

# **Oberflächenreaktionen von halbleitenden Schichten auf Reaktionsprodukte der Maillard-Reaktion**

Inauguraldissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
der Justus-Liebig-Universität Gießen  
Fachbereich Physik

vorgelegt von  
Jörg Gottschald  
aus Wetzlar

Institut für Angewandte Physik  
der Justus-Liebig-Universität Gießen  
März 2009

Dekan: Prof. Dr. Bernd Baumann  
1. Berichterstatter: Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl  
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Günter Thummes

Tag der mündlichen Prüfung: 13.5.2009

Prüfer: Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl  
Prof. Dr. Günter Thummes  
Prof. Dr. Horst Lenske  
Prof. Dr. Martin Eickhoff

1 Zusammenfassung .....	5
2 Einleitung.....	7
3 Theoretische Grundlagen.....	9
3.1 Halbleitersensoren .....	9
3.1.1 Elektrische Leitfähigkeit im Kristallvolumen (Bulk) .....	9
3.1.2 Die elektrische Leitfähigkeit auf der Kristalloberfläche.....	13
3.1.3 Adsorptionsmechanismen.....	17
3.1.4 Materialeigenschaften von WO <sub>3</sub> .....	21
3.1.5 Materialeigenschaften von SnO <sub>2</sub> .....	24
3.2 Mesoporöse Materialien .....	27
3.2.1 Synthese .....	28
3.3 Maillard-Reaktion.....	30
3.3.1 Aromastoffe vom erhitzten Schweinefleisch.....	33
3.3.2 Verwendete Aromastoffe.....	35
3.4 Impedanzmessungen.....	38
3.5 Principal Component Analysis (PCA).....	39
4 Experimentelles .....	40
4.1 Sensorpräparation .....	40
4.1.1 Sensorsubstrat .....	40
4.1.2 Sensorbeschichtung .....	41
4.1.3 Mesoporöse Metalloxide.....	42
4.2 Probenaufbereitung (Schweinefleisch).....	42
4.3 HRGC/MS SOMMSA (High Resolution Gas Chromatography/Masspectrometry Selective Odorant Measurement by Sensor Array) .....	43
4.3.1 Sensorblock.....	44
4.3.2 GC-System.....	45
4.3.3 MS-System.....	47
4.3.4 SPME-Faser .....	50
4.3.5 Autosampler.....	51
4.3.6 Kompletter HRGC/MS SOMMSA-Aufbau.....	52
4.3.7 Elektronik zur Aufnahme des Sensorleitwertes.....	53
4.4 Messspannungszyklische Messung.....	55
4.4.1 Messbox .....	55
4.4.2 Messsoftware .....	56
4.4.3 Messungen im fast statischen Headspace (Glaskolben) .....	58
4.4.4 Computergesteuerter Gasmischer .....	59
5 Ergebnisse.....	62

5.1 GC/MS Messungen mit Schweinefleisch.....	62
5.1.1 Identifizierte Substanzen bei einer Standardfleischmessung .....	62
5.1.2 Identifizierte Substanzen bei variiertes Garzeit.....	66
5.1.3 Reproduzierbarkeit der gaschromatographischen Messungen .....	71
5.2 HRGC/MS SOMMSA Messungen .....	73
5.2.1 Verwendete Gassensoren .....	73
5.2.2 Kalibrierung des HRGC/MS SOMMSA-Aufbaus.....	73
5.2.3 Ergebnisse der HRGC/MS SOMMSA-Messungen .....	75
5.2.4 Bestimmung der Sensorreaktionen aus den HRGC/MS SOMMSA- Messungen mit Vergleichssubstanzen .....	77
5.2.5 Einfluss des Make-up-Gases .....	84
5.2.6. Einfluss der Sensortemperatur .....	85
5.2.7 Leer-Messung und Verlauf der Grundleitwerte der Sensoren über die Zeit ..	87
5.3 Messspannungszyklische Messung.....	90
5.3.1 Messungen mit dem Glaskolben .....	91
5.3.2 Messungen am Gasmischer.....	98
5.3.3 Auswertung mit der PCA (Principal Component Analysis) .....	127
6 Diskussion .....	145
6.1 GC/MS und HRGC/MS SOMMSA-Verfahren zur Charakterisierung von Halbleitersensoren.....	145
6.1.1 GC/MS-Messungen zur Analyse von flüchtigen Komponenten aus erhitztem Schweinefleisch.....	145
6.1.2 HRGC/MS SOMMSA-Messungen zur Charakterisierung von Halbleitersensoren.....	147
6.1.3 HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit erhitztem Schweinefleisch .....	148
6.2 Multisignalgenerierung mit spannungszyklischer Messung von Halbleitersensoren.....	151
6.2.1 Diskussion zu den statischen Messungen im Headspace .....	151
6.2.2 Diskussion zu den spannungszyklischen Messungen am Gasmischer.....	154
6.3 Unterscheidung von Reaktionsprodukten der Maillard-Reaktion mit spannungszyklisch betriebenen Gassensoren.....	157
7 Anhang .....	161

# 1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden volatile Reaktionsprodukte, welche bei der Maillard-Reaktion von erhitztem Schweinefleisch entstehen, mit Hilfe von Halbleitersensoren im spannungszyklischen Betrieb selektiv nachgewiesen. Als sensitive Schichten für die Gassensoren werden folgende Materialien verwendet: Zinndioxid, mesoporöses Zinndioxid, Wolframtrioxid und mesoporöses Wolframtrioxid. Bei den mesoporösen Materialien handelt es sich hier um Metalloxide, welche im Templatverfahren hergestellt worden sind. Diese Metalloxide besitzen Porendurchmesser von 2 bis 50 nm und eine spezifische Oberfläche von 50 bis 150 m<sup>2</sup>/g.

In einem ersten Schritt werden mit HRGC/MS SOMMSA-Untersuchungen (High Resolution Gas Chromatography/Massspectrometry Selective Odorant Measurement by Sensor Array) die verwendeten Halbleitersensoren auf die einzelnen volatilen Komponenten des erhitzten Schweinefleisches charakterisiert. Beim Erhitzen von Schweinefleisch entstehen, abhängig vom Bräunungsgrad des Fleisches, unter anderem Pyrazine und Aldehyde. Auf Substanzen dieser beiden Klassen zeigen die untersuchten Sensoren deutliche und zum Teil selektive Reaktionen.

In weiteren Schritten werden die Sensoren spannungszyklisch gemessen mit variierender Luftfeuchtigkeit und Sensortemperatur bei Angebot von verschiedenen Konzentrationen von Methylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin und Octanal. Hierbei werden erstmals auch mesoporöse Materialien mit einem spannungszyklischen Betrieb untersucht. Beim Anlegen einer Spannung an die sensitive Schicht eines Gassensors (Polarisation) werden Ladungsträger im Inneren und auf der Oberfläche des Halbleiters zu einem Drift angeregt und es bildet sich eine Potentialdifferenz aus. Beim Andocken von reduzierenden Gasen auf der Oberfläche wird diese wieder verringert. Durch die spezifischen Energien der Grenzflächenzustände dieser Gase und die Unterschiede in den Zeitkonstanten der Ladungsträgerdrifts entsteht eine Selektivität der Gassensoren im Zeitbereich.

Zur Polarisation wurde für eine definierte Zeit eine Spannung an die sensitive Schicht des Gassensors angelegt. Anschließend wurden die Kontakte an der sensitiven Schicht des Gassensors für eine definierte Zeit wieder kurzgeschlossen (Relaxation). Diese Polarisations- und Relaxationsphasen wurden zyklisch wiederholt. Im Verlauf der Zyklen wurde in definierten Zeitabständen der Leitwert der sensitiven Schicht bestimmt. Während der Relaxation wurde hierzu nur sehr kurz (ca. 500 µs) eine niedrige Messspannung von 0,5 V an die sensitive Schicht angelegt, um diese nicht

wieder in den Polaritätszustand zu versetzen. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten sehr unterschiedliche charakteristische Leitwertverläufe, die unter anderem abhängig sind von der Art der Sensorschicht und dem umgebenen Gas.

Im letzten Schritt wurden die Ergebnisse der spannungszyklischen Messungen mit der PCA (Principal Components Analysis) behandelt. Die Ergebnisse hieraus zeigten bei einigen Sensoren eine gute Auftrennung aller drei untersuchten Substanzen. Dies zeigt, dass man durch diese Multisignalgenerierung und der anschließenden PCA eine hohe Selektivitätssteigerung von Halbleitersensoren erreichen kann. Durch die selektive Detektion von Aldehyden und Pyrazinen könnte so eine anpassungsfähige Bräunungsgraderkennung realisiert werden.

## 2 Einleitung

Der selektive Nachweis von Aromastoffen in der Lebensmittelindustrie ist von großer Bedeutung. In der industriellen Verarbeitung von Lebensmitteln ist eine ständige Qualitätskontrolle nötig, um eine gleich bleibende Qualität bei der Herstellung der Lebensmittel zu gewährleisten.

Das Aroma eines Lebensmittels ist neben dem Aussehen eines der wichtigsten Faktoren, die den Verbraucher über Mögen oder Nicht-Mögen des jeweiligen Produkts entscheiden lassen. Aromastoffe sind flüchtige Komponenten im Lebensmittel, die zum größten Teil erst bei der Verarbeitung entstehen. Sie gelangen bereits vor dem Essen in die Nase, werden von dort aus an das Gehirn weitergegeben und mit bereits vorhandenen Eindrücken verglichen. Bis heute sind ca. 6000 flüchtige, aromatische Verbindungen bekannt. Von den hunderten von flüchtigen Komponenten, die in einem Lebensmittel enthalten sind, sind jedoch oft nur wenige verantwortlich für das Gesamtaroma.

In dieser Arbeit werden Aromastoffe, welche aus garendem Schweinefleisch entstehen, mit Halbleitersensoren untersucht. Um einen selektiven Nachweis der Aromastoffe zu erreichen, werden die Sensoren spannungszyklisch betrieben. Zurzeit existieren nur wenige Verfahren zur Analyse der volatilen Komponenten von Lebensmitteln. Eines der wichtigsten ist bisher der Gaschromatograph, welcher zu Voruntersuchungen und zur Charakterisierung der Gassensoren in dieser Arbeit verwendet wird. Neben einer geringen Nachweisschwelle hochwertiger Geräte dieser Art ist vor allem die Trennleistung des GC momentan einzigartig. Bei Verwendung geeigneter Analysatoren wie zum Beispiel einem Massenspektrometer ist eine direkte Bestimmung der getrennten Substanzen möglich. Als ex-situ Messverfahren sind aber die Nachteile des GC-MS die lange Messdauer, die aufwendige Auswertung und die komplexe Probenaufbereitung sowie der hohe Preis eines solchen Geräts, die den Einsatz vorwiegend auf spezielle Analyselabore beschränken.

Seit Beginn der achtziger Jahre werden so genannte elektronische Nasen entwickelt und verkauft. Eine elektronische Nase besteht in der Regel aus einem Array von Gassensoren, aus deren spezifischen Signalverläufen Aussagen über einen Geruch getroffen werden können. Dabei wurden bereits verschiedenste Arten von Gassensoren eingesetzt, zum Beispiel: Halbleitersensoren, elektrochemische Sensoren, SAW's (Surface Acoustic Wave), BAW's (Bulk Acoustic Wave) oder Polymersensoren. Der Vorteil von elektronischen Nasen ist, dass sie objektive Entscheidungen treffen können

und dazu auch nicht aromatragende flüchtige Verbindungen, die mit einem Aromastoff korreliert sind, messen können. Ein Problem ist allerdings der Drift der Sensorsignale im Array. Eine elektronische Nase, die zuverlässig funktionieren soll, muss sehr oft nachkalibriert werden. Deswegen steht bei der Entwicklung von elektronischen Nasen nicht unbedingt die Sensorauswahl im Vordergrund, sondern es wird viel mehr versucht, mit einem ausgefeilten Mustererkennungssystem gute Klassifizierungsergebnisse zu erhalten.

Halbleitersensoren reagieren prinzipiell auf alle reduzierenden und oxidierenden Gase. Sie sind kostengünstig und haben in vielen Fällen eine hohe Empfindlichkeit auf Aromen. Weitgehend ungelöst ist allerdings noch die Frage der Spezifität, da die primären Messsignale dieser Sensoren, die Leitwerte, nicht ausgeprägt gasspezifisch sind. In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Ansätze untersucht, um die Spezifität von Halbleitersensoren zu erhöhen. Neben einer Modifizierung der Sensorschicht gibt es die Möglichkeit der Variation der Betriebsparameter wie zum Beispiel der Temperatur oder der Spannung. Da eine vollständige Unterdrückung von Querempfindlichkeiten nicht möglich ist, bedarf eine spezifische Detektion mehrerer Gase weiterhin Methoden zur Trennung der Signalanteile der verschiedenen Gase, wie zum Beispiel die PCA.

In vielen Fällen erscheint es weder möglich noch notwendig, alle Gase quantitativ zu erfassen. So kann die Vielzahl der etwa bei Garvorgängen zu verschiedenen Zeitpunkten entstehenden flüchtigen Substanzen als ein gemeinsamer abstrakter Zustand, zum Beispiel als Gargrad aufgefasst werden. Der spezifische Nachweis bezieht sich dann nicht mehr auf einzelne Substanzen, sondern auf den gesamten Zustand. Um diesen Zustand zu beschreiben, können analytische Methoden wie GCMS-Untersuchungen oder subjektive sensorische Prüfungen durchgeführt werden.

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Halbleitergassensoren

Die Funktionsweise von Halbleitergassensoren beruht auf reversiblen Leitfähigkeitsänderungen, die durch Adsorption und Desorption von oxidierenden und reduzierenden Gasen auf der Sensoroberfläche bewirkt werden.

Sensitive Schichten sind zum Beispiel nicht stöchiometrische Metalloxide wie  $\text{SnO}_{2-x}$ ,  $\text{WO}_{3-x}$  oder  $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$ . Zudem gibt es auch Halbleitergassensoren mit Schichten aus organischen Halbleitern wie Phthalocyanin oder leitfähigen Polymeren. Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen zur Funktionsweise der Halbleitergassensoren auf Grundlage von nicht stöchiometrischen Metalloxiden erklärt.

#### 3.1.1 Elektrische Leitfähigkeit im Kristallvolumen (Bulk)

Die elektrische Leitfähigkeit im Kristallvolumen  $\sigma_{bulk}$  ist aus einem ionischen  $\sigma_{Ion}$  und einem elektronischen  $\sigma_e$  Anteil zusammengesetzt:

$$\sigma_{bulk} = \sigma_e + \sigma_{Ion} \quad (3.1)$$

Exakt stöchiometrische oxidische Halbleiter sind intrinsische Halbleiter, deren Leitfähigkeit allein durch thermische Anregung von Elektronen bestimmt wird. Die Unterstöchiometrie in den als Gassensoren verwendeten Metalloxiden führt zur Bildung von Sauerstoffvakanz, welche eine entscheidende Rolle zur Leitfähigkeit in den Halbleitern beitragen. Weitere Effekte, welche freie Ladungsträger generieren, wie z.B. die Bildung von Metallzwischengitterionen, sind untergeordnet.

Die Sauerstoffvakanz  $V_o$  sind Elektronendonatoren [Mad89] und führen zum n-leitenden Verhalten der Oxide.



Die Energie für die erste Ionisierung der Sauerstoffvakanz liegt typischerweise bei einigen 10 meV. Bei  $\text{SnO}_2$  beträgt sie zum Beispiel 30 meV [Kap01]. Aus diesem Grund sind bei einer typischen Betriebstemperatur von 600 K, was einer durchschnittlichen thermischen Energie von 50 meV entspricht, die Sauerstoffvakanz vollständig einfach ionisiert. Die Vakanz bilden elektronische Donatorzustände dicht unter der Leitungsbandkante, die man auch als flache Donatoren bezeichnet.

Die einfach ionisierten Fehlstellen können weiter ionisiert werden:



und bilden damit elektronische Donatorzustände, die weiter in der Bandlücke liegen. Diese werden als tiefe Donatoren bezeichnet. Je nach Halbleiter können diese tiefen Donatorzustände bei entsprechend hohen Betriebstemperaturen auch entleert werden. Bei  $\text{SnO}_2$  erfordert die zweite Ionisierung der Sauerstoffvakanz etwa 150 meV, so dass hier auch die tiefen Donatorniveaus bei typischen Betriebstemperaturen entleert sind [Swd03]. Bei  $\text{WO}_3$  liegt die zweite Ionisierungsenergie über 150 meV, hier muss von einer einfachen Ionisierung der Vakanz ausgegangen werden [Poh00]. Typischerweise liegt die Donatordichte  $N_D$  im Bereich von  $10^{17}$ - $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [Kap01].

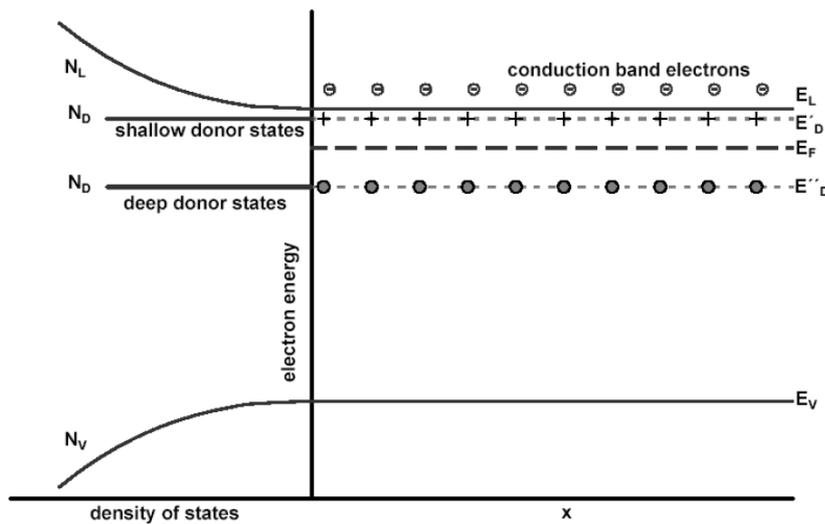


Abb. 3.1: Bandschema und Zustandsdichten für einen n-dotierten Halbleiter [ski03]

Für alle folgenden Rechnungen wird von vollständig einfach ionisierten Sauerstoffvakanz ausgegangen. Dementsprechend gilt näherungsweise für die Volumenleitfähigkeit  $\sigma_{bulk}$  eines Metalloxids:

$$\sigma_{bulk} = n_e \cdot \mu_e = N_D \cdot \mu_e \quad (3.4)$$

mit der Elektronendichte im Leitungsband  $n_e$  und der Beweglichkeit der Elektronen  $\mu_e$ . Bei typischen Betriebsbedingungen ist keine Eigenleitung zu erwarten, da die Bandlücke der Metalloxide größer als 3 eV ist [Ulr99].

Nach Gleichung (3.2) und (3.3) können die Sauerstoffvakanz ebenfalls als Ladungsträger aufgefasst werden. Die Konzentration der ionischen und elektronischen Ladungsträger liegen in der gleichen Größenordnung, aber die Beweglichkeit der Fehlstellen ist etwa 100-1000 mal kleiner als die der Elektronen [Mad89], daher kann

die ionische Leitfähigkeit bei reiner Betrachtung des elektrischen Widerstandes vernachlässigt werden.

Die Dichte der Sauerstoffvakanzan steht bei hohen Temperaturen mit dem Umgebungssauerstoff im thermischen Gleichgewicht und bestimmt im Wesentlichen die Leitfähigkeit im Volumen des Halbleitermaterials. Als Bruttoreaktion für einfach ionisierte Vakanzan gilt:



Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt für die Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck:

$$\sigma_{Bulk} \propto [e^-] \propto p(O_2)^{-n} \quad (3.6)$$

mit  $n=1/4$  bzw.  $n=1/6$  bei Annahme von einfach bzw. doppelt ionisierten Fehlstellen.

Die ionische Leitfähigkeit  $\sigma_{Ion}$  ergibt sich aus der Summe der Leitfähigkeiten für die am Ladungstransport teilnehmenden Ionen:

$$\sigma_i = \sum_i c_i \cdot z_i q_i \cdot \mu_i \quad (3.7)$$

mit der Ionenkonzentration  $c_i$ , der Ionenladung  $z_i$ , der Elementarladung  $q_i$  und der Beweglichkeit der Ionen  $\mu_i$ . Mögliche Ladungsträger für unterstöchiometrisches  $WO_3$  sind zum Beispiel ionisierte Sauerstofffehlstellen.

Der ionische Ladungstransport in Metalloxiden kann durch drei elementare Sprungprozesse stattfinden:

- Ionen auf Zwischengitterplätzen springen durch Überwinden einer Potentialbarriere auf benachbarte Zwischengitterplätze (s. Abb. 3.2 a).
- Ionen auf regulären Gitterplätzen stoßen ein benachbartes Teilchen aus einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz und nehmen dessen Platz ein (s. Abb. 3.2 b).
- Ein Ion springt in eine benachbarte Fehlstelle und hinterlässt einen freien Gitterplatz (s. Abb. 3.2 c), so dass man analog zur p-Leitung bei Halbleitern von einer ionischen Löcherleitung sprechen kann.

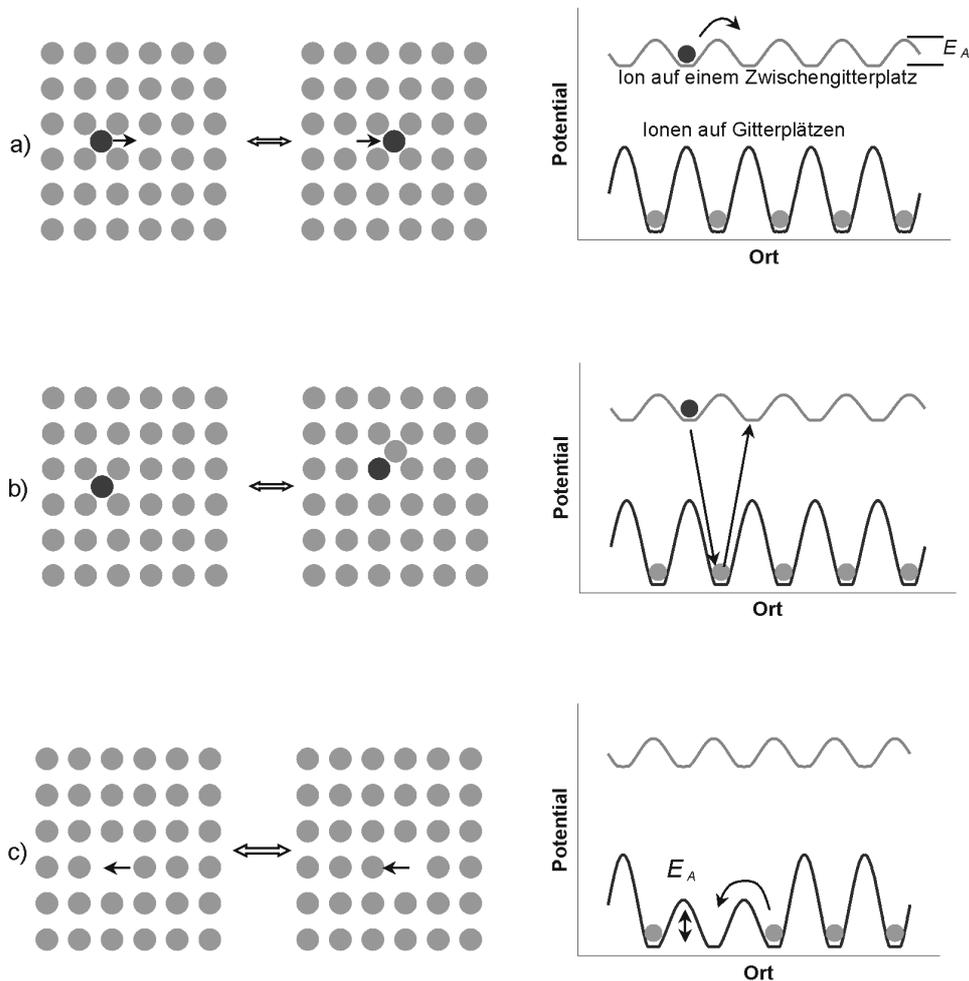


Abb. 3.2: Elementare Sprungmechanismen im Untergitter einer Ionensorte in ionischen Kristallen [Ski03]

Vorangetrieben wird in geladenes Teilchen durch ein Konzentrations- oder ein Potentialgradient. Die durch einen Konzentrationsgradient hervorgerufene Teilchenstromdichte  $j$  wird Diffusionsstrom genannt und durch das Ficksche Gesetz mit dem Diffusionskoeffizient  $D$  beschrieben:

$$j = D(-\nabla c) \quad (3.8)$$

Die Stromdichte  $i$  aufgrund von elektrischen Potentialgradienten bezeichnet man als Driftstrom und wird durch das Ohmsche Gesetz beschrieben:

$$i = \sigma(-\nabla \Phi) \quad (3.9)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  und die Leitfähigkeit  $\sigma$  sind im Falle geladener Teilchen über die Nernst-Einstein-Gleichung verknüpft:

$$\sigma = \frac{cz^2 q^2 D}{kT} \quad (3.10)$$

Ausgehend von einer geringen Fehlstellenkonzentration und damit vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen den Störstellen, zeigt die Beweglichkeit ein thermisch aktiviertes Verhalten [Mai00] mit:

$$\mu_i \propto \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (3.11)$$

Die Potentialbarriere  $E_A$  für Sauerstofffehlstellendiffusion beträgt z.B. für  $\text{SnO}_2$  0,9 eV [Kam01] und für  $\text{WO}_3$  1,3 eV [Sik80].

### 3.1.2 Die elektrische Leitfähigkeit auf der Kristalloberfläche

In der Halbleitersensorik wird überwiegend polykristallines poröses Metalloxid verwendet, dessen Leitfähigkeit entscheidend von den Grenzflächen der einzelnen Korngrenzen bestimmt wird. Ausnahmen bilden organische Halbleiter oder einkristalline Schichten, welche durch epitaktische Verfahren hergestellt werden. In dieser Arbeit wurden nur polykristalline poröse Metalloxide verwendet.

An den Grenz- und Oberflächen der halbleitenden Metalloxide treten durch die nicht abgesättigten Verbindungen lokale elektronische Zustände innerhalb der Bandlücke auf. Man unterscheidet intrinsische und extrinsische Oberflächenzustände. Intrinsische Oberflächenzustände entstehen durch Störung der Gitterperiodizität an der Oberfläche [Sem01]. Die extrinsischen Oberflächenzustände entstehen durch Ionosorption von Gasen auf der Oberfläche.

Die entstehende negative Oberflächenladung  $Q_s$  muss im Inneren des Halbleiters kompensiert werden, dabei gilt folgende Neutralitätsbedingung:

$$Q_s = -\int_0^L \rho(x) dx \quad (3.12)$$

Die Kompensation der negativen Oberflächenladung erfolgt durch die ortsfesten ionisierten Sauerstoffvakanzan, da in den Metalloxiden keine beweglichen positiven Ladungsträger existieren. Unterhalb der Halbleiteroberfläche bildet sich eine an Ladungsträgern verarmte Randschicht aus, die von der Oberflächenbedeckung mit adsorbierten Sauerstoff abhängt, beziehungsweise den besetzten Oberflächenzuständen [Ulr99].

In der Schottky-Approximation wird eine vollständige Verarmung der Randschicht in der Länge  $L$  angenommen. Dabei gilt für die Raumladungsdichte:

$$\rho(x) = \begin{cases} qN_D^+ & \text{für } x < L \\ 0 & \text{für } x \geq L \end{cases} \quad (3.13)$$

Durch zweifache Integration der Poissongleichung

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (3.14)$$

erhält man das Oberflächenpotential:

$$\Phi_{surface} = \frac{Q_s^2}{2qN_D\epsilon_0\epsilon_r} = \frac{qN_DL^2}{2\epsilon_0\epsilon_r} \quad \text{mit } L = \frac{Q_s}{qN_D} \quad (3.15)$$

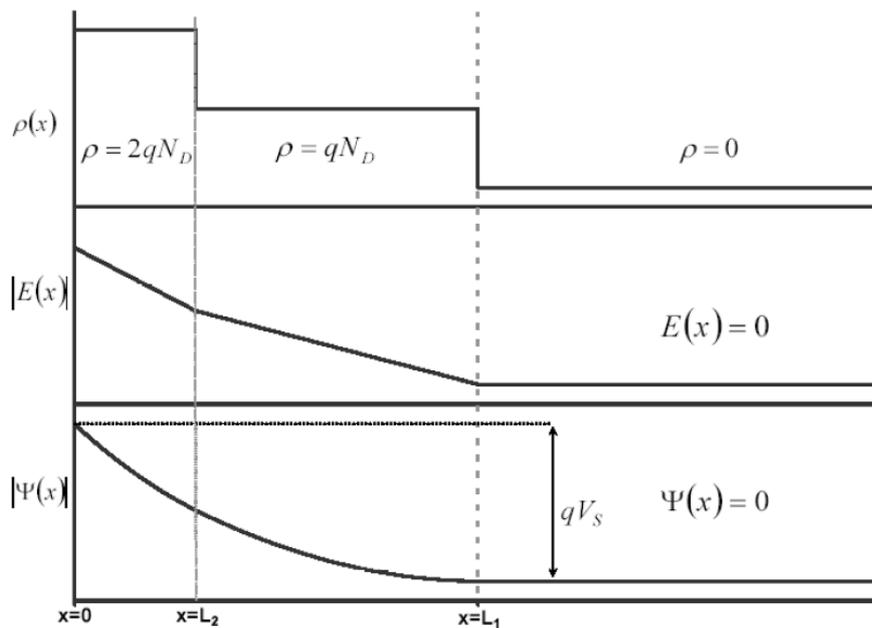


Abb. 3. 3: Ortsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte im Leitungsband, des elektrischen Feldes und des Potentials in der Raumladungszone im Falle der Schottky-Näherung.

Die Oberflächenbedeckung mit adsorbiertem Sauerstoff führt zu einer Absenkung des Ferminiveaus in Bezug auf die Bandenergien an der Oberfläche bis hin zu den Niveaus der Sauerstoffoberflächenzustände. Dieser Vorgang wird als Fermi-level-pinning bezeichnet (s. Abb. 3.4). Auf Grund der Limitierung des Oberflächenpotentials ist die Bedeckung des Halbleiters mit ionosorbiertem Sauerstoff begrenzt [Ulr99]. Die aus diesem Umstand resultierende maximale Bedeckung der Oberfläche beträgt typischerweise  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  und wird als Weisz-Limit bezeichnet [Mad89].

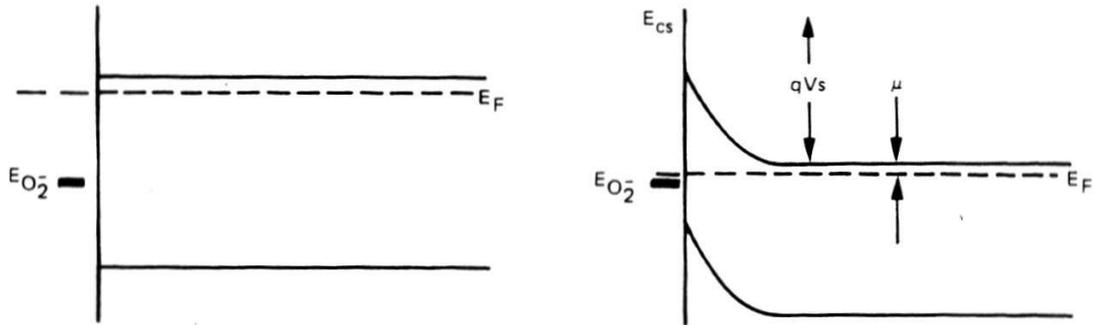


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des pinning der Fermienergie am Oberflächenakzeptorzustand

Die Annahme der vollständigen Verarmung ist nur eine Näherung, tatsächlich können thermisch aktivierte Elektronen in die Verarmungszone eindringen.

$$n = N_D \cdot e^{-\frac{q\Phi}{kT}} \quad (3.16)$$

Wenn die Körner im polykristallinen Metalloxid nur schwach kontaktiert sind, muss bei der Ausbildung von Strompfaden über Grenzflächen die Potentialbarriere (Schottky-Barriere)  $\Phi_{\text{surface}}$  überwunden werden (s. Abb. 3. 5). Da diese Potentialbarriere für Elektronen ein größeres Hindernis ist als der Widerstand im Bulk, trägt sie wesentlich zum Gesamtwiderstand des Sensors bei.

Mit der Boltzmann-Näherung für die Energie der Elektronen im Leitungsband folgt unter Voraussetzung konstanter Beweglichkeit für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = \sigma_{\text{Bulk}} \cdot e^{-\frac{E_B}{kT}} \quad (3.17)$$

Die Leitfähigkeit im schwach kontaktierten polykristallinen Material ist somit auch dann temperaturabhängig, wenn keine signifikante Änderung der Ladungsträgerdichte durch Ionisation von Donatoren oder Eigenleitung zu erwarten ist [Swd03].

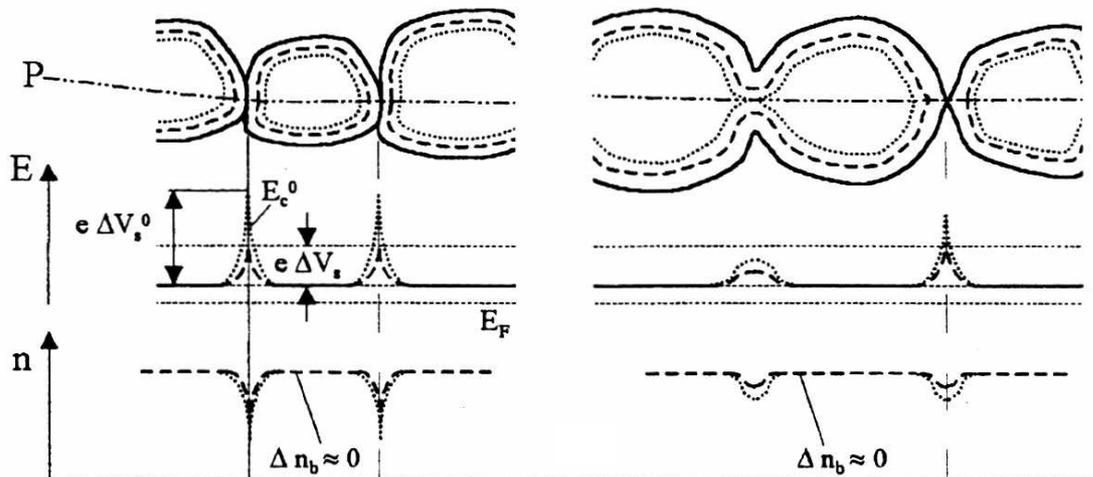


Abb. 3. 5: Schema der Schottky-Barrieren bei schwach und stark kontaktiertem polykristallinem Material; Die Korngrößen bei kommerziellen Gassensoren liegen im Bereich von einigen 10 nm bis einigen 100 nm [Ben02].

Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur beruht hauptsächlich auf einer Veränderung der Verteilungsfunktion der Elektronen im Bulk. Dazu kommen in solchen polykristallinen Materialien Oberflächeneffekte, die die Barrierenhöhe verändern. Die Änderung der Sauerstoffkonzentration im Volumen spielt demgegenüber eine untergeordnete Rolle [Sco01]. Bei stärker kontaktierten Körnern muss die Barriere  $\Phi_{\text{surface}}$  nicht überwunden werden, da der Ladungstransport dann durch die Kontaktstellen möglich ist.

Es gibt auch Halbleiter, bei denen die Leitfähigkeit nicht durch die Korngrenzen dominiert ist, wie z.B. bei  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Dies wird darauf zurückgeführt, dass im Gegensatz zum  $\text{SnO}_2$  der Transport von Ladungen auch im Volumen des Halbleiters von lokalisierten Ladungsträgern dominiert wird. Wenn die Barriere zwischen zwei lokalisierten Zuständen mindestens von der gleichen Größe ist wie die Barriere an den Grenzflächen, wird der Widerstand im Volumen dominieren. In diesem Fall spricht man von der Hopping-Leitfähigkeit [Kru98] (siehe hierzu auch Kapitel 3.2.1).

### 3.1.3 Adsorptionsmechanismen

Die Adsorption von Gasmolekülen an der Oberfläche des Metalloxides ist Voraussetzung für ein Einwirken von Gasen auf die Leitfähigkeit. Die Adsorptionsmechanismen werden in drei Gruppen unterteilt:

- Physisorption:  
Bei der Physisorption wirken nur schwache van-der-Waalsche-Kräfte zwischen Oberfläche und Gas. Die Bindungsenergien sind relativ gering und betragen kleiner 0,3 eV [Mad89] bzw. kleiner 0,5 eV [Sto01].
- (schwache) Chemisorption:  
Hier kommt es zu einer chemischen Bindung zwischen den Gasmolekülen und den Atomen der Kristalloberfläche durch Valenztausch. Die Bindungsenergien sind wesentlich höher und werden mit größer 0,75 eV [Mad89] bzw. mit größer 0,5 eV [Sto01] angegeben.
- Ionosorption:  
Ist eine Form der Chemisorption mit ionischer Bindung, die aber häufig in der Literatur getrennt aufgeführt wird, da sie für die Ausprägung der Bandverbiegung entscheidend ist.

Zur Adsorption von Gasteilchen auf der Oberfläche wurden verschiedene Modelle aufgestellt.

Die Abb. 3. 6 zeigt die Energie für die Physisorption bzw. Chemisorption eines Gasteilchens in Abhängigkeit seines Abstands von der Oberfläche nach dem Lennard-Jones-Modell. Für die Chemisorption wird eine Dissoziation vorausgesetzt. Die Bindungszustände sind durch eine Energiebarriere getrennt, so dass bei tiefen Temperaturen die Physisorption überwiegt, da für die Chemisorption eine Energiebarriere von  $E_A + \Delta H_{phys}$  zu überwinden ist.

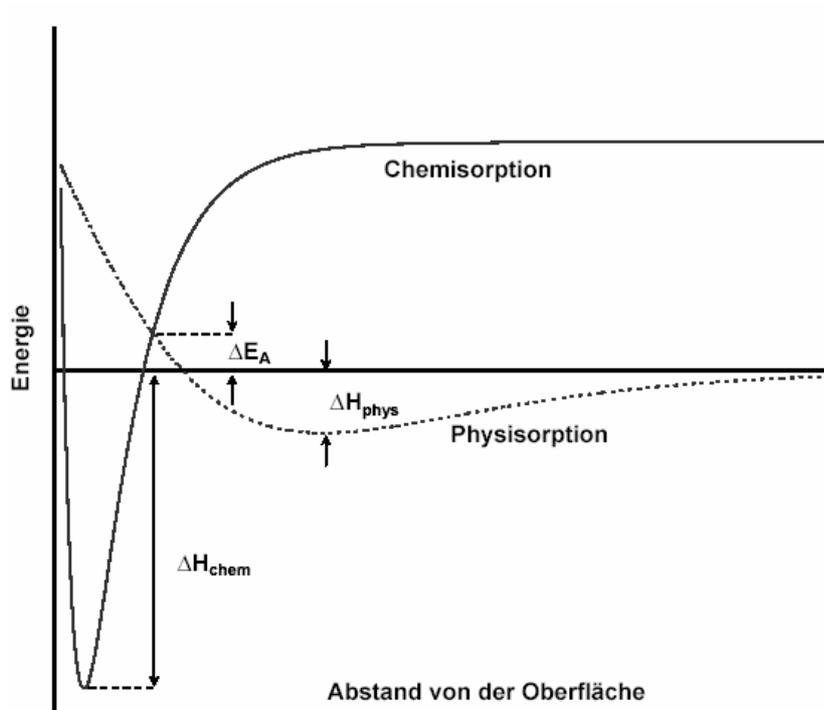


Abb. 3. 6: Lennard-Jones Modell der Physisorption und Chemisorption [Sto01]

Im Charge-Transfer-Modell (CTM) wird davon ausgegangen, dass eine chemische Wechselwirkung der Gasteilchen mit der Oberfläche immer von einem Ladungsaustausch begleitet ist [Sto01]. Im Laufe der Dissoziation kommt es zu einem Ladungsaustausch und damit zu einer Erhöhung der Oberflächenladung, die wiederum zu einer Verbreiterung der Verarmungsrandschicht im Halbleiter führt.

Das Wolkenstein-Modell (WM) erklärt die Gas-Festkörper-Wechselwirkungen mit dem Bändermodell des Halbleiters. Bei diesem Modell ist für die Chemisorption kein physisorbierter Zwischenzustand notwendig. Das Gas wird erst über Van-der-Waals-Kräfte zur Oberfläche gezogen, dann tritt Physisorption nur auf, wenn mit dem nächsten Oberflächenatom kein bindendes Molekülorbital gebildet wird. Ist jedoch eine chemische Bindung durch Überlappung der Wellenfunktion möglich, dann geht das Teilchen direkt in einen chemisorbierten Zustand über [Wol64].

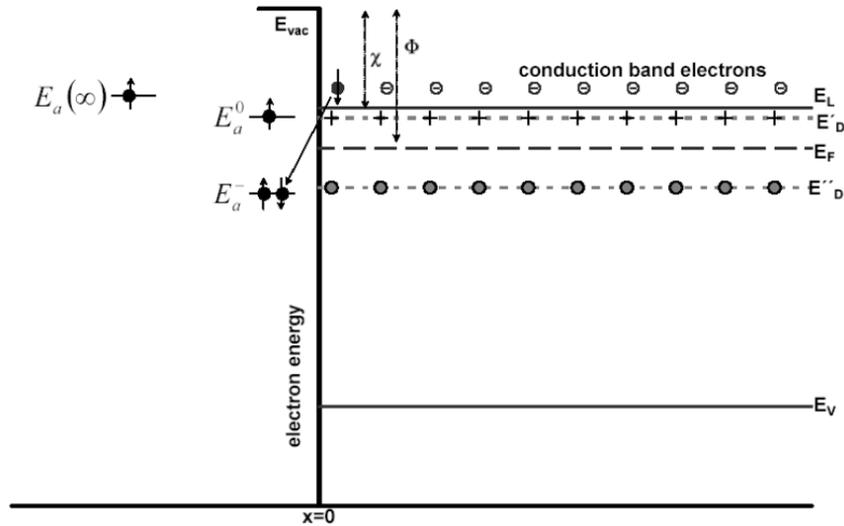
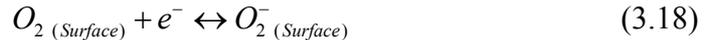
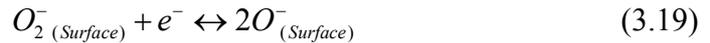


Abb. 3. 7: Modell der Chemisorption nach Wolkenstein [Wol 64]. Ein Teilchen in großer Entfernung zur Oberfläche mit der Energie  $E_a(\infty)$  nähert sich der Oberfläche und bildet mit einem Oberflächenteilchen einen gebundenen Zustand mit der Energie  $E_a^0$  (Zweiteilchenenergie). Durch Einfang eines Elektrons kann das Teilchen einen Oberflächenzustand mit der Energie  $E_a^-$  besetzen.

Die Halbleiteroberfläche ist bei Normalatmosphäre mit einer Monolage schwach chemisorbiertem Sauerstoff bedeckt. Dieser Sauerstoff kann durch Elektronen aus dem Halbleiterinneren ionisiert werden:



Das entstandene Sauerstoffion kann dissoziieren:



Ein zweifach ionisiertes Sauerstoffatom ist auf der Halbleiteroberfläche nicht stabil, da eine weitere Reduktion des Sauerstoffs zum Einbau in das Kristallgitter führt.

Um das Verhältnis der beiden Sauerstoffspezies  $[O_2^-]$  zu  $[O^-]$  zu bestimmen, muss man die Massenwirkungsgesetze für die Einzelreaktion der Umwandlungen formulieren:

Ionisierung von  $O_2$ :

$$\frac{[O_2^-]}{[O_2]} = e^{-(E_{O_2} - E_F)/kT} \quad (3.20)$$

Ionisierung von  $O$ :

$$\frac{[O^-]}{[O]} = e^{-(E_O - E_F)/kT} \quad (3.21)$$

Dissoziation:

$$\frac{[O]^2}{[O_2]} = e^{-\Delta G/kT} \quad (3.22)$$

Dies führt nach [Mad89] zu einem Verhältnis von  $[O_2^-]$  zu  $[O^-]$ :

$$\frac{[O_2^-]}{[O^-]} = [O_2]^{1/2} \cdot e^{-(E_{O_2} - E_0 - \Delta G/2)/kT} \quad (3.23)$$

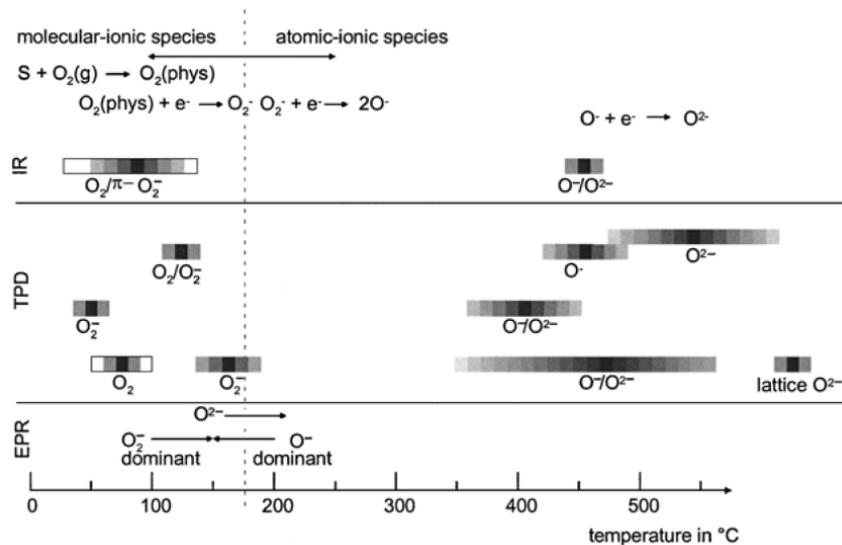
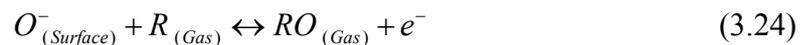
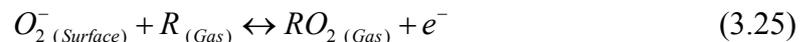


Abb. 3. 8: Übersicht von Sauerstoffspezies auf einer  $SnO_2$ -Schicht bei verschiedenen Temperaturen gemessen mit IR (infrarot analysis), TPD (temperature programmed desorption) und EPR (electron paramagnetic resonance) [Bar01].

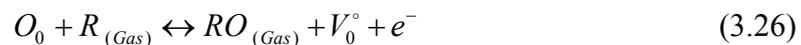
Der ionosorbierte Sauerstoff kann mehrere Reaktionen mit reduzierenden Gasen  $R$  eingehen. Die Gase können direkt mit dem ionosorbierten Sauerstoff reagieren:



und



oder sie können Gittersauerstoff aus der Oberfläche ausbauen:



Reduzierende Gase können außerdem auf Oberflächendonatorplätzen chemisorbieren und eventuell weiter dissoziieren.

Bei den häufig zur Anwendung kommenden Metalloxiden wird die Stöchiometrie nicht wesentlich geändert, weil der Sauerstoff zur Oxidation nur von den oberflächennahen Schichten kommt [Mad89]. Die Leitfähigkeitsänderung wird demnach überwiegend aus der Änderung der Barrierenhöhe zwischen den Körnern bestimmt.

### 3.1.4 Materialeigenschaften von WO<sub>3</sub>

Wolfram-(VI)-oxid WO<sub>3</sub> ist unter Normalbedingungen ein stabiles Oxid von Wolfram, das meist durch Entwässern von Wolfram-(VI)-oxidhydrat, durch thermische Zersetzung von Ammoniumparawolframat oder durch Oxidation von Wolfram hergestellt wird. WO<sub>3</sub> zeigt auffällig viele kristallographische Modifikationen, die aber strukturell verwandt sind. Beim Erwärmen gibt WO<sub>3</sub> leicht Sauerstoff ab, so dass dann seine Darstellung in stöchiometrischer Form schwierig ist. Bei sehr hohen Temperaturen zerfällt es unter Bildung von metallischem Wolfram. Mit Reduktionsmitteln wie zum Beispiel H<sub>2</sub> oder CO kann WO<sub>3</sub> nacheinander zu den niedrigeren Oxiden oder bis zu Wolfram reduziert werden. Der Schmelzpunkt von WO<sub>3</sub> liegt bei ca. 1480 °C. WO<sub>3</sub> ist von anderen Wolframtrioxiden leicht an der Farbe unterscheidbar (siehe Tab. 3. 1).

Verbindung	WO <sub>3</sub>	WO <sub>2,88</sub>	WO <sub>2,77</sub>	WO <sub>2</sub>
Farbe	gelb-grün	blau	violett	braun

Tab. 3. 1: Farben von WO<sub>3</sub> in Abhängigkeit der Stöchiometrie [Gme 79]

Amorphes WO<sub>3</sub> durchläuft oberhalb etwa 315 °C einen irreversiblen Phasenübergang zur kristallinen Phase. Kristallines WO<sub>3</sub> tritt in Abhängigkeit der Temperatur in fünf kristallographischen Modifikationen auf [Vog 99]:

Kristallphase	Symmetrie	Temperaturbereich
ε-WO <sub>3</sub>	Monoklin	unterhalb - 40 °C
δ-WO <sub>3</sub>	Triklin	von - 40 °C bis +17 °C
γ-WO <sub>3</sub>	Monoklin	von 17 °C bis 320 °C
β-WO <sub>3</sub>	Orthorhombisch	von 320 °C bis 720 °C
α-WO <sub>3</sub>	Tetragonal	oberhalb 720 °C

Tab. 3. 2: Kristallographische Phasen von WO<sub>3</sub> in Abhängigkeit der Temperatur

Phasenreines WO<sub>3</sub> besitzt in allen Phasen eine verzerrte Perowskitstruktur ABO<sub>3</sub> mit unbesetzten A-Ecken. Hierbei ist das Sauerstoff-Untergitter verzerrt und das Wolfram-Ion liegt nicht zentral, sondern leicht verschoben im Oktaeder [Poh00]. Auf

die unbesetzten A-Plätze von  $ABO_3$  ist ein leichter Einbau von Fremdatomen möglich, der zur Bildung von Wolframbronzen führt.

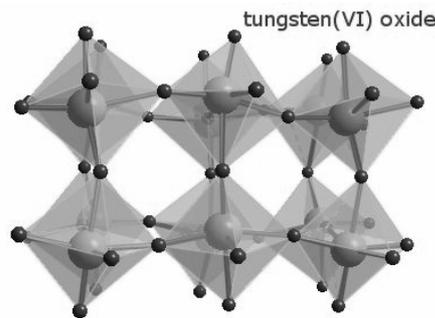


Abb. 3. 9: Festkörperstruktur von  $WO_3$  [Bau03]

Die Elementarzellen enthalten vier  $WO_3$ -Moleküle. Die Abstände zwischen Sauerstoffatomen betragen etwa  $2,5 \text{ \AA}$  bis  $3 \text{ \AA}$ , zwischen Wolfram- und Sauerstoffatomen etwa  $1,9 \text{ \AA}$ .  $WO_3$  ist diamagnetisch ( $\chi \approx -0,06$ ) und gehört zu der Klasse der „wide band gap“ metall-oxidischen n-Halbleiter.

In einem rein ionischen Modell basierend auf  $W^{6+}$ - und  $O^{2-}$ -Ionen besteht das Valenzband von  $WO_3$  ( $W^{6+}(O^{2-})_3$ ) aus gefüllten Sauerstoff-2p-Zuständen und ist aus neun Niveaus (3 von jedem Sauerstoffatom) zusammengesetzt. Das Leitungsband besteht aus leeren Wolfram-(5d)-Zuständen und ist aus 5 Niveaus zusammengesetzt [Cor 97]. Aufgrund des Kationenabstands von  $5,3 \text{ \AA}$  ist ein starker Überlapp dieser d-Zustände unwahrscheinlich. Vielmehr sind Kombinationen aus W(d)- und O(p)-Orbitalen für das Zustandekommen eines Leitungsbandes mit starkem d-Charakter verantwortlich. In Abb. 3. 10 ist ein berechnetes Energiebänderschema für  $WO_3$  dargestellt.

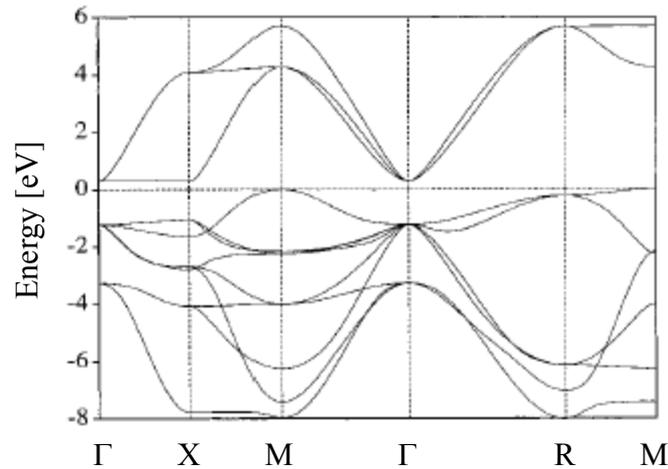


Abb. 3. 10: Berechnete Bandstruktur für  $\text{WO}_3$  (kubische Phase). Der Energienullpunkt wurde so gewählt, dass er mit der Fermienergie des Materials übereinstimmt [Cor 97].

Nicht stöchiometrisches  $\text{WO}_3$  ist ein n-Halbleiter mit einer Bandlücke zwischen 2,7 eV und 3,4 eV. Die Ladungsträgerdichte von  $\text{WO}_3$  und somit dessen elektronische Eigenschaften hängen stark von der exakten  $\text{WO}_{3-x}$  Stöchiometrie ab und somit von der Sauerstofffehlstellenkonzentration und der damit verbundenen Einbringung von Donatorzuständen in der Bandlücke, die durch Ionisierung bis zu 2 Elektronen an das Leitungsband abgeben können.

Bei Kristallphasenübergängen verändert sich die Bandlücke. Zum Beispiel vergrößert sich die Bandlücke beim Übergang von kubischem zu monoklinem und von kubischem zu hexagonalem  $\text{WO}_3$  [Hje 96]. Auch wird von verschiedenen großen Bandlücken des  $\text{WO}_3$  in Abhängigkeit der Stöchiometrie berichtet, die durch die Herstellungsparameter beeinflusst wird.

Nach Berechnungen von [Hje96] bilden die p-Orbitale des Sauerstoffs das Valenzband und die d-Orbitale des Wolframs das Leitungsband. In Sensoren verwendetes Wolframtrioxid liegt meist als polykristallines unterstöchiometrisches  $\text{WO}_{3-x}$  vor. Für Werte von  $x > 0,1$  zeigt  $\text{WO}_{3-x}$  eine nahezu metallische Leitfähigkeit [Tri99]. Im Bereich kleinerer  $x$  sind die dominierenden Defekte Sauerstofffehlstellen im Anionenuntergitter [Sik80]. Die Sauerstofffehlstelle bildet dabei Donatorzustände in der Bandlücke. Die erste Ionisierungsenergie der Fehlstelle wird in [Ber69] mit 40 meV angegeben. Nach Messungen von Schmitt et al. an polykristallinen  $\text{WO}_3$ -Dickschichten (50  $\mu\text{m}$ ) liegt die relative Dielektrizitätskonstante im Bereich von  $\epsilon_r = 200$  für  $f = 1$  Hz und  $\epsilon_r = 10$  für  $f=1\text{GHz}$  [Sch02]. Der spezifische Widerstand von  $\text{WO}_3$ -Einkristallen zeigt im Temperaturbereich von 160 °C bis 740 °C [Saw59] bzw. 20 °C bis 600 °C [Cro63] einen Anstieg um etwa einen Faktor 3. Für die

Diffusionskonstante von Sauerstofffehlstellen in unterstöchiometrischem  $\text{WO}_3\text{-x}$  wurde in [Sik80] folgender Wert bestimmt:

$$D = 6,83 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(-\frac{1,3\text{eV}}{kT}\right) \quad (3.27)$$

Polykristalline Schichten aus  $\text{WO}_3$  zeigen eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht von Literaturwerten für die Aktivierungsenergie und den Temperaturbereich, in dem sie bestimmt wurden.

Aktivierungsenergie [eV]	Temperaturbereich [°C]	Phase
0,79	300 - 400	orthorhombisch
0,29	20 - 300	monoklin
0,56	250 - 460	monoklin
1,22	460 - 800	orthorhombisch
0,32	200 - 500	monoklin
0,4	< 300	monoklin
1	> 300	orthorhombisch

Tab. 3. 3: Aktivierungsenergien von  $\text{WO}_3$  [Ski03]

### 3.1.5 Materialeigenschaften von $\text{SnO}_2$

Die stabilste Form des  $\text{SnO}_2$  ist die Rutilstruktur. Diese Struktur gehört zur Raumgruppe  $D_{4h} - P4_2 / nmm$ . Die Einheitszelle besteht aus 6 Atomen: 2 Zinn- und 4 Sauerstoffatomen (s. Abb. 3. 11). Die  $\text{Sn}^{4+}$ - Kationen besetzen die gleichwertigen Positionen (0, 0, 0) und (1/2, 1/2, 1/2) während die  $\text{O}^{2-}$ - Anionen die Positionen  $\pm(x, x, 0)$  und  $\pm(1/2+x, 1/2-x, 1/2)$  besetzen [Zai06]. Auf diese Weise kann die Rutilstruktur mit nur 2 Parametern beschrieben werden: das axiale Verhältnis c/a und dem freien Parameter x, der die Anionenposition wiedergibt. Die Gitterparameter der  $\text{SnO}_2$ - Rutilstruktur werden in Tab. 3. 4 aufgelistet.

a	c	c/a	x
4,7380	3,1865	0,67254	0,3071

Tab. 3. 4:  $\text{SnO}_2$ -Gitterparameter [Cam96]

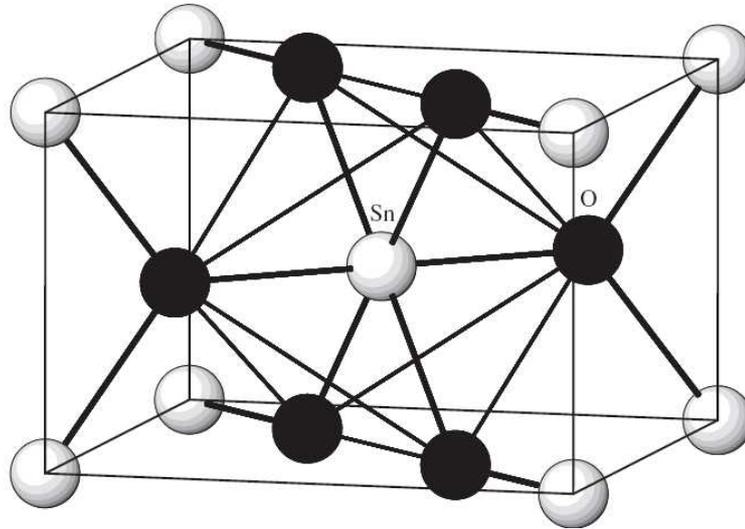


Abb. 3. 11: Einheitszelle der SnO<sub>2</sub>-Rutil-Struktur [Zai06].

SnO<sub>2</sub> eignet sich als Gassensormaterial durch seine große Fähigkeit mit den Gasmolekülen in der umgebenden Atmosphäre zu wechselwirken. Diese Eigenschaften sind, wie auch beim WO<sub>3</sub>, auf die nichtstöchiometrische Zusammensetzung zurückzuführen, die auf die intrinsischen Sauerstoffdefekte zurückzuführen sind.

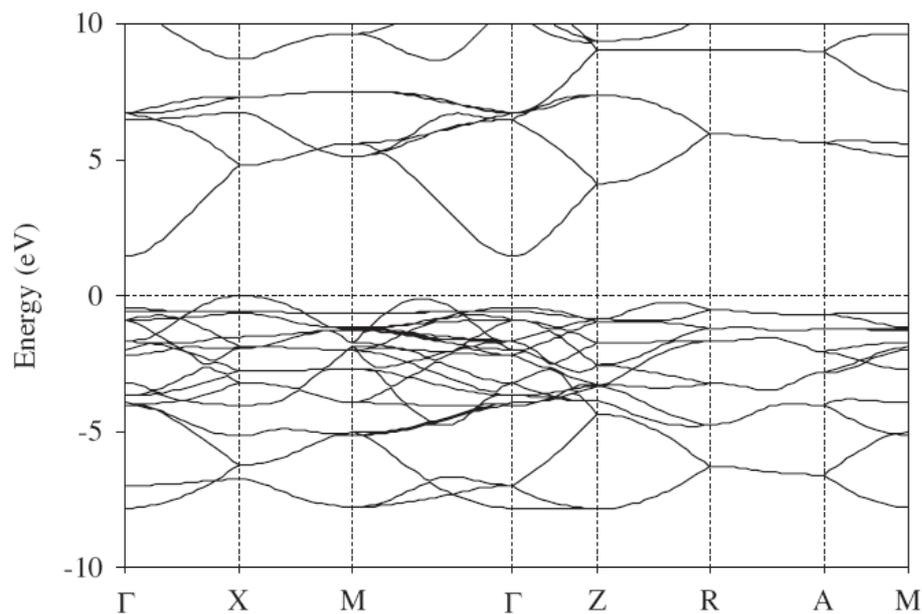


Abb. 3. 12: Bandstruktur für SnO<sub>2</sub> [Zai06]

Die Bandstruktur von SnO<sub>2</sub> besteht aus vier Bändern (s. Abb. 3. 12). Das niedrigste Band mit einer Energie von -21,2 eV und -20,3 eV wird hauptsächlich von den Sn4d Zuständen gebildet. Die Sauerstoff-p-Orbitale bilden hauptsächlich den oberen Bereich

des Valenzbandes (-7,8 eV bis 0,0 eV) des SnO<sub>2</sub> aus und haben drei weitere Unterbanden. Das Leitungsband hingegen wird von den Zinn-s-Orbitalen, die mit den Sauerstoff-p-Orbitalen gekoppelt sind, gebildet. Die indirekte Bandlücke (X zu  $\Gamma$ ) beträgt 1,5 eV [Zai06]. Die Sauerstofffehlstellen im Volumen rufen zwei Donorzustände hervor, die bei 30 meV und 150 meV von der Unterkante des Valenzbandes lokalisiert sind [Sac05]. Das Zinn auf den Zwischengitterplätzen verursacht Donorzustände im Leitungsband, die eine sehr niedrige Bildungsenergie besitzen. Die Mehrwertigkeit des Zinns macht diese Zustände sehr stabil. Genauso wie die Besetzung der Zwischengitterplätze von Zinn, wird auch die Gleichgewichtskonzentration der Sauerstofffehlstellen sowohl auf der Oberfläche als auch im Volumen mit der variierenden Oxidationsstufe von Zinn, Sn(II) und Sn(IV), in Verbindung gebracht. Diese sauerstoffbezogenen Oberflächendefekte bestimmen die Anzahl sowohl der adsorbierten als auch der dissoziierten Moleküle [Sac05].

