

Selektives und rekalibrierbares Sensorsystem zur Messung charakteristischer Verbindungen in Röstprozessen

am Beispiel der Kaffeeröstung

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Jens Bock

aus Bad Hersfeld

Institut für Angewandte Physik
Justus-Liebig-Universität Gießen

Juni 2000

Dekan: Prof. Dr. Beutelspacher

I. Berichterstatter: Prof. Dr. Kohl

II. Berichterstatter: Dr. habil. Th. Hofmann

Tag der mündlichen Prüfung: 10. 08. 2000

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung	1
1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Sensoren zur Gasetektion	7
2.1.1	Wärmetönungssensoren (Pellistoren)	10
2.1.2	Halbleitende Metalloxid Sensoren (MOS)	11
2.1.3	Massensensitive Sensoren	19
2.1.4	Leitfähige Polymer Sensoren (CPS)	21
2.2	Elektronische Nasen	24
2.3	Kalibrierung von Sensorsystemen	32
2.4	Grundlagen der Aroma-Analytik	36
2.4.1	Erstellung von Aromaprofilen	36
2.4.2	Aromawertkonzept	40
2.4.3	Aromasimulation	42
2.4.4	Lebensmittel Kaffee	42
3	Experimentelles	45
3.1	Gaschromatographische Methoden	45
3.1.1	Headspace-GC	49
3.1.2	Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC/MS)	50
3.2	Headspace-GC/SOMMSA-System	51
3.2.1	Kopplung von Gassensoren und Gaschromatograph	52
3.2.2	Ansteuerung und Signalerfassung der Sensorelemente	54
3.3	Kaffeeröstung	65
3.4	Olfaktometrie	68
3.5	Probenpräparation	69
3.5.1	Sensorelemente	69
3.5.2	Analyten	73
4	Ergebnisse und Auswertung	76
4.1	Physikalische Eigenschaften der Sensorelemente im SOMMSA-System	76
4.1.1	Charakterisierung der Signalverläufe	76
4.1.2	Reproduzierbarkeit des SOMMSA-Verfahrens	78
4.1.3	Nachweisempfindlichkeit im SOMMSA-System	78
4.1.4	Stabilität des Grundwiderstandes	80
4.2	Auswahl von Sensorelementen	81
4.2.1	Screening sensitiver Schichten	81
4.2.2	Analyse des Röstverlaufs	86
4.2.3	Bewertung der Sensorelemente	91
4.3	Klärung der Leitsubstanzen	94
4.3.1	Bestimmung des Retentionsindex	94
4.3.2	Massenspektroskopische Untersuchungen	95

4.3.3	Eingrenzung des Siedebereichs	100
4.3.4	Identifikation und Verifikation der Leitsubstanzen	101
4.4	Einfluß der Proben und Prozeßparameter	104
4.4.1	Vergleich mit handelsüblichen Kaffeeproben	104
4.4.2	Messungen an Kaffeebohnen	105
4.5	Charakterisierung des Prozeßverlaufs durch Leitsubstanzen	106
4.5.1	Röstgradabhängigkeit der Leitsubstanzen	107
4.5.2	Quantifizierung des Konzentrationsverlaufs	108
4.6	Online-Monitoring des Prozeßverlaufs	110
4.6.1	Verlauf von Feuchte und Temperatur	110
4.6.2	Sensorsignale	111
4.7	Kalibrierung der Gassensoren	114
5	Diskussion	122
5.1	Eigenschaften der Sensorelemente	122
5.1.1	Sensoren im Headspace-GC/SOMMSA-System	122
5.1.2	Sensoren in Anwendungsumgebung	126
5.1.3	Empfindlichkeitsvergleich von Gassensoren und menschlicher Nase	128
5.2	Entwicklung eines selektiven, kalibrierbaren Sensorsystems	130
5.2.1	Nachweis von Kaffeearomastoffen mit Gassensoren	130
5.2.2	Prozeßcharakterisierung anhand von Leitsubstanzen	134
5.2.3	Kontrolle der Kaffeeröstung	139
5.2.4	Verfahrensmodell	140
5.3	Kalibrierung	144
5.3.1	Kalibrationsstandards	144
5.3.2	Verwendung der Olfaktroskopie	145
5.3.3	Verfahren zur Kalibrierung	147
6	Ausblick	149
7	Abkürzungen	150
8	Literaturverzeichnis	151

0 Zusammenfassung

Ausgehend von den Problemen existierender elektronischer Nasen wird in der vorliegenden Arbeit ein Verfahren zur *methodischen Entwicklung eines selektiven, rekalibrierbaren Sensorsystems* vorgestellt. Am Beispiel der Kaffeeröstung wird ein komplexes Aroma auf sensorkongruente Leitverbindungen hin analysiert, die als Standards für eine Kalibrierung zur Verfügung stehen. Weiterhin wird ein Verfahren zur „online“ Kontrolle von Röstprozessen auf der Basis des Nachweises der gefundenen Leitverbindungen vorgestellt.

Für den empfindlichen Nachweis unterschiedlicher Gase stehen verschiedenen Sensorprinzipien zur Verfügung. Eine Übersicht über die gängigen Gassensoren mit Erläuterung der Funktionsweise wird gegeben. Besonders berücksichtigt werden dabei Sensoren, die in sogenannten „elektronischen Nasen“ Verwendung finden. Die Grundlagen der Aromanalytik und deren analytische Methoden werden besprochen.

Die physikalischen Eigenschaften *halbleitender Metalloxidsensoren* bei der Detektion von Aromastoffen werden untersucht. Besonderer Augenmerk liegt dabei auf der Verwendbarkeit und dem Verhalten dieser Sensoren in Kombination mit chemischen Analysemethoden. Insbesondere die Kopplung von Gassensoren und Headspace-Gaschromatographie zum *Headspace-GC/SOMMSA* (Headspace Gaschromatography / Selective Odour Measurement by Multisensor Array) wird dabei eingehend besprochen.

Ein *Datenaufnahmesystem*, bestehend aus Hardware-Interfaces für Gas-, Feuchte- und Temperatursensoren und Software zur Datenaufnahme und Nachverarbeitung, wird entwickelt. Besonders das Modul für Halbleitergassensoren mit elektronischer Heizungsregelung sowie einem Meßverstärker mit automatischer Bereichsanpassung zur Messung des großen Dynamikbereichs dieser Sensoren wird auf die Anwendung im Headspace-GC/SOMMSA-System hin optimiert.

Zur Erzeugung definierter, möglichst anwendungsgerechter Proben wird eine *Modellröstung von Kaffeebohnen* aufgebaut. Ein Vergleich des Aromas der so gerösteten Proben mit handelsüblichen Kaffees zeigt gute Übereinstimmung.

Die lösungsmittelfreie *Headspace-Probennahme* aus dem Gasraum von Lebensmitteln wird verwendet, um das komplexe Spektrum flüchtiger Verbindungen eines Aromas in vollem Umfang erfassen zu können. Mit dem Headspace-GC/SOMMSA-System wird das Aroma in

die verschiedenen Verbindungen zerlegt und nacheinander unterschiedlichen Halbleitersensoren mit hoher Reproduzierbarkeit zugeführt. Das Verfahren erlaubt die *Qualifizierung von Gassensoren* bezüglich aller in einem Aroma enthaltenen Verbindungen. Dabei werden wesentlich die Selektivität und die Empfindlichkeit gegenüber den angebotenen Verbindungen zur Beurteilung der Sensoren herangezogen.

Mit ausgewählten Sensoren werden danach Untersuchungen zur Prozeßabhängigkeit der verschiedenen Verbindungen durchgeführt. Am Beispiel der Kaffeeröstung können zwei selektiv detektierte *Leitsubstanzen* gefunden werden, die mit ihrem Konzentrationsverlauf den Röstprozeß charakterisieren. Anschließende Messungen an handelsüblichen Kaffees bestätigen die Allgemeingültigkeit dieser Verbindungen auch für andere Darbietungsformen (z.B. Kaffeepulver) und verschiedene Sorten.

Die gefundenen Leitsubstanzen werden mit *massenspektroskopischen Messungen* sowie Eingrenzung sonstiger physikalischer und chemischer Eigenschaften identifiziert. Für die Röstung von Kaffeebohnen können dabei *Hydroxyaceton* und *Furfurylalkohol* als sensorkongruente Leitsubstanzen gefunden werden. Zur selektive Detektion mit ausreichend hoher Empfindlichkeit sind SnO_2 und WO_3 Sensoren besonders geeignet.

Die Quantifizierung der beiden Leitsubstanzen erfolgt durch vergleichende Messungen mit bekannten Mengen der beiden Standards. Der tatsächliche Konzentrationsverlauf im Headspace der Kaffeeproben wird danach dem Verlauf der Sensorsignale gegenübergestellt und eine gute Korrelation der Abhängigkeiten vom Röstgrad gefunden. Die Konzentrationen der beiden Leitsubstanzen weisen dabei ausreichend hohe Mengen von ca. $10\mu\text{g/l}$ zur Detektion in der flüchtigen Fraktion der Röstbohnen auf. Im Headspace-GC/SOMMSA-System werden abhängig vom Röstgrad der untersuchten Proben Konzentrationen im Bereich von ca. 5 ppm bis ca. 1000 ppm der gefundenen Verbindungen durch die Gassensoren detektiert.

Auf der Basis dieser Erkenntnisse wird ein Modellversuch zum *online-monitoring der Kaffeeröstung* aufgebaut. Die Messungen zeigen die Eignung der Sensoren zur Detektion der gefundenen Leitverbindungen während des Röstens von Kaffeebohnen. Dabei werden Feuchte- und Temperaturverlauf während des Röstens mitbetrachtet. Es zeigt sich nur ein geringer Einfluß der Feuchte- und Temperaturvariation auf das gefundene Sensorsignal.

Durch einen zyklischen Temperaturbetrieb der Sensoren kann die Desorption der flüchtigen Verbindungen deutlich beschleunigt werden und somit während des 15 Minuten andauernden Röstvorgangs über 20 Messpunkte genommen werden. Die Differenz des Leitwertes bei

oberer und unterer Arbeitstemperatur innerhalb eines Temperaturzyklus erweist sich als brauchbarer Indikator für den Röstgrad, der in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Konzentrationsverlauf der Leitverbindungen steht.

Zur *Kalibrierung* selektiver Sensorsysteme wird ein Verfahren unter Benutzung von definierten Standards vorgeschlagen. Am Beispiel von einfach handzuhabenden Lösungsmitteln werden Rekalibrationsmessungen vorgestellt. Das Verfahren der statischen Headspaceverdünnung wird unter Benutzung eines *Olfaktometers* eingeführt. Das Olfaktometer erzeugt dabei verschiedene Konzentrationen des Standards in einem Inertgasstrom. Die Messungen legen für die verwendeten Sensoren ein einfaches linearisiertes Modell zugrunde, aus dem Steigungsparameter für die verschiedenen Lösungsmittel bestimmt werden. Dabei lassen sich Gruppenspezifika in den Steigungsparametern erkennen. Das vorgestellte Verfahren läßt sich leicht auf die Kalibrierung mit spezifischen Standards für Lebensmittelproben übertragen.

Die *physikalischen Eigenschaften* der Sensoren im Headspace-GC/SOMMSA-System werden im einzelnen vorgestellt und deren Gemeinsamkeiten und Unterschiede in einer realen Anwendungsumgebung diskutiert. Bei der Verwendung als alternative Detektoren am Gaschromatographen zeigen die Gassensoren gute Signal-Rausch-Verhältnisse, die denen eines Flammenionisationsdetektors vergleichbar sind. Bei der Trennleistung zeigen sich die Halbleitergassensoren jedoch im Nachteil. Insbesondere bei niedrigen Betriebstemperaturen weisen sie eine wesentlich größere Signal-Halbwertsbreite als der verwendete FID auf. Den wesentlichen Unterschied zwischen der Verwendung der Sensoren im SOMMSA-System und im realen Anwendungsfall stellen die fehlenden Umwelteinflüsse in Form von Feuchte- und Temperaturschwankungen dar.

Aus den durchgeführten Untersuchungen wird ein *Verfahrensmodell* zur Erstellung eines selektiven, rekaltibrierbaren Sensorsystems abgeleitet. Dabei werden die einzelnen Schritte auf allgemeine Verwendbarkeit hin diskutiert. Die Charakterisierung von Verarbeitungsprozessen und Veränderungen von Lebensmitteln anhand von Leitsubstanzen wird eingehend besprochen. Im Vordergrund steht dabei die Analogie zwischen *Leitsubstanzen der nasalen Wahrnehmung* durch die menschliche Nase und den *Leitsubstanzen der künstlichen Wahrnehmung* bei der Detektion von spezifischen Verbindungen durch Gassensoren.

Eine Besprechung zur Verwendbarkeit der Olfaktometrie als definierte Umgebung zur Rekalibration von Sensorsystemen bildet den Abschluß dieser Arbeit. Mit diesem System ist

ein einfaches Vorgehen zur *reproduzierbaren Probenaufgabe* der gefundenen Rekalibrationsstandards verfügbar.

1 Einleitung

Chemische Sensoren gewinnen auf dem Gebiet der Qualitätssicherung von Lebensmitteln zunehmend an Bedeutung. Während bislang die Kontrolle von Lebensmittelaromen hochqualifizierten Fachleuten vorbehalten war, werden in letzter Zeit immer häufiger sogenannte elektronische Nasen bei der Geruchs- und Aromakontrolle verwendet.

Die menschliche Nase, die wesentlich das Urteilsvermögen der menschlichen Kontrollpersonen prägt, verfügt über ein hochsensibles Riechzentrum mit einer sehr hohen Spezifität und außerordentlicher Nachweisempfindlichkeit. Jedoch weist das menschliche Organ Subjektivitäten in der Geruchswahrnehmung auf und unterliegt oftmals Wahrnehmungsbeeinträchtigungen, hervorgerufen z.B. durch Krankheit oder zuvor eingenommener Nahrung, die das Urteilsvermögen trüben können.

Chemische Sensorelemente hingegen versprechen eine objektivere Bewertung von Aromen. Allerdings werden bei Gassensoren häufig breit überlappende Spezifitäten beobachtet und die Nachweisempfindlichkeit ist oftmals nicht ausreichend für die meist nur in äußerst geringen Konzentrationen vorliegenden Geruchsstoffe. Zudem sind bislang nur wenige Kenntnisse über die beteiligten physikalischen und chemischen Prozesse bei der spezifischen Reaktion von Analyten auf der Sensoroberfläche vorhanden. Nur für äußerst einfache Modellsysteme mit strukturell einfach aufgebauten Analyten, wie z.B. CH_4 , CO und anderen einfachen Umweltgasen, sind die Reaktionsschritte bekannt.

Heute verfügbare elektronische Nasen beruhen auf einer Zusammenstellung von gleichartigen (homogene Systeme) oder verschiedenartigen (Hybridsysteme) chemischen Sensoren zu einem Multi-Sensor-Array. Dabei werden die Sensorsignale in aufbereiteter Form von Mustererkennungsalgorithmen bewertet und mit zuvor aufgenommenen Referenzmustern („odour print“) bestimmter Gerüche verglichen und klassifiziert. Diese Systeme werden meist als Mehrzweckgeräte ausgelegt, d.h. sie werden nicht für eine bestimmte Anwendung optimiert. Folglich geht in diese Geräte keine Kenntnis über die Zusammensetzung eines Aromas aus verschiedenen Schlüsselaromastoffen ein, noch ist die dazugehörige chemische Wechselwirkung mit den Sensorelementen bekannt. Da die Sensorsysteme aufgrund mangelnder Stabilität der eingesetzten chemischen Sensoren eine geringe Betriebssicherheit aufweisen, tritt hier das Problem der applikationsspezifischen Kalibrierung dieser Systeme in den Vordergrund.

Um Aromaveränderungen mit Hilfe von Gassensorsystemen beurteilen und verfolgen zu können, ist oftmals die selektive Detektion von nur wenigen spezifischen Geruchsstoffen

erforderlich. Dazu werden hoch selektive, der Problemstellung angepaßte Sensoren benötigt, die die zielgenaue Detektion von charakteristischen Schlüsselverbindungen erlauben. Mit der Kenntnis dieser Schlüsselverbindungen ist es zudem möglich, dem Problem der fehlenden Langzeitstabilität durch den Einsatz qualifizierter Geruchsstandards für eine bestimmte Applikation entgegenzutreten. Die damit erreichbare, verlässliche und schnelle Kalibrierung dieser Systeme ist in vielen Anwendungsfällen der Qualitätskontrolle erforderlich. Voraussetzung ist allerdings ein gleichbleibend verfügbarer (d.h. in gleichartiger Zusammensetzung herstellbarer) Rekalibrationsstandard, der das System bezüglich seiner spezifisch zu detektierenden Verbindungen kalibriert.

In dieser Arbeit wird am Beispiel der Kaffeeröstung ein selektives Sensorsystem zur Detektion von wesentlichen Schlüsselverbindungen erarbeitet. Dabei wird ein methodischer Ansatz vorgestellt, der die Bestimmung qualifizierter Sensorelemente unterstützt und zugleich zu definierten Rekalibrationsstandards führt. Die Kopplung von Gaschromatographie (GC) mit Headspace-Probenaufgabetechnik und halbleitenden Metalloxidsensoren als GC-Detektoren im Headspace-GC/SOMMSA-System wird eingeführt, um komplexe Aromen in ihre Einzelbestandteile zu trennen und das korrespondierende Sensorverhalten zu beobachten. Derart selektierte Gassensoren können zur Online-Überwachung von Herstellungsprozessen eingesetzt werden. Dazu werden in zyklischem Temperaturbetrieb arbeitende Gassensoren mit einem System zur semikontinuierlichen Probenaufgabe gekoppelt, um während einer simulierten Kaffeeröstung den Röstgrad zu verfolgen. Ein Verfahren zur statischen Headspaceverdünnung wird benutzt, um definierte und reproduzierbare Bedingungen für eine Kalibrierung herzustellen. Am Beispiel von einfach handzuhabenden Lösungsmitteln werden Kalibrierungsmessungen durchgeführt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Sensoren zur Gasetektion

Chemische Sensoren finden Anwendung in der Überwachung und Schwellwernererkennung von brennbaren und explosiven Gasen. Neben der Verwendung in entsprechenden Meß- und Warngeräten für explosive Gase und Dämpfe werden diese Sensorelemente aber auch in der Luftgüteüberwachung, der Kontrolle von Lebensmitteln, in Messungen zur Geruchsneutralität von Verpackungen und Bauteilen in der Autoindustrie verwendet.

Mittlerweile sind verschiedenartige Sensoren für einen großen Bereich von Applikationen entwickelt worden. Allen Sensoren liegt dabei ein gemeinsames Wirkprinzip zugrunde. Chemische Sensoren sind Meßfühler, die eine chemische oder biochemische Meßgröße möglichst selektiv und reversibel in ein elektrisches oder optisches Signal wandeln. Das Signal ist dabei im allgemeinen abhängig von einer Analytenkonzentration oder der chemischen Aktivität eines Analyten.

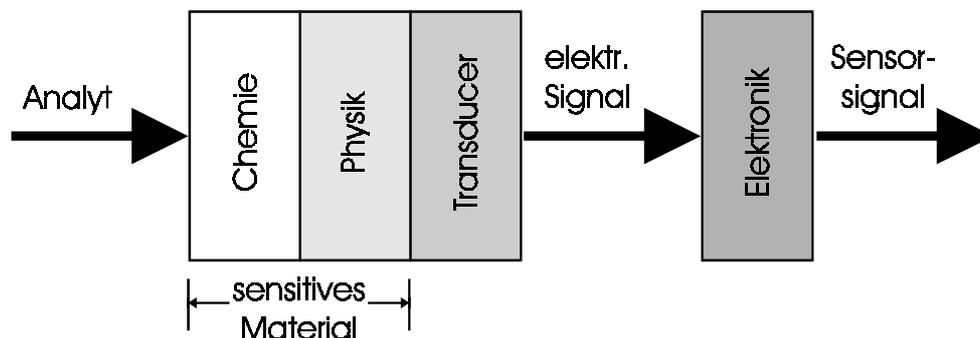


Abbildung 1: Wirkprinzip chemischer Sensoren

Wie in Abbildung 1 dargestellt, verursacht ein Analyt chemische Reaktionen an der Außenschnittstelle des Sensors. Im sensitiven Material des Sensors wird dabei jeweils die Änderung verschiedener physikalischer Eigenschaften hervorgerufen und führt durch einen Signalüberträger zur Änderung der Meßgröße. Häufig wird zusätzliche Elektronik benötigt, um das elektrische Signal der Meßgröße in ein aufbereitetes Sensorsignal zur rechnergestützten Aufnahme und Auswertung zu wandeln. Eine Übersicht physikalischer Meßgrößen, deren Änderungen häufig als Meßsignal von Gassensoren genutzt werden, zeigt Tabelle 1.

Änderung der physikalische Meßgröße	Symbol	Beispiele zu Sensoren
elektrischer Widerstand	ΔR	Halbleitende Metalloxid Sensoren (MOS)
Impedanz	ΔZ	Leitfähige Polymersensoren (CPS)
Strom	ΔI	Elektrochemische Zellen
Kapazität	ΔC	Feuchte Sensoren
Austrittsarbeit	$\Delta \phi$	FET Sensoren (MOSFET)
Masse	Δm	Massensensitive Sensoren (BAW, SAW)
Reaktionswärme	ΔQ	Pellistoren
Wärmeleitfähigkeit	$\Delta \lambda$	Wärmeleitfähigkeitssensoren
Optische Absorption	$\Delta \epsilon$	Optische Sensoren

Tabelle 1: Physikalische Meßgrößen verschiedener Gassensoren.

Grundsätzlich lassen sich chemische Sensoren z.B. in folgende Kategorien einteilen:

1.) Wärmetönungssensoren

Diese Sensoren arbeiten nach dem Prinzip der katalytischen Verbrennung und nutzen die dabei entstehende Reaktionswärme ΔQ als Meßgröße.

2.) Wärmeleitfähigkeitssensoren

Bei einem Wärmeleitfähigkeitssensor wird ein elektrisches Heizelement durch den Abtransport von Wärme gekühlt. Mit der abgeführten Leistung kann die Wärmeleitfähigkeit $\Delta \lambda$ gemessen werden.

3.) Halbleitersensoren

Halbleitersensoren werden in homogene Sensoren (MOS: metal oxide semiconductor), bei denen der Widerstand einer homogenen Halbleiterschicht durch Metallelektroden abgegriffen wird, und strukturierte Sensoren in Form von Dioden oder Feldeffekttransistoren (MOSFET: MOS field effect transistor) untergliedert. Bei diesen Sensoren wird die durch eine mit Ladungsträgeraustausch verbundene Physisorption oder Chemisorption des Analyten hervorgerufene Änderung der elektrischen Leitfähigkeit ΔG (bei MOS) bzw. der Austrittsarbeit $\Delta \phi$ (bei MOSFET) vermessen.

4.) Massensensitive Sensoren

Bei massensensitiven Sensoren wird die Sorption eines Analyten auf der Sensoroberfläche und die damit verbundene Massenänderung Δm durch die Frequenzänderung eines Schwingquarzes vermessen. Hierbei wird zwischen Volumenwellen (BAW) und Oberflächenwellen (SAW) zur Messung unterschieden.

5.) Biochemische Sensoren

Bei diesen Sensoren besteht das sensitive Material aus einer biologisch aktiven Schicht, die eine spezifische Erkennung und gegebenenfalls Umwandlung der Analytenmoleküle ermöglicht. Beispiele für biochemische Sensoren sind Insektenfühler, deren elektrochemisches Potential bei Angebot von Analyten vermessen werden kann [SCHUE97].

6.) Elektrochemische Sensoren

Bei elektrochemischen Sensoren reagiert das nachzuweisende Gas an einer porösen Elektrode, die gleichzeitig in Kontakt mit einem Elektrolyten steht (Drei-Phasen-Grenze). Dort entstehen Ionen, die unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wandern. Die Sensoren lassen sich nach ihren Wirkprinzipien in potentiometrische, amperometrische und konduktometrische Sensoren unterteilen. Bei der Potentiometrie wird die Spannungsdifferenz zwischen einer Meß- und einer Bezugselektrode in Abhängigkeit der Ionenaktivität ermittelt. Dabei können neutrale, nicht als Ionen vorliegende Stoffe, durch vorgelagerte Reaktionen zur Messung angepaßt werden. Bei der Amperometrie ist unter bestimmten Randbedingungen der fließende Strom bei konstanter Spannung proportional zur Konzentration des oxidierenden oder reduzierenden Stoffes. Die Konduktometrie basiert auf der Messung der elektrischen Leitfähigkeit eines bestimmten Probenvolumens.

7.) Optische Sensoren

Die Messung der optischen Absorption $\Delta \varepsilon$ eines Gases bildet die Grundlage optischer Sensoren. Bei Infrarot-Sensoren ist die Aufnahme der abgestrahlten Energie einer Infrarotquelle in einem bestimmten Wellenlängenbereich (spezifische Absorptionsbande) proportional zur Konzentration des Analyten. Bei diesen Sensoren wird mit zwei Empfängern ein Differenzsignal aus Referenzsignal des ungestörten Infrarotstrahls und dem durch Absorption des Analyten veränderten Infrarotstrahls gebildet.

Im Folgenden werden die physikalischen Funktionsprinzipien der wichtigsten Typen von Gassensoren, die in Mehrfach-Sensor-Systemen und elektronischen Nasen zu Einsatz kommen, näher besprochen.

2.1.1 Wärmetönungssensoren (Pellistoren)

Bei diesem Sensortyp verbrennen reduzierende Gase in Gegenwart von Luftsauerstoff an einer zwischen 400°C und 1000°C heißen Oberfläche eines Edelmetallkatalysators. Die dabei freigesetzte Reaktionswärme (Wärmetönung) kann dann auf zwei verschiedene Arten gemessen werden. Im *isothermen Modus* wird bei konstanter Temperatur des Sensors die Verminderung der nötigen Heizleistung als Meßsignal verwendet. Im *nicht isothermen Modus* wird die zugeführte Heizleistung konstant gehalten und die Temperaturerhöhung als Signal genutzt. Unter Einsatz von Diffusionsbarrieren ist das erhaltene Sensorsignal in Form der zeitlichen Änderung der zugeführten Wärme Q proportional zum Partialdruck p_i des nachzuweisenden Gases [SCHIER96].

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} \sim p_i$$

In der Praxis werden Pellistoren oft mit einer einzigen Platin-Wendel aufgebaut, die sowohl Heizer als auch Widerstandsthermometer ist. Dabei wird die Wendel entweder in eine Al_2O_3 -Schicht eingebettet, die von einem edelmetallhaltigen Katalysator umgeben ist oder in einer Perle aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, wobei sich das katalytisch aktive Material überall feinverteilt auf diesem Substrat befindet. Häufig wird noch ein zweites, katalytisch nicht aktives Element zur Kompensation der Wärmeleitfähigkeit und von Umgebungseinflüssen in einer Wheatstoneschen Brücke hinzugeschaltet (vgl. Abbildung 2).

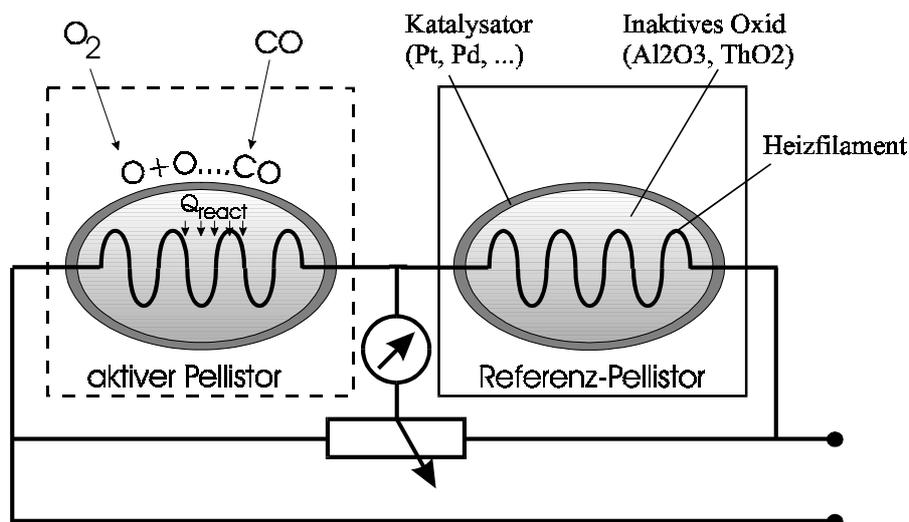


Abbildung 2: Aufbau eines Pellistors.

2.1.2 Halbleitende Metalloxid Sensoren (MOS)

Gassensoren auf der Basis homogener halbleitender Schichten nutzen die Änderung der Oberflächen- oder Volumenleitfähigkeit bei der Adsorption bzw. Reaktion bestimmter Gase auf der Sensoroberfläche. Sie bestehen aus einer gassensitiven Halbleiterschicht, die auf einem nichtleitenden Trägersubstrat mit Elektroden zur elektrischen Kontaktierung aufgebracht ist. Die Änderung der Leitfähigkeit kann durch eine Messung des Gleich- oder Wechselstromwiderstandes bestimmt werden. Zum Betrieb solcher Sensoren ist zusätzlich noch thermische Energie notwendig, die meist durch eine Heizung auf der Rückseite des Trägers zugeführt wird.

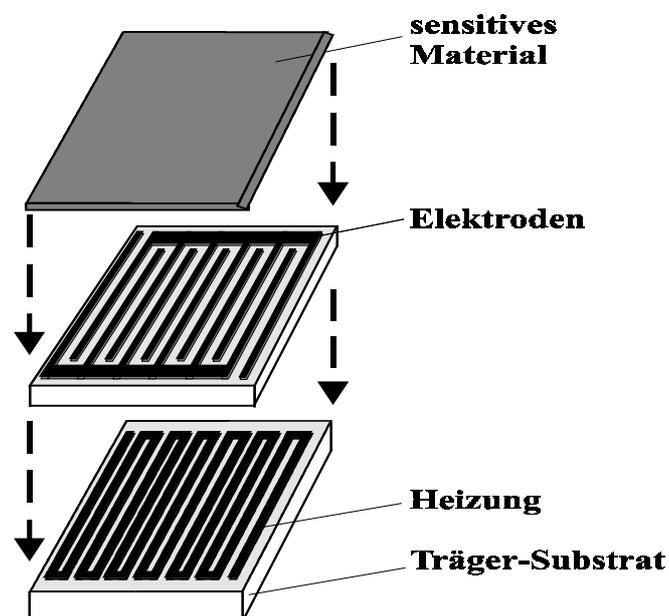


Abbildung 3: Aufbau eines Halbleitergassensors mit Trägersubstrat, Elektroden, Heizung und sensitiver Schicht.

Als gassensitive Materialien für Sensoren werden häufig oxidische Halbleiter wie SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 , Fe_2O_3 und Ga_2O_3 eingesetzt [KOH97]. Diese Oxide sind aufgrund eines Sauerstoffdefizits im Kristallgitter n-leitend, da die Fehlstellen als Elektronendonatoren wirken. Ein wesentliches Kriterium für die Auswahl des Sensormaterials ist dabei die Stabilität des Halbleiters über einen großen Temperatur- und Partialdruckbereich, in dem keine Phasenumwandlungen stattfinden, wie z.B. die Bildung von Sub- oder Mischoxiden an den Grenzflächen des chemisch-sensitiven Oxids mit dem Substratoxid [SCHIER96]. Die Stöchiometrie des Kristallgitters ist dabei stark vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebungsatmosphäre abhängig, so daß sich bei hohen Temperaturen ein stabiler thermodynamischer Gleichgewichtszustand zwischen dem Gehalt an Sauerstoff in der

Umgebungsluft und dem des Kristallgitters ausbildet. Bei niedrigen Temperaturen kann die Einstellung des Gleichgewichtes so lange dauern, daß die Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallgitter quasi „eingefroren“ sind. Bei Ga_2O_3 ist dies beispielsweise unterhalb von 1000°C der Fall [FLE91], bei SnO_2 hingegen gilt dies nur bis etwa 280°C .

Neben Metalloxiden finden auch organische Halbleiter als sensitive Materialien Verwendung. Insbesondere zeichnet sich die Gruppe der Phthalocyanine (Pc) durch hohe Stabilität gegenüber thermischen und chemischen Einflüssen aus. Die Phthalocyanine sind lichtechte, chemisch und thermisch beständige Farbstoffe im blau-violetten bis grünen Farbbereich. Ein Charakteristikum dieser Komplexe ist das zentrale Metallatom in der Mitte des Moleküls, welches sich wesentlich auf die Eigenschaften des Metall-Pc auswirkt [LAU86]. Die Gruppe der Pc umfaßt alle metallfreien Phthalocyanine und die Metallkomplexe, sowie die Substanzen, die man unter Beibehaltung des Kohlenstoff-Stickstoff-Grundgerüsts durch Substitution am Zentralatom und an den äußeren Kernen erhält [HAM78]. Insbesondere zu Kupfer-Phthalocyanine (Cu-Pc), einem p-leitenden Pc, finden sich zahlreiche Anwendungen, z.B. zur Detektion von H_2 , CO , NO , NO_2 [UWI95] sowie Ozon [KAU96]. Zahlreiche Untersuchungen an unsubstituiertem Pc zeigen eine Leitfähigkeitserhöhung beim Angebot von stark elektrophilen Akzeptormolekülen wie NO_2 , F_2 , Cl_2 [YOS91]. Dieser Effekt läßt sich nur durch die Annahme des p-typischen Verhaltens erklären. Durch die Anwesenheit dieser Gase entsteht im 18 - π -Elektronen - System des Pc eine delokalisierte, positive Partialladung, die zur Leitfähigkeitserhöhung beiträgt. Abbildung 4 zeigt einige Phthalocyanine in ihrer Struktur mit und ohne metallisches Zentralatom:

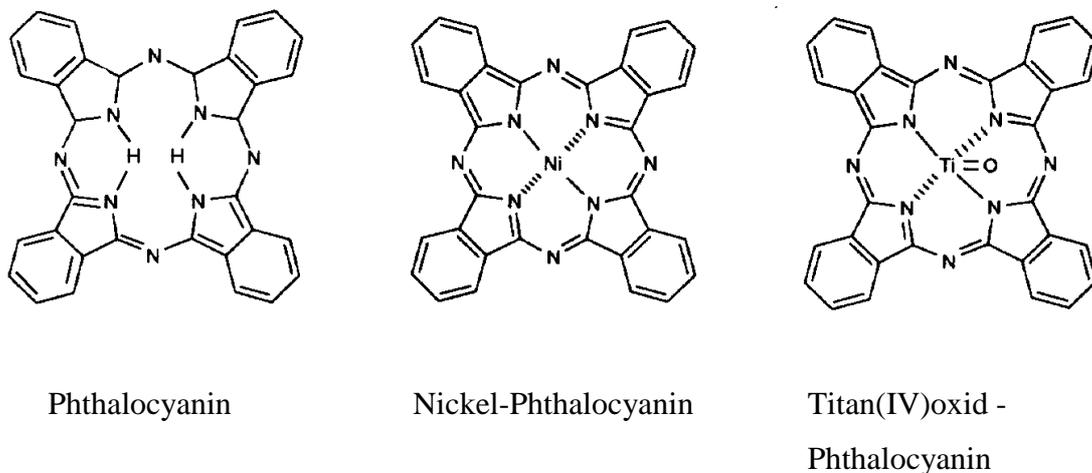


Abbildung 4: Verschiedene Strukturen von Phthalocyaninen.

Sensoroberfläche:

Die Eigenschaften eines Halbleitersensors hängen von vielen Parametern ab. Einer dieser Parameter ist die Struktur der Oberfläche, die durch den Herstellungsprozess oder durch verschiedene Temperaturbehandlungen in verschiedenen Gasumgebungen modifiziert werden kann. Die Oberfläche stellt eine Störung der Gitterperiodizität im Volumen des Sensormaterials dar. Die Unterbrechung der Periodizität führt dabei zur Bildung von lokalisierten Energieniveaus, die in der verbotenen Zone des Halbleiters liegen können.

Im Kristallinneren sind normalerweise alle Bindungen abgesättigt. An der Oberfläche können die Atome zum Teil keine vollständigen Bindungen mehr ausbilden, so daß es zur Bildung von sogenannten „dangling bonds“ kommt, die sowohl als Akzeptoren für andere Elektronen wirken können als auch zur Injektion ihres Elektrons in das Volumen (Donatoren) führen können. Betrachtet man diese Oberflächenzustände einzeln, so ist ihr Fermi-niveau von dem des Kristallvolumens verschieden (siehe Abbildung 5). Es findet ein Ladungsaustausch mit dem Leitungsband des Halbleiters statt.

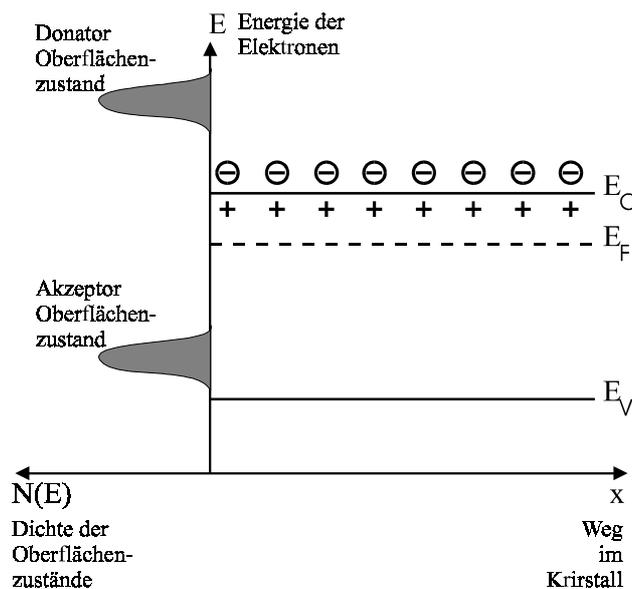


Abbildung 5: Ausbildung von Bändern mit Oberflächenzuständen bei einem n-leitenden Halbleiter. Zur Vereinfachung sind die Bänder der Oberflächenzustände durch ein einzelnes Energieniveau dargestellt.

Dabei bilden sich Oberflächenladungen aus, die zu einer Raumladungsschicht führen. Dieser Effekt wird noch durch die Adsorption von Sauerstoff auf der Sensoroberfläche verstärkt, da dieser dem Volumen zusätzlich Elektronen entzieht und zu einer breiteren Verarmungsschicht freier Ladungsträger in n-leitenden Halbleitern in der Nähe der Oberfläche führt. Für die Breite dieser Bandverbiegung (siehe Abbildung 6) errechnet sich mit dem Schottky-Modell ein Wert von ca. 100nm [MAD89]. Die Adsorption von Sauerstoff wird allerdings durch die Bandverbiegung begrenzt. Sind das Fermi-niveau des Volumens und die Energie des obersten

besetzten Oberflächenzustandes identisch, so kann keine weitere Chemisorption mehr stattfinden. Für die maximale Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff ergibt sich somit das sogenannte Weisz-Limit von 10^{12} bis 10^{13} Moleküle pro cm^2 [HEIL88].

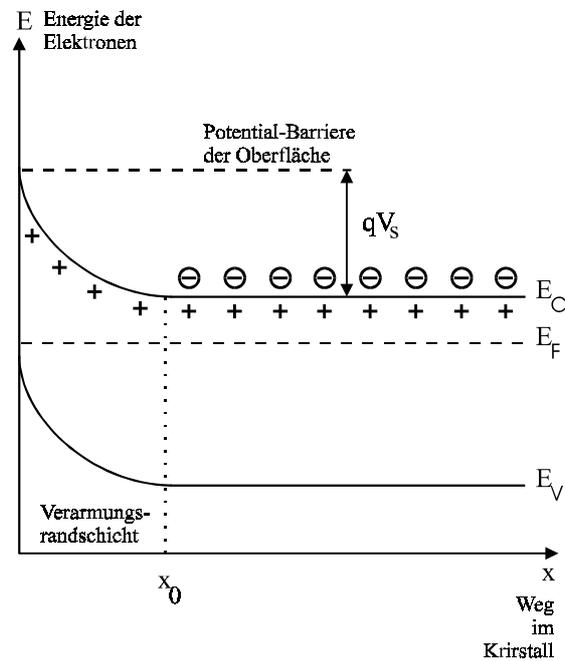


Abbildung 6: Verarmungsrandschicht freier Ladungsträger an der Oberfläche eines n-leitenden Halbleiters. Elektronen aus dem Leitungsband werden von Oberflächenzuständen eingefangen und führen zu einer negativ geladenen Oberfläche. Dadurch entsteht eine Doppelladungsschicht, die sich in einer Bandverbiegung äußert.

Ausgangspunkt für die Berechnung der Schottky-Barriere (Potentialbarriere hervorgerufen durch die Bandverbiegung) bildet die Poisson-Gleichung in eindimensionaler Form

$$\frac{\delta^2 \Phi}{\delta x^2} = \frac{e \cdot N_i}{\epsilon \cdot \epsilon_0}$$

- mit
- ϕ elektrisches Potential
 - e Elementarladung = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C
 - N_i Anzahl der Ionen in der Raumladungszone
 - ϵ Dielektrizitätskonstante des Halbleiters
 - ϵ_0 Dielektrizitätskonstante des Vakuums = $8,853 \cdot 10^{-12}$ As/Vm

Mit der Substitution $V(x) = \phi_b - \phi(x)$, wobei ϕ_b das im Volumen und $\phi(x)$ das Potential in der Randschicht ist, ergibt sich nach zweifacher Integration der Poissongleichung:

$$V(x) = \frac{e \cdot N_i \cdot (x - x_0)^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}$$

Daraus folgt unmittelbar für die Höhe der Schottky-Barriere für $x=0$:

$$V_S = \frac{e \cdot N_i \cdot x_0^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}$$

Aus der Zahl der Ladungsträger, die aus der Region zwischen $x = 0$ und $x = x_0$ zur Oberfläche gewandert sind, läßt sich die Zahl der auf der Oberfläche plazierten Ladungen N_S bestimmen zu:

$$N_i \cdot x_0 = N_S$$

Damit wird nun

$$V_S = \frac{e \cdot N_S^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_i}$$

Die Schottky-Barriere V_S beschreibt somit das Potential zwischen Oberfläche und dem Inneren des Halbleitermaterials, welches Elektronen bei einem Ladungsträgeraustausch überwinden müssen. N_S beschreibt dabei die Anzahl der Ladungsträger auf der Oberfläche, die durch adsorbierte und geladene Moleküle gebildet wird.

Die Dichte der Ladungsträger, die sich im Leitungsband (beim n-Halbleiter) an der Oberfläche befinden, ist abhängig von der Fermiverteilung bzw. in erster Näherung von der Boltzmannverteilung, die die Höhe der Potentialbarriere V_S berücksichtigt. Für den n-Halbleiter gilt dann im Falle vollständig ionisierter Donatoren:

$$n_S = N_C \cdot \exp\left(\frac{-(e \cdot V_S + E_C - E_F)}{k \cdot T}\right) = N_D \cdot \exp\left(\frac{-e \cdot V_S}{k \cdot T}\right)$$

mit

n_S	Ladungsträgerdichte an der Oberfläche
N_C	Dichte der Ladungsträger im Leitungsband
N_D	Dichte der ionisierten Donatoren
E_F	Fermienergie
E_C	Energie der Leitungsbandunterkante
T	absolute Tempertur
k	Bolzmannkonstante

Ersetzt man V_S durch den zuvor gewonnenen Ausdruck, so ergibt sich für die Ladungsträgerdichte an der Oberfläche der folgende Ausdruck

$$n_S = N_D \cdot \exp\left(\frac{-e^2 \cdot N_S^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T \cdot N_i}\right)$$

Polykristalline Schichten

Die Einbuße an Leitfähigkeit durch die Unterbrechung der Gitterperiodizität an der Oberfläche beträgt meist nur einen geringen Teil der Volumenleitfähigkeit. Zur Verwendung

der Metalloxide als gassensitive Materialien müssen deshalb die Filmdicken in der Größenordnung der Breite der Verarmungsrandschichten liegen. Eine zweite Möglichkeit zur Erzeugung gasempfindlicher Oberflächen bieten polykristalline Schichten, deren Widerstand sehr viel stärker von adsorbierten Molekülen beeinflusst wird.

Bei der Verwendung polykristalliner Schichten werden die Kristallite durch Temperprozesse zusammengesintert. Den Hauptteil des limitierenden Faktors der Leitfähigkeit bei polykristallinen Halbleitersensoren bilden die Korn-Korn-Übergänge der polykristallinen Schicht sowie der Metall-Halbleiter-Übergang zum Elektrodenkontakt [HEIL82]. Beim Korn-Korn-Übergang müssen die Ladungsträger eine Potentialbarriere von $q \cdot V$ überqueren, die von den Verarmungsrandschichten an der Oberfläche eines jeden Kristalliten gebildet wird, um von einem Korn in das nächste Korn zu gelangen. In einer halbquantenmechanischen Betrachtung ergibt sich für die Leitfähigkeit [MAD89]

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

wobei G_0 alle anderen zur Leitfähigkeit beitragenden Anteile enthält.

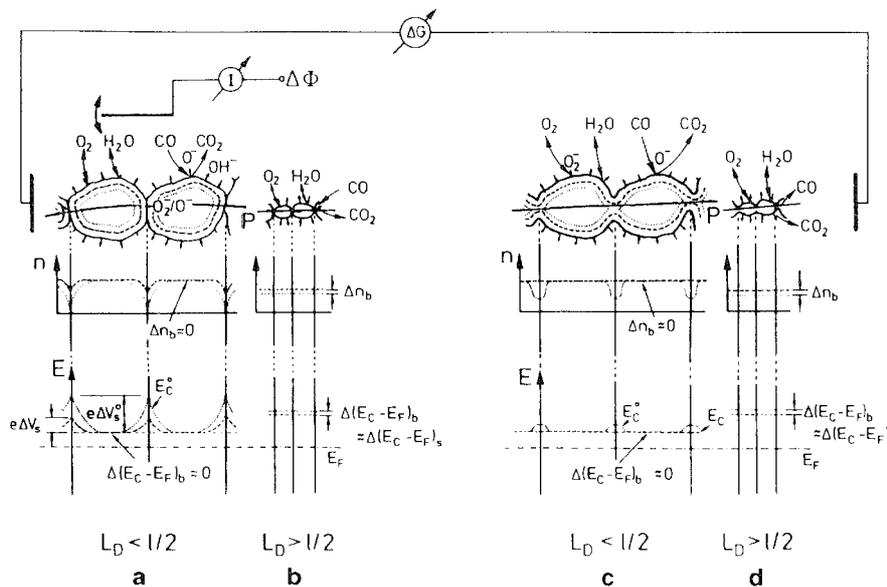


Abbildung 7: Schematische Darstellung polykristalliner Schichten mit unterschiedlich versinterten Körnern. Eingezeichnet sind die beiden Grenzfälle von nicht gesinterten Schichten (links) und gesinterten Schichten (rechts), wobei jeweils die Ladungsträgerkonzentration n und die Energie E der Elektronen aufgetragen ist. Für die nicht-gesinterten Kristallite wird die Leitfähigkeit hauptsächlich durch Schottky-Barrieren bestimmt. Bei gesinterten Schichten kann die Korngrenzenleitfähigkeit durch ein ohmsches Verhalten beschrieben werden. Dieser Leitungsmechanismus ist durch Körner charakterisiert, deren Durchmesser l groß ist verglichen mit der Debye-Länge L_D der Elektronen.

Mit dem Grad des Zusammensinterns ändert sich das Übergangsverhalten an den Korngrenzen von einem Schottky-Dioden-Verhalten hin zu einem fast ohmschen Verhalten. Dabei beeinflusst das Verhältnis zwischen Kristallitgröße und Debye-Länge der Elektronen wesentlich die Leitfähigkeit des Sensors [SCHIER97]. In [XU90] werden Messungen an SnO_2 zur Abhängigkeit der Gasempfindlichkeit von der Kristallitgröße D vorgestellt. Dabei ergibt sich eine maximale Empfindlichkeit für Korngrößen im Bereich von $D=2 \cdot L_D$ mit einer Debye-Länge L_D von ca. 3nm für SnO_2 .

Adsorptionsprozesse:

Bei der Adsorption von Gasen auf einer Sensoroberfläche unterscheidet man zwischen Physisorptions- und Chemisorptions-Prozessen. Die *Physisorption* von Molekülen stellt eine Adsorption mit einer schwachen Bindung auf der Oberfläche dar. Dabei tritt ein absorbiertes Molekül mit mehreren Teilchen der Festkörperoberfläche in Wechselwirkung. Die Bindung wird hauptsächlich durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vermittelt, die zu einer Bindungsenergie von ca. 20 kJ/mol [MAD89] führen. Die Physisorption äußert sich in einer hohen Bedeckungsrate der Oberfläche bei geringen Temperaturen und niedrigen Raten bei hohen Temperaturen. Zu einer wesentlich festeren Bindung der adsorbierten Spezies auf der Oberfläche führt die *Chemisorption*. Sie geht meist mit einer Dissoziation des zuvor physisorbierten (precursor) Moleküls einher und führt zu Bindungsenergien von mehr als 50 kJ/mol [MAD89]. Im Gegensatz zur Physisorption werden hier oftmals Bindungen auf der Sensoroberfläche aufgebrochen, so daß sich Valenzbindungen ausbilden können.

Neben der Änderung der elektrischen Eigenschaften durch Korn-Korn und Metall-Halbleiter-Übergänge bewirken *Diffusions- und Reaktionsvorgänge* auf der Oberfläche und im Volumen des Sensors zusätzlich eine zeitliche Abhängigkeit des Sensorsignals. Grundsätzlich läßt sich beobachten, daß Dickschichtsensoren im Vergleich zu Dünnschichtsensoren unter sonst gleichen Bedingungen bei Begasung eine längere Zeit zum Erreichen des Signal-Endwertes benötigen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Gasmolekül in einer Schicht an einem Adsorptionsplatz chemisorbiert, kann durch die Besetzungswahrscheinlichkeit Θ des Platzes ausgedrückt werden, wobei S die Anzahl der besetzten Adsorptionsplätze und S_0 die Gesamtzahl der Adsorptionsplätze darstellen.

$$\Theta = \frac{S}{S_0}$$

Die Sättigung der Schicht bei Gasadsorption kann somit mit $\Theta=1$, der Zustand der Schicht ohne Begasung mit $\Theta=0$ beschrieben werden.

Die Reaktionskinetik wird dann mit

$$\frac{\delta\Theta}{\delta t} = a \cdot e^{-b\Theta}$$

beschrieben [WRI87], wobei a und b positive Konstanten sind.

Einfluß von Katalysatoren:

Zur Steigerung von Selektivitäten auf bestimmte Gase und zur Erhöhung der Sensitivität und Ansprechgeschwindigkeit werden Edelmetallkatalysatoren auf die Oberflächen von oxidischen Halbleitersensoren aufgebracht. Dadurch kann die Empfindlichkeit gegenüber schwach absorbierenden Gasen (z.B. H₂, CH₄) deutlich gesteigert werden [HUC90]. Neben den Metallkatalysatoren Pd, Pt, Au, und Ag finden auch Metalloxide wie Co₂O₃, Cu₂O, NiO und V₂O₅ Verwendung [MAD89]. Abbildung 8 zeigt ein Schichtenmodell für die Clusterbildung von Pd auf einer SnO₂-Oberfläche. Bei der Ablagerung kann ab einer Temperatur oberhalb von 450K eine Oxidation des Pd zu PdO mit Sauerstoff aus dem SnO₂-Gitter stattfinden [KOH97].

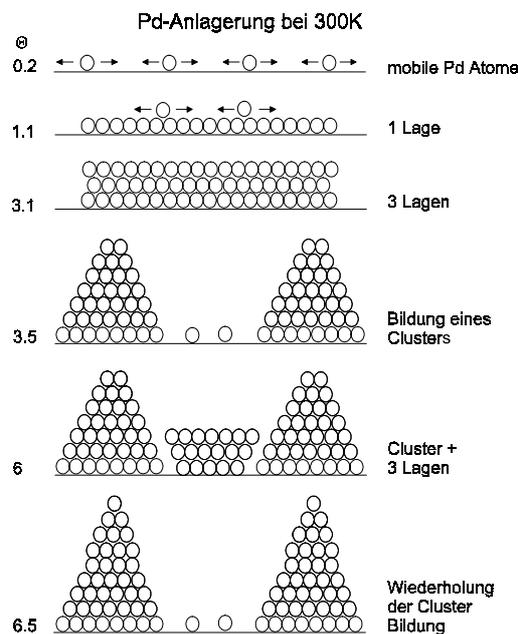


Abbildung 8: Bildung eines Pd-Clusters auf einer SnO₂-Oberfläche bei 300K.

Die Aktivität eines Katalysators hängt in erster Linie von seiner Oxidationsstufe ab. Bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf metallischem Pd findet ein Ladungstransfer von den d-Orbitalen des Pd zum Adsorbat statt. Dies führt zu einer Dissoziation des adsorbierten Moleküls und nachfolgender Abspaltung von H-Atomen. Diese gleiten über den Katalysator

auf das oxidische Halbleitermaterial des Sensors herab (Spillover-Effekt) und führen dort zu einer Leitwertveränderung. Dieser Mechanismus konnte bei Pt-dotiertem ZnO beobachtet werden [SAI84] und wird auch beim Nachweis von H_2 mit Pt-dotiertem SnO_2 angenommen.

Bei der Adsorption auf PdO kommt es zur Oxidation der adsorbierten Spezies. Dabei liefert das PdO den zur Oxidation benötigten Sauerstoff und verhindert somit einen Spillover-Effekt. Abbildung 9 aus [KOH97] zeigt den Einfluß der beschriebenen Mechanismen beim Nachweis von CH_4 .

Im Fall von Au auf SnO_2 beobachtet man ebenfalls eine katalytische Wirkung beim Nachweis von CO. In diesem Fall wird allerdings eine elektronische Wechselwirkung zwischen dem Edelmetall und dem Halbleiteroxid angenommen. Die feinverteilten Goldcluster weisen durch den stattfindenden Ladungstransfer ein Elektronendefizit auf. Dadurch ändern sich die katalytischen Eigenschaften und werden dem Nachbarlement Pt ähnlich.

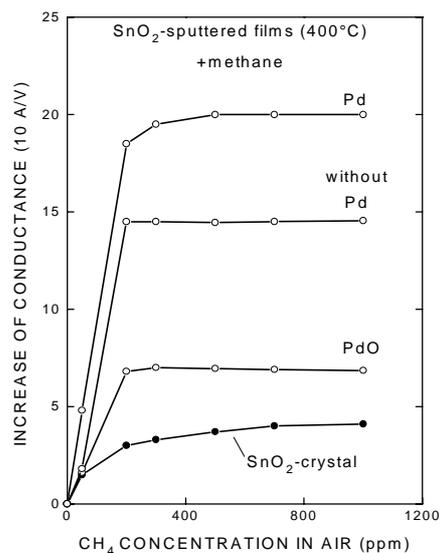


Abbildung 9: Angebot von Methan auf verschieden präparierte SnO_2 -Oberflächen.

2.1.3 Massensensitive Sensoren

Die Wirkungsweise eines Quarzes als elektromechanischer Wandler und Resonator beruht auf dem piezoelektrischen Effekt. Wird dabei auf einen Quarz mechanischer Druck oder Zug ausgeübt, so entstehen in dem piezoelektrischen Material freie Ladungsträger (*direkter piezoelektrischer Effekt*). Umgekehrt verursachen von außen zugeführte Ladungen in einem piezoelektrischen Material ein mechanisches Ausdehnen oder Zusammenziehen des Materials

(*reziproker piezoelektrischer Effekt*). Dieser umgekehrte Effekt kann zur Erzeugung von Schwingungen genutzt werden, wo aufgrund der Dämpfung kontinuierlich weitere Energie zugeführt werden muß.

2.1.3.1 „Bulk Acoustic Wave“ (BAW) Sensoren

Bei QMB (Quarz Micro Balances) Sensoren sind auf den beiden gegenüberliegenden Seiten eines dünnen Quarzplättchens zwei Elektroden angebracht. Die durch die angelegte Spannung erzeugten Wellen durchlaufen das gesamte Plättchen von einer Elektrode zur anderen. Sie werden deshalb als Volumenwellen oder auch als „bulk waves“ bezeichnet, was zu der Bezeichnung BAW-Sensoren führt.

In [TRA98] finden sich genaue Erläuterungen zu den verschiedenen Schnitten eines Quarzkristalls, die zu unterschiedlichen Eigenschaften der Quarzplättchen bezüglich Temperaturstabilität und Schwingungsformen führen. Insbesondere der AT-Schnitt (35° gegenüber der Kristallachse) ist aufgrund der geringeren Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz weit verbreitet. So kann man die Eigenfrequenz dieser Quarze unter bestimmten Bedingungen bis zu einer relativen Abweichung von $\Delta f / f = 5 \cdot 10^{-11}$ innerhalb eines Tages stabilisieren.

Durch Änderung der auf einen BAW Sensor aufgebrachten Masse Δm ergibt sich eine Frequenzänderung der Resonanzfrequenz von Δf um [KIN64]

$$\Delta f = \frac{k \cdot F^2 \cdot \Delta m}{A},$$

wobei F die Resonanzfrequenz des unbeschichteten Quarzes, A die beschichtete Fläche und k eine Materialkonstante des Quarzes und der Quarzdicke ist. BAW Sensoren werden mit Resonanzfrequenzen im Bereich von einigen Megahertz betrieben.

2.1.3.2 „Surface Acoustic Wave“ (SAW) Sensoren

Bei SAW-Sensoren werden akustische Oberflächenwellen zur Detektion von Massenveränderungen auf der Oberfläche verwendet. Für SAW-Sensoren ergibt sich dabei der folgende Zusammenhang nach [WOH84] für die Änderung der Resonanzfrequenz von der Masseänderung mit den gleichen Bezeichnungen wie zuvor beim BAW:

$$\Delta f = \frac{(k_1 + k_2) \cdot F^2 \cdot \Delta m}{A}$$

Eine oft verwendete Konfiguration ist dabei der Dual Delayline Oscillator. Eine Delayline stellt dabei ein Paar von IDTs (Interdigitated Transducers) dar, von denen einer als Sender und der andere als Empfänger von Oberflächenwellen benutzt wird. Ein Dual Delayline Oscillator besteht aus zwei dieser Delaylines, wobei eine gassensitiv beschichtet ist und die andere als Referenz dient. Jeder auf der beschichteten Seite durch Adsorption gebundene Analyt führt dabei zu einer Veränderung der Charakteristika der akustischen Welle, die mit Hilfe nachgeschalteter Elektronik vermessen wird.

