

Charakterisierung von Wechselwirkungs- prozessen in sensitiven Schichten

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1999

vorgelegt von

Frank Rathgeb

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.1999

Dekan: Prof. Dr. U. Nagel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Gauglitz

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Jung

1	EINLEITUNG & MOTIVATION	1
2	THEORIE	4
2.1	REFLEKTOMETRISCHE INTERFERENZSPEKTROSKOPIE	4
2.1.1	<i>Meßprinzip</i>	4
2.1.2	<i>Betrachtung Schichtfolge Substrat/Interferenzfilm/Superstrat.....</i>	5
2.1.3	<i>Theorie von Multischichtsystemen</i>	6
2.1.4	<i>Begriffe und Definitionen.....</i>	8
2.2	OBERFLÄCHEN- UND SCHICHTCHARAKTERISIERUNG	8
2.2.1	<i>Spektrale Ellipsometrie</i>	8
2.2.2	<i>Kontaktwinkelmessung am aufliegenden Tropfen.....</i>	10
2.3	MULTIVARIATE DATENANALYSE	12
2.3.1	<i>Modellbasierte Verfahren.....</i>	12
2.3.2	<i>Modellfreie Verfahren.....</i>	13
2.4	DIFFUSIONSPROZESSE	15
2.5	WICHTIGE BEGRIFFE ZUR CHARAKTERISIERUNG VON SORPTIONEFFEKTEN	15
2.5.1	<i>Permeabilitätskoeffizient.....</i>	15
2.5.2	<i>Glastemperatur.....</i>	15
2.5.3	<i>Freies Volumen</i>	16
2.5.4	<i>Abschätzung der Analytgröße</i>	19
2.6	LINEAR SOLVATION ENERGY RELATIONSHIP	19
2.7	OSMOTISCHER DRUCK IN pH-RESPONSIVEN POLYMEREN	20
2.7.1	<i>Qualitative Interpretation des Osmotischen Druck Effektes</i>	22
3	EXPERIMENTELLES	24
3.1	RIFS-AUFBAU	24
3.2	IR-MESSUNGEN	24
3.3	KALIBRIERUNG VON MEHRKOMPONENTENGEMISCHEN	25
3.3.1	<i>Herstellung des Analytgases</i>	25
3.4	GLASOPTIMIERUNG	25
3.4.1	<i>zum Übersprechen der Lichtwellenleiter.....</i>	25
3.4.2	<i>Ermittlung der Hintergrundreflektion der Meßzelle I_{HRM}.....</i>	26
3.4.3	<i>Optimierung der Glassubstrate.....</i>	26
3.5	CYCLOHEXAPEPTIDE	27
3.5.1	<i>Synthese.....</i>	28

3.6	POYLMETHYLETHYL(2-TRIPHENYLSILYL)-CO-POLYDIMETHYLSILOXAN	29
3.6.1	<i>Synthese</i>	29
3.7	pH-RESPONSIVE POLYMERE	32
3.7.1	<i>Synthese der Polymethacrylsäure</i>	32
3.7.2	<i>Synthese von Polymethyl-n-butylsäuresiloxan (Posimba50)</i>	33
3.8	BESCHICHTUNG DER GLASSUBSTRATE	35
3.8.1	<i>Reinigung der Glassubstrate</i>	35
3.8.2	<i>(Cyclo)hexapeptide</i>	35
3.8.3	<i>pH-responsive Polymere</i>	37
3.8.4	<i>TRIP-PIB-PEUT-PDMS-RTV</i>	37
3.8.5	<i>DCS75</i>	37
3.8.6	<i>UE2010</i>	37
4	ERGEBNISSE & DISKUSSION	39
4.1	MODELLRECHNUNGEN	39
4.1.1	<i>Ermittlung des Überschneidens bei Y-LWL</i>	40
4.1.2	<i>Einfluß und Ermittlung von Störquellen</i>	40
4.1.3	<i>Vergleich: Goethe-Glas zu SF6-Glas</i>	43
4.1.4	<i>weitere Anmerkungen zu Kapitel 4.1</i>	45
4.2	CYCLOHEXAPEPTIDE	46
4.2.1	<i>Oberflächenmodifizierung</i>	48
4.2.2	<i>RfS-Messungen</i>	49
4.2.3	<i>abschließende Bemerkungen zu Kapitel 4.2</i>	56
4.3	POLYMETHYLETHYL(2-TRIPHENYLSILYL)-CO-POLYDIMETHYLSILOXAN	56
4.3.1	<i>RfS-Messungen</i>	57
4.3.2	<i>abschließende Bemerkungen zu Kapitel 4.3</i>	60
4.4	pH-RESPONSIVE POLYMERE	61
4.4.1	<i>Verifizierung des Meßeffektes</i>	62
4.4.2	<i>Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit</i>	65
4.4.3	<i>Reproduzierbarkeit & Sensitivität</i>	67
4.4.4	<i>Langzeitstabilität</i>	69
4.4.5	<i>Querempfindlichkeit zu 1,1,2-Trichlortrifluorethan (F113)</i>	70
4.4.6	<i>Reduktion der Ansprechzeit</i>	74
4.4.7	<i>Zusammenfassung von Kapitel 4.4</i>	75
4.5	MIKROPORÖSE POLYMERE	76
4.5.1	<i>Analytgröße</i>	77

4.5.2	Korrelation von $\Delta m/m_0$ und $\Delta(nd)/(nd)_0$	77
4.5.3	Freonmessungen.....	78
4.5.4	Alkoholmessungen.....	79
4.5.5	D in Abhängigkeit von d	85
4.5.6	zeitabhängige Kalibriermessungen.....	86
4.5.7	abschließende Bemerkungen zu Kapitel 4.5.....	91
4.6	EINFLUß DER RELATIVEN FEUCHTE AUF VOC-SENSOREN.....	92
4.6.1	Einfluß von $r.F.$ auf die Detektion von Tetrachlorethen (TCE).....	93
4.6.2	Einfluß von $r.F.$ auf die Kalibrierung binärer VOC-Gemische.....	95
4.6.3	Zusammenfassung von Kapitel 4.6.....	97
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	98
6	ANHANG	101
6.1	KALIBRIERDATEN DER HEXAPEPTIDSCHICHTEN.....	101
6.1.1	Ethylacetat.....	101
6.1.2	Anisol.....	101
6.1.3	Tetrachlorethen.....	101
6.1.4	n -Oktan.....	102
7	ABKÜRZUNGEN & AKRONYME	103
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	107

1 Einleitung & Motivation

Sensorsysteme und Chromatographische Trennverfahren nutzen die unterschiedliche molekulare Wechselwirkung eines Zielmoleküles mit einer Erkennungsstruktur oder sensitiven Schicht, zum Nachweis oder zur Trennung von Analytmolekülen und -gemischen. Die Charakterisierung der Wechselwirkungen verschiedener Analytmoleküle mit neuartigen Rezeptoren ist daher eine Fragestellung von zentraler Bedeutung für die moderne Analytik. Die große Anzahl an Veröffentlichungen, die sich mit der Thematik quantitativer Struktur-Wirkungs-Beziehungen oder der molekularen Erkennung beschäftigen [1], unterstreicht die intensiven Anstrengungen, die unternommen werden, um intermolekulare Wechselwirkungen quantitativ beschreiben und vorhersagen zu können.

Sensitive Schichten wie geprägte Polymere [2,3,4], Calixarene [5,6], Cyclodextrine [7,8], Phthalocyanine und Porphyrine [9], Polysiloxane [10,11], Cyclohexapeptide [12-14], derivatisierte Polymere [15,16], makrocyclische Rezeptoren [17-21] und Flüssigkristalle [22,23], um nur einige Beispiele zu nennen, wurden und werden eingehend mit verschiedenen Methoden untersucht, um weitere Erkenntnisse über die molekulare Erkennung zu gewinnen. Chemosensoren im allgemeinen und optische Sensoren werden in [24-26] ausführlich beschrieben. Die Kooperation verschiedener Arbeitskreise an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen im DFG-Projekt *molekulare Mustererkennung mit supramolekularen Strukturen* dokumentiert ebenfalls die intensiven Bemühungen auf diesem Gebiet.

Die vorliegende Arbeit fügt sich in diese Bestrebungen ein und versucht verschiedene Strategien aufzuzeigen und zu charakterisieren, die zur molekularen Erkennung genutzt werden können. Diese verlangt von Chemosensoren zum einen natürlich ein leistungsfähiges Analysegerät und zum anderen sensitive, selektive (oder spezifische) und langzeitstabile Erkennungsstrukturen und führt letztendlich zu den folgenden Schwerpunkten:

- Optimierung des Signalwandlers mit dem Ziel eines erhöhten Signal/Rausch-Verhältnisses,
- Untersuchungen von Sorptionsprozessen an Cyclohexapeptid-Monolagen, derivatisierten Polysiloxanen, pH-responsiven

Polymeren und mikroporösen Polymeren mit dem Ziel erhöhte Selektivitäten und Sensitivitäten zu erreichen,

- Untersuchungen des Einflusses der relativen Luftfeuchtigkeit bei pH-responsiven Polymeren und VOC-Sensoren zur Charakterisierung des Einflusses einer variierender Randbedingung.

Insbesondere der mittlere Punkt der o. g. Gliederung soll verschiedene Möglichkeiten aufzeigen, um eine gezielte Optimierung von Erkennungsstrukturen zu erreichen. Denn die meisten in Chemosensorsystemen verwendeten sensitiven Materialien weisen noch massive Querempfindlichkeiten gegen Substanzen mit vergleichbaren chemischen Eigenschaften auf.

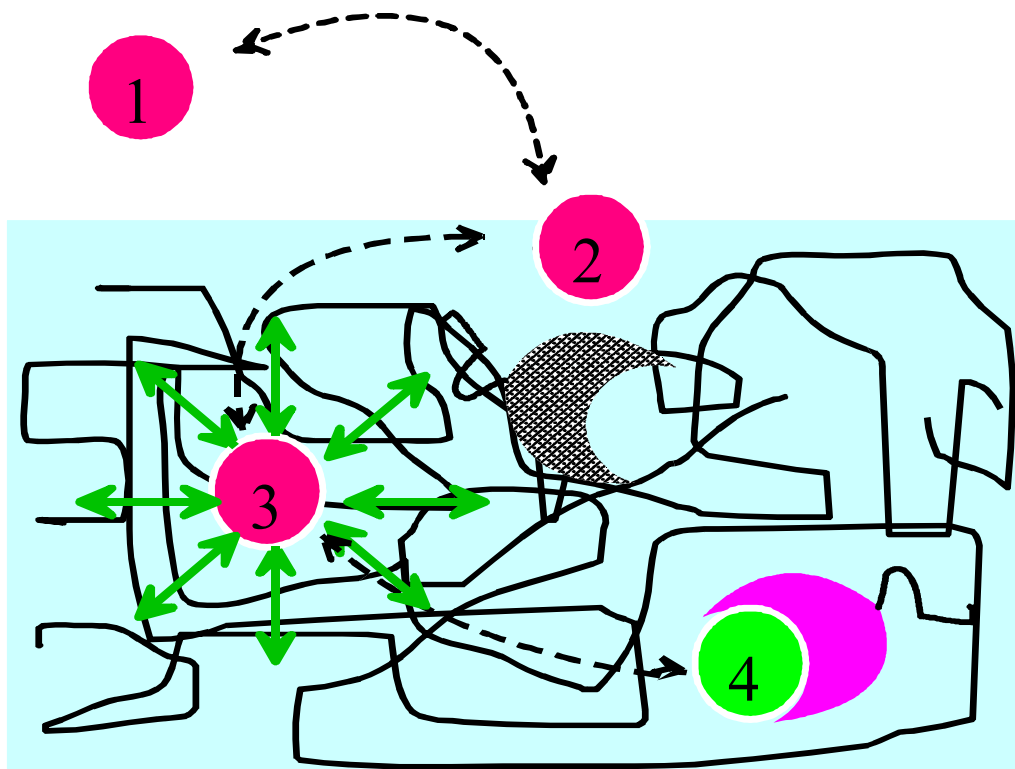


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Sorption eines Analyten in eine sensitive Schicht. 1→2: Sorption des Analyten in die Schicht. 2→3, 3→4: Diffusion des Analytmoleküls innerhalb der Schicht, 3: unspezifischer Wechselwirkung mit den Polymersegmenten. 4: Wechselwirkung mit einem in der Schicht immobilisierten selektiven oder spezifischen Reaktionszentrum.

Der zunehmende Einsatz von parallelisierten Chemosensorsystemen und multivariater Datenanalyse zur Mustererkennung, z. B. [27], ist letztendlich eine Folge der begrenzten Selektivität der verwendeten Sensorbeschichtungen; und er verdeutlicht die Notwendigkeit, weitere Erkenntnisse über die molekulare

Interaktion zwischen Analyt \leftrightarrow Erkennungsstruktur zu gewinnen. In Abbildung 1 sind die wesentlichen Schritte dargestellt, in die die Sorption und Desorption eines Analytmoleküls in eine sensitive Schicht unterteilt werden kann [26]. Diese Schritte wiederum repräsentieren Ansatzpunkte, um die Sensitivität und Selektivität von Erkennungsstrukturen oder sensitiven Schichten zu erhöhen. Ein derivatisiertes Polysiloxan (3), Cyclohexapeptide (3) und pH-responsive Polymere (4) dienen als Beispiel für unspezifische Wechselwirkungen (3) und die Immobilisierung eines selektiven Reaktionszentrums (4) in der Schicht. Mikroporöse Polymere bieten die Möglichkeit durch die Kontrolle des Stofftransportes (1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3) in der Matrix das Selektivitätsspektrum, das mit Chemosensoren erreichbar ist, zu erweitern.

Der Theorie- und Experimentalteil der vorliegenden Arbeit wurden auf die wesentlichen Gesichtspunkte beschränkt. Zu Beginn jedes Unterkapitels in Kapitel 4 (Ergebnisse und Diskussion) ist eine kurze Einführung gegeben, die die Motivation der jeweils diskutierten Fragestellung näher erläutern soll. Die nachfolgenden Untersuchungen beziehen sich auf Messungen in der Gasphase; eine Arbeit mit einer komplementären Fragestellungen für die wässrige Phase findet sich in [28].

2 Theorie

2.1 Reflektometrische Interferenzspektroskopie

2.1.1 Meßprinzip

Auf eine ausführliche Diskussion über die Theorie der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie (RIfS) soll an dieser Stelle verzichtet werden. Ausführliche Beschreibungen finden sich in [29] und in den Dissertationen von G. Kraus [30] und A. Brecht [31]. In Abbildung 2a-d ist das Prinzip von RIfS zusammengefaßt:

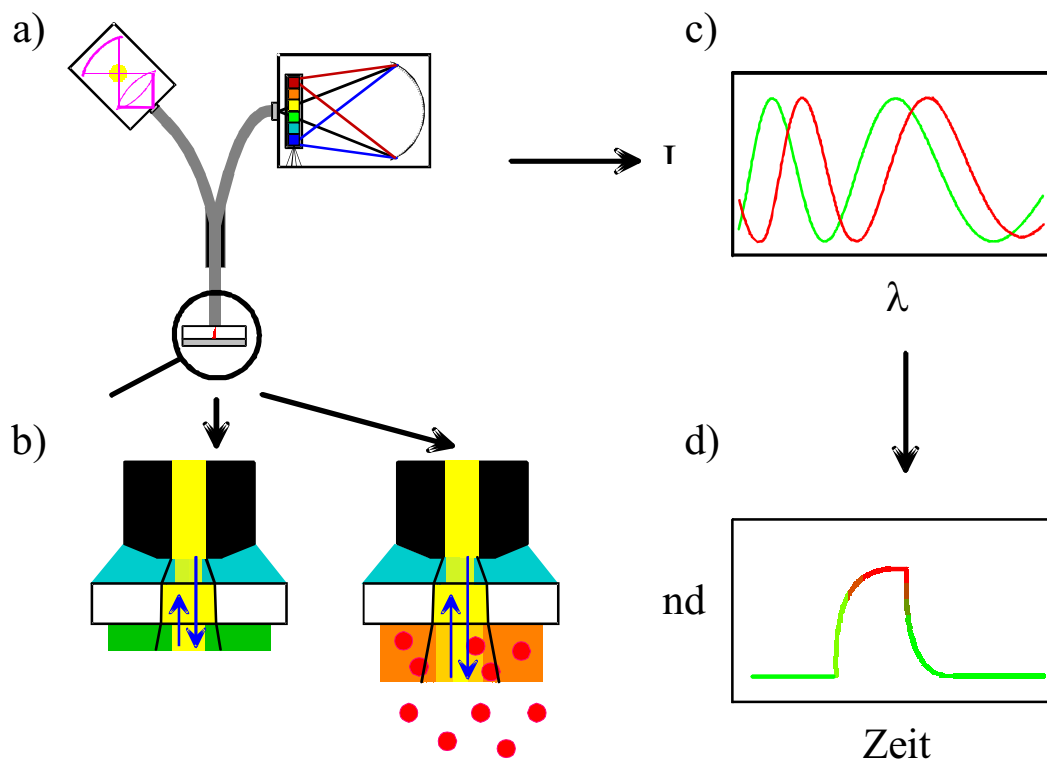


Abbildung 2: RIfS-Prinzip mit Darstellung der Analytsorption und der resultierenden Änderung der optischen Schichtdicke. a) Aufbau mit Spektrometer, Y-Lichtwellenleiter, Sensorkopf und Weißlichtquelle b) Sensorkopf bestehend aus Faserende, Matching, Glassubstrat, Interferenzschicht und Superstrat c) Interferenzspektren, d) resultierende Schichtdickenänderung

Die an den Grenzflächen Substrat/Polymer und Polymer/Superstrat reflektierten Teilstrahlen des eingestrahlt Lichtes interferieren konstruktiv oder destruktiv. Eine wellenlängenabhängige Detektion unter Berücksichtigung der Reflektivität eines unbeschichteten Referenzsystems führt zu dem in Abbildung 2c dar-

gestellten Interferenzspektrum (IFS). Sorbieren Analytmoleküle in die sensitive Schicht und bewirken dadurch eine Zunahme der optischen Schichtdicke, so äußert sich dies in einem Versatz der Extrema des *IFS* hin zu höheren Wellenlängen (siehe Abbildung 2d). Aus diesem Versatz ist nun die Änderung der optischen Schichtdicke ermittelbar [32].

2.1.2 Betrachtung Schichtfolge Substrat/Interferenzfilm/Superstrat

Für senkrechten Lichteinfall läßt sich das Interferenzphänomen an einer planparallelen Schicht für die reflektierte Intensität bei Abwesenheit von Phasensprüngen wie folgt beschreiben [33,34]:

$$I_{\perp}(\lambda) = I_{\text{Substrat,Film}} + I_{\text{Film,Superstrat}} + 2\sqrt{I_{\text{Substrat,Film}} I_{\text{Film,Superstrat}}} \cos\left(\frac{4\pi n_{\text{Film}} d}{\lambda}\right) \quad (1)$$

Die Amplitude des resultierenden *IFS* wird durch die an den Phasengrenzen auftretenden Reflektivitäten, der Gangunterschied durch die optische Schichtdicke nd , dem Produkt aus dem Brechungsindex n und der physikalischen Schichtdicke d , des Interferenzfilmes bestimmt. Für die Reflektivität an der Phasengrenze zweier unendlicher Halbräume gilt [33,34]:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 \quad (2)$$

Die Reflektivität R gibt an, welcher Anteil I von der eingestrahnten Lichtintensität I_0 reflektiert wird. Im Idealfall ist $I_{\text{Substrat,Film}} = I_{\text{Film,Superstrat}}$ und folgend aus den Fresnelschen Gleichungen gilt bei geringen Reflektivitäten unter dieser Voraussetzung [31,35]:

$$n_{\text{Film}} \approx \sqrt{n_{\text{Substrat}} n_{\text{Superstrat}}} \quad (3)$$

Für das Schichtsystem Substrat/Interferenzfilm/Superstrat ergibt sich für Gasmessungen ($n_{\text{Luft}} = 1$) und bei Verwendung eines polymeren Interferenzfilmes ($n_{\text{Film}} \geq 1,4$) für den Brechungsindex des Glassubstrates:

$$n_{\text{Substrat}} \geq 1,96 \quad (4)$$

Aus Gleichung (4) folgt, daß mit hochbrechenden Gläsern als Glassubstrat gearbeitet werden muß, um hohe Reflektivitäten und Interferenzhübe zu erhalten.

Hochbrechende Gläser führen jedoch zu einer hohen Differenz der Brechungsindizes zwischen dem Glassubstrat und den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Polymerlichtwellenleitern ($n_{LWL} = 1,46$). Unerwünschte Reflektivitäten an dieser Grenzfläche können nur bedingt durch ein geeignetes Immersionsöl reduziert werden. Weiterhin wurden bei der bisherigen Betrachtungsweise Mehrfachreflektionen nicht berücksichtigt.

2.1.3 Theorie von Multischichtsystemen

Die Reflektivität und Transmission von Multischichtsystemen ist in [36] detailliert beschrieben und wird an dieser Stelle nur in gekürzter Form für parallelen Lichteinfall zum Normalenvektor der Substratoberfläche wiedergegeben.

An den Phasengrenzen verschiedener Filme gilt, daß die elektrischen und magnetischen Felder stetig sind. Für den Fall, daß lediglich Substrat, ein Interferenzfilm und Superstrat betrachtet werden, ist der Reflexionskoeffizient r mit dem Transmissionkoeffizienten t wie folgt korreliert:

$$\begin{bmatrix} I \\ n_{Substrat} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} I \\ -n_{Substrat} \end{bmatrix} r = M \begin{bmatrix} I \\ n_{Superstrat} \end{bmatrix} t \quad (5)$$

M ist die sogenannte Transfermatrix des Interferenzfilmes,

$$M = \begin{bmatrix} \cos(kd) & -\frac{i}{n_{Film}} \sin(kd) \\ -in_{Film} \sin(kd) & \cos(kd) \end{bmatrix} \quad (6)$$

wobei $k = 2\pi n_{Film}/\lambda$ und d der physikalischen Filmdicke entsprechen. Betrachtet man nun eine Abfolge von N übereinanderliegenden planparallelen Filmen, so läßt sich die resultierende Transfermatrix des Multischichtsystems wie folgt darstellen:

$$M_1 M_2 M_3 \dots M_N = M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \quad (7)$$

Löst man nun Gleichung (5) nach dem Reflexionskoeffizienten r auf ($r = R^{1/2}$), so gilt für die Reflektivität R des Multischichtsystems:

$$R(\lambda) = \left(\frac{An_{Substrat} + Bn_{Superstrat}n_{Substrat} - C - Dn_{Superstrat}}{An_{Substrat} + Bn_{Superstrat}n_{Substrat} + C + Dn_{Superstrat}} \right)^2 \quad (8)$$

Gleichung (7) wurde für das Fünfschichtsystem Glassubstrat/Film1/Film2/Film3/Superstrat gelöst und die entsprechenden Terme für A-D in Gleichung (8) eingesetzt. Das Interferenzspektrum IFS eines Multischichtsystems entspricht dem Quotienten aus der Reflektivität des Multischichtsystems und der entsprechenden Reflektivität des Multischichtsystems ohne Interferenzschicht:

$$IFS(\lambda) = \frac{R(\lambda)_{mit\ Interferenzfilm}}{R(\lambda)_{Referenz}} \quad (9)$$

Die in Kapitel 4.1 beschriebenen Schichtberechnungen wurden über die Gleichungen (8) und (9) ermittelt.

Als Kriterium für die Schichtoptimierung wurde als Modellparameter die maximale Reflektivitätsdifferenz ΔR gewählt, da sie eine absolute Kenngröße des optimierten Schichtsystems ist:

$$\Delta R = R_{Max} - R_{Min} \quad (10)$$

In Abbildung 3 sind a) die Reflektivitäten und b) die IFS für ein SF6- und BK7-Glassubstrat mit den Kenngrößen a) R_{Max} und R_{Min} und b) $I_{Max,IFS}$ und $I_{Min,IFS}$ dargestellt.

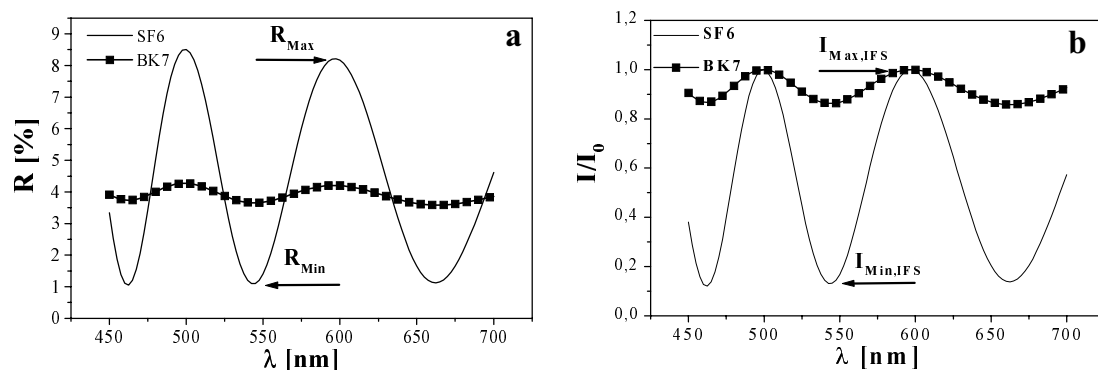


Abbildung 3: a) berechnete Reflektivitäten für eine 1000 nm dicke PIB-Schicht auf SF6- und BK7-Glas. b) berechnete IFS für eine 1000 nm dicke PIB-Schicht auf SF6- und BK7-Glas

R_{Min} wurde als Mittelwert der beiden das Reflektivitätsmaximum R_{Max} umgebenden Reflektivitätsminima angegeben, um die Einflüsse der Dispersion der Brechungsindizes zu berücksichtigen.

Die in Abbildung 3a berechneten interferenzbedingten Modulationen der Reflektivitäten treten in der Praxis nicht so offensichtlich auf, da dort das Signal

noch von der Emissionscharakteristik der Weißlichtquelle und der Transmissionscharakteristik der LWLs beeinflusst wird.

2.1.4 Begriffe und Definitionen

In [31] wurde der relative Nutzsignalanteil F_I wie folgt definiert:

$$F_I = \frac{4\sqrt{I_{\text{Substrat,Film}} I_{\text{Film,Superstrat}}}}{I_{\text{Max}} + \sum_i \text{Off}_i} \quad (11)$$

mit

$$I_{\text{Max}} = I_{\text{Substrat,Film}} + I_{\text{Film,Superstrat}} + 2\sqrt{I_{\text{Substrat,Film}} I_{\text{Film,Superstrat}}} \quad (12)$$

Off_i beschreibt einen additiven Beitrag zur detektierten Intensität, der von einer Störquelle i verursacht wird. Die Ursachen und Auswirkungen der verschiedenen Störquellen werden in Kapitel 4.1.2 näher erläutert.

Da bei den optimierten Multischichtsystemen mehrere Grenzflächen und demzufolge mehrere reflektierte Teilstrahlen auftreten, wurde F_I aus dem simulierten ($= F_{I(s)}$) und den experimentell ermittelten ($= F_{II}$) IFS bestimmt (vgl. Kapitel 4.1.2):

$$F_{II(s)} = \frac{I_{\text{Max,IFS}} - I_{\text{Min,IFS}}}{I_{\text{Max,IFS}}} \quad (13)$$

Die Dispersion des Brechungsindex wurde für die in Kapitel 4.1 angegebenen Berechnungen mit der Cauchy-Parametrisierung beschrieben [37].

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (14)$$

2.2 Oberflächen- und Schichtcharakterisierung

2.2.1 Spektrale Ellipsometrie

Spektrale Ellipsometrie (SE) erlaubt die gleichzeitige Bestimmung der physikalischen Schichtdicke und des komplexen Brechungsindex von auf Si-Wafern aufgeschleuderten dünnen Filmen. In Abbildung 4 ist der schematische Aufbau des für die vorliegende Arbeit eingesetzten Spektral-Ellipsometers dargestellt.

Da z.B. in [37-40] die Funktionsweise der SE ausführlich erläutert wird, soll an dieser Stelle nur auf das Wesentliche eingegangen werden.

Durch die gerichtete Reflektion von linear polarisiertem Licht an einer Oberfläche (Probe) ist das reflektierte Licht im allgemeinen elliptisch polarisiert. Die mit dem Ellipsometer gemessenen Größen sind der Winkel ψ , um den die Polarisationssebene gedreht wird, und die Phasendifferenz Δ . Δ ist die Differenz der Phasenverschiebung zwischen den parallelen und senkrechten Komponenten des Lichtes vor (δ_1) und nach (δ_2) der Reflektion des Lichtes an der Schicht:

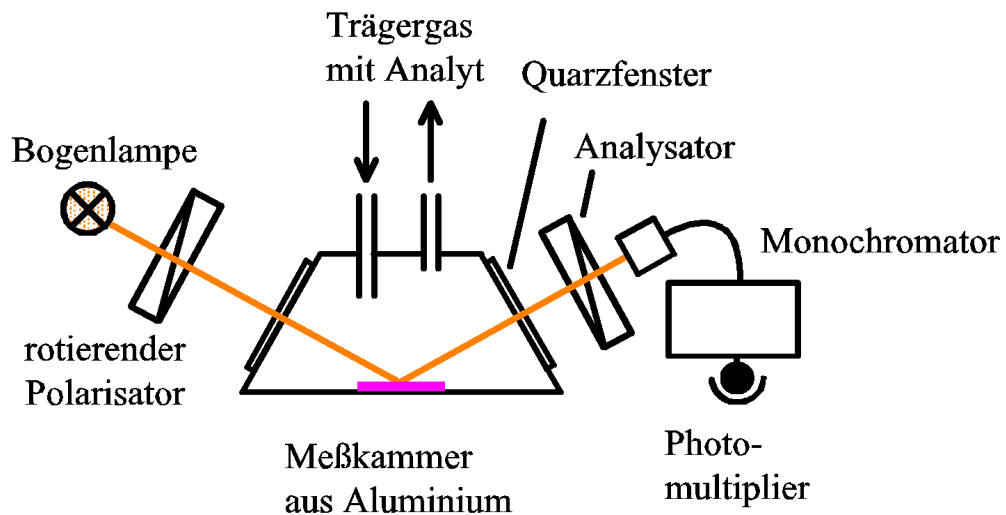


Abbildung 4: Meßaufbau der Spektralen Ellipsometrie mit rotierendem Polarisator und Analysator

$$\text{a) } \tan \Psi = \frac{|r^P|}{|r^S|} \qquad \text{b) } \Delta = \delta_1 - \delta_2 \qquad (15\text{a,b})$$

Daraus können über die fundamentalen Gleichungen der SE

$$\text{a) } \rho = \frac{r^P}{r^S} \qquad \text{b) } \rho = e^{i\Delta} \tan \Psi \qquad (16\text{a,b})$$

die Meßdaten an ein Modell des Schichtsystems angepaßt werden.

Die aus den Gleichungen 15a,b und 16a,b extrahierbaren Informationen sind der Brechungsindex n und die physikalische Dicke d der Probe. Ob diese Größen korrekt bestimmt werden, hängt wesentlich von der Güte des gewählten Schichtmodells ab.

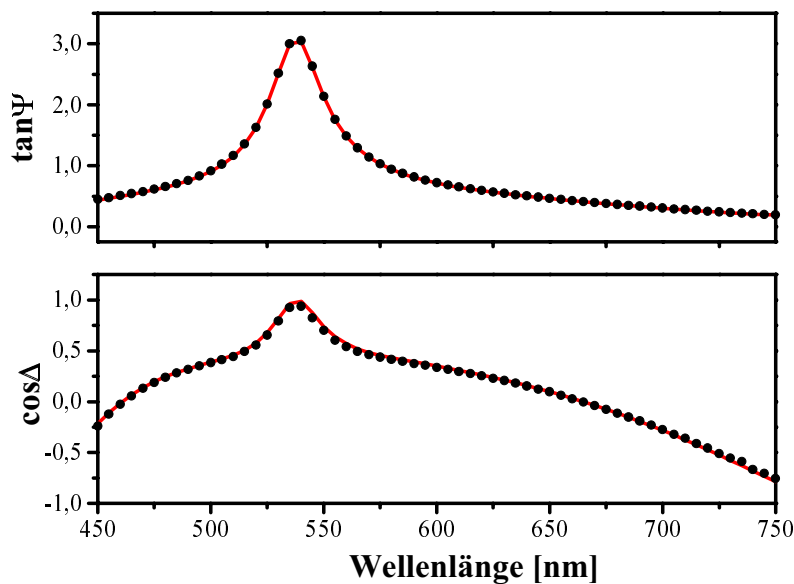


Abbildung 5: Auswertung eines Ellipsometriedatensatzes für einen mikro-porösen Polymerfilm (Ultrason 2010).

2.2.2 Kontaktwinkelmessung am aufliegenden Tropfen

Mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen läßt sich die Änderung der freien Oberflächenenergie eines Festkörpers, hervorgerufen durch die Benetzung mit einer Flüssigkeit, bestimmen [41]. Dies erlaubt somit die Charakterisierung der Oberfläche des Festkörpers.

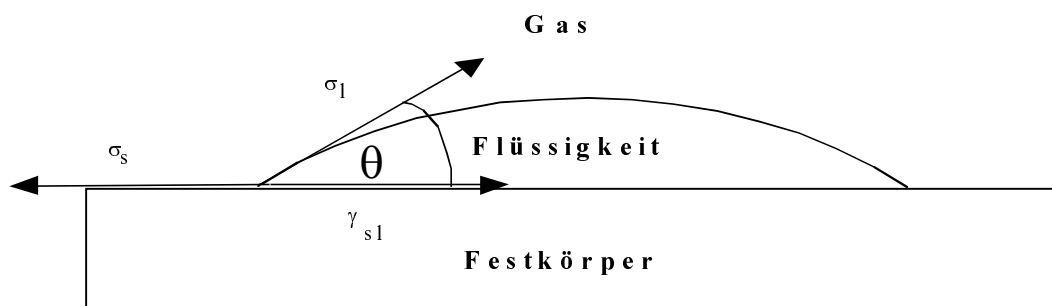


Abbildung 6: Kontaktwinkel zwischen einem Festkörper und einer Flüssigphase am liegenden Tropfen. γ_{sl} Grenzflächenspannung Festkörper/Flüssigkeit; σ_l Flüssigkeitsoberflächenspannung; σ_s Festkörperoberflächenspannung, θ Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel θ ist der von den Oberflächenspannungsvektoren σ_l und γ_{sl} eingeschlossene Winkel.