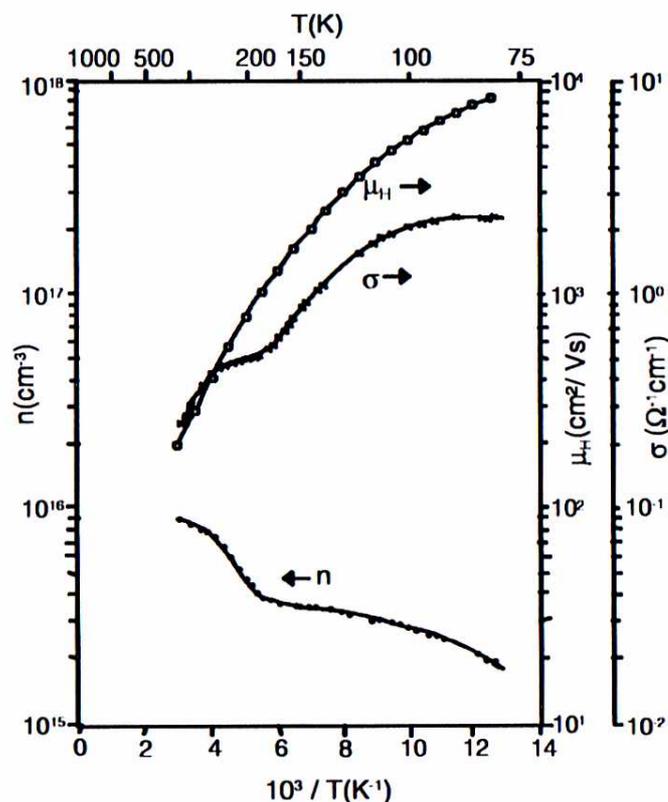


Abb. 3. 13: Hallbeweglichkeit  $\mu_H$ , Leitfähigkeit  $\sigma$  und Ladungsträgerdichte  $n$  aufgetragen gegen die inverse Temperatur

Die Abb. 3. 13 zeigt Hall-Messungen und die Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Temperatur. Hierraus erkennt man, dass die flachen Donatorzustände ab 100 K

vollständig ionisiert sind und die tiefen Donatorzustände ab 400 K anfangen komplett zu ionisieren [Kap01].

### 3.2 Mesoporöse Materialien

Der Vorteil von mesoporöser Materialien in der Gassensorik ist das sehr hohe Oberfläche- zu Volumen-Verhältnis und der hierraus zu erwartenden höheren Sensitivität des Gassensors im Gegensatz zu nicht mesoporösen Materialien.

Nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) werden poröse Materialien in 3 Kategorien unterteilt. Mesoporen haben einen Porendurchmesser zwischen 2 nm und 50 nm. Poren, welche größer als 50 nm sind, werden Makroporen genannt und Poren, welche kleiner sind als 2 nm, werden Mikroporen genannt (s. Abb. 3. 14). Hierzu gehören zum Beispiel die Zeolithe. Erste erfolgreiche Synthesen von mesoporösen Materialien wurden mit Silica durchgeführt. 1992 gelang es erstmals Forschern der Mobile Research and Development Corporation verschiedene periodisch geordnete mesoporöse Silica mit scharfer Porengrößenverteilung in kubischer Raumstruktur herzustellen [Bec92].

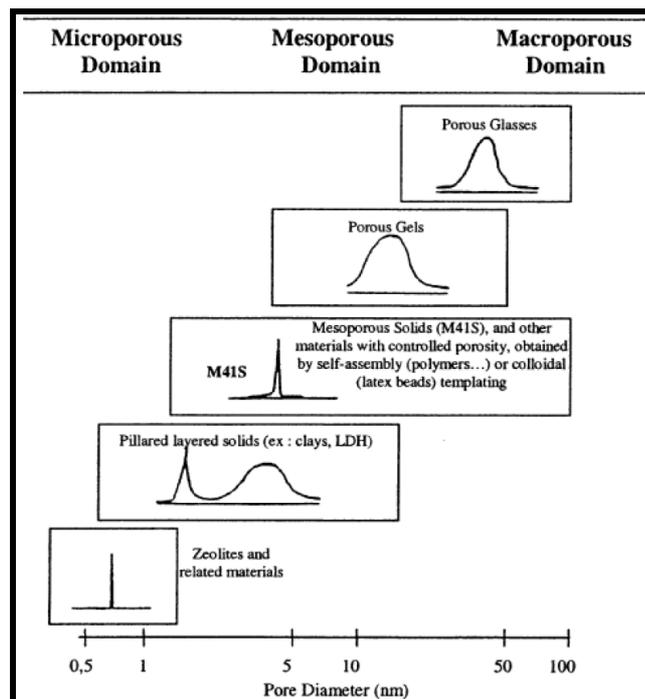


Abb. 3. 14: Beispiele für mikro-, meso-, und makroporöse Materialien mit typischen Porenradienverteilungen [Sol02]

### 3.2.1 Synthese

Die in dieser Arbeit verwendeten mesoporösen Metalloxide werden mit Hilfe eines Templatverfahrens hergestellt. Darunter versteht man ein Verfahren, bei dem während der Synthese ein strukturdirigierender Stoff als Templat genutzt wird. Nachdem diese Struktur angenommen wurde, wird das Templat wieder aus dem Stoff entfernt. Einfachste makroskopische Templatverfahren sind zum Beispiel Gussformen für Metalle oder Kunststoffe.

Man unterscheidet zwei verschiedene Templatverfahren:

- Beim Exotemplatverfahren besteht das Templat wie bei einer Gussform aus einem Festkörper der Hohlräume für das zu formende Material bietet. Dies kann, je nach Struktur der Hohlräume, nach dem Entfernen des Templats wieder zu einem porösen Festkörper oder zu einem Pulver führen.
- Beim Endotemplatverfahren liegt das Templat nicht als Festkörper, sondern in Form einer Lösung oder Dispersion vor. Es wird während der Synthese in das entstehende Produkt eingebettet und formt damit nach dem Entfernen einen porösen Festkörper.

Für die Herstellung der mesoporösen Metalloxide in dieser Arbeit wurde ausschließlich das Endotemplatverfahren angewendet. Im Folgenden werden kurz die Synthesewege beschrieben. Ausführliche Synthesebeschreibungen finden sich zum Beispiel in [Sol02]. Für das Endotemplatverfahren werden oft anionische oder kationische Tenside als Templat eingesetzt. Hierbei ist die Kopfgruppe negativ geladen. Die Ladung der Kopfgruppe ist für die Wahl des Präcursors, dem Molekül welches für die Synthese des Endproduktes benötigt wird, von entscheidender Bedeutung. Da bei den Tensiden eines ihrer Enden hydrophob und das andere hydrophil ist, finden sie sich ab einer kritischen Konzentration zu Micellen zusammen (s. Abb. 3. 15).

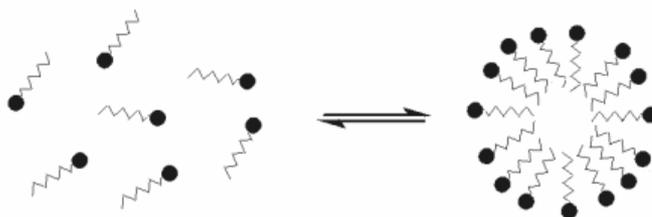


Abb. 3. 15: Bildung von Micellen bei hoher Tensidkonzentration

Dabei können je nach Umgebungsbedingungen verschiedene Formen entstehen, wie zum Beispiel Kugeln (kubisch), Stäbchen (hexagonal) oder lamellare Ebenen. Unter geeigneten Bedingungen können sich die Micellen zu regelmäßigen Strukturen anordnen. Über die Einstellung des pH-Werts und der Temperatur lassen sich sowohl Form und Anordnung als auch die Größe der späteren Poren steuern. Höhere Synthesetemperaturen führen zum Beispiel zu höheren Porendurchmessern [Sol02].

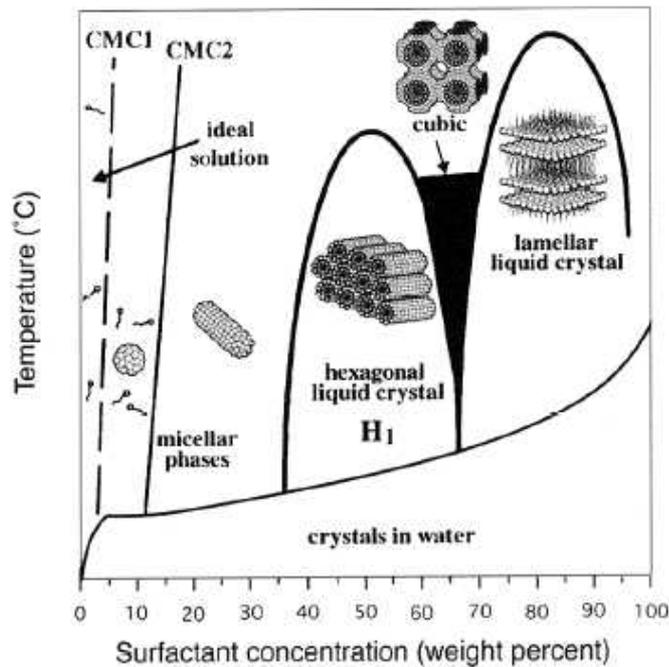


Abb. 3. 16: Schematisches Phasendiagramm für ein Amphiphil in Wasser [Schu00]

Zur Herstellung des Endproduktes, dem mesoporösen Metalloxid, benötigt man so genannte Präkursoren. Diese Präkursoren binden sich bei entsprechender Polarität an die Köpfe der Tenside und nehmen so die vorgegebene Form an. Schließlich kondensiert der Präcursor und nach Entfernen der Tenside, zum Beispiel durch Calcinieren, liegt das fertige mesoporöse Metalloxid vor (s. Abb. 3. 17).

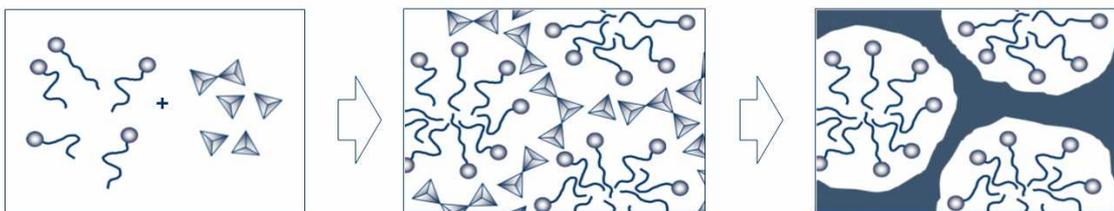


Abb. 3. 17: Endotemplatverfahren über Micellenbildung mit dem Präcursor bis zur Kondensation des Präursors

Die so synthetisierten Metalloxide können spezifische Oberflächen von bis zu einigen hundert m<sup>2</sup>/g erreichen [Sol02].

### **3.3 Maillard-Reaktion**

Die Maillard-Reaktion zwischen reduzierenden Kohlenhydraten und Aminosäuren wurde zuerst von dem französischen Wissenschaftler L. C. Maillard beschrieben. Er beobachtete eine Bräunung bei der Reaktion von Zuckern mit Aminosäuren, wobei die braunen Reaktionsprodukte mit fortschreitender Reaktionszeit wasserunlöslich wurden [Mai1912].

Da fast alle Lebensmittel Kohlenhydrate und Aminosäuren bzw. Proteine enthalten, spielt diese Reaktion eine zentrale Rolle für die Herstellung, Verarbeitung und Lagerung von Lebensmitteln. Sie führt zur Bildung von erwünschten Aromen und von Farbe, so zum Beispiel beim Rösten von Kaffee oder bei der Herstellung von Malz. Auch beim Backen und Braten entstehen durch die Maillard-Reaktion der produkttypische Geruch und die ansprechende Farbe der Kruste. Die Bildung von antioxidativen niedrig- und hochmolekularen Stoffen kann zur Erhöhung der Haltbarkeit und Lagerstabilität von Lebensmitteln beitragen [Hol00].

Neben den genannten positiven Effekten ist die Verringerung des verfügbaren Lysins in thermisch behandelten Milcherzeugnissen durch die Reaktion von reduzierenden Zuckern mit der  $\epsilon$ -Aminogruppe der Aminosäure eine unerwünschte Begleiterscheinung der Maillard-Reaktion [Bel01]. Neben angenehmen Aromen können auch unerwünschte Geruchs- und Geschmacksnoten während der Maillard-Reaktion entstehen. Außerdem entstehen beim Braten von Fleisch heterocyclische Amine, die im Verdacht stehen, eine cancerogene Wirkung zu haben.

Aber nicht nur in Lebensmitteln hat die Reaktion von reduzierenden Zuckern mit Aminosäuren und Proteinen einen großen Stellenwert. Im lebenden Organismus bewirkt die Maillard-Reaktion eine Vernetzung von Proteinen, was zur Alterung von Zellen und dadurch des Gewebes führt. Folgen dieser Reaktion sind Krankheiten wie Arteriosklerose und grauer Star, die besonders gehäuft bei Diabetespatienten auftreten. In der aktuellen Literatur wird ein Rezeptor für die fortgeschrittenen Produkte der Glycosidierung (AGEs) beschrieben. Die Bindung eines AGE an diesen Rezeptor (RAGE) hat weitgehende physiologische Folgen. So löst er zum Beispiel oxidativen Stress und eine Reihe anderer biochemischer Reaktionen in der Zelle aus [Hol00].



Der Ablauf der Maillard-Reaktion ist in Abb. 3. 18 dargestellt. Es entsteht in den ersten Schritten der Reaktion eine Amadori-Verbindung, die über die betreffenden 1,2- und 2,3-Enaminole zu den Desoxyosonen weiterreagiert. Die Desoxyosone stellen reaktive  $\alpha$ -Dicarbonyl-Verbindungen dar, die im Rahmen der Strecker-Reaktion (s. Abb. 3. 19) mit Aminosäuren kondensieren und anschließend zu Aminoketonen und Ketocarbonsäuren weiterreagieren. Dabei decarboxylieren die Ketocarbonsäuren zu den Streckeraldehyden, während die gebildeten Aminoketone zu Pyrazinen kondensieren können.

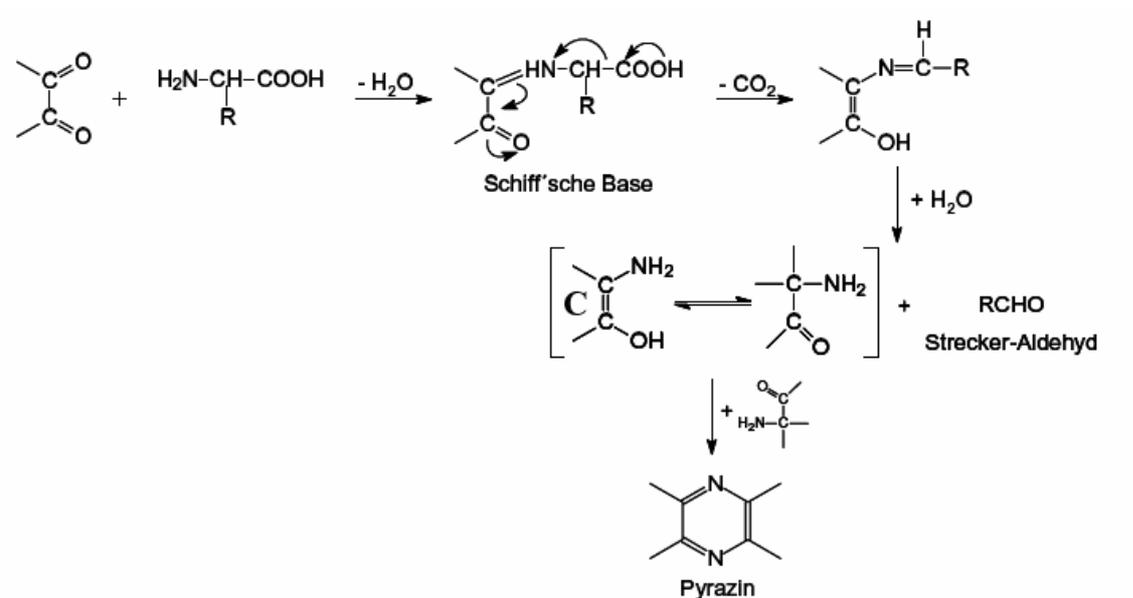


Abb. 3. 19: Strecker-Reaktion [Fra04]

In Abb. 3. 20 ist der von Jägerstad et al. [Jäg83] vorgeschlagene, auch als „Las Vegas-Hypothese“ bezeichnete Bildungsweg von Aminoimidazochinolin- und -chinoxalinen (IQ-Verbindungen) wiedergegeben. Bei diesem Bildungsweg reagieren die im Rahmen der Maillard-Reaktion gebildeten Pyridine bzw. Pyrazine mit Strecker-Aldehyden und dem in Fleisch und Fleischprodukten enthaltenen Kreatinin zu IQ-Verbindungen.

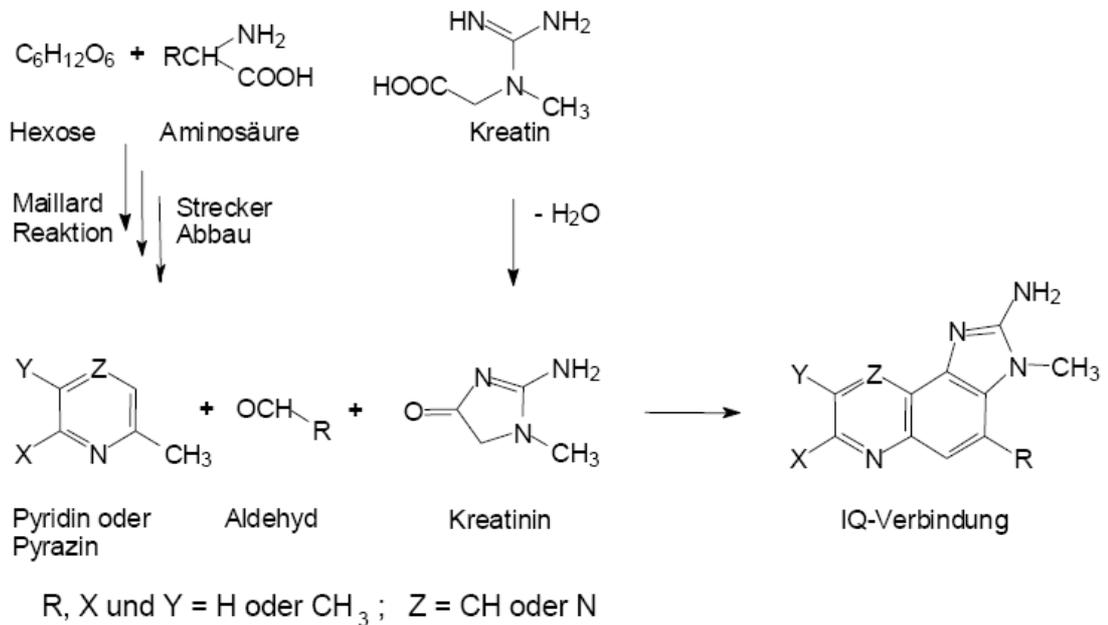


Abb. 3. 20: Bildung von IQ-Verbindungen über Pyridine bzw. Pyrazine mit Strecker-Aldehyden und Kreatinin

### 3.3.1 Aromastoffe vom erhitzten Schweinefleisch

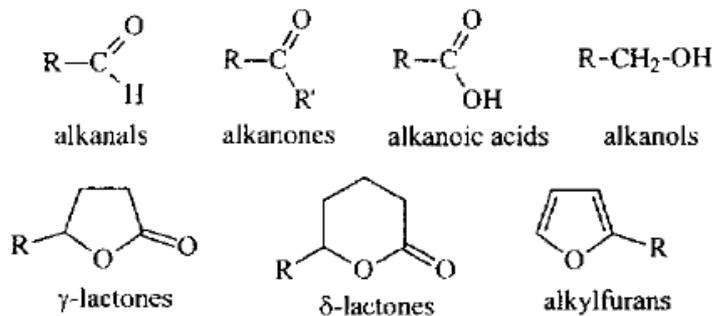
Bei der Entstehung von Aromastoffen aus erhitztem Schweinefleisch gibt es zwei Gruppen von Vorprodukten oder so genannten Präkursoren: wasserlösliche Komponenten und Fette. Die Aromastoffe entstehen beim Erhitzen von Schweinefleisch hauptsächlich durch die Maillardreaktion und durch die thermische Zersetzung der Fette. Da die Reaktionen und Reaktionsprodukte der Maillardreaktion schon in Kapitel 3.3 dargelegt sind, wird in diesem Kapitel nur kurz auf die Reaktionsprodukte aus den Fetten weiter eingegangen.

Als thermische Abbauprodukte aus den Fetten erhält man aliphatische Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Karbonsäuren und Ester (s. Abb. 3. 21). Im Allgemeinen stammen diese Stoffe aus oxidierten Fettsäurekomponenten der Fette. Da auch in magerem Fleisch immer intramuskuläres Fett vorhanden ist, entstehen beim Garen von Fleisch immer Aromastoffe von Fettpräkursoren. Diese Aromastoffe aus den Fettpräkursoren sind meistens quantitativ dominanter als die Aromastoffe aus der Maillardreaktion [Mot96].

Die Geruchsschwellen dieser Aromastoffe aus den Fettpräkursoren sind zumeist viel höher als die Geruchsschwellen der heterozyklischen Schwefel- oder Stickstoffverbindungen aus den wasserlöslichen Präkursoren. Aus diesem Grund ist die Aromasignifikanz der Aromastoffe der Fettpräkursoren geringer als die der

heterozyklischen Verbindungen, auch wenn diese in wesentlich geringeren Konzentrationen auftreten. Eine große Rolle hierbei spielen die gesättigten und ungesättigten Aldehyde mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 6 bis 10. Das Aroma dieser Aldehyde wird als grün, fettig und talgig beschrieben. Insbesondere das Aroma von 2,4-Decadienal wird als das von im Fett frittierten Essen bezeichnet.

a) compounds derived from lipid precursors



b) compounds derived from water-soluble precursors

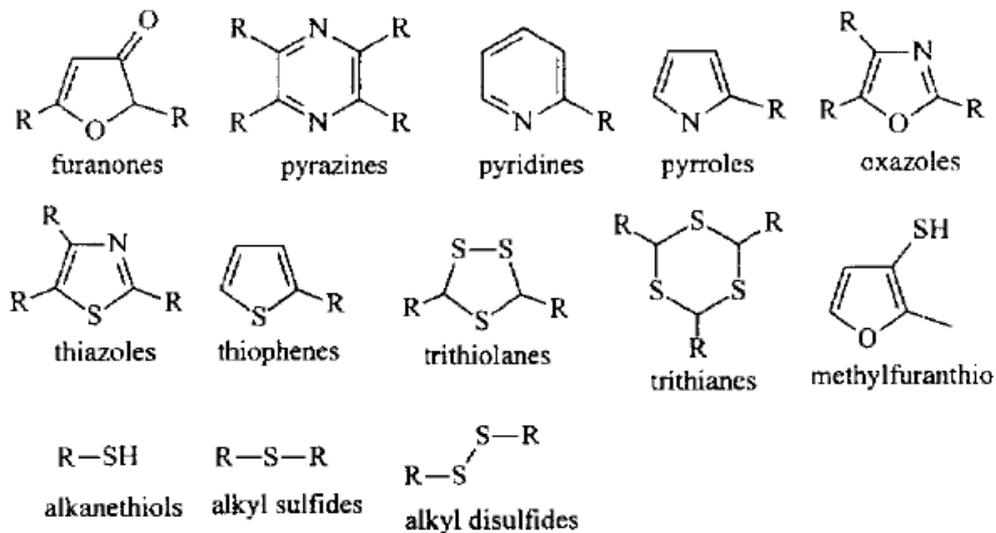
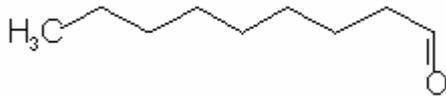


Abb. 3. 21: Aromastoffe, die während des Erhitzens von Schweinefleisch entstehen [Mot96].

### 3.3.2 Verwendete Aromastoffe

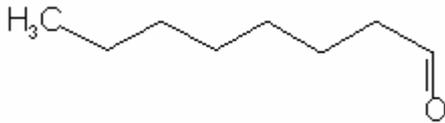
Im Folgenden werden die Aromastoffe, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften aufgelistet:

#### Nonanal:



Summenformel:  $C_9H_{18}O$   
Molare Masse: 142,24 g/mol  
Löslichkeit in Wasser: (20 °C) unlöslich  
Dichte: 0,83 g/cm<sup>3</sup>  
Schmelzpunkt: Nicht bestimmt  
Siedepunkt: 77 – 79 °C (1013 hPa)  
Henry-Konst.: 0,69 mol/kgBar

#### Octanal:



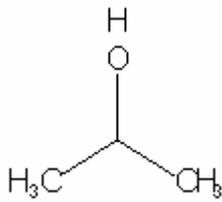
Summenformel:  $C_8H_{16}O$   
Molare Masse: 128,22 g/mol  
Löslichkeit in Wasser: (20 °C) 0,21 g/l  
Dichte: 0,82 g/cm<sup>3</sup>  
Schmelzpunkt: Nicht bestimmt  
Siedepunkt: 167 – 169 °C (1013hPa)  
Dampfdruck: 1 hPa (20 °C)

#### 2,4-Decadienal:



Summenformel:  $C_{10}H_{16}O$   
Molare Masse: 152,24 g/mol  
Löslichkeit in Wasser: (20 °C) unlöslich  
Dichte: 0,87 g/cm<sup>3</sup>  
Schmelzpunkt: Nicht bestimmt  
Siedepunkt: 114 – 116 °C (1013hPa)  
Dampfdruck: Nicht bestimmt

### 2-Propanol:



Summenformel: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O

Molare Masse: 60,10 g/mol

Löslichkeit in Wasser: (20 °C) löslich

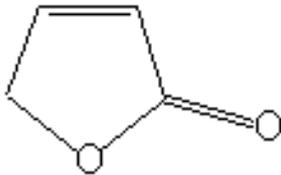
Dichte: 0,786 g/cm<sup>3</sup>

Schmelzpunkt: -89,5 °C

Siedepunkt: 82,4 °C (1013hPa)

Dampfdruck: 43 hPa (20 °C)

### 2(5H)-Furanon:



Summenformel: C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

Molare Masse: 84,08 g/mol

Löslichkeit in Wasser: (20 °C) unlöslich

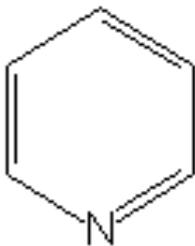
Dichte: 1,19 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)

Schmelzpunkt: 3 - 4 °C

Siedepunkt: 85 - 87 °C (1013hPa)

Dampfdruck: Nicht bestimmt

### Pyridin:



Summenformel: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

Molare Masse: 79,10 g/mol

Löslichkeit in Wasser: (20 °C) löslich

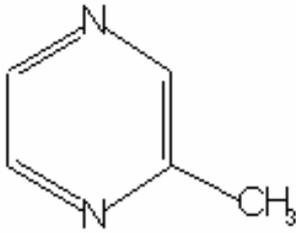
Dichte: 0,982 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)

Schmelzpunkt: -42 °C

Siedepunkt: ~115 °C (1013hPa)

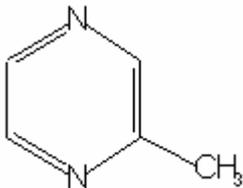
Dampfdruck: 20 hPa (20 °C)

### 2-Methylpyrazine:



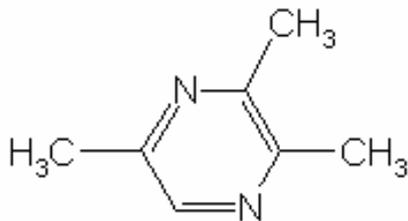
Summenformel:  $C_5H_6N_2$   
Molare Masse: 94,12 g/mol  
Löslichkeit in Wasser: (20 °C) löslich  
Dichte: 1,03 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)  
Schmelzpunkt: -30 °C  
Siedepunkt: 134 - 137 °C (1013hPa)  
Henry-Konst.: 450 mol/kgBar

### 2,5-Dimethylpyrazin:



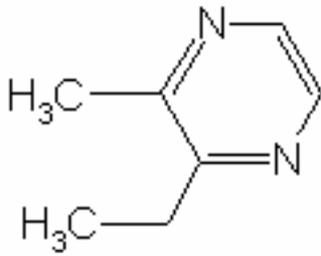
Summenformel:  $C_6H_8N_2$   
Molare Masse: 108,14 g/mol  
Löslichkeit in Wasser: (20 °C) löslich  
Dichte: 0,99 g/cm<sup>3</sup> (20°C)  
Schmelzpunkt: 15 °C  
Siedepunkt: 152 - 154 °C (1013hPa)  
Dampfdruck: 4 hPa (20 °C)

### 2,3,5-Trimethylpyrazin:



Summenformel:  $C_7H_{10}N_2$   
Molare Masse: 122,17 g/mol  
Löslichkeit in Wasser:  
Dichte: 0,979 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)  
Schmelzpunkt: Nicht bestimmt  
Siedepunkt: 171 - 172 °C (1013hPa)  
Dampfdruck: 4 hPa (20 °C)

### 2-Ethyl-3-Methylpyrazin:



Summenformel: C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>

Molare Masse: g/mol

Löslichkeit in Wasser:

Dichte: 0,987 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)

Schmelzpunkt: Nicht bestimmt

Siedepunkt: 56 - 58 °C (1013hPa)

Dampfdruck: Nicht bestimmt

Die Daten wurden folgender Literatur entnommen: [NIST], [MERCK] und [ALFA].

## 3.4 Impedanzmessungen

Die Impedanzspektroskopie beruht auf der gleichzeitigen Messung der Beeinflussung von Phase und Amplitude einer Wechselspannung durch die Probe. Es ergibt sich allgemein eine frequenzabhängige, komplexe Transferfunktion  $\tau$  für das System aus dem Ausgangssignal dividiert durch das Eingangssignal:

$$\tau(\omega) = \frac{\chi_{out}(\omega)}{\chi_{in}(\omega)} \quad (3.28)$$

Bei der Impedanzspektroskopie besteht das Eingangssignal aus der angelegten Spannung und das Ausgangssignal aus der Stromantwort. Es ergeben sich dabei zwei prinzipiell unterschiedliche Verfahren:

Entweder legt man nacheinander jeweils eine sinusförmige Wechselspannung unterschiedlicher Frequenz an die Probe an und misst für jede Frequenz das Probenverhalten, oder es wird die Stromantwort der Probe auf ein beliebiges Spannungssignal gemessen. Das Signal kann dann mit Hilfe der Fouriertransformation in Phasen- und Amplitudenanteil für jede Frequenz zerlegt werden. Aus Amplitude und Phase lässt sich dann die frequenzabhängige Impedanz errechnen.

Weitere Details zur Impedanzspektroskopie in Halbleitersensoren findet man in [Ski03], [Bau03] oder [Sac05].

### 3.5 Principal Component Analysis (PCA)

Die Principal Component Analysis (Hauptkomponentenzerlegung) ist ein mathematisches Verfahren, das zur Analyse hochdimensionaler korrelierter Datensätze herangezogen werden kann. Dabei werden  $m$  Vektoren der Dimension  $n$  auf ihre komponentenweisen Kovarianzen hin untersucht. Ergebnis ist eine gewichtete Orthonormal-Basis des Vektorraums (Merkmalsraum), wobei die am stärksten gewichteten Basisvektoren (Hauptkomponenten, H.K.) in die Richtungen maximaler Streuung zeigen.

Mathematisch wird eine PCA durchgeführt, indem man die Korrelation mehrdimensionaler Merkmale durch Überführung in einen Vektorraum mit neuer Basis minimiert. Die Hauptachsentransformation lässt sich durch eine orthogonale Matrix angeben, die aus den Eigenvektoren der Kovarianzmatrix gebildet wird.

Als Ausgabe liefert die PCA den Mittelwertvektor, die nach Größe sortierten Gewichte sowie die zugehörigen Eigenvektoren (Hauptkomponenten). Zeigen die Komponenten der Messvektoren starke Korrelationen, so wird ein großer Anteil der Gewichte nur unwesentlich von Null verschieden sein.

Die PCA stellt eine reine Datentransformation dar. Ein rein lineares Problem kann deshalb durch die Berücksichtigung der ersten Hauptkomponente 100-prozentig beschrieben werden. Mit wachsenden Nichtlinearitäten steigen die Gewichte der Hauptkomponenten höherer Ordnung, bis schließlich keine Datenreduktion mehr möglich ist. Ein nichtlineares Problem kann durch die PCA nicht ohne Datenverlust linearisiert werden.

Genauere Details zur PCA findet man zum Beispiel in [Smi02] oder [Tur91].

## 4 Experimentelles

### 4.1 Sensorpräparation

#### 4.1.1 Sensorsubstrat

Für die Sensorpräparation wurden Sensorsubstrate der Firma UST [UST] verwendet. Diese Substrate bestehen aus einer 3\*3\*1 mm großen Keramik ( $Al_2O_3$ ). Auf dieser Keramik befindet sich eine Interdigitalstruktur (IDS) aus Platin zur Bestimmung der Leitfähigkeit der sensitiven Schicht (s. Abb. 4. 1). Der Abstand der Elektroden beträgt 20  $\mu m$ . Um diese IDS ist U-förmig ein Heizerelement aufgebracht. Als Heizerelement verwendet die Firma UST ein Pt10. Die Oberfläche des Heizers ist passiviert, damit es keinen Kurzschluss über die sensitive Schicht mit der IDS gibt. Das Substrat wird von der Firma UST, thermisch entkoppelt, auf einem TO39-Sockel untergebracht.

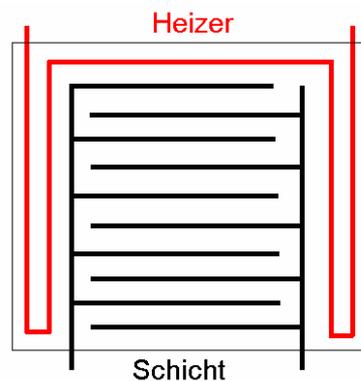


Abb. 4. 1: Schema eines UST-Substrates mit IDS

Zur Ermittlung der Substrattemperatur kann näherungsweise diese Formel benutzt werden:

$$T_H = -\left[ \frac{A}{2B} + \sqrt{\frac{A^2}{4B^2} - \frac{R_{H0} \cdot \frac{U_H}{I_H}}{R_{H0} B}} \right] \quad (4.1)$$

mit:  $T_H$  = Substrattemperatur  
 $R_{H0}$  = Heizerwiderstand bei 0 °C  
 $U_H$  = Heizerspannung  
 $I_H$  = Heizerstrom  
 $A$  = linearer Koeffizient  $3,9083 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$   
 $B$  = quadratischer Koeffizient  $-5,775 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$

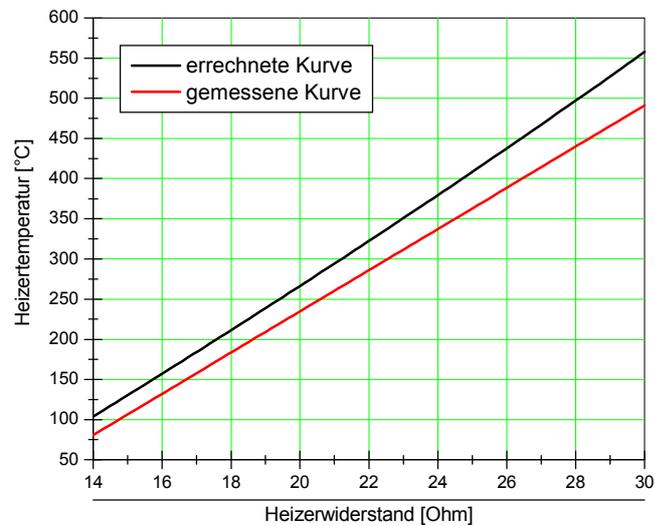


Abb. 4. 2: Substrattemperatur eines Sensors der Firma UST in Abhängigkeit vom Heizerwiderstand

Bei Messungen mit einem Pyrometer wurde festgestellt, dass die Temperatur der Oberfläche der sensitiven Schicht im verwendeten Bereich (etwa 18 Ohm – 28 Ohm) etwa 30 Kelvin unter der errechneten Kurve liegt. Da mit dem Pyrometer nur der Mittelpunkt der Schicht gemessen wurde und der Heizer U-förmig um die Schicht liegt, kann man auf einen Temperaturgradienten innerhalb der sensitiven Schicht schließen. Hierbei fällt die Temperatur von außen zum Mittelpunkt der sensitiven Schicht ab (s. Abb. 4. 11).

#### 4.1.2 Sensorbeschichtung

Zur Präparation der Sensoren müssen zuerst die verwendeten Metalloxidpulver (s. Kapitel 3.2) in Wasser dispergiert werden. Hierzu wurden jeweils 3 mg des Metalloxides in 10 ml destilliertem Wasser unter Verwendung eines Ultraschallbades 5 Minuten lang dispergiert. Anschließend wurden 5 µl der Dispersion auf das gereinigte Substrat aufgetropft. Vor der ersten Messung wurden die Sensoren einige Stunden im Sensorblock (s. Kapitel 4.3.1) bei konstanter Temperatur getempert.

### **4.1.3 Mesoporöse Metalloxide**

Die beiden verwendeten mesoporösen Metalloxide, SnO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub>, wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Gießen synthetisiert.

Zur Herstellung des mesoporösen WO<sub>3</sub> wurde als Templat das Blockcopolymer Pluronic P123 verwendet. Pluronic P123 wurde für 2 Stunden mit reinem Ethanol vermischt. Anschließend wurde WCl<sub>6</sub> hinzu gegeben und für weitere 6 Stunden vermischt. Als letzter Schritt wurde die Lösung getrocknet (Umwandlung von W(VI) zu W(V)). Schließlich wurde das P123 über 24 Stunden mit Ethanol extrahiert. Das dabei entstandene und hier verwendete mesoporöse WO<sub>3</sub> hat eine spezifische Oberfläche von 58 m<sup>2</sup>/g.

Bei der Herstellung des mesoporösen SnO<sub>2</sub> wurde als Strukturgeber Cetyltrimethylammoniumbromid/chlorid (CTAB/CTAC) verwendet und Zinn(IV)chlorid als Zinnpräcursor. Das CTAB wurde mit Wasser vermischt. In weiteren Schritten wurde eine 5 %ige Ammoniaklösung und in Wasser gelöstes Zinn(IV)chlorid hinzu gegeben. Nach 5-tägigem Autoklavieren bei 100 °C wurde die Probe schließlich zur Entfernung des CTAB calciniert. Das hierbei synthetisierte mesoporöse SnO<sub>2</sub> hat eine spezifische Oberfläche von 160 m<sup>2</sup>/g.

## **4.2 Probenaufbereitung (Schweinefleisch)**

Für die Messungen mit Schweinefleisch wurden Minutensteaks von der Firma Oldenländer verwendet. Von diesen Steaks wurde die Fettschicht am Rand großzügig entfernt. Anschließend wurde das Fleisch in Würfel, mit einer Kantenlänge von ca. 1 cm und einem Gewicht von ca. 3 g, geschnitten. Das geschnittene Fleisch wurde dann gut verpackt bei ca. 18 °C tief gefroren.

Für den GC wurde jeweils ein Stück Würfel von dem Fleisch in ein spezielles 20 ml Probengefäß eingebracht. Dieses Probengefäß kann von dem hier verwendeten Autosampler CTC Combi PAL (s. Kapitel 4.3.5) verwendet werden. Das Probengefäß wurde anschließend mit einem Crimp-Deckel verschlossen. Hierbei wurde kein Septum verwendet, damit eventuell austretender Wasserdampf entweichen kann und keinen Druck im Inneren des Gefäßes aufbaut. Der magnetische Deckel der Probe dient dazu, dass der Autosampler die Probe greifen und transportieren kann.



Abb. 4. 3: Fleischprobe in einem Probengefäß; Größe des Gefäßes: 23 mm \* 75 mm

### 4.3 HRGC/MS SOMMSA (High Resolution Gas Chromatography/Masspectrometry Selective Odorant Measurement by Sensor Array)

Um die Reaktion eines Sensors auf einzelne Komponenten eines Gasgemisches zu analysieren, wurde das HRGC/SOMMSA-Verfahren entwickelt [Koh98]. Es kombiniert die GC-Technik mit der Halbleitersensormesstechnik. Mehrere Gassensoren sind in einem Sensorblock als Multisensorarray zusammengefasst

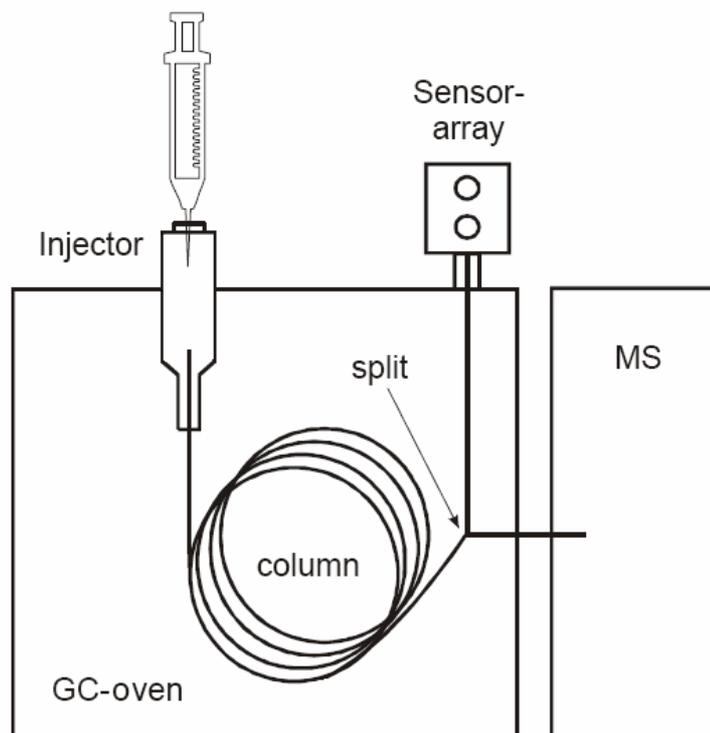


Abb. 4. 4: Schema des HRGC/MS SOMMSA-Aufbaues

Über den Injektor gelangt das Gasgemisch in die Trennsäule, dort werden die einzelnen Komponenten voneinander getrennt. Am Split wird der Gasstrom geteilt (s. Abb. 4. 4). Ein Teil gelangt zum Sensorarray und wird dort detektiert, der andere Teil gelangt in den GC-Detektor (hier MS) und dient als Referenzsignal.

Zum exakten Vergleich der Peaks vom MS und von den Sensoren wurden vor den HRGC/MS SOMMSA-Messungen Kalibrationen mit Lösemitteln durchgeführt. Mit den Ergebnissen dieser Messungen kann dann ein eventuell auftretender Offset, hervorgerufen durch den Gasweg nach dem Split, herausgerechnet werden.

### **4.3.1 Sensorblock**

Für die HRGC/MS SOMMSA-Messungen wurden die Gassensoren in einen Sensorblock aus Messing eingebaut. Die Abb. 4. 5 zeigt ein Schema des Sensorblockes. An der Unterseite des Sensorblockes befindet sich ein Septum. Dieses dichtet den Sensorblock nach unten hin ab. Durch das Septum wird die gaschromatographische Trennsäule hindurch gestochen, so dass die Eluenten in den Gasraum des Sensorblockes hineingelangen. Direkt oberhalb des Septums befinden sich gegenüberliegend zwei Anschlüsse für das Make-Up-Gas. Als Make-Up-Gas wurde synthetische Luft verwendet. Mit einem Gasmischsystem kann der Fluss und auch die relative Luftfeuchtigkeit des Make-Up-Gases variiert werden. Zur Variation der relativen Luftfeuchtigkeit wird ein Teil der synthetischen Luft durch eine Waschflasche geleitet, welche mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Im oberen Bereich des Sensorblockes befinden sich vier Plätze für Gassensoren im TO39-Gehäuse. Darüber befindet sich eine so genannte Prallplatte aus Teflon. Diese Prallplatte verhindert, dass die Gase zu schnell aus dem Sensorblock entweichen. Die Gase können sich leicht aufstauen, so dass auch kleine Konzentrationen von den Sensoren detektiert werden können. Zudem werden durch diese Prallplatte Störeinflüsse von außen (z.B. Luftbewegungen im Raum) stark vermindert. Zwischen den Messungen wurde die Prallplatte abgenommen, so dass die Sensoren der Laborluft ausgesetzt waren. Durch die stark verringerte Sauerstoffkonzentration, welche bei ausgeschaltetem Make-Up-Gas im Sensorblock vorliegt, können die Sensoren reduziert werden. Die Abb. 4. 6 zeigt den Sensorblock eingebaut im GC und bestückt mit vier Sensoren.

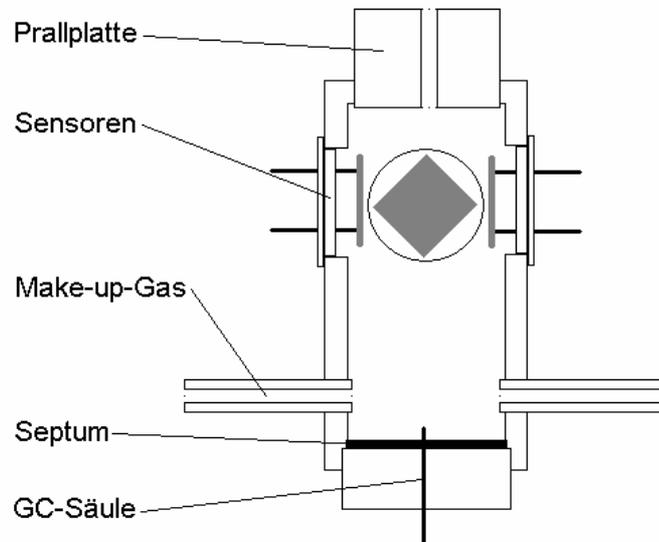


Abb. 4. 5: Schema des verwendeten Sensorblocks

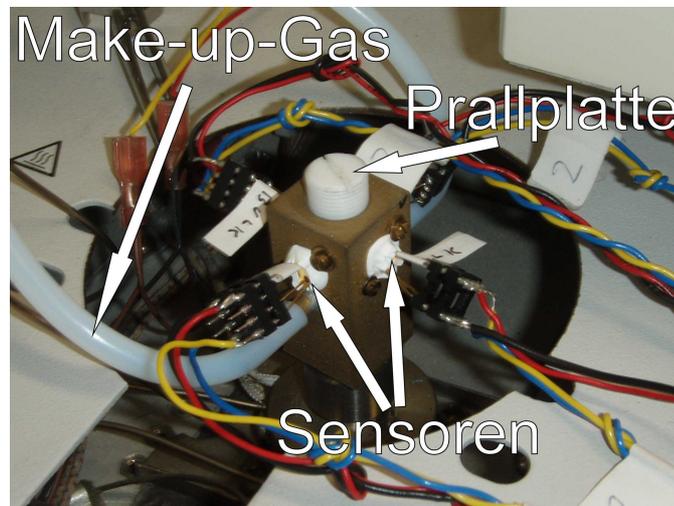


Abb. 4. 6: Sensorblock eingebaut im GC

### 4.3.2 GC-System

Die Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem sich die zu trennenden Substanzen zwischen zwei nicht mischbaren Phasen verteilen. Die chromatographische Phase bezeichnet den stofflichen Aggregatzustand und kann daher ein Feststoff, eine Flüssigkeit oder ein Gas sein. Eine dieser Phasen ist stationär und geht eine Wechselwirkung mit der trennenden Einheit (z.B. gaschromatographische Trennsäule) ein, während die andere Phase mobil ist und für den Stofftransport in der Trennstrecke sorgt [Scho 87]. Da für die mobile Phase nur fluide Stoffe in Frage

kommen, unterscheidet man zwischen Flüssigchromatographie und Gaschromatographie (GC), je nach Art des Fluids.

Man kann einen GC beschreiben, indem man ihn in drei Elemente einteilt: dem Injektor, der Trennsäule und dem Detektor (s. Abb. 4. 4). In dieser Arbeit wurde ein GC der Firma Varian vom Typ CP 3800 verwendet. Dieser GC ist wie die meisten kommerziellen GC-Systeme modular aufgebaut, d.h. Injektor, Trennsäule und Detektor können ausgewechselt und der jeweiligen Aufgabe angepasst werden. Der in dieser Arbeit verwendete Injektor ist ein Standardinjektor von der Firma Varian Typ 1079. Dieser Injektor kann für Messungen mit einer SPME-Faser (s. Kapitel 4.3.4) angepasst werden. Hierzu wurde ein spezieller Injektorliner mit einem sehr kleinen Volumen eingebaut, welcher die Analyten mit wenig Zeitverzögerung auf die Säule bringt und somit ein Aufweiten der Peaks im Detektor unterbindet. Zudem wurde ein wenig blutendes Hochtemperaturseptum verwendet, um die Faser nach der Messung im Injektor bei entsprechender Temperatur wieder auszuheizen.

Die hier verwendete Trennsäule ist eine niederpolar beschichtete Kapillarsäule von der Firma Chrompack mit folgenden Parametern:

Typ: CP-SIL 8 CB Low Bleed  
Länge: 30 m  
Innendurchmesser: 0,25 mm  
Außendurchmesser: 0,39 mm  
Filmdicke: 0,25  $\mu\text{m}$   
Trägergas: Helium (5 ml/min)

Mit dem Säulenofen, in dem sich die Trennsäule befindet, wurden folgende Temperaturprofile gefahren:

Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Heizrate [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]	Zeit [min]	Gesamtzeit [min]
40	0	10	10
250	3	5	85

Tab. 4. 1: Säulenofenprogramm

Als Detektoreinheit wird ein Massenspektrometer (MS) verwendet (s. Kapitel 4.3.3). Dieses MS-System sowie die GC-Einheit sind mit einem PC verbunden. Mit diesem PC können beide Einheiten synchron gesteuert werden und die Messdaten aufgenommen werden.

### 4.3.3 MS-System

Die Detektoreinheit, welche in dieser Arbeit verwendet wurde, ist ein System von der Firma Varian Typ: Ion Trap Massenspektrometer Saturn 2000. Bei diesem System werden die Eluenten aus der Trennsäule des GC ionisiert und anschließend nach ihrem Masse / Ladungs-Verhältnis analysiert.

In dieser Arbeit erfolgt die Ionisierung der Analyten ausschließlich über Elektronenstoßionisation (EI). Hierzu werden die Analyten mit Elektronen mit hoher Energie beschossen. Die Elektronenenergie beträgt hierbei 70 eV. Dieser Wert ist ein Standardwert bei GC-Anwendungen. Die Ionenausbeute liegt hier im Bereich von  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  [Var 01]. Die Abb. 4. 7 zeigt die Menge der entstehenden Molekülionen und Fragmentionen aufgetragen gegen die Ionisierungsenergie. Bei 70 eV erreicht man eine starke Abnahme der Molekülionen und ein Plateau bei der Summe aus Molekülion und Fragmention.

Die Fragmentierung der Moleküle bei konstanter Ionisierungsenergie ist hoch reproduzierbar. Bei den meisten Molekülen erhält man ein charakteristisches Fragmentbild, dadurch kann man mit einer Erkennungssoftware und einer Massenspektrenbibliothek die Analyten aus dem GC gut identifizieren. Ein weiteres Verfahren zur Identifizierung der Analyten ist die Strukturanalyse [McL 95].

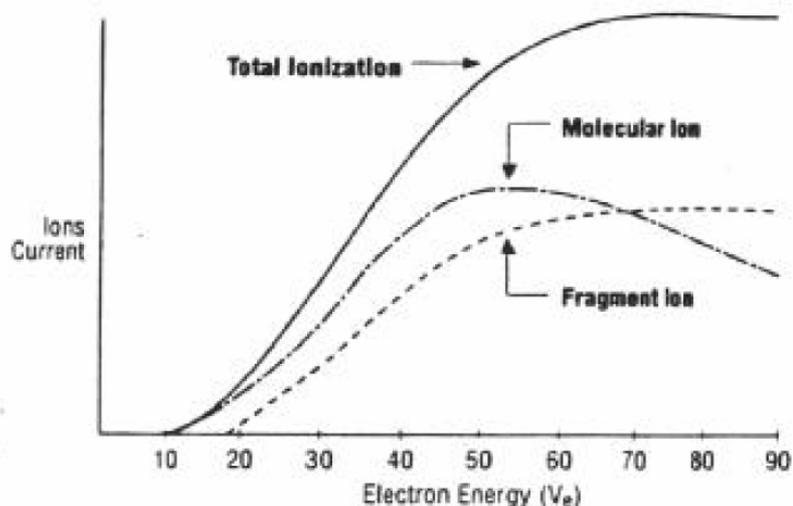


Abb. 4. 7: Ionenausbeute gegen Ionisierungsenergie bei einem Ion Trap Massenspektrometer

Das hier verwendete Massenspektrometer ist eine Ion Trap-Ionenfalle. Diese bestehen aus drei hyperbolischen Elektroden, die in Form von zwei Polelektroden und einer mittleren Ringelektrode angeordnet sind (s. Abb. 4. 8). Dies entspricht einer Anordnung

von Quadrupol-Elektroden, deren Längsachse zu einem Kreis zusammengeführt ist. An die Ringelektrode wird ein hochfrequentes Wechselfeld im MHz-Bereich (ohne statischen Anteil) angelegt. Dieses erzeugt zwischen den Elektroden ein dreidimensionales Quadrupolfeld.

In diesem Bereich findet die Ionisation statt. Die gebildeten Ionen werden im Quadrupolfeld zu dreidimensionalen Schwingungsbewegungen angeregt. Dabei wird die Ionenfalle im Instabilitätsmodus betrieben. Dies bedeutet, dass alle Ionen oberhalb eines bestimmten Wertes von  $m/z$  stabile Bahnen durchlaufen. Ionen mit einem geringeren Verhältnis von  $m/z$  haben instabile Bahnen und fallen aus der Ionenfalle zum Detektor. Der Grenzwert für eine stabile Bahn wird durch die Amplitude des Wechselfeldes bestimmt. Durch eine rampenförmige Erhöhung der Amplitude fallen die einzelnen Ionen dem Masse / Ladungs-Verhältnis nach aus der Ionenfalle und ergeben somit das Massenspektrum (s. Abb. 4. 9).

Detektiert werden die Ionen hier mit einem Elektronen-Multiplier. Dieser arbeitet als Konversionsdynode, die bei Stößen mit energiereichen Teilchen Elektronen freisetzt. Der Elektronen-Multiplier besteht aus einem Glasträger mit einer Oberflächenbeschichtung auf PbO-Basis und hat die Form einer trichterförmigen Röhre. Das obere Ende liegt auf einem negativen Potenzial im kV-Bereich (-0,8 kV bis -3,0 kV) [Var 99]. Dadurch werden die aus der Ionenfalle austretenden positiven Ionen elektrostatisch angezogen. Wenn die Ionen auf die Oberfläche des Multipliers treffen, schlagen sie Elektronen heraus. Diese Elektronen werden zur Anode, die hinter dem Trichterausgang sitzt, beschleunigt. Aufgrund der Trichterform treffen die Elektronen auf die Oberfläche und schlagen weitere Ionen heraus. So entsteht eine Kaskade, deren Verstärkungsfaktor  $10^5$  beträgt. Die auf die Anode treffenden Elektronen werden von einem Elektrometer gemessen.

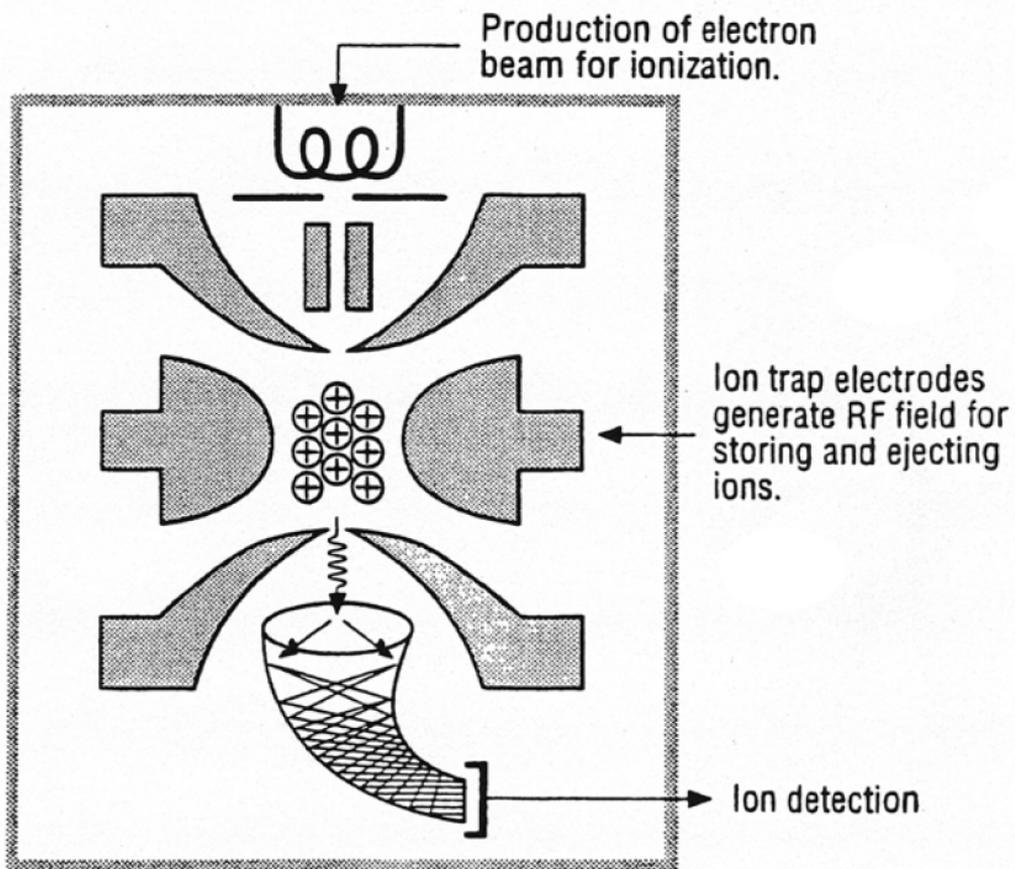
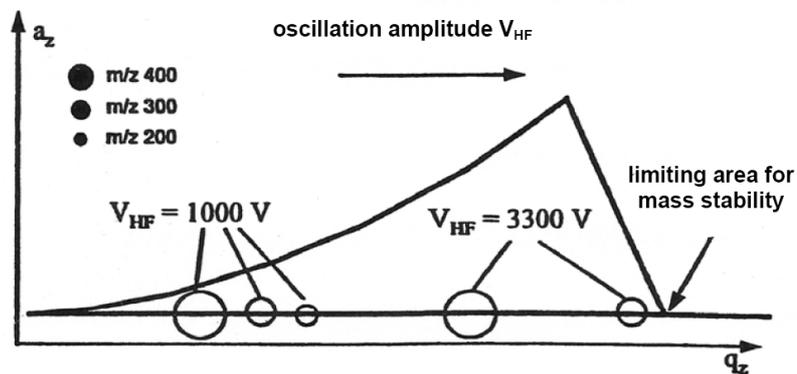


Abb. 4. 8: Schema einer Ion Trap-Ionenfalle

Der Ion Trap-Massenspektrometer des verwendeten GC/MS-Systems Saturn 2000 kann Massenspektren von 10 - 650 AMU aufnehmen. Die Auflösung beträgt 1 AMU, wobei einer Massenzahl 6 DAC-Werte zugeordnet werden [Var 99].



### Stability Diagram



variane

DB 97

Abb. 4. 9: Stabilitätsdiagramm zum Ion Trap Massenspektrometer

#### 4.3.4 SPME-Faser

Die Festphasenmikroextraktion (Solid Phase Microextraction, SPME) basiert auf der Anreicherung der Analytmoleküle auf einer polymer-beschichteten Fused-Silica-Faser mit anschließender thermischer Desorption im Injektor eines Gaschromatographen. Die Faser befindet sich zum mechanischen Schutz innerhalb eines Faserhalters (s. Abb. 4. 10). An dessen unterem Ende sitzt eine Kanüle, mit der ein Septum durchstochen werden kann. Der Faserhalter hat einen Stempel, der mit dem oberen Faserende verbunden ist, so dass die Faser zur Probennahme und zur Desorption ausgefahren werden kann. Der ausgefahrene Teil der Faser hat eine Länge von etwa 1 cm.

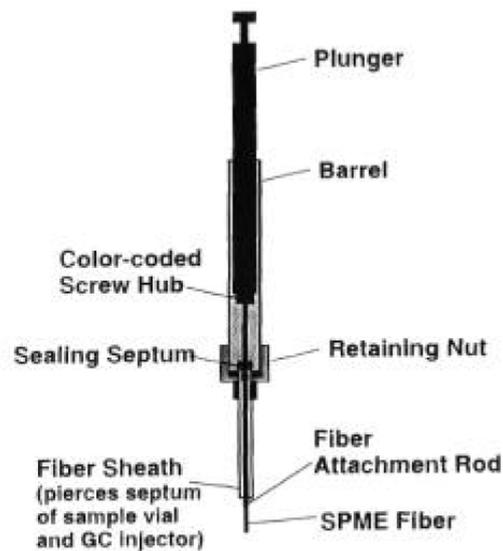


Abb. 4. 10: SPME-Faser mit SPME-Faserhalter

Die Anreicherung durch SPME ist eine Gleichgewichtstechnik. Die Menge adsorbierter Analyts wird bestimmt durch das jeweils vorherrschende Gleichgewicht zwischen flüssiger oder fester Probe und dem Dampfraum über der Probe und dem Gleichgewicht zwischen dem Dampfraum über der Probe und der Faserbeschichtung. Das sich einstellende Gleichgewicht zwischen Dampfraum und Faser ist proportional zur Analytkonzentration  $c_0$  im Gasraum, dem Verteilungskoeffizient (bzw. Konzentrationsverhältnis)  $K_{f,s}$  zwischen Probe und Faserbeschichtung, dem Probevolumen und dem Adsorbervolumen:

$$n = \frac{K_{fs} \cdot V_f \cdot V_s \cdot c_0}{K_{fs} \cdot V_f + K_{hs} \cdot V_h + V_s} \quad (4.2)$$

Im Nenner der Gleichung stehen die Analytkapazitäten der Faser, des Dampfraums und das Probenvolumen [Sup 99].

Zudem hängt die Adsorptionsrate stark von der Temperatur ab. Zum Einen bedingt eine höhere Proben temperatur ein vermehrtes Austreten von Probenmolekülen in den Gasraum, zum Anderen erhöht sich durch einen Anstieg der Faser- oder der Dampfraumtemperatur die Desorptionsrate von der Faser in den Dampfraum.

Als adsorbierende Phase stehen sowohl Ein-Komponenten Beschichtungen, wie Polydimethylsiloxane (PDMS) oder Polyacrylate (PA), als auch Zwei-Komponenten Beschichtungen, wie Carboxen/PDMS oder Divinylbenzene/PDMS, zur Verfügung. Die Stabilität der Faserbeschichtung gegenüber Temperatur und Lösemittel wird durch ihre Fähigkeit zur Vernetzung untereinander (crosslinked) oder zur Bindung mit der „fused silica“ Faser (bonded) bestimmt. Man unterscheidet daher in ungebundene, gebundene und vernetzte Beschichtungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde folgender Fasertyp benutzt: 75 µm Carboxen/PDMS crosslinked für Gase und niedermolekulare Verbindungen (Molgewicht: 30-225).

#### **4.3.5 Autosampler**

Der Gaschromatograph CP 3800 ist mit einem Autosampler des Typs Combi PAL der Firma CTC Analytics ausgestattet. Dieser ermöglicht die automatische Messung mehrerer Proben hintereinander. Den Kern des Autosamplers bilden die Injektionseinheit und ein programmierbarer x-y-Tisch. In die Injektionseinheit können Einsätze mit Spritzen für die Flüssiginjektion, Spritzen für die Gasinjektion oder SPME-Faserhalter eingebaut werden.

Am unteren Ende der Injektionseinheit befindet sich eine Magnethalterung. Mit dieser können Probengläschen (Vials), die einen Deckel mit Septumabschluss und einen magnetisierbaren Deckelrand haben, transportiert und gemessen werden. Für diese Vials stehen zwei Tablettständer zur Verfügung. Der eine Tablettständer hat 98 Plätze für 2 ml Vials, der andere 32 Plätze für 10 ml und 20 ml Vials. Die Vials eines Tablettständers können in numerischer Reihenfolge des Platzes nacheinander gemessen werden. Die Programmierung erlaubt, dass alle Messungen bis zu 98 mal wiederholt werden können.

Zur Probenaufbereitung ist ein Headspaceofen mit integriertem Schüttler für bis zu sechs Vials integriert. Damit können Proben zwischen 35 °C und 200 °C temperiert und

mit 250 bis 750 Umdrehungen pro Minute geschüttelt und damit homogenisiert werden. Die entsprechenden Zeiten sind einstellbar.

