processes, *Ann. NY Acad. Sci.*, 116 (1964) 608
- [3] T.M. Buck, F.G. Allen and M. Dalton, Detection of chemical species by surface effects on metals and semiconductors, in T.Bregman and A.Dravniels (eds.), *Surface Effects in Detection*, Spartan Books Inc., USA, 1965
- [4] A. Dravnieks and P.J. Trotter, Polar vapour detection based on thermal modulation of contact potentials, *J. Sci. Instrum.*, 42 (1965) 624
- [5] AromaScan plc, Electra House, Electra Way, Crewe, CW1 1WZ, UK
- [6] Alha MOS, 3 avenue Didier Davrat, 31400 Toulouse
- [7] Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
- [8] Lennartz Electronic GmbH, Bismarckstr. 136, 72072 Tübingen
- [9] K.-D. Schierbaum, W. Göpel, *Chemische Sensoren : Grundlagen und Anwendungen*, in *Multisensorpraxis*, H: Ahlers (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, 1996, S.61-100
- [10] J.Kelleter, *Künstliche Nase für gasförmige emissionen aus unvollständiger Verbrennung : Aufbau und Erprobung eines Multi-Gassensor-Systems*, Diss. Univ. Giessen, 1996, Shaker Verlag Aachen, 1997
- [11] M.Gall, *Si-Planar-Pellistor, ein verlustleistungsarmer Gassensor in Silizium-Dünnschicht-Technologie*, Diss. Lehrstuhl für Technische Elektronik der TU München, 1991
- [12] Schaumburg, *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, Band 3 : Sensoren*, Kap.8, Teubner Verlag Stuttgart, 1992
- [13] D.Kitzelmann, *Elektrochemische Sensoren zur Detektion von toxischen Gasen*, Informationsbroschüre der Firma Sensoric GmbH, Bonn
- [14] M.Traxler, *Entwicklung eines Bulk Acoustic Wave Sensorarrays zur Detektion von Aromastoffen*, Dipl.Arbeit, Univ. Giessen, 1998
- [15] Wohltjen, H.: Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors, *Sensors & Actuators* 5 (1984) S. 307-325
- [16] Fischerauer, G., Mauder, A., Müller, R.: *Acoustic wave devices (SAW and BAW)*, Göpel, Hesse, Zemel, *Sensors, A Comprehensive Survey Vol. 8* (1995) S. 135-180
- [17] Figaro Gas-Sensoren, Produkt- & Preisinformationen, UNITRONIC GmbH, Düsseldorf

- [18] D.Kohl, Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices, *Sensors and Actuators*, 18 (1989)
- [19] M.J. Madou, S.R. Morrison, *Chemical sensing with solid state devices*, London, Academic Press, 1989
- [20] U.Weimar, *Oxidgassensoren und Multikomponentenanalyse*, Diss., Univ. Tübingen, 1992
- [21] R.Huck, U.Böttger, D.Kohl, G.Heiland, Spillover effects in the detection of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> by sputtered SnO<sub>2</sub> films with Pd and PdO deposits, *Sensors and Actuators*, 17(1989), 355-359
- [22] P.K. Clifford, D.T. Tuma, *Sens. Actuators* 3 (1983), 283
- [23] J.Bock, *Aufbau eines Multisensorarrays für die Lebensmittelchemie*, Dipl.Arbeit, Univ. Giessen, 1997
- [24] J.H.Yu, G.M.Choi, CO Gas Sensing Properties of ZnO-CuO composites, *Sensors and Actuators B*, 46 (1998) 15-23
- [25] J.H.Yu, G.M.Choi, CO Gas Sensing Properties of ZnO-SnO<sub>2</sub> composites, *Sensors and Actuators B*, 52 (1998) 251-256
- [26] J.H.Yu, G.M.Choi, Electrical and CO Gas Sensing Properties of ZnO/SnO<sub>2</sub> Heterocontact, *Sensors and Actuators B*, 1999, in press
- [27] UST, *Umweltsensortechnik GmbH*, Gewerbegebiet Süd, Geschwenda / Thüringen
- [28] T.Hofmann, P.Schieberle, C.Krummel, A.Freiling, J.Bock, L.Heinert, D.Kohl, High resolution gas chromatography / Selective odorant measurement by multisensor array (HRGC / SOMMSA) – a useful approach to standardise multisensor array for the detection of key food odorants, *Sensors and Actuators B*, 41 (1997), 81-87
- [29] D.Kohl, L.Heinert, J.Bock, Th.Hofmann, P.Schieberle, Systematic studies on responses of metal-oxide sensor surfaces to straight chain alkanes, alcohols, aldehydes, ketons, acids and esters using the SOMMSA approach, *Tagungsband 6<sup>th</sup> International Symposium Olfaction and Electronic Nose*, 20-21.09.1999, Universität Tübingen
- [30] P. Schieberle, J.Bock, L.Heinert, T.Hofmann, D.Kohl, Correlating odorant structures with chemosensor responses via the SOMMSA approach – a useful concept to develop more selective chemosensor arrays for food flavour measurements, eingereicht für VDI Tagung Meßsysteme, Ludwigsburg, 03/2000
- [31] Henzler, Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1994
- [32] H.-D.Belitz, W.Grosch, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Springer Verlag, Berlin, 1992, Kap. 5, S.304-361

