



universität
wien

DISSERTATION

Titel der Dissertation

**Selektive Anreicherungsschichten zur Detektion von Phosphorsäureestern
und Ethanol mit Chemosensoren – Abwehr von Bedrohungspotentialen und
Bioalkoholeinsatz**

Verfasserin

Magistra rer. nat. Bitá Najafi

angestrebter akademischer Grad

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)

Wien, Oktober 2009

Studienkennzahl lt. Studienblatt: 091 419

Dissertationsgebiet lt. Studienblatt: Chemie

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

Vorwort:

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2007 bis September 2009 in der Abteilung Chemosensoren und optische Molekülspektrometrie unter der Leitung von O. Univ. Prof. Dr. F. L. Dickert am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Wien, Währinger Straße 38, 1090 Wien, Österreich.

Besonderer Dank geht an:

Herrn Professor Franz Dickert, der mir mit fachlichem Rat zur Seite stand und fortwährend Interesse an der Arbeit und ihrem Gedeihen zeigte.

Besonderer Dank für Diskussionen und vielfältige Hilfe geht auch an meine Kollegen, Herrn Magister Paul Grillberger für die Unterstützung bei elektronischen Fragestellungen und Herrn Magister Alexander Biedermann für die zahlreichen Hilfestellungen bei Datenerfassungsproblemen und anderen Softwarefragen.

Herrn Dr. Oliver Hayden, Siemensforschungszentrum Erlangen, für die Bereitstellung der OPD - Messanordnung

*Es gibt viele Menschen auf der Welt, aber ganz wenige werden die ewigen
Eindrücke in unserer Seele und Herz hinterlassen.*

Ich widme diese Arbeit meinem Herrn Professor Franz L. Dickert

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	9
2 .	Rezeptorstrategien	10
2.1	Wirt-Gast Chemie	11
2.2	Molekulares Prägen	13
3 .	Massensensitive Sensoren	15
3.1	Resonatoren auf Quarzbasis	15
3.2	Herstellung der Schwingquarze	20
3.3	Beschichtungstechnik	21
4 .	Ozillatorschaltung	21
4.1	Stromversorgung	22
4.2	Der Oszillator	23
5 .	Experimentelle Messungen	25
5.1	Messung in der Gasphase	25
5.2	Messung in flüssiger Phase	26
6	Gasphasendetektion von Phosphorsäureestern	27
6.1	Detektion von Dimethylmethylphosphonat (DMMP)	27
6.1.1	Sensitive Schicht aus Calix[4]aren	27
6.1.2	Sensitive Schicht aus Calix[6]aren	28
6.1.3	Sensitive Schicht aus Calix[8]aren	30
6.1.4	Polymere aus Polyvinylphenol	31
6.1.5	Polymere aus Polyurethan	33

6.2	Detektion von Diisopropylmethylphosphonat (DIMP)	36
7.	Bioalkohol	38
7.1	Bioethanol als Treibstoff	38
7.2	Entwicklung von Sensoren	39
7.3	Detektion von Ethanol mit QMB	40
7.3.1	Sol-Gel Materialien	40
7.3.2	Polyurethanschichten	47
7.3.2.1	Synthese und Eigenschaften von Polyurethan	47
7.3.2.2	AFM Bilder von Polyurethan	49
7.3.2.3	Optimierung des Polyurethans	50
7.3.2.4	Querempfindlichkeiten zu Additiven, Degradation sprodukten und Verunreinigungen	52
7.3.2.5	Anwendung höher vernetzter Polyurethane	55
7.3.2.6	Messungen an frei aufgehängten QMBs	59
7.3.3	Sensitive Schichten auf der Basis von Pyrrolidon	65
8 .	Physikalische Eigenschaften von QMB	67
8.1	Quereempfindlichkeiten - Druck, Temperatur, Streufelder	67
9.	Detektion von Ethanol mit IDK-Strukturen	71
9.1	Kapazitive Messungen an n-Heptan / Ethanol Mischungen	75
9.2	Resistive Messungen an n-Heptan / Ethanol Mischungen	77
10.	Optische Detektion von Ethanol	87
10.1	Organische Photodioden (OPDs)	87
10.1.1	Messungen mit Kristallviolett-lacton	92

11. Zusammenfassung - Summary	98
12. Anhang	102
12.1 Verwendete Geräte	102
12.2 Verwendete Chemikalien und Analyten	103
12.3 Abkürzungen	108
12.4 Lebenslauf	109
12.5 Literatur:	111

1. Einleitung:

Heutzutage ist die Belastung unserer Umwelt durch industrielle Schadstoffe sehr problematisch geworden. Beispiele hierfür sind Ozonloch oder Waldsterben durch Luftverschmutzungen, was allgemein bekannt ist. Hierfür sind insbesondere das Auto und industrielle Abgase [1], [2] anzuführen. Wesentlich sind auch Belastungen des Trinkwassers durch die Landwirtschaft (Fungizide, Pestizide und vor allem Nitrat). Die Überwachung der Schadstoffe in der Umwelt ist dringend erforderlich, um Langzeitschäden zu vermeiden. Gleichzeitig können so Gegenmaßnahmen zur Minimierung eingeleitet werden.

Das erfordert eine kontinuierliche Prozesskontrolle bzw "online"-Überwachung der verschiedensten Chemikalien und Chemosensoren sind hierfür hervorragend geeignet. Im Vergleich zur klassischen instrumentellen Analytik können so auch Feldmessungen kostengerechter durchgeführt werden. Hervorzuheben ist auch die Miniaturisierbarkeit, leichte Bedienbarkeit und die niedrigeren Herstellungskosten. Infrarot-Spektrometer, Massenspektrometer, HPLC bedingen als Kostenfaktor zusätzlich geschultes Personal.

In der vorliegenden Arbeit sollen mit Chemosensoren kleine Moleküle untersucht werden. Zwei Beispiele von allgemeinem Interesse sollen diskutiert werden, so die Detektion von Modellmolekülen für Nervengase [3], Phosphorsäureester, und den aktuellen Zusatz zum Benzin, nämlich Ethanol. Diese Auswahl der Analyte soll die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Chemosensoren aufzeigen. Die Phosphorsäureester sind relativ große aprotische Moleküle, dagegen ist das kleine Molekül Ethanol protisch und zeigt über Wasserstoffbrückenbindungen gute solvatisierende Eigenschaften. Chemosensoren sind, wie hier gezeigt wird, sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase einsetzbar. Zudem können sehr unterschiedliche Transducerverfahren angewendet werden.

Ein Chemosensor wandelt die Chemische Informationen in ein elektrisches Signal und besteht, wie in Abb. 1 dargestellt, aus drei Untereinheiten [4], [5]:

1. Eine sensitive Schicht, die als Rezeptor mit dem untersuchenden Analyten Wechselwirkungen eingeht, ändert die physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Temperatur, Masse [6], [7], Farbe [8], und elektrische Kenngrößen, so etwa Leitfähigkeit, Kapazität [9] und Elektronenaffinität.

2. Einen Transducer, der diese Änderungen in ein messbares elektrisches Signal umwandelt.
3. Einen Rechner mit geeigneter Datenerfassungs-Software, die elektrische Signale einlesen und bearbeiten kann.

Ein Chemosensor soll folgende Eigenschaften [10] aufweisen:

Hohe Selektivität zur Erkennung eines bestimmten Analyten

1. hohe Sensitivität zum Erfassen von kleinsten Konzentrationen
2. leicht zu bedienen
3. preisgünstig einzusetzen
4. Reversibilität und Reproduzierbarkeit der Messungen.
5. geringe Drift, insbesondere Stabilität der Schicht
6. Miniaturisierbarkeit

2. Rezeptorstrategien:

Zur Auswahl bzw. Herstellung von geeigneten sensitiven Schichten als Rezeptoren sind die Eigenschaften des Analyten entscheidend. Die

Schicht muss eine starke reversible Wechselwirkung mit dem jeweiligen Analyten ausbilden, sowie thermische Stabilität und geringe Querempfindlichkeit gegenüber Wasser bzw. Luftfeuchte aufweisen. Die Optimierung der Schichtporosität sorgt für eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit und somit für rasche Sensorantworten. Prinzipiell wird man

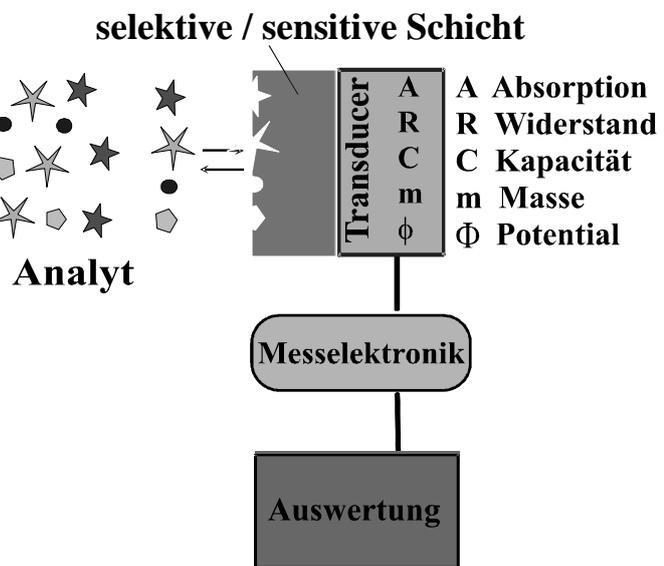


Abb. 1: Schema eines Chemosensors

die Strategien der Konvex- und Konkavchemie [11] heranziehen. So sind etwa Wasserstoffbrückenbindungen und koordinative Wechselwirkungen von besonderer Bedeutung. In den letzten Jahrzehnten haben sich insbesondere aus den Chelatphänomenen heraus macrocyclische Inklusionskomplexe, allgemein molekulare Hohlräume, gemäß der Wirt-Gast Chemie entwickelt.

2.1 Wirt-Gast Chemie:

Die Wirt-Gast Chemie ist als Supramolekulare Chemie zu bezeichnen, denn derartige Wechselwirkungen übersteigen die Eigenschaften eines isolierten Moleküls. Jean-Marie Lehn, Donald J. Cram und Charles J. Pedersen haben im Jahr 1987 den Nobelpreis für Ihre Forschungen aus diesem Bereich erhalten [12]. Dieser innovative Zweig der Chemie befasst sich mit Komplexen, Aggregation und allgemein mit Wechselwirkungen bis hin zur Selbstorganisation. Mindestens eine hierarchische Ebene muss oberhalb des Moleküls vorhanden sein. In der Supramolekularen Chemie treten hauptsächlich nicht-kovalente Wechselwirkungen [13], [14], zwischen den Molekülen wie Dispersionskräfte, Dipol-Dipol, Charge-Transfer, elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen auf. Die elektrostatischen Kräfte schließen partiell Wasserstoffbrückenbindungen, Ionen-Paar Bildung, Säure-Base Wechselwirkungen und Metall-Ligand Interaktionen ein. Die Anpassung erfolgt anhand des Schlüssel-Schloss Prinzips, das schon von Emil Fischer [15] durch Bildung eines Komplexes zwischen einer präorganisierten Wirtstruktur und dem Gastmolekül beschrieben wurde. Als Beispiele können Kronenether [16], Kryptanden, Cyclophane [17], [18] Cyclodextrine [19], [20] Calix[n]arene [21], [22] und Calix[n]-resorcinarene [23] erwähnt werden. Derartige molekulare Hohlräume bilden Inklusionsverbindungen mit dem Analyten. Häufig ist die Synthese und Modifizierung dieser Verbindungen mit einem beträchtlichen Aufwand verbunden. Hervorzuheben ist, dass die Supramolekulare Chemie auch zu effizienten Inklusionen von Analyten führt, die keine funktionellen Gruppen aufweisen. Hier gehören insbesondere für die Umwelt so bedenkliche Stoffgruppen, wie halogenierte Kohlenwasserstoffe [24], aromatische Lösungsmitteldämpfe und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) [25]. So können bei den Paracyclophanen (Abb. 2) über eine Spacergruppe die Hohlraumgröße variiert werden, um eine effiziente Inklusion des Analyten zu garantieren. Bei Cyclodextrinen (Abb. 3) und Calixarinen (Abb. 4) wird eine wesentlich effizientere Umhüllung erzielt. Calixarene liefern flexible Hohlräume, die aufgrund unterschiedlicher Konformationen sich an die Größe des Analyten anpassen können. Zusätzliche Stabilisierungen können bei den Calixresorcinarenen durch die Vergrößerung der Interaktionsfläche mit dem Analyten erreicht werden [26].

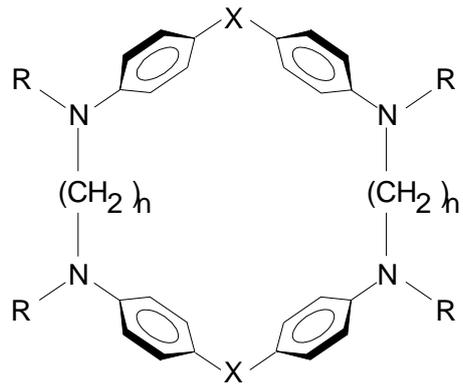


Abb. 2: Paracyclophan

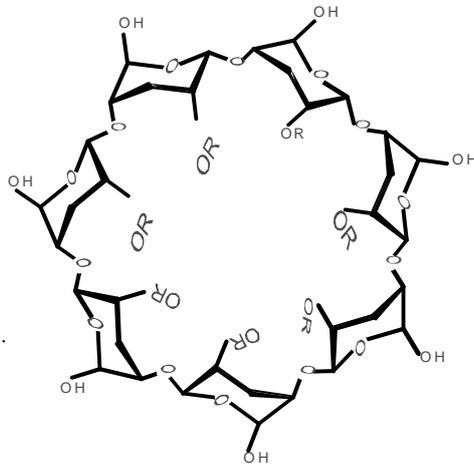
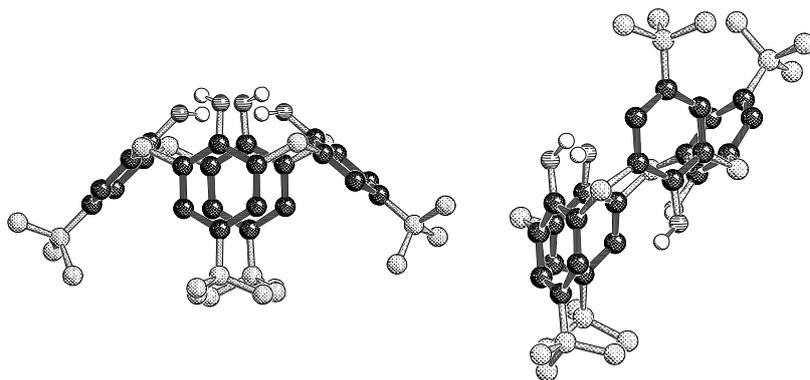


Abb. 3: Modifiziertes Cyclodextrin



cone

1,2-alternate

Abb. 4: Flexibilität von Calix[4]aren

2.2 Molekulares Prägen:

Die Idee des molekularen Prägen [27], [28] basiert auf den Vorstellungen der Selbstorganisation. Das Prinzip des Molekularen Prägens ist vor allem in neuerer Zeit von G. Wulff und K. Mosbach [29] vorgestellt worden. Die Wechselwirkungen zwischen Analyt und der verwendeten Schicht sollen möglichst groß sein. Ein notwendiges Kriterium ist, dass die generierten Hohlräume und Analyt geometrisch optimal aufeinander abgestimmt sind. Deshalb wird eine Templat-Technik angewendet bei der das nachzuweisende Molekül selbst als strukturbestimmendes Element eingesetzt wird. Hierbei lässt man um das Templat [30], [31] herum aus Monomeren ein Polymer generieren. Nach der Polymerisation wird das Templat durch Verdampfen oder Auswaschen entfernt. Somit bleiben ein so hergestellter Hohlraum zurück, in den wiederum Analytmoleküle eingelagert werden können (Abb. 5). Diese Methode ist für "on-chip" Verfahren, aufgrund geringer Kosten und schneller Durchführbarkeit sehr geeignet.

Es müssen einige Parameter optimiert werden, um eine effiziente Sensorschicht zu erstellen. So etwa ist die Polymerisationstemperatur von Bedeutung, was sich in enthalpischen Effekten zwischen Templat und Monomer niederschlägt. Bei tieferen Temperaturen bilden sich bei exothermen Wechselwirkungen zwischen Templat und Monomer effizientere Erkennungsstrukturen als bei höheren Temperaturen aus. Weiterhin sind auch kinetische Effekte zu berücksichtigen, dass die Zeit ausreicht optimale Wechselwirkungen zwischen Polymer und Templat auszubilden. Weiterhin muss die Zugänglichkeit des Hohlraums durch den Analyten garantiert sein, was man durch Doppelprägung, bzw. durch Zugabe eines Porogens erzielen kann. Auf diese Weise werden Diffusionskanäle generiert, die eine Zugänglichkeit der Inklusions Hohlräume ermöglicht. Sehr wesentlich ist der Vernetzeranteil, da so die Rigidität eines Polymers gesteuert werden kann. So ist vor allem sichergestellt, dass die Hohlräume nicht kollabieren. Ist das Polymer zu wenig vernetzt, so kann auch die mechanische und chemische Stabilität der Polymerschicht beeinträchtigt sein. Ein weiterer entscheidender Optimierungsschritt ist die Menge des zugesetzten Templats. Je mehr Templat dem Polymerisationsprozess beigemischt wird, umso größer wird die Zahl der Hohlräume und somit die Größe des Messeffekts. Häufig erweist sich ein Anteil von 5 bis 10 % als zielführend. Höhere Zugaben reduzieren den Grad der Vernetzung und reduzieren damit die Robustheit des Polymers.

Neben den üblichen Polymeren auf organischer Grundlage ist auch der Sol-Gel-Prozess von hohem Interesse. Die Ausgangsmaterialien werden als "Precursor" bezeichnet und ziehen insbesondere Silizium und Titanverbindungen

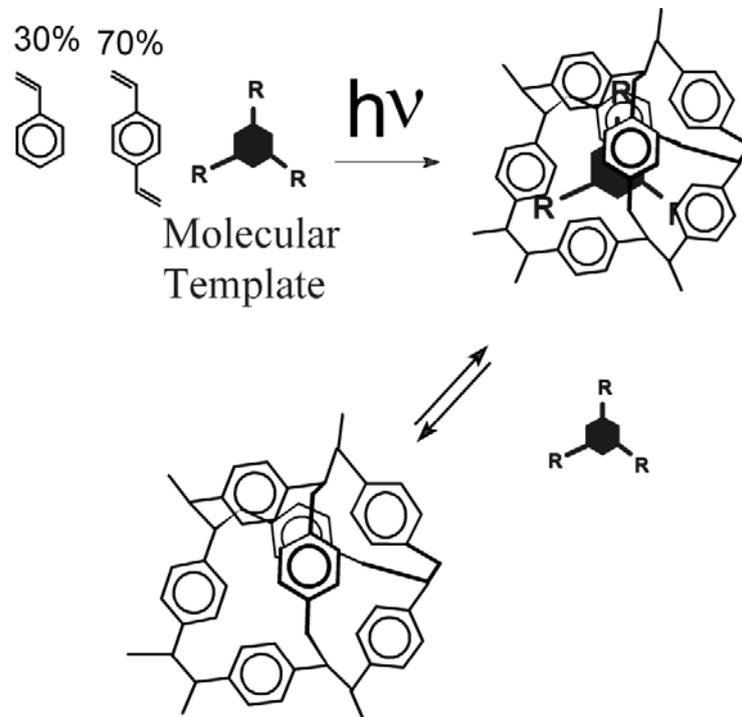


Abb. 5: Prinzip des Molekularen Prägens

heran. Durch Hydrolyse von z.B. $\text{Si}(\text{OR})_4$ bilden sich hochvernetzte Gele, aus denen durch Erhitzen meist poröse Feststoffe entstehen. Eine spezielle Weiterverarbeitung führt zu Pulvern, Fasern, Schichten oder Aerogelen. Wegen der geringen Größe der zunächst erzeugten Sol-Partikel im Nanometerbereich, lässt sich der Sol-Gel-Prozess als Teil der Nanotechnologie verstehen. Sie werden häufig angewendet, wo große Stabilität und Porosität gewünscht ist, wie die Beispiele beim Einsatz von Sol-Gel Sensorschichten für die Untersuchung der Öl Alterung im Kraftfahrzeug [32]. Der große Vorteil ist die hohe Temperaturbeständigkeit, die bei Anwendungen im KFZ-Bereich ausschlaggebend ist. Weiterhin können in diesen porösen Materialien Rezeptoren eingelagert werden, die für Analyte leicht zugänglich sind. Mit organischen Liganden modifizierte Si- oder Ti-Verbindungen lassen weitergehende Variationen im Rezeptorverhalten zu.

3. Massensensitive Sensoren:

3.1 Resonatoren auf Quarzbasis:

Die Quarz-Mikrowaage (quartz-micro-balance, QMB [33], [34], [35], [36], [37],

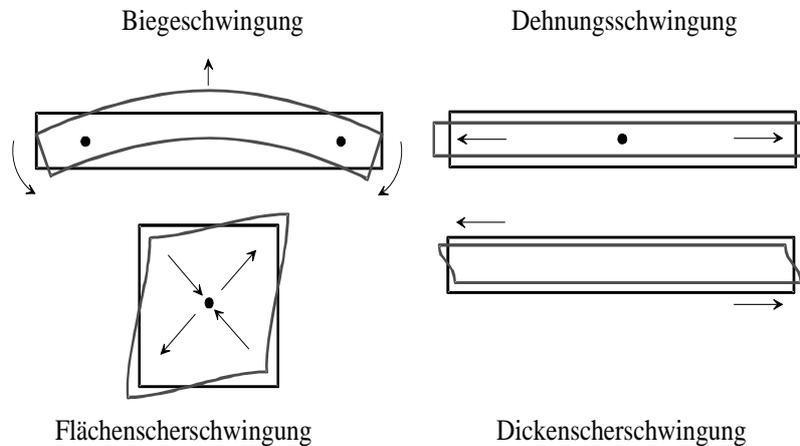


Abb. 6: Schwingungsformen eines Quarzplättchens

[38]) besteht aus dünnen Quarz Plättchen. Auf beiden Seiten des Quarzes werden Elektroden aus Gold aufgebracht. Legt man an die Elektroden eine Wechselspannung an, so wird der Quarz zur mechanischen Schwingung angeregt. Abb. 6 zeigt einige mögliche Schwingungsformen, wie Biege-, Torsions- und Dickenschwingungen. Nach Gleichung 1 ist die Resonanzfrequenz der Dicke des Plättchens umgekehrt proportional. Wenn zusätzlich eine sensitive Schicht auf die Elektroden aufgebracht wird, so kann eine Einlagerung von Analytmolekülen erfolgen. Diese Massenbeladung der Elektroden ist formal mit einer Schichthöhung verbunden. Die resultierende Frequenzerniedrigung kann nach der Sauerbrey- Gleichung formal als eine Erhöhung der Resonatorlänge über die Schichtdicke interpretiert werden.

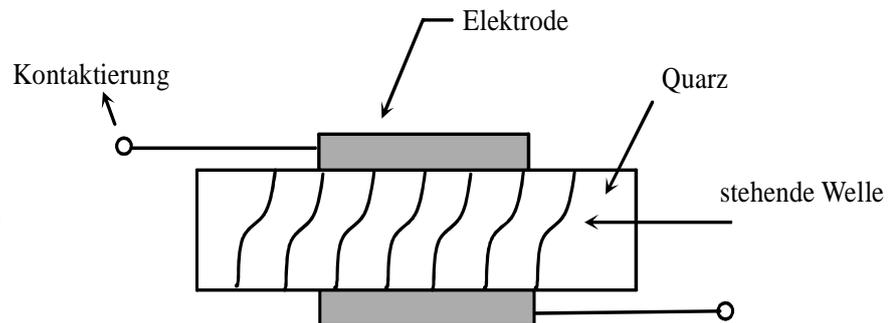


Abb. 7: Grundton der Volumenschwingung

$$f_o = c/2d = N/d \quad (1)$$

- f_0 : Grundfrequenz des Schwingquarzes
- c : Schallgeschwindigkeit (Quarz: $c = 3340 \text{ m s}^{-1}$)
- d : Dicke des Quarzplättchens
- N : Frequenzkonstante (AT-Quarz: $N = 1670 \text{ Hz m}$)

In der praktischen Anwendung wird die Dickenscherschwingung ausgenutzt, da so geringe Dämpfungen auftreten und selbst in wässriger Lösung kann gemessen werden. Zur Vermeidung von Kurzschluss in Elektrolytlösung ist nur eine Elektrode mit der Flüssigkeit verbunden, wohingegen die andere zur Gasphase orientiert ist.

Gleichung 2 beschreibt den quantitativen Zusammenhang zwischen Frequenz- und Massenänderung

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m}{\rho A d} \quad (2)$$

- Δf : Frequenzänderung
- f_0 : Grundfrequenz
- ρ : Dichte
- Δm : Massenänderung an den Elektroden
- A : Elektrodenfläche
- d : Dicke des Quarzes

Ersetzt man die Dicke des Quarzes so erhält man:

$$\Delta f = -2f_0^2 \frac{\Delta m}{\rho c A} \quad (3)$$

Die Frequenzänderung steigt mit dem Quadrat der Grundfrequenz, d.h. die Sensitivität kann durch Erhöhung der Grundfrequenz erhöht werden [39]. Bei einem 10 MHz-Schwingquarz erzielt man folgende Massenempfindlichkeit:

$$\frac{\Delta f}{\Delta m/A} = -0,226 \frac{\text{Hz}}{\text{ng}} \text{cm}^2 \quad (4)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$f = f_0 \left[1 + \alpha(T - T_0) + \beta(T - T_0)^2 + \gamma(T - T_0)^3 + \dots \right] \quad (5)$$

f = Frequenz bei der Temperatur T

f_0 = Frequenz bei der bezugstemperatur T_0

α, β, γ = linearer, quadratischer, kubischer Temperaturkoeffizient

In Abb. 8 sind die wichtigsten Standardschnitte gezeigt:

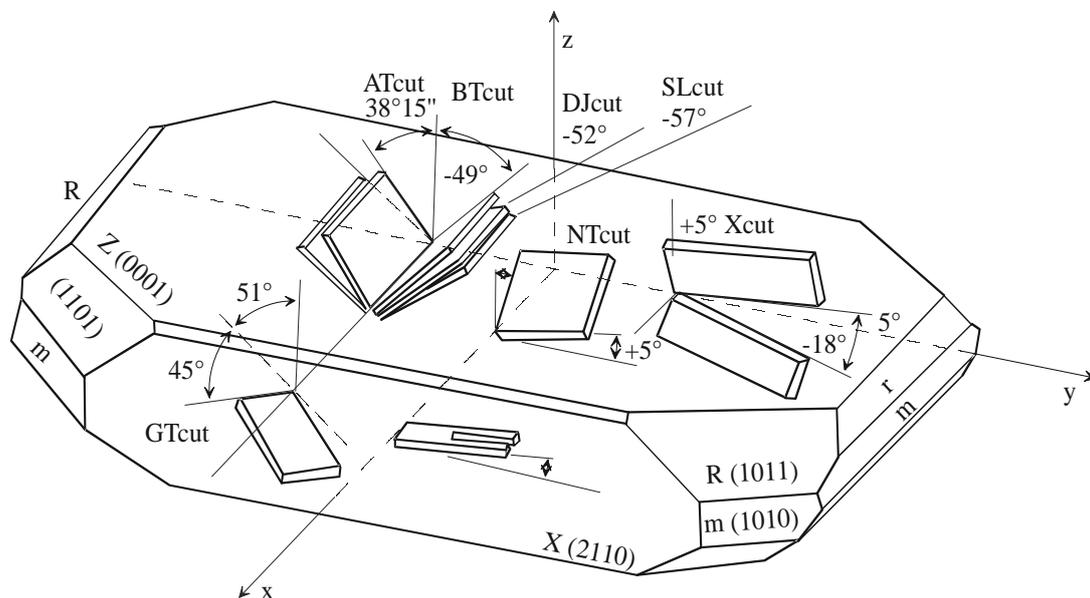


Abb. 8: Standardschnitte

In der Praxis werden meist AT-oder BT-Schnitte bevorzugt, wobei der AT-Schnitt sich durch eine geringe Temperaturabhängigkeit auszeichnet, da der lineare Temperaturkoeffizient identisch "null" ist.

Für die Simulation des Quarzes wird ein Ersatzschaltbild [40] verwendet, wie in Abb. 9 zu sehen ist. Die einfachsten Resonanzbedingungen lassen sich durch die Thomson'sche Schwingungsformel generieren. Die wesentlichen Bauteile sind Kondensator und Induktivität, die seriell bzw. parallel angeordnet sind. Auf diese Weise oszilliert die Ladung zwischen Kondensator und Induktivität mit einer Phasenverschiebung von 180° . In Abb. 10 wird dies durch zwei Extrema

im Dämpfungsspektrum bestätigt. In Abb. 9 symbolisiert die Induktivität L und die Parallelkapazität C_0 einen Parallelkreis mit maximaler Dämpfung und L mit C einen seriellen Schwingkreis mit minimaler Dämpfung. Die dynamische Kapazität C entspricht der Elastizität und die Induktivität L charakterisiert die schwingende Masse. Der Widerstand R bedingt eine unvermeidliche ohmsche Dämpfung. Die Kapazität C_0 beschreibt den Kondensator, der durch die beiden Elektroden bedingt ist.

Für die zwei Resonanzfrequenzen ergeben sich folgende unterschiedliche

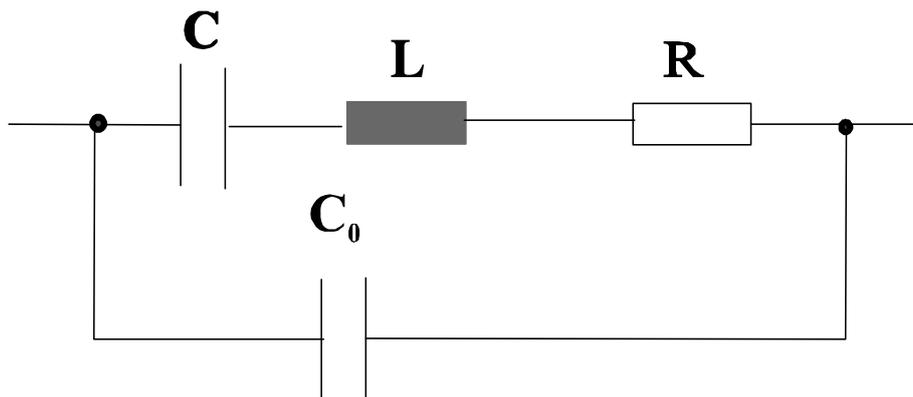


Abb. 9: Ersatzschaltbild

Ausdrücke:

Serienresonanz:

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (6)$$

Parallelresonanz:

$$f_P = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \sqrt{1 + \frac{C}{C_0}} \quad (7)$$

Die Parallelresonanz konvergiert gegen die serielle Resonanz wenn $C_0 \gg C$. In Abb. 10 ist das Dämpfungsspektrum und Phasenspektrum eines 10 MHz Quarzes zu sehen. Charakteristisch ist die geringe Dämpfung der seriellen Resonanz, die durch die serielle Anordnung von C und L, die am Resonanzpunkt ein Minimum in der Impedanz ergibt. Im Ersatzschaltbild stellen C_0 und L einen Parallelkreis dar, der am Resonanzpunkt maximale Impedanz liefert, was zu

einer großen Dämpfung führt. Der ohmsche Widerstand bedingt die Endlichkeit der Dämpfung der Parallelresonanz und führt zu einer geringen Dämpfung im Fall der seriellen Resonanz.

Deutlich ist im Phasenspektrum in Abb. 10 der Sprung in der Phase von 180° bei serieller und paralleler Resonanz zu sehen. Für die Schärfe der Resonanzfrequenz ist die Phasensteilheit entscheidend, die allerdings mit zunehmender Dämpfung abnimmt. Charakteristisch ist auch das Auftreten von

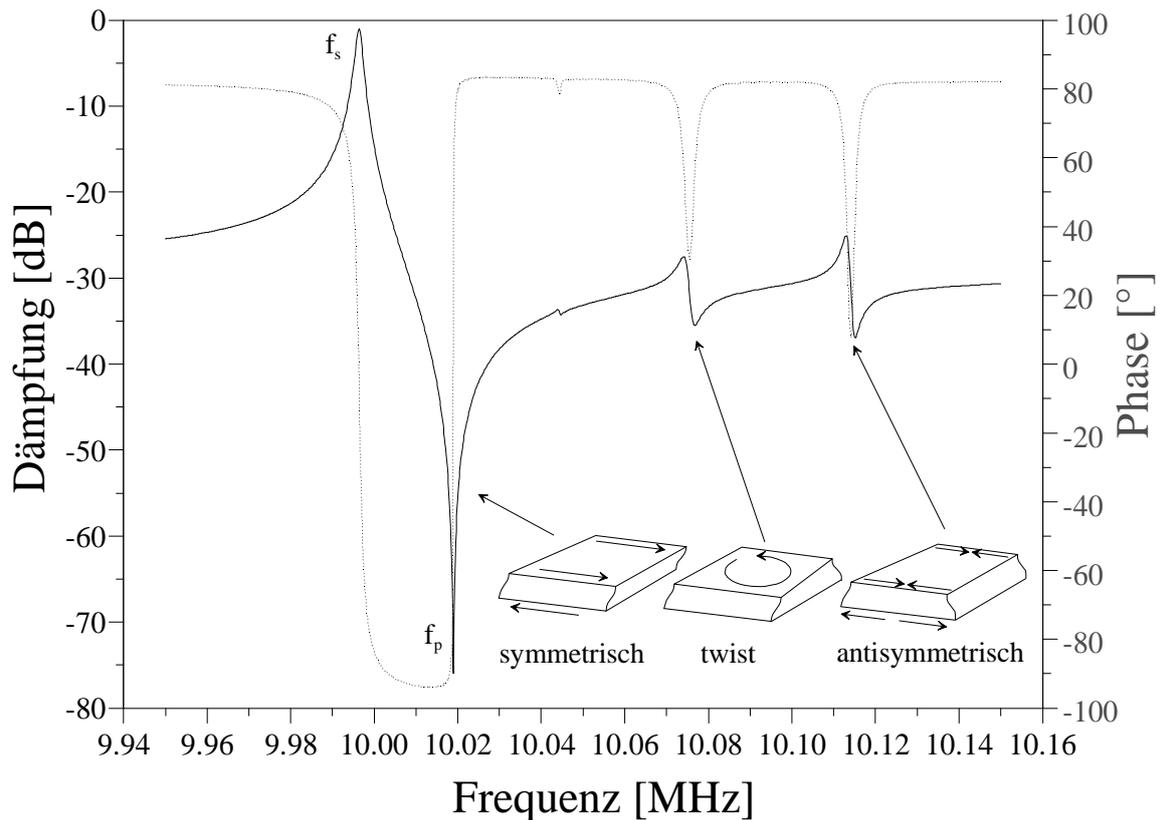


Abb. 10: Dämpfung und Phasenspektrum eines 10 MHz-Schwingquarzes

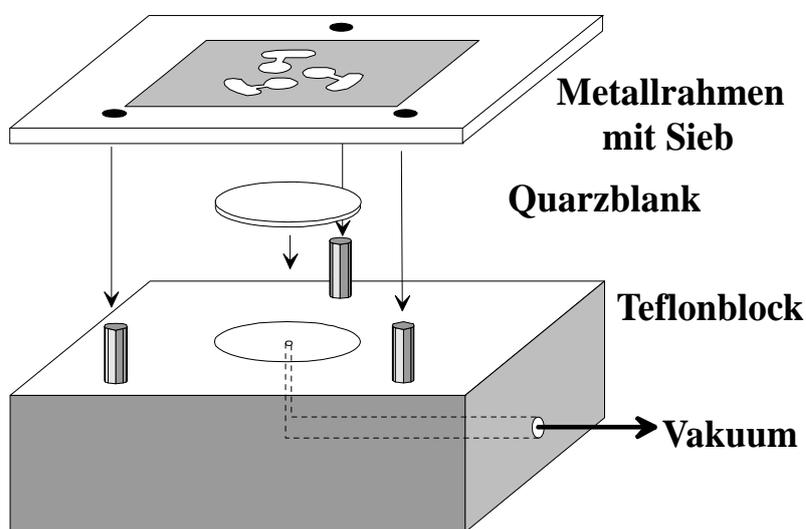
anderen Schwingungsmoden, deren Intensität partiell von der Dicke des Quarzplättchens zu dessen Durchmesser abhängt. Bei Beschichtung des Schwingquarzes mit einem Coating erfolgt eine beträchtliche Dämpfung der Nebenresonanzen und die serielle Resonanz ist dann die prominente Frequenz, die über eine Oszillatorschaltung für den Nachweis des Sensoreffekts am besten geeignet ist.

3.2 Herstellung der Schwingquarze:

Die benötigten Schwingquarze wurden selbst hergestellt, da die kommerziellen Schwingquarze für die flüssige Phase weniger geeignet sind, da man eine Referenzelektrode zur Kompensierung des Temperatureffekts benötigt. Bei getrennten Quarzen kann zudem der Schnittwinkel unterschiedlich sein, so dass der Temperaturgang nur unvollständig korrigiert wird. Zusätzlich kann man die Anzahl und Struktur von Elektroden beliebig auswählen.

Es wurden kreisförmige AT-Quarzblanks mit einem Durchmesser von 15,5 mm und einer Dicke von 168 μm und 10 MHz Grundfrequenz verwendet (Abb. 11).

Das Sieb ist ein gelbfarbiges Monolen 120-34W mit einer Maschenweite von



45 μm und einer Dicke von 63 μm , das auf eine Seite eines Metallrahmens aufgeklebt wird. Danach folgt eine Beschichtung mit Photolack, wobei eine beliebige Elektrodenstrukturen nach UV-Belichtung generiert wird. Der Quarzblank wird auf einen

Abb. 11: Photolithographie zur elektroden generierung

Teflonblock gelegt und dann wird das Sieb am Teflonblock positioniert. Die Goldpaste wird mit einer Rakel über das Sieb gestrichen. Der Quarz wird während der Beschichtung durch Anlegen eines Vakuums fixiert. Nach dem Beschichten der erste Seite, wird im Ofen für zwei Stunden bei 400°C erhitzt. Nach dem Beschichten der zweite Seite werden die Quarze dann für vier Stunden im Ofen bei 400°C aufgeheizt. So werden die Organischen Bestandteile der Goldpaste verbrannt und eine homogene Goldschicht hergestellt. Man muss darauf bedacht sein eine ausreichende Fluidität der Goldpaste zu garantieren, um Inhomogenitäten zu vermeiden. Dies kann beispielsweise durch die Zugabe von Methylenchlorid erzielt werden. Zusätzlich kann eine Rotation des Quarzes zu einer verbesserten Homogenisierung erfolgen.

3.3 Beschichtungstechnik:

Es wurde ein "Spin-Coating" Verfahren zum Aufbringen der sensitiven Schichten verwendet (Abb. 12). Der Quarz wird auf eine rotierende Scheibe fixiert. Eine adhäsive PVC Folie ermöglicht über eine kreisförmige Öffnung die selektive Beschichtung der Goldelektrode. Die Schichtdicke wird über die Viskosität der Polymerlösung und die Spingeschwindigkeit gesteuert. Die hochviskosen Polymerlösungen können verdünnt werden und so dünnere Schichten erzeugt werden. Bei dem Beschichtungsverfahren ist darauf zu achten, dass man eine homogene Sensorschichtdicke erzielt, ansonsten wird die Güte des Schwingquarzes reduziert und das Rauschen nimmt zu. Damit sinkt die Empfindlichkeit der Messung, da nach IUPAC als unterste Detektionsgrenze ein Signal/Rausch Verhältnis von mindestens drei für ein signifikantes Signal anzunehmen ist.