Die Einstellungen sowie die einzelnen Vorrichtungen sind spezifisch für das jeweilige Injektionsverfahren. Bei Flüssiginjektionen sind unter anderem das Probenvolumen, die Anzahl der Vorspülzyklen mit der Probe, das nach der Flüssigprobe eingezogene Luftvolumen, die Befüllungsgeschwindigkeit und die Injektionsgeschwindigkeit einstellbar. Zudem kann eine Reinigungsprozedur durchgeführt werden. Dazu steht eine Waschstation mit zwei Lösungsmitteln zur Verfügung.

Für eine Probennahme mit Gasinjektion besteht die Möglichkeit, die Spritze zwischen 35 °C und 150 °C zu temperieren. Als Reinigungsprozedur wird die Spritze mit Helium 5.0 gespült. In Messungen mit einer SPME-Anreicherung betreffen die relevantesten Einstellungen die Anreicherungsphase. Dabei können die Anreicherungstemperatur im Headspaceofen, die Stabilisierungszeit der Vials zur Temperatureinstellung, die Anreicherungszeit und die Faserhöhe eingestellt werden. Die Faserkonditionierung findet im Injektor statt.

#### **4.3.6 Kompletter HRGC/MS SOMMSA-Aufbau**

Die Abb. 4. 11 zeigt den kompletten Aufbau zu den HRGC/MS SOMMSA-Messungen. Im Vordergrund ist der GC. Rechts daneben ist das MS als Detektor. Oberhalb befindet sich der Autosampler mit SPME-Faser und Messproben. Links neben dem GC steht die Gasmischanlage, die trockene und feuchte Luft zusammen mischt, und dann als Make-Up-Gas auf den Sensorblock gibt. Der Sensorblock befindet sich direkt oberhalb des GC. Rechts neben dem MS steht die Elektronik mit Laptop zur Heizungssteuerung und Leitwertaufnahme der Gassensoren.

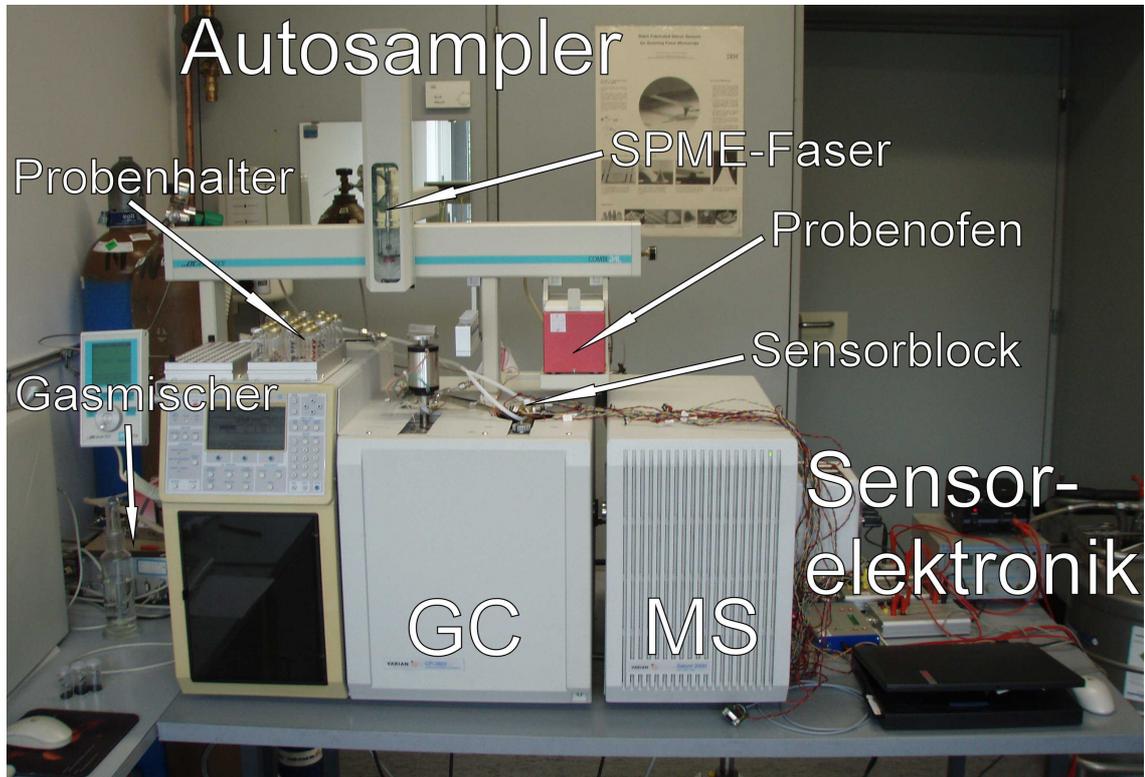


Abb. 4. 11: Kompletter HRGC/MS SOMMSA-Aufbau

#### 4.3.7 Elektronik zur Aufnahme des Sensorleitwertes

Um eine Aussage über die Reaktion des Halbleitersensors auf ein Gasangebot zu erhalten, muss seine Leitfähigkeit gemessen werden. Da der Schicht-Kontakt-Übergang kein ohmscher Widerstand ist, ist die über dem Sensor abfallende Spannung nicht absolut proportional zum Strom durch die Schicht. Hieraus folgt, dass die Änderung der Leitfähigkeit des Sensors bei Gasangebot von der am Sensor anliegenden Spannung abhängig ist. Um reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, muss die über die sensitive Schicht abfallende Spannung konstant gehalten werden. Dies kann durch eine invertierende Operationsverstärkerschaltung verwirklicht werden (s. Abb. 4. 12).

Im Vergleich zur Messelektronik in Kapitel 4.1.1 wird hier demnach immer mit anliegender Messspannung gemessen. Das heißt, es wird dauerhaft polarisiert.

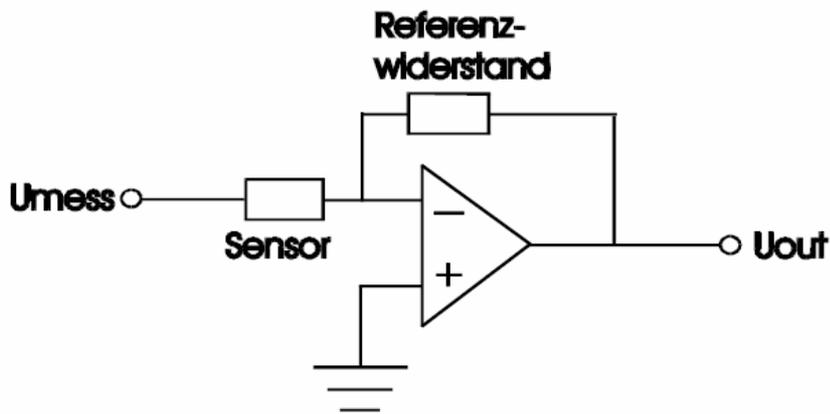


Abb. 4. 12: Schema einer invertierenden Verstärkerschaltung

Da beim Operationsverstärker der Plus- und der Minus-Eingang auf gleichem Potential liegen, wird der Minus-Eingang auf eine so genannte virtuelle Masse gezogen. Somit bleibt die über dem Sensor abfallende Spannung konstant. Die Ausgangsspannung am Operationsverstärker ist proportional zum Strom durch den Sensor und ergibt sich zu:

$$U_{out} = -\frac{R_{ref}}{R_{sensor}} \cdot U_{mess} \quad (4.3)$$

Damit lässt sich der Sensorwiderstand  $R_{Sensor}$  bei Kenntnis von Messspannung  $U_{mess}$  und Referenzwiderstand  $R_{ref}$  wie folgt bestimmen:

$$R_{sensor} = -\frac{U_{mess}}{U_{out}} \cdot R_{ref} \quad (4.4)$$

Die Messspannung wurde bei den HRGC/MS SOMMSA-Messungen auf 0,5 V eingestellt. Für die bestmögliche Auflösung der Sensorsignale ist der Referenzwiderstand so zu wählen, dass das Ausgangssignal der Schaltung den gesamten Messbereich des sich anschließenden A/D-Wandlers abdeckt.

Der hier verwendete A/D-Wandler ist ein kommerziell erhältliches System von der Firma Conrad-Elektronik. Der A/D-Wandler hat acht Kanäle und eine Auflösung von 12 Bit. Da der A/D-Wandler seine Referenzspannung von der seriellen Schnittstelle erhält, teilen sich bei dem hier verwendeten Laptop die 12 Bit auf 0 bis 4,6 Volt auf. Zur Aufnahme der Messdaten wird eine in Labview programmierte Software verwendet, welche synchron mit dem GC-System startet und stoppt.

## 4.4 Messspannungszyklische Messung

### 4.4.1 Messbox

In Abb. 4. 13 ist ein Schema der Elektronik zur elektrischen Charakterisierung der Sensorschicht dargestellt. Die Spannung am Punkt UIN zur Leitwertmessung wird über einen DAC durch die Messsoftware (siehe Abschnitt 4.4.2) gesteuert. Der Operationsverstärker U1A ist als Spannungsfolger geschaltet, so dass sich die Spannung am Sensor, welcher an den Punkten REF1+3 und REF1+4 angeschlossen ist, unabhängig vom Sensorwiderstand aus dem Widerstandsverhältnis von R1 und R2 und der DAC Ausgangsspannung ergibt. Der Messstrom ist proportional zum Spannungsabfall über dem Referenzwiderstand an den Punkten REF1+1 und REF1+2. Die Spannung über dem Referenzwiderstand wird über einen Differenzverstärker (U2) verstärkt und über einen ADC eingelesen. Der Operationsverstärker U1A dient als Impedanzwandler und gibt das Signal an den ADC weiter. Der Leitwert der sensitiven Schicht ist dann proportional zum Quotienten des DAC und ADC Wertes.

$$\frac{U_{out}}{U_{in}} = \frac{R_{Referenz} + R_{Sensor}}{R_{Sensor}} \quad (4.5)$$

Die Eingangskapazität der verwendeten Operationsverstärker ist mit 12 pF so niedrig, dass dadurch bei zu messenden Sensorwiderständen von  $R_{Sensor} < 10 \text{ M}\Omega$  im betrachteten Zeitbereich keine Beeinflussung der Messergebnisse zu erwarten ist.

Diese Elektronik, nach dem Schema in Abb. 4. 13, wurde achtmal auf einer Platine realisiert. Somit können bis zu acht Sensoren gleichzeitig vermessen werden.

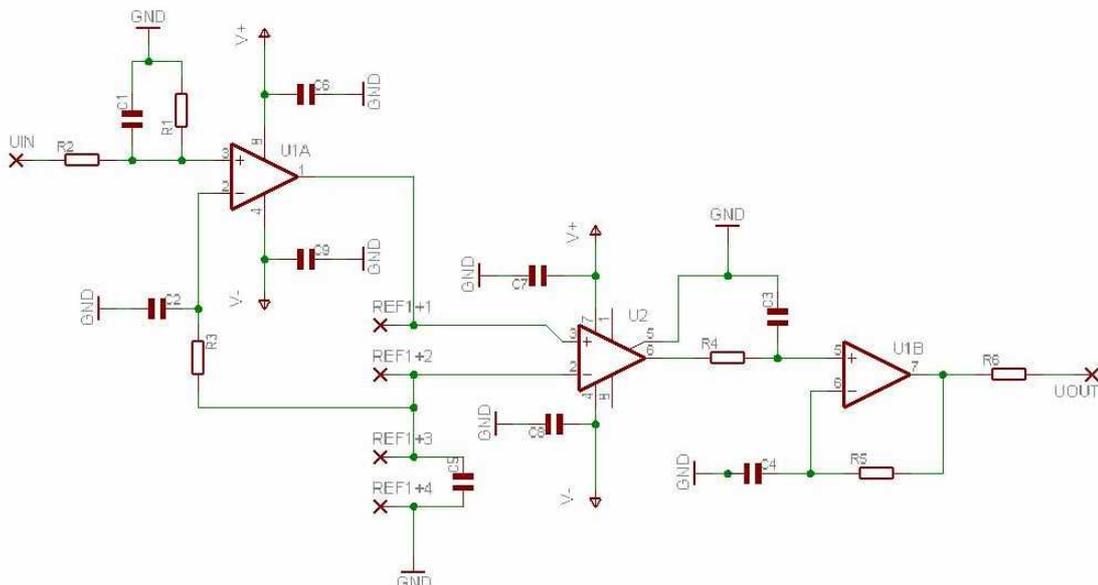


Abb. 4. 13: Schema der verwendeten Messelektronik

#### 4.4.2 Messsoftware

Die Messsoftware (s. Abb. 4. 14) steuert die Messspannungen, nimmt die Sensordaten auf und beinhaltet einen Editor zur Erstellung der Messspannungsprofile. Zudem zeigt es den aktuellen Messzyklus an, in dem es sich befindet. Der Ablauf einer Messung kann auf bis zu zehn unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Mit zeitlichen Abständen im Bereich von Sekunden bis Stunden werden Einzelmessungen nacheinander durchlaufen, deren Zeitbasis sich im Bereich von Millisekunden bis zu einigen Minuten erstreckt.

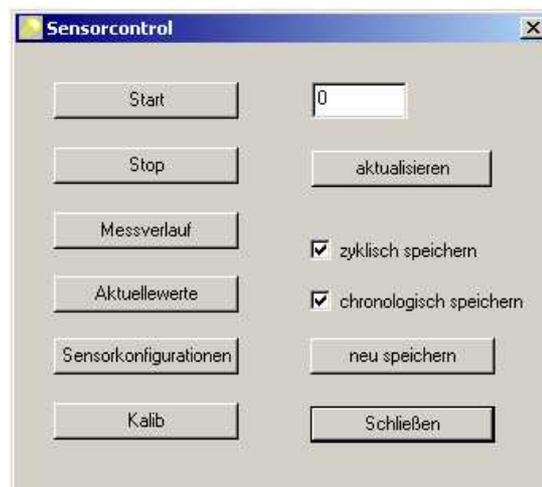


Abb. 4. 14: Screenshot der Messsoftware im Hauptmenü

Der Ablauf eines Messzyklus wird in einem Editor (s. Abb. 4. 15) eingegeben. In der ersten Spalte von links wird ein Zeitintervall eingegeben. In der zweiten Spalte wird dann die Anzahl der Messpunkte in diesem Intervall angegeben. In den linken Checkboxen kann zwischen einem linearen Abstand oder einem logarithmischen Abstand der Messpunkte gewählt werden. Bei einem logarithmischen Abstand kann dann in der dritten Spalte der zeitliche Abstand des ersten Messpunktes festgelegt werden. In den rechten Checkboxen kann man wählen zwischen konstant angelegter Messspannung oder kurzen Spannungspulsen. Die Länge der Spannungspulse beträgt 500  $\mu$ s. Die gepulste Messung dient dazu die sensitive Schicht des Sensors möglichst kaum zu beeinflussen. In der letzten Spalte kann die Höhe der Messspannung eingestellt werden.

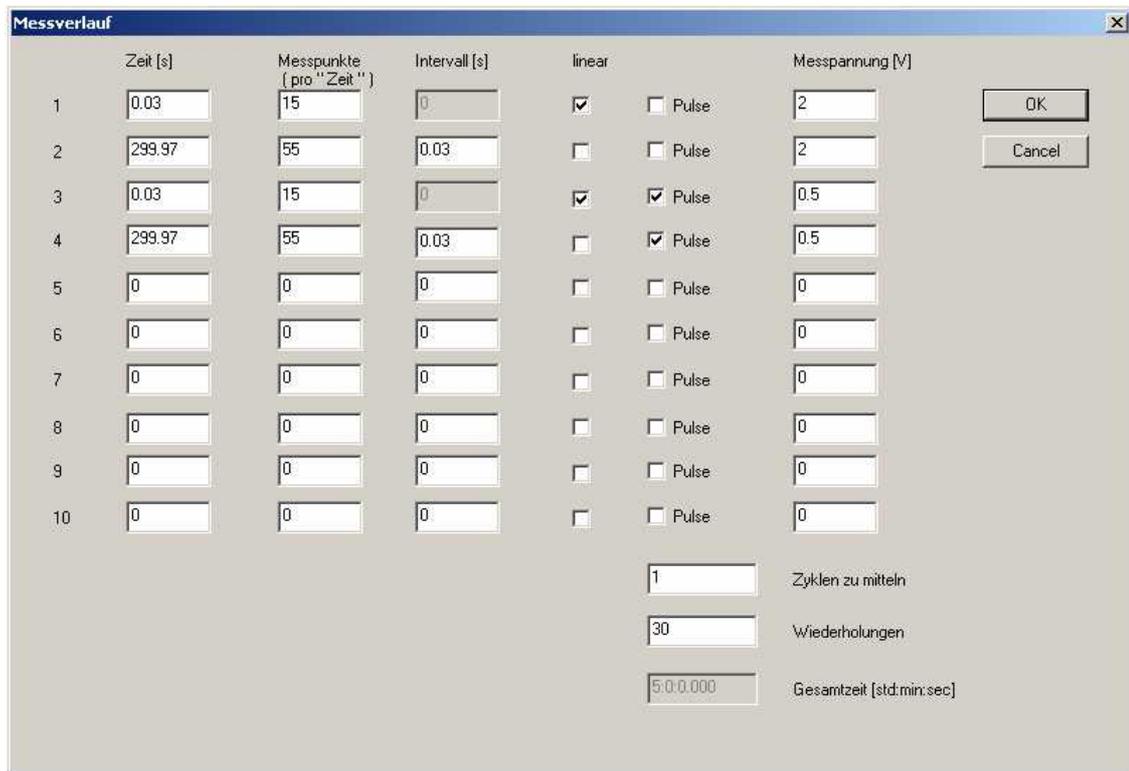


Abb. 4. 15: Screenshot der Messsoftware im Messverlaufsmenü

Die Abb. 4. 16 zeigt den schematischen Ablauf eines Messzyklus, welche in dem Editor in Abb. 4. 15 eingegeben wurde. Hier wird zuerst innerhalb von 0,03 sekundenlang mit 15 Messpunkten im linearen Abstand bei 2 Volt konstanter Messspannung gemessen. Direkt hiernach folgt 299,97 sekundenlang auch mit 2 Volt konstanter Messspannung ein Abschnitt mit 55 Messpunkten im logarithmischen Abstand mit dem ersten Messpunkt nach 0,03 Sekunden in diesem Abschnitt. Im zweiten Teil dieses Messzyklus folgt der gleiche zeitliche Ablauf, wie im ersten Teil, nur dass jetzt die Messspannung 0,5 Volt beträgt und mit Spannungspulsen gemessen wird und nicht mit konstanter Spannung.

Die lineare Anordnung der Messpunkte am Anfang des Zyklus wird durchgeführt zur besseren Auflösung in diesem sehr kurzen Zeitbereich. Die anschließende logarithmische Anordnung der Messpunkte wird hauptsächlich zur Punktereduktion durchgeführt, da hier der Messbereich relativ groß ist. Der Übergang vom linearen in den logarithmischen Bereich kann manchmal von Seiten der Software zu Problemen führen.

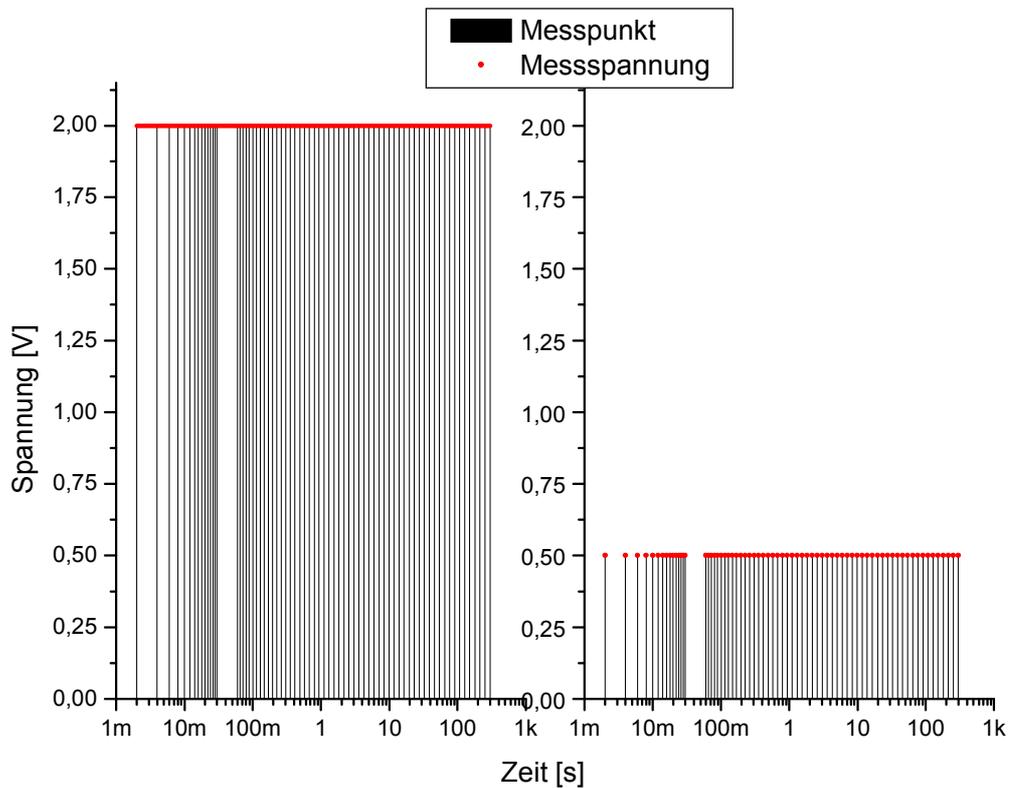


Abb. 4. 16: Schematischer Messspannungsverlauf der Messung nach Abb. 4. 15

#### 4.4.3 Messungen im fast statischen Headspace (Glaskolben)

Um die gewünschten Konzentrationen der Stoffe in Luft einstellen zu können, wurden diese in einem zwei Liter Glaskolben verdampft. Da nur sehr geringe Konzentrationen (ca. 1000 ppm) gemessen werden, werden auch nur sehr geringe Mengen der Stoffe in den Glaskolben eingespritzt. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die Stoffe in dem Glaskolben vollständig verdampfen. Zudem sind die Dampfdrücke der verwendeten Stoffe bei Zimmertemperatur sehr hoch ( $> 20$  hPa bei  $20$  °C).

Die Konzentrationen des Lösemittels im Glaskolben lassen sich wie folgt berechnen:

$$\text{Konzentration des Lösemittels im Glaskolben} \triangleq \frac{\frac{V_{\text{Löse}} \times \rho_{\text{Löse}}}{M_{\text{Löse}}}}{\frac{V_{\text{Kolben}} \times \rho_{\text{Luft}}}{M_{\text{Luft}}}} \quad (4.6)$$

Mit:  $V_{L\ddot{o}se}$  = Volumen des L\ddot{o}semittels  
 $V_{Kolben}$  = Volumen des Glaskolbens  
 $\rho_{L\ddot{o}se}$  = Dichte des L\ddot{o}semittels  
 $\rho_{Luft}$  = Dichte der Luft  
 $M_{L\ddot{o}se}$  = Molmasse des L\ddot{o}semittels  
 $M_{Luft}$  = Molmasse der Luft

Die Menge der Stoffe, die man fl\ddot{u}ssig einspritzen muss, um Konzentrationen um die 1000 ppm zu erreichen, ist in den meisten F\dd{a}llen ca. 10  $\mu$ l. Aufgrund dessen wurde eine 100  $\mu$ l-Pipette verwendet.

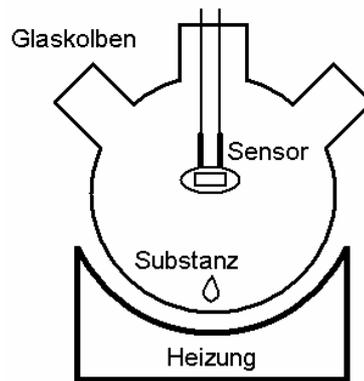


Abb. 4. 17: Schematischer Aufbau zu den Glaskolbenmessungen

Die Sensoren h\dd{a}ngen bei den Messungen mit dem Glaskolben in der Mitte des Kolbens (s. Abb. 4. 17). Die Substanzen wurden durch eine \dd{O}ffnung an der Seite des Kolbens eingespritzt. An der anderen Seite des Glaskolbens befindet sich ein Hahn. Dieser wird leicht ge\dd{o}ffnet, um einen geringen Luftaustausch mit der Umgebungsluft zu gew\dd{a}hrleisten. Zudem sitzt der Glaskolben auf einer Heizung. Mit dieser Heizung kann der Glaskolben auf konstanter Temperatur gehalten werden.

#### 4.4.4 Computergesteuerter Gasmischer

Um eine langfristig gleich bleibende Konzentration von Aromastoffen den Sensoren anbieten zu k\dd{o}nnen, wurde eine computergesteuerte Gasmischanlage mit einem definiert temperierbaren Probengef\dd{a}\dd{u} verwendet (s. Abb. 4. 18). \dd{U}ber einen PC kann mit einer, in Labview programmierten, Software das Massenflusssteuerger\dd{a}t (MKS) und die Ventile im Mischblock gesteuert werden. In dieser Arbeit wurden drei Massenflussregler (MFC) gleichzeitig verwendet. Diese drei MFC steuern den Fluss der synthetischen Luft. Ein MFC leitet die synthetische Luft durch eine Waschflasche,

welche mit destilliertem Wasser gefüllt ist, und steuert somit die relative Luftfeuchtigkeit des Gasgemisches für die Sensoren. Der zweite MFC leitet die synthetische Luft direkt zu dem Mischblock und bestimmt somit den Gesamtfluss, bzw. den trockenen Anteil, des Gasstromes zu den Sensoren. Der dritte MFC führt die synthetische Luft durch ein temperiertes Probengefäß. Dieses Probengefäß besteht aus einem doppelwandigen Edelstahlbehälter. Die Innenseite dieses Behälters besteht aus inertem Zirkonoxid. Temperiert wird das Probengefäß über ein Kryostat, welches mit einer eingebauten Pumpe ein Glykologemisch durch das Probengefäß pumpt. Der Kryostat kann Temperaturen von  $-15\text{ °C}$  bis  $100\text{ °C}$  fahren. In dieses Probengefäß wurden die flüssigen Aromastoffe eingefüllt und auf konstante Temperatur gehalten. In dem Deckel des Probengefäßes befinden sich zwei Edelstahlrohre. Eines der Rohre führt bei geschlossenem Zustand des Probengefäßes durch den flüssigen Aromastoff. Dieses temperierte Probengefäß funktioniert somit wie eine temperierte Waschflasche.

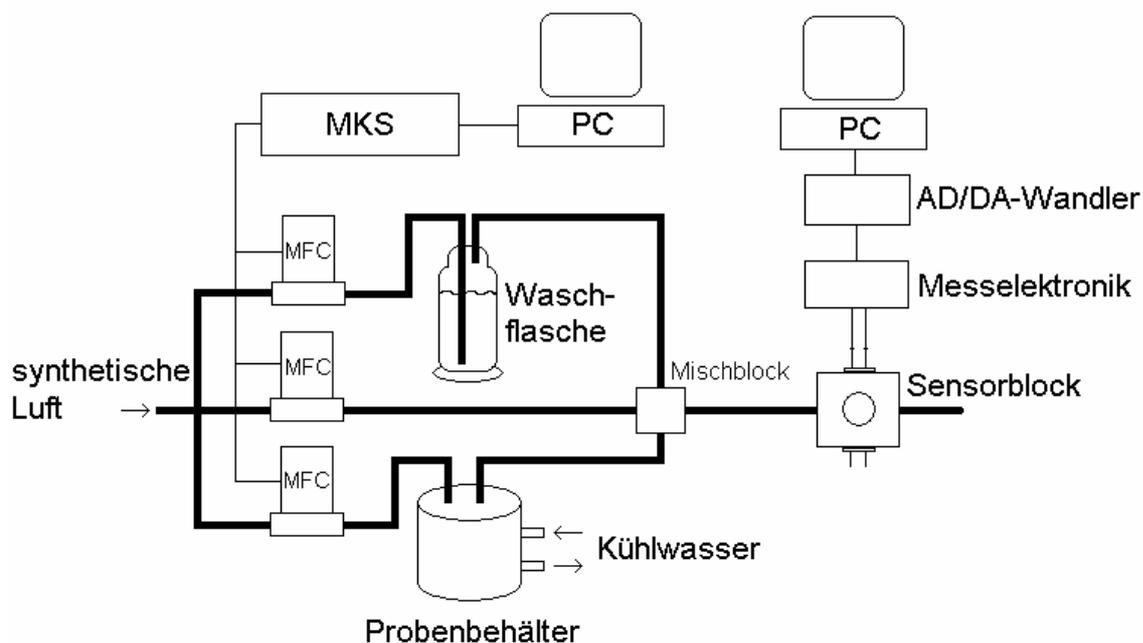


Abb. 4. 18: Schematischer Aufbau zu den Gasmischermessungen

Mit diesem Aufbau kann somit ein Gasgemisch mit definierter Konzentration von einem Aromastoff hergestellt werden. Zudem kann die relative Luftfeuchtigkeit des Gasgemisches variiert werden.

Da die Aromastoffe alle bedingt wasserlöslich sind (s. Kapitel 3.3.2) können die Konzentrationen im Probenbehälter in einer wässrigen Lösung mit Hilfe des Henry-Gesetzes:

$$p = c \cdot k \quad (4.7)$$

mit  $p$  dem Partialdruck der Substanz über der Lösung,  $c$  der Konzentration der Lösung und  $k$  der Henrykonstante, oder mit Hilfe des Raoult'schen-Gesetzes:

$$\frac{p}{p_A} = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (4.8)$$

mit  $p$  dem Partialdruck der Substanz über der Lösung,  $p_A$  dem Partialdruck der reinen Substanz,  $n_A$  Stoffmengenanteil von Wasser und  $n_B$  Stoffmengenanteil der gelösten Substanz, eingestellt werden.

Die Gemische wurden so eingestellt, dass immer eine Konzentration von ca. 1000 ppm im Gasraum des Probengefäßes vorliegt. Für Substanzen, von denen weder die Henrykonstante noch der Dampfdruck bei irgendeiner Temperatur bekannt ist oder nicht in der Literatur gefunden wurde, wurde die Konzentration abgeschätzt.

Der Gasfluss durch den Sensorblock wurde konstant auf 100 ml/min gehalten. Die Konzentration der Aromastoffe konnte so mit den vorhandenen MFC zwischen 20 ppm und 200 ppm variiert werden.

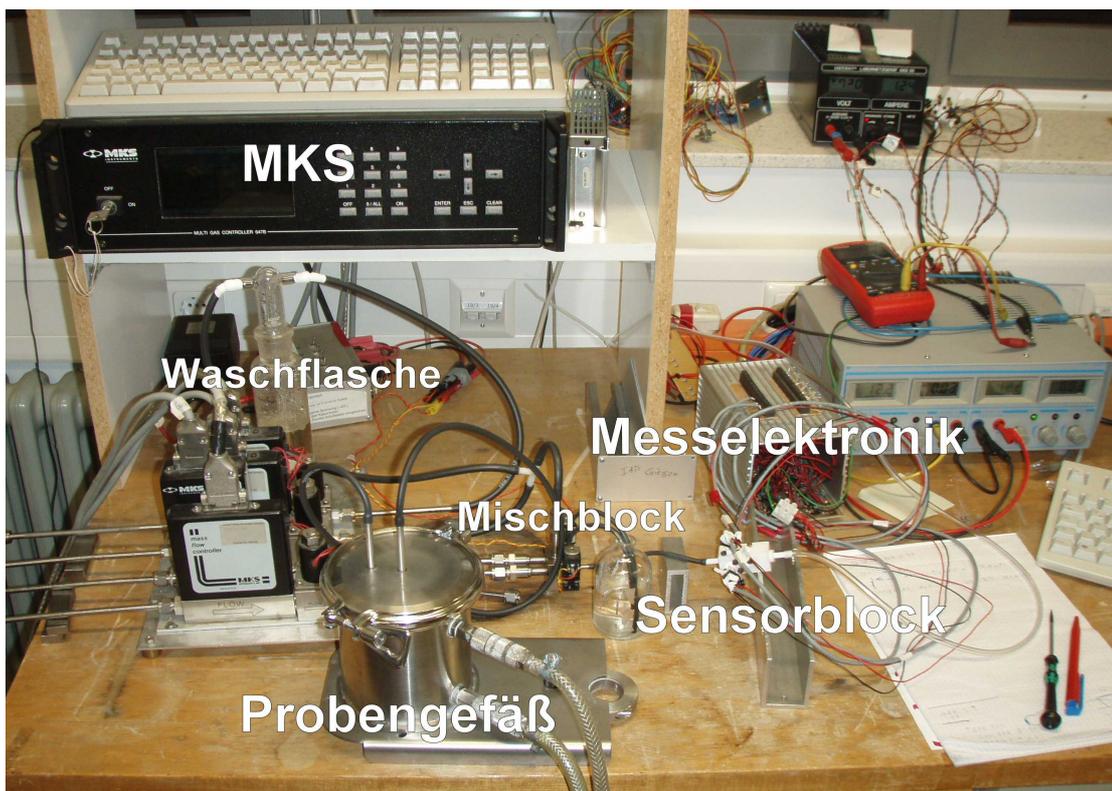


Abb. 4. 19: Verwendeter Aufbau zu den Gasmischermessungen

## 5 Ergebnisse

### 5.1 GC/MS Messungen mit Schweinefleisch

#### 5.1.1 Identifizierte Substanzen bei einer Standardfleischmessung

Die Abb. 5. 1 zeigt ein Gaschromatogramm bei einer Messung mit Schweinefleisch, welches, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, aufbereitet wurde. In dieser Messung wurde das Fleisch bei 150 °C in den Ofen des Autosamplers gebracht. Gleichzeitig wurden die entstehenden volatilen Komponenten des garenden Fleisches mit der SPME-Faser angereichert, das heißt Garvorgang und Anreicherung der Volatilen beginnt und endet zum gleichen Zeitpunkt. In der hier gezeigten Messung wurde dann nach 30 Minuten die SPME-Faser zur Desorption der volatilen Komponenten in den Injektor des GC gebracht und ausgeheizt.

Die Auswertung dieses Chromatogramms mit der NIST-Datenbank ist in Tab. 5. 1 wieder gegeben. In der ersten Spalte ist die Nummer des entsprechenden Peaks zum Gaschromatogramm angezeigt. In der zweiten Spalte ist die Retentionszeit des entsprechenden Analytes aus der dritten Spalte angegeben. Konnte keine eindeutige Identifikation mit der Nist-Datenbank gemacht werden, wurde ein Fragezeichen vor der entsprechenden Substanz gestellt. Die letzte Spalte gibt die Peakfläche an. Dies ist ein Maß für die Quantität der gefundenen Substanz. Zur Bestimmung der Peakfläche wurde vom jeweiligen Peak der Hintergrund abgezogen und dann von Fußpunkt zu Fußpunkt integriert.

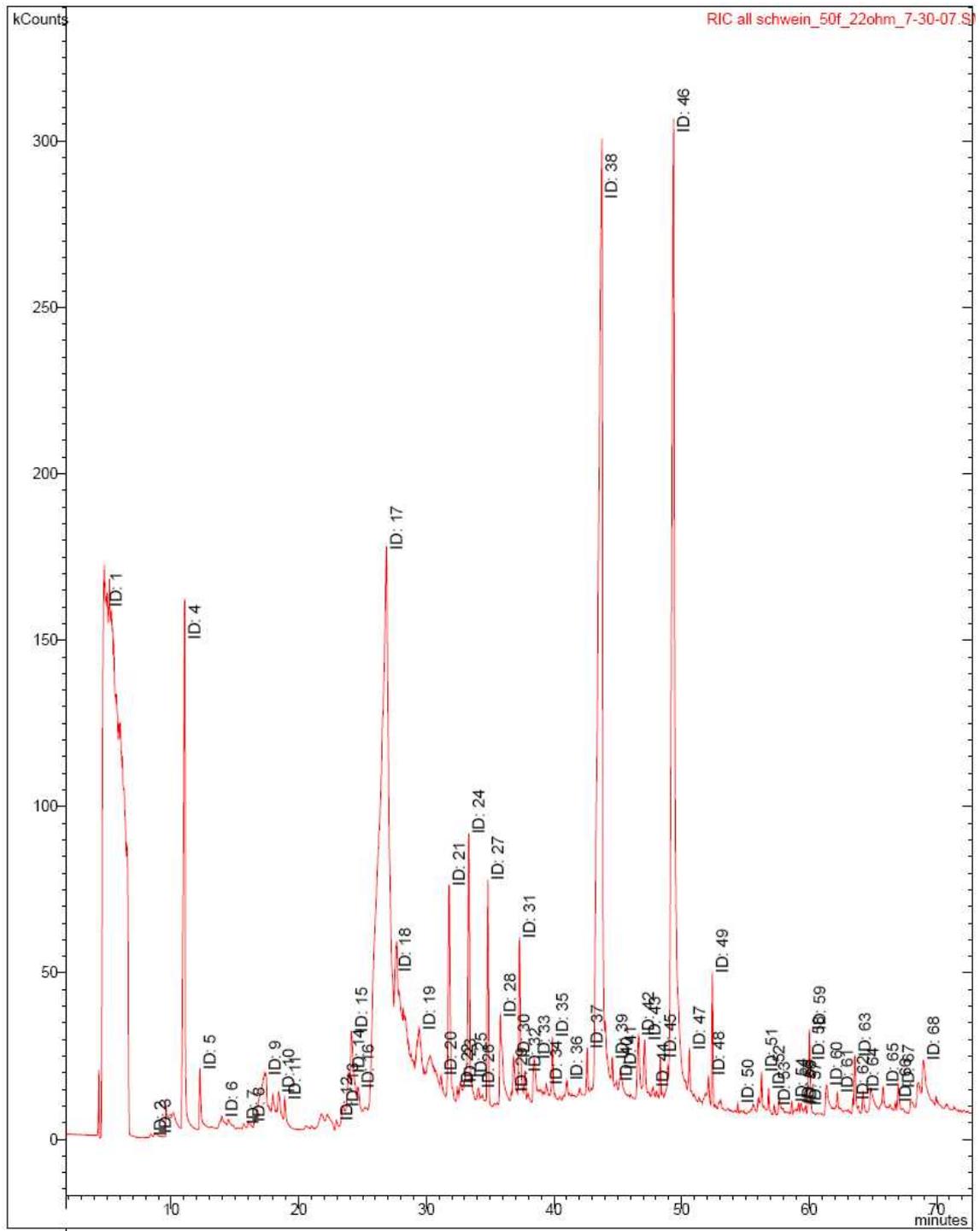


Abb. 5. 1: GC/MS-Messung mit Schweinefleisch; die jeweiligen Substanzen zu den Peaknummern werden in Tab. 5. 1. erläutert.

Peaknr.	Retentionszeit [s]	Name	Peakfläche [counts]
1	4,896	Isopropyl Alcohol	3615804
2	8,389	? 2-Hexanol	1185
3	8,752	? 2-Hexanol	3456
4	11,064	Acetic acid	472062
5	12,262	? Acetic acid, anhydride	71093
6	13,993	Propanoic acid	2333
7	15,662	? Benzene, 1-propenyl-	790
8	16,1	Hexanal	4309
9	17,37	Cyclotrisiloxane, hexamethyl	90827
10	18,426	? Pentanoic acid	7683
11	18,92	? 3-Pyrrolidinol	19286
12	22,983	Heptanal	2609
13	23,468	Propanal, 3-(methylthio)-	12031
14	23,939	Pyrazine, 2,5-dimethyl-	21729
15	24,144	? Benzaldehyde, 4-methoxy-, oxime, (Z)-	33870
16	24,655	2(5H)-Furanone	12502
17	26,896	? Isopropyl Alcohol	130555
18	27,566	Cyclotetrasiloxane, octamethyl	10423
19	29,47	Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-	16092
20	31,163	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	1894
21	31,791	Benzeneacetaldehyde	167978
22	32,456	2-Octenal, (E)-	4051
23	32,667	? 2(1H)-Pyridinone, 1-methyl-	9785
24	33,353	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	97698
25	33,533	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	2087
26	34,084	3-Hydroxypyridine monoacetate	6208
27	34,84	Nonanal	55309
28	35,804	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	17380
29	36,71	? Piconol	1189
30	36,861	3-Pyridinol, 2-methyl-	15973
31	37,31	1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-	90990
32	37,73	2-Nonenal, (E)-	5550
33	38,464	? o-Methylisourea hydrogen sulfate	21649
34	39,409	? Decane	2969
35	39,899	? Decanal	9775
36	41,016	1-Naphthalenol	3594
37	42,618	2-Decenal, (E)-	9557
38	43,735	2,4-Imidazolidinedione, 5-methyl-	560405
39	44,578	Undecanal	4427
40	44,917	Pyrazine, 2-butyl-3,5-dimethyl-	2722
41	45,236	2,4-Decadienal	8014
42	46,644	? 3-Piperidinol	38212
43	47,132	? 2-Undecenal	8410
44	47,774	? Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	3704
45	48,359	Tetradecane	11033
46	49,384	Niacinamide	311783
47	50,625	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-	11501
48	52,139	1-Octadecene	2935
49	52,425	Nonadecane	33110
50	54,432	? Anisole, 2,3,4,5,6-penta-	2899
51	56,288	Heptadecane	9269
52	56,846	Hexasiloxane, tetradecamethyl-	8749
53	57,276	? Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	1969
54	58,646	? Octane, 1,1'-oxybis-	2270
55	59,167	Cyclopentadecane	1289

56	59,358	? Benzene, decyl-	1781
57	59,725	1-Pentadecene	1162
58	59,96	Nonadecane	7236
59	60,054	2-Nonadecanone	26143
60	61,369	? Uric acid	8248
61	62,222	? Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-	6366
62	63,445	Eicosane	3405
63	63,603	Benzenesulfonamide, N-butyl-	20768
64	64,232	Tetradecanal	3321
65	65,804	?1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis (2-methyl)-	10280
66	66,774	Docosane	2340
67	67,006	Cyclotetrasiloxane, octamethyl	4643
68	68,967	Hexadecanenitrile	13290

Tab. 5. 1: Ergebnisse aus dem Chromatogramm von Abb. 5. 1; zur Bestimmung der Peakfläche wurde von Fußpunkt zu Fußpunkt integriert

### Identifizierte Substanzgruppen:

#### Siloxanverbindungen:

Die Siloxanverbindungen (z.B. Peaknr. 9, 18 oder 28) werden bei jeder Messung detektiert. Diese Substanzen kommen aus der Beschichtung der GC-Säule (Säulenbluten) oder können auch von der SPME-Faser entstehen. Diese Siloxanverbindungen stammen nicht aus dem Schweinefleisch. Dies konnte auch durch Leermessungen bestätigt werden.

#### Alkohole:

Alkohole werden nur in sehr kleinen Konzentrationen und mit großer Ungenauigkeit detektiert, da hier die Mustererkennung mit der NIST-Datenbank nicht eindeutig ist. Ausnahmen mit großen Konzentrationen bilden hier die relativ großen Peaks Nummer 1 und 17. Beide Peaks werden mit dem Stoff Isopropylalkohol identifiziert. Dies kommt daher, dass in den entsprechenden Massenspektrometern die Masse 45 sehr dominant ist und somit die Mustererkennung mit der Nistdatenbank nicht gut funktioniert. Weitere Vorschläge für den Peak-Nummer 17 mit einer relativ hohen Wahrscheinlichkeit angegeben von der Nist-Datenbank sind Propandiol oder Propylenglykol.

#### Karbonsäuren:

Es werden nur sehr wenige Karbonsäuren gefunden, zum Beispiel: Essigsäure, Propionsäure oder Pentanonsäure. Mit Ausnahme der Essigsäure werden die Säuren nur in sehr kleinen Konzentrationen gefunden.

Alkane:

Es werden langkettige Alkane in der zweiten Hälfte des Gaschromatogrammes detektiert. Diese sind zum Beispiel: Dekan, Undekan oder Tetradekan. Diese werden auch in sehr geringen Konzentrationen detektiert.

Aldehyde:

Es werden sehr viele verschiedene Aldehyde identifiziert von kurzkettigen, wie zum Beispiel Hexanal bis zu langkettigen, wie zum Beispiel Tetradekanal. Die Aldehyde werden auch nur in sehr geringen Konzentrationen detektiert mit Ausnahme von Nonanal, welches eine im Vergleich mit den anderen Aldehyden relativ hohe Konzentration zeigt. Besonders die kurzkettigen Aldehyde werden mit einer sehr großen Wahrscheinlichkeit von der NIST-Datenbank identifiziert.

Heterozyklische Verbindungen:

Ein großer Anteil der detektierten Substanzen sind heterozyklische Verbindungen. Hierzu gehören insbesondere Pyrazine und Pyridine, aber auch Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel wurden detektiert. Die zwei größten Peaks im Gaschromatogramm sind heterozyklische Verbindungen. Dies sind Peak-Nummer 38: 5-Methyl-2,4-Imidazolidinedione, einem Fünfring mit zwei Stickstoffatomen, und Peak-Nummer 46: Niacinamid, einem Sechsring mit einem Stickstoffatom.

### **5.1.2 Identifiziere Substanzen bei variierter Garzeit**

Die Abb. 5. 2 zeigt das Schweinefleisch in den Messvials des Gaschromatographen vor der Messung und bei vier verschiedenen Garzeiten. Wobei von links nach rechts die Garzeit der Fleischproben ansteigt. Entsprechend ist auch die Bräunung des Fleisches. Die zweite Probe von links wurde nur 10 Minuten gegart. Das Fleisch zeigt hier nur sehr wenig Bräunung. Es sind nur die Kanten gebräunt. Die Probe ganz rechts wurde 40 Minuten lang gegart. Das Fleisch hier ist sehr stark gebräunt und sehr dunkel. Die Proben in der Mitte der Abbildung wurden 20 beziehungsweise 30 Minuten lang gegart. Diese Proben unterscheiden sich äußerlich nur sehr wenig von einander. Die Bräunung ist bei diesen Proben sehr gleichmäßig.



Abb. 5. 2: Schweinefleischproben bei verschiedenen Garzeiten; links noch roh, rechts am längsten gegart

Die ähnliche Bräunung dieser beiden Proben bestätigt auch das Gaschromatogramm in Abb. 5. 3. Hier sind die gaschromatographischen Messungen der vier Proben aus Abb. 5. 2 dargestellt. Auch hier wurde solange mit der SPME-Faser angereichert, wie auch gegart wurde, entsprechend 10, 20, 30 und 40 Minuten.

Das unterste Gaschromatogramm in der Abbildung zeigt die Messung mit der kürzesten Garzeit. Man erkennt hier, im Vergleich zu den Messungen mit längerer Garzeit, wesentlich kleinere Peaks und somit noch wesentlich geringere Konzentrationen von flüchtigen Verbindungen, welche aus dem garenden Fleisch entstehen. Der größte Anteil der Peaks in diesem Gaschromatogramm stammt von Siloxanverbindungen und kommt demnach nicht vom Fleisch. Durch Vergleich mit anderen Gaschromatogrammen lassen sich in sehr kleinen Konzentrationen Aldehyde und heterozyklische Verbindungen identifizieren, zum Beispiel Nonanal, Tetradecanal oder 2,5-Dimethylpyrazin.

Die Proben, welche 20 und 30 Minuten lang gegart worden sind, unterscheiden sich auch im Gaschromatogramm nur sehr unwesentlich. Qualitativ identifiziert man die gleichen Substanzen. Der größte Unterschied zwischen diesen beiden Messungen liegt in den Konzentrationen der Substanzen. Bei der Messung mit 30-minütiger Garzeit sind die Peaks größer und somit ist die Konzentration der aus dem Fleisch entstehenden Substanzen größer im Vergleich zu der Messung mit 20-minütiger Garzeit.

Das oberste Gaschromatogramm in der Abb. 5. 3 zeigt die Messung mit Schweinefleisch bei 40 Minuten Garzeit. Dieses Gaschromatogramm sieht bis zur Minute 64 der Retentionszeit der Messung bei 30 Minuten Garzeit qualitativ und

quantitativ sehr ähnlich. Ab Minute 64 der Retentionszeit werden mit sehr hohen Konzentrationen langkettige Aldehyde identifiziert, zum Beispiel Pentadecanal, Octadecanal oder Tetradecanal. Die Massenspektren dieser langkettigen Aldehyde ähneln sich untereinander sehr stark. Aus diesem Grund können die Peaks nicht eindeutig identifiziert werden.

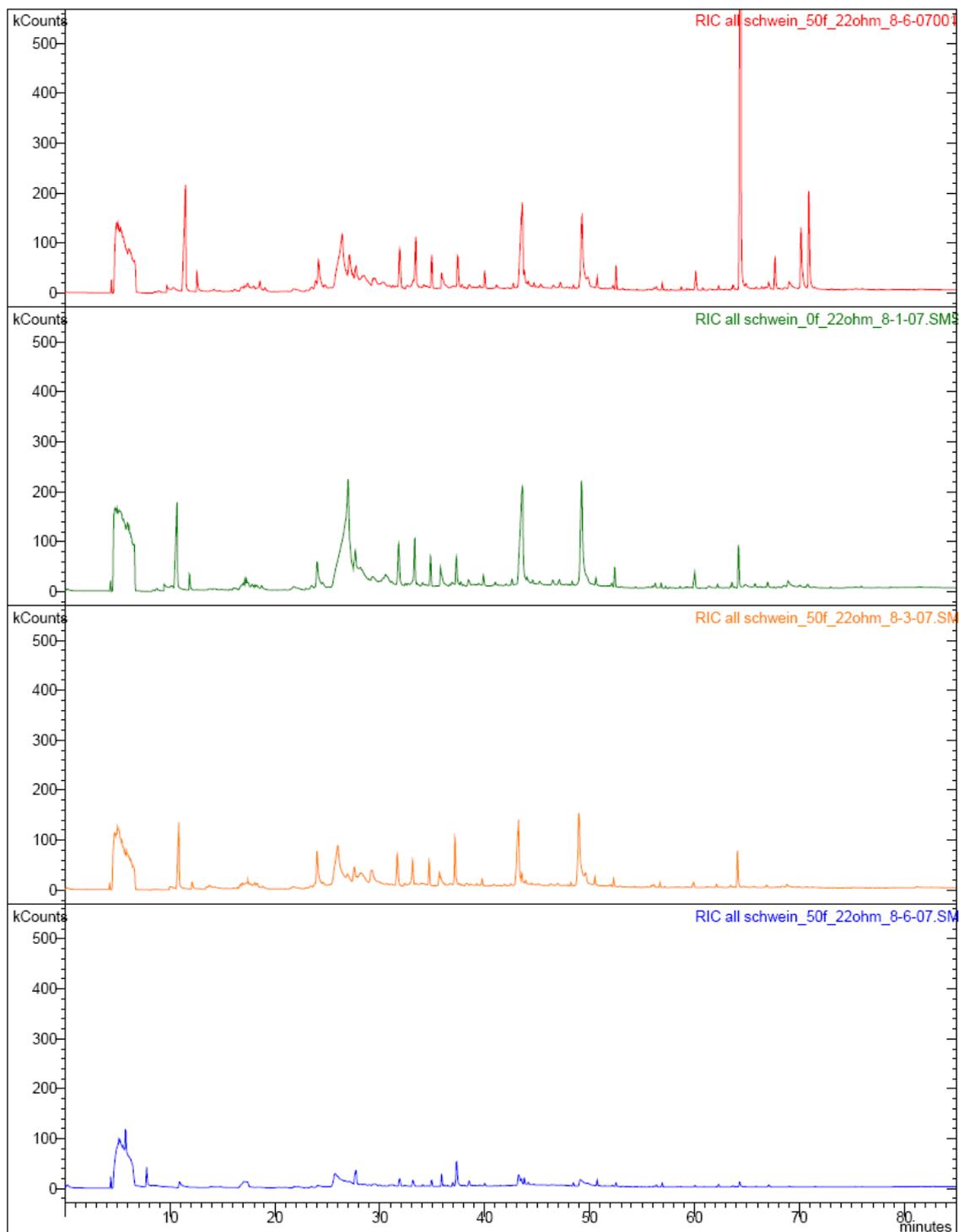


Abb. 5. 3: GC/MS-Messung mit Schweinefleisch bei verschiedenen Samplingzeiten; von oben 40, 30, 20, 10 Minuten

Retentionszeit [s]	Name	Peakfläche [counts]
5,78	? Dimethylamine	1373210
7,804	Acetic acid	82052
14,796	Acetic acid, anhydride	4586
22,226	? p-Xylene	3090
23,489	Propanal, 3-(methylthio)-	5705
24,104	Pyrazine, 2,5-dimethyl-	5190
25,751	? Isopropyl Alcohol	80675
27,728	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	90670
29,368	Octanal	3785
29,592	Pyrazine, trimethyl-	6276
30,011	3-Pyridinecarbonitrile	3820
30,951	? 2-Octenal, (E)-	3539
31,904	Benzeneacetaldehyde	36861
33,173	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	15916
34,111	? 2(1H)-Pyridinone, 6-hydroxy-	4577
34,963	Nonanal	10105
35,916	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	39883
36,493	? 2,4-Pentandiol, 3-methyl-	5228
37,331	1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-	100449
38,064	? Cyclobutane, methyl-	4489
38,534	1,4-Dioxane-2,5-dione, 3,6-dimethyl-	19935
39,526	? Heneicosane	1342
40,024	? Dodecanal	4013
42,174	? 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyde-	542
42,734	? 2-Undecenal	673
43,246	2,4-Imidazolidinedione, 5-methyl-	59322
43,517	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	11778
43,791	? Silane, tetramethyl-	21108
44,176	? Tetradecane	3690
44,697	? Undecanal	943
45,396	? 2-Pyridinecarbonitrile	484
48,478	? Tetradecane	5570
49,147	Niacinamide	13647
50,735	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-	11528
52,24	? 1-Pentadecene	808
52,542	? Nonadecane	6659
56,396	? Docosane	2823
56,943	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-	9371
60,066	? Nonadecane	2855
62,316	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-	7707
64,332	? Tetradecanal	5982
67,102	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-	5314
71,462	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-	1861

Tab. 5. 2: Ergebnisse aus dem obersten Chromatogramm aus Abb. 5. 3

Die zwei Tabellen Tab. 5. 2 und Tab. 5. 3 zeigen die Auswertung mit der NIST-Datenbank der Messungen aus Abb. 5. 3. Die erste Tabelle zeigt die Auswertung bei der Messung mit 10-minütiger Garung. Die zweite Tabelle zeigt die Auswertung bei der Messung mit 40-minütiger Garung. Zur Auswertung der Messungen mit 20- und 30-

minütiger Garung kann die Tabelle Tab. 5. 1 (s. oben) verwendet werden, da die qualitative Reproduzierbarkeit der gaschromatographischen Messungen sehr hoch ist.

Retentionszeit [s]	Name	Peakfläche [counts]
5,012	? Isopropyl Alcohol	3916546
8,916	2-Hexanol	13205
9,736	? Butanal, 3-methyl-	7273
10,347	? Heptane, 2-methyl-	17583
11,475	Acetic acid	560639
12,577	Acetic acid, anhydride	132246
14,165	? Propanoic acid	3652
21,817	? 3(2H)-Pyridazinone	5374
22,98	Heptanal	3106
23,898	Pyrazine, 2,5-dimethyl-	37340
24,178	? Benzaldehyde, 4-methoxy-, oxime, (Z)-	100531
24,737	2-Hexene, (E)-	13613
26,415	? Isopropyl Alcohol	228190
27,032	Benzaldehyde	1904
27,759	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	80993
29,38	Octanal	13310
29,551	Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-	17316
30,937	? 2-Decenal, (E)-	4392
31,266	? 1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	2457
31,919	Benzeneacetaldehyde	203425
32,184	? 2(3H)-Furanone, dihydro-	3607
32,682	? 2-Decenal, (E)-	12729
33,445	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	127527
34,238	? 3-Pyridinol	8564
34,96	Nonanal	54444
35,919	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	46616
37,443	? 1,3-Dioxane, 4-methyl-	123392
37,85	2-Nonenal, (E)-	2417
38,106	? Pyrrolidine, 1-(1-cyclo	4275
38,916	? Octanoic Acid	1824
39,54	? Decane	3303
40,027	Decanal	22551
41,153	? Furan, 3-phenyl-	4195
42,173	? 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyde-	976
42,74	? 2-Decenal, (E)-	6763
43,593	2,4-Imidazolidinedione, 5-methyl-	403907
44,175	? Tetradecane	5177
44,713	? Undecanal	4418
45,365	2,4-Decadienal	8290
48,476	? Tetradecane	5867
48,659	1H-Indole, 3-methyl-	1758
49,279	Niacinamide	179573
50,737	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-	21304
52,254	? 1-Octadecene	4327
52,544	? Nonadecane	37764
53,182	? Tetradecanal	1881
54,535	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	1811

56,394	? Heptadecane	5891
56,951	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-	16358
57,088	? Tetradecanal	1494
58,752	? Octane, 1,1'-oxybis-	5733
60,156	? 2-Nonadecanone	46478
60,802	? Pentadecanal-	3299
62,323	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-	13002
63,551	? Eicosane	2452
64,39	? Pentadecanal-	1168031
64,916	? 13-Octadecenal, (Z)-	5363
65,893	? 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl oct	8271
66,462	? Tetradecanal	4114
66,747	? Pentadecanal-	1533
67,088	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-	7236
67,696	? Pentadecanal-	32443
70,176	? 9-Octadecenal, (Z)-	59254
70,917	? Tetradecanal	102841
76,018	? Docosane	2871
78,815	? Docosane	1371

Tab. 5. 3: Ergebnisse aus dem untersten Chromatogramm aus Abb. 5. 1

### 5.1.3 Reproduzierbarkeit der gaschromatographischen Messungen

Die Abb. 5. 4 zeigt drei Messungen mit Schweinefleisch, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, bei 30-minütiger Garzeit. Die untere Messung ist hierbei dieselbe wie in Kapitel 5.1.1. Man erkennt eine sehr hohe qualitative Übereinstimmung aller drei Gaschromatogramme. Es gibt in keiner dieser drei Messungen Substanzen, welche eindeutig mit der NIST-Datenbank identifiziert worden sind und die nur in einer dieser drei Messungen gefunden wurden. Zudem gibt es in keiner dieser drei Messungen Peaks, welche nur in einer Messung vorkommen und nicht bei den anderen beiden. Das heißt, in der Anzahl der detektierten Substanzen gleichen sich alle drei Chromatogramme.

Die Retentionszeiten der Peaks zeigen eine hohe Übereinstimmung bei allen drei Messungen. Größere Abweichungen untereinander in den drei Messungen zeigen nur Peak-Nummer 4 (Essigsäure), dies kann daran liegen, dass die verwendete gaschromatische Trennsäule sehr wenig polar ist (s. Kapitel 4.3.2), und Peak-Nummer 17 (? Isopropanol). Dieser Peak kann von der NIST-Datenbank nicht eindeutig identifiziert werden. Da dieser Peak in seiner ansteigenden Flanke noch weitere Schultern aufweist, besteht dieser Peak mit hoher Wahrscheinlichkeit aus mehreren Substanzen, welche sich hier nicht trennen lassen.

Einen Unterschied im Vergleich der drei Messungen erkennt man vor allem in der Höhe der Peaks, wobei die Proportionen der Peaks in den einzelnen Messungen jeweils erhalten bleiben. Dies bedeutet, dass die Gesamtkonzentrationen der aus dem Fleisch entstehenden flüchtigen Verbindungen variieren. Dies kann daran liegen, dass das Volumen- zu Oberfläche-Verhältnis der Fleischproben variiert, da nicht alle Proben eine exakte Würfelform besitzen.

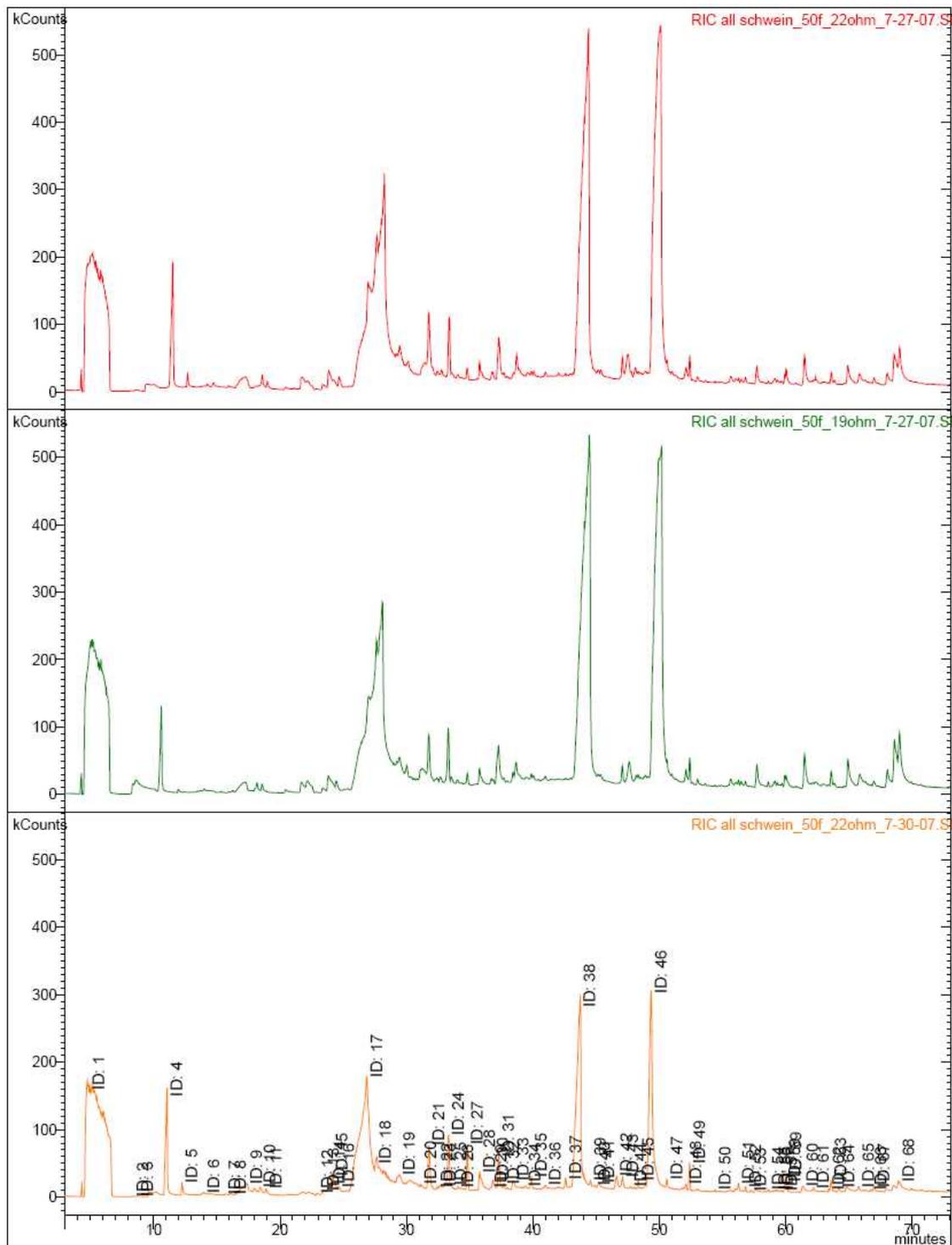


Abb. 5. 4: Drei GC/MS-Messungen zur Reproduzierbarkeit, die Erläuterung zu den Peaks im untersten Chromatogram stehen in Tab. 5 .1

## 5.2 HRGC/MS SOMMSA Messungen

### 5.2.1 Verwendete Gassensoren

In den folgenden HRGC/MS SOMMSA-Messungen wurden verschiedene gassensitive Schichten untersucht. Die Sensoren wurden wie in Kapitel 4.1 beschrieben hergestellt. Die folgende Tabelle zeigt für alle HRGC/MS SOMMSA-Messungen die entsprechende Zuordnung der sensitiven Schicht zu den Sensoren:

Sensornr.	sensitive Schicht
Sensor 1	Zinndioxid
Sensor 2	mesoporöses Zinndioxid
Sensor 3	Wolframtrioxid
Sensor 4	mesoporöses Wolframtrioxid

Tab. 5. 4: Verwendete Gassensoren

### 5.2.2 Kalibrierung des HRGC/MS SOMMSA-Aufbaus

Wie in Kapitel 4.3 beschrieben kombiniert die HRGC/MS SOMMSA-Messung Gassensormessungen mit gaschromatographischen Messungen. Damit das Signal der Gassensoren dem entsprechenden GC-Signal zugeordnet werden kann, muss der komplette Aufbau kalibriert werden. Hierzu werden zuerst die Gaswege nach dem Split zu den Gassensoren und zu dem Massenspektrometer angepasst. Dies geschieht einerseits durch die optimale Wahl der Durchmesser der Kapillaren (siehe Kapitel 4.3.2), um den Massenfluss an das Massenspektrometer und die Gassensoren anzupassen, und andererseits durch die Anpassung der Länge der Kapillaren, um die Retentionszeiten anzugleichen.

