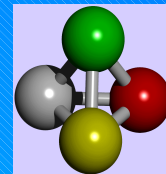


Chemosensoren



Diskriminierung von Gasen mit dünnen mikroporösen Polymerfilmen zur Steigerung der Selektivität von Sensorarrays

Georg Belge, Carmen Betsch, Frank Dieterle, Günter Gauglitz

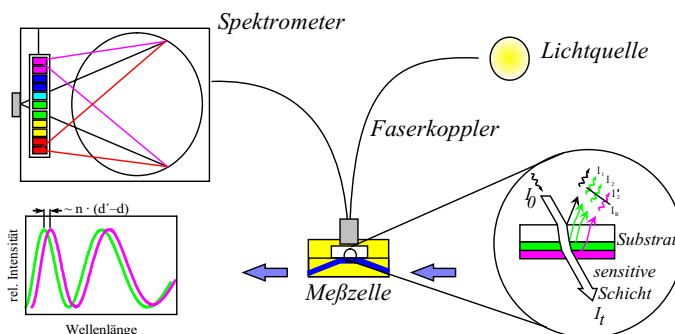
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Auf der Morgenstelle 8, D-72076 Tübingen, F.R.G

Motivation

Chemische polymerbasierte Sensoren gewinnen im Bereich der Umwelt- und Prozeßanalytik zunehmend an Bedeutung. Seit längerem macht man sich die Gaspermeabilität zur Trennung von Gasen zu Nutzen. Das eingesetzte mikroporöse Polymer (Ultrason 2010) zeigt durch Kontrolle der Analytbewegungen in der Matrix Selektivität als chemischer Sensor zur Diskriminierung von volatile organic compounds (VOC's), d.h. das hier verwendete Polymer zeigt Molekularsiebeigenschaften, welche die Diskriminierungsfähigkeiten enorm steigern. Um den Molekularsiebeffekt zu nutzen, müssen Membranen mit Poren hergestellt werden, deren Durchmesser zwischen den Durchmessern der zu trennenden Gasteilchen liegen und somit eine definierte Porenstruktur aufweisen. Als Erkennungskriterium nutzt man die Teilchengröße des Analyten, denn je größer das potentielle Analytmolekül, desto stärker wird dessen Sorption aufgrund der Porengrößenverteilung im Polymer gehindert. Als Meßmethodik wurde die Reflektometrische Interferenzspektroskopie eingesetzt (RIFS).

Messprinzipien

RIFS - Reflektometrische Interferenzspektroskopie

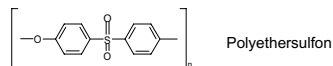


Auswertung der RIFS - Messungen

- Kontinuierliche Messung des Produktes aus Schichtdicke d und Brechungsindex n optischer Schichtsysteme
- Schichtdickenänderung durch molekulare Wechselwirkungen
- Quellung von Polymeren

Polymere

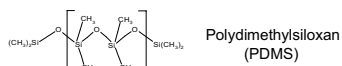
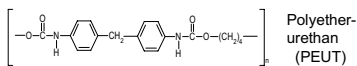
Ultrason 2010



Das Polymer bildet eine mikroporöse Membran, mit der die erzielte Größenselektivität gezeigt werden

Mittleres Hohlraumvolumen 0,080 nm³

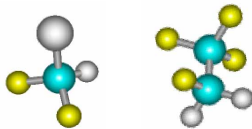
Referenzen



Analyte

Freone:

Die beiden verwendeten Analyten gehören zur Verbindungsklasse der Chlorfluorkohlenstoffe (CFK), die unter dieser Sammelbezeichnung aufgeführten Verbindungen kommen vielfach als Aerosoltreibmittel, Feuerlösch- und Kältemittel in den Handel. Die häufig niedermolekularen aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenstoffverbindungen sind meist vollständig durch Chlor und/oder Fluor substituiert.



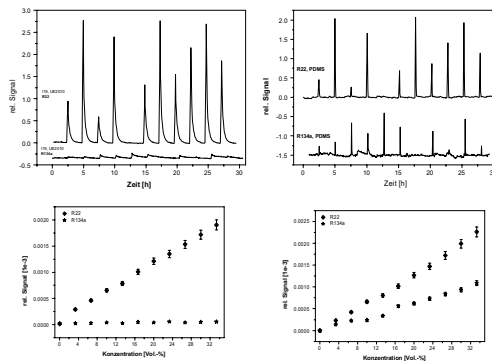
R22 Chlordifluormethan
kinetischer Durchmesser: $\sigma_{kin} = 0,46$ nm

R134a 1,1,1,2-Tetrafluorethan
kinetischer Durchmesser: $\sigma_{kin} = 0,48$ nm

Diskriminierung der Gase

Kalibriermessungen

Ultrason 2010

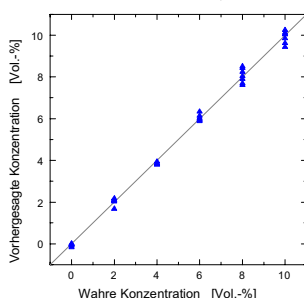


- Verlauf der relativen Schichtdickenänderung
- Vergleich der mikroporösen Polymermembran mit einer der Referenzen
- Aufzeichnung der Kalibriergeraden von R22 und R134a
- Konzentrationsbereich von 0 bis 33 Vol.-%

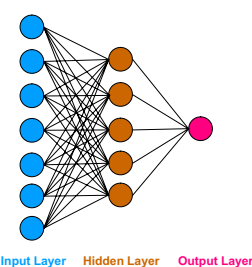
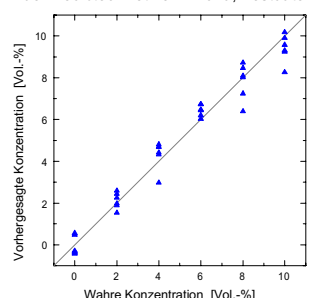
Multivariate Datenanalyse der Analytgemische

- Standardisierung der Sensorsignale
- Ein neuronales Netz pro Analyt
- Aktivierungsfunktionen der Units: tanh
- Trainingsalgorithmus: Rprop
- Pruning der Links und Units
- Early Stopping des Trainings
- Der Kalibrationsdatensatz bestand aus 108 Messungen von 36 verschiedenen Gemischzusammensetzungen
- Der Testdatensatz bestand aus 36 Gemischen und war **unabhängig** von dem Kalibrationsdatensatz
- Die Konzentrationsvorhersage von R22 ist besonders bei niederen Konzentrationen für den Testdatensatz sehr gut
- Die Konzentrationsvorhersage für R134a ist akzeptabel

True-Predicted Plot von R22, Testdaten



True-Predicted Plot von R134a, Testdaten



Zusammenfassung

- Die zeitaufgelösten Messungen erlauben eine großen-selektive Diskriminierung der Freone R22 und R134a.
- Zeitaufgelöste Messungen ermöglichen das Einstellen der Reversibilität der sensitiven Schichten, da diese weniger lang dem Analyten ausgesetzt sind.
- Die parallele Detektion von R22 und R134a ist besonders bei kleinen Konzentrationen sehr genau.
- Durch eine Verschiebung des Versuchsplanes zu kleineren Konzentrationen werden in Zukunft kleinste Mengen der beiden Freone im Gemisch nachweisbar und quantifizierbar sein.

Danksagung:
Diese Arbeiten wurden mit Mittel der AiF Nr. 12254/N gefördert.

Eberhard Karls
Universität
Tübingen