- [33] H. Hatt, Funktionale Rekonstruktion olfaktorischer Systeme, Workshop „Bioelektronische Nase im Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, Berlin, 1999
- [34] J.Bock, L.Heinert, A.Freiling, C.Krummel, D.Kohl, Discrimination between untoasted and toasted white bread. An application of the high resolution gas chromatography / selective odorant measurement by multisensor (HRGC/SOMMSA), Proceedings of Eurosenors XI, Warsaw, Poland, 2P7-3, 863-866, 1997
- [35] D.Kohl, Semiconductors and Calorimetric Sensor Devices and Arrays, Chapter 23 in Handbook of Biosensors and Electronic Noses : Medicine, Food and the Environment, CRC Press, 533-561, 1997
- [36] P.Semmelroch, W.Grosch, Studies on Character Impact of Coffee Brews, Journal of Agricultural and food chemistry, 1996, 44, 537-543
- [37] M.Rychlik, Aromastoffe von getoastetem Weissbrot in Abhängigkeit von Rezeptur und Herstellungsverfahren, Dissertation, TU München, Institut für Lebensmittelchemie, 1996
- [38] P.Schieberle, K.Gassenmeier, H.Guth, A.Sen, W.Grosch, Character Impact Odour Compounds of Different Kinds of Butter, Lebensm.-Wiss. U. Technol., 26, 347-356 (1993)
- [39] B. Hivert, et.al., A fast and reproducible method for gas sensor screening to flavour compounds, Sensors and Actuators B, 26-27 (1995), 242-245
- [40] K.Suzuki, T.Takada, Highly sensitive odour sensors using various SnO<sub>2</sub> thick films, Sensors and Actuators B, 24-25 (1995), 773-776
- [41] B.Frühberger, M. Grunze, D.J. Dwyer, Surface chemistry of H<sub>2</sub>S-sensitive tungsten oxide films, Sensors and Actuators B 31 (1996), 167-174
- [42] B.Lalauze, et.al., High-sensitivity materials for gas detection, Sensors and Actuators B, 8 (1992), 237-243
- [43] K.Fukui, Detection and measurement of odor by sintered tin oxide gas sensor, Sensors and Actuators B, 5 (1991), 27-32
- [44] H.Idriss, M.Libby, M.A.Barteau, Carbon-carbon bond formation on metal oxides : from single crystals toward catalysis, Catalysis Letters 15 (1992), 13-23
- [45] Y.Nishizaka, et.al., Effect of additives and particle size on the sensitivity of SnO<sub>2</sub> based sensors for offensive-odor components, Sensors and Actuators B, 13-14(1993), 355-357
- [46] F.Becker, et.al., Decomposition of methane on polycrystalline thick films of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> investigated by thermal desorption spectroscopy with a mass spectrometer, Fresenius J. Anal. Chem. (1997), 358 : 187-189, Springer Verlag, 1997

- [47] V.F.Kiselev, O.V.Krylov, Adsorption and Catalysis on Transition Metals and their oxides, Springer Serie in Surface Sciences, Springer Verlag, Berlin, 1989, Kap. 4, 204-255
- [48] M.J. Willett, Spectroskopy of surface reactions, in : Techniques and mechanisms in gas sensing, S.61-107, 1988
- [49] B.E. Nieuwenhuys, Adsorption and reactions of CO, NO, H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on Group VIII Metal surfaces, in : Elementary reaction steps in Heterogeneous Catalysis, 1993, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 155-177
- [50] E.Bordes, Surface reactivity of oxides, in : Elementary reaction steps in Heterogeneous Catalysis, 1993, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 137-153
- [51] S.Saito, et.al., Gas sensing characteristics of porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 68, No.1, 40-43, 1984
- [52] C.Röhr, Chem. Institut der Universität Freiburg, Vorlesung : Strukturchemie der Oxide, Präsentation im Internet : [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide\\_0.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide_0.html), 1999
- [53] Atkins, Physikalische Chemie, Kapitel 31, Vorgänge auf festen Oberflächen, S.793, 1992
- [54] M.Henzler, W.Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner Studienbücher Physik, Kap. 5.6.5 – 5.6.6, S. 482-518, B.G. Teubner, Stuttgart, 1991
- [55] P.Mielle, B.Hivert, G.Mauvais, Are gas sensors suitable for online monitoring and quantification of volatile compounds ?, Bioflavor 95, Dijon, France, February 14-17, 1995, Ed. INRA, Paris, 1995, Les Colloques, no.75
- [56] M.J. Willet, Spectroskopy of surface reactions, Techniques an mechanisms in gas sensing, 1990
- [57] Harrison P.G. and Guest A., 1987, J.Chem.Soc.Faraday Trans., I83 3383-97, 1989,
- [58] E.Bordes, Surface reactivity of oxides, Dep. Of chemical engineering, Elementary reaction steps, Ed. R.W. Joyner, NATO, Univ. of Technology, Compiègne Cedex, France
- [59] U.Weimar, W.Göpel, Chemical imaging : II. Trends in practical multiparameter sensor systems, Sensors and Actuators B 52, 1998, 143-161