Beide Systeme zur Aufnahme des Gaschromatogramms beziehungsweise der Sensorsignale werden computergesteuert synchron gestartet. Zur absoluten Ausrichtung der Signale wird dann nur noch der Offset des einen Signals vom anderen abgezogen.

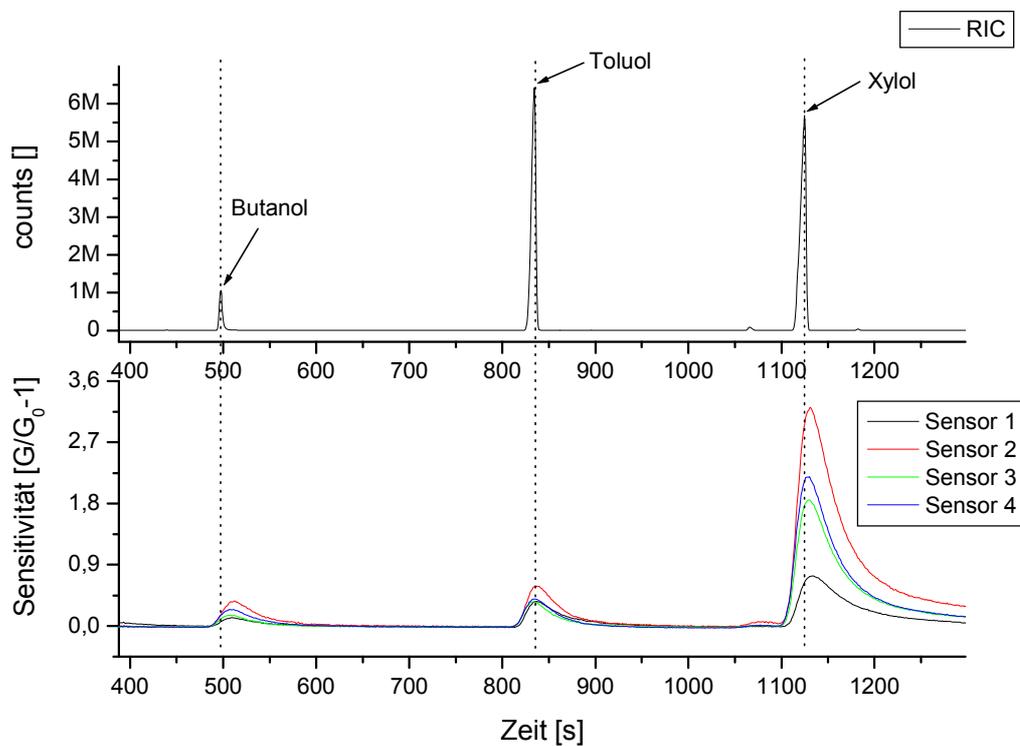


Abb. 5. 5: HRGC/MS SOMMSA-Kalibrierung

Die Abb. 5. 5 zeigt eine HRGC/MS SOMMSA-Messung zur Kalibrierung des Systems. Hierzu wurden drei Lösemittel (Butanol, Toluol und Xylol) mit dem System vermessen. Der obere Teil der Abbildung zeigt das Ergebnis des GC/MS, hier ist die Summe aller detektierter Ionen (RIC) dargestellt. Das Signal der Gassensoren ist im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Der gemessene Leitwert der Sensoren wurde in ein Relativsignal umgerechnet, den man als Sensitivität bezeichnet. Diese Sensitivität ergibt sich aus dem gemessenen Leitwert geteilt durch den Grundleitwert minus eins. Den Grundleitwert erhält man aus dem eingelaufenen Sensorsignal von den ersten Minuten einer Messung noch bevor ein Eluent aus der gaschromatographischen Trennsäule ausgetreten ist und das Sensorsignal unverändert ist.

Da die Gassensoren wesentlich träger reagieren als das Massenspektrometer, liegt das Maximum der Peaks des Massenspektrometers in der ansteigenden Flanke der Peaks der Gassensoren. Dies liegt auch daran, dass der Sensorblock, in dem die Sensoren eingebaut sind, ein gewisses Totvolumen besitzt und somit die Analyten aus der gaschromatischen Trennsäule einige Sekunden in diesem Totvolumen verbleiben bis sie herausgespült werden.

Ein weiterer großer Unterschied zwischen dem Massenspektrometer des Gaschromatographen und den Gassensoren ist, dass die Gassensoren sehr unterschiedlich auf die verschiedenen Substanzen reagieren können. Dies betrifft sowohl die Reaktionszeit als auch die Höhe der Leitwertänderung der sensitiven Schicht. Aus diesen Gründen ist eine direkte kongruente Übereinstimmung der Gaschromatogramme aus dem GC/MS und den Gassensoren nicht möglich. Die Abstände zwischen den Peakmaxima des Massenspektrometers und den Abständen der Peakmaxima der Gassensoren variieren zu stark untereinander.

Aus diesem Grund müssen für eine aussagekräftige Identifikation der Reaktionen der Gassensoren auf die Eluenten des Gaschromatographen Messungen mit entsprechenden Standards durchgeführt werden.

### **5.2.3 Ergebnisse der HRGC/MS SOMMSA-Messungen**

Die Abb. 5. 6 zeigt eine HRGC/MS SOMMSA-Messung mit Schweinefleisch bei einer Garzeit von 30 Minuten. Das obere Teilbild zeigt wieder das Ergebnis des GC/MS. Die Auswertung dieses Gaschromatogrammes ist in Kapitel 5.1.1 dargestellt. Das untere Teilbild zeigt die entsprechenden Sensorreaktionen auf die flüchtigen Verbindungen aus dem garenden Schweinefleisch. Die gepunkteten senkrechten Linien in der Graphik markieren deutliche Sensorreaktionen.

Die erste markierte Reaktion von links stammt mit hoher Wahrscheinlichkeit auch von dem ersten großen Peak des Gaschromatogrammes. Dieser Peak kann aber leider nicht eindeutig identifiziert werden und wurde mit einer hohen Unsicherheit als Isopropanol bestimmt. Die zweite markierte Reaktion kann nicht so einfach zu geordnet werden, da hier keine deutlichen Peaks im Gaschromatogramm zu finden sind. Nur bei sehr hoher Vergrößerung des GC/MS-Signales verbunden mit einem sehr schlechten Signal-Rausch-Verhältnis erkennt man zwei Peaks, die sehr dicht zusammen sind, welche die Reaktion der Sensoren an dieser Stelle hervorrufen könnten. Diese Peaks werden von der NIST-Datenbank mit einer niedrigen Wahrscheinlichkeit (10 bis 20 %) als Hexanol identifiziert.

Bei der dritten markierten Reaktion der Gassensoren ist es ähnlich wie bei der zweiten markierten Reaktion. Hier ist der Peak im Gaschromatogramm, welcher für diese Reaktion der Gassensoren verantwortlich sein könnte, leider so klein, dass er nicht mit der NIST-Datenbank identifiziert werden kann. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist viel zu schlecht.

Bei allen weiteren markierten Sensorreaktionen wird eine Zuordnung zu dem GC/MS-Signal sehr schwer, weil die Peaks der Gassensoren sehr breit sind. Zur Identifikation dieser Peaks wurden Gemische mit Analyten, welche in dem Fleisch gefunden wurden, zusammen gestellt und vermessen. Dies wird in Kapitel 5.2.4 beschrieben.

Die letzte markierte Sensorreaktion ganz rechts in der Abb. 5. 6 zeigt einen sehr breiten Peak. Dies könnte eine aufsummierte Reaktion der Sensoren auf die vielen Aldehyde sein, welche in diesem Abschnitt des Gaschromatogramms identifiziert werden. Eine genaue Zuordnung dieses breiten Peaks zu einer Substanz, welche in dem Gaschromatogramm identifiziert wurde, ist somit annähernd unmöglich.

Auf die beiden größten Peaks im Gaschromatogramm dem 5-Methyl-2,4-Imidazolidinedin und dem Niacinamid (s. Kapitel 5.1.1) zeigen die Gassensoren keine Reaktion.

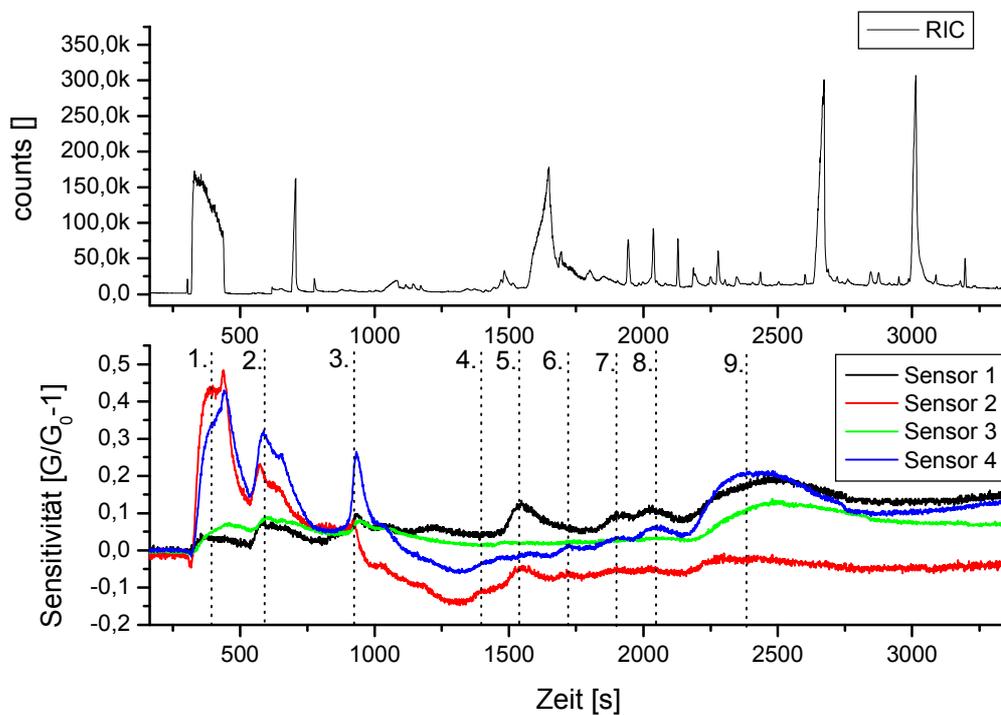


Abb. 5. 6: HRGC/MS SOMMSA-Messung mit Schweinefleisch bei 150 °C und 30-minütiger Garzeit; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

## 5.2.4 Bestimmung der Sensorreaktionen aus den HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit Vergleichssubstanzen

Zur eindeutigen Zuordnung der Sensorreaktionen zu den identifizierten Volatilen aus dem Schweinefleisch wurden Gemische zusammengestellt und mit der HRGC/MS SOMMSA-Methode vermessen. Die erstellten Gemische orientieren sich an den Substanzen, welche in dem interessanten Bereich (s. Kapitel 5.1.1) im Gaschromatogramm gefunden wurden.

Die Tabelle Tab. 5. 5 zeigt die verschieden erstellten Gemische. Als Schwerpunkte wurden hauptsächlich Pyrazine und Aldehyde genommen. Diese Substanzgruppen werden auch in der Literatur als typische Substanzen genannt, welche als volatile Stoffe beim Garen von Schweinefleisch entstehen [Mot96].

Analyt / Gemischnummer	1	2	3	4	5	6
Pyridine	x		x			x
Methylpyrazin	x		x			x
2,5-Dimethylpyrazin	x		x			x
2,3,5-Trimethylpyrazin	x	x	x		x	
2-Ethyl-3-Methylpyrazin	x		x			x
2(5H)-Furanon	x	x	x		x	
3-Methyl-Butanal				x		
Hexanal				x		
Octanal	x	x		x		
Nonanal	x			x		
2,4-Decadienal	x			x		
2-Propanol	x	x				

Tab. 5. 5: Stoffgemische

Da einige Substanzen der Gemische aus Tabelle Tab. 5. 5 sehr ähnliche Retentionszeiten mit dem verwendeten Temperaturprogramm des Säulenofens haben und somit fast aufeinander liegen, wurden Kombinationen der Substanzen zusammengemischt, bei denen die Retentionszeiten weit genug auseinander liegen. Somit lässt sich auch eine Zuordnung der Gassensorreaktionen zu den Substanzen besser bestimmen.

Bei den Gemischen wurden jeweils die entsprechenden Substanzen zu gleichen Teilen zusammengemischt. Zur Messung mit dem Gaschromatographen wurden die Gemische in ein Probengefäß (s. Kapitel 4.2) eingespritzt und dann der Gasraum in dem Probengefäß mit einer SPME-Faser (s. Kapitel 4.3.4) angereichert. Anschließend wurde die SPME-Faser in den Injektor des Gaschromatographen injiziert und ausgeheizt. Das hier verwendete Temperaturprogramm des Säulenofens ist das gleiche wie bei den

HRGC/MS SOMMSA-Messungen (s. Kapitel 5.1.1). Somit stimmen die Retentionszeiten der Peaks aus den Reaktionen der Gassensoren auf die volatilen Komponenten aus dem garenden Schweinefleisch und die Retentionszeiten der Peaks der Gassensoren auf die Substanzen der Gemische überein.

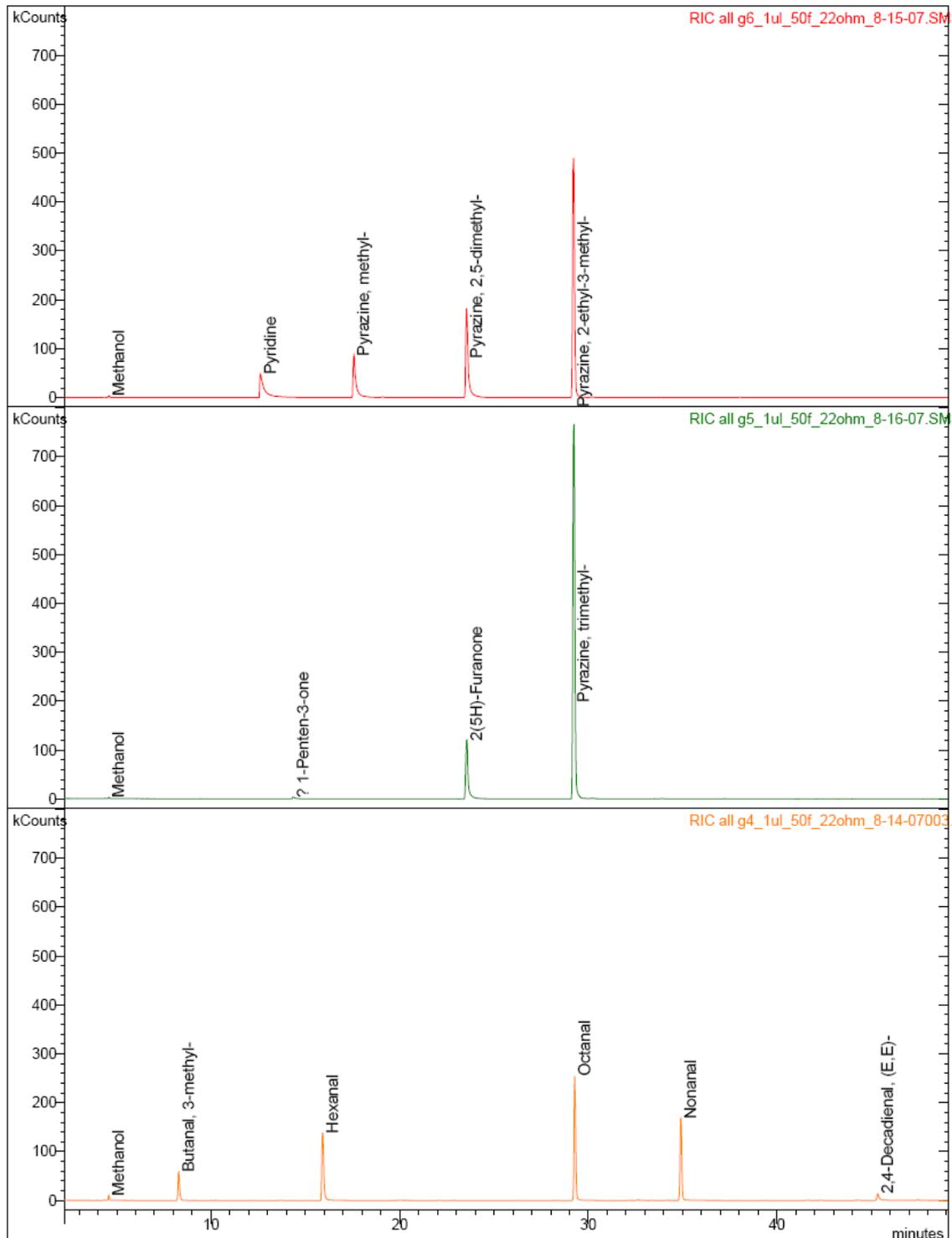


Abb. 5. 7: GC/MS-Messungen mit den Gemischen aus Tab. 5.5

Die Abb. 5. 7 zeigt drei aufgenommene Gaschromatogramme mit den Gemischen. Man erkennt, dass die einzelnen Retentionszeiten der Substanzen in den jeweiligen Gaschromatogrammen weit genug auseinander liegen. Vergleicht man alle drei Gaschromatogramme mit einander erkennt man, dass bei allen drei Messungen etwa bei einer Retentionszeit von 29,3 Minuten ein Peak ist. Dieser Peak wird aber bei allen drei Messungen von einer anderen Substanz gebildet: 2-Ethyl-3-Methylpyrazin, Trimethylpyrazin und Octanal.

Da die Spritze zum Injizieren in den Gaschromatographen mit Methanol gereinigt wurde, erkennt man bei fast allen Messungen auch eine Reaktion der Sensoren, welche von diesem Methanol stammen.

Die folgenden Abbildungen zeigen HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit den Gemischen und den gleichen Gassensoren wie bei den Fleischmessungen (s. Kapitel 5.2.3). Mit diesen Messungen sollen die nicht oder nur sehr schwer zu identifizierenden Reaktionen der Gassensoren auf das garende Schweinefleisch bestimmt werden. Der schwarze Graph in den Abbildungen zeigt die jeweilige HRGC/MS SOMMSA-Messung mit Schweinefleisch. Darüber liegen in roter, grüner und blauer Farbe drei Messungen mit den Gemischen 4, 5 und 6 (siehe Tab. 5. 5). Da bei allen Messungen das gleiche Säulenofentemperaturprogramm gefahren worden ist und die Retentionszeiten bei gaschromatographischen Messungen sehr gut reproduzierbar sind, können die Peaks von den Gemischen sehr gut mit den Sensorreaktionen auf das Schweinefleisch verglichen werden.

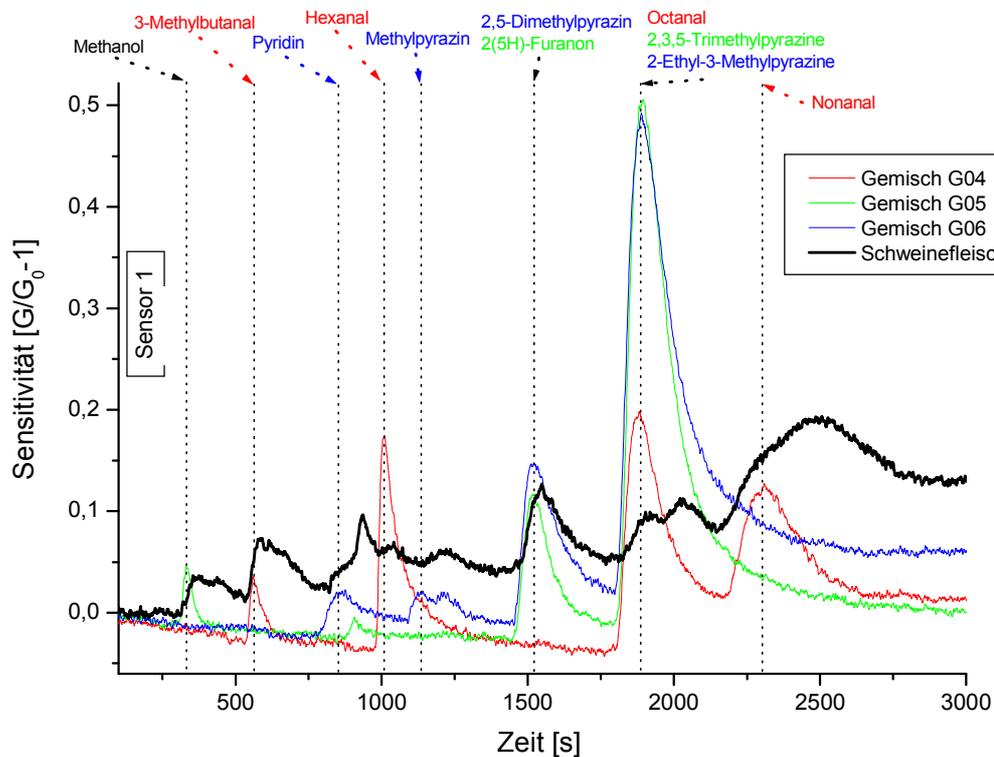


Abb. 5. 8: HRGC/MS SOMMSA-Messung mit den Gemischen; Sensor 1: Zinndioxid

Die Abb. 5. 8 zeigt die Messung mit dem Sensor mit reinem Zinndioxid als sensitive Schicht. Man erkennt, dass dieser Sensor sehr gut auf viele verschiedene Substanzen aus dem Schweinefleisch reagiert. Der Sensor reagiert deutlich auf die Aldehyde und die Pyrazinverbindungen aus den Gemischen. Gute Übereinstimmung der Sensorreaktionen aus dem Schweinefleisch und den Gemischen erkennt man beim Hexanal, 2,5-Dimethylpyrazin, 2(5H)-Furanon, Octanal, 2,3,5-Trimethylpyrazin und 2-Ethyl-3-Methylpyrazine. Wobei die Sensorreaktion bei den letzten 5 aufgeführten Substanzen nicht eindeutig bestimmt werden kann, da die Retentionszeiten sehr nahe beieinander liegen. Die Reaktion des Sensors auf das Nonanal beim Angebot des Gemisches könnte eine Übereinstimmung zu der HRGC/MS SOMMSA-Messung zeigen, da in dem sehr breiten letzten Peak eine deutlichen Schulter in der ansteigenden Flanke zu erkennen ist. Durch die Breite des Peaks kann dies allerdings nicht genau bestimmt werden.

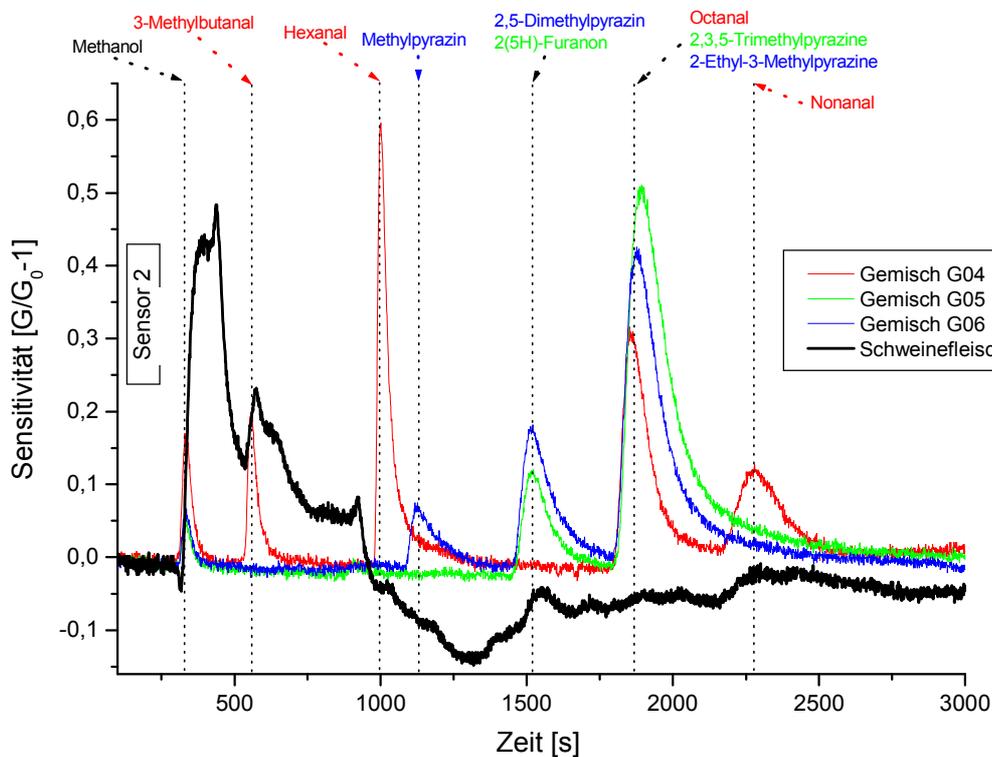


Abb. 5. 9: HRGC/MS SOMMSA-Messung mit den Gemischen; Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid

Sensor Nummer 2 hat als sensitive Schicht mesoporöses Zinndioxid. Dieser Sensor reagiert sehr stark auf die Komponenten des Fleisches, die am Anfang der Messung mit dem Schweinefleisch eluieren (s. Abb. 5. 9). Vergleicht man die Messungen mit dem Schweinefleisch mit den Messungen mit den Gemischen, erkennt man auch hier eine Übereinstimmung durch eine deutliche Schulter in der abfallenden Flanke mit dem Hexanal Peak. Die Reaktion dieses Sensors ist wesentlich geringer im Vergleich zu dem Sensor mit nicht mesoporösem Zinndioxid. Vergleicht man den Peak vom Nonanal von den Gemischen mit der Messung mit dem Schweinefleisch, dann erkennt man hier eine gute Übereinstimmung. Der Sensor könnte hier deutlich auf das Nonanal in der Schweinefleischmessung reagiert haben.

Der Peak bei der Schweinefleischmessung bei einer Retentionszeit von etwa 1550 Sekunden ist sehr deutlich und könnte sowohl vom 2,5-Dimethylpyrazin als auch vom 2(5H)-Furanon stammen. Bei der Retentionszeit von 1850 Sekunden, hier zeigt der Sensor eine sehr deutliche Reaktion auf das Octanal, 2,3,5-Trimethylpyrazin und 2-Ethyl-3-Methylpyrazin, zeigt der Sensor bei der Messung mit Schweinefleisch nur eine sehr schwache Reaktion.

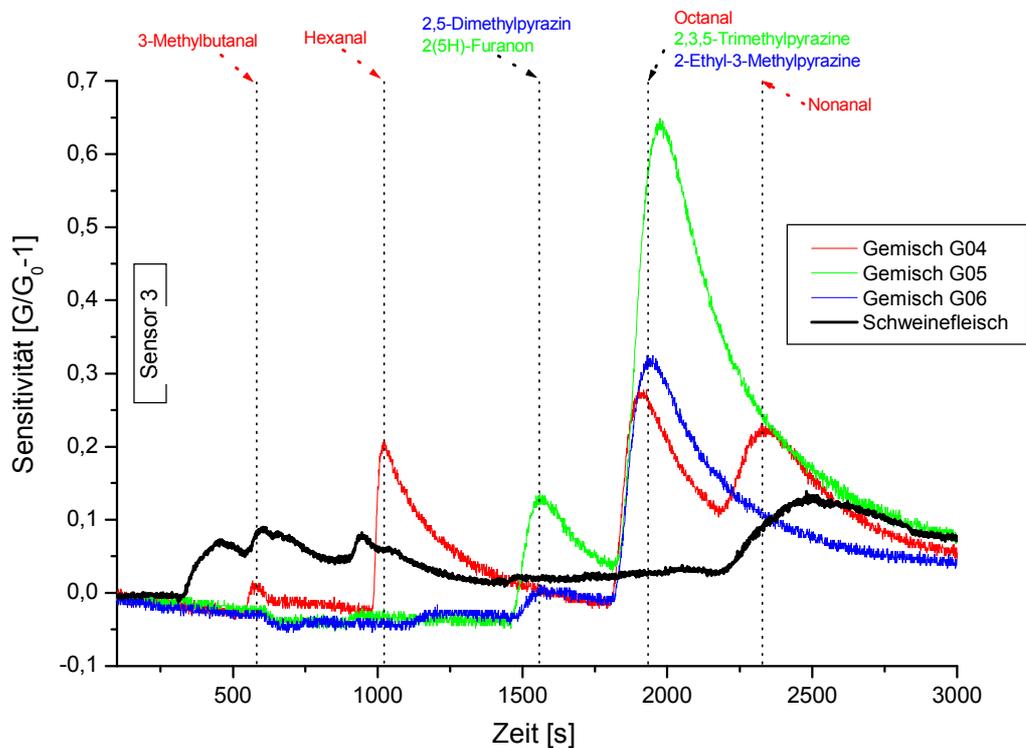


Abb. 5. 10: HRGC/MS SOMMSA-Messung mit den Gemischen; Sensor 3: Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 10 zeigt die Vergleiche mit den Gemischen mit dem Sensor Nummer 3. Dieser Sensor hat eine Wolframtrioxidschicht. Dieser Sensor reagiert nur im vorderen Bereich der Retentionszeit im Gaschromatogramm und sehr unselektiv im hinteren Bereich. Im mittleren Bereich zeigt der Sensor kaum eine Reaktion und hat hier fast eine waagerechte Grundlinie. Im Vergleich zu den Gemischen zeigt der Sensor nur auf das Hexanal eine gute zeitliche Übereinstimmung. Hier erkennt man eine deutliche Schulter in der abfallenden Flanke. Bei den deutlichen Peaks, welche bei den Gemischen entstehen zum Beispiel beim 2,3,5-Trimethylpyrazin, erkennt man bei der Messung mit dem Schweinefleisch keine Reaktion. Der sehr breite Peak am Ende der Messung mit dem Schweinefleisch könnte auch hier eine Summenreaktion des Sensors auf die langkettigen Aldehyde sein.

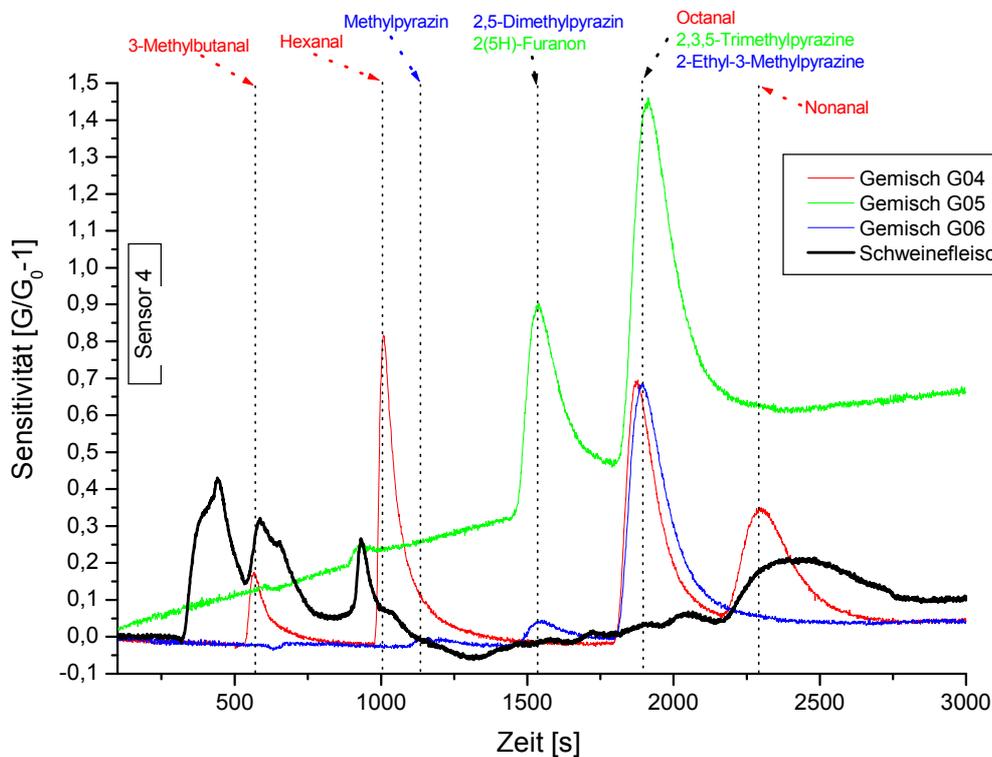


Abb. 5. 11: HRGC/MS SOMMSA-Messung mit den Gemischen; Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Der Sensor Nummer 4 hat eine sensitive Schicht aus mesoporösem Wolframtrioxid. Die Abb. 5. 11 zeigt die HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit den Gemischen im Vergleich zu den Messungen mit dem Schweinefleisch. Dieser Sensor reagiert ähnlich wie der Sensor Nummer 3. Allerdings zeigt dieser Sensor auch leichte Reaktionen im mittleren Bereich des Gaschromatogramms. Dieser Sensor hat jeweils eine Schulter in der ansteigenden Flanke bei den Retentionszeiten 1550 und 1850, zum Beispiel vom Octanal, 2,3,5-Trimethylpyrazine oder 2-Ethyl-3-Methylpyrazin. Eine weitere deutliche Schulter erkennt man bei der Retentionszeit von Hexanal. Diese Reaktion bei der Messung mit Schweinefleisch könnte somit vom Hexanal stammen. Auch bei diesem Sensor gibt es einen sehr breiten Peak am Ende der Retentionszeit des Gaschromatogramms. Diese Reaktion könnte am Anfang vom Nonanal stammen und dann auch im weiteren Verlauf eine Summenreaktion der langkettigen Aldehyde sein.

## 5.2.5 Einfluss des Make-up-Gases

Zur Optimierung der Sensorsignale wurde der Fluss der synthetischen Luft und die Luftfeuchtigkeit durch den Sensorblock (s. Kapitel 4.3.1) variiert. Die Abb. 5.12 und Abb. 5.13 zeigen jeweils die vier verschiedenen Sensoren bei HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit Schweinefleisch bei 0 %, 50 % und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit mit einem Gasfluss von jeweils 10 ml/min sowie ohne Make-up-Gas. Man erkennt deutlich bei allen Sensoren eine wesentlich schlechtere Reaktion auf die Substanzen aus dem Schweinefleisch, wenn kein Make-up-Gas durch den Sensorblock geleitet wird.

Bei der Variation der Luftfeuchtigkeit zeigen die Sensoren eine bessere Reaktion auf die Substanzen des Schweinefleischs. Man erkennt aber keinen direkten Zusammenhang zwischen der Konzentration der Luftfeuchtigkeit und der Sensitivität der Sensoren, da Reaktionen der Sensoren sehr ähnlich sind auch bei stark variierender Luftfeuchtigkeit. Einen Zusammenhang erkennt man nur am Ende des Gaschromatogramms, da hier bei allen Sensoren die Reaktion bei 100 % Luftfeuchtigkeit am höchsten ist.

Alle HRGC/MS SOMMSA-Messungen aus Kapitel 5.2 wurden mit Make-up-Gas mit 50 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

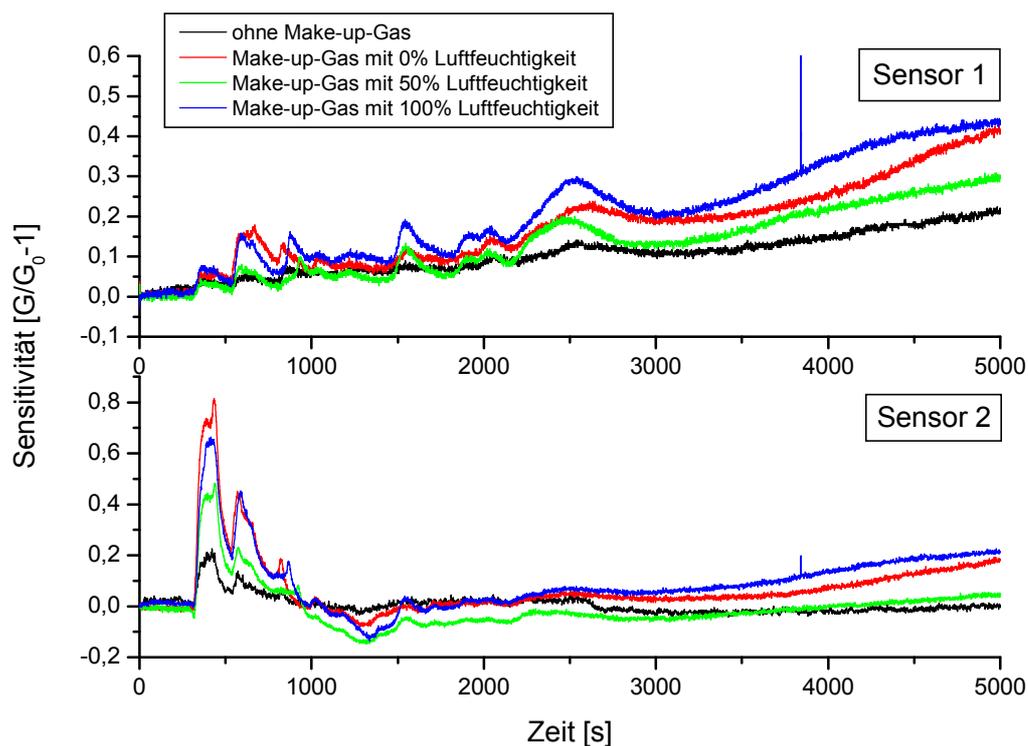


Abb. 5.12: Messungen mit Make-up-Gas bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid

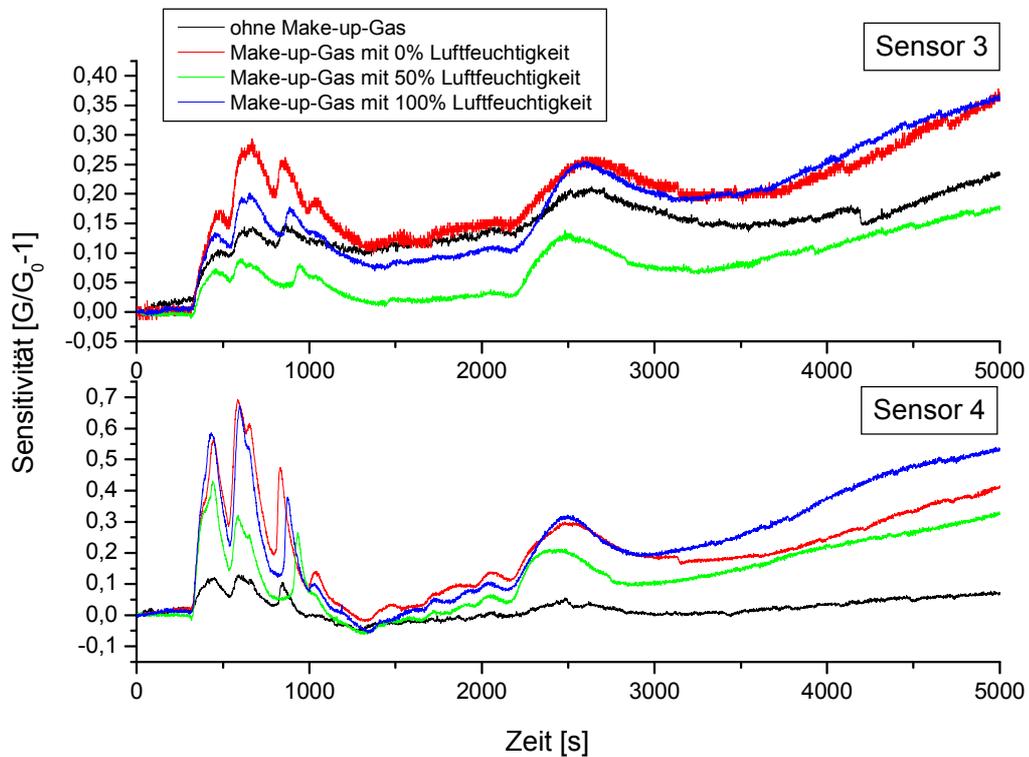


Abb. 5. 13: Messungen mit Make-up-Gas bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten; Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

### 5.2.6. Einfluss der Sensortemperatur

Zur Optimierung der Sensortemperatur wurden HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit variierender Sensortemperatur durchgeführt. Wie in Kapitel 4.3.7 beschrieben kann mit einer Regelelektronik der Heizerwiderstand und somit die Temperatur der Sensoren geregelt werden. Die Sensoren wurden bei 19 Ohm, 22 Ohm und 25,5 Ohm getestet. Dies entspricht Sensortemperaturen von etwa 209 °C, 288 °C und 379 °C.

Die Abb. 5. 14 und Abb. 5. 15 zeigen die HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit Schweinefleisch und variierter Sensortemperatur. Hier erkennt man, dass sich die Sensoren mit den jeweils gleichen Schichtsubstanzen sehr ähnlich verhalten. Die Sensoren mit Zinndioxid als sensitive Schicht zeigen bei der höchsten Temperatur allgemein eine geringere Sensitivität auf die Substanzen aus dem Schweinefleisch, mit Ausnahme der Reaktionen auf den ersten Peak.

Die Sensoren mit den Wolframtrioxidsschichten zeigen bei der niedrigsten Temperatur nur sehr wenig selektive Reaktionen auf die Substanzen des Schweinefleisches. Bei diesen Sensoren scheint eine optimale Auflösung bei der mittleren Temperatur zu liegen. Bei den Messungen in Kapitel 5.2 wurden alle Sensoren bei 22 Ohm Heizwiderstand betrieben.

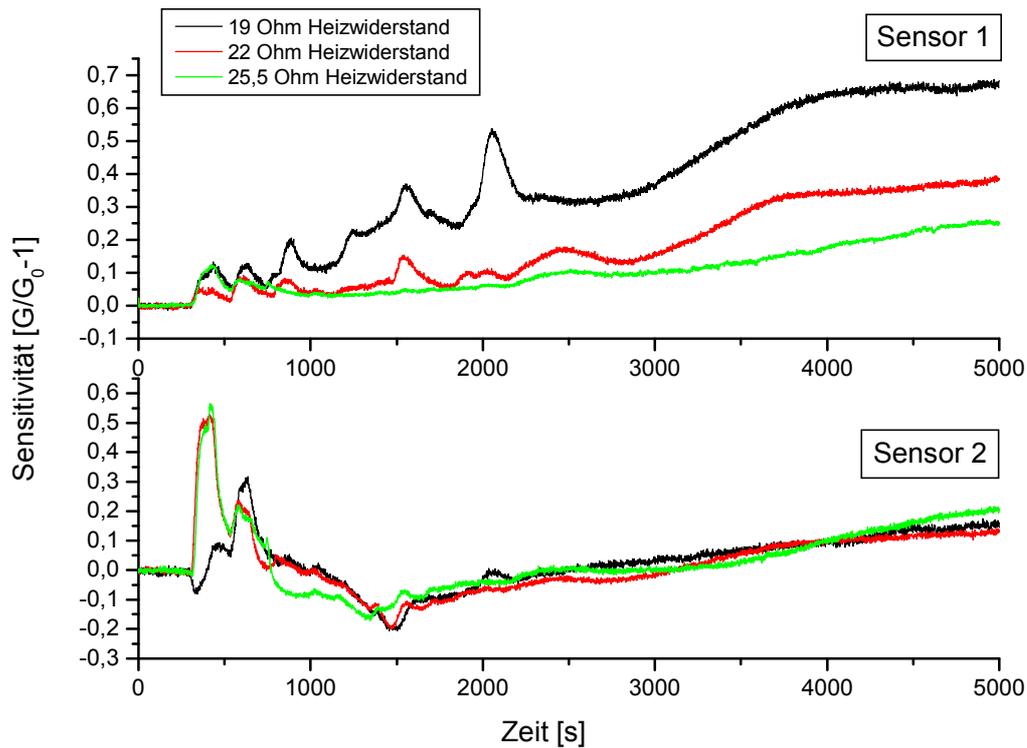


Abb. 5. 14: Messungen bei verschiedenen Heizertemperaturen; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid

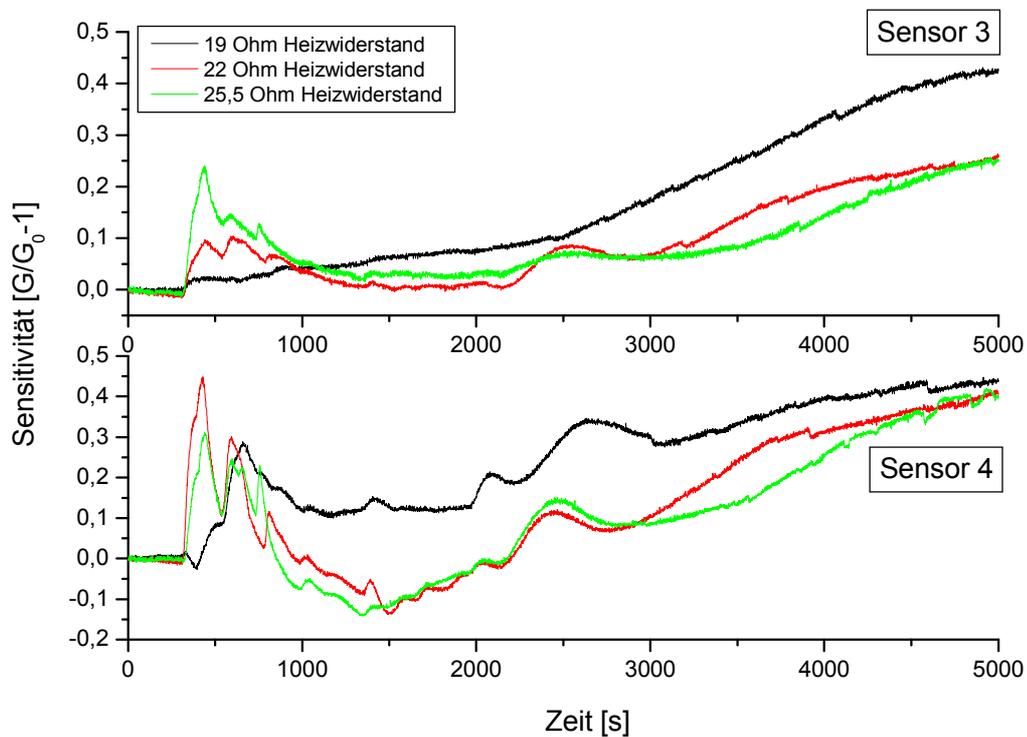


Abb. 5. 15: Messungen bei verschiedenen Heizertemperaturen; Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid.

### 5.2.7 Leer-Messung und Verlauf der Grundleitwerte der Sensoren über die Zeit

Zur Kontrolle der Sensoren wurden Leer-Messungen durchgeführt und der Sensorgrundwiderstand vor jeder HRGC/MS SOMMSA-Messung protokolliert. Die Abb. 5. 16 zeigt eine Leer-Messung. Hier wurde ohne etwas in den Injektor des Gaschromatographen zu injizieren das HRGC/MS SOMMSA-System gestartet. Man erkennt in der oberen Hälfte der Abbildung das Signal des Massenspektrometers. Dieses Signal zeigt einen Anstieg zum Ende des Gaschromatogramms, da hier der Säulenofen die höchste Temperatur erreicht. Hier eluieren sämtliche Quersubstanzen aus der Säule sowie aus dem Injektor. Zudem beginnt hier eine starke Zunahme des Säulenblutens. Die NIST-Datenbank kann hierzu keine Ergebnisse liefern. Ebenso wie bei dem kleinen Peak bei einer Retentionszeit von 1050 Sekunden.

Auf der unteren Hälfte der Abbildung sind die entsprechenden Reaktionen der Sensoren dargestellt. Auch das Signal der Sensoren zeigt einen Anstieg zum Ende des Gaschromatogramms. Dieser Anstieg hat denselben Grund wie der Anstieg des

Massenspektrometersignals, nur dass die Gassensoren auf alles aus der Trennsäule reagieren können und das Massenspektrometer nur auf die Massen 33 bis 300 m/z (s. Kapitel 4.3).

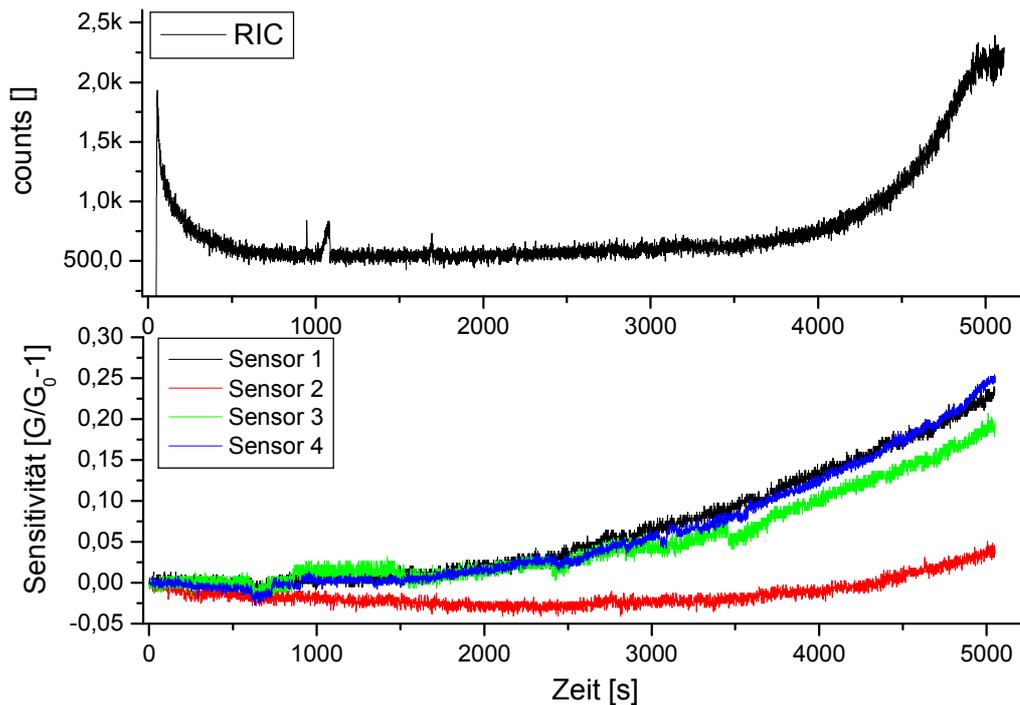


Abb. 5. 16: Leer-Messung mit dem HRGC/MS SOMMSA-Aufbau; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 17 zeigt die Grundleitwerte der jeweiligen Sensoren im Verlauf der Messzeit über mehrere Tage. Der Grundleitwert eines Sensors ist hierbei der Leitwert des jeweiligen Sensors vor einer HRGC/MS SOMMSA-Messung mit 19 Ohm Heizerwiderstand und bei 10 ml/min Make-up-Gas mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 %.

Man erkennt, dass in den Kurven die Minima und Maxima meistens bei allen Sensoren zeitgleich entstehen. Häufiger sind jeweils die mesoporösen und die nicht mesoporösen Sensoren untereinander korreliert. Mit den Sensoren wurden bis zu drei unterschiedliche Messungen (Variation von Temperatur, Luftfeuchte oder Messprobe) pro Tag durchgeführt. Man erkennt zudem bei den meisten Sensoren eine starke Schwankung des Grundleitwertes in den ersten 20 Tagen und eine abnehmende Schwankung in den letzten 10 Tagen.

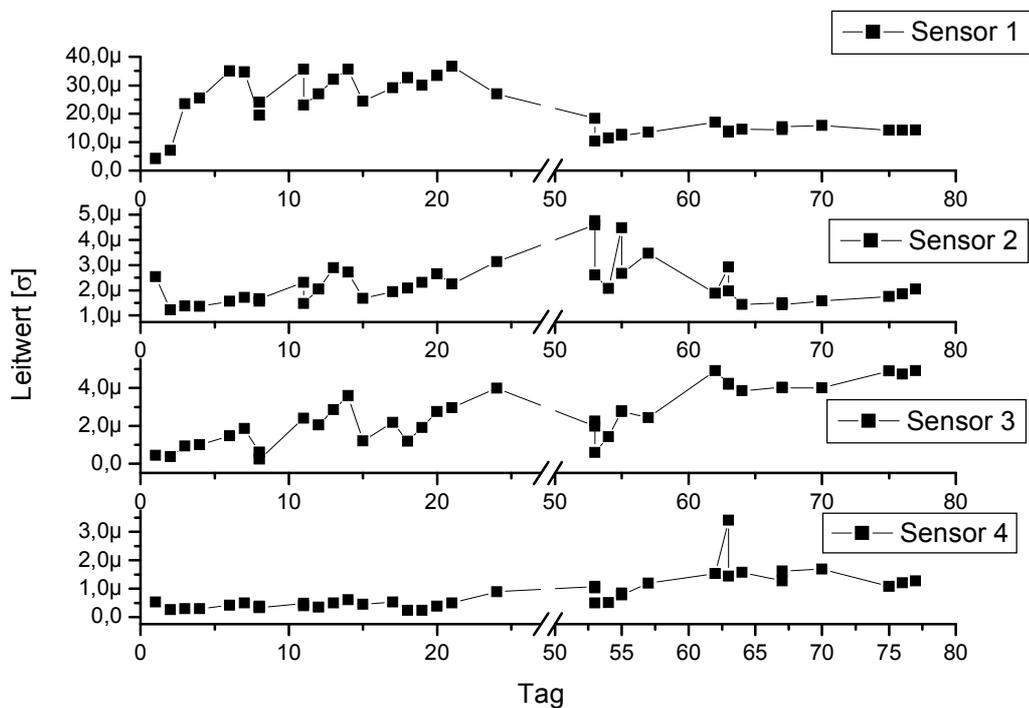


Abb. 5. 17: Übersicht über die Grundleitwerte im Verlauf der Zeit; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 18 zeigt HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit Butanol, Toluol und Xylol an 5 aneinander folgenden Tagen. Die Messspannung an der sensitiven Schicht lag dauerhaft, auch nach den Messungen, bei 0,5 V. Bei den Sensoren 2 und 4 (mesoporöse sensitive Schicht) erkennt man nur eine Drift des Grundleitwertes über das gesamte Gaschromatogramm. Hier verschieben sich die Messkurven nur parallel nach oben zu höheren Leitwerten. Die Signalform und die Sensitivität bleiben hier erhalten. Bei den Sensoren 1 und 3 (nicht mesoporöse sensitive Schicht) gibt es nicht nur eine Drift des Grundleitwertes. Hier verändern sich auch die Signalform und die Sensitivität der Sensoren im Verlaufe der Zeit. Sehr ausgeprägt ist dieses Verhalten bei dem Wolframtrioxid beschichteten Sensor. Dieser Sensor scheint sein Signal fast umzudrehen, so dass am fünften Tag die Peaks nach unten zeigen.

Nach dem Kurzschließen der Kontakte an der sensitiven Schicht für einen Tag, zeigen alle Sensoren wieder ein ähnliches Ergebnis wie am ersten Tag der Abb. 5. 18. Erhöht man während des Kurzschließens noch zusätzlich die Sensortemperatur, so verringert sich die Zeit, bis die Sensoren wieder das Ergebnis wie am ersten Tag zeigen. In den oben gezeigten Messungen waren die Sensoren jeweils vorher kurzgeschlossen. Die Messspannung von 0,5 V wurde nur kurz vor Start der Messungen angelegt.

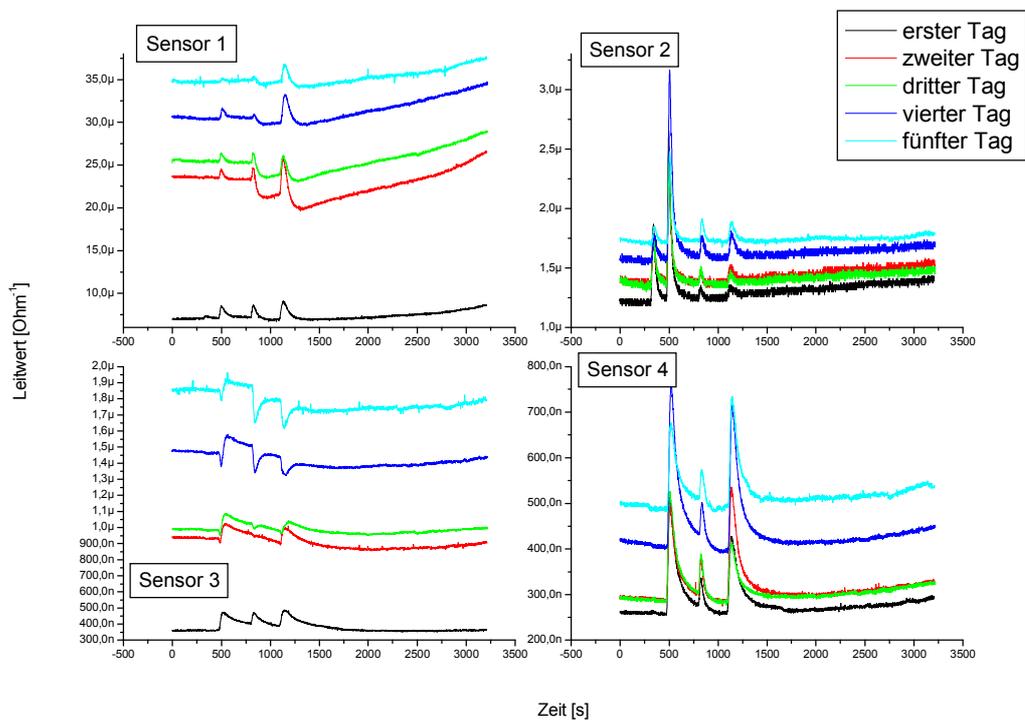


Abb. 5. 18: HRGC/MS SOMMSA Messungen bei angelegter Messspannung im Verlauf von 5 Tagen; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

### 5.3 Messspannungszyklische Messung

Bei allen folgenden Messungen wurde wieder die gleiche Sensornummerierung beziehungsweise Sensorbelegung wie in Kapitel 5.2.1 eingehalten. Alle hier gezeigten Ergebnisse wurden mit zwei Sensorchargen durchgeführt (Charge 3 und Charge 4).

Abb. 5. 19 zeigt eine typische spannungszyklische Messung, wie sie in Kapitel 4.4 beschrieben ist. In der unteren Hälfte der Abbildung erkennt man in Rot die angelegte Spannung. Die schwarzen Balken zeigen die Stellen, an denen ein Messwert erfasst wird. Unten links ist der Polarisationsbereich mit dauerhaft angelegter Messspannung. Unten rechts ist der Relaxationsbereich. Hier wird die Messspannung nur sehr kurz angelegt zur Erfassung des Leitwertes. Zudem ist die Messspannung hier kleiner als bei der Polarisierung. In der oberen Hälfte der Abbildung ist die Sensorantwort (der Leitwert) auf diesen Spannungszyklus dargestellt. Bei allen folgenden gezeigten Ergebnissen wird nur noch die Sensorantwort dargestellt.

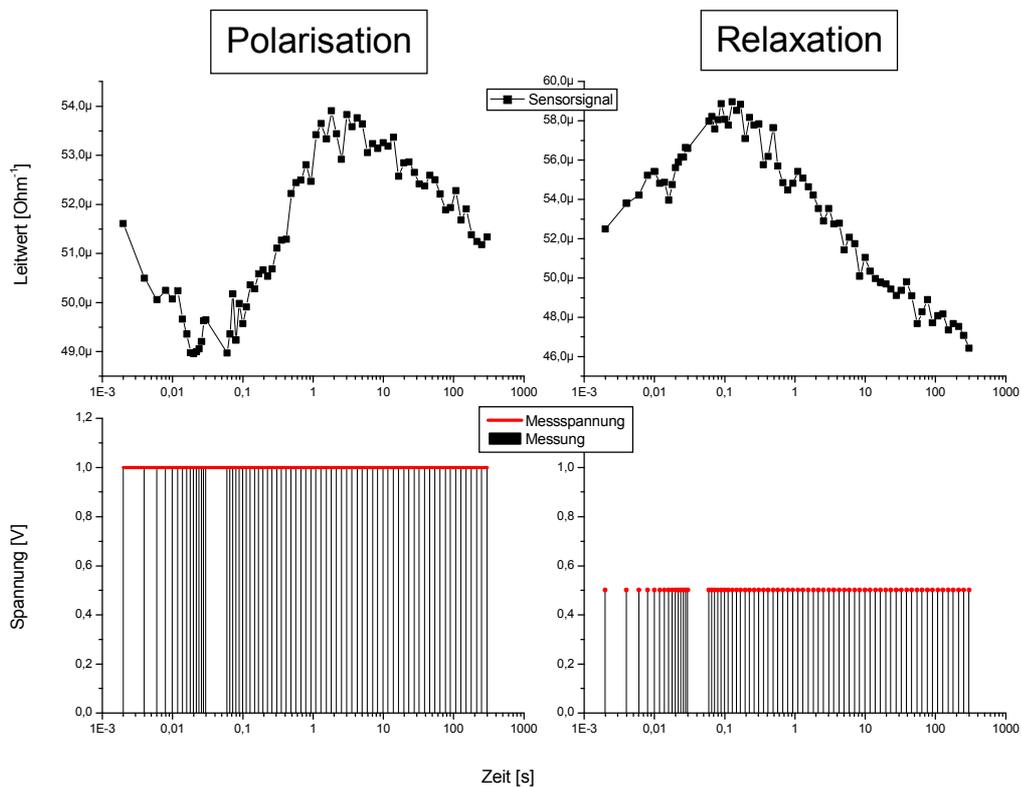


Abb. 5. 19: Beispiel zur spannungszyklischen Messung

### 5.3.1 Messungen mit dem Glaskolben

Der Glaskolben wurde konstant auf 80 °C geheizt, um Feuchte Kondensation auszuschließen. Die Sensoren wurden dauerhaft geheizt, auch zwischen den Messungen, so dass Einlaufeffekte durch Temperaturänderungen auszuschließen sind. Die Tabelle Tab. 5. 6 zeigt den vorgegebenen Spannungszyklus bei allen Messungen mit dem Glaskolben.

Zeit [s]	Messpunkte	Anordnung	Messspannung [V]
0,03	15	linear	1 konstant
1199,98	285	logarithmisch	1 konstant
0,03	15	linear	0,5 gepulst
1199,98	285	logarithmisch	0,5 gepulst

Tab. 5. 6: Spannungszyklus bei den Messungen mit dem Glaskolben

Die Abb. 5. 20 und Abb. 5. 21 zeigen Ergebnisse der beiden Sensorchargen bei Leermessungen. Hierbei wurden die Sensoren konstant bei einer Heizerspannung von 3,78 V geheizt und ohne Gasangebot im Glaskolben gemessen. Es wurden jeweils über 10 Zyklen gemittelt.