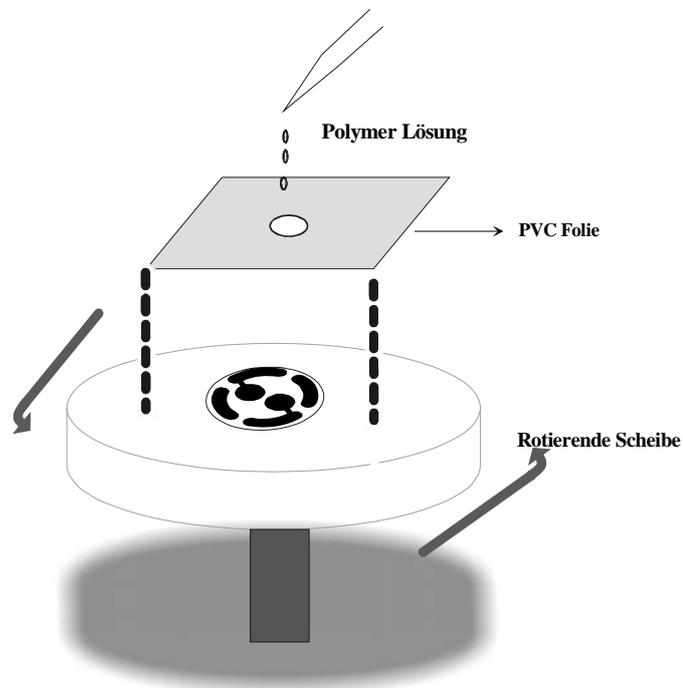


Abb. 12: Beschichtungsanordnung

4. Oszillatorschaltung:

Die Eigenschaften eines QMBs sind sowohl passiv als auch aktiv zu charakterisieren. In der aktiven Messung wird die Resonanz des Quarzes in einer Oszillatorschaltung ausgenutzt und fungiert als frequenzbestimmendes Bauteil. Normalerweise wird hierzu die serielle Resonanz herangezogen. Bei der passiven Messung wird ein Frequenzsweep über den interessierenden Frequenzbereich ausgeführt und nach charakteristischen Resonanzen gesucht. Als Antwort erhält man ein Dämpfungs- und Phasenspektrum. Mit diesen beiden Größen ist die komplexe Impedanz des Bauteils beschrieben. Der Netzwerkanalysator ist ein ausgezeichnetes Werkzeug, um die Funktion eines QMBs zu überprüfen. Der besondere Wert besteht darin, dass man so auch Quarze mit hoher Dämpfung

untersuchen kann. Für den realen Einsatz ist jedoch zu bedenken, dass dieses Gerät relativ schwer und groß ist und deshalb mobil nur selten einsetzbar ist. In der Arbeitsgruppe wird deshalb meistens eine Oszillatorschaltung zur Verfolgung

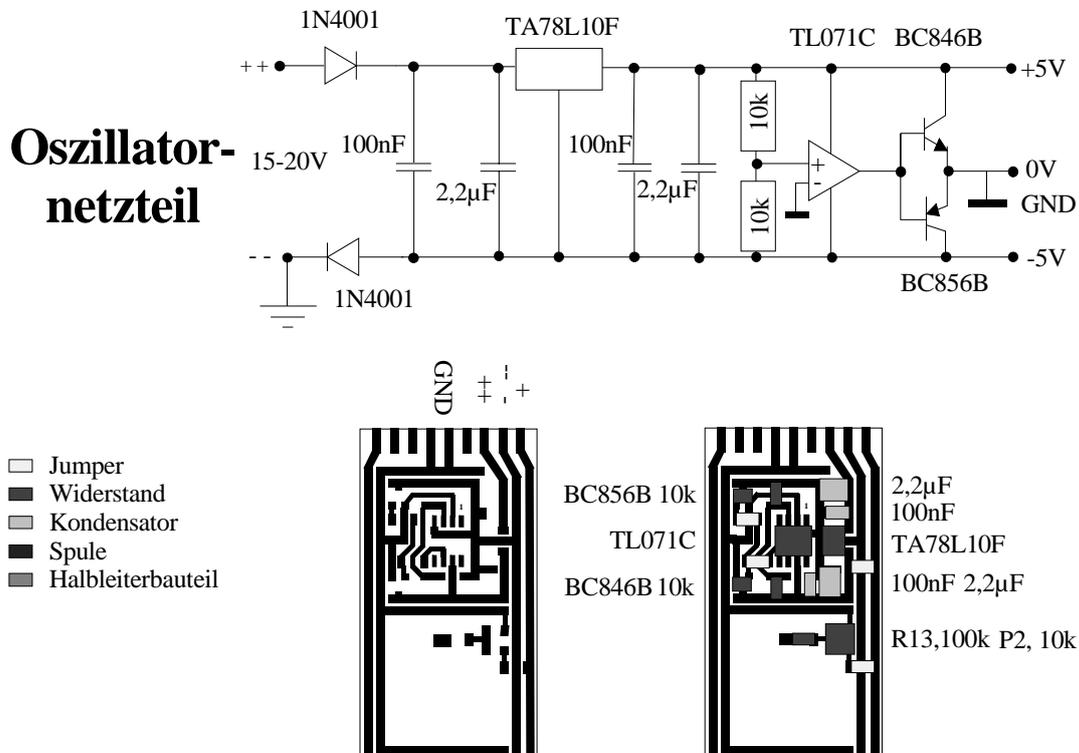


Abb. 13: Netzteil für den Oszillator zur Stromversorgung, Schaltplan und Bestückungsplan

des Sensoreffekts eingesetzt. Der Vorteil dieser Strategie ist die schmalbandige Messung, die das Rauschen minimiert. Der Frequenzzähler wird über die HPIB Schnittstelle, die ein intelligentes Kabel darstellt, mit dem USB-Port des Rechners verbunden. Mit dem Programmpaket Lab-View kann der Datentransfer realisiert werden.

4.1 Stromversorgung:

Das benötigte Strom für den Schwingkreis wurde mit einer 12 Volt Gleichspannung über ein externen Netzgerät bereit gestellt (Abb. 13). Die beiden Dioden (1N4001) dienen als Schutz gegen ein falsch gepoltes Anschließen der Netzspannung. Der 2,2 µF Kondensator ist für das Kurzschließen der Niederfrequenzanteile und der 100 nF Kondensator für die Hochfrequenzanteile vorgesehen. Das IC TA78L10F ist ein Spannungskonstanter, der bei

entsprechender Eingangsspannung eine Spannung von genau $\pm 5V$ erzeugt. Die beiden weiteren Kondensatoren wirken als Glättungskondensatoren für Spannungsspitzen. Ein Spannungsteiler mit zwei $10\text{ K}\Omega$ Widerständen generiert eine sogenannte virtuelle Erde, die mit $0V$ charakterisiert wird.

4.2 Der Oszillator:

Ein Schwingkreis beruht auf der Tatsache, dass genau eine Frequenz (im geringeren Ausmaß auch Oberschwingungen) durch Resonanz verstärkt wird. Alle anderen Frequenzen werden durch destruktive Interferenzen gelöscht. Die Resonanzfrequenz wird über eine Rückkopplungsschleife erzeugt. Hierzu wird der OPA660 von Burr Brown herangezogen (Abb. 14). Im Gegensatz zu einem einfachen Transistor ist der OPA nicht-invertierend und hat somit eine Phasendrehung von 0° . Der Grad der Verstärkung wird durch das Widerstands-Verhältniss $R4/(P3 + r_e)$ bestimmt, wobei r_e der interne Emitterwiderstand des OPA ist und über das Potentiometer P3 reguliert werden kann.

Die Kapazitätsdiode BB209 arbeitet als zusätzlicher Kondensator im Schwingkreis. Durch das anlegen unterschiedlicher Spannungen kann die Dicke der Sperrschicht verändert werden und damit lässt sich die Kapazität variieren. Auf diesem Weg kann der Phasenwinkel im Schwingkreis über das Potentiometer P2 reguliert werden. Das so erhaltene Signal muss vor der weiteren Verstärkung kapazitiv ausgekoppelt werden. Das Diodenpaar D1 und D2 begrenzt die Amplitude des Signals um Schäden an der Schaltung zu verhindern. Der Kondensator C4 ist nur für den Wechselstromanteil des Signals passierbar und filtert Gleichstromanteile heraus.

Durch einen weiteren OPA660 wird das Signal verstärkt, der Grad der Verstärkung ist durch das Potentiometer (P1) bestimmt. Die zweite aktive Stufe ist deshalb sinnvoll, damit unterschiedliche Belastungen am Ausgang nicht auf die Eingangsstufe zurückwirken. Dadurch könnte die Resonanzfrequenz beeinflusst werden. Auf der Platine befinden sich zwei getrennte Oszillatorkreise für Mess- und Referenzkanal. So können in einer Differenzanordnung Quereinflüsse von Temperatur und Druck kompensiert werden. Die so erhaltenen Signale können über einen SMA-Anschluss abgegriffen und zum Frequenzzähler transferiert werden.

10 MHz-Oszillator

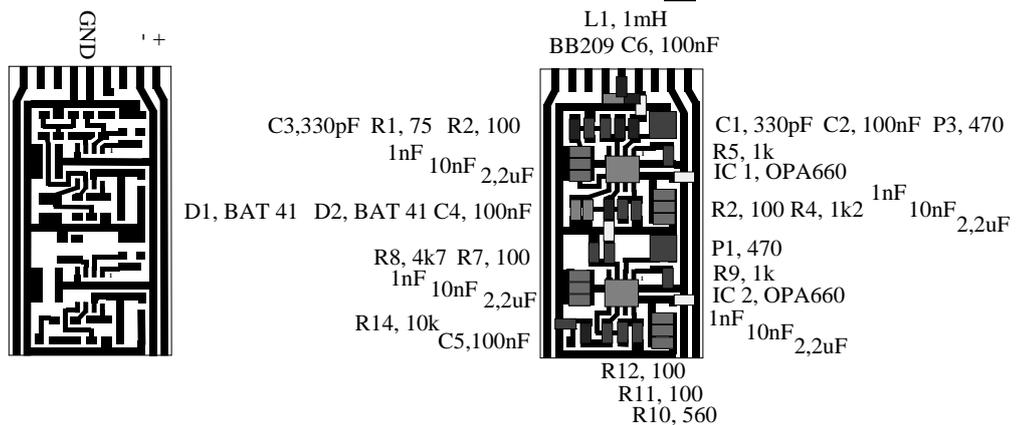
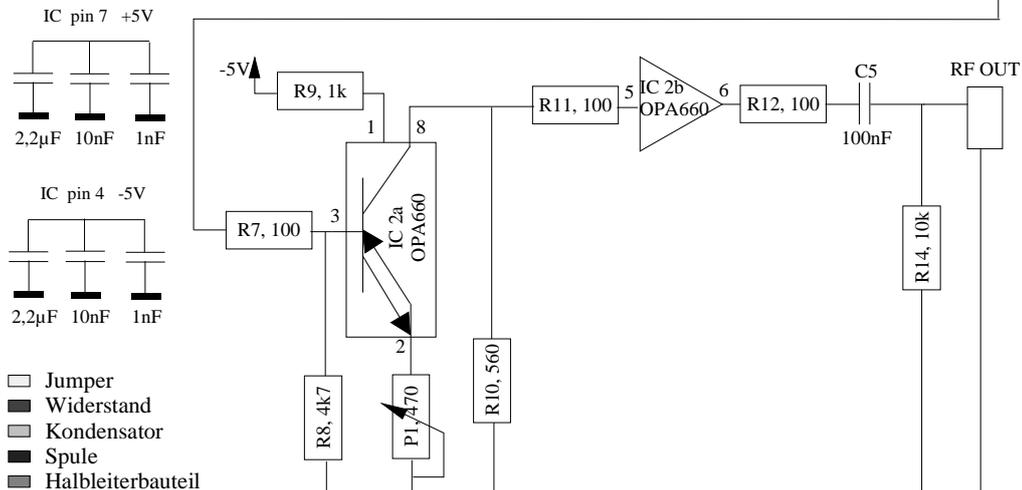
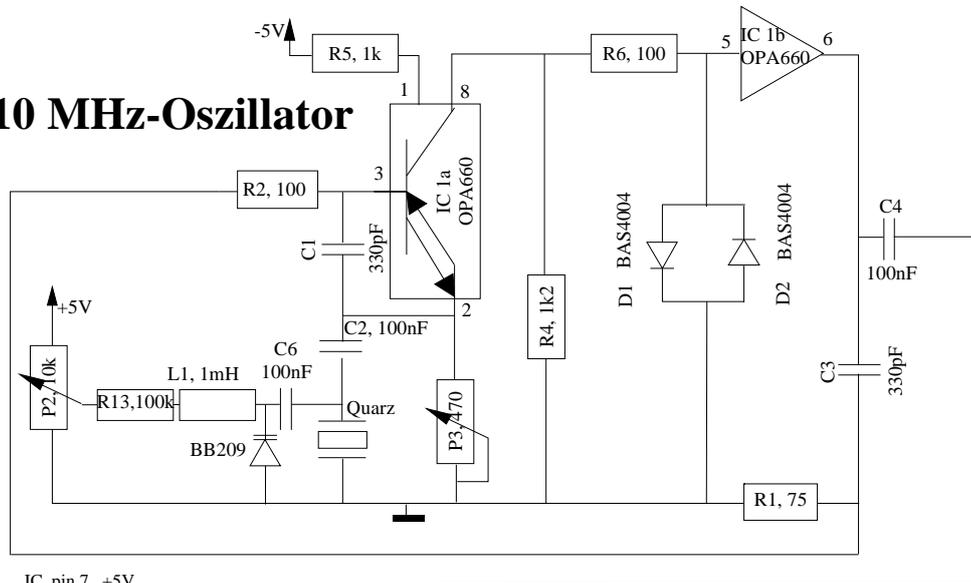


Abb. 14: Schaltplan, Platine und Bestückungsplan für den 10 MHz-Oszillator.

5. Experimentelle Messungen:

5.1 Messung in der Gasphase:

Bei Gasphasenmessungen wird eine hohe Frequenzauflösung erreicht, da die Umgebungsluft nicht zur zusätzlichen Dämpfung führt. So sind ohne Problem nach entsprechender Digitalisierung noch Effekte von ca. 0,1 Hz zu unterscheiden. Weiterhin ist unter diesen Bedingungen zu bedenken, dass die Temperaturabhängigkeit im wesentlichen durch die Eigenschaften des Substratmaterials

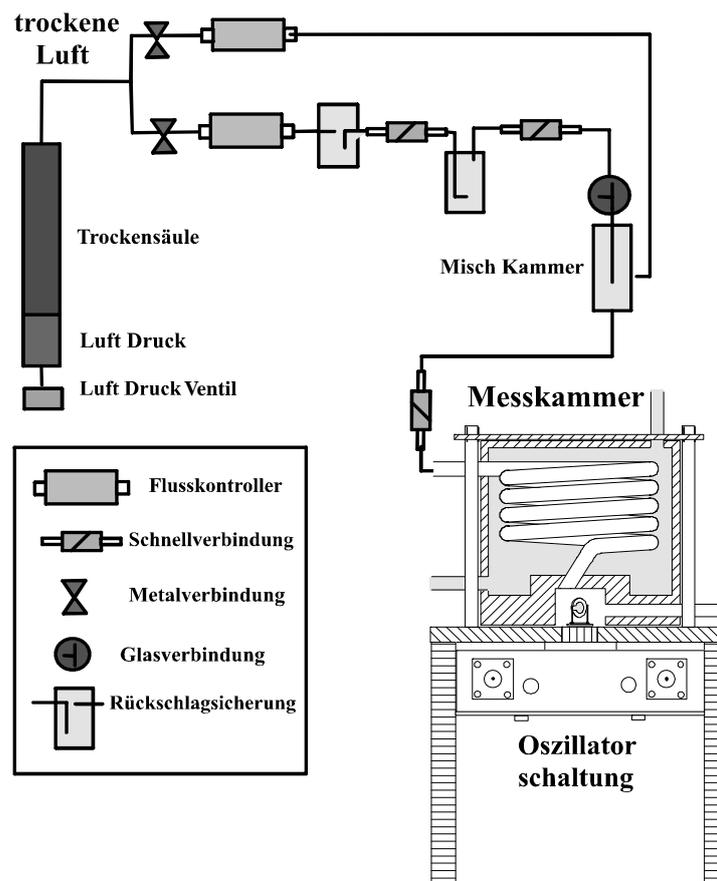


Abb. 15: Gas-Mess-Zelle und Gas-Mischapparatur

bedingt ist und pro Grad nur geringfügige Frequenzvariationen von ca. 2-3 Hz liefert. In diesem Fall ist es ausreichend einen zweiten externen Quarz zu verwenden, um eine mögliche Kompensation über Differenzmessungen zu erreichen. Die notwendige Analytkonzentration (Abb. 15) wird über Druckluft erreicht, die zuerst getrocknet, anschließend definiert befeuchtet, über Waschflaschen mit dem Analyt beladen und dann mit einem definierten Strom von Gas mit Mass-Flow-Controllern quantifiziert wird. Validierungen können mit einer FT-IR-Gasmess-Zelle durchgeführt werden.

5.2 Messung in flüssiger Phase:

Abb. 16 zeigt die verwendete Messzelle aus Plexiglas für Messungen in der flüssigen Phase. Der wesentliche Teil ist aus Plexiglas. Bei Messungen in



Abb. 16: Plexiglasmesszelle mit Dualelektroden

wässriger Phase ist dieses Material problemlos, da es nicht angegriffen wird. Anders ist aber die Situation bei nichtwässrigen Lösungsmittelsystemen. Der Quarz wird über ein Silikon abgedichtet und damit gleichzeitig vor dem Zerschneiden geschützt. Ein Oberteil drückt nun über einen O-Ring auf den Schwingquarz. Die Lösung kommt so mit dem Plexiglas darüber in Kontakt. Bessere Robustheit gegen Quellung bei Arbeiten in Organischer Phase kann mit

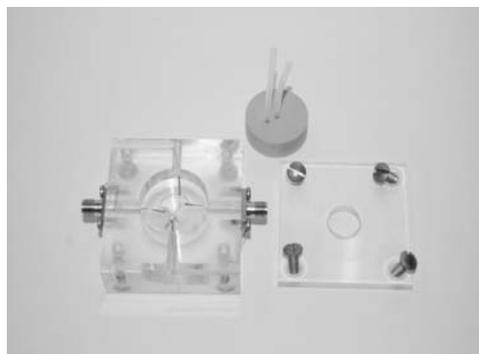


Abb. 17: Dual-Plexiglasmesszelle mit Polypropyleneinsatz

Polypropylen erzielt werden. In Abb. 17 ist zu sehen, wie man eine entscheidende Verbesserung durchführt. Eventuelle Quellungen würden einen zusätzlichen Druck auf den Quarz erzeugen, der zu einer Frequenzverschiebung führt. Die Analyt-Lösung wird händisch mit Hilfe von Gilsen Pipetten durch das Teflon Röhrchen eingebracht.

6. Gasphasendetektion von Phosphorsäureestern:

Zur Gasphasendetektion von Phosphorsäureestern als Modellsubstanzen für Nervengase wurde Dimethylmethylphosphonat (DMMP) und Diisopropylmethylphosphonat (DIMP) herangezogen. Es wurden Schwingquarze mit unterschiedlichen sensitiven Schichten untersucht. Eine aussichtsreiche Möglichkeit ist die Anwendung der Wirt-Gast Chemie, so etwa Calix[4]aren, Calix[6]aren und Calix[8]aren als Coating zur Anreicherung des Analyten. Eine andere Möglichkeit ist über Molekulares Prägen die geeigneten Cavitäten in Polymeren zu generieren.

6.1 Detektion von Dimethylmethylphosphonat (DMMP)

6.1.1 Sensitive Schicht aus Calix[4]aren:

Calix[4]aren ist ein molekularer Hohlraum, der hydrophobe aber auch polare Analyte einlagert. Insbesondere sind diese Wirtverbindungen zur Inklusion von aromatischen und halogenierten Kohlenwasserstoffen geeignet. Die aromatischen Wände dieser Kavität sind hoch-polarisierbar, so dass starke Wechselwirkungen auftreten. Polare Interaktionen werden noch zusätzlich durch die -OH Gruppen begünstigt und so werden selbst Ionen komplexiert. Die Verbindung ist

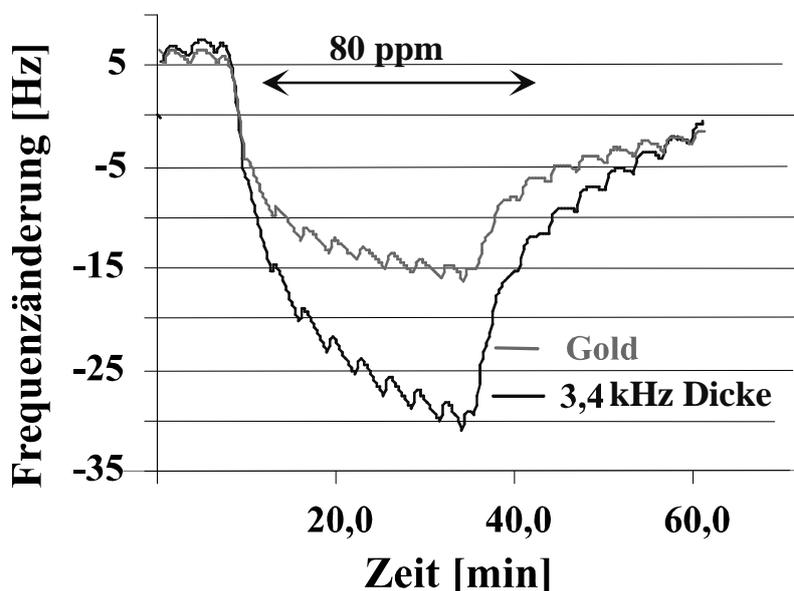


Abb. 18: 10 MHz QMB, Calix[4]aren / PVC: 1:1 w/w als Coating; Analyt - DMMP

kristallin und haftet daher auf der Goldoberfläche nur unzureichend. Haltbare Schichten können durch Vermischen mit einem Polymer erreicht werden. Aussichtsreich ist es z.B. Polyvinylchlorid und Calix[4]aren im Verhältnis 1:1 (w/w) in Tetrahydrofuran zu lösen und damit die sensitive

Elektrode zu beschichten. Das Polymer PVC erscheint für Phosphorsäureester als Matrix sehr geeignet, da das Chloratom mit vielen Elektronen eine be-

trächtlich Polarität bedingt und so in einem Vorgleichgewicht den Analyten anreichert. Zudem fungiert Calixaren als Weichmacher, so ist die Sensorantwort nicht allzu zeitlich

verzögert, was bei großen Molekülen auftreten kann (Abb. 18). Eine weitere Möglichkeit wird als Matrix ein hydrophobes Polymer verwendet. Besonders geeignet ist hierfür Polystyrol das aufgrund der Benzolringe besonders effizient das Wirtmolekül einlagert. Wiederum

wird das Polymer, in diesem Fall Polystyrol, mit Calix[4]aren im Verhältnis 1:1 (w/w) in Tetrahydrofuran gelöst. Gemäß der Sensorantworten in Abb. 18 und Abb. 19 sind die Effekte kaum durch die Matrixmaterialien PVC und Polystyrol beeinflusst. So ergibt sich die Folgerung, dass als entscheidende Schritt bei der Einlagerung von DMMP das Calix[4]aren als Rezeptor fungiert. Das Vorgleichgewicht, gemäß der Absorption des Analyten in Polyvinylchlorid oder Polystyrol ist also nicht entscheidend.

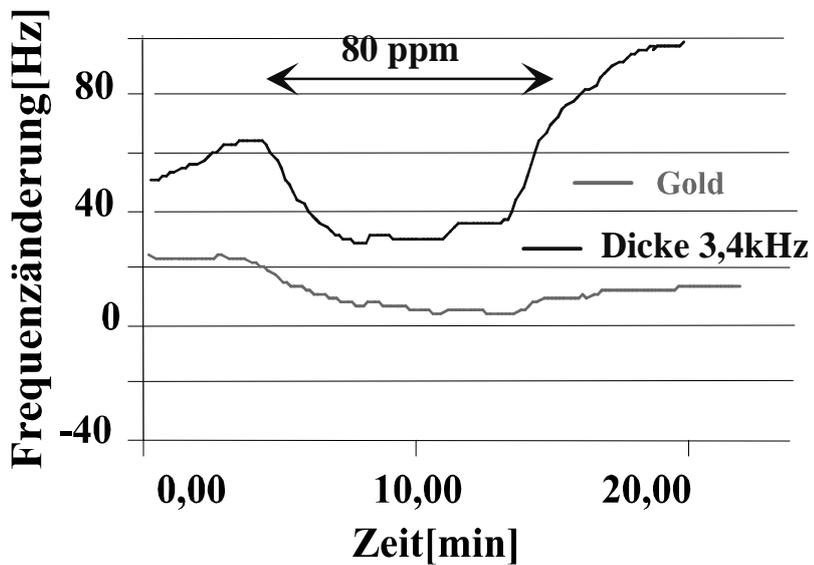


Abb. 19: 10 MHz QMB, Calix[4]aren / Polystyrol: 1:1 w/w als Coating, Analyt DMMP

6.1.2 Sensitive Schicht aus Calix[6]aren:

Der große Vorteil des Calixarens als Wirtmolekül ist der variable Hohlraum. Diese Substanzen können über Templatsynthese aus den Monomeren, tertiär-Butyl-Phenol und Formaldehyd gewonnen werden. In Abb. 20 ist die Sensorantwort von DMMP eine reine Schicht von Calix[6]aren dargestellt, die allerdings zu keiner wesentlichen Verbesserung des Sensoreffekts im Vergleich zum Calix[4]aren führt. Das Gleiche gilt für ein 1:1 Gemisch (w/w) von Calix[6]aren und PVC (Abb. 21). Dagegen liefert nach Abb. 22 das 1:1 Gemisch von Calix[6]aren mit Polystyrol (w/w) einen größeren Effekt, wohl aufgrund der hydrophoben Matrix.

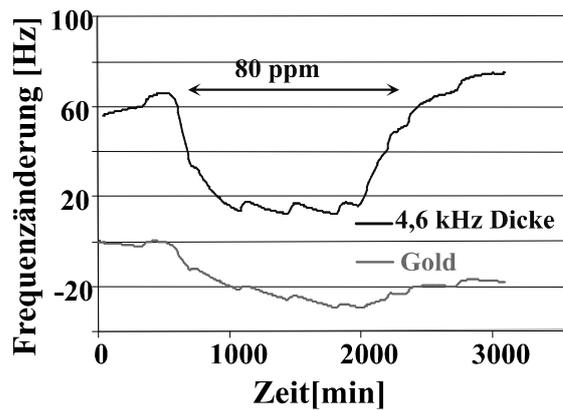


Abb. 20: 10 MHz QMB, reines Calix[6]aren, DMMP als Analyt

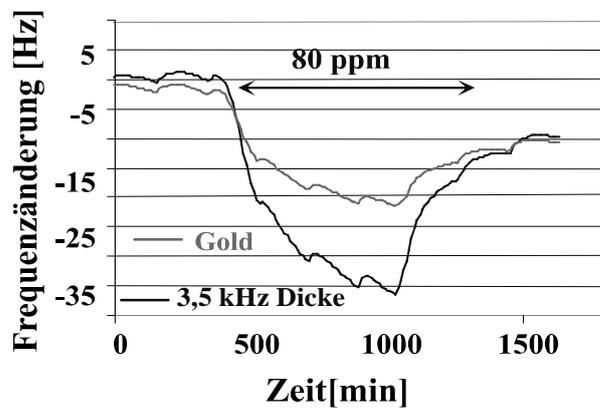


Abb. 21: 10 MHz QMB, Calix[6]aren / PVC: 1:1 w/w als Coating, Analyt DMMP

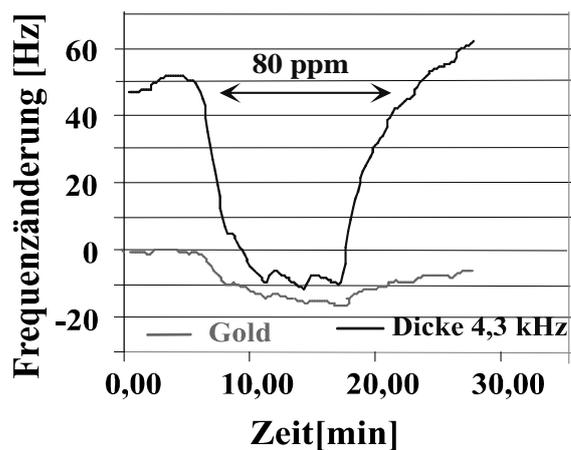


Abb. 22: 10 MHz QMB, Calix[6]aren / Polystyrol: 1:1 w/w, Analyt DMMP

Im Gegensatz zu Calix[4]aren ist der größere Hohlraum des Calix[6]arens ein besseres Porogen und das funktionalisierte Polymer führt zu einer effizienteren

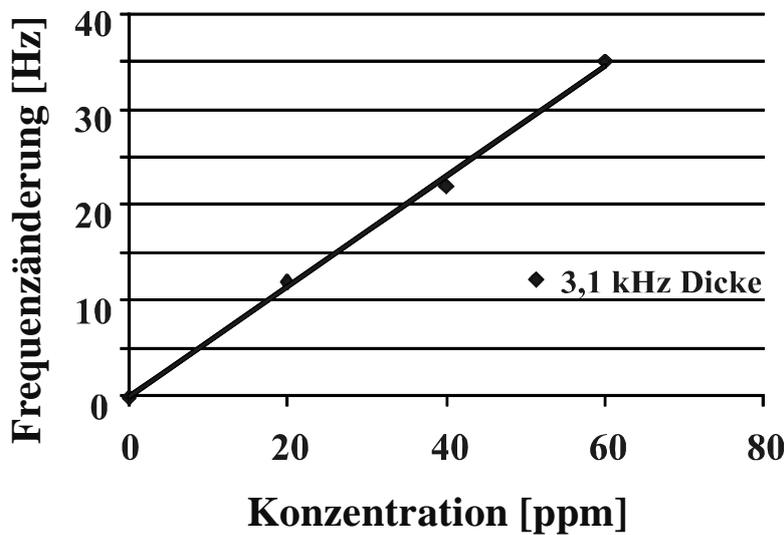


Abb. 23: 10 MHz QMB - Differenzmessung, Calix[6]aren / Polystyrol: 1:1 w/w als Coating, Analyt DMMP

Inklusion des Analyten. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, dass das Calix[6]aren eine größere Öffnung gegenüber dem DMMP besitzt und so seine Einlagerung sterisch nicht behindert ist. Reine Hohlräume können bisweilen Stapel bilden wodurch die Zugänglichkeit des Rezeptors behindert ist.

In Abb. 23 kann eine eindeutige Konzentrationsabhängigkeit beobachtet werden. Dazu wurde von der Sensorantwort des geprägten Quarzes der geringere Effekt des Referenzsensors abgezogen. So wird die unselektive Adsorption an der Oberfläche kompensiert und man erhält eine selektive Sensorantwort, die auf ein Volumenphänomen beruht.

6.1.3 Sensitive Schicht aus Calix[8]aren:

Im Vergleich zu den analogen Messungen mittels unterschiedlicher Calixarene in reiner Form und eingebettet in Polymere wurde mit dem Calix[8]aren der größte Effekt beobachtet (Abb. 24). Der Grund für diesen Befund ist der große Hohlraum, der z.B. für kleinere Lösungsmittel einen bifunktionellen Wirt darstellt. Diese Käfigverbindung kann total unterschiedliche Konformationen annehmen.

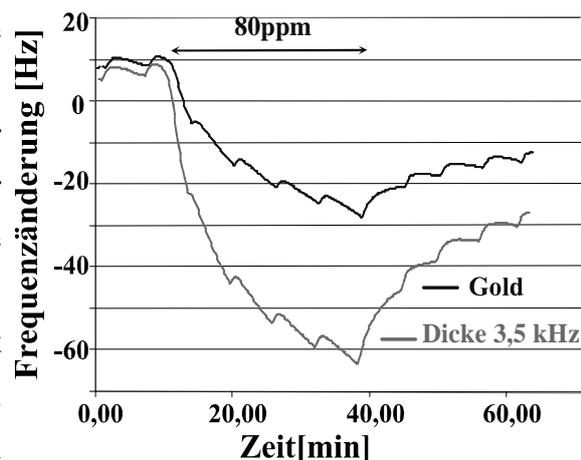


Abb. 24: 10 MHz QMB, reines Calix[8]aren als Coating, Analyt - DMMP

Die hohe Flexibilität kann zu einer planaren Anordnung führen, der so genannten "plated loop". Aus dieser geometrischen Anordnung kann so gemäß eines "induced fit" sowohl ein großer Hohlraum als zwei kleinere gebildet werden, die zwei kovalent verbundene Calix[4]-arene darstellen. Zusätzlich erzeugt dieses relativ große Calixarene aufgrund sterischer Effekte eine relativ hohe Porosität der Polymermatrix. Diese Porogene erleichtern die Zugänglichkeit der Calixarene durch die relativ großen Phosphorsäureester.

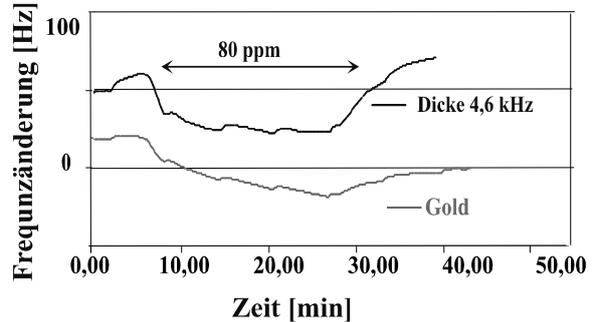


Abb. 25: 10 MHz QMB, Polystyrol als coating, Analyt - DMMP

6.1.4 Polymere aus Polyvinylphenol :

Von beträchtlichem Interesse sind die Unterschiede zwischen definierten Hohlraumverbindungen, unspezifischen Polymeren und molekulargeprägten Polymeren. Deshalb wurden erst einmal zwei unterschiedliche Polymere untersucht nämlich Polystyrol und Polyvinylphenol. Polystyrol ist ein ausgeprägt hydrophobes Polymer aufgrund der Benzolringe. Wie in Abb. 25 dargestellt, ist der Sensoreffekt relativ zu den Calixaren Ergebnissen geringer, da keine vororganisierten Cavitäten vorliegen. Wesentlich größer ist der Sensoreffekt für das Polyvinylphenol denn das acide Proton führt zu einer effizienten Wechselwirkung mit der P=O Gruppierung (Abb. 26).

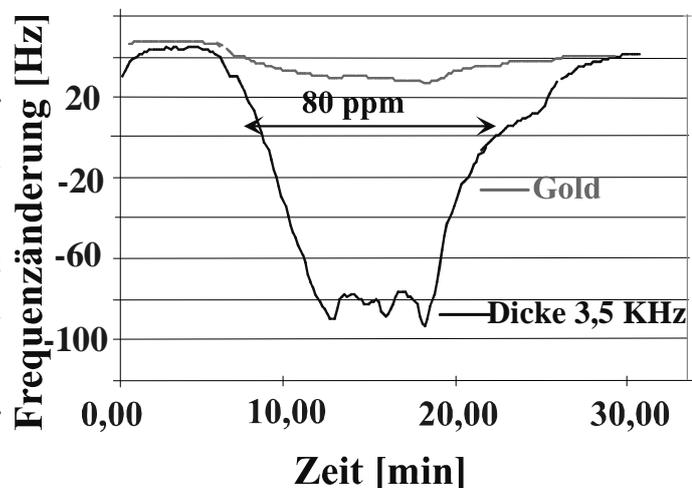


Abb. 26: 10 MHz QMB, Polyvinylphenol, Analyt - DMMP

Diese starke Wechselwirkung des Phenol mit Protonen bedingt allerdings auch eine nicht unbeträchtliche Querempfindlichkeit zur Feuchtigkeit. In Abb. 27 sind die reversiblen Sensorantworten zu sehen.

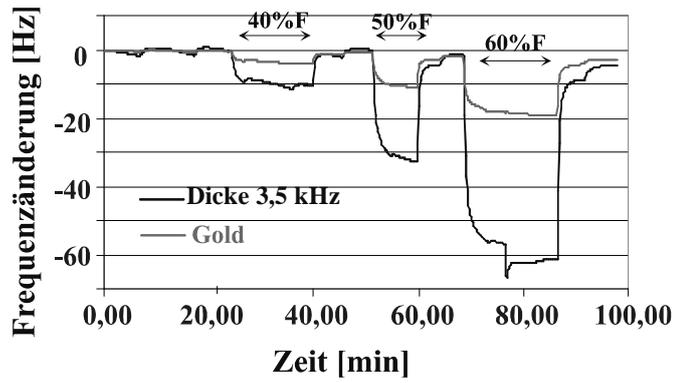


Abb. 27: 10 MHz QMB, Polyvinylphenol, Analyt - Feuchte

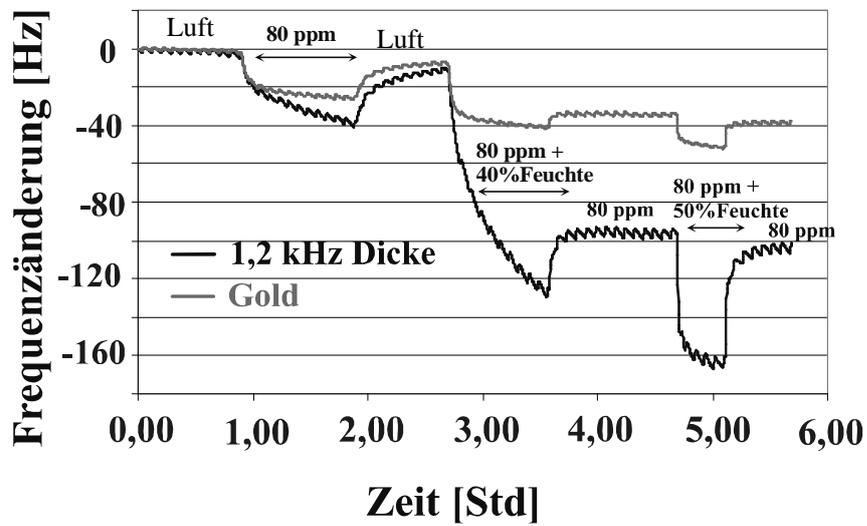


Abb. 28: 10 MHz QMB, Polyvinylphenol, Analyt - DMMP (nicht extrahiert)

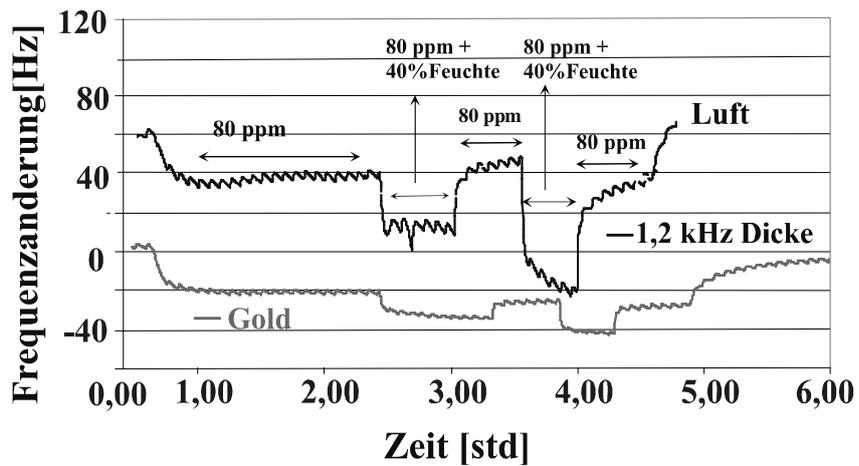


Abb. 29: 10 MHz QMB, Polyvinylphenol, Analyt - DMMP (extrahiert DMMP)

Zusätzlich konnte bei diesem hydrophilen Polymer bei Begasung mit DMMP in Gegenwart von Feuchte wie in Abb. 28 eine Irreversibilität beobachtet werden. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40% und anschließender Reduzierung der Feuchte auf den Ausgangswert Null geht das Signal nicht mehr zurück. Der Grund hierfür könnte der Wassergehalt in dem Analyten DMMP sein, der über Hydrolyse zu Phosphorsäurederivaten führt. Feuchte wird so irreversibel von der Schicht gebunden. Deshalb wurde DMMP vor der Messung mit 0.01molarer Ammoniak Lösung extrahiert und die Säure über Ammoniumsalze entfernt. So wurde wie in Abb. 29 aufgezeigt, beim Zurücknehmen der Feuchte, wieder der Ausgangswert erreicht.

6.1.5 Polymere aus Polyurethan:

Ein sehr geeignetes Polymer ist das Polyurethan, das durch Kondensationsreaktion eines mehrfunktionellen Isocyanats mit Phenolen oder Aminen hergestellt werden kann. Die Reaktion mit Phenolen erfolgt relativ langsam, so dass der Gelpunkt leicht beobachtet werden kann. Dies ermöglicht ein "spin-coating" des Sensors

und das Polymer härtet dann innerhalb mehrerer Stunden aus. Eine hohe Robustheit der Materialien kann durch Quervernetzung erzielt werden, wodurch ein Fluten bei hohen Partialdrucken oder durch Abwaschen in Lösung verhindert wird. Diese

hoch quervernetzten

Materialien sind besonders für molekulares Prägen geeignet, wobei sich aufgrund deren Regidität stabile Kavitäten bilden, die zur Reinklusion des Templats, bzw. Analytmoleküls geeignet sind.

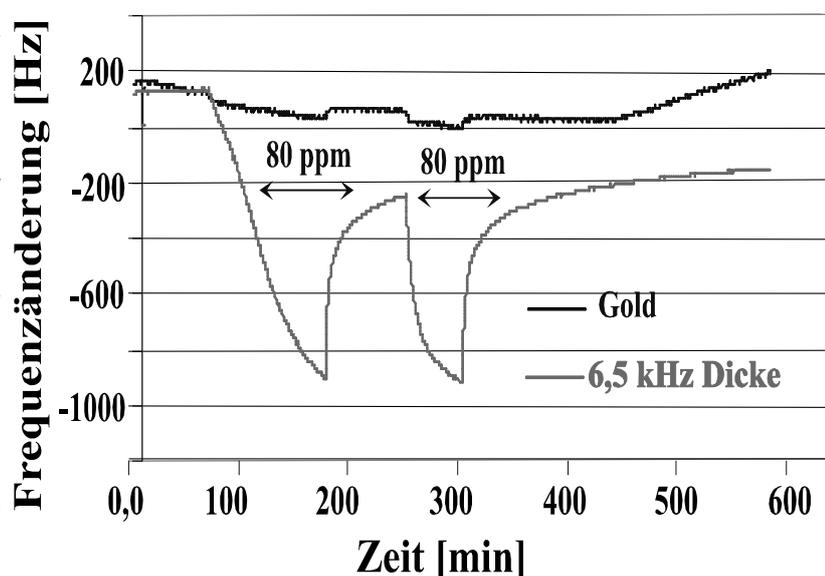


Abb. 30: DMMP, Polyurethan, 5% DMMP, 67 mg PVP, 33 mg DPDI, 5 mg Phloroglucin

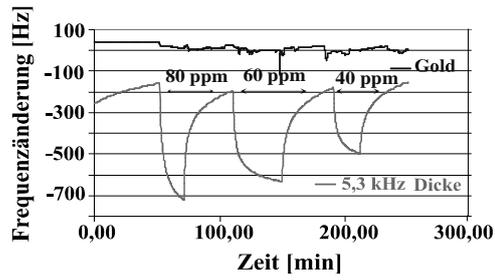


Abb. 31: 10 MHz QMB, Polyurethan (10% DMMP, 67 mg PVP, 33 mg DPDI, 5 mg Phloroglucin, 5 mg PVP), Analyt DMMP

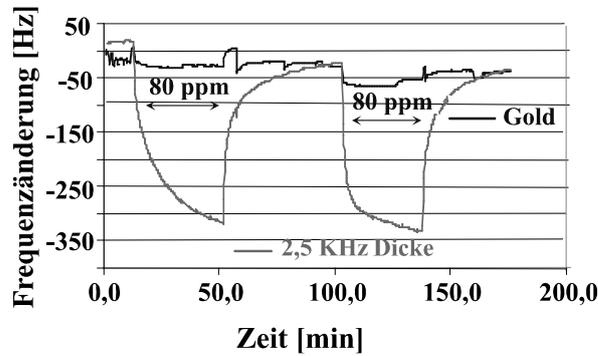


Abb. 32: 10 MHz QMB, Polyurethan (10% DMMP, 67 mg PVP, 33 mg DPDI, 5 mg Phloroglucin) Analyt - DMMP

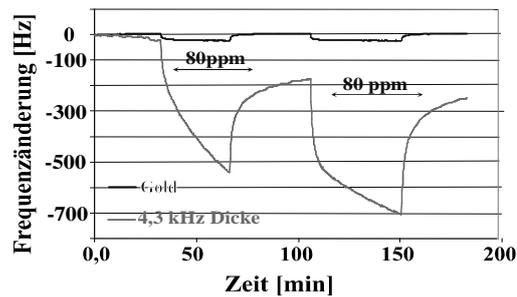


Abb. 33: 10 MHz QMB, Polyurethan (15% DMMP 67 mg PVP, 33 mg DPDI, 5 mg Phloroglucin), Analyt - DMMP

Zur Herstellung des Polyurethans wurden 67 mg von kommerziell erhältlichem Polyvinylphenol und 33 mg von DPDI (Diisocyanato-diphenylmethan) in THF, etwa 200 μ L, gelöst. Die Zugabe von 10-15% Diphenylmethan dient als Poren, das mit Toluol wieder herausgelöst werden kann. Eine weitere Vernetzung ließ sich mit ca. 5 mg Phloroglucin erzielen. In einem Fall (Abb. 31) wurde nach Erreichen des Gelpunkts zum Prepolymer noch einmal ca. 5 mg PVP hinzugegeben.