Zur Auswertung wird das Differenzsignal beider Delaylines herangezogen, um Temperaturänderungen, mechanische Spannungen und andere Effekte durch Differenzbildung der Signale beider gleichermaßen durch diese Einflüsse betroffenen Delaylines zu eliminieren.

SAW-Sensoren können mit Resonanzfrequenzen von bis zu einigen Hundert Megahertz betrieben werden. Ein Vergleich der dadurch erzielbaren Sensitivität mit BAW Sensoren ergibt einen etwa Faktor fünf höheren Sensitivitätswert bei SAW Sensoren [TRA98].

2.1.4 Leitfähige Polymer Sensoren (CPS)

Leitfähige Polymere sind durch lange Ketten mit vollständig konjugierten π -Bindungen charakterisiert, die für die weitgehend ähnlichen Eigenschaften dieser Verbindungen verantwortlich sind. Dazu zählen neben der elektrischen Leitfähigkeit, metallisches Aussehen, schwarze Farbe und fast keine Löslichkeit in Lösungsmitteln [PEL88]. Ausgangspunkt für die Herstellung leitfähiger Polymere sind die zugehörigen Monomere, die dann mit verschiedenen Methoden polymerisiert werden. Als leitfähige Polymere mit den zugehörigen Monomeren sind folgende Verbindungen bekannt [PEL88]: Pyrrol, 1-Methylpyrrole, Thiophen, 3-Methylthiophen, Anilin, Azulen, p-Phenylbenzoxazol, p-Phenyl und p-Phenylensulfid. Unter diesen Verbindungen haben sich Polypyrrol und Polyanilin als die in realer Umgebung stabilsten Polymere herausgestellt. Im Folgenden soll deshalb am Beispiel von Polypyrrol auf die physikalischen Eigenschaften leitfähiger Polymere und deren Verwendbarkeit als sensitive Schichten für Gassensoren eingegangen werden.

Physikalische Eigenschaften:

Das Monomer Pyrrol ist eine heterozyklische Verbindung mit Stickstoff als Heteroatom. Zusammen mit den vier π -Elektronen der C-Atome bildet das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ein delokalisiertes, aromatisches π -Elektronen Sextett. Die wichtigsten Eigenschaften des Polymers Polypyrrol sind in Tabelle 2 zusammengetragen [KAN79].

Das *elektrische Verhalten* von Polypyrrol ist das eines Halbleiters mit einer Bandlücke von ca. 1eV. Der elektrische Widerstand steigt bei sinkender Temperatur. Die Leitfähigkeit wird von den Polymerketten bestimmt und ist mit dem Hopping-Modell beschreibbar [BEN87]. Dabei ist ca. eine Elektronenfehlstelle (eine positive Ladung) auf drei bis vier Pyrroleinheiten verteilt. In seiner neutralen Form ist Polypyrrol ein Isolator. Die Valenzelektronen würden in diesem Zustand zuviel Energie benötigen, um die Bandlücke zu überspringen und in das Leitungsband zu wechseln. Erst durch Dotierung wird das Polymer leitfähig. Während der Elektrolyse werden die Dotierungen aus den Anionen des Elektrolyten eingelagert. Der Leitungstransport findet dabei in einem Film an der Oberfläche und nur zu geringen Anteilen im Volumen des Filmes statt [PEL88].

Eigenschaft	Wert
Leitfähigkeit	100 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 25°C, 30 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei -193°C
Leitungstyp	p-leitend
Struktur	blauschwarzer, flexibler, kontinuierlicher Film
Gitterabstand	ca. 3,4 Angström
Dichte	1,48g/cm ³
Thermospannung	7 $\mu\text{V/K}$
Stabilität	in Luft stabil bis ca. 250°C, darüber Massenabnahme

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von Polypyrrol.

Filmherstellung:

Die Filmherstellung erfolgt entweder durch elektrolytische Oxidation oder durch Vakuumdeposition (CVD: chemical vapour deposition). Die *elektrolytische Oxidation* von Pyrrol findet in einer Lösung aus Tetraethylammonium und Tetrafluorborat [KAN79] oder in Kaliumchloridlösung [CHO96] an einer Edelmetall-Elektrode (z.B. Pt, Ag) statt. Während der Elektrolyse kann die Leitfähigkeit über die relativen Anteile von Pyrrol und N-Methylpyrrol gesteuert werden. Der Zusatz von Wasser zur Elektrolytlösung beeinflusst ebenfalls die Leitfähigkeit des Polymers. Ein Wasseranteil zwischen 0,5% und 1% des Gewichts führt zu maximaler Leitfähigkeit des Polypyrrolfilms [OMA94].

Bei der CVD Methode wird das Monomer unter einer Glocke mit ca. 10Pa Druck auf einen Träger aufgedampft, wobei zusätzlich Edelmetallsalze und Wasserdampf als Katalysatoren

für die Polymerisation in die Atmosphäre eingebracht werden. Die Oberfläche (meist Pt, Cu, Au), auf die der Film aufgebracht werden soll, wird dabei auf ca. 200°C erhitzt [BRU94].

Betrachtet man einen Polymerfilm auf einem Trägersubstrat mit einem spezifischen Widerstand ρ_0 ohne Gasangebot und einer Änderung desselben um $\Delta\rho$ bei Angebot eines Analyten, so gelten bei einer maximalen Penetrationstiefe x_0 des Analyten in die Polymerschicht die folgende Beziehungen [STU96]:

$$\rho(x) = \rho_0 + \Delta\rho - \frac{\Delta\rho}{x_0} \cdot x \quad \text{für } x < x_0$$

$$\rho(x) = \rho_0 \quad \text{für } x > x_0$$

Für die Abhängigkeit der Widerstandsänderung bei Gasangebot von der Schichtdicke ergeben sich somit die folgende Zusammenhänge:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = -\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \cdot \frac{x}{\log\left(1 - \frac{\Delta\rho \cdot x}{(\rho_0 + \Delta\rho) \cdot x_0}\right)} - 1 \quad \text{für } x < x_0$$

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\frac{kx_0}{\rho_0} - \frac{kx_0}{\Delta\rho} \cdot \log\left(\frac{\rho_0 + \Delta\rho}{\rho_0}\right)}{\frac{k}{\rho_0}(x - x_0) + \frac{k}{\Delta\rho} \cdot \log\left(\frac{\rho_0 + \Delta\rho}{\rho_0}\right)} \quad \text{für } x > x_0$$

In den Messungen von [STU96] wurden Schichten mit den Dicken 1000 nm, 2000 nm und 3000 nm präpariert. Dabei konnten die experimentellen Daten am besten mit der letzten Gleichung für den Fall $x > x_0$ in Einklang gebracht werden und gezeigt werden, daß diese Schichtdicken größer sind als die angenommene Penetrationstiefe x_0 des Analyten in der Schicht. Daraus ergibt sich, daß die Empfindlichkeit auf die Analyten um so höher ist, je dünner die Polymerschichten sind. Allerdings nimmt in umgekehrtem Maße die Reproduzierbarkeit der Widerstandsänderung mit dünner werdenden Schichten ab.

Stabilität:

Vergleicht man die elektrische Leitfähigkeit der durch Elektrolyse und CVD erzielten Filme über einen längeren Zeitraum, so findet man eine höhere Stabilität des durch Elektrolyse

erhaltenen Films. Der chemisch erzeugte Film zeigt eine Abnahme der Leitfähigkeit von über 60% in den ersten 20 Tagen, der elektrochemisch erzeugte nur um ca. 10% [CHE94].

Die Temperaturstabilität von Polypyrrol ist eng mit der Umgebungsatmosphäre verknüpft. Die elektrische Leitfähigkeit von Polypyrrol ist unter Argonatmosphäre selbst bei 200°C über einen längeren Zeitraum stabil. Unter Luftsauerstoff hingegen beginnt die Leitfähigkeit ab ca. 100°C abzufallen, was auf eine oxidative Degenerierung der Leitfähigkeit hinweist [CHE94].

Gassensitive Eigenschaften:

Bei der Verwendung als gassensitive Schichten chemischer Sensoren werden verschiedene Derivate von Polypyrrol, Polythiophen und Polyanilin eingesetzt. Diese entstehen durch chemische Modifikation der zugehörigen Monomere, bei der zum Beispiel neue chemische Gruppen eingelagert werden und so die Leitfähigkeit und die chemische Sensitivität verändern.

Neben Leitwertveränderungen bei Angebot verschiedener Lösungsmittel [HAT94] zeigen sich die leitfähigen Polymere sensitiv auf Ammoniak und Kohlendioxid [SEL95]. Auch der Einsatz als Biosensor in Verbindung mit einer Glucose-Oxidase auf der Polypyrrolschicht wird diskutiert [CHO96]. Der Einsatz leitfähiger Polymersensoren ist in zahlreichen Applikationen erprobt und wird durch die Integration der leitfähigen Polymere in Mikrotechnologie vorangetrieben [PER92], [GAR95]. Störend sind die hohe Temperaturabhängigkeit und die große Feuchteempfindlichkeit der Polymerschichten [OMA94], was bei Verwendung in elektronischen Nasen zu aufwendigen Maßnahmen zur Temperatur- und Feuchtestabilisierung des Probenraums führt.

2.2 Elektronische Nasen

Definition:

Obwohl die Anatomie des olfaktorischen Systems und dessen enorme Leistungsfähigkeit schon lange bekannt sind, beginnt man erst seit kurzer Zeit, die komplexen Abläufe beim Riechen detailliert zu verstehen. Die menschliche Nase ist nicht nur in der Lage, Geruchsstoffe wahrzunehmen und mit sehr hohem Trennvermögen zwischen chemisch äußerst ähnlichen Substanzen zu unterscheiden, ihre Empfindlichkeit reicht dabei auch aus, einige Geruchsstoffe mit einer Konzentration zwischen 1000ppm und 1ppt, abhängig vom Geruchsstoff und der zugrundeliegenden Matrix, nachzuweisen [BEL92]. Sie besitzt zudem

die Fähigkeit, zwischen Stereoisomeren einer Verbindung unterscheiden zu können [BRE97]. Auf dem Weg zum Verständnis dieser Fähigkeiten sind vor allen zwei experimentelle Ansätze hervorzuheben. Zum einen ermöglicht die genetische Entschlüsselung der Rezeptorproteine [AXE95] die Herstellung „künstlicher Riechzellen“ und zum anderen ist die Isolierung von Riechzellen aus lebenden olfaktorischen Geweben etabliert [HAT96], die ebenfalls Untersuchungen an einzelnen Riechzellen ermöglicht.

Ähnlich der menschlichen Nase versuchen sogenannte „elektronische Nasen“ Aromen und Geruchsstoffe selektiv, mit hoher Empfindlichkeit und reproduzierbar nachzuweisen. Diese elektronischen Olfaktometer sind dem Aufbau des menschlichen Sinnesorgans nachempfunden. So versuchen sie analog den sensorischen Neuronen im Riechzentrum der menschlichen Nase, umgebende Geruchsstoffe durch Sensoren zu identifizieren und deren Konzentration in elektrische Signale zu verwandeln. In Anlehnung an das olfaktorische Zentrum des Menschen, bestehend aus der Zusammenfassung von Axonen in Glomeruli und einer mitralen Zwischenschicht zur Weiterleitung der Signale an das Gehirn, versuchen elektronische Nasen eine Signalaufbereitung in peripheren Einheiten und die Signalauswertung sowie die damit verbundene Identifikation der Geruchsstoffe mit Techniken der Mustererkennung. Zusammenfassend lassen sich elektronische Olfaktometer nach [GAR94] folgendermaßen charakterisieren: „Eine elektronische Nase ist ein Instrument, welches eine Anordnung von elektronischen (Gas-) Sensoren mit einer begrenzten Selektivität gekoppelt mit einer geeigneten Mustererkennung umfaßt und imstande ist, einfache und komplexe Gerüche zu identifizieren.“.

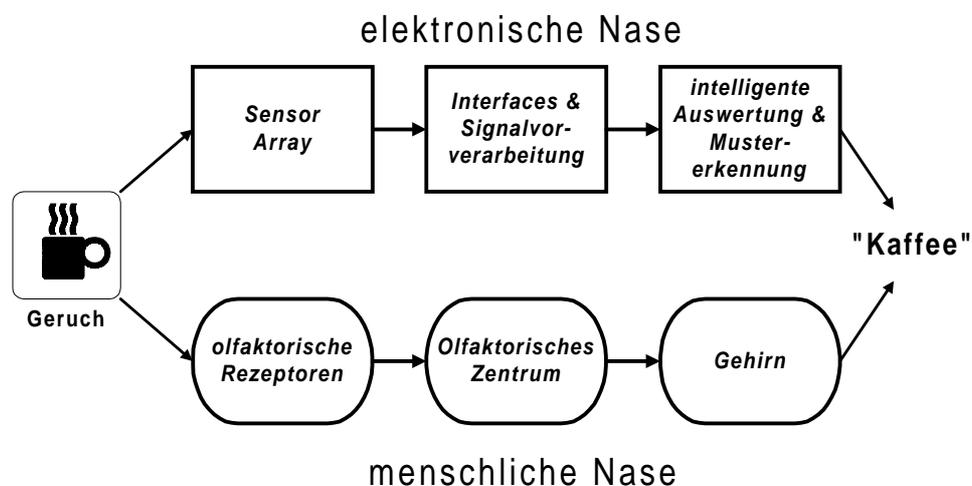


Abbildung 10: Gegenüberstellung der Grundelemente menschlicher und „elektronischer“ Nasen.

Probenvorbereitung und Probenaufgabe:

Eine wichtige Voraussetzung für eine aussagekräftige Messung ist eine standardisierte und reproduzierbare Probennahme [HOR95a]. Um die Einflüsse der Luftfeuchte und der Druck- und Temperaturschwankungen im Meßvorgang zu minimieren, werden unterschiedliche Probennahmeverfahren verwendet. Grundsätzlich kann zwischen den folgenden Methoden unterschieden werden [HEIN99]:

- **Statische Headspacemessung**

Hierbei wird in einem thermostatisierten Gefäß nach kurzer Equilibrierzeit der Gasraum über einer flüssigen oder festen Probe der elektronischen Nase zugeführt. In einigen Fällen wird der Feuchtigkeitsgehalt der Proben eingestellt.

- **Dynamische Headspacemessung**

Bei der dynamischen Methode wird die zu vermessende Probe von einem neutralen Gasstrom über- oder durchspült. Nach Möglichkeit wird auch hier die Probe thermostatisiert und die Feuchte eingestellt. Es werden dabei Volumenströme im Bereich von einigen Millilitern bis zu einigen Litern pro Minute verwendet.

- **Kontinuierliche Messung**

Bei dieser Probenaufgabe wird zwischen kontinuierlichen und semikontinuierlichen Verfahren unterschieden. Das Sensorarray wird entweder kontinuierlich durchströmt oder bei der semikontinuierlichen Messung in bestimmten Abständen mit einem Inertgasstrom durchspült. Dies ermöglicht den Abgleich der Drift und bei schnellem Wechsel der Probenzusammensetzung ein erneutes Nullsignal der Sensoren. Eine semikontinuierliche Messung liegt auch vor, wenn der Probengasstrom zunächst sorbiert (z.B. auf Tenax oder Silikon) und dann der bei hoher Temperatur desorbierte Gasstrom auf die Sensoren geleitet wird.

Sensoren elektronischer Nasen:

Eine „elektronische Nase“ impliziert noch nicht die Verwendung einer bestimmten Art von Gassensoren. Vielmehr wird nur von einer Vielzahl von Sensoren mit breitem und z.T. überlappenden Selektivitäten zur Messung von Geruchsstoffen ausgegangen. So findet sich in den verschiedenen kommerziellen und akademischen Systemen auch die ganze Bandbreite verschiedenartiger Sensoren wieder. Einige Systeme kombinieren sogar unterschiedliche Sensortypen. Einen Vergleich der Eigenschaften und Leistungsdaten verschiedener Sensoren in Multi-Sensor-Systemen zeigt Tabelle 3.

Anforderungen an die Verwendbarkeit der verschiedenen Sensoren in elektronischen Nasen sind nur grob spezifiziert. Ein in Analogie zur menschlichen Nase arbeitendes System würde

Sensoren erfordern, die mit breit überlappenden Spezifitäten in der Lage sind, neben funktionellen Gruppen auch stereochemische Parameter der Analyten zu erkennen [PER97]. In der Praxis können zur Zeit aber nur wenige spezifische Sensoren zu einer Geruch/Struktur-Beziehung zugeordnet werden. Praktischere Kriterien an Sensoren in künstlichen Systemen sind die in Tabelle 3 gezeigten Sensorparameter, die eher auf einen robusten Betrieb in unterschiedlich beanspruchenden Umgebungen abzielen. Wichtigstes Augenmerk bei der Auswahl von Sensoren ist ein durch unterschiedliche sensitive Schichten herstellbarer breiter Sensitivitätsbereich der Sensoren. Die Elemente werden deshalb in den meisten Systemen nicht im Sinne einer selektiven Vorauswahl an die zu untersuchenden Analyten angepaßt, sondern über einfache elektronische Schnittstellen zu Arrays aus mehreren Sensoren zusammengefaßt und zur Signalaufnahme mit Rechnern verbunden. Neben diesen *monotypen Arrays* zielen neuere Entwicklungen auf die Integration unterschiedlicher Sensortypen in einer elektronischen Nase, sogenannte *hybride elektronische Nasen* [DYE96]. So werden beispielsweise verschiedene Module für Schwingquarzsensoren (QMB) und halbleitende Metalloxidsensoren (MOS) miteinander kombiniert, um die Anwendungsbreite der System zu erhöhen [MIT97].

	MOS	MOSFET	CPS	BAW	SAW
Selektivität	schlecht	moderat	moderat	hoch	hoch
Sensitivität	>0,1 ppm	>0,1 ppm	0,01 ppm	>0,1 ppm	ppb
Reproduzierbarkeit	schlecht	gut	gut	moderat	moderat
Temperaturabhängigkeit	gering	gering	hoch	moderat	hoch
Feuchteabhängigkeit	gering	moderat	hoch	gering	gering
Betriebstemperatur [°C]	300-400	100-200	Umgebung	Umgebung	Umgebung
Antwortzeiten [Sek.]	0,5 – 5	0,5 – 5	20 –50	20 – 50	20 –50
Rückstellzeit	schnell	schnell	langsam	langsam	langsam
Lebenszeit [Jahre]	3-5	1-4	1-2	<2	<2

Tabelle 3: Vergleich von Eigenschaften und Leistungsdaten häufig benutzter Sensoren in elektronischen Nasen [HAU98].

Auswertung der Meßdaten:

Die verschiedenen individuellen Sensoren i in einem Multi-Sensor-Array erzeugen zeitabhängige elektrische Signale $U_{ij}(t)$ als Antwort auf einen Geruch j . Dabei hängen die Signale von verschiedenen Einflußfaktoren ab:

- Art und Konzentration des Geruchsstoffes
- Reaktionskinetik des Geruchstoffes mit der sensitiven Schicht des Sensors, bestimmt durch die Eigenschaften der sensitiven Schicht (z.B. Struktur, therm. Zeitkonstanten) sowie die stoffabhängigen Parameter des Analyten (Diffusionszeit, Reaktivität)
- Umgebungsbedingungen, wie z.B. Temperatur, Feuchte, Druck sowie Höhe des Gasflusses und Art des Trägergases vom Probengefäß zum Sensorarray

Zur Auswertung können neben stabilen Endwerten („steady-state“) auch transiente Charakteristika des Signals herangezogen werden [WIL95]. In Tabelle 4 findet sich eine Aufstellung häufig benutzter „steady-state“ Auswertungsverfahren, wobei die Antwort des Sensorarray als Vektor $V_j = \{x_{1j}, x_{2j}, \dots, x_{nj}\}$ der Einzelantworten x_{ij} von n Einzelsensoren beschrieben werden kann.

Verfahren	Formel
Differenz	$x_{ij} = (\max(U_{ij}) - \min(U_{ij}))$
Quotient	$x_{ij} = (\max(U_{ij}) / \min(U_{ij}))$
Relative Änderung	$x_{ij} = (\max(U_{ij}) - \min(U_{ij})) / \min(U_{ij})$
Logarithmus	$x_{ij} = \log(\max(U_{ij}) - \min(U_{ij}))$
Sensor Normalisierung	$x_{ij}^* = x_{ij} / (\max_j(U_{ij}) / \min_j(U_{ij}))$
Array Normalisierung	$x_{ij}^* = x_{ij} / \sum_i x_{ij}^2$

Tabelle 4: Einfache Verfahren zur Signalaufbereitung in elektronischen Nasen [GAR94].

Diese einfachen Verfahren werden in intelligenten Nasen durch Techniken der Mustererkennung ergänzt bzw. ersetzt. Neben der Verwendung von künstlichen neuronalen Netzen (ANN: artificial neural network) und Fuzzy-Algorithmen finden sich auch zahlreiche Kombinationen mit z.T. modifizierten Lernverfahren [PIN96]. Aber auch selbstorganisierende Netzwerke (SOM: self-organizing maps) [NAT95b] und einfache Polynom-Netze [SOM95] können Einsatz in der Geruchserkennung elektronischer Nasen finden.

Prinzipiell unterscheiden sich die Verfahren im wesentlichen in den folgenden Eigenschaften [GAR94], die in Tabelle 5 an einigen Methoden gegenübergestellt werden:

- Linearität
Einige Verfahren sind linear und setzen die wohldefinierte Beschreibung der Eingangsvektoren im euklidischen Raum voraus. Im allgemeinen sind die

Sensorsignale jedoch nur bei geringen Konzentrationen linear und müssen bei der Anwendung solcher Methoden zunächst linearisiert werden.

- Parametrisierbarkeit

Einige Methoden sind parametrisierbar. Dies bedeutet, daß sie auf einer Wahrscheinlichkeitsverteilung der Eingangsvariablen beruhen und damit an die Problemstellung angepaßt werden können. Nicht-parametrisierbare Methoden erheben hingegen den Anspruch, allgemeingültiger verwendbar zu sein.

- Lernstrategie

In vielen Fällen müssen die Algorithmen zunächst angelehrt werden, um in nachfolgenden Schritten das Muster eines unbekanntes Geruchs unter Zuhilfenahme der zuvor erlernten Wissensbasis zu klassifizieren. In der Lernphase werden dabei die Muster mehrerer bekannter Gerüche mit Klassendeskriptoren korreliert und in der Wissensbasis abgelegt (*kontrolliertes Lernen*). Bei den *selbstlernenden Verfahren* ist keine eigene Trainingsphase des Systems notwendig. Diese Algorithmen lernen automatisch zwischen den verschiedenen Mustervektoren zu unterscheiden und verbessern ihre Leistungsfähigkeit permanent.

Methoden	Linear	Parametrisierbar	Lernstrategie
Hauptkomponenten Analyse (PCA: Principal Component Analysis)	ja	nein	Kontrolliert
Diskriminaten-Analyse (FDA: functional discriminant analysis)	ja	ja	Kontrolliert
kleinste Quadrat Methode (PLS: partial least square)	ja	ja	Kontrolliert
Neuronales Netz mit Lernalgorithmus „back-propagation“ (BP) (ANN with BP)	nein	nein	Kontrolliert
Lernende Vektor-Quantifizierung	nein	nein	Kontrolliert
Euklidische Cluster Analyse	ja	nein	Selbstlernend
Andere Cluster Analysen	nein	nein	Selbstlernend
Selbst-organisierende Netze (SOM: self-organizing map)	nein	nein	Selbstlernend

Tabelle 5: Einige kontrollierte und selbstlernende Methoden zur Mustererkennung in elektronischen Nasen.

Anwendungen:

Von Herstellern elektronischer Nasen werden mannigfaltige Einsatzmöglichkeiten ihrer Geräte genannt. Dazu zählen neben Systemen zur Qualitätskontrolle auch Geräte zur Branderkennung [KEL96] und zur Detektion von Nutz- und Schadgasen in der Umwelt [HEIN97]. Besonders in den Bereichen Ernährungs- und Tabakverarbeitung, sowie in der chemischen Industrie und dem Fahrzeugbau sind vielfältige Anwendung denkbar [SAM97]. Beispielhaft seien die Bewertung und Kontrolle bei der Herstellung und Lagerung von Kakao, Getreide, Kaffee, Früchten, Fleisch und Fisch in der Lebensmittelindustrie genannt. In der chemischen Industrie sind Überwachung von Prozeßschritten, die Kontrolle der Parfümierung von Shampoos, Seifen und Reinigungsmitteln, sowie die Lösungsmittelbestimmung in Farben, Klebstoffen und anderen Kunststoffen als nützliche Applikation zu sehen. Auch in der Endkontrolle des Fahrzeugbaus ist der Einsatz zur Kontrolle von Ausgasungen aus Innenraumwerkstoffen sinnvoll. Einige ausgewählte Applikationsbeispiele zeigt Tabelle 6.

Sensorsystem	Anwendungen	Anmerkungen	Literatur
12x MOS Sensoren, 20x CPS Sensoren	Bieraroma, Brauereianwendungen (Bier, Hopfen), Überwachung von Getreidelagern	System „FOX2000“	[MOY96], [TOM95]
20x CPS Sensoren	Biscuit-Aroma	System „Odour Mapper“	[PER96]
12x CPS Sensoren	Unterscheidung von frischen und ranzigen Ölen	System „NOSE“	[HOD95]
QMB Sensoren	Beurteilung von Gewürzmischungen	Beschichtung mit unterschiedlichen GCPhasen	[HOR95a], [HOR95b], [MUE96]
QMB Sensoren	Unterscheidung von Kartonproben, Parfümölen, bedruckten Folien, Kaffeemischungen, Whisky-Proben, Olivenölen	System „MOSES“	[ULM96]
32x CPS Sensoren	Unterscheidung von Geruchsnoten, zur Verwendung in Parfümen, Unterscheidung von Käsesorten und Vergleich von Mayonnaise	System „Aromascanner“	[TAL96], [ARO97]
16x CPS Sensoren	Detektion von Mikroorganismen		[GIB96]

5x QMB Sensoren	Frischeüberwachung von Fisch	QMB beschichtet mit verschiedenen Metalloporphyrinen	[NAT96]
CPS Sensoren	Unterscheidung von Lösungsmittelgemischen	AC-Messung der elektrischen Leitfähigkeit	[AMR96]
SAW Sensoren	Unterscheidung von tertiären Gasgemischen	433MHz SAW Sensoren mit	[RAP96]
12x MOS Sensoren	Sorten und Röstgradunterscheidung von Kaffee	System „FOX2000“	[LUC96]
10x MOSFET 4x MOS 1x IR-Sensor	Untersuchung der Papierqualität, Klassifizierung von Getreide	hybride elektr. Nase (MOSFET, MOS, Infrarotsensor zur opt. Vermessung von CO ₂)	[HOL95], [BÖR96]
9x MOSFET 4x MOS	Luftgüteüberwachung (Unterscheidung von Staub, Ruß, Dung, Blütenstaub)	hybride elektronische Nase mit MOSFET und MOS Sensoren	[KAL97]

Tabelle 6: Fallbeispiele zur Anwendung elektronischer Nasen.

Neben der großen Anwendungsbandbreite ist auch die Größe solcher Systeme erkennbar. Unabhängig von der Art der verwendeten Technologie liegt die Anzahl der Sensoren in den meisten Arrays im Bereich zwischen 10 und 30 Elementen. Auch der Einsatz hybrider elektronischer Nasen hat eine gewisse Bedeutung bekommen, wobei auch kommerzielle Systeme durch modularen Aufbau den Einsatz verschiedenartiger Sensortechnologien erlauben.

Weiterentwicklung:

Im Vordergrund der Entwicklung elektronischer Nasen stand in der Vergangenheit die Wiedererkennung von Gerüchen und nicht die Ermittlung von Geruchskonzentrationen. In Zukunft werden neben einer einfacheren Bedienung der Geräte die folgenden Aspekte Ziele von Weiterentwicklungen elektronischer Nasen sein:

- ◆ Reduzierung der Temperaturempfindlichkeit
- ◆ Reduzierung der Feuchteempfindlichkeit

- ◆ Reduzierung der Interferenzeffekte zwischen verschiedenen Gasen
- ◆ Diagnose von Interferenzen
- ◆ Diagnose von Sensor-Vergiftungen
- ◆ Möglichkeiten zur Kalibrierung der Sensorelemente

Um diese Ziele zu erreichen, müssen neue Sensormaterialien entwickelt werden, die eine größere Bandbreite von Geruchsmolekülen detektieren und diffizilere chemische Details erkennen können [CRA96]. Probleme wie Sensordrift, Rauschen und Nichtlinearitäten können aufgrund preisgünstiger Datenverarbeitungssysteme zunehmend durch intelligentere und aufwendigere Datenverarbeitung reduziert werden. Fortschritte in der Miniaturisierung und Mikrostrukturierung führen zu einer Reduzierung von Platz, Leistungsaufnahme, Gewicht und Preis und eröffnen somit neue Anwendungsgebiete. Mikro-Gassensor-Arrays auf der Basis von oxidischen Halbleitern erlauben schon jetzt den Einsatz in elektronischen Nasen und die Unterscheidung verschiedener Aromen [HON96].

Fortschritte in der Datenauswertung und Techniken zur Anreicherung von geringen Stoffmengen lassen zukünftig eine Ermittlung der Konzentration unterschiedlicher Gerüche erwarten. Dabei wird nicht nur die technische Ausstattung von Bedeutung sein, sondern auch ein großer Erfahrungsschatz des Anbieters in individuellen Modifikationen der Grundgeräte und der Auswertungssoftware [HEIN99].

2.3 Kalibrierung von Sensorsystemen

Motivation:

Während der Herstellung von Sensorelementen werden wie bei vielen anderen elektronischen Bauteilen Kontrollen zur Überwachung der Produktqualität durchgeführt. Mit statistischen Methoden wie dem Mehrparameter-Screening [HAE93] können die Hersteller dabei die korrekte Funktionsweise bei Auslieferung weitestgehend sicherstellen. Trotzdem können sich Sensorparameter und damit die sensitiven Eigenschaften der Elemente während des Betriebes in der Anwendungsumgebung durch verschiedene Einflüsse ändern.

Eine der stärksten Beeinträchtigung bezüglich Stabilität und Zuverlässigkeit beim Einsatz chemischer Sensoren ist der intrinsische Drift von Sensorparametern. Unter Drift versteht man dabei die zeitliche Änderung des Sensorverhaltens unter konstanten physikalischen und

chemischen Bedingungen. Daneben führen auch Materialänderung und irreversible Vergiftungen der Sensoroberfläche zu einer permanenten Änderung des Antwortverhaltens chemischer Sensoren. Aber auch wechselnde Umgebungsbedingungen wie Änderungen der Temperatur, Feuchte oder zusätzliche Störgase können die korrekte Funktion eines Sensorsystems stören. Um die Funktionstüchtigkeit einzelner Sensorelemente oder des gesamten Sensorsystems über einen längeren Betriebszeitraum sicherzustellen, ist daher eine regelmäßige Kalibrierung der Sensoren erforderlich.

Anforderungen:

Bei der aus den oben genannten Gründen notwendigen Rekalibrierung von chemischen Sensoren treten neben Fragen zum Kalibrierungszeitpunkt insbesondere die Verfahrensaspekte in den Vordergrund. Dabei erfordert der zuverlässige Einsatz dieser Sensoren in analytischen Verfahren und die daraus folgende Interpretation von Meßergebnissen eine Rückführbarkeit auf nachvollziehbare Verfahren [BRE95], die eine Validierung und ggf. eine Zertifizierung oder Normung zulassen. Wesentliches Merkmal einer Kalibriermethode ist dabei hohe Reproduzierbarkeit, sowohl beim Angebot des Analyten, als auch bei den Umgebungsbedingungen der Sensorelemente [HOR95a], die denen bei etablierten analytischen Verfahren wie z.B. der Gaschromatographie gleichkommen [HIV95].

Wesentlicher Bestandteil der Rekalibrierung stellen die Rekalibrationsstandards zum definierten Angebot gleichbleibender Proben mit konstanter Zusammensetzung dar. Dabei spielen neben Verfügbarkeit bzw. der Herstellung der Standards auch der Umgang mit den Proben und deren Lagerung eine entscheidende Rolle. Insbesondere dürfen in der Aromaanalytik von z.B. Lebensmitteln keine Einflüsse durch Alterung auf die Probenzusammensetzung entstehen, die die gesamte Rekalibrierung in Frage stellen würden.

Verfahren:

In der Literatur finden sich einige Methoden zur Reduzierung des Drift-Einflusses. Dazu werden beispielsweise in [DAV96] die aktuellen Sensorsignale $y(t)$ in einem dynamischen Sensormodell als Funktion der aktuellen $y(t)$ und vorherigen Werte $y(t-\Delta t)$ in einer Regressionsfunktion $\varphi(t)$ zusammengefaßt und mit dem zusätzlichen Sensorparameter Θ der folgenden Modellwert berechnet.

$$\hat{y}(t, \Theta) = \Theta \cdot \varphi(t)$$

Mit einer Modellannahme für die Regressionsfunktion (z.B. rekursive „least square“ Methoden mit zeitlich gewichteten Koeffizienten) wird nun das Ergebnis als das aktuelle Signal verwendet.

Daneben finden sich Methoden, die beispielsweise eine kontinuierliche Anpassung von Referenzmustern vornehmen und somit versuchen, die Drift als Einflußgröße aus der Signalerkennung zu eliminieren [HOL96].

In [HOR97] wird ein algorithmisches Verfahren zur Funktionsüberwachung und Rekalibrierung von Gassensoren ohne Stoffumsatz vorgestellt. Am Beispiel amperometrischer Sensoren mit einem linearen Zusammenhang zwischen elektrochemisch aktiver Fläche und Empfindlichkeit des Sensors wird in einem Verfahren durch zwei Meßpunkte die Steigung der Kennlinie und daraus die Achsenverschiebung, d.h. die Nullpunktverschiebung des Sensors, bei unbekannter anliegender Meßgröße bestimmt. Für Sensoren mit nichtlinearer Kennlinie wird in der gleichen Veröffentlichung eine Langmuir-Isotherme $G(x,T)$ mit einem von der Temperatur (bestimmt wesentlich die Aktivierungsenergie) abhängigen Parameter $B(T)$ und der die Sensoroberfläche bedeckenden Molekülmasse G_L angenommen.

$$G(k,T) = G_N \cdot \frac{B(T) \cdot k}{1 + B(T) \cdot k} + G_L \cdot B(T) \cdot k + G_0$$

Somit ergibt sich eine Kurvenschar, wobei sich bei konstanter Konzentration k durch Änderung der Temperatur verschiedene Ausgangssignale des Sensors ergeben. Stellt man das Ausgangssignal in Abhängigkeit von $B(T) \cdot k$ dar, so ergibt sich eine einzige Kennlinie auf der der Arbeitspunkt des Sensors durch Variation der Temperatur verschoben werden kann. Aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen können nun unterschiedliche B_n bestimmt werden und daraus G_0 und G_N errechnet werden.

Angepaßte Verfahren für die verschiedenen Mustererkennungsalgorithmen in künstlichen Nasen finden sich in [NAT94]. In [NAT95a] werden dynamische Sensormodelle vorgestellt, die eine Vorhersage des Signalendwertes aus dem anfänglichen Verlauf des transienten Signals ermöglichen. Damit werden Verkürzungen der Rekalibrationszeiten bei gleichbleibend hoher Genauigkeit erreicht.

Die oben erwähnten Verfahren gehen dabei nicht auf die Problematik adäquater Relibrationsstandards ein. Geruchsstandards in Form flüssiger oder gasförmiger Proben der nachzuweisenden Verbindungen sind wesentlicher Bestandteil eines Kalibrationsverfahrens. In [GAR96] findet sich ein Geruchsstandard-Modell zur Rekalibrierung elektronischer Nasen. Dabei wird von einer sechsteiligen Skala der Geruchsintensität ausgegangen [IOS77], die in

ihrer niedrigsten Stufe geruchslose Standards und darüber fünf Unterteilungen von wenig über mittel bis hin zu stark riechenden Verbindungen beinhaltet (vgl. Abbildung 11).

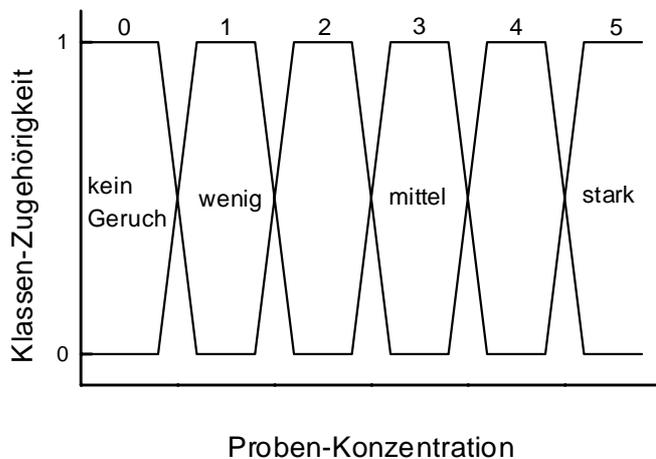


Abbildung 11: Sechs-Punkte Geruchsskala nach [IOS77]

Für die Rekalibration elektronischer Nasen werden in [GAR96] nun ca. 30 Aromanoten von Zitronen über Kaffee bis hin zu wachsigem und holzigem Geruch durch kommerziell verfügbare Verbindungen dargestellt. Die Leistungsfähigkeit elektronischer Nasen wird dann an der Bandbreite der erkannten Verbindungen und der Trennfähigkeit (*RP*: resolving power) zwischen zwei dieser Verbindungen A und B als Quotient zwischen den euklidischen Abständen im Merkmalsraum S_{AB} der Mustererkennung und der gemeinsamen Breite der Standardabweichung σ der Sensorsignale definiert.

$$RP = \frac{|S_{AB}|}{\sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2}}$$

Diese Methode berücksichtigt jedoch keineswegs spezifische Anwendungen elektronischer Nasen und führt zu keiner Aussage zur allgemeinen Verwendbarkeit der vorgeschlagenen Rekalibrationsstandards für eine beliebige Anwendung.

Eine ähnliche Vorgehensweise wird in [MEY97] vorgestellt. Dort werden sogenannte Primärgerüche zur Kalibrierung von BAW Sensoren verwendet. Allerdings werden auch hier nur bestimmte Geruchsmuster zusammengestellt, die keine allgemeine Anwendbarkeit versprechen, sondern nur eine Validierung der Eignung verschiedener Sensorbeschichtungen zur Geruchskontrolle erlauben.

2.4 Grundlagen der Aroma-Analytik

Die Gesamtwahrnehmung eines Lebensmittels wird neben Farbe und Struktur wesentlich durch das Aroma geprägt. Das Aroma wird entweder nasal vor dem Verzehr oder retronasal während des Verzehrs wahrgenommen. Eine objektive Beurteilung des Aromas durch die menschliche Wahrnehmung ist dabei aber nur bedingt möglich. Um diese zu ermöglichen, ist die Analyse von geruchsaktiven Substanzen in einem Lebensmittel nötig. Die Kenntnis über die Schlüsselaromastoffe eines Lebensmittels gestattet neben einer Einstufung der Qualität auch das Auffinden von Fehlparmen. Ursachen zur Bildung sogenannter „off-flavors“ in Produktionsprozessen können lokalisiert werden und somit die gleichbleibende Qualität eines Lebensmittels garantiert werden.

Im Folgenden werden Methoden zur Identifizierung und Quantifizierung von Geruchsstoffen vorgestellt [SCHIEB95]. Primäres Ziel der Aromaanalyse ist dabei die Identifikation von Leitsubstanzen, die wesentlich die nasale Wahrnehmung des Aromas bestimmen. Zur Objektivierung von Aromaprofilen wird ein Aromawertkonzept beschrieben. Zur abschließenden Beurteilung der Analyse dient ein sensorischer Vergleich der erstellten Aromasimulationen mit dem originären Lebensmittel.

Einige der hier beschriebenen Techniken werden im Rahmen dieser Arbeit dazu verwendet sensorkongruente Standards zu definieren, die wesentlich das Verhalten der Sensorelemente bei der Messung des Aromas bestimmen. Eine detaillierte Beschreibung und Illustration der Aromawert-Konzepte am Beispiel von Erdbeeraromen finden sich in [SCHIEB97].

2.4.1 Erstellung von Aromaprofilen

In [SCHIEB95] wird ein Analyseweg zur Aufklärung von sogenannten "key odorants" in einer Lebensmittelprobe beschrieben.

Abbildung 12 gibt einen schematischen Überblick über die Methodik zur Identifizierung dieser für ein Aroma wesentlichen Geruchsstoffe und deren Quantifizierung. Zur *Objektivierung eines Aromas* werden dabei folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Auswahl potenter Geruchsstoffe durch Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse (AEDA) und durch Headspace-Verdünnungsanalyse
- Identifizierung und Quantifizierung der ausgewählten Aromastoffe und Berechnung ihrer Aromawerte
- Überprüfung der Ergebnisse durch Simulationsversuche

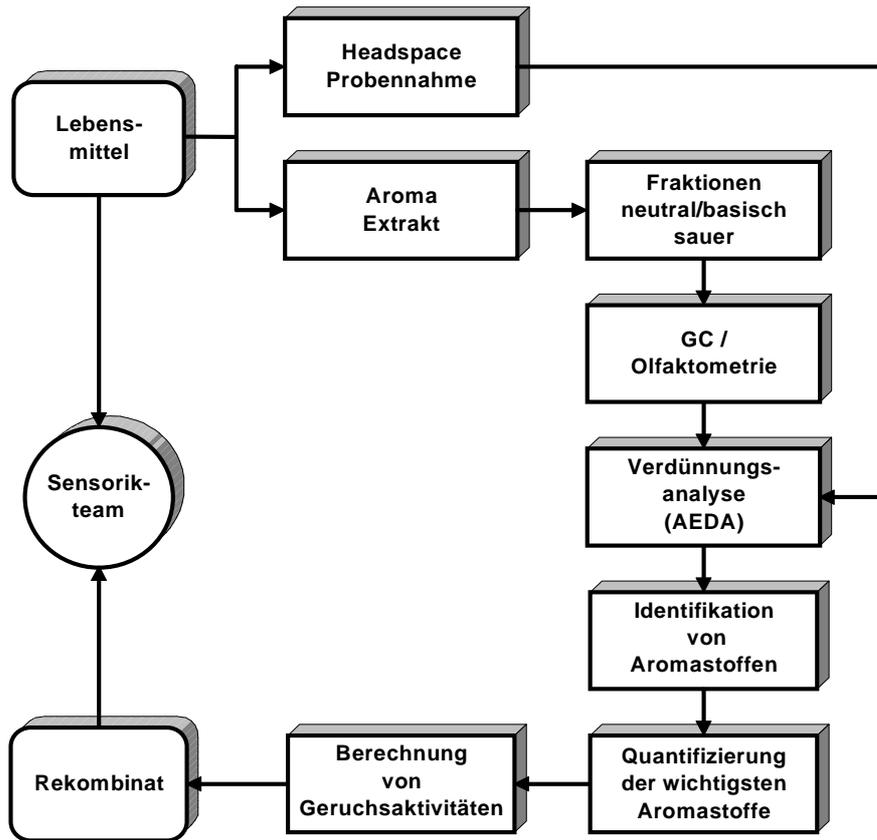


Abbildung 12 : Analyse des Aromaprofils eines Lebensmittels. Ausgehend von der Aufarbeitung des Lebensmittels sind rechts die analytischen Schritte untereinander angeordnet. Nach der Berechnung von Geruchsaktivitäten wird ein Rekombinat des Lebensmittels zum Vergleich mit der Ausgangsprobe erstellt. Ein Sensorikteam beurteilt die Übereinstimmung mit dem Original.

a) Aromaextraktion und Fraktionierung

Zur Isolierung der flüchtigen Bestandteile wird das Lebensmittel zunächst mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln wie Diethylether bei Raumtemperatur extrahiert. Nach der Aufkonzentrierung des Extrakts werden die flüchtigen Verbindungen durch eine Vakuumsublimation von den nicht-flüchtigen Bestandteilen abgetrennt. So werden z.B. aus dem Saft von Erdbeeren die flüchtigen Verbindungen durch Etherextraktion und Sublimation im Vakuum erhalten. Bevor der Extrakt nun chemisch analysiert wird, verifiziert man durch einen sensorischen Vergleich mit der Ausgangsprobe die Identität, d.h. Extrakt und Ausgangsprobe werden von einem Sensorikteam durch Abriechen der Proben und Erstellung eines Geruchsprofils beurteilt. Die so gewonnenen Daten werden dann auf ihre Übereinstimmung hin verglichen.

Eine weitere Auftrennung des Extraktes in Einzelkomponenten erfolgt anschließend gaschromatographisch. Um Überlagerungen mehrerer Substanzen während der Gaschromatographie zu vermeiden, wird der Extrakt in neutrale/basische und saure Fraktionen aufgetrennt. Beide Fraktionen werden danach auf das gleiche Volumen

aufkonzentriert und stehen somit getrennt der Gaschromatographie (GC) zur Verfügung. Für die verschiedenen Fraktionen können dann geeignete stationäre Phasen als Beschichtungsmaterial für die Trennsäulen im Gaschromatographen gewählt werden.

b) Gaschromatographie / Olfaktometrie (GC/O)

Es wird nun mit den erhaltenen Fraktionen eine gaschromatographische Trennung vorgenommen. Neben der Detektion der Aromastoffe mit dem Flammionisationsdetektor (FID) wird bei dieser Analysemethode der Geruchseindruck und die Geruchsintensität der eluierten Substanzen beurteilt. Dazu wird der Fluß durch die chromatographische Trennsäule mit Hilfe eines Teilers zerlegt, der sich im Ofenraum des GC befindet. Neben dem Teilstrom, der zur Detektion am FID benötigt wird, geht ein Teil des Flusses auf einen zusätzlichen Säulenausgang am GC. An diesem sogenannten „sniffing port“ ist das Säulenende über ein beheizbares Transferstück aus dem Ofen herausgeführt und mit einem Schnüffelstück aus Metall zur mechanischen Stabilisierung ummantelt. An diesem riecht ein Proband während der Gaschromatographie und notiert sowohl Geruchseindruck als auch die Intensität der austretenden Substanzen direkt auf dem FID-Spektrum. Diese Technik erlaubt die Detektion von geruchsaktiven Substanzen und somit eine Vorauswahl aus allen flüchtigen Verbindungen im untersuchten Lebensmittel, die vom FID detektiert werden.

c) Aromaverdünnungsanalyse (AEDA)

Die Aromaverdünnungsanalyse AEDA (Aroma Extract Dilution Analysis) ermöglicht die Einstufung der Geruchsintensität eines bestimmten Aromastoffs und die Bemessung des Beitrags zum Gesamtaroma einer Lebensmittelprobe. Die Analyse wird durch schrittweise Verdünnung auf die Hälfte der Ausgangsmenge mit einem Lösungsmittel durchgeführt. Mögliche Verdünnungsstufen sind somit 2, 4, 8, 16, 32 und alle höheren Potenzen von zwei. In jeder Verdünnungsstufe wird das Verfahren der oben beschriebenen Gaschromatographie / Olfaktometrie (GC-O) durchgeführt und beurteilt, ob der Aromastoff noch wahrgenommen werden kann. Es wird solange verdünnt, bis die nasale Wahrnehmungsschwelle des Aromastoffs in Luft erreicht ist und kein Geruch mehr am sniffing port des GC feststellbar ist. Die größte Verdünnungsstufe der Ausgangsmenge, bei der eine Geruchskomponente noch wahrgenommen werden kann, wird als FD (flavor dilution) Faktor definiert. Mit dieser Methode kann also die relative Geruchsaktivität eines Aromastoffs bestimmt werden, ohne daß die chemische Struktur der riechenden Verbindung bekannt ist.

d) Kombinierte Headspace / AEDA

Neben der Aufarbeitung des Lebensmittels durch eine Vakuumextraktion können mit der Headspaceprobennahme die Geruchsstoffe direkt in der Gasphase oberhalb eines Lebensmittels untersucht werden. Dazu benutzt man sogenannte statische Headspaceuntersuchungen (SHA: Static Headspace Aroma extract dilution analysis).

Bei statischen Headspaceuntersuchungen wird das Lebensmittel zunächst in möglichst kleine Stücke unterteilt, um eine große und reproduzierbare Oberfläche für die Probennahme im Gasraum zu erhalten. Das so präparierte Lebensmittel wird dann in einem mit Wasser zur Temperierung umspülten Probenraum mit definiertem Volumen inkubiert. Mit einer gasdichten Spritze wird nach der festgelegten Inkubationszeit ein Teil des Gasvolumens entnommen. Die Probe wird sogleich in ein „purge and trap“-System am Headspace-Gaschromatographen injiziert. Dabei werden die Aromastoffe bei ca. -100°C in einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kryofokussierung aufkonzentriert. Danach werden die Verbindungen durch schnelles Aufheizen der Kryofokussierung auf eine Temperatur von 230°C desorbiert. Durch dieses Verfahren werden die eingefrorenen Verbindungen pfpfenartig auf die Trennsäule aufgegeben und können mit der beschriebenen Gaschromatographie/Olfaktometrie charakterisiert werden. Durch die statische Headspace-Verdünnungsanalyse SHA können nun wiederum durch sukzessive Einengung des injizierten Headspacevolumens und wiederholte Analysenläufe mit dem GC die FD-Faktoren von leichtflüchtigen Aromastoffen ermittelt werden.

e) Identifizierung und Quantifizierung von Geruchsstoffen

Bei der Vielzahl flüchtiger Verbindungen in einem Aroma kann nur mit erheblichen Arbeitsaufwand eine Identifizierung und Quantifizierung aller beteiligten Substanzen vorgenommen werden. Deshalb werden nur die Geruchsstoffe mit den höchsten FD-Faktoren weiter bearbeitet, da diese die Schlüsselkomponenten im Aroma des Lebensmittels darstellen. Mit den beschriebenen Verfahren der Aroma-Verdünnungsanalyse AEDA und der kombinierten Gaschromatographie/Olfaktometrie GC/O können Wahrnehmungsschwellen und Geruchsprofile der Aromastoffe ermittelt werden. Durch die Kombination von Gaschromatographie und nachgeschalteter Massenspektroskopie (GC/MS) erhält man Massenspektren, die zur weiteren Aufklärung des gefundenen Aromastoffs benötigt werden. Durch den Vergleich von Massenspektren, Retentionsindizes, Geruchsprofilen und Wahrnehmungsschwellen mit Referenzdaten und unter Zuhilfenahme von weiteren

strukturaufklärenden Analysemethoden kann nun eine Identifizierung des Aromastoffs erfolgen.

Zur Quantifizierung werden mit stabilen Isotopen markierte Standards benutzt, die den unmarkierten Aromastoffen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften gleichen. Dadurch können die Verluste von Aromastoffen während der Aufarbeitung kompensiert werden. Die mit Deuterium oder mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C markierten Standards werden den Proben in definierten Mengen zugesetzt. Analyt und Standard werden dann mit kombinierter Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC/MS) aufgrund unterschiedlicher Molmassen unterschieden und einzeln quantifiziert. Durch die vorherige Erstellung von Kalibrierungsfaktoren, die aus definierten Gemischen des Standards mit unmarkierten Analyten gewonnen werden, kann auf die enthaltene Menge eines Aromastoffs in der untersuchten Probe geschlossen werden.

f) Erstellung eines Lebensmittel-Rekombinats

Am Ende der Analyse wird aus den identifizierten Schlüsselkomponenten ein Rekombinat des Lebensmittels gebildet, d.h. die Aromastoffe werden in ihren quantifizierten Mengen in einer Trägermatrix (z.B. Wasser oder Speiseöl) gelöst und geben somit im Idealfall ein Abbild des analysierten Lebensmittels wieder. Dieses Rekombinat dient zur Beurteilung der durchgeführten Analyse. Wurden die wichtigsten Aromastoffe eines Lebensmittels identifiziert und richtig quantifiziert, so weicht das durch ein mehrköpfiges Sensorikteam ermittelte Aromaprofil kaum noch vom Profil des realen Lebensmittels ab.

2.4.2 Aromawertkonzept

Die vorgestellte AEDA Verdünnungsanalyse stellt ein Screeningverfahren zur Erstellung einer Rangfolge von Aromastoffen dar. Allerdings sind die zugehörigen FD-Faktoren auf der Basis von Geruchsschwellenwerten in Luft ermittelt und geben somit nicht unbedingt ein exaktes Maß für den Einfluß eines Aromastoffs auf das Gesamtaroma in der tatsächlich vorhandenen Lebensmittelmatrix wieder.

So hängen bei der statischen Headspace-Analyse die ermittelten FD-Faktoren sehr stark von der Flüchtigkeit der einzelnen Aromastoffe aus dem untersuchten Lebensmittel ab. Zum anderen besteht eine starke Abhängigkeit der Geruchsschwellen von der verwendeten Trägermatrix. So sind sie zum Beispiel in Luft generell viel geringer als in Speiseöl. Aber selbst die relativen Verhältnisse der Geruchsschwellen in Luft und in Öl variieren mit verschiedenen Aromastoffen. Diese Unterschiede in verschiedenen Medien sind oft durch die

Stärke der Wechselwirkung zwischen Aromastoff und Trägermatrix vorgegeben, die die Flüchtigkeit des Aromastoffs bestimmt.

Eine weitere Schwachstelle bei der Bewertung der Geruchsintensitäten mit FD-Faktoren liegt in der nicht berücksichtigten Verlustrate während der Vorbereitung der Lebensmittel zur späteren Analyse. Zum Aroma entscheidend beitragende Verbindungen können evtl. sehr leichtflüchtig sein und nach der Aufarbeitung nur noch in sehr geringen Konzentrationen vorliegen. Die Auswahl der wichtigen Geruchsstoffe durch FD-Faktoren kann deshalb zu einer Unterbewertung dieser Substanzen führen. Aus diesem Grund wählt man die relevanten Verbindungen typischerweise im Bereich der FD-Faktoren zwischen 1 und 100 aus.

Zur Objektivierung der Geruchsintensität eines Aromastoffs wird seine Geruchsaktivität OAV (odor activity values) oder auch Aromawert bestimmt, der folgendermaßen definiert ist:

$$\text{OAV}_x = \frac{\text{Konzentration}_x}{\text{Geruchsschwelle}_x}$$

Zur Bestimmung der Geruchsaktivität muß also die Konzentration des Aromastoffs durch die oben beschriebene Methode der markierten Standards ermittelt werden, mit der die Verluste während der Aufarbeitung des Lebensmittels fast vollständig kompensiert werden können. Da die Geruchsschwellen, wie erläutert, sehr von der verwendeten Trägermatrix abhängig sind, werden sie in einer zu der im Lebensmittel möglichst ähnlichen Trägermatrix bestimmt. So wird beispielsweise zur Bestimmung der Aromawerte des Erdbeeraromas Wasser als vorherrschende Trägermatrix eingesetzt. Beim Weißbrot dagegen werden die Aromawerte in Maisstärke als Trägermatrix ermittelt.

Neben der nasalen Wahrnehmungsschwelle kann aber auch eine retronasale Schwelle ermittelt werden. Dies bietet die Möglichkeit, neben den riechenden Geruchsstoffen auch den Beitrag der nur während des Verzehrs wahrnehmbaren Aromastoffe zum Gesamtaroma des Lebensmittels zu beurteilen.

Durch die Einführung des Aromawertkonzeptes kann nun objektiver der Beitrag jedes einzelnen Aromastoffs zum Gesamtaroma bewertet werden, da der Einfluß der Trägermatrix und die Verluste während des Aufarbeitungsprozesses kompensiert sind. Aromarelevante, flüchtige Verbindungen sind also nun diejenigen, deren Konzentration im untersuchten Lebensmittel ihren Schwellenwert übersteigt, d.h. deren Aromawert größer als eins ist.

2.4.3 *Aromasimulation*

Lebensmittelrekombinate werden nach erfolgter Identifizierung und Quantifizierung von Aromastoffen aus den gewonnenen Daten über das Gesamtaroma des Lebensmittels erstellt. Dazu werden einige Verbindungen synthetisiert, die nicht kommerziell erhältlich sind. Liegen die Ausgangssubstanzen vor, werden sie in den aus dem realen Lebensmittel gewonnenen Mengenverhältnissen auf eine Trägermatrix aufgebracht. Dabei hat diese wie beschrieben einen erheblichen Einfluß auf die Wahrnehmung des Gesamtaromas, weil die Wahrnehmungsschwellen einzelner Aromastoffe stark mit der verwendeten Trägersubstanz schwanken. Man wählt also wenn möglich eine im realen Lebensmittel vorherrschende Matrix, die eine möglichst gute Wiedergabe des Aromas gewährleistet.

Beim Erarbeiten von FD-Faktoren und Geruchsaktivitäten werden alle Aromastoffe einzeln beurteilt. Es kann jedoch vorkommen, daß eine Geruchskomponente im Gemisch aller Aromastoffe durch eine andere überdeckt wird und somit ihr Anteil am Gesamtaroma bei der Einzelanalyse zu hoch beurteilt wurde. Außerdem kann die Wahrnehmungsschwelle eines Aromastoffs im Lebensmittel sehr stark durch andere nicht-riechende Komponenten wie Lipide, Zucker oder Proteine beeinflußt werden, wodurch eine Falschbeurteilung des Beitrags zum Gesamtaroma durch die Einzelcharakterisierung in reinem Lösungsmittel erfolgen kann. In der Untersuchung von Aromen dienen die so erstellten Modelle also dazu, den Menge von identifizierten, für das Aroma eines Lebensmittels charakteristischen Verbindungen, mit dem Originalaroma zu vergleichen. Dabei sollen nicht nur die richtige Quantifizierung der Geruchsstoffe überprüft werden, auch der sensorische Vergleich durch eine mehrköpfige Jury soll Aufschluß über mögliche Überdeckungen von Aromen geben. Nicht zuletzt können durch die Verwendung von Rekombinaten Fehleraromen zugeordnet und durch Veränderung der Mengenanteile einzelner Verbindungen simuliert werden.