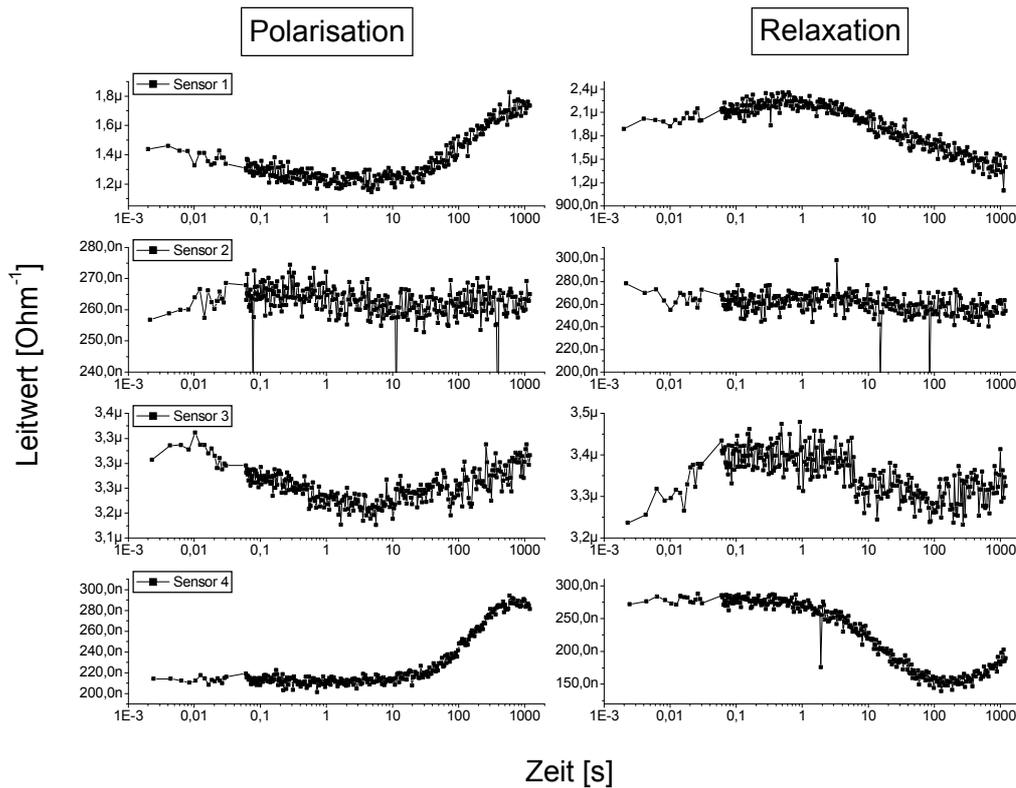


Abb. 5. 20: Leermessung mit den Sensoren der Charge 3; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Bei beiden Chargen zeigen jeweils die unporösen Materialien ein ähnliches Verhalten. Während der Polarisation sinkt der Leitwert auf ein Minimum zwischen 1 und 10 Sekunden. Danach steigt der Leitwert stark an bis zur Relaxationsphase. Bei den Sensoren der Charge 4 kann man ganz am Ende der Polarisation ein Maximum erkennen. In der Relaxation steigt der Leitwert weiter an bis zu einem Maximum bei 0,1 bis 1 Sekunde. Danach fällt der Leitwert wieder ab. Hierbei fällt der Leitwert bei den Zinndioxidsensoren stetig ab, während bei den Wolframtrioxidsensoren der Leitwert ab etwa 10 Sekunden auf einen konstanten Wert fällt.

Der poröse Zinndioxidsensor zeigt nur eine sehr schwache Veränderung seines Leitwertes während des Spannungszyklus. Bei Charge 3 erkennt man ein ähnliches

Verhalten in der Polarisation wie bei den unporösen Materialien. Der Sensor bei der Charge 4 zeigt keine Veränderung.

Die porösen Wolframtrioxidsensoren zeigen bei der Polarisation einen konstanten Leitwert bis zu etwa 10 bis 100 Sekunden. Danach steigt der Leitwert stark an. Man erkennt bei beiden Chargen ganz am Ende des Zyklus ein Leitwertmaximum. Bei der Relaxation zeigen die Sensoren am Anfang auch erst wieder einen fast konstanten Leitwertverlauf. Zwischen 1 und 100 Sekunden fällt dann der Leitwert ab bis auf ein Minimum. Anschließend steigt der Leitwert wieder genauso stark an.

Bis auf leichte Abweichungen ähneln sich die Messergebnisse der beiden Chargen sehr gut. Das heißt die Charakteristik der Sensoren ist gleich.

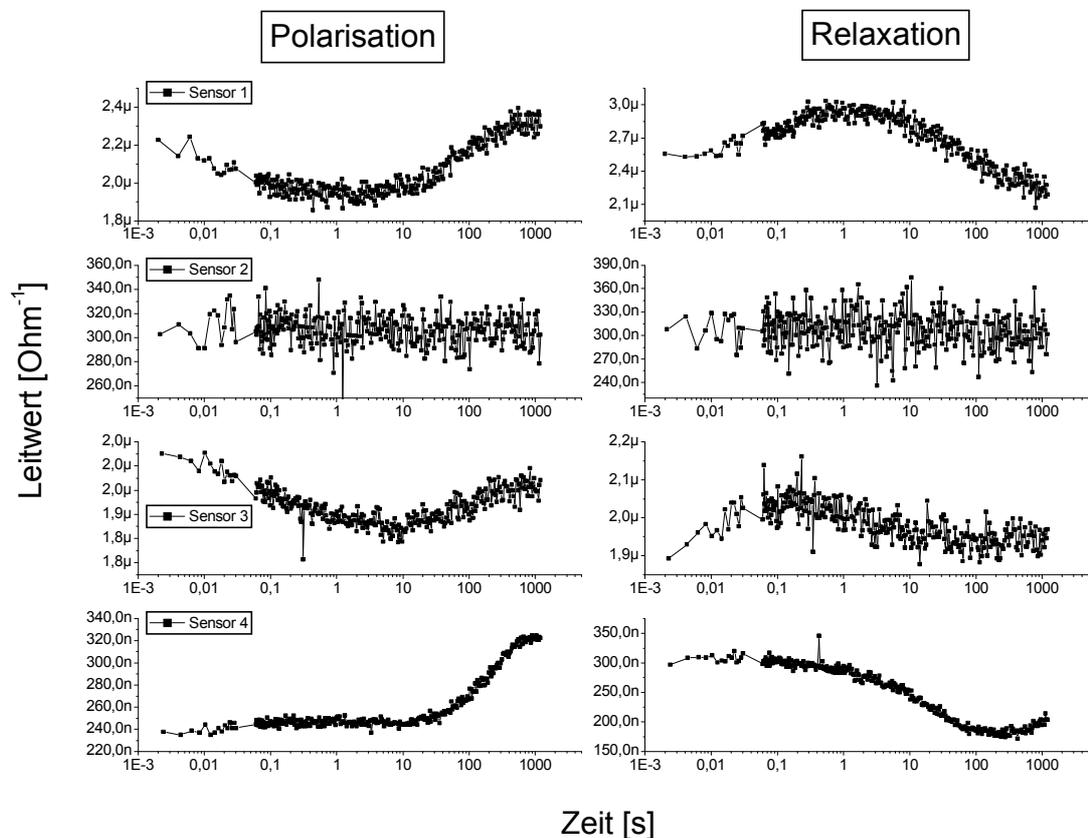


Abb. 5. 21: Leermessung mit den Sensoren der Charge 4; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 22 zeigt ein typisches Messergebnis bei einer Messung mit dem Glaskolben bei Gasangebot. Hierbei wurden die Sensoren erst einige Zyklen ohne Gasangebot betrieben und dann nach etwa 3,5 bis 4 Stunden wurde Octanal eingespritzt, so dass sich

nach einiger Zeit etwa eine Konzentration von ca. 1000 ppm einstellen sollte. Man erkennt in der Abbildung, dass der Leitwert direkt nach dem Einspritzen einen extrem starken Anstieg zeigt und dann langsam bis auf einen fast konstanten Wert abfällt. Zur Auswertung wurden jeweils die Zyklen genommen und über diese gemittelt, bei denen kaum noch ein Einlaufverhalten durch den Konzentrationsabfall zu erkennen ist.

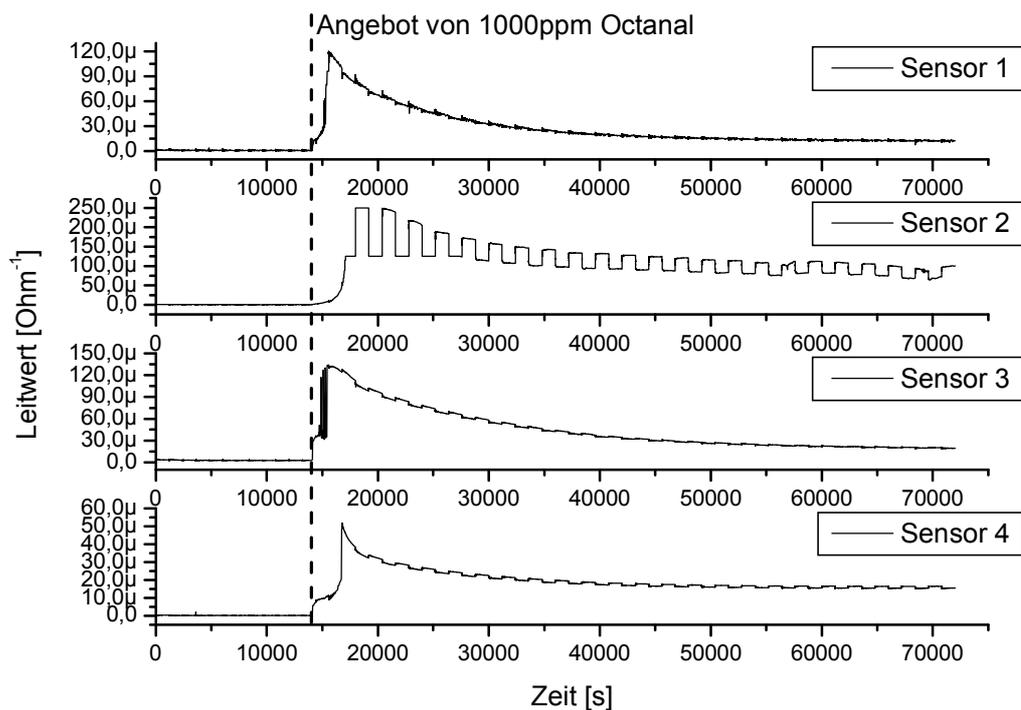


Abb. 5. 22: Typischer Leitwertverlauf über die gesamte Zeit bei einer Messung mit Octanal; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 23 und Abb. 5. 24 zeigen Ergebnisse bei Messungen in dem Glaskolben bei Angebot von ca. 1000 ppm Methylpyrazin. Auch hier sind die charakteristischen Leitwertverläufe während der Zyklen unter den Sensorchargen sehr ähnlich. Der Heizer wurde hier auch mit 3,78 V betrieben.

Die unporösen Zinndioxidsensoren zeigen kaum eine Veränderung in ihrem Leitwertverlauf. Der Sensor aus der Charge 4 zeigt über dem gesamten Verlauf der Polarisation eine leichte Leitwertabnahme und bei der Relaxation wieder eine leichte Zunahme.

Die Signalverläufe der beiden porösen Zinndioxidsensoren ähneln sich sehr stark und zeigen insgesamt bei Angebot von Methylpyrazin eine sehr starke Leitwerterhöhung.

Bei der Polarisation zeigen die Sensoren eine Leitwertabnahme. Man erkennt sehr schwach einen Wendepunkt bei etwa 1 Sekunde. Bei der Relaxation nimmt der Leitwert wieder im Verlauf zu. Man erkennt deutlich ein Maximum bei 0,1 bis 1 Sekunden und ein Minimum bei etwa 10 bis 100 Sekunden. Zudem erkennt man einen Peak bei 0,04 Sekunden. Leider ist eine Messlücke direkt davor, so dass man nicht den kompletten Peak sehen kann. Auch ein Fehler der Messbox ist hier nicht ganz auszuschließen.

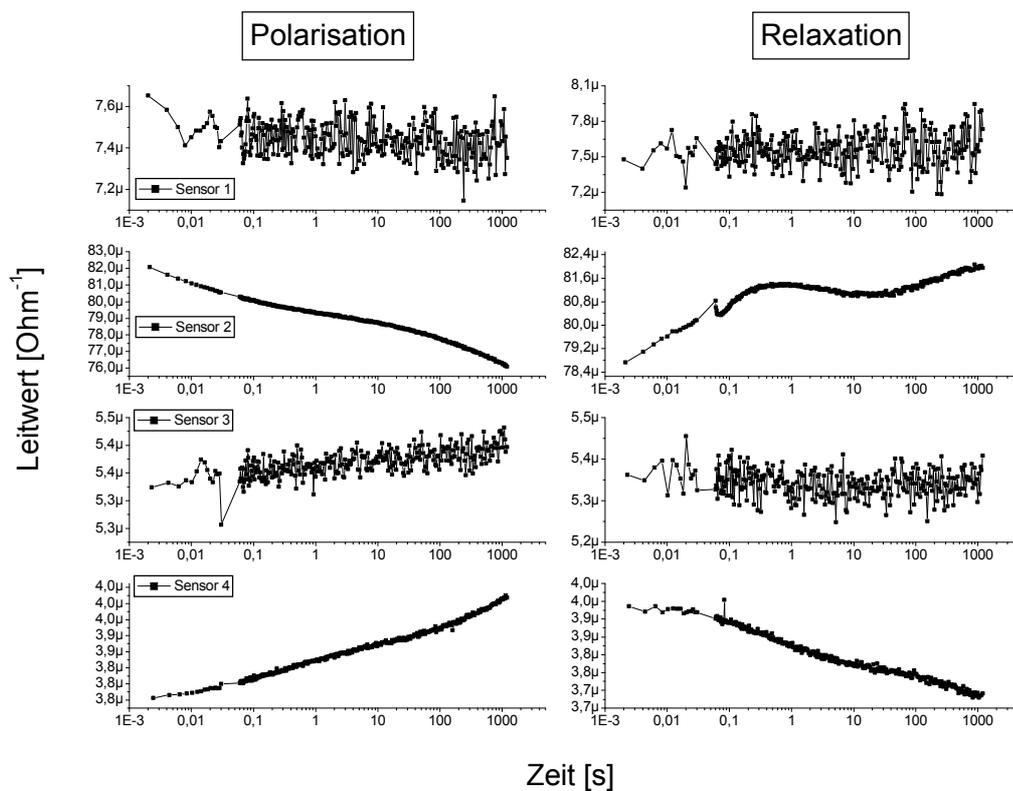


Abb. 5. 23: Sensoren der Charge 3; Messung mit Methylpyrazin; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Der unporöse Wolframtrioxidsensor der Charge 3 zeigt kaum eine Veränderung seines Leitwertes. Man erkennt sehr schwach eine Leitwertzunahme in der Polarisation und eine Leitwertabnahme in der Relaxation. Der Sensor der Charge 4 zeigt zusätzlich in der Polarisation ein Minimum bei 0,1 Sekunden und ein Maximum bei 100 bis 1000 Sekunden.

Die porösen Wolframtrioxidsensoren zeigen auch insgesamt eine sehr starke Reaktion auf das Methylpyrazin. Bei der Polarisation zeigen die Sensoren einen monotonen

Leitwertanstieg im gesamten Verlauf. Während der Relaxation fällt dieser dann wieder ab. Hierbei erkennt man einen Wendepunkt bei etwa 1 bis 10 Sekunden

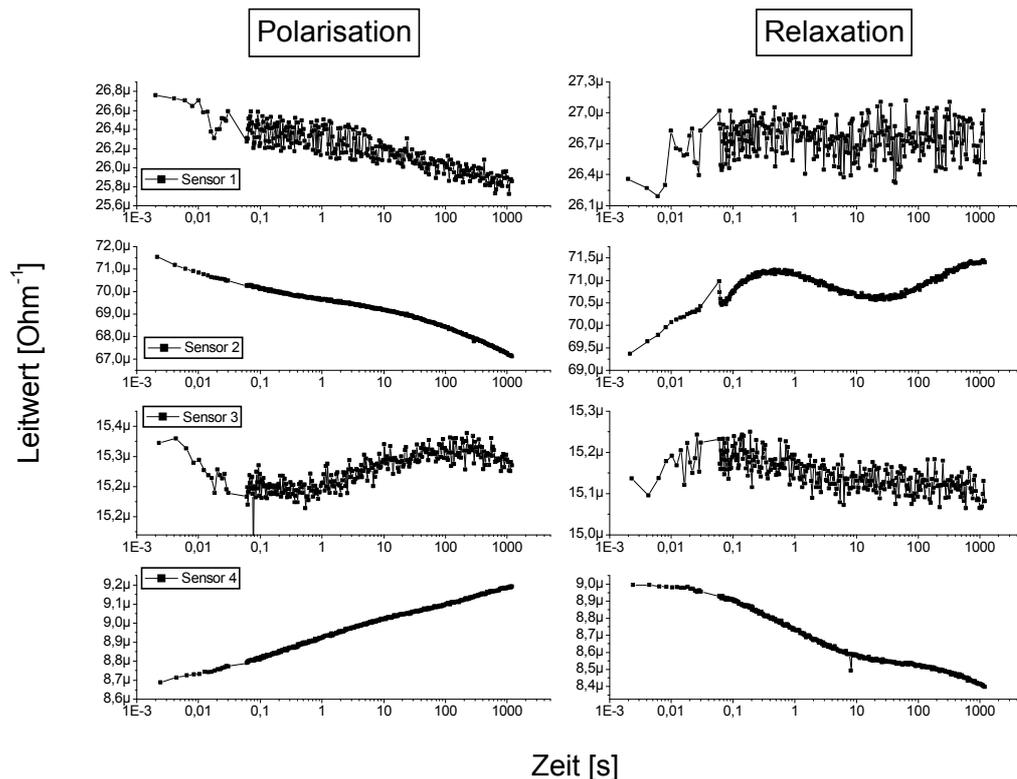


Abb. 5. 24: Sensoren der Charge 4, Messung mit Methylpyrazin; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 25 zeigt Ergebnisse bei Messungen in dem Glaskolben bei Angebot von ca. 1000 ppm Octanal. Hier ähneln sich die charakteristischen Leitwertverläufe so stark, dass nur Charge 3 dargestellt ist. Der Heizer wurde hier auch wieder mit 3,78 V betrieben.

Allgemein ähneln sich die Signalverläufe des unporösen Zinndioxidsensors und der Wolframtrioxidsensoren sehr stark. Man erkennt bei der Polarisation ein Minimum schon bei 0,01 Sekunden gefolgt von einem leichten Leitwertanstieg. Bei dem porösen Wolframtrioxid ist dieser stärker ausgeprägt. Bei etwa 200 Sekunden folgt dann bei allen drei Materialien ein fast senkrechter Leitwertabfall in der Polarisationsphase. In der Relaxation erkennt man hier ein flaches Maximum bei 0,01 Sekunden gefolgt von einem leichten Leitwertabfall. Bei 1 bis 10 Sekunden erkennt man einen Wendepunkt. Am Ende der Relaxation bei etwa 100 bis 1000 Sekunden erkennt man dann auch wieder einen sehr starken Leitwertabfall ähnlich wie bei der Polarisation.

Der poröse Zinndioxidsensor zeigt hier ein komplett anderes Verhalten. Bei der Polarisation sinkt der Leitwert stetig mit einem leichten Wendepunkt bei etwa 0,2 Sekunden bis zu etwa 100 Sekunden, dann nimmt der Leitwert einen konstanten Wert ein. Bei der Relaxation steigt der Leitwert zunächst konstant an bis zu 0,1 bis 1 Sekunden. Ab da steigt der Leitwert dann weiter konstant an aber mit einer geringeren Steigung. Auch hier erkennt man wie beim Methylpyrazin einen Peak bei 0,04 Sekunden.

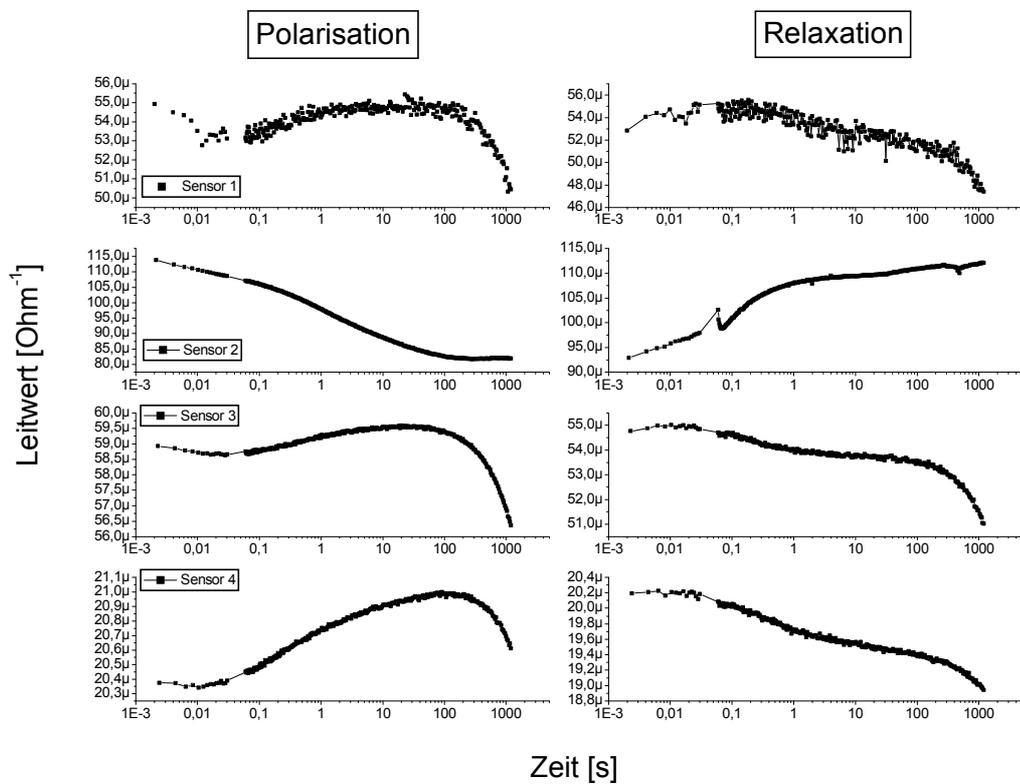


Abb. 5. 25: Sensoren der Charge 3, Messung mit Octanal; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

### 5.3.2 Messungen am Gasmischer

Auch hier wurden wieder die beiden Sensorchargen wie bei den Messungen mit dem Glaskolben verwendet. Die Sensoren wurden auch hier dauerhaft konstant geheizt, auch zwischen den Messungen, so dass die Sensoren inklusive dem Sensorblock immer auf konstanter Temperatur lagen. Die Tabelle Tab. 5. 7 zeigt den Spannungszyklus, welcher bei allen Gasmischermessungen verwendet worden ist.

Zeit [s]	Messpunkte	Anordnung	Messspannung [V]
0,03	15	linear	1 konstant
299,98	55	logarithmisch	1 konstant
0,03	15	linear	0,5 gepulst
299,98	55	logarithmisch	0,5 gepulst

Tab. 5. 7: Spannungszyklus bei den Messungen am Gasmischer

Die Abb. 5. 26 zeigt eine Messung am Gasmischer ohne Gasangebot. Hier wurde der Gesamtfluss, wie auch bei allen anderen Messungen, konstant auf 100 ml/min gehalten. Es wurde nur der Fluss durch den Edelstahlbehälter variiert (s. Kapitel 4.4.4), das heißt das Gasmisch, welches zu den Sensoren gelangt, sollte hier immer gleich sein. Man erkennt aber in der Abbildung, besonders bei den Wolframtrioxidsensoren, dass sich ein Unterschied des Leitwertes in Abhängigkeit vom Fluss durch den Edelstahlbehälter ergibt. Dies kann daran liegen, dass der Gesamtfluss doch nicht ganz konstant ist oder dass der Edelstahlbehälter trotz Reinigung nach jeder Messung noch kontaminiert ist. Zudem zeigt diese Abbildung, dass die Wolframtrioxidsensoren gegenüber den Zinndioxidsensoren sensitiver sind.

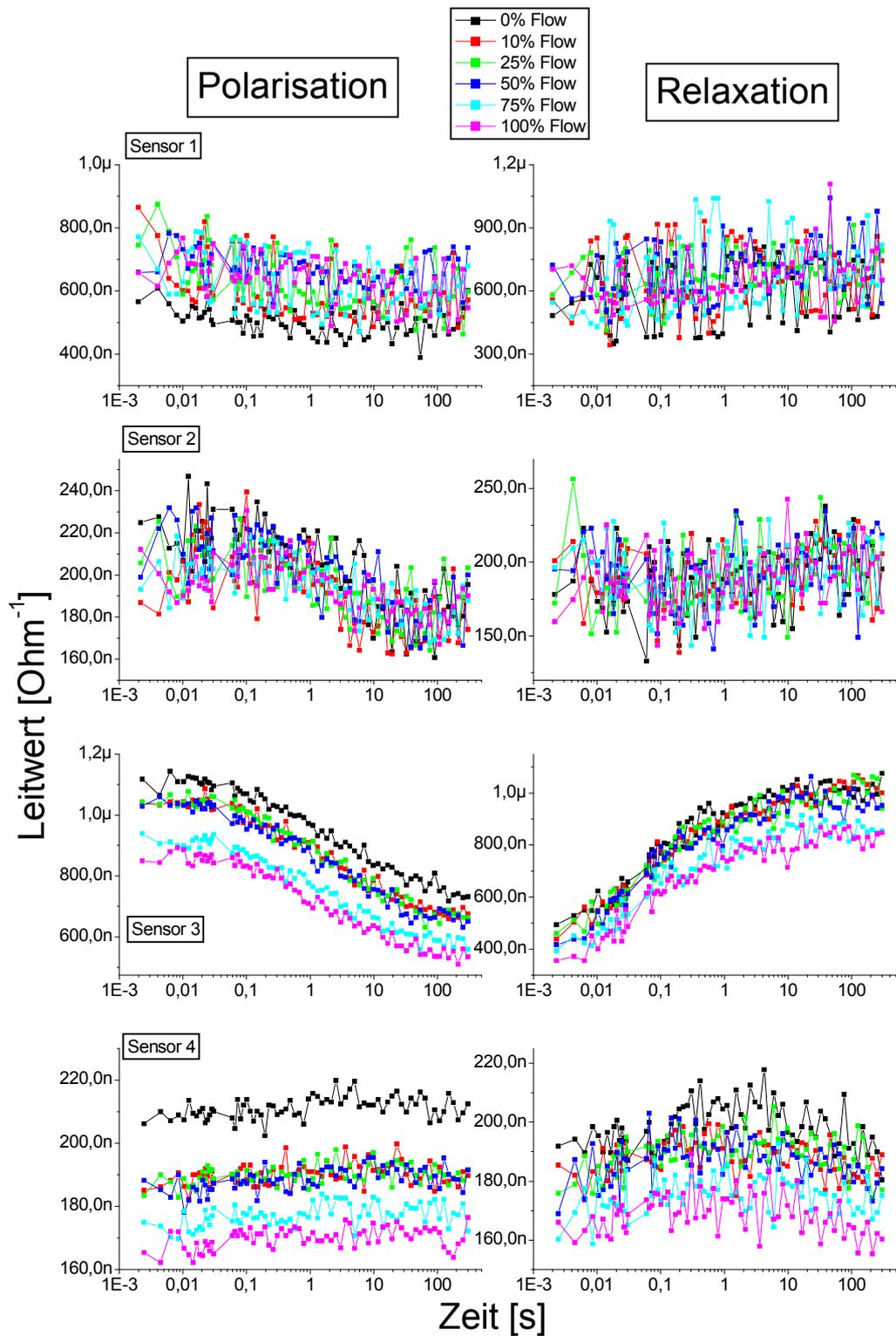


Abb. 5. 26: Leermessung am Gasmischer; In der Legende ist der Fluss durch den Edelstahlbehälter angegeben; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid.

Die Abb. 5. 27 und Abb. 5. 28 zeigen Messungen von beiden Sensorchargen ohne Gasangebot bei 30 % relativer Luftfeuchtigkeit und 4 V Heizerspannung. Die beiden unporösen Zinndioxidsensoren unterscheiden sich hier sehr in der Polarisationsphase. Der Sensor der Charge 3 zeigt einen Anstieg des Leitwerts in der Polarisation mit einem Minimum bei 0,01 bis 0,1 Sekunde und einem Maximum bei etwa 30 Sekunden. Der Leitwert des Sensors aus der Charge 4 fällt hingegen in der Polarisation mit einem Minimum bei etwa 10 bis 100 Sekunden. Die Relaxationsphasen der beiden Sensoren sehen ähnlicher aus. Der Leitwert des Sensors aus Charge 3 fällt leicht ab in der Relaxation mit einem flachen Maximum bei 0,1 bis 1 Sekunde. Der Leitwert des Sensors aus der Charge 4 bleibt im Verlauf der Relaxation annähernd konstant mit einem Maximum bei 1 bis 10 Sekunden.

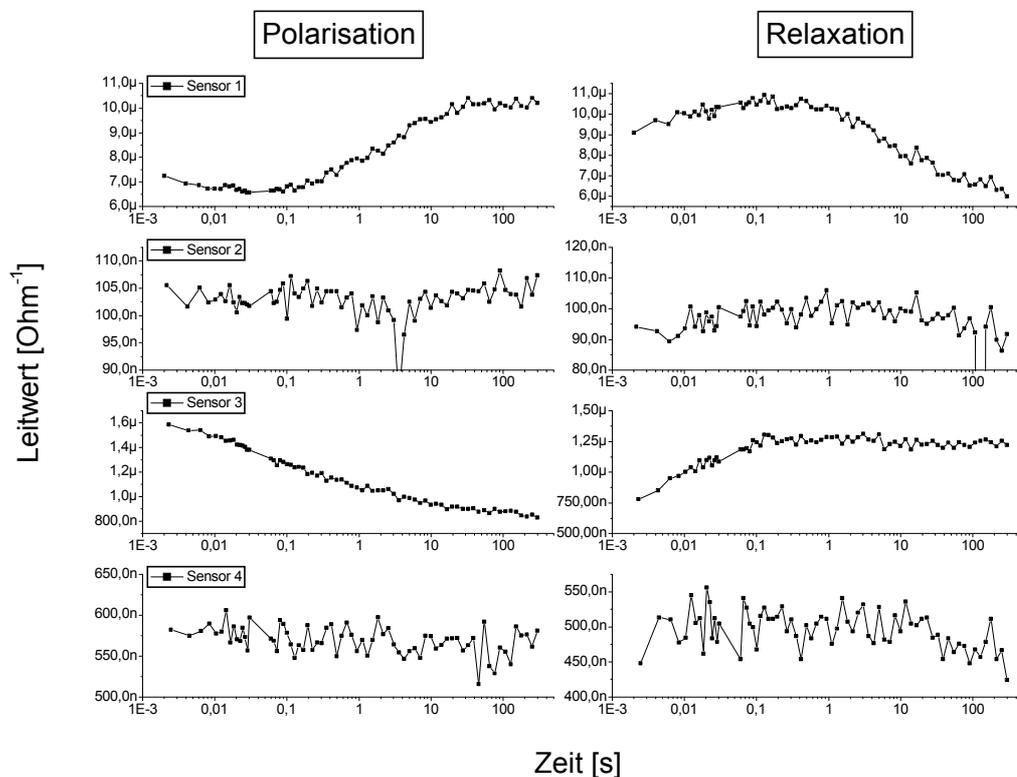


Abb. 5. 27: Gundleitwerte der Sensoren der Charge 3 bei 30 % relativer Luftfeuchtigkeit und 4 V Heizerspannung; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die beiden porösen Zinndioxidsensoren zeigen beide einen fast konstanten Leitwertverlauf bei der Polarisation und auch bei der Relaxation.

Die beiden unporösen Wolframtrioxidsensoren zeigen bei der Polarisation einen konstanten Abfall des Leitwertes im gesamten Verlauf. Der Sensor der Charge 3 hat hier eine leichte Abschwächung der Steigung bei etwa 10 Sekunden. Bei der Relaxation zeigen beide Sensoren erst einen konstanten Anstieg des Leitwertes und dann einen konstanten Wert. Bei dem Sensor aus der Charge 3 geschieht dies bei etwa 0,1 Sekunden, bei dem Sensor aus Charge 4 ist dies bei etwa 1 bis 10 Sekunden.

Der poröse Wolframtrioxidensor der Charge 3 zeigt einen nahezu konstanten Leitwertverlauf im gesamten Zyklus. Der Sensor aus Charge 4 zeigt hingegen in der Polarisationsphase einen leichten Anstieg des Leitwertes und in der Relaxation einen deutlichen Abfall nach etwa 0,1 Sekunden mit einem Minimum bei 30 bis 100 Sekunden.

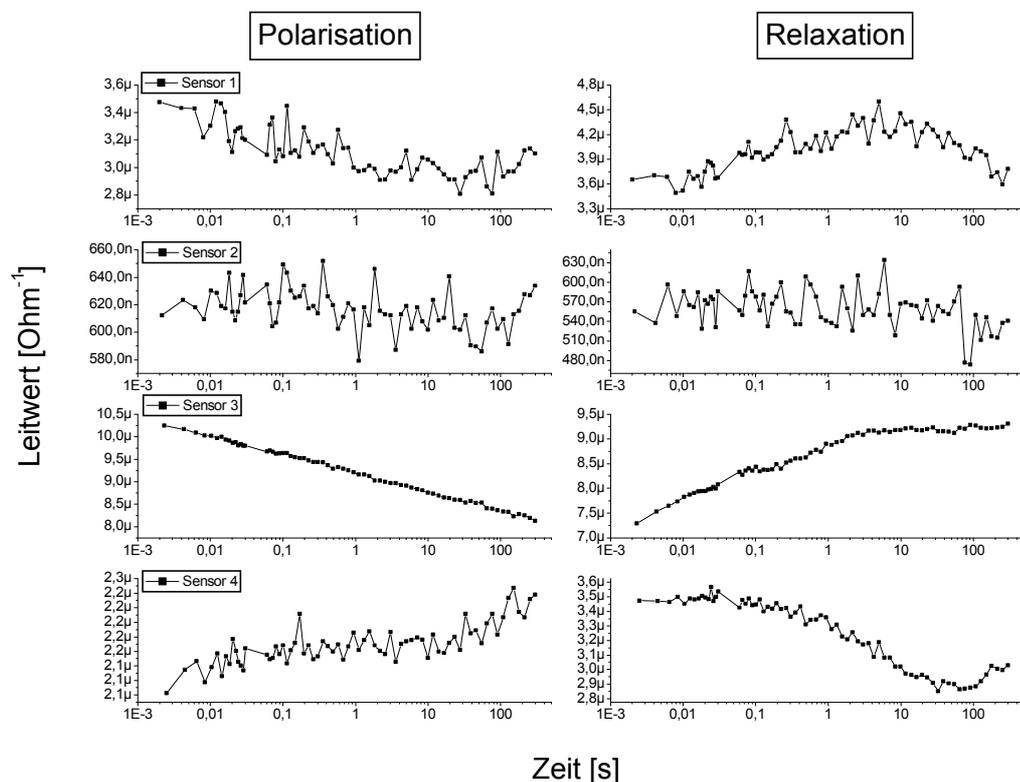


Abb. 5. 28: Gundleitwerte der Sensoren der Charge 4 bei 30 % relativer Luftfeuchtigkeit und 4 V Heizerspannung; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 29 zeigt den gesamten Leitwertverlauf während einer Gasmischermessung bei Angebot von Methylpyrazin. Unten in der Abbildung ist der Sollwert der Methylpyrazinkonzentration angegeben. Dieser variiert von 20 ppm bis 200 ppm. Oben darüber sind die Sensorreaktionen auf das Methylpyrazin angegeben. Man erkennt deutlich den konstanten Anstieg der Sensorleitwerte bei steigender Methylpyrazinkonzentration. Die Anstiegszeit der Leitwerte beim Start des Gasangebotes und die Abfallzeit der Leitwerte bei Ende des Gasangebotes unterscheiden sich unter den einzelnen Sensoren nur kaum und liegen typischerweise bei einigen Minuten. Auch bei Angebot von Octanal und 2,3,5-Trimethylpyrazine (nicht abgebildet) erkennt man deutlich die Sensorreaktionen auf die unterschiedlichen Konzentrationen und die Anstiegszeiten und Abfallzeiten sehen denen in Abb. 5. 29 sehr ähnlich.

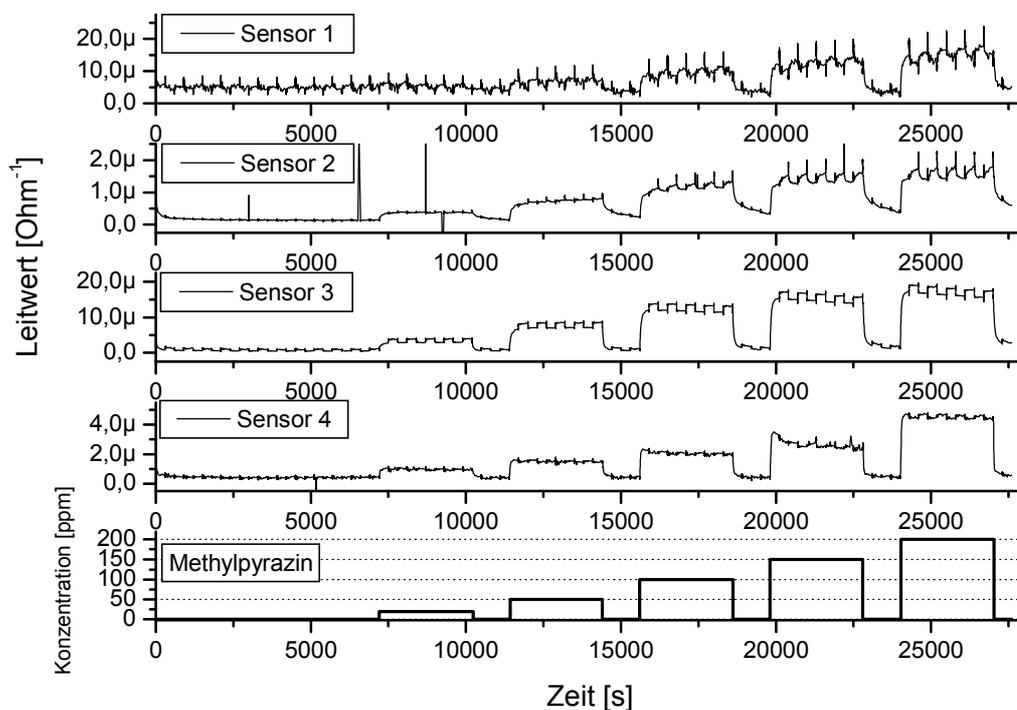


Abb. 5. 29: Typische Messung bei Angebot von Methylpyrazin; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Im Folgenden sind jeweils Messergebnisse mit Methylpyrazine, 2,3,5-Trimethylpyrazin und Octanal bei verschiedenen Konzentrationsangeboten dargestellt. Die Spannung am Sensorheizer beträgt jeweils 4 V und die relative Luftfeuchtigkeit liegt bei 30 %. Die Abbildungen zeigen jeweils acht Graphiken. Links ist, wie bei den Abbildungen oben, wieder die Polarisationsphase und rechts die Relaxationsphase dargestellt. Bei den dargestellten Zyklen wurde wieder über fünf Zyklen gemittelt. Jeweils über die Zyklen, bei denen im Zyklus beim Gasangebot kein Einlauf- oder Abfallverhalten mehr zu erkennen ist (s. Abb. 5. 29).

Die Abb. 5. 30 und Abb. 5. 31 zeigen die Messergebnisse bei Angebot von verschiedenen Konzentrationen von Methylpyrazin. Die beiden unporösen Zinndioxidsensoren zeigen bei der Polarisierung einen Anstieg des Leitwertes im Verlauf des Zyklus. Beide Sensoren durchlaufen hierbei ein Minimum. Das Minimum des Sensors aus Charge 3 liegt hier bei 0,01 und 0,1 Sekunden. Das Minimum des Sensors aus Charge 4 ist sehr flach und liegt bei etwa 1 bis 100 Sekunden. Bei beiden Sensoren verschiebt sich das Minimum bei Erhöhung der Methylpyrazinkonzentration nach links zu kürzeren Zeiten. Der Anstieg des Leitwertes nach dem Minimum wird bei höheren Methylpyrazinkonzentration stärker, während der Abfall vor dem Minimum hierbei nur unwesentlich geringer wird. In der Relaxationsphase fällt der Leitwert bei beiden Sensoren bei hohen Konzentrationen ab. Bei dem Sensor aus Charge 3 fällt der Leitwert auch bei geringen Methylpyrazinkonzentrationen ab. Der Leitwert durchläuft hierbei ein Maximum bei 0,1 Sekunden. Dieses Maximum verschiebt sich bei geringeren Konzentrationen nach rechts zu längeren Zeiten und wird flacher. Bei dem Sensor aus der Charge 4 ist der Leitwert am Anfang und am Ende der Relaxation bei kleinen Konzentrationen fast gleich. Der Leitwert durchläuft auch hier ein Maximum. Dieses liegt bei etwa 0,1 bis 1 Sekunden. Auch hier verschiebt sich das Maximum zu längeren Zeiten bei höheren Methylpyrazinkonzentrationen.

Die porösen Zinndioxidsensoren zeigen bei Konzentrationen kleiner 100 ppm kaum eine Veränderung in ihrem Zyklus. Erst bei 100 ppm Methylpyrazin erkennt man deutlich eine Veränderung im Verlauf des Leitwertes im Zyklus. Die beiden Sensoren aus den verschiedenen Chargen unterscheiden sich ab dieser Konzentration dann sehr von einander. Der Sensor aus der Charge 3 fällt mit seinem Leitwert hierbei im Verlauf der Polarisierung ab. Der Leitwert verläuft, nach einem kurzen Anstieg bei sehr kurzen Zeiten, konstant und fällt dann bei etwa 0,1 bis 1 Sekunden stark ab. Die Steigung ist hierbei bei höheren Konzentrationen stärker und der Punkt des Abfallens verschiebt sich

leicht zu kürzeren Zeiten, auch der kurze Anstieg am Anfang des Zyklus ist ausgeprägter. Bei der Relaxation zeigt sich bei diesem Sensor bei höheren Methylpyrazinkonzentrationen eine sehr starke Änderung des Leitwertes im Zyklus. Ab 50 ppm bildet sich ein flaches Maximum bei 0,1 bis 1 Sekunden aus, welches bei höheren Konzentrationen ausgeprägter ist und sich dann zu kürzeren Zeiten verschiebt. Ab 100 ppm erkennt man ein Minimum, welches zu höheren Konzentrationen sehr groß wird, sich aber zeitlich nicht verschiebt. Bei dem Sensor aus der Charge 4 erkennt man bei der Polarisation erst einen konstanten Anstieg des Leitwertes bis zu einem Punkt bei etwa 0,1 Sekunden. Ab da steigt der Leitwert wesentlich flacher an. Dies ist bei höheren Konzentrationen deutlicher ausgeprägt. Bei etwa 100 Sekunden zeigt der Leitwert dann noch mal eine leichte Erhöhung der Steigung. Bei der Relaxation fällt der Leitwert bei höheren Konzentrationen deutlich ab und durchläuft dann ein flaches Minimum bei 1 bis 100 Sekunden. Der Leitwertabfall ist hierbei bei höheren Konzentrationen stärker ausgeprägt. Zudem verschiebt sich das Leitwertminimum leicht zu längeren Zeiten.

Die beiden unporösen Wolframtrioxidsensoren unterscheiden sich in ihrer Zykluscharakteristik nur unwesentlich. Im Verlauf der Polarisation nimmt der Leitwert ab. Erst mit einer konstanten Steigung, dann ab 0,1 bis 10 Sekunden beim Sensor aus der Charge 3 und 1 bis 100 Sekunden bei dem Sensor aus der Charge 4 nimmt der Leitwert einen konstanten Wert an. Die Steigung nimmt zu höheren Konzentrationen leicht zu. Der Punkt, bei dem der Leitwert einen konstanten Wert an nimmt wird bei höheren Methylpyrazinkonzentration deutlicher zu erkennen. Bei der Relaxation steigt der Leitwert im Zyklus erst an und nimmt dann einen konstanten Wert an. Die Zeit, bei der der Leitwert einen konstanten Wert annimmt, liegt bei dem Sensor aus der Charge 3 bei 0,1 bis 1 Sekunden und bei dem Sensor aus der Charge 4 bei 1 bis 10 Sekunden. Bei höheren Konzentrationen nimmt auch hier die Steigung einen leicht höheren Wert an und der Punkt, bei dem der Leitwert einen konstanten Wert annimmt, ist auch hier deutlicher ausgeprägt.

Die porösen Wolframtrioxidsensoren verändern sich nur sehr schwach in ihrer Zyklusform bei Angebot von Methylpyrazin. Beide Sensoren zeigen einen sehr leichten Anstieg des Leitwertes in der Polarisation, der bei höheren Konzentrationen leicht zunimmt. Bei der Relaxation nimmt der Leitwert bei beiden Sensoren ab. Bei dem Sensor aus der Charge 4 zeigt sich deutlich ein Minimum bei 10 bis 100 Sekunden. Bei höheren Konzentrationen bleibt die Größe des Minimums annähernd unverändert, aber es verschiebt sich zu kürzeren Zeiten. Bei dem Sensor aus der Charge 3 ist dieses

Verhalten bei Glättung der Messpunkte und starker Vergrößerung auch schwach zu erkennen (nicht abgebildet).

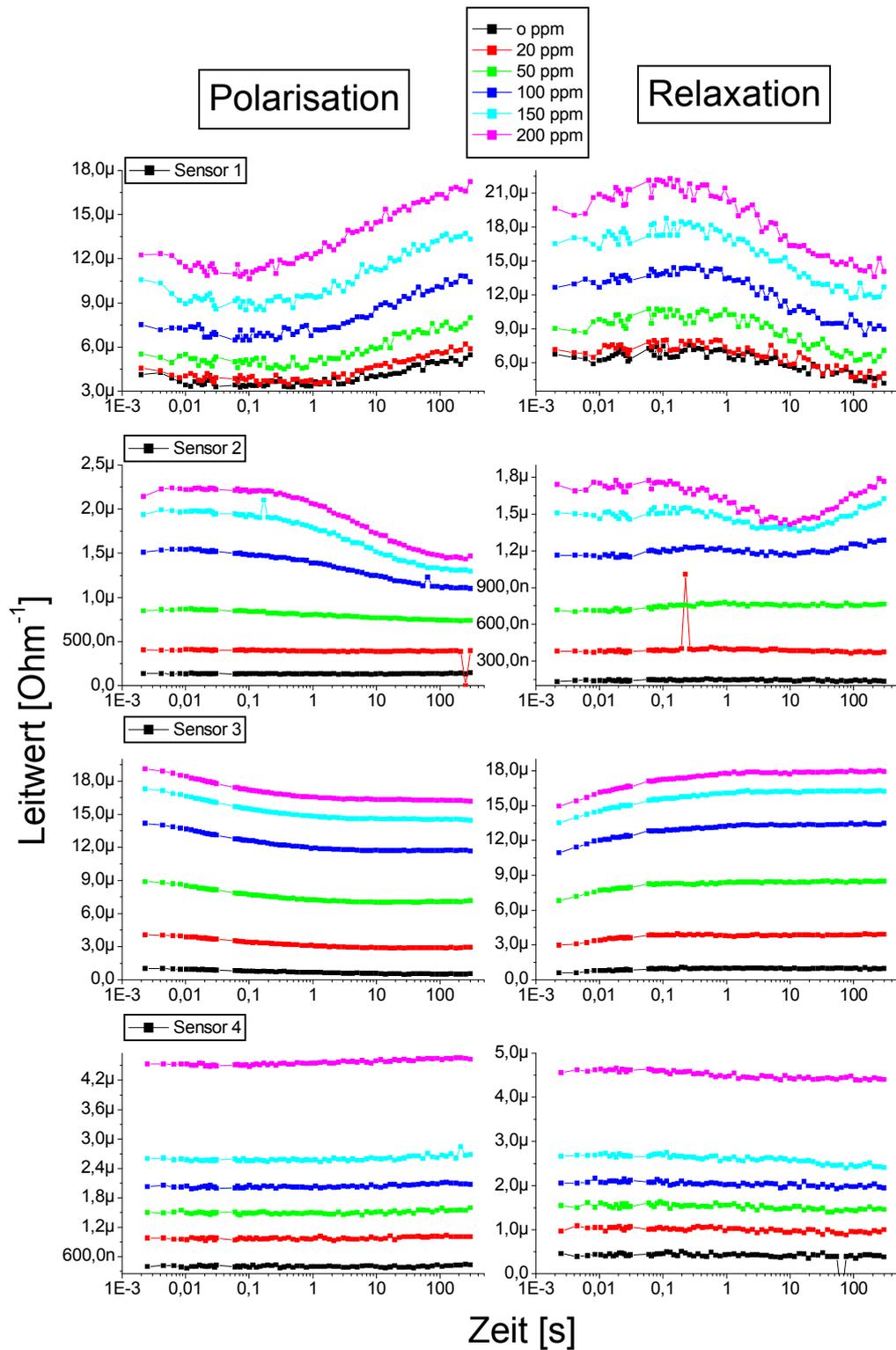


Abb. 5. 30: Messungen mit verschiedenen Konzentrationen Methylpyrazin mit Sensoren aus der Charge 3; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

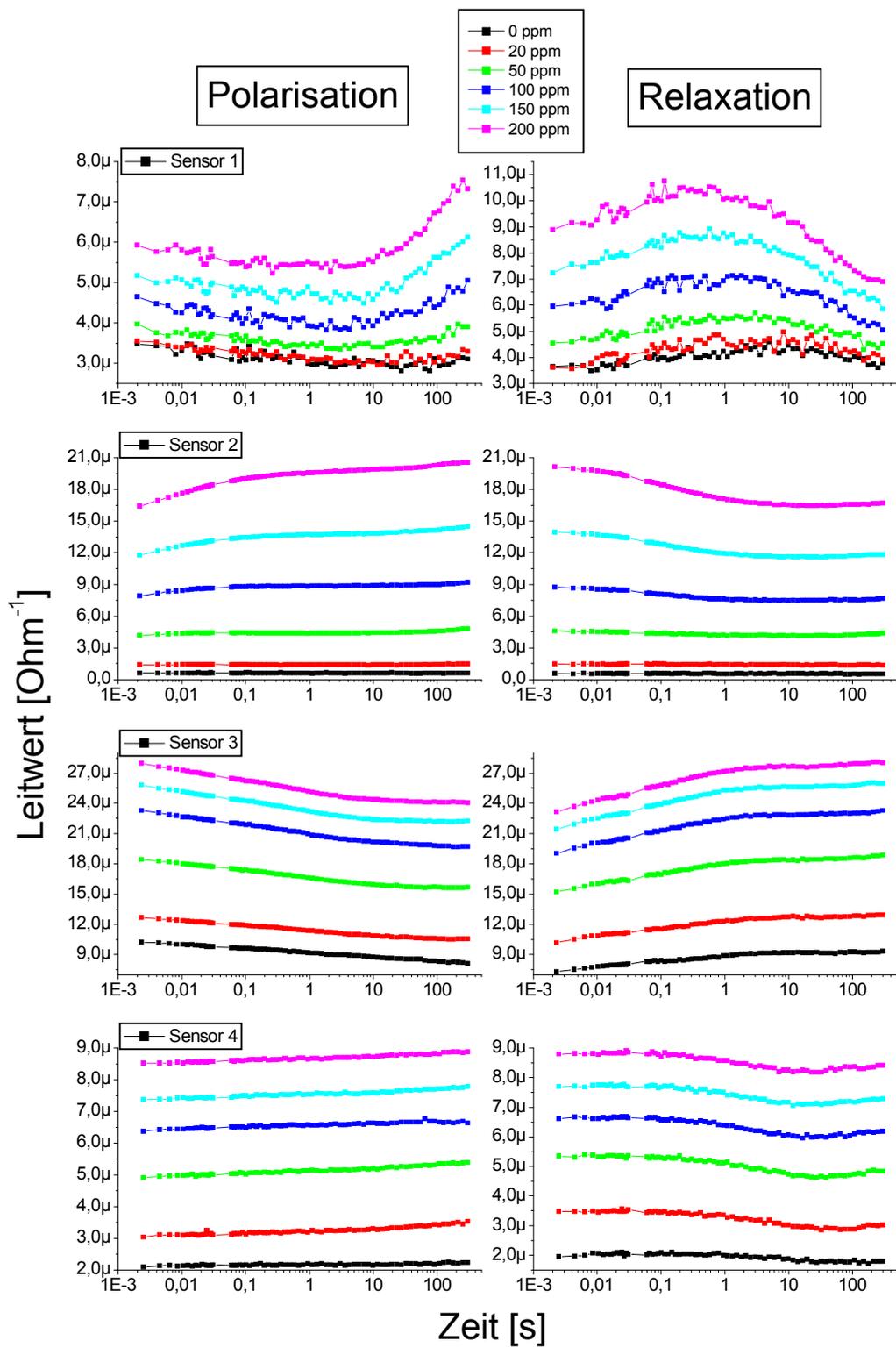


Abb. 5. 31: Messungen mit verschiedenen Konzentrationen Methylpyrazin mit Sensoren aus der Charge 4; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 32 und Abb. 5. 33 zeigen die Messergebnisse bei Angebot von verschiedenen Konzentrationen 2,3,5-Trimethylpyrazin. Die Zyklen der unporösen Zinndioxidsensoren ähneln sich hier sehr. Dass der Sensor der Charge 3 ein starkes Rauschen zeigt, liegt mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit an einem zu kleinen Referenzwiderstand in der Messelektronik (s. Kapitel 4.1.1). Beide Sensoren zeigen in der Polarisation am Anfang einen Leitwertabfall bis zu einem Minimum bei 1 bis 100 Sekunden. Danach steigt der Leitwert sehr stark an. Der Leitwertabfall vor dem Minimum und der Leitwertanstieg danach hängen hierbei stark von der angebotenen Konzentration ab. Je höher die Konzentrationen, desto steiler ist der Leitwertabfall, beziehungsweise Leitwertanstieg. Zudem verschiebt sich das Minimum bei höheren Konzentrationen leicht zu kürzeren Zeiten und der letzte Messpunkt liegt deutlich höher als der erste. Bei der Relaxation steigt der Leitwert erst konstant an, durchläuft dann ein Maximum bei 0,1 bis 10 Sekunden und fällt dann mit ähnlicher Steigung, wie vor dem Maximum, wieder ab. Bei höheren 2,3,5-Trimethylpyrazinkonzentrationen ist das Maximum stärker ausgeprägt und verschiebt sich auch zu kürzeren Zeiten. Der letzte Messpunkt liegt hier bei höheren Konzentrationen niedriger als der erste.

Die beiden porösen Zinndioxidsensoren unterscheiden sich auch bei dem Angebot von 2,3,5-Trimethylpyrazine in ihrem Zyklus sehr von einander. Allerdings ist die Charakteristik bei der Relaxation sehr ähnlich. Beide Sensoren zeigen hier bei Konzentrationen größer als 50 ppm einen Leitwertabfall mit einem Wendepunkt bei etwa 0,1 Sekunden und einem deutlichen Minimum bei etwa 10 bis 100 Sekunden. Bei beiden Sensoren sind das Leitwertminimum und der Wendepunkt bei höheren Konzentrationen wesentlich ausgeprägter. Bei dem Sensor aus der Charge 3 ist im Vergleich zum Sensor aus der Charge 4 das Minimum, auch schon bei niedrigeren Konzentrationen, wesentlich größer. Zudem ist der Leitwertanstieg nach dem Minimum größer. Bei der Polarisation durchläuft der Leitwert des Sensors aus der Charge 3 ein deutliches Minimum und Maximum ab Konzentrationen größer als 50 ppm. Das Maximum liegt bei etwa 0,01 Sekunden und wird bei höheren Konzentrationen größer und verschiebt sich leicht zu längeren Zeiten. Das Leitwertminimum liegt bei 10 bis 100 Sekunden. Auch dieses wird bei höheren Konzentrationen größer und verschiebt sich zu längeren Zeiten. Zudem ist die Steigung nach dem Minimum bei höheren Konzentrationen wesentlich größer. Bei dem Sensor aus der Charge 4 steigt der Leitwert in der Polarisationsphase auch an. Die Steigung des Leitwertes nimmt am Anfang stetig ab bis zu einem Wendepunkt bei etwa 1 Sekunde. Danach nimmt die

Steigung des Leitwertes wieder leicht zu. Bei höheren 2,3,5-Trimethylpyrazinkonzentrationen ist dieses Verhalten ausgeprägter. Bei 200 ppm erkennt man zusätzlich hier noch einen zweiten Wendepunkt.

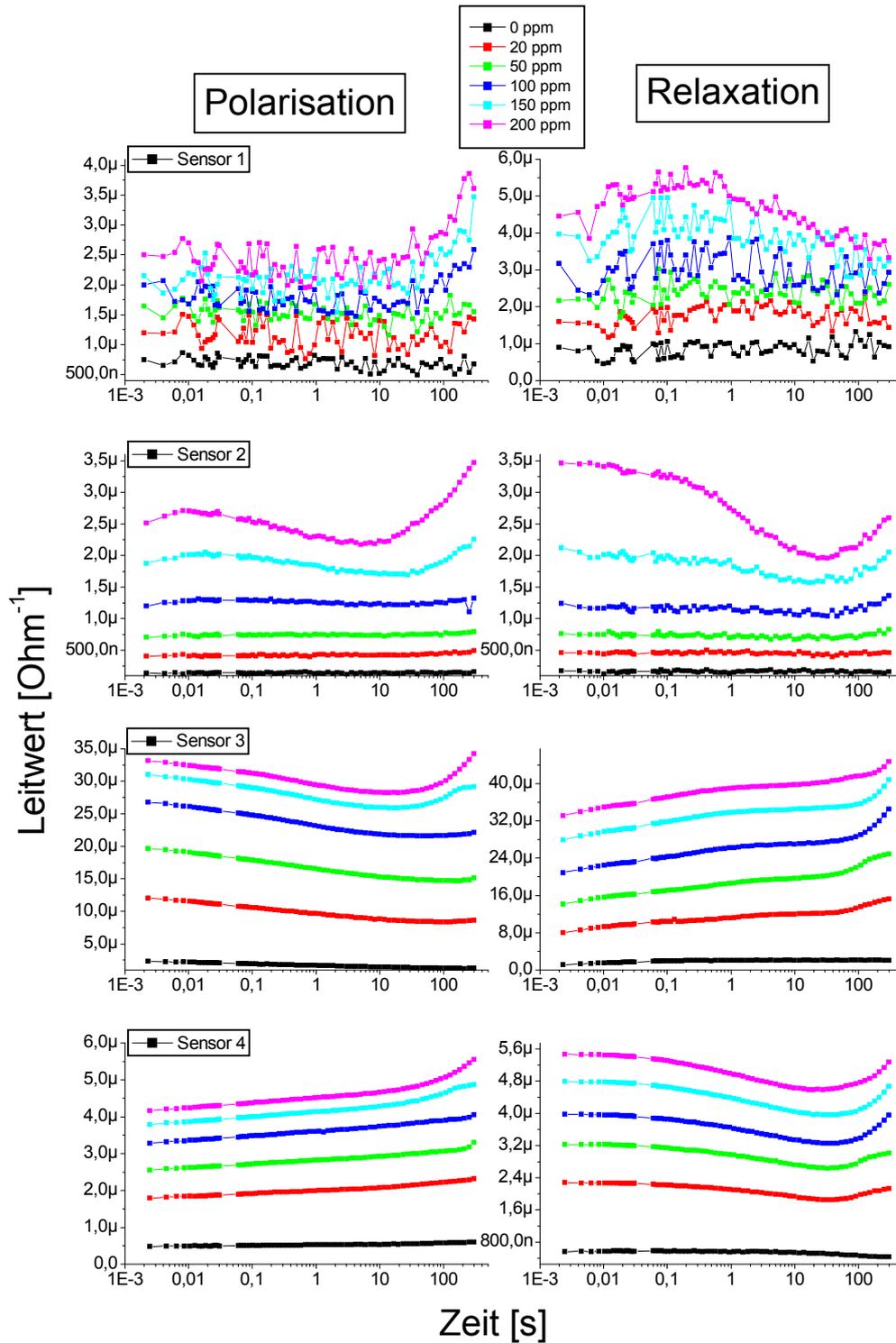


Abb. 5. 32: Messungen mit verschiedenen Konzentrationen 2,3,5-Trimethylpyrazin mit Sensoren aus der Charge 3; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Leitwertverläufe der unporösen Wolframtrioxidsensoren unterschieden sich bei Angebot von höheren Konzentrationen von 2,3,5-Trimethylpyrazin auch sehr von einander, wobei eine Grundcharakteristik erhalten bleibt. Der Sensor aus der Charge 3 zeigt bei der Polarisation zuerst einen relativ konstanten Leitwertabfall bis zu einem Minimum bei 10 bis 100 Sekunden. Das Minimum sowie der Leitwertanstieg danach sind bei höheren Konzentrationen wesentlich ausgeprägter. Zudem verschiebt sich das Minimum deutlich zu kürzeren Zeiten. Der Sensor aus der Charge 4 zeigt auch zu Beginn der Polarisation einen konstanten Leitwertabfall. Allerdings wird hier kein Minimum durchlaufen, sondern nur ein Punkt, bei dem der Leitwert einen annähernd konstanten Wert annimmt. Dieser Punkt liegt bei 1 bis 10 Sekunden und verschiebt sich auch leicht bei höheren Konzentrationen zu kürzeren Zeiten. Bei der Relaxation zeigt der Sensor aus der Charge 3 zuerst einen konstanten Leitwertanstieg bis zu etwa 1 Sekunde. Ab da an wird die Steigung viel kleiner und geht fast gegen Null. Am Ende bei etwa 10 bis 100 Sekunden steigt der Leitwert wieder sehr stark an. Dieser Anstieg wird bei höheren Konzentrationen größer und der Punkt verschiebt sich leicht zu längeren Zeiten. Der Sensor der Charge 4 zeigt auch am Anfang einen konstanten Leitwertanstieg bis zu etwa einer Sekunde. Ab da nimmt der Leitwert auch einen fast konstanten Wert an. Ab etwa 10 bis 100 Sekunden erkennt man sehr schwach einen weiteren Punkt, bei dem der Leitwert wieder stärker ansteigt. Dieser Punkt ist bei höheren Konzentrationen ausgeprägter.

Auch die porösen Wolframtrioxidsensoren unterscheiden sich bei Angebot von 2,3,5-Trimethylpyrazin etwas mehr von einander. Bei der Polarisation zeigen beide Sensoren einen konstanten Leitwertanstieg. Dieser Anstieg ist fast unabhängig von der Höhe der Konzentration. Der Sensor aus der Charge 3 zeigt hier zusätzlich bei 10 bis 100 Sekunden einen Punkt, bei dem der Leitwert plötzlich stark zunimmt. Dieser Anstieg ist bei höheren Konzentrationen steiler und verschiebt sich deutlich zu kleineren Zeiten. Bei der Relaxation fallen bei beiden Sensoren die Leitwerte erst schwach ab, dann stärker bis zu einem deutlichen Minimum. Dieses Minimum wird bei höheren Konzentrationen unwesentlich größer und verschiebt sich sehr leicht zu kürzeren Zeiten.