Aus dem Kräfteparallelogramm folgt die sogenannte Youngsche Gleichung [42,43]:

$$\sigma_s - \gamma_{sl} = \sigma_l \cos \theta \quad (17)$$

Da die Grenz- und Oberflächenspannungen σ_s und γ_{sl} einzeln nicht meßbar sind, wird stattdessen ihre Differenz, die Benetzungsspannung σ_b , angegeben:

$$\sigma_b = \sigma_l \cos \theta \quad (18)$$

Die Bestimmung der Grenzflächenenergien von Oberflächen erfolgte in der vorliegenden Arbeit mit der Methode nach Owens-Wendt-Rabel und Kaelble [44] mittels einer linearen Regression. Dabei werden Testlösungsmittel mit bekannten dispersen und polaren Oberflächenenergien σ_l^D und σ_l^P auf die Festkörperoberfläche aufgetropft und der resultierende Kontaktwinkel bestimmt. Trägt man nun die Ordinatenwerte

$$y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \times \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^D}} \quad (19)$$

mit

$$\text{a) } \sigma_l = \sigma_l^D + \sigma_l^P \quad \text{b) } \gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_s^D \sigma_l^D} - 2\sqrt{\sigma_s^P \sigma_l^P} \quad (20\text{a,b})$$

gegen die Abszissenwerte

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} \quad (21)$$

auf, so folgt der disperse Anteil der Oberflächenenergie σ_s^D aus dem Ordinatenabschnitt der linearen Regression:

$$b = \sqrt{\sigma_s^D} \quad (22)$$

Der polare Anteil σ_s^P wird über die Steigung m ermittelt:

$$m = \sqrt{\sigma_s^P} \quad (23)$$

Durch die Kenntnis der so bestimmten Festkörperoberflächenenergien läßt sich die Benetzbarkeit für unterschiedliche Flüssigkeiten abschätzen. Die Oberflächenenergie des Festkörpers ergibt sich dann aus der Summe der Anteile σ_s^P und σ_s^D .

Testsubstanz	polarer Anteil σ_1^P [mN/m]	disperser Anteil σ_1^D [mN/m]	Gesamtgrenz- flächenspannung σ_1 [mN/m]
Wasser	46,8	26,0	72,8
Formamid	29,5	28,7	58,2
Glycerin	26,4	37,0	63,4
Ethylen- glykol	21,3	26,4	47,7
Benzyl- alkohol	8,7	30,3	39,0
Dekalin	0	31,5	31,5

Tabelle 1: Grenzflächenspannungen der für die Kontaktwinkelmessungen verwendeten Testflüssigkeiten [45]

2.3 Multivariate Datenanalyse

Da die multivariate Datenbewertung von den verschiedenen Autoren bereits im Detail behandelt wurde [27,30,46-48], wird an dieser Stelle nur auf die für diese Arbeit wesentlichen Punkte eingegangen. Eine lesenswerte kurze Einführung ist in [27] enthalten.

Im wesentlichen wurden in der vorliegenden Arbeit mit der multivariaten Datenanalyse zwei Fragestellungen gelöst: Einerseits die Kalibrierung von Analytmischungen, andererseits die gezielte Auswahl von Sensoren. Nachfolgend soll kurz auf die verwendeten Verfahren eingegangen werden.

2.3.1 Modellbasierte Verfahren

Untersucht man Gemische mit m verschiedenen Zusammensetzungen auf n Sensoren, so erhält man aus dem entsprechenden Datensatz ein Koordinatensystem, das die Sensorantworten (Variablen oder Merkmale: hier a-z) enthält und sich durch eine Matrix, dem sogenannten Merkmalsraum, beschreiben lässt. Modellbasierte Verfahren, wie der Partial Least Squares Algorithmus (PLS), verfolgen nun das Ziel, den komplexen Merkmalsraum einfacher zu beschreiben und dabei bei maximaler Erklärung der Varianz redundante Information zu vernachlässigen. Es handelt sich hierbei um eine Koordinatentransformation, bei der die Dimensionalität der Ergebnismatrix reduziert wird. Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Algorithmen findet man in [30,49].

Die Basisvektoren des neuen Koordinatensystems heißen Hauptkomponenten bzw. PC. Mit dem PLS-Algorithmen können entweder nur eine oder alle Gemischkomponenten quantifiziert werden (PLS1 und PLS2).

Visualisiert werden die Ergebnisse der Regression durch sogenannte Scores- und Loadingsplots. Ein Scoresplot stellt eine Projektion der Sensorsignale in das neue Koordinatensystem dar. Eine Diskriminierung der Zielgrößen, also der Analytkonzentrationen im Gemisch, ist dann gegeben, wenn die entsprechenden Scores getrennt dargestellt werden. Die Lage der Loadings eines Sensors spiegelt dessen Einfluß auf die jeweiligen Hauptkomponenten wider.

Mit der multilinearen Regression (MLR) wird im Gegensatz zur PLS keine Reduktion der Variablen erzielt.

Ein weiteres Verfahren, das in der vorliegenden Arbeit ebenfalls verwendet wurde, ist die sogenannte Hauptkomponentenanalyse (PCA). Dieses Verfahren wird zur Gewinnung qualitativer Aussagen genutzt. Idealerweise verursachen m verschiedene Substanzen bei den untersuchten Sensoren m verschiedene Signalmuster, die im Scoresplot getrennt (oder auch geclustert) dargestellt werden können. Bei der Untersuchung unbekannter Proben kann durch die eindeutige Zuordnung der Signale zu einem bestimmten Signalcluster eine eingeschränkte qualitative Analyse durchgeführt werden.

2.3.2 Modellfreie Verfahren

Literatur zu Neuronalen Netzen ist in [50-52] gegeben. Alle Kalkulationen wurden mit dem auf dem Stuttgarter Neuronale Netze Simulator [53] basierendem Programm NEMO [54] durchgeführt. Ein Neuronales Netz ANN ist als informationsverarbeitendes System definiert. Im Gegensatz zu den in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Verfahren arbeitet ein ANN modellfrei.

Der Aufbau eines ANN besteht aus den Eingabevektoren, den Sensorsignalen, den verborgenen Schichten mit den darin enthaltenen Neuronen und den Ausgabevektoren, hier die Analytkonzentration. Die so definierte Topologie wird nun mit Verbindungen (auch *links*) mit unterschiedlichen Gewichten belegt. Feed Forward Netze besitzen nur Verknüpfungen von einer Ebene in die darauffolgende, zusätzlich sind noch Direktverbindungen unter Auslassung einer Ebene möglich (shortcut). Netze mit Rückkopplungen besitzen Neuronen mit zusätzlichen Verbindungen mit sich selbst, mit Neuronen derselben Schicht

oder Neuronen benachbarter Schichten. Neben der Festlegung der Topologie wird als weitere Beschreibung der Algorithmus verwendet, mit dem die Werte des Gewichtes der verschiedenen Verbindungen ermittelt werden.

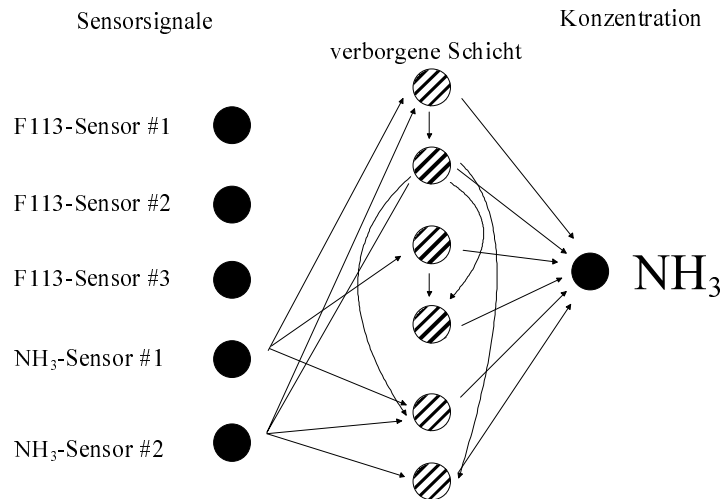


Abbildung 7: Topologie eines Greedy-ANN zur Kalibrierung von Ammoniak, der in einem Gemisch mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan vorlag

Bei dem Backpropagation-Algorithmus wird ein Minimum in der Fehlerhyperfläche über die Gewichte gesucht.

Problematisch bei der Anwendung eines ANN ist die Gefahr des sogenannten overtrainings, das insbesondere bei einer großen Anzahl von Verbindungen auftritt. Overtraining bedeutet, daß das Netz den Kalibrierdatensatz *auswendig lernt* und schlechte Vorhersagen für den Validierdatensatz liefert.

Daher wurden in der vorliegenden Arbeit zwei topologiemodifizierende Verfahren verwendet, magnitude based pruning und greedy. Beim Magnitude-based-Pruning-Algorithmus geht man von einem vollen Netz aus, bei dem sukzessive die Verbindungen mit den betragsmäßig kleinsten Gewichten entfernt werden. Beim Greedy-Algorithmus geht man zunächst von einem leeren Netz aus, in dem keine Neuronen und Verbindungen enthalten sind. Anschließend werden schrittweise verborgene Schichten und Verbindungen aufgebaut, bis ein Minimum des Kalibrierfehlers gefunden wurde. Wie aus Abbildung 7 hervorgeht, kann aus der Topologie des Netzwerkes auch der Einfluß der Sensoren auf einen bestimmten Analyten erhalten werden, da die drei Freon-Sensoren keine Verknüpfung mit dem ANN zur Kalibrierung von Ammoniak beitragen.

2.4 Diffusionsprozesse

Die in der vorliegenden Arbeit ausgewerteten Diffusionsprozesse wurden unter den folgenden Annahmen durchgeführt:

- $\Delta d/d \approx 0$
- $\Delta(nd)/(nd)_0 \sim \Delta m$

Da bei den Diffusionsmessungen die beobachteten Quellprozesse unterhalb $\Delta d/d \leq 0,01$ waren, kann $\Delta d/d \approx 0$ näherungsweise als erfüllt betrachtet werden.

Die Auswertung erfolgte analog mit $\underline{n} = 0,1$ [55]¹:

$$\frac{\Delta(nd(t))}{\Delta(nd)_{eq}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{\underline{n}=0}^{\infty} \frac{1}{(2\underline{n}+1)^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2 t(2\underline{n}+1)^2}{d^2}\right) \quad (24)$$

Weiterführende Literatur zu Diffusionsprozessen findet man in [56].

2.5 Wichtige Begriffe zur Charakterisierung von Sorptions-effekten

Die Glastemperatur T_G und das freie Volumen V_f von Polymeren sind charakteristische Parameter zur Beschreibung der Sorptionseigenschaften von Polymeren und sollen daher nachfolgend erläutert werden. Ausführlichere Diskussionen findet man in den angegebenen Monographien [57,58] und Artikeln [59-61]. Tabellen und Formalismen zur Abschätzung polymerer Eigenschaften sind insbesondere in [62] gegeben.

2.5.1 Permeabilitätskoeffizient

Der Permeabilitätskoeffizient \underline{P}_i ist als das Produkt des Löslichkeitskoeffizienten S_i und des Diffusionskoeffizienten D_i definiert.

$$\underline{P}_i = D_i S_i \quad (25)$$

2.5.2 Glastemperatur

Amorphe Substanzen ändern ihre Eigenschaften beim Überschreiten der sogenannten Glastemperatur T_G . Sie gehen von einem festen bzw. glasigen Zustand in einen flüssigen oder gummiartigen Zustand über; bei nieder-

¹ dort Gleichung (31)

molekularen Verbindungen liegt eine Schmelze vor, bei hochmolekularen Verbindungen ein gummiartiger Zustand. Die ermittelte Glasübergangstemperatur T_G wird im wesentlichen von dem Vernetzungsgrad, der Verzweigung und der Molmasse des Polymers bestimmt.

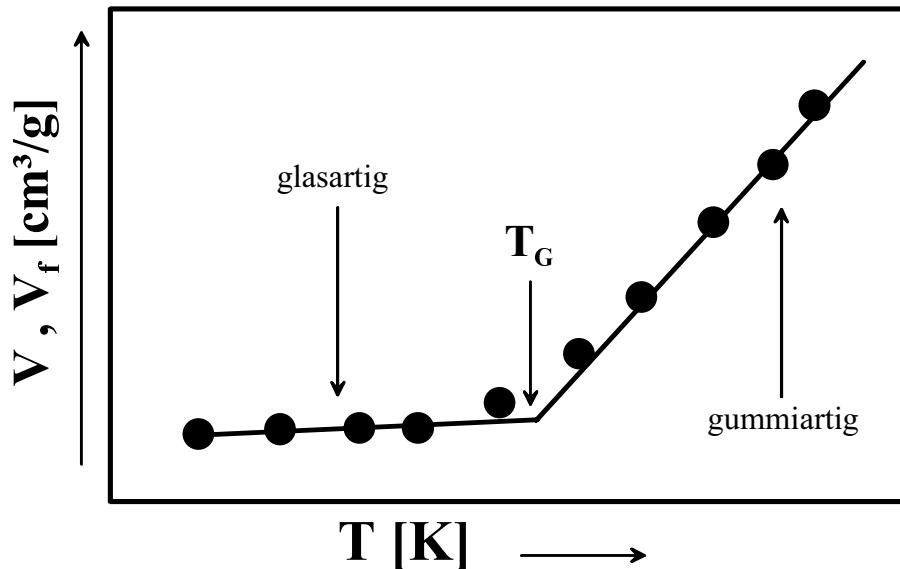


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Verlaufes des spezifischen Polymervolumens V bzw. V_f mit ansteigender Temperatur

Aus Abbildung 8 geht hervor, daß das spezifische Polymervolumen für $T < T_G$ nahezu konstant ist während es für $T > T_G$ deutlich zunimmt. Dieses Phänomen erklärt sich auch durch die Zunahme des freien Volumens V_f .

2.5.3 Freies Volumen

Das Gesamtvolumen einer polymeren Probe setzt sich additiv aus dem von den Polymersegmenten besetzten Volumen V_0 und dem von den Polymersegmenten nicht besetzten freien Volumen V_f zusammen [57]:

$$V = V_0 + V_f \quad (26)$$

V_f läßt sich auch über die Gesamtheit aller Hohlräume oder Poren im Polymer beschreiben:

$$V_f = \sum_i n_i v_i \quad (27)$$

Das fraktionelle freie Volumen f entspricht dem relativen Anteil von V_f an V .

$$f = \frac{V - V_0}{V} \quad (28)$$

Die Berechnungen nach Bondi [63,73] und Park [64] gestatten die Ermittlung von f , wobei insbesondere der letztere Ansatz die Ermittlung von f in Abhängigkeit unterschiedlicher Adsorbate (N_2 , He, CH_4 , CO_2 , O_2) erlaubt.

Aus Abbildung 8 folgt, daß V_f eine temperaturabhängige Größe ist. Die Höhe der Meßtemperatur T kann also einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der Polymere haben.

Für $T > T_G$ gilt: V_f , $V = f(T)$, Hohlraumstruktur flexibel,

für $T < T_G$ gilt: V_f , $V \approx$ konstant, Porengrößenverteilung definiert

Da der Stofftransport in Polymermembranen durch V_f erfolgt [59-61], bewirkt eine Temperaturerhöhung neben der Beeinflussung des Verteilungskoeffizienten $f_{P/G}$ [65,82] auch eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten D und somit eine Reduktion von der Ansprechzeit $t_{90\%}$.

Mikroporöse Polymere

Ultramikro- und mikroporöse Systeme besitzen sogenannte Molekularsiebeigenschaften. Je größer das potentielle Analytmolekül ist, desto stärker wird dessen Sorption aufgrund der vorliegenden Porengrößenverteilung im Polymer gehindert. Die Gurvitch-Regel² ist für solche Systeme nicht mehr gültig. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 9 schematisch und in Abbildung 10 quantitativ dargestellt.

Bei amorphen Polymeren unterscheidet man je nach Größe der vorliegenden Hohlräume zwischen ultramikro-, mikro-, meso- und makroporösen Systemen [61,66].

	ultramikroporös	mikroporös	mesoporös	makroporös
d [nm]	< 0,7	0,7 – 2	2 – 50	> 50

Tabelle 2: *Klassifizierung der Porengröße*

² Der durch das Volumen ausgedrückte Füllungsgrad eines porösen Festkörpers sollte für verschiedene Adsorbentien immer gleich sein.

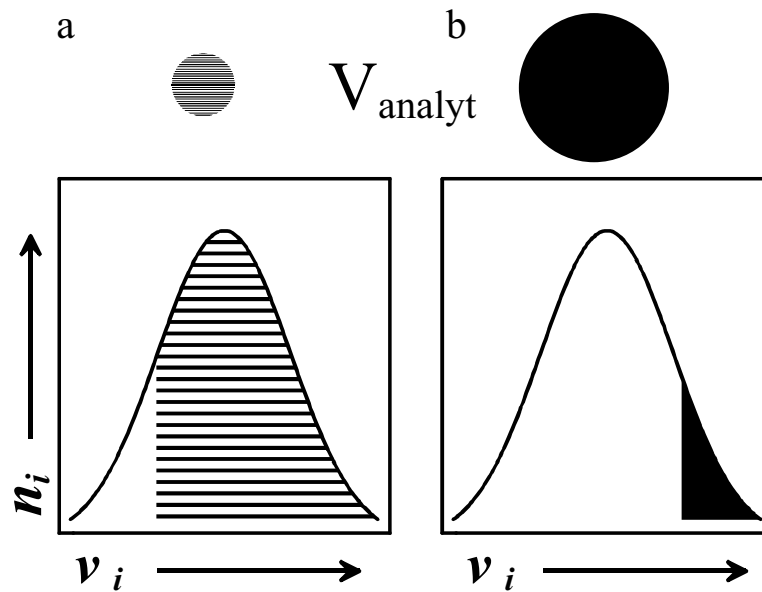


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Einflusses der Porengrößenverteilung und der Analytgröße auf die Sorption. a) zugängliches V_f bei kleinem Analytmolekül b) zugängliches V_f bei großem Analytmolekül

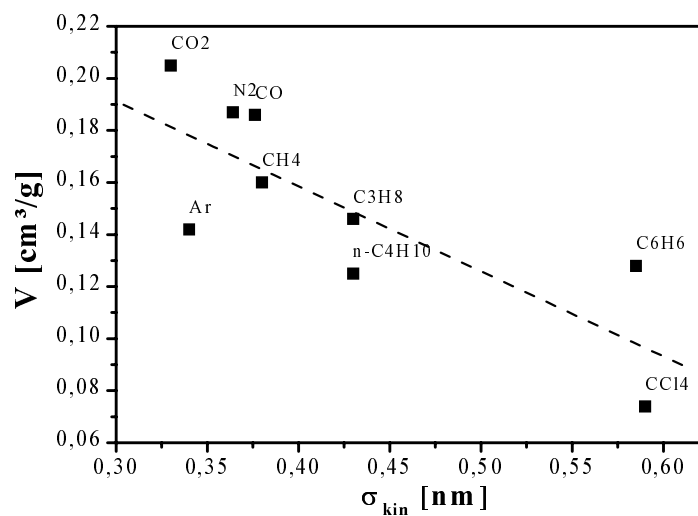


Abbildung 10: Aufgenommenes Flüssigkeitsvolumen von Silicagel J gegen σ_{kin} (siehe Kapitel 2.5.4), Daten entnommen aus [67,69]

Die Porengrößenverteilung eines (ultra)mikroporösen Systems kann man entweder in Anlehnung an BET-Verfahren nach Dubinin-Raduskevitch [67-70] oder mit Positronenlebensdauer Spektroskopie [71,72] bestimmen. Das freie Volumen V_f des in der vorliegenden Arbeit untersuchten mikroporösen Polyethersulfons Ultrason 2010 (UE) wurde mittels Positronenlebensdauerspektroskopie (PALS) bestimmt [73].

2.5.4 Abschätzung der Analytgröße

Kinetischer Durchmesser σ_{kin}

Die Transporteigenschaften von Analytmolekülen sind in Membranen mikroporöser Systeme mit dem kinetischen Durchmesser σ_{kin} korrelierbar (vgl. Abbildung 10) [69]. σ_{kin} kann über die Van-der-Waals Parameter [74], den kritischen Druck, der kritischen Temperatur, das Lennard-Jones Potential sowie für polare Moleküle mit dem Stockmayer Potential abgeschätzt werden [75-77]. Ein rein rechnergestütztes Verfahren wurde von Halpern vorgestellt [78]. Für Alkohole wurden empirische Verfahren abgeleitet, um aus Dampfdruckdaten Abschätzungen für die Parameter des Stockmayer Potentials zu ermitteln [77,79]. Ausführliche Tabellen sind in [77,80] aufgelistet.

2.6 Linear Solvation Energy Relationship

Die Polarität eines Lösemittels wird beschrieben über sein Dipolmoment μ' und seine Polarisierbarkeit α' . Weiterhin versteht man unter chemischen Gesichtspunkten die Polarität als die Summe aller molekularen Eigenschaften, die verantwortlich sind für die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Molekülen [81]. Ein Verständnis der verschiedenen Beiträge zur Polarität kann demnach eine wertvolle Hilfe sein, um die Wechselwirkung eines Analytmoleküls mit der sensitiven Matrix zu charakterisieren oder nachzuvollziehen. Eine quantitative Korrelation für die Vorhersage von Analyt-Polymer-Wechselwirkungen ist jedoch nur im eingeschränkten Maße möglich; des weiteren ist hierfür auch eine breite Datenbasis erforderlich [82].

Die Linear Solvation Energy Relationship (LSER) wurde von Kamlet und Taft etabliert [83,84]:

$$XYZ = XYZ_0 + h\delta^2 + s\pi^* + b\beta + a\alpha \quad (29)$$

Hierbei ist XYZ die zu ermittelnde Größe, wie beispielsweise der Verteilungskoeffizient, die Löslichkeit oder die Absorption etc.. XYZ_0 ist die entsprechende Größe bei Abwesenheit des Lösemittels bzw. bezogen auf ein Referenzsystem [80]. Die Parameter h , s , b und a sind für eine Abschätzung des Verteilungskoeffizienten von der sensitiven Schicht abhängige Größen. δ , π^* , α und β hingegen sind Parameter des Analytmoleküls, die die verschiedenen Wechselwirkungsbeiträge erklären sollen. δ ist der sogenannte Hildebrandtsche Löslichkeitsparameter und dient zur Abschätzung der Löslichkeit einer

Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln. π^* ist ein Maß für die Polarität und Polarisierbarkeit des Lösungsmittels und kann mit der Dielektrizitätskonstante und dem Brechungsindex korreliert werden. α und β sind Maße für die Elektronendonorfähigkeit und –akzeptorfähigkeit des Lösungsmittels. Die genannten Parameter sind weitestgehend tabelliert [85,86] und im Bedarfsfall mit Kenntnis des Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante ε_r der entsprechenden Verbindung leicht abschätzbar [74].

Weiterhin können die Terme in Gleichung (29) durchaus durch andere Lösemittelparameter zur Abschätzung der Wechselwirkung ersetzt werden. Abraham [85,86] modifizierte Gleichung (29) für die Ermittlung von Verteilungskoeffizienten zur Beschreibung von Sorptionsprozesse aus der Gasphase in kondensierte Phasen. Dabei wurde für die Sorption eines gasförmigen Moleküls in einer kondensierten Phase ein einfaches Modell vorausgesetzt: Zunächst muß mit einem endothermen Prozess eine Kavität in der kondensierten Phase geschaffen werden, anschließend wird diese von dem sorbierenden Molekül in einem exothermen Prozeß gefüllt.

$$f_{P/G} = c + rR_2 + s\pi_2^* + a\alpha_2^H + b\beta_2^H + l \log L^{16} \quad (30)$$

L^{16} entspricht dem Verteilungskoeffizienten des Systems Lösungsmittel in Hexadecan bei 298 K; er beschreibt Dispersionswechselwirkungen und die Bildung der Kavitäten. Eine Untersuchung über den Einfluß von L^{16} auf die Sorption verschiedener Lösemittel in Siloxanmatrizes ist in [87] gegeben. R_2 entspricht der molaren Refraktion und ist ein Maß für den Einfluß von π - und nichtbindenden Elektronen auf die molekulare Interaktion. β_2^H und α_2^H wurden als die Wasserstoffbrückenbindungsbasizität und –acidität definiert [85,86].

2.7 Osmotischer Druck in pH-responsiven Polymeren

Responsive Polymere sind Materialien, deren Eigenschaften sich durch Variation von Randparametern wie der Temperatur, dem pH, einem elektrischen Feld, Druck, Ionenstärke, etc., verändern. Die damit verbundene Volumenänderung des Gels ist eine meßtechnisch leicht erfaßbare Größe. Ein pH-responsives Polymer ist ein Polymer, das durch die Implementierung von funktionellen Gruppen saure oder basische Eigenschaften besitzt.

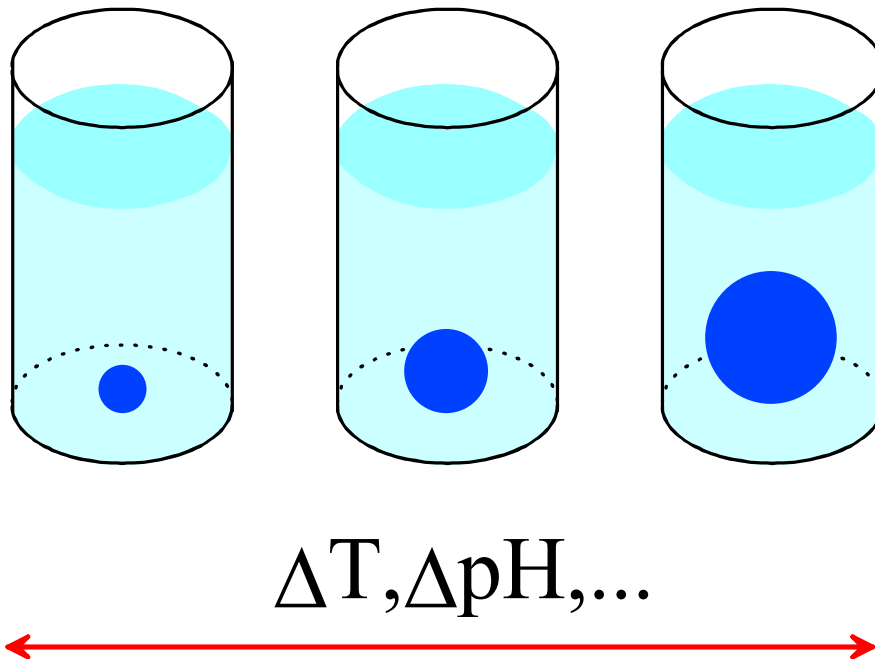


Abbildung 11: Darstellung der Quellung eines responsiven Gels

Thermodynamisch wird die Quellung eines Polymergels oder eines pH-responsiven Polymers über die Änderung verschiedener Einzelbeiträge zur freien Energie F beschrieben; diese treten auf, wenn das Gel mit dem Lösungsmittel in Kontakt tritt [88]. Bisher wurden vier Beiträge zur freien Energie festgestellt, bei denen man davon ausgeht, daß diese sich additiv verhalten [90]. ΔF_{el} , ΔF_{coul} , ΔF_{trans} , ΔF_m sind die auf Änderung der elastischen Eigenschaften, der Coulombwechselwirkungen, der Konzentration der beweglichen Ionen zurückzuführenden Beiträge, die durch Mischungseffekte entstehen. Die quantitative Beschreibung der Quellung eines pH-responsiven Polymers ist jedoch ausgesprochen komplex, und eine exakte quantitative Ableitung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen; siehe hierzu die oben zitierte Literatur. Weiterhin stellt sich auch die Frage [89], ob die einfache Summation der Coulomb- und der anderen Beiträge zu F diesen Quelleffekt angemessen beschreibt.

Daher wird im folgenden der beobachtete Quelleffekt auf einer rein qualitativen Basis erläutert. Die resultierende Quellung wird auf den sich ändernden Osmotischen Druck zurückgeführt [90-93].

2.7.1 Qualitative Interpretation des Osmotischen Druck Effektes

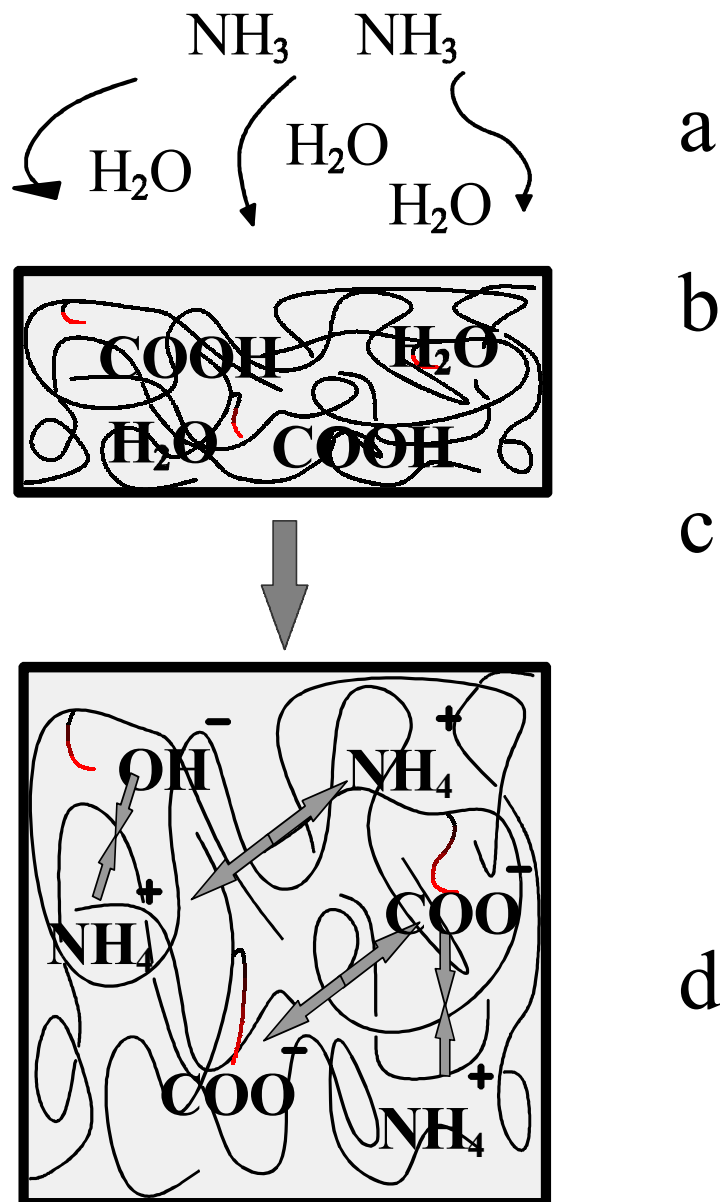


Abbildung 12: Qualitative Interpretation des Osmotischen Druck Effektes in pH-responsiven Polymeren. a) Sorption von NH_3 b) Säure-Base-Reaktion c) Sorption von Wasser d) resultierende Quellung

In Abbildung 12 ist die Sorption von Ammoniak in ein pH-responsives Polymer bei r.F. > 0 % dargestellt. Sorbiert Ammoniak in die Polymerphase, so wird zunächst eine Säure-Base-Reaktion mit den immobilisierten Carboxylfunktionen stattfinden. Durch das Auftreten von Ionen in der Polymerphase wird dessen Polarität erhöht, zusätzlich reduziert sich das chemische Potential des gelösten Wassers. All diese Effekte sind dafür verantwortlich, daß mehr Wasser aus der Gasphase in die Polymerphase sorbiert; und da Ammoniak in Wasser

sehr gut löslich ist, wird zusätzlich eine weitere Sorption von Ammoniak mit einer nachfolgenden Säure-Base-Reaktion mit dem gelösten Wasser auftreten.

In Abbildung 13 sind die in der Polymerphase auftretenden chemischen Gleichgewichte dargestellt: Die Quellung eines pH-responsiven Polymers wird induziert durch die Aufnahme von Wasser und durch das Auftreten elektrostatischer Wechselwirkungen. Des weiteren folgt aus der Diskussion des Quelleffektes, daß mit RfS lediglich die Quellung untersucht werden kann. Die Beobachtung der Änderung der optischen Schichtdicke allein wird jedoch nicht ausreichend sein, um die unterschiedlichen Beiträge zur Quellung separieren zu können.

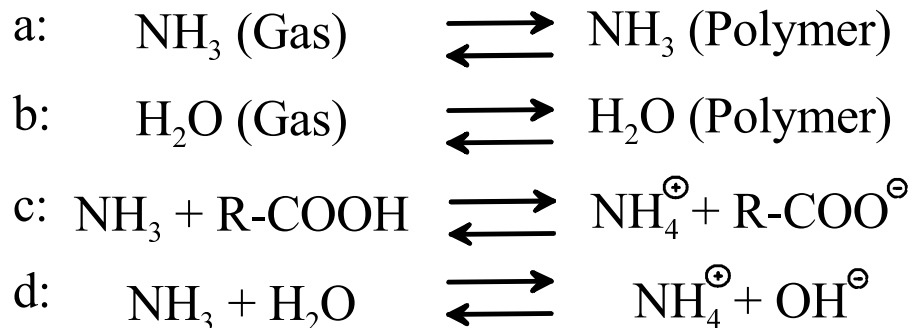


Abbildung 13: Darstellung der verschiedenen Gleichgewichte, die bei der Sorption von NH_3 in ein pH-responsives Polymer auftreten

3 Experimentelles

3.1 RfS-Aufbau

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit zwei verschiedenen RfS-Aufbauten durchgeführt. Die Meßaufbauten erlauben die sequentielle Erfassung von 6 bzw. 13 Sensoren. Details sind in den Experimentalteilen der entsprechenden Arbeiten wiedergegeben [46,94]. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 14 dargestellt.