2.4.4 *Lebensmittel Kaffee*

Die Kaffeepflanze gehört zur Gattung der *Coffea*. Von den 80 bekannten Arten sind nur zwei wirtschaftlich von Bedeutung: *Coffea arabica* und *Coffea canephora* var. *Robusta*. Mit 160 Litern rangiert der Kaffee im jährlichen Pro-Kopf-Verbrauch in Deutschland (1998) [KAF99] weit vor dem aller anderen nicht-alkoholischer Getränke. Das Aroma, das in Abhängigkeit von der Varietät und der Provenienz erheblich differieren kann, entsteht beim Rösten des grünen Rohkaffees durch milde Pyrolyse von Inhaltsstoffen und durch Reaktionen von

Aminosäuren mit Zuckern oder Zuckerabbauprodukten (Maillard-Reaktionen) [GRO96]. Eine ausführlicher Beschreibung zum Röstprozeß findet sich in Kapitel 3.3.

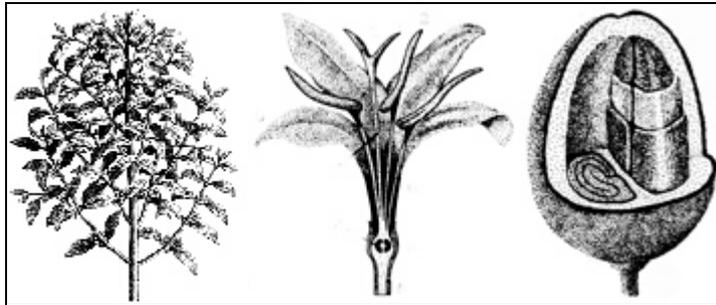


Abbildung 13: Kaffeepflanzen mit a) Pflanze, b) Blüte und c) Frucht.

Kohlenhydrate, Fettstoffe, Wasser, Eiweißstoffe, pflanzliche Säuren, Alkaloide wie das Koffein, Mineral- und Aromastoffe bilden die wichtigsten Inhaltsstoffe der Kaffeebohne. Je nachdem, ob die Anteile in der Rohware, im Röstprodukt oder in der Tasse gemessen werden, kommt es zu unterschiedlichen Zusammensetzungen dieser Stoffe (vgl. Tabelle 7).

VERBINDUNGEN	ROHKAFFEE	RÖSTKAFFEE
Kohlenhydrate	30% - 40%	abnehmend
Wassergehalt	10% - 13%	1% - 3% (max. 5% erlaubt)
Fettsäuren	10% - 13%	
pflanzliche. Säuren hauptsächlich. Chlorogensäuren	4% - 5%	1% - 3%
Proteine	ca. 11%	kaum
Alkaloide (Koffein, Nicotinsäure, Trigonellin)	0,8% - 2,5%	75% Abbau des Trigonellin
Mineralstoffe	4%	
flüchtige Aromastoffe	0,1%	ca. 700 bekannte Verbindungen
Rest	ca. 20%	

Tabelle 7: Wichtige Inhaltsstoffe im Kaffee [KAF99].

Durch den Röstprozeß nimmt das Gewicht der Kaffeebohne um 12 bis 20% ab (Einbrandverlust), das Volumen aber um rund 50 bis 100% zu. Erst durch den Röstprozess entsteht das bekannte Aroma und der Geschmack des Kaffees. In der flüchtigen Fraktion des

Kaffees finden sich verschiedenste chemische Verbindungsklassen mit insgesamt weit über 800 Verbindungen (siehe Tabelle 8).

chemische Gruppe	Anzahl
aliphatische Kohlenwasserstoffe	45
aromatische Kohlenwasserstoffe	35
Alkohole	25
Aldehyde	37
Ketone	85
Säuren	28
Ester	33
Amine	13
Pyrrrole	72
Pyridine	20
Pyrazine	89
Chinoxaline	11
Furanone	128
Oxazole	35
Thiole	7
Sulfide	13
Disulfide	10
Thiophene	28
Thiazole	27
Phenole	49
Sonstige	45

Tabelle 8 : Verbindungsklassen in der flüchtigen Fraktion des Kaffees [GRO96].

3 Experimentelles

3.1 Gaschromatographische Methoden

Die Grundlage aller chromatographischen Trennverfahren ist eine wiederholte Verteilung der zu trennenden Substanzen in einer Mischung zwischen einer mobilen und einer stationären Phase in kontinuierlicher Arbeitsweise [SCHOM87]. Im Falle der kapillaren Gaschromatographie übernimmt das Trägergas die Rolle der mobilen Phase, durchströmt die Trennsäule und transportiert die Komponenten der zu trennenden Mischung. Die einzelnen Komponenten werden von der stationären Phase gelöst oder adsorbiert, woraus eine starke Abhängigkeit zwischen Wahl der stationären Phase und den chemischen Eigenschaften der zu trennenden Komponenten resultiert.

Theoretische Betrachtungen [SCHWE86] zerteilen die Trennsäule häufig in kleine Abschnitte, in denen jeweils die Einstellung eines Verteilungsgleichgewichtes untersucht wird. Da der eigentliche Stofftransport durch die mobile Phase mit konstanter Geschwindigkeit stattfindet, kann die Trennung des Komponentengemisches nur durch unterschiedliche Verweilzeiten (Retentionszeiten) in der stationären Phase erklärt werden. Die Gesamtzeit für die chromatographische Trennung setzt sich somit aus dieser Nettoretentionszeit und der sogenannten Durchflußzeit ohne Retention zusammen. Findet der Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase thermodynamisch reversibel statt, so stellt sich das Verteilungsgleichgewicht „unendlich“ schnell ein. Allerdings müssen bei der realen Gaschromatographie Diffusionseffekte in Flußrichtung der Säule berücksichtigt werden. Dies bedeutet, daß Moleküle, die an einer bestimmten Stelle der Säule in die stationäre Phase übergehen sollten, von der mobilen Phase weitergetragen werden und erst später an der stationären Phase adsorbieren oder sich dort lösen. Die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes kann daher nur mit endlicher Geschwindigkeit erfolgen. Als Folge dessen tritt am Ende der Kapillare eine Substanzzone in Form eines verbreiterten Peaks auf. Reiht man genügend viele dieser imaginären Säulenabschnitte aneinander, so erhält man ein System mit großer Trennstufenzahl, wodurch die Trennleistung erhöht werden kann. Der Konzentrationsverlauf einer eluierten Substanzzone kann durch einen gaußförmigen Verlauf beschrieben werden.

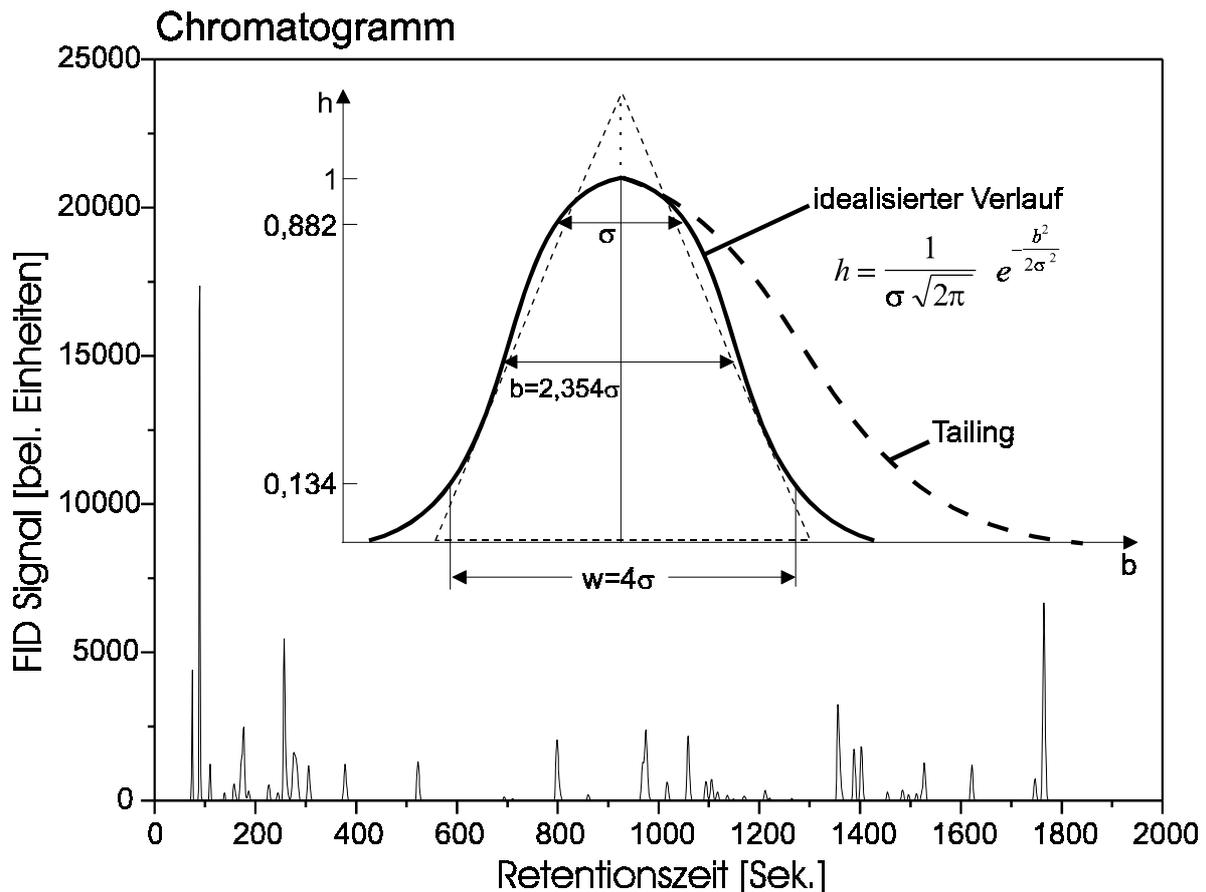


Abbildung 14: Im Chromatogramm wird die Retentionszeit auf der Abszisse, die Signalthöhe auf der Ordinate aufgetragen. Die Lage des Peaks für eine bestimmte eluierte Substanz ist dabei von der Wahl der Trennsäule, dem Gasfluß und der Ofentemperatur abhängig.

Beeinflussende Größen für die Breite b der Substanzzone sind neben Strömungsgeschwindigkeit und Viskosität der mobilen Phase auch die Filmdicke und Viskosität der stationären Phase. Bei einigen Substanzen wird eine zusätzliche Verbreiterung der abfallenden Flanke des zugehörigen Peaks im Chromatogramm beobachtet. Dieses sogenannte Tailing ist durch die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von der lokalen Konzentration der Substanzzone erklärbar [SCHWE86]. Die Bande wandert in der Säule um so schneller, je höher die lokale Konzentration ist.

Detektoren:

Verlassen die Substanzen in der mobilen Phase die chromatographische Trennsäule (Elution), so können sie mit verschiedenen Detektoren nachgewiesen und deren Signale aufgezeichnet werden. Häufig werden folgende Detektoren eingesetzt.

- Flammionisationsdetektor (FID)
- Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

- Electron Capture Detector (ECD)
- Massenspektrometer (MS)

In vielen Applikationen werden Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) und Flammionisationsdetektoren (FID) eingesetzt. Sie eignen sich für ein breites Anwendungsspektrum, da sie von der chemischen Struktur der untersuchten Verbindungen weitgehend unabhängige Signale liefern. Beim *WLD* wird die Wärmeleitfähigkeit der eluierten Substanzen vermessen, wobei durch eine Brückenschaltung die Wärmeleitfähigkeit des Trägergases subtrahiert wird. Je deutlicher sich ein Gas in seiner Wärmeleitfähigkeit der des Trägergases unterscheidet, desto empfindlicher kann es gemessen werden. Die Massenabhängigkeit der mittleren Molekülgeschwindigkeit bestimmt die großen Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit, sie ist für Wärmeleitungssensoren vorrangig relevant. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit λ von Gasen eine Abhängigkeit von der Form

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot f \cdot \frac{k}{2} \cdot \frac{\bar{v}}{\sigma}$$

mit f Anzahl der Freiheitsgrade, v mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen, σ Stoßquerschnitt, durch den der Wärmetransport gebremst wird, und k Boltzmannkonstante. Das Detektionsprinzip des *FID* beim Nachweis organischer Verbindungen beruht auf der Bildung von Ionen bei der Verbrennung in einer Wasserstoffflamme, die zu einer Stromleitung in einem elektrischen Feld führen. Neben einem kleinen Totvolumen der Detektionskammer, einer kurzen Ansprechzeit (WLD ca. 0,1s; FID ca. 0,001s) sind Linearität und Dynamik weitere wichtige Kenngrößen der Detektoren. Die erzeugten Signale sollen über einen großen Bereich der Konzentration linear von dieser abhängen. Beim Flammionisationsdetektor wird die Fläche unter einem Peak als proportional zur nachgewiesenen Substanzmenge angesehen. Der Quotient aus der größten Konzentration, die angezeigt wird, und aus der kleinsten, über dem Rauschen gerade noch nachweisbaren Konzentration, wird als dynamischer Bereich eines Detektors bezeichnet. Für den WLD beträgt er etwa 104 und für den FID ca. 107 [SCHOM87].

Neben den beiden vorgestellten universellen Detektoren werden häufig spezifische Detektoren zum Nachweis bestimmter Substanzklassen bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit verwendet. Beispiele hierfür sind der *ECD* (Electron Capture Detector für halogenierte Verbindungen), der *N-FID* (FID für Stickstoff-Verbindungen) und der *P-FID* (FID für Phosphor-Verbindungen). Neben diesen Detektoren wird in zunehmendem Maße

eine Kopplung von Gaschromatograph und Massenspektrometer (*GC/MS*) durchgeführt, mit der sogenannte Massenchromatogramme erhalten werden. Das Massenspektrometer stellt in diesen Anwendungen einen flexiblen, durchstimmbaren Detektor dar, mit dem zusätzlich Informationen zu den Massen der Verbindungen in einem eluierten Substanzpeak gewonnen werden können.

Betriebsparameter:

In der Praxis sind neben der Wahl der Betriebsart des Gaschromatographen und der Auswahl von Detektoren noch zahlreiche weitere Parameter für eine dem untersuchten Substanzgemisch angepaßte Chromatographie entscheidend. Dazu gehören neben der optimalen Wahl von Lösungsmitteln für die injizierte Probe verschiedene Methoden der Probenaufgabe und die damit verbundene Auswahl von Injektorsystemen. Weitergehende Erläuterungen zu verschiedenen Injektionsverfahren, Trennsäulen und Detektoren finden sich in [HEIN97].

Abbildung 15 zeigt schematisch den Aufbau eines Gaschromatographen mit einem FID als Universal-Detektor. Daran sollen beispielhaft die Betriebsparameter eines GC erläutert werden. Als Trägergas, das die gesamte Trennsäule durchströmt, wird Helium benutzt. Der FID verwendet Wasserstoff und Sauerstoff als Brenngase, Stickstoff dient als Beschleunigergas (Make-Up-Gas). Dem Säulenofen kann mit einer Programmsteuerung ein Temperaturprofil zugewiesen werden. Dieses wird bei der Untersuchung von Aromastoffen typischerweise so gewählt, daß nach einer Wartezeit zwischen 3 und 5 Minuten bei 35°C die Temperatur mit einer Heizrate zwischen 4°C/min und 8°C/min gesteigert wird. Nach Erreichen einer Maximaltemperatur von ca. 230°C bis 250°C (je nach verwendeter Trennsäule) wird diese für einige Minuten gehalten, um alle in der Säule verbliebenen Substanzen vollständig zu eluieren. Danach endet der GC-Lauf. Die konstant gehaltene Anfangstemperatur von ca. 35°C dient dazu, der relativ großen Lösungsmittelmenge (z.B. Diethylether) genügend Zeit zum vollständigen Austritt aus der Kapillarsäule zu geben. Neben dem Temperaturprogramm kann über Nadelventile der Systemdruck und somit die Flußgeschwindigkeit des Trägergases eingestellt werden. Eine Veränderung des Systemdrucks führt dabei zu einer Verschiebung der Retentionszeiten. Um die Lage von Peaks mit Referenz-Chromatogrammen vergleichen zu können, werden Retentionsindizes eingeführt, die die relative Lage beliebiger Peaks zu den Peaks der homologen Alkanreihe beschreiben. Damit wird das Chromatogramm unabhängig vom gewählten Systemdruck. Die Abhängigkeit von der Kapillarbeschichtung bleibt aber auch weiterhin bestehen. Die Daten

des FID werden auf einem Signal-Zeit-Schreiber protokolliert und stehen somit zur späteren Auswertung zur Verfügung.

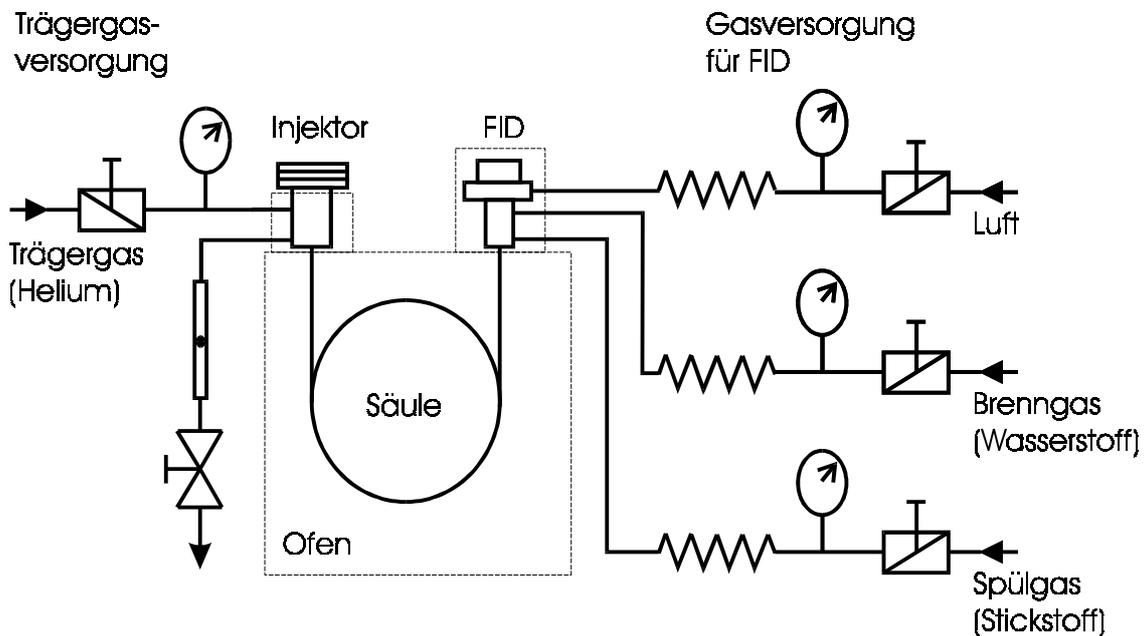


Abbildung 15: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen mit Flammionisationsdetektor (FID).

Ein Überblick über die Betriebsbedingungen der eingesetzten GC wird in den folgenden beiden Kapiteln bereitgestellt. Für die in Kapitel 3.2 beschriebene Headspace-GC/SOMMSA-Methode wird der verwendete Headspace-GC vorgestellt. Zur Aufklärung von sensoraktiven Leitsubstanzen werden Methoden der kombinierten Gaschromatographie/Massenspektroskopie benutzt. Die dabei verwendeten GC/MS-Apparaturen werden ebenfalls mit allen verwendeten Parametern erläutert.

3.1.1 Headspace-GC

Für die kombinierte Headspace-GC/SOMMSA-Methode (Beschreibung in Kapitel 3.2) wird der im folgenden beschriebene Headspace-Gaschromatograph verwendet. Dabei werden verschiedene polare Trennsäule eingesetzt, die jeweils in separaten Profilen beschrieben werden (FFAP, SE54).

GC:	GC9001, Chrompack
Injektor:	TCT-PTI 4001, Chrompack, Headspace mit Kryofokussierung
Detektor:	FID

Purge and Trap System:

Vorkühltemperatur:	-110°C
Vorkühlzeit:	2 min
Desorbtiionstemperatur:	250°C
Desorbtiionszeit:	10 min
Aufgabevolumen:	20 ml (headspace), 0,5µl (gelöst on-column)

Säulen:	SE54 (unpolar) FFAP (polar)
Trägergas:	Helium
Make-up Gas:	Stickstoff
Brenngas FID:	Wasserstoff, Sauerstoff

Profil SE54-30:

Säulenlänge:	30m
Systemdruck:	50kPa
Anfangstemperatur:	0°C
Anfangszeit:	2 min
Heizrate:	4K/min
Endtemperatur:	250°C

Profil SE54-60:

Säulenlänge:	60m
Systemdruck:	160kPa
Anfangstemperatur:	0°C
Anfangszeit:	2 min
Heizrate:	4K/min
Endtemperatur:	250°C

Profil FFAP-30:

Säulenlänge:	30m
Systemdruck:	60kPa
Anfangstemperatur:	40°C
Anfangszeit:	2 min
Heizrate:	4K/min
Endtemperatur:	230°C

3.1.2 Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC/MS)

Zur Identifizierung der sensoraktiven Bestandteile von Aromen werden Methoden der kombinierten Gaschromatographie / Massenspektroskopie eingesetzt. Im Folgenden werden die verwendeten Systeme INCOS und MS 8230 mit ihren Parametern beschrieben.

3.1.2.1 INCOS

GC:	GC9001, Chrompack
Injektor:	TCT-PTI 4001, Chrompack, Headspace mit Kryofokussierung
Detektor:	Massenspektrometer INCOS XL, Finnigan MAT, Bremen

Vorkühltemperatur:	-110°C
Vorkühlzeit:	2 min
Desorptionstemperatur:	230°C
Desorptionszeit:	10 min
Aufgabevolumen:	20 ml
Säule:	SE54 (unpolar), 30m Länge
Systemdruck:	50kPa
Trägergas:	Helium
Make-up Gas:	Stickstoff
Brenngas FID:	Wasserstoff, Sauerstoff
Anfangstemperatur:	0°C
Anfangszeit:	2 min
Heizrate:	4K/min
Endtemperatur:	230°C
Ionisationsmethode:	CI (Methanol, 90eV), EI (70eV)
Scanbereich:	60u - 200u (CI), 35u - 200 u (EI)

3.1.2.2 MS-8230

GC:	GC5300, Mega Series, Carlo Erba Instruments
Injektor:	on-column
Detektor:	Sektorfeld-Massenspektrometer, Finnigan MAT, Bremen
Aufgabevolumen:	1 µl
Säule:	FFAP (polar)
Trägergas:	Helium
Make-up Gas:	Stickstoff
Brenngas FID:	Wasserstoff, Sauerstoff
Anfangstemperatur:	35°C
Anfangszeit:	2 min
Heizrate:	6K/min
Endtemperatur:	230°C
Ionisationsmethode:	CI (Isobutan, 115eV), EI (70eV)
Scanbereich:	58u - 200u (CI), 35u - 200u (EI)

3.2 Headspace-GC/SOMMSA-System

Die in [HOF97a] beschriebene Methode der „High Resolution Gas Chromatography / Selective Odorant Measurement by Multisensor Array“ (HRGC/SOMMSA) wurde bereits bei Untersuchungen an Butteraromen [HOF97a], Weißbrotkrusten [BOC97b] sowie anderen

Aromastoffen [HOF97b] erfolgreich zur Charakterisierung von Sensorelementen eingesetzt. Dieses Verfahren wird in der vorliegenden Arbeit um die Headspace-Probenaufgabe erweitert und deshalb im Folgenden als Headspace-GC/SOMMSA bezeichnet.

Prinzipiell besteht der verwendete Aufbau aus drei wesentlichen Blöcken, der Probenvorbereitung, der Probenanalyse sowie der zugehörigen Datenaufnahme von Sensordaten, wie in Abbildung 16 zu sehen ist.

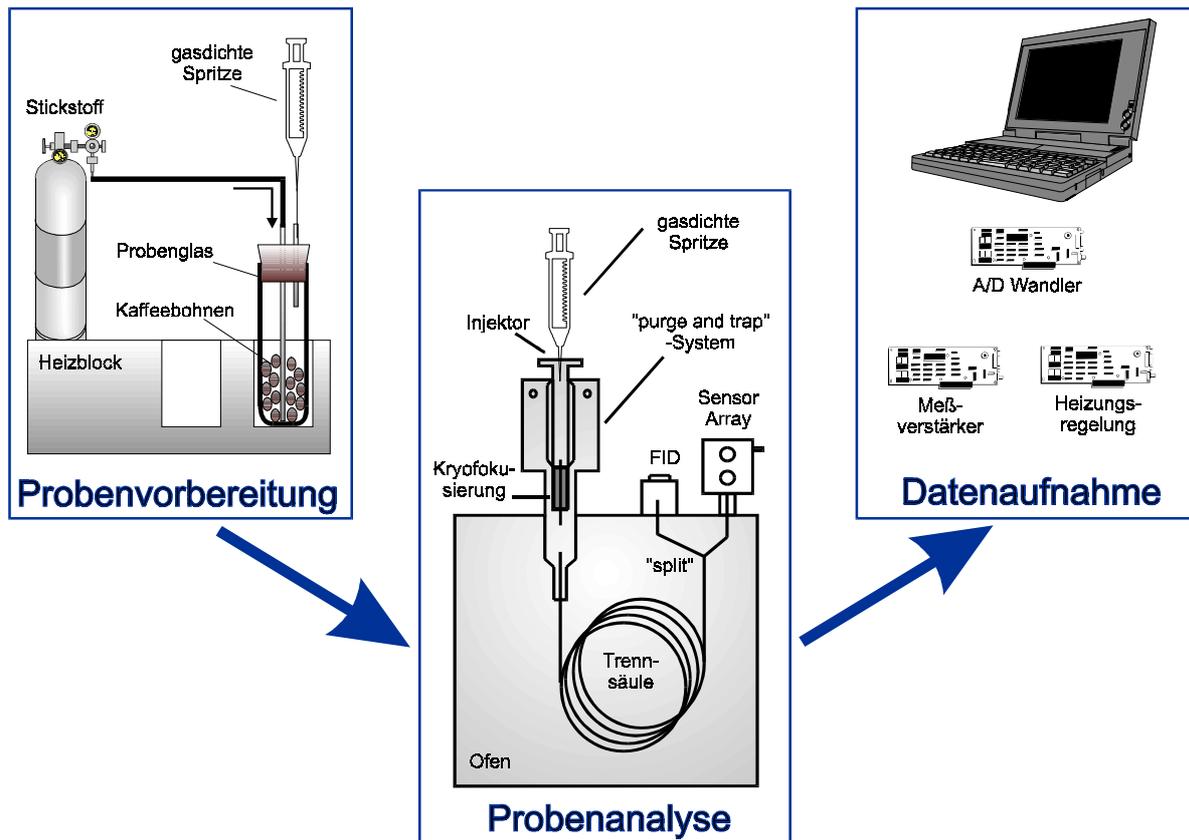


Abbildung 16 : Schematischer Aufbau des Headspace-GC/SOMMSA-Systems.

Da die Probenvorbereitung spezifisch für das zu untersuchende Lebensmittel ist, sollen im Folgenden zunächst die Kopplung von Gassensoren mit einem Gaschromatographen und die Ansteuerung sowie Datenaufnahme der Sensoren besprochen werden.

3.2.1 Kopplung von Gassensoren und Gaschromatograph

Ein speziell präparierter GC mit einem Teiler (Split) wird verwendet, der den Säulenstrom auf den Flammionisationsdetektor FID und einen zusätzlichen Gasauslaß im Volumenverhältnis 1:1 teilt. Dieser zusätzliche Kapillarausgang wird als „sniffing port“ bezeichnet und dient

normalerweise zum Abriechen der eluierten Substanzen über ein sogenanntes Nasenstück. Dabei handelt es sich um einen beheizten Alublock, durch dessen Inneres die Kapillare nach außen zum Probanden geführt wird. Bei den Messungen mit einem Sensorarray dient der „sniffing port“ als Koppelstelle für das Gehäuse der Gassensoren. Dabei wird ebenfalls die Zonenbeheizung für den „sniffing port“ genutzt, um ein Kondensieren des heißen Gasstroms beim Austritt aus der Kapillare zu verhindern.

Der Aufbau verwendet den in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Headspace-Gaschromatographen. Die Proben werden mit einer gasdichten Spritze in den Headspace-Gaschromatographen mittels „on-column“ Injektor direkt auf die Trennsäule injiziert. Unter Verwendung einer Kryofokussierung wird die Probe in einem „purge and trap“ System aufkonzentriert. Betrieben mit flüssigem Stickstoff, wird in der Gefrierfalle die Probe bei ca. -110°C ausgefroren, um danach durch schlagartiges Erhitzen auf ca. 250°C desorbiert zu werden. Diese Technik erlaubt es, eine Aromaprobe direkt aus dem Gasraum über dem zu untersuchenden Lebensmittel zu entnehmen, um sie dann ohne weitere präparative Vorbereitungen gaschromatographisch analysieren zu können.

Analog zum HRGC/SOMMSA-Verfahren wird die Probe dann in der Trennsäule zerlegt und die Einzelkomponenten des Aromas sequentiell einem FID als Standarddetektor und parallel dazu dem Sensorarray zugeführt. Charakteristisch ist dabei das Ersetzen der menschlichen Nase durch ein Multisensor-Array. Somit können den Sensorelementen alle flüchtigen Bestandteile des Gesamtaromas nacheinander zugeführt werden und die Sensitivität jedes einzelnen Sensorelements gegenüber den Aromabestandteilen beurteilt werden.

Bedingungen der Sensoren:

Die verwendeten Metalloxidsensoren werden im Headspace-GC/SOMMSA-System mit den folgenden Umgebungsparametern betrieben:

Parameter	Wert
Sensorgehäuse	Messingblock für 3 Sensoren mit $1,8\text{cm}^3$ Innenvolumen
Übergang zum Sensorgehäuse	Beheizbarer Gasauslaß mit konstant 200°C Temperatur
Trägergas	Helium
Feuchte des Trägergase	0% r.F.
Gesamtfluß	ca. 8 ml/min (geteilt auf FID und Sensoren)
Gasfluß durch das Sensorgehäuse	ca. 4 ml/min

Tabelle 9: Umgebungsparameter der Sensoren im Headspace-GC/SOMMSA.

3.2.2 Ansteuerung und Signalerfassung der Sensorelemente

Zum Betrieb der Gassensoren im Headspace-GC/SOMMSA System werden verschiedene Hardware- und Software-Komponenten benötigt. Bei der Auslegung dieser Module wurde auf universelle Verwendbarkeit, Modularität und kostengünstiges Design Wert gelegt. Abbildung 17 gibt einen Überblick über den Aufbau und die Abhängigkeiten zwischen den Komponenten des Datenaufnahmesystems.

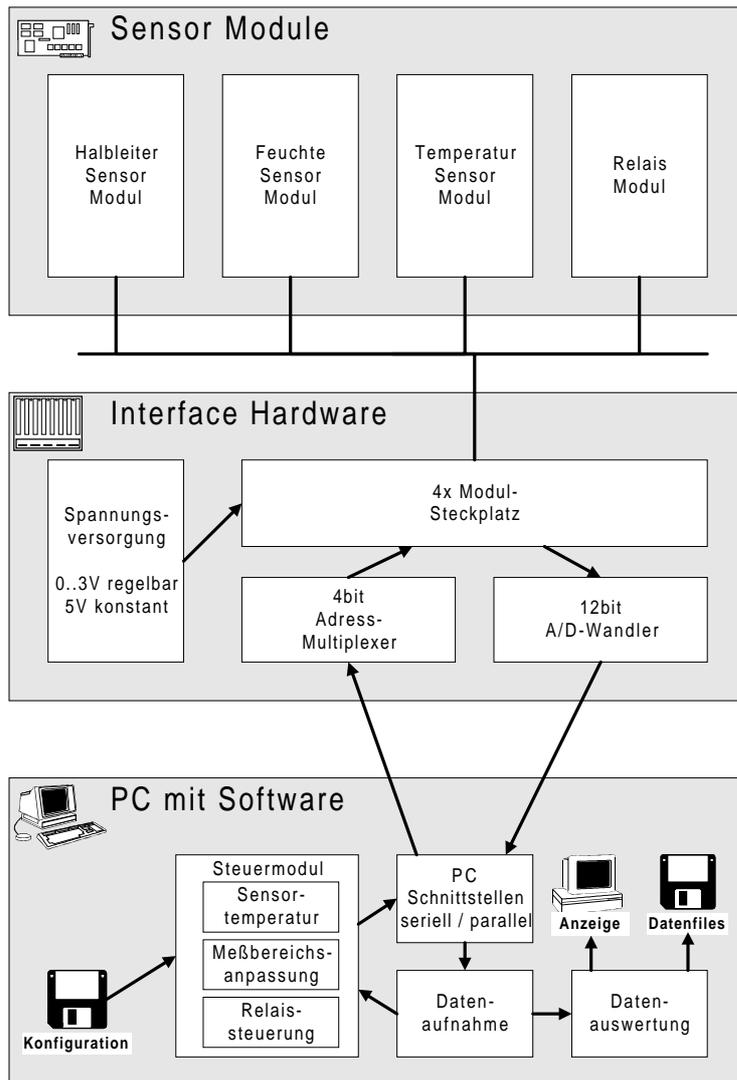


Abbildung 17: Komponenten des Datenaufnahmesystems.

Zur Ansteuerung und Signalerfassung der Sensorelemente werden sowohl Hardware-Module als auch passende Datenaufnahme- und Auswertungssoftware benötigt. Es finden analoge Komponenten Verwendung, die über eine gemeinsame Interface Hardware mittels A/D-Wandler seriell an einen PC anzuschließen sind. Die Sensormodule sind als Steckkarten

aufgebaut und können somit beliebig zusammengestellt werden. Zur Steuerung der Komponenten wird die parallele Schnittstelle des PC verwendet, wobei 4 Bit zum Adressieren der Module über einen 4bit Multiplexer und die restlichen 4 Bit als Datenleitungen verwendet werden. Alle benötigten Steuerungs- und Datenalgorithmen werden im PC implementiert und können weitestgehend über eine Konfigurationsdatei parametrisiert werden.

3.2.2.1 Hardware

a) Modul für oxidische Halbleitersensoren:

Heizungssteuerung:

Da der Grundwiderstand der Sensorelemente empfindlich von der Betriebstemperatur des Sensorsubstrats abhängt, wird die Arbeitstemperatur aller Gassensoren mit je einer programmierbaren, analogen, elektronischen Temperaturregelschaltung eingestellt (siehe Abbildung 18).

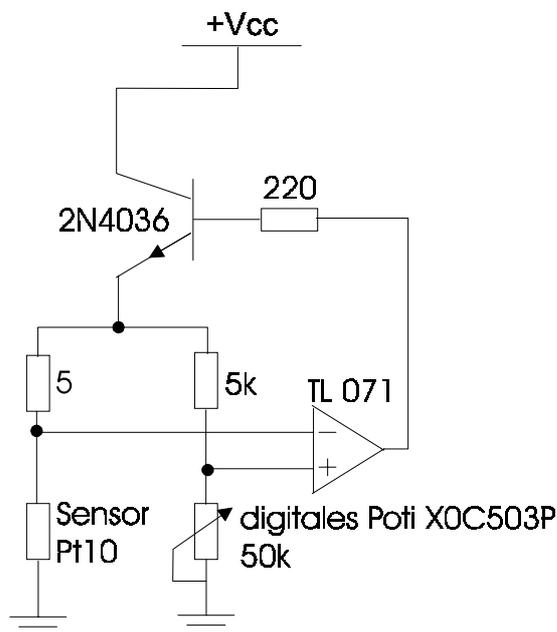


Abbildung 18: Regelschaltung zur Einstellung der Sensortemperatur.

Diese Schaltung nutzt aus, daß die Heizbahn als Pt10-Element ausgeführt ist, so daß über den Widerstand des Heizers auch die Temperaturerfassung erfolgen kann. Der Heizwiderstand befindet sich in einer Brückenschaltung, die dann abgeglichen ist, wenn der Heizer den Sollwiderstand korrespondierend zur Solltemperatur erreicht hat. Ist die Temperatur zu

niedrig, steuert die Spannungsdifferenz beider Brückenarme über einen Operationsverstärker mit nachgeschaltetem Treibertransistor die Heizleistung höher. Die Einstellung des Sollwiderstandes erfolgt durch ein digitales Potentiometer im zweiten Brückenarm in 100 Stufen. Seine Programmierung erfolgt durch die Steuerleitungen der parallelen Schnittstelle des PC. Um den Istwert mit dem von der Software zu überwachenden Sollwert vergleichen zu können, wird der Istwert ebenfalls über den A/D-Wandler an den PC übertragen.

Meßverstärker:

Neben der Regelschaltung zur Einstellung der Sensortemperatur beinhaltet das Modul für Halbleitersensoren noch einen einstellbaren Meßverstärker. Der Sensor befindet sich dabei vor dem negativen Eingang eines als invertierender Verstärker arbeitenden Operationsverstärkers (siehe Abbildung 19).

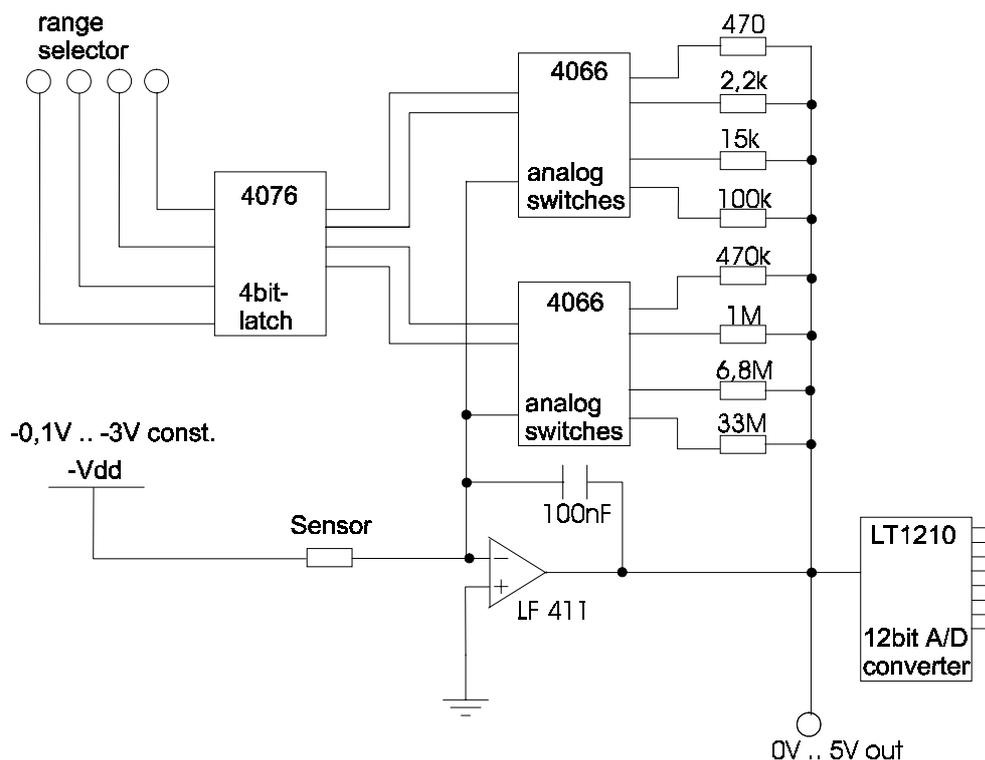


Abbildung 19: Einstellbarer Meßverstärker zur Messung von Halbleitersensoren.

Da in diesem Aufbau der invertierende Eingang des Operationsverstärkers auf virtueller Masse liegt, fällt über dem Sensor immer die von der Interface-Hardware erzeugte präzise negative Konstantspannung ab. Diese Betriebsweise des Sensors ist wichtig, um ein Wandern

auf der diodenähnlichen Kennlinie des Sensors zu vermeiden. Bei der Auswahl des Operationsverstärkers ist auf eine hohe Eingangsimpedanz und eine niedrige Offsetspannung zu achten (LF412: $10^{12}\Omega$ Eingangsimpedanz, 1mV Offset), um Verfälschungen durch eine Belastung der Meßsignalquelle zu vermeiden und die Messung von sehr hochohmigen Sensorelementen zu ermöglichen.

Der Verstärkungsfaktor des invertierenden Verstärkers ist durch wählbare Widerstände im Rückkopplungszweig des Verstärkers anzupassen. Dazu dienen analoge Schalter, deren Zustand in einem 4 Bit Zwischenspeicher abgelegt ist und von außen über die 4 Datenleitungen der parallelen Schnittstelle einstellbar ist. Da der verwendete A/D-Wandler einen Arbeitsbereich von 0-5V aufweist, werden die Widerstände im Rückkopplungszweig so gewählt, daß damit immer ca. Faktor fünf zwischen den einzelnen Verstärkungen liegt. Die exakten Werte der Referenzwiderstände werden vor Einbau in die Schaltung vermessen und in die Konfigurationsdatei der Software eingetragen, um später die Berechnung der exakten Leitwerte der Sensoren zu ermöglichen. Für den erläuterten Aufbau gilt die folgende Beziehung

$$U_{out} = - \frac{R_{Referenz}}{R_{Sensor}} \cdot U_{const}$$

und damit für den Widerstand bzw. Leitwert des Sensors

$$R_{Sensor} = \frac{U_{const}}{U_{out}} \cdot R_{Referenz} \quad \text{bzw.}$$

$$G_{Sensor} = \frac{1}{R_{Sensor}} = \frac{U_{out}}{U_{const} \cdot R_{Referenz}}$$

mit	U_{const}	temperaturstabilisierte einstellbare Konstantspannung (0-3V)
	U_{out}	Ausgangsspannung des invertierenden Verstärkers (0-5V)
	$R_{Referenz}$	Referenzwiderstand im Rückkopplungszweig (470 Ω -33M Ω)
	R_{Sensor}	Widerstand des Sensors
	G_{Sensor}	elektrischer Leitwert des Sensors

b) Modul für Feuchtesensoren:

Zur Messung der relativen Luftfeuchte, wird ein kapazitiver Polymerdünnfilmsensor verwendet (Panametrics MiniCap2). Gemessen wird bei diesem Sensor die Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Polymerfilms, welche wiederum über eine Kapazitätsänderung ermittelt wird. Diese Kapazitätsänderung ist äquivalent zu der relativen Feuchte und resultiert in einer nahezu linearen Meßwertänderung des Sensors.

Die in Abbildung 20 gezeigte Schaltung basiert auf zwei Timern, die ein Pulsweitenmoduliertes Meßsignal (PWM) des Sensors liefern. Dazu wird einer der Timer mit einem

konstanten RC-Glied zur Einstellung der Zeitkonstanten von ca. 20ms beschaltet. Das so erzeugte Rechtecksignal steuert den zweiten Timer, dessen Taktlänge nicht konstant ist, sondern vom Feuchtesensor kontrolliert wird (Teil des äußeren RC-Gliedes) und sich somit linear mit der Kapazitätsänderung des Sensors (ca. 200pF bei 25°C, ca. 10% Kapazitätsänderung im Bereich von 10%-90% r.F.) ändert. Das resultierende PWM-Signal kann entweder direkt verarbeitet werden oder über den eingebauten Tiefpaß als Gleichspannungssignal abgegriffen werden.

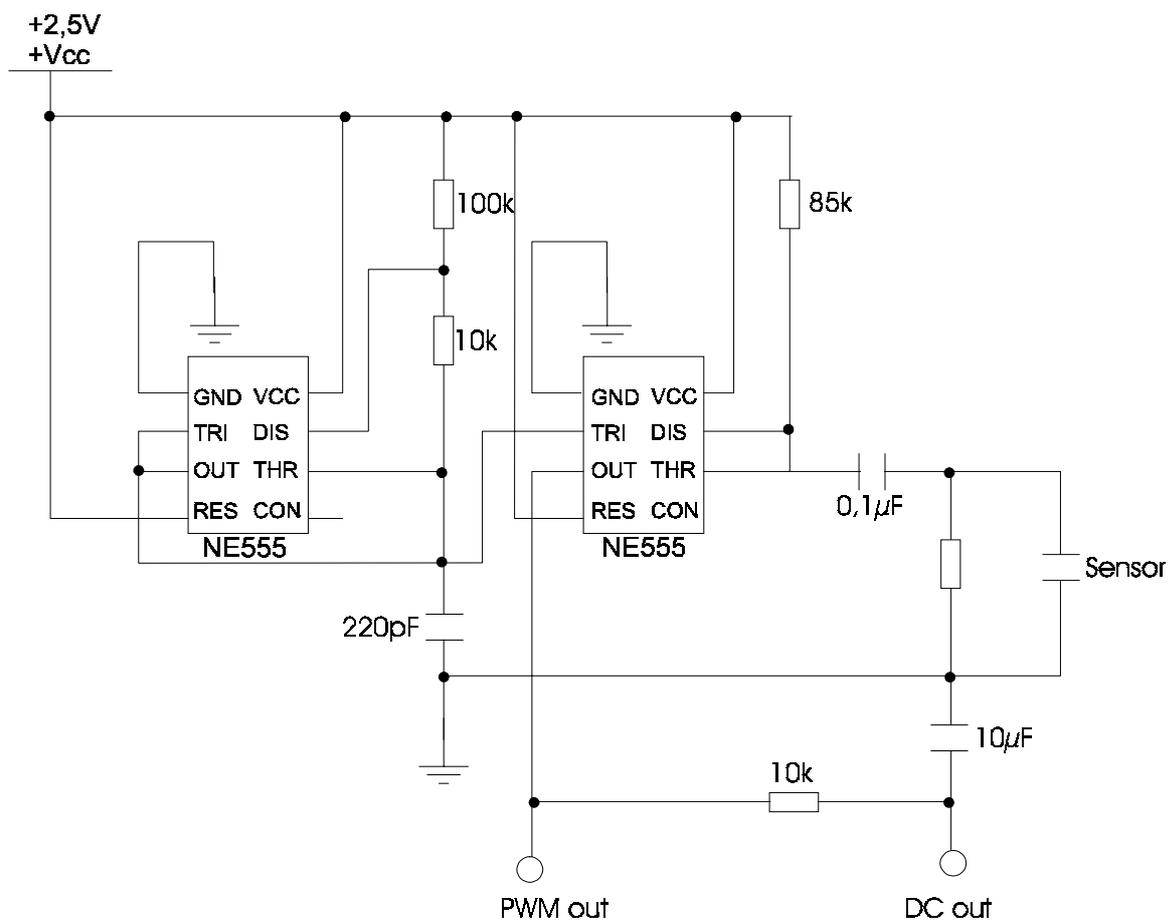


Abbildung 20: Schaltkreis zur Messung der rel. Luftfeuchte mit einem kapazitiven Polymerdünnfilmsensor.

Vom Hersteller werden für den Sensor die in Tabelle 10 gelisteten Kennwerte angegeben [PAN99].

Kenngröße	Herstellerangabe
Meßbereich	5%-95% relative Feuchte (r.F.)
Betriebstemperatur	-40°C bis +180°C
Kapazität	207pF +15% (176-238pF) bei 25°C, 33% r.F., 100kHz
Kapazitätsänderung	ca. 10% Kapazitätsänderung im Bereich von 10% bis 90% r.F.
Linearität	ca. +1%
Stabilität	+2% r.F. über 24 Monate
Ansprechgeschwindigkeit	bei 90% Änderung ca. 60 Sekunden

Tabelle 10: Kenngrößen des Polymerdünnfilmsensors [PAN99].

c) Modul für Temperatursensoren:

Zur Messung der Umgebungstemperatur wird ein Pt100-Temperaturfühler verwendet, der auf einer Keramik eine Platinmäander mit ca. 100Ω Widerstand trägt. Der Sensor wird in einer einfachen Spannungsteiler-Schaltung betrieben. Somit wird der Spannungsabfall über dem Mittelabgriff des Teilers als Sensorsignal verwendet und daraus der Widerstand des Pt100-Elements ermittelt. Für den Zusammenhang von Temperatur T und Pt100-Widerstand R gilt näherungsweise die folgende Beziehung.

$$R = R_0 \cdot (1 + \alpha T + \beta T^2)$$

wobei R_0 Widerstand des Pt100-Elements bei 0°C, $\alpha = 3,68 \cdot 10^{-3}$ und $\beta = -5,58 \cdot 10^{-6}$.

d) Modul zur Relaissteuerung:

Zur Steuerung von Gasflüssen wird ein Relaismodul eingesetzt. Dieses Modul ist mit zwei getrennt schaltbaren Relais bestückt, die über die parallele Schnittstelle gesteuert werden können. Die Relais werden über einen Treibertransistor in Kollektorschaltung angesteuert. Die aktuelle Stellung der Relais wird in einem 2 Bit-Zwischenspeicher gehalten.

Hauptanwendung der Relaismodule ist die automatisierte Schaltung von Mehrwege-Ventilen zur Steuerung des Gasflusses in den verwendeten Meßaufbauten.

e) Interface Hardware

Die Interface-Hardware nimmt die verschiedenen Module in vier Steckplätzen auf. Neben einem 12 Bit A/D-Wandler (Fa. Conrad) befinden sich dort eine temperaturstabilisierte, regelbare Konstantspannung, Pegelwandler zur Anpassung der Signallogik an die parallele Schnittstelle des PC und ein Multiplexer zum Adressieren der vier Kanäle.

Die regelbare Konstantspannung wird unter Zuhilfenahme einer Bandgap-Referenz-Zener-Diode (1,26V TC04BCZM Teledyne Components) und eines invertierenden Verstärkers aufgebaut. Als Operationsverstärker wurde hier ein OP mit geringem Offset und geringer Temperaturdrift ausgewählt (OP07, Siemens). Ein Zehngang-Potentiometer dient zur Einstellung der Spannung im Bereich von 0-3V.

3.2.2.2 Software

a) Datenaufnahme:

Die Datenaufnahme erfolgt über die serielle Schnittstelle des PC gesteuert durch Interrupts im einstellbaren Zeitintervall. Dabei werden alle acht Kanäle des A/D-Wandlers (je zwei sind einem Meßkanal zur Messung des Sensorsignals und der Sensorheizung auf der Interface-Hardware zugeordnet) ausgelesen und die Wandlerschritte in eine Ausgangsspannung umgewandelt. Entsprechend des angegebenen Moduls wird diese Spannung in korrespondierende Meßwerte umgerechnet z.B. Widerstand des Sensors oder eine relative Feuchte. Die Daten werden danach in graphischer Form am Bildschirm weitergeschrieben und zugleich in einer Meßdatei protokolliert.

b) Konfiguration und Initialisierung:

Alle Konfigurationsdaten sind in einer Konfigurationsdatei gespeichert und werden beim Programmstart automatisch geladen. Die Konfigurationsdatei ist als Klartext ASCII-Datei mit mehreren Sektionen aufgebaut. Jede Sektion enthält Parameter mit korrespondierenden Werten, die im Programm mit Vorgabewerten belegt sind. Werden Parameter weggelassen, so werden automatisch die Vorgabewerte benutzt. Mögliche Sektionen, deren Parameter mit Erläuterung und die zugehörigen Vorgabewerte sind Tabelle 11 zu entnehmen. Für die Sektion „Channel“ wiederholen sich die Einstellungsparameter für alle vier Meßkanäle.

Sektion/Parameter	Vorgabewert	Erläuterung
[COMMON]		
Duration	720	Meßdauer [s]
Interval	1	Meßintervall [s]
Average	10	Anzahl der Messungen für Durchschnittsbildung
SensVoltage	0.5	Konstantspannung über Sensorelement [V]
[GRAPHIC]		
Active	TRUE	graphische Anzeige aktiviert (TRUE, FALSE)
TimePerScreen	120	Zeitbereich pro Bildschirm [s]
[RECOGNITION]		
StateThreshold	0.03	Schwellwert für Peakerkennung
StateInterval	2	Breite des Durchschnittsintervalls für Peakerkennung
StateAlert	2	Anz. gleicher States vor Peakerkennung
StateNoise	0.1	Obergrenze des Rauschens in Form der min. rel. Signaländerung
[PORTS]		
ComPort	1	Nummer der seriellen Schnittstelle (COM)
LptPort	1	Nummer der parallelen Schnittstellen (LPT)
[OUTPUT]		
OutputType	ASCII	Format der Meßwertdatei (ASCII, BIN)
OutputCache	2	Anz. der Messungen vor Schreiben in Meßdatei
[CHANNEL1..4]		!!! diese Sektion wird für die Kanäle 2 bis 4 wiederholt !!!
Active	TRUE	Kanal aktiviert (TRUE, FALSE)
BoardType	Heater	Typ des Moduls (Heater, Humidity, Relais)
AmpRange	0	Verstärker Bereich (0=auto, 1-8 für festen Ber.)
AmpLowerThresh	0.5	Verst. untere Umschaltschwelle in V (auto mode)
AmpUpperThresh	4.5	Verst. obere Umschaltschwelle in V(auto mode)
AmpResistant1	0.477	Wert für Ref. Widerstand 1 [kOhm]
AmpResistant2	2.18	Wert für Ref. Widerstand 2 [kOhm]
AmpResistant3	14.94	Wert für Ref. Widerstand 3 [kOhm]
AmpResistant4	99.5	Wert für Ref. Widerstand 4 [kOhm]
AmpResistant5	467	Wert für Ref. Widerstand 5 [kOhm]
AmpResistant6	1009	Wert für Ref. Widerstand 6 [kOhm]
AmpResistant7	6820	Wert für Ref. Widerstand 7 [kOhm]

AmpResistant8	33000	Wert für Ref. Widerstand 8 [kOhm]
AmpMinValue	0	min. Wert [kOhm] in graph. Anzeige für Sensorwdst.
AmpMaxValue	200	max. Wert [kOhm] in graph. Anzeige für Sensorwdst.
HeaterDeltaVal	0.2	max. Abweichung [V] der Heizung von Soll-Wert
HeaterMultiplier	2.0	Faktor für Berechnung der Heizspannung
HeaterInitVal	3.5	Anfangswert [V] für Heizung
HeaterLowerVal	2.5	unterer Wert für Heizung [V] (bei zykl. Betrieb)
HeaterUpperVal	5.0	oberer Wert für Heizung [V] (bei zykl. Betrieb)
HeaterInitTime	720	Zeit [s] Halten (und Korr.) des Heizung Anfangswertes
HeaterLowerTime	20	Zeit [s] unterer Heizungswert (bei zykl. Betrieb)
HeaterUpperTime	10	Zeit [s] oberer Heizungswert (bei zykl. Betrieb)
Relais1InitState	FALSE	Anfangsstatus für Relais 1
Relais2InitState	FALSE	Anfangsstatus für Relais 2
RelaisInitTime	30	Zeit [s] für Halten des Anfangsstatus in Sekunden
RelaisOnTime	2	Zeit [s] für Relaisstatus = ein
RelaisOffTime	2	Zeit [s] für Relaisstatus = aus
HumidityZeroVal	0.013	Feuchtesensor Nullwert [V]
HumidityDeltaVal	0.001	Feuchtesensor Koeffizient [V/%rel.F.]

Tabelle 11: Konfigurationsparameter des Datenaufnahmesystems.

c) Datenauswertung:

Nachdem ein neuer Satz Meßdaten für die Gassensoren vorliegt, werden diese und deren zeitliche Entwicklung bewertet. Ziel ist es, online Signalveränderungen zu erkennen und die Signalhöhe eines Peaks zu berechnen. Diese Bewertung beruht dabei auf der Berechnung von lokalen und globalen Zustandsvariablen, die das Sensorverhalten widerspiegeln. Mögliche Zustandswerte sind dabei INC (ansteigendes Signal), DEC (abfallendes Signal) und FLAT (unverändertes Signal). Dabei werden folgende Schritte zur Berechnung durchgeführt.

1) Berechnung der *lokalen Zustandsvariablen*

Zunächst wird die lokale Steigung *diff* aus den Signal *S* an den Grenzen des durch *StateInterval* bezeichneten Intervalls (upper, lower) berechnet. Der Wert der lokalen Zustandsvariablen ergibt sich anschließend aus dem Vergleich mit einer Grenzwertvariablen *StateThreshold*, die ein Maß für die Empfindlichkeit der Steigungserkennung ist.