Die Ergebnisse in den Abb. 31 bis Abb. 33 zeigen, dass die Empfindlichkeit nicht wesentlich von der Variation des prägenden DMMP abhängt. Gravierend ist allerdings die Auswirkung der Schichtdicke. Nach Abb. 33 mit einer Schichtdicke von 2,5 kHz wird eine hohe Reversibilität und ein rasches Einschwingen bewirkt. Bei einer nahezu doppelten Schichtdicke von 4,5 kHz nimmt der Effekt aufgrund des Volumenphänomens um ca. den Faktor zwei zu. Gleichzeitig wird jedoch ein mehrfach exponentielles Einschwingverhalten beobachtet, dass die obere Schicht leicht zugänglich ist, während die unteren Lagen mehr träge reagieren. Der Grund hierfür ist ein Aufweichen der oberen Lagen, wodurch die Diffusion erleichtert wird. Charakteristisch ist zudem in Abb. 32 (4,3 kHz), dass bei der Begasung in einem kurzen Zeitraum, keine volle Reversibilität erzielt wird. Nach dem ersten DMMP-Puls wird die Ausgangslage in der dargestellten Zeitskala nicht mehr erreicht, d.h. DMMP bleibt in der Schicht inkludiert.

Ein Verbesserung bezüglich Reversibilität konnte durch Zugabe von Polyvinylphenol erzielt werden. Trotz der größten Schichtdicke wurde eine praktisch reversible Sensorantwort erzielt. Offenbar führt dieses Polymer zu einer Auflockerung und somit zu einer verbesserten Diffusion. Das verwendete Polyvinylphenol ist ein lineares Polymer, das mit dem Isocyanat reagiert und so werden diese Gruppen statistisch im Raum angeordnet, die allerdings noch zusätzlich durch das trifunktionelle Phloroglucin vernetzt werden. Durch sterische Hinderungen erfolgt keine optimale Packungsdichte und so können Diffusionskanäle und rigide Hohlräume geschaffen werden.

6.2 Detektion von Diisopropylmethylphosphonat (DIMP):

Das Molekül DIMP zeichnet sich im Vergleich zum DMMP aufgrund des höheren Molekulargewichts durch einen geringeren Dampfdruck aus. Bei gleichen Partialdrücken zeigt somit DIMP einen höheren Sensoreffekt, wenn keine selektiven Materialien, also reine Absorptionseffekte untersucht werden.

Analog zu den Untersuchungen mit DMMP wurden wiederum Calix[4]aren und

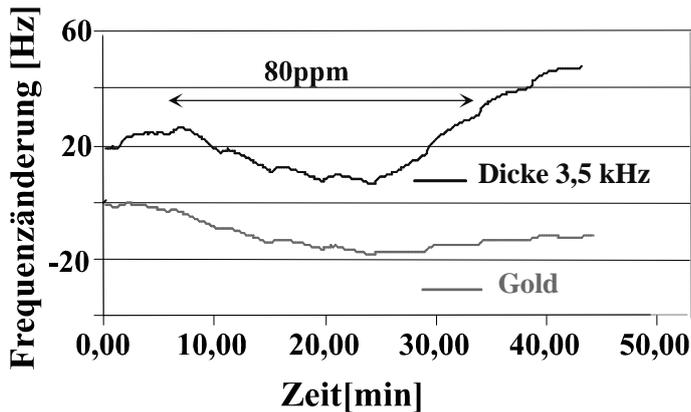


Abb. 34: 10 MHz QMB, Calix[4]aren / Polystyrol: 1:1 w/w als Coating, Analyt - DIMP

wobei die Schichtdicken nahezu identisch sind. Daraus kann geschlossen werden, dass DIMP offenbar sterisch anspruchsvoller als DMMP ist und somit das Calix[4]aren dieses Analytmolekül nicht effizient einschließen kann. Die beobachteten Sensorantworten sind daher bevorzugt nur unselektive Matrixeffekte.

Bemerkenswert sind die Unterschiede zwischen

Calix[6]aren mit Polystyrol bzw. Polyvinylchlorid im Verhältnis 1:1 (w/w) in Tetrahydrofuran gelöst und dann die QMBs beschichtet. In Abb. 34 und Abb. 35 sind die Sensorantworten bezüglich DIMP für Calix[4]aren in einer Polymermatrix zu sehen. Der Vergleich mit den Messungen beim DMMP zeigt es ungefähr die gleichen Frequenzantworten,

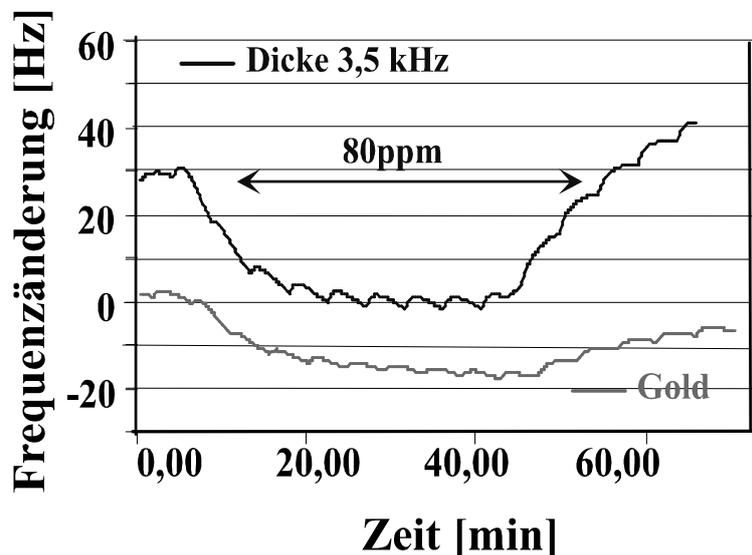


Abb. 35: 10 MHz QMB, Calix[4]aren/PVC: 1:1 w/w als Coating, Analyt - DIMP

DIMP und DMMP, wenn man das Calix[6]aren in den jeweiligen Matrices diskutiert. Bei der Einbettung in ein PVC wird ein um 30 % größerer Effekt beobachtet (Abb. 37).

Gravierend sind jedoch die Unterschiede bezüglich des Sensoreffekts von DIMP für die Mischung Calix[6]aren/Polystyrol. Wie aus dem Vergleich zwischen den Abbildungen 37 und 38 hervorgeht nimmt in diesem Fall der Effekt um ca. den Faktor 2,5 zu. Der Grund ist

offenbar in zwei Richtungen zu sehen. Polystyrol führt zu

einem ausgeprägteren Vergleichsgewicht und ist somit eine geeignete Matrix zu einer effizienten Anreicherung des Analyten. Die Isopropylgruppen des DIMPs führen zu einer ähnlichen Hydrophobizität wie beim Polystyrol und ist es daher

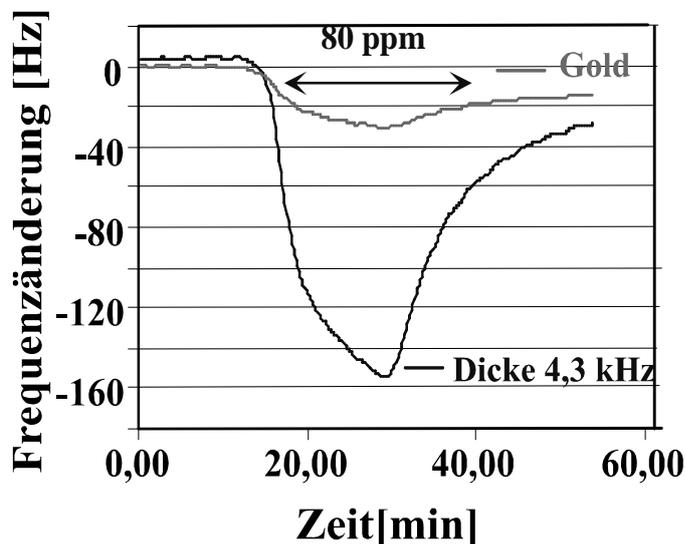


Abb. 37: 10 MHz QMB, Calix[6]aren/Polystyrol: 1:1 w/w als Coating, Analyt - DIMP

sich so optimal konformativ an den Analyten anpassen.

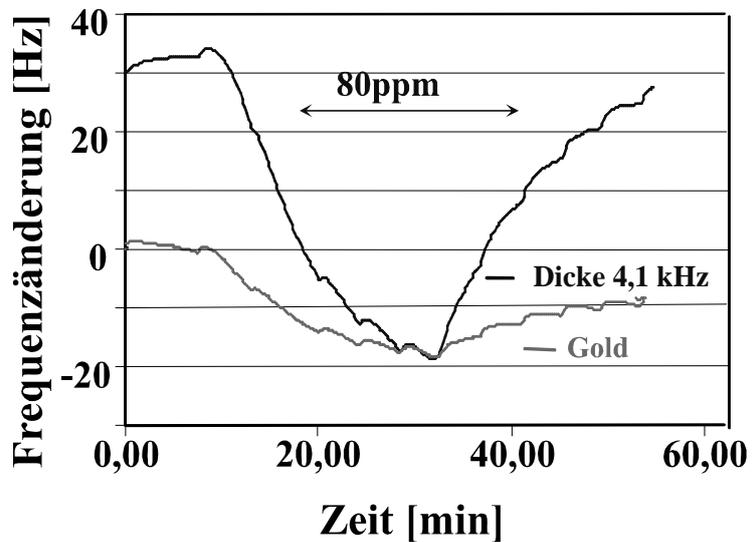


Abb. 36: 10 MHz QMB, Calix[6]aren / PVC: 1:1 w/w als Coating, Analyt - DIMP

für eine Anreicherung besser geeignet als Polyvinylchlorid. Der nächste Schritt ist nun die Einlagerung in das Calix[6]aren. Hierbei muss man vor allem bedenken, dass hier eine größere Kavität vorliegt, die voluminösere Analytmolekül umschließen kann. Beim Calix[6]aren besteht aufgrund der Verknüpfung mit Methylengruppen eine hohe Flexibilität. Die einzelnen tert-Butylphenolgruppierungen können

7. Bioalkohol:

Eine der größten Herausforderungen der Gegenwart ist die Begrenztheit der fossilen Energien, was Europa schon im Rahmen der Energiekrise schmerzlich erfahren musste. Lösungsansätze ergeben sich in verschiedener Hinsicht, man kann auf frühere Synthesen zurück greifen, wie das Bergius oder Fischer-Tropsch-Verfahren. In beiden Fällen wird das "C" aus der Kohle gewonnen und Wasserstoff durch Spaltung von Wasser.

Das ältere Verfahren von Bergius wurde bereits im Jahr 1913 entwickelt, wobei Wasserstoff in eine Aufschlämmung von Kohlepulver in Schwerölen oder in Torf bei 450°C und 150 atm hinein gedrückt wird. Er erhielt 1931 gemeinsam mit Fritz Haber für seine Hochdruck-Verfahren den Nobelpreis für Chemie.

Ab dem Jahr 1925 entwickelten Franz Fischer und Hans Tropsch [41] ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus den Gasen Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit Hilfe von Metallkatalysatoren. Es entstehen dabei flüssige Alkane, die sogenannten Paraffinöle, Olefine, Alkohole und feste Paraffine (Wachse). Durch dieses Verfahren werden Koks oder Kohle mit Wasserdampf und Sauerstoff umgesetzt und bei Temperaturen oberhalb von 900°C erhitzt. Die entstehende Gasmischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff wird als Synthesegas bezeichnet. Mit der von Fischer und Tropsch entdeckten zweistufigen Reaktionsfolge bzw. Kohlevergasung und Kohlenwasserstoffsynthese kann man den festen Brennstoff Kohle in flüssige Treibstoffe, wie Dieselkraftstoff und Benzin, umwandeln.

All diese flüssigen Produkte können anschließend ähnlich wie natürliche Erdölprodukte getrennt und raffiniert werden. Auf diese Weise lassen sich sogar qualitativ höher wertige Produkte als in der Natur herstellen.

7.1 Bioethanol als Treibstoff:

Alkohole sind heute als "Biotreibstoffe" [42], [43] wieder sehr aktuell geworden. Obwohl ihre Verbrennungswärme nicht so hoch ist wie bei Kohlenwasserstoffen. Es bestehen aber wichtige Vorteile im Bereich der Umwelt und es bildet sich kein Ruß. Kleine Beimischungen von Ethanol zum Benzin macht die Motoren leistungsfähiger. Bereits in der Weimarer Republik im Jahre 1925 wurden 25% "Kartoffelsprit" zum Benzin gegeben. Heute wird die Zugabe in mehreren Ländern wieder diskutiert, vor allem in Brasilien, wo man dies im großem Stil

durchgeführt. Allerdings müssen Autos für die Zugabe von mehr als 5% Ethanol zum Benzin modifiziert werden, insbesondere bezüglich der Lösungsmittelbeständigkeit der Kunststoffteile und der Einstellung des Zündzeitpunkts. Bioethanol entsteht während der Vergärung von Zucker oder Stärke [44] und zellulosehaltigen Pflanzen wie z. B. verschiedene Getreidearten, insbesondere Mais, aber auch Kartoffeln und Zuckerrohr. Bioethanol kann aus nachwachsenden Rohstoffen in Europa aus Kartoffeln, in Brasilien dagegen aus Zuckerrohr gewonnen werden. Natürlich hat diese Methode auch Limitationen, wie z.B. begrenzte Anbaufläche und Kontaminationen bei der Vergärung. Aber trotz alle Nachteile ist dies eine gute Strategie für Länder ohne Erdöl Ressourcen. Der Ablauf der alkoholischen Gärung erfolgt bekanntlich folgendermaßen [45]:

7.2 Entwicklung von Sensoren:

Bei der Umstellung von reinem Benzin zu einem Ethanol-Benzin Gemisch, muss

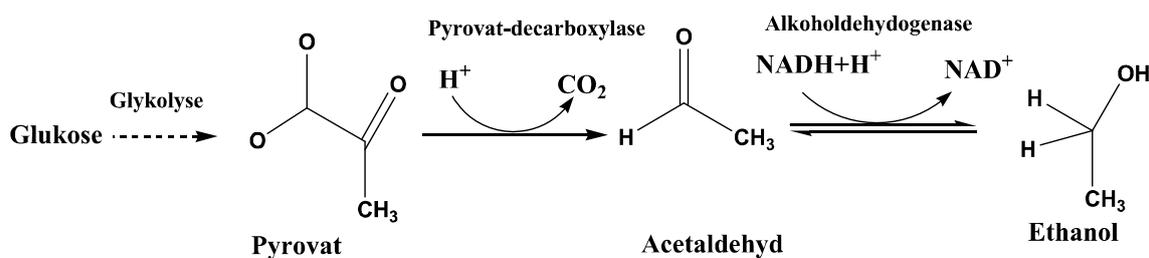


Abb. 38: Mechanismus der alkoholischen Gärung

das Motormanagement an die neuen Bedingungen angepasst werden. Die Systemänderung beinhaltet viele Parameter, insbesondere die Oktanzahl, die im unmittelbaren Zusammenhang zur Kompression und Zündzeitpunkt zu sehen ist. Die richtige Einstellung von diesen Größen ist sehr wichtig für den optimalen Verbrennungsprozess im Motor. Weiterhin können Kunststoffleitungen im Motorenbereich bezüglich der Lösungsmittelbeständigkeit tangiert werden. Deshalb ist nur ein begrenztes Ausmaß an Alkohol tolerierbar, weshalb es sinnvoll ist, speziell für den jeweiligen Alkoholgehalt adaptierte Sensoren zu entwickeln. Auf diese Weise kann die optimale Zusammensetzung des getankten Benzins sichergestellt werden.

7.3 Detektion von Ethanol mit QMB

7.3.1 Sol-Gel Materialien:

Für die "on-line" Überwachung von Motorenölen haben sich keramische Materialien auf der Basis von Sol-Gel Prozessen bewährt [46]. Die oxidischen Sensorschichten zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Temperaturstabilität und chemische Robustheit aus. Als mechanistische Strategie wird wiederum die Host-Guest Chemie angewendet. In dem keramischen Material werden durch Prägen mit Caprinsäure molekulare Hohlräume geschaffen, indem man das Templat durch Erhitzen oder Herauslösen mit Heptan entfernt. Die Einlagerung polarer Moleküle, wie etwa Ethanol, kann dann massen-sensitiv verfolgt werden.

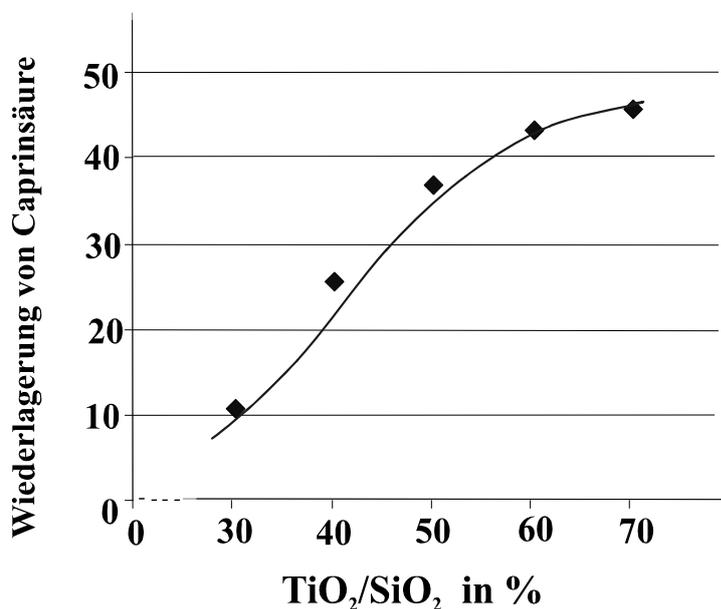


Abb. 39: FT-IR Messungen, Einlagerung von Caprinsäure in eine TiO₂ / SiO₂ Keramik aus Heptan

Zur Herstellung einer TiO₂ Sensorschicht wurden 970 µL Isopropanol, 67 µL Ti(OBu)₄ und 10 µL TiCl₄ intensiv gemischt und im Wasserbad bei 60°C unter Rühren eine Stunden lang erhitzt. Es erfolgte eine Prägen mit variablen Mengen von Caprinsäure (1 bis 10%). Zur Beschichtung wurden 5 µL von diesem Sol/Gel Vorpolymer auf die Elektroden

mit einem "spin-off" Prozess bei ca. 3000 rpm in etwa 2-3

Minuten aufgebracht. Anschließend wird der beschichtete Schwingquarz im Ofen für 2 Stunden bei 160°C getrocknet und ausgehärtet. Die Schicht wird vor der Messung sorgfältig mit Heptan gewaschen.

Von Interesse ist nun das Ausmaß der Wiedereinlagerung der Caprinsäure in das geprägte keramische Material. Insbesondere soll untersucht werden, inwieweit dies davon abhängt, ob Oxide des Siliziums oder Titans verwendet werden. Als Detektion wurde die FT-IR Spektroskopie herangezogen und über die Intensität der -CH₂- Stretching Vibration die Reinklusion bestimmt. Wie man aus Abb. 39 hervorgeht nimmt in parallel zur Erhöhung des Ti-Anteils die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der inkludierten Caprinsäure zu.

Offenbar ist TiO_2 basischer als SiO_2 und damit nimmt die Affinität aufgrund von

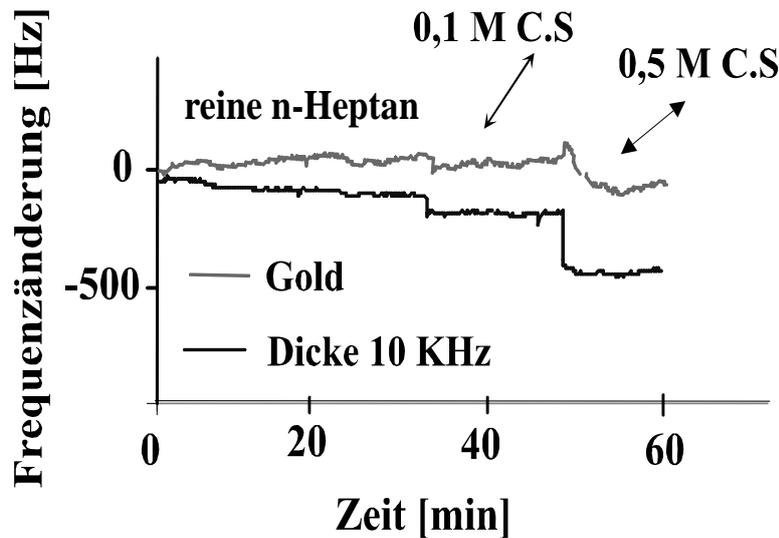


Abb. 40: 10 MHz QMB, TiO_2 geprägt mit 6% Caprinsäure, bei 160°C 2 Std getempert und mit Toluol gewaschen

Wasserstoffbrückenbindungen zu. Derartige Untersuchungen wurden, wie aus Abb. 40 zu ersehen ist, auch mit 10 MHz Schwingquarzen durchgeführt. In einer Dualzelle mit dem Grundkörper aus Plexiglas war ursprünglich die Abdeckung aus einem selbst hergestellten Silikonstopfen. Später erfolgte der Ersatz durch ein Polypropylenmaterial. Beim Füllen der Zellen musste

sehr genau darauf geachtet werden, damit die Lösungsmittel nicht mit dem Plexiglas in Berührung kommen, das relativ geringe chemische Beständigkeit aufweist. Abbildung 40 zeigt, dass bei Zugabe von Caprinsäure deutliche Stufen in der Sensorantwort auftreten und ein rasches Einschwingen erfolgt.

In Abb. 41 wurde mit 5% Caprinsäure die TiO_2 Sol-Gel Schicht geprägt, ebenfalls bei 160°C vernetzt und dann mit Toluol gewaschen, um das Templat Caprinsäure zu entfernen. Anschließend wurde noch bei 200°C während 15 Minuten getempert. Allerdings konnten keine signifikanten Unterschiede zu den vorherigen Ergebnissen erzielt werden.

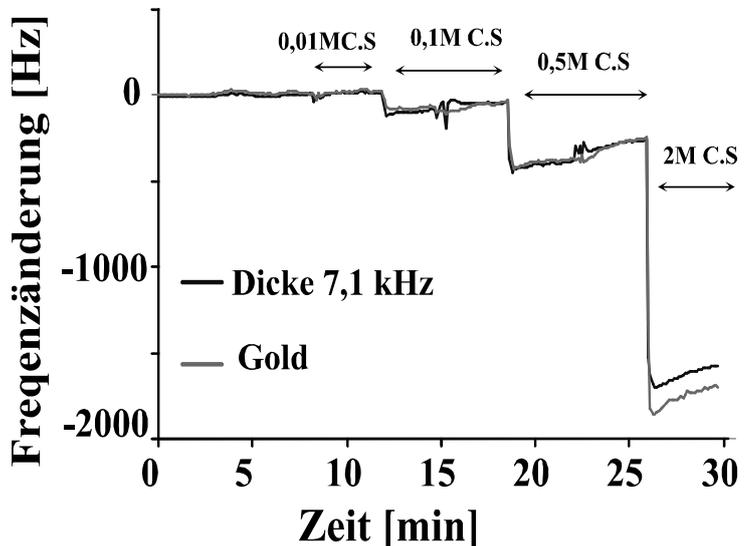


Abb. 41: 10 MHz QMB, TiO_2 geprägt mit 5% Caprinsäure, bei 160°C zwei Stunden getempert, mit Toluol gewaschen und dann nochmals über 15 min. bei 200°C behandelt.

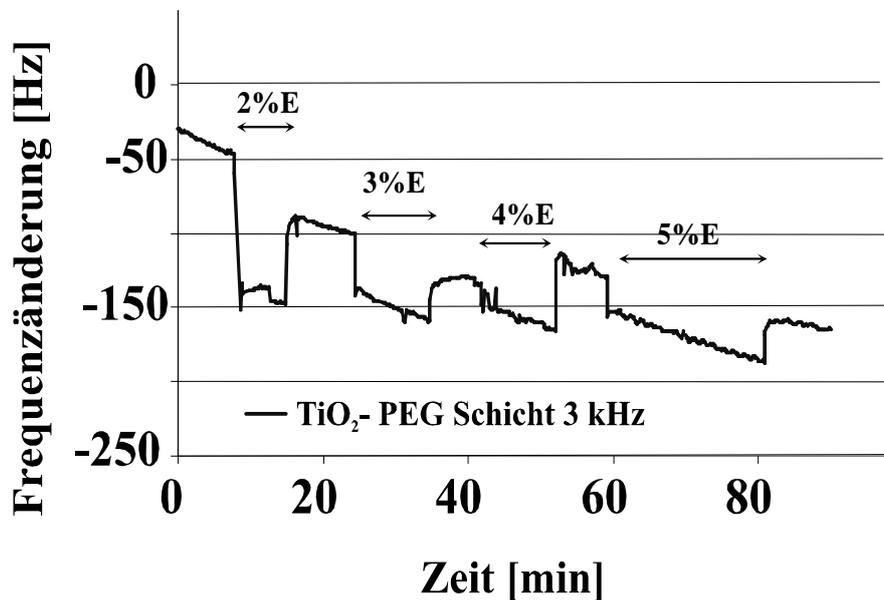


Abb. 42: 10 MHz QMB, TiO₂, geprägt mit 20 % PEG und 10 % Caprinsäure, bei 160°C über zwei Std. getempert, gewaschen mit Toluol, Analyt - Ethanol in Heptan, Messung im Becherglas

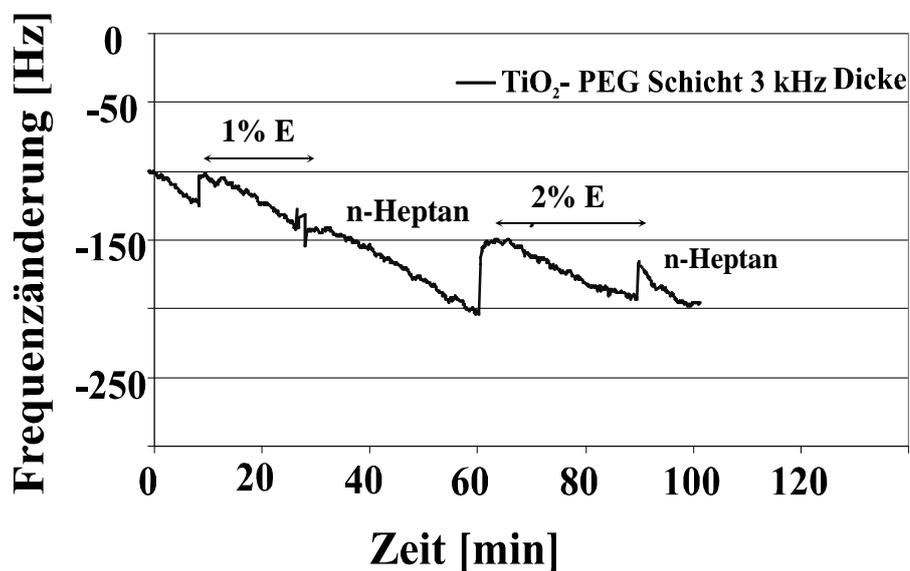


Abb. 43: 10 MHz QMB, TiO₂, geprägt mit 20 % PEG und 10% Caprinsäure, bei 160°C zwei Std. getempert, gewaschen mit Toluol, Analyt - Ethanol in Heptan, zweite Messung, im Becherglas

Zur Erhöhung der Porosität wurde ein Polyglykol (Merck 200) hinzugefügt. Aufgrund der großen Hydrophilie gibt es keine Probleme bei der Durchführung des Sol/Gel Prozesses. Zusätzlich kann diese Substanz die Bildung von Rissen beim Trocknungsprozess minimieren und eine gewisse Vernetzung bedingen. Bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff können diese Substanzen durch Oxidation, Cracken und Verdampfen entfernt werden. Der Vorteil durch Hinzufügen dieses Glykols ist in der Bildung von Poren zu sehen, wodurch die Diffusion des Analyten erleichtert wird.

Die Messungen wurden in diesem Fall im Becherglas durchgeführt und die Quarze mit den kontaktierten Drähten beweglich aufgehängt. So ist sichergestellt, dass durch Quellvorgänge kein Druck auf die Plättchen ausgeübt wird, der rein physikalisch bedingte Frequenzverschiebungen bedingt. In Abb. 42 und 43 sind die Sensorantworten von Heptan/Ethanolgemischen von 1% bis 5% Ethanolanteilen aufgezeigt. In Abb. 42 sind vorwiegend Frequenzerniedrigungen und somit ein Sauerbrey-Verhalten zu beobachten. Ein auffälliges Verhalten ist darin zu sehen, dass mit zunehmendem Ethanol die Sensorantworten immer geringer werden. Dies deutet auf einen gegenläufigen Effekt hin, der zu einer Frequenzverminderung führt. Dies wird durch die zweite Messung (Abb. 43) mit der gleichen Schicht bestätigt, denn

hier werden nur Sensorantworten beobachtet, die dem Antisauerbrey-Verhalten entsprechen. Selbst bei der geringen Zugabe von 1% Ethanol erzielt man eine Frequenzerhöhung. Dies weist auf eine Modifizierung der mechanischen Eigenschaften des keramischen Materials hin. Offenbar verhält es sich dann nicht mehr als rigider Festkörper.

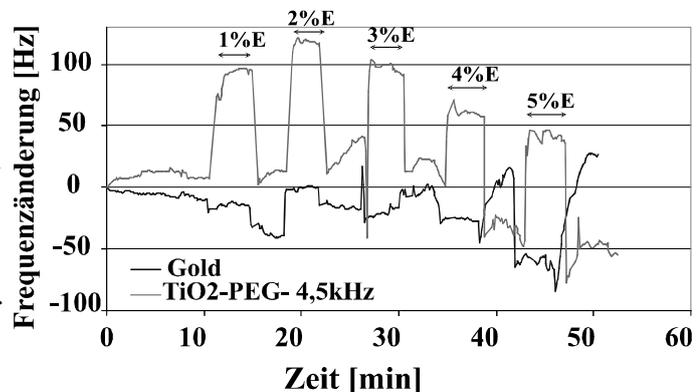


Abb. 44: 10 MHz QMB, TiO₂ geprägt mit 20% PEG und 10% Caprinsäure, bei 220°C über 2 Std. getempert, mit Toluol gewaschen, Analyt - Ethanol/Heptan, Messung im Becherglas

Diese Interpretation kann durch Messungen an einer bei 220°C getemperten Schicht unterstützt werden. Dieser Effekt ist trotz der höheren Temperatur zu beobachten. Trotz der größeren Dicke verhält sich das Material nicht rigide und neigt zu Bewegungsabläufen, die zu Frequenzerhöhungen führen (Abb. 44).

In Abb. 45 ist das IR-Spektrum von TiO_2 , das mit 10 % Caprinsäure geprägt und mit dem Porogen PEG (20%) behandelt wurde zu sehen. Nach der entsprechenden Temperaturbehandlung konnten die organischen Beimengungen praktisch nicht mehr nachgewiesen werden. Das Material zeigt aber nach Abb. 46 eine Wiederaufnahme des Templats nach kurzzeitiger Behandlung mit einer 5%

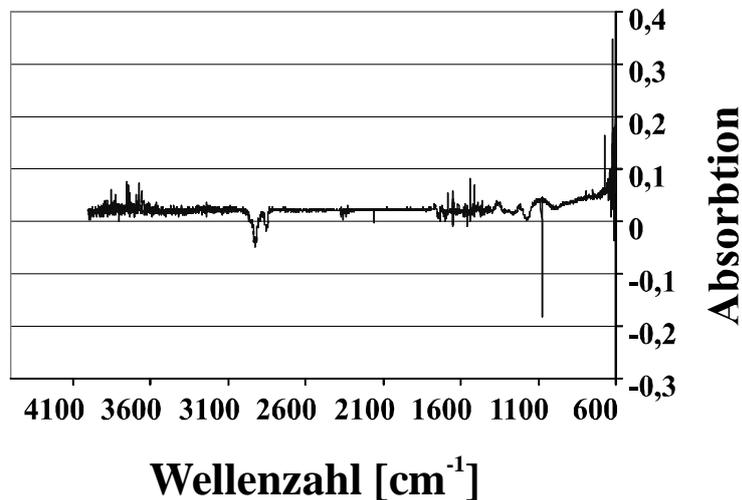


Abb. 45: FT-IR ZnSe-ATR-Zelle, TiO_2 geprägt mit 10% Caprinsäure und 20% PEG, 2 Std bei 200°C getempert

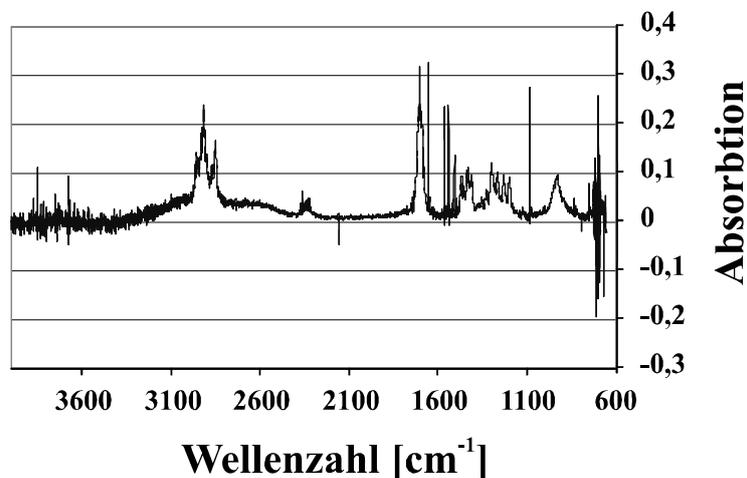
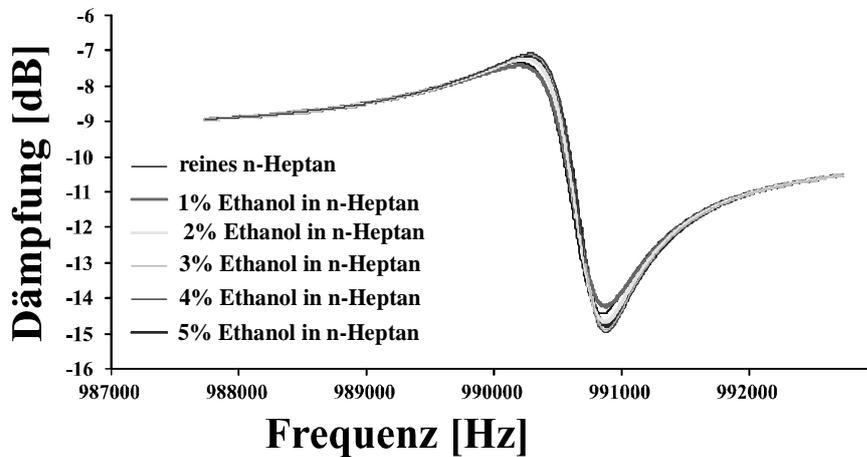


Abb. 46: FT-IR ZnSe-ATR-Zelle, TiO_2 gemäß Abb. 45, mit 5% Caprinsäure in n-Heptan behandelt

Lösung von Caprinsäure in Heptan. Oberflächlich gebundene Caprinsäure wird mit Heptan abgewaschen. So ist die Reversibilität des Materials für die Aufnahme von Carbonsäuren eindeutig bewiesen.

In den vier Abbildungen von Abb. 47 bis Abb. 50 sind die Dämpfungsspektren von TiO_2 unter unterschiedlichen Bedingungen zu sehen. In Abb. 47 wurde mit 1% Caprinsäure geprägt und in reinem Heptan unter der Zugabe von 1 bis 5% Ethanol das Dämpfungsspektrum vermessen. Es zeigt sich der erstaunliche Effekt, dass



tendenziell mit Zugabe von Ethanol die serielle Resonanzfrequenz nach höheren Werten verschoben wird. Zusätzlich ist äußerst bemerkenswert, dass die Ethanolzugabe

Abb. 47: Dämpfungsspektrum mit Netzwerkanalysator, TiO_2 geprägt mit 1% Caprinsäure, über 2 Std. bei 160°C getempert

abnimmt. Beim Vorliegen rein physikalischer Effekte sollte man die Viskositätsphänomene als wesentlich erachten. So wäre eine Frequerniedrigung zu erwarten, denn Ethanol zeigt stärkere intermolekulare Wechselwirkungen als reines

Heptan. Analoge Interpretationen können auch bei Abb. 48 erfolgen. Eine Erklärung ist in den geänderten Materialeigenschaften des TiO_2 zu sehen, das nicht mehr als rein rigides Material zu betrachten ist.

Die Ergebnisse sind im Einklang mit Messungen mit der Oszillatorschaltung, wo auch Frequenzerhöhungen beobachtet wurden.

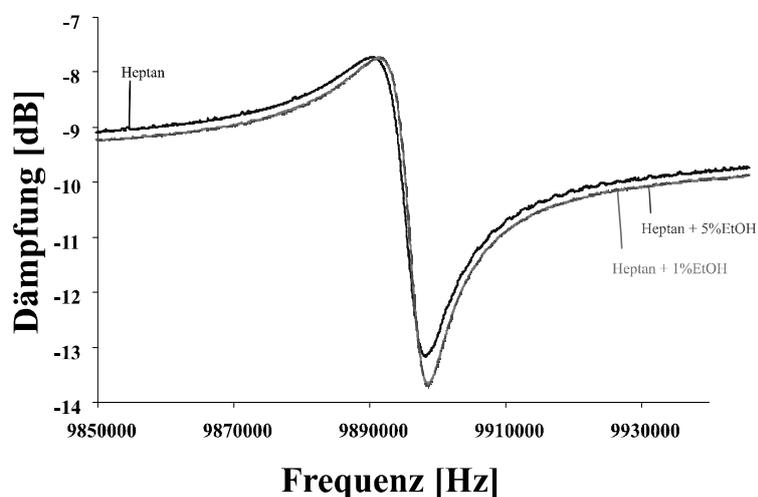


Abb. 48: Dämpfungsspektrum mit Netzwerkanalysator, TiO_2 geprägt mit 3% Caprinsäure, über 2 Std. bei 160°C getempert

Beim Oszillator ist nur das Problem, dass in ungewöhnlichen Fällen anormale Phänomene durch Phasenprobleme auftreten können.

Eine ähnliches Verhalten ist bei Aufnahme der Dämpfungsspektren bei Zugabe von Ethanol bei einer 5% Prägung zu beobachten (Abb. 49). Bei 1 und 5% Ethanol

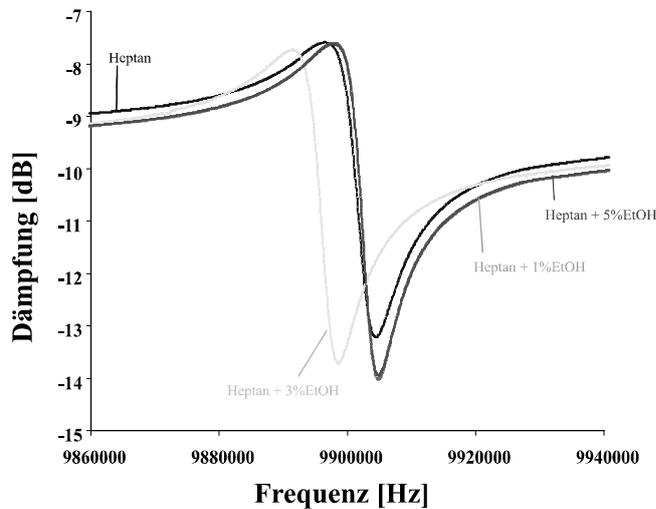


Abb. 49: Dämpfungsspektrum mit Netzwerkanalysator, TiO₂ geprägt mit 5% Caprinsäure, über 2 Std. bei 160°C getempert

ist wieder eine Verschiebung der seriellen Resonanz nach höheren Frequenzen zu beobachten. Eine Ausnahme ist die gelbe Kurve mit 3 % Ethanolzugabe, die als "Ausreißer" zu betrachten ist. Es könnte eine ungenügende Kontaktierung erfolgt sein, so dass ein höherer Ohmscher Übergangswiderstand vorliegt, der auch zu einer erhöhten Dämpfung führt. Ein völlig anderes Verhalten wird jedoch bei 10 % Caprinsäure als Prägemolekül beobachtet (Abb. 50).