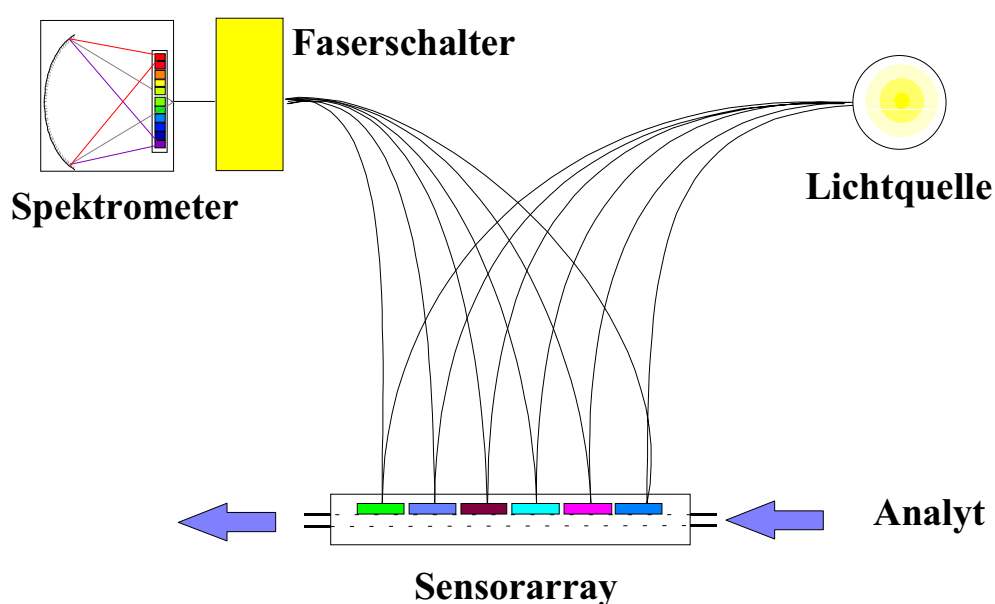


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des portablen Aufbaus mit 6 Sensoren; das komplette System ist in ein 19"-Gehäuse integriert.

3.2 IR-Messungen

Die IR-Spektren wurden an einem Bruker Equinox55 Spektrometer aufgenommen. Routinespektren wurden mit KBr-Presslingen und DTGS-Detektor aufgenommen. Die Verfolgung von Sorptionsprozessen in sensitiven Schichten (vgl. Kapitel 4.4.1) wurde mit einem MCT-Detektor durchgeführt. Da keine ATR-Apparatur zur Verfügung stand, wurden mit Gasfluß spülbare Transmissionzellen konstruiert, die optische Weglängen von 1 mm und 5 mm aufweisen. Hieraus ergibt sich die Konsequenz, entweder bei gleicher Auflösung wie in entsprechenden Datenbanken [95] vorgegeben zu messen oder grundsätzlich Blankmessungen vorzunehmen, um die Einflüsse des optischen Pfades zu kompensieren. Abgedichtet werden die Zellen entweder mit

einem Si-Wafer und einem NaCl-Fenster (1 mm optischer Weg) oder mit ZnSe- oder Si-Wafern (5 mm), wobei ein (oder beide) Fenster mit der sensitiven Schicht beschichtet ist. Des weiteren können die beschichteten Si-Wafer mit SE untersucht werden und die störenden Wasserbanden des hygroskopischen KBr bzw. NaCl werden vermieden. Eine gute Übersicht über die optischen Eigenschaften der Fenstermaterialien ist in [96] gegeben.

3.3 Kalibrierung von Mehrkomponentengemischen

Für deren Kalibrierung wurde grundsätzlich ein voll faktorieller Versuchsplan gewählt [27]. Auftretende Nichtlinearitäten können somit besser erfaßt werden; gleichwohl ist der Zeitaufwand der Messung sehr hoch.

3.3.1 Herstellung des Analytgases

Der Aufbau der Gasmischanlagen und die Erzeugung des Analytgases sind im Detail in den angegebenen Arbeiten beschrieben [46,55]. Sämtliche Antoine-Parameter zur Berechnung des Sättigungsdampfdruckes der Analyten wurden aus [97] entnommen. Eine einfache Methode zur Bestimmung des Analytdampfdruckes – falls dieser nicht tabelliert ist – ist in [107] angegeben.

Für Diffusions- und zeitaufgelöste Messungen wurde grundsätzlich ein 4-Wege-Ventil eingesetzt.

3.4 Glasoptimierung

3.4.1 zum Übersprechen der Lichtwellenleiter

Zur Charakterisierung der bei RIfS verwendeten Y-LWLs (siehe Abbildung 2a) wurde Gleichung (31) verwendet. Das Übersprechen I_U (vgl. Abbildung 15) und die Ausgangsintensität der eingekoppelten Lichtintensität I_0 (siehe auch Kapitel 4.1.1) wurden iterativ ermittelt.

$$I = I_0 \left(\frac{n_{\text{LWL}} - n_{\text{Medium}}}{n_{\text{LWL}} + n_{\text{Medium}}} \right)^2 + I_U \quad (31)$$

Die Ableitung von Gleichung (31) basiert auf der Argumentation³, daß neben dem an der Phasengrenze LWL/Medium reflektierten Licht (siehe Gleichung

³ Versuchsplan entwickelt von Dr. rer. nat. A. Brecht und Dipl.-Chem. H.-M. Haake

(2)) lediglich noch ein Offset $I_{\ddot{U}}$ durch die Koppeleinheit herrührt. Eine Diskussion über die experimentellen Aspekte der Faserverbindung von LWL würde an dieser Stelle zu weit führen, siehe hierzu [98].

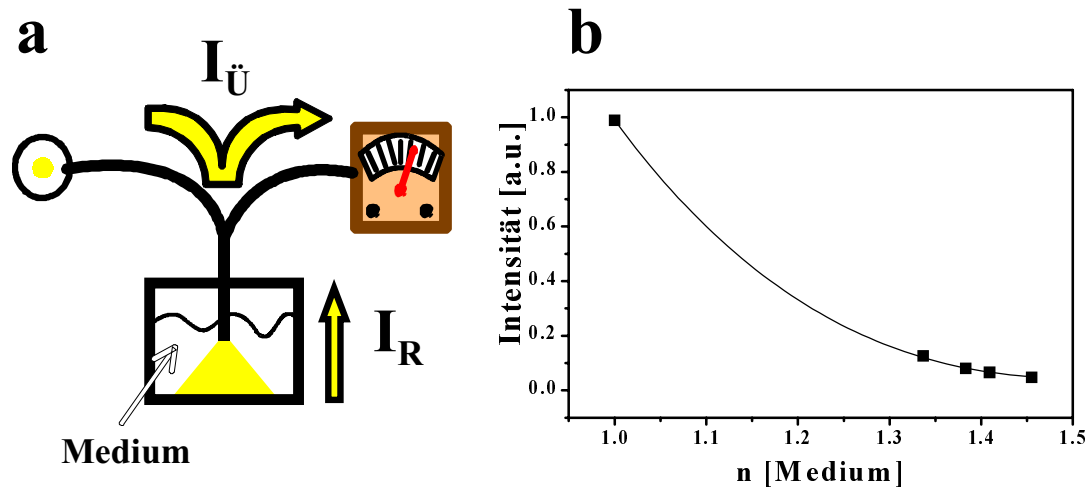


Abbildung 15 a) Versuchsaufbau mit Y-LWL und geschwärzter Meßzelle
b) resultierende Meßkurve mit den Medien Luft, Wasser, Wasser:Glycerol 87% = 2:1, Wasser:Glycerol 87% = 1:1 und Glycerol 87 %.

3.4.2 Ermittlung der Hintergrundreflektion der Meßzelle I_{HRM}

Den Betrag von I_{HRM} erhält man durch den Vergleich der Intensitäten eines Schichtsystems, das in der Meßzelle bzw. gegen einen geschwärzten Hintergrund gemessen wurde. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß diese Messung mit dem gleichen LWL durchgeführt wird. Für SF6-Glas wurde eine Hintergrundreflektion der verwendeten Edelstahlmeßzelle von 4,2 % der Ausgangsintensität I_0 ermittelt.

3.4.3 Optimierung der Glassubstrate

Die Lösung von Gleichung (8) für das Schichtsystem Substrat/Film 1/Film 2/Film 3/Superstrat war die Grundlage für die durchgeführte Optimierung der Glassubstrate. Somit konnte in einem Excel-Worksheet die Reflektivität R in Abhängigkeit der Brechungsindizes des Schichtsystems, der Dicken der Filme 1-3 und der Wellenlänge ($\lambda = 500 - 600$ nm) berechnet werden. Die Solverfunktion von Excel ermöglicht die iterative Ermittlung von optimalen Brechungsindizes und Filmdicken. Das Abbruchkriterium für die Iteration war hierbei das Erreichen einer maximalen Reflektivitätsdifferenz ΔR zwischen den

auf tretenden Reflektivitätsmaxima und –minima. Da die Brechungsindizes der Filme 1-3 von den Glassubstrathersteller (Schott) für die in Frage kommenden Materialien vorgegeben waren, wurde in der vorliegenden Arbeit lediglich die Dicke der reflektionsverstärkenden Ta₂O₅-Schicht (Film 1) iteriert. Film 2 entspricht einer dünnen SiO₂-Schicht, die gegebenenfalls zur kovalenten Fixierung der sensitiven Schicht (Film 3) genutzt werden kann.

Soll das optimierte Schichtsystem für Interferenzschichten von variabler Dicke (z.B. Polymersensoren) eingesetzt werden, so ist es erforderlich die Schichtoptimierung für den entsprechenden Schichtdickenbereich durchzuführen.

3.5 Cyclohexapeptide

Für die Untersuchungen von Cyclopeptiden als neue Chemorezeptoren wurden diese auf Glasoberflächen immobilisiert, und mit RIfS die Wechselwirkung verschiedener Lösemittel in der Gasphase untersucht.

Die untersuchten Peptide wurden nach den folgenden Gesichtspunkten ausgesucht:

- Analoge Cyclohexapeptidstrukturen, die bereits erfolgreich für Schwingquarzuntersuchungen eingesetzt worden waren, wurden ausgewählt; aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenchemie wurde Cystein (Kopplung der Thiolgruppierung an Au-Oberfläche des Schwingquarzes) gegen Lysin (R-NH₂ an Epoxid, siehe Kapitel 3.8.2) ausgetauscht,
- als Modellsystem wurde Cyclopeptid c[KF(pCl)KF(pCl)-KF(pCl)] 4 verwendet; es kann über die Lysin-Seitenkettenreste angebunden werden, und die drei p-Chlorphenylreste können dabei eine Käfigstruktur bilden,
- zum Vergleich mit Cyclopeptid c[KF(pCl)KF(pCl)KF(pCl)] 4 wurde das Cyclopeptid c[KF(pCl)AF(pCl)AF(pCl)] 3 über einen Lysin-Seitenkettenrest angebunden,
- p-Chlor-L-Phenylalanin in Cyclohexapeptid 3 und 4 wurde gegen p-Nitro-L-Phenylalanin in c[KF(pNO₂)KF(pNO₂)-KF(pNO₂)] 2 und c[KF(pNO₂)AF(pNO₂)AF(pNO₂)] 1 ausgetauscht; durch die Nitro-Substituenten ändert sich die π -Elek-

tronendichte des aromatischen Systems und die Wechselwirkung mit den Analyten wird beeinflusst,

- das Peptid 5 wurde als Referenzsystem für die Belegung mit einem linearen Peptid eingesetzt.

Die Strukturen der untersuchten Peptide sind in Abbildung 31 dargestellt.

3.5.1 *Synthese*⁴

Die experimentellen Details der Synthese der Peptide werden in der vorliegenden Arbeit nur kurz ausgeführt; eine ausführliche Beschreibung findet man in [45].

Die Synthesestrategie beruht auf einer Cyclisierung seitenkettengeschützter Peptide in verdünnter Lösung (1 mmol in DMF), um Cyclooligomerisierungen zu unterdrücken. Die Abspaltung der vollständig seitenkettengeschützten Peptide vom 2-Chlortritylchlorid-Harz wurde mit Hexafluorisopropanol durchgeführt, die Kopf-Schwanz-Cyclisierung erfolgte in Lösung mit dem Kupplungsreagenz TBTU. Anschließend wurden die überschüssigen Reagenzien durch saure Extraktionsschritte entfernt. Die Cyclopeptide wurden in Diethylether ausgefällt.

Die so synthetisierten Peptide wurden routinemäßig mit ESI-Massenspektrometrie und HPLC analysiert.

⁴ die Peptidsynthesen wurden von Herrn Dr. rer. nat. D. Leipert durchgeführt

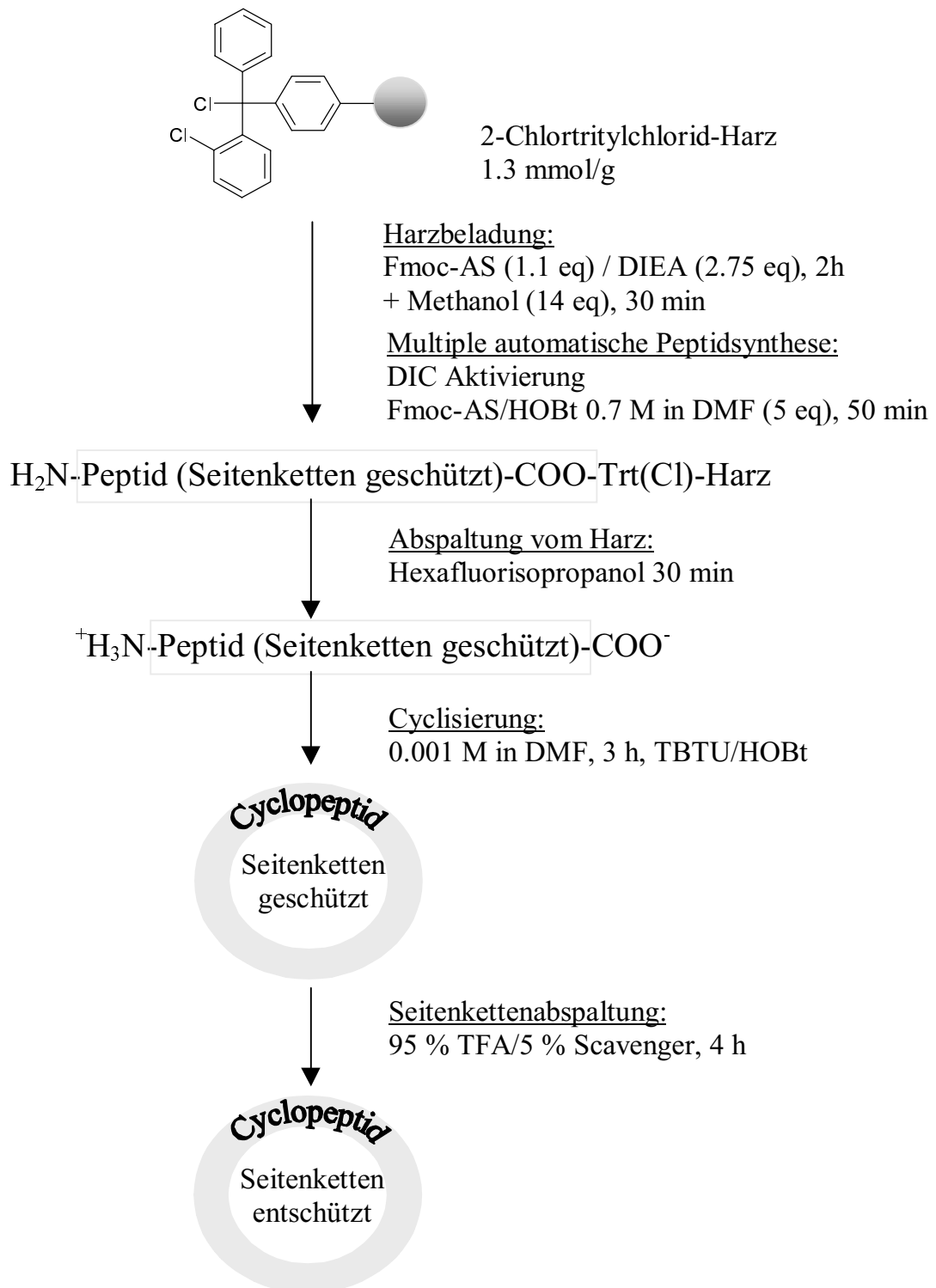


Abbildung 16: Syntheschema von Cyclopeptiden

3.6 Polymethylethyl(2-triphenylsilyl)-co-polydimethylsiloxan

3.6.1 Synthese

Der genaue Mechanismus der Insertionsreaktion eines Alkens in die Si-H-Gruppe ist in [28] näher erläutert. Eine Mischung von 10 ml Toluol, 0,5 ml

HMS301 (Methylhydrosiloxan), 0,1 ml DMS-V31 (vinylterminiertes PDMS) und 0,573 g SIV9265.0 (Triphenylvinylsilan) sowie 10 μ l der Katalysatorlösung (1 μ l Platindivinyltetramethyldisiloxan/1 ml Toluol) wurden 13 h bei RT gerührt, anschließend wurden nochmals 40 μ l der Katalysatorlösung zugetropft und weitere 3 Tage bei RT gerührt. Nachfolgend wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei 120°C unter Rückfluß gekocht und das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen. Um nicht abreagierte flüchtige Edukte aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wurde das Polymer drei Wochen unter Vakuum bei 100°C gelagert. Die Synthese wurde mit IR-Spektroskopie überprüft. Die IR-Bandenlage der relevanten funktionellen Gruppen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

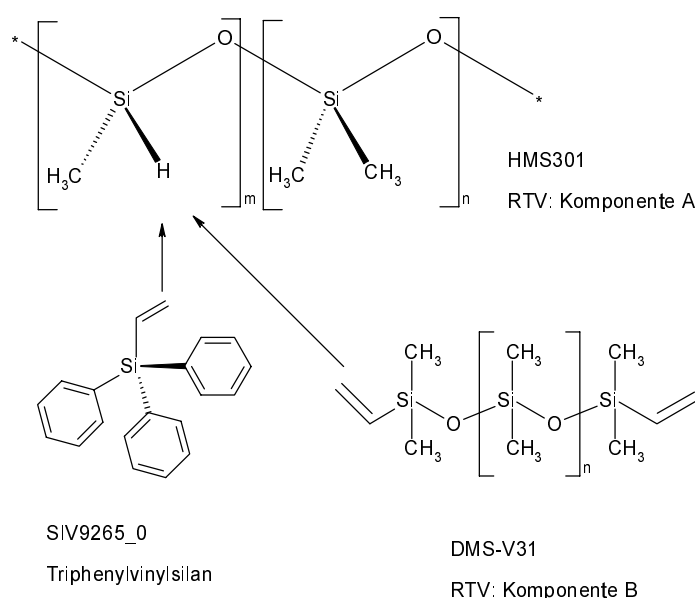


Abbildung 17: Ausgangsverbindungen für die Synthese von Polymethylethyl(2-triphenylsilyl)-co-polydimethylsiloxan (TRIP)

Aus Abbildung 18 wird erkenntlich, daß die Si-H-Gruppen abreagiert haben und die Aryl-H-Schwingungen der Triphenylgruppen im Produkt nachweisbar sind.

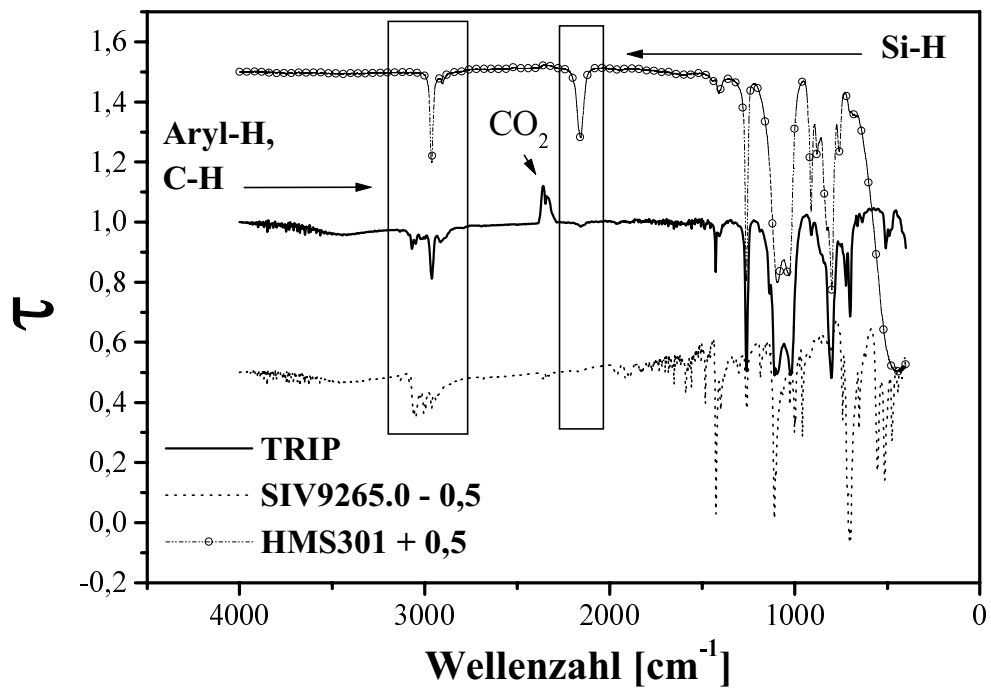


Abbildung 18: IR-Spektren von TRIP, SIV9265.0 und HMS301. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurde bei SIV9265.0 und HMS301 ein konstanter Wert addiert.

funkt. Gruppe	Lit. [99]	TRIP	SIV9265.0	HMS301	DMS-V31	*
SiC ₆ H ₅	1430	1427	1427	-	-	als Schulter in SiOSi
	1125-1100	1110*	1111,1100	-	-	
	730	725	680-726	-	-	
	695	698	697	-	-	
Si-CH=CH ₂	1610-1590	-	1590	-	1601	sehr schwach, evt. assym. CH ₃ -Deform. angedeutete Schulter (SiOSi) überdeckt
	1410-1390	1407*	1400	1409* SiCH ₃ ?	1410 als Schulter überdeckt von SiOSi	
	1020-990	*	1001,995	-	-	
	980-950	-	958	-	*	
SiH	2260-2100	2160*	2160	-	-	schwach

Tabelle 3 IR-Banden [cm⁻¹] der relevanten funktionellen Gruppen der Edukte und von TRIP

3.7 pH-responsive Polymere

3.7.1 Synthese der Polymethacrylsäure

Die Polymethacrylsäure PMAA wurde weitestgehend synthetisiert wie in [100] beschrieben. Die Methacrylsäure MAA wurde vor Gebrauch destilliert. MAA (11,6 mmol, 1 g) wurde in 100 ml deoxygeniertem, destilliertem Wasser gelöst. Eine Lösung von $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (0,44 mmol, 60 mg) und $(NH_4)_2S_2O_8$ (0,18 mmol, 40 mg) in 25 ml Wasser wurde zu der MAA-Lösung hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei $80^\circ C$ gerührt. Anschließend wurde das Wasser unter Vakuum abgezogen. Die PMAA wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

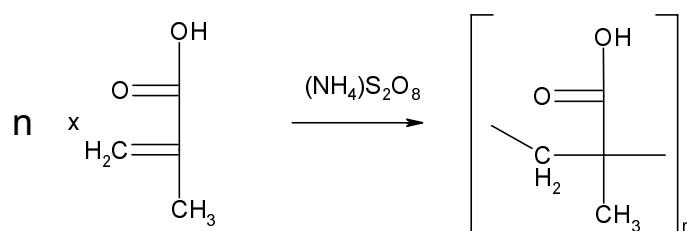


Abbildung 19: Reaktionsschema der PMAA-Synthese

Die Synthesekontrolle wurde mit IR-Spektroskopie durchgeführt.

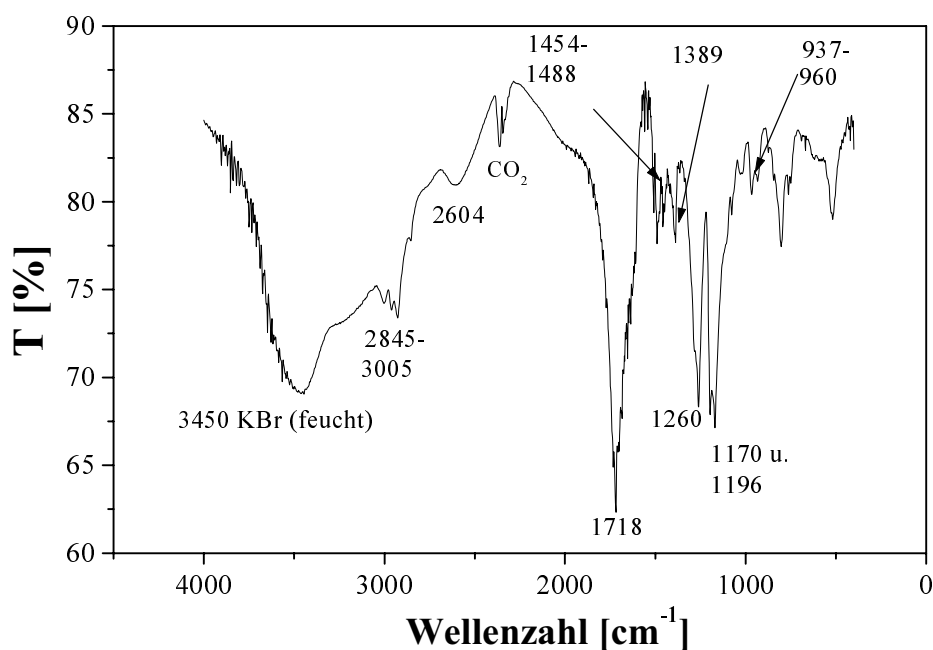


Abbildung 20: Synthesekontrolle von PMAA, die Carboxylfunktionen können im Spektrum eindeutig identifiziert werden

Neben den typischen C-H-Schwingungen zwischen 1470, 2845-3005 cm^{-1} [101] konnten in Tabelle 4 die Banden der Carboxylfunktion zugeordnet werden. Aus dem Spektrum geht hervor, daß die Carbonsäuregruppierungen in PMAA assoziiert vorliegen. Weiterhin konnten keine typischen Anhydridschwingungen nachgewiesen werden.

Substanz	O-H	O-H	O-H	C=O	C-O
PMAA	breite Bande, überlagert mit KBr	2604	960,937	1718	1389,1260
Anyhdrid	-	-	-	1820 u. 1750	1050- 1040
Monomer	3550-3500,s	-	-	1800- 1740	1380-1280 u. 1190-1075
Dimer	3050-2050,b	2700- 2500	960-880	1740- 1650	1440-1395, 1315-1280
Posimba50	3035	2747,2560	917	1711	1424,1327

Tabelle 4: Vergleich der IR-Carboxylschwingungen von PMAA und Polymethyl-n-butylsäuresiloxan (Posimba50) [cm^{-1}], Literaturdaten [101,102]

3.7.2 Synthese von Polymethyl-n-butylsäuresiloxan (Posimba50)

Ein verbreiteter Syntheseweg um Carboxylfunktionen in Polysiloxane einzuführen ist die saure [103] oder basische Hydrolyse [104] von Nitrilfunktionen des kommerziell verfügbaren Polymers OV225. Um eine höhere Dichte der Carboxylfunktionen zu erhalten, wurde die Synthese von den Monomeren ausgehend durchgeführt:

$\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ (20 mmol, 3,6g), destilliertes Wasser (0,1 ml), K_2CO_3 (20 mmol, 2,8g) wurden zu 40 ml trockenem Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurden 0,5 ml Wasser zugetropft und die Reaktionslösung erneut 1 h unter Rückfluß gekocht. Dann wurde KOH (50 mmol, 2,8 g) zugegeben und solange unter Rückfluß gekocht (ca. 24 h), bis die charakteristische Nitrilbande (2250 cm^{-1}) mittels IR-Spektroskopie nicht mehr nachzuweisen war. Danach wurden 10 ml Wasser zu der heftig gerührten Reaktionslösung gegeben. Die wässrige Phase wurde nun von der organischen Phase abgetrennt. Anschließend wurde der wässrigen Phase soviel konzentrierte HCl hinzugefügt, bis das Polymer ausfiel. Das Produkt wurde mehrmals mit saurem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Polymer wurde ohne weitere Aufreinigungsschritte für die Schichtpräparation verwendet.

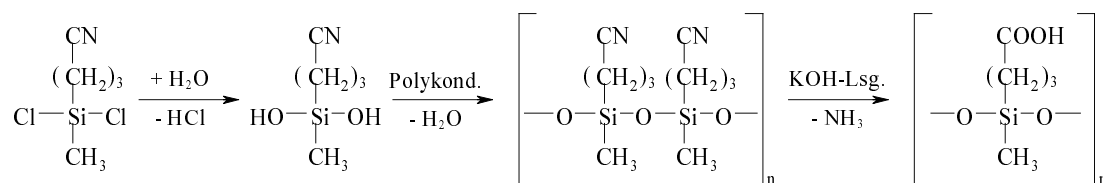


Abbildung 21: Reaktionsweg der Posimba50-Synthese

Die Synthesekontrolle wurde wiederum mit IR-Spektroskopie durchgeführt. Um die Einflüsse feuchter und evtl. verunreinigter KBr-Preßlinge zu vermeiden, wurde das Polymer auf einem Si-Wafer aufgeschleudert.

Die Carbonsäuregruppierungen konnten im Spektrum eindeutig zugeordnet werden; ebenso wie bei PMAA liegen die Carboxylfunktionen assoziiert vor, und es konnten keine Anhydridbanden festgestellt werden (Tabelle 4).

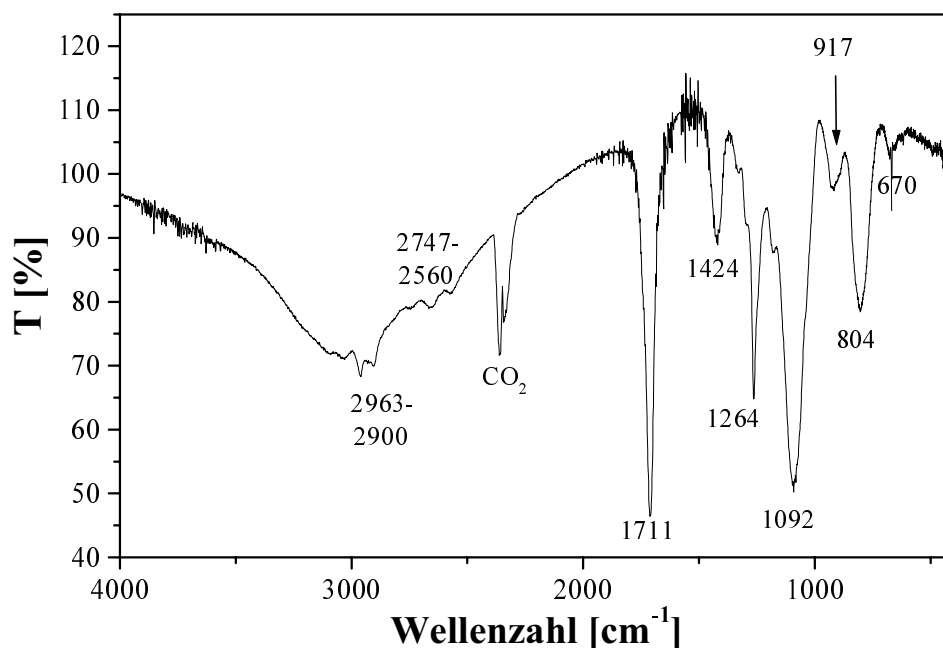


Abbildung 22: Synthesekontrolle von Posimba50. Die Carboxylfunktionen und Si-Schwingungen können im Spektrum eindeutig identifiziert werden.

	SiCH ₃ [99]	SiOSi [99]	OSiCH ₃ [101]	CSiCH ₃ [101]
Si-Verbindungen	1270-1250,s	1130-1000,s	800-770,k	760-620,k
Posimba50	1264,s	1092,s	804,m	670,w

Tabelle 5 Vergleich der Si-IR-Schwingungen (*stark, mittel, schwach, keine Angabe*) von Posimba50 mit Literaturwerten.

3.8 Beschichtung der Glassubstrate

Sämtliche verwendeten Silane wurden von der Firma ABCR, Karlsruhe bezogen.

3.8.1 Reinigung der Glassubstrate

Die Glassubstrate (SF6-Glas, Goetheglas, Interferenzsubstrate) wurden in einer Piranha-Lösung (H₂SO₄ : H₂O₂ = 2:1) für 15 Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Dann wurden sie ausgiebig mit bidestilliertem Wasser gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend wie nachfolgend beschrieben beschichtet. Die Brechungsindizes der verwendeten Substrate bzw. Schichtmaterialien sind in Tabelle 6 aufgelistet.

3.8.2 (Cyclo)hexapeptide

a) Interferenzsubstrat

Die Interferenzsubstrate wurde in einer frisch hergestellten, heißen Piranha-Lösung (H₂SO₄/H₂O₂ 2:1) 30 min gereinigt. Anschließend wurden sie mit bidestilliertem Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Silanisierung wurde mit 10 µl (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan (GOPTS) in einer geschlossenen DC-Kammer durchgeführt. Daraufhin wurden die Substrate sofort mit trockenem Aceton gespült und wiederum im Stickstoffstrom getrocknet. Direkt anschließend wurde auf die Substrate 20 µl einer 42 mmol/l Lösung der jeweiligen Peptide 1-5 in DMF aufgetropft. Abschließend wurden die Schichten zunächst mit bidestilliertem Wasser gespült und anschließend im Stickstoffstrom getrocknet.