Für die lokale Steigung und die lokale Zustandsvariable gilt:

$$diff = \frac{S [upper] - S [lower]}{S [lower]}$$

$$localState = \begin{cases} diff > +StateThreshold : INC \\ diff < -StateThreshold : DEC \\ else : FLAT \end{cases}$$

2) Anpassung der globalen Zustandsvariablen

Die globale Zustandsvariable ergibt sich aus der Berechnung der Anzahl aufeinanderfolgender gleichartiger lokaler Zustandsvariablen $numStates$ und Vergleich mit der Variablen $StateAlert$. Dabei führen nur zulässige Zustandsübergänge zu einer Veränderung der globalen Zustandsvariablen. In diesem Sinn sind die globalen Zustandsvariablen als State und die lokalen Zustandsvariablen als Event in einer State-Event-Maschine zu sehen. Folgende Übergänge sind zulässig.

lokale Zustandsvariable	INC	DEC	FLAT
globale Zustandsvariable			
FLAT	WAIT_FOR_MAX	WAIT_FOR_MIN	--- (unverändert)
WAIT_FOR_MIN	FLAT	--- (unverändert)	MINIMUM
WAIT_FOR_MAX	--- (unverändert)	FLAT	MAXIMUM
MAXIMUM	--- (Fehler)	FLAT	FLAT
MINIMUM	FLAT	--- (Fehler)	FLAT

Wie in der Tabelle zu erkennen, ist die Vorbedingung für Minimum und Maximum, daß die globale Zustandsvariable einen der beiden Werte $WAIT_FOR_MIN$ bzw. $WAIT_FOR_MAX$ annimmt. Bei Übergängen in den Zustand $MINIMUM$ bzw. $MAXIMUM$ wird die Berechnung der Signalhöhen $relS$ angeschlossen. Dabei wird als Fußpunkt für den Peak der Zeitpunkt t_{Start} des Übergangs der lokalen Zustandsvariablen in den Zustand, der zu Minimum (DEC) oder Maximum (INC) zum Zeitpunkt t_{Peak} führt, zu Grunde gelegt. Mit diesen Werten ergibt sich für die relative Signaländerung folgender Ausdruck.

$$relS = \frac{S [t_{Peak}] - S [t_{Start}]}{S [t_{Start}]}$$

3) Validierung der Peaks:

Zur Unterdrückung von Rauschen wird das Signal-Rausch-Verhältnis verglichen. Dazu wird die relative Signaländerung *relS* bei einem Peak berechnet und mit der voreingestellten minimal zulässigen relativen Signaländerung *StateNoise* (Obergrenze des Rauschens) verglichen. Nur relative Signaländerungen größer als *StateNoise* werden dadurch als zulässige Peaks erkannt.

d) Steuerung:

Neben der Datenerfassung und Bewertung der Signale der Gassensoren sind in der Software einfache Verfahren zur Prozeßsteuerung vorhanden. Die folgenden Möglichkeiten sind implementiert und über die Konfigurationsdatei parametrisierbar

1.) Automatische Bereichsanpassung des Meßverstärkers für Sensoren:

Um den A/D-Wandler, der für Eingangsspannungen im Bereich von 0-5V mit einer Auflösung von ca. 1mV (12 Bit) spezifiziert ist, optimal nutzen zu können, kann durch Anpassung des Verstärkungsfaktors im Meßverstärker die Ausgangsspannung in diesen Bereich verschoben werden. Bei Sensoren mit sehr großer Dynamik ist eine fixe Einstellung der Verstärkung allerdings nicht ausreichend. So können beispielsweise Ga_2O_3 -Sensoren einen Widerstand von ca. 1 M Ω in Sauerstoffatmosphäre haben und bei Angebot von 10ppm Ethanol ihren Widerstand auf unter 1k Ω erniedrigen. Um auch in solchen Konstellationen mit genügend großer Auflösung das Sensorsignal zu verfolgen, ist eine dynamische Anpassung des Meßverstärkers nötig. Die automatisierte Bereichsanpassung erfolgt durch Vergleich mit den beiden Schwellwerten *AmpLowerThreshold* und *AmpUpperThreshold*. Bei Unterschreitung bzw. Überschreitung der Schaltschwellen, wird der jeweils nächste Verstärkungsbereich gewählt und die Messung erneut durchgeführt. Dies geschieht solange, bis entweder das Signal im gewünschten Bereich liegt oder der Verstärker an seiner unteren oder oberen Begrenzung angelangt ist.

2.) Automatische Einstellung der Sensorheizung:

Um die Möglichkeiten von Temperaturrampen und -zyklen zur Umschaltung von Selektivitätsbereichen und Reduzierung von Querempfindlichkeiten nutzen zu können, besteht die Möglichkeit, einen Temperaturzyklus zu definieren und diesen wiederholt

ablaufen zu lassen. Neben der Definition von Zyklen, kann außerdem die Sensorheizung kontrolliert und automatisch nachjustiert werden.

3.) Zeitgesteuerte Relaisänderung:

Zur Unterstützung automatisierter Prozeßabläufe, wie z.B. das zeitgesteuerte Umschalten von Gasflüssen und Gaswegen, steht eine zeitgesteuerte Relaiskontrolle zur Verfügung. Damit können sich wiederholende Ein- und Ausschaltzyklen definiert werden.

3.3 Kaffeeröstung

Das Rösten von Kaffeebohnen findet in einem Temperaturbereich zwischen 200°C und 250°C mit tiefgreifenden Veränderungen des Röstgutes statt. Neben einer Volumenzunahme (50-80%), Strukturänderungen, Gewichtsabnahme (13-20%) bildet sich insbesondere ein typischer, der Rohbohne fehlender Röstgeruch und Röstgeschmack [BEL92]. Im Rahmen des Röstprozesses unterscheidet man vier Hauptphasen: Trocknung, Entwicklung, Zersetzung und Vollröstung. Bei ca. 50°C beginnt das Eiweiß zu gerinnen und verdampft. Oberhalb von ca. 100°C beginnt die Bräunung der Bohne, die ab etwa 150°C mit der Bildung gasförmiger Produkte wie Wasserdampf, CO₂ und CO und somit einer Volumenvermehrung einhergeht. Ab ca. 200°C beginnt die Zersetzungsphase, gekennzeichnet durch die Sprengung der Bohne unter Knacken und Auftreten des typischen Kaffeearomas. Abschließend wird das Stadium der Vollröstung durch Karamelbildung erreicht. Der Gewichtsverlust der Rohkaffeebohnen während des gesamten Röstprozesses - auch "Einbrand" genannt - beträgt je nach Wassergehalt des Rohkaffees und Röstgrad 11 bis 20%, d.h., je nach Röstung werden 110 bis 200g organische und anorganische Bestandteile (einschließlich Wasser) je kg Rohkaffee freigesetzt.

Bei den Röstverfahren unterscheidet man zwischen der *reinen Konvektionsröstung* (Wärmeübertragung durch Zufuhr heißer Luft) mit langen Röstzeit zwischen 20 und 40 Minuten, dem *Kontakt-Konvektions-Röstverfahren*, das unter Einsatz von Zentrifugalröstern den Konvektionsanteil reduziert und mit Röstzeiten zwischen 6 und 15 Minuten auskommt und dem *Kurzzeit-Röstverfahren*, bei dem die Aufheizphase durch bessere Wärmeübertragung stark abgekürzt wird. Die Kaffeeröstung kann im diskontinuierlichen (in Chargen) oder kontinuierlichen Betrieb erfolgen (siehe Abbildung 21), wobei die Röstgase meist

energiesparend rezirkulieren [KAF99]. Als Heizmittel dienen Gas, Heizöl oder in seltenen Fällen elektrischer Strom.

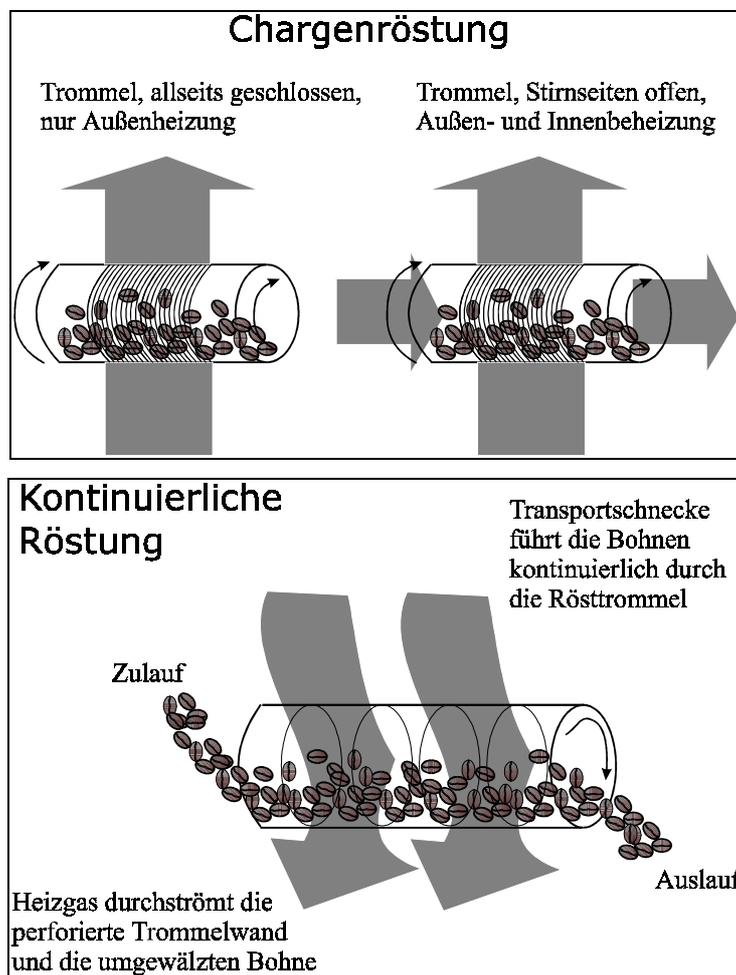


Abbildung 21: Schematische Darstellung der großtechnischen Kaffeeröstung mit a) Chargenröstung und b) kontinuierlicher Röstung.

Zur Simulation der Kaffeeröstung im Labor wird der in Abbildung 22 dargestellte Aufbau verwendet. Kaffeebohnen werden in ein Probenglas gefüllt, das in einen beheizbaren Alublock gestellt wird. Das Probenglas (Reagenzglas) ist mit einem Stopfen verschlossen, um das Entweichen von Aromastoffen zu verhindern. Über den Probenstopfen wird in das Glas Stickstoff geleitet. Dies dient zum Aufbau eines kontinuierlichen Gasstromes hin zu den Gassensoren und zum Abtransport von Feuchte, die während des Röstens entsteht. Vorversuche ohne Gasfluß wiesen keine zufriedenstellende Röstung der Bohnen auf, da diese durch das entstehende Kondensat zusammenklebten. Zudem entwickelte sich ein subjektiv modriger Geruch der Bohnen. Über einen zweiten Auslaß im Stopfen kann der mit Aromastoffen angereicherte Gasstrom entweichen. Dieser wird dann über einen Feuchtesensor hin zu den Gassensoren geführt.

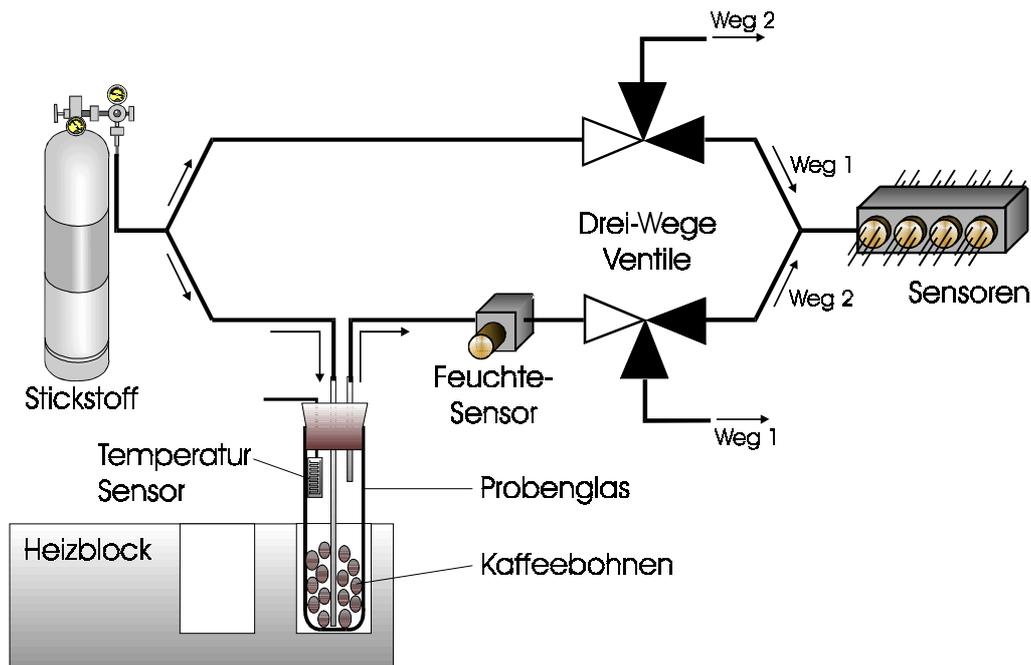


Abbildung 22: Aufbau zur Simulation der Röstung von Kaffeebohnen.

Um die Sensoren bei konstantem Gasfluß nicht während des ganzen Röstprozesses im Gasstrom der Aromastoffe zu halten, beinhaltet der Aufbau zwei gekoppelte 3-Wege-Ventile, die zur Umschaltung des Gasweges dienen. Um einen konstanten Fluß über den Gassensoren zu gewährleisten, wird der Stickstofffluß zu gleichen Anteilen geteilt. Im Gasweg 1 geht der Anteil ohne Aromaanreicherung über den Block mit den Sensoren und der angereicherte Gasstrom durch das Probenglas wird in die Umgebungsluft geleitet. Im Gasweg 2 wird der mit dem Aroma der Kaffeebohnen angereicherte Strom durch das Gehäuse der Gassensoren geleitet, während der neutrale Stickstoffstrom in die Umgebungsluft geleitet wird. In beiden Fällen wird zu den Gassensoren nur der halbe Gasstrom geleitet und bleibt somit bei einer Umschaltung der beiden Wege konstant.

Während des gesamten Röstvorganges wird der Temperaturverlauf im Probenraum kontrolliert. Dazu wird ein Pt100-Temperaturfühler in das Probenglas gebracht, um die Temperatur nahe dem Röstgut zu bestimmen. Der Heizblock bleibt während des gesamten Röstprozesses durch eine Temperaturregelung konstant auf einer eingestellten Temperatur von ca. 230°C.

Nach dem Röstvorgang werden Stichproben der Bohnen entnommen und in einem Mörser verrieben. Das so erhaltene Pulver wird nasal bewertet, um die Qualität der Röstsimulation beurteilen zu können. Ein Probandenteam aus fünf Personen bewertete den mit dem vorgestellten Aufbau gerösteten Kaffee gleichwertig zu handelsüblichem Kaffee.

3.4 Olfaktometrie

Zur Bestimmung von Geruchsintensitäten werden unter anderem sogenannte Olfaktometer verwendet. Dabei unterscheidet man zwischen Geräten mit dynamischer (VDI-Richtlinie 3881) und solchen mit statischer Gasverdünnung [SCHAR90]. Bei Geräten mit dynamischer Gasverdünnung wird einem konstanten, geruchsneutralen Gasstrom ein geruchsintensiver Gasstrom beigemischt. Dieses Gemisch wird zur Untersuchung von Geruchsschwellen herangezogen und eignet sich für Verdünnungen von ca. 1:1 bis 1:10000.

Bei der Methode der statischen Gasverdünnung wird die zu untersuchende Probe in ein druckfestes Gefäß getan, ggf. temperiert und mit einem geruchsneutralen Gas auf einen definierten Überdruck gebracht. Anschließend wird das Gefäß entspannt und der entweichende Gasstrom zur Geruchsintensitätsbestimmung herangezogen. Die Extraktionsschritte verbunden mit dem vorherigen definierten Druckaufbau werden solange wiederholt, bis kein Geruch mehr wahrnehmbar ist.

Bringt man das Inkubationsgefäß jeweils auf 1bar Überdruck, so wird bei jedem Extraktionsschritt die Probenkonzentration halbiert. Es gilt also für die kleinste noch wahrgenommene Geruchsschwelle die folgende Beziehung.

$$GS = \frac{X}{2^n}$$

mit	GS	Geruchsschwelle [mg/m ³]
	X	Einwaage [mg/m ³]
	n	Zahl der Extraktionen

In der Praxis verwendet man verkapselte 120 ml Headspace-Flaschen (z.B. mit einem Al beschichteten Septum), in die die Proben eingebracht werden [SCHAR98]. Die Probenflaschen werden bei 40°C ca. zwei Stunden temperiert. Für Feststoffe muß die Temperatur und die Zeit der Gleichgewichtseinstellung evtl. vorher experimentell bestimmt werden, da die genannten Richtwerte nicht ausreichend sein könnten. Vor Beginn der Extraktionsreihe wird die Flasche wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Olfaktometer wird die Headspace-Flasche mit Stickstoff oder synthetischer Luft auf 1 bar Überdruck versetzt. Dabei wird die Injektionsnadel des Olfaktometers durch das Septum gestochen und der sich aufbauende Druck unter Benutzung eines elektronischen Manometers kontrolliert. Über die gleiche Injektionsnadel wird das Gefäß auch entspannt und die angereicherte Luft der Probenkammer dem Probanden zur Geruchsbestimmung in einer Nasenmaske zugeleitet.

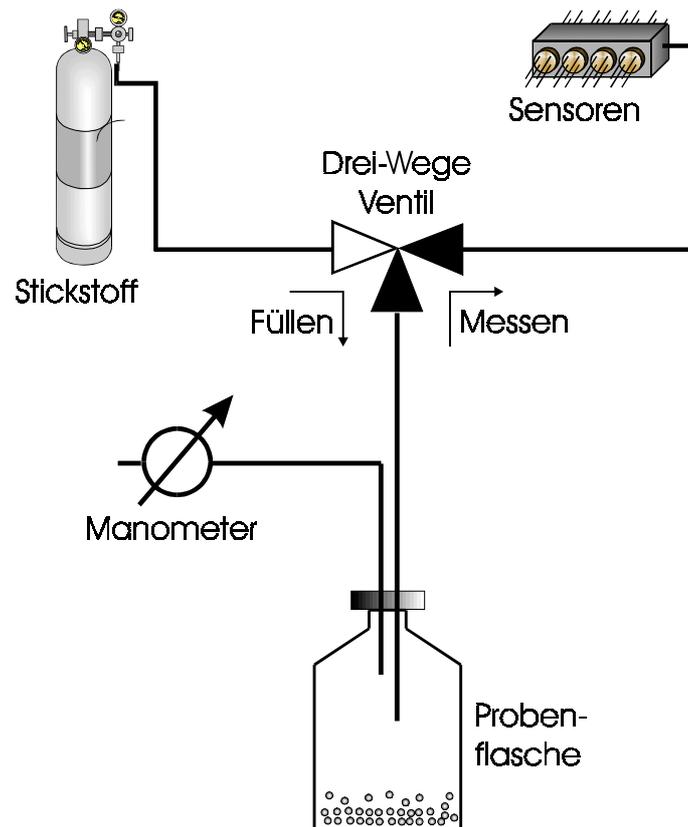


Abbildung 23: Aufbau des Olfaktometers mit Gassensoren.

Das beschriebene Olfaktometer [LABC99] wird durch Hinzunahme eines Sensors wie in Abbildung 23 modifiziert. Der Proband an der Nasenmaske wird nun durch einen oder mehrere Sensoren ersetzt. Dazu wird der Ausgang des Olfaktometers über eine Metallkapillare mit einem Sensorgehäuse für mehrere Sensorelemente verbunden. Das aus der Probenkammer beim Entspannen entweichende Gas durchströmt nunmehr das Sensorgehäuse und man verwendet nun die Sensorsignale zur Geruchsbeurteilung. Die Sensorelemente werden wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben zur Ansteuerung und Datenaufnahme mit einem PC verbunden. Diese Anordnung ermöglicht die reproduzierbare Beschickung der Sensoren mit dem Testgas der zu untersuchenden Probe.

3.5 Probenpräparation

3.5.1 Sensorelemente

Oxidische Halbleitersensoren (MOS) können mit verschiedenen Präparationsverfahren hergestellt werden. Neben reaktiven Sputterverfahren [FLE91], Sol-Gel-Verfahren [FRE93]

und Siebdruckverfahren findet auch einfache suspensive Auftragung des gassensitiven Materials Anwendung. Als Ausgangsmaterialien kommen dabei verschiedene halbleitende Oxide in Betracht. Besonders häufig werden ZnO und SnO₂ eingesetzt, aber auch Ga₂O₃, Fe₂O₃ und TiO₂ [KOH97] werden als gassensitive Beschichtungsmaterialien für homogene Halbleitergassensoren verwendet.

Die Halbleitermaterialien liegen auf der Sensoroberfläche zunächst polykristallin vor. Durch einen Temperprozeß entstehen mehr oder weniger ausgeprägte ohmsche Übergänge an den Korngrenzen. Außer der Korngröße beeinflusst auch die Schichtdicke die sensitiven Eigenschaften der präparierten Schicht. Man unterscheidet dabei zwischen dünnen Schichten ($\leq 10\mu\text{m}$), die meist durch Sputterprozesse (maximal $10\mu\text{m}$ Schichtdicke) aufgetragen werden, und dicken Schichten ($> 10\mu\text{m}$), die durch eines der anderen erwähnten Verfahren erzeugt werden können.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen werden neben kommerziellen Sensorelementen zusätzliche halbleitende Metalloxide durch suspensive Auftragung präpariert. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die verwendeten chemischen Sensoren.

Sensor	Hersteller	Typ	sensitive Schicht	Reinheit
S1	UST	UST2000	unbekannt	unbekannt
S2	UST	UST3000	unbekannt	unbekannt
S3	UST	UST4000	unbekannt	unbekannt
S4	UST	UST5000	unbekannt	unbekannt
S5	UST	UST6000	unbekannt	unbekannt
S6	UST	UST7000	unbekannt	unbekannt
S7	Eigenpräparation		ZnO	99,9%
S8	Eigenpräparation		SnO ₂	99,99%
S9	Eigenpräparation		Cu(II)O	99,98%
S10	Eigenpräparation		WO ₃	99,95%
S11	Eigenpräparation		SnO ₂ /ZnO (vol.:50:50)	SnO ₂ : 99,99% ZnO: 99,9%

Tabelle 12: Verwendete Sensorelemente.

Eigene Sensorelemente werden auf Substraten der Firma UST (Umweltsensortechnik, Geschwenda) präpariert. Diese bestehen aus zwei Al_2O_3 -Keramiken mit Abmessungen von 3×3 mm, die aufeinander gesetzt eine Höhe von ca. 1mm ergeben. Auf dem unteren Teil des Substrats befindet sich eine Platinmänder, die als Heizbahn dient. Die Länge dieser Heizwendel ist so bemessen, daß der Widerstand bei Raumtemperatur etwa 10Ω beträgt (vgl. zum Aufbau der Träger Abbildung 3). Für die Widerstand/Temperatur Charakteristik gilt:

$$R = R_0 \cdot (1 + \alpha T + \beta T^2)$$

wobei R_0 Widerstand des Pt10-Elements bei 0°C , $\alpha = 3,68 \cdot 10^{-3}$ und $\beta = -5,58 \cdot 10^{-6}$.

Um eine Zuordnung zwischen Temperatur und Heizspannung zu finden, wird bei angelegter Spannung der Strom durch die Heizbahn bestimmt. Dies wird durch einen in Serie geschalteten Referenzwiderstand realisiert, über dem gleichzeitig die abfallende Spannung aufgezeichnet wird. Der zu einer bestimmten Heizspannung gehörende Widerstand kann danach in eine Temperatur umgerechnet werden. Abbildung 24 zeigt die Abhängigkeit der Substrattemperatur von der angelegten Heizspannung.

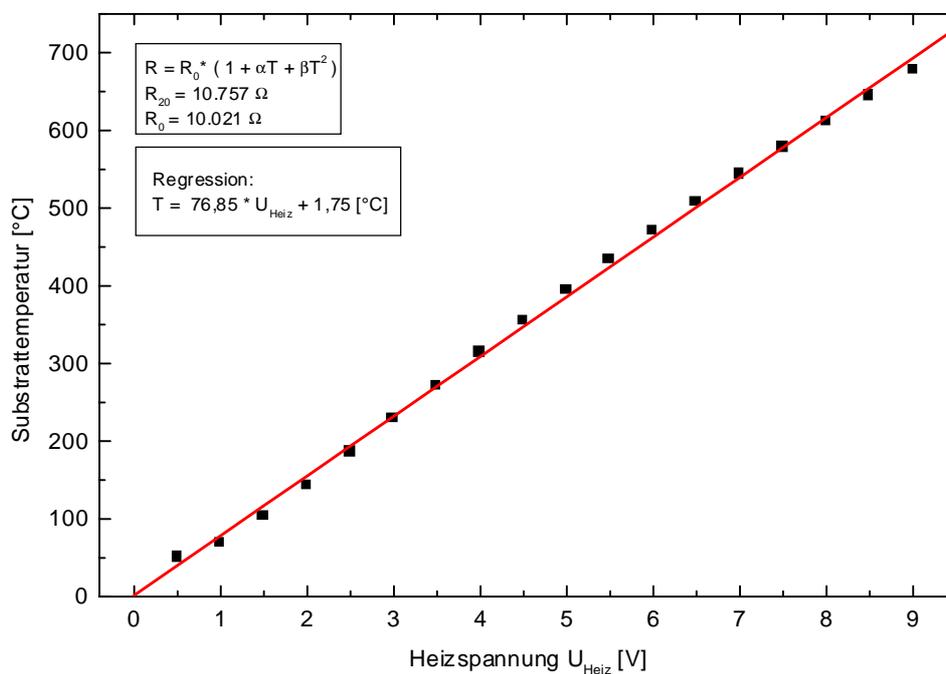


Abbildung 24: Zusammenhang zwischen angelegter Heizspannung und der erhaltenen Substrattemperatur für 3×3 mm Substrate mit 10 Ohm Grundwiderstand bei 20°C . Durch die Meßpunkte wird eine Regressionsgerade gelegt, die eine Näherungsformel für den gesuchten Zusammenhang ergibt.

Die Messungen werden in einem Sensorgehäuse durchgeführt, in das die Sensoren ohne Schutzkappe eingebaut wurden. Dadurch wird Zugluft an den Sensoren vermieden, die zu einer Abkühlung der Sensoroberfläche führt. Eine Regressionsgerade durch die gefundenen Meßpunkte liefert für den Zusammenhang von Substrattemperatur T und angelegter Heizspannung U_{Heiz} die folgende Beziehung:

$$T = 76,85 \cdot U_{Heiz} + 1,75 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

Auf die untere Schicht des Substrats ist eine zweite Keramik aufgesetzt, auf der eine ca. $2\mu\text{m}$ dicke Platin-Interdigitalstruktur (IDS) aufgedampft ist. Die Breite der Elektroden beträgt ca. $20\mu\text{m}$. Die Abstände der Elektroden werden lichtmikroskopisch zu ca. $10\mu\text{m}$ bestimmt. Die Kontaktierungsflächen der Interdigitalstruktur sind mit einer Schutzschicht zur mechanischen Stabilisierung abgedeckt.

Als gassensitive Materialien werden SnO_2 und ZnO verwendet, die zunächst in einer Kugelmühle gemahlen werden. Die erhaltenen Pulver, mit destilliertem Wasser übergossen, ergeben eine Suspension, die auf die Platin-Interdigitalstruktur des Trägers aufgetragen wird. XPS-Untersuchungen zur Bestimmung der Korngrößen liefern Werte von ca. 70nm für Zinndioxid (SnO_2) und ca. 50nm für Zinkoxid (ZnO) [HOF96].

Bevor die Suspensionen aufgetragen werden, werden die Substrate zunächst mit Isopropanol 10 Minuten im Ultraschallbad gereinigt, um mögliche Verunreinigungen auf den Meßelektroden zu entfernen. Danach werden sie nochmals für 10 Minuten mit destilliertem Wasser im Ultraschallbad behandelt.

Es werden jeweils $5\mu\text{l}$ Suspension, nach vorherigem Schütteln zur Gleichverteilung, mit einer Mikroliter-Pipette auf die Substrate aufgetragen. Dabei ist auf waagrechte Justierung des Substrats und eine gleichmäßige Benetzung der gesamten Oberfläche zu achten, um eine möglichst homogene Schicht zu erhalten. Nach Abtrocknen der Tropfen werden die Sensoren auf eine Tempervorrichtung aufgesetzt und mit dem Tempervorgang begonnen. Die Temperatur des Substrates wird nur langsam erhöht, um Rißbildungen in der Schicht zu vermeiden und noch vorhandenes Wasser langsam aus dem polykristallinen Gefüge zu verdampfen. Über den Zeitraum eines Tages wird die Temperatur auf ca. 900K (7V Heizspannung) gesteigert. Der Tempervorgang wird dann bei dieser Temperatur für 14 Tage fortgesetzt.

3.5.2 Analyten

Die folgenden Aufstellungen geben eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Analyten. Alle Proben sind mit einem Kurzzeichen versehen, um die Proben in den Ergebnisdigrammen leichter zuordnen zu können.

Bei allen untersuchten Kaffeeproben handelt es sich um Kaffee der Sorte Arabica.

3.5.2.1 Lösungsmittel zu Rekalibrierungsversuchen

Zu Rekalibrierungsversuchen werden verschiedene Lösungsmittel verwendet, deren chemische und physikalische Eigenschaften in Tabelle 13 zusammengestellt sind. Neben Einordnung in eine chemische Gruppe, sind die physikalischen Kenngrößen zu Molmasse, Dichte, Siedepunkt, Dampfdruck angegeben. Die Geruchsschwellen sind [SCHAR90] entnommen.

Probe	Analyt	chem. Gruppe	Molmasse [g/mol]	Dichte [g/cm ³]	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck [hPa/20°C]	Geruchsschwelle [mg/m ³]
L1	Methylacetat	Ester	74	0,93	56	220	579
L2	Ethylacetat	Ester	88	0,9	77	97	141
L3	Isopropylacetat	Ester	102	0,87	89	61	68
L4	n-Butylacetat	Ester	116	0,88	126	13	0,5
L5	Methanol	Alkohol	32	0,79	65	128	1975
L6	Ethanol	Alkohol	46	0,79	78	59	988
L7	Isopropanol	Alkohol	60	0,78	82	43	491
L8	n-Propanol	Alkohol	60	0,8	97	18,7	16
L9	n-Butanol	Alkohol	74	0,81	117	6,7	0,5
L10	Aceton	Keton	58	0,79	56	233	242
L11	Methylethylketon	Keton	72	0,8	79	105	126
L12	Methylisobutylketon	Keton	100	0,8	116	20	2

Tabelle 13: Verwendete Lösungsmittel-Proben bei den Messungen zur Rekalibrierung, Quelle: Merck-Katalog, Darmstadt, mit Ausnahme der Geruchsschwellen die aus [SCHAR90] entnommen sind.

3.5.2.2 Kaffeestandards

Zur Verifikation der Leitsubstanzen für die Sensorsignale bei Veränderung des Röstgrades und späteren Anwendung zur Rekalibrierung werden die folgenden Standards benutzt.

Probe	Inhalt	Reinheit	Konzentration	Probenaufgabe
KS1	Hydroxyaceton	95%	1,009 mg/ml	on-column
KS2	Furfurylalkohol	99%	1,105 mg/ml	on-column
KS3	Hydroxyaceton, Furfurylalkohol (1:1)	siehe oben	Hydroxyaceton: 0,504 mg/ml Furfurylalkohol: 0,552 mg/ml	on-column
KS4	Hydroxyaceton, Furfurylalkohol (entnommen im Headspace über den flüssigen Reinsubstanzen)	siehe oben	Hydroxyaceton: 0,03 ml Furfurylalkohol: 0,05 ml	Headspace
KS5	Columbia (mittel) Extrakt in Ether gelöst	-	-	GC/MS (on-column)

Tabelle 14: Verwendete Proben bei den Messungen mit Standards zum Kaffeearoma

3.5.2.3 Kaffeepulver

Bei den Voruntersuchungen zur Auswahl selektiver und ausreichend sensitiver Halbleitersensoren werden die in Tabelle 15 aufgeführten Kaffeepulver-Proben eingesetzt. Alle Proben werden tiefgekühlt gelagert, um Aromaverlust zu vermeiden.

Probe	Sorte	Farbwert	Probenaufgabe
KP1	Typica (Columbia)	17 (hell)	Headspace
KP2	Typica (Columbia)	12 (mittel)	Headspace
KP3	Typica (Columbia)	7 (dunkel)	Headspace
KP4	kommerzieller Mischkaffee	keine Angabe	Headspace

Tabelle 15: Verwendete Proben bei den Messungen mit Kaffeepulver

Bei den Proben KP1-KP3 handelt es sich nicht um handelsüblichen Kaffee, da dieser aus einer Vielzahl von verschiedener Sorten besteht und somit nicht sortenrein ist. Die Probe KP4 hingegen ist ein handelsüblicher Mischkaffee.

3.5.2.4 Kaffeebohnen

Für die Röstversuche von Kaffeebohnen werden grüne, unbehandelte Bohnen von einem Kaffeehersteller verwendet. Die Bohnen werden tiefgekühlt gelagert.

Probe	Sorte	Farbwert	Probenaufgabe
KB1	Typica (Columbia)	Grün (unbehandelt)	Headspace

Tabelle 16: Verwendete Probe bei der Messung mit Kaffeebohnen

4 Ergebnisse und Auswertung

4.1 Physikalische Eigenschaften der Sensorelemente im SOMMSA-System

4.1.1 Charakterisierung der Signalverläufe

Zur Beurteilung des Sensorverhaltens und um einen Vergleich zwischen Halbleitergassensoren und Flammionisationsdetektor (FID) zu ermöglichen, werden beispielhaft für die beiden in Abbildung 31 gekennzeichneten Peaks (Leitsubstanz #1 und Leitsubstanz #2) charakteristische Kennwerte aufgezeichnet.

Kennwert	Leitsubstanz #1		Leitsubstanz #2	
	FID	Sensor S10	FID	Sensor S10
Halbwertsbreite	5	55	5	96
Peakhöhe	2250	3,04	6734	1,81
Rauschen	8	0,02	8	0,02
Signal/Rausch-Verhältnis	131,5	152	219,6	90,5
Anfangssteigung	615	0,32	1748	0,17
Normierte Anfangssteigung	0,27	0,11	0,26	0,09

Tabelle 17: Vergleich charakteristischer Kennwerte für den Peakverlauf bei FID und Halbleitergassensor (Werte in bel. Einheiten, Halbwertsbreite in Sekunden).

Aus der Gegenüberstellung lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

- **Ansprechgeschwindigkeit:**

Die normierte Anfangssteigung gibt Aufschluß über die Ansprechgeschwindigkeit der Sensoren. Hierbei zeigt sich ein deutlicher Vorteil des FID, der ein um ca. Faktor 2 höhere Ansprechgeschwindigkeit in Form der höheren Anfangssteigung aufweist.

- **Trennschärfe:**

Aufgrund der geringen Halbwertsbreite und der hohen Ansprechgeschwindigkeit läßt sich mit dem FID eine hohe Trennleistung erzielen. Dies ist besonders wichtig für die Anwendung als Detektor im GC, um auch noch Peaks mit nahezu gleicher Retentionszeit auflösen zu können. Beim Sensor kann allerdings die Ansprechgeschwindigkeit und damit die Trennschärfe durch Erhöhung der Sensortemperatur noch deutlich verbessert werden, was sich jedoch oftmals zu Lasten der Selektivität auswirkt.

- **Signal/Rausch-Verhältnis:**

Beim Signal-zu-Rausch Verhältnis können mit Halbleitersensoren vergleichbar hohe Werte erreicht werden wie beim FID. Dies ist besonders wichtig für eine robuste Arbeitsweise der Sensoren in einer mit Störeinflüssen behafteten Umgebung.

Die Halbwertsbreite (Breite des Signals bei 50% der Signalthöhe) des Sensorsignals läßt sich durch Beimischung eines Spülgases in das Sensorgehäuse wesentlich verbessern, da die Verweilzeit des Analyten im Sensorgehäuse verringert wird (vgl. Abbildung 25). Dieser Effekt erreicht bei ca. 30ml/min Gesamtfluß eine Sättigung mit einer Halbwertszeit von ca. 40 Sekunden bei Angebot von Leitsubstanz #1 und Messung mit Sensor S10. Diese Technik kann zur Verbesserung der Trennschärfe bei nahe aneinanderliegenden Peaks benutzt werden.

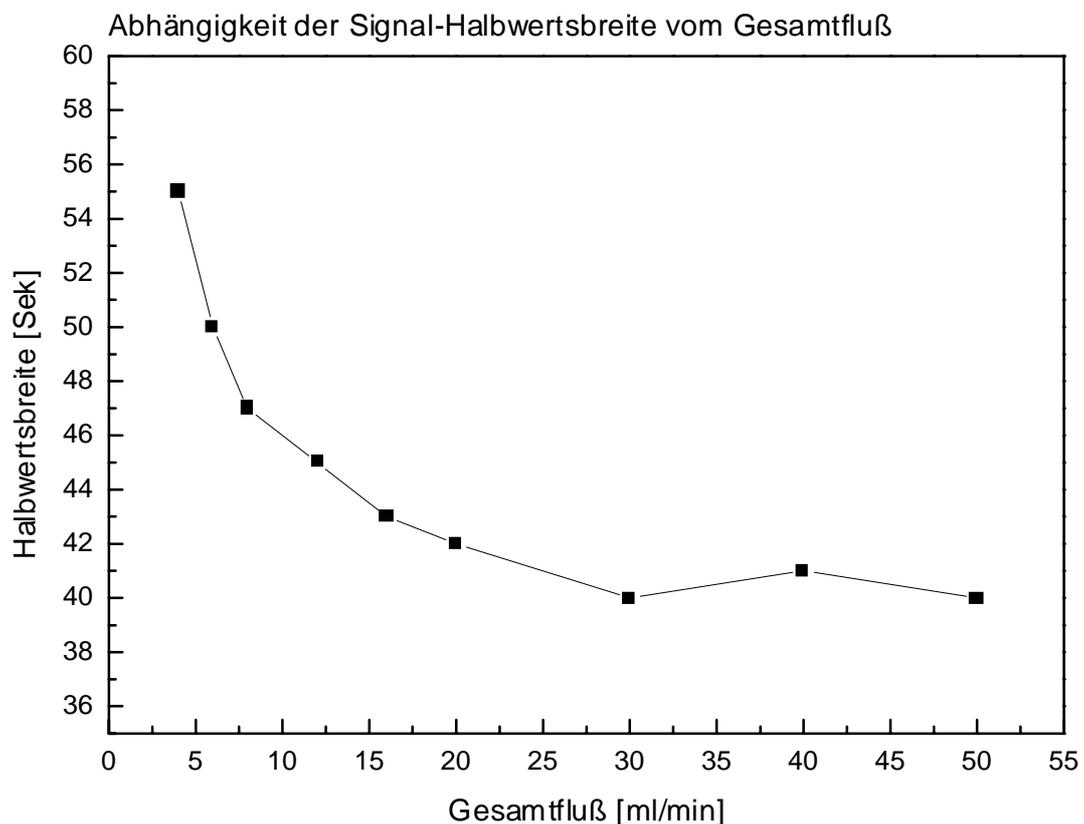


Abbildung 25: Abhängigkeit der Signal-Halbwertsbreite vom Gesamtfluß. Der Gesamtfluß setzt sich aus dem Trägergas (Helium 4ml /min konstant) und einem variablen Anteil eines Spülgases (synth. Luft).

4.1.2 Reproduzierbarkeit des SOMMSA-Verfahrens

Den Verlauf von Sensorsignal und FID bei zwei verschiedenen Messungen mit identischer Probe und gleichen Sensorparametern zeigt Abbildung 26. Die Reproduzierbarkeit chromatographischer Verfahren ist gut bekannt und spiegelt sich direkt im gut reproduzierbaren Kurvenverlauf der Sensorsignale wider.

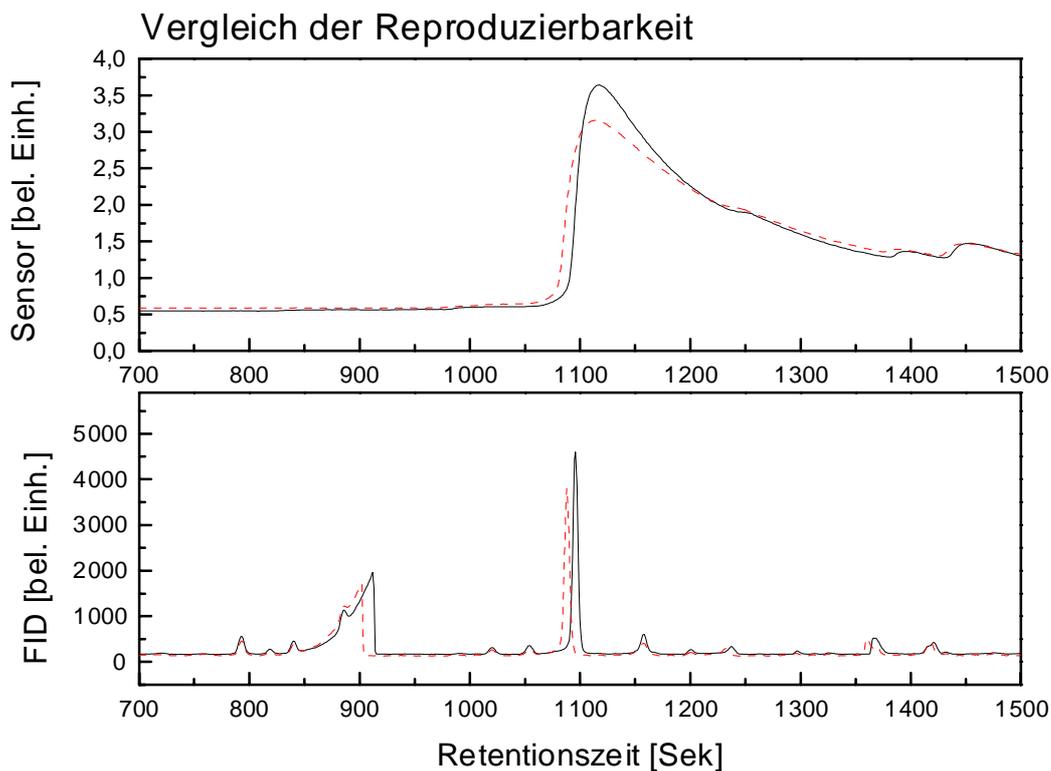


Abbildung 26: Vergleichsmessungen zur Reproduzierbarkeit.

Auffällig ist die leicht unterschiedliche Peakhöhe, die auf Abweichungen in der Probennahme und/oder nicht ideale Aufgabe durch die Headspace-Spritze schließen läßt. Dies ist z.T. auf den hohen Systemdruck im Headspace-GC zurückzuführen, der bei häufiger Probenaufgabe äußerst dichte Septen im Injektor verlangt. Der Fehler hier liegt zwischen 10% und 20% der Probenmenge.

4.1.3 Nachweisempfindlichkeit im SOMMSA-System

Die Konzentrationen in den injizierten Proben unterscheiden sich von den tatsächlichen Konzentrationen im Sensorgehäuse. Während beispielsweise die beiden Standards KS1

Die Verdünnung durch das Helium im Sensorgehäuse führt also zu einer Verringerung der Konzentration um etwa Faktor 33. Bei diesen Konzentrationen werden die angebotenen Verbindungen allerdings mit relativen Leitwertänderung von $\Delta G/G_0 = 5$ gut detektiert, so daß man noch wesentlich geringere Konzentrationen detektieren kann. Am Beispiel der Leitsubstanz #1 (Hydroxyaceton) wird später eine Menge von 0,023 μg (entspricht der Menge an Hydroxyaceton in 20ml Headspace-Volumen über einer Kaffeeprobe nach 4 Minuten Röstung) im SOMMSA-System nachgewiesen. Dies entspricht nur 5% der oben diskutierten Menge und somit einer Konzentration an den Sensoren von ca. 2 ppm, die vom Sensor S10 mit $\Delta G/G_0 = 1$ noch ausreichend sicher detektiert werden kann (vgl. Abbildung 46). Für die Leitsubstanz #2 werden 3 ppm nachgewiesen. Prinzipiell läßt sich also durch den Betrieb am GC keine Einbuße an Empfindlichkeit der Sensoren feststellen, die im allgemeinen bis zu Konzentrationen im Bereich von 1 ppm einsetzbar sind.

4.1.4 Stabilität des Grundwiderstandes

Um den Einfluß des Trägergases auf die Langzeitstabilität der Sensorelemente zu untersuchen, werden Meßpunkte ohne zusätzliches Angebot eines Analyten im Abstand einiger Tage aufgezeichnet. Die Sensoren befinden sich dabei jeweils nach vorheriger Abschaltung 2 Stunden lang auf Betriebstemperatur. Danach wird der Sensorwiderstand im Trägergas Helium vermessen.

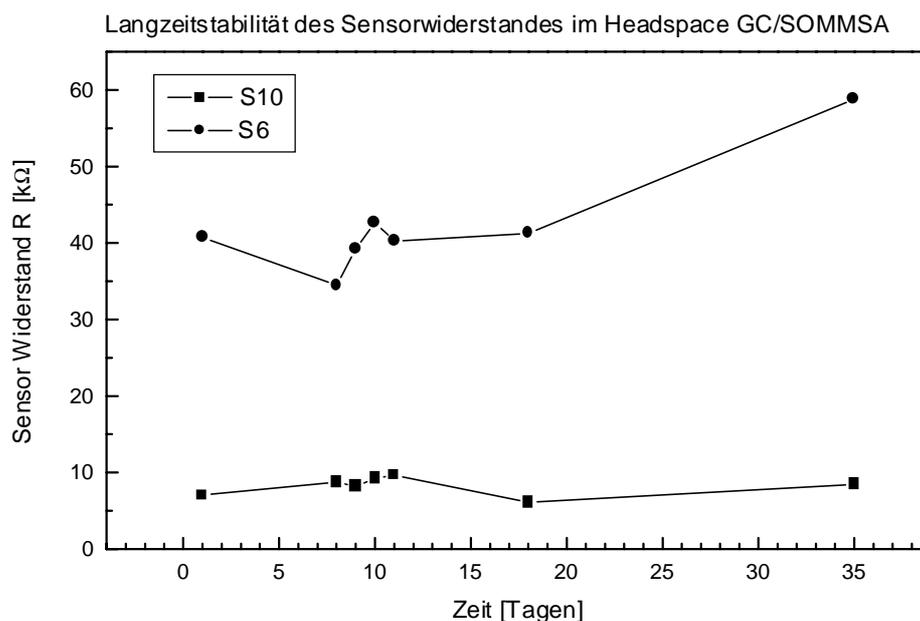


Abbildung 27: Langzeitstabilität des Sensorwiderstandes im SOMMSA-System.

Es ergibt sich beim Sensor S10 eine gute Langzeitstabilität, die weder bei häufigem Ein- und Ausschalten des Sensors noch bei längerer Lagerung große Abweichungen vom mittleren Sensorwiderstand aufweist. Sensor S6 hingegen zeigt deutliche Schwankungen im Bereich von ca. 10% um den mittleren Widerstand von ca. 40k Ω . Binnen 20 Tagen tritt eine starke Widerstandserhöhung auf ca. 60k Ω ein.

4.2 Auswahl von Sensorelementen

Erster Schritt im Aufbau eines selektiven Sensorsystems ist die Auswahl für die Problemstellung geeigneter Sensorelemente. Dazu werden zunächst orientierende Messungen an Kaffeepulver-Proben durchgeführt. Ein Screening potentieller Sensormaterialien wird durchgeführt, bei dem die Sensoren nur mit wenigen verschiedenen Arbeitsparametern betrieben werden und bei dem noch keine Variation in den Proben vorgenommen wird.

4.2.1 Screening sensitiver Schichten

Unter Verwendung der Kaffeepulver-Probe KP2 mit mittlerem Röstgrad werden die flüchtigen Bestandteile im Headspace dieser Proben verschiedenartigen Sensorelementen zugeführt. Neben den kommerziellen Sensoren S2, S4, S5 werden die im Labor präparierten Sensoren S6-S11 mit ZnO, SnO₂, Cu(II)O, WO₃ und mit dem Mischoxid SnO₂/ZnO als sensitive Schichten verwendet. Zunächst werden die Sensoren mit einer Arbeitstemperatur von ca. 200°C betrieben, was einer eingestellten Heizspannung von ca. 2,5V entspricht. Als Trennsäule wird die unpolare Säule aus dem Profil SE54-30 verwendet.

Die Untersuchung der Proben ergibt 16 von den Sensoren mit nennenswerter Leitwertänderung detektierte Peaks im Chromatogramm des Kaffeepulvers. Tabelle 19 gibt einen Überblick über die verwendeten Sensoren, die detektierten Peaks und die zugehörigen relativen Signaländerungen als Absolutwert der relativen Leitwertänderung $\Delta G/G_0$ aufgetragen.

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \left| \frac{G_{Peak} - G_{Fu\beta}punkt}{G_{Fu\beta}punkt} \right|$$

Peak	Substanz	Zeit [min]	UST	UST	UST	UST	ZnO	SnO ₂	Cu(II)O	WO ₃	ZnO/SnO ₂
			3000	5000	6000	7000	S7	S8	S9	S10	S11
			S2	S4	S5	S6					
#1	Unbekannt 1	1,0	0,02		0,08						
#2	Acetaldehyd	1,3	0,41	0,46		0,14			0,09	0,13	
#3	Methanthiol	2,8									
#4	Propanal	3,4	0,31	0,43							
#5	Unbekannt 2	6,1		2,12					0,09	0,27	0,21
#6	Unbekannt 3	6,7									
#7	Unbekannt 4	7,5									
#8	Hydroxyaceton	10,4		0,35	0,06	1,12	0,24	0,47	0,11	2,33	0,7
#9	Unbekannt 5	10,7									
#10	Unbekannt 6	12,0								0,13	
#11	Pentandion	13,4		0,83				0,08			
#12	Unbekannt 7	14,3								0,11	
#13	Unbekannt 8	15,4		1,19			0,22	0,05		0,05	
#14	Unbekannt 9	15,7		0,40	0,02		0,14				
#15	Unbekannt 10	16,8			0,02						
#16	Furfurylalkohol	18,2		0,75	0,03	0,15	0,26	0,35		1,06	

Tabelle 19 : Retentionszeiten (Säule SE54-30) und relative Leitwertänderung verschiedener Sensoren beim Angebot von Probe KP2 (Columbia mittel) 20ml Headspace. Alle Sensorelemente werden mit ca. 190°C (2,5V Heizspannung) betrieben.

Eine Auswertung auf der Basis dieses Zahlenmaterials erscheint zunächst schwierig, doch schon eine einfache vergleichende Balkengrafik läßt das Profil der Sensoren in Bezug auf die untersuchte Probe deutlich werden (vgl. Abbildung 28). Dabei wird zunächst nur die Sensitivität der Sensoren auf alle im Headspace detektierten Substanzen betrachtet.

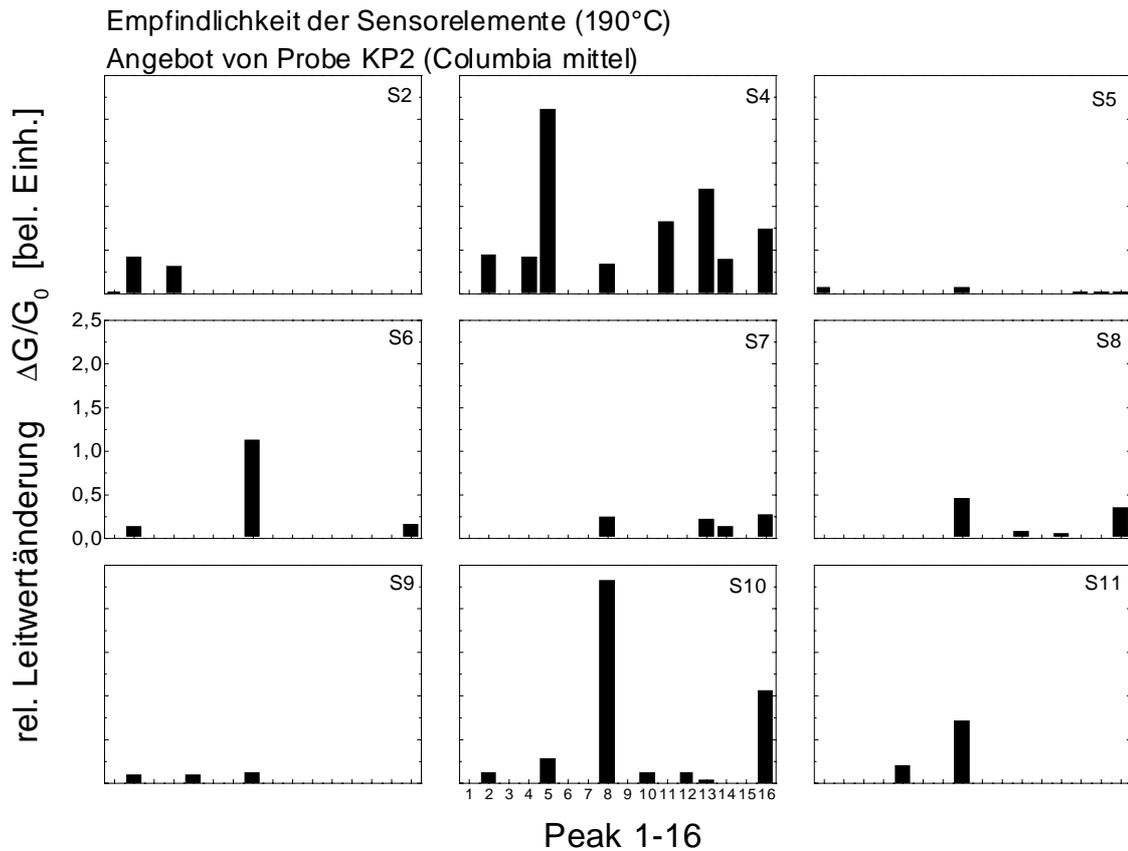


Abbildung 28 : Empfindlichkeitsvergleich einiger Sensorelemente beim Angebot von Probe KP2 (Columbia mittel geröstet). Alle Sensoren werden mit 2,5V Heizspannung (190°C) betrieben und die Trennsäule SE54-30 verwendet. Alle Auftragungen verwenden die gleiche Skalierung.

Wie die Auftragung zeigt, beobachtet man bei Sensor S4 (UST5000) bei der Hälfte aller Substanzen eine deutliche Leitwertveränderung. Dieser Sensor scheint als Sensor mit kumulativem Signal zunächst nur für die Bewertung der Menge aller flüchtigen Bestandteile interessant zu sein. Aufgrund der hohen Sensitivität und der geringen Spezifität läßt dieser Sensor auf das Vorhandensein von Edelmetallkatalysatoren in der sensitiven Schicht des Sensors schließen. Sensor S6 (UST7000) hingegen zeigt eine sehr selektive Reaktion auf Peak #8 mit einer rel. Leitwertänderung von $\Delta G/G_0 = 1,12$. Sensor S8 registriert die Peaks #8 und #16 gleichermaßen gut, aber im Vergleich mit geringerer Sensitivität. Besonders auffällig ist Sensor S10, da er eine hohe Empfindlichkeit aufweist und Peak #8 ($\Delta G/G_0 = 2,33$) und Peak #16 ($\Delta G/G_0 = 1,06$) mit guter Selektivität detektiert. Setzt man beide Empfindlichkeiten ins Verhältnis, erhält man einen Faktor 2,2. Alle anderen Sensoren erweisen sich bei dieser

Arbeitstemperatur von ca. 190°C als entweder zu unempfindlich auf die in nur in geringen Konzentrationen enthaltenen flüchtigen Bestandteile oder als zu unselektiv.

Werden die Sensoren mit ca. 310°C (entspricht ca. 4V Heizspannung) betrieben ergeben sich für die relativen Leitwertänderungen die in Tabelle 20 zusammengefaßten Ergebnisse. Alle Messungen werden dabei unter gleichen Bedingungen wie zuvor durchgeführt, daß heißt unter Anwendung von Profil SE54-30.

Peak	Substanz	Zeit [min]	UST	UST	UST	UST	ZnO	SnO ₂	Cu(II)O	WO ₃	ZnO/SnO ₂
			3000	5000	6000	7000	S7	S8	S9	S10	S11
			S2	S4	S5	S6					
#1	Unbekannt 1	1,0			0,05					0,04	0,06
#2	Acetaldehyd	1,3	0,54	0,07	0,44	0,64			0,20	0,31	0,26
#3	Methanthiol	2,8		0,29			0,24	0,13			
#4	Propanal	3,4	0,44			0,05					
#5	Unbekannt 2	6,1				0,05					
#6	Unbekannt 3	6,7		2,09			0,19				
#7	Unbekannt 4	7,5		1,78			0,10				
#8	Hydroxyaceton	10,4		3,39	0,29	1,45	0,88	0,47	0,43	2,77	0,73
#9	Unbekannt 5	10,7		3,47			0,43				
#10	Unbekannt 6	12,0							0,20	0,15	
#11	Pentandion	13,4		0,36			0,11	0,08			
#12	Unbekannt 7	14,3				0,13			0,10	0,27	
#13	Unbekannt 8	15,4		1,60		0,03	0,41		0,16	0,15	0,41
#14	Unbekannt 9	15,7			0,04						
#15	Unbekannt 10	16,8	0,07		0,07	0,04				0,02	0,06
#16	Furfurylalkohol	18,2		1,70	0,07	0,50	1,29	0,65	0,04	1,11	0,36

Tabelle 20 : Retentionszeiten (Säule SE54-30) und relative Leitwertänderung verschiedener Sensoren beim Angebot von Probe KP2 (Columbia mittel) 20ml Headspace. Alle Sensorelemente werden mit ca. 310°C (4V Heizspannung) betrieben.

Die Auswertung zeigt diesmal eine höhere Empfindlichkeit der Sensoren. Besonders deutlich wird dies an den Signalen von Sensor S4, der wiederum als kumulativer Sensor fungiert und mehr als die Hälfte aller sensoraktiven Peaks detektiert. Dabei liegt die höchste Empfindlichkeit bei Peak #9 ($\Delta G/G_0 = 3,47$) und nicht wie zuvor bei Peak #5 ($\Delta G/G_0 = 2,12$). Die Sensitivität ist also stark von der Arbeitstemperatur des Sensors abhängig. Wiederum zeigt Sensor S6 gute Empfindlichkeit auf Peak #8, wobei Peak #2 und Peak #16 nun stärker als bei niedrigerer Arbeitstemperatur detektiert werden. Im Graphen für Sensor S10 ergibt sich ein vergleichbares Bild zur niedrigen Oberflächentemperatur. Peak #8 wird deutlich

stärker detektiert als alle anderen Peaks ($\Delta G/G_0 = 2,77$), gefolgt von Peak #16 ($\Delta G/G_0 = 1,11$). Für das Verhältnis beider Signale ergibt sich somit ein Faktor 2,5. Damit ist die Spezifität bei höherer Temperatur leicht zugunsten von Peak #8 verschoben. Bei allen anderen Sensoren ergeben sich keine neuen Selektivitäten bei insgesamt leicht gesteigerten Empfindlichkeiten.