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Transport und Vernichtung von Aromastoffen in der Rienschleimhaut. ....	12
Abbildung 2 : Querschnitt durch eine elektrochemische Zelle zum Nachweis von H <sub>2</sub> S (aus [13]) .....	15
Abbildung 3 : Aufbau eines Pellistors aus einer porösen Sinterkeramik.....	17
Abbildung 4 : Schwingquarz Sensor zum Nachweis organischer Lösungsmittel in der Luft (aus [9]) .....	20
Abbildung 5 : Schematische Darstellung eines Metalloxidsensors (aus [12]).....	22
Abbildung 6 : Theorie der Gas-Absorption (aus [17]).....	24
Abbildung 7 : Kristallstruktur vom Wurzit Typ (aus [52]).....	27
Abbildung 8 : Kristallstruktur vom Rutil Typ (aus:[52]).....	28
Abbildung 9 : Elektrischer Schaltkreis als Modell für einen polykristallinen Sensor .....	29
Abbildung 10 : Modell eines einfachen elektrischen Schaltkreises (oben) und Computersimulation der Leitfähigkeitsfunktion für verschiedene Aktivierungsenergien.....	31
Abbildung 11 : Elektrische Leitfähigkeit beim Angebot von 100ppm Ethanol als Funktion der Arbeitstemperatur und verschiedenen Temper-Temperaturen .....	32
Abbildung 12 : Elektrische Leitfähigkeit beim Angebot von 1000ppm Methan als Funktion der Arbeitstemperatur und verschiedenen Korngrößen .....	33
Abbildung 13 : Zwei mögliche Mechanismen, A und B, für die Leitwertänderung : A, Entfernung von adsorbiertem Sauerstoff; B, Adsorption von TMA mit Elektronenübergang von TMA zum SnO <sub>2</sub> Sensor..	34
Abbildung 14 : Modell des Reaktionsmechanismus für einen La/SnO <sub>2</sub> Sensor .....	35
Abbildung 15 : $\pi$ -allyl-Komplex .....	37
Abbildung 16 : Übersicht über die Arbeiten anderer Gruppen.....	38
Abbildung 17 : Schematische Ansicht der Herstellung der SnO <sub>2</sub> :3Zn/ZnO:5Sn hetero-contact Oberflächen.....	39
Abbildung 18 : Schematische Darstellung keramischer Gassensoren mit unterschiedlicher polykristalliner Oberfläche. Eingezeichnet sind die Fälle von nicht gesinterten Schichten mit großen Körnern (a), nicht gesinterten Schichten mit kleinen Körnern (b), sowie gesinterten Schichten mit großen Körnern (c) und gesinterten Schichten mit kleinen Körnern (d) (aus [9]).....	45
Abbildung 19 : Einfluß der Temperatur auf die Empfindlichkeit eines SnO <sub>2</sub> Sensors mit 0.5% Gewichtsanteil Palladium Dotierung für H <sub>2</sub> (0.8%), CH <sub>4</sub> (0.5%), C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (0.2%) und CO (0.02%) in Luft (aus[9]) .....	47
Abbildung 20 : Gütemodell eines Sensors.....	49
Abbildung 21 : Schematischer Aufbau des HRGC/SOMMSA Systems (aus [23]) .....	51
Abbildung 22 : Einfluß des Beschleunigergases auf die Trennschärfe der peaks.....	53
Abbildung 23 : Temperaturprogramm für FFAP-Säule.....	56
Abbildung 24 : Temperaturprogramm für SE-54-Säule .....	56
Abbildung 25 : Temperprogramm für die Metalloxidsensoren .....	58
Abbildung 26 : Relative Leitwertänderung verschiedener Sensoren beim Angebot von Decansäure .....	74
Abbildung 27 : Relative Leitwertänderung verschiedener Sensoren beim Angebot von Decanol .....	75
Abbildung 28 : Relative Leitwertänderung von Sensor S3 (ZnO) beim Angebot von Probe 1 und 2 .....	76
Abbildung 29 : Relative Leitwertänderung von Sensor S4 (WO <sub>3</sub> ) beim Angebot von Probe 1 und 2 .....	76
Abbildung 30 : Relative Leitwertänderung von Sensor S7 (V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) beim Angebot von Probe 1 und 2 .....	77
Abbildung 31 : Relative Leitwertänderung von Sensor S8 (NiO) beim Angebot von Probe 1 und 2 .....	77
Abbildung 32 : Vergleich eines undotierten und eines platindotierten SnO <sub>2</sub> Sensors. Angeboten wurde eine Headspaceprobe von Kaffee (20ml Luftraum) .....	78
Abbildung 33 : Relative Leitwertänderung eines reinen SnO <sub>2</sub> Sensor und Mischoxidsensoren mit einem Anteil von 50% SnO <sub>2</sub> beim Angebot von Decanal bei einer Oberflächentemperatur von 400°C .....	79
Abbildung 34 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S16, S17 und S18 beim Angebot von Probe 1 und einer Oberflächentemperatur von 150°C .....	81
Abbildung 35 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S16, S17 und S18 beim Angebot von Probe 1 und einer Oberflächentemperatur von 300°C .....	82
Abbildung 36 : Selektivität von Mischoxidsensoren aus V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> und WO <sub>3</sub> auf Decanol und Decanal .....	84
Abbildung 37 : Einfluß der Temperatur auf das Signal von WO <sub>3</sub> Sensoren.....	85
Abbildung 38 : Relative Leitwertänderung eines Cu(II)O Sensors (S6) bei einer Oberflächentemperatur von 300°C.....	86
Abbildung 39 : Relative Leitwertänderung eines Cu(II)O Sensors (S6) bei einer Oberflächentemperatur von 400°C.....	87
Abbildung 40 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S17, S4 und S6 beim Angebot von Probe 12 ..	89
Abbildung 41 : Strukturformeln der Inhaltsstoffe von Probe 7 .....	90