Hier ändert sich über einen weiten Bereich der Ethanolvariation das Dämpfungsspektrum praktisch kaum. Ein Grund könnte in der größeren Zahl der generierten Hohlräume und deren Größe zu sehen und das Ethanol hierin ähnlich sich wie die reine Phase verhält. So werden keine beträchtlichen Veränderungen bezüglich der Materialeigenschaften der TiO₂ Schichten bedingt.

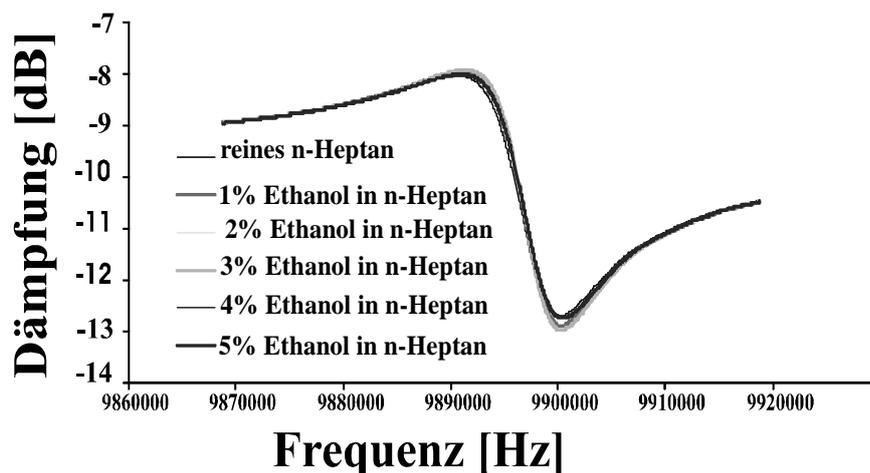


Abb. 50: Dämpfungsspektrum mit Netzwerkanalysator, TiO₂ geprägt mit 10% Caprinsäure, über 2 Std. bei 160°C getempert

7.3.2 Polyurethanschichten:

Nachdem die Eignung von TiO_2 Sol/Gel untersucht wurde sollen organische Polymere, z.B. Polyurethanschichten, herangezogen werden. Um wiederum etwaige Einflüsse bezüglich der Quellung von Kunststoffen zu vermeiden erwies es sich als sinnvoll die Quarze mit Hilfe der Kontaktdrähte in der Lösung aufzuhängen. Zuerst wurde das Verhalten von nackten Goldelektroden in Lösung studiert. Wie man aus Abb. 51 ersieht wird die Resonanzfrequenz der Quarze

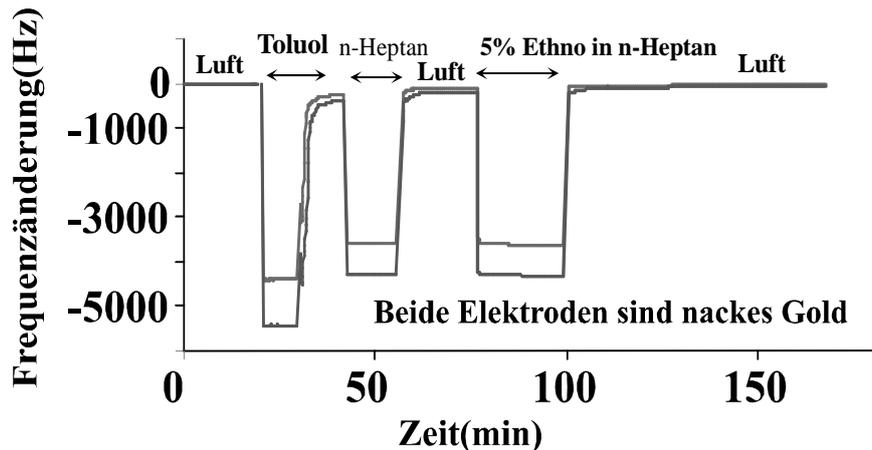


Abb. 51: 10 MHz Dualquarz, unbeschichtet, Sensorantwort auf Luft und Lösungsmittel

durch die kondensierte Phase um ca. 4 - 5 kHz erniedrigt. Beim Übergang von Luft in Flüssigkeit und wieder zurück in die Gasphase wird volle Reversibilität beobachtet. Deutlich ist der Unterschied zwischen dem Lösungsmittel Toluol und Heptan zu sehen. Offenbar führt Toluol mit der größeren Dichte zu einem höheren Frequenzhub als Heptan.

7.3.2.1 Synthese und Eigenschaften von Polyurethan:

Polyurethan entsteht aus einer Polyadditionsreaktion von Diolen oder Aminen mit Isocyanaten. Bevorzugt man eine langsame Reaktion so sind Diole vorzuziehen, denn aliphatische Amine reagieren praktisch momentan. Die Gruppierung -NH-CO-O- ist für diese Kunststoffe charakteristisch. Die Farbe dieser Materialien liegt zwischen leicht gelb und weiß. Polyurethan weist auch beträchtliche Beständigkeit gegen Öle, Fette und Lösungsmitteln sowie Verwitterung und Mikroben auf. Zudem kann dieses Polymer in einem beträchtlichen Temperaturbereich eingesetzt werden.

Ein in der Arbeitsgruppe bewährtes Polyurethan besteht aus 23,4 % w/w Bisphenol A, 48,6 % w/w DPDI (4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan mit 30% tris-Komponente) und 28 % w/w Phloroglucin. Hierzu werden 46,8mg Bisphenol A mit 56 mg Phloroglucinol als Vernetzer und 97,2 mg DPDI gut gemischt, in ca. 200 μ L THF gelöst, und 10-15 μ L Pyridin als Katalysator hinzugefügt. Das Templat, 10% Ethanol, wird dann beigemischt und die Mischung bei 70°C für etwa 30 Minuten bis zum Gelpunkt erhitzt. Die Zugabe von THF führt dann zu einer geeigneten Viskosität, die im "spin-off" Prozess die gewünschten Schichtdicken liefert.

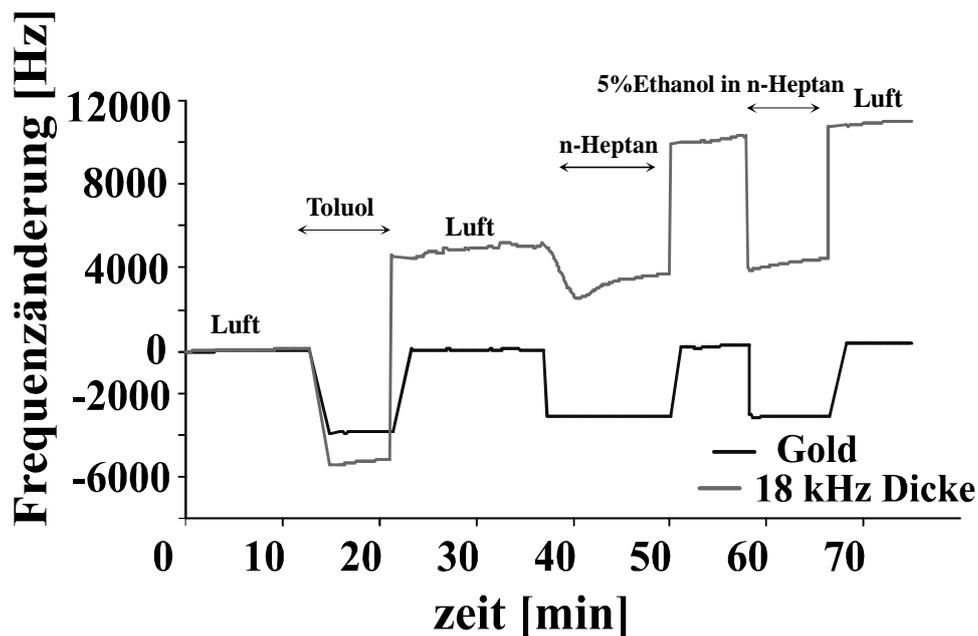


Abb. 52: 10 MHz QMB, Quarz freihängend an Kontaktdrähten, unbeschichtete und mit Polyurethan beschichtete Elektroden

Beim Eintauchen des Quarzes in Toluol wird wiederum eine Frequenzerniedrigung von ca. 5,5 kHz beobachtet. Nach einer Waschperiode mit Toluol werden offenbar beträchtliche Mengen von Oligomeren von der Elektrode durch Toluol und anschließend auch durch Heptan ausgewaschen. Das Gemisch Heptan/Ethanol verhält sich dann nahezu reversibel. Offenbar sind in den ersten Waschsritten die nicht vernetzten Anteile des Polymers herausgelöst worden und anschließend wird eine relative Beständigkeit erzielt.

7.3.3.2 AFM Bilder von Polyurethan

Es wurden in das hergestellte Polyurethan mit einem scharfen Skalpell Kratzer eingefügt. Zur Erzielung realistischer Bedingungen und Vergleich zur Massen-

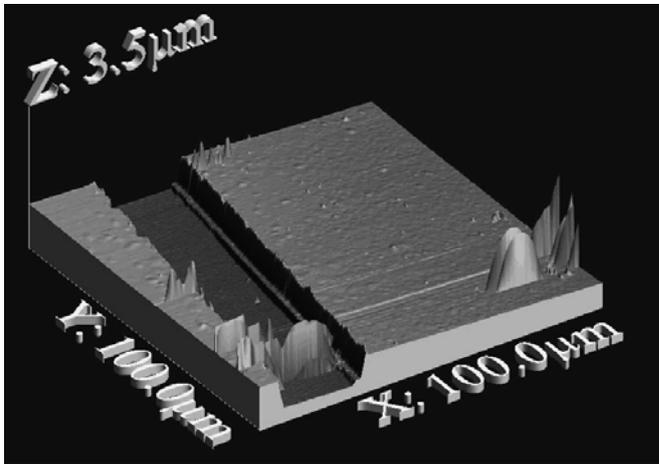


Abb. 53: Unbehandeltes Polyurethan auf einen Schwingquarz, Isocyanat/Bisphenol A/Phloroglucinol, Höhe des Kratzers: 827 nm

bestimmung über die Frequenzantwort wurde dies auf den Goldelektroden eines Schwingquarzes durchgeführt. In Abb. 53 ist eine derartige Kerbe mit dem frisch bereiten Polyurethan zu sehen. Die Tiefe des Kratzers ist 827 nm. Diese Schicht wurde einige Minuten mit Toluol behandelt und anschließend in n-Heptan eingetaucht. Der Grund hierfür war, möglichst die gleichen realistischen Bedingungen wie bei den

Schwingquarzmessungen sicherzustellen. Deshalb wurde zuerst Toluol angewendet und dann das Heptan/Ethanol Gemisch mit 5 Volumenprozent an Ethanol. Das Ergebnis der Behandlung ist in

Abb. 54 zu sehen. Es ist ein beträchtlicher Teil der Schicht abgetragen worden. Es müssen daher Strategien entwickelt werden, die zu einer verbesserten Unlöslichkeit führen. Dies kann durch Verlängerung der Ketten geschehen, besonders aber durch deren Quervernetzung. Hierfür sollte auch Polyvinylphenol von Vorteil sein, da so die unterschiedlichen Oligomere miteinander verknüpft werden.

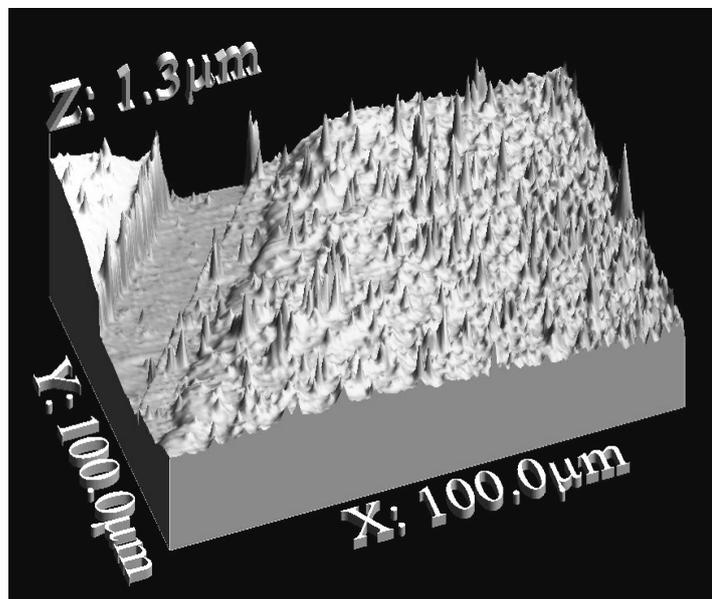


Abb. 54: Polyurethan, Isocyanat/Bisphenol A/Phloroglucinol, Höhe des Kratzers 431 nm nach Spülung mit Toluol und danach mit Heptan/Ethanol

7.3.2.3 Optimierung des Polyurethans:

Zur Verbesserung und Optimierung der Polyurethanzusammensetzung wurde zuerst die Menge des Vernetzers variiert, in diesem Fall Phloroglucin. Über die Zusammensetzung des Polyurethans, 48,6 % w/w DPDI, 23,4 % w/w Bisphenol A und 33,6 % w/w Phloroglucin wurde versucht die Löslichkeit des Polymers zu

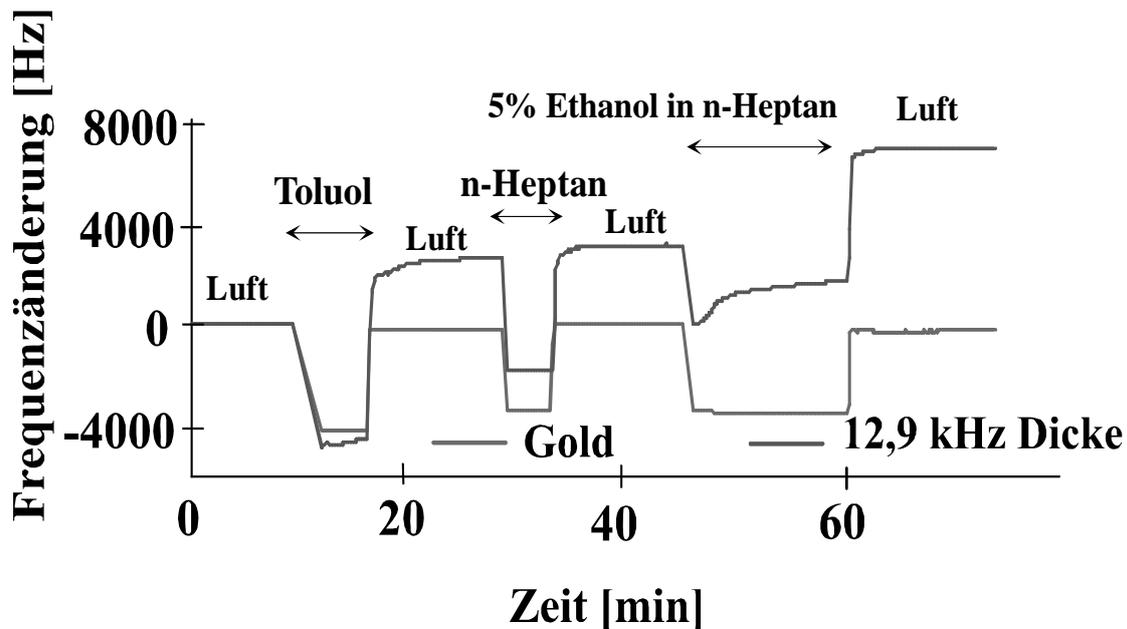


Abb. 55: 10 MHz QMB, Polyurethan als Schicht: 48,6 % w/w DPDI, 23,4 % w/w Bisphenol A, 33,6 % w/w Phloroglucin, Messung im Becherglas

reduzieren. Konkret wurden 46,8mg Bisphenol A, 67,2 mg Phloroglucin und 97,2 mg DPDI gut vermischt, wobei alles in ca. 200 μ L THF gelöst wird. Die Zugabe von 10-15 μ L Pyridin dient über die basischen Eigenschaften als Initiator. Die Prägung erfolgt mit 10 % v/v Ethanol und anschließend wird die Mischung auf 70°C erhitzt, bis sie nach etwa 30 Minuten viskos wird. In Abb. 55 sind die einzelnen Waschvorgänge mit Toluol, n-Heptan und Heptan/Ethanol zu sehen. Es konnte eine beträchtliche Verbesserung zu den vorhergehenden Messungen erzielt werden.

In Abb. 56 sind die Ergebnisse unter Zugabe von Polyvinylphenol zu sehen. Als zusätzlicher Vernetzer wurde Phloroglucin hinzugefügt (entspricht 4,4 mg auf gesamte Menge 100 mg, eine Mischung von DPDI / PVP mit dem Molverhältnis 1 zu 3, entspricht 41mg von DPDI und 59mg PVP). Die geringe Menge von Diaminobenzophenon hat den Sinn nicht abreagierte Isocyanatgruppen zu binden. Ansonsten könnte eine irreversible Reaktion mit Ethanol stattfinden, die zu einer

Frequenzerniedrigung führt und nach einem Waschvorgang der vorherige Wert sich nicht wieder einstellt. Aminoverbindungen sind für eine derartige Aufgabe sehr geeignet, da sie mit Isocyanaten sehr rasch reagieren. Gegenüber den bereits erfolgten Messungen konnte eine ausgezeichnete Reversibilität erzielt werden. Die

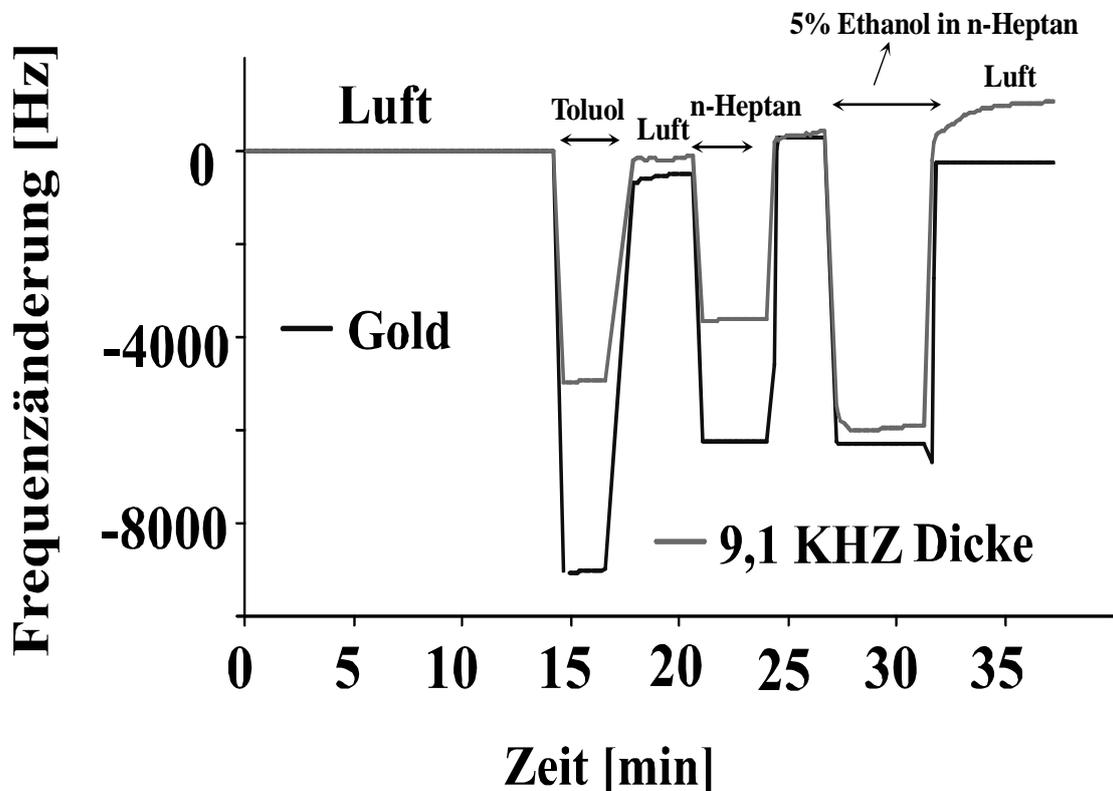


Abb. 56: 10 MHz QMB, Polyurethan als Schicht: DPDI / Phloroglucin / PVP: 1 : 5 : 3 Molverhältnis, 12,5 % w/w Diphenylmethan (Porogen), 2 % w/w p,p'-diaminobenzophenon, Messung im Becherglas

Beschichtung ist gegenüber den verwendeten Lösungsmitteln sehr beständig und es können damit auch Langzeitversuche durchgeführt werden. Erstaunlich ist insbesondere die Resistenz zu Toluol. Trotz der aromatischen Gruppierungen, die den aromatischen Lösungsmitteln angepasst sind, wird die Löslichkeit des Polymers drastisch verringert. Zur Vermeidung von störenden Quellvorgängen wurde wieder im Becherglas gearbeitet und die Quarzplättchen mit den Elektrodendrähten aufgehängt. So konnte gezeigt werden, dass Optimierungen, die allerdings auch noch weitergeführt werden können zu einer drastischen Verbesserung der Materialeigenschaften führt. So können realistische Untersuchungen am interessierenden System durchgeführt werden.

7.3.2.4 Querempfindlichkeiten zu Additiven, Degradationsprodukten und Verunreinigungen:

In Abb. 57 wird die Zugabe von Ethanol zum n-Heptan im Bereich von 1 bis 5% variiert. Wie man sieht ist der Sensor bis ca. 2% im linearen Ansprechbereich und

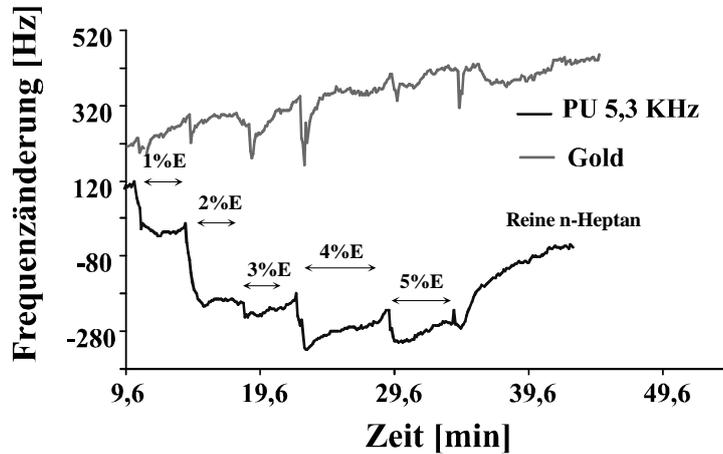


Abb. 57: 10 MHz QMB, Polyurethan als Schicht: DPDI 48,6 w/w %, BPA 23,4 w/w %, Phloroglucin 28 w/w %, Messung in Doppelzelle, jeweils Zugabe einer neuen Heptan/Ethanol Mischung

anschließend können partiell Sättigungseffekte beobachtet werden. Weiterhin ist die Querempfindlichkeit zur Feuchte und Zusatzstoffen zum Benzin von Interesse.

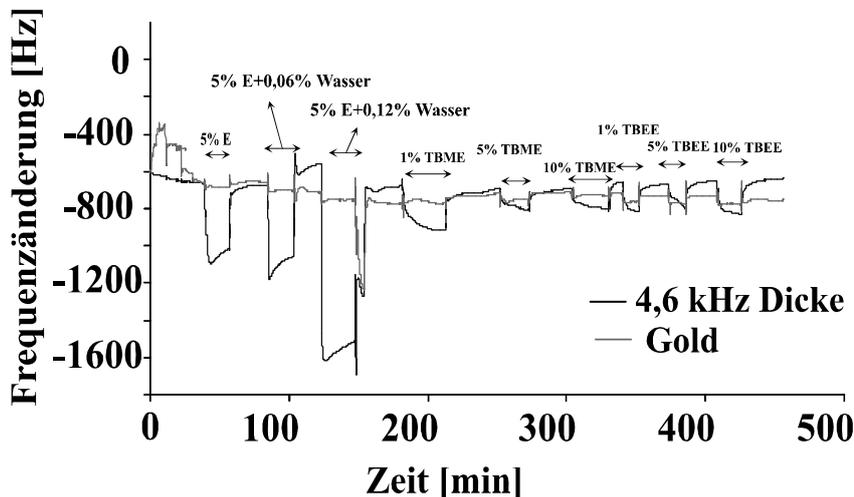


Abb. 58: 10 MHz QMB, Polyurethan als Schicht: DPDI 48,6 w/w %, BPA 23,4 w/w %, Phloroglucin 28 w/w %, Messung in Doppelzelle

In Abb. 58 und Abb. 59 zeigt es sich, dass lösliche Wasserspuren keinen Einfluss

aufweisen. Die Zugabe von Ethanol generiert eine geringfügige Löslichkeit von Feuchte, unter diesen Bedingungen 0,12 %. Bei höheren Konzentrationen von Feuchte würde eine Phasentrennung erfolgen und sich keine Konzentrationsabhängigkeit für das chemische Potential des Wassergehalts ergeben. So zeigt dann

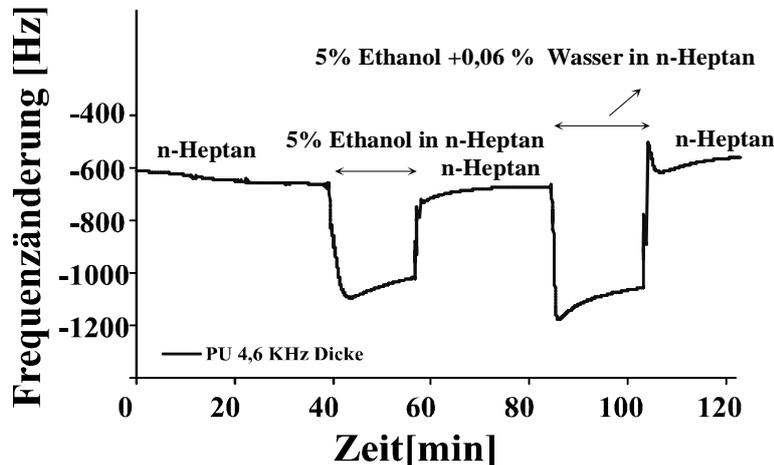


Abb. 59: 10 MHz QMB, Polyurethan als Schicht: DPDI 48,6 w/w %, BPA 23,4 w/w %, Phloroglucin 28 w/w %, Messung in Doppelzelle

das Sensorsignal bei höheren Wassergehalten keine Zunahme an.

Von besonderem Interesse sind insbesondere Tertiärbutylmethylether (TBME) und Tertiärbuthylethylether (TBEE), die als Antiklopfmittel fungieren. Früher benutzte man zu diesem Zweck Bleitetraethyl. Dies führte jedoch über die Kontaminationen im Straßenbereich zu tiefgehenden Umweltproblemen. Weiterhin muss das Blei aus dem Benzin entfernt werden, ansonsten würde es den Katalysator vergiften. Ein Bleifilm würde das Platin bedecken und so dessen katalytische Effizienz stark heruntersetzen, bzw. vollständig eliminieren. Eine Lösung des Problems sind rein organische Radikale, die keinen anorganischen "Precursor" oder Spaltprodukte verursachen, wie etwa das Bleitetraethyl. Die Ether TBME und TBEE können thermisch gespalten werden und es werden so relativ langlebige Tertiärbutylradikale gebildet. So resultiert eine genügend hohe Konzentration von Radikalen, um mit den meist radikalischen Oxidationsprodukten zu reagieren. Auf diese Weise wird die spontane Zündung verhindert und die Explosion des Benzin/-Luftgemisches nur durch den Zündfunken der Zündkerze bedingt, wenn der Kolben seine höchste Position eingenommen hat. Die Zusätze von TBME und

TBEE sind wesentlich geringer als die geplanten Ethanolzugaben. Es resultieren aus der Zugabe dieses Antiklopfmittels bezüglich des realen Ethanolgehalts keine wesentlichen Querempfindlichkeiten (Abb. 58).

In Abb. 60 sind Querempfindlichkeiten bezüglich Essigsäure und NaCl zu sehen.

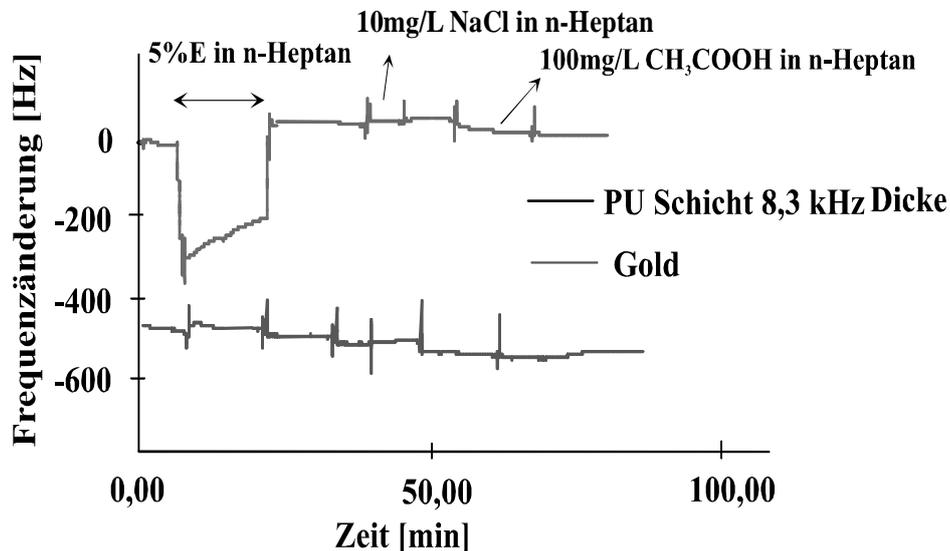


Abb. 60: 10 MHz QMB, Polyurethan als Schicht: DPDI 48,6 w/w %, BPA 23,4 w/w %, Phloroglucin 28 w/w %, Messung in Doppelzelle

Essigsäure ist naheliegenderweise von Interesse, da Ethanol zu Acetaldehyd und weiter zu Essigsäure oxidiert werden kann. Im Rahmen der Zubehörlieferanten von KFZ-Komponenten (z.B. Bosch) wird als obere Grenze 100 mg/L empfohlen. Innerhalb dieser Grenzen konnten keine Querempfindlichkeiten entdeckt werden, da Essigsäure sich doch in der Polarität vom Ethanol wesentlich unterscheidet und zudem das Polymer mit Ethanol geprägt wurde. Querempfindlichkeiten durch Ionen, z. B. NaCl, sind nur teilweise durch die Schicht bedingt. Nur bei hohen Konzentrationen von -OH Gruppen und anderen Liganden wird ein Kation von der sensitiven Schicht extrahiert. Bei einwertigen Ionen wie Na^+ sind die Komplexbildungskonstanten weniger stark ausgeprägt und somit sind nur physikalische Effekte für etwaige Quereffekte verantwortlich. Hier ist insbesondere der Einfluss der Ionenstärke auf den Verlauf der Feldlinien der QMB-Elektroden zu berücksichtigen. Aus diesem Grund wird die Elektrode, die der Lösung zugewandt ist im Vergleich zur Gegenelektrode bezüglich des Durchmesser vergrößert [47]. Aus geometrischen Gründen wird so der Einfluss auf die Feldlinien vermindert. Änderungen in der Feldliniengeometrie würde anschaulich zu einer Variation der Kraft zwischen beiden Elektroden führen und auf diese Weise die effektive

Resonatorlänge verändern.

7.3.2.5 Anwendung höher vernetzter Polyurethane:

Die Verbesserung der Materialeigenschaften lässt sich insbesondere durch eine Erhöhung der Vernetzung durchführen. Als erste Modifikation wurde das klassische Polyurethan mit mehr Phloroglucin hergestellt:

Dazu wurden 23,4 w/w % Bisphenol A, 48,6 w/w % DPDI und 33,6 w/w % Phloroglucinol gut vermischt (46,8mg Bisphenol A, 67,2 mg Phloroglucinol, 97,2 mg DPDI) und das Ganze in ca. 200 μ L THF gelöst. Pyridin in der Menge von 10-15 μ L diente als Katalysator und 10% Ethanol fungierte als Prägelösung. Die Mischung wird bei 70°C für etwa 30 Minuten erhitzt bis der Gelpunkt erreicht ist. Die weitere Vernetzung erfolgte mit polymeren Polyvinylphenol:

Fünf Mol Phloroglucin (entspricht 4,4 mg auf die gesamte Menge 100mg) wird in eine Mischung von DPDI / PVP mit dem Molverhältniss 1 zu 3 (entspricht 41mg DPDI und 59mg PVP) zugegeben und w/w 10-15% Diphenylmethan als Porogen hinzugefügt. Nachdem die Mischung in THF (ca.200 μ L) gelöst ist, erhitzt man bei 70°C bis der Gelpunkt erreicht ist. Danach werden 1-2% Diaminobenzophenon als Amin dazugegeben, um noch eventuell freie Isocyanatgruppen abreagieren zu lassen.

Die Vorpolymerisate wurden mit "spin-off" Technik auf den Quarz aufgebracht, wobei 2000 bis 4000 rpm angewendet wurden, die zur gewünschten Schichtdicke führt. Differenzmessungen vor und nach der Beschichtung an Luft lassen leicht die Schichtdicken ermitteln, die meist zwischen 4 kHz und 8 kHz liegen.

Die getrockneten Schichten wurden bevor der Messung mit n-Heptan vorgewaschen, um die eventuelle Schichtverluste bei der Messung zu vermeiden. Eine weitere Strategie zur Reversibilität der Polyurethanschichten bestand darin die beschichteten Quarzplättchen eine Woche lang an der Luft aufzubewahren, damit die freien Isocyanatgruppen abreagieren. So erwartet man eine bessere Reversibilität, denn dann kann das Ethanol als Analyt mit dem Isocyanat nicht mehr reagieren und somit irreversibel von der Schicht gebunden werden.

Die Stabilisierung der Schichten, Erhöhung der Robustheit gegen Auswaschen von Oligomeren, wurde der Grad der Vernetzung erhöht. Dies kann beispielsweise mit dem trifunktionellen Phloroglucin oder durch Hinzufügen von reaktiven Polymeren, wie dem Polyvinylphenol erreicht werden. Auf diese Weise wird die Unlöslichkeit der Schicht erhöht. So lässt sich auch die Selektivität modifizieren, da die Ketten unbeweglicher werden und so die Hohlräume an Starrheit zunehmen

und die Geometrie der jeweiligen Cavität im Polymer an den Analyten angepasst wird. Im Vergleich zu den Ergebnissen in Abb. 57 wird dies von reaktiven Polymeren, wie dem Polyvinylphenol erreicht. In Abb. 61 ist eine verbesserte Grundlinie und Konzentrationsabhängigkeit erzielt. In Abb. 62 wurde Polyvinylphenol (PVP) hinzugegeben, um die einzelnen Oligomere durch eine

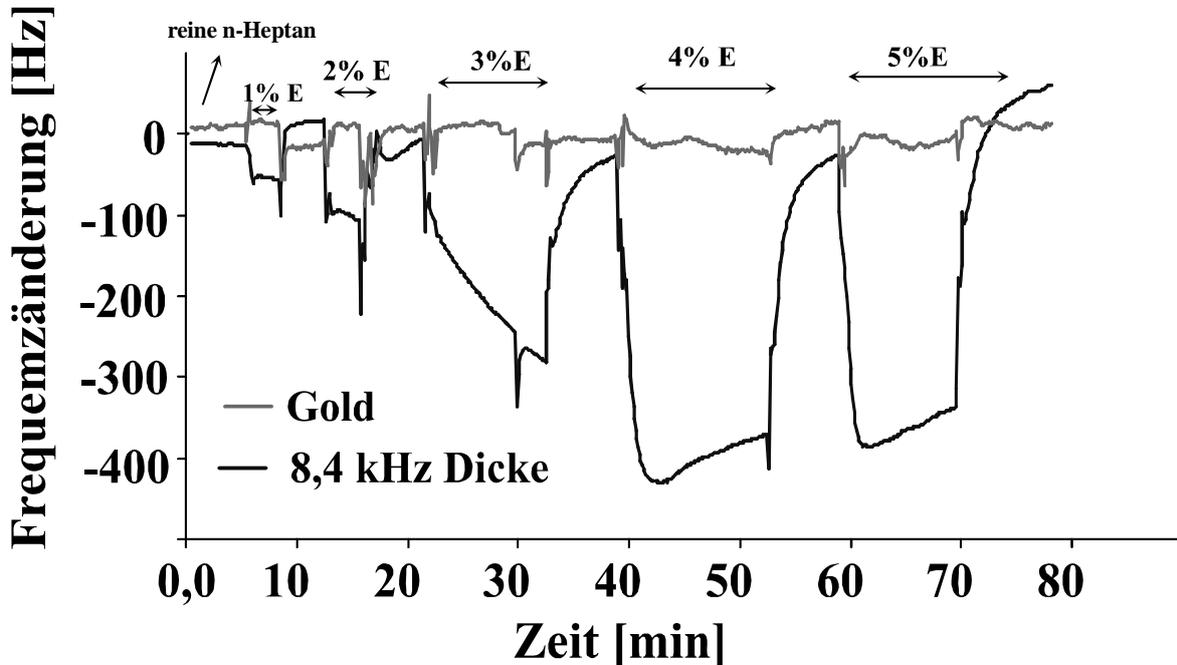


Abb. 61: 10 MHz QMB, Polyurethan als Schicht: DPDI 48,6 w/w % , BPA 23,4 w/w % , Phloroglucin 33,6 w/w % , Analyt Heptan/Ethanol Messung in Doppelzelle

Polymerkette zu vernetzen. Es ist eine doch recht gute Reversibilitäten zu beobachten. Die vorliegende Drift (Abb. 62, Abb. 63) ist nicht durch die fortschreitende Löslichkeit der Schicht bedingt, denn für die Referenzelektrode und die Messelektrode zeigt sich der gleiche Frequenztrend. Der Grund ist in Temperatureinflüssen zu sehen. Die Zellen sind nicht thermostatisiert und so können Temperaturvariationen, z.B. durch eine temporäre Sonneneinstrahlung, über die Änderung der Lösungsmittelviskosität, die Frequenzantwort verändern. Deshalb wird immer eine Dualanordnung der Elektrodenpaare auf dem selben Quarz herangezogen und durch eine Differenzbildung der einzelnen Sensorantworten im Messwerterfassungscomputer dieser Störeffekt eliminiert. Wesentlich jedoch ist die Verwendung des selben Quarzplättchens für die Mess- und die Referenzelektrode. Ansonsten würden geringe Unterschiede im Quarzschnitt zu einer ungenügenden Kompensation des Temperatureffekts führen.

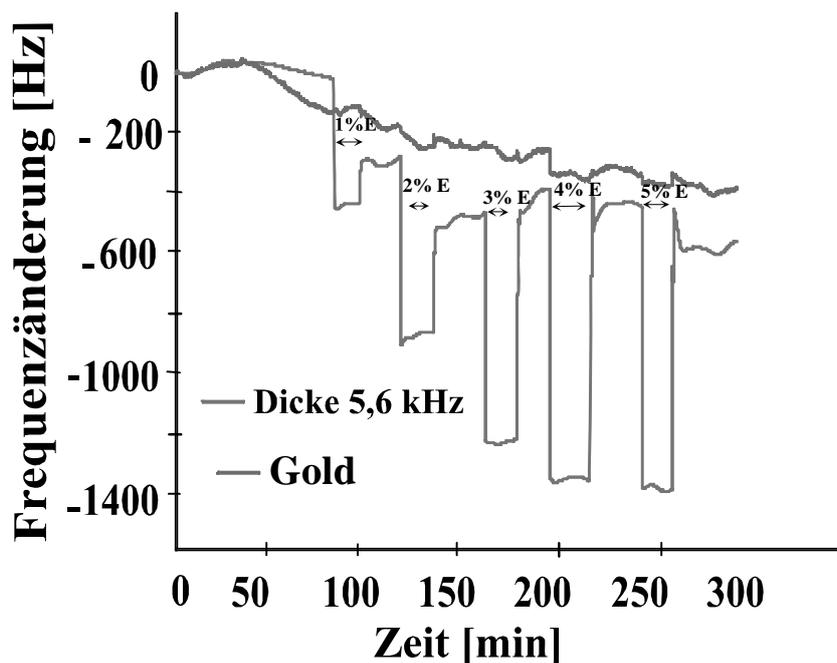


Abb. 62: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht: DPDI/PVP/Phloroglucin 1 : 3 : 5 molares Verhältnis, 12,5 w/w % Diphenylmethan und 2% Diaminobenzophenon, Messung in Doppelzelle, 1562 Hz Schichtverlust durch Waschen mit Toluol

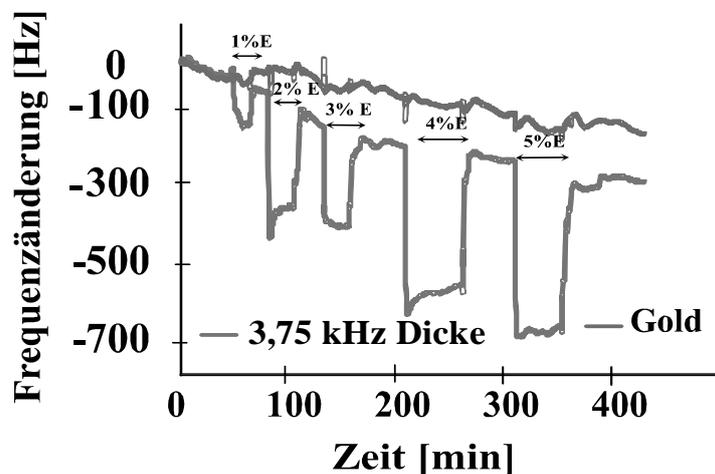


Abb. 63: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht: DPDI /PVP/Phloroglucinol 1 : 3 : 5 - molares Verhältnis, zusätzlich w/w 12,5% Diphenylmethan und 2% Diaminobenzophenon, Messung in Doppelzelle, eine Woche lang im Luft gealtert, um freie Isocyanatgruppen abreagieren zu lassen

Die Zugabe von Diphenylmethan hat den Grund Diffusionskanäle zu generieren. Das so genannte Porogen kann wieder herausgelöst werden und erleichtert bei Volumeneffekten das Eindringen des Analyten in die Schicht und führt so zu einer Erhöhung des Messeffekts. Dieses Porogen zeigt aufgrund der Phenylringe eine effiziente Wechselwirkung zu den benutzten Isocyanaten. Das Diaminobenzophenon kann mit nicht vollständig abreagierten Isocyanaten eine Kondensation eingehen und so werden diese reaktiven funktionellen Gruppierungen entfernt. Der Erfolg dieser Strategien ist aus Abb. 62 zu ersehen, da im im Vergleich zu Abb. 61 die Sensorantworten trotz einer geringeren Schichtdicke wesentlich höher ausfallen. Besonders ist auch die auch die hohe Reversibilität hervorzuheben. In Abb. 63 sind ähnliche Ergebnisse dargestellt. Nur hier erfolgte eine längere Lagerung der Sensorschicht an der Luft, um die langsamere Abreaktion noch vorhandener Isocyanatgruppen mit Luftfeuchte zu ermöglichen. So sind auch erfolgreiche Messungen durchzuführen. Ein deutlicher Unterschied ist aus Abb. 64 zu sehen, wo weder Diaminobenzophenon zugesetzt wurde noch die Sensorschicht einer längeren Lagerung unterzogen wurde. So wird eine gewisse Irreversibilität beobachtet da ein Teil des gebundenen Ethanol eingeschlossen bleibt.