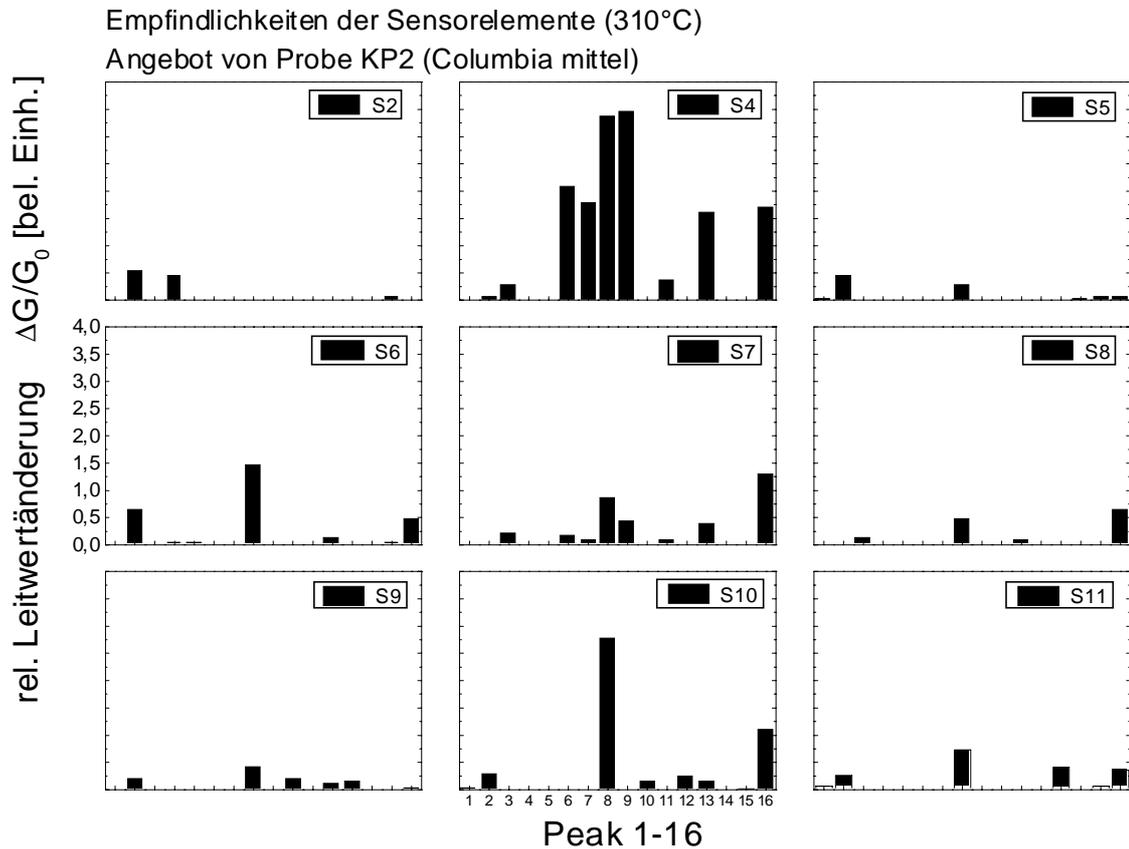


Abbildung 29 : Empfindlichkeitsvergleich einiger Sensorelemente beim Angebot von Probe KP2 (Columbia mittel geröstet). Alle Sensoren werden mit 310°C (ca. 4V Heizspannung) Oberflächentemperatur betrieben und die Trennsäule SE54-30 verwendet. Alle Auftragungen verwenden die gleiche Skalierung.

Zusammenfassend ergibt dieses erste Screening der Sensoren mit verschiedenen sensitiven Schichten an der Probe Kaffeepulver-Probe KP2 die folgende Vorauswahl von Sensoren:

- Sensor S4 bei ca. 310°C als kumulativen Sensor
- Sensor S6 bei ca. 190°C als gut selektiven Sensor bezüglich Peak #8
- Sensor S10 bei ca. 310°C als teilselektiven Sensor bezüglich Peak #8 und Peak #16

4.2.2 Analyse des Röstverlaufs

Nach ersten orientierenden Messungen an einer definierten Probe bei Veränderung der sensitiven Schichten und des Temperaturparameters der Sensoren sollen nun die Proben verändert werden. Dazu werden die Kaffeepulver-Proben in den drei verschiedenen Röstgraden hell (KP1), mittel (KP2) und dunkel (KP3) verwendet. Es werden nur noch die Sensoren betrachtet, die in den Voruntersuchungen gute Ergebnisse aufwiesen.

Die in der Vorauswahl als selektiv identifizierten Sensoren S6 und S10 werden wiederum im Headspace-GC/SOMMSA-Verfahren mit den flüchtigen Verbindungen im Headspace der Proben beschickt. Neben dem Sensorsignal ist in Abbildung 30 parallel der Signalverlauf des Standard FID-Detektors unter Verwendung des Profils FFAP-30 aufgetragen, der Aufschluß über die Vielzahl flüchtiger Verbindungen und deren Konzentration in der Probe gibt. Sensor S10 wird mit einer Temperatur von ca. 150°C und Sensor S6 mit einer Temperatur von ca. 190°C betrieben.

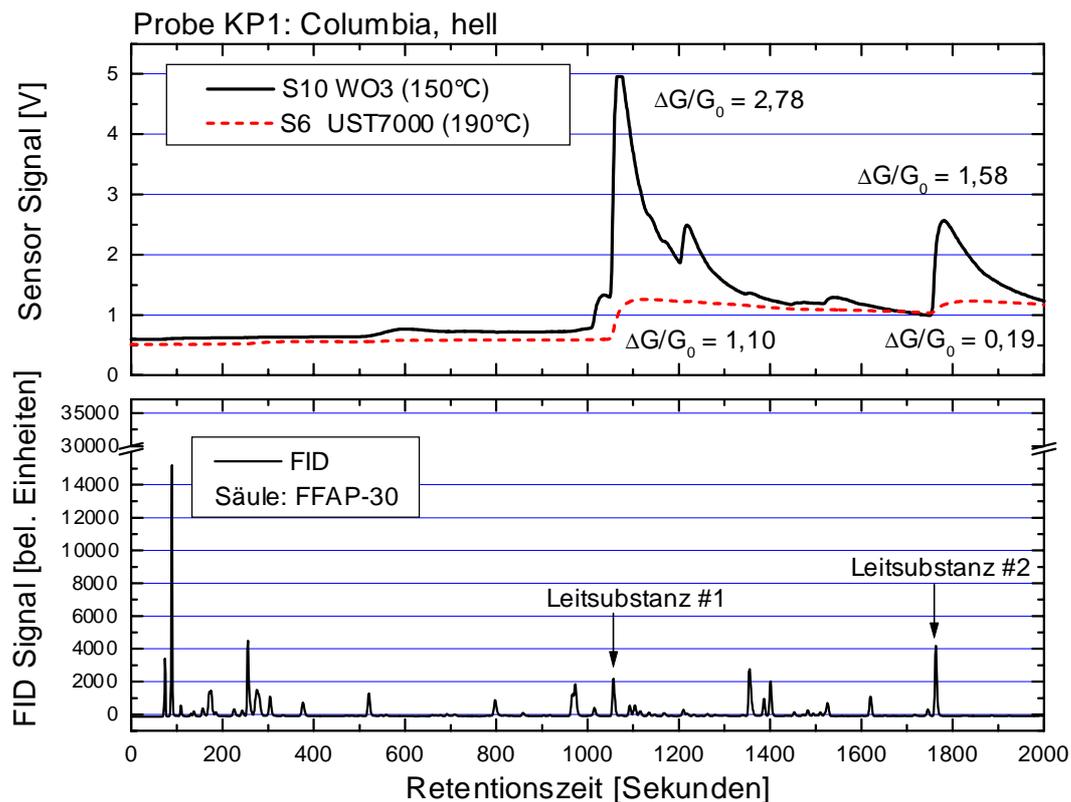


Abbildung 30 : Signalverlauf der Sensoren S6 (UST 7000, 2,5V Heizspannung) und S10 (WO3, 2V Heizspannung) bei Angebot von Probe KP1 (Columbia, hell). Im unteren Teil der Abbildung ist das zugehörige FID Signal dargestellt. Die Messung verwendet die Säule FFAP-30.

Beim Angebot der Probe mit niedrigem Röstgrad (KP1) ist bereits deutlich die selektive Detektion der verwendeten Sensorelemente auf im wesentlichen zwei Peaks in der Vielzahl flüchtiger Verbindungen erkennbar. Die im Diagramm mit Leitsubstanz #1 (Retentionszeit ca. 1070 Sekunden) bezeichnete Verbindung ruft eine relative Leitwertänderung von $\Delta G/G_0 = 2,78$ bei Sensor S10 bzw. von $\Delta G/G_0 = 1,1$ bei Sensor S6 hervor. Wesentlich schwächere Signaländerungen erhält man bei der als Leitsubstanz #2 bezeichneten Verbindungen mit einer ungefähren Retentionszeit von 1750 Sekunden. Die rel. Leitwertänderungen betragen hier bei Sensor S10 $\Delta G/G_0 = 1,58$ und bei Sensor S6 $\Delta G/G_0 = 0,19$.

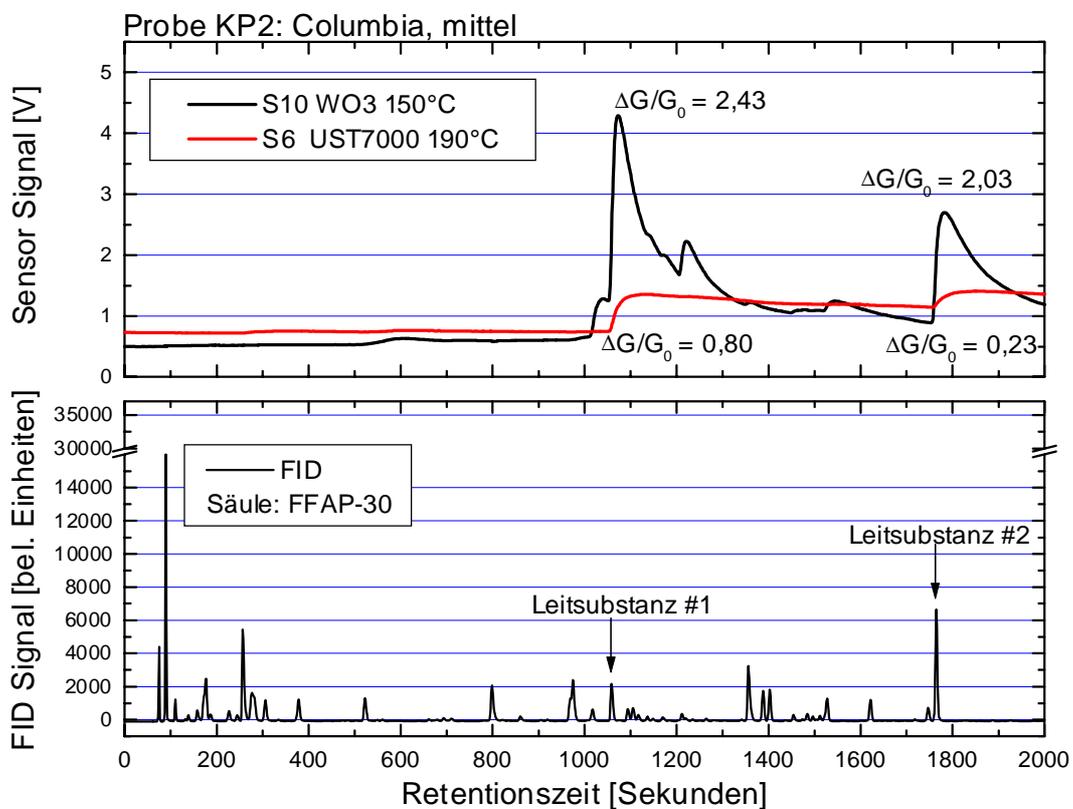


Abbildung 31 : Signalverlauf der Sensoren S6 (UST 7000, 2,5V Heizspannung) und S10 (WO₃, 2V Heizspannung) bei Angebot von Probe KP2 (Columbia, mittel). Im unteren Teil der Abbildung ist das zugehörige FID Signal dargestellt. Die Messung verwendet die Säule FFAP-30.

Bietet man unter sonst unveränderten Bedingungen die Probe mit mittlerem Röstgrad des Kaffees (KP2) an, so erhält man den in Abbildung 31 gezeigten Verlauf der Sensor- und FID-Signale. Die Sensoren zeigen wiederum gute Empfindlichkeit und Selektivität bezüglich der beiden als Leitsubstanzen markierten Verbindungen. Betrachtet man die Sensorsignale, so haben die relativen Leitwertänderungen für Sensor S10 und S6 bei Angebot von Leitsubstanz

#1 leicht abgenommen, während bei Angebot von Leitsubstanz #2 bei beiden Sensoren eine Zunahme der rel. Leitwertänderung zu erkennen ist. Auch im FID Signal ist bei Leitsubstanz #1 ein Anstieg der Konzentration zu erkennen.

Bei Angebot der dritten Probe KP3 mit dunkler Röstung des Kaffees ergibt sich der Signalverlauf in Abbildung 32. Der mit WO_3 als sensitiver Schicht versehene Sensor S10 zeigt nun identische relative Leitwertveränderungen ($\Delta G/G_0 = 1,68$) bezüglich der beiden Leitsubstanzen. Auch Sensor S6 zeigt bezüglich Leitsubstanz #1 nur eine etwa halbierte rel. Leitfähigkeitsänderung ($\Delta G/G_0 = 0,42$) im Vergleich zu Probe KP2 bei Angebot der gleichen Verbindung. Auch das Signal bei Angebot von Leitsubstanz #2 fällt mit $\Delta G/G_0 = 0,18$ etwas geringer aus.

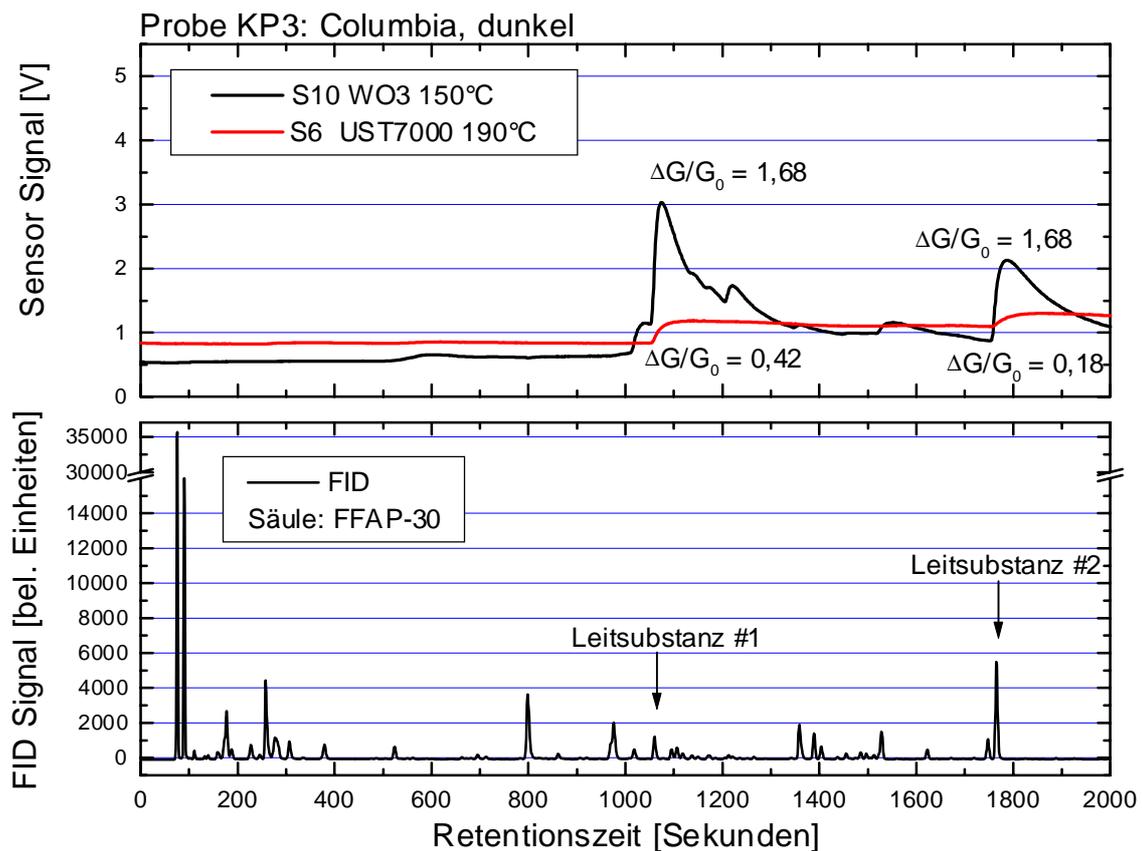


Abbildung 32 : Signalverlauf der Sensoren S6 (UST 7000, 2,5V Heizspannung) und S10 (WO₃, 2V Heizspannung) bei Angebot von Probe KP3 (Columbia, dunkel). Im unteren Teil der Abbildung ist das zugehörige FID-Signal dargestellt. Bei dieser Messung wird die Trennsäule SE54-30 verwendet.

Insgesamt lassen sich aus diesen Messungen die folgenden wesentlichen Sachverhalte erkennen:

- Die Sensoren S6 und S10 detektieren unter den vielen flüchtigen Verbindungen im Headspace der Kaffeepulver-Proben KP1-KP3 im wesentlichen zwei Verbindungen mit guter Selektivität und ausreichender Empfindlichkeit.
- Die Sensorsignale der beiden Sensoren lassen Korrelationen zur Röstgradveränderung der Kaffeeproben erkennen, die eine Zustandsüberwachung möglich erscheinen lassen. Diese stehen scheinbar in Beziehung zur Konzentration der beiden wesentlich detektierten Verbindungen, die von nun an als Leitsubstanzen bezeichnet werden.

Quantifiziert man die Peaks der beiden Leitsubstanzen durch die zwischen der von FID-Signalverlauf $S(t)$ und der Basislinie zwischen den Retentionszeiten t_1 und t_2 eingeschlossene Fläche A , so erhält man eine zur Konzentration k der Leitsubstanzen proportionale Größe, wobei c eine Konstante ist.

$$k = c \cdot \int_{t_1}^{t_2} S(t) dt \quad \text{Konzentration der Leitstsubstanzen}$$

Für die Konzentrationen k der Leitsubstanz #1 ergibt sich somit die in Abbildung 33 (oberes Schaubild) gestrichelt gezeigte Abhängigkeit vom Röstgrad. Außerdem findet sich dort eine Auftragung der oben diskutierten relativen Leitwertänderungen $\Delta G/G_0$ für die Sensoren S6 und S10 über den Röstgrad. Dabei bedeutet Röstgrad 1 den hellen Röstgrad, Röstgrad 2 den mittleren und Röstgrad 3 den dunklen Röstgrad der Proben.

Deutlich zu erkennen ist die funktionale Ähnlichkeit der Kurven. Nach fast gleichbleibender Konzentration bei den ersten beiden Röstgraden ist eine deutliche Abnahme der Konzentration der Leitsubstanz #1 mit zunehmender Röstung zu beobachten. Die Sensoren zeigen dabei schon eine Abnahme der Konzentration bei mittlerem Röstgrad.

Für die Leitsubstanz #2 ergibt sich analog der in Abbildung 33 (mittleres Schaubild) gezeigte Verlauf. Im Unterschied zu Leitsubstanz #1 steigt hier die Konzentration der Verbindung mit mittlerem Röstgrad deutlich an und fällt danach mit Zunahme der Röstung auf ein mittleres Niveau ab. Besonders deutlich ist ein identischer Verlauf auch für Sensor S10 zu erkennen. Sensor S6 zeigt in der Tendenz ebenfalls das geschilderte Verhalten, was sich aufgrund der geringeren relativen Leitwertänderung nicht so deutlich in der Abbildung darstellt.

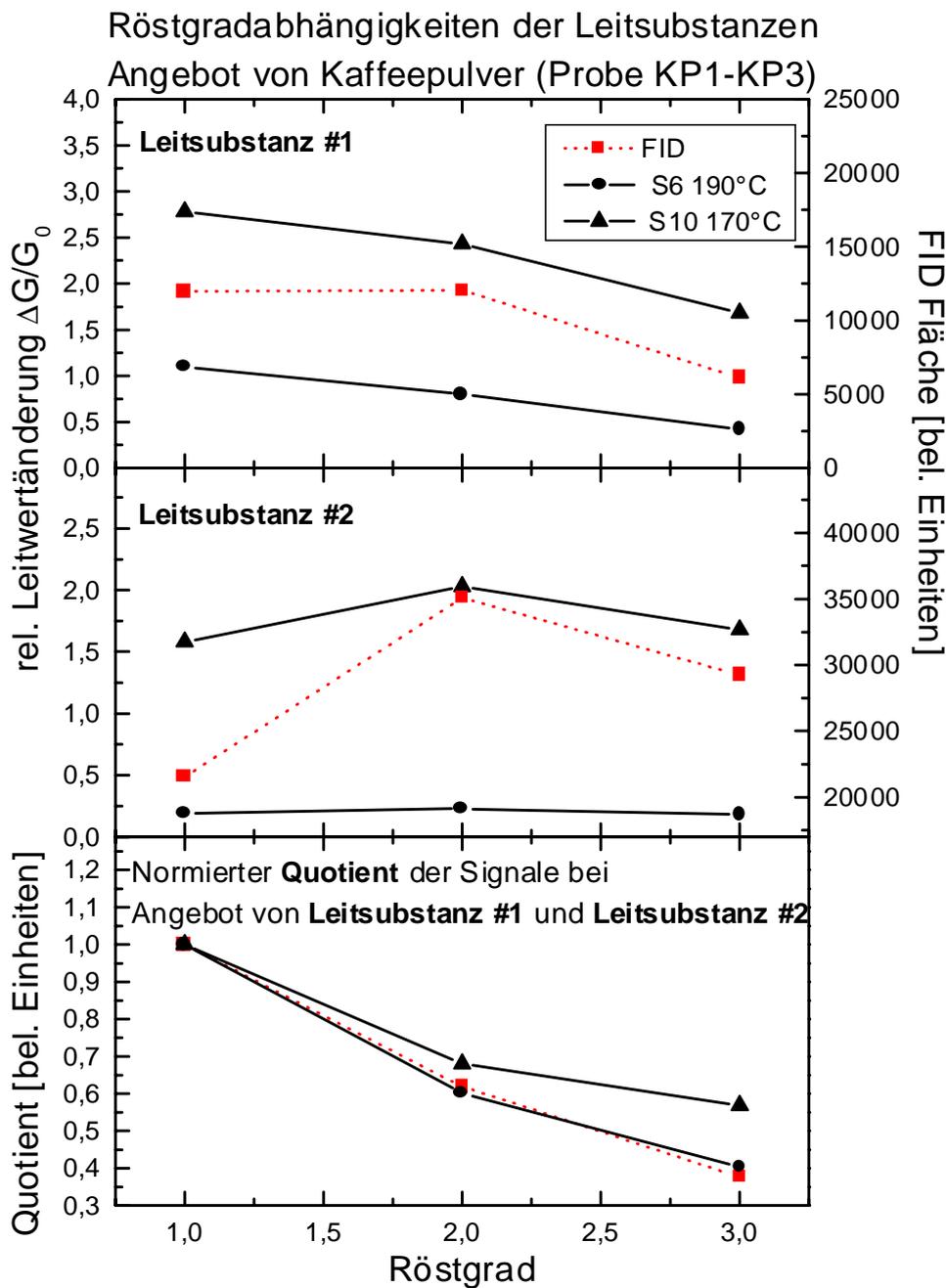


Abbildung 33 : Röstgradabhängigkeit der Leitsubstanz #1 und #2 bei Angebot der Kaffeeproben KP1-KP3. Sensor S6 (UST7000) wird mit 2,5V (190°C) und Sensor S10 (WO₃) mit 2,2V (170°C) Heizspannung betrieben. Das untere Schaubild zeigt den Vergleich der normierten Quotienten der Signale von FID, Sensor S6 und Sensor S10.

Bildet man nun für jeden Sensor den Quotienten Q aus den relativen Leitwertänderungen bei Angebot der beiden Leitsubstanzen und normiert diesen für den hellen Röstgrad auf 1, so erhält man den in Abbildung 33 (unteres Schaubild) dargestellten Verlauf.

Für den Quotienten Q gilt:

$$Q = \left[\begin{array}{c} \frac{\Delta G}{G_0} (\text{Leitsubstanz\#1}) \\ \frac{\Delta G}{G_0} (\text{Leitsubstanz\#2}) \end{array} \right]_{\text{Röstgrad}} / \left[\begin{array}{c} \frac{\Delta G}{G_0} (\text{Leitsubstanz\#1}) \\ \frac{\Delta G}{G_0} (\text{Leitsubstanz\#1}) \end{array} \right]_{\text{hellerRöstgrad}}$$

In dieser Auftragung läßt sich noch deutlicher der Zusammenhang zwischen den von den unterschiedlichen Sensoren und dem FID erhaltenen Signaländerungen erkennen.

Als Fazit der quantitativen Erfassung des Verlaufs der Leitsubstanzen läßt sich das Folgende festhalten:

- Der Konzentrationsverlauf der beiden Leitsubstanzen ist im gezeigten Maße abhängig vom Röstgrad der untersuchten Kaffeeproben. Somit können die beiden Leitsubstanzen als charakterisierende Verbindungen des Röstgrades der untersuchten Proben angesehen und zu dessen Bestimmung herangezogen werden.
- Die relativen Leitwertänderungen der beiden Gassensoren stehen in guter Übereinstimmung mit der zur Konzentration der Verbindungen proportionalen Fläche, die zwischen dem Signal des FID und einer Basislinie eingeschlossen wird. Die Signaländerungen der Sensoren können somit in Übereinstimmung mit dem Konzentrationsverlauf der beiden Leitsubstanzen zur Bestimmung des Röstgrades benutzt werden.

4.2.3 Bewertung der Sensorelemente

Um eine objektivere Bewertung der Sensoren beim Angebot der Kaffeepulver-Proben durchzuführen und die Auswertung zu vereinfachen, ist es erforderlich, neben den Sensitivitäten ein Maß für die Selektivität eines Sensors einzuführen und dieses als zusätzliches Auswahlkriterium heranzuziehen. Das *Trennvermögen* T_i eines Sensors k bezüglich eines Analyten A_i bei Angebot n verschiedener Analyten wird folgendermaßen definiert.

$$T_{ik} = \frac{\left(\frac{\Delta G}{G_0}\right)_{ik}}{\sum_{m=1}^n \left(\frac{\Delta G}{G_0}\right)_{mk}} \quad \text{Trennvermögen der Sensoren}$$

Die Trennvermögen eines Sensors k bezüglich eines Analyten i ergibt sich also als das Verhältnis aus der relativen Leitwertänderung dieses Sensors bei Angebot von Analyt i und der Summe aller rel. Leitwertänderungen des Sensors k bezüglich aller n angebotenen Analyten.

Nimmt man nun die jeweils mit höchster Empfindlichkeit detektierten Peaks eines Sensors und berechnet das Trennvermögen bezüglich dieses maximalen Peaks für jeden Sensor, so erhält man die in Abbildung 34 (unteres Schaubild) gezeigte Auftragung für alle untersuchten Sensoren bei hoher und niedriger Arbeitstemperatur.

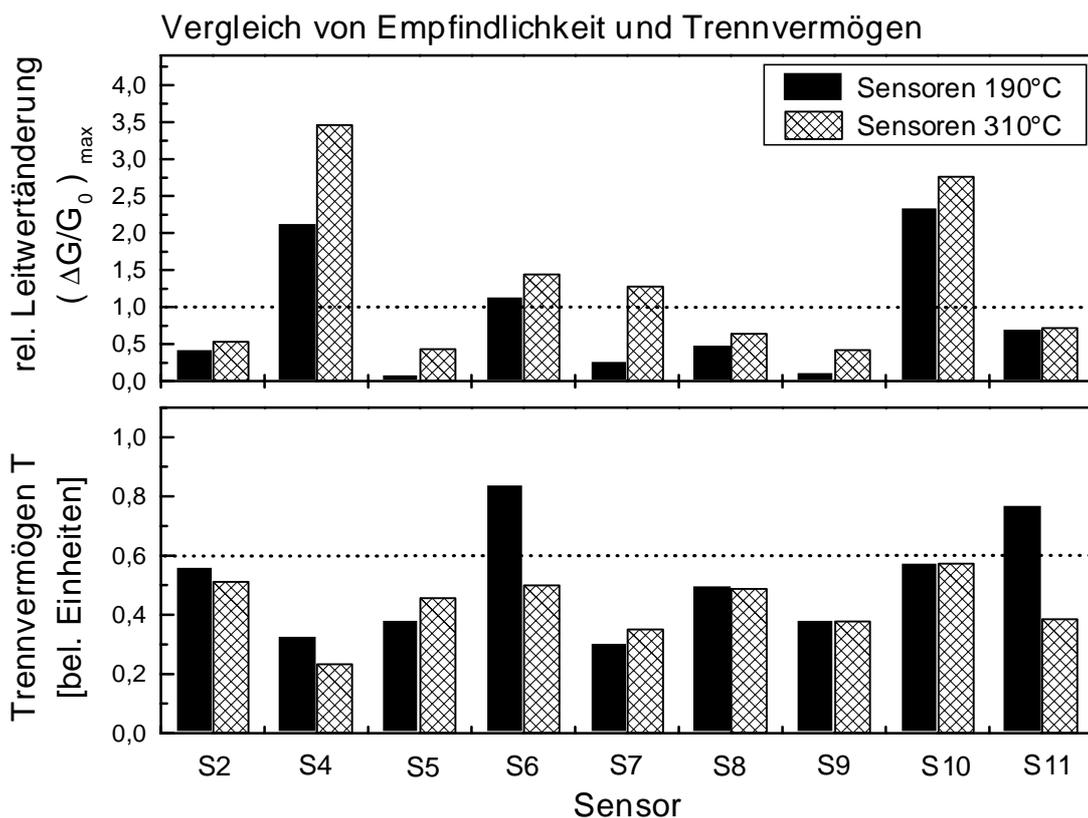


Abbildung 34: Vergleich von maximaler Empfindlichkeit (oben) und Trennvermögen (unten) verschiedener Sensorelemente bei Angebot von Probe KP2 (Columbia mittel). Oben: Aufgetragen sind die jeweils maximalen rel. Leitwertänderungen auf einen der Peaks aus Tabelle 19 (190°C Temperatur) bzw. Tabelle 20 (310°C Temperatur). Als Empfindlichkeitsschwelle (gestrichelte Linie) wird eine rel. Leitwertänderung von $\Delta G/G_0 = 1$ gewählt. Unten: Die Selektivitäten S beziehen sich auf die Peaks mit jeweils größter max. Leitwertänderung (vgl. Abbildung 29). Als Selektivitätsschwelle wird $S = 0,6$ gewählt.

Neben dem Trennvermögen ist eine wesentliche Forderung an ein Sensorsystem die Detektion von Verbindungen mit einer ausreichend großen Leitfähigkeitsänderung bei Angebot der Zielkonzentration der Analyten. Mit einer genügend großen Empfindlichkeit der Sensoren gegenüber den nachzuweisenden Verbindungen wird die sichere Detektion auch bei schwankenden Umgebungsbedingungen ermöglicht. Aus diesem Grunde wird in Abbildung 34 (oberes Schaubild) die jeweils maximale relative Leitwertänderung der Sensoren bei den beiden verschiedenen Sensortemperaturen aufgetragen.

Es ist deutlich zu erkennen, daß die max. Empfindlichkeit bei allen Sensoren mit steigender Arbeitstemperatur zunimmt. Schaut man jedoch bei steigender Sensortemperatur auf das Trennvermögen der Sensorelemente, so läßt sich dort eine abnehmende Spezifität der Gassensoren erkennen.

Legt man nun quantitative Maßstäbe an das Sensorsystem an, so können Schwellwerte für die min. Empfindlichkeit und des Trennvermögens bezüglich der wesentlich detektierten Peaks gesetzt werden (vgl. Abbildung 34 oben und unten). Die Auswahl dieser Schranken ist zunächst schwierig, da die zu erzielende Robustheit des Systems stark von der Applikation und deren Umfeld abhängig ist. Bei der Festlegung der in dieser Auswertung genutzten Schranken werden folgende Überlegung zugrunde gelegt:

- Zunächst werden Rangfolgen der Sensoren bezüglich Empfindlichkeit und Trennvermögen aufgestellt. Beginnend mit Schranken, die keinen Sensor zulassen, werden nun diese Schranken sukzessive abgesenkt, wobei ein Sensor als geeignet eingestuft wird, wenn sowohl der Empfindlichkeitswert als auch der Wert für das Trennvermögen oberhalb der gesetzten Schranken liegt. Dieses Verfahren impliziert eine Gleichgewichtung der beiden Parameter.
- Andere Anforderungen an das Sensorsystem können verschiedene Gewichtungen der Parameter erfordern. So können beispielsweise Umgebungen, in denen Störgase zu erwarten sind, eine stärkere Gewichtung des Trennvermögens erfordern. Im Gegensatz dazu kann in Umgebungen ohne Störgase aber mit stark schwankenden Gasflüssen oder sehr niedrigen Konzentrationen eine große Empfindlichkeit von Bedeutung sein.
- Die Anzahl der Sensoren im Sensorarray soll so gering wie möglich sein, um die Komplexität und die Kosten des Gesamtsystems gering zu halten.

Auch in dieser quantitativen Auswertung bestätigt sich die bereits beim Screening vermutete Eignung der Sensoren S6 und S10 als selektive Sensoren mit einer ausreichend hohen Empfindlichkeit.

4.3 Klärung der Leitsubstanzen

Zur Aufklärung der Leitsubstanzen werden verschiedene Methoden genutzt. Mit einfachen Vergleichen der Retentionsindizes kann bereits eine erste Vorauswahl möglicher Substanzen getroffen werden. Zusätzliche Informationen gewinnt man unter Ausnutzung physikalischer Eigenschaften wie Polarität und Siedepunkt. Durch Zuhilfenahme von Methoden der Massenspektroskopie kann dann eindeutig auf die Verbindungen geschlossen werden.

4.3.1 Bestimmung des Retentionsindex

Der Retentionsindex ist entweder eine logarithmische oder linear interpolierte, relative Größe, die zur Charakterisierung gaschromatographischer Trennung von Stoffgemischen benutzt wird. Als Standardverbindungen wird die homologe Reihe der n-Alkane verwendet. Zur Bestimmung der relativen Lage eines Peaks führt man den Retentionsindex R_i folgendermaßen ein [SCHOM87]:

$$R_i = 100 \cdot Z + 100 \cdot \frac{t_{RX} - t_{RZ}}{t_{RZ+1} - t_{RZ}} \quad \text{linearer Retentionsindex}$$

wobei t_{RX} Retentionszeit der Substanz X
 t_{RZ} Retentionszeit des Alkans vor Substanz X
 t_{RZ+1} Retentionszeit des Alkans nach Substanz X
 Z Anzahl der C-Atom des Alkans vor Substanz X

Der lineare Retentionsindex ist zur Identifizierung von Verbindungen zwischen verschiedenen linear temperaturprogrammierten Gaschromatographen nur anwendbar, wenn die folgenden Parameter des chromatographischen Systems konstant gehalten werden:

- Anfangstemperatur
- Temperaturprogramm
- Polarität der Trennsäule (identische stationäre Phase)
- Filmdicke und Phasenverhältnis
- Trägergasströmung

Um die Retentionsindizes der Leitsubstanzen in den beiden Profilen FFAP-30 (polare Trennsäule) und SE54-60 (unpolare Trennsäule) zu bestimmen, werden nun zunächst die homologen n-Alkane C₆-C₁₆ in gleichen Mengen auf die Trennsäulen aufgegeben und deren Retentionszeiten ermittelt. Danach werden bei identischen Einstellungen des Gaschromatographen die Kaffeeproben KP2 auf die Trennsäulen aufgegeben und die Retentionszeiten der Leitsubstanzen ermittelt. Aus den so gewonnenen Daten werden nach

obiger Formel die Retentionsindizes der Leitsubstanzen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefaßt.

Substanz	R _i (FFAP-30)	R _i (SE54-60)
Leitsubstanz #1	1348	663
Leitsubstanz #2	1680	861

Tabelle 21: Retentionsindizes der Leitsubstanzen.

4.3.2 Massenspektroskopische Untersuchungen

Vergleicht man die Retentionsindizes von Leitsubstanz #1 auf den verschiedenen Trennsäulen, so legt ein Vergleich mit bereits katalogisierten Retentionsindizes die Vermutung nahe, daß es sich bei der fraglichen Verbindung um Pentandion handeln könnte, welches einer der flüchtigen Bestandteile im Kaffee-Headspace ist [GRO92]. In kurzen Vorversuchen kann aber anhand des Sensorverhaltens und durch nasalen Vergleich der Substanzen am sniffing-port des Headspace-GC diese Möglichkeit ausgeschlossen werden.

Im Folgenden werden massenspektroskopische Untersuchungen zur Klärung der Massenzahlen beider gesuchter Verbindungen vorgestellt. Bei dieser Untersuchungstechnik werden die Analyten zunächst ionisiert und danach das Massenspektrum der entstandenen Fragmente aufgenommen. Zur Ionisation werden die chemische Ionisation (CI) mit Methanol und elektrische Ionisation (EI) eingesetzt.

Massenspektroskopie mit chemischer Ionisation (CI):

Betrachtet man die Total-Ionenstrom-Chromatogramme von Pentandion und der Kaffeeprobe KP2 auf der unpolaren Trennsäule SE54-30, so ist Pentandion der nächste in unmittelbarer Umgebung der fraglichen Substanz #1 liegende Peak (vgl. Abbildung 35). Um Pentandion zur Orientierung und als Referenzpeak benutzen zu können und relativ zum Pentandion-Peak die gesuchten Leitsubstanzen zu identifizieren, muß noch verifiziert werden, daß es sich in der Kaffeeprobe wirklich um Pentandion handelt.

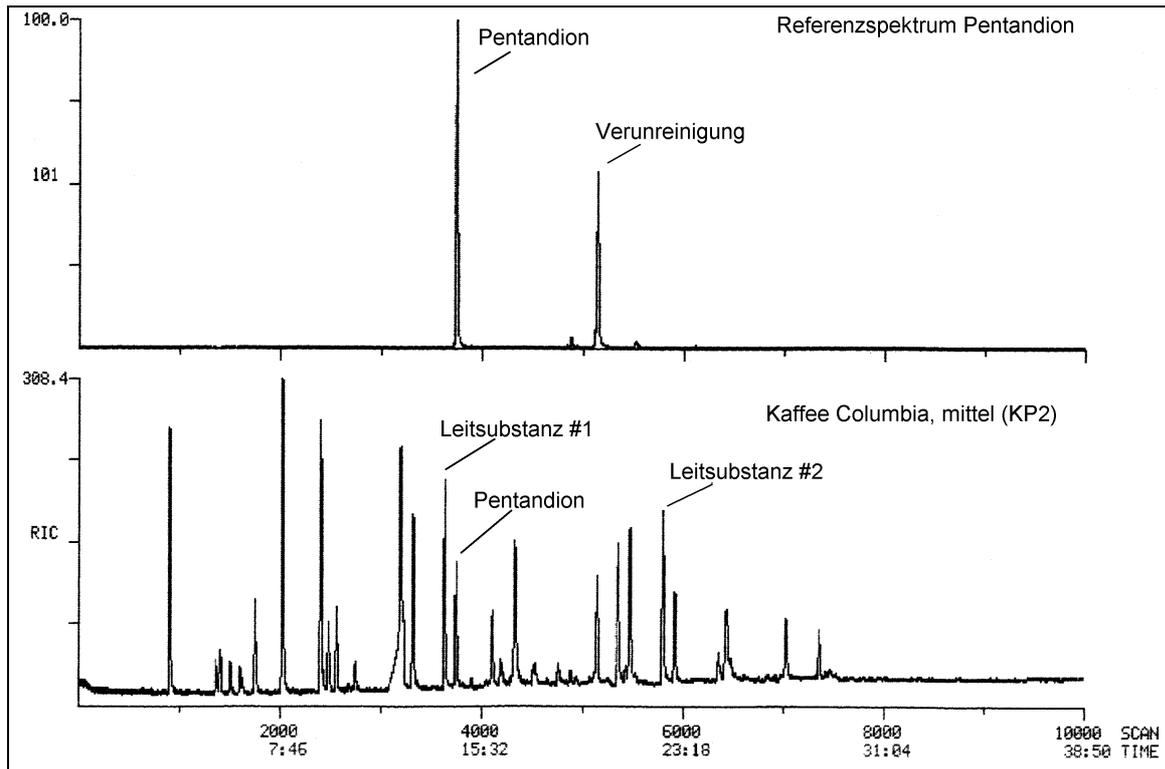


Abbildung 35 : Total-Ionenstrom Chromatogramm (TIC) von (oben) Pentandion und (unten) Kaffee Columbia mittel (KP2) auf der Säule SE54-30. Ionisation wird mit Methanol (CI) durchgeführt. Gescannt wird der Massenbereich 60u - 200u (Aufnahme mit MS8230).

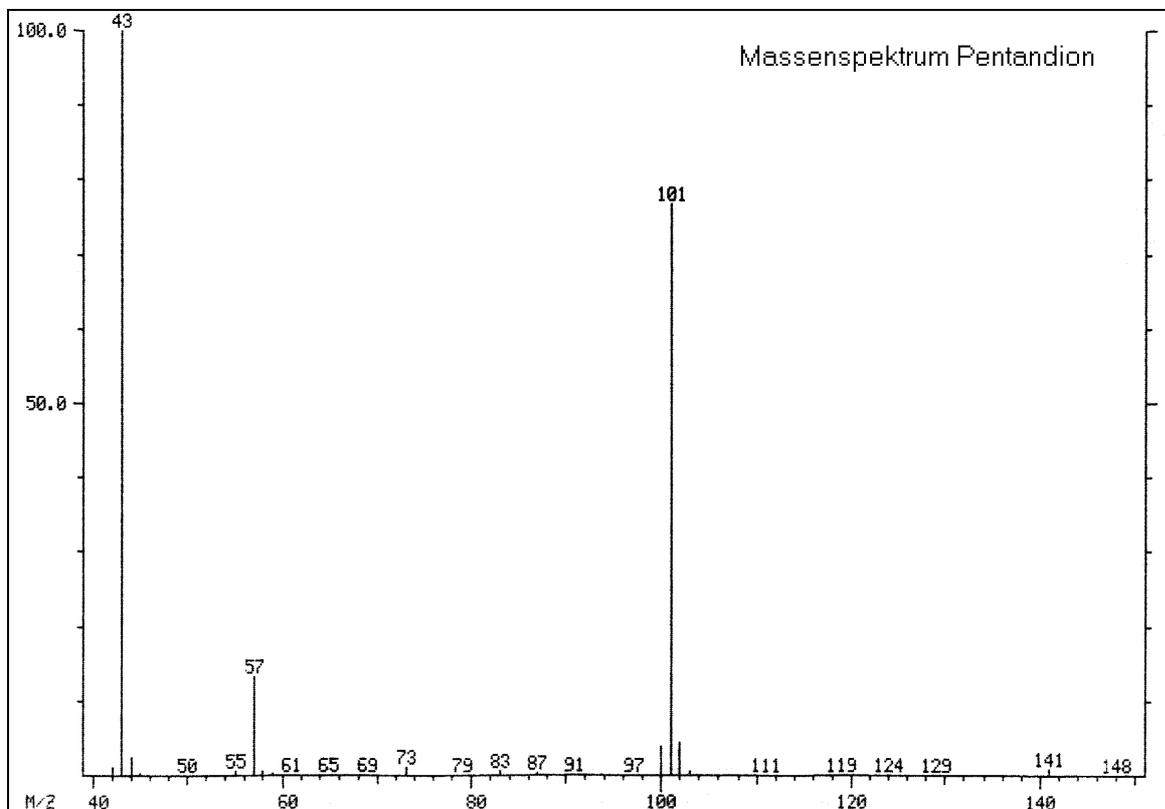


Abbildung 36 : Massenspektrum (MS) von Pentandion (Referenzprobe) aufgenommen auf der Säule SE54-30. Ionisation wird mit Methanol (CI) durchgeführt. Gescannt wird der Massenbereich 40u - 200u.

Um die Übereinstimmung der Lage im Total-Ionenstrom-Chromatogramm (TIC) zu prüfen, wird für beide Peaks ein Massenspektrum benötigt. Zunächst wird dazu ein Referenzspektrum des Pentandion-Peaks in einem Massenbereich zwischen 40u und 200u aufgenommen. Wie deutlich in Abbildung 36 zu sehen, ist das Massenspektrum durch die Peaks mit den Massenzahlen 57u und 101u charakterisiert.

Anschließend wird durch Injektion die Kaffeeprobe KP2 in die Headspace-GC/MS Kopplung aufgegeben. Mit einem Massenscan des Peaks in der Kaffeeprobe im Bereich zwischen 40u und 200u erhält man das in Abbildung 37 aufgetragene Massenspektrum. Erneut sind deutlich die Massenzahlen 57u und 101u vertreten, die ein Indikator für das Pentandion sind. Damit ist die genaue Lage von Pentandion im TIC-Spektrum der Kaffeeprobe verifiziert und dieser Peak kann nun als Referenzpeak zur Lagebestimmung der gesuchten Peaks genutzt werden. Zusätzlich treten aber nun als charakterisierende Peaks die Massenzahlen 43u und 87u hinzu.

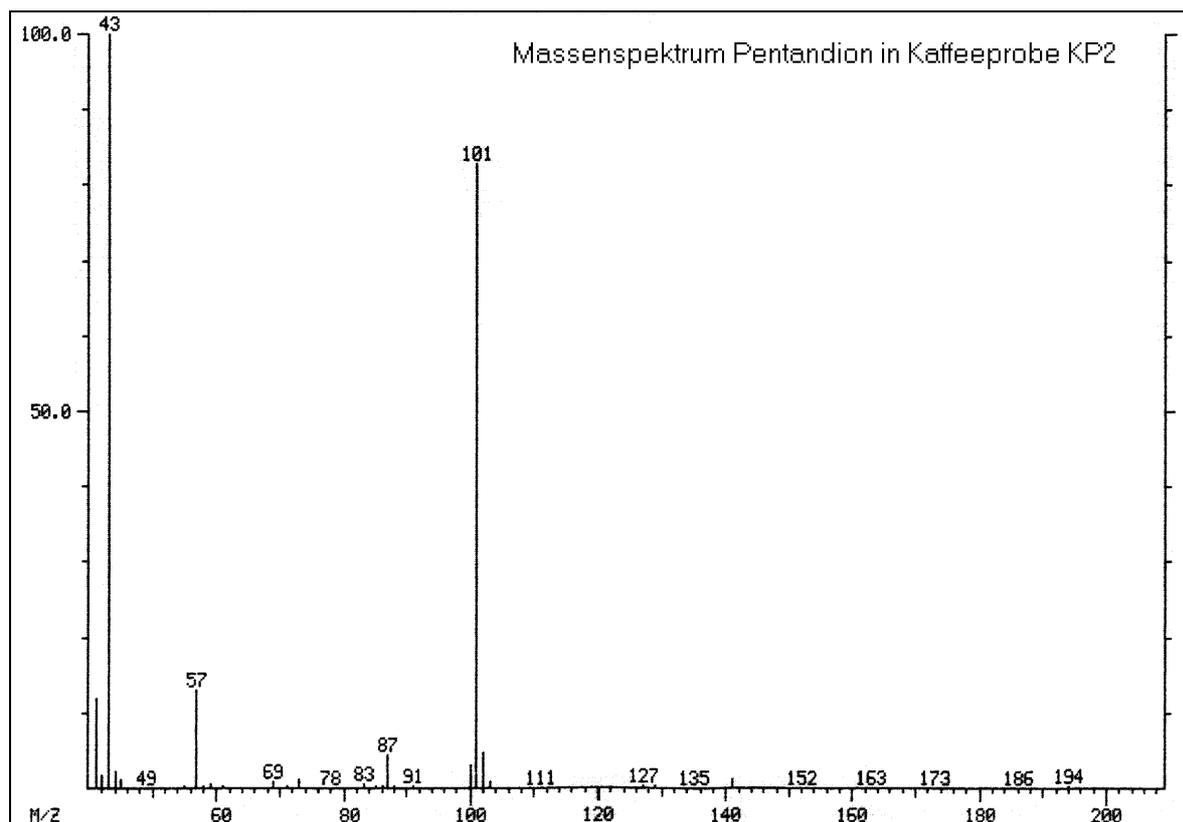


Abbildung 37 : Massenspektrum (MS) von Pentandion in Kaffeeprobe KP 2 aufgenommen auf der Säule SE54-30. Ionisation wird mit Methanol (CI) durchgeführt. Gescannt wird der Massenbereich 40u - 200u.

Aus den Untersuchungen am Headspace-GC/SOMMSA-System und den Informationen durch nasalen Vergleich konnte festgestellt werden, daß der Peak unmittelbar vor dem Pentandion-

Peak auf der Trennsäule SE54-30 die gesuchte Leitsubstanz #1 ist. Mit diesem Wissen über die Lage des fraglichen Peaks ist es nun möglich, auch dessen Massenspektrum zu erhalten (vergleiche Abbildung 38). Charakteristisch für diesen Peak sind dabei die Massenzahl 75u, 57u und 43u. Das Massenfragment mit 75u als größtes Bruchstück gehört zu einer Ausgangsmasse 74u, an die durch die Ionisation ein Wasserstoffatom von 1u Masse angelagert wurde. Analog ergeben sich als Ausgangsmassen der restlichen Fragmente die Massen 56u und 42u. Die gesuchte Masse ist die des größten Bruchstückes und somit 74u.

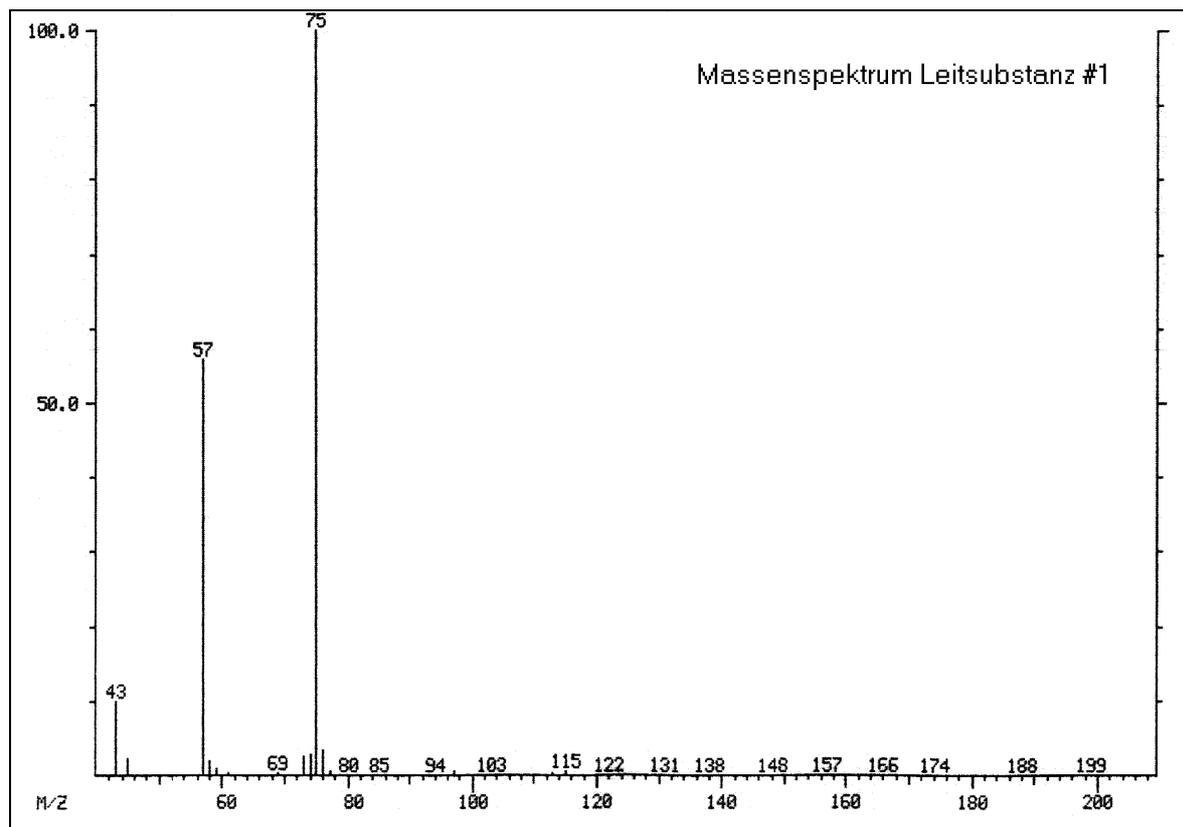


Abbildung 38 : Massenspektrum (MS) von Leitsubstanz #1 in Kaffeeprobe KP 2 aufgenommen auf der Säule SE54-30. Ionisation wird mit Methanol (CI) durchgeführt. Gescannt wird der Massenbereich 40u - 200u.

Analog ergibt sich aus den SOMMSA- und sniffing port-Messungen sowie dem Vergleich mit dem TIC-Diagramm, daß die Lage der Leitsubstanz #2 der sechste wesentliche Peak nach dem Pentandion sein muß. Mit der gleichen Technik wie zuvor werden die Massenbruchstücke aus Abbildung 39 berechnet und ergeben sich zu 97u, 80u und 68u (als Ausgangsmassen, mit der um 1u reduzierten Masse des ionisierenden H-Atoms). Die gesuchte Masse ist somit die des größten Bruchstückes und beträgt 98u.

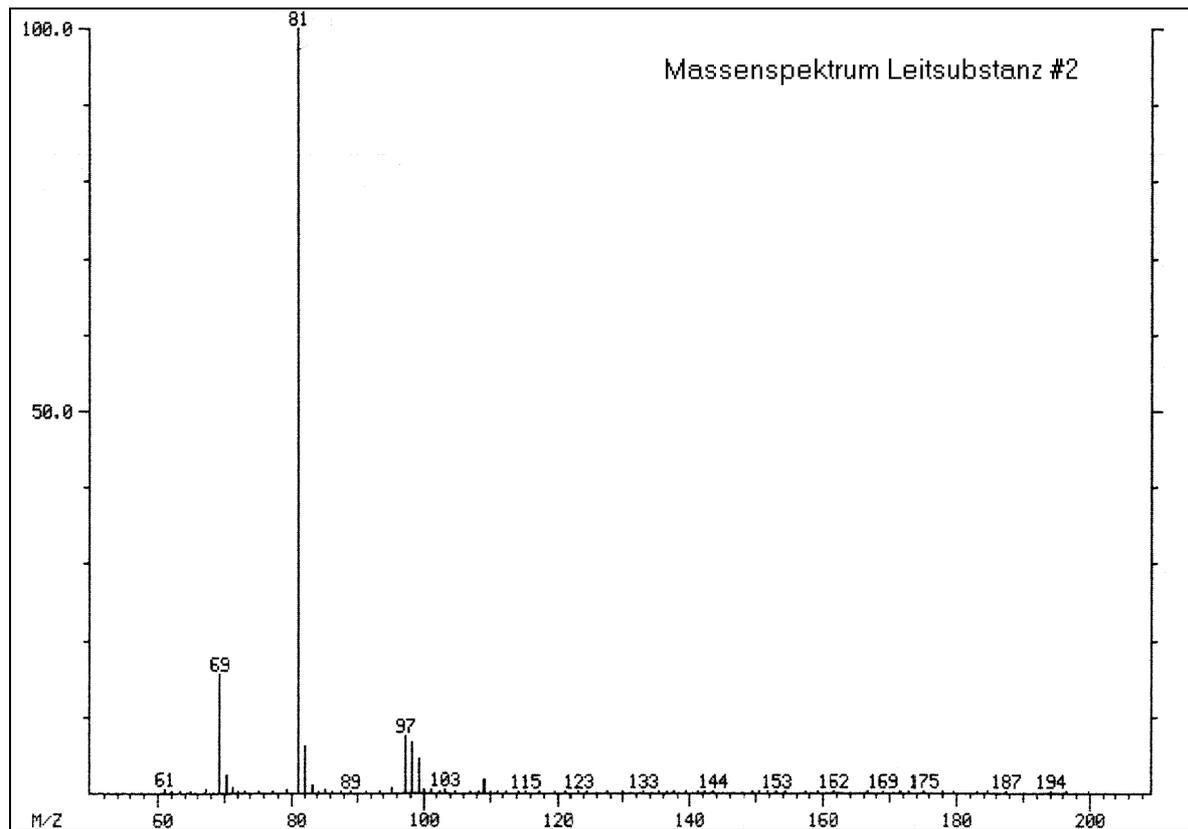


Abbildung 39 : Massenspektrum (MS) von Leitsubstanz #2 in Kaffeeprobe KP 2 aufgenommen auf der Säule SE54-30. Ionisation wird mit Methanol (CI) durchgeführt. Gescannt wird der Massenbereich 40u - 200u.

Massenspektroskopie mit elektrischer Ionisation (EI):

Zusätzlich zur chemischen Ionisation werden Massenspektren mit elektrischer Ionisation aufgenommen, um noch zusätzliche Informationen über Fragmente mit geringer Massenzahl zu bekommen (vgl. Abbildung 40).

Dabei sind wieder die wesentlichen Fragmente aus den CI-Chromatogrammen (Massenzahlen 98u, 81u und 69u), sowie zusätzliche Massenfragmente mit den Massenzahlen 39u, 41u und 53u.