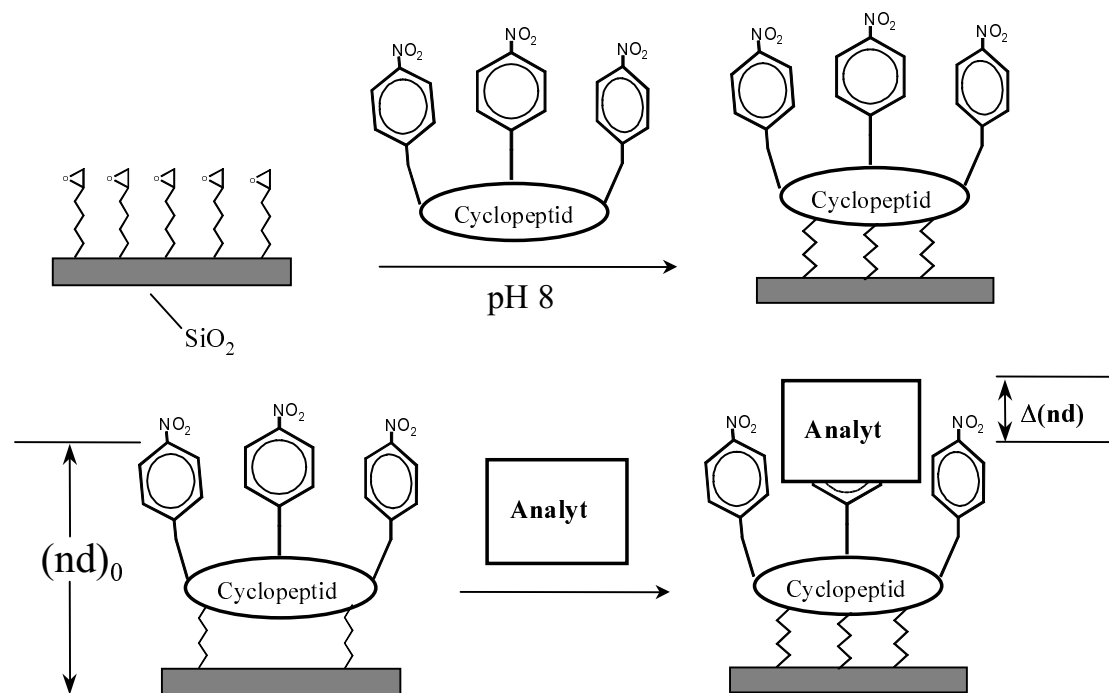


Abbildung 23: Schematische Darstellung der kovalenten Fixierung eines Cyclohexapeptids auf der Transduceroberfläche mit nachfolgendem Sorptionsprozess [12]

b) Siliziumwafer

Einseitig polierte Siliziumwafer mit einer 260 nm dicken SiO_2 -Schicht (Wacker Chemitronic, Burghausen, Germany) wurden als Substrate verwendet. Die Wafer wurden in $15 \times 15 \text{ mm}^2$ große Stücke geschnitten. Die Wafer wurden zweimal mit trockenem Aceton je 15 min lang im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden sie mit trockenem Isopropanol und bidestilliertem Wasser gespült. Nun wurden die Wafer für 15 min in eine heiße Piranha-Lösung gelegt und im Ultraschallbad behandelt. Dann wurden sie erneut mehrmals mit bidestilliertem Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Die gereinigten Wafer wurden mit SE vermessen und direkt anschließend modifiziert. Zunächst wurde ein Tropfen GOPTS in die Mitte eines Wafers aufgebracht und mit einem zweiten Wafer bedeckt, wobei die polierten Seiten der Wafer nach innen zeigten. Nach einer Stunde wurden die Wafer mit trockenem Aceton gespült. Ein Teil der Wafer wurde zur Vermessung der Dicke der GOPTS-Schicht verwendet, die anderen wurden wie für die RfS-Messungen mit dem Peptid 3 beschichtet.

3.8.3 pH-responsive Polymere

Das Polymer wurde in Aceton gelöst (20 %), eine Probenmenge von 40-50 μl wurde bei 5000-6000 U/min 40 s aufgeschleudert. Für die Beschichtung der Interferenztransducer wurde eine 1 %ige Lösung des Polymers in Isopropanol verwendet (5000 U/min, 40 s).

3.8.4 TRIP-PIB-PEUT-PDMS-RTV

PIB (Polyisobutylene) wurde von Sigma-Aldrich, RTV (RTV 3140) von Dow Corning und PEUT (Polyetherurethan SG-80A) von Thermedics Inc. Woburn bezogen.

20 μl einer Lösung von 5-10 Massenprozent des entsprechenden Polymers in Toluol wurden bei 5000-6000 U/min 40 s aufgeschleudert.

3.8.5 DCS75

Eine Reaktionslösung von 50 mg OH-terminiertes PDMS (8000 ctS), 500 μl Toluol und 40 μl 2-(Carbomethoxy)ethylmethyldichlorsilan wurden 5 min in ein Ultraschallbad gegeben. 20 μl wurden bei 6000 U/min 30 s lang aufgeschleudert und 12 h bei 80°C in einer HCl/Wasserdampf-atmosphäre (HCl_{konz} : Wasser 1:2) aufbewahrt.

3.8.6 UE2010

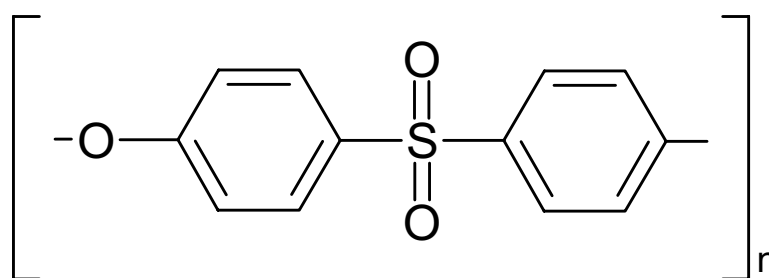


Abbildung 24: Strukturformel von UE2010

Zunächst wurden die frisch gereinigten Glassubstrate mit 10 μl 3-Aminopropyltriethoxysilan (Pyralin VM651, Du Pont) beschichtet und sofort für 30 s bei 150°C aufbewahrt. Anschließend wurde das noch heiße Glassubstrat je nach gewünschter Dicke mit 10 oder 20 %iger Lösung des Polymers in NMP beschichtet (20 μl , 5000 U/min, 40 s). Direkt anschließend wurde die Schicht

3 min bei 9000 U/min rotiert. Der letzte Arbeitsschritt erwies sich als notwendig, um homogene Schichten zu erzielen.

Die Temperung wurde im N₂-Strom wie folgt durchgeführt: Die Schicht wurde auf 330°C (automatische Heizrampe) erhitzt, für 3 h wurde die Temperatur konstant gehalten. Anschließend wurde die Schicht auf RT abgeschreckt.

4 Ergebnisse & Diskussion

4.1 Modellrechnungen

Ein leistungsfähiges Analysegerät ist eine unabdingbare Voraussetzung für die Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen bzw. für die Erfassung niedriger Analytkonzentrationen. Aus Abbildung 3a geht hervor, daß nur 8% der eingestrahnten Lichtintensität von dem Schichtsystem SF6/PIB/Luft reflektiert werden; mit anderen Worten mehr als 90% des eingestrahnten Lichtes werden nicht zur Informationsgewinnung genutzt. Dies hat folgende Konsequenzen:

- Lange Integrationszeiten,
- Einfluß von Störquellen fällt ins Gewicht,
- schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis.

Gelingt es daher eine höhere Informationsausbeute aus der eingestrahnten Lichtintensität I_0 zu erzielen, so erreicht man niedrigere Nachweisgrenzen bei kürzeren Integrationszeiten.

System	A	B	C	Quelle
BK7	1,50400	4234,00	8,73E+05	1
D263	1,51055	4654,24	5,70E+07	2a
D263	1,51645	6729,00	0	3a
SiO ₂	1,44759	3681,89	0	2a
SiO ₂	1,47239	5407,91	0	3b
SF6	1,76549	11296,24	8,15E+08	2b
Ta ₂ O ₅	2,18853	0,00	5,01E+10	2a
Ta ₂ O ₅	2,20143	2003,00	3,53E+09	3a
PIB	1,47950	4671,00	0	3a
Posimba50	1,48539	-11205,00	1,88E+09	3a

Tabelle 6: Brechungsindizes mit Cauchy-Parametrisierung [nm] für die untersuchten Schichtsysteme. 1: Digmod⁵, 2: Parameter gefittet, Dispersionsdaten vom Hersteller a) Schott b) Berliner Glas, 3: Ellipsometermessung a) Herold b) Haake.

Ziel war es daher, durch Berechnung der optischen Eigenschaften eines Mehrschichtglassubstrates ein maximale Reflektivitätsdifferenz ΔR (vgl. Gleichung (10)) zu erreichen. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der Brechungsindizes

⁵ Werte entnommen aus dem Parametersatz des gleichnamigen Programmes

der verwendeten Gläser, Schichten und Polymere. In Tabelle 6 sind die für die untersuchten Schichtsysteme verwendeten Brechungsindizes aufgelistet (vgl. Gleichung (14)). Die für Ta_2O_5 und SiO_2 je nach Quelle unterschiedlichen Werte verdeutlichen, daß eine nachfolgende Charakterisierung der bezogenen Glassubstrate unabdingbar ist.

4.1.1 Ermittlung des Übersprechens bei Y-LWL

Aus Tabelle 7 geht hervor, daß die Charakteristik der LWL bekannt sein muß, um die Qualität der optimierten Schichtsysteme beurteilen zu können. Liegt z.B. das Übersprechen des Faserkopplers $I_{\bar{U}}$ im Prozentbereich, so kann dieser Wert durchaus den Betrag von $R(\lambda)$ (insbesondere für wässriges Superstrat) übersteigen.

	N1	N2	N3	N4	N5	N6	MP1	MP2
$I_{\bar{U}}$ [%]	38,9	3,9	1,8	1,4	1,3	1,9	5,8	7,2
σ [%]	2,7	0,7	0,2	0,2	0,2	0,1	0,6	2,6

Tabelle 7: *Ermittelte $I_{\bar{U}}$ -Werte (vgl. Kapitel 3.4.1) für verschiedene LWL (N: Nichimen, MP: Microparts)*

Insgesamt ist jedoch die Anforderung an die Güte der Faserkoppler für das Superstrat Luft geringer als für entsprechende Messungen im wässrigen Medium, da im wässrigen Medium die Reflektivitäten geringer sind.

4.1.2 Einfluß und Ermittlung von Störquellen

In Abbildung 25 sind zwei Interferenzspektren IFS , ein gemessenes und ein nach Gleichung (9) berechnetes dargestellt. Dabei wurde eine eindeutige Diskrepanz zwischen dem experimentellen und theoretisch zu erwarteten relativen Nutzsignalanteil F_{II} festgestellt. Der experimentell ermittelte Wert von F_{II} ist gegenüber dem berechneten Wert um 34 % reduziert (siehe auch Tabelle 8). Die Ursachen dieser Diskrepanz werden anhand Abbildung 26 diskutiert.

flüssigkeit/Glassubstrat I_{LG} und an der Meßzellenwand I_{HRM} . Wird in der Interferenzschicht durch Inhomogenitäten oder Einlagerung von Fremdpartikeln Licht gestreut, so äußert sich dies in einem Verlust der eingestrahnten Lichtenergie I_S . Eine Berücksichtigung dieser Parameter führt zu Abwandlung von Gleichung (9). Es folgt:

$$IFS_s \approx \frac{I_{SS} - I_S + I_{\dot{U}} + I_{LG} + I_{HRM}}{I_{Ref} + I_{\dot{U}} + I_{LG} + I_{HRM}} \quad (32)$$

I_{LG} kann über die Betrachtung eines Dreischichtsystemes LWL/Immersionsflüssigkeit/Glassubstrat (LWL und Glassubstrat als unendliche Halbräume und $d_{\text{Immersionsflüssigkeit}} < 10 \mu\text{m}$) abgeschätzt werden. Die Hintergrundreflektion der Meßzelle I_{HRM} und das Übersprechen der Koppereinheit $I_{\dot{U}}$ sind experimentell auf einfachem Wege erfassbar (vgl. Kapitel 3.4.1 und 3.4.2). Die Summe aller Störquellen kann hierbei einen Anteil von bis zu 6 % der eingestrahnten Lichtmenge I_0 annehmen, wobei I_{HRM} mit 4,2 % den größten Beitrag liefert. In Abbildung 27 ist unter Berücksichtigung der Störquellen ein mit Gleichung (32) simuliertes Interferenzspektrum IFS_s einem gemessenen IFS gegenübergestellt. Die bessere Anpassung der Simulation an das experimentelle Spektrum im Vergleich zu Abbildung 25 ist offensichtlich.

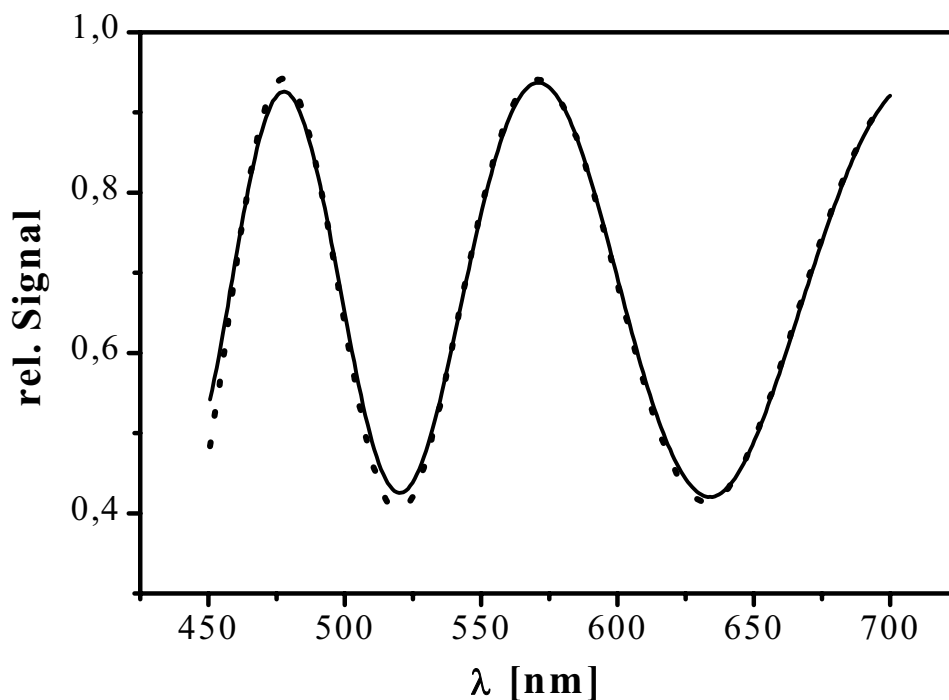


Abbildung 27: Gemessenes (Linie) und simuliertes (Punkte) IFS für das Schichtsystem SF6/PIB/Luft.

Abschließend soll noch angemerkt werden, daß für eine exakte Beschreibung sämtliche Störquellen wellenlängenabhängig erfaßt werden müßten. Des weiteren müßte I_{HRM} einmal mit Referenz und einmal mit Interferenzschicht bestimmt werden. Letztendlich würde jedoch der Aufwand in keinem sinnvollen Verhältnis zur zusätzlichen gewonnenen Information stehen. Entscheidend ist eine Abschätzung der Größe der verschiedenen Störquellen, die wesentlich durch die experimentellen Randbedingungen (Meßzelle, Substrat, sensitive Schicht, Superstrat,...) definiert ist, und daß der Einfluß der Störquellen mit steigendem I_{SS} abnimmt (siehe Gleichung (32)).

4.1.3 Vergleich: Goethe⁶-Glas zu SF6-Glas

Für Goethe Glas wurde das folgende Schichtsystem ermittelt⁷: D263/Ta₂O₅/SiO₂ mit den Dicken 1 mm/49,26 nm/22,83 nm. SF6-Glas hingegen ist ein hochbrechendes Glas mit einer Dicke von 1 mm. Die entsprechenden Brechungsindizes sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die SiO₂-Schicht wurde aufgebracht, um die kovalente Anbindung von sensitiven Schichten auf der Transduceroberfläche zu ermöglichen.

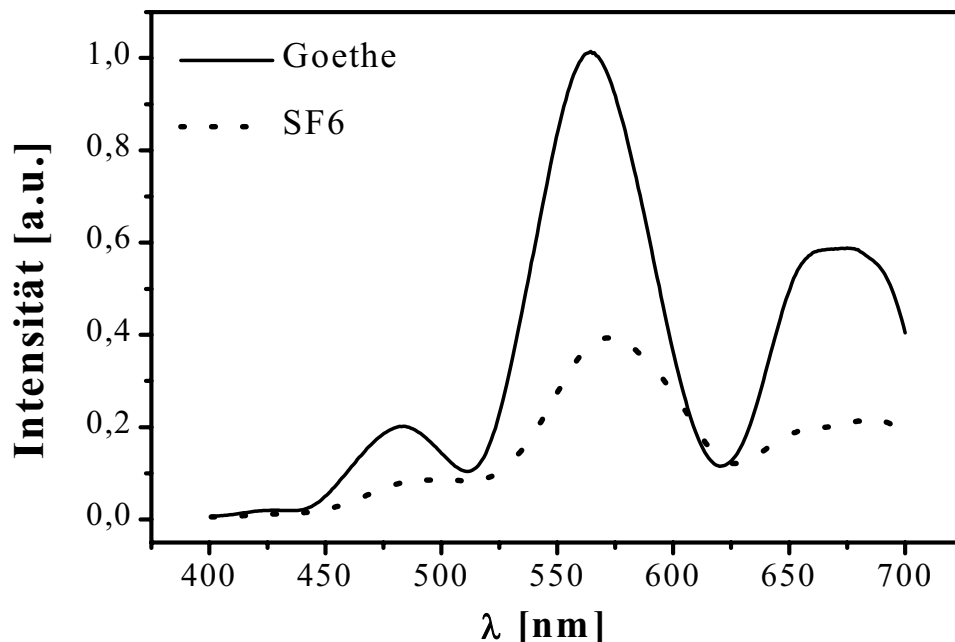


Abbildung 28: Vergleich zweier Reflektivitätsspektren einer jeweils ca. 1000 nm dicken PIB-Schicht auf SF6- und Goethe-Glas.

⁶ Bezeichnung von Herrn Dipl.-Chem. D. Nopper, frei nach Goethes letzten Worten „Mehr Licht!“; hergestellt von der Firma Schott

⁷ Ellipsometriemessungen wurden von Herrn Dipl.-Chem. M. Herold durchgeführt

In Abbildung 28 ist ein Vergleich zweier nur mit dem Nullsignal korrigierten Reflektivitätsspektren einer ca. 1000 nm dicken PIB-Schicht gezeigt, die auf Goethe- und SF6-Glas aufgeschleudert wurde.

In Tabelle 8 sind die wesentlichen Parameter für das SF6-Glas und das optimierte Goethe-Glas, auf die jeweils eine 1430 nm bzw. 1370 nm optisch dicke PIB-Schicht aufgeschleudert wurden, gegenübergestellt. Die Größe ΔF gibt die relative Abweichung des experimentellen Nutzsignals F_{II} vom entsprechenden aus dem simulierten IFS ermittelten Wert F_{IIs} an.

	F_{II}	F_{IIs}	ΔF	R_{Max} [%]
Goethe	0,80	0,89	0,101	29,7
SF6	0,57	0,87	0,345	8,6

Tabelle 8: Vergleich der wesentlichen Parameter von SF6- und Goethe-Glas; wobei $\Delta F = (F_{IIs} - F_{II}) / F_{IIs}$.

Durch die Steigerung von maximalen Reflektivität R_{Max} um den Faktor 3,3 resultiert auch eine deutliche Erhöhung von F_{II} . D.h. die resultierende Integrationszeit kann bei Verwendung von Goethe-Glas um den entsprechenden Faktor - bei gleichzeitiger Verminderung des Einflusses der in Kapitel 4.1.2 genannten Störquellen - reduziert werden.

In Tabelle 9 ist die Abhängigkeit von ΔR ($= R_{Max} - R_{Min}$) von $n_{Polymer}$ dargestellt. Für den untersuchten Brechzahlbereich kann die Aussage getroffen werden, daß mit steigendem $n_{Polymer}$ das Goethe-Glas (SF6-Glas) ein steigendes (sinkendes) ΔR aufweist.

$n_{Polymer}$	1,40	1,45	1,50	1,55	1,60	1,65
ΔR_{Goethe} [%]	21,1	22,3	23,2	23,6	26,4	26,7
ΔR_{SF6} [%]	8,4	7,7	7,0	6,2	5,5	4,3

Tabelle 9: Berechnete ΔR für Goethe- und SF6-Glas für verschiedene $n_{Polymer}$, wobei $d_{Polymer} = 1000$ nm

In der Gasphase ist demnach die Anwendung von Goethe-Glas gegenüber SF6-Glas vorzuziehen. Eine Untersuchung des Schichtdickenrauschens belegt diese Aussage. Für Goethe-(SF6-)Glas wurde für $n = 30$ ein Schichtdickenrauschen von 0,9 pm (1,7 pm) für eine jeweils 1 μ m dicke PIB-Schicht ermittelt.

In Abbildung 29a,b sind zwei typische Kalibrierungen für Goethe- (a) und SF6-Glas (b) dargestellt. Man erkennt deutlich die reduzierten Meßfehler aus denen eine niedrigere Nachweisgrenze (LOD) folgt.

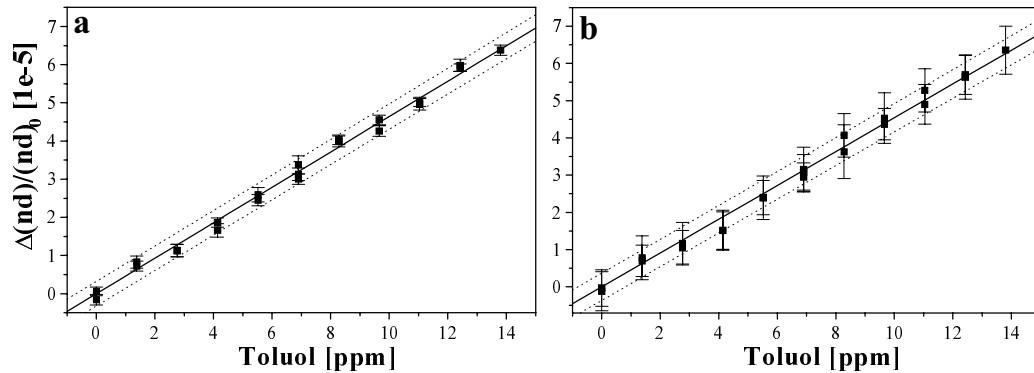


Abbildung 29: a) PIB auf Goethe-Glas, LOD=690 ppb, b) PIB auf SF6-Glas, LOD=810 ppb

Anhand von Tabelle 10 lassen sich keine statistisch signifikanten Aussagen treffen. Es sind jedoch folgende Trends zu erkennen:

- Die Empfindlichkeiten B sind vom Glassubstrat nicht beeinflusst; die σ_B -Werte sind für Goethe-Glas geringer,
- die LOD-Werte sind für Goethe-Glas niedriger,
- r_B ist für Goethe-Glas höher.

	B [1e-6/ppm]	σ_B [1e-6/ppm]	r_B	n	LOD [ppb]
Goethe#1	4,64	0,04	0,997	22	690
Goethe#2	4,57	0,05	0,997	22	790
Goethe#3	4,53	0,04	0,997	22	660
SF6#1	4,62	0,06	0,995	20	890
SF6#2	4,67	0,06	0,994	22	990
SF6#3	4,54	0,05	0,997	22	810

Tabelle 10: Kalibrierdaten für 6 PIB-Schichten. B : Steigung der Kalibriergerade, σ_B Standardabweichung von B , r_B Regressionskoeffizient, LOD: Nachweisgrenze.

4.1.4 weitere Anmerkungen zu Kapitel 4.1

Bisher wurde lediglich der Fall betrachtet, daß die sensitive Schicht alleine als Interferenzschicht wirkt. Dadurch ergibt sich die Einschränkung, daß ihre minimale optische Schichtdicke ca. 270 nm betragen⁸ muß. Mitunter ist jedoch die Verfolgung von Sorptionsprozessen auf Monolagen [12,13] oder an Polymerfilmen (siehe Kapitel 4.2, 4.4.6 und 4.5.6) mit einer Dicke von nur wenigen

⁸ für den Spektralbereich von 450 – 700 nm

nm erwünscht. Diese Fragestellung wurde mit einem Glassubstrat mit starrer SiO_2 -Interferenzschicht gelöst, welches für Applikationen in wässriger Phase optimiert wurde [31,35]. Als Ausblick ergibt sich aus den vorhergehenden Betrachtungen für die Gasphase die Schlußfolgerung, ebenfalls ein Schichtsystem mit starrer Interferenzschicht zu optimieren. Weiterhin betrachteten die vorangehenden Ausführungen lediglich den Lichteinfall parallel zur Flächennormalen des Glassubstrates. Eine Diskussion der Möglichkeiten unter Ausnutzung des schrägen Lichteinfalls findet sich in [105].

Abschließend soll zu diesem Themenblock noch festgehalten werden, daß die Genauigkeit, mit der die Brechzahlspezifikationen vom Hersteller eingehalten werden, entscheidend ist für die letztendlich erzielte Reflektivität R . Geringfügige Abweichungen des Brechungsindex der reflektionsverstärkenden Ta_2O_5 -Schicht führen zu massiven Abweichungen von R . In Abbildung 30 sind die entsprechenden Reflektivitäten R dargestellt. Die experimentell mit RfS erhaltenen Reflektivitätsspektren bestätigen die mit spektraler Ellipsometrie erhaltenen Werte (vergleiche Abbildung 28 und Tabelle 8).

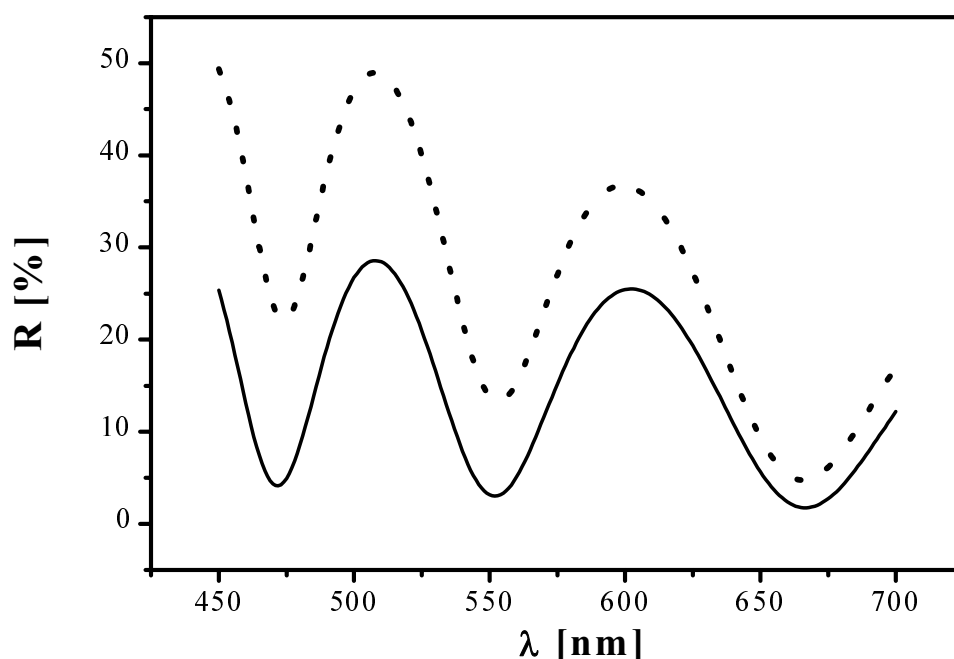


Abbildung 30: Nach Parametern vom Hersteller (Punkte) und Ellipsometermessungen (Linie) berechnete R für Goethe-Glas

4.2 Cyclohexapeptide

Ein Organiker ist heute in der Lage, mittels des Ansatzes der kombinatorischen Synthese eine Vielzahl organischer Makromoleküle beispielsweise in Käfig-

form zu synthetisieren. Diese Moleküle können die Sensitivität und Selektivität von sensitiven Schichten erheblich steigern. Sensorsysteme wiederum bieten die Möglichkeit Wirts-Gast-Beziehungen schnell und kostengünstig zu erfassen und können so die Analytik in der Wirkstoffforschung ergänzen [106]. Zwei Problemstellungen müssen hierbei gelöst werden, um möglichst kosteneffizient neue Wirkstoffe zu finden:

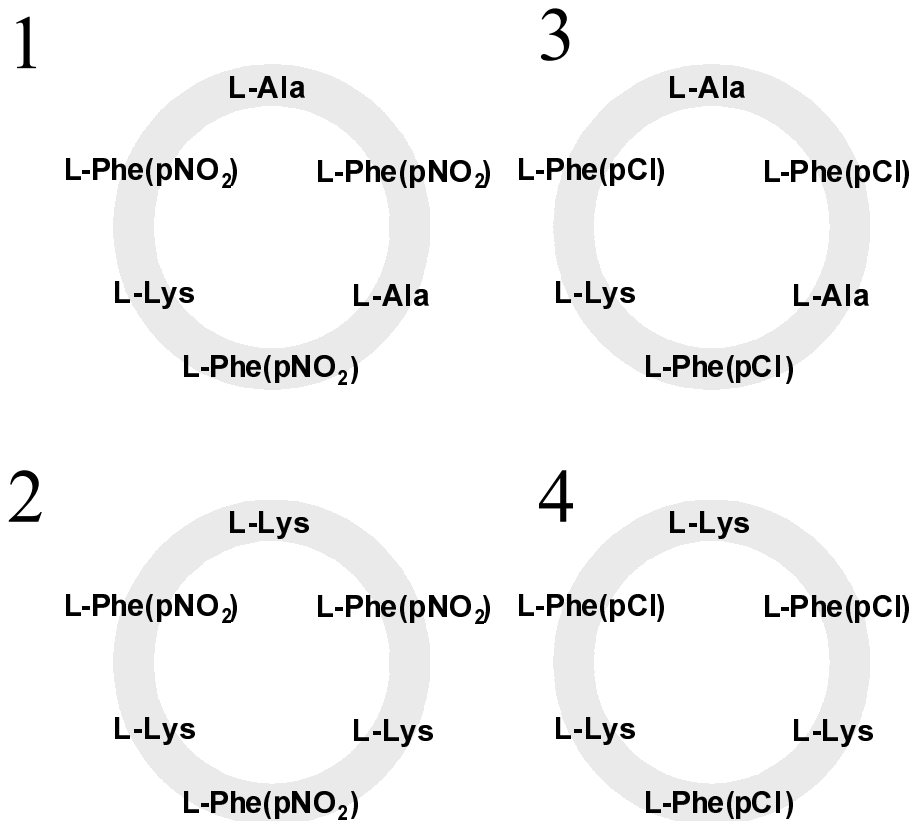
- Einerseits werden hochparallelisierte Sensorsysteme benötigt, um die Vielzahl der mittels Syntheserobotern darstellbaren Verbindungen zu testen,
- andererseits gilt es, durch gezielte Untersuchungen von quantitativen Struktur-Wirkungsbeziehungen, dem organischen Chemiker eine deduktive Grundlage für die Synthese neuer Wirkstoffe zur Verfügung zu stellen.

Cyclohexapeptide sind in ihrer Konformation stark eingeschränkt und können mit Methoden der kombinatorischen Chemie aus Aminosäuren dargestellt werden. Dieser Ansatz bietet die Möglichkeit, eine nahezu unendlich erscheinende Anzahl von Verbindungen zu synthetisieren. Der Reiz dieser Käfigmoleküle liegt darin, daß diese Diversifikation sowohl im Grundgerüst durch Variationen der Peptidsequenz, als auch in den Seitenketten möglich ist und somit ein größerer synthetischer Spielraum als bei den bisher verwendeten Käfigmolekülen zugänglich ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Cyclohexapeptide als neue supra-molekulare Erkennungseinheiten auf Sensoroberflächen in Hinblick auf Wechselwirkungsprozesse in der Gasphase [13] untersucht. Entsprechende Arbeiten in der wässrigen Phase für RIfS finden sich in [28]. Des weiteren wurden auf Goldoberflächen fixierte Cyclohexapeptide mit Schwingquarzen untersucht [14]. Eine komplette Zusammenfassung der verschiedenen Ansätze und Methoden findet man in [45].

In Abbildung 31 sind die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Hexapeptide dargestellt. Es wurden die Wechselwirkungen verschiedener Lösungsmittel an vier cyclischen und einem linearen Peptid untersucht.

Die freie Aminogruppe der Lys-Bestandteile der Peptidsequenz von 1-5 wurden kovalent über eine Epoxidfunktion von GOPTS auf einer SiO₂-Interferenzschicht fixiert (siehe Kapitel 3.5).



5

Abbildung 31: Untersuchte Hexapeptide

4.2.1 Oberflächenmodifizierung

a) Kontaktwinkelmessung

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der durchgeführten Kontaktwinkelmessungen zusammengestellt. Das lineare Peptid 5 weist gegenüber dem sequenzgleichen Cyclohexapeptid 2 deutliche Unterschiede auf. Insgesamt erlauben jedoch die ermittelten Daten keine eindeutigen Schlußfolgerungen.

Oberfläche	polarer Anteil der Grenzflächen- spannung σ_s^P [mN/m]	disperser Anteil der Grenzflächen- spannung σ_s^D [mN/m]	Gesamtgrenz- flächenspannung σ_s [mN/m]
Referenz- Transducer	9,0	25,7	34,7
Cyclopeptid 1	5,0	27,6	32,6
Cyclopeptid 2	25,6	23,3	48,9
Cyclopeptid 3	8,4	23,5	31,9
Cyclopeptid 4	3,6	24,6	27,8
Peptid 5	2,2	23,5	25,7

Tabelle 11: Grenzflächenspannungen der untersuchten Glasoberflächen

b) *Spektrale Ellispometrie*⁷

Zur Untersuchung der Cyclopeptidbeschichtung wurden Si-Wafer mit einer 160-170 nm dicken SiO₂-Schicht eingesetzt. Die Silanisierung erfolgte wie in Kapitel 3.8.2 beschrieben. Die Dicke der GOPTS-Schicht wurde über die Kovalenzradien auf 1,1 nm abgeschätzt, experimentell ermittelt wurden $1,6 \pm 0,3$ nm. Dieser erhöhte Wert kann durch eine intermolekulare Kondensationsreaktion der GOPTS-Moleküle erklärt werden. Nach der Immobilisierung des Peptids 3 wurde eine Schichtdicke von $2,1 \pm 0,1$ nm bestimmt, die Abschätzung ergab einen Wert von 2,5 nm; es wurde also annähernd eine Monolage erreicht.

Anhand der erzielten Ergebnisse in b ist die SE zur Verifizierung der Peptidbeschichtung vorzuziehen, da aus den experimentell erhaltenen Daten eindeutige Schlußfolgerungen erzielbar sind und die 160–170 nm dicke SiO₂-Schicht des SE-Wafers ein gutes Modellsystem für die Oberfläche der SiO₂-Interferenzschicht darstellt.