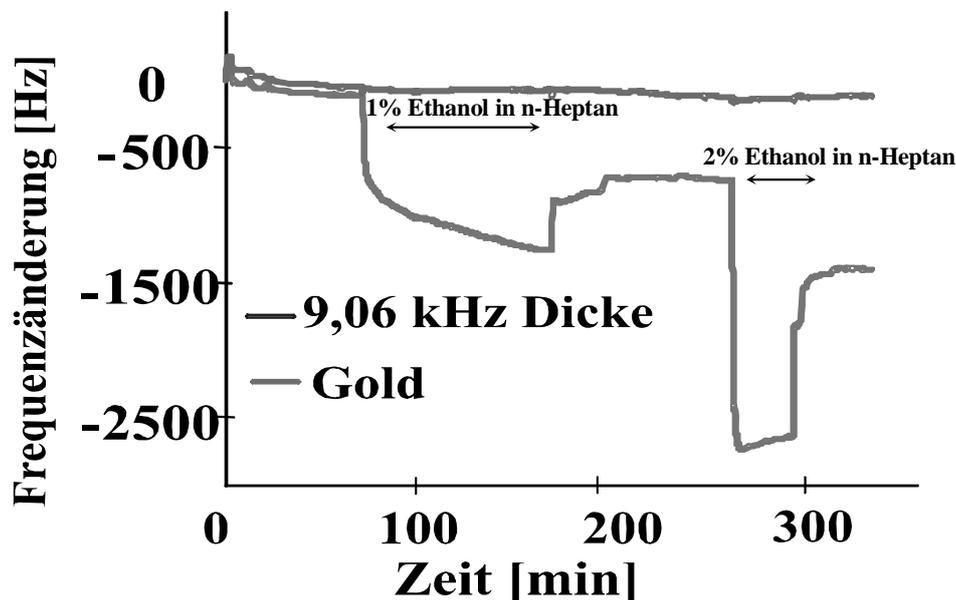


Abb. 64: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht: DPDI / PVP / Phloroglucin 1 : 2 : 3 molares Verhältnis, zusätzlich w/w 15% Diphenylmethan, ohne Zugabe von Diaminobenzophenon, Messung in Doppelzelle

7.3.2.6 Messungen an frei aufgehängten QMBs:

Die Messungen zur Detektion von Ethanol in Heptan, interessierende Querempfindlichkeiten von Additiven, Verunreinigungen und Degradationsprodukten in einer Plexiglaszelle sollen durch eine andere Anordnung überprüft werden. Es besteht die Gefahr, dass Kunststoffe, insbesondere Abdichtungen quellen und so über den piezoelektrischen Effekt zu einer Frequenzverschiebung führt. Auf diese Weise könnte eine Sensorantwort vorgetäuscht werden. Es wurden deshalb die Quarze mit den Kontaktdrähten in einem Becherglas aufgehängt. Zur thermischen Isolierung wurde es mit einem Styroporblock umgeben. In Abb. 65 ist mit dieser Methodik die Detektion von Ethanol in Heptan aufgezeigt. Es wurde eine ausgezeichnete Reversibilität erzielt und keine nennenswerte Menge an Oligomeren aus der Schicht herausgelöst. Bei jeder Messung wurden die Lösungen im

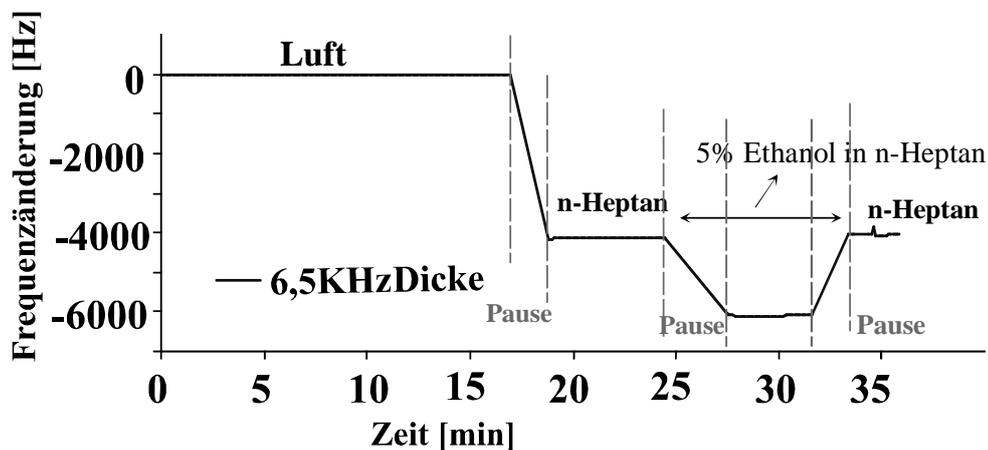


Abb. 65: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht: DPDI / PVP / Phloroglucinol 1 : 3 : 5 molares Verhältnis, zusätzlich w/w 2% Diaminobenzophenon und w/w 12,5% Diphenylmethan, Messung im Becherglas

Becherglas ausgetauscht und nach wenigen Minuten konnte die nächste Messung gestartet werden. Dieser Zeitraum zum Wechsel der Lösung wurde übersichtlicher Weise mit einer geraden Linie verbunden. In den Abbildungen 66 bis 68 sind wiederum die praktisch vernachlässigbaren Quereinflüsse durch die Zugabe von NaCl zu sehen. Das gleiche gilt für die Zugabe von Essigsäure gemäß der Abbildungen 68 und 69. Es schließen sich erneute Untersuchungen der Additive TBME und TMBEE an, die als Antiklopfmittel eingesetzt werden. Bei den Messungen im Becherglas konnten die vorherigen Ergebnisse in der Messzelle bestätigt werden (Abb. 70 - 74).

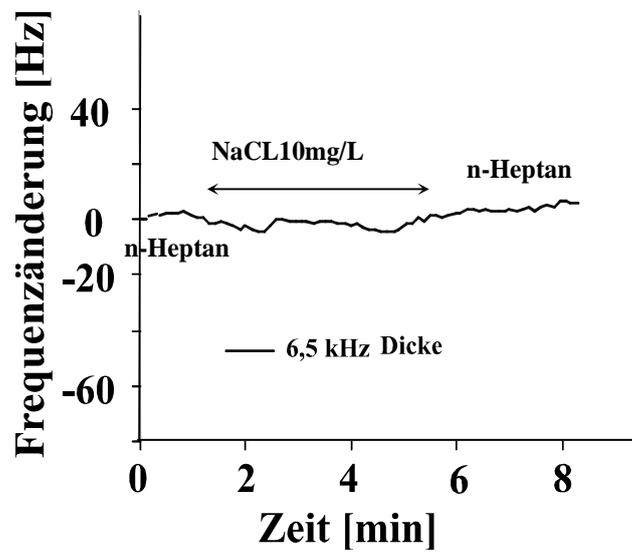


Abb. 66: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht: DPDI / PVP / Phloroglucin 1 : 3 : 5 molares Verhältnis, zusätzlich w/w 2% Diaminobenzophenon und w/w 12,5 % Diphenylmethan. Messung im Becherglas, Querempfindlichkeit zu NaCl

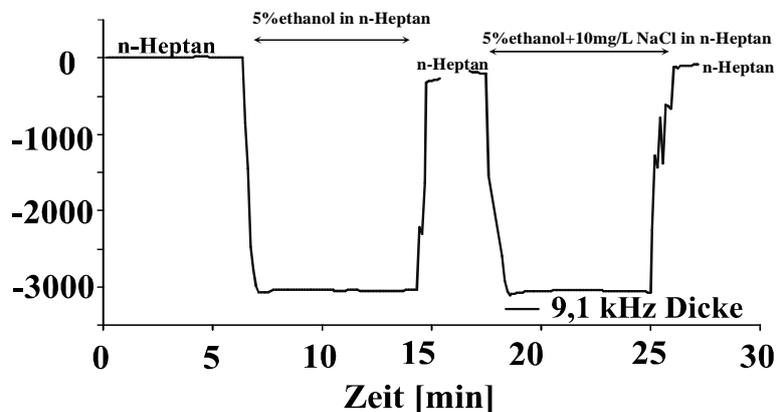


Abb. 67: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht: DPDI / PVP / Phloroglucin 1 : 3 : 5 molares Verhältnis, zusätzlich w/w 12,5% Diphenylmethan und w/w 2% Diaminobenzophenon, Messung im Becherglas, NaCl Querempfindlichkeit

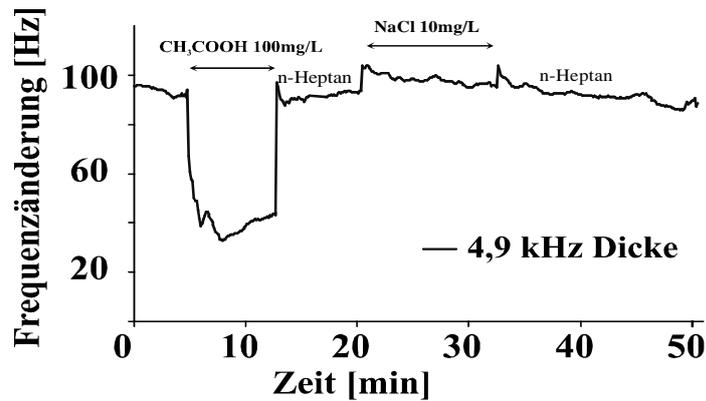


Abb. 68: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht, DPDI / PVP / Phloroglucin 1 : 3 : 5 als molares Verhältnis, zusätzlich w/w 12,5% Diphenylmethan und w/w 2% Diaminobenzophenon, Messung im Becherglas, Querempfindlichkeiten durch NaCl und Essigsäure

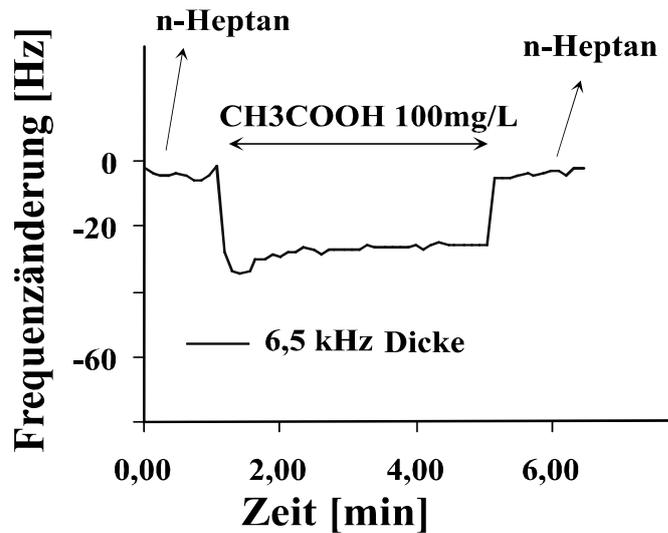


Abb. 69: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht: DPDI / PVP / Phloroglucin 1 : 3 : 5 molares Verhältnis, zusätzlich w/w 12,5% Diphenylmethan und w/w 2% Diaminobenzophenon, Messung im Becherglas, Querempfindlichkeit von Essigsäure

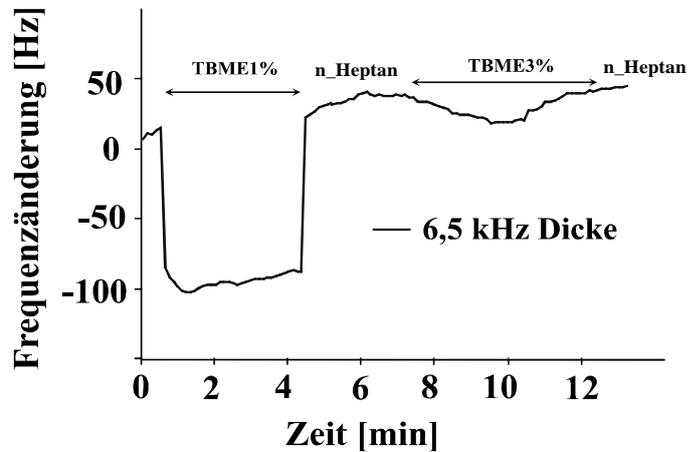


Abb. 70: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht: DPDI / PVP / Phloroglucin 1 : 3 : 5 molares Verhältnis, zusätzlich w/w 2% Diaminobenzophenon und 12,5 w/w % Diphenylmethan, Messung im Becherglas, Querempfindlichkeit durch Additiv TBME

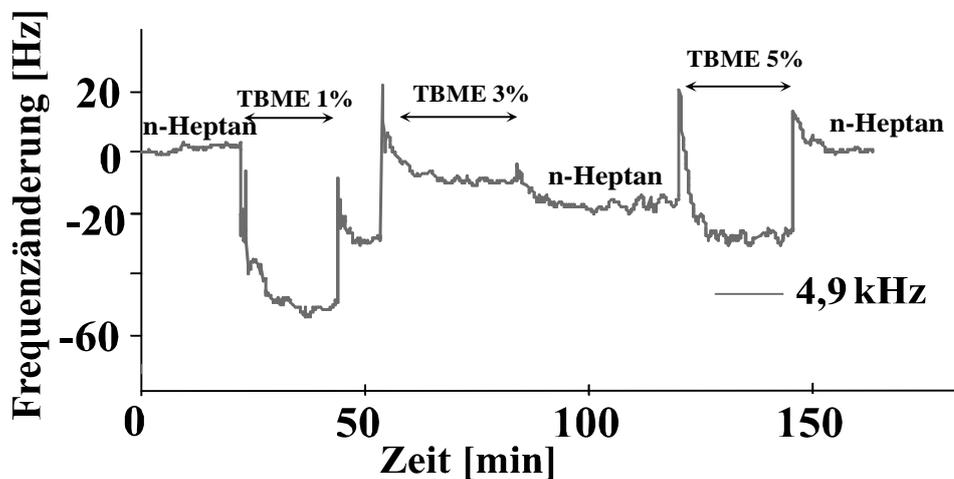


Abb. 71: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht, DPDI / PVP / Phloroglucin 1 : 3 : 5 als molares Verhältnis, zusätzlich w/w 12,5% Diphenylmethan und w/w 2% Diaminobenzophenon, Messung im Becherglas, Querempfindlichkeit durch Additiv TBME

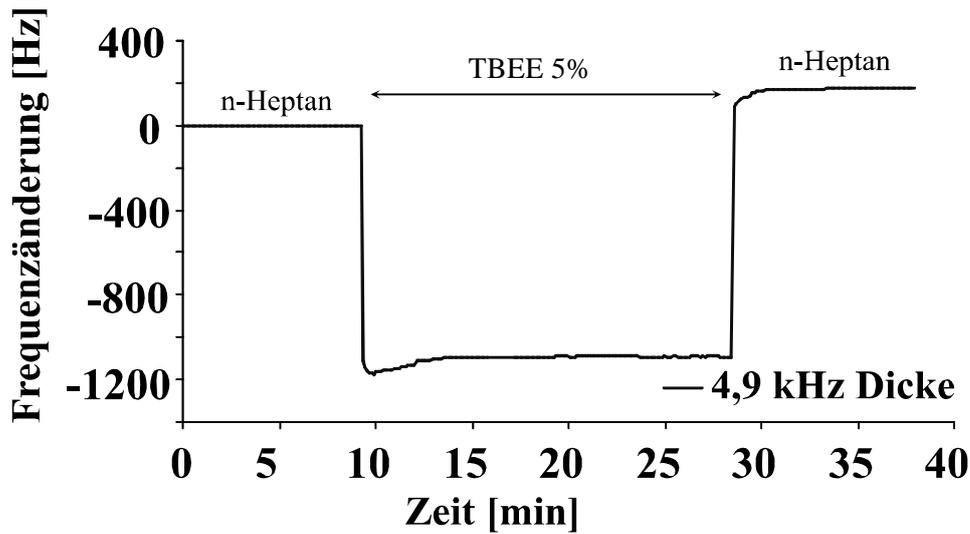


Abb. 72: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht, DPDI / PVP / Phloroglucin 1 : 3 : 5 als molares Verhältnis, zusätzlich w/w 12,5% Diphenylmethan und 2% Diaminobenzophenon, Messung im Becherglas, Querempfindlichkeit durch Additiv TBEE

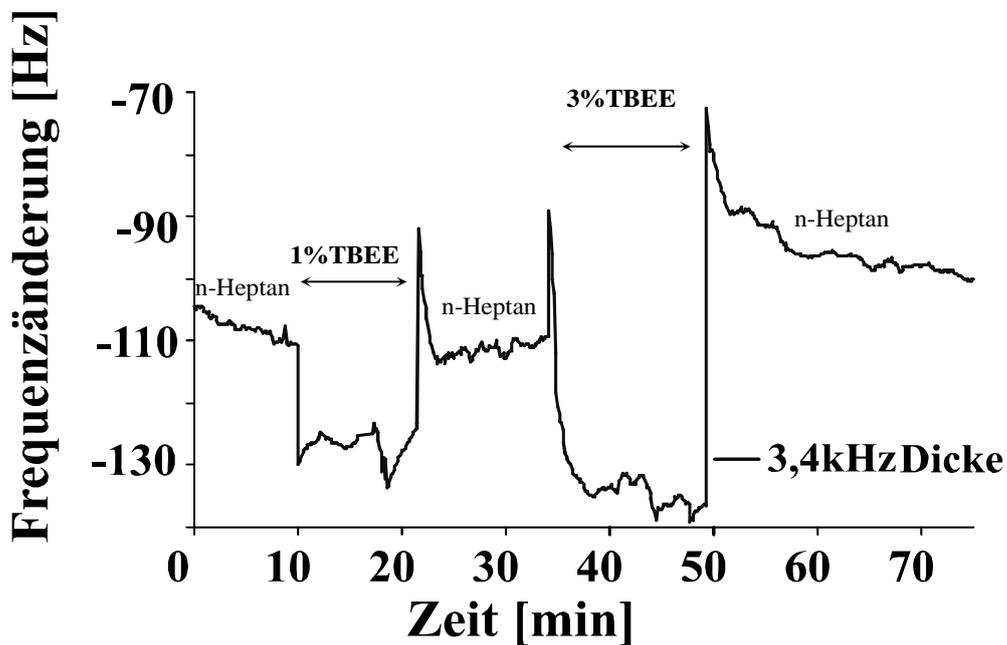


Abb. 73: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht, DPDI / PVP / Phloroglucin 1 : 3 : 5 als molares Verhältnis, zusätzlich w/w 12,5% Diphenylmethan und w/w 2% Diaminobenzophenon, Messung im Becherglas, Querempfindlichkeit durch Additiv TBEE

Generell sind die Quereinflüsse der Additive TBME und TBEE gegenüber der Zugabe von Ethanol vernachlässigbar, denn die Zusätze werden nur in sehr geringem Ausmaß zugegeben. Wie z.B. aus Abb. 74 zu ersehen ist nimmt erwartungsgemäß der Sensoreffekt für TBEE mit Konzentrationserhöhung zu. Es liegt somit einer reiner Sauerbrey-Effekt vor, der für rigide Materialien mit zunehmender Massenbeladung eine monotone und lineare Frequenzerniedrigung liefert. Wie

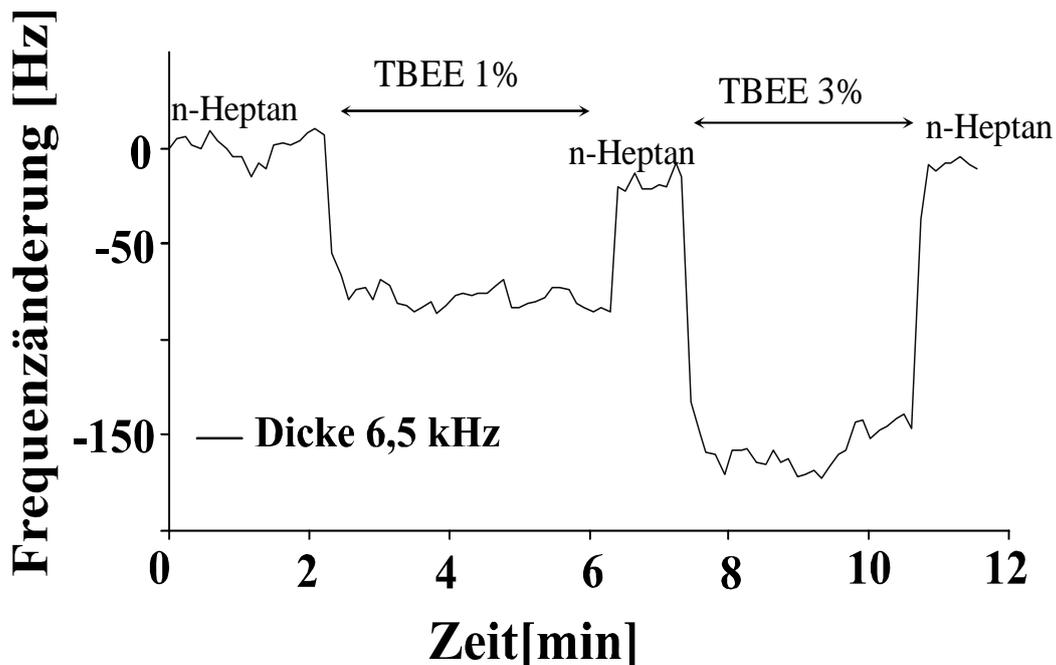


Abb. 74: 10 MHz QMB, Polyurethan als Sensorschicht: DPDI / PVP / Phloroglucin 1 : 3 : 5 als molares Verhältnis, zusätzlich w/w 12,5% Diphenylmethan und w/w 2% Diaminobenzophenon, Messung im Becherglas, Querempfindlichkeit durch Additiv TBEE

bereits in Abb. 58 dargelegt beobachtet man für TBME ein unterschiedliches Verhalten. Besonders eindrucksvoll ist in Abb. 71 dargelegt, dass bei Analyterhöhung von TBME beim Übergang von der Zugabe von 1% zu 3% eine deutliche Erniedrigung des Sensoreffekts zu beobachten ist. Dies ist ein so genanntes Anti-Sauerbrey Verhalten, da offenbar das eingelagerte TBME sich nicht wie ein rigides Material verhält. Der Grund ist in sterischen Effekten zu sehen, obwohl TBME und TMEE sich nur in einer Methylengruppe unterscheiden. Offenbar ermöglicht das im Vergleich zum TBEE mehr kugelförmige TBME die freie Drehbarkeit des Wirtmoleküls. Es bildet sich offenbar eine Mikrophase, die sich auf dem schwingendem Quarz nicht rigide verhält und sich nicht synchron mit der Oberfläche bewegt.

7.3.3 Sensitive Schichten auf der Basis von Pyrrolidon:

Pyrrolidon kann starke Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen mit Ethanol eingehen. Deshalb wurde wie folgt ein vernetztes funktionalisiertes Polymer hergestellt:

Hierzu wurde 1 mg AIBN als Starter in einer Lösungsmischung von v/v 90/10 % Ethanol/Methanol gelöst, 10 mg N,N'-(1,2-dihydroxyethylene)bisacrylamid (DHEBA) und dann 95 mg Pyrrolidon zugegeben, auf die Elektroden aufgebracht und bei 70° mehrere Stunden erwärmt.

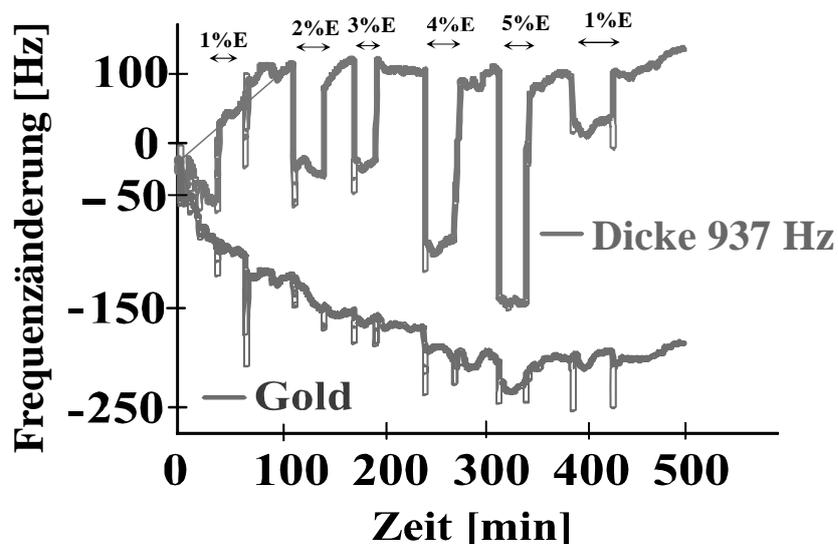


Abb. 75: 10 MHz QMB, Pyrrolidon/DHEBA - Copolymer, über Wochenende gealtert

Nach Abb. 75 liefert das Pyrrolidon/DHEBA - Copolymer bei einer sehr dünnen Schicht unter der Dicke von 1 kHz eine doch beträchtliche Sensorantwort. Dies weist auf effiziente Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Ethanol und dem Analyten Ethanol hin. Zudem ist deutlich eine Konzentrationsabhängigkeit der Sensorantwort zu beobachten. Erstaunlich sind dagegen die Befunde in Abb. 76 und Abb. 77. zu bewerten. Hier ist die Schichtdicke 1,8 kHz, was einer Höhe von etwa 72 nm entspricht. Die Schichtdicke wird relativ zu Abb. 75 nicht einmal verdoppelt und trotzdem verändern sich die Sensorantworten sogar qualitativ. Bei der Zugabe von 1 % Ethanol wird noch eine Frequenzerniedrigung beobachtet, während bei weiterer Konzentrationserhöhung ein Nicht-Sauerbrei Verhalten vorliegt und die Schicht aufgrund eines Wasserstoffbrückennetzwerkes fortschreitend ein plastisches, bewegliches Polymer liefert, das offenbar leicht gelartige Eigenschaften besitzt.

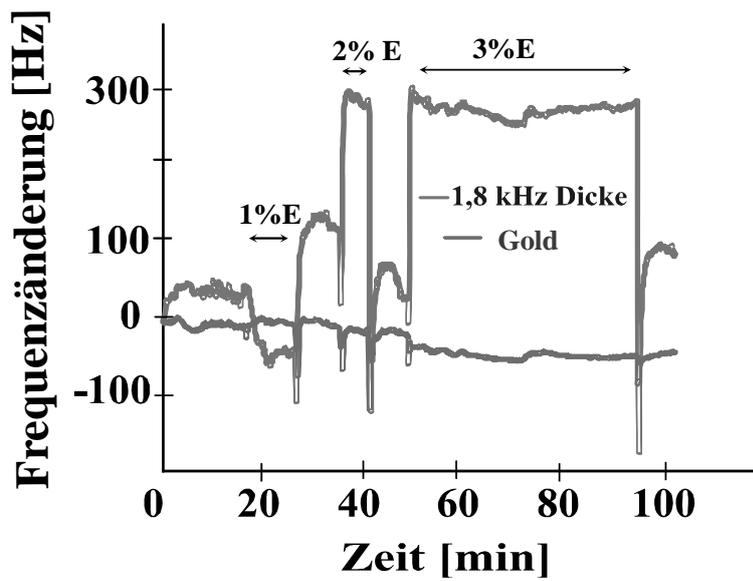


Abb. 76: 10 MHz QMB, Pyrrolidon/DHEBA Copolymer, getrocknet, 1 Std. unter UV Lampe - dann Übernacht bei 70°C getempert

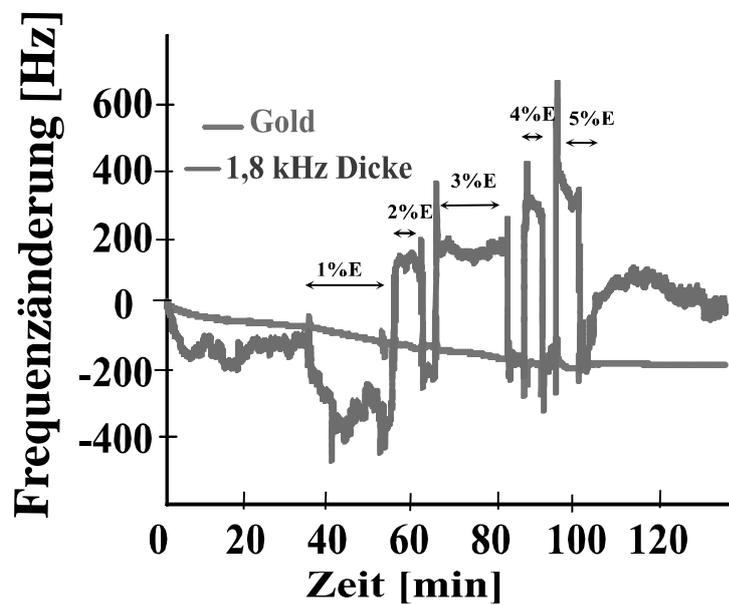


Abb. 77: 10 MHz QMB, Pyrrolidon/DHEBA Copolymer, Schicht getrocknet, 1 Std. unter UV dann über Nacht bei 70°C getempert

8. Physikalische Eigenschaften von QMB:

8.1 Querempfindlichkeiten - Druck, Temperatur, Streufelder:

Der Piezokristall bedingt eine scharfe Resonanzfrequenz unter der Voraussetzung, dass die Dicke des Resonators konstant bleibt. Eine naheliegende Störgröße ist die Temperatur, da so eine Ausdehnung erfolgt und damit ursächlich die Resonatorlänge variiert. Diese Querempfindlichkeit kann in einfacher Weise durch Differenzmessungen kompensiert werden. Deshalb werden mindestens Dualelektrodenanordnungen [48] eingesetzt und die Subtraktion der Referenzfrequenz von der Messelektrode den Temperatureffekt eliminiert. In Lösung ist der Temperatureffekt durch Viskosität bedingt, da die Mitbewegung der anhaftenden Lösungsmittelschicht durch das Aufbrechen schwacher intermolekularer Wechsel-

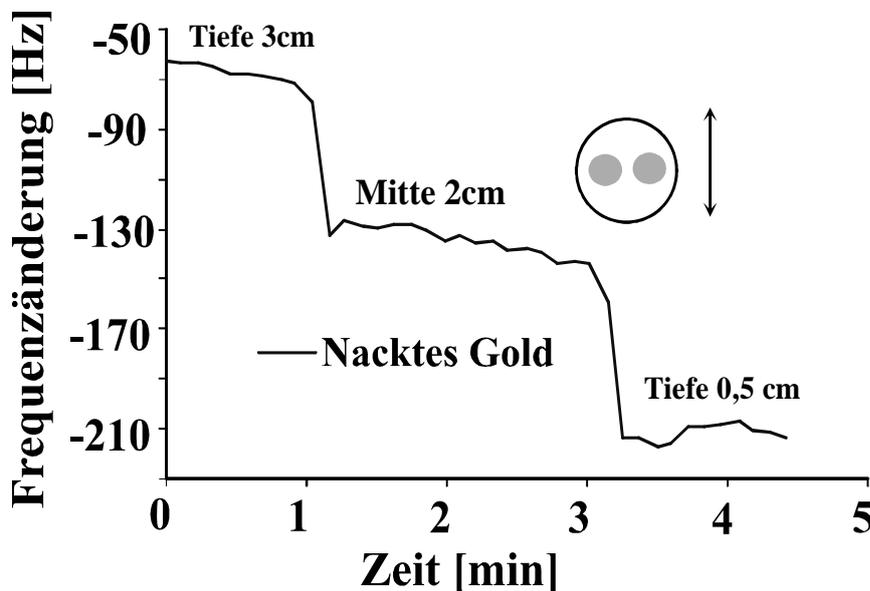


Abb. 78: Unbeschichteter senkrecht justierter 10 MHz QMB, Resonanzfrequenz als Funktion des hydrostatischen Drucks in Abstand von der Oberfläche, Becherglas mit Styropor isoliert (Durchmesser 3 cm, Tiefe 3 cm) gefüllt mit n-Heptan, Messelektrode 1 cm von der einen und 2 cm von der anderen Wandung entfernt, gemessen mit Oszillatorschaltung

wirkungen bedingt ist. Dies stellt einen aktivierten Prozess dar, der gemäß einer Arrhenius Abhängigkeit von der Temperatur abhängt. Bei assoziierten Flüssigkeiten sind somit Änderungen von 1 - 2 % zu erwarten. In der Gasphase sind die Temperatureinflüsse wesentlich geringer, da in diesem Fall das Quarzmaterial für den Temperaturgang verantwortlich ist.

Beim AT-Schnitt ist der lineare Temperaturkoeffizient "0" und es werden nur Änderungen von ca. 2-3 Hz/Grad beobachtet.

Die mit dem Oszillator gemessenen hydrostatischen Effekte in Abb. 78 zeigen, dass mit zunehmender Tiefe die Resonanzfrequenz zunimmt. Dies ist naheliegenderweise durch eine abnehmende Dicke, also die Verkürzung der Reso-

natorlänge bedingt.

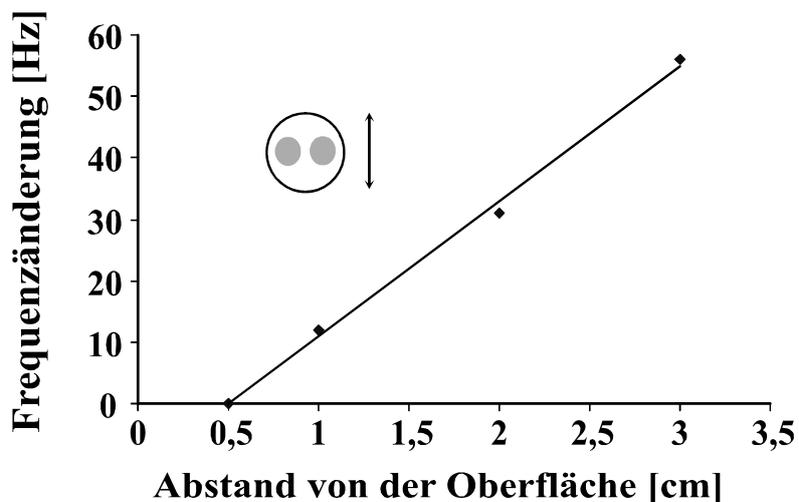


Abb. 79: Unbeschichteter senkrecht justierter 10 MHz QMB, Resonanzfrequenz als Funktion des hydrostatischen Drucks in Abstand von der Oberfläche, Becherglas mit Styropor isoliert (Durchmesser 5,5 cm, Tiefe 5 cm) gefüllt mit n-Heptan, Messelektrode in der Mitte des Becherglases, gemessen mit Netzwerkanalysator

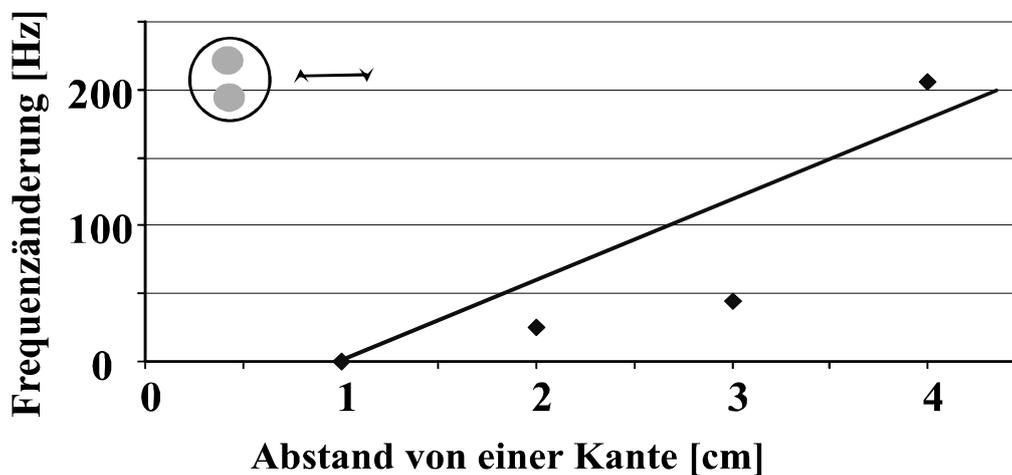


Abb. 80: Unbeschichteter senkrecht justierter 10 MHz QMB, Resonanzfrequenz als Funktion vom Wandabstand des Becherglases, Becherglas mit Styropor isoliert (Durchmesser 5,5 cm, Tiefe 5 cm) gefüllt mit n-Heptan, Messelektrode 2,5 cm eingetaucht, mit Netzwerkanalysator gemessen

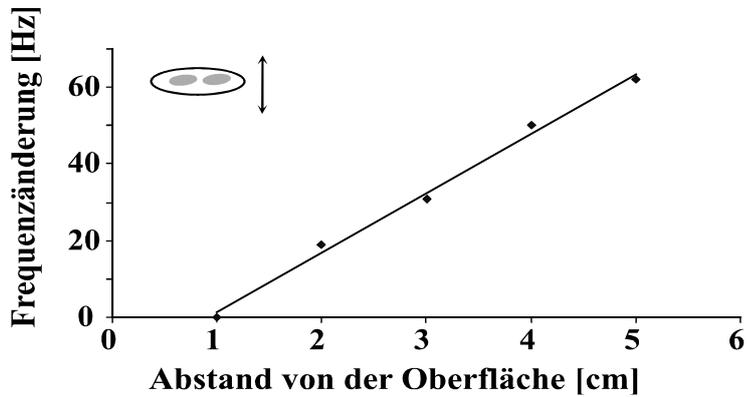


Abb. 81: Unbeschichteter horizontal justierter 10 MHz QMB, Resonanzfrequenz als Funktion des hydrostatischen Drucks in Abstand von der Oberfläche, Becherglas mit Styropor isoliert (Durchmesser 5,5 cm, Tiefe 5 cm) gefüllt mit n-Heptan, Messelektrode in der Mitte des Becherglases, mit Netzwerkanalysator gemessen

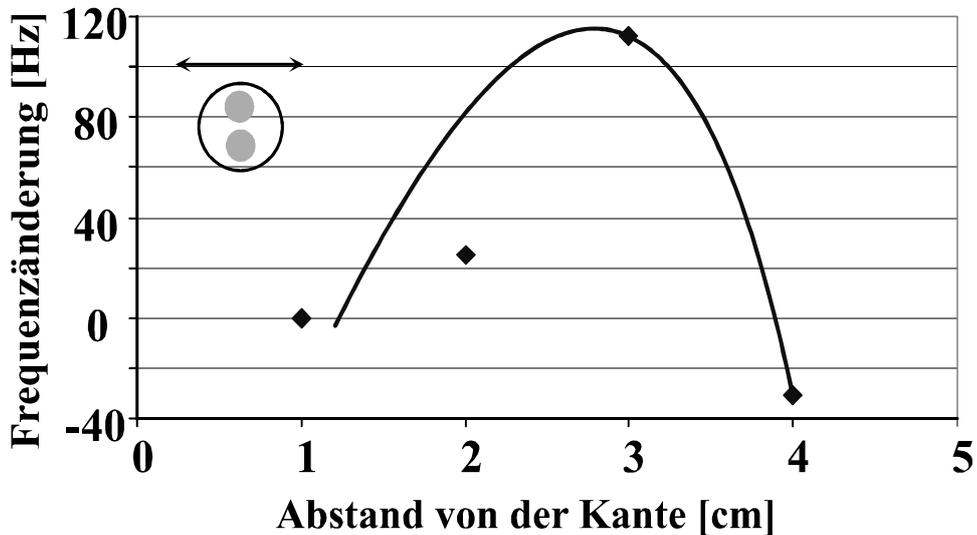


Abb. 82: Unbeschichteter senkrecht justierter 10 MHz QMB, Resonanzfrequenz als Funktion zum Abstand von der Becherglaswand, Becherglas mit Styropor isoliert (Durchmesser 5,5 cm, Tiefe 5 cm) gefüllt mit n-Heptan, Messelektrode in der Tiefe von 2,5 cm, gemessen mit Netzwerkanalysator

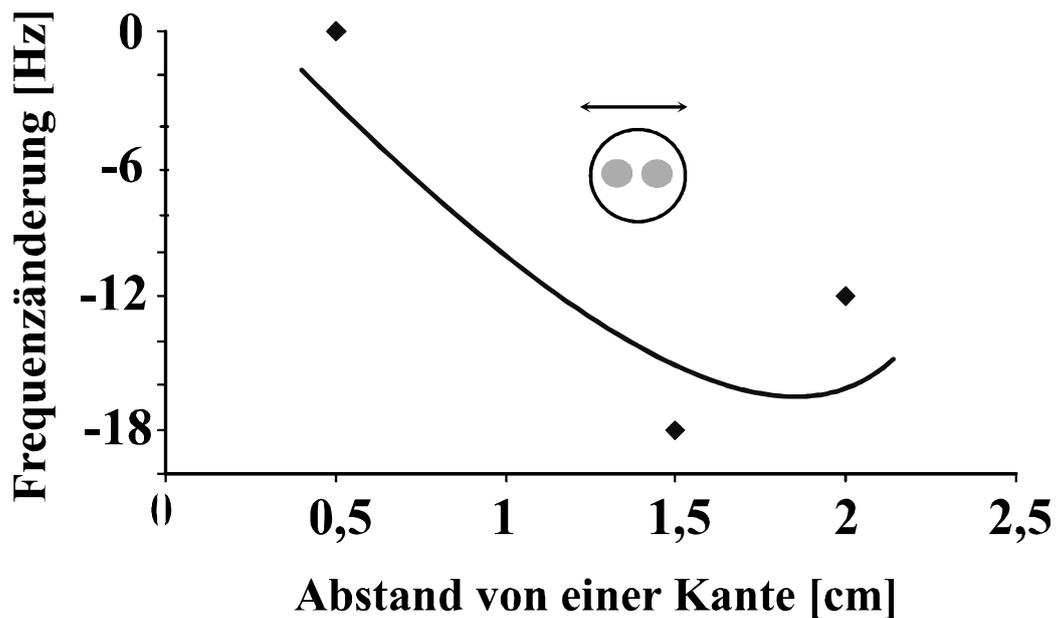


Abb. 83: Unbeschichteter senkrecht justierter 10 MHz QMB, Resonanzfrequenz als Funktion vom Abstand zur Becherglaswand, Becherglas mit Styropor isoliert (Durchmesser 3cm, Tiefe 3cm) gefüllt mit n-Heptan, Messelektrode in der Tiefe von 1,5 cm, mit Netzwerkanalysator gemessen

In Abb. 81 bis Abb. 83 ist die Resonanzfrequenz der 10 MHz Quarze in Funktion zum Abstand von der Glaswandung des Becherglases zu sehen. Im Gegensatz zu den hydrostatischen Effekten sind die Streuungen der Messpunkte wesentlich gravierender und keine eindeutige Korrelation zu sehen. Diese weist auf undefinierte Effekte von Streukapazitäten hin, da keine eindeutige Erdung bezüglich der Glaswand und einer der Schwingquarzelektroden besteht. Hinzu kommt die geringe Leitfähigkeit des n-Heptans, sodass keine definierten Potentialdifferenzen existieren. Derartige Probleme können partiell durch Differenzmessungen zwischen zwei Elektroden gelöst werden. Die konsequente Anordnung wäre jedoch die Elektroden mit einem Faradaykäfig zu umgeben, der geerdet sein muss. Auf diese Weise lässt sich der Einfluss von Streufeldern eliminieren. Bei der Installation eines Schwingquarzes ist somit sehr sorgfältig auf die geometrische Umgebung zu achten, die Art der Materialien und die Eintauchtiefe. Der hydrostatische Effekt ist allerdings sehr einfach durch Differenzmessungen zu eliminieren.