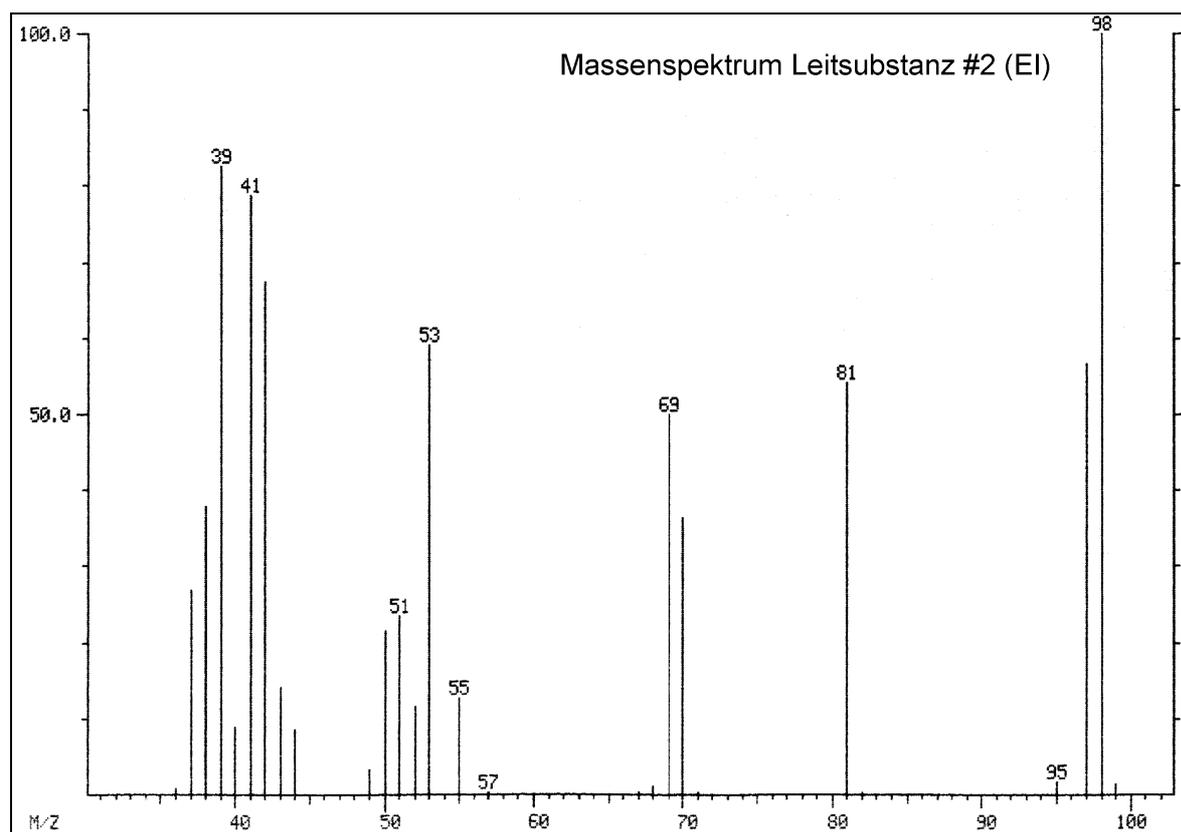


Abbildung 40: Massenspektrum von Leitsubstanz #2 mit elektrischer Ionisation.

4.3.3 Eingrenzung des Siedebereichs

Zusätzlich zur Massenbestimmung der fraglichen Substanzen kann als weiteres charakteristisches Merkmal der Verbindungen eine Eingrenzung des Siedebereichs vorgenommen werden.

Da die Trennleistung der unpolaren Säule SE54-60 wesentlich auf einer Unterscheidung nach Siedepunkten beruht, kann man anhand ähnlicher RI-Werte auch ähnliche Siedepunkte verschiedener Verbindungen erwarten.

Am Beispiel der gesuchten Verbindung #1 (Retentionszeit 17,7 Minuten auf SE54-60) ergibt sich eine vergleichbare Retentionszeit für Pentandion von 17,0 Minuten. Somit sollte die fragliche Substanz ein dem des Pentandion ähnlichen Siedepunkt von ca. 110°C aufweisen.

Als weiteres Indiz kann die durch Massenspektroskopie bestimmte Masse von 74u der gesuchten Verbindung herangezogen werden. Besonders naheliegend sind verschiedene Butanole, die ebenfalls eine Masse von 74u aufweisen.

Butanol:	4 C-Atome	48u
	1 O-Atom	16u
	10 H-Atome	10u

	Summe	74u

Als mögliche Verbindungen kommen demnach noch 1-Butanol, 2-Butanol, Iso-Butanol und Tert-Butanol in Frage. Diese besitzen außerdem annähernd gleiche Siedepunkte wie der vermutete der fraglichen Substanz. Messungen mit diesen Verbindungen haben allerdings keine Übereinstimmung der Lage der Peaks im Chromatogramm mit der gesuchten Verbindung (vgl. Tabelle 22) ergeben. Damit scheiden allein aufgrund der verschiedenen Temperaturen beim Eluieren diese Butanole aus. Des weiteren zeigen auch die Sensorsignale nicht die erwarteten Änderungen.

Substanz	Retentionszeit [min]	GC-Ofen Temperatur [°C]	Siedepunkt [°C]
Pentandion	17,0	60,0	ca. 110
Fragliche Substanz	17,7	62,8	ca. 110
Iso-Butanol	15,3	53,2	108
1-Butanol	17,2	60,8	117
2-Butanol	13,6	46,4	99
Tert. Butanol	9,4	29,6	82

Tabelle 22: Eingrenzung des Retentionsindizes mit verschiedenen Substanzen auf Säule SE54-60.

4.3.4 Identifikation und Verifikation der Leitsubstanzen

Anhand obiger Kriterien ergeben sich nun unter Einsatz der beschriebenen Verfahren die in Tabelle 23 gelisteten Profile der gesuchten Substanzen.

Recherche in Tabellenwerken und elektronischen Datenbanken lassen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Hydroxyacetone (Leitsubstanz #1) und Furfurylalkohol (Leitsubstanz #2) schließen. Diese müssen nun am Sensor und am FID noch verifiziert werden. Dazu

werden die Substanzen als Reinsubstanzen angeboten und die Signale mit denen bei Angebot der Kaffeeprobe verglichen.

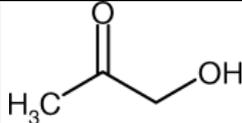
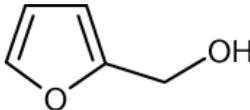
Eigenschaft	Leitsubstanz #1	Leitsubstanz #2
Verbindungen	Hydroxyaceton	Furfurylalkohol
R _i auf SE54-60	663	861
R _i auf FFAP	1348	1680
Masse	74u	98u
molare Masse	74,08 g/mol	98,10 g/mol
Massenfragmente	56u, 42u	80u, 68u, 52u, 40u, 38u
Siedebereich	145 – 146°C	170 – 171°C
Dichte	1,07 g/cm ³	1,13 g/cm ³
Dampfdruck	20 hPa (44°C)	0,53 hPa (20°C)
Chemische Formel	CH ₃ COCH ₂ OH (=C ₃ H ₆ O ₂)	C ₅ H ₆ O ₂
Strukturformel		

Tabelle 23: Physikalische und chemischen Eigenschaften der Leitsubstanzen [MER00].

Bei Angebot einer Mischung der beiden vermuteten Referenzsubstanzen ergeben sich die in Abbildung 41 dargestellten Signalverläufe. Zur Verdeutlichung wird im unteren Teil der Abbildung der Signalverlauf bei Angebot einer Kaffeeprobe mittleren Röstgrades gegenübergestellt. Deutlich ist die Übereinstimmung der Signalverläufe mit den beiden gesuchten Verbindungen erkennbar.

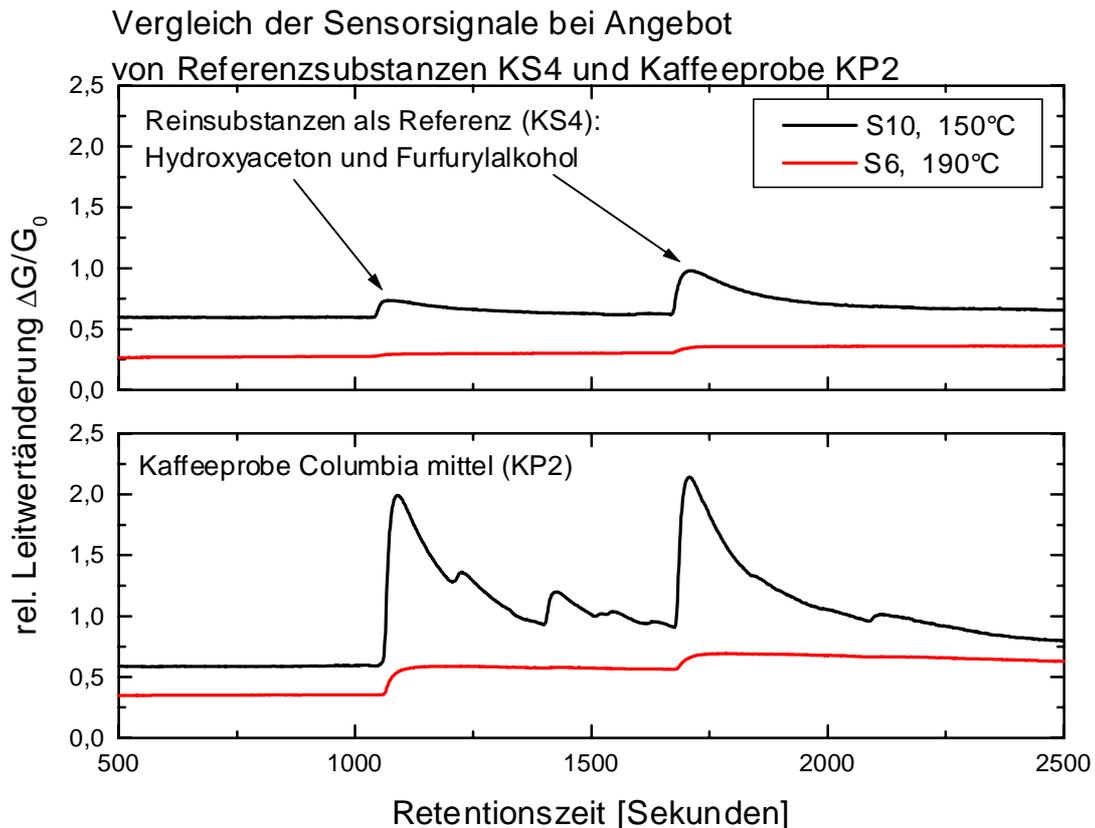


Abbildung 41 : Vergleich der Referenzsubstanzen (oben) mit der Kaffeeprobe (unten). Hydroxyacetone (peak#1) und Furfurylalkohol (peak#2) als Reinsubstanzen (KS4) stimmen mit der Lage der stärksten Peaks in der Kaffeeprobe (KP2) überein.

Die gefundenen Leitsubstanzen lassen sich noch eindeutiger anhand der Retentionszeiten und der FID-Signale verifizieren. In Abbildung 42 sind beispielhaft für das Hydroxyacetone drei verschiedene Chromatogramme übereinander aufgetragen. Es sind von oben nach unten die Spektren von a) nur Kaffeeprobe, b) nur Hydroxyacetone und c) ein Gemisch aus Kaffeeprobe und Hydroxyacetone zu sehen. Deutlich erkennbar ist die zeitlich korrekte Übereinstimmung der fraglichen Peaks in allen drei Spektren und die deutliche Zunahme des Peaks bei gleichzeitiger Injektion der Kaffeeprobe und von Hydroxyacetone.

Die Verifikation von Leitsubstanz #2 (Furfurylalkohol) am FID verläuft analog zu Leitsubstanz #1 (Hydroxyacetone).

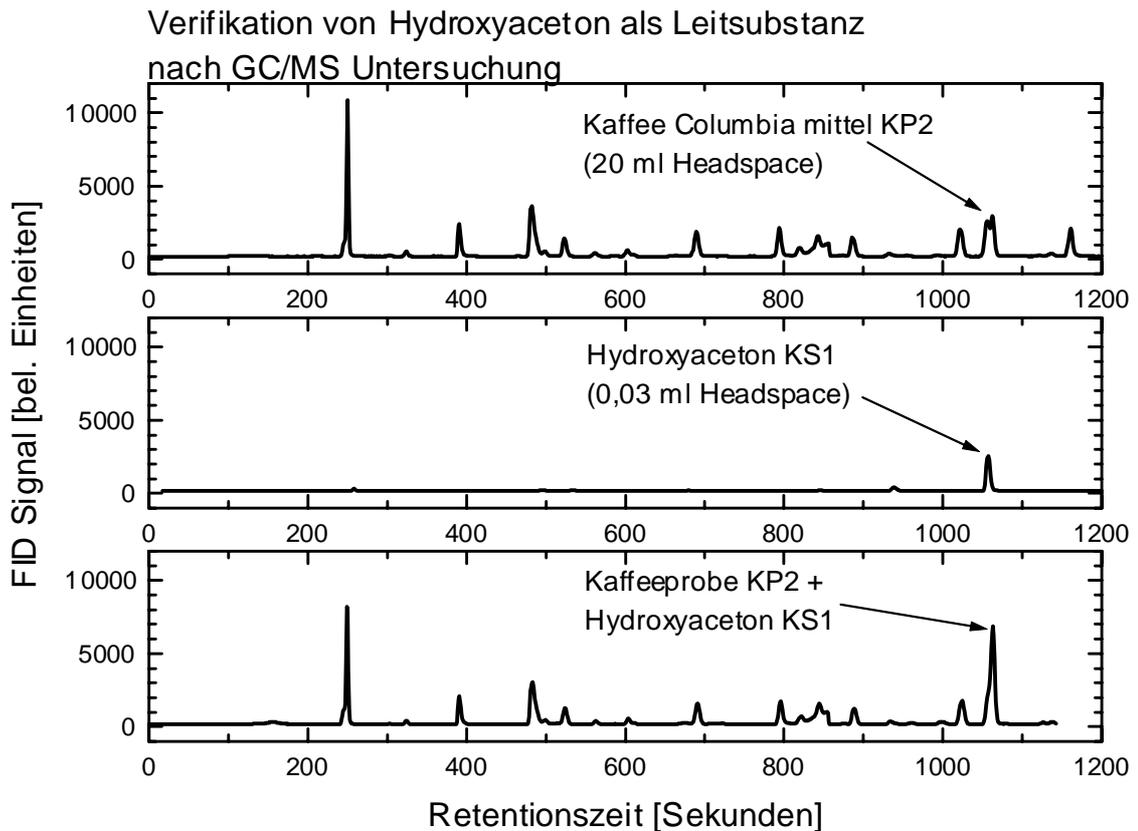


Abbildung 42 : Verifikation von Hydroxyaceton als Leitsubstanz nach GC/MS Untersuchung. Die Messung wurde auf der Säule SE54-60 durchgeführt. Oben: Kaffeeprobe KP2 (Columbia mittel), 20 ml Probe aus Headspace entnommen. Mitte: Hydroxyaceton KS1, 0,03 ml Probe aus Headspace entnommen. Unten: Zusammensetzung beider Proben durch Addition in einer gasdichten Spritze während der Probennahme (Mengen wie Oben bzw. Mitte).

4.4 Einfluß der Proben und Prozeßparameter

4.4.1 Vergleich mit handelsüblichen Kaffeeproben

Um die Messungen mit den Laborproben auf handelsübliches Kaffeepulver übertragen zu können, werden Messungen mit frei erhältlichen Proben durchgeführt. Wie Abbildung 43 zeigt, erhält man sowohl im FID-Spektrum als auch bei den untersuchten Sensoren S6 und S10 einen vergleichbaren Kurvenverlauf wie bei den zuvor untersuchten Laborproben KP1-KP3. Auch bei dieser Probe KP4 sind deutlich die beiden von den Sensoren mit großer Empfindlichkeit und Selektivität detektierten Verbindungen Hydroxyaceton und

Furfurylalkohol zu erkennen. Vergleicht man dieses Chromatogramm mit denen in Abbildung 30, Abbildung 31 und Abbildung 32, so erkennt man die gleichen Retentionszeiten sowie vergleichbare Peakflächen für die beiden Leitsubstanzen.

Dieses Ergebnis zeigt die Übertragbarkeit der in den vorherigen Kapiteln dargestellten Ergebnisse auf andere, insbesondere handelsübliche Kaffeesorten.

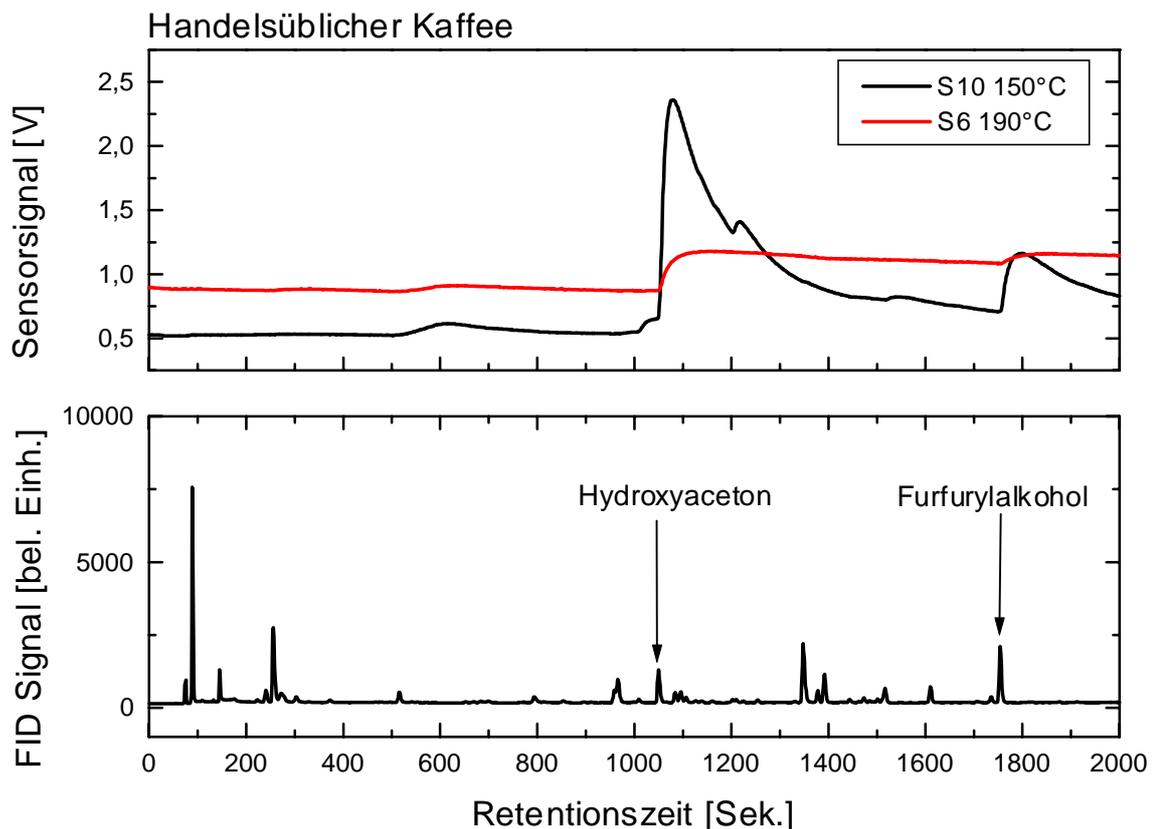


Abbildung 43: Messung mit handelsüblicher Kaffeepulver-Probe KP4 auf FFAP-30. Die Probe wurde dem Headspace (20ml) über der gemahlene Kaffeeprobe entnommen. Oben: Die Sensoren S10 (WO_3) und S6 (UST7000) wurden bei 2V bzw. 2,5 Heizspannung betrieben. Unten: Das Chromatogramm zeigt wieder die beiden charakteristischen Verbindungen Hydroxyaceton und Furfurylalkohol.

4.4.2 Messungen an Kaffeebohnen

Neben dem Sorteneinfluß ist die Darbietungsform des Kaffees Gegenstand der Untersuchungen. Um eine Überwachung des Kaffeeröstverlaufs zu ermöglichen, müssen die gefundenen Leitsubstanzen nicht nur im Headspace von Kaffeepulver sondern auch im Headspace der Kaffeebohnen zu finden sein. Ein erstes Screening ungerösteter und mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen Modellröstung acht Minuten lang gerösteter Bohnen zeigt

Abbildung 44. Auch hier werden analog zum Kaffeepulver die beiden Leitsubstanzen #1 und Leitsubstanz #2 beobachtet, die eine starke Zunahme mit dem Röstgrad aufweisen.

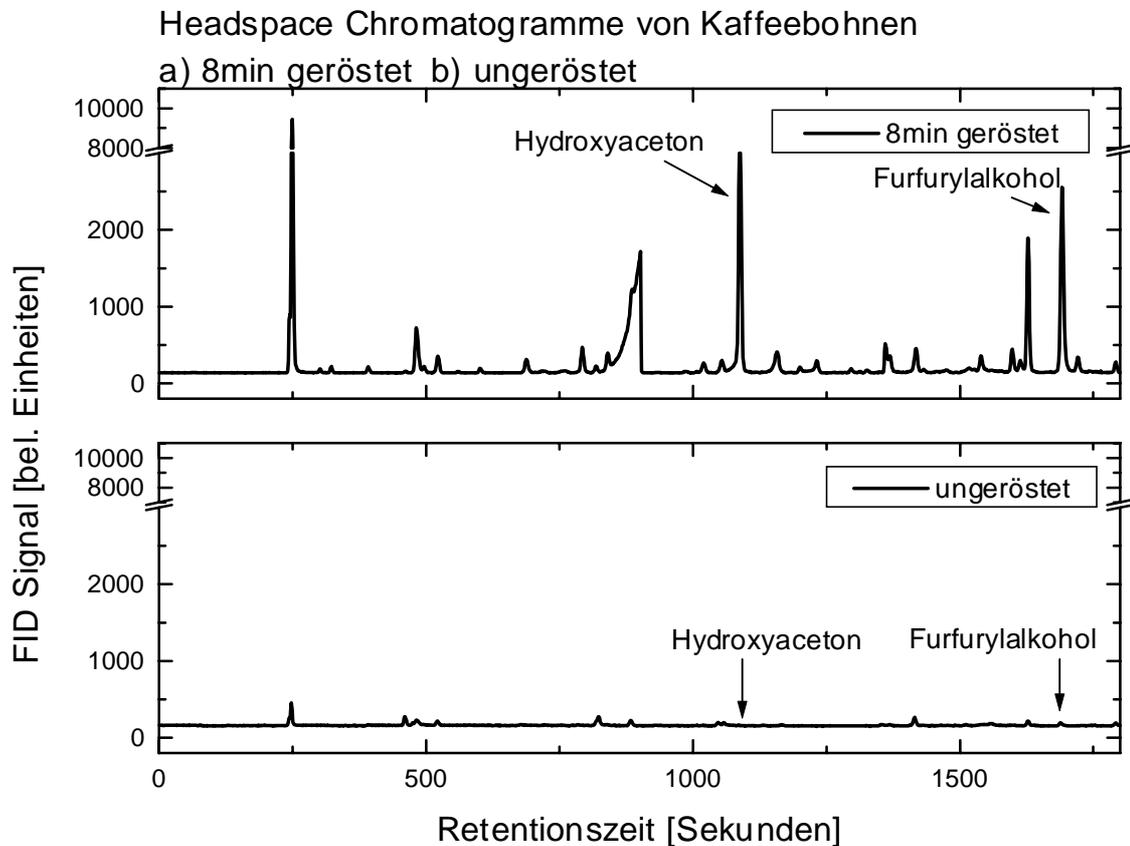


Abbildung 44 : Headspace-Chromatogramme von Kaffeebohnen (KB1) verschiedenen Röstgrads. Probennahme erfolgte jeweils aus dem Headspace (20ml). Oben: 8min geröstete Bohnen. Unten: nicht geröstete, grüne Kaffeebohnen.

Prinzipiell läßt sich festhalten, daß sowohl Kaffeepulver als auch Kaffeebohnen im Headspace die beiden gefundenen Verbindungen Hydroxyaceton und Furfurylalkohol aufweisen. Es ist allerdings noch zu überprüfen, ob diese Substanzen nicht nur Indikatoren für den Röstgrad von Kaffeepulver, sondern auch für die Röstung von Kaffeebohnen darstellen.

4.5 Charakterisierung des Prozeßverlaufs durch Leitsubstanzen

Um den Prozeßverlauf der Kaffeeröstung durch die Konzentration der Leitsubstanzen beschreiben zu können, sind die folgenden Schritte notwendig. Zunächst müssen identische Kaffeeproben bei verschiedenen Röstgraden (hier beschrieben durch die Röstdauer) analysiert

werden und dabei die Peakflächen der Leitsubstanzen aufgenommen werden. Danach werden Standards der beiden Verbindungen injiziert und bei bekannter Menge der Verbindungen die Peakflächen vermessen. Durch diese Referenzmessung ist die Quantifizierung des Konzentrationsverlaufs möglich.

4.5.1 Röstgradabhängigkeit der Leitsubstanzen

Zur Bestimmung der Röstgradabhängigkeit werden Kaffeebohnen unter Beachtung des Zeitparameters geröstet. Unmittelbar nach Ablauf der Röstzeit werden Proben aus dem Headspace mit einer gasdichten Spritze entnommen (20ml) und in den Headspace-GC injiziert. Mittels Integrator werden die Peakflächen der beiden Leitsubstanzen bestimmt und über die Röstzeit aufgetragen. Für die Abhängigkeit der beiden Leitsubstanzen von der Röstzeit ergibt sich somit der in Abbildung 45 gezeigte Verlauf.

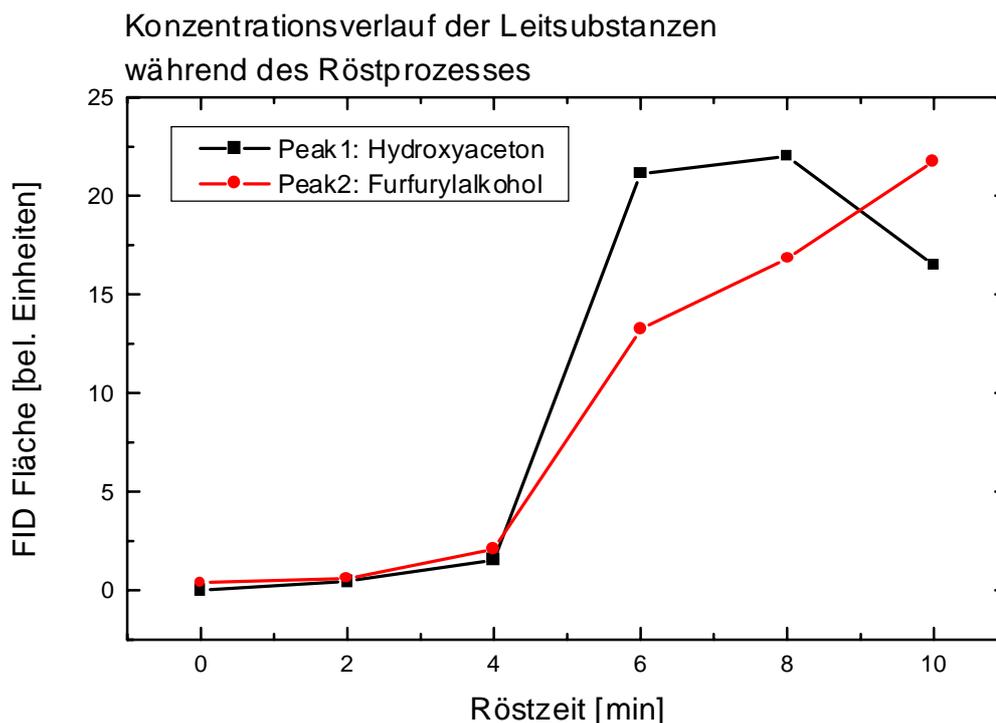


Abbildung 45 : Röstgradabhängigkeit der Leitsubstanzen während des Röstprozesses. Aufgetragen ist die Fläche unter dem FID Signal gegen die Röstzeit der Kaffeebohnen in Minuten.

Bis zu einer Röstdauer von ca. 4 Minuten steigen die Konzentrationen beider Verbindungen nur schwach an. Danach zeigt sich bei Leitsubstanz #1 ein starker Anstieg bis auf das 20fache der Konzentration, um bei ca. 8 Minuten ein Maximum zu erreichen. Danach fällt die

Konzentration wieder ab. Im Gegensatz dazu steigt die Konzentration der Leitsubstanz #2 ab 4 Minuten Röstzeit nicht mit so einer hohen Steigung wie bei Verbindung #1, aber kontinuierlich bis zu einer Röstzeit von 10 Minuten an.

4.5.2 Quantifizierung des Konzentrationsverlaufs

Zur Quantifizierung werden die beiden Reinsubstanzen Hydroxyaceton und Furfurylalkohol mit definierten Mengen injiziert (je 1 µl der Standards) und die Peakfläche bei unveränderten Einstellungen des Flammenionisationsdetektors vermessen. Um verlässliche Kalibrierwerte zu erlangen, werden die Messungen mehrmals durchgeführt und gemittelt. Neben den beiden Leitsubstanzen wird zusätzlich jeweils die Peakfläche des Lösungsmittels (hier Ether) vermessen, um die gleichbleibenden Mengenaufgabe in den Injektor zu kontrollieren. Die Ergebnisse der Peak-Integration finden sich in Tabelle 24.

Peakflächen [bel. Einheiten]			
	Ether	Hydroxyaceton	Furfurylalkohol
Stoffmenge		0,504 µg	0,552 µg
Kalibrierung 1	595,608	33,982	70,701
Kalibrierung 2	535,605	34,053	69,644
Kalibrierung 3	547,318	31,738	62,851
Mittelwert	559,510	33,258	67,732
Standardabw.	31,805	1,317	4,260

Tabelle 24: Peakflächen bei den Referenzmessungen mit Standards (je 1 µl) der Leitsubstanzen (KS3).

Da die injizierte Ethermenge deutlich die Gesamtmenge der injizierten Probe bestimmt, wird die Abweichung vom Mittelwert bei der Ethermenge als Fehler bei der Probenaufgabe betrachtet. Der Fehler in der Menge der Probenaufgabe beträgt somit 5,6%. Aus den gefundenen Flächeneinheiten lassen sich nun die absoluten Mengen der Verbindungen in den Proben der verschieden lang gerösteten Kaffeebohnen berechnen. Bezieht man die gefundenen Mengen auf das injizierte Headspace-Probenvolumen (20ml), so ergibt sich die Konzentration der Verbindungen im Headspace der Kaffeeproben.

Röstdauer	Hydroxyaceton			Furfurylalkohol		
	Peakfläche [bel. Einh.]	Menge [µg]	Konz. [ng/l]	Peakfläche [bel. Einh.]	Menge [µg]	Konz. [ng/l]
Referenzwerte aus Kalibrierung	33,258	0,5045	--	67,732	0,552	--
0 Minuten	0	0,0000	0	0,394	0,0032	161
2 Minuten	0,465	0,0071	353	0,614	0,0050	250
4 Minuten	1,54	0,0234	1168	2,098	0,0171	856
6 Minuten	21,112	0,3202	16011	13,242	0,1080	5400
8 Minuten	21,996	0,3336	16682	16,828	0,1372	6862
10 Minuten	16,484	0,2500	12501	21,77	0,1775	8878

Tabelle 25: Berechnung der Leitsubstanz-Konzentrationen im Headspace von Kaffeebohnen verschiedener Röstgrade.

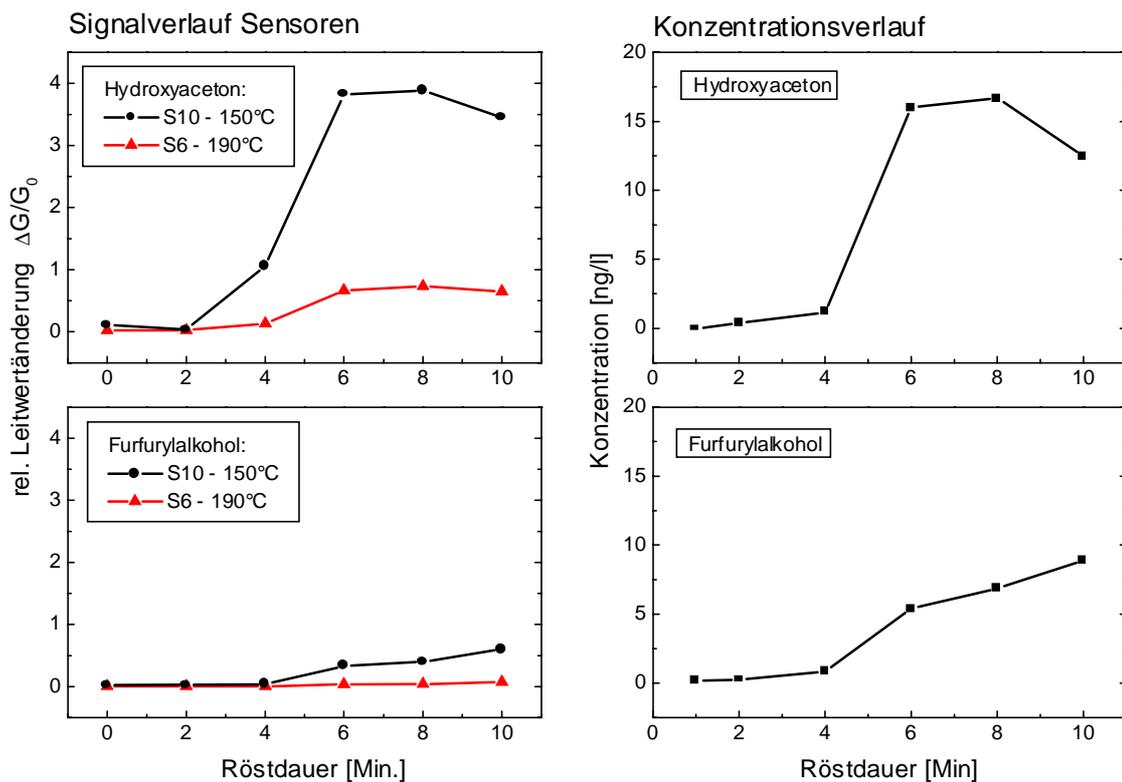


Abbildung 46: Signalverlauf der Sensoren und tatsächliche Konzentration der Leitsubstanzen in Abhängigkeit von der Röstdauer. Links: Aufgetragen ist die rel. Leitwertveränderung gegen die Röstdauer für die beiden Leitsubstanzen. Die Sensoren S10 (WO₃) und S6 (UST7000) werden mit 2V bzw. 2,5V Heizspannung betrieben. Rechts: Konzentrationsverlauf in [ng/l] im Headspace der Kaffeeproben.

Zusätzlich zu den FID-Signalen und den daraus erhaltenen Konzentrationen der Leitsubstanzen werden auch die Leitwertverläufe der Sensoren aufgezeichnet. Stellt man die relativen Leitwertänderungen dem tatsächlichen Konzentrationsverlauf gegenüber, so erhält man die in Abbildung 46 gezeigte Darstellung.

Deutlich ist der oben beschriebene Verlauf der Konzentrationen auch bei den Sensorsignalen zu erkennen. Sensor S10 weist dabei bei beiden Verbindungen eine generell höhere Empfindlichkeit auf als Sensor S6. Charakteristisch für den Röstverlauf bleibt aber das Erreichen eines Maximalwertes bei Hydroxyaceton bei ca. 6 Minuten Röstzeit und der stetige Anstieg des Furfurylsignals bis zu 10 Minuten Röstzeit.

4.6 Online-Monitoring des Prozeßverlaufs

In Kapitel 3.3 ist die Apparatur zur modellhaften Röstung von Kaffeebohnen beschrieben. In diesen Aufbau werden nun wie in Abbildung 22 dargestellt chemische Gassensoren, sowie Temperatur- und Feuchtesensoren integriert, die eine online - Meßwertaufnahme während der Röstung der Kaffeebohnen ermöglichen.

4.6.1 Verlauf von Feuchte und Temperatur

Zunächst werden der Verlauf von Temperatur im Probenraum und relativer Feuchte im Probegasstrom bestimmt. Diese sind wichtige Größen, da sie das Signal der chemischen Sensoren beeinflussen und zur Verfälschung des eigentlichen Meßsignals bezüglich der nachzuweisenden Verbindungen führen können. Für das zum Zeitpunkt $t = 0$ s eingesetzte Probenglas ergibt sich dann der in Abbildung 47 (oberes Schaubild) gezeigte Temperaturverlauf während des Röstvorgangs.

Wie der Grafik zu entnehmen ist, beginnt die Temperatur im Probenglas nach einigen Sekunden kontinuierlich anzusteigen, um nach ca. sechs Minuten eine maximale Temperatur zwischen 190°C bis 200°C zu erreichen. Danach bleibt die Temperatur bis auf relativ leichte Schwankungen konstant.

Für den Verlauf der relativen Feuchte ergibt sich die in Abbildung 47 (unteres Schaubild) gezeigte Abhängigkeit von der Röstzeit. Nach schnellem Anstieg von 30% r.F. auf ca. 43% r.F. während der ersten drei Minuten, fällt der Feuchtwert kontinuierlich während der weiteren Röstdauer mit ca. 1 % rel. Feuchte pro Minute ab.

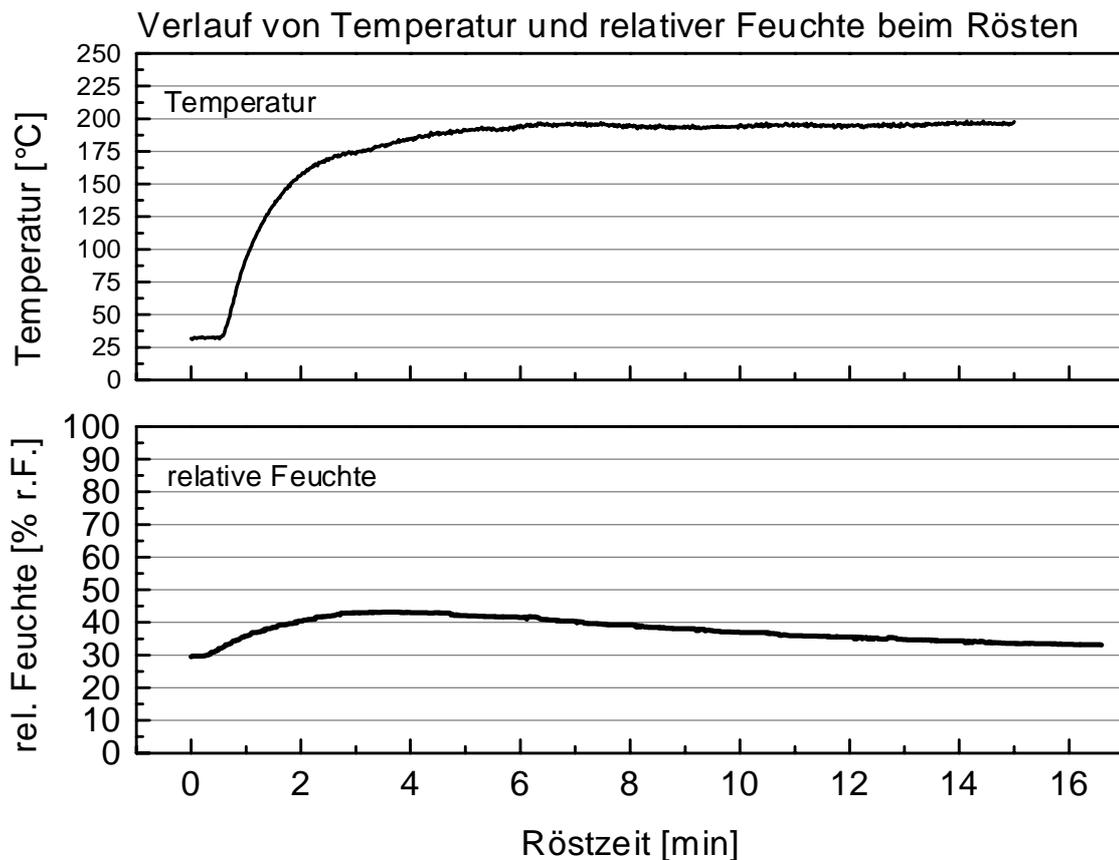


Abbildung 47 : Verlauf von Temperatur(oben) und relativer Feuchte (unten) während des Röstprozesses von Kaffeebohnen im Probenglas.

4.6.2 Sensorsignale

Um während des Röstens den Konzentrationsverlauf der nachzuweisenden Leitverbindungen beobachten zu können, werden die Sensoren in einer semikontinuierlichen Betriebsweise in den Gasstrom eingeschaltet. Bei kontinuierlicher Zufuhr des Meßgases auf den Sensor reicht dessen Antwortzeit nicht aus, um den rapiden Anstieg der Konzentrationen zu verfolgen. Aus diesem Grund verfügt der Aufbau in Abbildung 22 über die Möglichkeit einer Umschaltung von Gaswegen. Damit kann über zwei 3-Wege-Ventile der Gasstrom über die chemischen Sensoren so geschaltet werden, daß entweder der Inertgasstrom (Stickstoff) oder das mit flüchtigen Verbindungen der Probe angereicherte Meßgas durch das Sensorgehäuse bei jeweils gleichbleibendem Gesamtfluß strömt. Diese Vorrichtung wird ausgenutzt, um den Sensoren nur für eine kurze Zeitdauer ($\Delta t = 2\text{s}$) den Probengasstrom zuzuführen.

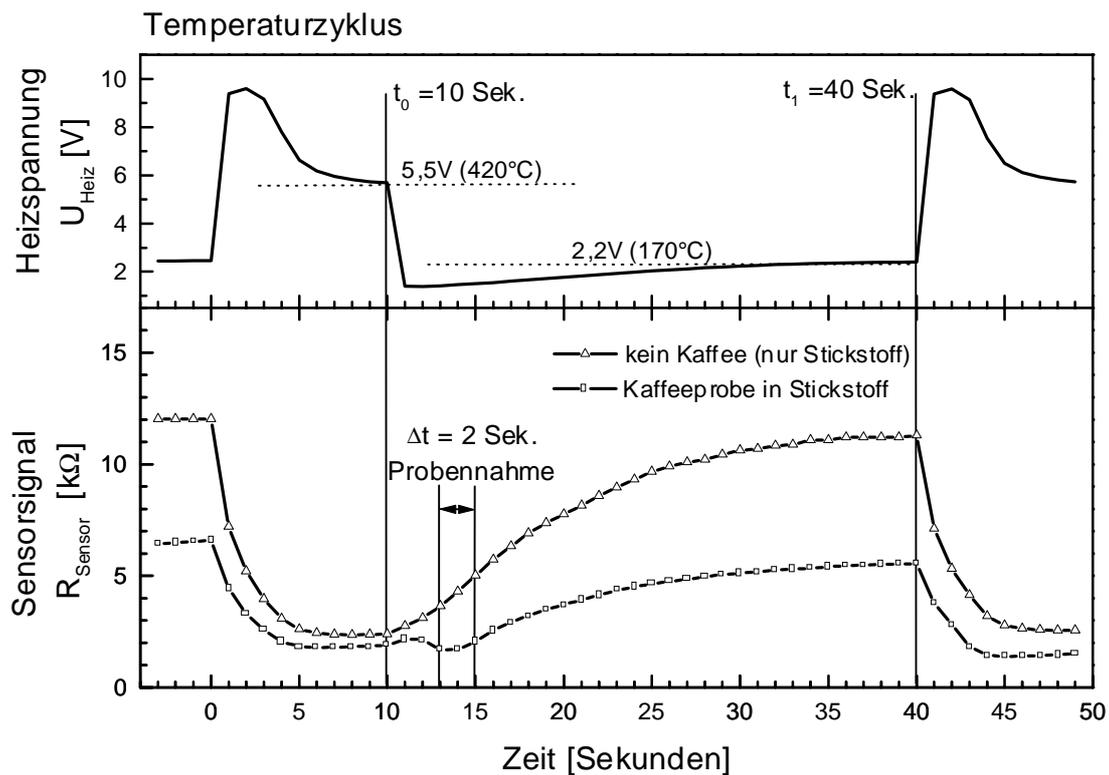


Abbildung 48 : Temperaturzyklus der Gassensoren. **Oben:** Mit Beginn des Zyklus ($t=0s$) wird die Heizspannung auf $U_{\text{Heiz}} = 5,5V$ eingestellt. Diese Temperatur von ca. $420^{\circ}C$ wird für 10 Sekunden beibehalten. Danach wird die Heizspannung auf $U_{\text{Heiz}} = 2,2V$ erniedrigt. Diese Temperatur von ca. $170^{\circ}C$ wird für 30 Sekunden bis zum Ende des Zyklus bei $t = 40s$ beibehalten. Danach wiederholt sich der Zyklus. **Unten:** Verlauf der Sensorsignale des Sensor S10 für nicht angereicherten Probengasstrom (nur Stickstoff) und einen mit Kaffeeprobe angereicherten Probengasstrom. Aufgetragen ist das Sensorsignal als Widerstand der sensitiven Schicht in $k\Omega$. Außerdem zu sehen ist das zwei Sekunden andauernde Intervall zur Probennahme.

Um die adsorbierten Verbindungen zwischen den Messungen wieder zu desorbieren, werden die Sensoren in einem Temperaturzyklus betrieben (siehe Abbildung 48). Während der ersten 10 Sekunden des Zyklus wird der Sensor bei einer hohen Temperatur von $T_H = 420^{\circ}C$ betrieben. Die hohe Arbeitstemperatur führt dabei zu einer schnellen Desorption der nachzuweisenden Verbindungen aus dem vorhergegangenen Meßzyklus und somit zu einer schnellen Regeneration der Sensoroberfläche. In den nächsten 30 Sekunden des Zyklus zwischen $t_0 = 10$ Sek. und $t_1 = 40$ Sek. wird der Sensor mit $T_L = 170^{\circ}C$ Arbeitstemperatur betrieben. Dies entspricht der optimalen Detektionstemperatur für die beiden Leitverbindungen aus den Vorversuchen.

Während des Betriebes bei $T_L = 170^{\circ}C$ wird nun in einem Intervall von $\Delta t = 2$ Sek. der Gasweg umgeschaltet und der angereicherte Probengasstrom über die Sensorelemente

geleitet. Abbildung 48 zeigt zwei Signalverläufe mit und ohne angereichertem Probengasstrom. Deutlich erkennbar ist bei angereichertem Trägergas ein kurzes Einbrechen des Sensorsignals, bevor dann der Sensorwiderstand durch die Umschaltung auf die niedrige Arbeitstemperatur wieder ansteigt. Gut zu sehen ist auch der Unterschied zur nicht angereicherten Probe, bei der der Widerstandswert aufgrund des fehlenden nachzuweisenden Analyten wesentlich schneller wieder ansteigt.

Den Verlauf der Sensorsignale über mehrere der 40 Sekunden andauernden Temperaturzyklen während eines Röstvorgangs zeigt Abbildung 49.

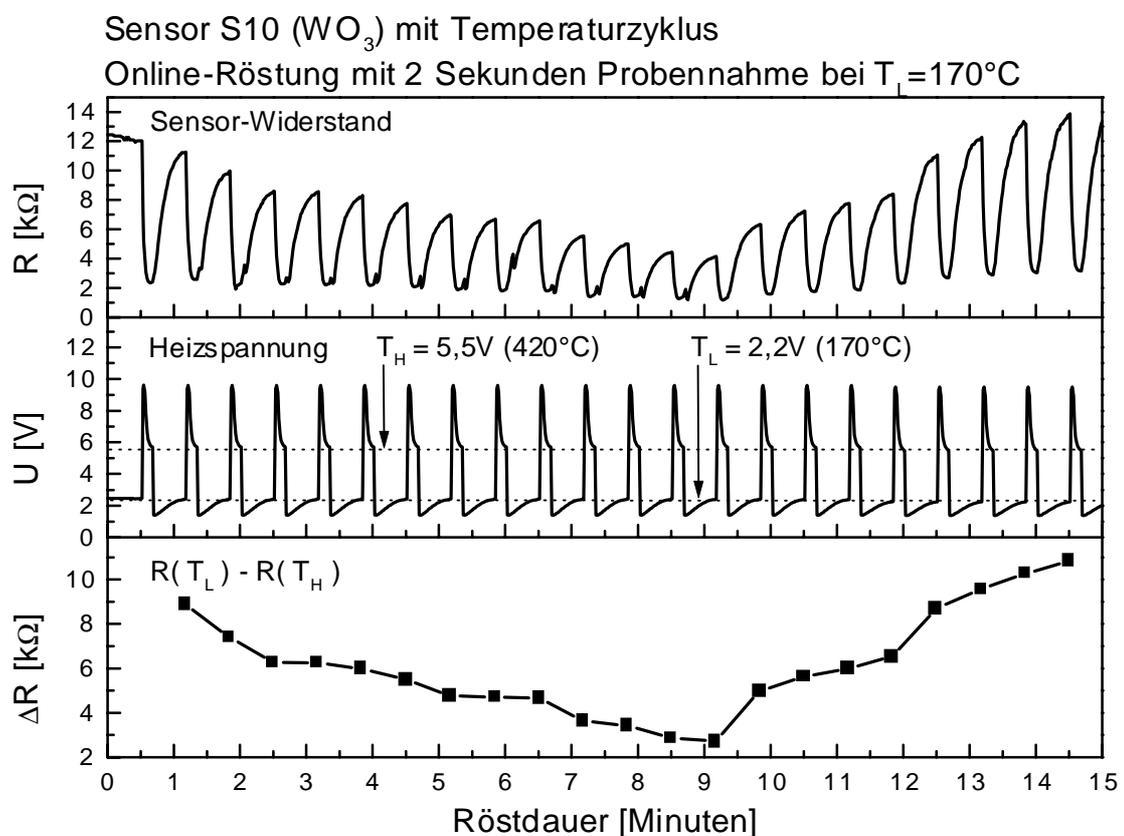


Abbildung 49 : Monitoring einer Online-Röstung mit 2 Sekunden Probennahme bei niedriger Arbeitstemperatur von $T_L = 170^\circ\text{C}$ mit Sensor S10 (WO_3) im zyklischen Temperaturbetrieb. Oben: Sensorsignal aufgetragen als Widerstand der sensitiven Schicht. Mitte: Heizspannung des Sensorelements mit zyklischer Temperaturvariation zwischen 420°C ($5,5\text{V}$) und 170°C ($2,2\text{V}$). Unten: Differenz der Sensorsignale bei unterer und bei oberer Betriebstemperatur, gemessen jeweils am Ende der jeweiligen Temperatureinstellung.

Im oberen Schaubild ist der tatsächlichen Signalverlauf des Sensors S10 während der Messung aufgetragen. Die Probenaufnahme erfolgt jeweils für zwei Sekunden nach Umschaltung auf die niedrige Arbeitstemperatur T_L . Deutlich sichtbar ist eine Abnahme des

Widerstandswertes bei niedriger Temperatur (was einer Zunahme des elektrischen Leitwertes entspricht) bis zu einer Röstzeit von ca. 9 Minuten. Danach steigt das Signal wieder an. Der Verlauf der Heizspannung wird während des Experiments gemessen und ist im mittleren Schaubild dargestellt.

Deutlicher wird der Zusammenhang zwischen Sensorsignal und Röstdauer im unteren Schaubild der Abbildung. Dort ist die Differenz der Widerstandswerte bei niedriger und hoher Temperatur aufgetragen ist. Nach einer anfängliche deutlichen Abnahme bis ca. 9 Minuten, steigt das Signal anschließend wieder stark an bis zu einer Röstdauer von 15 Minuten. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem in Abbildung 46 gefundenen Verlauf der Konzentration von Hydroxyaceton, der mit dem Signalverlauf des verwendeten WO_3 -Gassensor S10 gut wiedergegeben werden kann. Auch der Konzentrationsverlauf von Hydroxyaceton zeigt bei ca. 8 Minuten Röstzeit ein Maximum und fällt danach wieder ab.

Diese Form der Signaländerung kann weder mit der Variation der Feuchte noch mit der Änderung der Temperatur des Probengases begründet sein. Der Feuchtwert erreicht bereits nach drei Minuten sein Maximum und fällt danach nur langsam ab. Zudem ist die Änderung der Feuchte nur im Bereich von ca. 10% Änderung der relativen Feuchte, was keinen so deutlichen Einfluß auf das Sensorsignal hat. Die Änderung der Temperatur steigt zwar bis 6 Minuten Röstzeit noch stark an, um danach in einen konstanten Wert überzugehen, jedoch kompensiert die elektronische Temperaturregelung der Sensoren diesen Effekt. Dies läßt der gleichbleibende Verlauf der Heizspannung des Sensors über die verschiedenen Temperaturzyklen hinweg schließen, die im mittleren Schaubild der Abbildung zu sehen sind.

Aus den vorgestellten Ergebnissen läßt sich somit eine Eignung des Verfahrens zur Online - Röstüberwachung ableiten, das allerdings noch weiter verfeinert werden muß. Eine ausreichende Reproduzierbarkeit des Verfahrens zeigten aber bereits Wiederholungen der durchgeführten Messungen.

4.7 Kalibrierung der Gassensoren

Bedingt durch Drift bei oxidischen Halbleitersensoren kann nach längerer Anwendung die korrekte Funktionsweise des Sensorsystems nicht mehr sichergestellt werden. Somit ergibt sich die Notwendigkeit einer Kalibrierung nach bestimmten Zeitintervallen. Als einfaches System zur modellhaften Kalibrierung von Gassensoren werden Lösungsmittel verwendet, die

aufgrund ihres ausreichenden Dampfdruckes, ihrer einfachen Handhabbarkeit und der ausreichend hohen Empfindlichkeit gegenüber den verwendeten oxidischen Halbleitersensoren gut geeignet sind.

Um eine hohe Reproduzierbarkeit des Probenraums zu gewährleisten, wird die Technik der statischen Headspace-Verdünnung eingesetzt. Dazu wird der in Kapitel 3.4 beschriebene Aufbau mit einem Olfaktometer verwendet. Mit dieser Technik kann schnell und reproduzierbar eine Verdünnungsreihe des untersuchten Analyten hergestellt werden.

Am Beispiel von Methylacetat soll das Verfahren für den Sensor UST2000 bei ca. 380°C Betriebstemperatur erläutert werden.

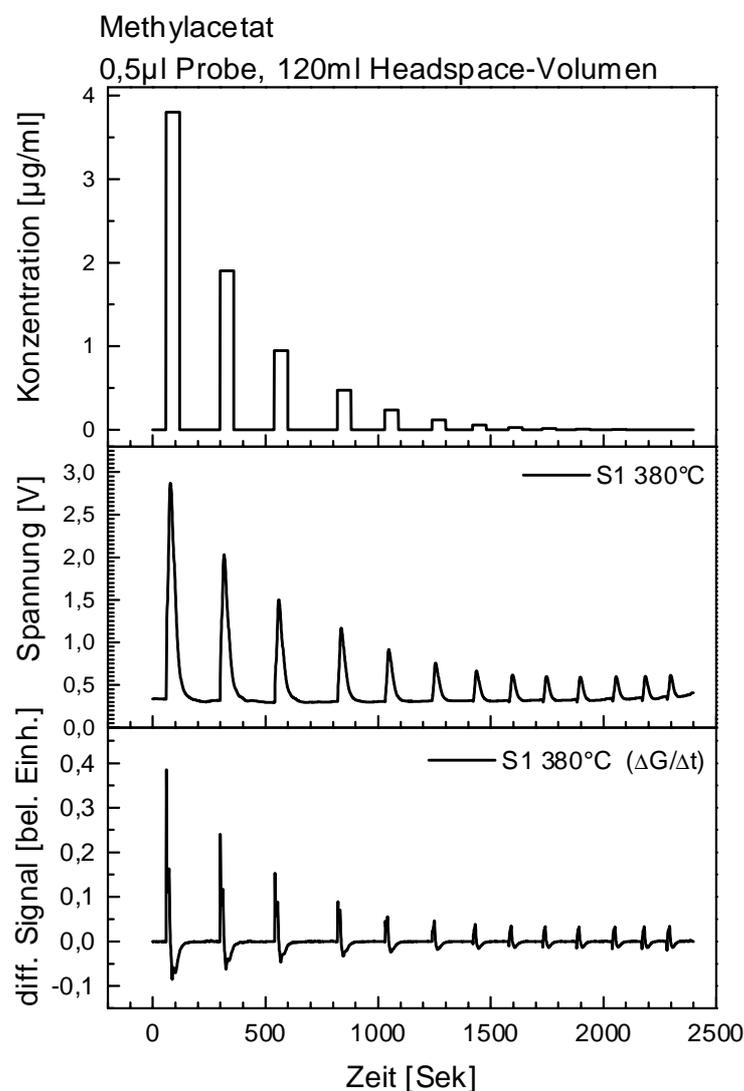


Abbildung 50 : Untersuchungen mit statischer Headspaceverdünnung zu Methylacetat mit Sensor S1 (UST2000), 5V Heizspannung (380°C). Angebot von 0,5 µl Methylacetat in der 120 ml Probenflasche. Betrieb des Olfaktometers bei 1bar Überdruck. Oben: Eingestellte Konzentrationsstufen (60 Sekunden Dauer) des Olfaktometers. Mitte: Sensorsignal des Sensors S1 als Ausgangsspannung des Meßverstärkers (proportional zum Leitwert der sensitiven Fläche). Unten: Zeitlich differenziertes Signal des Sensors.

Man beginnt mit 0,5µl injizierter Substanzmenge im zunächst leeren, druckfest versiegelten Probenglas. Das 120ml fassende Probenglas wird danach mit N₂ auf 1bar Überdruck gebracht, d.h. bei ca. 1bar Umgebungsdruck auf einen Gesamtdruck von etwa 2bar. Wie in Abbildung 50 zu sehen entspricht dies in etwa einer Ausgangskonzentration von 4µg/ml an Methylacetat. Die Konzentration an Methylacetat wird nun in jedem Verdünnungsschritt halbiert. Die eingestellte Konzentration bleibt bei jedem Extraktionsschritt für ungefähr 60 Sekunden auf einen konstanten Wert und fällt dann auf Null ab. Während der Extraktion beobachtet man zwar einen abnehmenden Gasfluß durch das Sensorgehäuse, die zuvor eingestellte Gleichgewichtskonzentration des angebotenen Analyten im Trägergas aber bleibt konstant. Wie im mittleren Teil der Abbildung zu sehen ist, erreichen die Sensoren innerhalb dieser Zeit noch keinen Endwert des Signals, d.h. die T₉₀-Zeit des verwendeten Sensors S1 ist signifikant länger als 60 Sekunden. Die Signalwerte nach dieser Zeit zeigen eine exponentielle Abnahme über die Verdünnungsreihe hinweg. Auch das im unteren Teil der Abbildung dargestellte zeitlich differenzierte Signal zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf mit exponentieller Abnahme der Maxima in den einzelnen Verdünnungsstufen.