Abbildung 42 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S3 und S17 beim Angebot von Probe 7 .....	91
Abbildung 43 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S17, S4 und S6 beim Angebot von Probe 3 ....	92
Abbildung 44 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S17, S4 und S6 beim Angebot von Probe 4 ....	94
Abbildung 45 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S17, S4 und S6 beim Angebot von Probe 13 ..	96
Abbildung 46 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S17, S4 und S6 beim Angebot von Probe 5 ....	97
Abbildung 47 : Vergleich der Abklingzeiten von Aldehyd, Alkohol und Säure .....	98
Abbildung 48 : Strukturformeln der Inhaltsstoffe von Probe 8 .....	99
Abbildung 49 : Einfluß von Mesomerieeffekten untersucht an Probe 8 mit den Verbindungen Nonenal ( Peak #1), Nonanal (Peak #2), E,Z,2,6-Nonadienal (Peak #3) und tr,tr,2-4-Nonadienal (Peak #4) .....	100
Abbildung 50 : Strukturformeln verschiedener Aromastoffe.....	102
Abbildung 51 : Detektion von Acetylthiazolin und Acetylthiazol bei verschiedenen Oberflächentemperaturen	103
Abbildung 52 : Detektion von Acetylpyrrolin und Acetylpyrrol bei verschiedenen Oberflächentemperaturen..	103
Abbildung 53 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S1, S3, S4 und Abbildung 54 : Relative Leitwertänderung der Sensoren S2 und S5 .....	105
Abbildung 55 : Sensitivität der Sensoren S4 und S5 beim Angebot von tr,tr,2,4-Nonadienal .....	107
Abbildung 56 : Schematischer Ablauf der Auswahl des optimalen Sensors aus der experimentellen Datenbasis .....	114