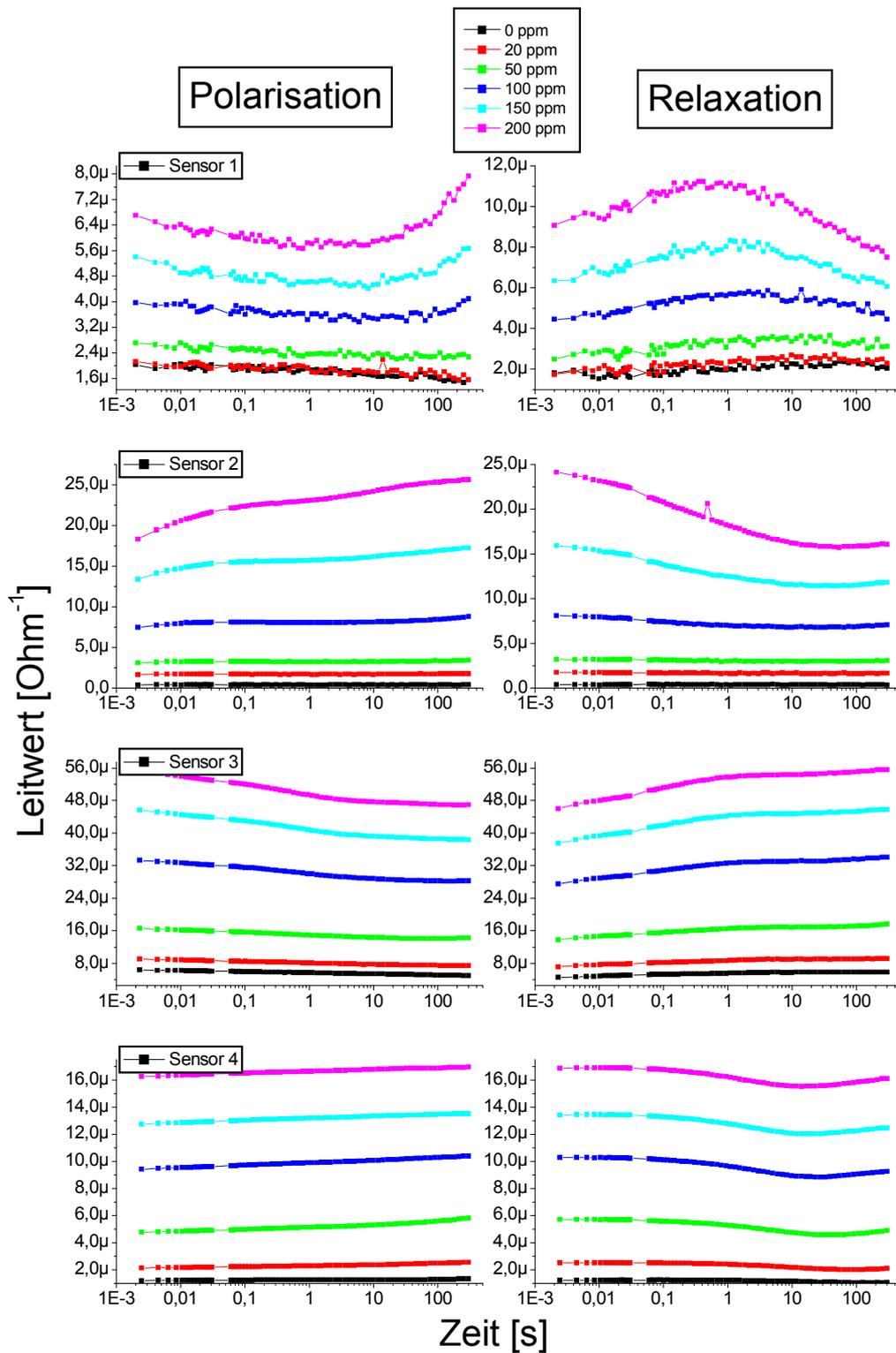


Abb. 5. 33: Messungen mit verschiedenen Konzentrationen 2,3,5-Trimethylpyrazin mit Sensoren aus der Charge 4; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 34 und Abb. 5. 35 zeigen die Messergebnisse bei Angebot von verschiedenen Konzentrationen Octanal. Die Messungen mit Octanal erwiesen sich sehr schwierig. Zum einen war die Reinigung des Edelstahlbehälters (s. Kapitel 4.4.4) mit erheblichem Aufwand verbunden. Trotz mehrfachem Spülen, Einweichen und Ausheizen sowie Behandlung mit Ozon konnte der Edelstahlbehälter nicht vollständig vom Octanal gereinigt werden. Es blieb immer ein deutlicher charakteristischer Geruch von Octanal zurück. Zum anderen zeigten, nur bei Messungen mit Octanal, die Leitwerte sehr ungewöhnliche Kurvenverläufe. So fingen die Leitwerte bei größeren Zeiten plötzlich an zu stark zu schwingen (s. z.B. Abb. 5. 40) oder, wie in Abb. 5. 34 zu sehen, zeigen drei Sensoren plötzlich ein Abknicken des Leitwertes. Dieses Abknicken des Leitwertes kommt durch eine starke Veränderung des Leitwertverlaufs im Zyklus während des Gasangebots. Nach der Mittelung sehen dann die Kurven entsprechend aus. Diese Effekte traten auch bei Messungen im Glaskolben bei Angebot von Octanal auf.

Die unporösen Zinndioxidsensoren zeigen bei Angebot von Octanal ein sehr ähnliches Verhalten. Bei beiden Sensoren fällt der Leitwert in der Polarisation erst ab bis zu einem Minimum bei 0,01 bis 1 Sekunden, dann steigt er wieder stark an bis zu einem Wendepunkt bei etwa 10 bis 100 Sekunden. Dieses Verhalten ist bei höheren Konzentrationen wesentlich deutlicher ausgeprägt. Zudem verschiebt sich das Minimum zu kleineren Zeiten. Bei der Relaxation verhalten sich beide Sensoren genau umgekehrt als bei der Polarisation. Hier steigt der Leitwert erst an bis zu einem Maximum bei etwa 0,1 Sekunden. Danach fällt der Leitwert stark ab bis zu einem Wendepunkt bei etwa 10 bis 100 Sekunden. Auch hier ist dieses Verhalten deutlicher ausgeprägt bei höheren Konzentrationen und das Leitwertmaximum verschiebt sich leicht zu größeren Zeiten.

Die Ergebnisse bei den porösen Zinndioxidsensoren sind nicht sehr zufrieden stellend. Der Leitwert bei dem Sensor aus der Charge 4 ist hier aus dem Messbereich gelaufen und der Leitwert des Sensors aus der Charge 3 zeigt einen ungewöhnlichen Knick im Kurvenverlauf (siehe auch oben). Die Charakteristiken der beiden Sensoren bei der Relaxation sehen sich allerdings sehr ähnlich. Der Leitwert fällt hier erst schwach, dann ab etwa 0,1 Sekunden fällt er stärker ab bis zu einem Minimum bei 1 bis 100 Sekunden. Dieses Verhalten ist bei höheren Konzentrationen deutlicher ausgeprägt und das Minimum verschiebt sich leicht zu größeren Zeiten. Die Relaxationsphase kann bei dem Sensor aus der Charge 4 nicht komplett beschrieben werden, da der Leitwert schon bei

einer Konzentration von 150 ppm Octanal in den Messbereichsanschlag läuft. Bei

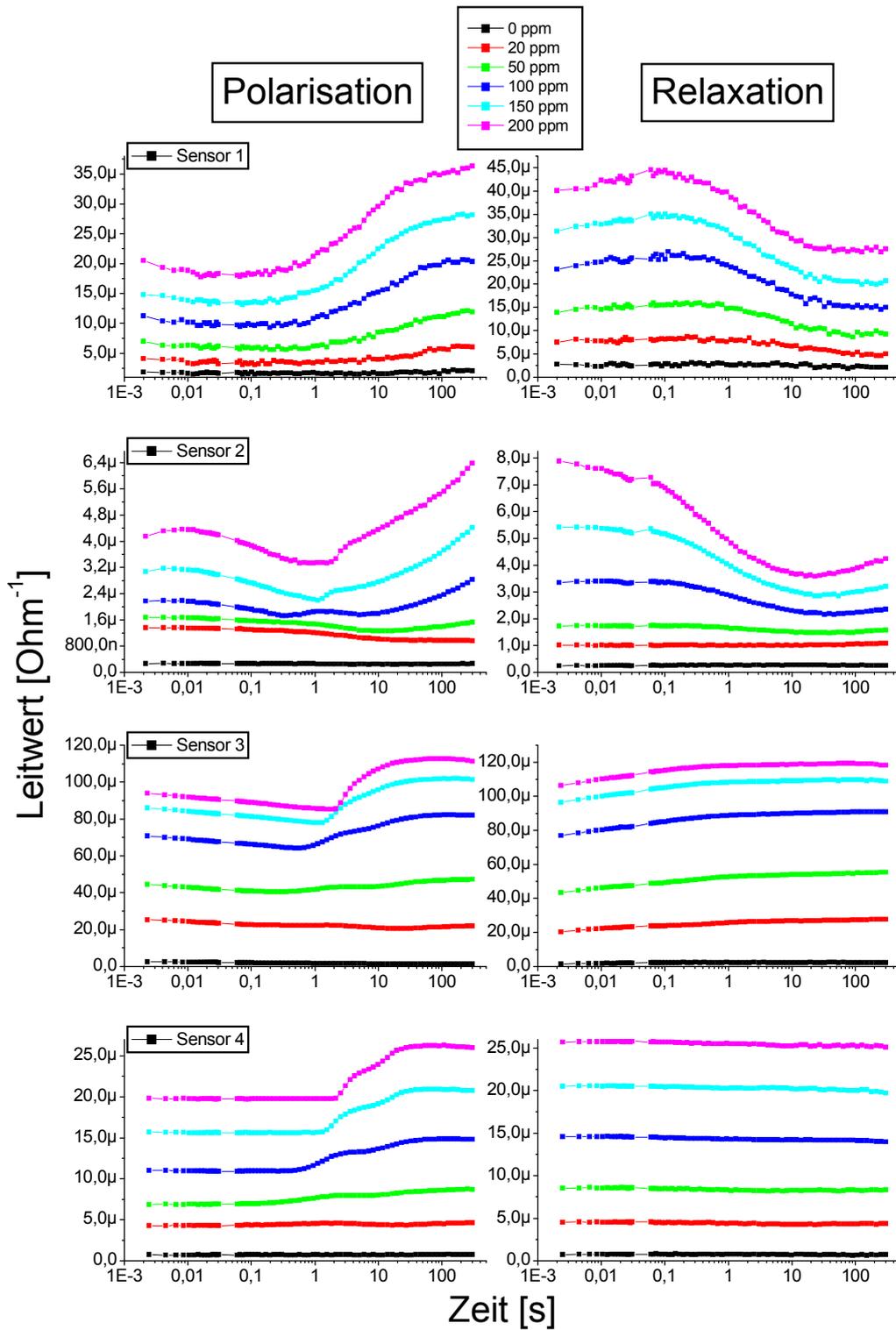


Abb. 5. 34: Messungen mit verschiedenen Konzentrationen Octanal mit Sensoren aus der Charge 3; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

100 ppm zeigt der Leitwert erst einen Anstieg bis zu 0,01 bis 0,1 Sekunden. Von da verläuft der Leitwert konstant bis zu einem Punkt bei etwa 1 Sekunde. Von dort steigt der Leitwert wieder konstant an. Der Leitwert des Sensors aus der Charge 3 steigt bei der Polarisation erst an bis zu einem Maximum bei 0,01 Sekunden, dann fällt er ab bis zu einem Minimum bei 1 bis 100 Sekunden. Danach steigt der Leitwert wieder stark an. Dazwischen befindet sich bei hohen Konzentrationen der oben erwähnte Knick im Kurvenverlauf. Auch hier wird bei höheren Konzentrationen dieses Verhalten ausgeprägter.

Dieser ungewöhnliche Knick in der Leitwertkurve tritt auch bei der Polarisation des unporösen Wolframtrioxidsensors aus der Charge 3 auf. Zuerst fällt hier der Leitwert konstant ab. Bei Konzentrationen größer 50 ppm tritt dann bei etwa 1 bis 10 Sekunden ein ungewöhnlich starker fast un stetiger Anstieg des Leitwertes auf. Bis zum Ende fällt die Steigung des Leitwertes dann wieder ab. Bei höheren Konzentrationen ist der Knick stärker und er verschiebt sich zu längeren Zeiten. Bei dem unporösen Wolframtrioxidsensor aus der Charge 4 fällt der Leitwert bei der Polarisation auch erst konstant ab bis zu einem Punkt bei etwa 2 Sekunden. Ab hier verläuft der Leitwert dann konstant bis zum Ende. Bei höheren Octanalkonzentrationen wird der erste Leitwertabfall leicht steiler. Bei der Relaxation ähneln sich die beiden Sensoren sehr. Zuerst steigt der Leitwert konstant bis zu einem Punkt bei 0,1 bis 1 Sekunde. Ab da verläuft der Leitwert dann konstant weiter. Bei höheren Konzentrationen wird auch hier der anfängliche Leitwertanstieg sehr leicht steiler. Zudem fällt der Leitwert bei den höchsten Konzentrationen fast am Ende des Zyklus wieder leicht ab.

Auch bei dem porösen Wolframtrioxidsensor aus der Charge 3 ist der fast un stetige und ungewöhnliche Leitwertanstieg in der Polarisation zu erkennen. Der gesamte Leitwertverlauf in der Polarisation ähnelt hier sehr dem Leitwertverlauf des unporösen Wolframtrioxidsensors aus der Charge 3. Nur dass der Leitwert hier am Anfang konstant verläuft und nach dem starken Abknicken im Leitwertanstieg noch ein Wendepunkt bei etwa 10 Sekunden vorliegt. Der Leitwert des porösen Wolframtrioxidsensor aus der Charge 4 verläuft in der Polarisationsphase fast konstant. Bei höheren Konzentrationen erkennt man bei etwa 1 bis 10 Sekunden einen leichten Leitwertanstieg, der bei höheren Konzentrationen zunimmt. Bei der Relaxation ähneln sich wieder die beiden Leitwertverläufe der porösen Wolframtrioxidsensoren. Zuerst verläuft der Leitwert konstant bis zu etwa 0,1 Sekunden. Ab da fällt der Leitwert bei höheren Konzentrationen leicht ab. Bei dem Sensor aus der Charge 4 erkennt man

zudem bei mittleren Konzentrationen bei etwa 10 Sekunden einen Punkt, bei dem der Leitwert wieder leicht zunimmt.

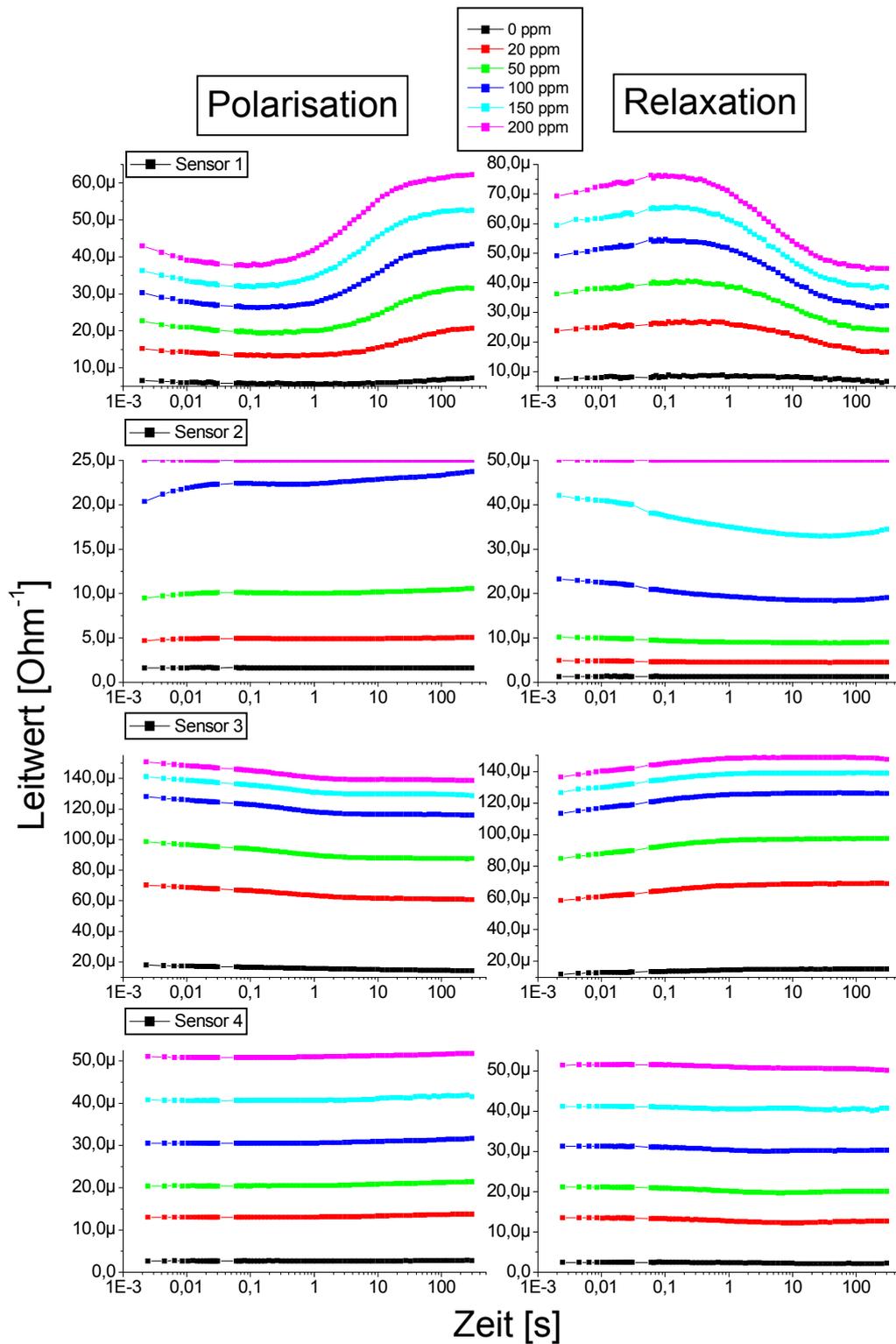


Abb. 5. 35: Messungen mit verschiedenen Konzentrationen Octanal mit Sensoren aus der Charge 4; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die folgenden Abbildungen zeigen Messergebnisse mit jeweils 200 ppm Methylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin und Octanal bei 30 %, 50 % und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit. Der Sensor Heizer wurde hierzu bei 4 V betrieben.

Die Abb. 5. 36 und Abb. 5. 37 zeigen die Ergebnisse bei Angebot von Methylpyrazin. Vergleicht man die Leitwertverläufe hier bei 30 % relativer Luftfeuchtigkeit und die Leitwertverläufe von oben (Abb. 5. 30 und Abb. 5. 31) bei einer Konzentration von 200 ppm Methylpyrazin, so erkennt man eine nahezu eindeutige Übereinstimmung und somit gute Reproduzierbarkeit der Messungen. Aus diesem Grund wird auch der charakteristische Kurvenverlauf hier nicht mehr erläutert.

Bei allen vier Zinndioxidsensoren ist jeweils der gesamte Leitwert höher bei höheren Luftfeuchtigkeiten. Deutlich tiefer im Leitwert liegt hier immer die Kurve bei 30 % relativer Luftfeuchtigkeit. Das Minimum bei der Polarisation bei den unporösen Sensoren verschiebt sich sehr leicht zu längeren Zeiten bei höheren Luftfeuchtigkeiten und das Maximum bei der Relaxation verschiebt sich sehr leicht zu kürzeren Zeiten bei höheren Luftfeuchtigkeiten. Die porösen Zinndioxidsensoren verschieben ihren Leitwert hauptsächlich parallel nach oben. Bei der Polarisationsphase des Sensors aus der Charge 3 erkennt man eine leichte Verschiebung des Maximums zu kürzeren Zeiten und einen Anstieg des Leitwertes am Ende der Polarisation bei höheren Luftfeuchtigkeiten.

Die vier Wolframtrioxidsensoren zeigen bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten kaum eine Veränderung ihres charakteristischen Leitwertverlaufes. Der poröse Wolframtrioxidensensor aus der Charge 4 zeigt bei der Polarisation eine leichte Zunahme der Steigung des Leitwertes bei höheren Luftfeuchtigkeiten. Im Allgemeinen erkennt man ein umgekehrtes Verhalten der unporösen von den porösen Wolframtrioxidsensoren bei der Abhängigkeit des absoluten Leitwertes von der Luftfeuchtigkeit. Bei den unporösen Wolframtrioxidsensoren ist der Leitwert bei der niedrigsten Luftfeuchtigkeit am größten und bei den porösen Sensoren ist der Leitwert bei der höchsten Luftfeuchtigkeit am größten. Dies liegt mit sehr großer Wahrscheinlichkeit daran, dass die unporösen Wolframtrioxidsensoren eine sehr lange Zeit benötigen bis sie eingelaufen sind. In der gesamten Messung (nicht abgebildet) erkennt man jeweils bei Luftfeuchtigkeitswechsel einen sofortigen Leitwertanstieg und dann einen sehr langsamen Leitwertabfall. Dies erklärt insbesondere, dass die Kurve bei 30 % relativer Luftfeuchtigkeit am höchsten liegt. Zudem erkennt man bei der Polarisationsphase des porösen Wolframtrioxidsensors aus der Charge 3 eine

Schwingung am Ende des Zyklus. Diese Schwingung stammt sehr wahrscheinlich von der Messelektronik.

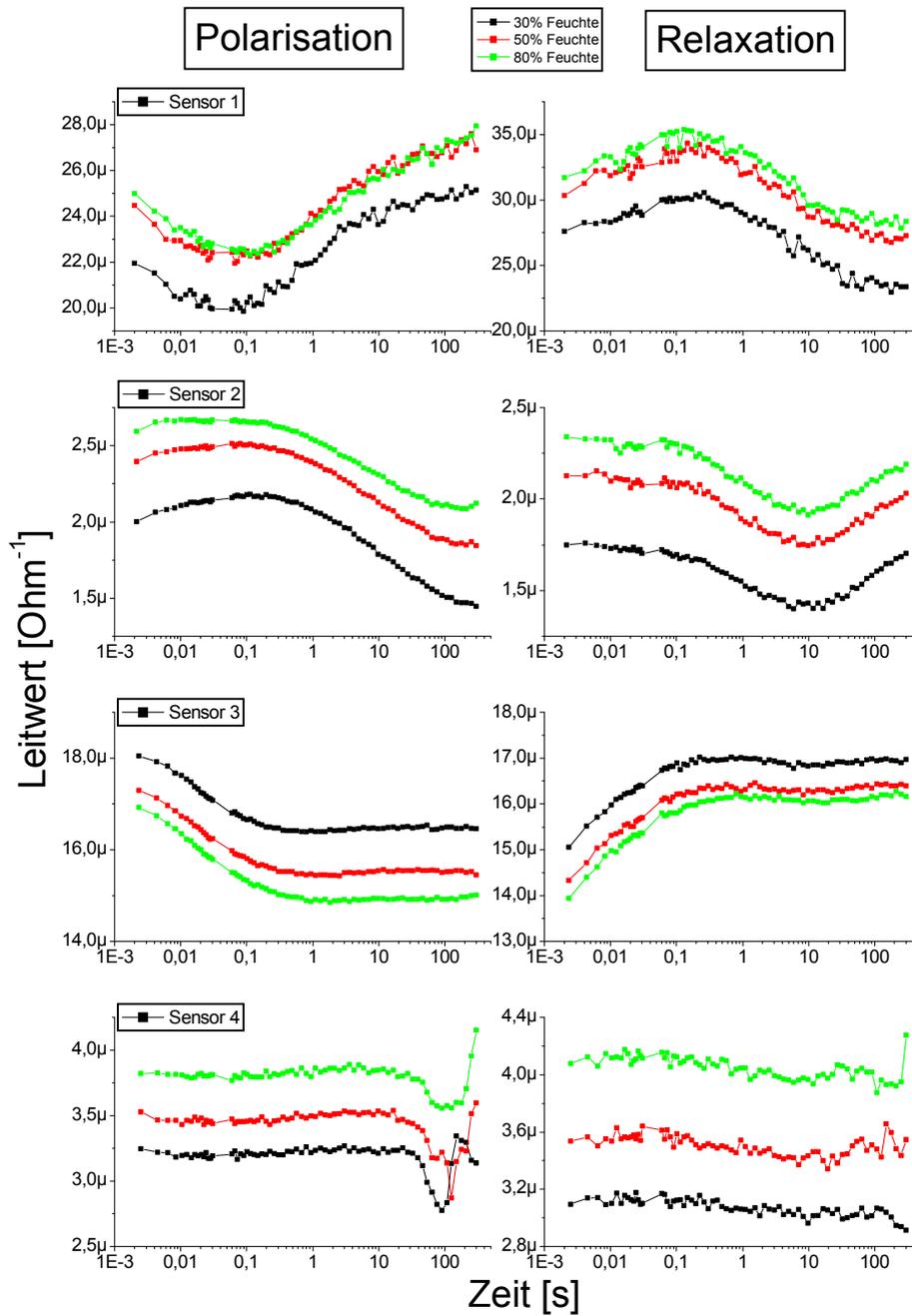


Abb. 5. 36: Messungen mit verschiedenen Luftfeuchtigkeiten mit Methylpyrazin und Sensoren aus der Charge 3; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

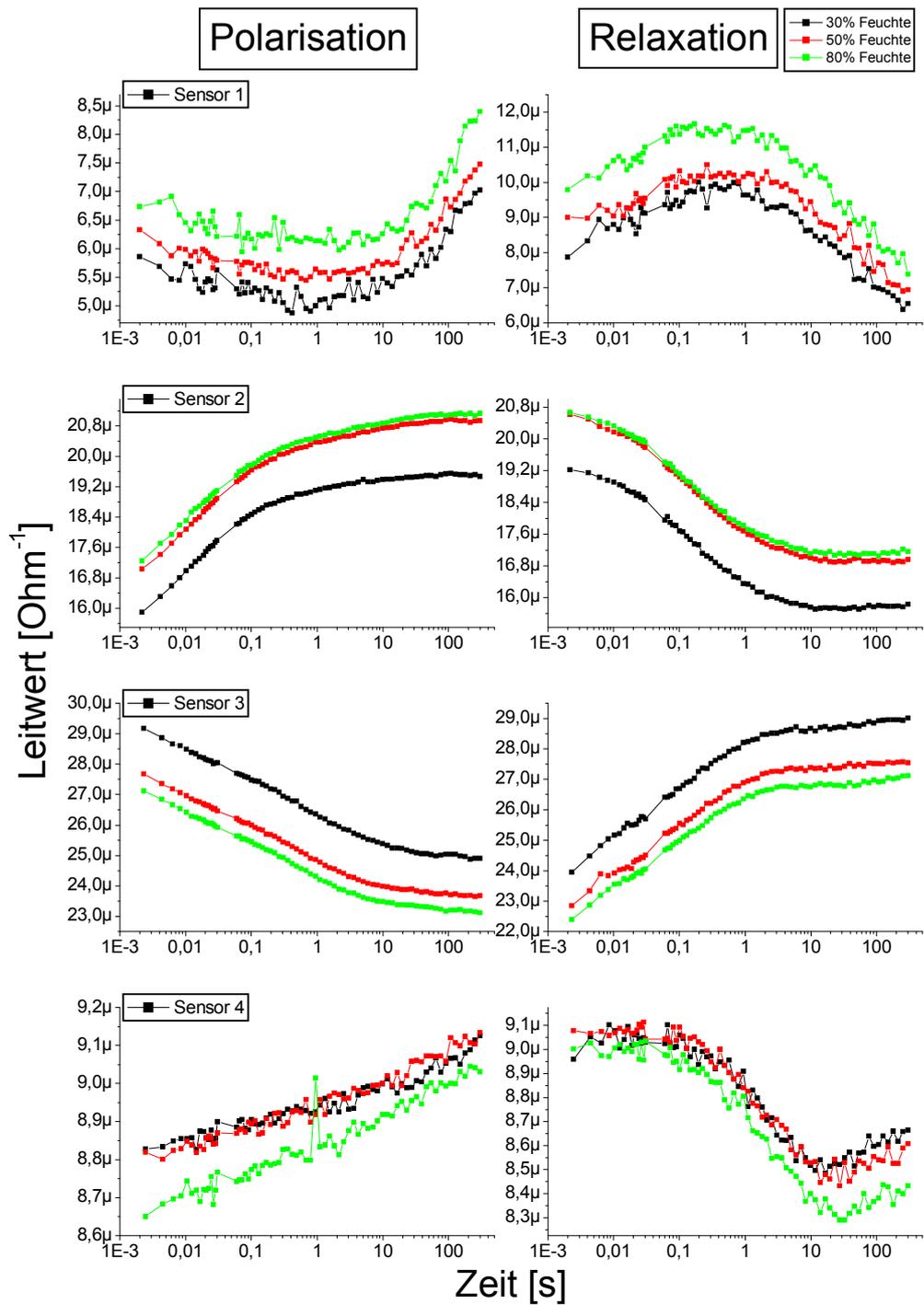


Abb. 5. 37: Messungen mit verschiedenen Luftfeuchtigkeiten mit Methylpyrazin und Sensoren aus der Charge 4; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 38 und Abb. 5. 39 zeigen die Messergebnisse bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten bei Angebot von 2,3,5-Trimethylpyrazin. Auch hier zeigen die Leitwertverläufe eine gute Übereinstimmung mit den Messungen von verschiedenen Konzentrationen 2,3,5-Trimethylpyrazin (Abb. 5. 32 und Abb. 5. 33). Unterschiede gibt es bei der Polarisation der Wolframtrioxidsensoren aus der Charge 3. Die Kurvenverläufe hier gleichen eher den Kurven bei etwa 100 ppm 2,3,5-Trimethylpyrazin.

Die unporösen Zinndioxidsensoren zeigen bei der Polarisation und bei der Relaxation annähernd keine unterschiedliche Reaktion bei variierender Luftfeuchtigkeit. Man erkennt einen sehr leichten Trend zu allgemein höheren Leitwerten bei höherer Luftfeuchtigkeit.

Bei den porösen Zinndioxidsensoren verschieben sich die Leitwertkurven hauptsächlich parallel nach oben oder nach unten. Dass der Leitwert bei dem Sensor aus der Charge 4 bei 30 % Luftfeuchtigkeit so hoch ist, liegt hier, genau wie oben beschrieben, daran dass das Einlaufverhalten hier besonders lange dauert und das Sensorsignal deshalb noch nicht eingelaufen ist. Das gleiche Verhalten ist auch bei den beiden Wolframtrioxidsensoren aus der Charge 4 zu erkennen. Der unporöse Wolframtrioxidsensor aus der Charge 3 zeigt kaum eine unterschiedliche Reaktion auf verschiedene Luftfeuchtigkeiten. Der poröse Wolframtrioxidsensor aus der Charge 3 zeigt in der Polarisation und in der Relaxation eine leicht größere Steigung bei höherer Luftfeuchtigkeit.

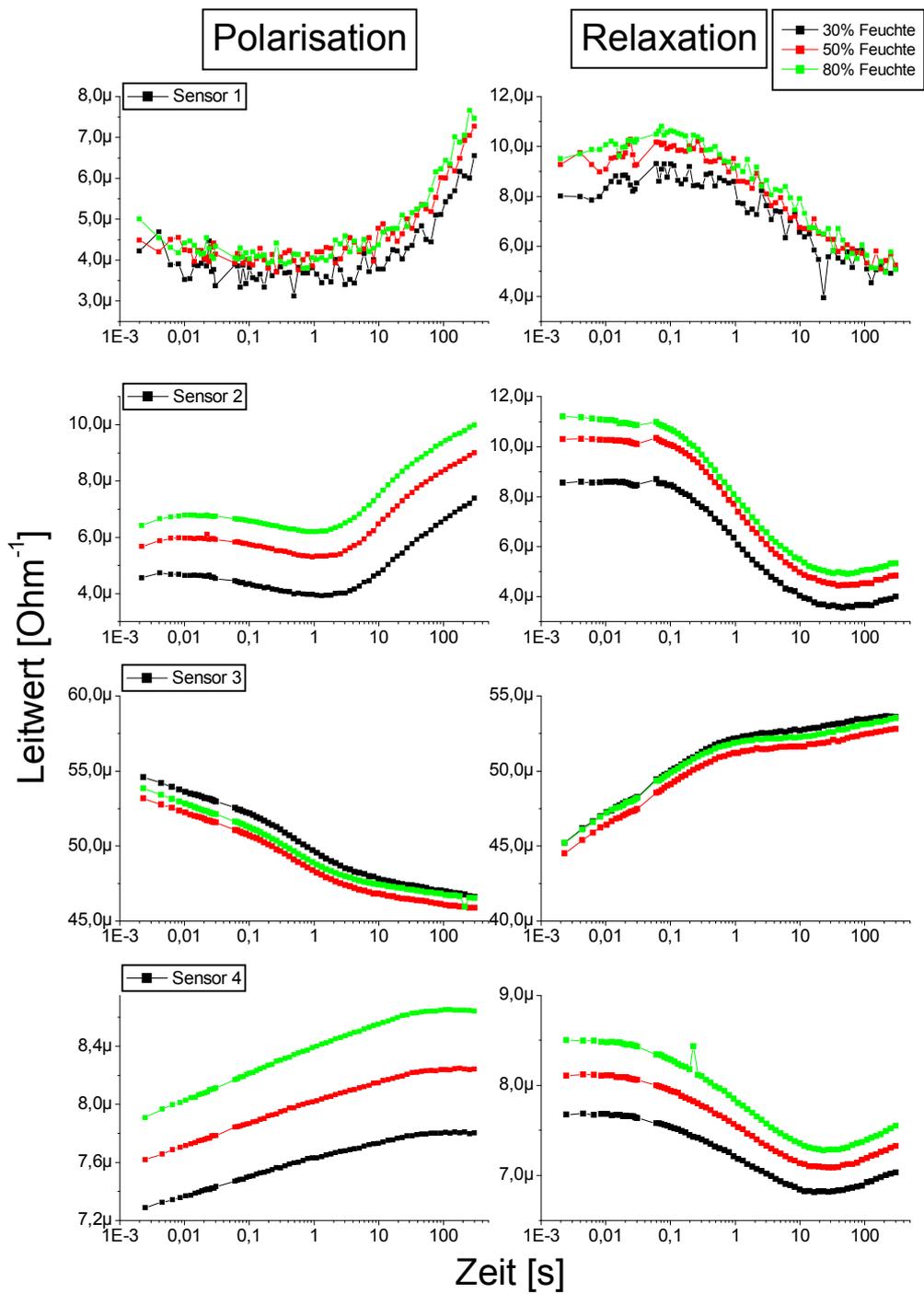


Abb. 5. 38: Messungen mit verschiedenen Luftfeuchtigkeiten mit 2,3,5-Trimethylpyrazin und Sensoren aus der Charge 3; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

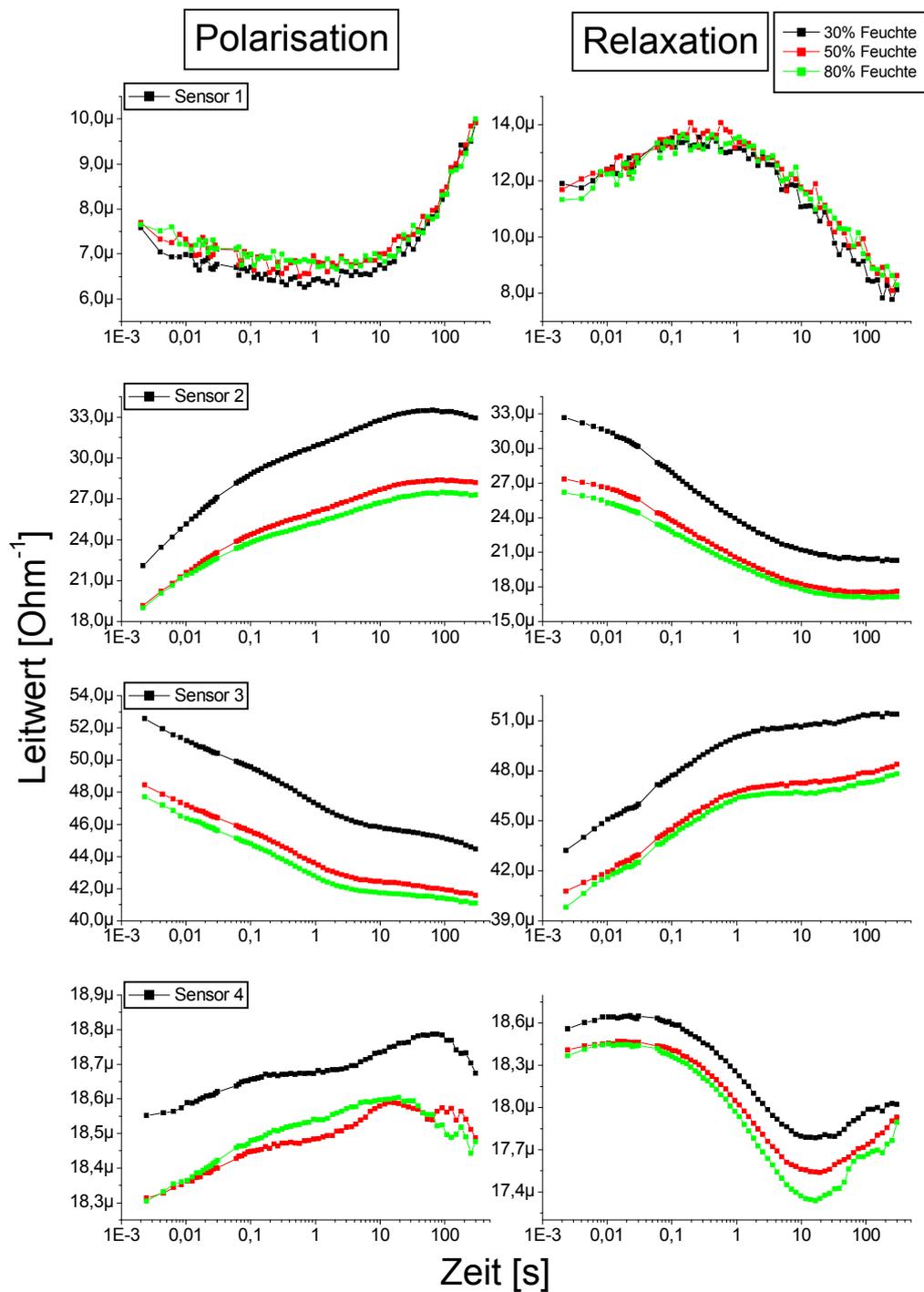


Abb. 5. 39: Messungen mit verschiedenen Luftfeuchtigkeiten mit 2,3,5-Trimethylpyrazin und Sensoren aus der Charge 4; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 40 und Abb. 5. 41 zeigen die Messergebnisse bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten bei Angebot von Octanal. Die Messungen hier ähneln sich sehr untereinander. Im Gegensatz beim Vergleich zu den Konzentrationsvariationen bei den Sensoren der Charge 3. Hier erkennt man zum Teil deutliche Unterschiede, welche zum größten Teil dem ungewöhnlichen Abknicken des Leitwertverlaufes bei diesen Ergebnissen zu zuschreiben sind. Zudem zeigen hier sämtliche Sensoren eine sehr lange Einlaufzeit. Aus diesem Grund ist hier der Leitwertverlauf häufig bei kleineren Luftfeuchtigkeiten höher als bei größeren.

Bei den beiden unporösen Zinndioxidensoren verschiebt sich das Minimum in der Polarisation leicht zu kleineren Zeiten bei höheren Luftfeuchtigkeiten.

Die Messergebnisse des porösen Zinndioxidensors aus der Charge 4 liegen leider alle außerhalb des Messbereiches. Der poröse Zinndioxidensor aus der Charge 3 zeigt bei der Polarisation einen komplexeren Leitwertverlauf. Zuerst steigt der Leitwert an bis zu einem Maximum bei etwa 0,01 Sekunden dann fällt der Leitwert wieder bis zu einem Minimum bei etwa 0,1 bis 1 Sekunde. Dieses erste Maximum und das zweite Minimum werden bei 50 % und 80 % Luftfeuchtigkeit deutlich kleiner und verschieben sich zu kürzeren Zeiten. Bei 50 % und 80 % Luftfeuchtigkeit entsteht zudem ein zweites Maximum im Leitwertverlauf bei 1 bis 10 Sekunden. Bei der Relaxation erkennt man eine kleinere Steigung am Anfang des Leitwertverlaufes bei 30 % Luftfeuchtigkeit.

Die Charakteristik des Leitwertverlaufes des unporösen Wolframtrioxidensors bleibt bei Angebot von Octanal bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten annähernd unverändert. Hier verschiebt sich die Leitwertkurve nur parallel nach unten oder nach oben.

Die porösen Wolframtrioxidensoren zeigen hier kaum eine Veränderung in ihrem Leitwertverlauf. Der Leitwert bleibt auf einem fast konstanten Wert und verschiebt sich nur parallel nach unten oder oben bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten. Auch hier erkennt man, wie oben, wieder am Ende der Polarisation und der Relaxation ein Schwingen des Leitwertes.

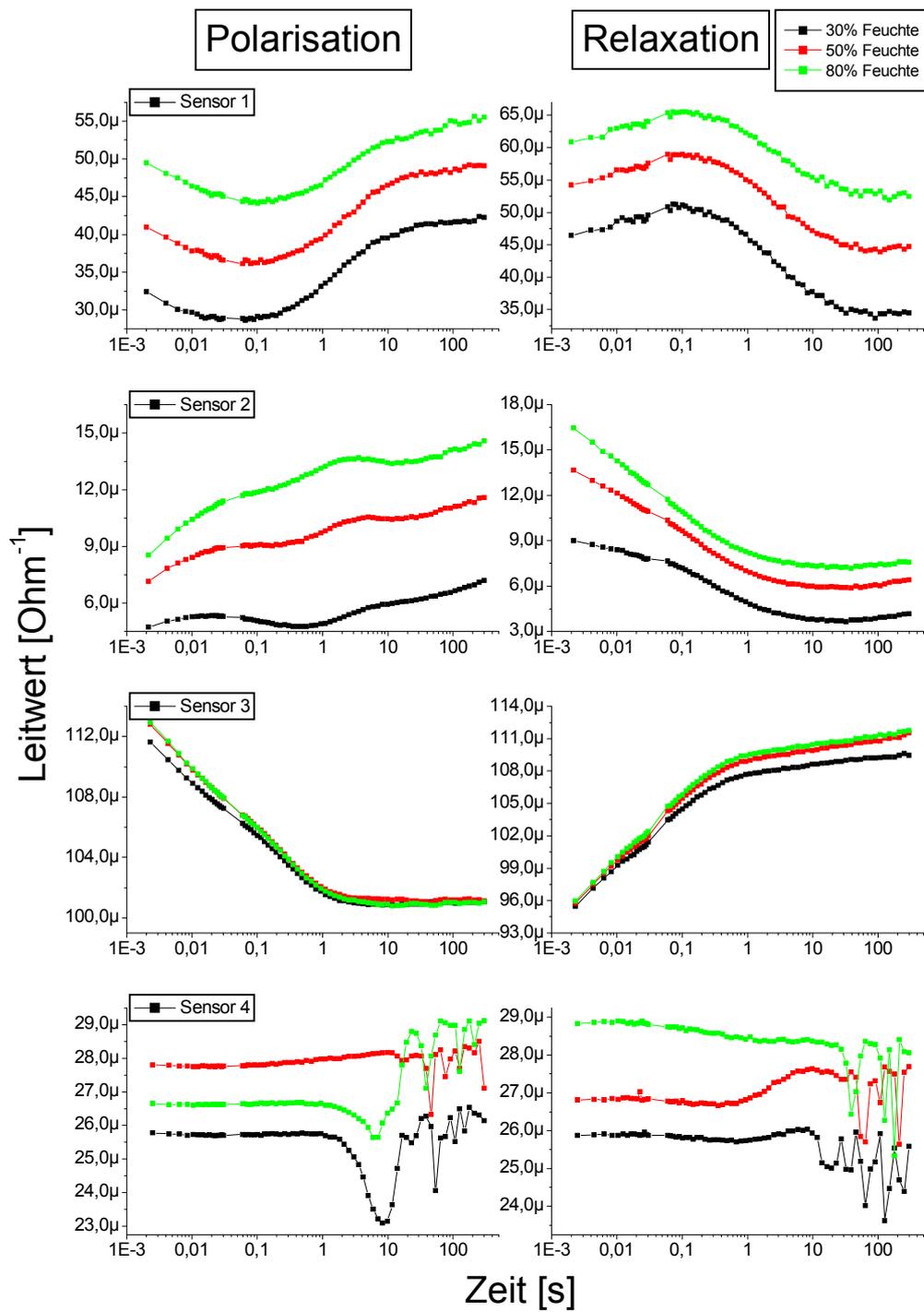


Abb. 5. 40: Messungen mit verschiedenen Luftfeuchtigkeiten mit Octanal und Sensoren aus der Charge 3; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

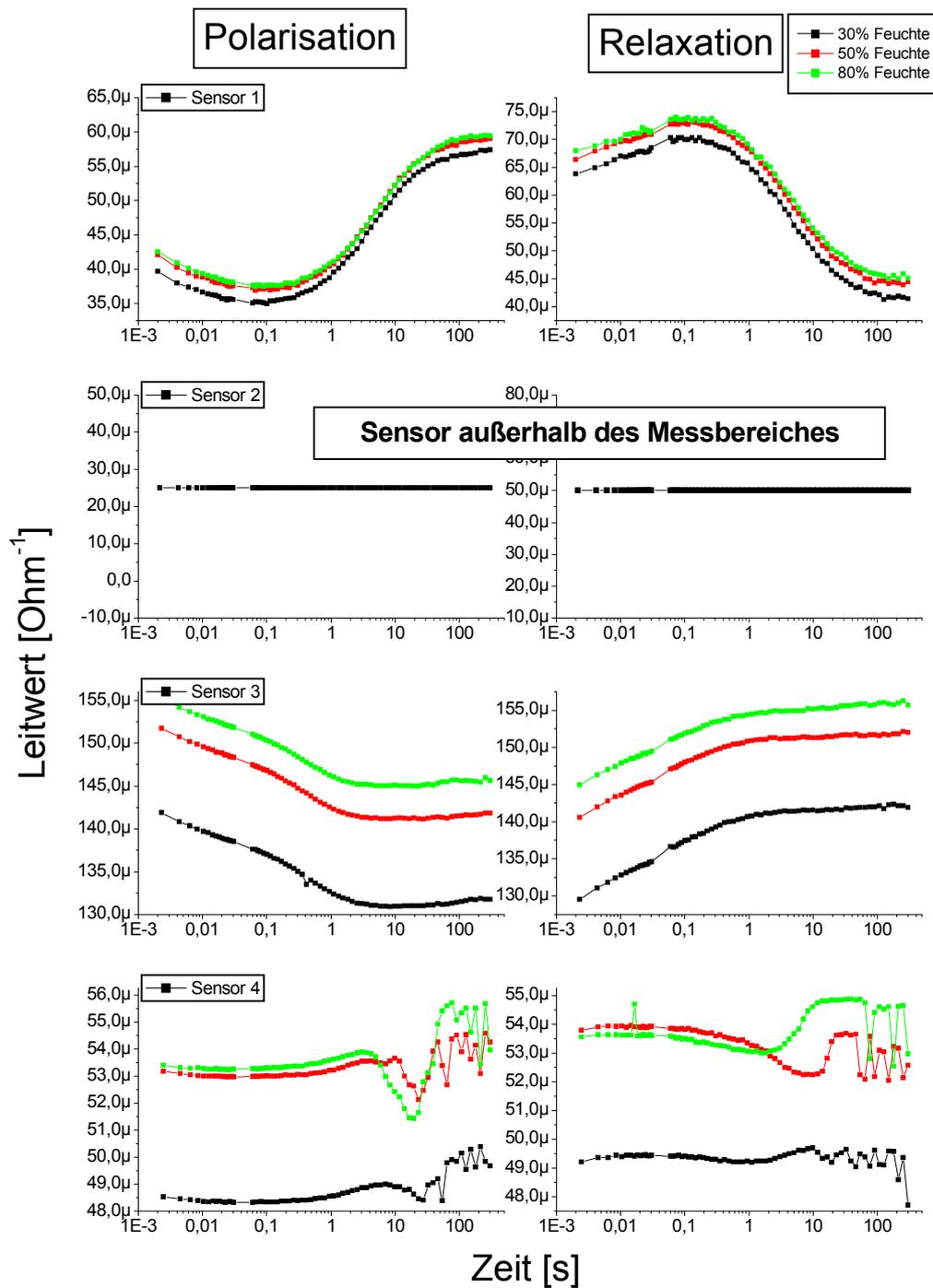


Abb. 5. 41: Messungen mit verschiedenen Luftfeuchtigkeiten mit Octanal und Sensoren aus der Charge 4; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die zwei Abb. 5. 42 und Abb. 5. 43 zeigen Messergebnisse bei verschiedenen Konzentrationen Methylpyrazin mit den Sensoren aus der Charge 4 bei jeweils einer Spannung von 3 V und 2 V am Sensorheizer. Bei den folgenden Beschreibungen wird zusätzlich noch die Messung bei 4 V Heizerspannung (s. Abb. 5. 31) mit einbezogen.

Bei dem unporösen Zinndioxidsensor erkennt man ein Verschieben des Leitwertminimums bei der Polarisierung in Richtung größerer Zeiten und auch ein Verschieben des Leitwertmaximums in der Relaxation in Richtung größerer Zeiten bei Verringerung der Spannung am Sensorheizer.

Der poröse Zinndioxidsensor zeigt bei 3 V Heizerspannung einen sehr ähnlichen Leitwertverlauf wie bei 4 V. Bei 2 V Heizerspannung hingegen verändert sich dieser Verlauf. Der Leitwert steigt hier in der Polarisierung erst an bis zu einem Maximum bei etwa 0,01 bis 0,1 Sekunden, dann fällt er wieder bis zu einem Minimum bei 10 bis 100 Sekunden. Dieses Maximum und Minimum verschieben sich leicht zu kleineren Zeiten bei höheren Methylpyrazinkonzentrationen. Bei der Relaxation steigt der Leitwert an bis zu einem Maximum bei 0,1 bis 1 Sekunde, dann fällt er wieder ab bis zum Ende des Zyklus. Bei höheren Konzentrationen entsteht ein flaches Minimum am Ende des Zyklus.

Bei dem unporösen Wolframtrioxidsensor verschiebt sich bei kleineren Heizerspannungen bei der Polarisierung der Punkt, bei dem der Leitwert einen konstanten Wert annimmt, und wird bei 3 V Heizerspannung bei höheren Konzentrationen sogar zum Leitwertminimum. Bei 2 V Heizerspannung erkennt man das Leitwertminimum auch schon bei niedrigeren Konzentrationen. Bei der Relaxation erkennt man einen größeren Leitwertanstieg bei niedrigen Heizerspannungen. Zudem entsteht ein flaches Leitwertmaximum am Ende des Zyklus bei 2 V Heizerspannung und höheren Konzentrationen.

Der poröse Wolframtrioxidsensor zeigt bei 4 V Heizerspannung einen Leitwertanstieg in der Polarisierung, einen annähernd konstanten Wert bei 3 V Heizerspannung und einen Leitwertabfall bei 2 V Heizerspannung. Bei der Relaxation erkennt man ein ähnliches Verhalten. Bei 4 V Heizerspannung zeigt der Leitwertverlauf einen Abfall mit einem Minimum bei etwa 10 bis 100 Sekunden. Bei 3 V Heizerspannung erkennt man einen fast konstanten Leitwert mit einem flachen Maximum bei etwa 1 Sekunde. Bei 2 V Heizerspannung erkennt man ein umgekehrtes Verhalten als bei 4 V Heizerspannung. Hier steigt der Leitwert an bis zu einem Maximum bei etwa 10 bis 100 Sekunden.

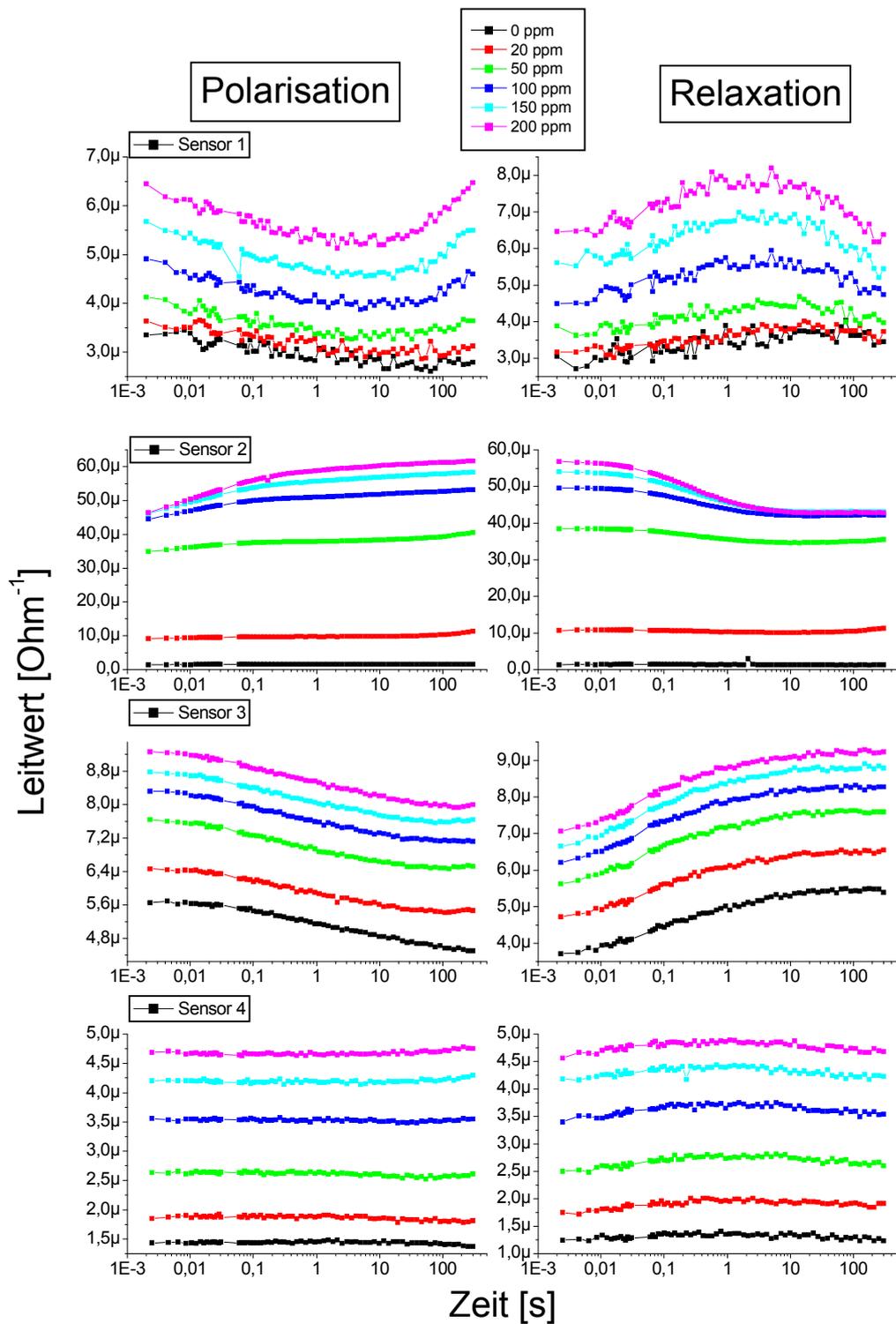


Abb. 5. 42: Messungen mit verschiedenen Konzentrationen von Methylpyrazin und Sensoren aus der Charge 4 bei 3 V Heizerspannung; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

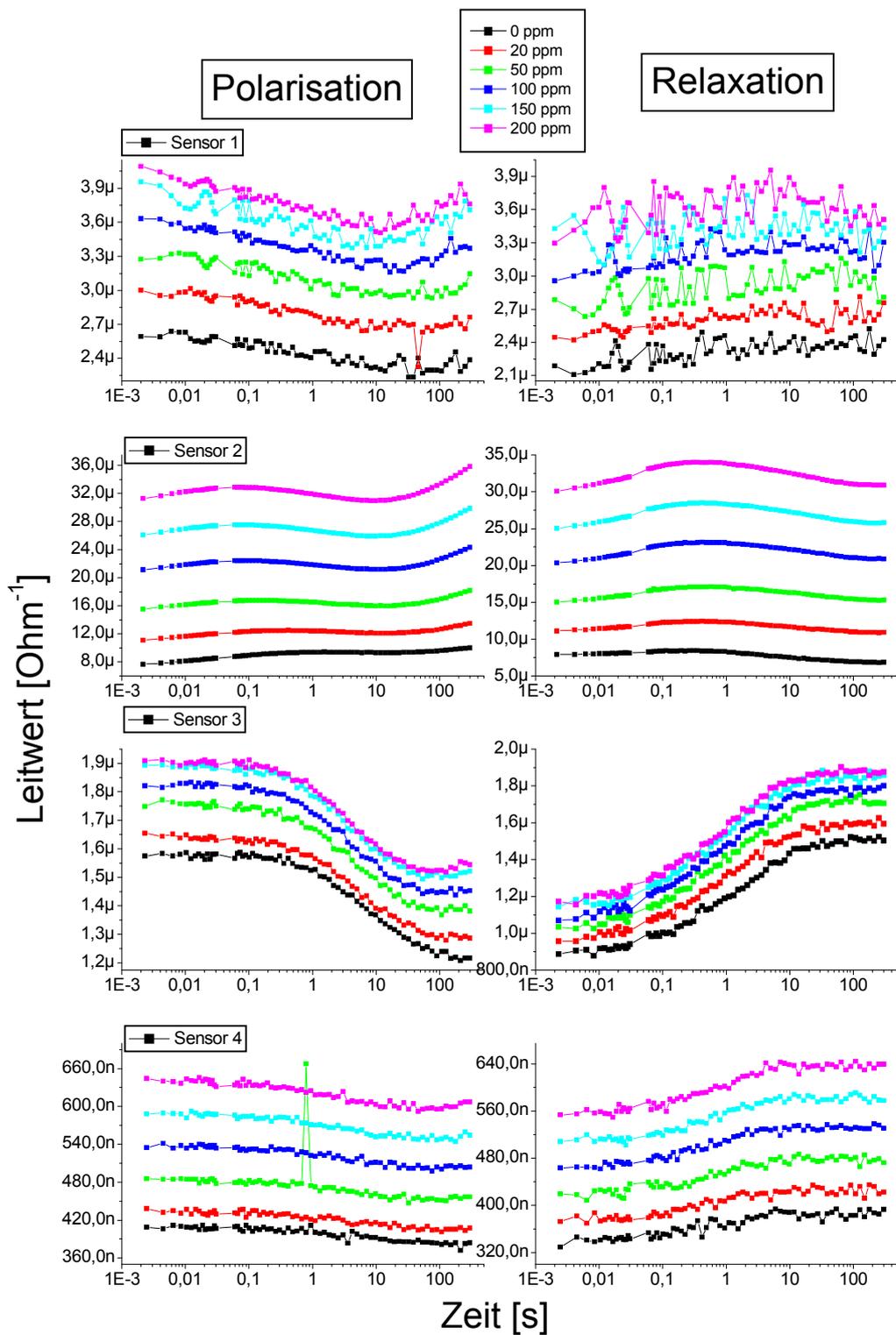


Abb. 5. 43: Messungen mit verschiedenen Konzentrationen von Methylpyrazin und Sensoren aus der Charge 4 bei 2 V Heizerspannung; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

### 5.3.3 Auswertung mit der PCA (Principal Component Analysis)

Im Folgenden wurden die Messergebnisse aus dem Kapitel 5.3.2 mit der Methode der PCA (siehe Kapitel 3.5) analysiert. Hierzu wurde ein einfaches, am Institut für Angewandte Physik in Gießen geschriebenes Computerprogramm verwendet. Das Programm wurde in C++ geschrieben und wurde extra zur Analyse von zyklischen Signalen entwickelt. Mit diesem Programm können jeweils die Hauptkomponenten aus einer Messung bestimmt werden. Zudem kann man die generierten Hauptkomponenten auf die entsprechenden Messungen abbilden.

Zur ersten Analyse der Daten wurden einfach zwei Punkte aus einem Leitwertzyklus genommen und gegeneinander aufgetragen. Diese zwei Punkte wurden auch mit Hilfe eines am Institut für Angewandte Physik in Gießen geschriebenen Programms gefunden. Dieses Programm mit dem Namen INALO wurde auch in [Ski03] verwendet und wird in dieser Arbeit ausführlich beschrieben. Bei den Messungen aus Kapitel 5.3.2 ermöglicht es INALO zwei Punkte in einem Zyklus zu finden, welche eine möglichst gute Auftrennung der drei Substanzen zulassen. Die geeigneten charakteristischen Punkte (Merkmale) werden mit diesem Visualisierungstool explorativ gefunden.

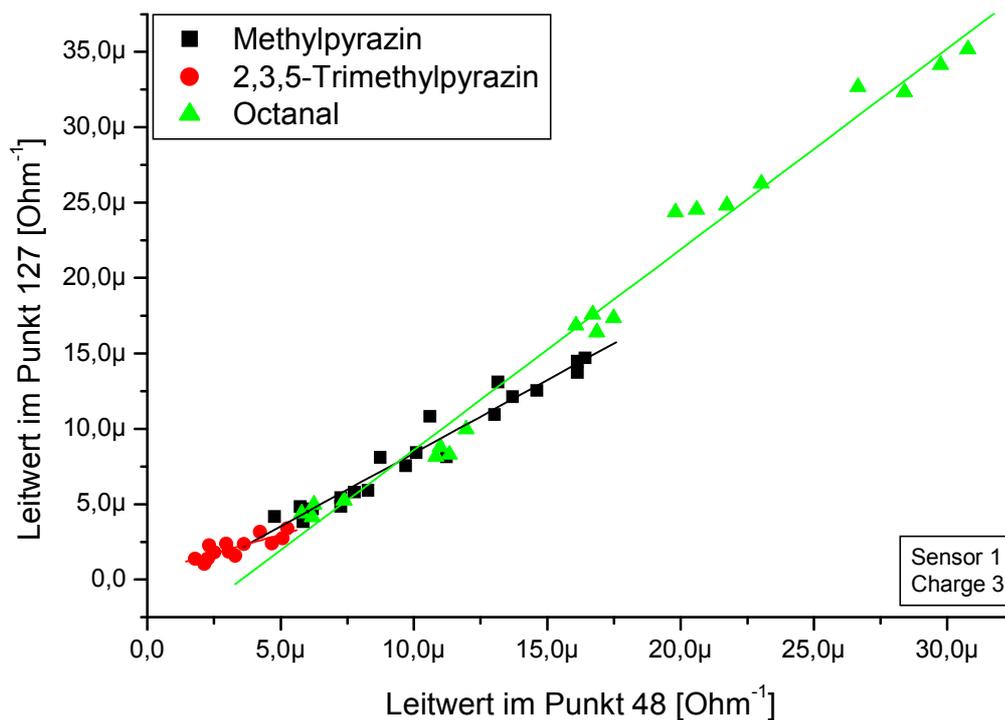


Abb. 5. 44: Phasenraum von den Messungen des Sensor 1 aus Charge 3 bei 4 V Heizerspannung; Sensor 1: Zinndioxid

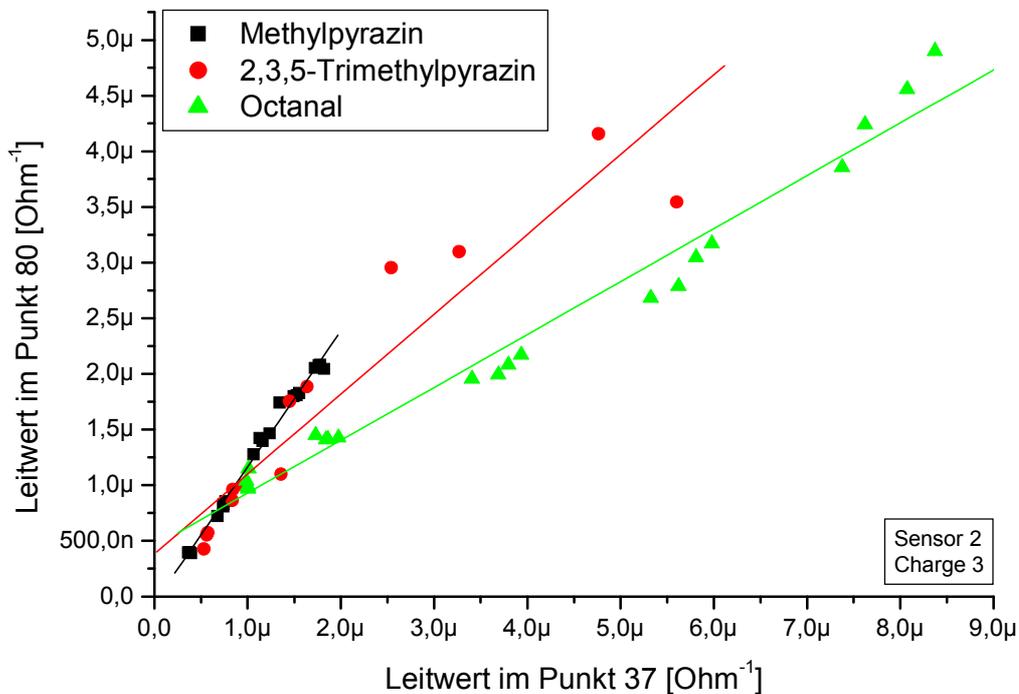


Abb. 5. 45: Phasenraum von den Messungen des Sensor 2 aus Charge 3 bei 4 V Heizerspannung; Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid

Die Abb. 5. 44 bis Abb. 5. 51 zeigen Auswertungen der Messungen aller Sensoren aus den Chargin 3 und 4 bei 4 V Heizerspannung (siehe Kapitel 5.3.2) mit dem Programm INALO. Dargestellt ist jeweils der Phasenraum mit den zwei Punkten, bei dem die Auftrennung der drei Substanzen: Methylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin und Octanal am besten erscheint. Die drei Substanzen wurden jeweils verschieden farblich markiert. Da jeweils vier Zyklen pro Konzentration verwendet wurden, erkennt man vier Punkte pro Konzentration. Leitwertzyklen, bei denen die Messwerte außerhalb des Messbereichs lagen, wurden nicht mit in die Auswertungen einbezogen. Auch bei der späteren Auswertung mit der PCA wurden diese Zyklen nicht mit einbezogen. Die durchgezogenen Linien durch die jeweiligen Substanzgruppen sind lineare Fits und sollen eine bessere mögliche Auftrennung der Substanzen zeigen. Da die angebotenen Konzentrationen sehr klein sind, kann hier ein annähernd linearer Verlauf des Leitwertes angenommen werden.