Werden im nachfolgenden Text die verschiedenen Peptide 1-5 verglichen, so beruhen die Schlußfolgerungen auf der Annahme, daß mit der in Kapitel 3.8.2 beschriebenen Beschichtungstechnik identische Belegungsdichten der Interferenztransducer erzielt wurden.

4.2.2 *RIfS-Messungen*

In Abbildung 32 ist der zeitliche Verlauf einer typischen Meßkurve des Peptids 3 für Anisolkonzentrationen zwischen 0 bis 350 ppm dargestellt. Die schnelle und reversible Wechselwirkung des Peptids 4 mit Anisol ist eindeutig zu erkennen.

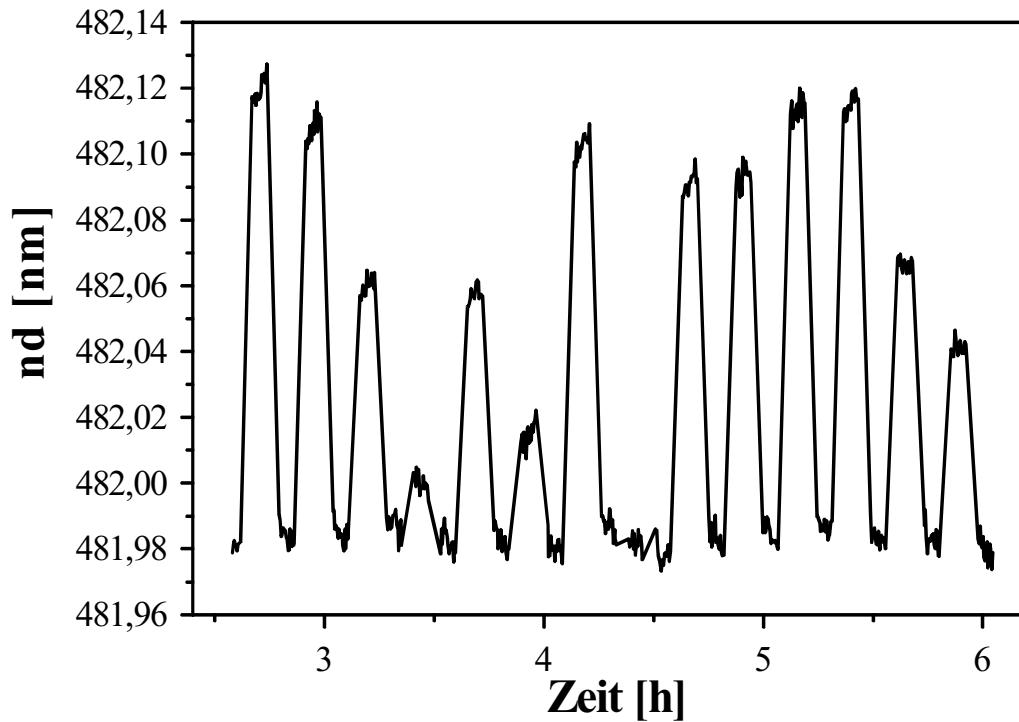


Abbildung 32 Darstellung des zeitlichen Verlaufes von $\Delta(nd)$ des Peptids 3 bei Anisolkonzentrationen von 0 \rightarrow 350 ppm

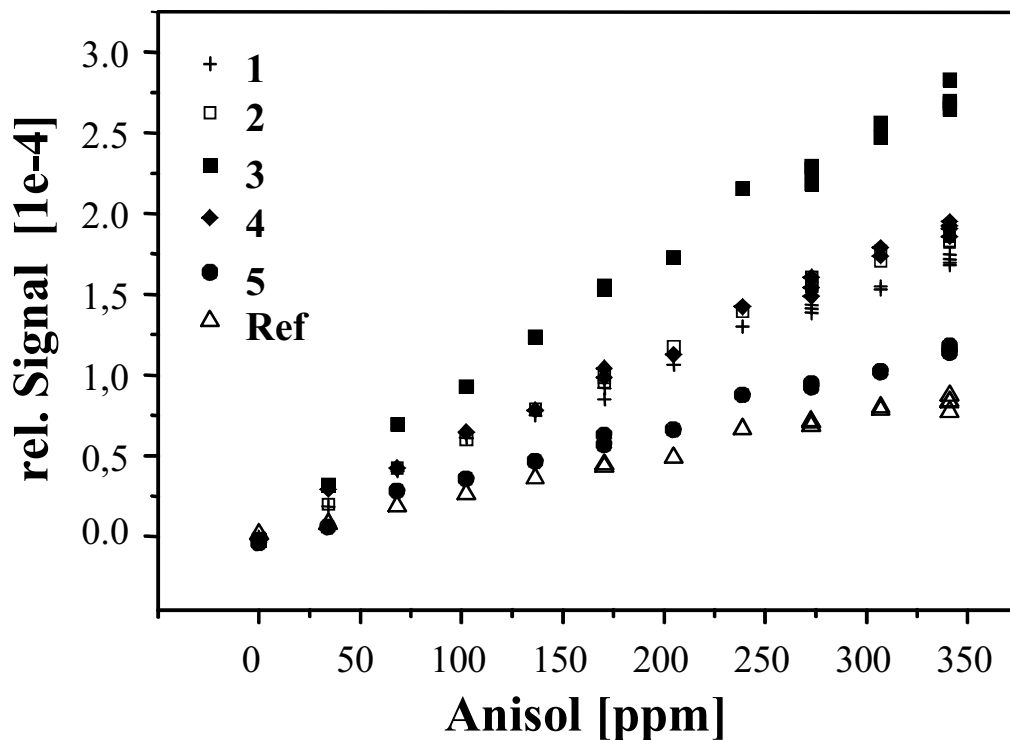


Abbildung 33 Relative Signale der untersuchten Peptide 1-5 und einem unbeschichteten Interferenztransducer für Anisolkonzentrationen zwischen 0 \rightarrow 350 ppm.

Der relative Zuwachs der optischen Schichtdicke für alle beschichteten Transducer gegen Anisol ist in Abbildung 33 dargestellt. Der unbeschichtete

Referenztransducer und das lineare Peptid 5 zeigen die kleinsten Signale. Dies ergab sich ebenfalls für die Messungen mit Tetrachlorethen, n-Oktan und Ethylacetat. Die Cyclisierung des Peptides scheint auch hier eine wichtige Rolle für die Wechselwirkung mit den verschiedenen Lösungsmitteln zu spielen.

Die für die verschiedenen Analyten und Peptidschichten ermittelten Sensitivitäten sind in Abbildung 34 in einem sogenannten Polarplot zusammengefasst. Der besseren Übersicht wegen wurden die Sensitivitäten der Schichten gegenüber Anisol und Ethylacetat mit konstanten Faktoren (0,2 und 8) multipliziert. Die Größe der Sensitivität ist durch den Abstand der Ecken des Polygons vom Ursprung definiert.

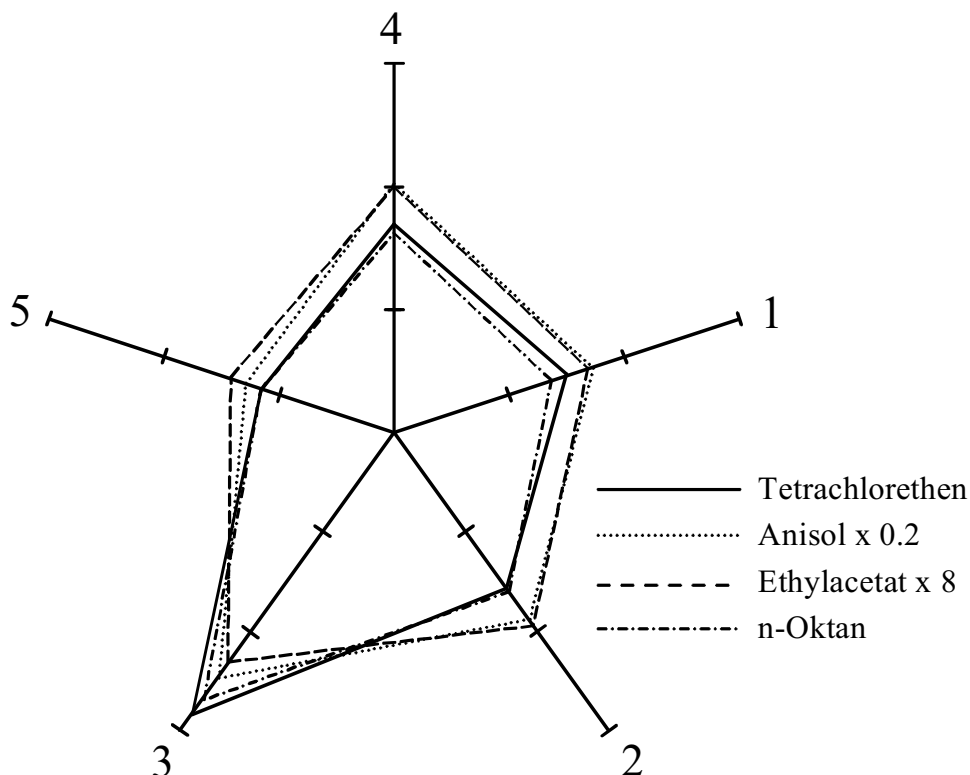


Abbildung 34: Polarplot der ermittelten Sensitivitäten; für EtoAc und Anisol wurden die inkrementellen Sensitivitäten [27] bei 12200 und 340 ppm ermittelt

Je unregelmäßiger und verschiedener die für jeden Analyten enthaltenen Pentagone sind, desto größer sind die Selektivitätsdifferenzen der einzelnen Peptide. Die Reihenfolge der Sensorsignale erklärt sich durch die Siedepunkte T_b der Analyten. Die Empfindlichkeit ist für Anisol ($T_b = 153\text{ °C}$) > n-Oktan (126 °C) \approx Tetrachlorethen (121 °C) > Ethylacetat (77 °C) und ist somit in erster Linie durch die Siedepunktskontrolle definiert. Eine Abhandlung der

Siedepunktskontrolle bei der Sorption organischer Substanzen in Polymermembranen findet man in [65,82,107].

Um die Signal eines Sensors gegenüber verschiedenen Analyten unabhängig von deren Dampfdruck beurteilen zu können, ist es sinnvoll die Sensorantworten auf die relative Konzentration zu $c_{i,rel,T_{mess}}$ normieren. Man betrachtet hier die applizierten Konzentrationen p_i immer im Bezug auf den Sättigungsdampfdruck $p_{i,0,T_{mess}}$ des Analyten i bei der Meßtemperatur T_{mess} :

$$c_{i,rel,T_{mes}} = \frac{p_i}{p_{i,0,T_{mess}}} \quad (33)$$

Die so normierten Sensorantworten der Peptide 1-5 sind in Abbildung 35 dargestellt. Die Reihenfolge der dampfdruckkorrigierten Wechselwirkungen folgt nun der Reihe: Ethylacetat ($\varepsilon_r=6,0$) > Anisol (4,3) > Tetrachlorethen (2,4) > n-Oktan (1,9). Im Gegensatz zur vorangehenden Betrachtung kann man nun anstatt der Siedetemperatur $T_{b,i}$ die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{r,i}$ des Analyten i als wechselwirkungsbestimmende Größe zuordnen.

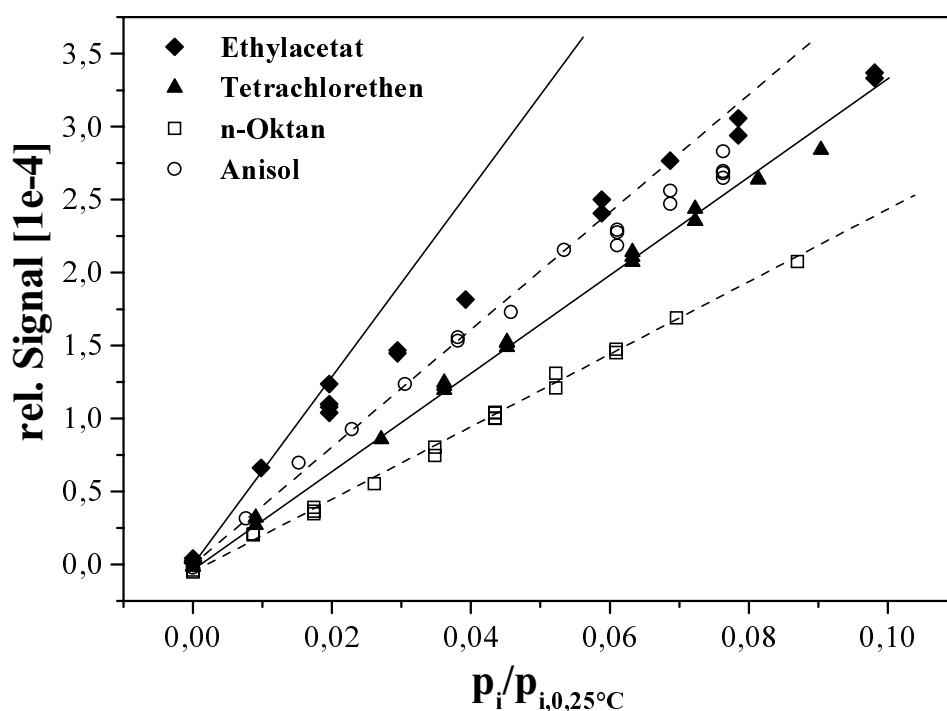


Abbildung 35: Relative Signale der Cyclopeptidschicht 3 gegen die relative Sättigungskonzentration in der Gasphase. Die Differenz der einzelnen Meßpunkte zu den eingezeichneten Geraden soll die Abweichung vom Henryschen Gesetz demonstrieren.

Da in ε_r das Dipolmoment μ' eingeht [108] wird nun auch die Reihenfolge verständlich: Cyclohexapeptide besitzen aufgrund des Peptidgerüsts eine polare Grundstruktur. Die Phenylsubstituenten wiederum können zusätzliche π - π -Wechselwirkungen eingehen, die jedoch einen geringeren Anteil besitzen, als die Wechselwirkung permanenter Dipole.

Weiterhin fällt auf, daß mit zunehmender Wechselwirkung die Abweichung vom Henryschen Gesetz zunimmt. Während die Sorption für n-Oktan noch eindeutig nach Henry beschreibbar ist, so findet man von Tetrachlorethen, über Anisol bis hin zu Ethylacetat ein zunehmendes Sorptionsverhalten nach Langmuir. Erklärt wird diese Beobachtung wie folgt: Je stärker die Wechselwirkung Analyt \leftrightarrow Sorptionsstelle ist, desto eher wird diese besetzt. Da wiederum die Anzahl der Sorptionsstellen begrenzt ist, muß bei stärkerer Wechselwirkung der Betrag der negativen Krümmung der Kalibrierfunktion ebenfalls zunehmen.

Um zu verifizieren, ob ε_r auch für die anderen Peptide die signalbestimmende Größe ist, wurde eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) durchgeführt. Der entsprechende Scores-Plot ist in Abbildung 36 dargestellt.

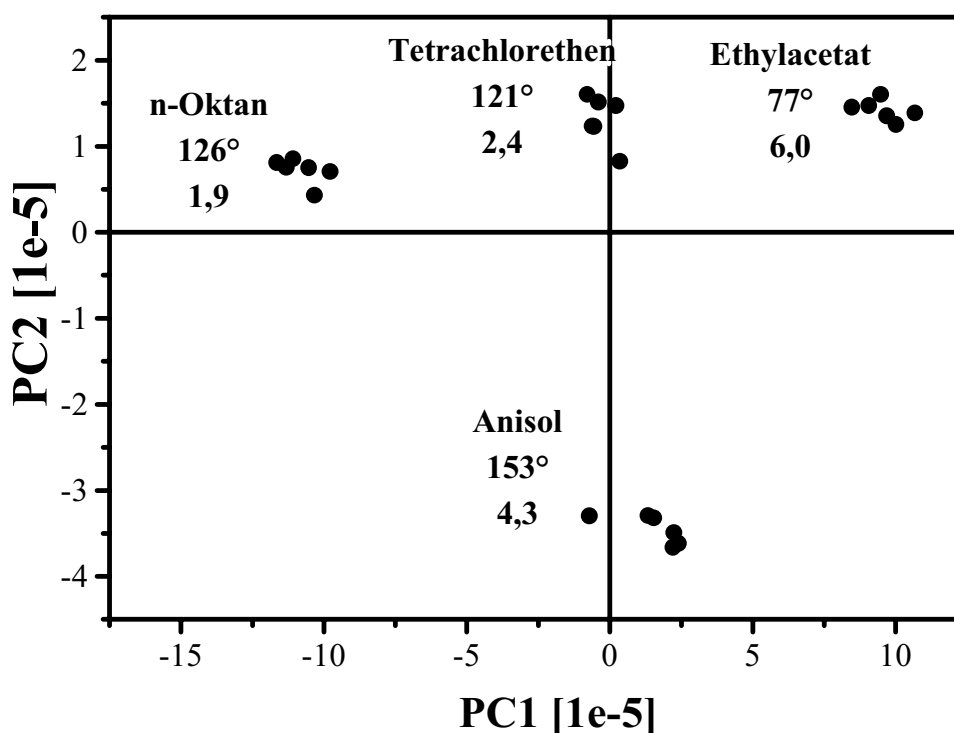


Abbildung 36 Scores-Plot einer PCA mit den Peptiden 1-5. Die erklärte Varianz beträgt für PC1 92 %, für PC2 7 %. Für die untersuchten Analyten wurde jeweils der Siedepunkt und die Dielektrizitätskonstante zu jedem Signalcluster beigeordnet.

Die einzelnen Cluster der verschiedenen Analyte sind klar getrennt. Die Analyten können diskriminiert werden. Die erklärten Varianzen für PC1 und PC2 betragen 92 % und 7 %. Betrachtet man nun den Gang der verschiedenen $\varepsilon_{r,i}$ so stellt man fest, daß diese parallel zu PC1 zunehmen. Im Gegensatz dazu können die Siedepunkte der verschiedenen Analyten keiner Hauptkomponente eindeutig zugeordnet werden. Die Dielektrizitätskonstante ε_r ist also auch in diesem Fall die bestimmende Größe für die Diskriminierung. Wie aus der Debye'schen Gleichung [108] hervorgeht, ist ε_r mit der Polarisierbarkeit α' und dem permanenten Dipolmoment μ' korreliert. Wechselwirkungen induzierter Dipole (Dipol \leftrightarrow induz. Dipol und induz. Dipol \leftrightarrow induz. Dipol) wiederum sind von der Polarisierbarkeit α' abhängig.

Aus den in Abbildung 37 abgebildeten Strukturformeln geht hervor, daß die Analyten EtOAc, Anisol und TCE über π - und nichtbindende Elektronen verfügen. D.h. diese Moleküle sind leicht polarisierbar und verfügen über einen gewissen Lewis-Basen-Charakter. Das Alkan n-Oktan hingegen vermag nur über Dispersionswechselwirkungen mit den Peptiden molekulare Interaktionen auszubilden. Mit Hilfe der LSER (siehe Kapitel 2.6) können die verschiedenen Beiträge der Analyten zur molekularen Wechselwirkung mit den Cyclohexapeptiden genauer untersucht werden.

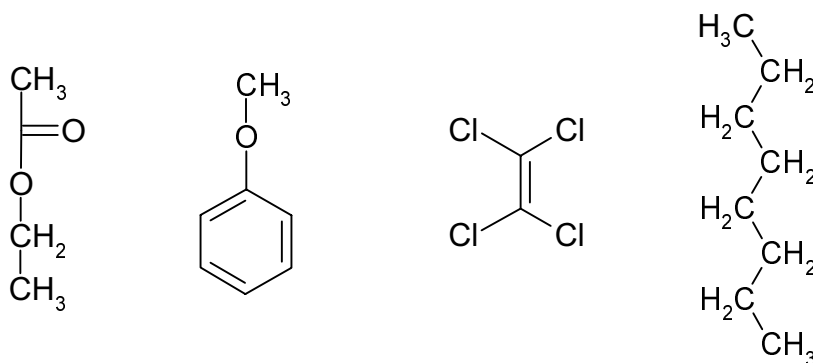


Abbildung 37: Darstellung der Analyten Ethylacetat (EtOAc), Anisol, Tetrachlorethen (TCE) und n-Oktan

In Tabelle 12 sind die entsprechenden LSER-Parameter zusammengestellt. Die Analyten wurden nach abnehmender Wechselwirkung (vgl. Abbildung 35) sortiert. Neben der Dielektrizitätskonstante ε_r sinken das Dipolmoment μ' und die Wasserstoffbrückenbindungsbasizitätskonstante β_2^H mit abnehmender Analyt-Peptid-Wechselwirkung. π_2^* , dem Maß für Polarisierbarkeit und Polarität, ist keine eindeutige Reihenfolge zuzuordnen.

	ε_r	n	μ' [D]	δ [$\text{J}^{0,5}/\text{cm}^{-1,5}$]	α_2^H	β_2^H	$\log L^{16}$	R_2	π_2^*
EtOAc	6,0	1,37	1,78	18,2	0	0,45	2,314	0,106	0,62
Anisol	4,3	1,52	1,2	19,7	0	0,29	3,890	0,708	0,74
TCE	2,4	1,51	0	19	0	0	3,584	0,639	0,42
n-Oktan	1,9	1,40	0	15,5	0	0	3,677	0	0

Tabelle 12: Auflistung verschiedener Physikalischer- und LSER-Parameter (vgl. Kapitel 2.6) von den Analyten und DMF. Daten entnommen aus [85,86,109]

Jedoch ist π_2^* für n-Oktan Null, da nur Dispersionswechselwirkungen zur Polarisierbarkeit beitragen können. Der Hildebrandtsche Löslichkeitsparameter δ , der Brechungsindex n und die Wasserstoffbrückenbindungsacidität α_2^H zeigen keinen interpretierbaren Gang.

EtOAc besitzt die höchsten Werte für μ' , ε_r und β_2^H und den zweithöchsten Wert für π_2^* . Dies deutet darauf hin, daß die Dipol \leftrightarrow Dipol und Dipol \leftrightarrow Dipol_{ind}-WWs im vorliegenden Fall die interaktionsbestimmenden Größen sind. Die Unterscheidung zwischen Anisol und TCE wird widerspiegelt durch die höheren Beträge für β_2^H , μ' , R_2 und π_2^* . TCE wiederum kann im Gegensatz zu n-Oktan, das nur Dispersionswechselwirkungen ausbilden kann, über die Doppelbindung und die nichtbindenden Elektronen mit dem Peptidsystem wechselwirken. Die Reihenfolge der WW ist insofern schlüssig, da die Hexapeptide naturgemäß polare Peptidgruppierungen enthalten und über die Chlor- oder Nitrophenylsubstituenten WWs mit π - und nichtbindenden Elektronen auftreten können.

Basierend auf dieser Argumentation muß man davon ausgehen, daß die Anlagerung des Analyten an die Peptidgruppierungen der untersuchten Hexapeptide erfolgt, und die Substituenten erst in zweiter Linie einen Einfluß auf die Diskriminierung aufweisen. Diese Schlußfolgerung deckt sich mit Kraftfeldrechnungen, die sich auf ein auf einer Graphitoberfläche immobilisiertes Cyclohexapeptid beziehen [28].

Zusammenfassend ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

- ε_r und μ' der Analyten sind wertvolle Parameter zur Abschätzung der Wechselwirkung von Analytmolekülen mit den untersuchten Hexapeptiden,
- die Cyclohexapeptide 1-4 zeigen höhere Signale, als das lineare Peptid 5,

- die Anbindung des Cyclohexapeptides 3 über nur eine Lysin-Seitenkette führt zu einer höheren Sensitivität.

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß die zwei letztgenannten Punkte nur unter der Voraussetzung gleicher Oberflächenbelegung der verschiedenen Peptide gelten.

4.2.3 abschließende Bemerkungen zu Kapitel 4.2

Die maximal beobachtete Zunahme der optischen Schichtdicke beträgt 190 pm. Legt man den für organische Substanzen typischen Brechungsindexbereich von $n = 1,4 - 1,5$ zugrunde, so ist dies im Bereich einer C-C-Einfachbindung. Dies belegt zwar eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit von RIFS; gleichzeitig wird jedoch offenkundig, daß für eine weitere Charakterisierung größere Meßeffekte erzielt werden müssen. Als Ausblick ergibt sich aus den vorangehenden Betrachtungen

- die Einbindung von Cyclohexapeptiden in polymere Matrizen oder Anbindung an lineare Ketten \Rightarrow größerer Meßeffekt,
- eine definierte Oberflächenbelegung der Peptide auf den Transduceroberflächen muß erreicht werden \Rightarrow bessere Vergleichbarkeit,
- eine größere Variation der untersuchten Analyte mit entsprechender Streuung der entsprechenden LSER-Parameter \Rightarrow mehr Aussagen über die Natur der Wechselwirkung Analyt \leftrightarrow Sorptionsstelle.

Weiterhin ist auch die Einbindung verschiedener Wechselwirkungszentren in eine Cyclohexapeptideinheit (vgl. Abbildung 31) denkbar, um beispielsweise Dreipunktwechselwirkungen mit ausgesuchten Zielmolekülen aufzubauen.

4.3 Polymethylethyl(2-triphenylsilyl)-co-polydimethylsiloxan

Eine systematische Untersuchung verschiedener kommerziell verfügbarer Polydimethylsiloxanderivate [82] demonstrierte bereits eindrucksvoll die Möglichkeit, die Selektivität polymerer Anreicherungsmatrizes durch eine gezielte Funktionalisierung zu steuern. Beim vorliegenden Ansatz wurde exemplarisch

ein Polysiloxan mit Triphenylvinylsilan und einer Si-H-Insertionsreaktion modifiziert.

Durch den gezielten Einbau von Phenylgruppierungen sollte exemplarisch eine Sensitivitätssteigerung gegenüber Verbindungen mit π -Elektronen erzielt werden. Die Verwendung eines Triphenylsilanes ermöglicht eine hohe Dichte von Phenylsubstituenten im Polymer.

4.3.1 RIfS-Messungen

Es wurden die Empfindlichkeiten von drei TRIP-Schichten mit einer PDMS-Schicht gegenüber n-Oktan, TCE, Toluol und Anisol verglichen. Für die wässrige Phase wurden ähnliche Untersuchungen mit NIR-Spektroskopie durchgeführt [110].

Aus Abbildung 38 geht hervor, daß die TRIP3-Schicht deutlich empfindlicher auf Anisol reagiert, als die PDMS-Schicht. Die TRIP-Schichten zeigten jedoch eine Drift der Basislinie. Im vorliegenden Fall nahm die Schichtdicke von TRIP3 um 3 ‰ ab.

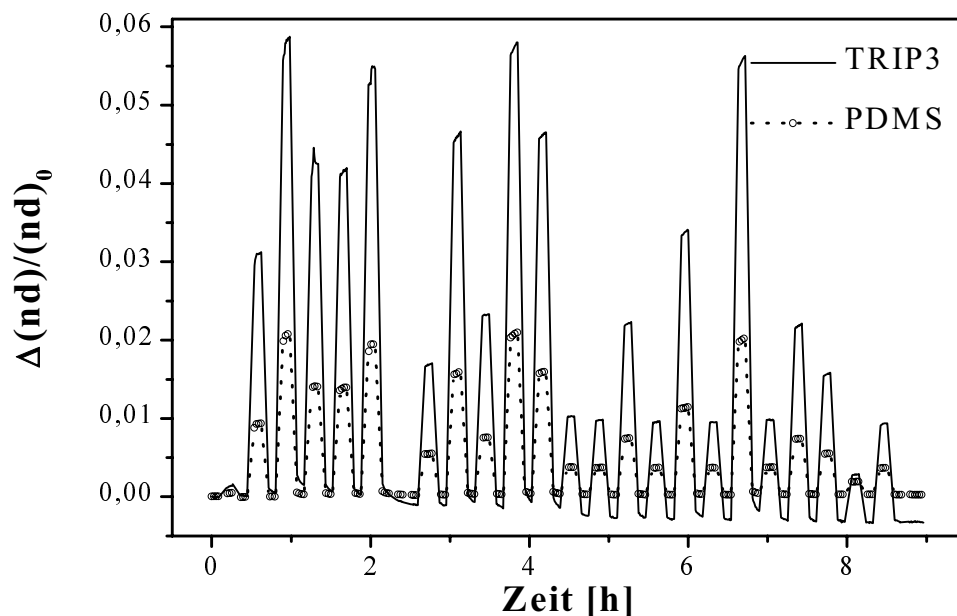


Abbildung 38: Relative Änderung der optischen Schichtdicke der PDMS- und der TRIP3-Schicht gegenüber Anisol.

In Abbildung 39 und in Abbildung 40 sind exemplarisch die Sensorsignale der Schichten für die Analyten n-Oktan und Toluol dargestellt. Zunächst einmal ist es offensichtlich, daß die TRIP-Schichten keine übereinstimmenden Empfindlichkeiten aufweisen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß es sich als extrem

schwierig erwies, homogene Schichten zu präparieren, die die Aufnahme auswertbarer Interferenzspektren erlaubten. Für PDMS hingegen sind vergleichbare Schichten mit nur minimalen Abweichungen darstellbar [94,105].

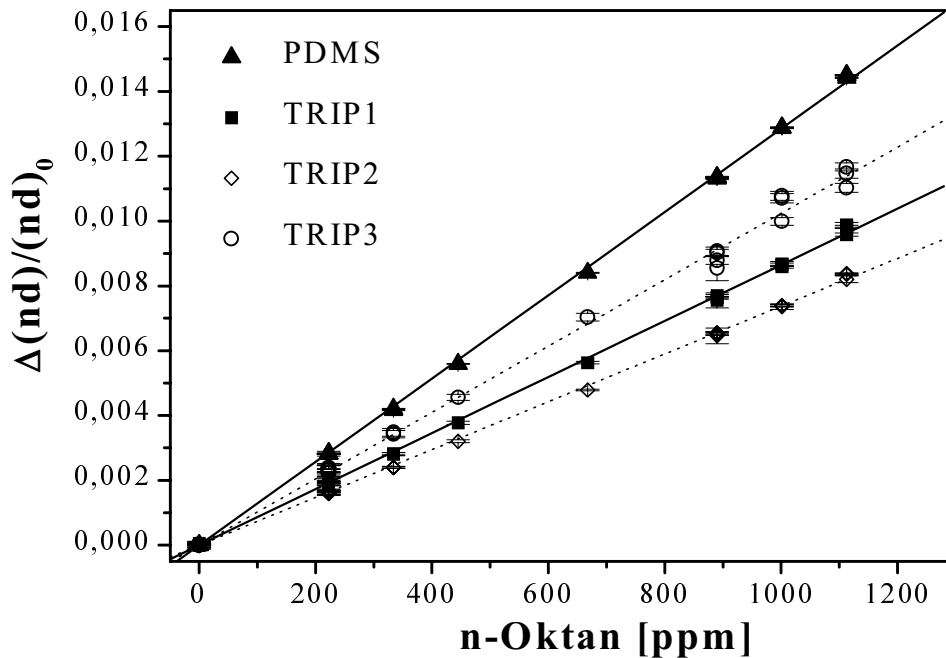


Abbildung 39: Kalibrierungsmessung von *n*-Oktan mit willkürlicher Konzentrationsgenerierung

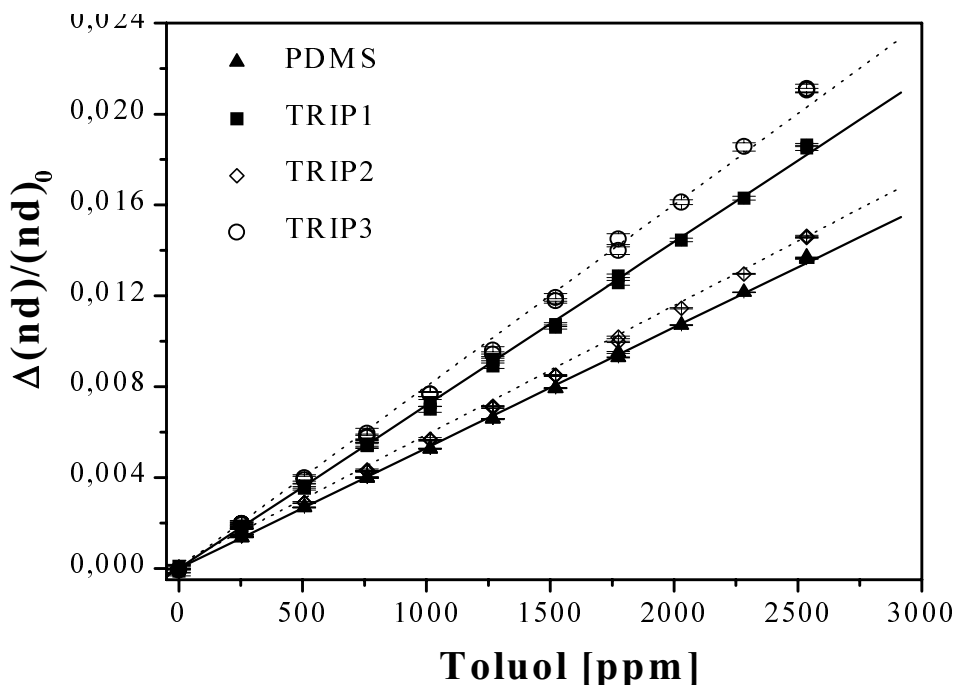


Abbildung 40: Kalibrierungsmessung von Toluol mit willkürlicher Konzentrationsgenerierung

Vergleicht man die in den beiden vorangehenden Abbildungen dargestellten Sensorsignale, so erkennt man eine Umkehr der Empfindlichkeiten. PDMS

zeigt gegenüber n-Oktan (Toluol), das Dispersionswechselwirkungen ($+\pi-\pi$ -WWs) mit der Schicht eingehen kann, eine höhere (niedrigere) Empfindlichkeit, als die TRIP-Schichten.

In Tabelle 13 sind die für die untersuchten Analyten ermittelten Kalibrierdaten aufgelistet.