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 : Beispiele für "character impact compounds" (aus [32]) .....	13
Tabelle 2 : Einige Strecker Aldehyde und ihre Geruchsschwellen (aus [32]) .....	14
Tabelle 3 : Geruchsschwellen von Estern (aus [32]) .....	14
Tabelle 4 : Zusammenhang zwischen Tempertemperatur und Korngröße .....	32
Tabelle 5 : Umsatzraten der TMA Oxidation .....	35
Tabelle 6 : Einfluß des Beschleunigergases auf die Trennschärfe der peaks .....	54
Tabelle 7 : Übersicht über die verwendeten Sensoren .....	59
Tabelle 8 : Inhaltsstoffe von Probe 1 .....	60
Tabelle 9 : Inhaltsstoffe von Probe 2 .....	61
Tabelle 10 : Inhaltsstoffe von Probe 3 .....	61
Tabelle 11 : Inhaltsstoffe von Probe 4 .....	62
Tabelle 12 : Inhaltsstoffe von Probe 5 .....	62
Tabelle 13 : Inhaltsstoffe von Probe 6 .....	63
Tabelle 14 : Inhaltsstoffe von Probe 7 .....	63
Tabelle 15 : Inhaltsstoffe von Probe 8 .....	64
Tabelle 16 : Inhaltsstoffe von Probe 9 .....	64
Tabelle 17 : Inhaltsstoffe von Probe 10 .....	65
Tabelle 18 : Inhaltsstoffe von Probe 11 .....	65
Tabelle 19 : Inhaltsstoffe von Probe 12 .....	66
Tabelle 20 : Inhaltsstoffe von Probe 13 .....	66
Tabelle 21 : Inhaltsstoffe von Probe 14 .....	67
Tabelle 22 : Übersicht der Lage der Metalle im Periodensystem. Hellgrau = geeignet, dunkelgrau = ungeeignet (vgl. Text) .....	71
Tabelle 23 : Präparative und elektrische Eigenschaften der untersuchten Metalloxide .....	72
Tabelle 24 : Übersicht der Mischoxidsensoren aus ZnO und SnO <sub>2</sub> .....	80
Tabelle 25 : Übersicht der Mischoxidsensoren aus V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> und WO <sub>3</sub> .....	83
Tabelle 26 : Einfluß der Kettenlänge beim Nachweis von Alkoholen .....	93
Tabelle 27 Einfluß der Kettenlänge beim Nachweis von Aldehyden .....	95
Tabelle 28 : Relative Leitwertänderung von drei Gasen zur Veranschaulichung der Selektivitätsberechnung ..	110
Tabelle 29 : Selektivitäten für drei Gase zur Veranschaulichung der Selektivitätsberechnung .....	111
Tabelle 30 : Definition der Einschränkungen .....	116
Tabelle 31 : Menge der Sensoren für die Anwendung des Gütemodells .....	117
Tabelle 32 : Menge der Gase für die Anwendung des Gütemodells .....	118
Tabelle 33 : Vergleich der Ergebnisse von Fukui und Heinert .....	125



## 11 Lebenslauf

### Schulbildung

Grundschule Asslar	1978-1982	
Gesamtschule Asslar / Hermannstein	1982-1988	Realschulabschluss
Gymnasiale Oberstufe Wetzlar	1988-1991	Abitur

### Zivildienst

Gemeindeverband der ev. Kirchengemeinden in Wetzlar	1991-1992	Altenpflege / Essen auf Rädern
---	-----------	--------------------------------

### Studium

Justus-Liebig-Universität Giessen Institut für Angewandte Physik	1992-1997	Diplom Physik
Justus-Liebig-Universität Giessen Institut für Angewandte Physik	1997-2000	Promotion

## 12 Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in den Jahren 1997 bis 2000 in einer engen Zusammenarbeit des Instituts für Angewandte Physik der Universität Giessen unter Leitung von Herrn Professor Dr. C.-D. Kohl und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in Garching unter Leitung von Herrn Professor Dr. P. Schieberle durchgeführt.

Mein Dank richtet sich an erster Stelle an Herrn Professor Dr. C.-D. Kohl, der diese Arbeit betreute und durch seine Unterstützung maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Mein besonderer Dank gilt auch den Herren Professor Dr. P. Schieberle und Dr. habil T. Hofmann von der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in Garching, die durch zahlreiche Gastaufenthalte in Ihrem Institut ein rasches und erfolgreiche Fortschreiten dieser Arbeit ermöglicht haben.

Herrn Dipl. Phys. J. Bock danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit innerhalb der letzten fünf Jahre.

Herrn J. Stein danke für die Unterstützung bei der Durchführung zahlreicher Messungen.

Frau A.Gabriel danke ich für die Erledigung der organisatorischen und Verwaltungstätigkeiten.

Den Mitgliedern der beiden Arbeitsgruppen, Herrn M.Traxler, Herrn O.Frank, Herrn M.Jezussek, Frau N.Bauer, Herrn H.Fritsch, Frau R.Meier und Frau V.Rota danke ich für die gute Zusammenarbeit und das tolle Arbeitsklima.

Der wichtigste Dank richtet sich jedoch an meine Eltern, die mir durch Ihre fortwährende Unterstützung das Studium und die darauffolgende Promotion überhaupt erst ermöglicht haben.

## **13 Anhang**

### ***13.1 Darstellung der Meßwerte und Tabellen zur Auswahl geeigneter Sensormaterialien***

Die folgenden Tabellen verwenden eine Auswahl der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten um mit Hilfe des in Kapitel 4.6 beschriebenen Verfahrens geeignete Sensoren für das gestellte Problem auszuwählen.