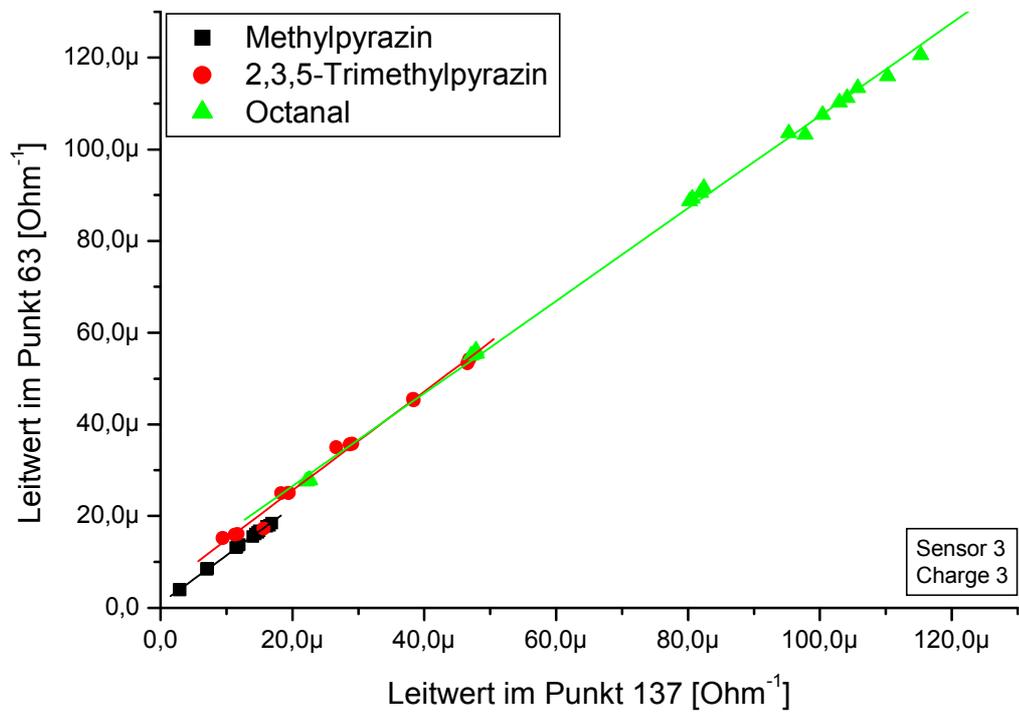


Abb. 5.46: Phasenraum von den Messungen des Sensor 3 aus Charge 3 bei 4 V Heizerspannung; Sensor 3: Wolframtrioxid

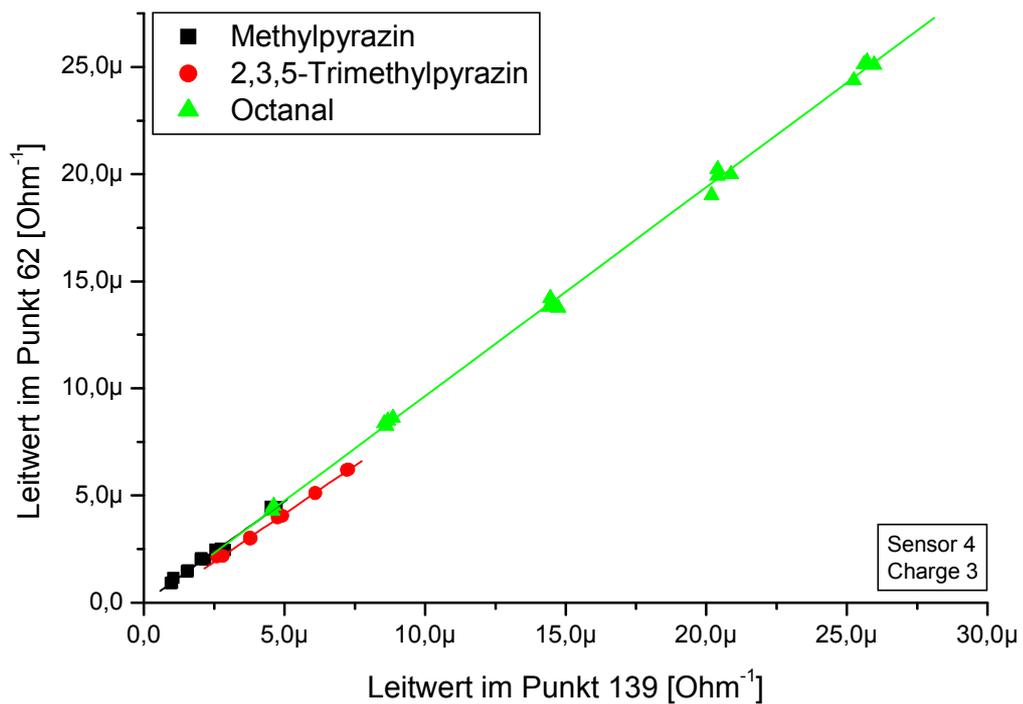


Abb. 5.47: Phasenraum von den Messungen des Sensor 4 aus Charge 3 bei 4 V Heizerspannung; Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

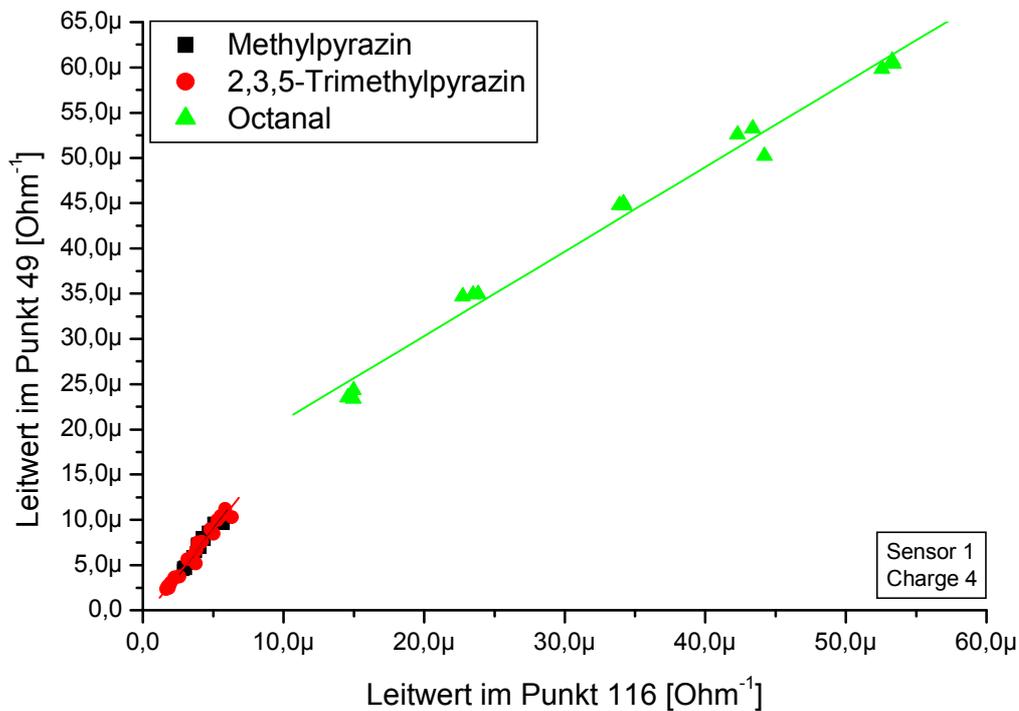


Abb. 5. 48: Phasenraum von den Messungen des Sensor 1 aus Charge 4 bei 4 V Heizerspannung; Sensor 1: Zinndioxid

Bei allen Sensoren, außer bei den Zinndioxidsensoren (Abb. 5. 45 und Abb. 5. 49), heben sich die Punkte bei höheren Konzentrationen von Octanal deutlich von den Punkten von Methylpyrazin und 2,3,5-Trimethylpyrazin ab. Dies kommt daher, dass diese Sensoren wesentlich stärker auf das Octanal reagieren und der allgemeine Leitwertanstieg hier wesentlich ausgeprägter ist. Bei allen Wolframtrioxidsensoren (Abb. 5. 46, Abb. 5. 47, Abb. 5. 50 und Abb. 5. 51) erkennt man, dass die Konzentrationsverläufe aller drei Substanzen fast die gleiche Steigung haben und sogar annähernd auf einer Geraden liegen. Bei den Zinndioxidsensoren (Abb. 5. 44, Abb. 5. 45, Abb. 5. 48 und Abb. 5. 49) unterscheiden sich die Steigungen der einzelnen Konzentrationen wesentlich stärker. Zusätzlich erkennt man bei den porösen Zinndioxidsensoren (Abb. 5. 45 und Abb. 5. 49), dass hier die Verteilung der Konzentrationen sehr nahe beieinander liegen.

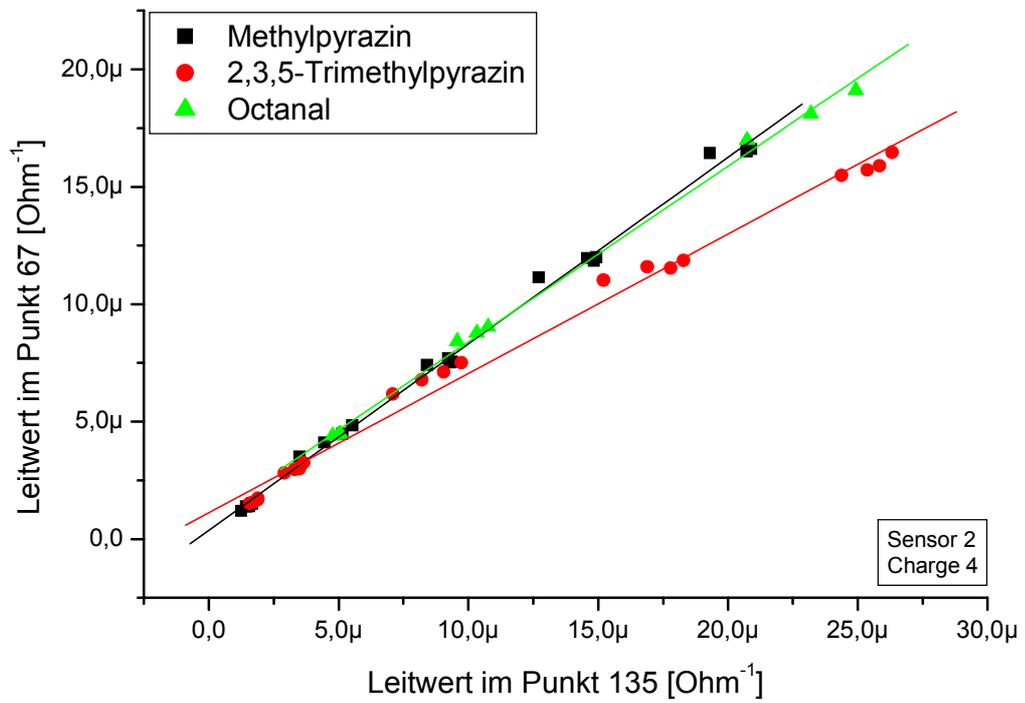


Abb. 5. 49: Phasenraum von den Messungen des Sensor 2 aus Charge 4 bei 4 V Heizerspannung; Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid

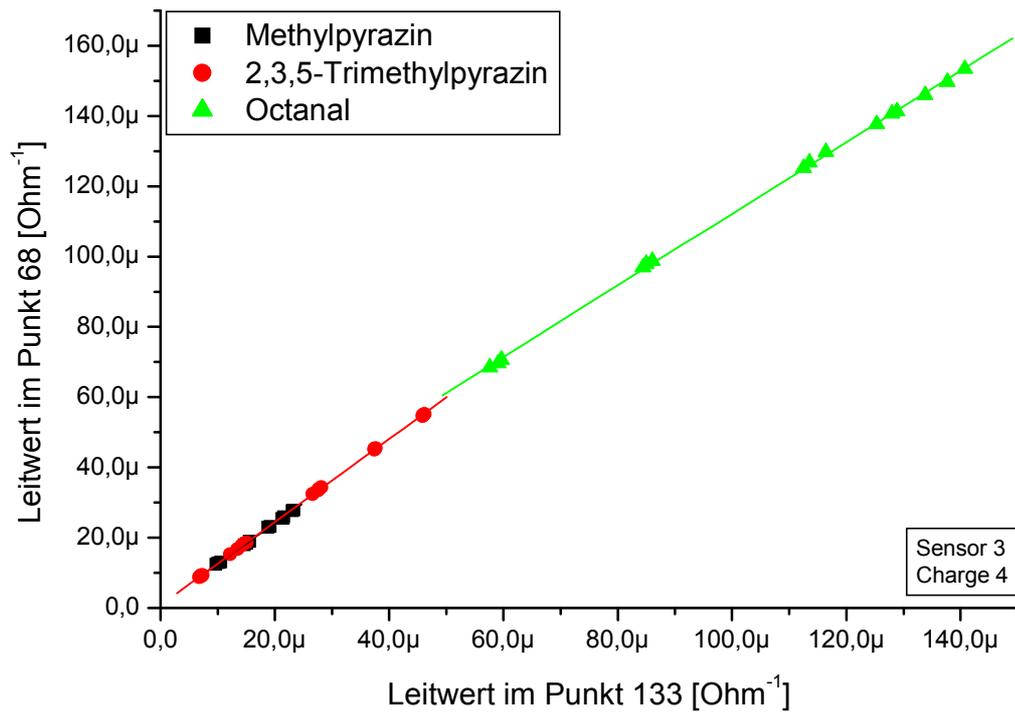


Abb. 5. 50: Phasenraum von den Messungen des Sensor 3 aus Charge 4 bei 4 V Heizerspannung; Sensor 3: Wolframtrioxid

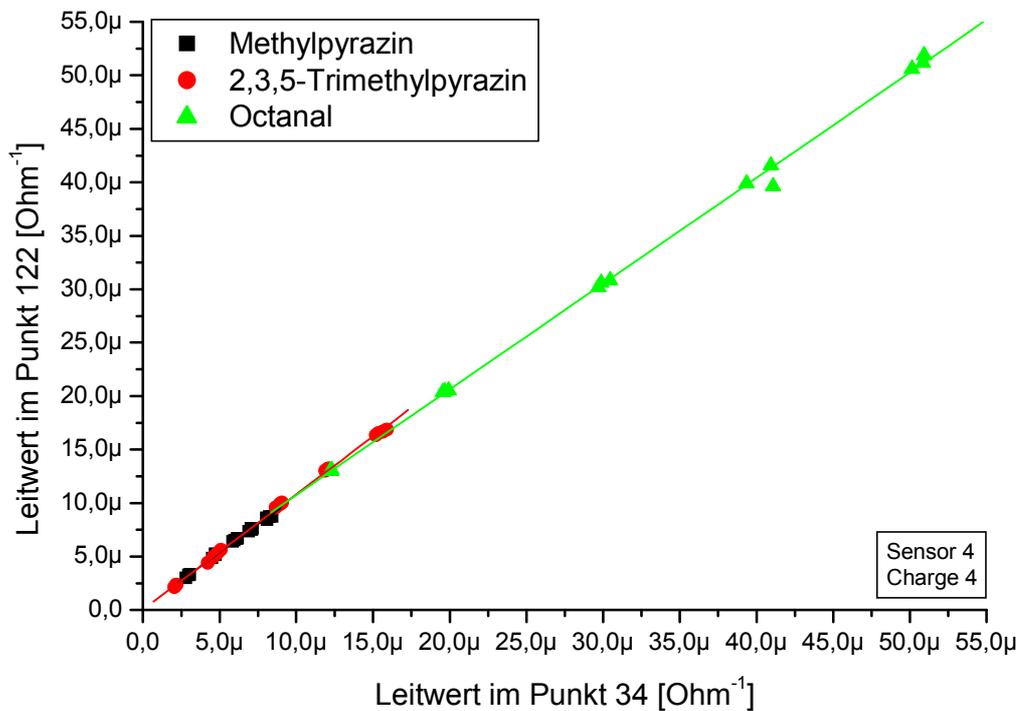


Abb. 5. 51: Phasenraum von den Messungen des Sensor 4 aus Charge 4 bei 4 V Heizerspannung; Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 5. 52 bis Abb. 5. 55 zeigen die erste und zweite Hauptkomponente aus den Daten der Messungen aus Kapitel 5.3.2. Bei der Generierung der Hauptkomponenten wurden die gleichen Daten genommen wie bei den Darstellungen oben zu den Phasenräumen. In den Abb. 5. 52 bis Abb. 5. 55 ist jeweils in der ersten Spalte die erste Hauptkomponente und in der zweiten Spalte die zweite Hauptkomponente dargestellt für die drei Substanzen: Methylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin und Octanal. Bei der Erstellung der Hauptkomponenten wurde jeweils zuerst der punktweise Mittelwert aller Messzyklen ermittelt und dann von jedem der Einzelzyklen abgezogen. Aus den so erhaltenen Ergebnissen werden dann die Hauptkomponenten gewonnen.

Die Tab. 5. 8 bis Tab. 5. 11 geben jeweils die prozentualen Gewichte der ersten und zweiten Hauptkomponente an. Die Gewichte entsprechen den relativen Varianzen der zugehörigen Hauptkomponentenanteile. Man erkennt hierbei, dass der Anteil der ersten Hauptkomponente meist weit über 90 % liegt und somit den größten Teil der Gesamtvarianz erklärt.

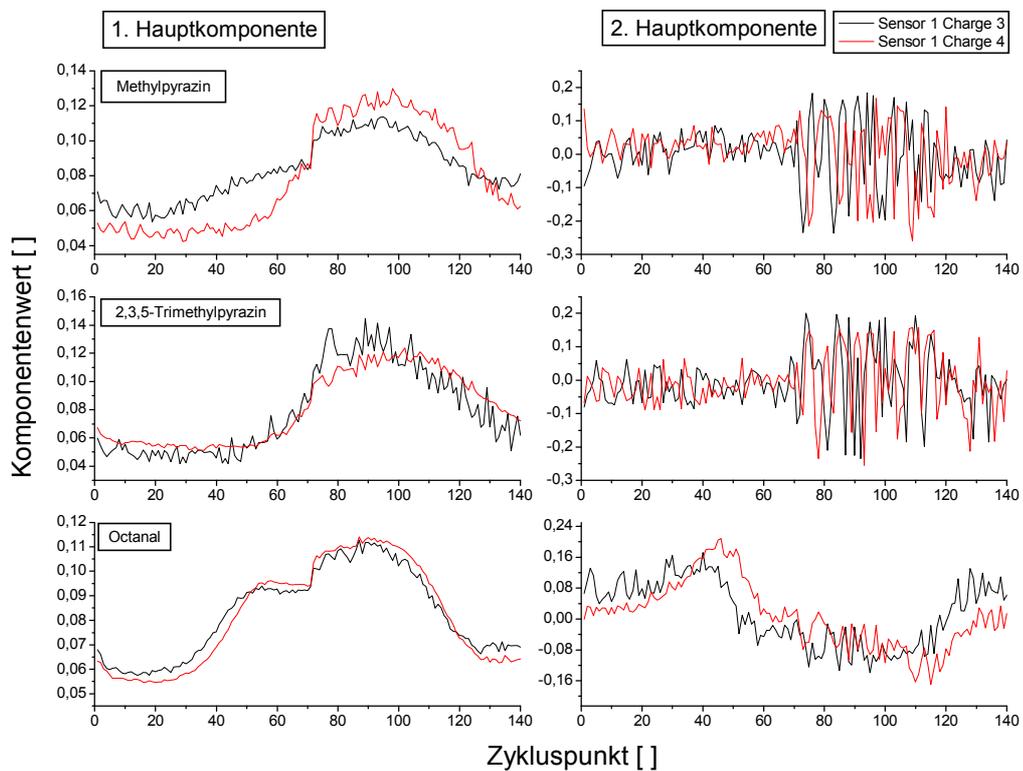


Abb. 5. 52: 1. und 2. Hauptkomponente der Sensoren 1 aus Charge 3 und 4; Sensor 1: Zinndioxid

	1. Hauptkomponente		2. Hauptkomponente	
	Charge 3	Charge 4	Charge 3	Charge 4
Methylpyrazin	97,88%	97,26%	0,43%	0,54%
2,3,5-Trimethylpyrazin	89,32%	98,90%	2,57%	0,23%
Octanal	99,57%	99,86%	0,15%	0,079%

Tab. 5. 8: Prozentuale Anteile der Hauptkomponenten am Gesamtsystem

In der Abb. 5. 52 sind die Hauptkomponenten der unporösen Zinndioxidsensoren dargestellt. Man erkennt hier bei allen sechs Diagrammen eine gute qualitative Übereinstimmung der ersten und zweiten Hauptkomponenten unter den Chargen. Deutliche Abweichungen erkennt man nur bei der ersten Hauptkomponente bei Methylpyrazin.

Die Abb. 5. 53 zeigt die Ergebnisse der porösen Zinndioxidsensoren. Hier erkennt man deutliche Unterschiede der ersten und zweiten Hauptkomponente bei allen drei Substanzen bei den zwei verschiedenen Chargen. Die Kurvencharakteristiken sind hier bei allen Substanzen bei der ersten und zweiten Hauptkomponente sehr stark unterschiedlich.

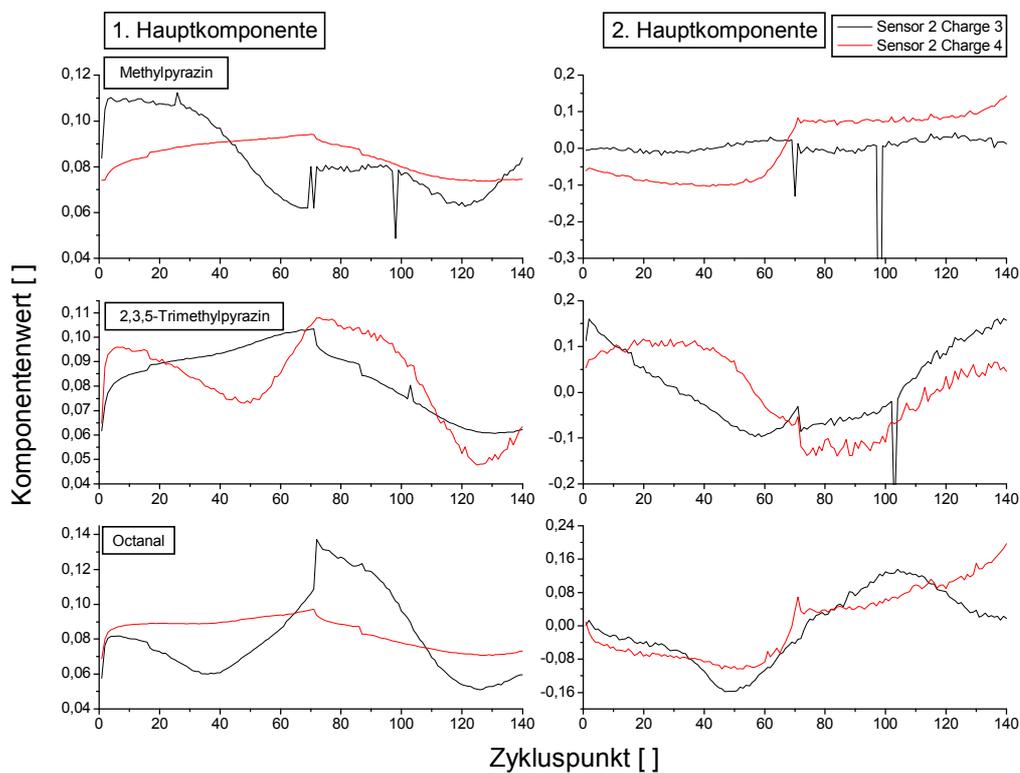


Abb. 5. 53: 1. und 2. Hauptkomponente der Sensoren 2 aus Charge 3 und 4; Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid

	1. Hauptkomponente		2. Hauptkomponente	
	Charge 3	Charge 4	Charge 3	Charge 4
Sensoren 2				
Methylpyrazin	98,61%	99,85%	0,67%	0,13%
2,3,5-Trimethylpyrazin	97,87%	99,87%	1,89%	0,083%
Octanal	99,10%	99,95%	0,85%	0,042%

Tab. 5. 9: Prozentuale Anteile der Hauptkomponenten am Gesamtsystem

Die Abb. 5. 54 zeigt die ersten beiden Hauptkomponenten der unporösen Wolframtrioxidsensoren. Wie bei den unporösen Zinndioxidsensoren stimmen auch hier die ersten beiden Hauptkomponenten der beiden unporösen Wolframtrioxidsensoren sehr gut qualitativ überein. Allerdings gibt es hier doch größere Unterschiede untereinander als bei den unporösen Zinndioxidsensoren. Aber die Kurvencharakteristik bleibt, mit Ausnahme der zweiten Hauptkomponente beim Octanal, überall erhalten.

Bei den porösen Wolframtrioxidsensoren (siehe Abb. 5. 55) erkennt man gute qualitative Übereinstimmungen nur bei der ersten Hauptkomponente in den beiden Chargen. Bei der zweiten Hauptkomponente unterscheiden sich die Kurvenverläufe sehr stark. Zum Teil verlaufen diese sogar gegenläufig.

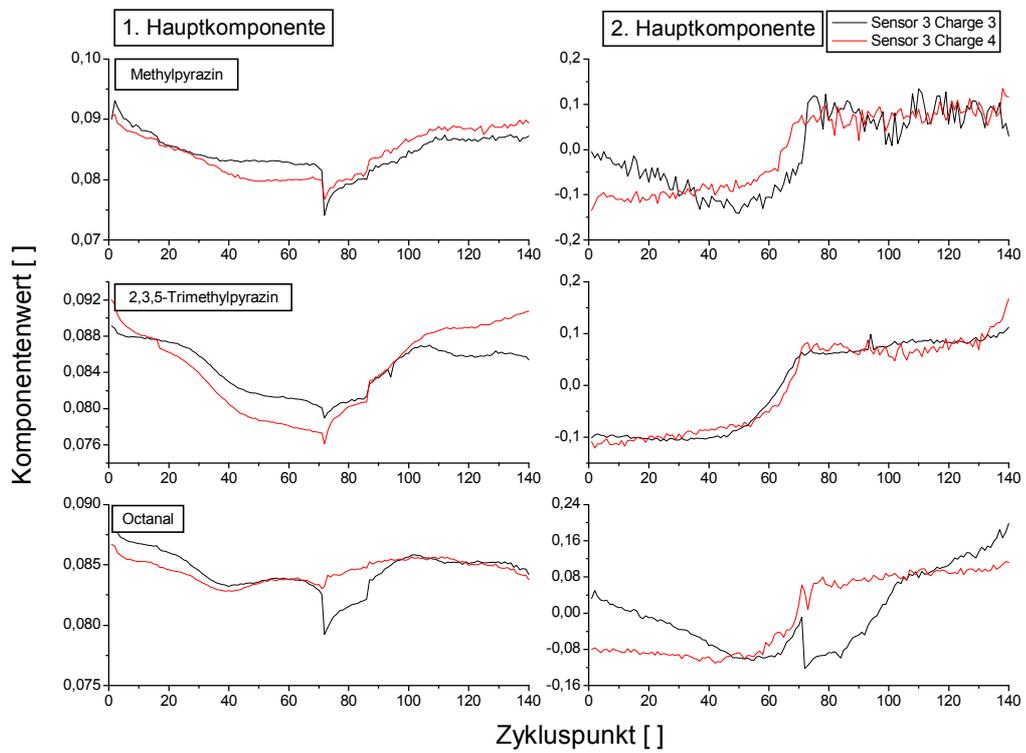


Abb. 5. 54: 1. und 2. Hauptkomponente der Sensoren 3 aus Charge 3 und 4; Sensor 3: Wolframtrioxid

	1. Hauptkomponente		2. Hauptkomponente	
	Charge 3	Charge 4	Charge 3	Charge 4
Sensoren 3				
Methylpyrazin	99,97%	99,95%	0,012%	0,031%
2,3,5-Trimethylpyrazin	99,84%	99,99%	0,14%	0,0073%
Octanal	99,98%	99,97%	0,014%	0,019%

Tab. 5. 10: Prozentuale Anteile der Hauptkomponenten am Gesamtsystem

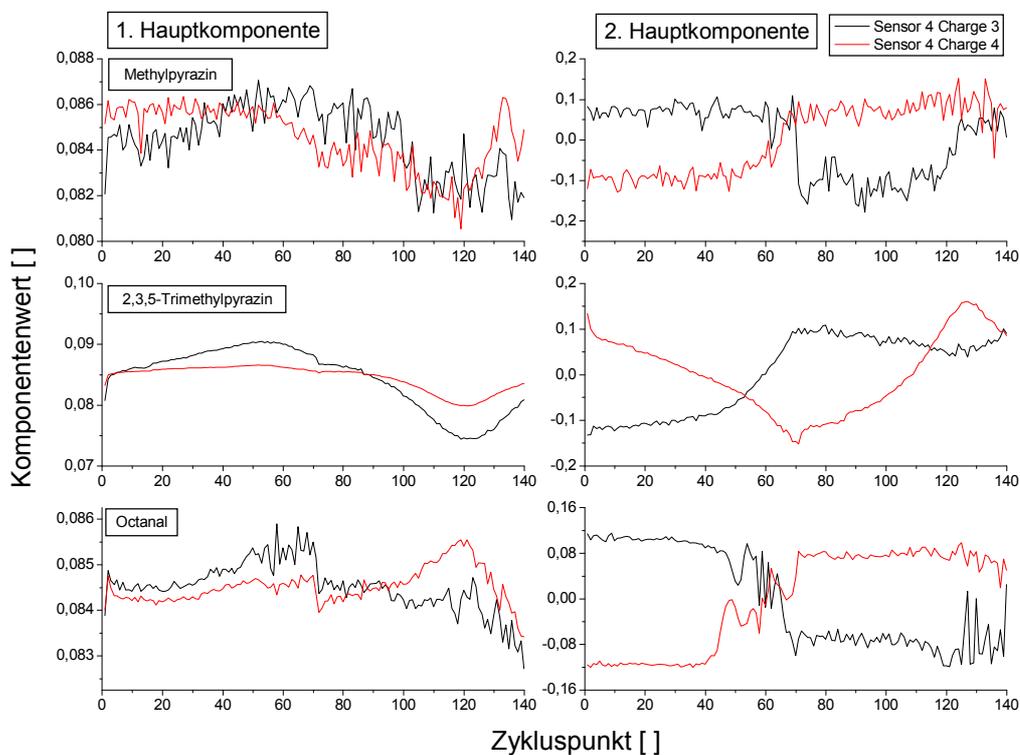


Abb. 5. 55: 1. und 2. Hauptkomponente der Sensoren 4 aus Charge 3 und 4; Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

	1. Hauptkomponente		2. Hauptkomponente	
	Charge 3	Charge 4	Charge 3	Charge 4
Sensoren 4				
Methylpyrazin	99,69%	99,90%	0,19%	0,04%
2,3,5-Trimethylpyrazin	99,92%	99,97%	0,065%	0,018%
Octanal	99,96%	99,97%	0,032%	0,024%

Tab. 5. 11: Prozentuale Anteile der Hauptkomponenten am Gesamtsystem

Bei den folgenden Abb. 5. 56 bis Abb. 5. 59 wurden jeweils die oben generierten Hauptkomponenten auf die Messergebnisse aus Kapitel 5.3.2 abgebildet und anschließend die Abbildung der ersten gegen die Abbildung der zweiten Hauptkomponente gegeneinander aufgetragen. Auf den Abbildungen sind jeweils in der linken Spalte die Ergebnisse der Sensoren der Charge 3 abgebildet und in der rechten Spalte die Ergebnisse der Charge 4. In den drei Zeilen sind jeweils die Projektionen der ersten und zweiten Hauptkomponente von Methylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin und Octanal dargestellt.

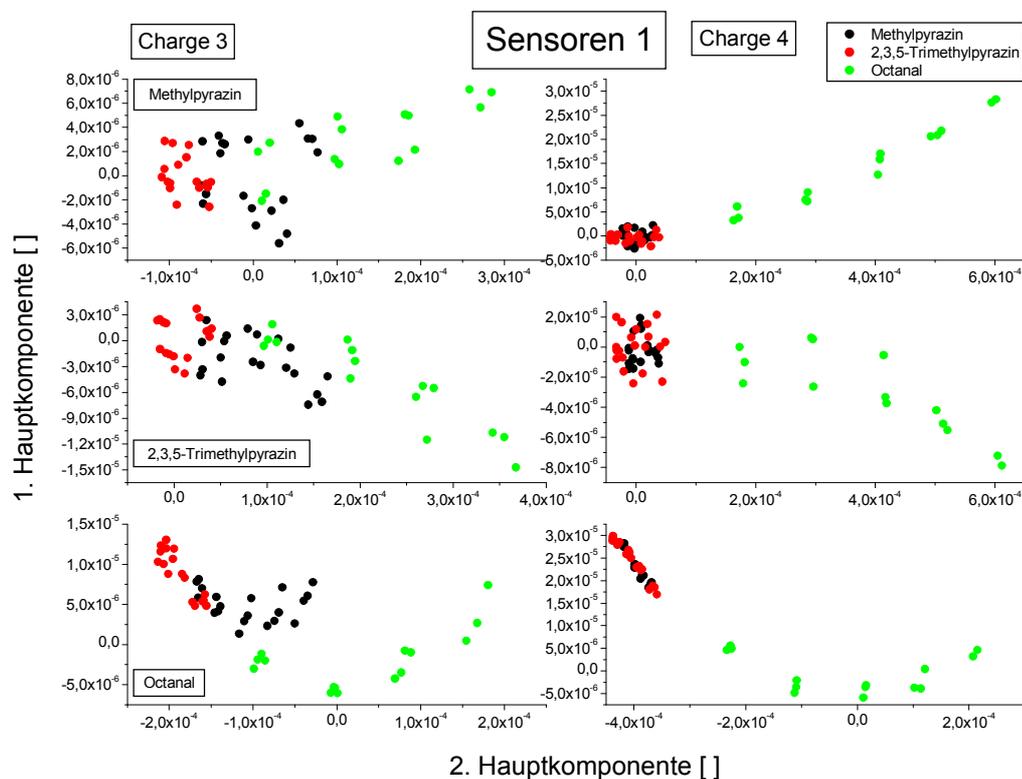


Abb. 5. 56: 1. Hauptkomponente aufgetragen gegen die 2. Hauptkomponente; Sensor 1: Zinndioxid

Die Abb. 5. 56 zeigt die Ergebnisse der unporösen Zinndioxidsensoren. Man erkennt bei allen Abbildungen eine gute Auftrennung des Octanals, insbesondere bei höheren Konzentrationen. Bei den Sensoren der Charge 4 ist eine Auftrennung von Methylpyrazin zu 2,3,5-Trimethylpyrazin nicht möglich. Bei den Sensoren der Charge 3 gelingt dieses besser. Aber eine deutliche Auftrennung erkennt man hier auch nur bei höheren Konzentrationen.

Bei den porösen Zinndioxidsensoren in Abb. 5. 57 ist eine Auftrennung der drei Substanzen bei den Sensoren der Charge 4 kaum zu erkennen. Das 2,3,5-Trimethylpyrazin separiert sich hier nur leicht bei höheren Konzentrationen. Bei den Sensoren der Charge 3 erkennt man wieder eine gute Auftrennung des Octanals, aber eine sehr schlechte Auftrennung der Pyrazine. Nur das 2,3,5-Trimethylpyrazin zeigt hier leichte Abweichungen von der Punktwolke bei höheren Konzentrationen.

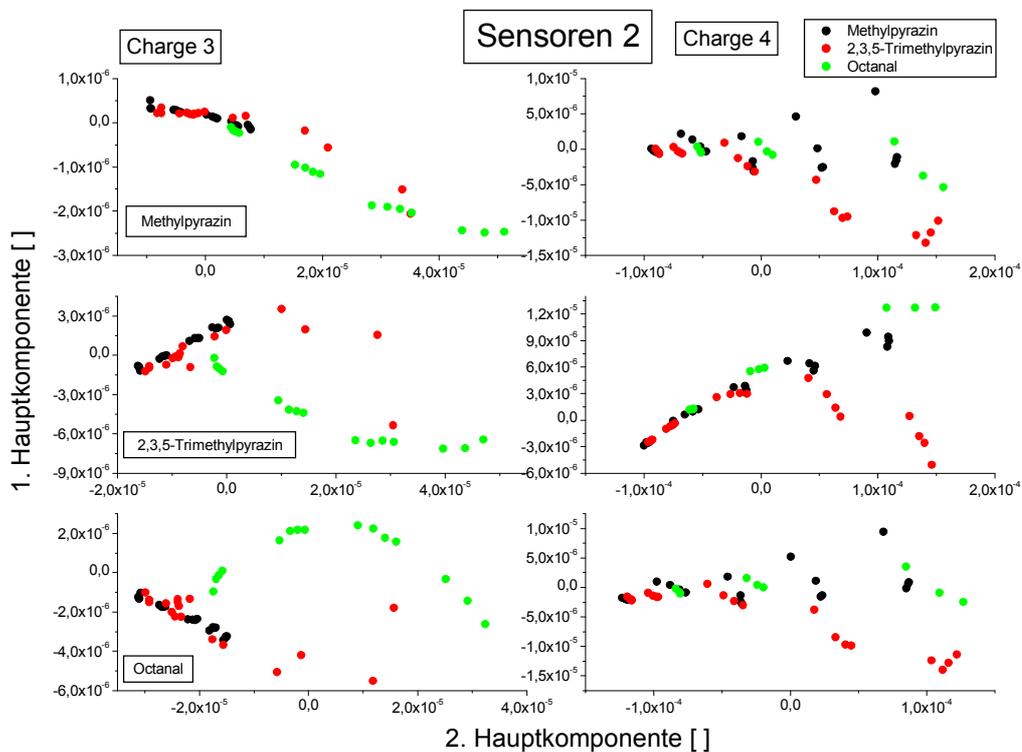


Abb. 5. 57: 1. Hauptkomponente aufgetragen gegen die 2. Hauptkomponente; Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid

Die Abb. 5. 58 zeigt die Auswertung zu den unporösen Wolframtrioxidensoren. Auch hier erkennt man eine gute Auftrennung des Octanals, insbesondere bei höheren Konzentrationen in allen Diagrammen. Auch die Pyrazine lassen sich hier schwer trennen. Außer bei dem Sensor aus Charge 3 mit den Hauptkomponenten generiert aus dem Octanal. Hier gelingt eine gute Auftrennung von allen drei Substanzen.

Auch bei den porösen Wolframtrioxidensoren in Abb. 5. 59 ist eine gute Auftrennung des Octanals bei allen Diagrammen zu erkennen und fast keine Auftrennung bei den Pyrazinen. Bei den Diagrammen mit den Hauptkomponenten generiert aus dem 2,3,5-Trimethylpyrazin erkennt man eine leichte Auftrennung bei höheren Temperaturen.

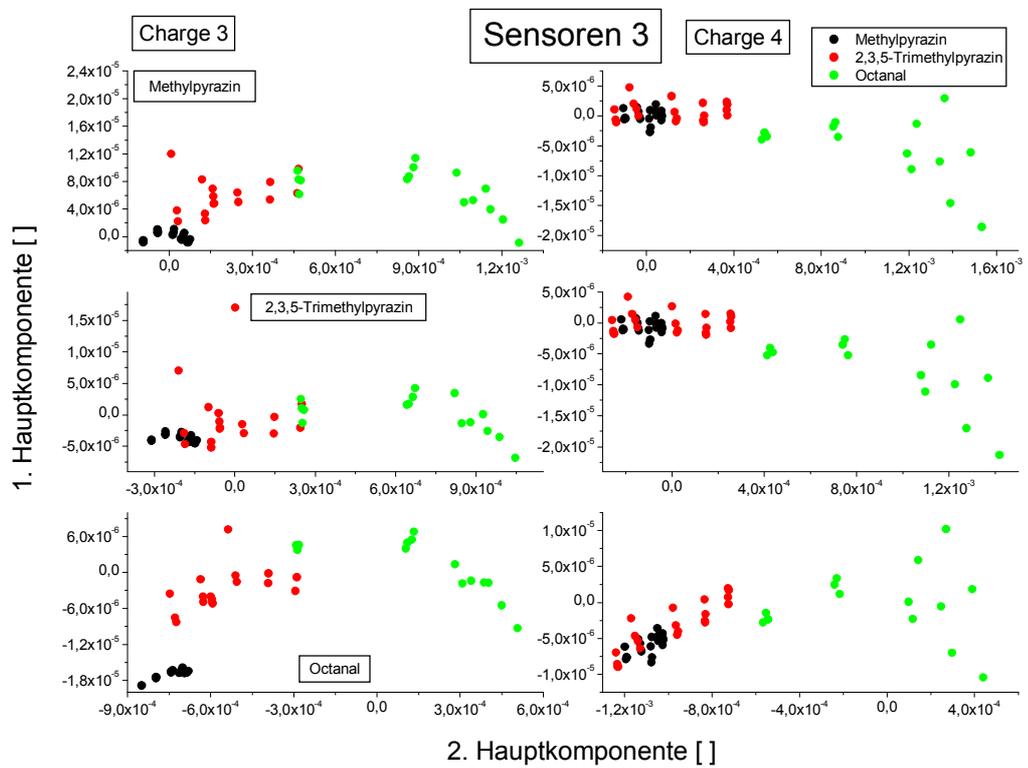


Abb. 5.58: 1. Hauptkomponente aufgetragen gegen die 2. Hauptkomponente; Sensor 3: Wolframtrioxid

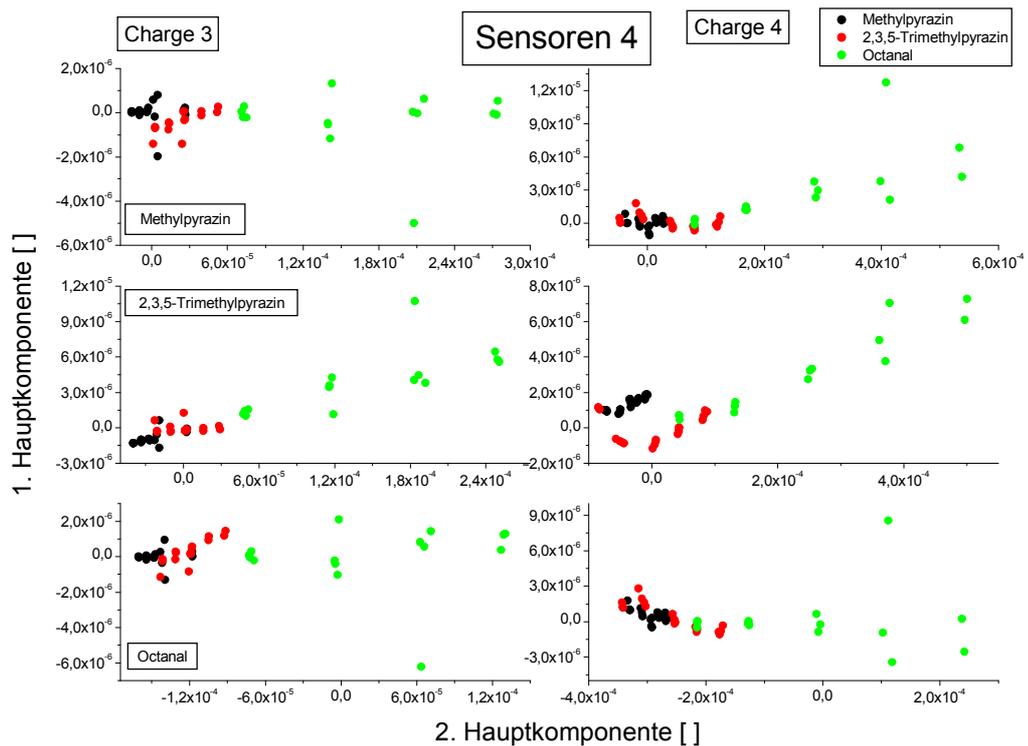


Abb. 5.59: 1. Hauptkomponente aufgetragen gegen die 2. Hauptkomponente; Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Bei einigen Sensoren konnte eine Verbesserung der Trennung mit Auftragungen der ersten Hauptkomponente gegen die dritte Hauptkomponente oder der zweiten Hauptkomponente gegen die dritte Hauptkomponente erreicht werden. Die Abb. 5. 60 zeigt zwei Beispiele hierzu. Auf der linken Abbildung konnte eine fast komplette Auftrennung der drei Substanzen erreicht werden bei Auftragung der ersten Hauptkomponente gegen die dritte Hauptkomponente bei dem porösen Wolframtrioxidsensor aus der Charge 3 mit den Hauptkomponenten generiert aus den Messungen mit 2,3,5-Trimethylpyrazin. Auf der rechten Abbildung erkennt man die zweite Hauptkomponente aufgetragen gegen die dritte Hauptkomponente mit den Hauptkomponenten generiert aus den Messungen mit Octanal. Hier gelingt eine gute Auftrennung des Trimethylpyrazins. Dies war bei der Auftragung der ersten Hauptkomponente gegen die zweite Hauptkomponente (siehe Abb. 5. 57) absolut nicht zu erkennen.

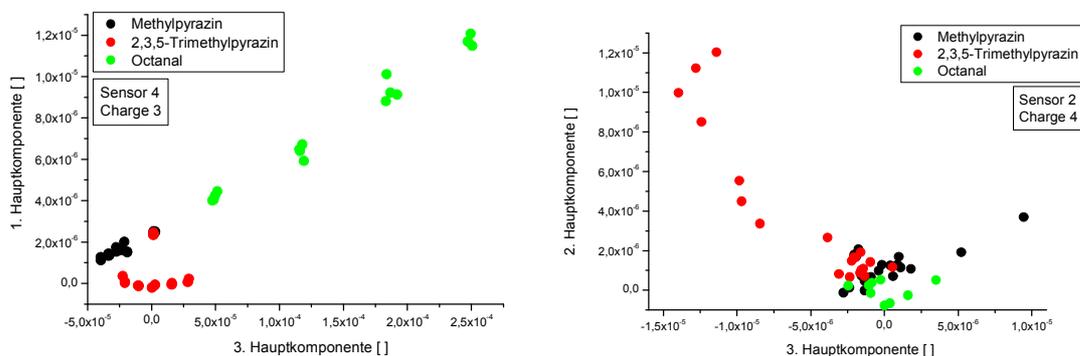


Abb. 5. 60: 1. Hauptkomponente aufgetragen gegen die 3. Hauptkomponente, bzw. 2. Hauptkomponente aufgetragen gegen die 3. Hauptkomponente; Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Bei den folgenden dargestellten Ergebnissen wurden die Hauptkomponenten diesmal nicht aus den Einzelmessungen der drei Substanzen generiert sondern aus der Summe aller drei Messungen. Die Abb. 5. 61 und Abb. 5. 62 zeigen hierzu die erhaltenen ersten und zweiten Hauptkomponenten.

In Abb. 5. 61 sind die vier Zinndioxidsensoren dargestellt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der Signale bei den beiden unporösen Zinndioxidsensoren in der ersten Hauptkomponente. Alle anderen Signale unterscheiden sich stark voneinander und verlaufen sogar gegenläufig in der zweiten Hauptkomponente. In Tab. 5. 12 sind wieder die prozentualen Gewichte der ersten und zweiten Hauptkomponenten angegeben. Hier liegen alle Gewichte der ersten Hauptkomponente über 99 %. Bis auf

das Gewicht des porösen Zinndioxidsensors aus der Charge 3. Dieses liegt hier bei 97,49 %. Entsprechend hoch ist hier dann auch das Gewicht der zweiten Hauptkomponente im Vergleich zu den anderen Gewichten der zweiten Hauptkomponente.

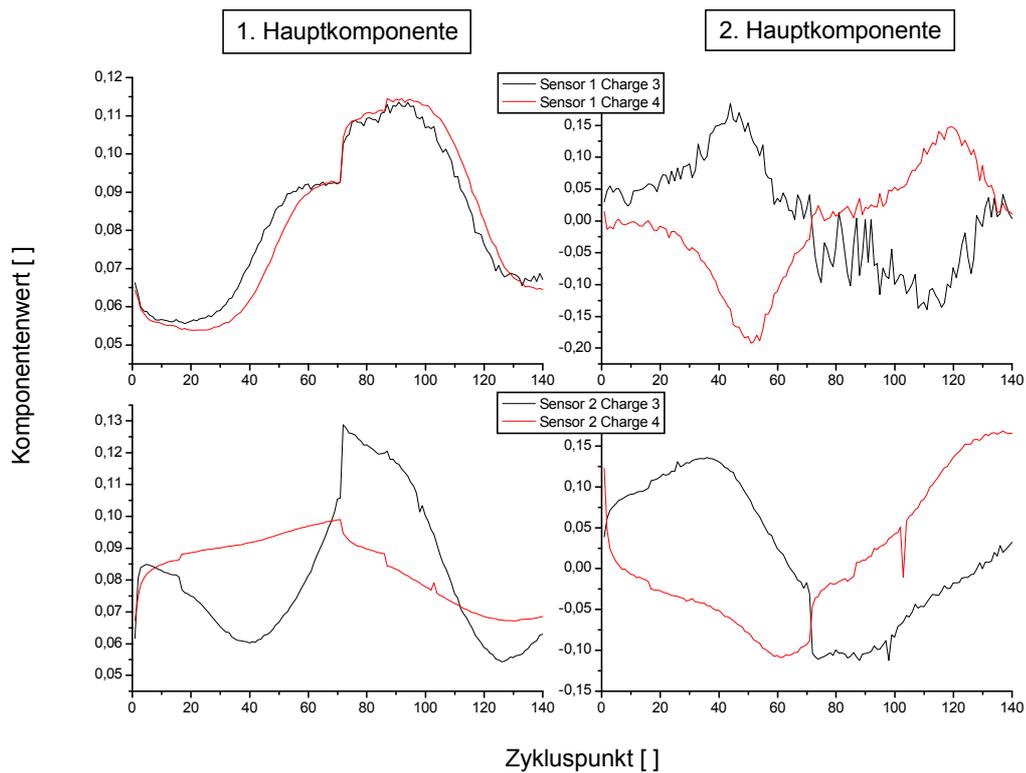


Abb. 5. 61: 1. und 2. Hauptkomponente der Sensoren 1 und 2 aus Charge 3 und 4; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid

Die Abb. 5. 62 zeigt die Ergebnisse der vier Wolframtrioxidsensoren. Hier stimmen die Kurvenverläufe bei allen vier Sensoren bei den ersten und zweiten Hauptkomponenten sehr gut überein. Leichte Abweichungen gibt es nur bei den porösen Wolframtrioxidsensoren bei der zweiten Hauptkomponente. Auch die Gewichte der Sensoren liegen hier bei der ersten Hauptkomponente sehr hoch. Bei dem unporösen Wolframtrioxidsensor aus der Charge 4 sogar bei 99,99 % (siehe Tab. 5. 12).

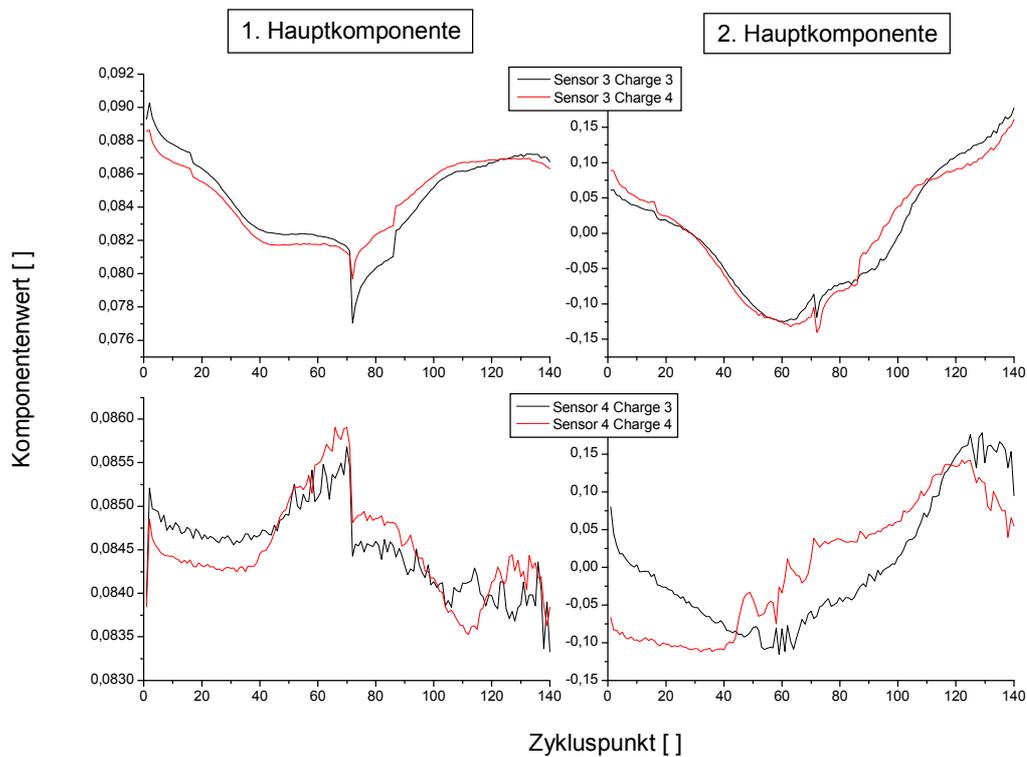


Abb. 5. 62: 1. und 2. Hauptkomponente der Sensoren 3 und 4 aus Charge 3 und 4; Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

	1. Hauptkomponente		2. Hauptkomponente	
	Charge 3	Charge 4	Charge 3	Charge 4
Sensor 1	99,37%	99,87%	0,18%	0,098%
Sensor 2	97,49%	99,58%	1,83%	0,33%
Sensor 3	99,96%	99,99%	0,028%	0,01%
Sensor 4	99,95%	99,98%	0,023%	0,011%

Tab. 5. 12: Prozentuale Anteile der Hauptkomponenten am Gesamtsystem

Die Abb. 5. 63 und Abb. 5. 64 zeigen die Abbildungen auf die Gesamtmessungen der oben generierten ersten und zweiten Hauptkomponenten mit Auftragung der ersten Hauptkomponente gegen die zweite Hauptkomponente.

Die Abb. 5. 63 zeigt die Auswertungen der vier Zinndioxidsensoren. Bis auf den porösen Zinndioxidsensor der Charge 4 gelingt bei allen Sensoren eine Auftrennung des Octanals, dies ebenfalls auch wieder besser bei höheren Konzentrationen. Bei dem porösen Zinndioxidsensor aus Charge 4 gelingt hingegen die Auftrennung von 2,3,5-Trimethylpyrazin auch bei höheren Konzentrationen. Eine Auftrennung der Pyrazine ist bei dem unporösen Zinndioxidsensor der Charge 4 und bei dem porösen Zinndioxidsensor der Charge 3 nicht zu erkennen. Bei dem unporösen Zinndioxidsensor der Charge 3

aus der Charge 3 erkennt man eine relativ gute Auftrennung aller drei Substanzen mit leichten Überschneidungen.

In Abb. 5. 64 sind die Ergebnisse der vier Wolframtrioxidensoren dargestellt. Auch hier erkennt man wieder eine gute Auftrennung des Octanals bei allen vier Sensoren. Die beiden Wolframtrioxidensoren der Charge 3 zeigen zudem eine gute Auftrennung aller drei Substanzen. Hierbei zeichnet sich der unporöse Wolframtrioxidensensor besonders gut aus. Bei den Wolframtrioxidensoren der Charge 4 zeigen sich große Überschneidungen bei den Pyrazinen.

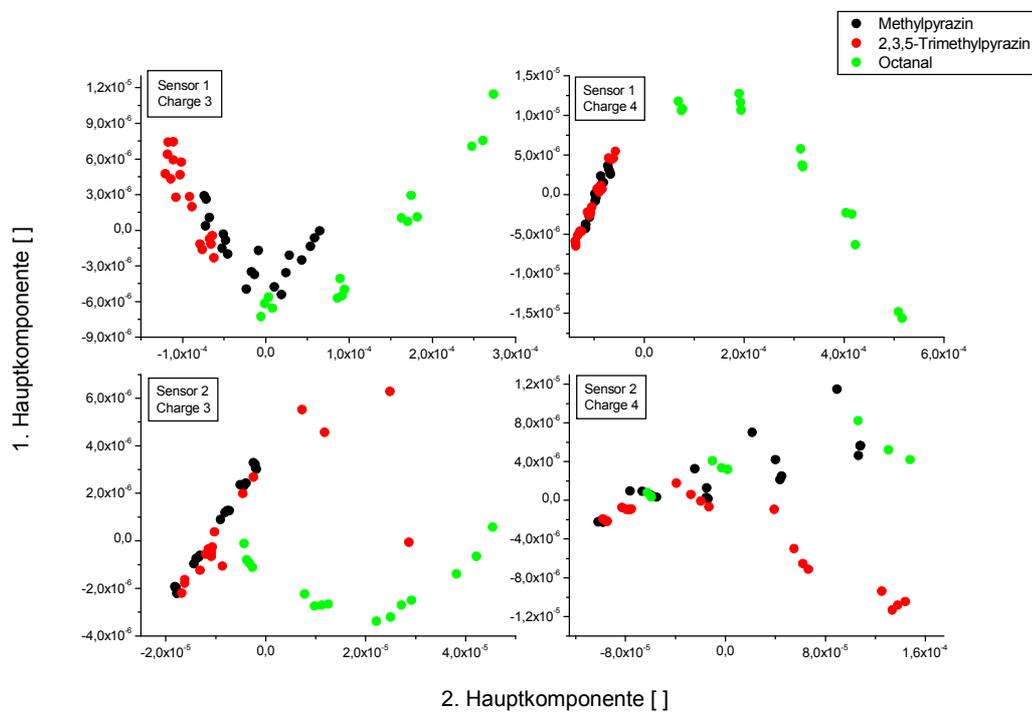


Abb. 5. 63: 1. Hauptkomponente aufgetragen gegen die 2. Hauptkomponente; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid

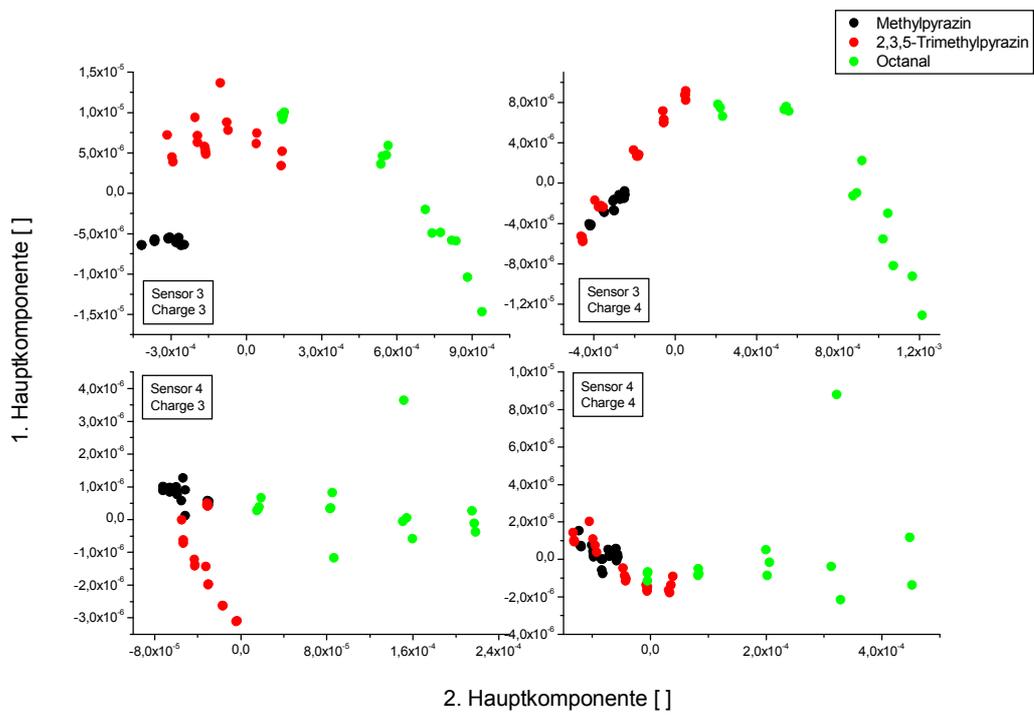


Abb. 5. 64: 1. Hauptkomponente aufgetragen gegen die 2. Hauptkomponente; Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

## **6 Diskussion**

### **6.1 GC/MS und HRGC/MS SOMMSA-Verfahren zur Charakterisierung von Halbleitersensoren**

In den folgenden Unterkapiteln 6.1 werden alle Ergebnisse zu den gaschromatographischen Untersuchungen mit den verwendeten Gassensoren und dem Schweinefleisch diskutiert.

#### **6.1.1 GC/MS-Messungen zur Analyse von flüchtigen Komponenten aus erhitztem Schweinefleisch**

Untersuchungen mit GC/MS-Systemen sind im Bereich der Lebensmittelforschung weit verbreitete und anerkannte Analysemethoden. GC-Untersuchungen sind sehr gut reproduzierbar [Scho87]. Verbunden mit einem Massenspektrometer können bei jeder Messung neu detektierte Substanzen identifiziert werden ohne einen Vergleich mit Referenzproben durchführen zu müssen. Bei der Analyse von volatilen Substanzen, welche bei der Zubereitung von Lebensmitteln entstehen, findet auch die Verwendung von SPME-Fasern häufig Anwendung. Bei vielen aktuellen Untersuchungen im Lebensmittelbereich werden sehr oft SPME-Fasern benutzt [Xie08], [Lee07], [Zel08], [Cap07], [Ram04]. Die Anwendung der SPME-Faser ist unkompliziert und die Ergebnisse sind gut reproduzierbar. Zudem kann eine SPME-Faser mehrfach verwendet werden im Gegensatz zu anderen Verfahren, wie zum Beispiel Anreicherungsröhrchen. Bei den Messergebnissen aus Kapitel 5.1.1 wurde Schweinefleisch auf 150 °C erhitzt. Hierbei wurden mit einer SPME-Faser für 30 Minuten die volatilen Substanzen aus dem Schweinefleisch angereichert und anschließend im GC/MS gemessen. Die Substanzen, welche hier detektiert wurden, gehören überwiegend zu den folgenden fünf Substanzklassen: Alkohole, Karbonsäuren, Alkane, Aldehyde und heterozyklische Verbindungen. Stoffe dieser fünf Substanzklassen sind typische Reaktionsprodukte, welche beim Erhitzen von Schweinefleisch entstehen [Mot96]. Diese Substanzen stammen sowohl von den wasserlöslichen Präkursoren als auch von den Fettpräkursoren (siehe Abb. 3. 21).