Analyt	Schicht	B [1e-5]	σ_B [1e-5]	r_B	n
n-Oktan	PDMS	1,285	0,003	0,9999	23
	TRIP1	0,865	0,003	0,9997	23
	TRIP2	0,737	0,002	0,9997	23
	TRIP3	1,023	0,007	0,9983	23
TCE	PDMS	0,771	0,002	0,9998	15
	TRIP1	0,912	0,002	0,9999	15
	TRIP2	0,758	0,002	0,9999	15
	TRIP3	1,070	0,005	0,9995	15
Toluol	PDMS	0,530	0,002	0,9997	22
	TRIP1	0,718	0,003	0,9996	22
	TRIP2	0,567	0,002	0,9998	22
	TRIP3	0,801	0,006	0,9987	22
Anisol	PDMS	8,63	0,1	0,9984	23
	TRIP1	17,1	0,2	0,9984	23
	TRIP2	14,2	0,1	0,9986	23
	TRIP3	25,9	0,1	0,9993	23

Tabelle 13: Kalibrierdaten der Schichten für die untersuchten Analyte. B: Empfindlichkeit [1/ppm], σ : Standardabweichung von B, r_B : Regressionskoeffizient, n: Anzahl der Meßpunkte

Aus Abbildung 41 geht hervor, daß die Zielsetzung der Polymersynthese erfüllt wurde: Betrachtet man die auf die PDMS-Schicht normierten Empfindlichkeiten, so erkennt man in der Reihe n-Oktan, TCE, Toluol und Anisol die zunehmende Empfindlichkeit der TRIP-Schichten. Für n-Oktan ist die Empfindlichkeit sogar geringer, als für die PDMS-Schicht. PPMS zeigt das gleiche Verhalten und entspricht der TRIP2-Schicht (die Werte für PPMS, ein Polyphenylmethylsiloxan, entsprechen den Quotienten der entsprechenden $f_{P/G}$ -Werte; die Daten wurden aus [82] entnommen).

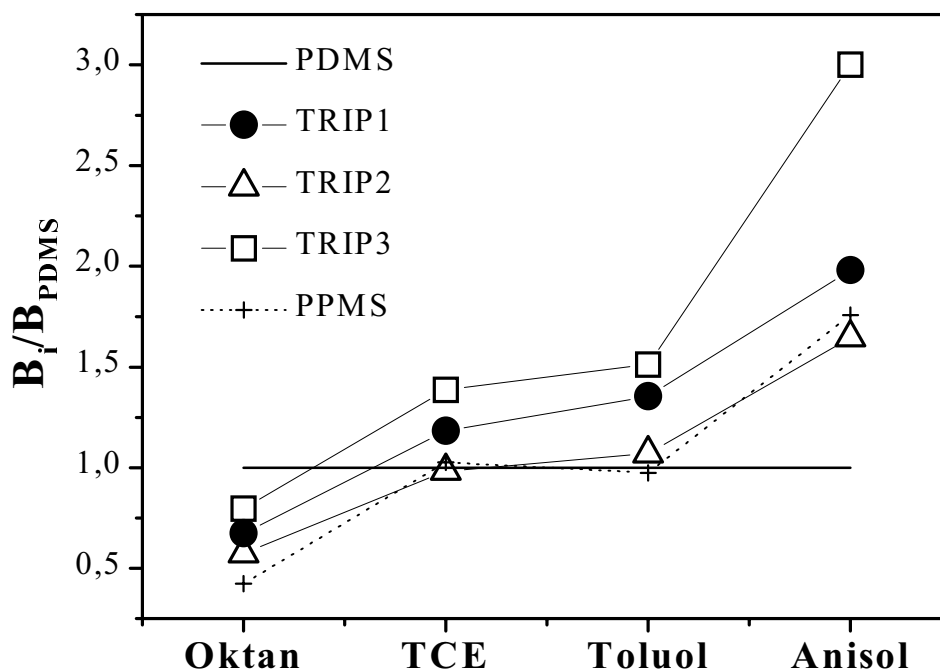


Abbildung 41: Empfindlichkeiten B_i einer PPMS-Schicht und der TRIP-Schichten normiert auf die Empfindlichkeit der PDMS-Schicht für den Analyten i . Für eine größere Übersichtlichkeit wurden Verbindungslinien hinzugefügt.

4.3.2 abschließende Bemerkungen zu Kapitel 4.3

Es konnte demonstriert werden, daß durch die gezielte Derivatisierung von PDMS mit Phenylsubstituenten die selektive Anreicherung von Analyten, die π - π -WWs eingehen können, erreicht werden kann. Ein noch zu lösendes Problem stellt die reproduzierbare Präparation homogener phenylsubstituierter Polysiloxanschichten dar. In Hinblick auf die in Kapitel 1 genannten Strategien zur Erhöhung der Wechselwirkung zwischen Analyt und Erkennungsstruktur, wird durch diesen Ansatz eine zusätzliche unspezifische Wechselwirkungsmöglichkeit in die polymere Anreicherungs matrix eingeführt (vgl. Abbildung 1; Punkt 3).

Ein wesentlicher Aspekt ist bei dieser Reaktion der große synthetische Spielraum – die Einführung mehrerer funktioneller Gruppen zum Aufbau von Mehrpunktwechselwirkungen in einer flexiblen Polysiloxanmatrix mit einem potentiellen Analytmolekül erscheint mit dem durchgeführten Reaktionsweg (vgl. Kapitel 3.6.1) durchaus realisierbar.

4.4 pH-responsive Polymere

Die meisten Sensorapplikationen für die optische Detektion von sauren oder basischen Verbindungen wie Schwefeldioxid oder Ammoniak [111-114] basieren auf dem Nachweis der Änderung der Absorption oder Fluoreszenz von Indikatorfarbstoffen. Diese Moleküle werden z.B. in einer amorphen Sol-Gel-Matrix [111,115] oder in Polymeren wie Polyvinylchlorid [116] immobilisiert. Der Indikator kann dabei physikalisch oder kovalent an die Matrix gebunden werden [111]. Für physikalisch gebundene Farbstoffe müssen die Poren der Matrix klein genug sein, um ein Herauswaschen oder Ausdiffundieren des Rezeptormoleküls zu verhindern. Dies ist insbesondere für Messungen in wässriger Phase von Bedeutung. Mit beiden Ansätzen ist es möglich das Auswaschen des Farbstoffmoleküls drastisch zu reduzieren [117]. Ein weiterer Aspekt, der ausgesprochen problematisch für die Anwendung solcher sensitiver Schichten ist, ist die geringe Stabilität der Farbstoffe gegenüber oxidativen Einflüssen aus der Atmosphäre (Sauerstoff, Stickoxide, Ozon). Grund hierfür ist die geringe Stabilität der delokalisierten π -Elektronensysteme der Farbstoffmoleküle gegenüber oxidativen Einflüssen. Da des weiteren bei optischen Verfahren der Farbstoff noch zusätzlich der Bestrahlung einer Lichtquelle ausgesetzt ist, sind die geringen Standzeiten unter realitätsnahen Randbedingungen (kein Inertgas als Trägergas bzw. Lagerungsatmosphäre) solcher sensitiven Schichten nicht verwunderlich [16].

Ein anderer Ansatz bietet die Möglichkeit, die genannten Nachteile indikator-dotierter Schichten zu umgehen. Polymere Netzwerke, die durch die Einbindung saurer oder basischer funktioneller Gruppen modifiziert wurden, können auf Änderungen des pH-Wertes ihrer Umgebung reagieren (vgl. Abbildung 1, Punkt 4). Man bezeichnet diese Materialien als pH responsive Polymere; sie werden bereits im medizinischen Bereich angewendet. Die durch pH-Änderungen hervorgerufene Freisetzung von Wirkstoffen, die zuvor in einem Polymer eingekapselt waren [118], ist hierfür ein Beispiel.

Der Einsatz von pH-responsiven Schichten als Anreicherungsmatrix ist bei Sensoren nicht annähernd so verbreitet, wie die Verfolgung von Farbumschlägen mit Indikatormolekülen. Erste entsprechende Untersuchungen auf dem Gebiet der Chemosensoren wurden von Seitz durchgeführt [91,119,120]. Dabei agierte ein Polymerkügelchen als künstlicher Muskel, der auf pH-

Änderungen reagierend durch seine Quellung einen Reflektor relativ zu einem LWL bewegte. Auch eine ΔpH -induzierte Trübung eines pH-responsiven Polymers konnte mit Op(r)todet detektiert werden [121,122]. Weitere Untersuchungen in wässriger Phase wurden mit Quarzmikrowaagen [103] und Gitterkopplern durchgeführt [123].

4.4.1 Verifizierung des Meßeffectes

In Abbildung 42 ist die Quellung einer Polymethacrylsäure-Schicht (PMAA) in Reaktion auf 50 ppm NH_3 dargestellt.

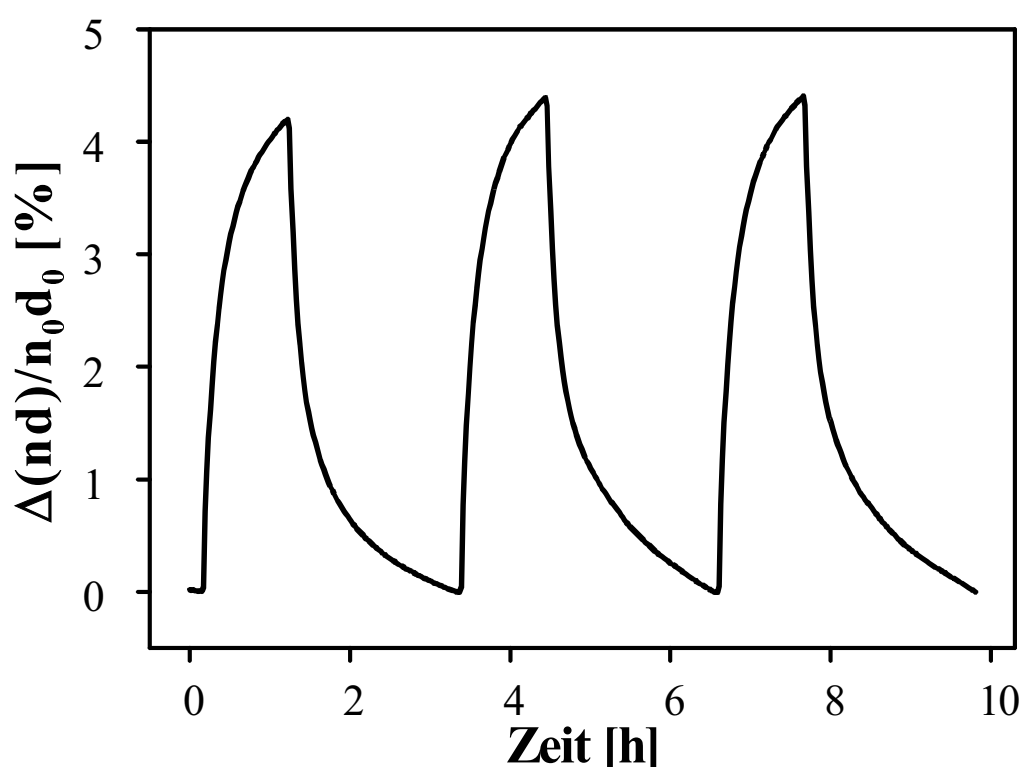


Abbildung 42: Quellung einer PMAA-Schicht bei 3×50 ppm NH_3 (40 % r.F.)

In Anlehnung an Kapitel 2.7 kann zunächst festgestellt werden, daß die Quell-effekte pH-responsiver Polymere auch in der Gasphase detektiert werden können. Weiterhin wurden auch die zu erwartende hohen Sensorsignale gefunden. Die PMAA-Schicht quillt um mehr als 4 %, wenn sie dem MAK-Wert von NH_3 (50 ppm) ausgesetzt ist. Bei einem Schichtdickenrauschen im pm-Bereich kann weiterhin konstantiert werden, daß RIFS geradezu dazu prädestiniert ist, pH-responsive Systeme zu untersuchen.

Allerdings erreicht die PMAA-Schicht im Verlaufe von 60 min weder annähernd einen Gleichgewichtszustand, noch im Verlaufe von rund 150 min

wieder die Basislinie. Dies kann durch die hohe Glastemperatur von PMAA, die einen Wert von 501K besitzt [124], begründet werden. Auf eine weitere Ursache soll noch in der nachfolgenden Diskussion eingegangen werden (Kapitel 4.4.2). Aufgrund dieser hohen Ansprech- und Abklingzeiten wurden die weiteren Untersuchungen mit den Posimba50-Schichten durchgeführt.

Zur näheren Untersuchung des Quelleffektes wurde eine 163 nm dicke Posimba50-Schicht auf einem Si-Wafer aufgeschleudert. Dies beinhaltet die Möglichkeit, die Sorption von NH_3 und H_2O sowohl mit IR-spektroskopischen Methoden als auch mit spektraler Ellipsometrie zu verfolgen.

I. IR-Differenzspektren:

In Abbildung 43 sind die Differenzspektren für die Änderung der r.F. von 0 \rightarrow 50 % (Punkte) sowie für 50 % r.F. und 250 ppm NH_3 (Linie) dargestellt.

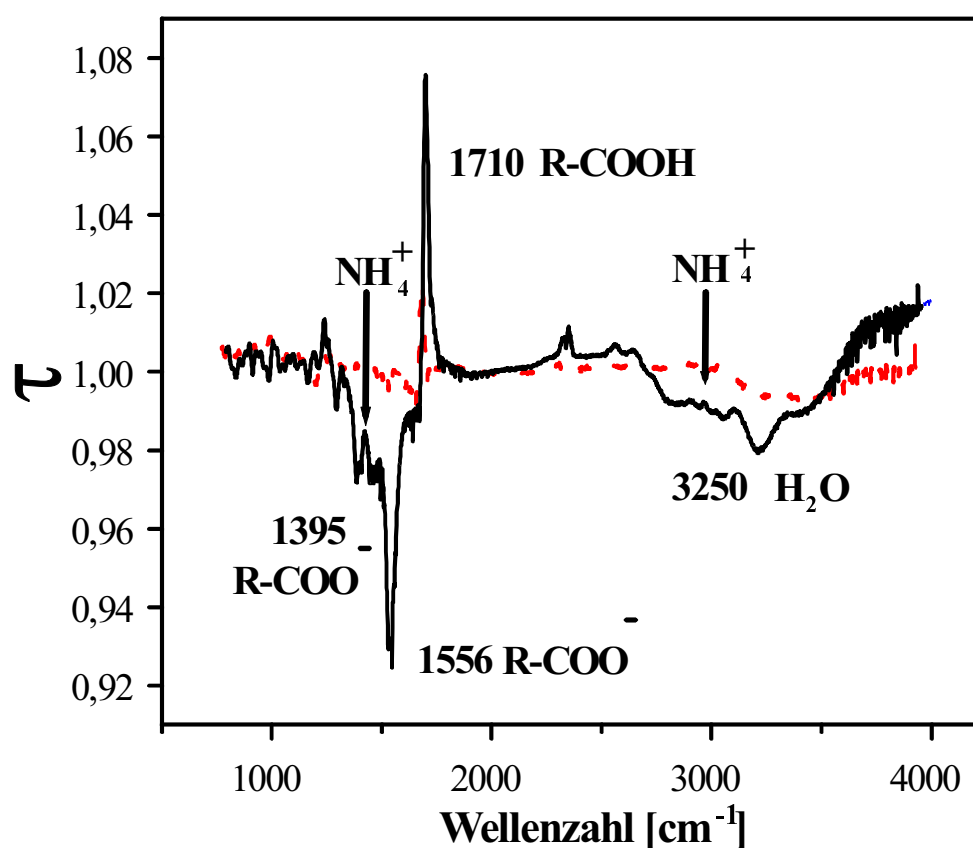


Abbildung 43: IR-Differenzspektren bei Änderung von 0 \rightarrow 50 % r.F. (Punkte) und 250 ppm NH_3 + 50 % r.F. (Linie).

	RCOO^-	NH_4^+	H_2O
Literatur	1605-1555,	3335-3030	3600-3000
[101,125]	1425-1393	1485-1390	1640

Tabelle 14: IR-Banden der auftretenden Ionen [cm^{-1}]

Für 50 % r.F. werden folgende Schlußfolgerungen gezogen:

- Die zusätzliche Sorption von Wasser kann anhand des Auftretens der breiten Absorptionsbande um 3250 cm^{-1} zweifelsfrei festgestellt werden,
- die leichte Bandenverschiebung der Carbonylschwingung wird auf die Anlagerung von Wasser mit der daraus resultierenden sinkenden Bindungsordnung der C=O-Doppelbindung zurückgeführt [126].

Für 50 % r.F. und 250 ppm NH_3 werden folgende Schlußfolgerungen gezogen:

- Die Säure/Base-Reaktion von NH_3 mit den Carboxylfunktionen wird durch das Auftreten (die Verminderung) der Carbonylschwingung der Carboxylatgruppe (der Carboxylgruppe) belegt; die Schwingungen der Ammoniumionen sind aufgrund der Bandenüberlagerungen nicht zweifelsfrei festzustellen,
- durch die Verstärkung der Wasserbande bei $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ wurde die zusätzliche Sorption von Wasser in die Schicht nachgewiesen,
- weiterhin wurde belegt, daß keine Säureanhydride in der Schicht vorliegen (charakteristische intensive Schwingungsbande bei 1780 cm^{-1}), die zu unerwünschten Quervernetzung innerhalb von Polymersegmenten führen.

II. Spektrale Ellipsometrie:

In Abbildung 44 sind die Änderung des Brechungsindex (links) sowie die resultierende Quellung (rechts) dargestellt⁷, die analog zu den IR-spektroskopischen Untersuchungen für den Wechsel von $0 \rightarrow 50\%$ r.F. sowie bei 50% r.F. auf 250 ppm NH_3 durchgeführt wurden.

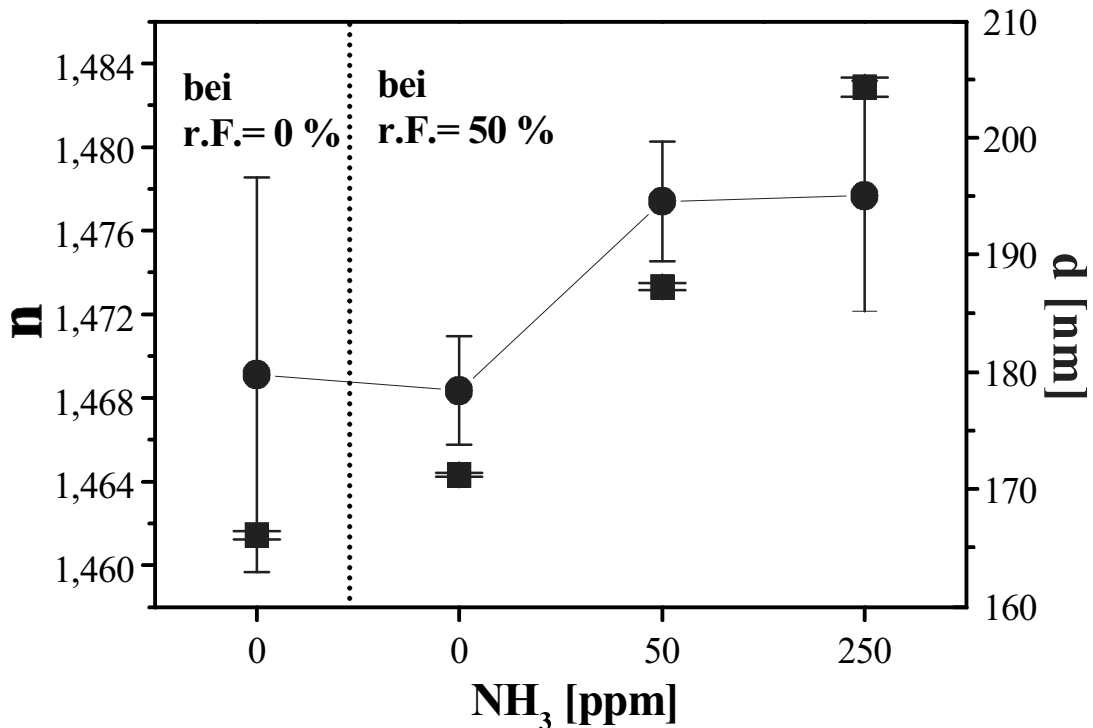


Abbildung 44 linke Ordinate: Brechungsindex (Kreis); rechte Ordinate: Schichtdicke (Quadrat)

Für den Brechungsindexverlauf und die Quellung werden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

- Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnten keine signifikanten Änderungen von n festgestellt werden,
- der Quelleffekt ist eindeutig die signalbestimmende Größe.

Insgesamt kann hieraus geschlossen werden, daß die in Kapitel 2.7.1 erläuterte qualitative Interpretation des Osmotischen Druckes als ursächlichen Effekt für die Quellung zutreffend ist. Weiterhin ist die Änderung der optischen Schichtdicke in guter Näherung gleich der Änderung der physikalischen Schichtdicke. Dennoch muß angemerkt werden, daß mit brechungsindexsensitiveren Methoden wie Gitterkopplern durchaus die Brechungsindexänderung für solche Systeme detektiert werden kann [123].

4.4.2 Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit

In den Kapiteln 2.7 und 4.4.1 wurde bereits beschrieben, daß die Sorption von Wasser mit der Sorption von Ammoniak korreliert ist und zum beobachteten Meßeffect einen maßgeblichen Anteil beisteuert. Insofern stellt sich natürlich

die Frage, inwieweit der Ammoniaksensor auf Variationen der relativen Luftfeuchte reagiert.

Aus Tabelle 15 geht hervor, daß das Sensorsignal mit steigender Luftfeuchte zunimmt und dabei die Ansprechzeit - mit steigendem Wassergehalt in der Schicht - abnimmt.

r.F. [%]	0	20	40	60
$\Delta(nd)/(nd)_0$ [%]	1,22	1,49	1,65	1,81
$t_{90\%}$ [min]	150	50	17	8

Tabelle 15: Relative Änderung der optischen Schichtdicke ($\Delta(nd)/(nd)_0$) und der Ansprechzeit ($t_{90\%}$) des Sensorsignales bei 10 ppm NH_3 in Abhängigkeit von r.F.

Die erste Beobachtung wird wie folgt erklärt:

In Kapitel 2.7.1 wurde bereits erläutert, daß vier miteinander korrelierte chemische Gleichgewichte die Sorption von Wasser und Ammoniak in ein pH-responsives Polymer bestimmen. Daher ist man an dieser Stelle auf qualitative Erläuterungen angewiesen.

Bei r.F. = 0 % wird der Quelleffekt bestimmt durch elektrostatische Wechselwirkungen und der Mischung von Ammoniak bzw. Ammoniumionen innerhalb der Polymermatrix. Bei r.F. > 0 % ist zusätzlich Wasser in der Schicht gelöst. Dieses Wasser ist im chemischen Gleichgewicht mit dem Wasser in der Gasphase, es gilt also: $\mu_{H_2O,P} = \mu_{H_2O,G}$. Durch die Entstehung von Ionen in der Polymerphase wird $\mu_{H_2O,P} < \mu_{H_2O,G}$. Daher wird so lange Wasser aus der Gasphase in die Polymerphase sorbieren, bis diese Potentialdifferenz ausgeglichen wird. Weiterhin ist Ammoniak sehr gut in Wasser löslich. Je mehr Wasser mit steigender r.F. in der Schicht gelöst wird, desto mehr Ammoniak wird in diese Schicht hineindiffundieren, was ebenfalls zu einem erhöhten Quellen der Matrix führt.

Von pH-responsiven Polymeren in der wässrigen Phase ist bekannt, daß die Kinetik von Quellprozessen häufig von der Geschwindigkeit des Ionen-transportes abhängt [88]. Die Verminderung der Ansprechzeit kann somit auf eine bessere Solvatisierung der Ammoniumionen zurückgeführt werden. Je weniger Wasser in der Schicht gelöst ist, desto starrer ist die Bindung eines Ammoniumions an eine bestimmte Carboxylatgruppe; die Beweglichkeit dieses Ions nimmt also mit dem Wassergehalt in der Schicht zu. Dementsprechend ist

natürlich auch der Transport von der Oberfläche, an welcher der Phasenübergang stattfindet, ins Volumen (und umgekehrt) mit steigender r.F. begünstigt. Weiterhin ist auch folgendes Argument nicht von der Hand zu weisen: Je stärker ein Polymer quillt, desto größer ist sein freies Volumen V_f (siehe Kapitel 2.5.3), und desto mehr ist der Stofftransport innerhalb der Polymermatrix begünstigt.

Natürlich erfordert die erläuterte Abhängigkeit von r.F. für Anwendungen außerhalb eines Labors eine parallele Protokollierung derselben; dies ist allerdings ein häufig auftretendes Problem bei der Messung derartiger Substanzen [127,128]. Gelingt jedoch eine Sättigung der Feuchtigkeitsaufnahme der Matrix bereits bei niedrigen r.F.-Werten, so kann eine nur geringfügige Abhängigkeit von r.F. erreicht werden [115].

4.4.3 Reproduzierbarkeit & Sensitivität

In Abbildung 45 ist das Sensorsignal einer Posimba50-Schicht gegen 20 ppm Ammoniak aufgetragen. Der Sensor reagiert reversibel und reproduzierbar.

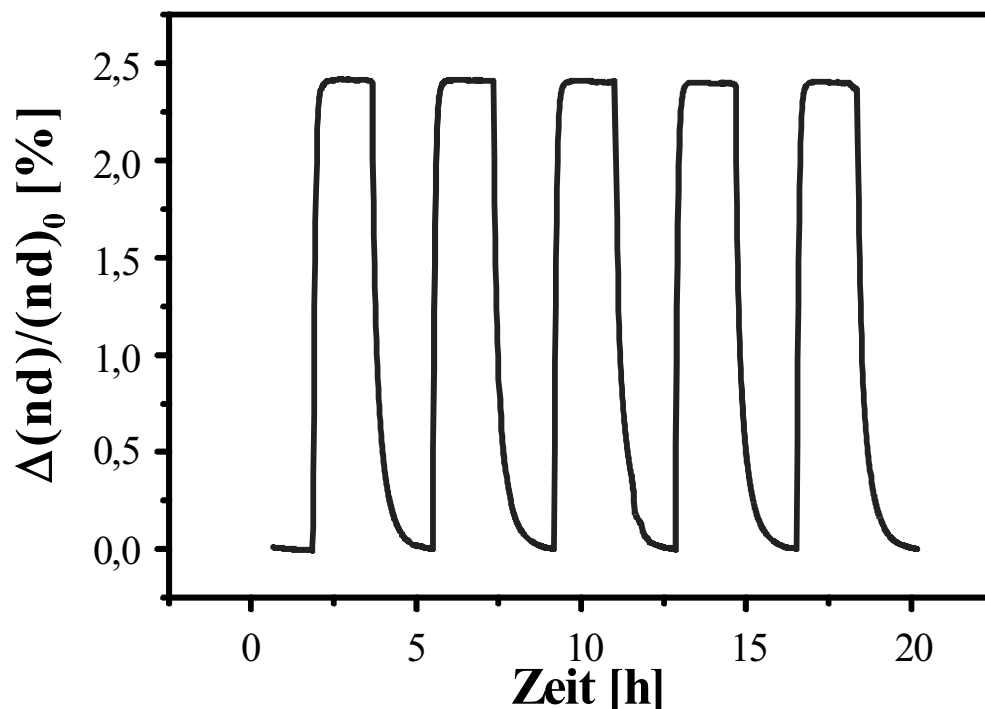


Abbildung 45: Signale eines Posimba50-Sensors bei 5x20 ppm NH_3 ($T_{Array} = 45^\circ C$) und r.F. = 40 %

Im Verlaufe von 18 Stunden ist keine nennenswerte Verminderung des Signals festzustellen. Ein entsprechendes Kalibrierexperiment ist in Abbildung 46

dargestellt. Als Kalibrierfunktion wurde das Langmuir-Henry-Sorptionsmodell gewählt [59,129],

$$\frac{\Delta(nd)}{(nd)_0} = Bp + \frac{Cbp}{1 + bp} \quad (34)$$

mit den Parametern B, p, C, b (Henry-Konstante, Partialdruck des Analyten, Sättigungssignal, Assoziationskonstante). Für die Parameter wurden folgende Werte durch Kurvenanpassung erhalten:

B	C	b
1,7e-4	2,37e-2	0,26
±0,4e-4	±0,1e-2	±0,02

Tabelle 16: Parameter der Langmuir-Henry-Sorption, bezogen auf [ppm]

Die berechnete Nachweisgrenze beträgt 150 ppb. Der vergrößerte Ausschnitt demonstriert wiederum die hohe Präzision der Messung.

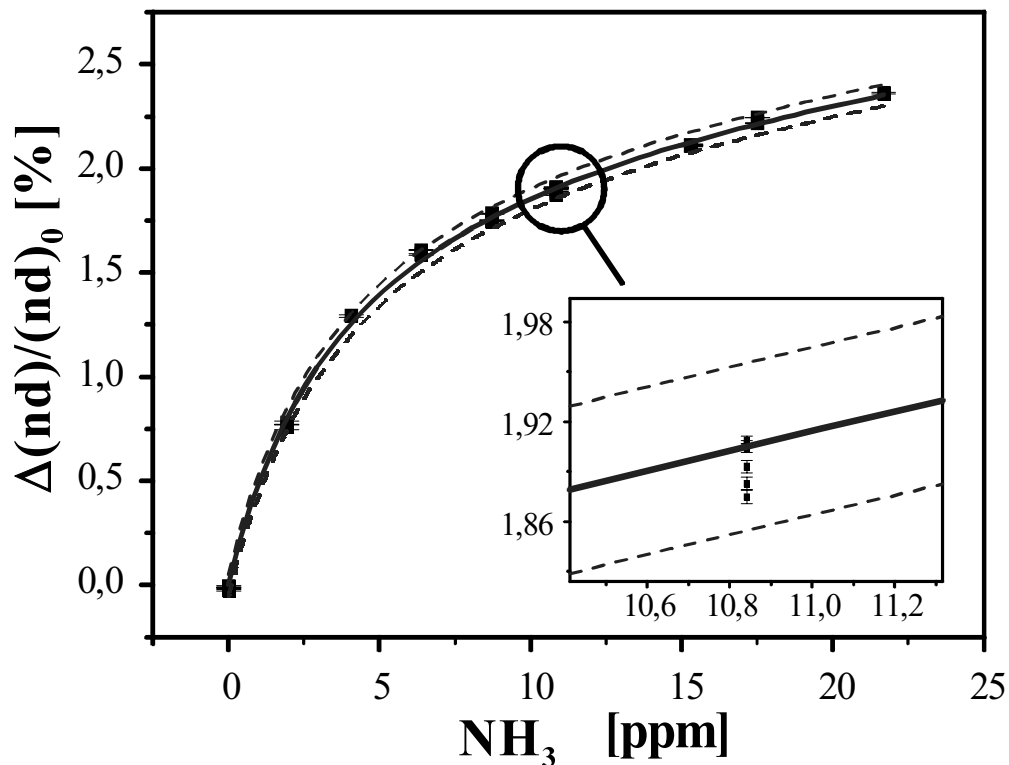


Abbildung 46: Kalibrierfunktion und Vertrauensbereich (95 %) für $n=23$ bei willkürlicher Konzentrationsauswahl; der vergrößerte Meßbereich demonstriert die hohe Präzision der Messung

Obwohl die Parameter B, C und b der Langmuir-Henry-Kurve auch thermodynamisch interpretierbar sind [55], wird an dieser Stelle bewußt darauf ver-

zichtet, da im vorliegenden Falle vier chemische Gleichgewichte (siehe Kapitel 2.7) für den Quelleffekt verantwortlich sind.

Da keine lineare Korrelation zwischen der Analytkonzentration und der Sensorantwort gegeben ist, darf die Empfindlichkeit des Sensors nur konzentrationsabhängig betrachtet werden [27].

Obgleich die Empfindlichkeit mit ansteigender Konzentration deutlich abnimmt, ist die Henry-Konstante B um den Faktor 10 bis 100 höher als die bisher erhalten Empfindlichkeiten für die Sorption verschiedener flüchtiger organischer Substanzen in Polymermatrizes [30,46,55]. Dies ist um so bemerkenswerter, da in den vorangegangenen Arbeiten und vorgestellten (vgl. Tabelle 13 und Tabelle 26) Ergebnissen vergleichsweise hochsiedende Substanzen untersucht wurden.

4.4.4 Langzeitstabilität

In Abbildung 47 sind vier Kalibrierexperimente für eine Posimba50-Schicht dargestellt, die im Verlaufe von 68 Tagen bei kontinuierlicher Exposition des Sensors zur Lichtquelle und synthetischer Luft durchgeführt wurden.

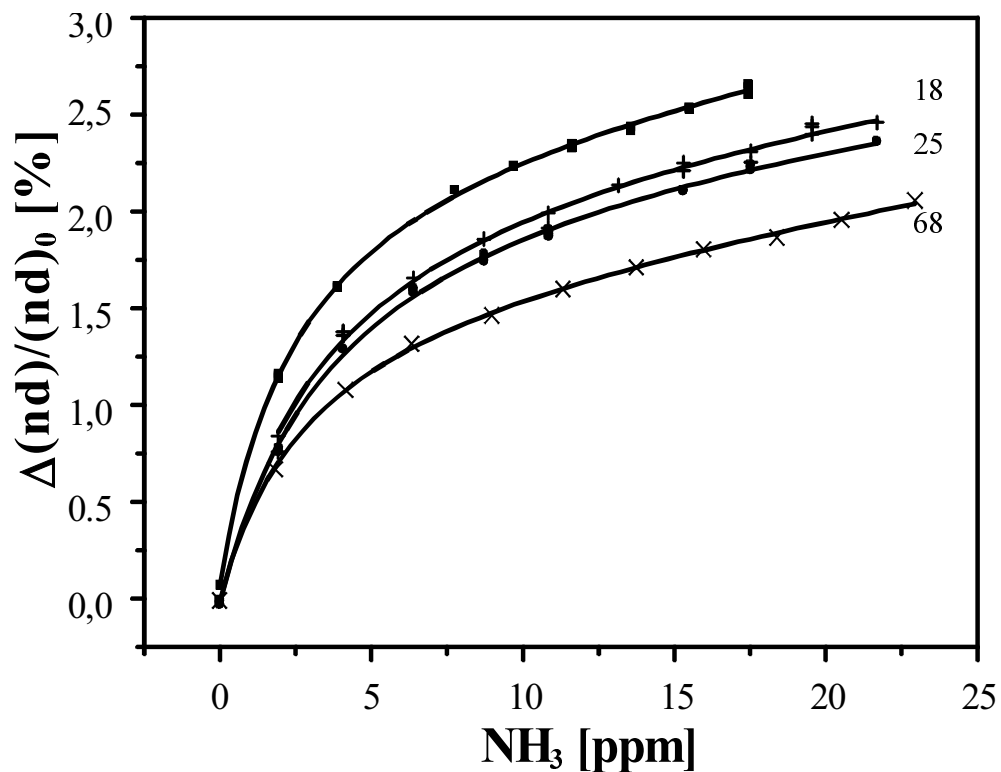


Abbildung 47: Vier Kalibrierexperimente, die im Verlaufe von 68 Tagen unter kontinuierlicher Exposition zur Lichtquelle und synthetischer Luft durchgeführt wurden

In Tabelle 17 sind die Signale des Posimba50 Sensors relativ zum ersten Meßtag dargestellt.