**Tabelle 1 :****Relative Leitwertänderungen der Sensoren bei verschiedenen Temperaturen.****Nicht ausgefüllte Zellen in der Tabelle bedeuten, daß beim Angebot des Gases keine Leitwertänderung des Sensors erfolgte.**

Material	Temp.	Alkohole	Aldehyde	Säuren	Ketone	Ester
		C8	C8	C8	C8	C8
SnO <sub>2</sub>	3,5V	0,18261	0,15714	0,0531	1,19109	0,63451
	5,5V	1,13333	0,90476			1,74196
SnO <sub>2</sub> /Pt	3,5V					0,11018
	5,5V	1,73333	0,91837		0,71024	3,68028
ZnO	3,5V	0,02395	0,01395			
	5,5V	1,86207	1,34286	0,12	0,49181	2,08049
WO <sub>3</sub>	3,5V	0,02703	0,02778	0,04889		
	5,5V	0,13194	0,22078	0,13043		
WO <sub>3</sub> /Pt	3,5V					0,36073
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5V					
	5,5V	-0,38439	-0,31322		-0,222	-0,363
Cu(II)O	3,5V	0,16585	0,14368	0,05155		
	5,5V	0,34483	0,26623	0,13706		
SnO <sub>2</sub> /ZnO	3,5V	0,07609	0,0604			0,04795
	5,5V	4,89831	2,47917	0,72727	1,94528	6,27331
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,5V	-0,069				
	5,5V					
Pb(II)O	3,5V		-0,11			
	5,5V	0,431	0,276	0,192	0,346	0,216
NiO	3,5V			0,11	0,136	
	5,5V	0,036	0,041	0,017	0,02	0,043

**Tabelle 2 :**

**Empfindlichkeiten = Beträge der relativen Leitwertänderungen.**

**Falls keine Signaländerung festgestellt wurde, wird für die folgenden Berechnungen**

**der maximal zu erwartende Fehler von 0,1% als relative**

**Leitwertänderung**

**angenommen.**

Material	Temp.	Alkohole	Aldehyde	Säuren	Ketone	Ester
		C8	C8	C8	C8	C8
SnO <sub>2</sub>	3,5V	0,18261	0,15714	0,0531	1,19109	0,63451
	5,5V	1,13333	0,90476	0,001	0,001	1,74196
SnO <sub>2</sub> /Pt	3,5V	0,001	0,001	0,001	0,001	0,11018
	5,5V	1,73333	0,91837	0,001	0,71024	3,68028
ZnO	3,5V	0,02395	0,01395	0,001	0,001	0,001
	5,5V	1,86207	1,34286	0,12	0,49181	2,08049
WO <sub>3</sub>	3,5V	0,02703	0,02778	0,04889	0,001	0,001
	5,5V	0,13194	0,22078	0,13043	0,001	0,001
WO <sub>3</sub> /Pt	3,5V	0,001	0,001	0,001	0,001	0,36073
		0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5V	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	5,5V	0,38439	0,31322	0,001	0,222	0,363
Cu(II)O	3,5V	0,16585	0,14368	0,05155	0,001	0,001
	5,5V	0,34483	0,26623	0,13706	0,001	0,001
SnO <sub>2</sub> /ZnO	3,5V	0,07609	0,0604	0,001	0,001	0,04795
	5,5V	4,89831	2,47917	0,72727	1,94528	6,27331
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,5V	0,069	0,001	0,001	0,001	0,001
	5,5V	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Pb(II)O	3,5V	0,001	0,11	0,001	0,001	0,001
	5,5V	0,431	0,276	0,192	0,346	0,216
NiO	3,5V	0,001	0,001	0,11	0,136	0,001
	5,5V	0,036	0,041	0,017	0,02	0,043
Maximum		4,89831	2,47917	0,72727	1,94528	6,27331

**Tabelle 3 :****Selektivität der Sensoren auf die angebotenen Gase**

Material	Temp.	Alkohole	Aldehyde	Säuren	Ketone	Ester
		C8	C8	C8	C8	C8
SnO <sub>2</sub>	3,5V	0,15331335	0,13192958	0,04458101	1,87718082	0,53271373
	5,5V	0,65060621	0,51939195	0,00057407	0,00057407	1,53702805
SnO <sub>2</sub> /Pt	3,5V	0,00907606	0,00907606	0,00907606	0,00907606	110,18
	5,5V	0,47097775	0,24953808	0,00027172	0,19298532	2,12324254
ZnO	3,5V	1,71684588	0,58246347	0,04175365	0,04175365	0,04175365
	5,5V	0,89501512	0,64545372	0,05767872	0,23639143	1,11729956
WO <sub>3</sub>	3,5V	0,5528738	0,56821436	1,75989921	0,02045408	0,02045408
	5,5V	0,59760848	1,67333637	0,59076909	0,0045294	0,0045294
WO <sub>3</sub> /Pt	3,5V	0,00277216	0,00277216	0,00277216	0,00277216	360,73
		1	1	1	1	1
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5V	1	1	1	1	1
	5,5V	1,05892562	0,8148495	0,00260152	0,57753844	0,94435339
Cu(II)O	3,5V	1,15430122	0,86632499	0,31082303	0,00602954	0,00602954
	5,5V	1,29523344	0,7720616	0,39747122	0,00289998	0,00289998
SnO <sub>2</sub> /ZnO	3,5V	1,25976821	0,79379682	0,01314233	0,01314233	0,63017479
	5,5V	0,78081746	0,39519329	0,11593082	0,31008829	1,28070906
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,5V	69	0,01449275	0,01449275	0,01449275	0,01449275
	5,5V	1	1	1	1	1
Pb(II)O	3,5V	0,00909091	110	0,00909091	0,00909091	0,00909091
	5,5V	1,24566474	0,64037123	0,44547564	0,80278422	0,50116009
NiO	3,5V	0,00735294	0,00735294	0,80882353	1,23636364	0,00735294
	5,5V	0,8372093	0,95348837	0,39534884	0,46511628	1,04878049
Maximum		69	110	1,75989921	1,87718082	360,73