9. Detektion von Ethanol mit IDK-Strukturen:

Ethanol kann zusätzlich zu massensensitiven Messungen auch über kapazitive und resistive Messungen detektiert werden. Grundlage hierfür sind Fingerstrukturen von Edelmetallen auf Inertmaterialien wie Glas und Quarz. Die Abstände zwischen den Fingern können von ca. $1\mu\text{m}$ bis 1 mm systematisch variiert werden, so dass die kapazitiven und resistiven Eigenschaften dem jeweiligen Messproblem angepasst werden können. Die Edelmetalle lassen sich Aufdampfen oder Sputtering aufbringen. Wesentlich hierfür ist ein Haftvermittler, der eine effiziente und robuste Bedeckung des Substrats bedingen soll. Eine Quarzoberfläche ist hydrophil, da die Luftfeuchte mit dem Sauerstoff der SiO_2 Gruppierung starke Wechselwirkungen ausübt. Dadurch entsteht eine Feuchtfilm zwischen dem Edelmetall und dem Substrat, der eine sehr geringe Haftung bedingt und so kann der Goldfilm beispielsweise einfach mechanisch abgewischt werden. Deswegen zieht man Haftvermittler wie Titan und Chrom heran, die weniger edel als Gold und Platin sind und deshalb zur Oxidbildung befähigt sind. So bilden diese unedleren Metalle Oberflächenoxide, die in ihrer Polarität an das SiO_2 angepasst sind. Die andere Seite des Haftvermittlers garantiert optimale Wechselwirkungen zum Gold oder

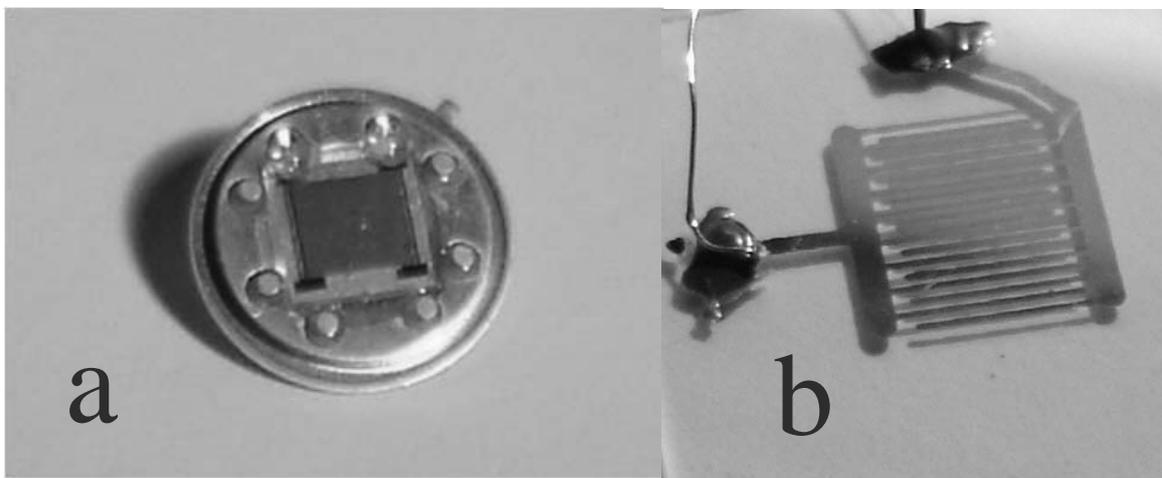


Abb. 84: a) Interdigitalkondensator mit $10\ \mu\text{m}$ Strukturbreite und gesputterten Goldelektroden, b) Interdigitalkondensator mit $330\ \mu$ Strukturbreite und Goldelektroden, mit Siebdruck hergestellt

Platin. In Abb. 84a ist ein Interdigitalkondensator mit der Strukturbreite von $10\ \mu\text{m}$ dargestellt, wobei das Gold auf den Haftvermittler gesputtert wurde. Diese Bauteile wurden von der TU-Berlin zur Verfügung gestellt. In Abb 84b ist eine selbst produzierte Fingerstruktur zu sehen, die mit Siebdruck hergestellt wurde. In

diesem Fall wird ein Goldlack bei ca. 550°C (Heraeus) auf das Substrat eingebrannt und die Struktur zeichnet sich durch eine außerordentlich hohe Abriebfestigkeit aus.

Die naheliegende Detektion von Ethanol in einem Inertlösungsmittel wie Benzin, bzw. in einem Modellkohlenwasserstoff wie Heptan kann unmittelbar über die Kapazität des umgebenden Mediums erfolgen kann. Die Dielektrizitätskonstante einer Flüssigkeit kann durch die bekannte Gleichung von Clausius Mossotti [49] beschrieben werden.

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \times \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

Hiermit lassen sich die unterschiedlichen Beiträge einer Flüssigkeit zur Dielektrizitätskonstanten ϵ beschreiben. Das induzierte Dipolmoment ($\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot \mathbf{E}$) ist durch die Polarisierbarkeit α charakterisiert, die angibt wie stark ein angelegtes elektrischen Feld die Schwerpunkte der positiven gegen die der negativen Ladung verschiebt. Besonders sei auf die hohe Polarisierbarkeit der Elektronenwolken hingewiesen, wobei dieser Effekt im besonderen Maße sich bei hohen Frequenzen im Brechungsindex niederschlägt. Hohe Dielektrizitätskonstanten werden dagegen durch ein permanentes Dipolmoment μ bedingt. Ein Beispiel hierfür ist die Dielektrizitätskonstante von Wasser mit ca. 80 bei Raumtemperatur. Nur wenige Verbindungen zeichnen sich durch eine beträchtlich höhere Dielektrizitätskonstante aus, eine Ausnahme ist Methylformamid mit $\epsilon = 180$, da dieses Molekül ein extrem ausgeprägtes Dipolmoment aufweist. Aliphatische Kohlenwasserstoffe weisen eine Dielektrizitätskonstante von ca. 2 auf, das polare Ethanol bei 25°C dagegen 14,3 und das Methanol, das noch polarer ist 31.6. Es muss darauf hingewiesen werden, dass das Dipolmoment nicht nur eine Eigenschaft des isolierten Moleküls ist sondern sehr wesentlich durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst ist. Dies ist natürlich für die Wasserassoziation von Bedeutung und im geringeren Maas für Methanol and Ethanol. In Gemischen sind die Phänomene der Strukturbrechung und Strukturbildung von Bedeutung. In inerten Lösungsmitteln, z.B. aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird das Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen, wodurch sich die Dielektrizitätskonstante

drastisch ändert. Diese Phänomene sind üblicherweise nicht durch ein lineares Modell beschreibbar, da verschiedene komplexe Assoziationsgleichgewichte involviert sind. Die Gleichung von Clausius Mossoti involviert eine Temperaturabhängigkeit. Der Term $\mu^2/3kT$ resultiert aus einem linearisierten Boltzmannfaktor. Die exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur wird so in ein Curie-Gesetz [50] transformiert, da in diesen Fällen die jeweiligen Wechselwirkungen kleiner als die thermische Energie RT ist. Für hohe Temperaturen reduziert sich der Beitrag des Dipols zur Dielektrizitätskonstanten und so können durch Temperaturvariation die Verschiebungspolarisation von der Orientierungspolarisation separiert werden. In einer Curie-Auftragung, Molpolarisation gegen die reziproke absolute Temperatur, kann dann als Ordinatenabschnitt die Verschiebungspolarisation und als Steigung das Dipolmoment ermittelt werden. Prinzipiell zeigen somit kapazitive Sensoren eine Querempfindlichkeit zur Temperatur, die allerdings durch simultane Temperaturmessungen korrigiert werden kann. Hierzu müssen Kennlinienfelder abgespeichert werden und die bei der jeweiligen Temperatur zur aktuellen Kalibrierung eingelesen.

So können unmittelbar Ethanol/Heptan Gemische mit unbeschichteten kapazitiven Bauteilen ermittelt werden. Ein andere Möglichkeit ist es eine sensitive Schicht zu verwenden, in der das Ethanol angereichert wird und so eine Analytik mit zusätzlicher Selektivität durchgeführt wird. Hier ergibt sich eine gewisse Analogie zur Feuchtigkeitsmessungen mit Polymerschichten in denen das Wasser angereichert wird [51]. Eine andere Möglichkeit besteht darin resistive Messungen durchzuführen. Auch hier bestehen Analogien zur Feuchtemessung wo über die Feuchte bewegliche Ionen aus einfachen Salzen oder auch funktionellen Polymeren gebildet werden. Die Basis für diese Phänomene sind Solvatationsvorgänge bevorzugt an Kationen, dass aus Komplexen oder Ionenpaaren Leitfähigkeitsträger gebildet werden.

Messtechnisch werden Kapazitäten und Widerstände bevorzugt bei variabler Frequenz gemessen. Hierzu wurde die HP-Universalmeßbrücke HP 4284A herangezogen, bei die Messfrequenz zwischen 20 Hz und 1 MHz variiert werden kann. Sehr wesentlich ist die Möglichkeit die Frequenz zu variieren, da so resistive und kapazitive Effekte unterschieden werden können. Der Wechselstromwiderstand des Kondensators C hängt von der Kreisfrequenz ab ($RC = 1 / \omega C$), während der "ohmsche" Widerstand idealerweise bezüglich der Frequenz konstant

ist. Bei der Messung muss in jedem Fall durch die Wahl der jeweiligen Frequenz eine Optimierung der resistiven, bzw. kapazitiven Phänomene erfolgen. Bei Widerstandsmessungen in die Ionen involviert sind, muss zur Vermeidung von Elektrolysevorgängen immer Wechselstrom angewendet werden. Die Frequenz darf allerdings nicht zu hoch gewählt werden, 100 kHz und höher, ansonsten sind parasitäre Kapazitäten ein Problem.

Ein einfaches elektronisches Verfahren resistive oder kapazitive Messungen durchzuführen lässt sich auf Frequenzmessungen zurückführen. Die grundlegende Idee basiert auf dem Zeit- bzw. Frequenzverhalten eines RC - Gliedes. Legt man an einen Kondensator eine Gleichspannung an, so erfolgt die Aufladung gemäß einer Exponentialfunktion (Abb. 86).

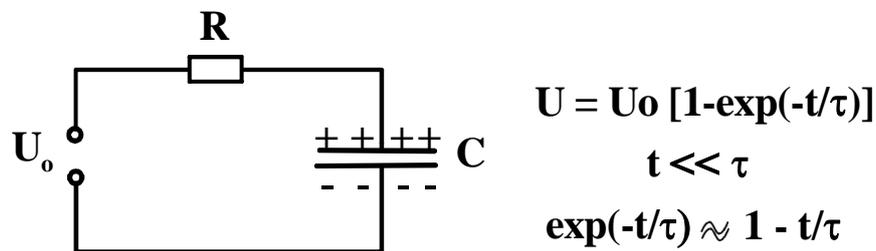


Abb. 86: Aufladung eines Kondensators C über einen Widerstand R

Benutzt man nur den Anfang der Exponentialfunktion so kann eine Linearisierung erfolgen und der Anstieg der Spannung ist unmittelbar proportional der Zeit. Die Konstante $\tau = R \cdot C$ stellt die Steigung der Aufladungskurve zu Beginn dar. So können sowohl Widerstände als auch Kapazitäten charakterisiert werden. Zudem ist dieses Verfahren sehr kostengünstig, da die Messung mit einfachen Frequenzzählerchips durchgeführt werden. Dieses Messfahren lässt sich mit Oszillatorchips (Abb. 87) realisieren und die erzeugte Frequenz ist durch die R/C Kombination bestimmt. Diese Methoden werden auch bei Feuchtemessern angewandt und Differenzmessungen eliminieren Driftprobleme bei der Elektronik. Generell sind Frequenzen die Größen, die mit größter Präzision gemessen werden können, da die hoch präzisen Quarzoszillatoren als Referenz dienen.

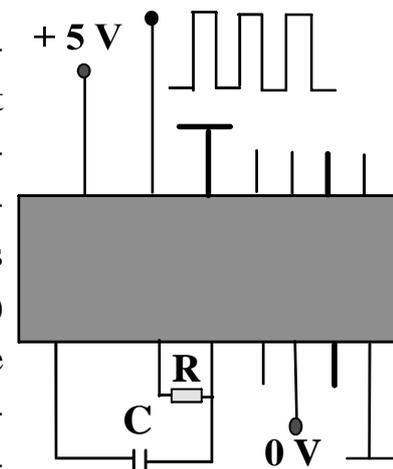


Abb. 87: Multivibrator - Oszillationsfrequenz als Funktion von R und C

9.1 Kapazitive Messungen an n-Heptan / Ethanol Mischungen:

In Abb. 88 ist die Sensorantwort einer unbeschichteten IDK-Struktur, die in

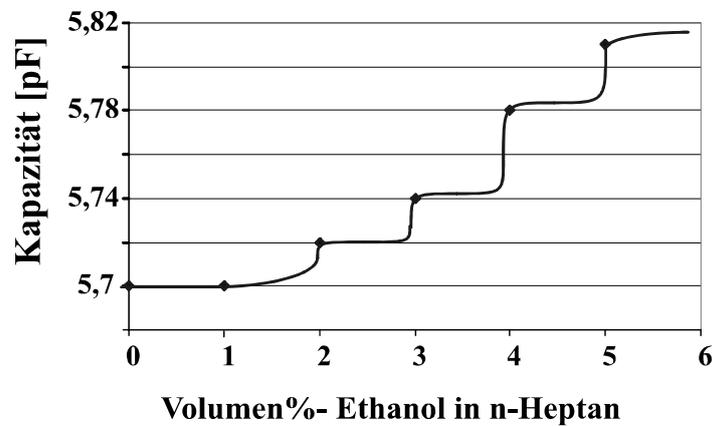


Abb. 88: Kapazitive Sensorantwort (10 KHz) einer unbeschichteten IDK-Struktur, hergestellt mit Siebdruck, auf Ethanol in n-Heptan

Siebdrucktechnik erstellt wurde auf die Zugabe von Ethanol in n-Heptan zu sehen. In Abb. 89 ist die kapazitive Sensorantwort eines mit Polyurethan beschichteten Bauteils zu sehen. Zu Beginn nimmt die Kapazität aufgrund des Lösungsmittels n-Heptan zu. Die Zugabe von Ethanol führt aufgrund dessen Dielektrizitätskonstanten zu einer Kapazitätzunahme, die vollständig reversibel ist. Der Nernst'sche Verteilungssatz zwischen flüssiger Phase und Polyurethanschicht ist

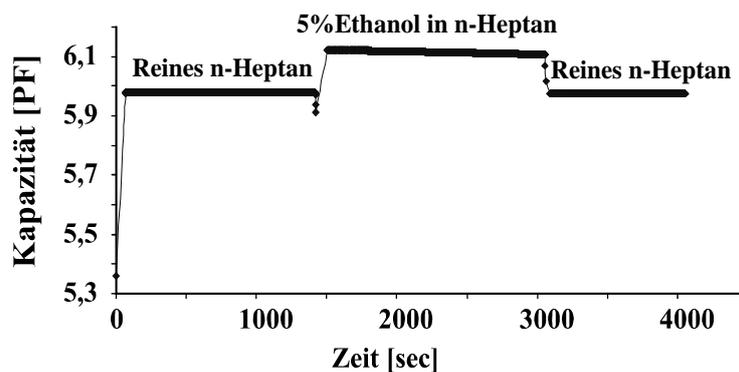
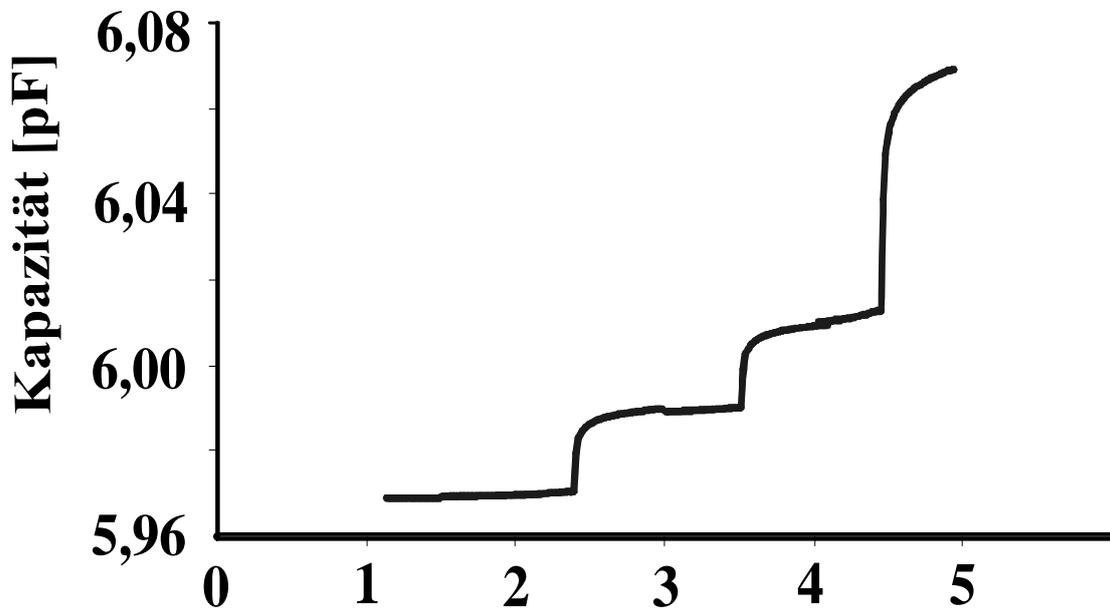


Abb. 89: Kapazitive Sensorantwort einer mit Polyurethan beschichteten IDK-Struktur, hergestellt mit Siebdruck, auf Ethanol in n-Heptan

danach durch eine rasche Diffusion eingestellt. Die Effekte in Abb. 88 und Abb. 89 sind ungefähr von gleicher Größe.

In Abb. 90 ist die kapazitive Sensorantwort einer IDK-Struktur, hergestellt mit Siebdruck, auf Ethanol in n-Heptan zu sehen. Bemerkenswert ist die Zunahme des Sensoreffekts bei hohen Ethanolzugaben. Offensichtlich nimmt bei höheren Ethanolkonzentrationen die Assoziation des Ethanols zu, was sich in einer besonderen Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten niederschlägt.



Volumenprozent Ethanol in n-Heptan

Abb. 90: Kapazitive Sensorantwort einer mit Polyurethan beschichteten IDK-Struktur, hergestellt mit Siebdruck, auf Ethanol in n-Heptan

Wie in aus den Abb. 88 - 90 hervorgeht sind die kapazitiven Sensorantworten für das unbeschichtete und das beschichtete Bauteil sehr ähnlich. Durch eine sensitive Schicht können aber Anreicherungen and generell Selektivitäten gesteuert werden. Bei den relativ großen Strukturbreiten beim Siebdruckverfahren erstrecken sich jedoch die Feldlinien auch in das Innere der Lösung, so dass eine Gewichtung zwischen den Beiträgen der Schicht und der Lösung erfolgen.

Als Polyurethan wurde wiederum die bereits benutzte Mischung von Diphenylisocyanat/Polyvinylphenol (1:3) mit Phloroglucin als Vernetzer und Diphenylmethan als Porogen herangezogen. Dieses hochvernetzte Polymer mit polyfunktionellen zeigt eine hohe Polarität und zeigt zudem über Wasserstoffbrückenbindungen zum Ethanol eine hohe Affinität, so dass eine effektive Extraktion erzielt wird.

9.2 Resistive Messungen an n-Heptan / Ethanol Mischungen:

Eine andere Möglichkeit IDK-Strukturen zur Detektion von Ethanol in Benzin bzw. n-Heptan zu heranzuziehen ist in resistiven Messungen zu sehen. Diese Art der Messung kann gewisse Vorteile relativ zum kapazitiven Nachweis aufweisen, da hier z.B. Feuchteabsorption auf Zuleitungen oder Platinen zu einer geringeren Beeinträchtigung führt. Bei kapazitiven Bauelementen können vor allem durch Änderung der dielektrischen Eigenschaften der Isolatormaterialien das Sensor-signal beeinflusst werden. Bei resistiven Sensormaterialien muss allerdings das benützte Polymer mit ionischen funktionellen Gruppen modifiziert werden. Die prinzipielle Strategie ist in Abb. 91 zu sehen. Es kann z.B. ein Polymer mit Carboxylat oder Sulfonatgruppen synthetisiert werden. Das jeweilige Gegenion liefert nur einen Beitrag zur Leitfähigkeit, wenn es im elektrischen Feld beweglich ist. Es können prinzipiell "innersphere" Komplexe oder Kationenpaare [52], [53], [54] zwischen Anion und Kation gebildet werden. In beiden Fällen kann keine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit mit Wechselspannung beobachtet werden, denn Kation und Anion müssten in die entgegengesetzte Richtung wandern. In

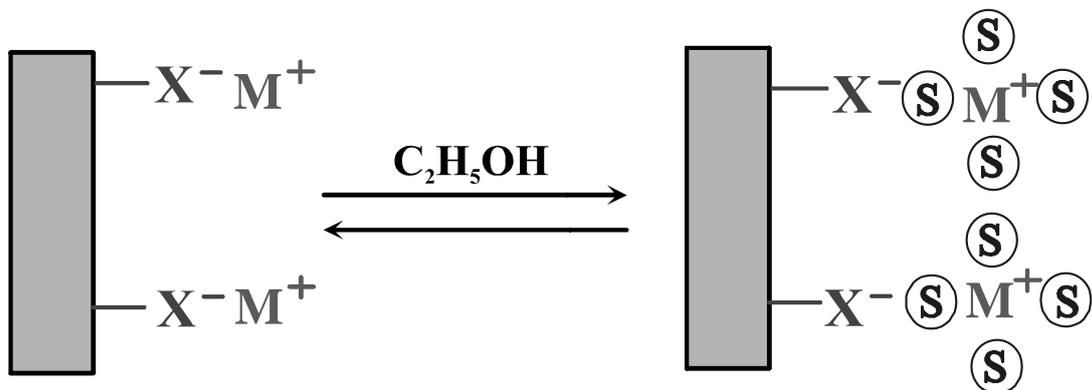


Abb. 91: Anionisches Polymer mit einem Kation als Gegenion, Bildung beweglicher Anionen durch Solvatation mit Ethanol

Medien mit geringer Dielektrizitätskonstanten ist jedoch die Coulomb-Anziehung größer als die thermische Energie und es werden dann keine freien Ionen gebildet und es findet eine Bewegungskorrelation zwischen den geladenen Teilchen statt. Grundsätzlich wird Ionenbildung in Lösungsmitteln mit zunehmender Dielektrizitätskonstante begünstigt. Wesentlich sind allerdings spezifische Effekte, die zur Ionensolvatation führen und somit zur Separation der entgegengesetzt geladenen Ionen führt. Bekanntlich ist Wasser hierfür das effektivste Lösungsmittel, da mit den freien Elektronenpaaren das Kation und mit den aciden Protonen das Anion

stabilisiert wird. Kationen und Anionen werden daher besonders effizient aufgrund von Donator- Akzeptorwechselwirkungen [55] gebildet. Diese Effekte sind auch bei Alkoholen ausgeprägt, insbesondere beim Methanol und abgestuft auch beim Ethanol. Sowohl bezüglich der Dielektrizitätskonstanten, insbesondere jedoch durch die solvatisierenden Eigenschaften unterscheidet sich Ethanol gravierend vom inerten Lösungsmittel n-Heptan.

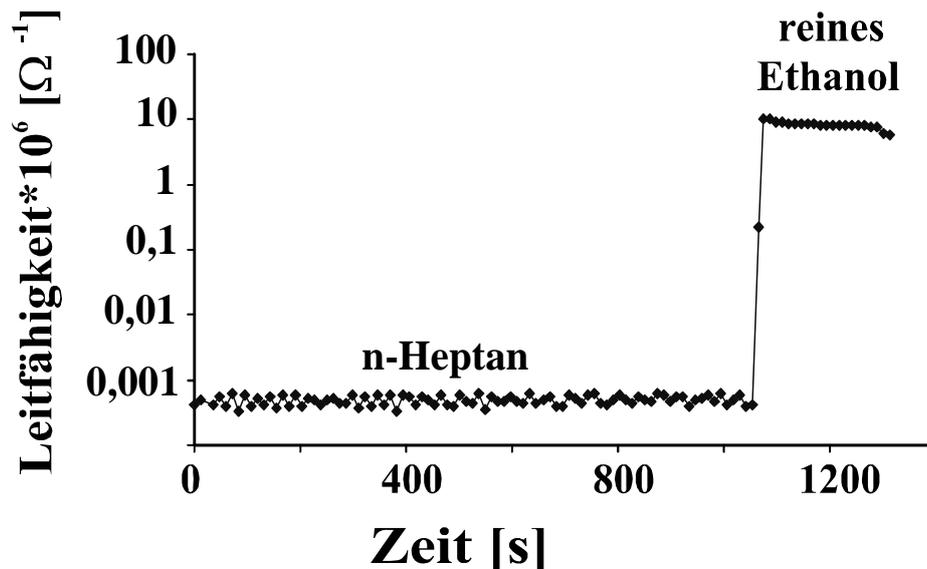


Abb. 92: Leitfähigkeitsänderung beim Übergang von Heptan zu reinem Ethanol, unbeschichtete IDK-Struktur hergestellt mit Siebdruck, gemessen mit 20 Hz Wechselspannung

In Abb. 92 ist die Leitfähigkeitsänderung beim Übergang von reinem n-Heptan zum reinen Ethanol ist in Abb. 92 aufgezeigt. Es erfolgt hierbei ein Sprung um vier Zehnerpotenzen und es wird im Ethanol ein Widerstand von ca. 100 k Ω beobachtet. Der Grund für diesen Befund sind spurenweise Verunreinigungen von Salzen in den Lösungsmitteln. Im reinem Heptan sind Salzspuren nur äußerst geringfügig löslich und zudem können sich in einem derartigen nicht-solvatisierendem Lösungsmittel keine freien Ionen gebildet. Im Ethanol dagegen ergibt sich eine signifikante Leitfähigkeit, da die Ionen effektiv solvatisiert sind. Kation und Anion werden getrennt und sind im elektrischen Wechselfeld beweglich. Bei hohen Widerständen, wie in Abb. 92 aufgezeigt wählt man zweckmäßigerweise eine niedrige Frequenz, damit der ohmsche vom kapazitiven Effekt sich deutlich unterscheiden lässt. Ansonsten wäre der kapazitive Strom bedingt durch einen geringen kapazitiven Widerstand R_C ($R_C = 1/\omega \cdot C$) dominierend.

Die einfachste Möglichkeit aus kovalenten Verbindungen Ionen zu generieren ist es eine Säure zu polymerisieren und zusätzlich ein bifunktionelles Monomer heranzuziehen, das dann als Vernetzer fungiert. Hierzu wurde ein Polymer aus Acrylsäure nach folgendes Rezept hergestellt: Zu einer Mischung von Acrylsäure/HMBA 80:20 w/w % wird bis zum 5 fachen Volumen THF als Lösungsmittel zugegeben mit 2% AIBN und die Mischung bei 70°C etwa 15 Minuten erwärmt und dann auf eine IDK-Struktur aufgebracht. Dann wurde während 2 Stunden im Ofen bei 70°C erwärmt und mit 1% AIBN polymerisiert. Der Vernetzer HMBA wird in einem geringeren Anteil als Acrylsäure eingesetzt, um die Ladungsträger zu optimieren. Vorteilhaft ist zudem beim HMBA dessen Polarität, wodurch die Benetzbarkeit durch Wasser begünstigt wird. In diesem Sinn ist dieser Vernetzer dem üblichen Ethylendimethylacrylat weit überlegen, das nur sehr gering wasserlöslich ist und somit hydrophobere Eigenschaften besitzt. Durch den Vernetzer wird das Polymer rigide und die Ionenleitfähigkeit nimmt ab und auch die Zugänglichkeit von Ethanol im Gemisch mit Heptan wird reduziert. Das abdissoziierbare Proton ist vom Ethanol in ein Wasserstoffbrückennetzwerk einbaubar und so erfolgt eine effiziente Stabilisierung durch Solvataion.

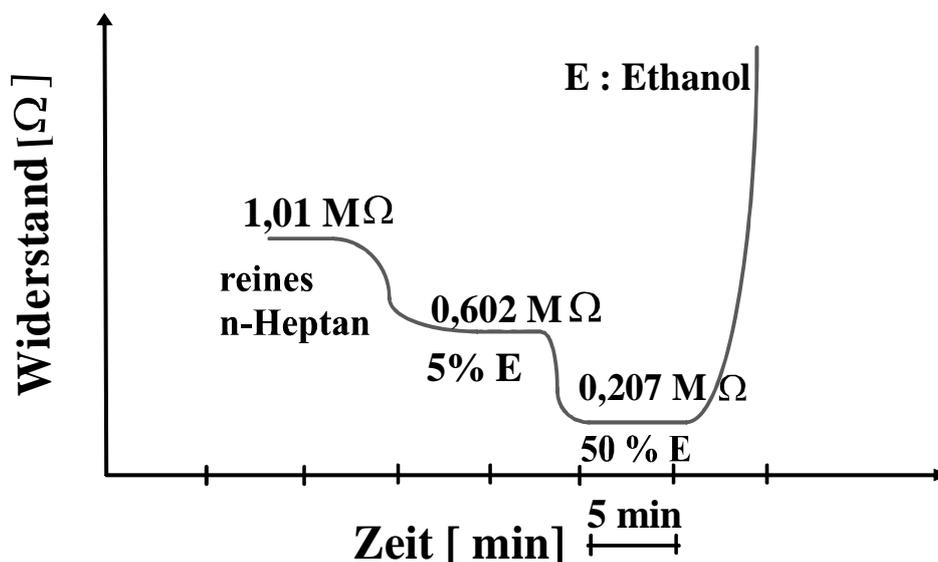


Abb. 93: Resistive Sensorantwort einer beschichteten IDK-Struktur (hergestellt mit Siebdruck) auf Ethanol in n-Heptan, Polymer aus Acrylsäure/HMBA 80:20 w/w % - 2% AIBN - 5 fache Menge THF, 15 min bei 70°C polymerisiert, 2 Std. bei 70°C getempert, Acrylsäure mit 0,1 M LiOH neutralisiert, Messung mit 20 Hz

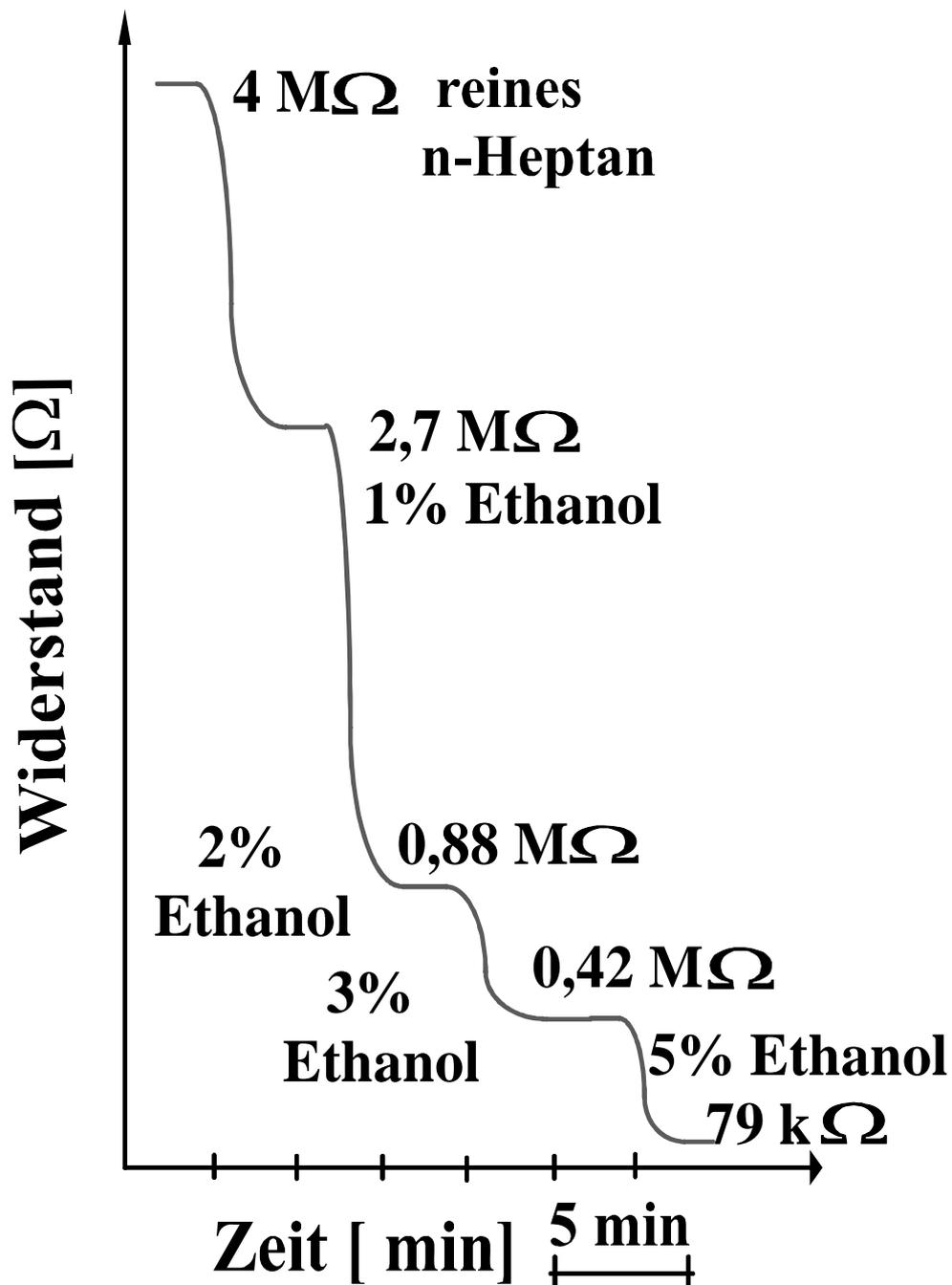


Abb. 94: Resistive Sensorantwort einer beschichteten IDK-Struktur (hergestellt mit Siebdruck) auf Ethanol in n-Heptan, Polymer aus Acrylsäure/HMBA 80:20 w/w % - 2% AIBN - 5 fache Menge THF, 15 min bei 70°C polymerisiert, 2 Std. bei 70°C getempert, Messung mit 20 Hz

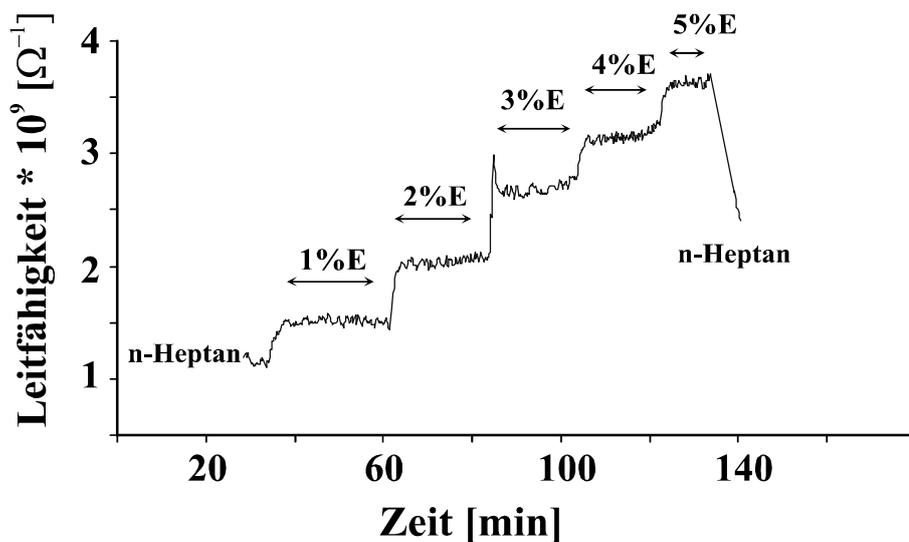


Abb. 95: Resistive Sensorantwort einer beschichteten IDK-Struktur (hergestellt mit Siebdruck) auf Ethanol in n-Heptan, Polymer aus Acrylsäure/HMBA 96:4 w/w % - 2% AIBN - 5 fache Menge THF, 15 min bei 70°C polymerisiert, 2 Std. bei 70°C getempert, Messung mit 20 Hz

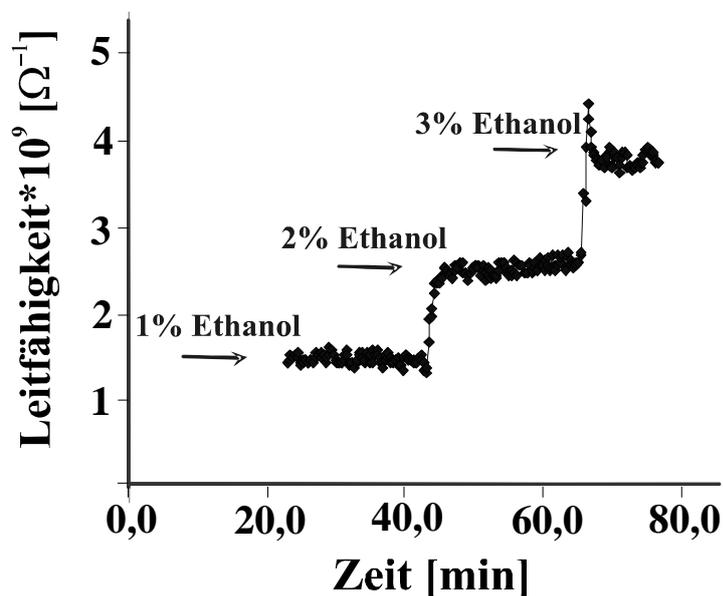


Abb. 96: Resistive Sensorantwort einer beschichteten IDK-Struktur (hergestellt mit Siebdruck) auf Ethanol in n-Heptan, Polymer aus Acrylsäure/HMBA 96:4 w/w % - 2% AIBN - 5 fache Menge THF, 15 min bei 70°C polymerisiert, 2 Std. bei 70°C getempert, Messung mit 20 Hz

In den Abb. 93 - Abb. 97 sind die Messergebnisse den Ethanolgehalt in n-Heptan

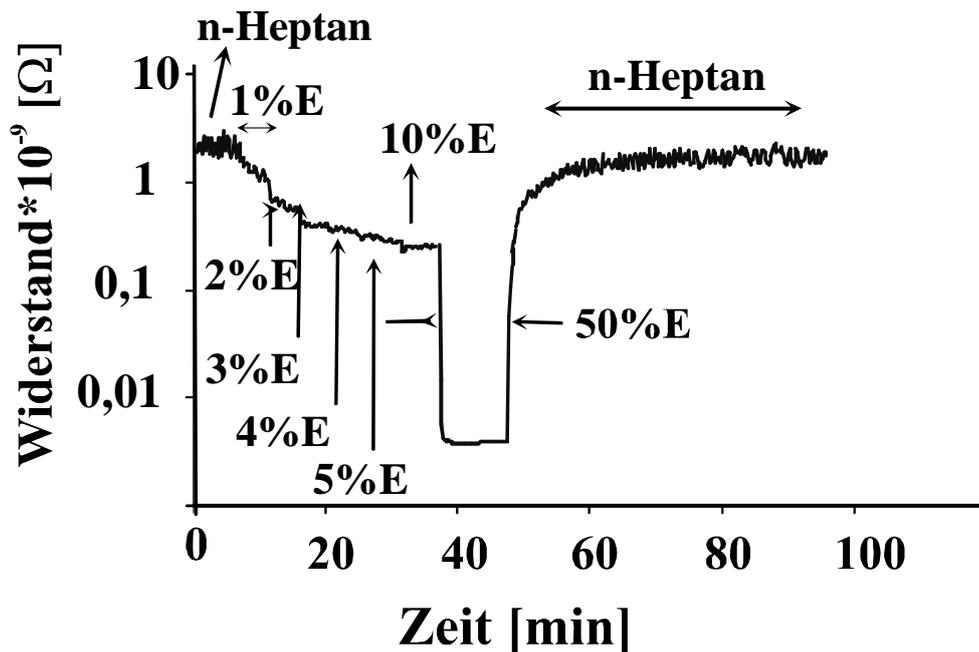


Abb. 97: Resistive Sensorantwort einer beschichteten IDK-Struktur (hergestellt mit Siebdruck) auf Ethanol in n-Heptan, Polymer aus Acrylsäure/HMBA 97:3 w/w % - 2% AIBN - 5 fache Menge THF, 15 min bei 70°C polymerisiert, 2 Std. bei 70°C getempert, Messung mit 20 Hz

zu sehen. In jedem Fall wird ein beweglich und solvatisiertes Proton freigesetzt, das zur Leitfähigkeit beiträgt. So nimmt die Leitfähigkeit zu und der Widerstand ab. In Abb. 93 zeigt es sich, dass der Widerstand um ca. den Faktor 5 abnimmt, wenn man vom reinen n-Heptan zum Gehalt von 50 % Ethanol übergeht. Es wird also ein nichtlineares Verhalten in der schematischen Darstellung in Abb. 93 beobachtet. Qualitativ kann man die Ergebnisse über eine selektive Solvation beschreiben. Geringe Mengen an Ethanol führen in der ersten und zweiten Koordinationshülle des Anions und des Gegenions Li^+ zu einer selektiven Wechselwirkung, wodurch die Dissoziation und Beweglichkeit garantiert ist. Grundgedanke zu diesem Leitfähigkeitseffekt ist sowohl die Dissoziation als auch das Aufheben der Kontaktionenpaarbildung. In wässriger Lösung ist die Acrylsäure zum geringeren Teil dissoziiert und liegt im n-Heptan als rein kovalente Verbindung vor. So ist z.B. Salzsäure in Wasser vollständig dissoziiert, während in Diethylether eine ca. 50% Dissoziation vorliegt. Bei Ethanolkonzentrationen über 50% wird ein partielles Ablösen der Schicht beobachtet. Eine Variation der Vernetzerkonzentration und das Heranziehen eines

Adhensionsvermittlers kann dieses Problem lösen. Eine weitere Messung ist schematisch in Abb. 94 dargestellt und eine deutliche Abstufung zwischen 1% bis 5% Ethanol ist deutlich zu sehen. In den Abb. 95 und Abb. 96 sind die digitalisierten Sensorantworten dargestellt. Eine Auflösung von ca. 0,2 % kann aus diesen Messungen abgelesen werden. Deutlich ist auch der Einfluss des Quervernetzers sehen und es werden näherungsweise äquidistante Stufen bei der Variation von einprozentigen Stufen beobachtet werden. In Abb. 97 ist die ebenfalls digitalisierte Sensorantwort auf Ethanol zu sehen. Es zeigt sich eine vollständig reversible Antwort auf Ethanol. Das Rauschen bei großen Widerstandswerten kann deutlich reduziert werden wenn man Interdigitalkondensatoren mit wesentlich geringeren Strukturbreiten heranzieht. Zudem können bei hohen Widerstandswerten höhere Einspeisespannungen benutzt werden, was zu einer Stromerhöhung im Sensor führen würde.