NH ₃ [ppm]	5	10	15	20	d [nm]
1 Tag	100	100	100	100*	775
18 Tage	83	87	88	89	758
25 Tage	77	82	84	86	749
68 Tage	65	68	70	72	718

Tabelle 17: Darstellung der prozentualen Abnahme der Dicke der Posimba50-Schicht und des Signals über 68 Tage, () der erste Wert bei 20 ppm wurde ausgehend von der Kalibrierfunktion extrapoliert.*

Aus Tabelle 17 und Abbildung 47 folgt: Je höher die Ammoniakkonzentration ist, desto geringer ist die Verminderung des Signals. Da der Quelleffekt in erster Linie durch die Säure-Base-Reaktion von Ammoniak mit den Carboxylfunktionen herrührt, muß davon ausgegangen werden, daß entweder die Anzahl an verfügbaren COOH-Gruppen im Polymer abnimmt, und/oder der Vernetzungsgrad im Polymer zunimmt. Ein experimenteller Nachweis dieser Annahmen kann an dieser Stelle nicht geführt werden. Es ist jedoch bereits von Sol-Gelen bekannt, daß eine quantitative Umsetzung der Si-OH-Funktionen während der eigentlichen Kondensationsreaktion bei milden Temperaturen nur schwer zu erreichen ist und sukzessive über einen langen Zeitraum stattfindet. Dies führt bei entsprechenden Sensorschichten zu einem Schrumpfprozeß der Matrix, einem bekannten Alterungsprozeß [130]. Ein weiteres Indiz für die zunehmende Vernetzung der Posimba50-Schicht ist die kontinuierlich abnehmende Schichtdicke des Polymerfilms (siehe Tabelle 17).

Eine mit Bromkresolpurpur dotierte Sol-Gel-Schicht zeigte unter identischen Randbedingungen bei der Messung nach nur 10 Stunden eine durchschnittliche Reduktion des Sensorsignals um 40 %. Somit konnte also eine erhebliche Steigerung der Standzeit des Ammoniaksensors erzielt werden.

4.4.5 Querempfindlichkeit zu 1,1,2-Trichlortrifluorethan (F113)

Zusätzlich wurde noch die Kreuzreaktivität der Posimba50-Schicht auf einen organischen Analyten untersucht. Als Testsubstanz wurde F113 gewählt. Es wurde ein fünfstufiger Versuchsplan gewählt, der sich an den MAK-Werten der beiden Testsubstanzen (NH₃: 50 ppm, F113: 500 ppm) orientiert (0, 25, 50, 75,

100 ppm NH_3 bzw. 0, 260, 540, 790 ppm F113). Wie aus Abbildung 48 ersichtlich ist, sind keine nennenswerten Kreuzreaktionen zu erkennen.

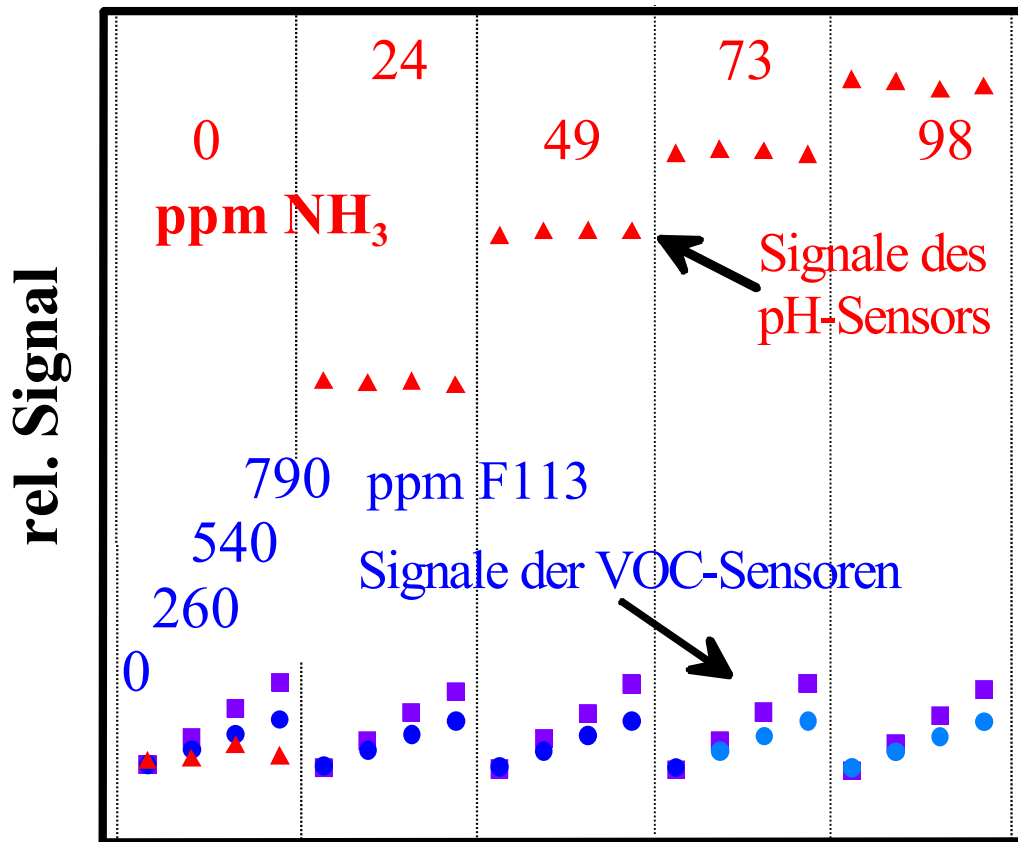


Abbildung 48: Darstellung der Messung des binären Gemisches $\text{NH}_3/\text{F113}$. Die geringe Querempfindlichkeit der $\text{NH}_3(\text{F113})$ -Sensoren auf F113 (NH_3) ist deutlich zu erkennen.

Eine durchgeführte Hauptkomponentenanalyse (PCA) der erhalten Sensordaten visualisiert, daß ein binäres Gemisch aus F113 und NH_3 mit nur zwei Sensoren diskriminiert werden kann. Der in Abbildung 49 dargestellte Loadingsplot demonstriert, daß der PDMS und der PIB-Sensor redundante Informationen ermitteln. Wesentlich ist jedoch die Orthogonalität des loadings des Posimba50-Sensors gegenüber den loadings des PIB- und des PDMS-Sensors.

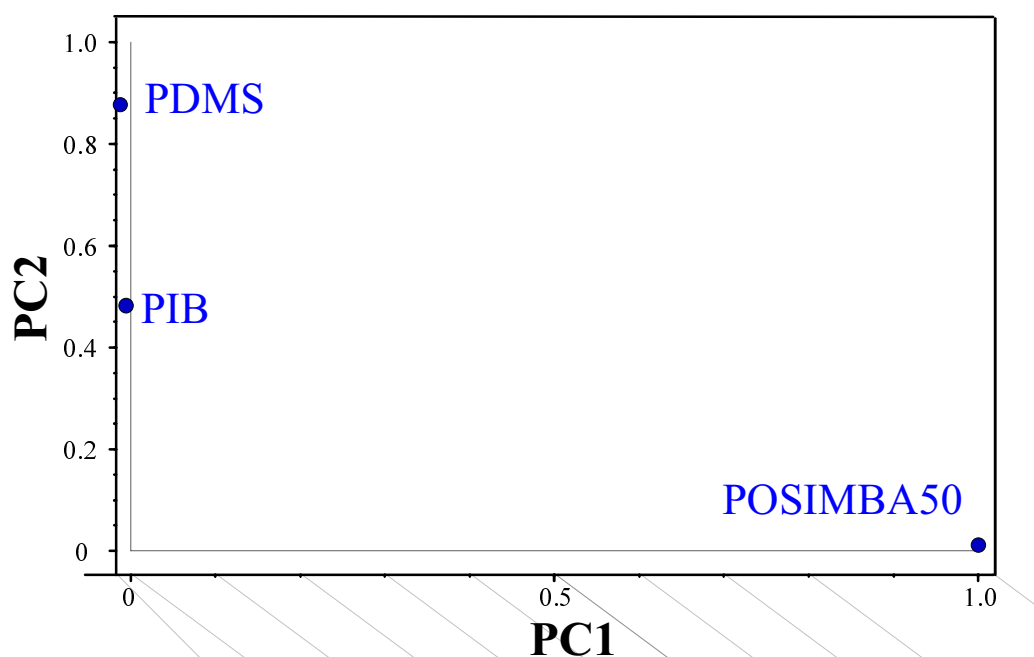


Abbildung 49: Loadings-plot der untersuchten Sensorschichten PDMS, PIB und POSIMCA. Bemerkenswert ist, daß die loadings der Sensoren nahezu parallel sind zu den neuen Basisvektoren des reduzierten Merkmalsraumes.

Anhand Abbildung 48 und Abbildung 49 kann somit festgestellt werden, daß keine nennenswerten Querempfindlichkeiten im untersuchten binären Gemisch vorhanden sind. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der ANN-Auswertung des binären Gemisches dargestellt.

Verbindung	NH ₃	NH ₃	F113	F113	NH ₃	NH ₃	F113	F113
Datensatz	ref_1	uref_1	ref_1	uref_1	ref_5	uref_5	ref_5	uref_5
RMSE_CAL [ppm]	5,1	1,8	14	12	1,1	2,6	3,1	5,5
Steigung_CAL	0,98	1	1	1	1	0,99	1	1
RMSE_CV [ppm]	5,2	3,1	16	13	1,6	2,1	4,4	8,2
Steigung_CV	0,98	0,98	1	1	0,99	0,99	1	1
Verbindungen	4	11	4	11	18	18	14	17

Tabelle 18: Zusammenstellung der Ergebnisse einer ANN-Auswertung (Greedy Algorithmus) eines binären Gemisches von F113 und NH₃ mit maximal einem bzw. maximal fünf Eingabevektoren(=Sensor). Die Bezeichnung CAL (CV) steht für den Kalibrier(Kreuzvalidierungs)datensatz. Slope = Steigung des true/predicted-Plots. Dargestellt sind die Ergebnisse des jeweils besten Trainingslaufes (n= 100). Der minimale RMSE (CV) wurde hierbei als Entscheidungskriterium gewählt.

Hierbei wurden je vier verschiedene Trainingsansätze (Greedy-Algorithmus) für Ammoniak und F113 durchgeführt. Es wurden für den (un)referenzierten

Datensatz jeweils maximal ein bzw. fünf Eingabevektoren (=Sensoren) für den Trainingslauf zugelassen. Während des Kalibrierexperimentes wurde eine Referenzschicht mitvermessen, über die Lampenschwankungen (> 5 s) erfaßt werden können. Mit dieser Referenzschicht können solche Schwankungen der Lichtquelle erfaßt und die Sensorsignale dementsprechend korrigiert werden. Grundsätzlich gesehen ist dies jedoch mit einem schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis verbunden [46]. Wie aus Tabelle 18 ersichtlich ist, wird die Vorhersage für Ammoniak und F113 besser bei der Verwendung des unreferenzierten Datensatzes, falls nur maximal ein Sensor verwendet werden darf. Läßt man alle fünf Polymersensoren zu, liefern jedoch die referenzierten Datensätze die besseren Resultate.

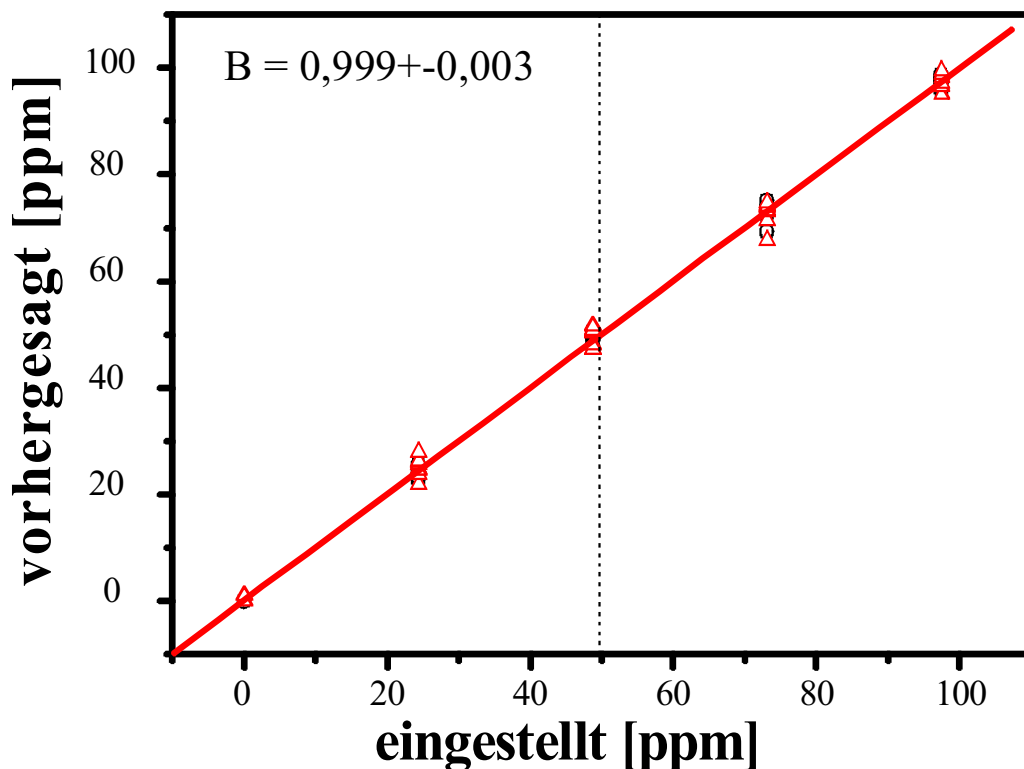


Abbildung 50: Beispiel eines true/predicted-Plots für Ammoniak, dargestellt ist der referenzierte Trainingslauf für max. 5 Eingabevektoren und referenzierten Datensatz. Die gestrichelte Linie stellt den MAK-Wert von Ammoniak dar.

Die Anzahl der Netzwerkverbindungen, die als Maß für die Komplexität der Netzwerktopologie anzusehen ist, ist bei den trainierten referenzierten Datensätzen kleiner als, oder zumindestens gleich wie bei den unreferenzierten Datensätzen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Lampenschwankungen bei den referenzierten Datensätzen durch das Netzwerk nicht mehr interpretiert

werden. Je komplexer das Netzwerk aufgebaut ist, desto höher sind jedoch die Anforderung an die Hardware für die Online-Auswertung.

4.4.6 Reduktion der Ansprechzeit

Um die hohen Ansprech- und Regenerationszeiten der Sensoren zu reduzieren, wurde ein 18 nm dicker Polymerfilm auf einem Interferenztransducer aufgeschleudert. Es handelt sich hierbei um ein gängiges Verfahren zur Untersuchung von Sorptionseffekten an dünnen Filmen, das ursprünglich für die Verfolgung von Antigen-Antikörper-Wechselwirkungen entwickelt wurde [31,35], aber durchaus auch adaptierbar ist für Fragestellungen bei Chemosensoren [12,13]. Siehe hierzu auch Kapitel 4.1.4.

In Abbildung 51 ist die zeitaufgelöste relative Schichtdickenänderung der 18 nm dicken Posimba50-Schicht dargestellt. Innerhalb von 6 min erreicht die Schicht vollständig ($t_{100\%}$) den Gleichgewichtszustand. In Abbildung 52 ist die resultierende Kalibrierung dargestellt.

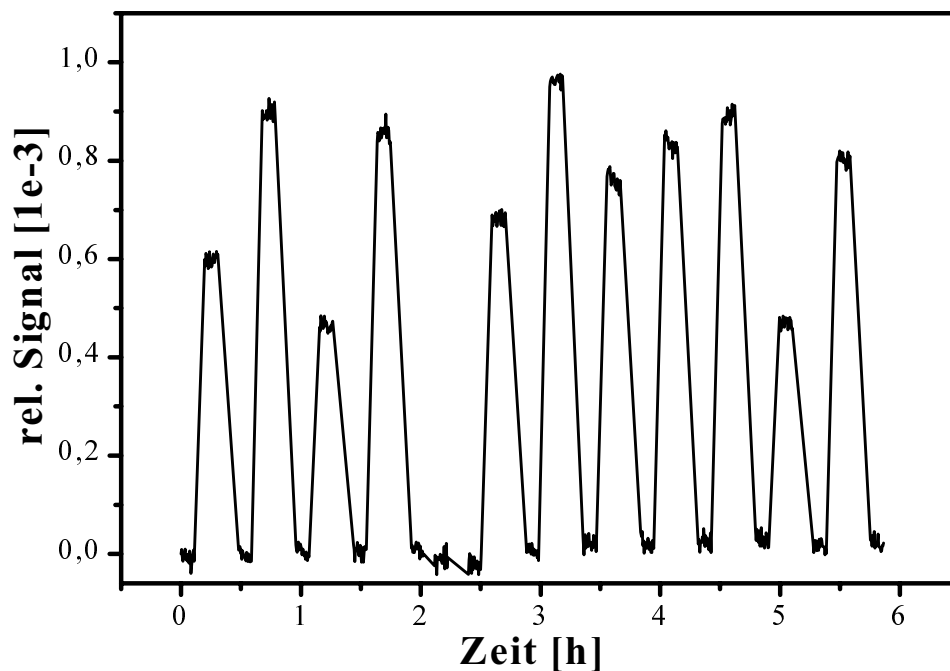


Abbildung 51: Darstellung der Änderung des rel. Signales einer 18 nm dicken Posimba50-Schicht

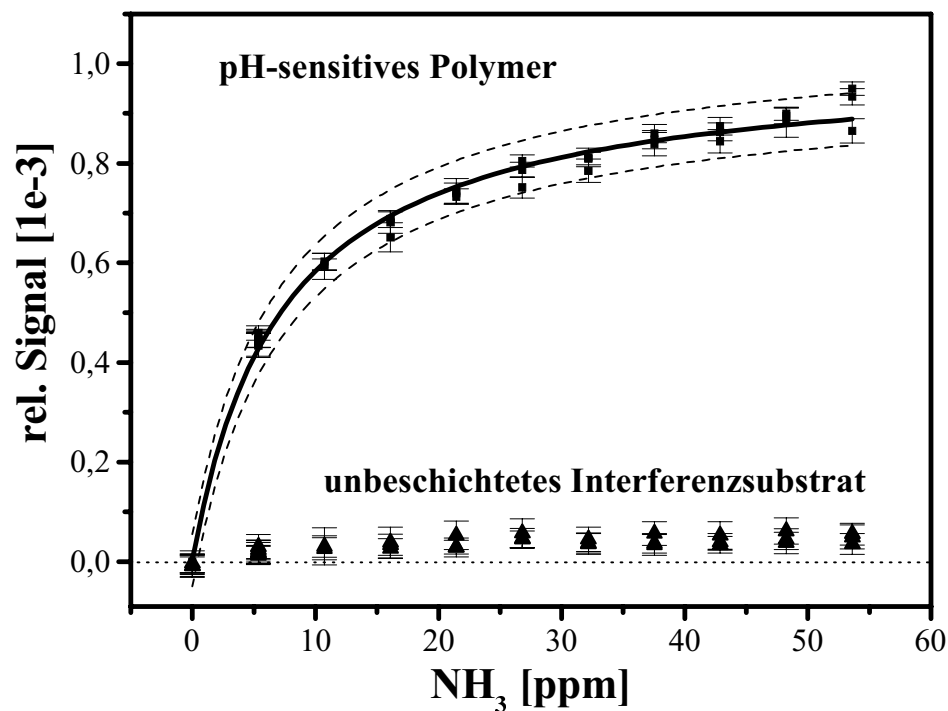


Abbildung 52: Kalibrierkurve einer 18 nm dicken Posimba50-Schicht sowie die Signale eines entsprechenden unbeschichteten Interferenztransducers als Referenz

Überraschenderweise wurde trotz der wesentlich geringeren Schichtdicke (vgl. mit Tabelle 17) dennoch eine Nachweisgrenze < 1 ppm festgestellt. Obgleich die Dicke des Polymerfilms um den Faktor 40 reduziert wurde, nimmt die Nachweisgrenze nur um den Faktor 5 ab. Zusätzlich kann noch festgestellt werden, daß Effekte von Silanolgruppierungen der SiO₂-Interferenzschicht keinen nennenswerten Beitrag zum beobachteten Sensoreffekt liefern.

4.4.7 Zusammenfassung von Kapitel 4.4

In den vorangegangenen Abschnitten konnte für pH-responsive Polymere zum Nachweis von Ammoniak

- der Osmotische Druck als Meßeffect verifiziert werden,
- der Einfluß von r.F. auf das Sensorsignal quantifiziert werden,
- eine hohe Reproduzierbarkeit, gute Empfindlichkeit und erhöhte Standzeit im Vergleich zu indikatorbasierten Systemen demonstriert werden.
- Ansprech- und Abklingzeiten konnten erfolgreich minimiert werden.

Gleichwohl ergeben sich noch folgende Ansatzpunkte, um das Potential pH-responsiver Schichten für Applikationen in der Gasphase zu erhöhen:

- Optimierung der Synthese zur Reduktion von Drift- und Alterungseffekten,
- Variation der Säuregruppierung zur Anpassung des Arbeitsbereiches an konkrete Fragestellungen,
- Sättigung der Wasseraufnahme bei geringen r.F.-Werten zur Reduktion der r.F.-Abhängigkeit des Sensorsignals.

Insgesamt verdeutlichen die bisher erzielten Resultate, daß durch die gezielte Einbindung (vgl. Abbildung 1, Punkt 4) von Wechselwirkungszentren in polymeren Anreicherungsmatrizes die Sensitivität für bestimmte Analytklassen (hier: basische Analyte) deutlich gesteigert werden kann.

4.5 Mikroporöse Polymere

Molekularsiebe werden zur Gastrennung bereits seit vielen Jahren genutzt [60,67,69,131]. Bei Sensorsystemen wird dieses Trennprinzip jedoch noch nicht zur Erhöhung der Diskriminierungsleistung von Sensorarrays verwendet. Gleichwohl werden Polyimide bereits zur Erhöhung der Stabilität von SAW-Sensoren in wässriger Phase eingesetzt [132]. Die Sorption von Wasser [133] und verschiedener Alkohole [134,135] in Polyimide wurde bereits untersucht, jedoch wurde der Einfluß der Mikroporösität zur Erklärung der Selektivität nicht herangezogen.

Nachfolgend werden Sorptionsmessungen mit Freonen und Alkoholen diskutiert, die mit den mikroporösen Polymeren Ultrason 2010 (UE) und PI2566 sowie mit den gebräuchlichen Polymeren PDMS und PEUT durchgeführt wurden. Am Beispiel von MeOH und PeOH werden zeitabhängige Kalibriermessungen mit entsprechenden Experimenten im Sorptionsgleichgewicht verglichen.

Die Abhängigkeit des Stofftransports von der Molekülgröße gestattet durch die Verfolgung von zeitabhängigen Messungen neben dem unterschiedlichen zugänglichen freien Volumen der sensitiven Schicht auch die sterische Hinderung, die der Analyt in der Schicht erfährt, zur Steigerung der Selektivität auszunutzen (vgl. Abbildung 1, 1→2, 2→3).

4.5.1 Analytgröße

In Tabelle 19 sind die ermittelten σ_{kin} -Werte dargestellt; siehe auch Kapitel 2.5.4.

Analyte	CHF ₂ Cl	C ₂ H ₂ F ₄	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₅ H ₁₁ OH	NMP
$\sigma_{\text{kin,ref}}$ [nm]	-	-	0.3657	0.4317	0.4867	-	-	-
σ_{kin} [nm]	0,46 ^a	0,48 ^a	0,34 ^b	0,43 ^b	0,48 ^b	0,54 ^b	0.60 ^b	0.54 ^a
V [nm ³]	0.120	0.140	0.068	0.097	0.125	0.152	0.180	0.16

Tabelle 19: Erste Reihe: $\sigma_{\text{kin,ref}}$ -Werte wurden von [77] entnommen. Zweite Reihe: a) nach [78] b) nach Gleichung 15 in [77]. Dritte Reihe: Volumina wurden aus Dichte-Werten berechnet.

Für UE [136] und PI2566 wurde ein mittleres Hohlraumvolumen von 0,080 nm³ und 0,134 nm³ ermittelt.

4.5.2 Korrelation von $\Delta m/m_o$ und $\Delta(nd)/(nd)_o$

Kirchheim [137] untersuchte kürzlich die Sorption von CO₂ in drei Polyimiden, die identische Summenformeln besitzen und nur sehr geringe Strukturvariationen aufweisen. Es handelt sich um die Polyimide 6FDA-3PDA, 6FDA-4PDA und 6FDA-3/4PDA. Diese Polymere besitzen entweder reine para-, meta- oder gemischte para/meta-Brücken eines Phenylringes im Grundgerüst. 6FDA-3PDA (6FDA-4PDA) nimmt am wenigsten (meisten) CO₂ auf und quillt stärker (schwächer) als 6FDA-3/4PDA. Durch die in den mikroporösen Systemen vorliegende Verteilung des freien Volumens V_f ist die relative Quellung pro aufgenommenem Analytmolekül eine Funktion des besetzten Hohlraums und der Wechselwirkungen zwischen dem Analytmolekül und dem Hohlraum.

Überträgt man diese Ergebnisse auf RfS, so bedeutet dies, daß bei mikroporösen Systemen innerhalb einer Kalibrierreihe durch die beobachtete Änderung von nd nicht direkt auf die Massenaufnahme der sensitiven Schicht zurückgeschlossen werden kann. Weiterhin werden Diffusionskoeffizienten von der applizierten Analytkonzentration abhängig sein, da die Hohlraumstruktur durch die Analytbelegung beeinflusst wird.

4.5.3 Freonmessungen

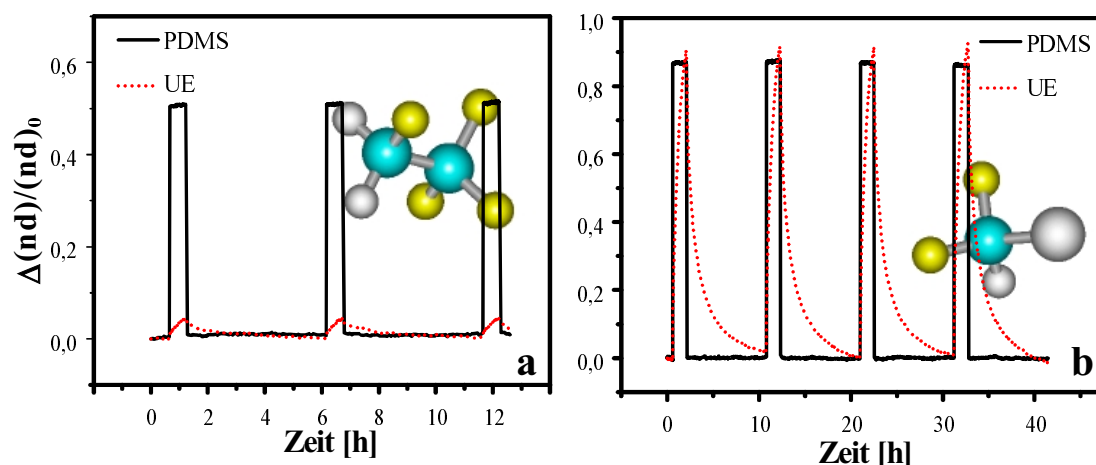


Abbildung 53: Darstellung des unterschiedlichen Ansprechverhaltens einer PDMS- und einer UE-Schicht auf die Freone a) R134a (50 %) und b) R22 (50 %).

Vergleicht man zunächst die Signale der PDMS-Schicht für die beiden Freone, so fällt auf, daß für Difluorchlormethan (R22, $\mu' = 1,41$ D) trotz des höheren Dampfdruckes ein höheres Signal erhalten wird. Dies erklärt sich durch das höhere Dipolmoment von 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a, $\mu' = 2,06$ D). Diese Beobachtung stimmt auch mit vorangegangenen Untersuchungen überein [82]. Die Diskriminierung der Freone durch die UE-Schicht ist offensichtlich. Während (vgl. Abbildung 53a) R134 nur im geringen Maße von UE aufgenommen wird, ist $\Delta(nd)$ bei R22 (vgl. Abbildung 53b) für UE höher als für PDMS. Als nachteilig erweisen sich die langen Zeiträume der Sorption und Desorption für die UE-Schicht. R22 erreicht nach 2,5 h (8 h) nicht das Gleichgewichtssignal (die Basislinie).

binäres Gemisch R22/R134a

In Abbildung 54a,b sind die Sensorsignale für PEUT, PDMS, UE und PI2566 aufgetragen. Die Polyimidschicht PI2566 zeigt gegenüber R134a eine noch geringere Änderung von nd als UE; weiterhin ist aus b ersichtlich, daß die PDMS-Schicht empfindlicher als die PEUT-Schicht auf R134a reagiert.

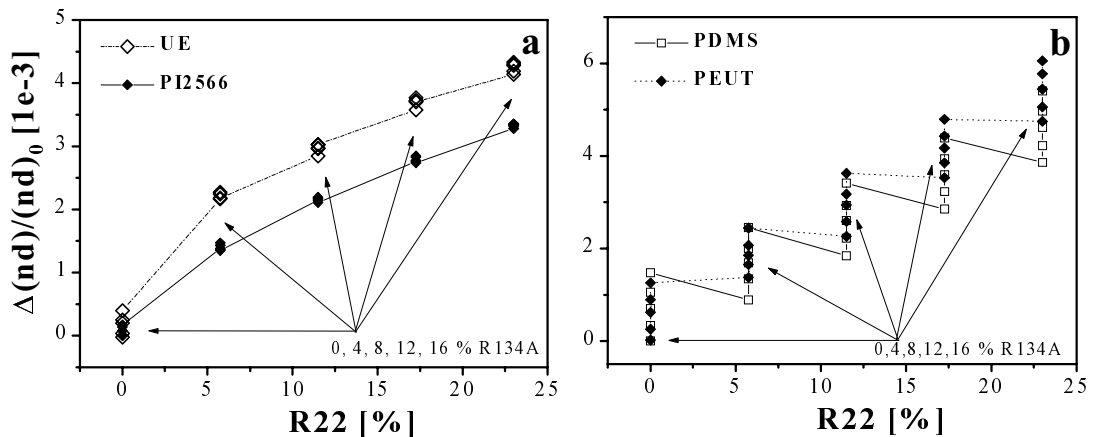


Abbildung 54: Binäres Gemisch von R22 & R134a: a) Signale der mikroporösen PI2566 und UE-Schicht b) Signale von PEUT und PDMS. $T_{Array}=30^{\circ}\text{C}$.

Zunächst wurde ein neuronales Netz nach dem Greedy-Algorithmus mit vier Eingabevektoren für beide Ausgabevektoren trainiert. Die PEUT- und die UE-Schicht wurden hierbei für die quantitative Kalibrierung aufgrund der Schlußfolgerungen, die aus Abbildung 54a,b hervorgingen, nicht berücksichtigt. Anschließend wurden nur die PI2566- und die PEUT-Schicht als Eingabevektoren verwendet. Trainiert wurde erneut nach dem Greedy-Algorithmus, allerdings nun mit nur einem Ausgabevektor. In Tabelle 20 sind die wesentlichen Ergebnisse der Kalibrierung dargestellt.

Datensatz	Cal		CV	
	RMSE	R	RMSE	R
R22	0,27	0,999	0,38	0,999
R134a	0,29	0,999	0,49	0,996

Tabelle 20: Kalibrierung eines binären R22/R134a-Gemisches.

R22 und R134a können mit einem RMSE von 0,38 und 0,49 % kalibriert werden.

4.5.4 Alkoholmessungen

Die Alkohole Methanol (MeOH) und 1-Pentanol (PeOH) wurden als Test-analyte gewählt, da weiterführende Untersuchungen innerhalb der homologen Reihe möglich sind. Nachfolgend wird der Einfluß variierender Parameter bei der Schichtpräparation auf die Diskriminierung von MeOH und PeOH diskutiert werden.

In Tabelle 21 sind die Eckdaten der untersuchten UE-Schichten und der verwendeten Referenzschichten aufgelistet.