Nachweisempfindlichkeit der Sensoren:

Aus vorstehender Abbildung läßt sich nun die minimale Stoffmenge feststellen, die von den Sensoren noch detektiert wird. Vorversuche zeigten, daß bedingt durch den Meßaufbau, bei der Expansion des Stickstoff/Gasgemisches aus der Probenflasche ein abrupter Flußwechsel auftritt. Die Sensoren arbeiten zunächst ohne Gasfluß durch das Sensorgehäuse, der sich dann bei jedem Öffnen des Ventils am Olfaktometer jedoch schlagartig aufbaut. Dies führt zu einer Änderung des Sensorsignals auch ohne Angebot von Lösungsmitteln und ist deshalb als Nullsignal von den anderen Signal abzuziehen. Am Beispiel des Methylacetats läßt sich erkennen, daß nach der sechsten Verdünnung (erstes Extraktion aus dem Probenglas wird nicht mitgezählt und als Konzentration k_0 definiert) keine weitere Änderung des Sensorsignals mehr auftritt. Hier ist das Nullsignal für Methylacetat erreicht.

Unter der Annahme, daß nach genügend langer Gleichgewichtszeit die gesamte in den Glaskolben injizierte Substanzmenge verdampft und sowohl das Trägergas N₂ als auch alle anderen Analyten als ideale Gase betrachtet werden können, gelten die folgenden Beziehungen.

a) Teilchenzahl N_V an N_2 -Molekülen im Probenvolumen V :

Mit $p_V = 2000$ hPa, $T = 293$ K, $V = 1,2 \cdot 10^{-4}$ m³ und

Boltzmann-Konstante $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K gilt:

$$N_V = \frac{p_V \cdot V}{k \cdot T} = 5,94 \cdot 10^{21} \text{ Teilchen}$$

b) Teilchenzahl N_X der Probe im Probenvolumen V :

Mit $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Teilchenzahl pro mol), $V_X = 0,5 \mu\text{l} = 5 \cdot 10^{-10}$ m³

(injiziertes Substanzvolumen) sowie den spezifischen Kenngrößen Molmasse $m_{X\text{mol}} =$

0,074 kg/mol und Dichte $\rho_X = 0,93 \cdot 10^3$ kg/m³ ergibt sich für Methylacetat:

$$N_X = N_A \cdot \frac{V_X \cdot \rho_X}{m_{X\text{mol}}} = 3,78 \cdot 10^{18} \text{ Teilchen}$$

c) Ausgangskonzentration k_0 für Methylacetat:

Für die Ausgangskonzentration werden die Teilchenzahlen in Verhältnis gesetzt und in ppm umgerechnet:

$$k_0 = \frac{N_X}{N_V} \cdot 10^6 = 637 \text{ ppm}$$

d) Nachweisgrenze k_S für Methylacetat:

Nach den beobachteten sechs Verdünnungsstufen gilt mit $S = 6$ für die

Nachweisgrenze k_S :

$$k_S = \frac{k_0}{2^S}, \text{ hier mit } S = 6: k_6 = 10 \text{ ppm}$$

Analog lassen sich für alle anderen Verbindungen die Nachweisgrenzen ermitteln. Zusammenfassend lassen sich Nachweisgrenzen im Bereich von ca. 5 ppm bis zu ca. 20 ppm feststellen. Diese hängen stark von der verwendeten Sensortemperatur ab. Bei niedrigerer Temperatur zeigen die Sensoren deutlich höhere Nachweisgrenzen, was mit der fehlenden thermischen Aktivierungsenergie für die Reaktion auf der Sensoroberfläche zu erklären ist.

Kalibrationsgeraden:

Trägt man die max. rel. Leitwertänderung $\Delta G/G_0$ nach 60 Sekunden konstanten Gasangebots bei jeder Verdünnungsstufe gegen die Quadratwurzel aus der Konzentration k auf, so erkennt man einen linearen Zusammenhang.

Diese Proportionalität läßt sich mit f als Proportionalitätsfaktor schreiben zu

$$\frac{\Delta G}{G_0} = f * \sqrt{k}$$

Für Methylacetat ergibt sich durch lineare Regression für den Faktor f ein Wert von $f = 3,75$.

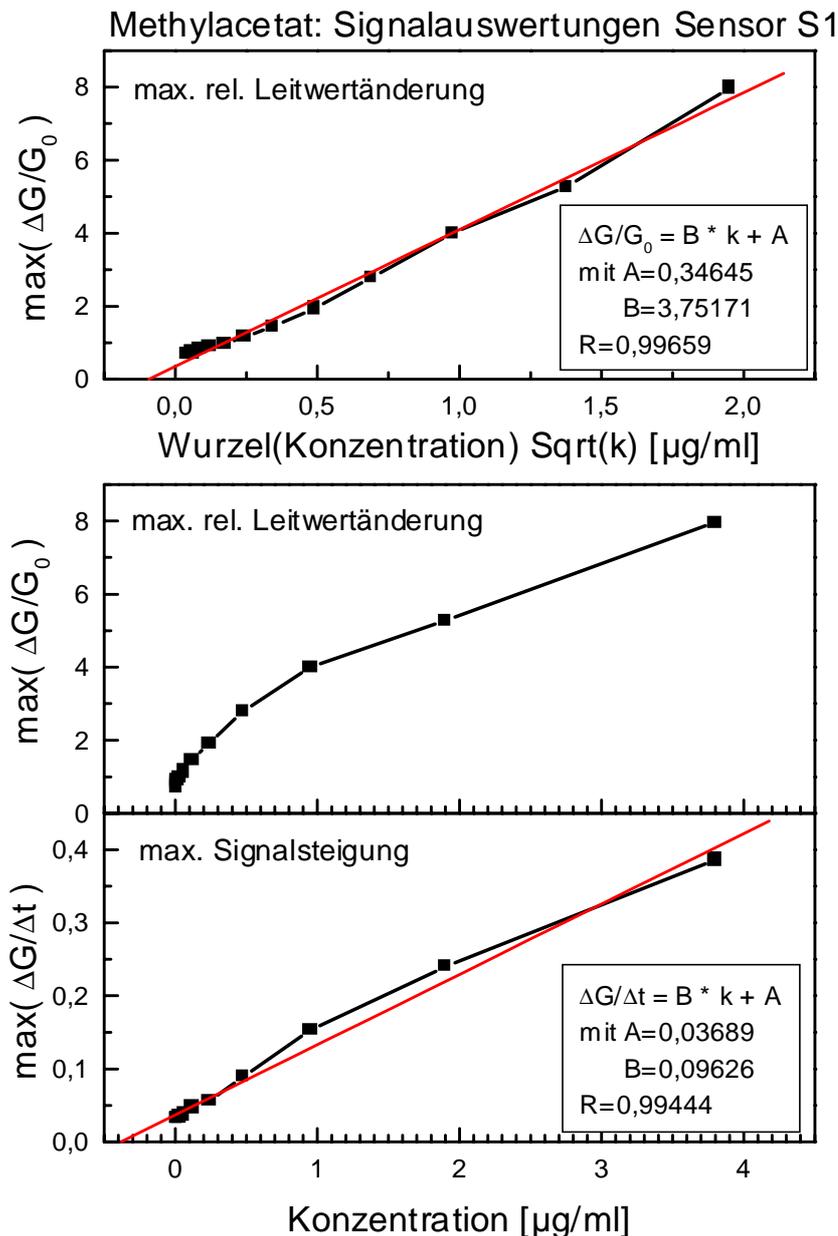


Abbildung 51 : Signalauswertungen zur Messung mit statischer Headspaceverdünnung für Methylacetat an Sensor S1 (UST2000), 5V Heizspannung (380°C). Oben: Aufgetragen ist die maximale rel. Leitwertänderung gegen die Wurzel aus der Konzentration. Die Ergebnisse der lineare Regression sind dem Schaubild zu entnehmen. Mitte: Hier ist die maximale rel. Leitwertänderung linear gegen die Konzentration aufgetragen. Es läßt sich ein wurzelförmiger Verlauf erkennen. Unten: Auftragung des zeitlich differenzierten Signals gegen die Konzentration. Die Ergebnisse der lineare Regression sind auch hier dem Schaubild zu entnehmen.

Analog lässt sich das zeitlich differenzierte Signal der Leitfähigkeit dG/dt darstellen und man erhält für den Zusammenhang mit der Konzentration folgenden Ausdruck:

$$\max\left(\frac{dG}{dt}\right) = f * k$$

Aus dieser Relation lässt sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen Konzentration und der maximalen Signalsteigung innerhalb der 60 Sekunden Gasangebot erkennen (die maximale Signalsteigung wird dabei jeweils innerhalb der ersten Sekunden nach dem Gasangebot erreicht und ist somit auch als anfängliche Signalsteigung zu bezeichnen).

Führt man nach dem gleichen Verfahren die Messung mit anderen Lösungsmitteln L2-L12 durch und bestimmt jeweils die relative Leitwertänderung der Sensoren nach 60 Sekunden Gasangebot in Abhängigkeit von der Konzentration, so erhält man die in Abbildung 52 gezeigte Darstellung.

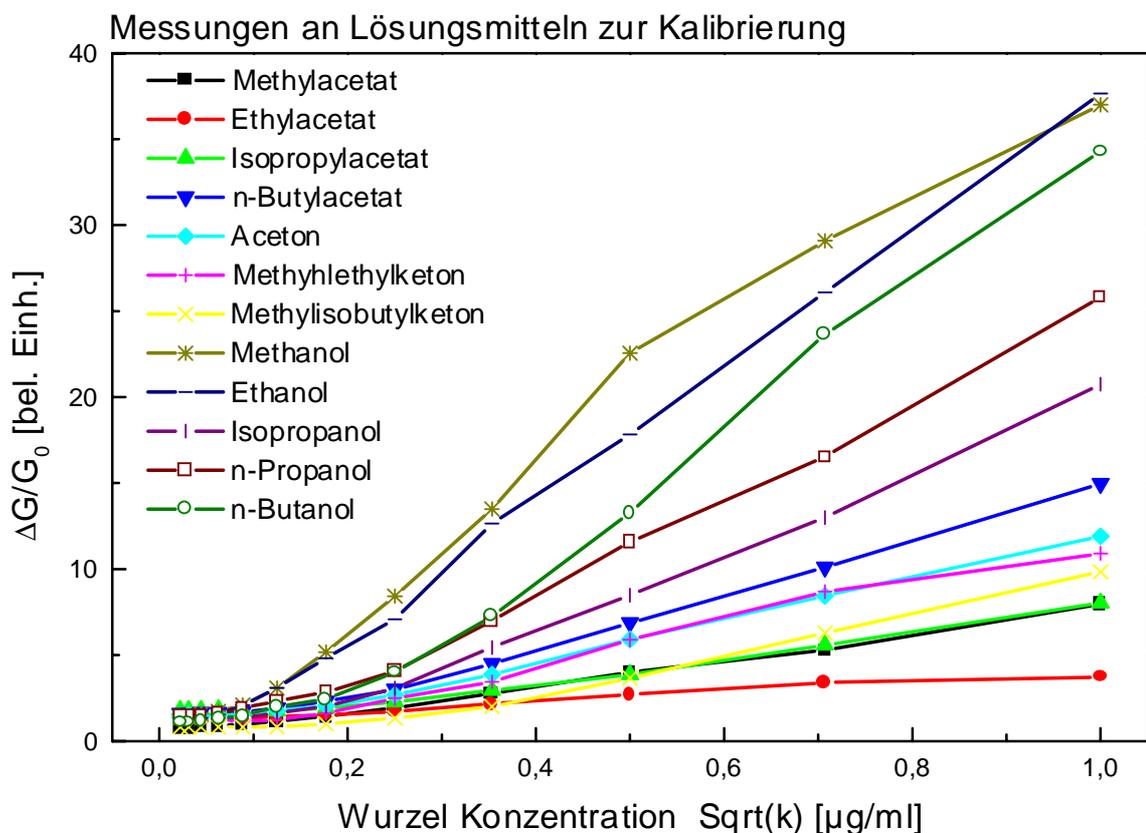


Abbildung 52 : Relative Leitwertänderung verschiedener Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen mit Sensor S1 (UST2000) bei 5V Heizspannung (380°C).

Analog zu Abbildung 51 oben werden nun die Signalverläufe mit einer linearen Regressionsgerade genähert und daraus die jeweiligen Parameter für die Geradengleichung bestimmt. Dabei werden nur Werte bis zur 7. Verdünnungsstufe betrachtet, da bei geringerer Konzentration die Linearität des Verlaufes nicht mehr gegeben ist.

Für die Kalibrierungsgleichung gilt

$$\frac{\Delta G}{G_0} = f * \sqrt{k} + b ,$$

womit sich die Steigung f und der Achsenabschnitt b für die verschiedenen Lösungsmittel zu den in Tabelle 26 aufgelisteten Werten ergeben.

Verbindung	Steigung f	Achsenabschnitt b
Methanol	40,29	-0,94
Ethanol	39,85	-2,12
n-Butanol	38,72	-4,8
n-Propanol	27,29	-2,11
Isopropanol	22,07	-2,04
n-Butylacetat	15,17	-0,51
Aceton	11,94	-0,07
Methyllethylketon	11,72	-0,31
Methylisobutylketon	10,56	-1,13
Methylacetat	7,73	0,07
Isopropylacetat	7,24	0,55
Ethylacetat	2,85	1,12

Tabelle 26: Parameter der Rekalibrierungsgeraden.

Aus der Tabelle ist deutlich zu erkennen, daß sich für die Kalibrierungsgeraden der verschiedenen Lösungsmittel charakteristische Steigungswerte f ergeben. Mit Hilfe dieser Werte ist es möglich, nach erfolgter Kalibrierung aus einem gegebenen Sensorsignal die Konzentration des Gasangebotes zu bestimmen.

Ändert sich das Systemverhalten durch Alterung der Sensoren oder durch sonstige Einflüsse wie Schadgase auf den Sensoren, so ändert sich die Steigung der Kalibrierungsgeraden und

das System kann keine korrekten Konzentrationen mehr errechnen. Durch Rekalibrierung kann das System neu angepaßt werden und erneut eine korrekte Konzentrationsbestimmung erfolgen.

Ordnet man die in der Tabelle 26 aufgelisteten Steigungen nach ihrer Größe, so läßt sich erkennen, daß die Alkohole zu der größten Steigung in der Kalibrierungsgeraden führen. Danach folgen bis auf die Ausnahme von n-Butylacetat die Ketone und erst danach die Acetate. Dies läßt auf die von der funktionellen Gruppe abhängige unterschiedlich Reaktivität der angebotenen Gase zurückführen.

Die Verschiebung im Achsenabschnitt wird durch eine Leitwertänderung des Sensors, bedingt durch die Flußänderung beim Öffnen des Ventils am Olfaktometer, hervorgerufen. Diese Verschiebung wird als konstanter Summand b , unabhängig von der Verdünnungsstufe, dem Sensorsignal hinzugerechnet.

Das oben beschriebene Verfahren ist für beliebige Sensoren und beliebige Verbindungen, insbesondere die für die spezifische Anwendung der Kaffeeröstung ermittelten Leitsubstanzen, anwendbar. Es stellt somit eine systemunabhängige, reproduzierbare Methode zur Kalibrierung von Sensorsystemen dar.

5 Diskussion

5.1 Eigenschaften der Sensorelemente

5.1.1 Sensoren im Headspace-GC/SOMMSA-System

Bei den Messungen am Kaffeearoma werden halbleitende Gassensoren verschiedenen Typs neben einem Standard-FID als Detektoren eines Gaschromatographen mit optionaler Headspace-Probenaufnahme benutzt. Einen vergleichbaren Aufbau findet man in [HIV95] bzw. [MIE95] aus der gleichen Arbeitsgruppe. In dieser Arbeit wird ein mit SnO₂-Sensor und FID ausgerüsteter Gaschromatograph mit on-column Probenaufnahme zur Untersuchung von Stoffgemischen verwendet. Eine Gegenüberstellung wesentlicher Parameter in den Untersuchungen von Hivert et al. und den hier verwendeten findet sich in der folgenden Tabelle.

Parameter	Arbeit [HIV95]	vorliegende Arbeit
Probenaufnahme	on-column	on-column und Headspace
Proben	Hexanal, 2-Heptanon, Phenyl-2-Ethanol, Limonen, Benzaldehyd	flüchtige Verbindungen im Kaffeearoma
Lösungsmittel	Dichlormethan	Kaffeearoma: kein Lösungsmittel Standards: Diethylether
Konzentrationen	0,1 µg/ml für alle Verbindungen	0,01-0,4 µg/ml für die Leitverbindungen
Sensoren	SnO ₂ -Sensor	verschiedene Halbleitersensoren
Meßverfahren	Messung mit Spannungsteiler	Messung mit Konstantspannung
Temperatur der Sensoroberfläche	konstant 400°C	verschiedene im Bereich zwischen 130°C und 450°C

Tabelle 27: Gegenüberstellung wichtiger methodischer Parameter aus [HIV95] und denen aus der vorliegenden Arbeit.

Wie der Übersicht zu entnehmen ist, wird der in [HIV95] vorgestellte Ansatz in der vorliegenden Arbeit um eine Technik zur Headspaceprobenaufnahme und um die Möglichkeit des Mehrsensorbetriebs erweitert. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit einer einfach handzuhabenden Aufgabetechnik für direkt aus der Anwendungsumgebung entnommenen

Proben ohne den Einsatz von Lösungsmitteln. Dies vermeidet Überlagerungseffekte mit diesen Verbindungen, die ebenfalls bei geringen Retentionszeiten auftreten, da die MOS Sensoren die Lösungsmittel meist mit hoher Empfindlichkeit detektieren. Bei den verwendeten Proben werden in [HIV95] keine temperaturabhängigen Effekte im Detektionsverhalten des eingesetzten SnO₂ Sensors beobachtet und deshalb bei konstanter Temperatur von 400°C gearbeitet. Bei der Untersuchung an Kaffeearomen werden allerdings deutliche Unterschiede bezüglich Selektivität und Empfindlichkeit der Sensoren beobachtet und es wird deshalb eine Variation über einen größeren Temperaturbereich vorgenommen.

Hauptaugenmerk bei der in [HIV95] verwendeten Methode liegt auf einem schnellen Verfahren zur reproduzierbaren Messung an verschiedenen chemischen Verbindungen zur Gewinnung von Kalibrationsdaten der Sensoren, die über Integration des FID-Signals mit genau zu vermessenden Konzentrationen korreliert werden können. Dabei wird das chromatographische Verfahren nicht zur Trennung komplexer Gemische verwendet, vielmehr sieht der Autor die fehlende Möglichkeit zur Herstellung binärer Gemische als Handicap seiner Methode. Auch bei der Untersuchung an Kaffeearomen werden diese Kalibrationsdaten benötigt, um das Verhalten der Sensoren für die Anwendungskonzentration zu charakterisieren. In erster Linie wird hierbei das Verfahren aber zur Qualifizierung von selektiven Gassensoren und zum Auffinden von sensorkongruenten Rekalibrationsstandards benutzt.

In dem vorgestellten Ansatz von Hivert et al. kann zunächst nur mit Reinsubstanzen gearbeitet werden, die zusammen mit einem Lösungsmittel in den GC injiziert werden. Diese Beschränkung wird bei der Headspace-GC/SOMMSA-Methode durch die Möglichkeit einer direkten Probennahme im Gasraum des zu untersuchenden Analyten aufgehoben. Dadurch ergibt sich der Vorteil, daß die Messungen ohne störende Lösungsmittel durchgeführt werden können. Weiterhin muß zu Beginn der Analyse die genaue Zusammensetzung des Gasraumes nicht bekannt sein.

Typische Halbwertsbreiten der Signale bei den Messungen von Hivert liegen in der Größenordnung von ca. 60 Sekunden für den verwendeten SnO₂-Sensor bei ca. 400°C Betriebstemperatur. Dies steht in Übereinstimmung mit den hier beobachteten Halbwertsbreiten zwischen 40s bei ca. 400°C und 55s bei ca. 200°C Sensortemperatur. In [HIV95] werden ebenfalls Messungen zur Reproduzierbarkeit durchgeführt, die eine hohe Wiedergabetreue des Verfahrens bestätigen. Dies steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den hier ausgeführten Messungen.

Die beobachtete Nachweisempfindlichkeit der Sensoren von einigen ppm in der Gasphase des Sensorgehäuses steht in Übereinstimmung mit Messungen in [MIE95]. Auch dort wird auf die Notwendigkeit eines sehr kleinen Innenraumvolumens im Sensorgehäuse hingewiesen, das wesentlich zu einer Verdünnung (hier ca. Faktor 10) der angebotenen Konzentration gegenüber der Ausgangskonzentration in Lösung oder im Headspace führt. Mielle et al. geben Ausgangskonzentrationen von 100 ppm an, wobei in der Gasphase nur noch einige ppm am Sensor zu sehen sind. Sie wählen aus diesem Grund einen leicht modifizierten Aufbau, der einen Multi-Split im GC zur Teilung der Trennsäule auf viele kleine Sensorgehäuse benutzt.

Im Folgenden sollen die bei der Verwendung von chemischen Sensoren als zusätzliche Detektoren am Gaschromatograph auftretenden Bedingungen näher besprochen werden, woraus ein Anforderungsprofil an die Sensorelemente abgeleitet werden soll.

◆ **Trockenes Helium als Trägergas**

Da sämtliche Betriebsgase für den GC keine relative Feuchte aufweisen, um Schädigungen der Säulenbeschichtung zu vermeiden, müssen auch die Sensoren ebenfalls in dieser Umgebung betrieben werden. Dies hat zunächst den Vorteil, daß keine feuchtebedingten Signaländerungen betrachtet werden müssen. Andererseits stellt dies jedoch kein Abbild der realen Umgebung dar, so daß beim Übergang in die Anwendungsumgebung mit der Feuchte ein neuer wesentlicher Einflußfaktor auftritt. Weiterhin wird oftmals Helium als Trägergas durch die Trennsäule verwendet. Dies führt zu einer sauerstofffreien oder zumindest äußerst sauerstoffarmen Umgebung im Sensorgehäuse. Bedingt durch den fehlenden Sauerstoff-Partialdruck in der Umgebung kann ein Ersetzen des verbrauchten Gittersauerstoffs durch die Umgebungsluft nicht erfolgen. Dies kann bei längerem Betrieb zu einem Signaldrift durch fehlenden Gittersauerstoff oder zu einer veränderten Reaktionskinetik auf der Sensoroberfläche führen. Aus diesem Grund ist es notwendig, entweder eine Diffusionsöffnung für Umgebungsluft im Sensorgehäuse vorzusehen oder mit einem zusätzlichen Spülgasfluß Sauerstoff in das Sensorgehäuse zu leiten.

Die alternative Verwendung von Wasserstoff als Trägergas ist im Zusammenhang mit den verwendeten Halbleitersensoren nicht möglich, da diese Sensoren z.T. hohe Empfindlichkeiten bzgl. H_2 aufweisen [MIE95].

◆ **Schnelle Folge verschiedener eluierter Substanzen**

Um mit systemtypischen Betriebsbedingungen eines Gaschromatographen arbeiten zu können, d.h. mindestens 10-20 verschiedene eluierte Substanzen innerhalb eines

Temperaturprogramms von ca. 30 Minuten, müssen die Sensoren eine ausreichende Ansprechgeschwindigkeit und eine geringe Halbwertsbreite des Signals aufweisen. In [MIE95] wird die Antwortzeit von Halbleitersensoren als kompatibel zur Verwendung mit Gaschromatographen bezeichnet. Dort werden bis zu sechs Verbindungen in einem 20 Minuten andauernden Trennvorgang angeboten. Die Sensoren müssen sich in dieser Anforderung mit handelsüblichen Sensoren wie FID und WLD messen lassen. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.1 zeigen am Beispiel von zwei Verbindungen, daß die Sensoren in der Ansprechgeschwindigkeit in einem vergleichbaren Bereich wie der FID liegen, jedoch in der Betrachtung der Peakbreite etwa Faktor 10 schlechter sind.

◆ **Kein Dauermeßbetrieb**

Die Sensoren werden bei den Messungen zur Qualifizierung im Gaschromatographen nicht zu Dauermessungen herangezogen. Dies bedeutet, daß die mittleren Zeiten für gaschromatographische Untersuchungen im Bereich einer Stunde liegen und in dieser Zeit die Drifteffekte keine große Rolle spielen. D.h. es treten keine Anforderungen an die Langzeitstabilität des Nullpunktes auf, da dieser durch mathematische Methoden zu Beginn eines jeden GC-Laufes zurückgesetzt werden kann. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen in [MIE95]. Allerdings wird beim Betrieb als Dauerdetektor in einem GC die Forderung nach Langzeitstabilität der Empfindlichkeit entstehen.

◆ **Keine Störgase**

Der Gaschromatograph stellt durch sein abgeschlossenes System und seine Zerlegung eines komplexen Analyten in seine Bestandteile eine äußerst definierte Umgebung dar, in der jeweils nur eine Verbindung bei ausreichender Trennung den Sensoren angeboten wird. Aus diesem Grund treten bei einer Sensorkammer mit hinreichend kleinem Innenvolumen nur selten oder gar keine Interferenzeffekte verschiedener Verbindungen auf dem Sensor auf. Lange Antwortzeiten und eine langsame Desorption von der Sensoroberfläche bei geringen Arbeitstemperaturen können jedoch zur Überlagerung von Peaks führen. Dem kann durch ein zusätzliches Beschleunigungsgas am separaten Eingang des Sensorgehäuses und durch Verringerung der Temperaturrampe des GC-Ofens entgegengewirkt werden.

◆ **Geringe Konzentrationen der Verbindungen**

Häufig treten in der Aromanalytik nur sehr geringe Konzentrationen der Verbindungen auf. Aus diesem Grund müssen die Sensoren eine hinreichend große Empfindlichkeit in Form eines ausreichend großen Signal/Rausch-Verhältnis besitzen, um auch kleinere

Konzentrationen noch vom Systemrauschen trennen zu können. Der Vergleich aus Kapitel 4.1 zeigt, daß die Sensoren bei den betrachteten Verbindungen vergleichbare oder gar bessere Signal/Rausch-Verhältnisse aufweisen als der FID.

Zusammenfassend läßt sich die Verwendung von Gassensoren in Kombination mit einem Gaschromatographen in drei verschiedene Applikationen einteilen:

- a) Schnelle und reproduzierbare Methode zur Gewinnung von Kalibrationsdaten für Gassensoren [HIV95], [MIE95]
- b) Qualifizierung von Gassensoren zur spezifischen Detektion von charakterisierenden Verbindungen und Erstellung von sensorkongruenten Kalibrationsstandards (SOMMSA mit Headspace-Probenaufgabe)
- c) Einsatz von Gassensoren als Ergänzung zu vorhandenen Standarddetektoren (FID, WLD) am Gaschromatographen

5.1.2 Sensoren in Anwendungsumgebung

Beim Übergang vom Laborsystem Headspace-GC/SOMMSA in eine reale Anwendungsumgebung ändert sich das Anforderungsprofil an die Sensoren. Dabei kommen neue Anforderungen hinzu, auf der anderen Seite müssen aber die spezifischen Anforderungen durch den GC nicht mehr betrachtet werden.

◆ Störung durch Umgebungsschwankungen der Temperatur und Feuchte

Im Gegensatz zum abgeschlossenen System des GC, treten in realen Bedingungen häufig Schwankungen in der Temperatur und der Feuchte auf. Dabei können Temperatureffekte bei MOS Sensoren häufig durch eine entsprechende Regelschaltung zur Einstellung der Betriebstemperatur kompensiert werden. Bei anderen Arten von Sensoren wie z.B. den SAW oder BAW Sensoren ist eine Temperierung der Meßumgebung bzw. aufwendigeren Maßnahmen zur Temperaturkompensation unerlässlich und führt somit zu erhöhtem Aufwand.

Die wechselnde Feuchte führt bei vielen Sensoren zu einer Überlagerung des eigentlichen Meßsignals durch eine Signaländerung, die durch die Umgebungsfeuchte verursacht wird. Eine Kompensation des Feuchteinflusses kann entweder durch Feuchtestabilisierung der Umgebung (z.B. Messung in einer Klimakammer) oder durch explizite Messung der Feuchte und anschließender algorithmischer Korrektur des eigentlichen Sensorsignals erreicht werden.

◆ Interferenzeffekte verschiedener Gase

Während im SOMMSA-System komplexe und interferierende Gasgemische durch den GC aufgetrennt und sequentiell den Sensoren zugeführt werden, kann es nun zu einer Interferenz bei gleichzeitig auftretenden Gasen kommen. Dies läßt sich in beschränktem Maße durch physikalische Filtermöglichkeiten (z.B. Membranfilter mit definierten Porengrößen, die Moleküle nach Größe selektieren) oder durch intelligente Auswertalgorithmen (z.B. neuronale Netze, SOM), wie sie in elektronischen Nasen benutzt werden, kompensieren. Letztlich weisen alle diese Möglichkeiten Schwächen in Bezug auf Verfügbarkeit, Reproduzierbarkeit, Stabilität und Robustheit auf. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung selektiver Sensoren für eine spezifische Problemstellung, die mit großer Sicherheit wesentliche Prozeßparameter erfassen und zuvor schon auf alle anderen auftretenden Interferenzen getestet sind. Diese Möglichkeit wird in dieser Arbeit verwendet und ein zugehöriges Verfahren zur Auswahl solcher Sensoren vorgestellt.

◆ Dauerbetrieb

Bei der realen Anwendung werden die Sensorsysteme häufig zur Prozeßkontrolle oder zur Qualitätskontrolle verschiedener Endprodukte eingesetzt. Dabei sind die Betriebszeiten der Sensoren meist im Bereich einiger Monate oder gar Jahre. Aus diesem Grund entstehen Mindestanforderungen an eine stabile Laufzeit der Sensoren, die sich hauptsächlich in einer über einen längeren Zeitraum vergleichbar hohen Empfindlichkeit und einem geringen Signaldrift äußern.

◆ Robustheit

Die in der realen Umgebung nicht annähernd so definierten Bedingungen wie im GC führen zu erhöhten Robustheitsansprüchen an die Sensoren. Unter realen Einsatzbedingungen sind verschiedene Störeinflüsse zu beachten, die z.B. durch hohe Konzentrationen von Lösungsmitteln in verwendeten Reinigungsmitteln, hohe Umgebungstemperaturen wie z.B. bei der Kaffeeröstung oder gar mechanische Einflüsse hervorgerufen werden können. Das System muß gegen diese Einflüsse robust ausgelegt werden, was häufig zu Aufwendungen im Systemaufbau führt.

◆ Diagnose und Kalibrierung

Für den Dauerbetrieb ist eine Erkennung von Fehlerzuständen des Systems und einer damit verbundenen Wartung oder Rekalibrierung notwendig. Dazu müssen Kriterien gefunden werden, mit denen das System selbständig die durchzuführenden Arbeiten erkennt und dem Benutzer mitteilt. Insbesondere die Rekalibrierung erfordert ein

reproduzierbares und leicht handzuhabendes Verfahren mit definierten Rekalibrationsstandards.

5.1.3 Empfindlichkeitsvergleich von Gassensoren und menschlicher Nase

Die Messungen mit verschiedenen Lösungsmitteln, deren Geruchsschwellen bekannt sind, ermöglichen einen Vergleich der Empfindlichkeiten von Gassensoren und menschlicher Nase. In Tabelle 28 sind die relativen Leitwertänderungen der Sensoren bei verschiedenen Verdünnungsstufen der Lösungsmittel aufgetragen. Mit Ausnahme von Ethanol, Methanol und Methylacetat werden alle Lösungsmittel bis zu etwa der fünften Verdünnungsstufe noch detektiert. Die beiden Alkohole können sogar gut bis zur sechsten Verdünnungsstufe noch registriert werden. Bei einem anfänglich injizierten Volumen von $X = 0,5\mu\text{l}$, bezogen auf das 120ml fassende Headspacevolumen, ergeben sich die Detektionsschwellen DS der Sensoren bei bekannter Dichte ρ bei N Verdünnungsstufen nach folgender Vorschrift:

$$DS = \frac{X \cdot \rho}{2^N}$$

Analyt	nachweisbare Verdünnungsstufe	Dichte [g/cm ³]	Detektions-schwelle [mg/m ³]	Geruchs-schwelle [mg/m ³]	Quotient Nase / Sensor
Methylacetat	6	0,93	60,5	579	9,6
Ethylacetat	5	0,9	117,2	141	1,2
Isopropylacetat	5	0,87	113,3	68	0,6
n-Butylacetat	5	0,88	114,6	0,5	0,0
Methanol	6	0,79	51,4	1975	38,4
Ethanol	6	0,79	51,4	988	19,2
Isopropanol	5	0,78	101,6	491	4,8
n-Propanol	5	0,8	104,2	16	0,2
n-Butanol	5	0,81	105,5	0,5	0,0
Aceton	5	0,79	102,9	242	2,4
Methylethylketon	5	0,8	104,2	126	1,2
Methylisobutylketon	5	0,8	104,2	2	0,0

Tabelle 28: Vergleich von Detektions- und Geruchsschwellen [SCHAR90].

Die resultierenden Werte sind in Tabelle 28 zusammengefaßt, wobei der Quotient aus Geruchsschwelle (Nase) und Detektionsschwelle (Sensor) bei Werten größer als 1,0 für eine höhere Empfindlichkeit des Sensors im Vergleich zur menschlichen Nase gegenüber der nachzuweisenden Verbindung steht. Einige der Verbindungen können die Sensoren weit über die Geruchsschwelle hinaus detektieren. Insbesondere bei den kurzkettigen Alkoholen Ethanol (Faktor 19) und Methanol (Faktor 38) weisen die Sensoren eine wesentlich höhere Empfindlichkeit als die menschliche Nase auf. Bei den längerkettigen Alkoholen, Acetaten und auch Ketonen weist die menschliche Nase jedoch eine wesentlich geringere Geruchsschwelle auf als mit den Sensoren erzielbar ist. Die gemessenen Detektionsschwellen entsprechen nachgewiesenen Konzentrationen im Bereich zwischen 5 und 20 ppm.

In [SCHIEB95] finden sich Beispiele zu Geruchsschwellen ausgewählter Aromastoffe in Luft und in Öl (vgl. Tabelle 29). Auffällig ist dabei die starke Abhängigkeit der Geruchsschwellen von der Trägermatrix des Aromas. So weist beispielsweise der Aromastoff HDF eine um den Faktor 50.000 niedrigere Geruchsschwelle in Luft als in Öl auf.

Aromastoff	Geruchsschwelle in Luft [ng/l]	Geruchsschwelle in Öl [µg/l]	Verhältnis Öl/Luft $\times 10^3$
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HDF)	1	50	50
2-Acetyl-1-pyrrolin	0,02	0,1	5
3-Methylbutanal	3	5,4	1,8
Methional	0,15	0,2	1,3
2,3-Butandion	15	4,5	0,3

Tabelle 29: Geruchsschwellen ausgewählter Aromastoffe in Luft und Öl.

Die gelisteten Verbindungen sind wichtige Schlüsselverbindungen im Aroma von Weißbrot. Messungen mit Halbleitersensoren an Rekombinaten dieses Aromas finden sich in [BOC97b]. Mit Halbleitersensoren konnten diese Aromastoffe in den für Weißbrot typischen Konzentrationen im Bereich vom 10 bis 1000fachen der jeweiligen Geruchsschwelle nachgewiesen werden. Der Vergleich zeigt also die prinzipielle Eignung von chemischen Sensoren zur Detektion riechender flüchtiger Verbindungen bis in eine Größenordnung der menschlichen Geruchsschwelle hinein.

5.2 Entwicklung eines selektiven, kalibrierbaren Sensorsystems

Künstliche Bewertungssysteme auf der Basis von chemischen Sensoren finden Einsatz in der analytischen Chemie zur Kontrolle und Bewertung von Produktionsprozessen und Endprodukten. In [GAR94] werden diese Systeme folgendermaßen charakterisiert: „Eine elektronische Nase ist ein Instrument, welches eine Anordnung von elektronischen (Gas-) Sensoren mit einer begrenzten Selektivität gekoppelt mit einer geeigneten Mustererkennung umfaßt und imstande ist, einfache und komplexe Gerüche zu identifizieren.“ In [MIE96] wird allerdings betont, daß diese Systeme nicht vergleichbar zur menschlichen Nase arbeiten, da sie nicht die gleichen Verbindungen wie die menschliche Nase detektieren und zu dem in ihrem Aufbau doch unterschiedlich sind. Aus diesem Grund wird der Begriff des „Aroma-Sensors“ anstelle der künstlichen Nase verwendet.

Als Vorbedingung für die Anwendbarkeit dieser Systeme in der Industrie ist dabei in jedem Fall ein hohes Maß an Zuverlässigkeit zu sehen. In [BRE95] wird diese Anforderung folgendermaßen charakterisiert: „Zuverlässigkeit chemischer Analysen und richtige Interpretation von Analyseergebnissen setzt die Rückführbarkeit auf nachvollziehbare Verfahren und stoffliche Realisierungen der gesuchten Analysenwerte voraus. Daraus erwächst die Aufgabe, Referenzverfahren zur Validierung von praxisrelevanten analytischen Verfahren zu entwickeln, adäquate Referenzmaterialien zu erzeugen und zu zertifizieren, mittels derer analytische Prozesse (von der Probennahme über die Bestimmung bis hin zur Auswertung) kalibriert werden können, ...“. Dies impliziert die nachvollziehbare Prüfung von elektronischen Nasen auf der Basis von definierten Kalibrationsstandards und Verfahren.

5.2.1 Nachweis von Kaffeearomastoffen mit Gassensoren

In Analogie zu den Primärfarben wird für den Geschmack von Kaffee in [FUK96] ein Sensor mit sieben Lipidmembranen auf PVC-Trägern zur Messung der fünf Primäraromen (säuerlich, salzig, bitter, süß, köstlich) vorgestellt. Für die Charakterisierung von Gerüchen kann nach Amoore [AMO67] jeder in der Natur vorkommende Geruch als eine Linearkombination einer begrenzten Anzahl von Gerüchen, den sogenannten Primärgerüchen, verstanden werden. Unter den Primärgerüchen versteht man dabei keine chemische Substanz sondern Substanzklassen, die bestimmte Geruchseigenschaften aufweisen. Dazu zählen **a.** stechend, beißend (Essig, Ameisensäure), **b.** faulig (verdorbene Eier, H₂S), **c.** ätherisch (Fleckputzmittel), **d.** campherartig (Mottenmittel), **e.** moschusartig (Engelswurz), **f.** minzig (Pfefferminze), **g.** blumig (Rosen). Das von Amoore vorgeschlagene Konzept scheint jedoch

nur schwierig umsetzbar, da die Anzahl verschiedenartig riechender Verbindungen sehr groß ist.

In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen zum komplexen Aroma des Kaffees, welches aus mehr als 800 flüchtigen Verbindungen besteht. Darunter finden sich einige Veröffentlichungen mit Anwendungen elektronischer Nasen zum Nachweis von flüchtigen Verbindungen im Kaffeearoma, die im Folgenden besprochen werden sollen.

In [LUC96] werden mit einem Sensorarray bestehend aus 6 MOS Sensoren die Aromen verschiedener Kaffeesorten (vier verschiedene Herkunftsländer) untersucht. Als Sensoren werden kommerzielle Sensorelemente mit verschiedenen Spezifitäten verwendet (Sensoren für polare, unpolare, fluorierte und aminhaltige Verbindungen). Die Proben werden dabei in einer temperierten Probenkammer von 120ml Volumen 5 Minuten bei 100°C aufkonzentriert und danach die flüchtigen Verbindungen mit einem Fluß von 200ml/min den Sensoren angeboten. Mit Hilfe von Hauptkomponentenanalysen werden die gewonnenen Signalmuster klassifiziert. Dabei gelingt es, die Kaffees aus den vier Herkunftsländern zu klassifizieren und nachfolgend wiederzuerkennen. Weiterhin wird das Signalmuster der Sensoren mit der Röstzeit des Kaffees korreliert. Dabei zeigt sich eine Zunahme der Signalintensität bei nahezu gleichbleibendem Signalmuster mit zunehmender Röstdauer. Zusätzlich wird ein Chromatogramm mit wichtigen flüchtigen Verbindungen im Kaffeearoma präsentiert. Dabei werden neun identifizierte Verbindungen benannt (**I.** 1-Methyl-pyrrol, **II.** Pyridine, **III.** 3-Hexen-2-on, **IV.** Methylpyrazin, **V.** Furfural, **VI.** Ethylpyrazin, **VII.** 5-Methylfurfural, **VIII.** Furfurylalkohol, **IX.** 1-(2-Furanylmethyl)-azol). Diese Messungen bestätigen die in dieser Arbeit ausgeführte Identifikation von Furfurylalkohol als eine der charakteristischen flüchtigen Verbindungen im Kaffeearoma. In Lucas et al. finden sich allerdings keine Angaben zur Trennsäule, der verwendeten Probe sowie zum Geruchsbeitrag der einzelnen Verbindungen zum Gesamtaroma. Außerdem korrelieren die Autoren die gefundenen Sensorsignale nicht mit den durch GC-Analyse gefundenen Verbindungen. Eine Auswahl qualifizierter Standards zur Reproduktionskontrolle ist aus diesem Grund nicht möglich.

Ein Sensorsystem, bestehend aus sechs MOS Sensoren mit SnO₂ und ZnO als sensitive Beschichtungen mit verschiedenen Selektivitäten (Hydrogensulfide, Ammoniak, aromatische Verbindungen, Kohlenwasserstoffen, Alkohole und „allgemeine Gerüche“), wird in [FUK97] verwendet. Untersuchungen werden an verschiedenen Kaffeesorten und verschiedenen Röstgraden durchgeführt. Vergleiche von Gesamtfläche der Signalmuster in einer Auftragung

als Hexagonplot mit der Gesamtfläche aller Peaks im Chromatogramm zugehöriger GC-Analysen zeigen dabei eine gute Korrelation auf, was darauf schließen läßt, daß die Sensoren eine große Vielzahl verschiedener Verbindungen detektieren. Weiterhin werden Messungen eines mit zusätzlichen Verbindungen modifizierten Aromas mit dem Originalaroma verglichen. Dabei ist das System durch Mustererkennung in der Lage, die beiden Proben zu unterscheiden. Die Autoren können dabei jedoch den eindeutigen Zusammenhang zwischen dem veränderten Muster und den zugesetzten Verbindungen nicht verifizieren.

Ein mittels Primärgerüchen kalibriertes BAW-Sensorsystem wird in [MEY97] diskutiert. Die Autoren verwenden dabei acht BAW Sensoren, die mittels „dip coating“ beschichtet werden, wobei ein BAW als Referenzsensor unbeschichtet bleibt. Folgende Beschichtungsmaterialien finden Verwendung: **1.** Dimethylsilikon (DMS), **2.** Phenyl-Methylsilikon (PMS), **3.** geruchsbindendes Protein (PRO), **4.** 2,2-Paracyclophan (PAR), **5.** 4-tert.-Buthyl-calix[4]aren (CAL), **6.** Abietinsäure (APT), **7.** Polyethylenglycol (PEG). Zur Erzeugung der verwendeten Primärgerüche nach Amoore werden die Verbindungen aus Tabelle 30 benutzt. Zunächst werden die einzelnen Primärgerüche vermessen und die erhaltenen Signalmuster zur Klassifizierung der Geruchsarten benutzt. Unter der Voraussetzung, daß alle in der Natur vorkommenden Gerüche als Linearkombination dieser Primärgerüche aufgefaßt werden können, werden danach Messungen an Kaffee, Orangensaft, Tomatensaft, Pfefferminzöl und Eau de Cologne durchgeführt. Eine mittels Hauptkomponentenanalyse durchgeführte Signalauswertung verhilft dem System zur Unterscheidung der angebotenen Proben. Die Autoren schließen daraus, „...“, daß das Konzept der Primärgerüche eine Validierung der Materialien der Sensorbeschichtung für die Geruchserkennung erlaubt. Ferner erlaubt die Kalibrierung mit Primärgeruchssubstanzen eine Quantifizierung der Geruchserkennung.“.

Chemische Verbindung	Geruchscharakterisierung
β-Ionon	blumig
Keton-Moschus	moschusartig
Menthol	minzig
Hexachloroethan	campherartig
Diethylether	etherisch
2-Isopropanol-3-Methoxypyrazin	paprikaartig

Tabelle 30 : Chemische Verbindungen zur Erzeugung von Primärgerüchen [MEY97].

Weitere Untersuchungen zum Kaffeearoma unter Anwendung elektronischer Nasen mit verschiedenen Algorithmen zur Mustererkennung finden sich z.B. in [SIN96]. Dort werden fuzzy-neuronale Auswertemethoden auf der Grundlage der Untersuchungen von [TAN92] an verschiedenen Kaffeesorten und verschiedenen Kaffeegetränken mit Metalloxidsensoren vorgestellt. Die Verwendung von leitfähigen Polymersensoren auf der Basis von Polypyrrol zur Untersuchung des Kaffeearomas wird in [PER92] besprochen. Bei allen Untersuchungen basiert die Auswertung auf vorherigem Training der Auswertungsalgorithmen anhand von Kaffeeproben. Es besteht jedoch keine genaue Kenntnis über den Zusammenhang flüchtiger Verbindungen im Kaffeearoma und den von den Sensoren nachgewiesenen Verbindungen. Typische Anwendungen sind dabei die Kontrolle von Rohbohnen und die Klassifizierung verschiedener Herkunftsländer der Kaffees.

Die hier vorgestellten Arbeiten zur chemosensorischen Beurteilung des Kaffeearomas verfolgen einen anderen Ansatz. Unter Verwendung der eingeführten Headspace-GC/SOMMSA-Methode wird die hochreproduzierbare Gaschromatographie mit chemischen Sensoren kombiniert. Die entstehende Möglichkeit der sequentiellen Zuführung einzelner Verbindungen aus dem komplexen Gemisch der vielen flüchtigen Verbindungen im Kaffeearoma ermöglicht ein schnelles und zuverlässiges Screening des Sensorverhaltens in Abhängigkeit von den angebotenen Verbindungen. Die ausgewählten Halbleitersensoren S6 (UST 7000) und S10 (WO_3) bei niedriger Betriebstemperatur dienen dabei zum Nachweis der beiden identifizierten Leitverbindungen Hydroxyaceton und Furfurylalkohol. Es kann gezeigt werden, daß diese Verbindungen während der Kaffeeröstung einem charakteristischen Verlauf folgen, der Rückschlüsse auf den Röstgrad der Kaffeebohnen erlaubt. Weiterhin stehen diese Verbindungen mit definierten Konzentrationen als Kalibrationsstandards zur Verfügung. Die gefundenen Konzentrationen im Headspace der Kaffeeproben von ca. 10 mg/l ermöglichen dabei eine gute Detektion der Verbindungen auch in realer Anwendungsumgebung, wie ein Vergleich zu den Messungen mit dem Olfaktometer mit Konzentrationen in der gleichen Größenordnung belegt.

Damit lassen sich drei verschiedene Ansätze zur Untersuchung des Kaffeearomas klassifizieren:

Ansatz 1:

- ◆ keine Kenntnis über Wechselwirkung der flüchtigen Verbindungen mit den Sensoren
- ◆ Mustererkennung zur Klassifizierung
- ◆ Kalibrierung mit realen Kaffeeproben

Ansatz 2:

- ◆ keine Kenntnis über Wechselwirkung der flüchtigen Verbindungen mit den Sensoren
- ◆ Mustererkennung zur Klassifizierung
- ◆ Kalibrierung mit Primärgeruchssubstanzen

Ansatz 3:

- ◆ Untersuchung der Wechselwirkung der flüchtigen Verbindungen mit den Sensoren
- ◆ Auswahl von Leitverbindungen, die Veränderungen des Aromas charakterisieren
- ◆ Auswahl selektiver Sensoren zur Detektion
- ◆ Kalibrierung mit sensoraktiven Leitsubstanzen

5.2.2 Prozeßcharakterisierung anhand von Leitsubstanzen

Die in Kapitel 2.4.4 dargestellten Ergebnisse von Grosch [GRO96] weisen ca. 800 Verbindungen in der flüchtigen Fraktion des Kaffees aus. Mit den beschriebenen Verfahren der Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse (AEDA) und dem Aromawertkonzept (OAV) sind unter den hunderten von flüchtigen Verbindungen die geruchsaktiven, zum Aroma des Kaffees beitragenden, identifiziert worden. Die wichtigsten Aromastoffe, die wesentlich das Aroma des Kaffeegetränks bestimmen, sind für die Sorten Arabica und Robusta mit ihren Geruchsschwellen und Aromawerten in Tabelle 31 zusammengestellt [GRO96].

Hat man die wichtigsten Aromastoffe identifiziert und in ihren Konzentrationen erfaßt, so ermöglicht die Herstellung von Rekombinaten eine Simulation des Kaffeearomas und den Vergleich verschiedener Sorten und Provenienzen [SEM96]. Da neben den Aromastoffen, die beim Rösten des Kaffees entstehen, auch größtenteils deren Vorläufer, sogenannte „aroma precursors“, in der grünen Kaffeebohne bekannt sind [MAR94], kann dies zu gezielten züchterischen Maßnahmen genutzt werden, um z.B. sehr ertragreiche Sorten im Aroma zu

korrigieren [GRO96]. Außerdem sind die Einflüsse der sogenannten Trägermatrix für das Aroma wichtig. In [SEM94] und [BLA92] werden deshalb die Unterschiede im Aroma zwischen gerösteten Kaffeepulvern und dem Kaffeegetränk mit wässriger Lösung als Trägermatrix untersucht. Dabei werden deutliche Veränderungen der Aromawerte vieler wichtiger Aromastoffe festgestellt. Wesentlich ist dabei eine Konzentrationsverschiebung der Aromastoffe, die durch unterschiedliche Löslichkeit der Aromastoffe hervorgerufen wird und somit einen Unterschied zwischen Kaffee und Kaffeegetränk hervorruft [GRO96].

AROMASTOFF	ARABICA		ROBUSTA	
	Geruchsschwelle	Aromawert	Geruchsschwelle	Aromawert
	[mg/kg]	OAV	[mg/kg]	OAV
2-Furfurylthiol	1,08	$1,1 \cdot 10^5$	1,73	$1,7 \cdot 10^5$
(E)- β -Damascenon	0,195	$9,8 \cdot 10^4$	0,205	$1 \cdot 10^5$
3-Mercapto-3-methylbutylformiat	0,13	$3,7 \cdot 10^4$	0,115	$3,3 \cdot 10^4$
3-Methyl-2-butenthiol	0,0082	$2,7 \cdot 10^4$	0,0083	$2,8 \cdot 10^4$
2-Isobutyl-3-methoxypyrazin	0,083	$1,7 \cdot 10^4$	0,012	$2,4 \cdot 10^4$
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3[2H]-furanon	109,0	$1,1 \cdot 10^4$	57,0	$5,7 \cdot 10^3$
Guajacol	4,2	$1,7 \cdot 10^3$	28,2	$1,1 \cdot 10^4$
4-Vinylguajacol	64,8	$3,2 \cdot 10^3$	177,7	$8,9 \cdot 10^3$
2,3-Butandion	50,8	$3,4 \cdot 10^3$	47,8	$3,2 \cdot 10^3$
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	0,33	$2,1 \cdot 10^3$	0,94	$5,9 \cdot 10^3$

Tabelle 31: Wichtige Aromastoffe in Kaffee [GRO96]. Die Aromawerte OAV (odor activity value) sind auf der Basis von Geruchsschwellen in Wasser bestimmt.

Zusätzlich zu den Sortenunterschieden hat der Herstellungsprozeß und die Lagerung der Ware großen Einfluß auf das Aroma des Endproduktes. Untersuchungen zu diesen Fragestellungen finden sich in [HOL92]. Die Abhängigkeit der Gesamtkonzentration entstehender flüchtiger Verbindungen zum Röstgrad des Kaffees zeigt Abbildung 53. Charakteristisch ist dabei ein Anstieg der Konzentration flüchtiger Verbindungen während des Röstens mit einem Maximum, das sortenspezifisch bei mittlerem Röstgrad liegt. Kaffee Robusta zeigt dabei ein höheres Maß an leicht flüchtigen Verbindungen als Kaffee Arabica.

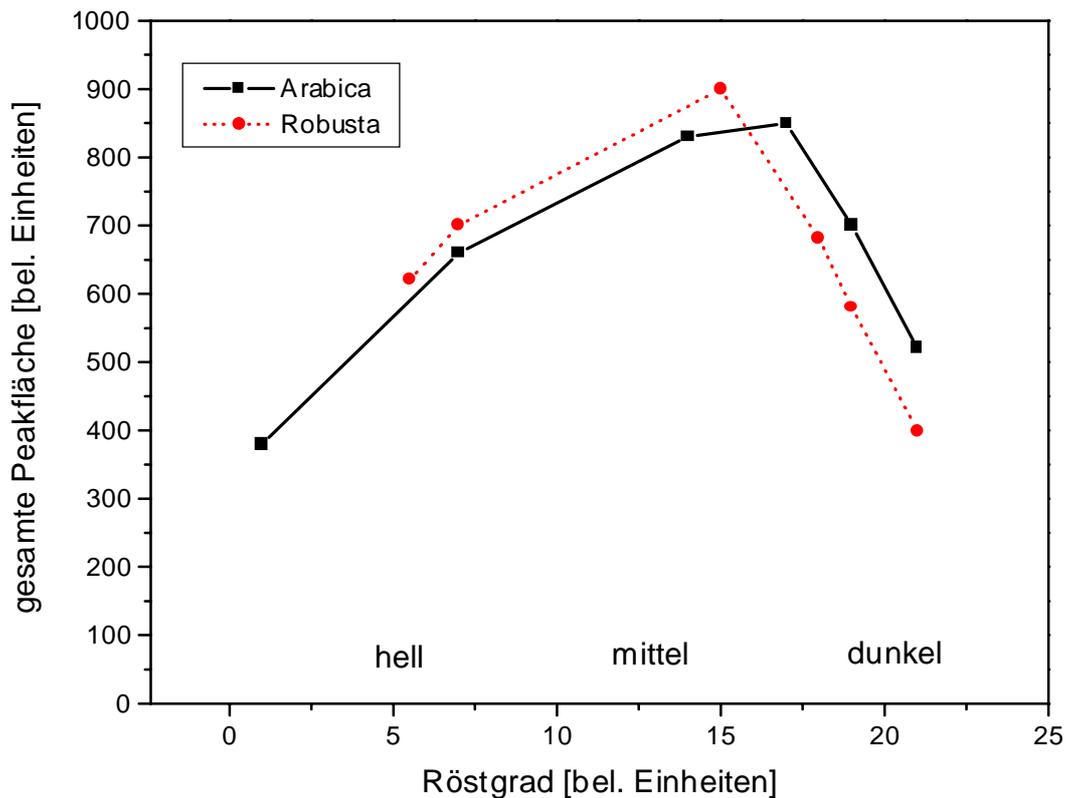


Abbildung 53: Zusammenhang zwischen Menge flüchtiger Verbindungen und Röstgrad des Kaffees.

Vergleichbare Ergebnisse finden sich in [SIL93]. Silwar untersucht dabei die Röstgradabhängigkeit verschiedener Aromastoffe in Robusta Kaffee. Bei einer konstanten Röstdauer von 5 Minuten wird die Rösttemperatur im Bereich von 170°C und 260°C in Schritten von 10°C variiert. Die Gesamtmenge aromarelevanter Verbindungen durchläuft dabei nach einem starken Anstieg von ca. 50 mg/kg bei 170°C ein Maximum bei 250°C mit ca. 950 mg/kg, um danach wieder leicht abzufallen.

In [HOL92] finden sich neben der Abhängigkeit der Gesamtmenge flüchtiger Verbindungen vom Röstgrad auch Einzelabhängigkeiten wichtiger Aromastoffe vom Röstgrad. Verschiedene Methylpropanale und -butanale zeigen dabei eine abnehmende Konzentration mit steigendem Röstgrad, während beispielsweise Methanthiol, Methylacetat und 2-Methylfuran einen starken Anstieg ihrer Konzentration mit steigendem Röstgrad aufweisen. In der Tendenz zeigen sich dabei ähnliche Verläufe für die beiden Kaffeesorten Arabica und Robusta. Dies steht in Übereinstimmung mit den hier gefundenen Konzentrationsverläufen für

die beiden Leitverbindungen Hydroxyaceton und Furfurylalkohol. Während die Konzentration von Hydroxyaceton bis zu 8 Minuten Röstzeit (mittlerer – dunkler Röstgrad) zunimmt, um danach wieder abzunehmen, steigt die Konzentration von Furfurylalkohol auch bis über 10 Minuten Röstzeit (dunkel) hinweg kontinuierlich an.

Bei der Lagerungsuntersuchung in nicht-luftdichten Verpackungen ist die Abnahme des Aromas mit dem Verlust an leichtflüchtigen Verbindungen, insbesondere mit dem Verlust an Methanthiol, korreliert. Aber auch andere Geruchsstoffe verlieren binnen 30 Tagen bis zu 50% ihrer anfänglichen Konzentrationen.

Die dargestellten Arbeiten zu aromarelevanten Verbindungen im Kaffee zeigen keine Hinweise auf die in dieser Arbeit gefundenen sensoraktiven Leitverbindungen Hydroxyaceton und Furfurylalkohol. Mit großer Wahrscheinlichkeit tragen diese Verbindungen nicht wesentlich zum Aroma des Kaffees bei. Trotzdem sind diese Verbindungen für die chemosensorische Beurteilung der Kaffeeröstung geeignet. Aus diesem Grund wird im Folgenden das Konzept der Unterscheidung zwischen Leitsubstanzen der nasalen und Leitsubstanzen der künstlichen Wahrnehmung eingeführt.

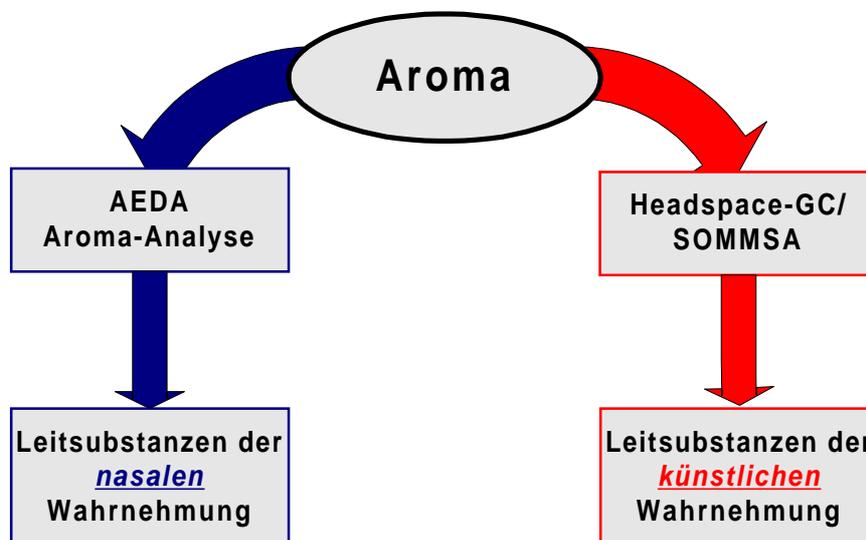


Abbildung 54: Vergleich von AEDA Aromaanalyse und Headspace GC/SOMMSA-Methode.