**Tabelle 4 :****Empfindlichkeiten normiert auf das Maximum der Empfindlichkeiten**

Material	Temp.	Alkohole	Aldehyde	Säuren	Ketone	Ester
		C8	C8	C8	C8	C8
SnO <sub>2</sub>	3,5V	0,0372802	0,06338412	0,07301277	0,61229746	0,10114437
	5,5V	0,23137164	0,36494472	0,00137501	0,00051406	0,27767797
SnO <sub>2</sub> /Pt	3,5V	0,00020415	0,00040336	0,00137501	0,00051406	0,0175633
	5,5V	0,35386286	0,37043446	0,00137501	0,36510939	0,5866568
ZnO	3,5V	0,00488944	0,00562688	0,00137501	0,00051406	0,00015941
	5,5V	0,3801454	0,54165709	0,16500062	0,25282222	0,33164151
WO <sub>3</sub>	3,5V	0,00551823	0,01120536	0,067224	0,00051406	0,00015941
	5,5V	0,02693582	0,089054	0,17934192	0,00051406	0,00015941
WO <sub>3</sub> /Pt	3,5V	0,00020415	0,00040336	0,00137501	0,00051406	0,05750234
		0,00020415	0,00040336	0,00137501	0,00051406	0,00015941
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5V	0,00020415	0,00040336	0,00137501	0,00051406	0,00015941
	5,5V	0,078474	0,12634067	0,00137501	0,11412239	0,05786419
Cu(II)O	3,5V	0,03385862	0,05795488	0,07088152	0,00051406	0,00015941
	5,5V	0,07039775	0,10738675	0,18845821	0,00051406	0,00015941
SnO <sub>2</sub> /ZnO	3,5V	0,01553393	0,02436299	0,00137501	0,00051406	0,00764349
	5,5V	1	1	1	1	1
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,5V	0,01408649	0,00040336	0,00137501	0,00051406	0,00015941
	5,5V	0,00020415	0,00040336	0,00137501	0,00051406	0,00015941
Pb(II)O	3,5V	0,00020415	0,04436969	0,00137501	0,00051406	0,00015941
	5,5V	0,08798953	0,11132758	0,26400099	0,17786643	0,03443158
NiO	3,5V	0,00020415	0,00040336	0,15125057	0,06991281	0,00015941
	5,5V	0,00734947	0,01653779	0,02337509	0,0102813	0,00685444
Maximum (zur Kontrolle, muß Wert 1 haben)		1	1	1	1	1

**Tabelle 5 :**

**Selektivitäten normiert auf das Maximum der Selektivitäten**

Material	Temp.	Alkohole	Aldehyde	Säuren	Ketone	Ester
		C8	C8	C8	C8	C8
SnO <sub>2</sub>	3,5V	0,00222193	0,00119936	0,02533157	1	0,00147677
	5,5V	0,00942908	0,00472174	0,00032619	0,00030581	0,00426088
SnO <sub>2</sub> /Pt	3,5V	0,00013154	8,251E-05	0,00515715	0,00483494	0,3054362
	5,5V	0,00682576	0,00226853	0,00015439	0,10280593	0,00588596
ZnO	3,5V	0,02488182	0,00529512	0,02372503	0,02224274	0,00011575
	5,5V	0,01297123	0,00586776	0,03277388	0,12592896	0,00309733
WO <sub>3</sub>	3,5V	0,00801266	0,00516559	1	0,01089617	5,6702E-05
	5,5V	0,00866099	0,01521215	0,33568348	0,00241287	1,2556E-05
WO <sub>3</sub> /Pt	3,5V	4,0176E-05	2,5201E-05	0,00157518	0,00147677	1
		0,01449275	0,00909091	0,56821436	0,53271373	0,00277216
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5V	0,01449275	0,00909091	0,56821436	0,53271373	0,00277216
	5,5V	0,01534675	0,00740772	0,00147822	0,30766266	0,0026179
Cu(II)O	3,5V	0,016729	0,00787568	0,17661411	0,00321202	1,6715E-05
	5,5V	0,0187715	0,00701874	0,22584885	0,00154486	8,0392E-06
SnO <sub>2</sub> /ZnO	3,5V	0,01825751	0,00721633	0,00746766	0,0070011	0,00174694
	5,5V	0,0113162	0,00359267	0,06587356	0,16518829	0,00355033
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,5V	1	0,00013175	0,00823499	0,00772049	4,0176E-05
	5,5V	0,01449275	0,00909091	0,56821436	0,53271373	0,00277216
Pb(II)O	3,5V	0,00013175	1	0,00516559	0,00484285	2,5201E-05
	5,5V	0,01805311	0,00582156	0,25312565	0,42765418	0,00138929
NiO	3,5V	0,00010656	6,6845E-05	0,45958514	0,65862789	2,0384E-05
	5,5V	0,01213347	0,00866808	0,22464289	0,24777383	0,00290738
Maximum (zur Kontrolle, muß Wert 1 haben)		1	1	1	1	1