Frequenz (Hz)	Tabelle 1: Leitfähigkeitfähigkeitsmessungen [μ S] Acrylsäure / HMBA Copolymer - LiOH
20	in Luft: 0,00048
20	reines Ethanol: 13,7
20	im wässrigen LiOH (0,1 M): 462
20	im reinen n-Heptan: 0,98221
20	in 5% Ethanol in n-Heptan: 1,66
20	in 50% Ethanol in n-Heptan: 4,83

Analoge Strategien wie bei Säuren können auch bei Salzen durchgeführt werden und Anionen unterschiedlicher Basizität und Kationen mit variablem Ionenradius herangezogen werden. In Tabelle 1 sind Leitfähigkeitswerte für ein Acrylsäure/HMBA (80:20 w/w%) Copolymer aufgezeigt. In Luft ist das Material praktisch ein Isolator, da die Luftfeuchtigkeit zu einer ungenügenden Solvation führt, um Leitfähigkeit zu erzeugen. Bekanntlich kann ein hygroskopisches System wie Lithiumchlorid so viel Feuchtigkeit anziehen um einen relativ geringen Widerstand zu erzielen. Beim Behandeln mit LiOH wird ein Salz generiert, das dann Leitfähigkeit erzeugt.

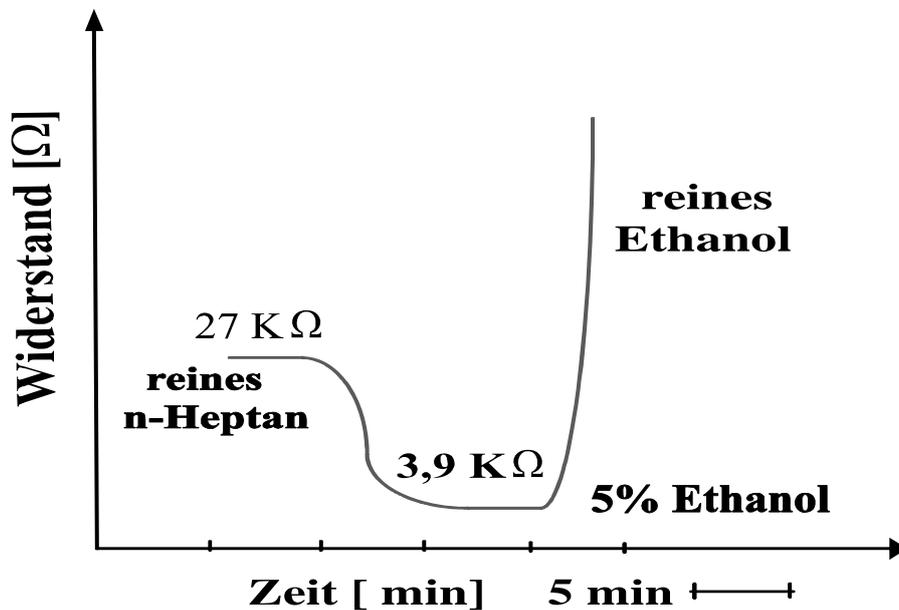


Abb. 98: Resistive Sensorantwort einer beschichteten IDK-Struktur (hergestellt mit Siebdruck) auf Ethanol in n-Heptan, Polymer aus Acrylsäure/HMBA 80:20 w/w % - 2% AIBN - 5 fache Menge THF, 15 min bei 70°C polymerisiert, mit 0,01 M CsOH in Salz konvertiert, Messung mit 20 Hz

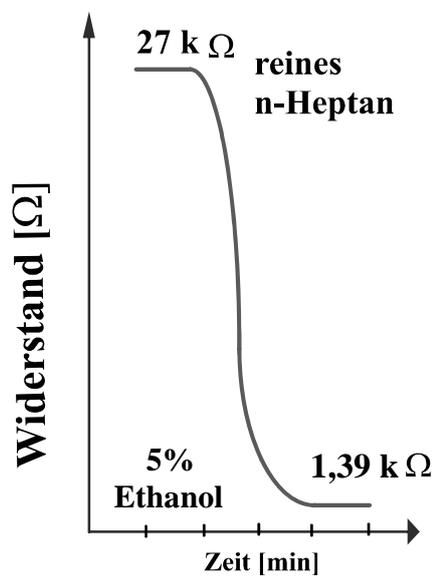


Abb. 99: Resistive Sensorantwort einer beschichteten IDK-Struktur (hergestellt mit Siebdruck) auf Ethanol in n-Heptan, Polymer aus Natrium 4-Vinylbenzolsulfonate / HMBA 4:1 w/w, mit Natriumperoxidisulfat polymerisiert, gemessen bei 20 Hz

Zum Erzielen einer möglichst hohen Leitfähigkeit wurde ein Polymer mit Sulfonatgruppen verwendet. Da das Sulfonat ein Anion mit sehr geringer Basizität darstellt ist die Komplexbildung nur gering ausgebildet und somit sind derartige

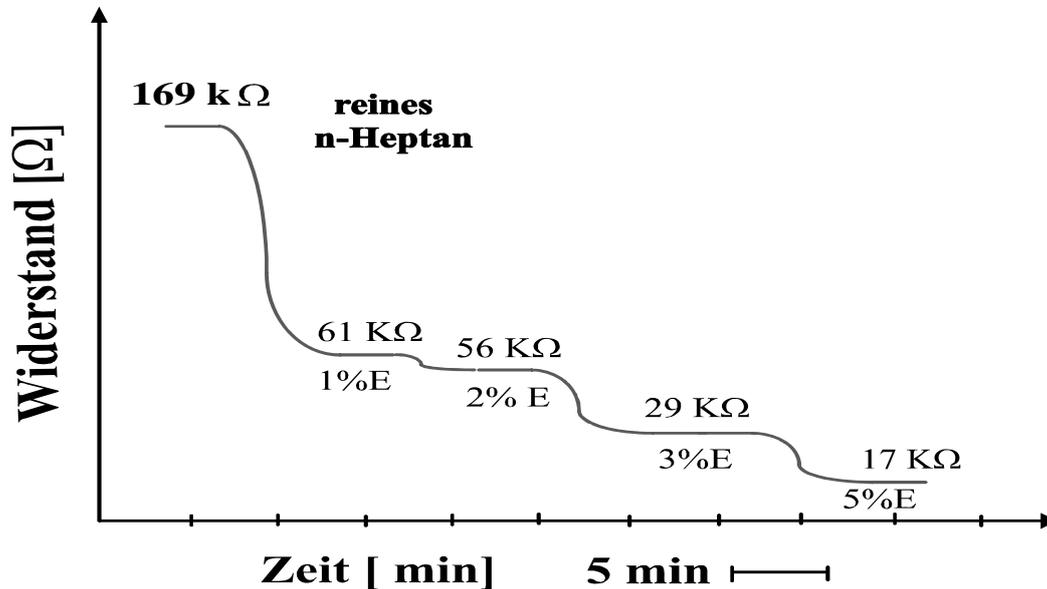


Abb. 100: Resistive Sensorantwort einer beschichteten IDK-Struktur (hergestellt mit Siebdruck) auf Ethanol in n-Heptan, Polymer aus Natrium 4-Vinylbenzolsulfonate / HMBA 4:1 w/w, mit Natriumperoxidisulfat polymerisiert, gemessen bei 20 Hz

Salze in Lösungsmitteln mit geringen Dielektrizitätskonstanten, wie etwa n-Heptan mit 1,8 praktisch nicht dissoziiert und es liegen somit Kontaktionenpaare vor, die zur Leitfähigkeit nicht beitragen.

So können z.B. 200 mg Natrium 4-vinylbenzolsulfonat in 1ml Ethanol unter Rühren erwärmt, 0,5 ml Wasser dazu gegeben werden und dann erfolgt Lösung. Dann werden 10 mg AIBN als Radialstarter und HMBA, bzw. DVB (HMBA: 50mg oder DVB: 40 mg) zugesetzt. Man erwärmt 20 min bei 60°C, dabei tritt eine geringfügige Trübung auf. Nach 20 min fällt bei Verwendung von HMBA ein kristallähnlicher Niederschlag, bei DVB eine weiße kuchenartige Masse aus. Eine weitere Erwärmung wurde bei 70° über 2 Stunden durchgeführt. Das Produkt war jedoch in Wasser löslich, was auf eine ungenügende Vernetzung hinweist.

Eine andere Variante nutzte Dimethylformamid als Lösungsmittel, um die Löslichkeit aller Monomeren zu verbessern. Statt AIBN wurde Natriumperoxidisulfat als Radikalstarter verwendet. Ungefähr 3ml DMF waren notwendig, um alle

Komponenten zu lösen. Zur weiteren Verarbeitung ist insbesondere die langwierige Entfernung des schwerflüchtigen Lösungsmittels störend.

Die erfolgreichste Prozedur wurde in Wasser (0,9 mL) als Lösungsmittel durchgeführt und anstatt AIBN das wasserlösliche Natriumperoxidisulfat verwendet. Zur Synthese des Polymers setzt man Natrium 4-vinylbenzolsulfonat (200mg) mit HMBA (50 mg) als Vernetzer in 0,9 mL Wasser als Lösungsmittel und 10 mg Natrium-peroxidisulfat als Starter ein. Bei einem Erhitzen auf 70°C wurde die Lösung nach ca. 3 Minuten viskos und nach 5 Minuten gelartig. Das Vorpolymer lässt sich mit 1000 - 3000 rpm mit einem "off-spin" Prozess aufbringen.

In den Abb. 98 und Abb. 99 sind Messungen mit einem vernetzten Natrium 4-vinylbenzolsulfonat zu sehen. Im Gegensatz zu Polymeren, die Funktionalitäten mit Carboxylgruppen aufweisen sind die Widerstandswerte wesentlich geringer. Das Natriumion besitzt einen größeren Ionenradius als das Proton, so dass eine geringere Tendenz zu anionischen Zentren auftritt. Zudem ist die Wechselwirkung zu dem wenig basischen Anion gering ausgeprägt, was auf eine "outer-sphere" Kontaktionenpaarbildung hinweist. Die Widerstände von wenigen Kiloohm zeigen die Effizienz dieser Strategie. Selbst in diesen Messungen mit einer im Mittelwert geringen Dielektrizitätskonstanten lassen sich so in beträchtlichem Ausmaß freie Ionen generieren. In Abb. 98 sieht man eine drastische Erhöhung des Widerstandes bei Zugabe des reinen Alkohols beobachten. Dies ist offenbar auf das Ablösen der Schicht zurückzuführen. Derartige Probleme lassen sich durch Variation des Vernetzeranteils und über Verwendung eines Haftvermittlers verbessern. In Abb. 100 ist zu sehen, wie auch die stufenweise Detektion von Ethanol in Gemischen mit n-Heptan durchgeführt werden kann.

10. Optische Detektion von Ethanol:

10.1 Organische Photodioden (OPDs):

Materialentwicklungen sind wohl heutzutage eine der wichtigsten angewandten Fragestellungen in Chemie und Physik. Vor etwa vierzig Jahren hat die Halbleitertechnik ihren Siegeszug angetreten und basierte zuerst auf Germanium und dann auf Silizium. Mittlerweile sind jedoch auch organische Materialien zugänglich, die meist auf Donator-Akzeptor Wechselwirkungen halbleitende Eigenschaften aufweisen. Die organischen Materialien sind wesentlich leichter als z.B. Silizium zu bearbeiten, wo teure und zeitaufwendige Ätzprozesse durchgeführt werden müssen. So können etwa elektronische Schaltungen, die auf organischen Halbleitern beruhen mit einem "ink-jet" gedruckt werden. Auf diese Weise lassen sich Detektoren und Leuchtdioden und vollständige Schaltungen entwickeln. Eine reale Vision ist ein Fernseher, der als Folie an die Wand zu hängen ist.

Üblichweise sind organische Materialien als Isolator zu bezeichnen. Leitfähigkeit kann durch konjugierte Bindungssysteme erzeugt werden. Insbesondere ist an Doppelbindungen, Dreifachbindungen sowie aromatische Systeme zu denken. Die Elektronen in diesen Molekülen können häufig nach dem Modell des freien Teilchens im Kasten beschrieben werden. Das erste leitfähige organische Polymer war 1976 das Polyacetylen. Diese Verbindung ist ein typisches Polymer mit konjugierten Doppelbindungen ($\dots\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}\dots$). Ähnlich wie bei anorganischen Halbleitern kann man eine Dotierung durchführen. Fügt man z.B. einen Akzeptor Chlor, Brom oder Iod hinzu (Oxidative Dotierung), so wird ein Elektron abstrahiert wodurch Löcher generiert werden. Die Elektronen erzeugen dann über einen Hopping-Mechanismus elektronische Leitfähigkeit. Es kann jedoch auch über das Hinzufügen von Donatoren dotiert werden. Naheliegenderweise ist dabei an Natrium zu denken, das ein Elektron abspaltet und so einen organischen n-Halbleiter generiert, der dann über ein Leitfähigkeitsband und somit elektronische Leitfähigkeit verfügt. Im undotierten Zustand können aber auch bereits halbleitende Eigenschaften vorliegen. In diesem Fall hat man einen Eigenhalbleiter, wie etwa das Pentacen, das intrinsische Leitfähigkeit besitzt. Zum Aufbau einer organischen Photodiode benötigt man transparente Substrate, wie etwa Glas, Quarz oder Polymere.

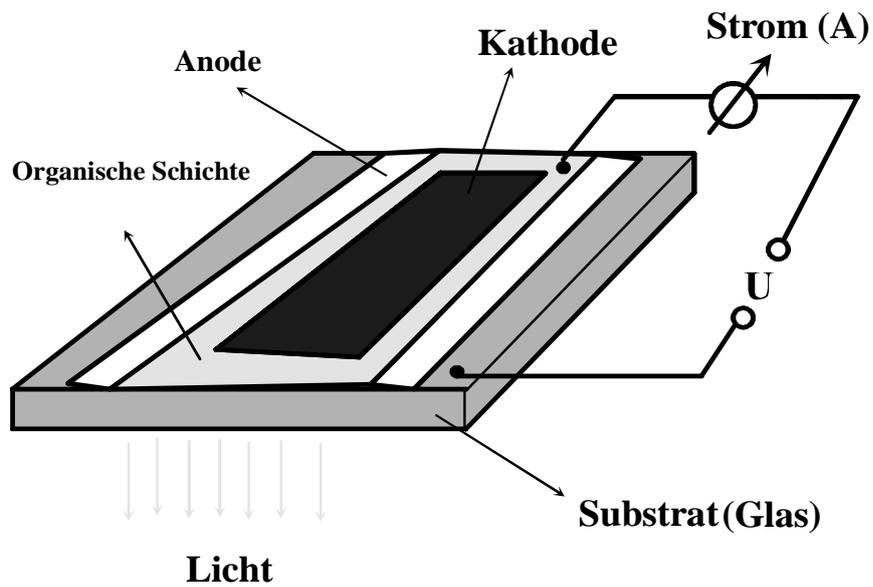


Abb. 101: Prinzip einer Organischen Photodiode

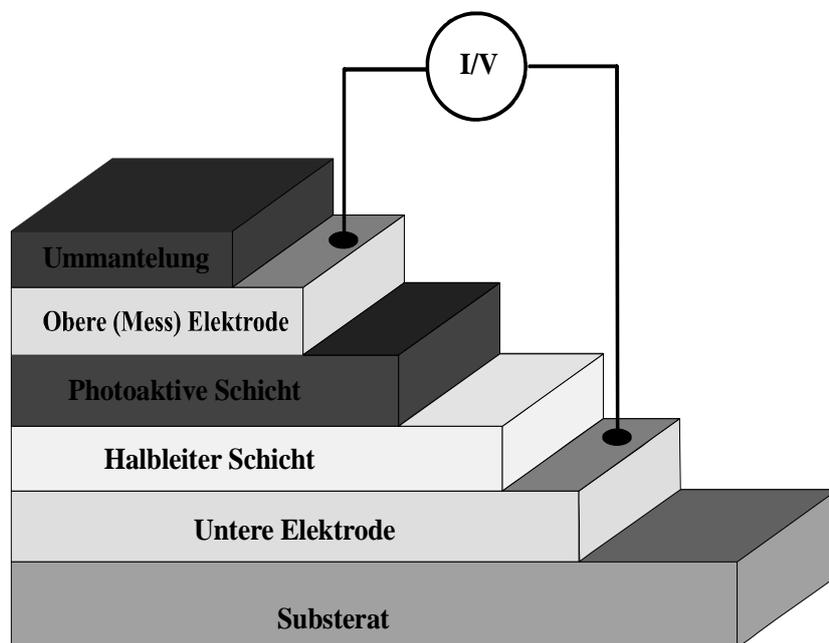


Abb. 102: Multilayer-Struktur einer organischen Photodiode

Eine leitfähige Elektrode kann z. B. über Indium/Zinn Schichten realisiert werden, die für sichtbares Licht durchlässig ist. Das Licht entsteht in den jeweiligen organischen Schichten, wo Elektronen und Löcher rekombinieren (Abb. 101). Aufgrund der Energiebilanz wird dann ein Photon emittiert und das optisch transparente Substrat ermöglicht die Abstrahlung des Lichts. Die Effizienz lässt sich erhöhen, wenn Multilayer-Systeme benutzt werden (Abb. 102), um den Transport von Ladungsträgern zu optimieren. Als besonders geeignetes Kathodenmaterial kann z. B. Calcium aufgedampft werden, da die Elektronenaustrittsarbeit hier relativ gering ist. Die Stimulation der Photoemission kann durch Anlegen einer äußeren Spannung von ca. 5 Volt zwischen Kathode und Anode erfolgen. Die jeweilige Wellenlänge hängt von den Eigenschaften des verwendeten Materials ab. Sehr wichtig ist die perfekte Verkapselung der Diode mit sehr dünnen Glasplatten

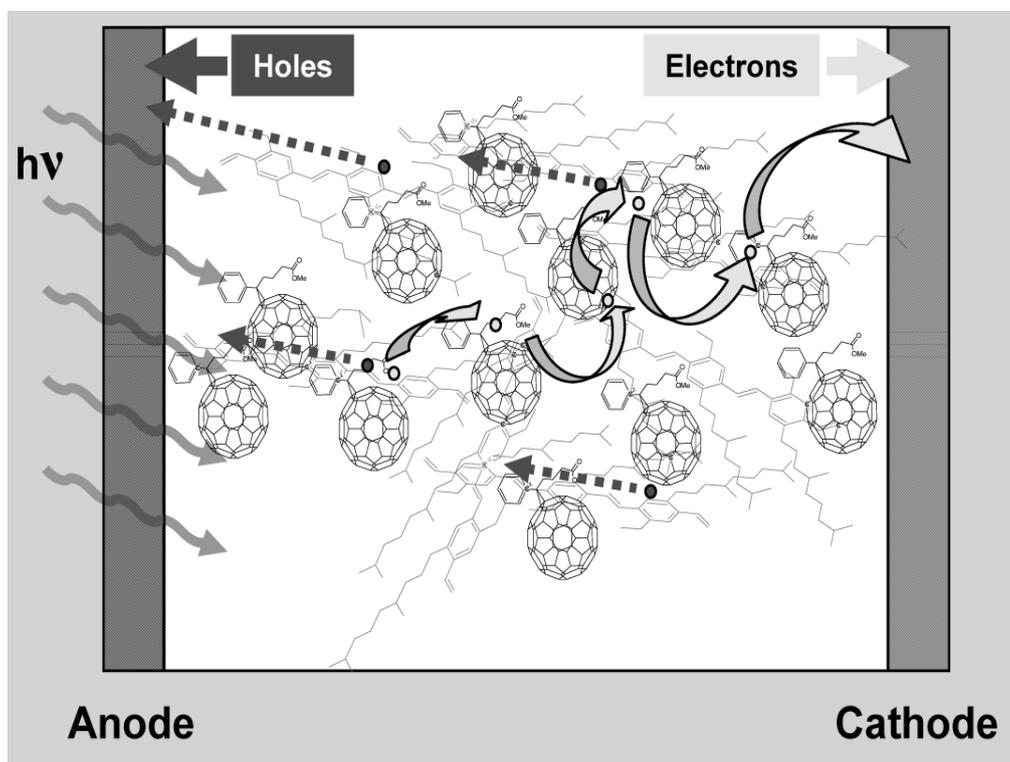


Abb. 103: Prinzip der verwendeten Detektordiode

(ca. 100 μm), denn die organischen Materialien sind oxidationsempfindlich. Dies ist ein wesentliches Kriterium für die Langlebigkeit dieses optischen Bauteils. Die gesamte Anordnung wurde uns vom Forschungszentrum von Siemens in Erlangen zur Verfügung gestellt.

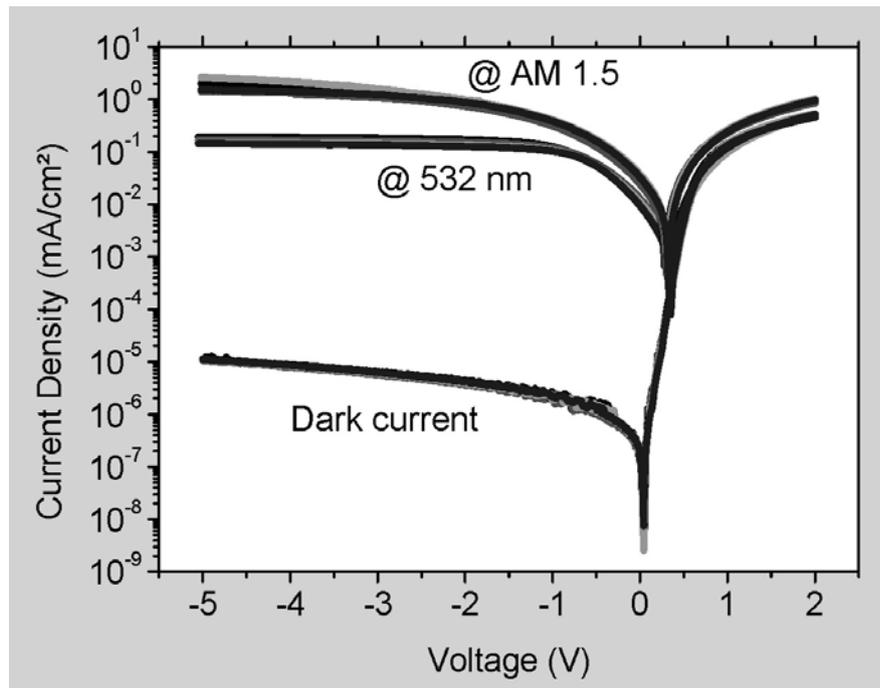


Abb. 104: OPD Stromspannungskurve im Dunklen und unter Belichtung (532 nm und polychromatisch)

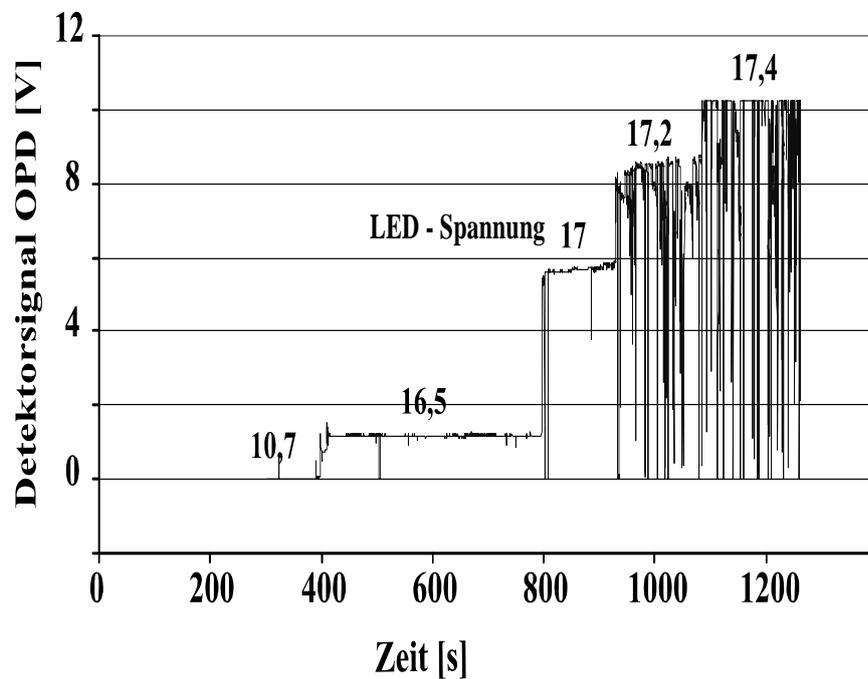


Abb. 105: OPD-Detektorsignal als Funktion der LED-Spannung

Die digitalisierten Signale wurden über LabVIEW in den Rechner transferiert. In dem hier verwendeten System wurde ein organisches Polymer und Fulleren als

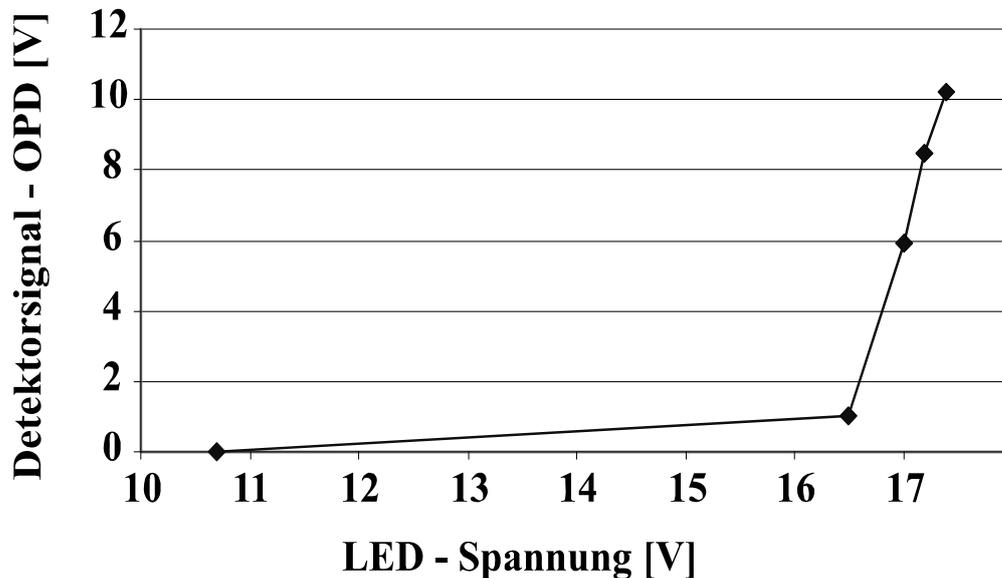


Abb. 106: OPD-Detektorsignal aufgetragen gegen LED-Spannung

photoaktives System verwendet (Abb. 103). Die polymeren organischen Halbleiter ersetzen das ansonsten gebräuchliche Silizium oder die komplexeren III/V-Halbleiter. Das ausgedehnte π -System der Fullerene [56], [57], [58] bedingt ein Mehrelektronen-Redoxverhalten und werden deshalb vielfältig als Mediatoren eingesetzt. Die Diodencharakteristik, die Strom/Spannungs-Kurven unter Dunkelbedingungen und Belichtung ist in Abb. 104 zu sehen. Der Unterschied zwischen dem Dunkel- und Hellstrom beträgt viele Zehnerpotenzen. Bei allen Messungen wird die organische Detektordiode mit 5 Volt betrieben.

Eine LED (Light-Emitting-Diode) dient als Lichtquelle in einer "solid-state" Ausführung mit maximaler Intensität bei 595 nm (Osram ausgewählt - LAY T67B). In Abb. 105 ist das Ausgangssignal an der Detektordiode (OPD) gegen die angelegte Spannung an der Lichtquelle (LED) dargestellt. Aufgrund der zunehmenden Lichtintensität der LED nimmt das OPD-Signal zu. Bei höheren LED-Spannungen können Spikes beobachtet werden, die durch eine ungenügende "Verdunklung" bedingt und zudem keine elektronische Elimination von Streulicht stattfindet. Es wird kein "lock-in" Verstärker mit einer pulsierenden Lichtquelle verwendet, wodurch das dieser Störeffekt nicht vorhanden sein würde. In Abb. 106 ist das Antwortsignal der OPD gegen die Spannung der LED aufgetragen:

10.1.1 Messungen mit Kristallviolett-lacton:

Photodioden "OPDs" können als kostengünstige Detektoren insbesondere von Gasen und Dämpfen eingesetzt werden. Wenn Messungen im Sichtbaren erfolgen sollen, muss man meist den Umweg über eine chemische Schicht gehen (Abb. 107). Die Wechselwirkungen mit z.B. Lösungsmitteldämpfen können zweierlei Effekte bedingen, eine Änderung der Absorption [59] oder eine Verschiebung des

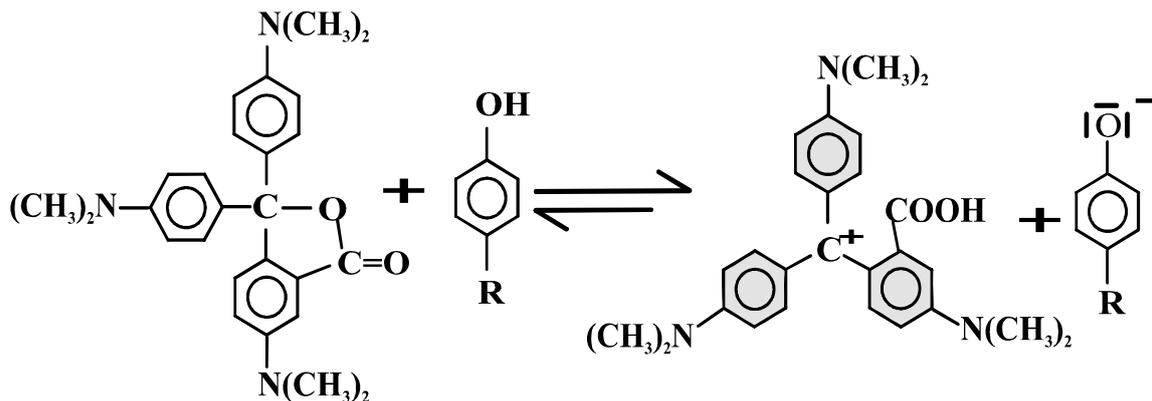


Abb. 107: Reaktion des tetraedrischen Kristallvioletts mit Phenolen unter der Bildung von Carbeniumionen

Absorptionsmaximums [60], [61]. So soll die Möglichkeit eröffnet werden, wie man über Gasphasendetektion auch eine Zusammensetzung in der flüssigen Phase ermittelt [62]. Wesentlich sind jedoch hier im realen System die Aktivitätskoeffizienten, da über eine starke intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Molekülen der binären Phase dann eine Erniedrigung des Dampfdrucks erfolgt. Die bekannten Grenzesetze sind für binäre Systeme das Raoult- und das Henry-Gesetz. Bekanntlich ist die Raoult'sche Gerade mit dem idealen Zusammenhang identisch, während die Henry-Gerade eine unterschiedliche Steigung aufweist.

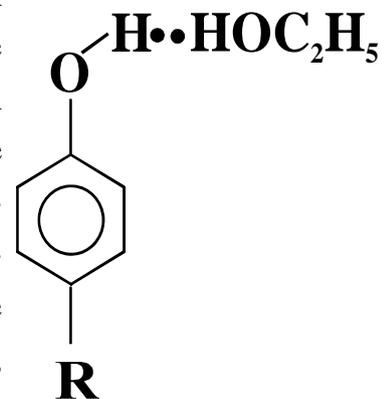


Abb. 108: Wasserstoffbrückenbindung zwischen Phenol und Ethanol

Es soll nun getestet werden wie Ethanol durch Absorptionsmessungen in der Gasphase mit OPDs als Detektor und "solid-state" LEDs als Lichtquelle nachgewiesen werden können. Ein geeignetes Farbstoffsystem, um die Messungen bei einer Wellenlänge bei 595 nm durchführen zu können ist das Kristallviolett/Phenol Gemisch. Wie aus Abb. 107 zu

ersehen ist reagieren Phenole mit Kristallviolett, das ein Lacton darstellt.

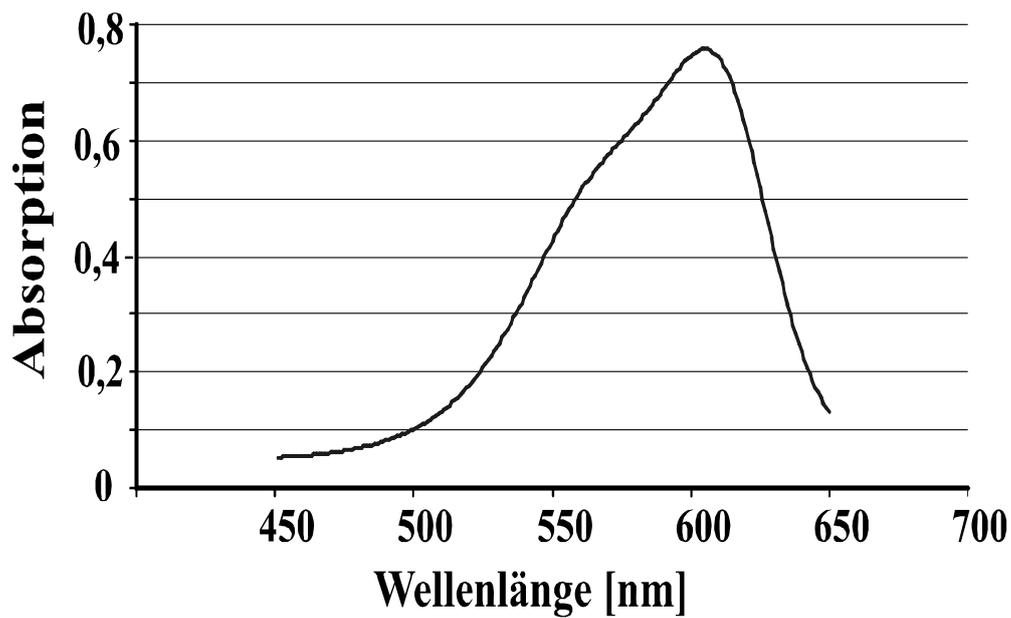


Abb. 109: Absorbance einer dünnen Schicht von protoniertem Kristallviolett-lacton in der Zusammensetzung KVL, BPA, PVP - 1:8:3

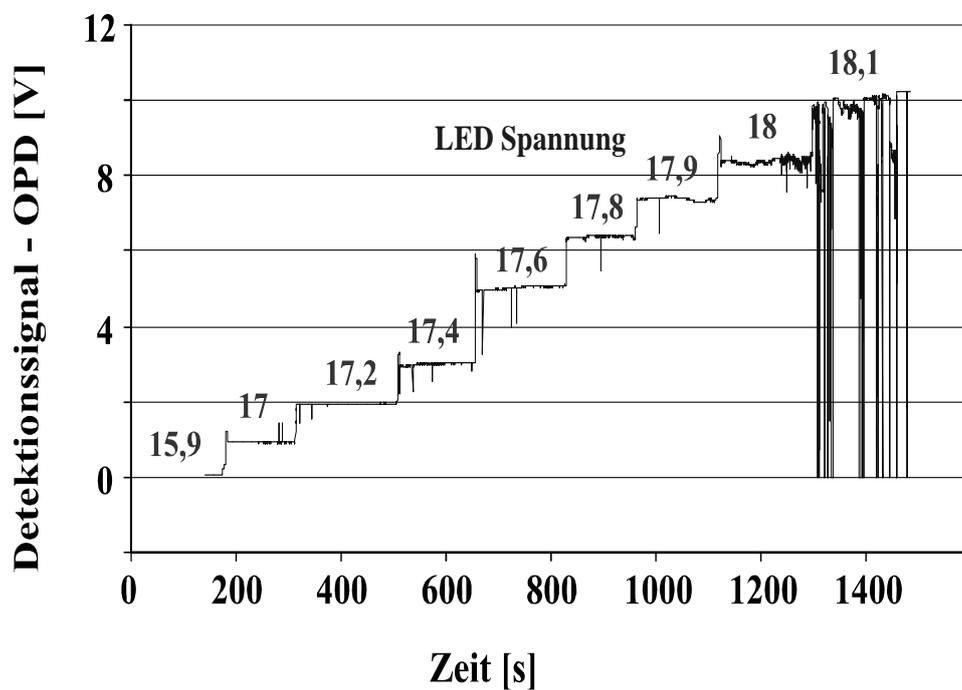


Abb. 110: OPD-Detektionssignal als Funktion der LED-Spannung, Schicht aus KVL, BPA, PVP - 1:8:3

Die Wechselwirkung der aciden Protonen des Phenols mit der Carboxylgruppe des Lactons führt zu einer Ringöffnung unter der Bildung eines nahezu planaren Carbeniumions, das aufgrund der Elektronendelokalisation zu einer optischen Absorption im Sichtbaren führt. Die Reaktion kann wiederum in die Richtung des Lactons verschoben werden, wenn die aciden Protonen des Phenols mit anderen Reaktionspartnern Wechselwirkungen eingeht. So wird das Phenol aus dem Gleichgewicht zur Protonierung des Lactonrings entfernt und die Farbe verschwindet. Dies kann beispielsweise durch Anreicherung von Ethanol in der Sensorschicht erfolgen. Es findet eine Assoziation zwischen Ethanol and Phenol statt (Abb. 108). Man kann somit ein Verblässen der intensiven blauen Farbe beobachten. Dieses Gleichgewicht hängt weiterhin von der Stabilität der Carbeniumionen ab. Wie in Abb. 107 zu ersehen ist führen die Dimethylaminogruppen zu einer Stabilisierung der Carbeniumionen und zu der blauen Farbe, wie aus Abb. 109 gemäß der Absorptionsbande des protonierten

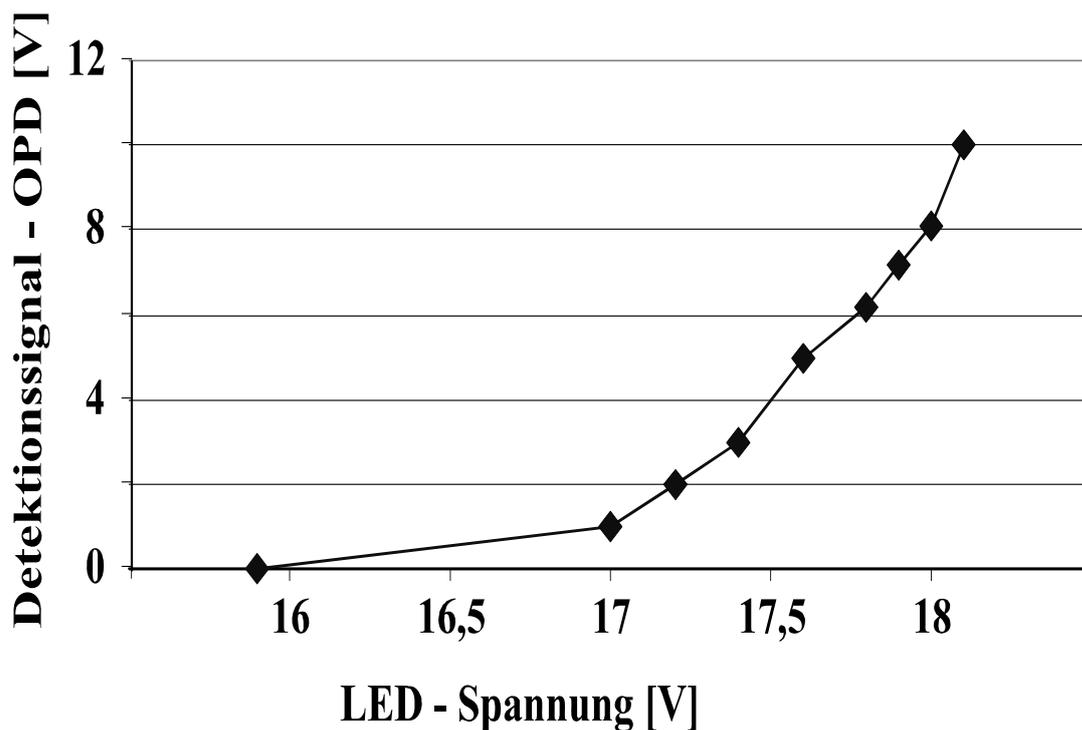
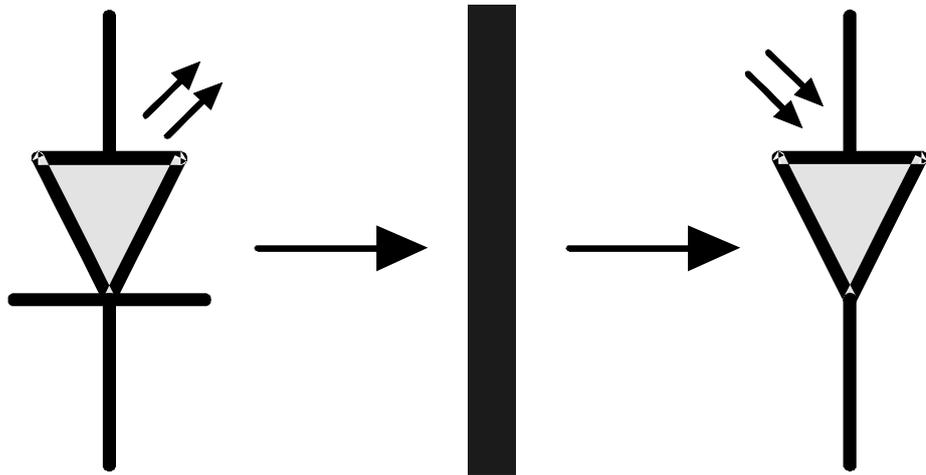


Abb. 111: OPD-Detektorsignal aufgetragen gegen LED Spannung, Farbschicht, KVL, BPA, PVP - 1:8:3

Kristallvioletts bei 600 nm ersichtlich ist. Bisphenol dient zur Protonierung des Lactons, wobei das Polyvinylphenol (PVP) zusätzlich zur mechanischen Stabilisierung der Schicht führt.