Die hier verwendete Methode der kombinierten Anwendung von gaschromatographischer Headspace-Untersuchungstechnik und Gassensoren in einem System (Headspace-GC/SOMMSA) lässt sich mit der in [SCHIEB95] vorgestellten Aromaverdünnungsanalyse (AEDA) vergleichen, die bei der Analyse von Lebensmittelaromen eingesetzt wird (siehe Abbildung 54).

Ausgehend von einer Zerlegung des Aromas in seine Bestandteile mittels Gaschromatographie, beruhen beide Verfahren auf einem Screening geruchsaktiver beziehungsweise sensoraktiver Bestandteile des Aromas zur Selektion der wesentlich wahrgenommenen bzw. detektierten Verbindungen.

Im Fall der AEDA werden die Verbindungen durch die menschliche Nase beurteilt und nach Geruchsintensität bewertet. Dabei entsteht eine Beschreibung des Aromas als Komposition verschiedener Aromastoffe mit charakteristischen Geruchsnoten. Die am Ende der Verdünnungsanalyse verbleibenden Verbindungen stellen potentielle *Leitsubstanzen der nasalen Wahrnehmung* dar, die zur Beschreibung von Aromaveränderungen genutzt werden können.

Analog werden bei der Headspace-GC/SOMMSA-Technik die sensoraktiven Geruchsstoffe als die mit höchster Sensitivität und Selektivität von den Sensoren detektierten Verbindungen gefunden. Durch Variation der Sensorparameter (bei MOS hauptsächlich Variation der sensitiven Schicht und der Aktivierungsenergie) erhält man optimierte Sensorelemente bezüglich der gefundenen, gut detektierten Verbindungen. Auch hier stellen diese Verbindungen mögliche *Leitsubstanzen der künstlichen Wahrnehmung* zur Beschreibung von Aromaveränderungen dar. Die Beschreibung von Aromaveränderungen kann bei beiden Verfahren nur über definierte Untersuchung verschiedener Zustände des Ausgangsproduktes erhalten werden. Dabei zeigen in vielen Fällen die gefundenen Schlüsselsubstanzen eine Abhängigkeit ihrer Konzentration vom jeweiligen Zustand des Ausgangsproduktes.

Wesentlich ist hier die Feststellung, daß oftmals keine chemischen Sensorelemente gefunden werden können, die mit einer der menschlichen Nase vergleichbaren Selektivität und Empfindlichkeit den Nachweis der Schlüsselaromen für die nasale Wahrnehmung gestatten. An die Stelle dieser Verbindungen treten nun *Leitsubstanzen der künstlichen Wahrnehmung*, die durch den Sensor selektiv und mit ausreichender Empfindlichkeit angezeigt werden. Dabei sind diese Verbindungen ebenfalls als Indikatoren für Aromaveränderungen geeignet.

Ein Beispiel für das Zusammenfallen einer *Leitsubstanz* für die nasale und künstliche stellt die popkornartig riechende Verbindung 2-Acetyl-1-pyrrolin dar, die als aromarelevante Verbindung entscheidend zum Aroma von Weißbrot beiträgt und in [BOC97b] als selektiv mit einem ZnO Sensor bei niedriger Arbeitstemperatur zu detektierende *Leitsubstanz* für das Aroma von Weißbrot beschrieben wird.

5.2.3 Kontrolle der Kaffeeröstung

Die in Kapitel 4.6 vorgestellten Messungen zur „online“ Kontrolle des Röstvorgangs von Kaffeebohnen weisen die Eignung der zuvor qualifizierten Sensoren zur Kontrolle der Kaffeeröstung in Modellversuchen aus. Der verwendete WO_3 Sensor zeigt dabei bis zu einer Röstdauer von neun Minuten (Übergang von mittlerer zu dunkler Röstung) im zyklischen Temperaturbetrieb eine kontinuierlich abnehmende Signaldifferenz zwischen Leitwert bei oberer (420°C) und Leitwert bei unterer (170°C) Betriebstemperatur, um danach wieder deutlich anzusteigen. Der Einsatz eines zyklischen Temperaturbetriebes erweist sich dabei als äußerst vorteilhaft, da in Vorversuchen ohne Heizzyklus eine kontinuierliche Zunahme des Signals über den gesamten Röstprozeß beobachtet wird. Die zyklische Variation der Sensoroberflächentemperatur führt bei hoher Arbeitstemperatur zu einer schnellen Desorption der adsorbierten Moleküle und somit zu einer Regenerierung des Sensorleitwertes. Beim nachfolgenden Betrieb mit niedriger Temperatur wird wiederum die bei dieser Temperatur spezifische Detektion der Leitsubstanzen ausgenutzt. Außerdem wird der Einfluß von Feuchte- und Temperaturveränderungen während der Röstung untersucht. Dabei kann eine Korrelation des Sensorsignals mit der Variation dieser Umgebungsbedingungen weitestgehend ausgeschlossen werden und somit die Signaländerungen der veränderten Konzentration der Leitverbindungen zugeschrieben werden.

Ein vergleichbares Verfahren mit zyklischem Temperaturbetrieb findet sich in [KEL96]. Dort wird diese Betriebsweise für einen Sensor zur Detektion von CO eingesetzt. Insbesondere kann durch dieses Verfahren die Langzeitstabilität der Empfindlichkeit deutlich gesteigert werden und Querempfindlichkeiten bezüglich anderer Gase und Feuchte verringert werden. Der Einsatz des Verfahrens über mehrere Jahre hinweg in rauher Industrieumgebung einer Bekohlungsanlage läßt die Verwendbarkeit auch für die hier untersuchte Problemstellung einer Röstüberwachung interessant erscheinen. Zusätzlich zur Differenzbildung werden in [KEL96] noch Quotienten zu verschiedenen Zeitpunkten verwendet. Im Unterschied zum hier verwendeten Verfahren werden bei der CO Überwachung die Sensoren kontinuierlich im Probenraum belassen.

In der Literatur finden sich wie oben beschrieben einige Untersuchungen zu Kaffeeproben verschiedenen Röstgrads. Diese werden jedoch aus den Röstchargen entnommen und jeweils einzeln untersucht. So werden in [FUK97] fünf verschiedene Röstgrade untersucht, aber keine kontinuierlichen Messungen während des Röstprozesses durchgeführt. Die in vorliegender Arbeit beschriebene Methode mit semi-kontinuierlicher Probennahme aus dem Headspace eines Kaffeerösters und der Verwendung eines zyklischen Heizbetriebs stellt somit eine

Möglichkeit zur „online“ Kontrolle von Röstprozessen dar. Allerdings müssen die bislang nur an Modellröstungen durchgeführten Experimente noch auf großtechnische Röstanlagen übertragen werden, wobei zusätzliche Störungen durch veränderte Umgebungseinflüsse hinzukommen können.

5.2.4 Verfahrensmodell

Aus den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen wird ein Verfahrensmodell zur Erstellung eines Sensorsystems für spezifische Applikationen vorgeschlagen. Wie in Abbildung 55 dargestellt, wird das Modell im wesentlichen von den analytischen Methoden, der hier vorgestellten Headspace-GC/SOMMSA-Methode und dem zu erstellenden spezifischen, rekaliabrierbaren Sensorsystem bestimmt. Der vorgeschlagene Weg wird durch Navigationspfeile im Diagramm angedeutet. Im Folgenden sollen die einzelnen Verfahrensschritte detaillierter vorgestellt werden.

a) AEDA Analyse:

Das in Kapitel 2.4 beschriebene Verfahren der Aromaverdünnungsanalyse liefert für viele Lebensmittelaromen bereits eine Beschreibung der genauen Aromazusammensetzung aus verschiedenen Schlüsselaromen. Änderungen im Lebensmittel und in dessen Aroma sind dann oftmals mit Konzentrationsänderungen dieser charakteristischen Schlüsselaromen verbunden. Voruntersuchungen an den bereits bekannten Schlüsselaromen können dabei die Auswahl chemischer Sensoren zur Detektion derselben erleichtern, da einige Schlüsselaromen in unterschiedlichen Lebensmitteln zum Tragen kommen. Das gewonnene Wissen kann dabei in einer Datenbank für spätere Anwendungen abgelegt und kontinuierlich erweitert werden.

b) Sensor Screening:

Um für eine definierte Problemstellung Sensoren mit einer möglichst hohen Spezifität auf bestimmte flüchtige Bestandteile innerhalb der großen Anzahl von Verbindungen im Headspace des zu untersuchenden Analyten zu finden, sind zunächst Voruntersuchungen an einem gleichbleibenden, definierten Zustand des Analyten durchzuführen. Dabei kommen zunächst eine Vielzahl von Sensoren mit unterschiedlichen sensitiven Schichten zum Einsatz, da in den meisten Fällen entweder die Zusammensetzung der flüchtigen Verbindungen unbekannt ist und/oder keine genauen Kenntnisse über die Wechselwirkung bekannter Geruchsstoffe mit den verschiedenen Sensorelementen vorliegen. Das Screening bei

konstanten Analyten kann dabei in wenigen verschiedenen Parametrisierungen (hier Temperatur, die die Aktivierungsenergie zur chemischen Reaktion bestimmt) der Sensorelemente vorgenommen werden, um die verschiedenen Selektivitätsbereiche der Sensoren zu scannen. Als Ergebnis dieses Schrittes erhält man Sensoren, die auf wenige Verbindungen im Gemisch aller Verbindungen selektiv reagieren oder zumindest eine sehr geringe Querempfindlichkeit gegenüber anderen Verbindungen aufweisen.

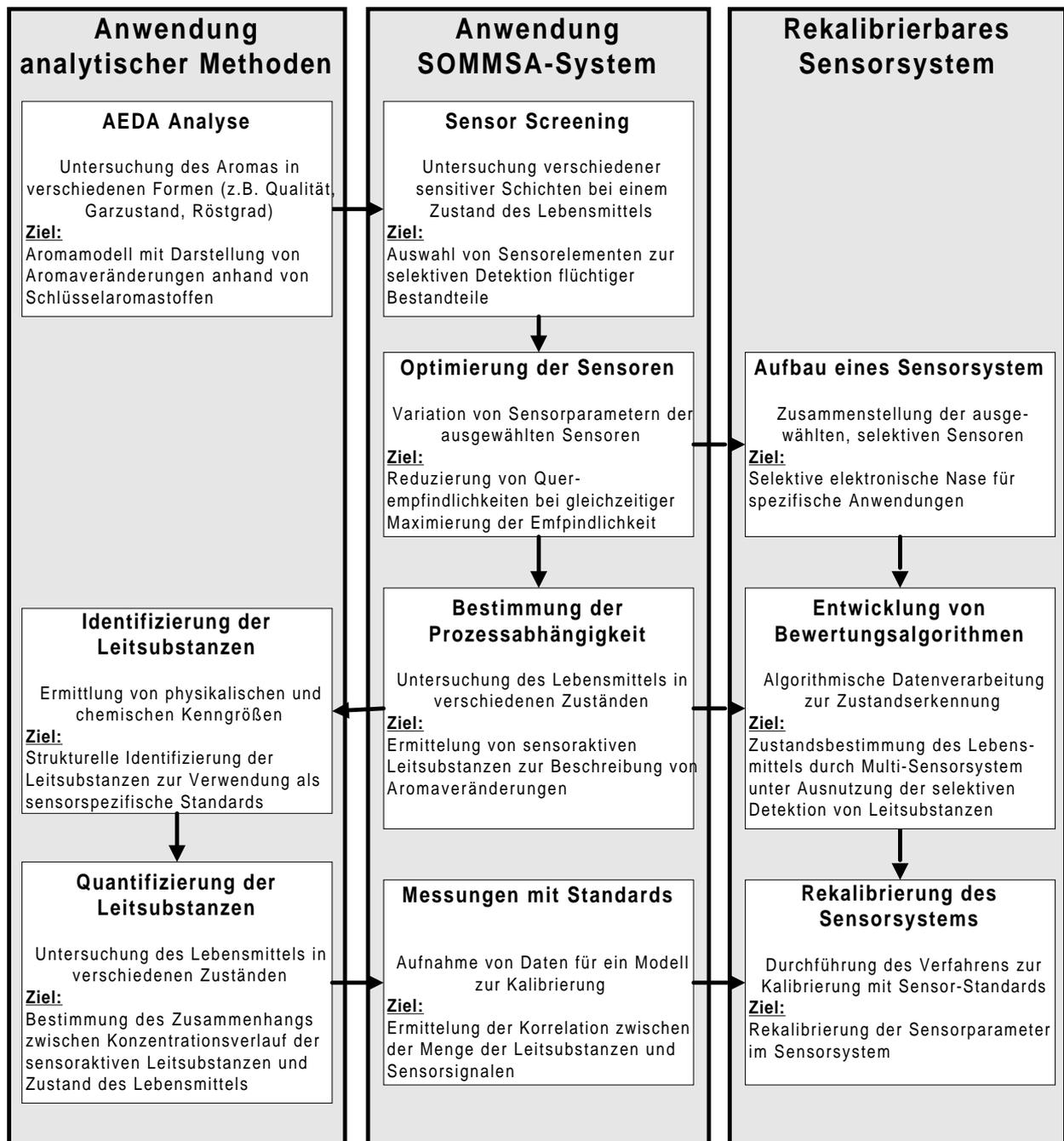


Abbildung 55: Ablaufmodell zur Erstellung eines selektiven, recalibrierbaren Sensorsystems für spezifische Problemstellungen.

c) Optimierung der Sensoren:

In diesem Optimierungsschritt werden die ausgewählten Sensoren durch Variation der Sensorparameter weiter auf die Detektion der sensoraktiven Substanzen hin verbessert. Dabei soll eine maximale Selektivität des Sensorelements bei gleichzeitig ausreichend hoher Empfindlichkeit bezüglich der zu detektierenden Substanz erreicht werden.

Die Einführung des Trennvermögens eines Sensors k bezüglich eines Analyten i als das Verhältnis aus der relativen Leitwertänderung dieses Sensors bei Angebot von Analyt i und der Summe aller relativen Leitwertänderungen des Sensors k bezüglich aller n angebotenen Analyten kann gut als quantitative Bewertung der Querempfindlichkeit herangezogen werden. Zusammen mit der Empfindlichkeit auf die am stärksten detektierte Substanz (die ja bei hoher Selektivität des Sensorelements die wesentlich detektierte Verbindung sein sollte) erhält man zwei Parameter, die bei der Auswahl von Sensorelementen unter der Randbedingung einer robusten Systemauslegung hilfreich sein können.

d) Bestimmung der Prozeßabhängigkeit:

Die gefundenen sensoraktiven Verbindungen müssen nun auf ihre Eignung zur Beschreibung von Aromaveränderungen hin untersucht werden. Dazu wird das Lebensmittel z.B. in verschiedenen Qualitäten, Garzuständen oder Röstgraden als Ausgangsanalyt verwendet, d.h. in Abhängigkeit vom Lebensmittelzustand werden einzelne Proben dem Gasraum entnommen und mittels Headspace-GC/SOMMSA-Technik in zerlegter, sequentieller Form den Sensoren angeboten. Aus diesen Messungen kann nun auf die Verwendbarkeit einer zuvor als selektiv detektierbar eingestuften Verbindung als eine den Prozeß charakterisierende Substanz geschlossen werden. Diese sensorkongruenten Leitsubstanzen werden nun weiterhin untersucht und sind potentielle Standards für ein zu erstellendes Sensorsystem.

e) Identifizierung der Leitsubstanzen:

Um die gefunden Leitsubstanzen später als Standards für ein Sensorsystem verwenden zu können, müssen die Verbindungen zunächst identifiziert werden. Dazu werden verschiedene physikalische und chemische Kenngrößen der fraglichen Verbindungen ermittelt und mit denen bereits bekannter Verbindungen verglichen. Zu den Kenngrößen zählen neben Siedepunkten, Dichten, Massen, Polarität auch strukturaufklärende Untersuchungen wie Kernspinresonanz (NMR)-Verfahren und auch phänomenologische Kenngrößen wie Farbe und Geruchseindruck.

f) Quantifizierung der Leitsubstanzen:

Sind für den zu beurteilenden Prozeß sensorkongruente Leitsubstanzen gefunden, so müssen diese in ihrem Konzentrationsverlauf quantifiziert werden. Die Konzentrationsbestimmung kann z.B. durch Integration von FID-Signalen erfolgen, da die eingeschlossene Fläche mit der Basislinie in guter Näherung proportional zur Konzentration ist. Durch Vergleich mit einer bekannten Menge läßt sich daraus die Konzentration der Leitsubstanzen in verschiedenen Zuständen des Lebensmittels bestimmen.

g) Messungen mit Standards:

Da die verwendeten chemischen Sensoren eine durch Streuung von Produktionsparametern stark unterschiedliche Konzentrations-Signaländerungs-Kennlinie besitzen und zudem in vielen Fällen diese Abhängigkeit auch noch nicht-linearer Natur ist, werden nun mit den gefundenen Leitsubstanzen Messungen für ein Kalibrierungsmodell durchgeführt. Dabei werden die Konzentrationen der Leitsubstanzen in dem Maße variiert, wie sie in der späteren Anwendung von Bedeutung sind.

h) Aufbau eines Sensorsystems:

Aus den im Headspace-GC/SOMMSA-System gewonnenen Informationen kann nun ein für das untersuchte System spezifisches Sensorsystem zusammengestellt werden. Dieses System kann ohne analytische Trennung durch gaschromatographische Methoden zur Beurteilung von Lebensmittelzuständen (Qualität, Röstgrad, ...) herangezogen werden. Dabei kann nun davon ausgegangen werden, daß die spezifisch ausgewählten Sensoren die charakteristischen Leitverbindungen des Lebensmittels selektiv erkennen können. Allerdings wechselt nun auch die Umgebung des Systems von Laborbedingungen zu nicht mehr exakt definierbaren Umwelteinflüssen. Dabei spielen vor allem die auftretenden Umwelteinflüsse in Form von Feuchteschwankungen und evtl. Störgase eine wesentliche Rolle. Der Einsatz in realer Umgebung kann dabei auch einen nicht-kontinuierlichen Betrieb der Sensoren oder zusätzliche Steuerelektronik erfordern.

i) Entwicklung von Bewertungsalgorithmen:

Neben dem physikalischen Aufbau des Sensorsystem sind Algorithmen zur Bewertung und Erkennung des jeweiligen gefragten Prozeßparameters oder daraus abgeleitete Informationen über den Zustand eines Lebensmittels zu erstellen. Diese Algorithmen können die Information aller im System verfügbaren Sensorelemente zu einer Systemaussage kombinieren.

j) Rekalibrierung des Sensorsystems:

Bei längerem Betrieb des Sensorsystem kann es aufgrund von Parameterverschiebungen der Sensoren, hervorgerufen durch Alterung oder sich ändernde Umgebungseinflüsse, zu Fehlfunktionen des Gesamtsystems kommen. Um diesen entgegenzutreten und das System in einem arbeitsfähigen Zustand zu erhalten, ist eine Rekalibrierung der verwendeten Sensoren notwendig. Dazu können nun die identifizierten und in ihren Quantitäten für einen bestimmten Zustand des untersuchten Analyten repräsentativen Leitsubstanzen als Standards zur Rekalibrierung genutzt werden. Da es sich dabei um Einzelsubstanzen und nicht um komplexe Gemische oder gar ganze Lebensmittel handelt, sind diese Standards in definierten Konzentrationen den sensitiven Elementen anzubieten und das zugrundeliegende Kalibrierungsmodell zu verifizieren.

5.3 Kalibrierung

5.3.1 Kalibrationsstandards

Ein wesentliches Element der SOMMSA-Methode besteht in der Bereitstellung von definierten Kalibrationsstandards. In [MIE96] wird das Fehlen langzeitstabiler Standards als ein wesentlicher Schwachpunkt in der Kalibrierung heutiger „elektronischer Nasen“ bezeichnet. Nur für wenige Anwendungen wie der Beurteilung von Parfümen sind diese Standards über längere Zeit ohne Veränderungen verfügbar. Bei der Kalibrierung von Systemen zur Überwachung und Beurteilung von Lebensmittel ist die Bereitstellung gleichbleibender Standards über einen längeren Zeitraum allerdings schwierig. Selbst bei der Lagerung im tiefgefrorenen Zustand können mikrobiologische oder enzymatische Aktivitäten für eine Veränderung des Lebensmittels sorgen.

Bei der hier vorgestellten Arbeit können die charakteristischen Leitverbindungen in einer der Problemstellung angepaßten Konzentration benutzt werden. Der Vorteil der Verwendung dieser Standards liegt in der zuvor verifizierten Abhängigkeit der Verbindungen vom Aroma und der Kenntnis über den selektiven Nachweis dieser Verbindungen durch bestimmte Sensorelemente. Weiterhin können die Standards zu jeder Zeit als Reinsubstanzen mit gleichbleibender Qualität wieder beschafft werden.

Bei den meisten üblichen Verfahren zur Kalibrierung elektronischer Nasen werden wie oben beschrieben entweder die zu klassifizierende Probe selber verwendet oder Primärgerüche

verwendet. Die in [MEY97] beschriebene Methode der Primärgerüche hat dabei den Nachteil, daß keine genauen Kenntnisse über die Wechselwirkung der verwendeten Sensoren mit den Primärgerüchen vorliegen. Beschreiben aber nicht diese Primärgerüche sondern andere flüchtige Verbindungen der untersuchten Probe die Veränderungen eines Aromas und treten Veränderungen in der Selektivität der Sensoren z.B. durch Vergiftungen der Sensoroberfläche auf, so kann trotz erfolgreicher Kalibrierung das System in der Folge die Proben nicht richtig klassifizieren. Andererseits kann bei Verwendung von zu untersuchenden Lebensmittelproben als Kalibrationsstandards (vgl. [LUC96]) die Qualität der Standards und damit die Reproduzierbarkeit des Verfahrens nicht sichergestellt werden.

Die hier erarbeitete Methode der nachvollziehbaren und für die Aufgabenstellung verifizierten Leitverbindungen eröffnet also gleichzeitig die Möglichkeit der Verwendung definierter und äußerst reproduzierbarer Kalibrationsstandards.

5.3.2 Verwendung der Olfaktroskopie

Neben der Benutzung eines Olfaktometers zur Objektivierung bei der Geruchsintensitätsbestimmung [SCHAR90] kann dieses Gerät auch als einfach zu handhabendes Instrument zur Herstellung von Kalibrierungsgasen definierter Konzentrationen dienen. Durch Injektion einer definierten Substanzmenge mit einer Mikroliterspritze und nachfolgenden Extraktionsschritten kann die gewünschte Konzentration des Kalibrierungsgases eingestellt werden.

Dabei gilt bei einer injizierten Probemenge X , einem Umgebungsdruck p_U , einem Druck p_V in der Probenkammer und n Extraktionsschritten die folgende Beziehung für die Konzentration k des Analyten:

$$k = \frac{X}{\left(\frac{p_V}{p_U}\right)^n} \cdot \lambda \cdot T$$

Dabei wird die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur T näherungsweise linear mit einem Koeffizienten λ genähert.

Mit $\Delta T = 1^\circ\text{C}$, $\Delta p_V = \Delta p_U = 0,01$ bar und $\Delta X = 0,01\mu\text{l}$ ergibt sich bei den angenommenen Bedingung von $T = 25^\circ\text{C}$, $p_V = 2$ bar, $p_U = 1$ bar und $X = 0,5\mu\text{l}$ für den Maximalfehler in der Konzentration ein Wert von 10%. Legt man die Konzentrationsschwankungen in den untersuchten Analyten zugrunde, so ist die Konzentrationsschwankung bei der Herstellung von Kalibrierungsgasen mit dem Olfaktometer mit dem angegebenen Maximalfehler relativ

gering. Aus diesem Grund eignet sich das Verfahren der statischen Headspaceverdünnung zur einfachen Erzeugung von definierten Konzentrationen beliebiger Kalibrationsgase mit ausreichender Genauigkeit.

Die Messungen mit verschiedenen Lösungsmitteln zeigen aber auch die sonstige Verwendbarkeit des Olfaktometers in Kombination mit Gassensoren auf, die die menschliche Nase entlasten und neue Anwendungsgebiete erschließen:

- ◆ einfache Bestimmung von Detektionsschwellen für beliebige Gassensoren in Abhängigkeit von verwendeten Sensormaterialien und Oberflächentemperaturen
- ◆ Auswahl geeigneter Sensorelemente für den Nachweis branchenspezifischer Geruchsstoffe durch parallele Messung von bis zu 6 Sensoren gleichzeitig
- ◆ Unterstützung des menschlichen Probanden bei der Olfaktometrie durch Objektivierung des Geruchseindrucks und automatisierte Beurteilung großer Konzentrationen der zu untersuchen Probe durch das Sensorarray (dadurch wird eine Überladung der menschlichen Nase verhindert und sie kann sich somit der Beurteilung kleiner Geruchsschwellen widmen)
- ◆ Möglichkeit der Messung von toxischen Gasen, da die menschliche Nase durch das Sensorelement als Meßwertempfänger ersetzt wird

Zusätzlich ermöglicht die wahlweise Kopplung des Olfaktometers mit einer Nasenmaske oder Gassensoren den definierten Vergleich zwischen menschlicher Nase und Gassensoren in Bezug auf Selektivität und Empfindlichkeit.

Bei der Verwendung von Sensoren in Verbindung mit dem Olfaktometer treten aber auch Probleme auf, die zu algorithmischen Signalkorrekturen führen:

- ◆ Leitwertänderung des Sensors auch bei leerer Probenflasche, verursacht durch Abkühlung des Sensorelements beim schnellen Austritt des Gases aus der Probenflasche (Stärke des Effekts abhängig vom Sensor)
- ◆ Lange Signlrückstellzeiten, vor allem bei sehr großen Konzentrationen der zu untersuchenden Probe und geringen Temperaturen der Sensorelemente.

Insbesondere das zweite Problem läßt sich in zukünftigen Weiterentwicklungen durch eine Optimierung der Gasführungswege (Splitten des Gasstroms, um Sensorgehäuse mit geringerem Fluß zu durchspülen und somit den Abkühlungseffekt zu vermindern) und durch den Einsatz eines Temperaturzyklus verringern, um absorbierte Gasmoleküle schneller vom Sensor zu desorbieren und somit die Zeit bis zur nächsten Messung zu reduzieren.

Das vorgestellte Verfahren zeichnet sich durch einfache Handhabbarkeit und hohe Reproduzierbarkeit mit einem geringen Fehler aus. Zudem erfüllt das Verfahren die Forderung nach einer schnellen Durchführung der Rekalibration, da nur zwei Punkte für das zugrundeliegende linearisierte Modell der Halbleitersensoren benötigt werden. Wesentlicher Vorteil der diskutierten Methode ist die Verwendung definierter Standards, die eine gleichbleibende Konzentrationszusammensetzung des Analyten gestatten. Im Gegensatz zu den in [HIV95] vorgestellten Kalibrierungsmessungen ist hier kein GC erforderlich, was die Handhabung deutlich erleichtert und zudem auch einen industriellen Einsatz erlaubt.

5.3.3 Verfahren zur Kalibrierung

In Kapitel 4.6 sind Messungen zur Rekalibrierung mit Lösungsmitteln vorgestellt worden. Als Ausgangspunkt werden definierte Konzentrationen des Kalibrationsstandards in eine Probenflasche injiziert. Wesentliches Element zur reproduzierbaren Probenaufgabe des Analyten mit einer einstellbaren Konzentration ist dabei die Verwendung der statischen Headspaceverdünnung. Hierbei sind vor allem Parameter wie Feuchte, Temperatur und insbesondere der Druck im Probenbehälter genau zu definieren. Auf die Wichtigkeit der standardisierten und reproduzierbaren Probennahme als Voraussetzung für eine aussagekräftige Messung wird besonders in [HOR95a] hingewiesen. Um die Einflüsse der Luftfeuchte und der Druck- und Temperaturschwankungen im Meßvorgang zu minimieren, können dabei unterschiedliche Probennahmeverfahren verwendet. Grundsätzlich wird von [HEIN99] zwischen den Methoden der hier verwendeten statischen Headspaceverdünnung, der dynamischen Headspaceverdünnung und der kontinuierlichen Messung unterschieden (siehe Kapitel 2.2).

In einem zweiten Schritt werden die erhaltenen Meßwerte durch algorithmische Verfahren aufbereitet. Dabei werden hier im wesentlichen Auswertungen zur relativen Leitwertänderung der Sensorelemente und deren zeitliches Verhalten in Form eines differenzierten Signals vorgenommen. Aus diesen Daten wird ein Rekalibrierungsmodell für einen Sensor bei Angebot verschiedener Analyten abgeleitet. In den meisten elektronischen Nasen werden komplexere Techniken der Mustererkennung verwendet. Neben der Benutzung von Hauptkomponentenanalysen, künstlichen neuronalen Netzen (ANN: artificial neural network) und Fuzzy-Algorithmen finden sich auch zahlreiche Kombinationen mit z.T. modifizierten Lernverfahren [PIN96]. Aber auch selbstorganisierende Netzwerke (SOM: self-organizing maps) [NAT95b] und einfache Polynom-Netze [SOM95] können Einsatz in der Erkennung

von Geruchsmustern finden. Die hier skizzierte Methode verlangt aber nicht derartig aufwendige Verfahren, da nach Möglichkeit versucht wird, Sensoren auszuwählen, die bestenfalls selektiv auf eine charakteristische Verbindung reagieren bzw. nur geringe Querempfindlichkeiten aufweisen. Aus der Analyse der Kalibrationsdaten können diverse Kennzahlen des Systems berechnet werden. Dabei können anhand eines Kalibrierungsmodells die Empfindlichkeit der Sensorelemente beurteilt werden sowie deren Querempfindlichkeit geprüft werden.

Neben diesen Grundschritten zur Rekalibration finden sich in der Literatur zusätzliche Module zur regelbasierten Unterstützung des Verfahrens [LOE98]. Dabei werden basierend auf den abgeleiteten Meßgrößen Regeln zur Erkennung von Bedienerfehlern, wie z.B. das Einlegen einer falschen Probe oder der Einstellung eines falschen Meßbereichs, implementiert, die das Verfahren sicherer machen. In Abbildung 56 werden die wesentlichen Elemente eines solchen Kalibrierungsverfahrens skizziert.

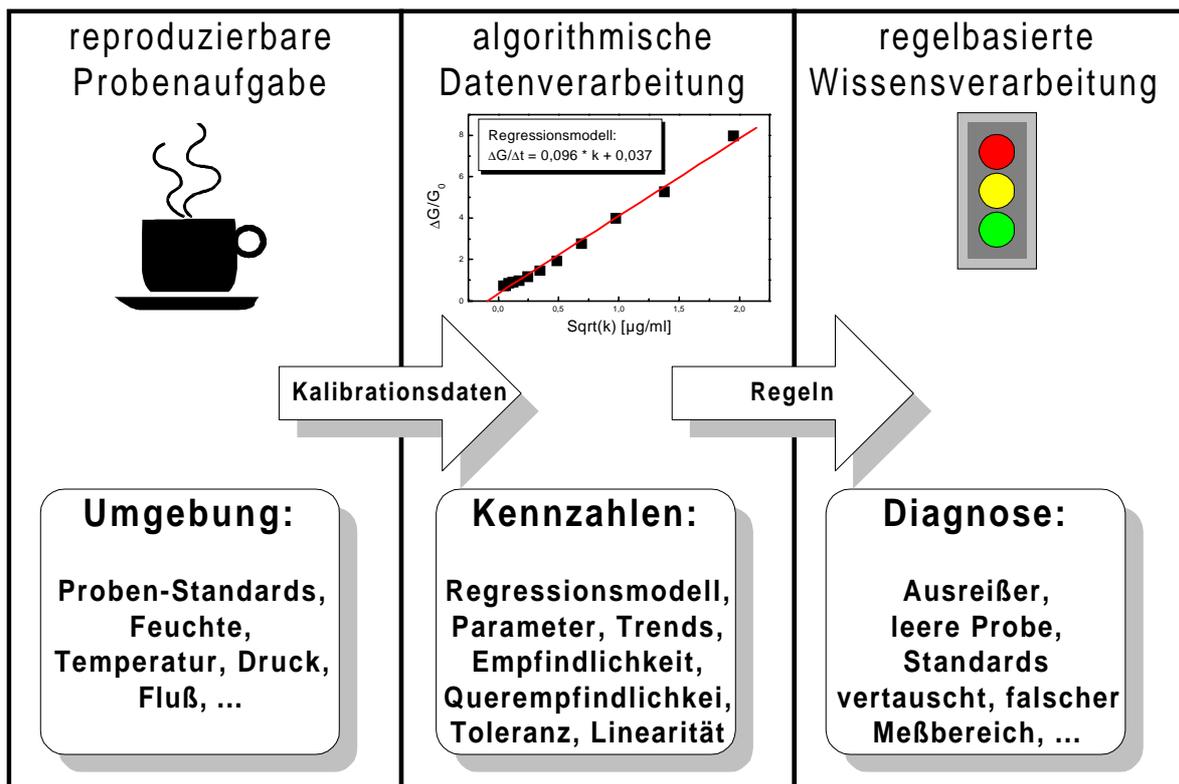


Abbildung 56: Elemente eines Kalibrierungsverfahrens.

6 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Methode zur Erstellung eines selektiven, rekaltibrierbaren Sensorsystems vorgestellt. Sensorkongruente, für die betrachtete Applikation spezifische Leitsubstanzen dienen dabei zur Charakterisierung von Prozessen. Des weiteren können diese Leitsubstanzen als Standards für notwendige Kalibrierungen herangezogen werden. Allerdings dienen die hier vorgeschlagenen Verbindungen nur zur Überwachung eines Röstprozesses von Kaffee. Sie können jedoch z.B. keine Bildung von Fehlparomen überwachen. Hier ist weitere Arbeit zur Bereitstellung von spezifischen Sensoren für bestimmte Aromastoffe zu leisten, die eine Aussage bezüglich solcher Aufgabenstellungen zulassen. Zur Verkürzung des Auswahlverfahrens von selektiven Sensorelemente kann durch kontinuierlichen Wissensaufbau und eine strukturierte Vorgehensweise ein großer Wissensfundus entstehen, der in vielen Applikationen die Menge der zur Verfügung stehenden Sensoren bereits erheblich einschränkt.

Das erarbeitete Verfahren wird beispielhaft an Kaffeearoma durchgeführt und findet bislang noch keine Anwendung in Geräten zur Überwachung dieses Aromas. Das Übertragen der gewonnenen Ergebnisse auf eine praktische Anwendung ist dabei noch nicht ausreichend, da in realer Umgebung neue, bislang noch nicht hinreichend untersuchte Einflüsse hinzukommen. Insbesondere kann in starkem Maße Feuchte und große Temperaturschwankungen in den großtechnischen Röstkammern auftreten. Weitere Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Sensorelemente unter solchen Bedingungen stehen ebenfalls aus. Die im Temperaturzyklus betriebenen Sensoren verbunden mit einer semikontinuierlichen Probennahme lassen auf eine robuste Betriebsweise in einer Kaffeerösterei hoffen. Allerdings ist das vorgeschlagene Verfahren noch in einigen Punkten für einen industrietauglichen Betrieb anzupassen.

Für eine reale Anwendung muß das vorgeschlagene Kalibrierungsschema noch um technische Vorkehrungen zur Einhaltung definierter Bedingungen erweitert werden. Hauptaugenmerk werden dabei ein möglichst großer Automatisierungsgrad und lange Intervalle zwischen den Wartungsschritten sein. Wesentlich bei der Automatisierung ist allerdings eine Technik zur Bestimmung des Rekalibrierungszeitpunktes.

7 Abkürzungen

AEDA	Aroma Extract Dilution Analysis (Aromaverdünnungsanalyse)
ANN	Artificial Neural Network
BAW	Bulk Acoustic Waves (akkustische Volumenwellen)
CPS	Conducting Polymer Sensor
ECD	Electron-Capture-Detector
FD-Faktor	Flavor-Dilution-Factor (Aromaverdünnungsfaktor)
FID	Flammionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GC/MS	kombinierte Gaschromatographie / Massenspektroskopie
GC/O	kombinierte Gaschromatographie / Olfaktometrie
HRGC/SOMMSA	High Resolution Gas Chromatography / Selective Odorant Measurement by Multisensor Array
MOS	Metal Oxid Semiconductor
MOSFET	Metal Oxid Semiconductor Field Effect Transistor
MS	Massenspektrometer
OAV	Odour Activity Value (Aromaaktivitätswert)
PWM	Pulsweitenmodulation
QMB	Quarz Micro Balance
r.F.	relative Feuchte
SAW	Surface Acoustic Waves (akkustische Oberflächenwellen)
SHA	Statische Headspace-Verdünnungsanalyse
SOM	Self-Organizing Map
TIC	Total-Ionenstrom-Chromatogramm
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	Photoemissionsspektroskopie

8 Literaturverzeichnis

- [AMO67] J.E. Amoore, Nature, 214, 1095 (1967)
- [AMR96] M.E.H. Amrani, R.M. Dowdeswell, P.A. Payne, K.C. Persaud (UMIST), An Intelligent Gas Sensing System, Eurosensors X, Leuven, Belgium, 665-668, 8.-11. Sept. 1996
- [ARO97] AromaScan, Intelligente Sensor Technologie, AromaScan plc., UK, Vertriebsprospekt
- [AXE95] R. Axel, Die Entschlüsselung des Riechens, Spektrum der Wissenschaft, Spektrum Verlag 12/95 (72-78), 1995
- [BEL92] H.D. Belitz, W. Grosch, Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Springer Verlag, 1992
- [BEN87] K. Bender, Dissertation, Universität Mannheim, 1987
- [BLA92] I. Blank, A. Sen, W. Grosch, Potent odorants of the roasted powder and brew of Arabica coffee, Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, (1992) 195:239-245
- [BOC97a] J. Bock, Aufbau eines Multisensorsystems für die Lebensmittelchemie, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Universität Gießen, 1997
- [BOC97b] J. Bock, L. Heinert, A. Freiling, C. Krummel, D. Kohl, Th. Hofmann, P. Schieberle, Discrimination between untoasted and toasted white bread. An application of the high resolution gas chromatography / selective odorant measurement by multisensor array (HRGC/SOMMSA), Eurosensors Warschau, 1997
- [BÖR96] T. Börjesson, T. Eklöv, A. Jonsson, H. Sundgren, J. Schnürer, Electronic nose for odor classification of grains, Cereal Chemistry, Vol. 73, No. 4, 457-461, 1996
- [BRE95] W. Bremser, A. Zschunke, Zuverlässigkeit in der Analytischen Chemie, GIT Fachz. Lab., Ausgabe 9/1995
- [BRE97] H. Breer, Sense of Smell: Signal Recognition and Transduction in Olfactory Receptor Neurons, Chapter 22 in Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food and Environment, CRC press, 521-531, 1997

- [BRU94] P. Bruschi, F. Cacialli, A. Nannini, B. Neri, Gas and vapour effects on the resistance fluctuation of conducting polymer thin-film resistors, *Sensors and Actuators*, B18-19, 421-425, 1994
- [CHE94] X.B. Chen, J. Devaux, J.P. Issi, D. Billaud, The stability of polypyrrole electrical conductivity, *Eur. Polym. J.*, Vol. 30, No. 7, 809-811, 1994
- [CHO96] J.H. Cho, M.C. Shin, H.S. Kim, Electrochemical adsorption of glucose oxidase onto polypyrrol film for the construction of a glucose biosensor, *Sensors and Actuators B30*, 137-141, 1996
- [CRA96] M.A. Craven, J.W. Gardner, P.N. Bartlett, Electronic noses – development and future prospects, *Trends in analytical chemistry*, Vol. 15, No. 9, 486-493, 1996
- [DAV96] F. Davide, C. Di Natale, A. D'Amico, M. Holmberg, F. Winquist, I. Lundström, Drift Counteraction in Odour Recognition Applications: Lifelong Calibration Method, *Euroensors X*, Leuven, Belgium, 685-688, 8.-11. Sept. 1996
- [DYE96] D. C. Dyer, J. Gardner, High precision intelligent interface for a hybrid electronic nose, *Euroensors X*, Leuven, Belgium, 8.-11. Sept. 1996
- [FLE91] M. Fleischer, Präparation und Charakterisierung von Ga₂O₃-Dünnschichten. Untersuchung der gassensitiven elektrischen Eigenschaften. Dissertation (1991)
- [FRE93] A. Freiling, Charakterisierung von SnO₂-Gassensoren (Sol-Präparation) für NO, CO, H₂, CH₄, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1993
- [FUK96] T. Fukunaga, Quantification of Taste of Coffee Using Sensor with Global Selectivity, *Sensors and Materials*, Vol. 8, No. 1, 47-56, 1996
- [FUK97] T. Fukunaga, Application of flavor sensor to coffee, *Seizième colloque Scientifique International sur le Cafè*, Nairobi, 1997
- [GAR94] J.W. Gardner, P.N. Bartlett, A brief history of electronic noses, *Sensors and Actuators B*, 18-19, 2111-220, 1994
- [GAR95] J.W. Gardner, P. N. Bartlett, Application of conducting polymer technology in microsystems, *Sensors and Actuators A51*, 57-66, 1995
- [GAR96] J. W. Gardner, P. N. Bartlett, Performance definition and standardization of electronic noses, *Sensors and Actuators*, B 33, 60-67, 1996

- [GIB96] T. D. Gibson, O. Prosser, J. N. Hulbert, et al., Detection of Simultaneous Identification of Microorganisms from Headspace Samples using an electronic nose, Eurosensors X, Leuven, Belgium, 1341-1344, 8.-11. Sept. 1996
- [GRO96] W. Grosch, Warum riecht Kaffee so gut? Aromastoffen auf der Spur - von der Headspace-Analyse zur Duftsimulation, Chemie in unserer Zeit, VCH Verlag Weinheim, 30. Jhrg. 1996, Nr. 3
- [HAE93] G. Härtler, A. Barkowsky, P. Brüseke, H. Zacharias, Mehrparameter-Screening von Komponenten, Bericht zur FQS-Arbeitskreis Tagung 15.Sept. 1993 Frankfurt/Main
- [HAM78] C.Hamman, P.Görlich (Hrsg.), Organische Festkörper und organische dünne Schichten, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1978
- [HAT94] J.V. Hatfield, P. Neaves, P.J. Hicks, K. Persaud, P. Travers, Towards an integrated electronic nose using conducting polymer sensors, Sensors and Actuators, B18-19, 221-228, 1994
- [HAT96] H. Hatt, Funktionale Rekonstruktion olfaktorischer Systeme, Workshop „Bioelektronische Nase im Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, Berlin, 1999
- [HAU98] J. E. Haugen, K. Kvaal, Electronic Nose and Artificial Neural Networks, Meat Science, Vol. 49, Elsevier Science Ltd, 273-286, 1998
- [HEIL82] G. Heiland, Sensors and Actuators 2, 1982
- [HEIL88] G. Heiland, D. Kohl, Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors, T. Seiyama (ed.), Chemical Sensor Technology Vol. I, Kodansha Ltd. Tokyo in cooperation with Elsevier Science Publishers, 15-38, 1988
- [HEIN97] L. Heinert, Erkennung von Geruchsstoffen, Diplomarbeit, Inst. für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1997
- [HEIN99] K. Heining, Elektronische Nasen, Ingenieure heute, Band 2, Juni 1999
- [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, Sensor and Actuators, B26-27, 242-245, 1995
- [HOD95] D. Hodgins, D. Simmonds, The electronic NOSE and ist application to the manufacture of food procducts
- [HOF97a] T. Hofmann, P. Schieberle, C. Krummel, A. Freiling, J. Bock, L. Heinert,D. Kohl, High resolution gas chromatography / selective odrant measurement by multisensor array (HRGC/SOMMSA) - a useful approach to standardise

- multisensor array for use in the detection of key food odorants, *Sensors & Actuators B*, Elsevier, 1997
- [HOF97b] T. Hofmann, L. Heinert, J. Bock, M. Traxler, C. Krummel, D. Kohl, P. Schieberle, Development of a Standardized Sensor Array for the Control of Baking or Toasting Process based on HRGC/Selective Odorant Measurement by Multisensor Array (SOMMSA), 4th International Olfaction and Electronic Nose symposium, 6.-7. Okt. 97, Nice, 1997
- [HOL92] W. Holscher, H. Steinhart, Investigation of roasted coffee freshness with an improved headspace technique, *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, (1992), 195:33-38
- [HOL95] M. Holmberg, F. Winqvist, I. Lundström, J.W. Gardner, E.L. Hines, Identification of paper quality using a hybrid electronic nose, *Sensors and Actuators*, B26-27, 246-249, 1995
- [HOL96] M. Holmberg, F. Winqvist, I. Lundström, F. Davide, C. Di Natale, A. D'Amico, Drift counteraction for an electronic nose, *Sensors and Actuators*, B35-36, 528-535, 1996
- [HON96] H.-K. Hong, H.W. Shin, D.H. Yun et. al., Electronic nose system with micro gas sensor array, *Sensors and Actuators*, B35-36, 338-341, 1996
- [HOR95a] G. Horner. B. Vonach, Ein intelligentes Sensorsystem erkennt Gerüche, *LaborPraxis*, 28-30, April 1995
- [HOR95b] G. Horner (HKR), Intelligentes Sensorsystem zur Geruchsstofferkennung, *Kongreßband Sensor 95*, 361-366, 1995
- [HOR97] M. Horn, A. Czajor, Konzept zur Funktionsüberwachung und Rekalibrierung von Gassensoren ohne Stoffumsatz, *Kongreßband III zu SENSOR 97*, 325-330, 1997
- [HUC90] R. Huck, Herstellung und spektroskopische Charakterisierung von Katalysatoren für Gassensorenwendungen, *Dissertation*, RWTH Aachen, 1990
- [IOS77] Institute of Olfactory Sciences, 211 Tampa St., Park Forest, IL 60466, USA, 1977
- [KAF99] Deutscher Kaffeeverband, Internetseite, www.kaffeeverband.de, 1999
- [KAL97] E.L. Kalman, F. Winqvist, I. Lundström, A new pollen detection method based on an electronic nose, *Atmospheric Environment*, Vol. 31, No. 11, 1715-1719, 1997

- [KAN79] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, et. al, Polypyrrole, a stable synthetic 'metallic' polymer, J.C.S. Chem. Comm., 854-855, 1979
- [KAU96] P.-M. Kaul, Charakterisierung von Halbleitersensoren zur Messung von Ozon, Dissertation, Universität Gießen, 1996
- [KEL96] J. Kelleter, Künstliche Nase für gasförmige Emission aus unvollständiger Verbrennung, Dissertation, Shaker Verlag, 1996
- [KIN64] W. King, Piezoelectric sorption detector, Anal. Chem., 36, 1735-1739, 1964
- [KOH97] D. Kohl, Semiconductor and Calorimetric Sensor Devices and Arrays, Chapter 23 in Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food and the Environment, CRC Press, 533-561, 1997
- [LABC99] Anleitung zum Olfaktometer der Firma LABC Labortechnik, Hennef
- [LAU87] H. Laurs, G. Heiland, Electrical and optical properties of phthalocyanine films, Thin Solid Film 149, 129-142, 1987
- [LOE98] A. Löhn, W. Schaefer, Wissensbasierte Überwachung von Analysensystemen, GIT Fachz. Lab., Ausgabe 2/1998, 126-127
- [LUC96] Q. Lucas, O. Dutheil, P. Quezel-Crasaz, Analyse des composés volatils dans le café matière première et torréfié par le nez électronique, Analisis Magazine, v 24, n°8, , M20-M23, 1996
- [MAD89] M. J. Madou, S. R. Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices Academic Press, Inc., 1989
- [MAR94] C. A. B. De Maria, L. C. Trugo, R. F. A. Moreira, C. C. Werneck, Composition of green coffee fractions and their contribution to the volatile profile formed during roasting, Food Chemistry 50 (1994), 141-145
- [MER00] MERCK, Produktdatenbank, 2000
- [MEY97] J.-U. Meyer, R. Kunz, P. Keller, H.H. Ruf, Geruchserkennung mittels mit Primärgerüchen kalibriertem QCM Sensorarray, Kongreßband I Sensor 97, B1.2, 1997
- [MIE95] P. Mielle, B. Hivert, G. Mauvais, Are gas sensors suitable for on-line monitoring and quantification of volatile compounds?, Bioflavour 95, Dijon (France), Feb. 14-17, (1995), Ed. INRA, Paris 1995 (Les Colloques, n°75)
- [MIE96] P. Mielle, „Electronic noses“: Towards the objective instrumental characterization of food aroma, Trends in Food Science & Technology, Dez. (1996), Vol. 7, Elsevier Science

- [MIT97] J. Mitrovics, U. Weimar, H. Ulmer, G. Noetzel, W. Göpel, Hybrid Modular Sensor Systems: A new generation of electronic noses, Kongreßband I Sensor 97, B1.1, 1997
- [MOY96] L. Moy, M. Collins, Elektronische Nasen und Neuronale Netzwerke, LaborPraxis, 14-18, Mai 1996
- [MUE96] R. Müller, Geruchserkennung mit Chemosensoren - Die elektronische Nase, GIT Fachz. Lab. 9/1996
- [NAT95b] C. Di Natale, F. Davide, A. D'Amico, A self-organizing system for pattern classification: time varying statistics and sensor drift effects, Sensors and Actuators, B26-27, 237-241, 1995
- [NAT96] C. Di Natale, F. Davide, A. D'Amico, et. al., An electronic nose for food freshness analysis, Eurosenors X, Leuven, Belgium, 681-684, 8.-11. Sept. 1996
- [OMA94] M. Omastova, S. Kosina, M. Lazar, S. Baluch, Study on the influence of water on the electrochemical preparation and conductivity of polypyrrole films and porous layers, Eur. Polym. J., Vol. 30, No. 11, 1319-1325, 1994
- [PAN99] MiniCap2 Produktbeschreibung, PANAMETRICS GmbH Hofheim, 1999
- [PEL88] P. Pelosi, K.C. Persaud, Gas Sensors: Towards an artificial nose, in P. Dario (ed.), Sensors and Sensory Systems for Advanced Robots, NATO ASI Series F: Computer and Systems Science, Springer Verlag, 361-382, 1988
- [PER92] K.C. Persaud, P. Pelosi, Sensor arrays using conducting polymers for an artificial nose, in J.W. Gardner and P.N. Bartlett (eds.), Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose, Kluwer Academic Publishers, 237-256, 1992
- [PER96] K. Persaud, S. Khaffaf, J. Payne, A. M. Pisanelli, D. Lee, H. Byun, Sensor array techniques for mimicking the mammalian olfactory system, Sensors and Actuators, B35-36, 267-273, 1996
- [PER97] Persaud, Travers, Arrays of Broad Specificity Films for Sensing Volatile Chemicals,
Chapter 24 in Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food and Environment, CRC press, 1997
- [PIN96] W. Ping, X. Jun, A novel recognition method for electronic nose using artificial neural network and fuzzy recognition, Sensors and Actuators, B 37, 169-174, 1996

- [RAP96] M. Rapp, J. Reibel, Gasanalytik mit Sensorsystemen: Ein Weg zur elektronischen Nase?, Nachr. Chem. Tech. Lab 44, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, Nr. 11, 1088-1092, 1996
- [SAI84] S. Saito, M. Miyayama, K. Koumoto, H. Yanagida, Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO ceramics, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 68, 40-43, 1984
- [SAM97] SAM – Unsere elektronische Nase, Daimler-Benz Aerospace, RST Rostock, Firmenprospekt, 1997
- [SCHAR90] G. Scharfenberger, Alternative Bestimmung der Geruchsintensität, Papier+Kunststoff-Verarbeiter 10 (1990),36-40
- [SCHAR98] G. Scharfenberger, Geruchs- und Geschmacksprüfung im Druckereilabor, Papier+Kunststoff-Verarbeiter 11, 1998
- [SCHIEB95] P. Schieberle, New Developments in Methods for Analysis of Volatile Flavor Compounds and their Precursors Characterization of Food: Emerging Methods, Chapter 17, A.G. Gaonkar (Editor), Elsevier Science BV, 403-431, 1995
- [SCHIEB97] P. Schieberle, T. Hofmann, Evaluation of the character impact odorants in fresh strawberry juice by qualitative measurements and sensory studies on model mixtures, J. Agric Food. Chem., 1997
- [SCHIER96] K. D. Schierbaum, W. Göpel, Chemische Sensoren: Grundlagen und Anwendungen in Arrays, Kapitel 3 in Multisensorpraxis, Hrsg. H. Ahlers, Springer Verlag, 1996
- [SCHOM87] Gerhard Schomburg, Gaschromatographie, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1987)
- [SCHUE97] S. Schütz, persönliche Mitteilung
- [SCHWE86] G. Schwedt, Chromatographische Trennmethoden Thieme Verlag Stuttgart (1986)
- [SEL95] F. Selampinar, L. Tppare, U. Akbulut, T. Yalcin, S. Süzer, A conducting composite of polypyrrole, Synthetic Metals 68, Elsevier Science, 109-116, 1995
- [SEM95] P. Semmelroch, W. Grosch, Analysis of Roasted Coffee Powders and Brews by Gas Chromatography-Olfactometry of Headspace Samples, Lebensm. Wiss. Technol. (1995), 28, 310-313
- [SEM96] P. Semmelroch, W. Grosch, Studies on Character Impact Odorants of Coffee Brews, Journal of agriculture and food chemistry, (1996). 44

- [SIL93] R. Silwar, C. Lullmann, Investigation of aroma formation in robusta coffee during roasting, *The cafe,cacao*, Paris, 145-152, 37 (1993)
- [SIN96] S. Singh, E. L. Hines, J. W. Gardner, Fuzzy neural computing of coffee and tainted-water data from an electronic nose, *Sensors and Actuators B30*, (1996), 185-190
- [SOM95] V. Sommer, P. Tobias, D. Kohl, H. Sundgren, I. Lundström, Neural networks and abductive networks for chemical sensor signals: a case comparison, *Sensors and Actuators*, B 28, 217-222, 1995
- [STU96] E. Stussi, R. Stella, D. De Rossi, Chemoresistive conducting polymer-based odour sensors: influence of thickness an their sensing properties, *Euroensors X*, Leuven, 8-11. Sept. 1996
- [TAL96] T. Talou, J.M. Sanchez, B. Bourrounet, New trends in electronic noses for flavour industry, *Proceedings of Weurman Flavour Research Symposium*, Reading, UK, 1996
- [TAN92] T.T. Tan, J.W. Gardner, H.V. Shurmer, Application of an electronic nose to the discrimination of coffees, *Sensors and Actuators*, B6, 71-75, 1992
- [TOM95] J.B. Tomlinson, I.H.L. Ormrod, F.R. Sharpe, Electronic Aroma Detection in the Brewery, *Annual Meeting of American Society of Brewing Chemists*, 1995
- [TRA98] M. Traxler, Entwicklung eines Bulk Acoustic Wave Sensorarrays zur Detektion von Aromastoffen, *Diplomarbeit*, Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, 1998
- [ULM96] H. Ulmer, A. Krauß, G. Noetzel, U. Weimar, W. Göpel (MOSES), Odours and flavours identified with a Modular Sensor System, *Euroensors X*, Leuven, Belgium, 55-58, 8.-11. Sept. 1996
- [UWI95] V. Uwira, A. Schütze, D. Kohl, Detection of low hydrogen concentrations by a Cu-Pc sensor, *Sensors and Actuators B 26-27*, 153-157, 1995
- [WEI98] U. Weimar, W. Göpel, Chemical Imaging: II. Trends in practical multiparameter sensor systems, *Sensors and Actuators B 52* (143-161), (1998)
- [WIL95] D. Wilson, S. DeWeerth, Odor discrimination using steady-state and transient characteristics of tin-oxide sensors, *Sensors and Actuators*, B 28, 123-128, 1995
- [WOH84] H. Wohltjen, Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors, *Sensors and Actuators 5*, 307-325, 1984

- [WRI87] J.D. Wright, Cambridge University Press, Cambridge, 1987
- [XU90] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Relationship between Gas Sensitivity and Microstructure of Porous SnO₂, Journal of Chemical Society, No.12, 1143-1148, 1990
- [YOS91] Yoshikiko Sadaoka, Organic semiconductor gas sensors, aus „Gassensors“ von G. Sberveglieri, S.187

Danksagung

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

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

Ein herzlicher Dank gilt auch Herrn Professor Dr. P. Schieberle und Dr. habil Th. Hofmann von der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in Garching, die durch zahlreiche Gastaufenthalte in Ihrem Institut große Teile dieser Arbeit ermöglicht haben.

Herrn Dipl. Phys. L. Heinert danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und stetige Unterstützung innerhalb der letzten fünf Jahre.

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

Frau A. Gabriel sei herzlich für für die Erledigung zahlreicher organisatorischer Verwaltungstätigkeiten gedankt.

Den Mitgliedern der beiden Arbeitsgruppen danke ich für die gute Zusammenarbeit und das tolle Arbeitsklima.

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

Lebenslauf

Name : Jens Bock
Geburtsdatum : 01.08.1972
Geburtsort : Bad Hersfeld

Schulbesuch

1979-1983 Grundschole Schenklengsfeld
1983-1989 Gesamtschole Schenklengsfeld
1989-1992 Modellschole Obersberg
13.06.1992 Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife

Hochschulstudium

Oktober 1992 Beginn des Studiums der Physik an der
Justus-Liebig-Universität Gießen
01.09.1994 Diplom-Vorprüfung in Physik
Oktober 1995 Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kohl
im Institut für Angewandte Physik der JLU Gießen
April 1997 Diplom in Physik