**Tabelle 6 :****Wichtung und Addition von Empfindlichkeit und Selektivität****Faktor Empfindlichkeit : 0,3****Faktor Selektivität : 0,7**

Material	Temp.	Alkohole	Aldehyde	Säuren	Ketone	Ester
		C8	C8	C8	C8	C8
SnO <sub>2</sub>	3,5V	0,01273941	0,01985479	0,03963593	0,88368924	0,03137705
	5,5V	0,07601184	0,11278864	0,00064084	0,00036829	0,08628601
SnO <sub>2</sub> /Pt	3,5V	0,00015332	0,00017876	0,0040225	0,00353868	0,21907433
	5,5V	0,11093689	0,11271831	0,00052058	0,18149697	0,18011721
ZnO	3,5V	0,01888411	0,00539465	0,01702002	0,01572414	0,00012885
	5,5V	0,12312348	0,16660456	0,0724419	0,16399694	0,10166058
WO <sub>3</sub>	3,5V	0,00726433	0,00697752	0,7201672	0,00778154	8,7513E-05
	5,5V	0,01414344	0,0373647	0,28878101	0,00184323	5,6611E-05
WO <sub>3</sub> /Pt	3,5V	8,9369E-05	0,00013865	0,00151513	0,00118796	0,7172507
		0,01020617	0,00648464	0,39816255	0,37305383	0,00198833
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5V	0,01020617	0,00648464	0,39816255	0,37305383	0,00198833
	5,5V	0,03428492	0,04308761	0,00144726	0,24960058	0,01919178
Cu(II)O	3,5V	0,02186789	0,02289944	0,14489433	0,00240263	5,9522E-05
	5,5V	0,03425937	0,03712914	0,21463166	0,00123562	5,3449E-05
SnO <sub>2</sub> /ZnO	3,5V	0,01744044	0,01236033	0,00563986	0,00505499	0,00351591
	5,5V	0,30792134	0,30251487	0,34611149	0,41563181	0,30248523
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,5V	0,70422595	0,00021323	0,006177	0,00555856	7,5945E-05
	5,5V	0,01020617	0,00648464	0,39816255	0,37305383	0,00198833
Pb(II)O	3,5V	0,00015347	0,71331091	0,00402841	0,00354422	6,5463E-05
	5,5V	0,03903404	0,03747336	0,25638825	0,35271785	0,01130198
NiO	3,5V	0,00013584	0,0001678	0,36708477	0,48201337	6,209E-05
	5,5V	0,01069827	0,01102899	0,16426255	0,17652607	0,0040915
Beste Bewertung		0,70422595	0,71331091	0,7201672	0,88368924	0,7172507
entspricht als Schulnote		2,77464432	2,72013456	2,6789968	1,69786457	2,69649579
gerundete Schulnote		2,8	2,8	2,7	1,7	2,7

**Tabelle 7 :**

**Auswahl der geeigneten Sensoren**

Die am besten geeigneten Sensoren sind mit der Zahl 1 gekennzeichnet.

Material	Temp.	Alkohole	Aldehyde	Säuren	Ketone	Ester
		C8	C8	C8	C8	C8
SnO <sub>2</sub>	3,5V				1	
	5,5V					
SnO <sub>2</sub> /Pt	3,5V					
	5,5V					
ZnO	3,5V					
	5,5V					
WO <sub>3</sub>	3,5V			1		
	5,5V					
WO <sub>3</sub> /Pt	3,5V					1
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5V					
	5,5V					
Cu(II)O	3,5V					
	5,5V					
SnO <sub>2</sub> /ZnO	3,5V					
	5,5V					
V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3,5V	1				
	5,5V					
Pb(II)O	3,5V		1			
	5,5V					
NiO	3,5V					
	5,5V					
Anzahl Sensoren		1	1	1	1	1
Schulnote		2,8	2,8	2,7	1,7	2,7