Besonders charakteristisch für das Aroma des gegarten Schweinefleisches sind die Aldehyde und die Pyrazine [Mot96]. Bei GC-O-Untersuchungen (Gaschromatographie-Olfaktometrie) zu volatilen Substanzen mit gebratenem Schweinefleisch wurden unter anderem Octanal, Methylpyrazin und 2,5-Dimethylpyrazin detektiert [Xie08]. Diese

drei Substanzen wurden bei diesen Untersuchungen häufig detektiert und als ölig (Octanal), popcornartig (Methylpyrazin) und röstaromatisch (2,5-Dimethylpyrazin) beschrieben. Insbesondere wird Octanal auch beim Kochen von Schweinefleisch detektiert [Est03], [Wet01], [Zel08], während die Pyrazine hauptsächlich beim Grillen entstehen [Mot85]. Octanal, Methylpyrazin und 2,5-Dimethylpyrazin wurden auch in dieser Arbeit in erhitztem Schweinefleisch detektiert und werden später auch in Messungen am Headspace und am Gasmischer verwendet.

In dieser Arbeit wurden in Kapitel 5.1.2 GC/MS-Messungen bei 10, 20, 30 und 40-minütiger Garzeit durchgeführt. Ein Ergebnis dieser Messungen war, dass bei längerer Garzeit qualitativ und quantitativ mehr Substanzen detektiert wurden. Dies ist unter anderem ein Resultat der länger andauernden thermischen Zersetzung der Fette und der Maillard-Reaktion im Schweinefleisch, da somit mehr Präkursoren umgesetzt werden können.

In [Mot85] wurde gegrilltes, gebratenes und gekochtes Schweinefleisch untersucht (siehe Tab. 6. 1). In gebratenem und gekochtem Schweinefleisch wurden fast keine Pyrazine gefunden, dafür aber viele Aldehyde. In dem gegrillten Schweinefleisch wurden wenige Aldehyde gefunden, dafür aber viele Pyrazine. Die Anzahl der gefundenen Pyrazine war bei diesen Untersuchungen stark abhängig von der Art, beziehungsweise der Länge der Zubereitung: well-done, medium und light. Bei dem Schweinefleisch, welches well-done zubereitet wurde, war die Anzahl der Pyrazine mit Abstand am größten. In [Mot85] wird dies dadurch erklärt, dass für die Entstehung der Pyrazine durch die Maillard-Reaktion eine große (englischer Originallaut „severe“) Hitze benötigt wird.

Sample treatment	Pyrazines	Furans	Aldehydes			
			Aliphatic	Aromatic	Alcohols	Hydrocarbons
Grilled – well-done	77	1	10	6	3	1
– medium	17	2	40	5	30	2
– light	<1	2	48	2	45	1
Roast	<1	4	64	4	24	2
Boiled	<1	1	47	16	32	<1

Tab. 6. 1: Relativer Beitrag (%) von verschiedenen Substanzklassen zu allen gemessenen Volatilen aus erhitztem Schweinefleisch [Mot85]

Die GC/MS-Untersuchungen zeigten einen qualitativen und quantitativen Anstieg der Pyrazine und Aldehyde. Dies kann daran liegen, dass die Zubereitung in den

Probengefäßen eine Mischung aus Grillen und Braten ist. Einerseits liegt das Stück Schweinefleisch auf dem Boden des Gefäßes und hat somit direkten Kontakt zur Wärmequelle. Andererseits ist das Gefäß bei der Messung nach oben verschlossen (nicht gasdicht), ähnlich wie in einem Backofen. Die Abb. 5. 2 zeigt die Schweinefleischstücke nach den Messungen bei 0, 10, 20, 30 und 40-minütiger Garzeit. Bei höheren Garzeiten erkennt man deutlich eine stärkere Bräunung des Schweinefleisches, welche durch die Maillard-Reaktion hervorgerufen wird.

Ein weiterer Parameter, welcher die Entstehung von Pyrazinen stark beeinflusst ist der pH-Wert des Fleisches. In [Mey95] wurden Volatile untersucht, welche aus Reaktionen von Aminosäuren mit Zucker in einer Pufferlösung entstehen. Hierbei wurde der pH-Wert von 4,5 bis 6,5 variiert. Es wurde herausgefunden, dass die Entstehung der Pyrazine stark abhängig ist vom pH-Wert. Die Bräunung steigt mit dem pH-Wert an und schon ein Unterschied von 0,5 im pH-Wert zeigt einen großen Unterschied in den Konzentrationen der Pyrazine. Zudem entstehen Pyrazine erst ab einem pH-Wert von 5. Der pH-Wert ist stark abhängig vom Alter des Fleisches und fällt mit dem Alter des Fleisches ab [Bel01]. Mit einem Sensor, welcher selektiv Pyrazine nachweisen kann, könnte somit beim Erhitzen von Fleisch dessen Frischezustand bestimmt werden.

### **6.1.2 HRGC/MS SOMMSA-Messungen zur Charakterisierung von Halbleitersensoren**

Bei den Messungen des HRGC/MS SOMMSA-Verfahrens zur Charakterisierung der Halbleitersensoren in Kapitel 5.2 wurde ein Ion-Trap-Massenspektrometer als Referenzdetektor verwendet. Mit Ausnahme von [Ebe03] und [Fel05] wurden bei bisherigen Anwendungen des Verfahrens in der Regel ein Flammenionisations-Detektor (FID) verwendet [Hiv95], [Hof97], [Hur85]. Die Identifikation sensorrelevanter Komponenten wurde in einer zusätzlichen separaten GC/MS-Analyse durchgeführt [Hur85], [Boc00], [Bec00]. Durch die Verwendung eines Massenspektrometers als Referenzdetektor kann diese GC/MS-Analyse bei jeder einzelnen HRGC/MS SOMMSA-Messung erfolgen. Damit wird die Identifizierung relevanter Komponenten anhand derselben Probe durchgeführt, so dass keine zeitlichen Veränderungen der Zusammensetzung auftreten können. Zudem kann mit der parallelen GC/MS-Analyse eine erhebliche Anzahl an Messungen eingespart werden, da keine Referenzmessungen durchgeführt werden müssen. Damit ist es unter anderem einfacher selektive

Probennahme und Anreicherungsverfahren bezüglich einer Identifikation sensorrelevanter Komponenten zu optimieren. Zudem ist ein Massenspektrometer gegenüber einem FID um einen Faktor 10 bis 1000-mal empfindlicher [Ebe03]. Weiterhin bieten die MS-Parameter der Massenspur-Darstellung und der Massenisolierung beim Massenspektrometer die Möglichkeit an, überlagerte Peaks getrennt darzustellen. Somit können im Gegensatz zu FID-Signalen auch Veränderungen der quantitativen Zusammensetzung coeluiertes Substanzen als Referenz gemessen werden.

Vorteile des FID sind zum Beispiel eine freiere Wahl des Trägergases. Ein GC mit einem Massenspektrometer benötigt immer hochreines Helium als Trägergas. Zudem zeigt der FID eine bessere Linearität bei der quantitativen Bestimmung der Analyten [Ing99].

### **6.1.3 HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit erhitztem Schweinefleisch**

Zu den HRGC/MS SOMMSA-Messungen in dieser Arbeit wurden Kalibrationsmessungen durchgeführt (siehe Kapitel 5.2.2). Hierbei erkennt man eine gute Übereinstimmung der Retentionszeiten im Chromatogramm von den Signalen der Gassensoren mit den Retentionszeiten der Peaks in dem Chromatogramm des GC/MS. Aus den unterschiedlichen Laufzeiten der Substanzen nach dem Split ergibt sich allerdings zwischen dem Sensorarray und dem Massenspektrometer ein Offset von etwa 10 Sekunden.

Bei den HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit dem Schweinefleisch liegen die Halbwertsbreiten der Peaks in dem Chromatogramm der Gassensoren bei etwa 50 bis 200 Sekunden. In den HRGC/MS SOMMSA-Messungen von [Hof97] und [Boc00] werden Halbwertsbreiten von etwa 10 bis 150 Sekunden bestimmt. [Ebe03] berichtet von Halbwertsbreiten von 2 bis 3 Minuten. Hier wurden unter anderem Sensordünnschichten aus Kupferphtalocyanin verwendet. Die Sensorreaktionen verlaufen bei kupferphtalocyaninbasierten Sensoren wesentlich langsamer ab als bei den hier verwendeten Sensoren mit Dickschichten aus Metalloxiden, da bei den kupferphtalocyaninbasierten Sensoren die Sensorreaktionen durch Interkalationsprozesse und nicht durch Redoxreaktionen auf der Oberfläche erklärt werden.

Da in dieser Arbeit analog zu [Ebe03] sehr viele Peaks dicht nebeneinander im Chromatogramm des GC/MS detektiert werden und die Trenneigenschaften der

Gassensoren, trotz der Verwendung von Make-Up-Gas, im HRGC/MS SOMMSA-Aufbau nicht ausreichen, wurden Messungen mit Standards durchgeführt. Neben den eigenen Ergebnissen wurde die Auswahl der Standards auch auf Basis von Literatur, wie in Kapitel 6.1.1 angegeben, durchgeführt. Durch diese Messungen mit den Standards konnten auch schwache Reaktionen der Gassensoren in den HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit dem Schweinefleisch den entsprechenden Substanzen sicher zugeordnet werden. Zudem zeigen diese Messungen, dass alle getesteten Sensorwirkschichten gut auf die angebotenen Substanzen reagieren.

Der Sensor mit dem unporösen Zinndioxid als sensitive Wirkschicht zeigt bei den HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit Schweinefleisch deutliche Reaktionen auf sehr viele Substanzen, welche auch im GC/MS detektiert werden (siehe Abb. 5. 8). Von einem sehr unselektiven Verhalten von Sensoren mit Zinndioxid als sensitive Schicht berichten auch [Fel05] (Palladium dotierter Sensor) und [Ebe03] (undotierter Sensor). Auch der Sensor mit dem porösen Zinndioxid als Wirkschicht zeigt Reaktionen auf viele Substanzen aus dem Schweinefleisch. Bei den Substanzen, welche eine kleine Retentionszeit haben, sind diese Reaktionen wesentlich größer als bei dem Sensor mit der unporösen Zinndioxidwirkschicht. Bei den Substanzen, welche später eluieren, zeigt der Sensor mit der Wirkschicht aus porösem Zinndioxid hingegen eine kleinere Reaktion als der Sensor mit dem unporösen Zinndioxid als Wirkschicht. Somit zeigt die Wirkschicht aus porösem Zinndioxid eine höhere Selektivität als die Wirkschicht mit dem unporösem Zinndioxid.

Der Sensor mit dem unporösen Wolframtrioxid als Wirkschicht hat wesentlich breitere Peaks in den HRGC/MS SOMMSA-Messungen als die Sensoren mit Zinndioxid als Wirkschicht. Der Sensor mit dem porösen Wolframtrioxid ist wesentlich sensitiver als der Sensor mit dem unporösen Wolframtrioxid als Wirkschicht. Zudem zeigt der Sensor mit dem porösen Wolframtrioxid als Wirkschicht bei den HRGC/MS SOMMSA-Messungen mit dem Schweinefleisch wesentlich schärfere Peaks mit einer kleineren Halbwertsbreite bei Substanzen, welche eine kleine Retentionszeit haben, und flache Peaks mit großen Halbwertsbreiten bei Substanzen, welche eine größere Retentionszeit haben. Allgemein zeigen die Sensoren mit dem Wolframtrioxid als Wirkschicht bei deutlich weniger Substanzen Reaktionen bei den HRGC/MS SOMMSA-Messungen als die Sensoren mit Zinndioxid als Wirkschicht. Über eine höhere Selektivität von wolframtrioxidbasierten Sensoren im Vergleich zu zinndioxidsensorenbasierten Sensoren berichtet auch [Swd07] (Palladium dotierte Sensoren).

In Kapitel 5.2.5 wurde der Einfluss des Make-up-Gases durch den Sensorblock im HRGC/MS SOMMSA-Aufbau untersucht. Synthetische Luft als Make-up-Gas durch den Sensorblock wurde auch in [Ebe03] verwendet. [Ebe03] hatte einen Fluss von 15 ml/min synthetischer angefeuchteter Luft durch den Sensorblock und somit einen Sauerstoffpartialdruck von ca. 16 %. In dieser Arbeit wurde ein Fluss von 10 ml/min verwendet und der Sauerstoffpartialdruck liegt hier rechnerisch bei 14,3 %. Da der Sensorblock nicht gasdicht ist und eine obere Öffnung (Gasauslass) besitzt, ist der tatsächliche Sauerstoffpartialdruck wahrscheinlich höher. In [Fel05] wurde kein Make-up-Gas verwendet. Hier wurde ein Sensorblock mit einer sehr großen Öffnung nach oben verwendet, so dass ausreichend Raumluft in den Sensorblock gelangen konnte. In den Abb. 5. 12 und Abb. 5. 13 erkennt man, dass die Sensitivität aller Sensoren wesentlich höher ist bei Verwendung von Make-up-Gas. Zudem erkennt man in den Abb. 5. 12 und Abb. 5. 13, dass das Trennvermögen der Gassensoren im HRGC/MS SOMMSA-Aufbau bei Verwendung von Make-up-Gas zunimmt, da das Make-up-Gas die Eluenten der gaschromatischen Trennsäule aus dem Sensorblock herausspült und ein Aufstauen im Sensorblock verhindert.

Insgesamt zeigten die HRGC/MS SOMMSA-Messungen einen hohen Grad der Reproduzierbarkeit. Dies erkennt man neben den Messungen in Kapitel 5.2.5 auch in den Messungen aus Kapitel 5.2.6, hier wurde die optimale Sensortemperatur bestimmt. Auch wenn die Grundleitwerte sehr starken Schwankungen unterliegen, wie die Ergebnisse in Kapitel 5.2.7 zeigen, stimmen die Sensitivitäten sehr gut überein. Ähnliches wird auch in [Fel05], [Ebe03] oder [Hiv95] berichtet.

Die HRGC/MS SOMMSA-Messungen zeigten zusammenfassend, dass alle untersuchten Materialien deutlich auf die Aldehyde und Pyrazine aus dem Schweinefleisch reagieren. Aus diesem Grund, zusammen mit den Ergebnissen aus der Literatur, wurden in den folgenden Untersuchungen im statischen Headspace und am Gasmischer die drei Substanzen: Octanal, Methylpyrazin und 2,3,5-Trimethylpyrazin verwendet.

Die Abb. 5. 18 in Kapitel 5.2.7 zeigt zeitliche starke Änderungen im Chromatogramm der Gassensoren bei dauerhaft angelegter Messspannung an der sensitiven Schicht der Sensoren im Verlauf von fünf Tagen. Diese Effekte treten sehr stark bei den beiden Sensoren auf, welche Schichten aus unporösem Material besitzen. Die beiden Sensoren mit Schichten aus porösem Material zeigen hier kaum eine Änderung ihres Signals im Verlauf der fünf Tage. Nach Kurzschließen der Kontakte an der sensitiven Schicht für

einige Stunden und Erhöhen der Sensortemperatur verschwinden diese Effekte wieder bei allen Sensoren. In [Ski03] wurden Effekte im Einschaltverhalten von Wolframtrioxidensoren untersucht. Hier werden bei angelegter Messspannung Leitwertänderungen der Sensoren im Zeitbereich durch einen Drift von ionisierten Sauerstofffehlstellen im Bulk erklärt und eine damit verbundene Verschiebung von Oberflächenzuständen. Durch die Porösität der beiden verwendeten porösen Materialien und den damit verbundenen wesentlich kleineren Bulk können sich die Zeitkonstanten von driftenden ionisierten Sauerstofffehlstellen hier wesentlich unterscheiden.

## **6.2 Multisignalgenerierung mit spannungszyklischer Messung von Halbleitergassensoren**

In dieser Arbeit wurde eine besondere Form der Signalgewinnung aus der sensitiven Schicht eines Halbleitergassensors angewendet, welche sich von einer üblichen Messung des Widerstandes unterscheidet. Es wurde, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, für eine definierte Zeit eine Spannung an die sensitive Schicht des Sensors angelegt (Polarisation). Anschließend wurden die Kontakte an der sensitiven Schicht des Sensors für eine definierte Zeit wieder kurzgeschlossen (Relaxation). Diese Polarisations- und Relaxationsphasen wurden zyklisch wiederholt. Im Verlauf der Zyklen wurde in definierten Zeitabständen der Leitwert der sensitiven Schicht bestimmt. Während der Relaxation wurde hierzu nur sehr kurz (für 500  $\mu\text{s}$ ) eine niedrige Messspannung von 0,5 V an die sensitive Schicht angelegt, um diese nicht wieder in den Polaritätszustand zu versetzen (siehe Kapitel 4.4.2). Dieses Messverfahren wurde bisher nur in [Ski03] und [Swd05] angewendet. Messungen mit variierender Messspannung zur Selektivitätssteigerung wurden allerdings schon durchgeführt zum Beispiel in [Wei95]. Des Weiteren wurden erstmals mesoporöse Metalloxide (siehe Kapitel 3.2) spannungszyklisch gemessen. Untersuchungen von mesoporösen Metalloxiden als Gassensoren wurden schon vielfach durchgeführt zum Beispiel in: [Wag07], [Yas04], [YuD02a], [[YuD02b], [Ros07].

### **6.2.1 Diskussion zu den statischen Messungen im Headspace**

Die statischen Messungen im Headspace wurden als Vormessungen durchgeführt. Diese Messungen sollten erstmals zeigen, ob sich der charakteristische Verlauf des Sensorleitwertes bei spannungszyklischem Betrieb von Gassensoren bei Raumluft von

dem Leitwertverlauf bei Angebot eines Testgases ändert. Bei diesen Messungen waren die Spannungszyklen wesentlich länger als bei den späteren Messungen am Gasmischer. In [Ski03] wurden ausschließlich wolframtrioxidbasierte Gassensoren spannungszyklisch untersucht. [Ski03] berichtet bei Anlegen eines Spannungspulses an die sensitive Schicht bei Raumluft von einer Leitwertabnahme im frühen Zeitbereich bei etwa  $10^{-2}$  Sekunden bis zu einem Leitwertminimum bei etwa einer Sekunde. Hiernach steigt der Leitwert wieder deutlich an. Bei den Messungen in dieser Arbeit erkennt man bei dem hier verwendeten unporösen wolframtrioxidbasierten Sensor auch eine frühe Leitwertabnahme und ein Leitwertminimum bei etwa 1 bis 10 Sekunden gefolgt von einer Leitwertzunahme in der Umgebung von Raumluft. Ebenso vergleichbar sind die Leitwertverläufe bei der Relaxation. Somit stimmen die Messungen von [Ski03] gut mit den Messungen in dieser Arbeit überein (siehe Abb. 6. 1). Das früher auftretende Leitwertminimum und die somit schnellere Reaktion der Sensoren in [Ski03] kann mit der dort verwendeten höheren Sensortemperatur erklärt werden.

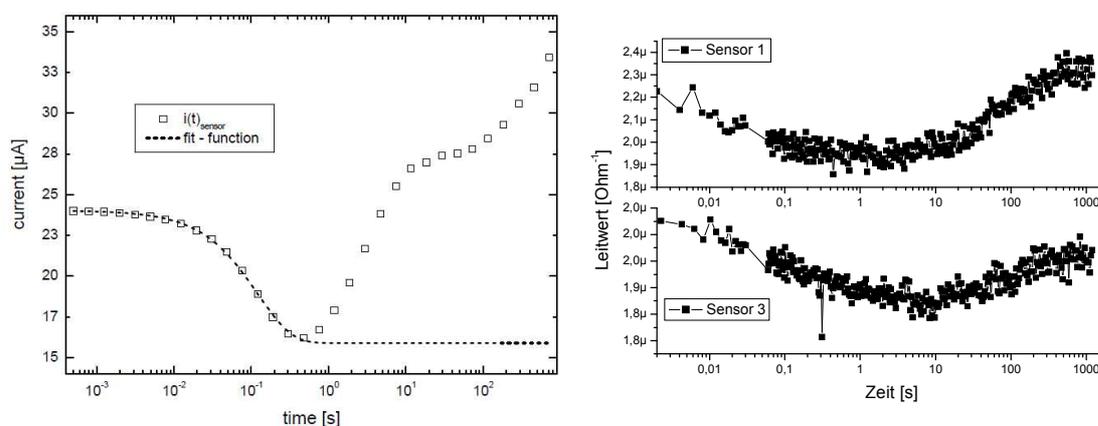


Abb. 6. 1: Vergleich der Leitwertverläufe mit [Ski03], links: Stromantwort auf einen Spannungspuls von einem wolframtrioxidbasierten Sensor aus [Ski03], rechts: Leitwertverlauf in der Polarisationsphase eines Zinndioxidsensors (Sensor 1) und eines Wolframtrioxidsensors (Sensor 3)

Auch die Leitwertverläufe des unporösen zinndioxidbasierten Gassensors in Raumluft stimmen charakteristisch gut mit den Messungen von [Ski03] überein (siehe Abb. 6. 1). Hieraus kann man ableiten, dass die in [Ski03] beschriebenen physikalischen Vorgänge in der Sensorwirkschicht durch den Spannungspuls, welche diesen charakteristischen Leitwertverlauf hervorrufen, auch für zinndioxidbasierte Gassensoren gelten können. Im Gegensatz dazu stehen Messungen von [Kam01]. Hier wird bei einer Sensortemperatur von 300 bis 400 °C eine Driftgeschwindigkeit der

Sauerstofffehlstellen in zindioxidbasierten Sensorschichten von 10  $\mu\text{m}$  in einigen Stunden angegeben (siehe Abb. 6. 2).

Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate (siehe Kapitel 4.1.1) haben einen Elektrodenabstand von 10  $\mu\text{m}$ . Somit können einige Aussagen von [Ski03] über die Effekte in wolframtrioxidbasierten Sensorschichten nicht direkt auf zindioxidbasierte Sensorschichten übertragen werden.

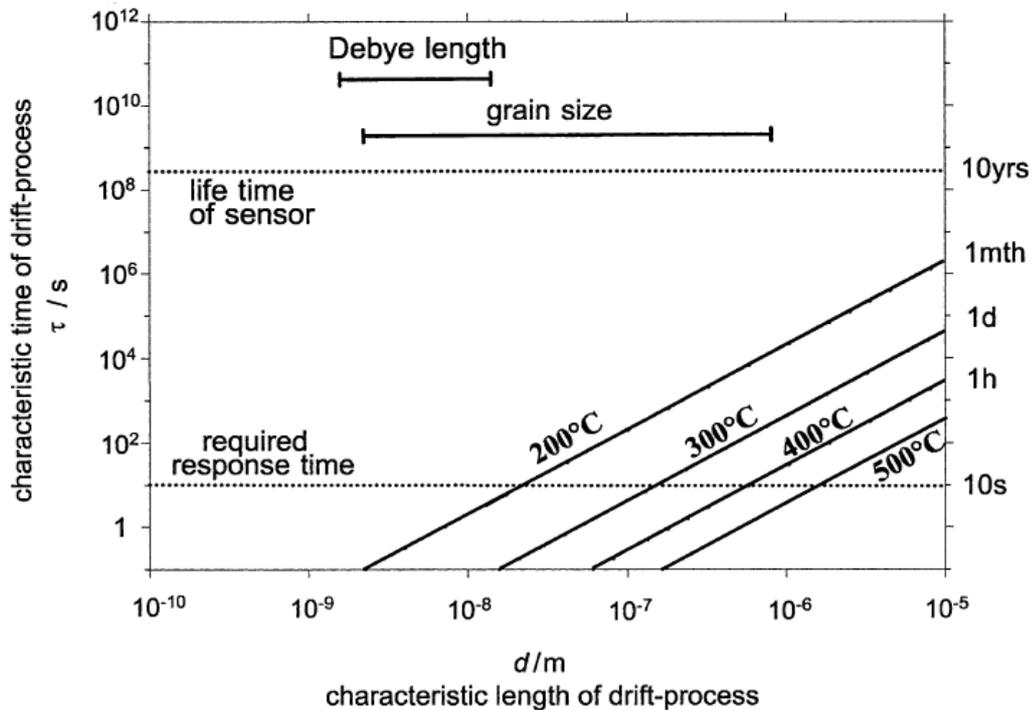


Abb. 6. 2: Charakteristische Zeiten von Driftprozessen in zindioxidbasierten Halbleitersensoren bei verschiedenen Sensortemperaturen [Kam01]

Der poröse zindioxidbasierte Gassensor zeigt annähernd keine Reaktionen bei der spannungszyklischen Messung bei Raumluft (siehe Abb. 5. 20 und Abb. 5. 21). Der poröse wolframtrioxidbasierte Gassensor zeigt in der Polarisation einen deutlichen Leitwertanstieg in Raumluft bei etwa 10 bis 100 Sekunden mit einem Leitwertmaximum bei etwa 500 Sekunden. Bei der Relaxation verläuft der Leitwert entsprechend umgekehrt mit einem Leitwertminimum bei etwa 100 Sekunden (siehe Abb. 5. 20 und Abb. 5. 21). Messungen von Liess [Lie01] zeigten, dass in einem elektrischen Feld Migrationsprozesse von geladenem Sauerstoff auf der Oberfläche von Indiumoxid weit über 1 Sekunde andauern und somit verantwortlich sind für eine zeitliche Veränderung des Leitwertes. Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche des mesoporösen Wolframtrioxids können dem Ergebnis von [Lie01] nach die hier

gemessenen Effekte auch auf Grund von migrierenden geladenen Oberflächenadsorbaten stammen.

Bei Angebot von Methylpyrazin und Octanal verändern sich die Leitwertverläufe von allen untersuchten Gassensoren bei den spannungszyklischen Messungen gegenüber den Leitwertverläufen bei Raumluft sehr stark. Die Konzentrationen der Gasangebote sind bei den Headspacemessungen wesentlich höher als bei den späteren Messungen am Gasmischer.

Der Leitwert verläuft bei Angebot von Methylpyrazin bei den Zinndioxidsensoren abfallend, während er bei den Wolframtrioxidsensoren ansteigend verläuft. Bei Angebot von Octanal sind die Leitwertverläufe aller vier Sensoren vergleichbar. Hier unterscheidet sich nur der Verlauf des mesoporösen Zinndioxidsensors etwas stärker von dem Leitwertverlauf der anderen drei Sensoren. Allerdings ist die Tendenz im Leitwertverlauf des mesoporösen Zinndioxidsensors ähnlich.

In [Koh97] wird der Reaktionsweg von Aldehyden auf Zinndioxidoberflächen erklärt und in [Fel05] wird zudem auch der Reaktionsweg von Aldehyden auf Wolframtrioxidoberflächen erklärt. Auch wenn sich beide Metalloxide stark in ihrer Acidität unterscheiden [Fel05], so führt in dieser Arbeit bei beiden Metalloxiden die Umsetzung von Aldehyden zu Carbonsäuren auf der Sensoroberfläche zu einer Leitwerterhöhung der Sensorschicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Aldehyden ist auf Wolframtrioxidoberflächen auf Grund der höheren Acidität schneller als bei Zinndioxidoberflächen [Fel05].

Untersuchungen in [Fel05] zeigten auch stark variierende Reaktionen von Stickstoffverbindungen auf Wolframtrioxid- und Zinndioxidschichten. Allerdings kann hier nicht auf Grund von Adsorptions- und Umsetzungsmechanismen die Selektivität der einzelnen Sensoren erklärt werden. [Fel05] schlägt als Erklärungsansatz für die Leitwertänderung der Sensoren einen vermutlich komplizierten Ablauf mehrerer Reaktionsschritte mit unterschiedlichen Übergangszuständen vor.

## **6.2.2 Diskussion zu den spannungszyklischen Messungen am Gasmischer**

Nachdem die Voruntersuchungen mit den spannungszyklischen Messungen am Headspace gezeigt hatten, dass die Leitwertverläufe bei Raumluft, bei Angebot von Methylpyrazin und bei Angebot von Octanal große Unterschiede untereinander aufweisen, wurden Messungen am Gasmischer durchgeführt. Um mehr Daten erfassen zu können und um anwendungsnäher zu sein, wurde bei diesen Messungen der

Spannungszyklus verkürzt. Zudem musste eine andere Elektronik zur Steuerung der Sensortemperatur benutzt werden als bei den Headspacemessungen. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Sensortemperaturen bei den Gasmischermessungen leicht von denen der Headspacemessungen (etwa 10 bis 15 K).

Die Leitwertverläufe bei den Leermessungen mit den spannungszyklisch betriebenen Sensoren am Gasmischer stimmen sehr gut überein mit den Leermessungen am Headspace. Kleine Unterschiede in den Kurvenverläufen können hier auf Grund der leicht verschiedenen Sensortemperaturen beruhen [Swd05].

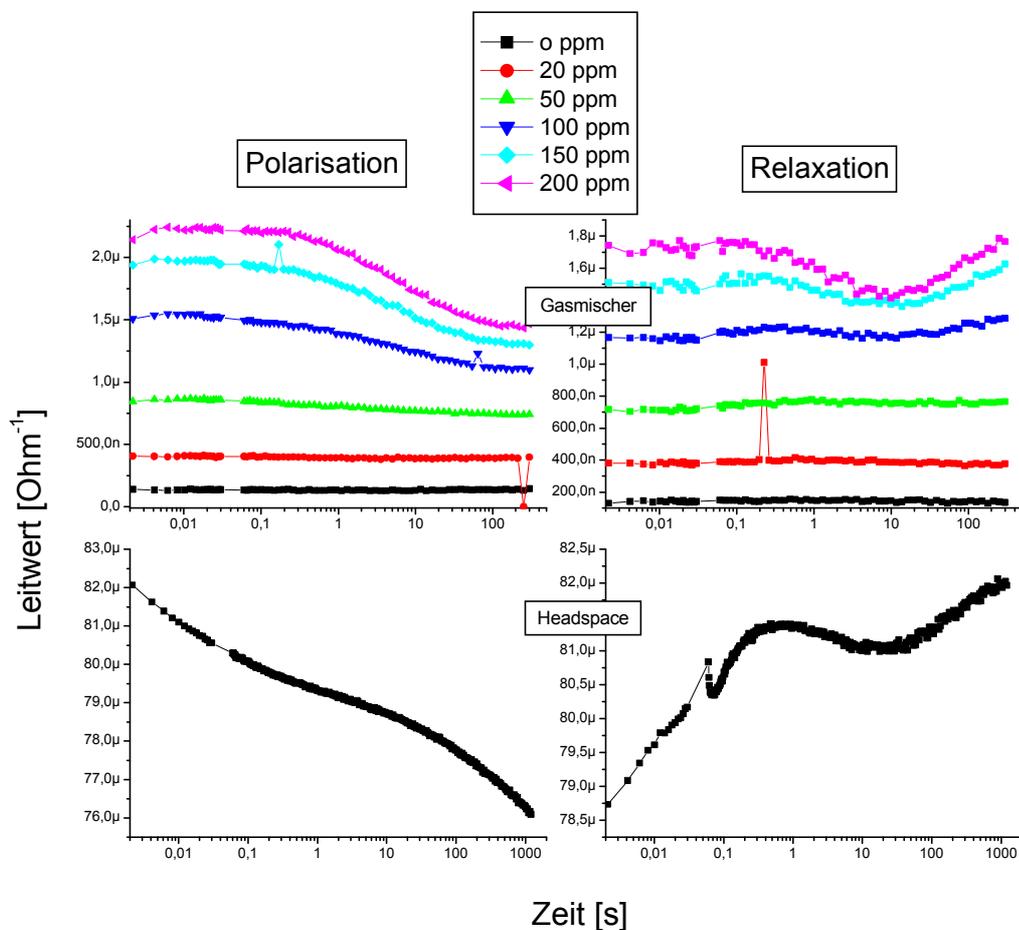


Abb. 6. 3: Vergleich von einer Headspacemessung mit einer Gasmischermessung mit einem Sensor aus der Charge 3 mit einer sensitiven Schicht aus mesoporösen Zinndioxid bei Angebot von Methylpyrazin

Bei den spannungszyklischen Messungen mit den Gasangeboten von Methylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin und Octanal gibt es allerdings große Unterschiede zwischen den Leitwertverläufen der Sensoren bei den Gasmischermessungen und den Leitwertverläufen bei den Headspacemessungen. Man erkennt zudem einen starken von

der Konzentration des angebotenen Gases abhängigen Verlauf des Leitwertes. Des Weiteren gibt es sehr große Streuungen der Leitwertverläufe zwischen den Sensorchargen. Diese großen Streuungen gibt es bei den Headspacemessungen nicht.

Bei einigen Sensoren zeigt sich bei den Gasmischermessungen, bei Angebot von höheren Konzentrationen der angebotenen Gase eine Annäherung des Leitwertverlaufes zu den Leitwertverläufen der Headspacemessungen (siehe Abb. 6. 3).

Die starke Konzentrationsabhängigkeit der Leitwertverläufe und die Streuung der Messergebnisse zwischen den Chargen bei den Gasmischermessungen kann durch den Aufbau der Sensoren erklärt werden (siehe Kapitel 4.1.1). Durch die Interdigitalstruktur baut sich bei Anlegen einer Spannung ein starkes elektrisches Feld in der Nähe der Elektroden nur sehr tief in der Schicht auf. Das heißt, die Sensitivitäten der hier verwendeten Gassensoren hängen stark von den Eindringtiefen der Gase in die Wirkschichten und somit von den Konzentrationen der angebotenen Gase ab. Untersuchungen und Modellrechnungen hierzu findet man in [Sak01] oder [Mat02] (siehe Abb. 6. 4).

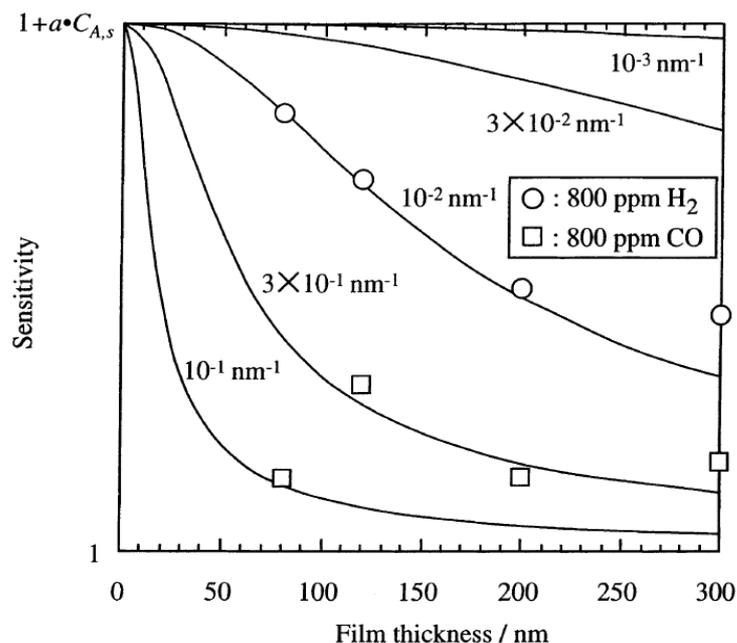


Abb. 6. 4: Simulierte Abhängigkeit der Sensitivität eines Halbleitersensors bei verschiedenen Werten der Knudsen-Diffusionskonstante, a: Sensitivitätskonstante  $C_{A,s}$ : Zielgaskonzentration außerhalb der Schicht (experimentelle Daten werden dargestellt mit Annahme von  $a = 1 \text{ ppm}^{-1}$ ) [Sak01]

Durch das Präparationsverfahren der Sensoren (siehe Kapitel 4.1.2) kann keine exakt gleich bleibende Schichtdicke des sensitiven Materials auf dem Sensorsubstrat garantiert werden. Bei den Headspacemessungen wurden so hohe Konzentrationen

angeboten, dass hier die Eindringtiefe bei allen Sensorschichten sehr groß war und es somit keine großen Unterschiede bei den Leitwertverläufen gab. Bei den Messungen am Gasmischer waren die angebotenen Konzentrationen wesentlich kleiner, so dass auf Grund der verschiedenen Schichtdicken der Sensorschichten die Eindringtiefen stark variieren konnten. Somit können sich hier dann auch die Leitwertverläufe der Sensoren mit den gleichen Materialien als sensitive Schicht stark unterscheiden.

Bei den Messungen mit variierender Luftfeuchtigkeit zeigen sich wenige Veränderungen innerhalb des Verlaufes des Leitwertes bei den spannungszyklischen Messungen der Sensoren am Gasmischer. Die meisten Leitwertverläufe zeigen nur einen Offset und somit eine parallele Verschiebung des Leitwertverlaufes, abhängig von der Höhe der Luftfeuchtigkeit. Leichte Abweichungen im Leitwertverlauf, abhängig von der Luftfeuchtigkeit, treten hier häufiger bei Angebot von Octanal auf. Diese können durch die Reaktionen des Octanals mit dem Zinnhydroxid, beziehungsweise mit der Wolframsäure auf den entsprechenden sensitiven Schichten erklärt werden [Koh97], [Fel05], da zur Bildung von Zinnhydroxid auf Zinndioxid und von Wolframsäure auf Wolframtrioxid Wasser benötigt wird.

### **6.3 Unterscheidung von Reaktionsprodukten der Maillard-Reaktion mit spannungszyklisch betriebenen Gassensoren**

In Kapitel 5.3.3 wurde versucht mit den gewonnenen Leitwertverläufen aus den spannungszyklischen Messungen der Sensoren eine Mustererkennung mit Hilfe der PCA zu erstellen. Ziel dieser Mustererkennung war die qualitative und quantitative Trennung von Methylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin und Octanal.

In einem einfachen Trennverfahren für ein Multivektorsystem können zum Beispiel ausgewählte Punkte in einem Polardiagramm aufgetragen werden [Hei97] oder einzelne Punkte miteinander verrechnet und dann gegen einander aufgetragen werden [Gra03]. In dieser Arbeit wurden in einem ersten Ansatz zur Trennung der drei Substanzen einfach zwei Punkte aus dem Leitwertzyklus gegeneinander aufgetragen. In diesem ersten Ansatz zeigen die meisten Sensoren eine schlechte Auftrennung der drei Substanzen, obwohl für jeden einzelnen Sensor ein eigener Merkmalsraum erzeugt wurde (siehe Kapitel 5.3.3).

Bei dem porösen Zinndioxidsenor aus der Charge 3 wird Octanal deutlich getrennt vom Methylpyrazin und vom 2,3,5-Trimethylpyrazin. Allerdings liegen bei dem porösen

Zinndioxidensor aus der Charge 4 fast alle drei Substanzen mit annähernd der gleichen Steigung aufeinander. Auch der unporöse Zinndioxidensor aus der Charge 4 zeigt eine gute Auftrennung des Octanals zu den Pyrazinen. Allerdings zeigt auch hier der unporöse Zinndioxidensor aus der Charge 3 eine wesentlich schlechtere Auftrennung. Nur bei hohen Konzentrationen von Octanal erkennt man eine Auftrennung.

Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass es hier keine großen Unterschiede gibt im Trennverhalten bei den untersuchten Materialien. Daneben erkennt man bei einigen Sensoren eine gute Auftrennung der beiden Substanzgruppen: Aldehyde und Pyrazine.

Nach diesen ersten Auswertungen wurde die PCA auf die Ergebnisse der spannungszyklischen Messungen angewendet. Man erkennt, dass bei der ersten Hauptkomponente die Streuung, mit Ausnahme der porösen Zinndioxidensoren, sehr gering ist. Zudem ist der Anteil der ersten Hauptkomponente am Gesamtsystem, mit einer Ausnahme, immer weit über 90 %. Dies zeigt die hohe Redundanz des Gesamtsystems bei allen untersuchten Sensoren [Smi02].

Die PCA ist in der Halbleitersensorik weit verbreitet und eine anerkannte Methode zur Behandlung von generierten Multisignalen aus Gassensoren. In [Ion03] und [Ngo07] wurden Multisignale durch einen temperaturzyklischen Betrieb der Gassensoren generiert und anschließend mit der PCA behandelt. Bei temperaturzyklisch betriebenen Gassensoren wird die Sensortemperatur zyklisch variiert und man erhält einen charakteristischen Leitwertverlauf abhängig vom umgebenen Gasraum, analog zu einem spannungszyklisch betriebenen Gassensor. In [Str05], [Zee01] und [Ni08] wurden Multisignale über Sensorarrays generiert und anschließend mit der PCA ausgewertet. Bei einem Sensorarray werden mehrere Sensoren gleichzeitig verwendet. Die Größe des Vektorraumes entspricht hier der Anzahl der verwendeten Sensoren. Jedes einzelne Sensorsignal bildet hier eine Koordinate in diesem Vektorraum.

Eine Mustererkennung mit der PCA und der Methode der spannungszyklischen Messung von Halbleitersensoren wurde bisher noch nicht durchgeführt. Am Ende von Kapitel 5.3.3 sind die Ergebnisse der Auswertung mit der PCA dargestellt. Dargestellt sind jeweils die Werte der ersten Hauptkomponente abgebildet auf die Werte der zweiten Hauptkomponente. In besonderen Fällen, bei denen eine Verbesserung der Trennung zu erkennen ist, werden auch die Werte der ersten oder die Werte der zweiten Hauptkomponente gegen die Werte der dritten Hauptkomponente abgebildet (siehe Abb. 5. 60). Man erkennt bei einigen Sensoren eine gute Trennung und eine gute Klusterung der einzelnen Substanzen (zum Beispiel Abb. 5. 58 unten

links). Bei einigen Sensoren erkennt man aber auch gar keine Auftrennung der Substanzen (zum Beispiel Abb. 5. 57 oben rechts). Allgemein zeigen alle Auswertungen mit der PCA bei den porösen Zinndioxidsensoren keine Auftrennung der Substanzen. Hier liegen immer die Punktwolken der einzelnen Substanzen übereinander. Die unporösen Zinndioxidsensoren zeigen annähernd immer eine Separierung des Octanals von den Pyrazinen. Gute Auftrennungen aller drei Substanzen zeigen nur die Wolframtrioxidsubstanzen, insbesondere die Sensoren mit den sensitiven Schichten aus dem unporösen Wolframtrioxid.

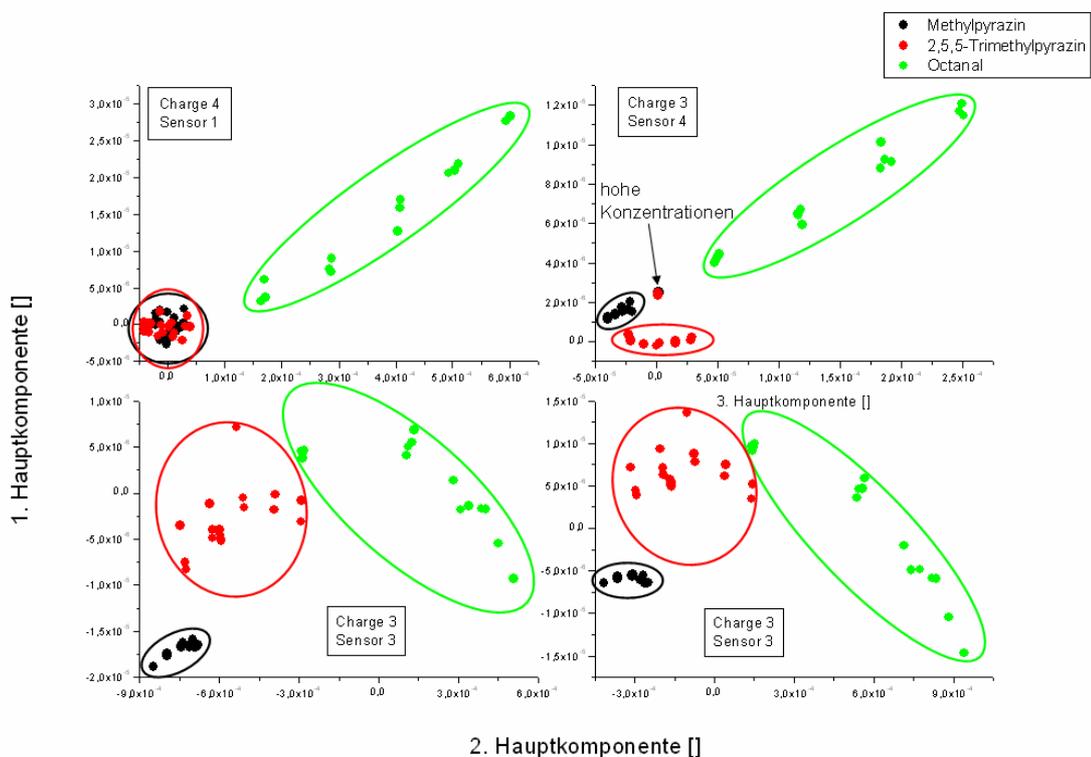


Abb. 6. 5: 1. Hauptkomponente aufgetragen gegen die 2. Hauptkomponente, bzw 1. Hauptkomponente aufgetragen gegen die 3. Hauptkomponente; Sensor 1: Zinndioxid, Sensor 2: mesoporöses Zinndioxid, Sensor 3: Wolframtrioxid, Sensor 4: mesoporöses Wolframtrioxid

Die Abb. 6. 5 zeigt noch mal zusammengefasst, aus dem Kapitel 5.3.3, vier Auswertungen mit der PCA, bei denen eine gute Auftrennung zu erkennen ist. Links oben in der Abb. 6. 5 ist eine Auswertung mit dem unporösen Zinndioxidsensor aus der Charge 4 dargestellt. Hier erkennt man eine sehr gute Auftrennung des Octanals von den Pyrazinen. Die beiden Pyrazine hingegen werden absolut nicht voneinander getrennt. Die fehlende Selektivität von Zinndioxidsensoren wird unter anderem auch in [Ebe03] beschrieben. Rechts oben in der Abb. 6. 5 ist eine Auswertung mit einem

porösen Wolframtrioxidsensor dargestellt. Hier werden die drei Substanzen besser von einander getrennt. Allerdings überschneiden sich hier die Hauptkomponentenwerte bei hohen Konzentrationen von Methylpyrazin und 2,3,5-Trimethylpyrazin. Die unteren beiden Graphiken in der Abb. 6. 5 zeigen Auswertungen mit dem unporösen Wolframtrioxidsensor. In diesen beiden Auswertungen werden alle drei Substanzen deutlich von einander getrennt.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass mit der Methode des spannungszyklischen Betriebs von Halbleitersensoren, die Selektivität von diesen im hohen Maße gesteigert werden kann. Für eine fehlerfreie Anwendung zur selektiven Geruchsmessung mit dieser Methode müssen allerdings noch viele weitere Untersuchungen gemacht werden. Dennoch gibt diese Arbeit die Grundlagen zur Realisierung eines Systems zur selektiven Messung von Gasen mit Gassensoren im spannungszyklischen Betrieb. Eine selektive Detektion von Aldehyden und Pyrazinen konnte im Laborexperiment realisiert werden.

## 7 Anhang

- [ALFA] Alfa Aesar GmbH & Co.KG, Sicherheitsdatenblätter  
www.alfa-chemcat.com
- [Bar01] N. Barsan, U. Weimar, "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors",  
Journal of Electroceramics, 7, 143–167, 2001
- [Bau03] S.L. Baumann, "Detektions Mechanismen auf WO<sub>3</sub> bei Einsatz in  
Verbrennungsabgasen", Dissertation, Universität Giessen, 2003
- [Bel01] Berlitz, Grosch, Schieberle, „Lehrbuch der Lebensmittelchemie“, 5.  
Auflage, Springer-Verlag, 2001
- [Bec92] J.S. Beck; J.C. Vartuli; W.J. Roth; M.E. Leonowicz; C.T. Kresge; K.D.  
Schmitt; C.T.-W. Chu; D.H. Olson; E.W. Sheppard; S.B. McCullen; J.B.  
Higgins; J.L. Schlenker, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves  
Prepared with Liquid Crystal Templates", J. Am. Chem. Soc., 114:10834.  
1992
- [Bec00] F. Becker, „Aromadetektion mittels Halbleitersensoren am Beispiel  
von thermisch und oxidativ gealtertem Fritierfett“, Dissertation, Justus-  
Liebig-Universität Gießen, 2000
- [Ber96] F. Berger, E. Beche, R. Berjoan, D. Klein, A. Chambaudet, "An XPS and  
FTIR study of SO<sub>2</sub> adsorption on SnO<sub>2</sub> surfaces", Applied Surface  
Science, 93 (1996), 9- 16
- [Boc00] J. Bock, „Selektives und rekali­brierbares Sensorsystem zur Messung  
charakteristischer Verbindungen in Röstprozessen“, Dissertation, Justus-  
Liebig-Universität Gießen, 2000

- [Cam96] A.C. Camargo, J.A. Igualada, A. Beltrán, R. Llusar, E. Longo, J. Andrés, “An ab initio perturbed ion study of structural properties of TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> rutil lattices”, Chem. Phys., Vol. 212, Issues 2-3, 1 December (1996) 381-391
- [Cap07] R.M.L. de Campos, E. Hierro, J.A. Ordonez, T.M. Bertol, N.N. Terra, L. de la Hoz, “Fatty acid and volatile compounds from salami manufactured with yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extract and pork back fat and meat from pigs fed on diets with partial replacement of maize with rice bran”, Food Chemistry 103 (2007) 1159–1167
- [Cro63] B. L. Crowder, M. J. Sienko, “Some Solid-State Studies of Tungsten Trioxide and Their Significanca to Tungsten Bronze Theory”, The Journal of Chemical Physics Vol. 38 p. 1576 – 1583 (1963)
- [Cor97] F. Corà, M. G. Stachiotti, C. R. A. Catlow, C. O. Rodriguez, “Transition Metal Oxide Chemistry: Electronic Structure Study of WO<sub>3</sub>, ReO<sub>3</sub> and NaWO<sub>3</sub>“, Journal of Physical Chemistry, B 101 (1997), 3945- 3952
- [Ebe03] Andreas Eberheim, “Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten“, Dissertation, Universität Giessen, 2003
- [Est03] Mario Estvez, David Morcuende, Sonia Ventanas, and Ramn Cava, „Analysis of Volatiles in Meat from Iberian Pigs and Lean Pigs after Refrigeration and Cooking by Using SPME-GC-MS“, J. Agric. Food Chem., 2003, 51 (11), 3429-3435
- [Fel05] Natalia Felde, “Gassensor – Detektionsmechanismen für Schwelgase von PA – Granulat und PET – Fasern“, Dissertation, Universität Giessen, 2005
- [Fra04] O. Frandrup-Kuhr, „Einfluss der Reaktionswege der Maillard-Reaktion von Pentosen auf die Bildung heterocyclischer aromatischer Amine“, Dissertation, Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, 2004

- [Gme79] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Wolfram, Ergänzungsband B2, Oxide, Springer Verlag, 1979
- [Gol04] C. Goldbeck, „Einflüsse der chemischen Zusammensetzung und der Reaktionsbedingungen auf die Bildung von heterocyclischen aromatischen Amininen in Modellsystemen und Reaktionsaromen“, Dissertation, Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, 2004
- [Gra03] Andreas Gramm, Andreas Schütze, „High performance solvent vapor identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification“, Sensors and Actuators B 95 (2003) 58–65
- [Hei97] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J.W. Gardner, W. Göpel, „Gas identification by modulating temperatures of SnO<sub>2</sub>-based thick film sensors“, Sensors and Actuators B 43 (1997) 45–51
- [Hiv95] B. Hivert, M. Hoummady, P. Mielle, G. Mauvais, J.M. Henrioud, D. Hauden, „A fast and reproducible method for gas sensor screening to flavour compounds“, S&A B 26-27 (1995) 242-245
- [Hje96] A. Hjelm, C. G. Granqvist, J. M. Wills, “Electronic structure and optical properties of WO<sub>3</sub>, LiWO<sub>3</sub>, and HWO<sub>3</sub>”, Physical Review B, 54 (1996) 4, 2436- 2445
- [Hof97] T. Hofmann, P. Schieberle, C. Krummel, A. Freiling, J. Bock, L. Heinert, D. Kohl, “High resolution gas chromatography / selective odorant measurement by multisensor array (HRGC/SOMMSA): a useful approach to standardise multisensor arrays for use in the detection of key food odorants”, S&A B 41 (1997) 81-87
- [Hol00] A. Hollernagel, „Beiträge zur Chemie der nichtenzymatischen Bräunung von oligomeren Kohlenhydraten“, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2000

- [Hur85] N.W. Hurst, T.A. Jones, "Analysis of Gases Evolved from Heated Coal, Wood and PVC Conveyor Belt and their Effect on Zinc Oxide Single-crystal Semiconductor Gas Sensors", *Fire and Materials* 9 (1985) 9-22
- [Ing99] A. Ingemarsson, M. Nilsson, J.R. Pedersen, J.O. Olsson, "Slow pyrolysis of willow (salix) studied with GC/MS and GC/FTIR/FID", *Chemosphere* 39 (1999) 103-112
- [Ion03] R. Ionescu, E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, X. Correig, "Dealing with humidity in the qualitative analysis of CO and NO<sub>2</sub> using a WO<sub>3</sub> sensor and dynamic signal processing", *Sensors and Actuators B* 95 (2003) 177–182
- [Jäg83] Jägerstad M, Laser-Reuterswärd A, Öste R, Dahlquist A, Grias S, Olsson K, Nyhammar, "In: The Maillard Reaction in Foods and Nutrition", ASC Symposium Series 215, S. 507-519 Hrsg. Waller and Feather, American Chemical Society (1983a)
- [Kam01] B. Kamp, R. Merkle, J. Maier, "Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide", *Sensors and Actuators B* 77 p. 534-542 (2001)
- [Kap01] J. Kappler, "Charakterisation of high-performance SnO<sub>2</sub> gas sensors for CO-detection by in situ techniques", Dissertation Universität Tübingen / Shaker-Verlag 2001
- [Koh97] D. Kohl, "Semiconductor and Calorimetric Sensor Devices and Arrays", *Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food, and the environment*, CRC press: 1997
- [Koh98] D. Kohl et al., P.Schieberle et al., „High Resolution Gas Chromatographie - Selective Odorant Measurement by Multi Sensor Array", *Flavour Analysis*, Kap. 29, American Chemical Society, 1998

- [Kru98] C. Krummel, „Charakterisierung der Oberflächenreaktionen von CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> auf Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, Dissertation Inst. f. Angewandte Physik JLU Gießen 1998
- [Lee07] JaeMin Lee, Dong-Hwan Kim, Pahn-Shick Chang, JaeHwan Lee, „Headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) analysis of oxidized volatiles from free fatty acids (FFA) and application for measuring hydrogen donating antioxidant activity“, Food Chemistry 105 (2007) 414-420
- [Lie01] Martin Liess, „Electric-field-induced migration of chemisorbed gas molecules on a sensitive film—a new chemical sensor“, Thin Solid Films 410 (2002) 183–187
- [Mai1912] Maillard, L. C. (1912a) Action des acides aminés sur les sucres; formation des mélanoidins par voie méthodique. C. R. Acad. Sci. Ser. 154, 66-68
- [Mai00] J. Maier, „Festkörper – Fehler und Funktionen“, B.G. Teubner Stuttgart (2000)
- [Mad89] M. J. Madou, S. R. Morrison, “Chemical Sensing with Solid State Devices”, Academic Press Inc., 1989
- [Mat02] Naoki Matsunaga, Go Sakai, Kengo Shimanoe and Noboru Yamazoe, “Diffusion equation-based study of thin film semiconductor gas sensor-response transient”, Sensors and Actuators B 83 (2002) 216 - 221
- [MERCK] Merck KGaA Sicherheitsdatenblätter  
<http://www.merck-chemicals.com/chemdat/>
- [Mey95] Anne Meyner, Donald S. Mottram, “The effect of pH on the formation of volatile compounds in meat-related model systems”, Food Chemistry 52 (1995) 361 - 366

- [McL 95] F. McLafferty, F. Turecek „Interpretation von Massenspektren“, Spektrum Akademischer Verlag, 1995
- [Mot85] Donald S. Mottram, „The Effect of Cooking Conditions on the Formation of Volatile Heterocyclic Compounds in Pork“, J. Sci. Food Agric. 1985, 36, 377-382
- [Mot96] D.S.Mottram, „Flavour formation in meat and meat products: a review“, Food Chemistry, Vol. 62, No. 4, pp 415-424, 1998
- [Ngo07] Kieu An Ngo, Pascal Lauque, Khalifa Aguir, “High performance of a gas identification system using sensor array and temperature modulation”, Sensors and Actuators B 124 (2007) 209–216
- [Ni08] Ming Ni, Joseph R. Stetter, William J. Buttner, “Orthogonal gas sensor arrays with intelligent algorithms for early warning of electrical fires”, Sensors and Actuators B 130 (2008) 889–899
- [NIST] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [Poh00] R. Pohle, „In-Situ-Untersuchungen gassensitiver Prozesse an Metalloxidoberfläche mit infrarotspektroskopischen Methoden“, Dissertation an der TU München Juni 2000
- [Ram04] Mara Rosario Ramrez, Mario Estvez, David Morcuende, and Ramn Cava, „Effect of the Type of Frying Culinary Fat on Volatile Compounds Isolated in Fried Pork Loin Chops by Using SPME-GC-MS“, J. Agric. Food Chem., 2004, 52 (25), 7637-7643
- [Ros07] Emma Rossinyol, Anna Prim, Eva Pellicer, Jordi Rodriguez, Francesca Peiro, Albert Cornet, Joan Ramon Morante, Bozhi Tian, Tu Bo, Dongyuan Zhao, „Mesostructured pure and copper-catalyzed tungsten oxide for NO<sub>2</sub> detection“, Sensors and Actuators B 126 (2007) 18–23

- [Sac05] O. Sachlara, "Impedanzspektroskopie an SnO<sub>2</sub>-Dickschicht-Sensoren", Dissertation, Universität Tübingen, 2005
- [Sak01] Go Sakai, Naoki Matsunaga, Kengo Shimano, Noboru Yamazoe, "Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor", Sensors and Actuators B 80 (2001) 125 - 131
- [Saw59] S. Sawada and G.C. Danilson, "Electrical Conduction in Crystals and Ceramics of WO<sub>3</sub>", Physical Review Vol. 113 no.3 p. 803-805 (1959)
- [Sco01] C. Scott, "Stoichiometry and microstructure effects on tungsten oxide chemiresistive films", Sensors and Actuators B77 (2001) 375-382
- [Sch02] R. Schmitt, D. McCann, B. Marquis, D. E. Kotecki, "Dielectric relaxation of WO<sub>3</sub> thick films from 10 Hz to 1.8 GHz", Journal of Applied Physics, 91 (2002) 10, 6775- 6777
- [Scho87] G. Schomburg, "Gaschromatografie", Verlag Chemie GmbH, Weinheim-New York
- [Schu00] U.Schubert, N. Hüsing, „Synthesis of Inorganic Materials“, Band ISBN: 3-527-29550-x. Wiley-VCH, 2000
- [Sem01] S. Semancik et al., "Surface state trapping models for SnO<sub>2</sub>-based microhotplate sensors", Sensors and Actuators B77 2001 597-613
- [Sik80] V.K. Sikka and C.J. Rosa, "The oxidation kinetics of tungsten and the determination of oxygen diffusion coefficient in tungsten trioxide", Corrosion Science Vol 20 p. 1210 – 1219 (1980)
- [Ski03] D. Skierra, "Instabilität im Einschaltverhalten von WO<sub>3</sub> – Gassensoren", Dissertation, Universität Giessen, 2003

- [SMI02] L. I. Smith, „A tutorial on Principal Component Analysis“  
[http://csnet.otago.ac.nz/cosc453/student\\_tutorials/principal\\_components.pdf](http://csnet.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf), 2002
- [Sol02] G. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, „Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures“, Chem. rev., 102(11):4093, 2002
- [Sup 99] Supelco Bulletin 923A, Solid Phase Microextraction: Theory and Optimization of Conditions, 1999
- [Sto01] Uwe Storm, „Entwicklung eines mehrfunktionalen Gassensorsubstrates zur Optimierung der Gasselektivität“, Dissertation 2001 Logos Verlag
- [Str05] Stefan Strathmann, Sarah Pastorelli, Catherine Simoneau, „Investigation of the interaction of active packaging material with food aroma compounds“, Sensors and Actuators B 106 (2005) 83–87
- [SPAN] Verbundprojekt, „SPAN-Standardized Primary Aroma Noise“, unterstützt durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung, Projekt-Nr. 16 SV 1080/8, 1. 1. 2000 bis 30. 6. 2003
- [Swd03] Tilman Sauerwald, „Spezifischer Nachweis von Aromastoffen durch Gassensoren mit zyklisch variiertes Temperatur“, Diplomarbeit Inst. f. Angewandte Physik JLU Gießen Februar 2003
- [Swd05] T. Sauerwald, D. Skiera, D. Kohl, „Field induced polarisation and relaxation of tungsten oxide thick films“, Thin Solid Films 490 (2005) 86 – 93
- [Swd07] Tilman Sauerwald, „Untersuchung von Oberflächenprozessen mit Einfluss auf die Multisignalgewinnung von SnO<sub>2</sub>- und WO<sub>3</sub>-Gassensoren“, Dissertation, Inst. f. Angewandte Physik JLU Gießen 2007

- [Tri99] Ulf Tritthart, „Wasserstoffdotierte WO<sub>3</sub>-Filme“, Dissertation Carolus-Wilhelmina, Universität Braunschweig (1999)
- [TUR91] M. Turk, A. Pentland , „Eigenfaces for Recognition“, Journal of Cognitive Neuroscience vol. 3, no. 1, 1991
- [Ulr99] M. Ulrich, „Leitfähigkeitsmodell gassensitiver polykristalliner Metalloxidschichten unter Berücksichtigung von Perkolationsseffekten“, Dissertation Inst. f. Angewandte Physik JLU Gießen 1999.
- [UST] UST Umweltsensortechnik GmbH, Dieselstrasse 2, 98716 Geschwenda  
<http://www.umweltsensortechnik.de/>
- [Var99] Fa. Varian Deutschland GmbH  
Customer Manual: Saturn Training Course, 1999
- [Var01] Fa. Varian Deutschland GmbH und Prof. Dr. M. Oehme, Universität Basel, Schweiz Unterlagung zum Trainingskurs: Interpretation von Massenspektren - Grundlagen und praktische Anwendung, 3.-4. Mai 2001
- [Vog99] T. Vogt, P. M. Woodward, B. A. Hunter, The high-temperature phases of WO<sub>3</sub>, Journal of Solid State Chemistry, 144 (1999), 209- 215
- [Wag07] T. Wagner, T. Waitz, J. Roggenbuck, M. Fröba, C.-D. Kohl, M. Tiemann, „Ordered mesoporous ZnO for gas sensing“, Thin Solid Films 515 (2007) 8360–8363
- [Wei95] Udo Weimar, Wolfgang Göpel, „A.c. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities“, Sensors and Actuators B 26 – 27 (1995) 13 - 18

- [Wet01] Mahihda Wettasinghe, Thava Vasanthan, Feral Temelli, Kevin Swallow, "Volatile flavour composition of cooked by-product blends of chicken, beef and pork: a quantitative GC–MS investigation", *Food Research International* 34 (2001) 149 - 158
- [Wol64] T. Wolkenstein, „Elektronentheorie der Katalyse“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1964)
- [Yas04] Yasuhiro Shimizu, Takeo Hyodo, Makoto Egashira, „Mesoporous semiconducting oxides for gas sensor application”, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1389–1398
- [YuD02a] Yu-De Wang, Chun-Lai Ma, Xing-Hui Wu, Xiao-Dans un, Heng-De Li, „Mesostructured tin oxide as sensitive material for C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sensor“, *Talanta* 57 (2002) 875 – 882
- [YuD02b] Yu-De Wang, Chun-Lai Ma, Xing-Hui Wu, Xiao-Dans un, Heng-De Li, „Electrical and gas-sensing properties of mesostructured tin oxide-based H<sub>2</sub> sensor“, *Sensors and Actuators B* 85 (2002) 270 - 276
- [Xie08] Jianchun Xie, Baoguo Sun, Fuping Zheng, Shuaibin Wang, “Volatile flavor constituents in roasted pork of Mini-pig”, *Food Chemistry* 109 (2008) 506–514
- [Zai06] V.M. Zainullina, “Electronic structure, chemical bonding and properties of Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, M = As, Sb, Bi, V, Nb, Ta (0.0 ≥ x ≥ 0.25)”, *Physica B* 391 (2007) 280–285, 2006
- [Zee01] Frank Zee, Jack W. Judy, “Micromachined polymer-based chemical gas sensor array”, *Sensors and Actuators B* 72 (2001) 120-128
- [Zel08] Barbara d’Acampora Zellner, Paola Dugo, Giovanni Dugo, Luigi Mondello, ”Gas chromatography–olfactometry in food flavour analysis”, *Journal of Chromatography A*, 1186 (2008) 123–143