Im Gegensatz zu der Kennlinie in Abb. 106 ist in Abb. 111 eine Farbschicht zwischen LED und OPD angebracht, um reale Sensormessungen zu simulieren. Aufgrund der Absorption der Farbschicht kann die Spannung an der LED erhöht werden. Daraus resultiert eine Spannungsrelation zwischen OPD und LED. In Vergleich zu Abb. 106 ist die Kennlinie in Abb. 111 weniger steil, da durch die Lichtabsorption

der Farbschicht die Spannung an der LED über einen weiteren Bereich variiert werden muss. Die prinzipielle Messanordnung ist in Abb. 112. zu sehen.



Eine LED **Abb. 112:** Optische Detektion über Absorption, Lichtquelle LED und OPD als Detektor, dazwischen Farbschicht

fungiert als Lichtquelle und die OPD als Detektor, dazwischen befindet sich eine Begasungszelle. Der Ethanol dampf wird mit Waschflaschen, ausgestattet mit einer Siebplatte, erzeugt und mit der jeweiligen Luftmenge vermischt. Die exakte Regelung erfolgt mit den "mass-flow-controller" der Firma Tylan. Auf diese Weise lassen sich Luft/Ethanolgemische vom Sub-Promillbereich bis einigen Prozent exakt regeln. Zusätzlich kann noch eine definierte Befeuchtung erfolgen.

In Abb. 113 und Abb. 114 ist die Sensorantwort auf den Ethanol dampf zu sehen. Gemäß des Chemismus in Abb. 107 führt die Wechselwirkung des Ethanol mit den aciden Protonen des Bisphenol-A zu einer Verminderung der Acidität der Schicht und der Farbstoff wird gebleicht. Diese Änderung ist nur in der Absorbance zu sehen und nicht in einer Verschiebung des Absorptionsmaximums. Es liegt also kein bathochromer, oder hypsochromer Effekt vor, d. h. eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zum größeren bzw. kürzeren Wellenlängen. Der große Vorteil des Kristallviolett lactons besteht in der einfachen Synthese, so dass diese Verbindung in der Vergangenheit in Durchschreibepapieren benutzt wurde. So wurden durch Druck separate Kapseln zerstört in denen das Lacton, bzw. das Bisphenol aufbewahrt wurden.

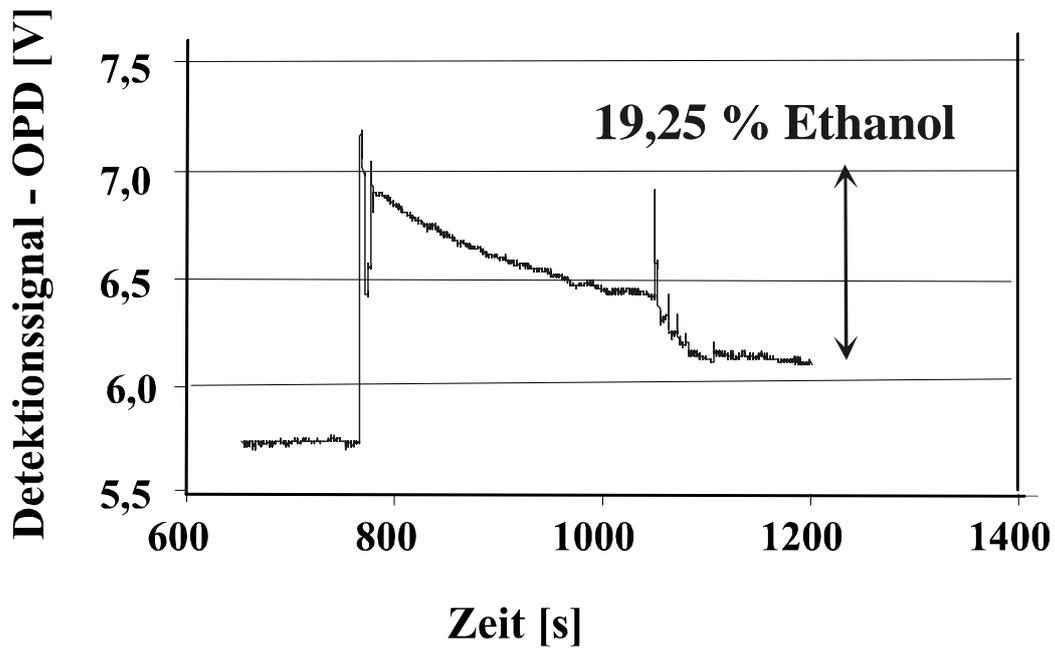


Abb. 113: Sensorsignal auf Ethanol/Luftgemisch - OPD - Antwort als Funktion der Analytkonzentration, Zusammensetzung der Schicht KVL:BPA - 1:7

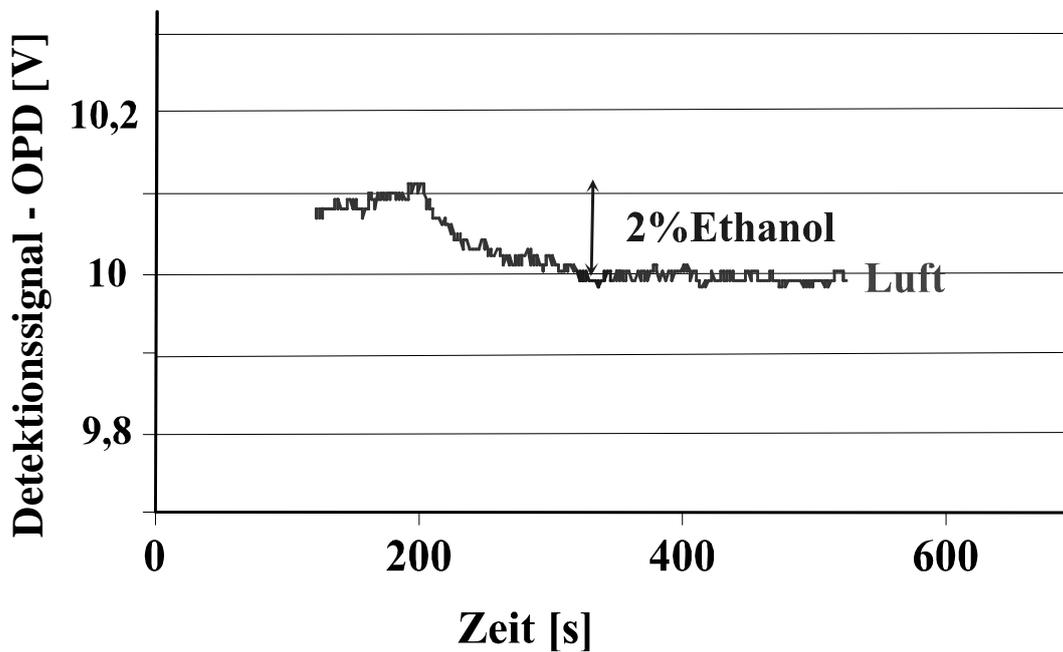


Abb. 114: Sensorsignal auf Ethanol/Luftgemisch - OPD-Antwort auf Analytkonzentration, Zusammensetzung der Schicht KVLK:BPA:PVP - 1:8:3

Auf diese Weise lässt sich die blaue Färbung herstellen. Die Tritylionen, die eine propellerartige Gestalt haben sind sehr effizient durch Mesomerie stabilisiert und die Farbigkeit kann phänomenologisch mit dem Modell des Teilchens im Kasten erklärt werden. Der maximale Extinktionskoeffizient kann bei diesen Systemen bis hin zu $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ betragen. Auf diese Weise kann eine hohe Empfindlichkeit und ein großer dynamischer Bereich erzielt werden. Prinzipiell können auch Tritylionen mit entsprechenden Gegenionen verwendet werden. So kann über die unterschiedliche Basizität die Stabilität des Carbeniumions stabilisiert werden. Bei einer geringen Basizität wird das Carbeniumion eine relativ hohe Stabilität besitzen. Durch die Interaktion mit einem Analyten wird keine Reaktion zu einem tetraedrischen und ungefärbten Ionogen erfolgen, es kann somit kein Sensoreffekt beobachtet werden. Bei Verwendung des Lactons kann zwar die Empfindlichkeit nicht über die Variation des Anions gesteuert werden, jedoch lassen sich ähnliche Phänomene über die Substitution der Aromen erreichen, vor allem über induktive Effekte. Der Vorteil in der Verwendung des Lactons besteht darin, dass bei der Rekombination der Ionen keine Diffusionsprozesse stattfinden müssen. Aufgrund der Lactonstruktur ist nur eine intramolekulare Reaktion [63] notwendig und das Carboxylatanion rekombiniert in einer Rotationsbewegung mit dem Carbeniumion.

In Abb. 113 und Abb. 114 sind die Sensorantworten zu sehen. In Abb. 114 ist die Begasung mit 2% Ethanol zu sehen. Es wird ein Signal/Rausch Verhältnis von ca. 10 zu 1 erzielt. So sind in diesen vorläufigen Messungen einige Promill von Ethanol in der Luft beobachtbar. Wie man sieht ist man im Bereich der digitalen Auflösung, die 10 bit beträgt. Anwendung einer organischen Leuchtdiode, die Reduzierung von Streulicht und die Optimierung der Optik wird zu einer beträchtlichen Empfindlichkeitsverbesserung führen.

11. Zusammenfassung - Summary

In der vorliegenden Dissertation wurden mit chemischen Sensoren organische Lösungsmittel untersucht. Zwei unterschiedliche Analytarten waren von Interesse nämlich aprotische Phosphorsäureester und das protische Ethanol, um die jeweilig optimalen Sensorstrategien aufzuzeigen. Das Nadelöhr bei der Entwicklung der chemisch-sensitiven Sensoren ist in der Rezeptorschichtschicht zu sehen. Es wurden deshalb molekulare Kavitäten herangezogen und konvexchemische Strategien die beispielsweise auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen beruhen.

Ziel des ersten Themenkreises ist die Entwicklung von Sensoren für chemische Bedrohungspotentiale. Hier sind Phosphorsäureester von Interesse, da ein gefährlicher Kampfstoff, das Sarin, zu dieser Klasse gehören, wobei verwandte Verbindungen als Insektizide fungieren. Als Modellverbindungen wurde Dimethylmethylphosphonat (DMMP) und Diisopropylmethylphosphonat (DIMP) ausgewählt. Zur Detektion dieser Dämpfe wurde der 10 MHz Schwingquarz herangezogen, da so labelfrei der Analyt nachgewiesen werden kann. Bei einer Massengrenzempfindlichkeit von ca. 1 Nanogramm können so problemlos einige ppm nachgewiesen werden. Eine Optimierung bis hinunter zum sub-ppm Bereich ist möglich. Als geeignete Hohlräume erwiesen sich Calixarene, da die Verbindungen variable Kavitäten bilden können. So wird etwa DMMP durch Calix[6]aren besser umhüllt als durch Calix[4]aren. Die Stabilität der Schichten wurde durch Beimischung von Polymeren, wie etwa Polyvinylchlorid und Polystyrol entscheidend verbessert. Starke Wechselwirkungen zu DIMP und DMMP wurde auch durch Heranziehen von Polyvinylphenol generiert. Das acide Proton vom Phenol bildet starke Wasserstoffbrückenbindungen zum P=O der Phosphorsäureester und so findet eine effiziente Extraktion aus der Gasphase statt. Dies wurde auch beim molekularen Prägen von Polyurethanen ausgenutzt, da das Polyvinylphenol zusätzlich als Vernetzer fungiert.

Der zweite Themenkreis war die Detektion von Ethanol in Benzin. Die Zumischung von Bioalkohol könnte zu einer wesentlichen Entlastung der Umwelt führen. Hierzu sollten Sensorstrategien zum "on-line" Monitoring entwickelt werden. Dazu wurden unterschiedliche Materialien und Transducerprinzipien angewendet. Zu Beginn dieser Studien wurden keramische Materialien insbesondere TiO₂ angewendet, die beispielsweise mit Caprinsäure geprägt wurden und

Ethanol aus dem inerten n-Heptan extrahiert. Zur Detektion im Konzentrationsbereich von 1 bis 5 % Ethanol diente ein 10 MHz Schwingquarz.

Polyurethane konnten auch für die Zweck eingesetzt werden. Die Polarität dieses Materials ist dem des Ethanols angepasst, so dass Ethanol bevorzugt eingelagert wird. Zudem werden selektive Wasserstoffbrückenbindungen zu freien Elektronenpaaren, insbesondere bezüglich der Sauerstoffatome der Vernetzer. Besonders erfolgreich war wiederum das Polyvinylphenol da durch die Reaktion mit dem Isocyanat eine Vernetzung aller Monomeren und Oligomeren entscheidend die Stabilität der Schichten erhöhte. Dies konnte durch Einwirken von Toluol and n-Heptan sichergestellt werden. Die Reversibilität der Signale beim Übergang von der Gasphase in die jeweilige Flüssigkeit beweist dies. Ein wesentlicher Aspekt waren auch Querempfindlichkeiten zu Antiklopfmitteln wie Tertiärbutylmethylether (TBME) oder Tertiärbutylethylether (TMBEE), CH_3COOH oder Spuren von NaCl. Eine signifikante Beeinflussung der Ethanol signale wurde nicht gefunden. Kapazitive und resistive Sensoren wurden ebenfalls eingesetzt, da die Messtechnik einfacher als bei Schwingquarzen zu entwerfen ist. So konnten kapazitive Messungen, aufgrund der größeren Dielektrizitätskonstanten von Ethanol im Vergleich zu der des n-Heptans durchgeführt werden. Das Ethanol wurde hierzu selektiv von einer Polyurethanschicht extrahiert. Bei resistiven Sensoren zieht man Polyelektrolyte heran. Ein Beispiel sind vernetzte Polyacrylsäuren and Polystyrolsulfonate. Das Ethanol führt eine Ionensolvatation durch, die zu freien Ladungsträgern führen und dann ist die elektrolytische Leitfähigkeit ein Maß für den Ethanolgehalt in Heptan.

Im Prinzip kann der Ethanolgehalt in Lösung über Gasphasenmessungen durchgeführt werden. Es wurde hierbei die Anwendung von organischen Photodioden gezeigt, wobei Kristallviolett als sensitiver Farbstoff verwendet wurde.

Summary:

The work presented in this PhD - thesis deals with chemical sensors designed for detecting organic solvents. Two different types of analytes were of interest, both aprotic phosphorous esters and the protic ethanol to show optimized sensor strategies. In developing sensors the needle-eye is the receptor layer. Molecular cavities and convex-chemical strategies based on hydrogen bonding were applied. The first goal was to design sensors for chemical threats based on terrorism. Phosphorous esters are of interest, since Sarin is a related compound, similar structures show also insecticides. Dimethylmethylphosphonate (DMMP) and Diisopropylmethylphosphonate (DIMP) were selected as model compound. The detection of these vapours was performed by 10 MHz quartz-micro-balances (QMB), guaranteeing a label-free analyte detection. The mass-sensitivity corresponds approximately to 1 nano-gram, thus some ppm concentrations are accessible. A further optimization of sensor responses below sub-ppm range is possible. Suitable cavities were calixarenes, since flexible hollows are formed. The analyte DMMP is more efficiently encircled by Calix[6]aren than by Calix[4]aren. The stability of the coatings was drastically improved by adding polymers, e.g. polyvinyl chloride and polystyrene. Strong interactions to DIMP and DMMP were generated by applying polyvinylphenol. The acid proton of phenol forms strong hydrogen bonding to P=O of the phosphorous ester ensuring an efficient extraction out of gas phase. This compound was also used in molecular imprinting of polyurethanes, since polyvinyl phenol acts as cross linker additionally.

The second topic was detection ethanol in fuel. The addition of bioalkohol would lead to an essential improvement of environmental conditions. For this purpose sensor strategies for "on-line" monitoring were developed. Different materials and transducer principles were applied. At the beginning ceramic materials, favourably TiO_2 , were tested. Functionality was generated by imprinting with e.g. capric acid. Thus the coating extracts ethanol out of the inert n-heptane. The detection of ethanol was performed by a 10 MHz QMB in a concentration range between 1% and 5 %..

Polyurethanes were used for this purpose additionally. The polarity of this material is adapted to this of ethanol favouring a strong inclusion. Selective hydrogen bonding to the lone pairs of oxygen atoms of the linkers are formed. Again, polyvinyl phenol is suitable for this finding and efficient cross linkers for

monomers and oligomers lead to an improved stability of polyurethane coatings. This was shown by interaction with toluene and n-heptane. It is proven by the reversibility of the QMB response on going from the gas phase in the liquid phase of interest. An additional aspect was the cross-sensitivity to antiknock compounds, as tertiarybutylmethylether (TBME) or tertiarybutylethylether (TMBEE), CH_3COOH or traces of NaCl. A significant cross-sensitivity for ethanol sensor response was not observed.

Capacitive and resistive Sensors were applied, too. In this case the metrology is more easily designed compared to QMBs. Obviously, capacitive measurements can be successfully performed due to the significantly higher dielectric constant of ethanol in comparison to n-heptane. Ethanol was selectively extracted by a polyurethane layers. Polyelectrolytes were applied in the case of resistive sensors. Cross linked polyacrylic acids and polystyrene sulfonates were suitable for this purpose. Ethanol efficiently solvates ions, which leads to mobile charge carriers. The electrolytic conductivity is an excellent indicator for ethanol content in n-heptane.

In principle ethanol content in solution can be characterized by measurements in vapour phase, too. Organic photo diodes were applied, in this case crystall violet acts as sensitive dye.

12. Anhang:

12.1 Verwendete Geräte:

Frequenzzähler (HP 53133A)

Netzwerkanalysator(HP 8752C; 300 kHz bis 1,3 GHz)

Mass-Flow-Controller (Eplax GmbH,Bremen)

FTIR: Spektrum 2000 von Perkin Elmer

Software Winsens XP

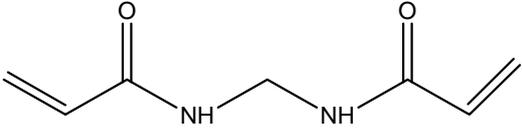
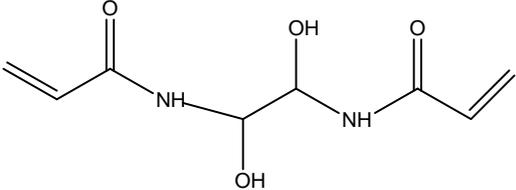
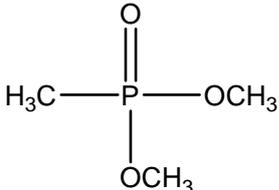
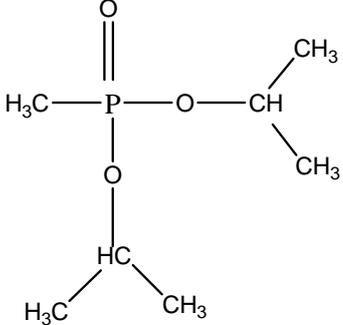
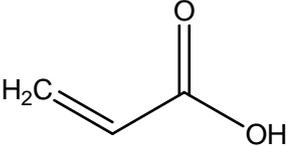
UV-VIS-Spektrometer : Lambda 2 von Perkin Elmer

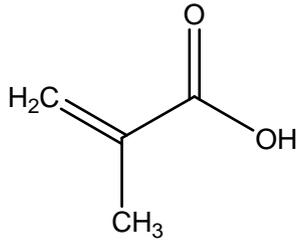
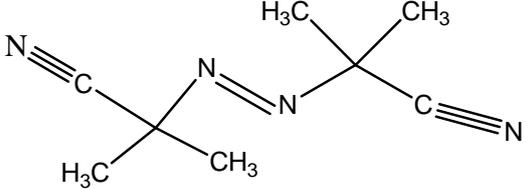
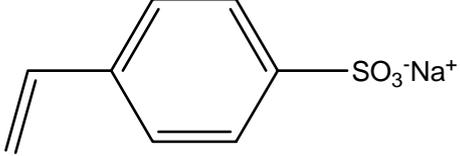
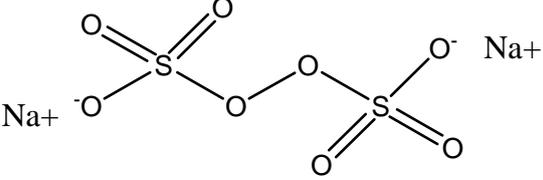
AFM Nanoscope IIIa, Extended Multimode (digital Instruments)

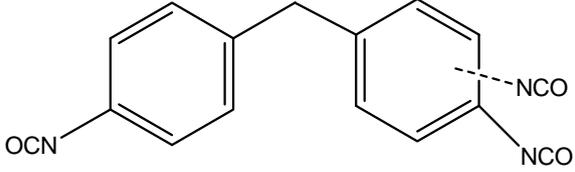
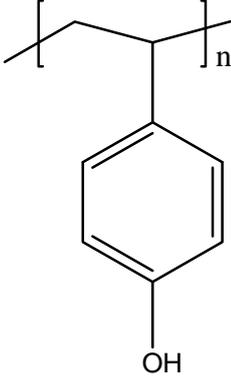
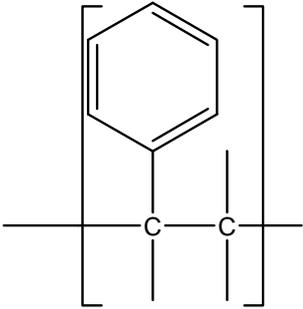
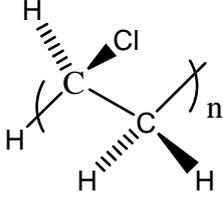
AFM Nanoscope IVa, Extended Multimode (Digital Instruments)

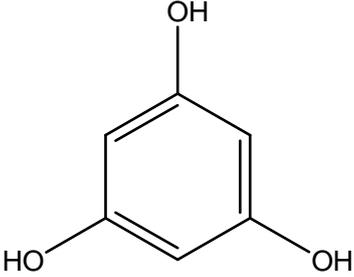
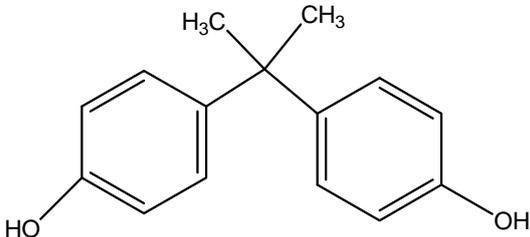
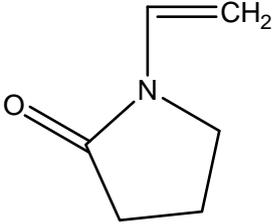
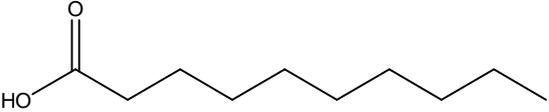
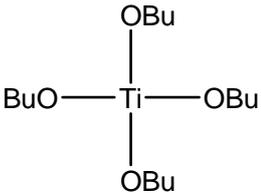
AFM CPII (Digital Instruments)

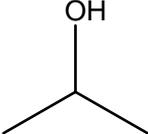
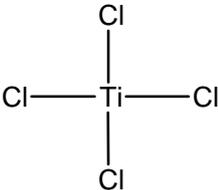
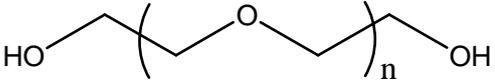
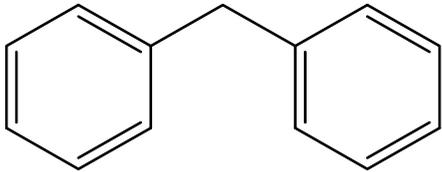
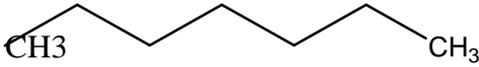
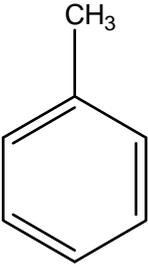
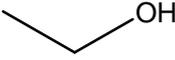
12.2 Verwendete Chemikalien und Analyten

Name bzw Abkürzungen	Formel
<p>MBA(N,N'-methylene bisacrylamide) BDH 97%</p>	
<p>DHEBA(N,N'-Dihydroxyethylen-Bisacrylsäureamid) Aldrich 99%</p>	
<p>DMMP(Dimethylmethylphosphonat) 97%,Alfa Aessar)</p>	
<p>DIMP(Diisopropylmethylphosphonat) 95%, Alfa Aesar</p>	
<p>Acrylsäure Merck</p>	

<p>Methacrylsäure Merck</p>	
<p>AIBN(Azo-bis-isobutyronitril) Aldrich 98%</p>	
<p>4-vinylbenzensulfonate Fluka ≥90%</p>	
<p>Natriumpersulfonate-natrium peroxodisulfate Sigma-Aldrich Purum ≥99%</p>	

<p>DPDI(4,4'-diisocyanato diphenylmethan) enthält 2 bis 3 Isocyanatgruppen</p> <p>Merck</p>	
<p>Poly(4-vinylphenol)</p> <p>Aldrich</p>	
<p>Polystyrol</p> <p>Roth</p>	
<p>Polyvinylchlorid</p> <p>Fluka</p>	

<p>Phloroglucinol</p> <p>Fluka 99%</p>	
<p>Bisphenol A</p> <p>Aldrich 99 +%</p>	
<p>1-Vinyl-2-pyrrolidon</p> <p>Merck</p>	
<p>Caprinsäure</p> <p>Merck $\geq 98\%$</p>	
<p>Tetrabutyl orthotitanate</p> <p>Fluka $\geq 97\%$</p>	

<p>Isopropanol Merck 99,5%</p>	
<p>Titanium tetrachloride Fluka 99%</p>	
<p>PEG (Polyethylenglycol)200 Merck</p>	
<p>Diphenylmethan Aldrich 99%</p>	
<p>THF(Tetrahydrofuran) Aldrich 99%</p>	
<p>n-Heptan Roth 99%</p>	
<p>Toluol Merck</p>	
<p>Ethanol Absolut Merck</p>	

12.3 Abkürzungen:

DMMP	Dimethylmethylphosphonat
DIMP	Diisopropylmethylphosphonat
IR	Infrarot
Hz	Hertz
dB	Dezibel
ppm	Parts per million
M	Molar Masse
PU	Polyurethan
QMB	Quarz Micro balance
UV-Vis	Ultraviolett und visible
IDK	Interdigitale Kondensator
THF	Tetrahydrofuran
AFM	Atomic Force Microscopy
Min	Minute
PVP	Polyvinylphenol
PVC	Polyvinylchlorid
Ps	Polystyrol

12.4 Lebenslauf (Curriculum):

Persönliche Daten

Name: Mag. Bita Najafi
Adresse: 1020 Wien, Nordbahn str. 30/5
Telefon: 0660/4099190
Email: Bitabist@yahoo.de
Geburtsdatum: 20.06.1976
Familienstand: Ledig
Staatsbürgerschaft: Iran

Ausbildung

1995-1999 Teheran Universität(Angewandte Chemie-Bachelor)
1999 Bachelorabschluß mit ausgezeichnetem Erfolg
2001-2002 Teheran Universität zweite Studienabschnitt, Schwerpunkt Organische Chemie)
2001 Zulassung (Chemie, Uni Wien)
2003 Außerordentliche Studentin (Uni Wien)
2004 Ordentliche Studentin (Chemie, Uni Wien)
August 2006-April 2007 Diplomarbeit, „Charakterisierung von Degradationsprozess mittels Sensorarray und Validierung mit GC-MS“ am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie in der Abteilung „Chemosensor

Sprachen Persisch (Muttersprache)
Deutsch (gut im Wort und Schrift)

Englisch (gut im Wort und Schrift)
Arabisch (Schulkenntnisse im Wort und
Schrift)

12.5 Literatur:

- [1] C. Bliefert, Umweltchemie, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994.
- [2] S.E. Manahan, Environmental Chemistry, 6th Edition, Lewis Publishers, Boca Raton 1994.
- [3] Günter Hommel: Handbuch der gefährlichen Güter. Transport - Gefahrenklassen, Merkblatt 2282, 2002, Springer-Verlag
- [4] R. Nießer, "Chemische Sensoren -Prinzip und Anwendungen" aus: R. Borsdorf (Hrsg.), "Analytiker Taschenbuch," Akademie Verlag Berlin (1987), 55-87.
- [5] F. L. Dickert, A. Haunschild, "Sensor materials for solvent vapor detection - donor - acceptor and host - guest interactions" Adv. Mater. **5**, 887-895, (1993).
- [6] M. Niewenhuizen, A. Venema, "Mass-sensitive Devices," aus: W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel (Hrsg.), "Sensors - A Comprehensive Survey" **2**, 647-680, (1991).
- [7] G.C. Dunham, N.H. Benson, D. Petelenz, J. Janata, "Dual quartz crystal microbalance" Anal. Chem. **67** 267-272 (1995).
- [8] F.L. Dickert, "Chemosensoren für Gase und Lösungsmitteldämpfe - Ein Beitrag zur Umweltanalytik" Chemie in unserer Zeit, **26**, 138 (1992).
- [9] F.L. Dickert, G. Zwissler und E. Obermeier, "Liquid Crystals on Interdigital Structures - Applications as Capacitive Chemical Sensors", Ber. Bunsenges. **97**, 184 (1993).
- [10] F. Oehme, "Chemische Sensoren heute und morgen" 1.Auflage, Expert Verlag, Rennigen-Mannheim (1994).
- [11] F.L. Dickert und O. Schuster, "Piezoelektrische Chemosensoren - von der Adsorption zur molekularen Erkennung mit Host-Guest Chemie" Chemie in unserer Zeit **28**, 147 (1994).
- [12] J. M. Lehn, "Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives" VCH 1995
- [13] F. Vögtle, E. Weber, "Host Guest Complex Chemistry" Springer Verlag 1985
- [14] F.L. Boschke, "Topics in Current Chemistry - Host Guest Complex

Chemistry I" Springer-Verlag 1981

- [15] F.L. Dickert, P.A. Lieberzeit, "Chemical Recognition and Sensing by Self-Organization" in Encyclopedia of Supramolecular Chemistry (Jerry Atwood and Jonathan Steed, Eds.) Taylor & Francis, 2006, p. 1-13.
- [16] F.L. Dickert, W. Gmeiner, W. Gumbrecht und H. Meißner, "¹D und ²D-NMR-Untersuchungen zum Sprungmechanismus von Co^{II}-Ionen in [12]Krone-4 Stapeln" Angew. Chem. **99**, 238 (1987).
- [17] F. Vögtle, "Cyclophanchemie" Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1990
- [18] F.L. Dickert, A. Haunschild und V. Maune, "Tetraazaparacyclophanes as Host Molecules for Solvent Vapours: Mass Sensitive Detection and Force Field Calculations" Sensors and Actuators **B 12**, 169 (1993).
- [19] M.L. Bender, M. Komyama, "Cyclodextrin Chemistry" Springer-Verlag, Berlin, 1978
- [20] F. L. Dickert, P. A. Bauer, "The detection of halogenated hydrocarbons via host-guest chemistry - a mass-sensitive sensor study with QMB and SAW devices" Adv. Mater. **3**, 436-438 (1991).
- [21] F.L. Dickert, O. Schuster, "Mass Sensitive Detektion of Solvent Vapours with Calix[n]arenes-Conformational Adaption to the Analyte" Adv. mater. **5**, 826 (1993).
- [22] F. L. Dickert, O. Schuster, "Supramolecular detection of solvent vapors with calixarenes: Mass-sensitive sensors, molecular mechanics and BET studies" Mikrochim. Acta, **119**, 55-62 (1995).
- [23] F.L. Dickert, U. Bäumlner und G.K. Zwissler, "Supramolecular Structures and Chemical Sensing" Synthetic Metals **61**, 47 (1993).
- [24] F.L. Dickert, P. Forth, P. Lieberzeit, M. Tortschanoff, "Molecular Imprinting in Chemical Sensing - Detection of Aromatic and Halogenated Hydrocarbons as well as Polar Solvent Vapours" Fresenius J. Anal. Chem. **360**, 759 (1998).
- [25] F.L. Dickert, Matthias Tortschanoff, W.-E. Bulst, G. Fischerauer "Molecularly Imprinted Sensor Layers for the Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water" Anal. Chem. **71**, 4559 (1999).
- [26] F.L. Dickert, U. Bäumlner, H. Stathopoulos, "Mass-sensitive Solvent Vapor Detection with Calix[4]resorcinarenes: Tuning Sensitivity and Predicting Sensor Effects" Anal. Chem. **69**, 1000 (1997).

- [27] G. Wulff, "Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates - a way towards artificial antibodies" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1812–1832 (1995).
- [28] F.L. Dickert, S. Thierer, "Molecularly Imprinted Polymers for Optochemical Sensors" *Adv. Mater.* **8**, 987 (1996).
- [29] K. Mosbach, *Trend Biochem. Sci.* **19**, 9 (1994).
- [30] F.L. Dickert, P. Achatz, K. Halikias, "Double molecular imprinting - a new sensor concept to improve selectivity in detection of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water" *Fresenius J. Anal. Chem.* **371**, 11 (2001).
- [31] F.L. Dickert, H. Besenböck, M. Tortschanoff, "Molecular Imprinting Through van der Waals Interactions: Fluorescence Detection of PAHs in Water" *Adv. Mater.* **10**, 149 (1998).
- [32] F.L. Dickert, W. Greibl, A. Rohrer and G. Voigt, "Sol-Gel Coated QCMs for Monitoring Automotive Oil Degradation" *Adv. Mater.* **13**, 1327 (2001).
- [33] W. Briese, in "Schwingquarz, ein unverzichtbares Bauelement in der Elektronik", Vistas Verlag Berlin, 7-50 (1985).
- [34] G. Fischerauer, A. Mauder, R. Müller "Acoustic Wave Devices" in "Sensors, A comprehensive Survey" Volume 8, Hrsg. W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel; 157- 180, (1995).
- [35] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und Mikrowägung" *Z. Phys.* **155**, 206-222, (1959).
- [36] F. Josse, Y. Lee, S.J. Martin, R.W. Cernosek, "Analysis of the radialdependence of mass-sensitivity for modified-electrode quartz crystal resonators" *Anal. Chem.* **70**, 237–247 (1998).
- [37] Z.A. Shana, F. Josse, "Quartz crystal resonators as sensors in liquids using the acoustoelectric effect" *Anal. Chem.* **66** 1955–1964 (1994).
- [38] M. Rodahl, F. Höök, B. Kasemo, "QCM operation in liquids: an explanation of measured variations in frequency and Q factor with liquid conductivity" *Anal. Chem.* **68**, 2219–2227 (1996).
- [39] F. L. Dickert, P. Forth, W.-E. Bulst, G. Fischerauer, U. Knauer, "SAW-devices - Sensitivity enhancement in going from 80 MHz to 1 GHz", *Sens. Actuators B*, **46**, 120-125, (1998).
- [40] U. Tietze, C. Schenk, "Halbleiter-Schaltungstechnik" 11. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, 1999

- [41] "Problem in the Chemistry of coal" Chemical Reviews **6**: 63-90
- [42] Throsten Gottschedt: "Biomass-to-Liquid (BtL) - Kraftstoffe - Übersicht und Perspektiven"
- [43] Michael Weitz: Biokraftstoffe-Potential, Zukunftszszenarien und Herstellungsverfahren im wirtschaftlichen Vergleich, Diploma Verlag, CT Salzwasser-Verlag, Oktober 2006
- [44] Lubert Stryer: Biochemie, Spektrum Verlag, Heidelberg 2003 (5. Aufl.)
- [45] Ernst E. Bruchmann: Angewandte Biochemie, Lebensmittelchemie-Gärungschemie, Agrarchemie, Ulmer, Stuttgart 1976.
- [46] P.A. Lieberzeit, A. Afzal, G. Glanzing and F.L. Dickert, "Molecularly Imprinted Sol-Gel Nanoparticles for Mass-Sensitive Engine Oil Degradation Sensing" Anal. Bioanal. Chem. 389, 441 (2007).
- [47] F. L. Dickert, K. Halikias, O. Hayden, P. Liu, R. Sikorski, "Sensors Based on Fingerprints of Neutral and Ionic Analytes in Polymeric Materials" Sensors and Actuators **B 76**, 295 (2001).
- [48] P.A. Lieberzeit, A. Afzal, D. Podlipna, S. Krassnig, H. Blumenstock, F.L. Dickert, "Printing Materials in Micro - and Nano-Scale - Systems for Process Control" Sens. Actuators **B 126**, 153 (2007).
- [49] Gerd Wedler, "Lehrbuch der Physikalischen Chemie", Wiley-VCH, 1997
- [50] Gerthsen, Kneser, Vogel, "Physik", Springer Verlag, Berlin, 1986
- [51] F.L. Dickert, W. Greibl, M. Reif, W.-E. Bulst, U. Wolff, "Polymers for the selective detection of humidity", SPIE, Advanced Environmental and Chemical Sensing Technology, **4205**, 57 - 64 (2001).
- [52] R.A. Robinson, R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions", Butterworths, London, 1959
- [53] Hans Falkenhagen, "Theorie der Elektrolyte" Hirzel Verlag, Stuttgart, 1971
- [54] Gustav Kortüm, "Lehrbuch der Elektrochemie" Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- [55] Viktor Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions" Plenum Press, New York, 1978
- [56] Joachim Dettmann, "Fullerene - Die Buckyballs erobern die Chemie", Birkhäuser, Basel/Boston/Berlin 1994
- [57] Andreas Hirsch, Michael Brettreich, "Fullerenes – Chemistry and Reactions" Wiley-VCH, Weinheim 2005

- [58] Aurelio Mateo-Alonso, Dirk M. Guldi, Francesco Paolucci, Maurizio Prato, "Fullerene: vielseitige Bausteine für molekulare Maschinen" *Angewandte Chemie*. 119, 8266–8272 (2007).
- [59] F.L. Dickert, E. Lehmann, S. Schreiner, G. Mages und H. Kimmel, "Substituted 3,3-Diphenylphthalides as Optochemical Sensors for the Vapours of Polar Solvents" *Anal. Chem.* **60**, 1377 (1988).
- [60] F.L. Dickert, U. Geiger, P. Lieberzeit, and U. Reutner, "Solvatochromic betaine dyes as optochemical sensor materials: Detection of polar and non-polar vapors" *Sensors and Actuators B* 70, 263 (2000).
- [61] Paul Rys, Heinrich Zollinger, "Farbstoffchemie - Ein Leitfaden", Verlag Chemie, Weinheim, 1982
- [62] F.L. Dickert, S. Schreiner, H. Kimmel und G. Mages, "A Fiber Optic Dipping Sensor for Organic Solvents in Waste Water" *Anal. Chem.* **61**, 2306 (1989).
- [63] F.L. Dickert, M. Vonend, H. Kimmel und G. Mages, "Dyes of the Triphenyl Methane Type as Sensor Materials for Solvent Vapours" *Fresenius Z. Anal. Chem.* **333**, 615 (1989).