Polymer	Lösungsmittel	%	Temperatur [°C]	n	d [nm]	Name
PDMS	Toluol	7	RT	1,39	914	PDMS
PEUT	Toluol	10	RT	1,489	495	PEUT
UE	NMP	20	330	1,56	1045	N20T
UE	NMP	20	RT	1,56	1090	N20
UE	NMP	10	RT	1,56	380	N10T
UE	NMP	10	330	1,56	380	N10
UE	NMP	5	330	1,56	< 10	N5T
UE	NMP	25	330	1,56	1656	#1N25T ⁹
UE	NMP	25	330	1,56	1677	#2N25T
UE	NMP	25	330	1,56	1996	#3N25T
UE	NMP	25	330	1,56	2104	#4N25T

Tabelle 21: Parameter der untersuchten sensitiven Schichten

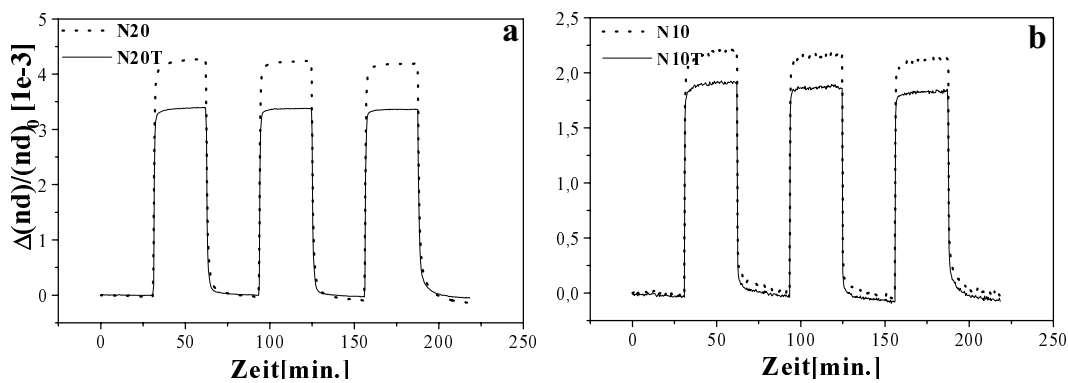


Abbildung 55: Darstellung des Ansprechverhaltens verschiedener UE-Schichten auf MeOH

Schicht	N10T	N10	N20T	N20
$t_{90\%}$ [s]	23	41	47	69

Tabelle 22: Ansprechzeiten der UE-Schichten für Methanol

Aus Tabelle 22 und Abbildung 55 geht hervor, daß die getemperten UE-Schichten schneller, aber mit geringerer Änderung von nd auf MeOH ansprechen. Weiterhin ist aus Abbildung 56 ersichtlich, daß die ungetemperten Schichten zu einer stärkeren Basislinendrift neigen.

⁹ die Schichten #1N25T bis #4N25T wurden von Frau C. Bogenschütz dargestellt

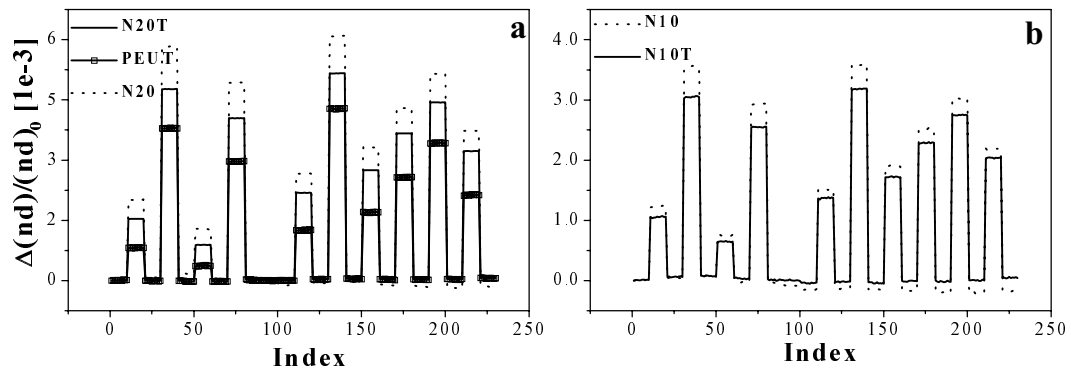


Abbildung 56: Darstellung des Schichtdickenverlaufes für ein Kalibrierexperiment mit dem Analyten Methanol; die Wartezeit vor und nach der Spektrenaufnahme beträgt 10 min¹⁰.

Da die UE-Schichten auf PeOH mit sehr langen Ansprech- und Abklingzeiten reagierten, mußte die Kalibriermessung wie folgt modifiziert werden: Anstelle einer willkürlichen Konzentrationsauswahl wurde ein Stufenprofil gefahren, wie es in Abbildung 57 dargestellt ist. Aufgrund dieser Vorgehensweise können Remanenzeffekte der Schichten nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

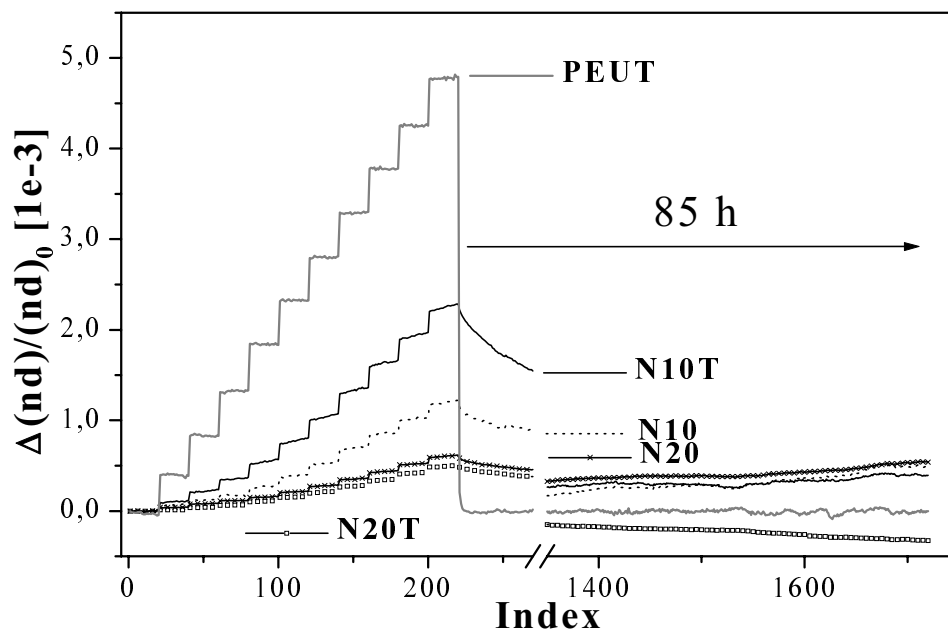


Abbildung 57: Darstellung des Schichtdickenverlaufes für ein Kalibrierexperiment mit dem Analyten Pentanol (0 → 71 ppm). Die Wartezeit vor der Spektrenaufnahme beträgt 30 min. Der Schichtdickenverlauf der PEUT-Schicht ist basislinienkorrigiert dargestellt¹⁰.

¹⁰ Messung durchgeführt von C. Bogenschütz

Aus Abbildung 57 geht hervor, daß die UE-Schichten selbst nach 85 h nicht mehr die Basislinie erreichten. Nachfolgend sind die Kalibrierexperimente der UE-Schichten verglichen mit einer PEUT-Schicht dargestellt.

	MeOH				PeOH			
	C	σ_c	b	σ_b	e	σ_e	g	σ_g
N10T	0,00695	2,7e-4	16,8	1	0,0444	0,0024	3,9	0,2
N10	0,0078	13e-4	18	1	0,0207	0,0018	2,2	0,1
N20T	0,0122	3e-4	14,1	0,5	0,0064	0,0004	1,03	0,02
N20	0,0127	5e-4	18,3	1,1	0,0141	0,0007	0,92	0,05
PEUT	m=0,08499 2,6e-4 $r_B=0,9999$				m=0,2149 0,0016 $r_B=0,9998$			

Tabelle 23: Kalibrierparameter der Schichten für MeOH und PeOH, bezogen auf $p_i/p_{i,0,30^\circ C}$.

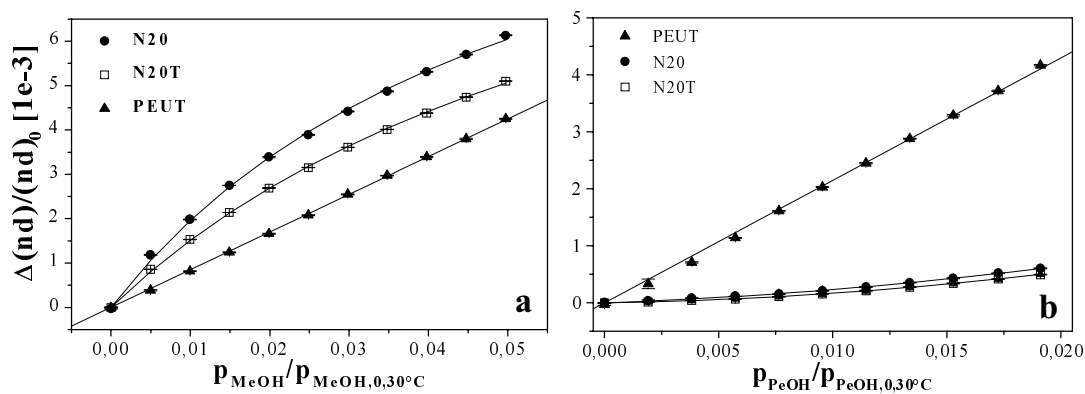


Abbildung 58: Kalibrierung der N20-,N20T-Schicht für a) MeOH und b) PeOH im Vergleich zu PEUT¹⁰

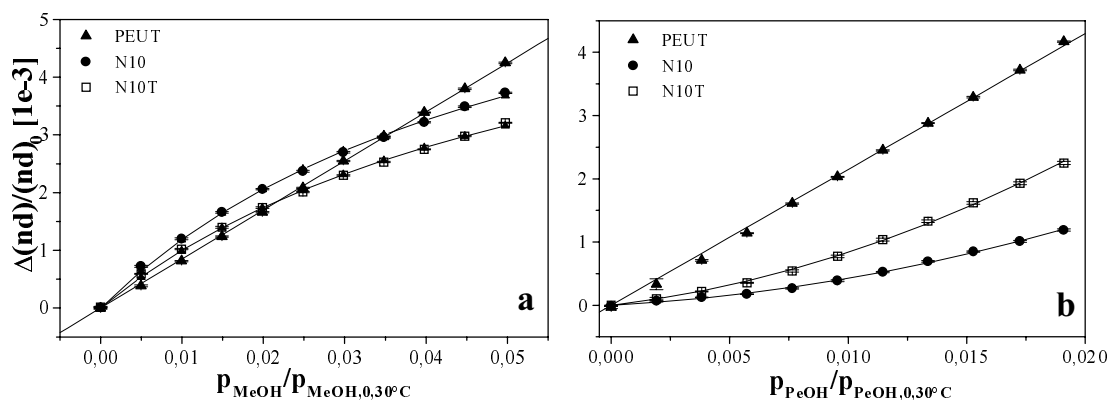


Abbildung 59 Kalibrierung der N10-,N10T-Schicht für a) MeOH und b) PeOH im Vergleich zu PEUT¹⁰

In Abbildung 60 sind die Signalquotienten (MeOH/PeOH) der einzelnen Schichten zur Verdeutlichung der Alkoholdiskriminierung aufgetragen. Während für PeOH ein konstanter Wert von 0,4 gefunden wird, findet man für

die UE-Schichten mit steigender Konzentration abnehmende Werte. Die dickeren N20-Schichten diskriminieren die Alkohole wesentlich deutlicher.

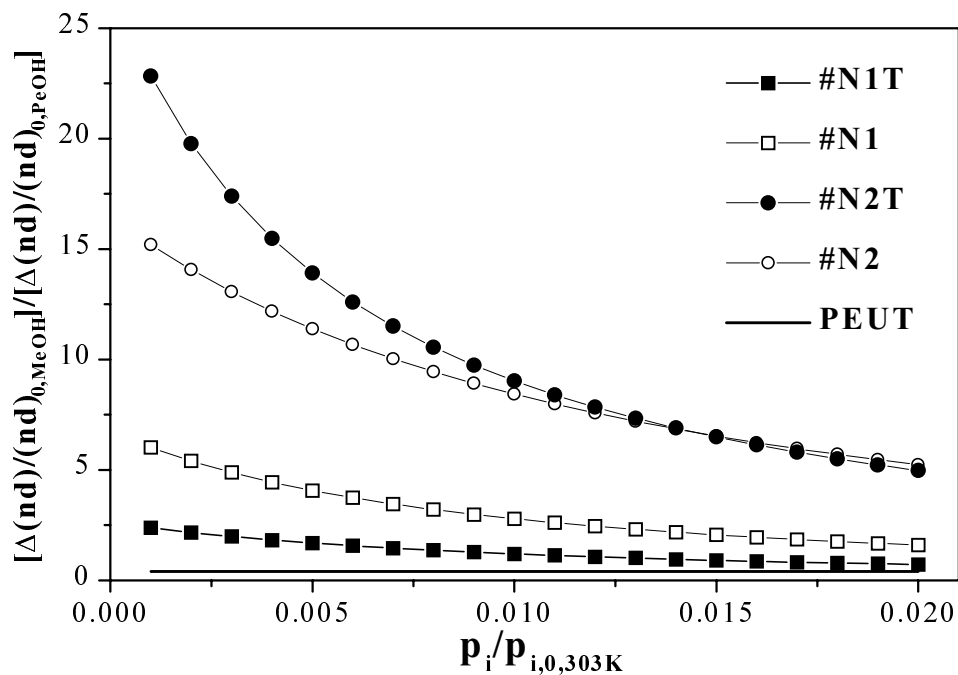


Abbildung 60 Quotient der Alkoholsignale der Schichten zur Verdeutlichung der Diskriminierung

Folgende Punkte gehen aus den Abbildungen hervor:

- I Die glasartigen UE-Schichten weisen eine deutliche höhere Selektivität gegenüber MeOH/PeOH als die PEUT-Schicht auf. Im Gegensatz zu PEUT zeigen sie höhere Signale für MeOH als für PeOH.
- II Die dickeren N20(T)-Schichten zeigen eine deutlichere Grösselektivität, als die N10(T)-Schichten (vgl. Abbildung 60).
- III Für MeOH wurde eine Langmuir-Funktion angepaßt (negative Krümmung), für PeOH wurde die folgende Funktion (positive Krümmung) angepaßt: $y = ec_{rel} + gc_{rel}^2$.
- IV N20T, N10T zeigen eine niedrigere Empfindlichkeit gegen MeOH als N20 und N10; für PeOH kann kein eindeutiger Gang festgestellt werden.

Für Punkt IV kann an dieser Stelle keine belegbare Begründung gegeben werden, da keine ergänzende Charakterisierung des freien Volumens V_f möglich war. Generell kann man jedoch davon ausgehen, daß die Präparation V_f und

damit auch die Selektivität und die Sensitivität beeinflusst. Punkt III erklärt sich vermutlich durch Remanenzeffekte, die durch die stundenwährende Analytexposition¹¹ der Schicht hervorgerufen wurde. Entsprechende zeitaufgelöste Messungen (vgl. Kapitel 4.5.6) geben keinerlei Hinweise auf eine positive Krümmung der Kalibrierkurve.

Punkt I ist erklärbar durch die Molsiebeeigenschaften der UE-Schichten. Während MeOH mit einem Volumen von $0,068 \text{ nm}^3$ ein deutlich niedrigeres Volumen als die für UE ermittelte mittlere Hohlraumgröße von $0,080 \text{ nm}^3$ [73] aufweist, ist PeOH mit $0,180 \text{ nm}^3$ wesentlich größer. Es steht also in der sensitiven Schicht für PeOH ein wesentlich geringeres besetzbare freies Volumen zur Verfügung (vergleiche Abbildung 9).

Beobachtung II kann man sich anhand folgender Vorstellungen erklären:

- II.1 An der Oberfläche eines glasartigen Polymers haben die Polymersegmente eine erhöhte Beweglichkeit, da im Volumen eine höhere physikalische Verkettung der Polymerketten [138] gegeben ist, als an der Oberfläche. Zudem ist die Dichte an Kettenenden an der Oberfläche erhöht [139-142]. Insbesondere in [139] sind zahlreiche Verweise auf experimentelle Belege für die erhöhte Beweglichkeit der oberflächennahen Kettensegmente gegeben.
- II.2 Durch Inhomogenitäten der Oberflächenstruktur - siehe Abbildung 61 - (Risse, Löcher, Verwerfungen)¹² ist die mittlere Hohlraumgröße an der Oberfläche der sensitiven Schicht größer als in dessen Volumen. In Praxi würde dies zu einer Verbreiterung und zu einer Verschiebung des Maximums hin zu höheren Werten der Hohlraumgröße der Verteilungsfunktion führen (vergleiche Abbildung 9). Daher kann mehr PeOH in oberflächennahe Hohlräume der Schicht eindringen.

¹¹ Ein Artefakt der Gasmischanlage kann an dieser Stelle nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden, da die PEUT-Messungen aufgrund der Drift des Sensors basislinienkorrigiert wurde.

¹² „das Volumen des Festkörpers schuf Gott, ihre Oberfläche wurde vom Teufel gemacht“, Wolfgang Pauli

Unter der Voraussetzung, daß für dünne und dicke Schichten der absolute Einfluß dieser Oberflächenphänomene identisch ist, fällt er relativ betrachtet für dicke Schichten weniger ins Gewicht.

Eine erhöhte Selektivität kann demnach durch eine Erhöhung der Schichtdicke d erzielt werden; eine unerwünschte Begleiterscheinung wird allerdings auch die damit verbundene Erhöhung der $t_{90\%}$ -Zeit sein.

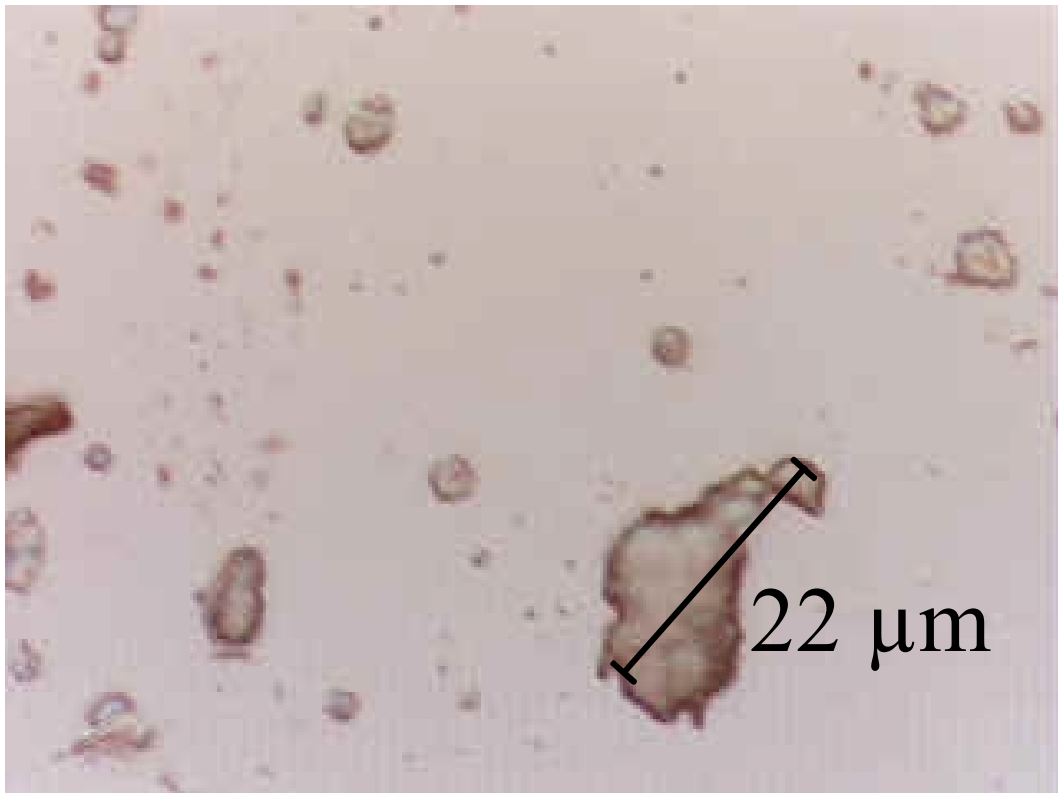


Abbildung 61: Lichtmikroskopaufnahme einer UE-Oberfläche

4.5.5 D in Abhängigkeit von d

Aus den bisherigen Ausführungen (vgl. Abbildung 57) muß man den Schluß ziehen, daß Kalibriermessungen im Sorptionsgleichgewicht nur bedingt geeignet sind, um größere Analyten als MeOH, die in nennenswerter Weise in die mikroporöse Schicht sorbieren, zu quantifizieren, da die $t_{90\%}$ -Zeiten sich im Bereich von Stunden bewegen. Daher wurden für die Analyten MeOH und

EtOH für verschiedene Polymerdicken (vgl. Tabelle 21) die Diffusionskoeffizienten bestimmt¹³.

	PDMS	σ	#1N25T	σ	#2N25T	σ	#3N25T	σ	#4N25T
MeOH#2	318	34	103.1	1.1	79.4	0.9	62.7	0.6	31.4 0.9
EtOH#2	237	38	1.62	0.02	1.55	0.01	0.96	0.01	1.17 0.01

Tabelle 24: D und σ in [$1e-16$ m²/s] für $T_{Array} = 25^{\circ}C$.

Während bei der PDMS-Schicht D_{EtOH} nur um 25 % gegenüber D_{MeOH} abnimmt, sinkt D_{EtOH} je nach untersuchter Schichtdicke um das fünf- bis fünfundsiebzigfache. Weiterhin nimmt D_{MeOH} mit d_{UE2010} ab, für D_{EtOH} trifft dies nicht in derselben Eindeutigkeit zu. Aus den Diffusionsmessungen werden folgende Schlußfolgerungen gezogen:

- $D_{UE} = f(d)$,
- $D_{UE,EtOH} \ll D_{UE,MeOH}$, für $V_i > V_{EtOH}$ war D nicht mehr bestimmbar, da das Sorptionsgleichgewicht nicht erreicht wurde (vgl. Abbildung 53).

Die in Kapitel 4.5.4 angesprochenen Oberflächendefekte der sensitiven Schicht sind eine plausible Erklärung für den ersten Punkt. Aus der zweiten Schlußfolgerung ergibt sich die alternative Durchführung von zeitabhängigen Kalibrierexperimenten. Hierbei werden neben den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten $f_{P/G,i}$ auch die unterschiedlichen D_i in das Sensorsignal eingehen.

4.5.6 zeitabhängige Kalibriermessungen

Die Abhängigkeit des Stofftransports von der Molekülgröße (vgl. Kapitel 2.5.1, 2.5.3 und 4.5.5) gestattet durch die Verfolgung von zeitabhängigen Messungen, neben dem unterschiedlichen zugänglichen freiem Volumen der sensitiven Schicht, die sterische Hinderung zur Steigerung der Selektivität auszunutzen. Im Unterschied zu den bisher vorgestellten Messungen wirkt der Analyt lediglich eine kurzen Zeitraum (≈ 1 min) auf die sensitiven Schichten ein. In den folgenden drei Abbildungen sind die Verläufe von nd zweier UE- und einer PEUT-Schicht aufgetragen.

¹³ Für größere Analytmoleküle wurde der Gleichgewichtszustand der Sorption nicht erreicht. Daher war für diese Moleküle D mit dem in diesem Falle ebenfalls zu iterierendem Gleichgewichtssignal korreliert.

Wiederum ist die Größenselektivität der UE-Schichten eindeutig erkennbar. Das im Vergleich zu N20 erhöhte Basislinienrauschen von N5T erklärt sich durch die Verwendung eines Interferenztransducers (D263/Ta₂O₅/SiO₂, 1 mm/10 nm/330 nm,), der eine geringere Reflektivität aufweist als die Goethe-substrate (PEUT, N20) (vgl. Kapitel 4.1).

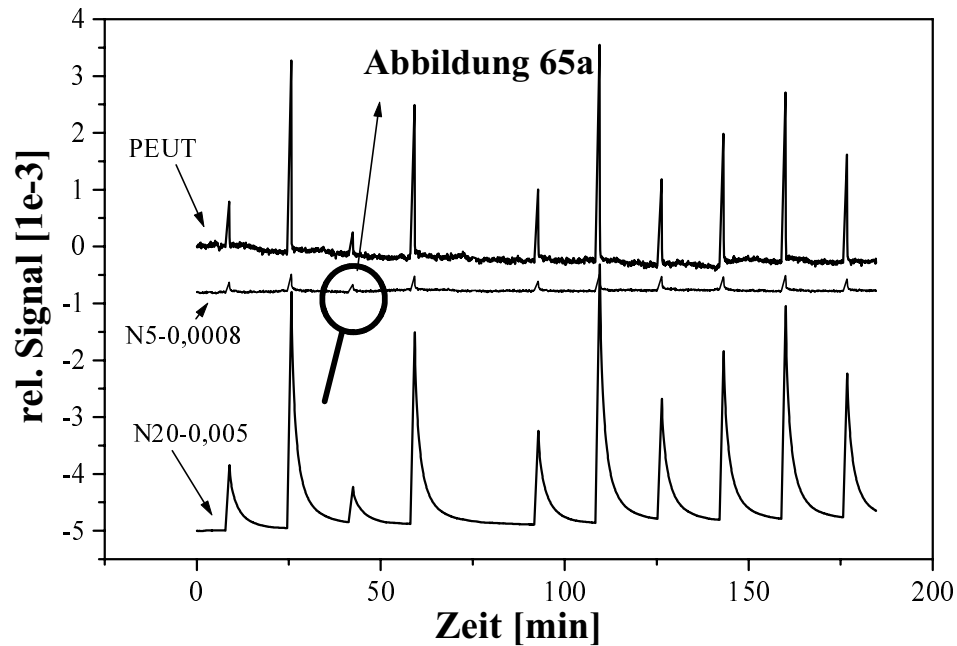


Abbildung 62: Verlauf von nd für eine MeOH-Kalibrierung ($0 \rightarrow 10730$ ppm). Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurde für N5T und N20 ein konstanter Wert vom Signal subtrahiert, $T_{Array} = 30^\circ\text{C}^{10}$.

Aus Abbildung 63 und Abbildung 64 ist ersichtlich, daß die untersuchten UE-Schichten im Verlaufe von Minuten reversibel auf die geringfügige Aufnahme von PeOH reagieren (vgl. Abbildung 57). Im Gegensatz zu den PeOH-Messungen im Sorptionsgleichgewicht (vgl. Abbildung 58b und Abbildung 59b) werden keine Kalibrierkurven mit positiver Krümmung erhalten.

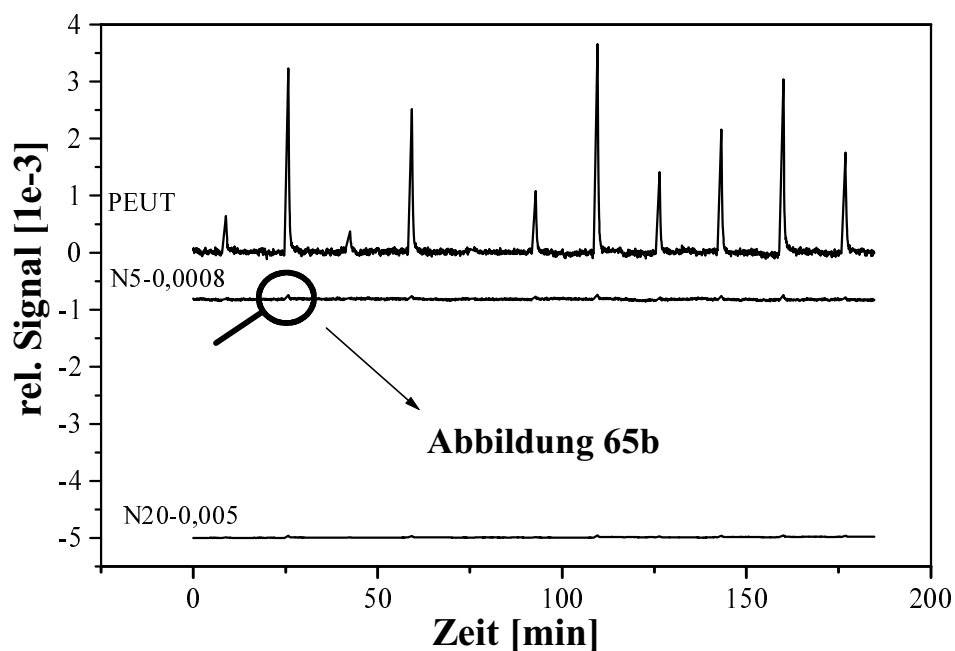


Abbildung 63 Verlauf von nd für eine PeOH-Kalibrierung ($0 \rightarrow 71$ ppm). Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurde für N5T und N20 ein konstanter Wert vom Signal subtrahiert, $T_{Array}=30^{\circ}\text{C}^{10}$.

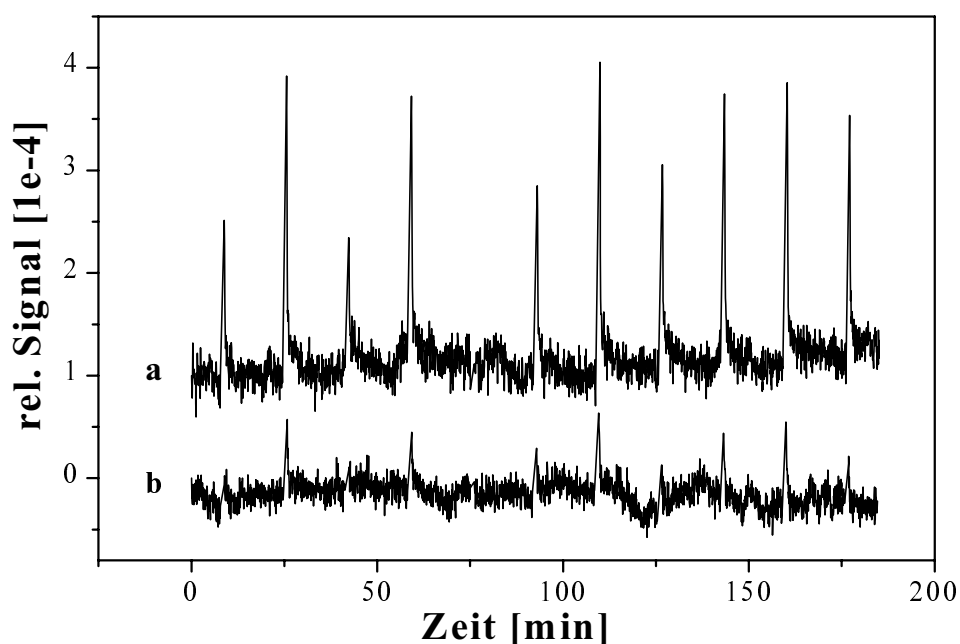


Abbildung 64 a) Methanol ($0 \rightarrow 10730$ ppm), b) *n*-Pentanol ($0 \rightarrow 71$ ppm). Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wurde bei a die Basislinie um $1e-4$ erhöht.

Des weiteren ist die Alkoholdiskriminierung der UE-Schichten derart ausgeprägt, daß für PeOH $\Delta(nd)$ nur noch nach einer Basislinienkorrektur mit einem sehr hohen Fehler bestimmt werden kann (vgl. Abbildung 66b und Tabelle 25). Während man bei den UE-Schichten für PeOH keinerlei Aussagen

über das Sorptionsmodell treffen kann, findet man für MeOH in Analogie zu den Messungen im Sorptionsgleichgewicht ebenfalls das Langmuir-Modell.

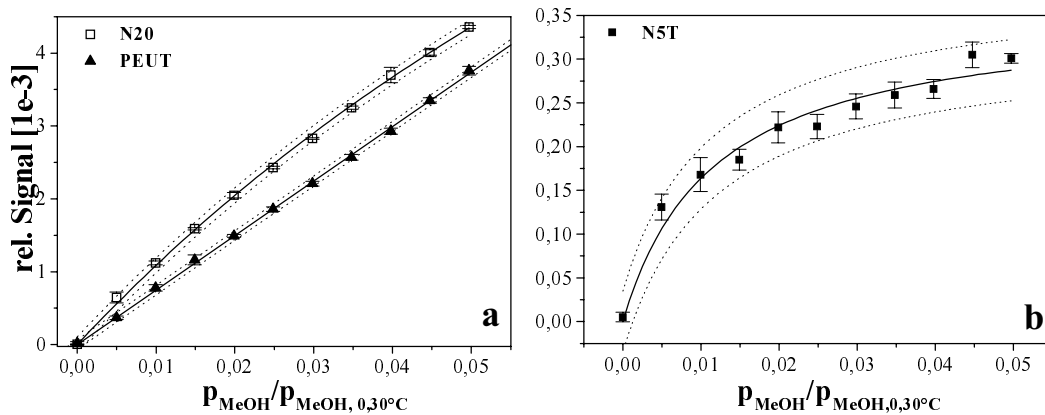


Abbildung 65: Aus Abbildung 62 resultierende Kalibrierung für MeOH¹⁰

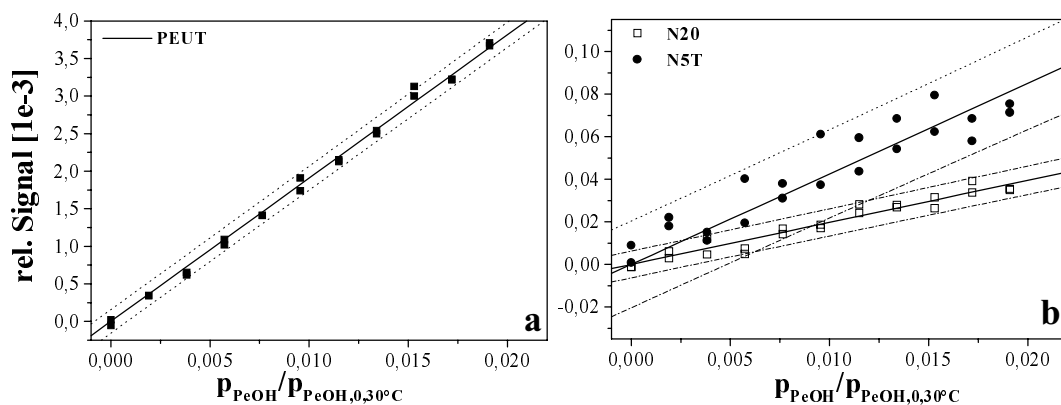


Abbildung 66: Aus Abbildung 63 resultierende Kalibrierung für PeOH¹⁰

In Abbildung 67 sind die Quotienten der aus den MeOH- und PeOH-Kalibrierfunktionen abschätzbaren Signale aufgetragen. Für die Schicht N20 wird beobachtet, daß im Vergleich zu den Messungen im Sorptionsgleichgewicht die Selektivität nochmals deutlich gesteigert wurde (vgl. Abbildung 67). Weiterhin wird für PEUT keine Änderung der Alkoholdiskriminierung gefunden. Dies liegt daran, daß die experimentelle Wartezeit zwischen dem Umschalten des Kreuzventils der Gasmischanlage und der Spektrenaquisition ausreichend bemessen war, um das Sorptionsgleichgewicht zu erreichen.

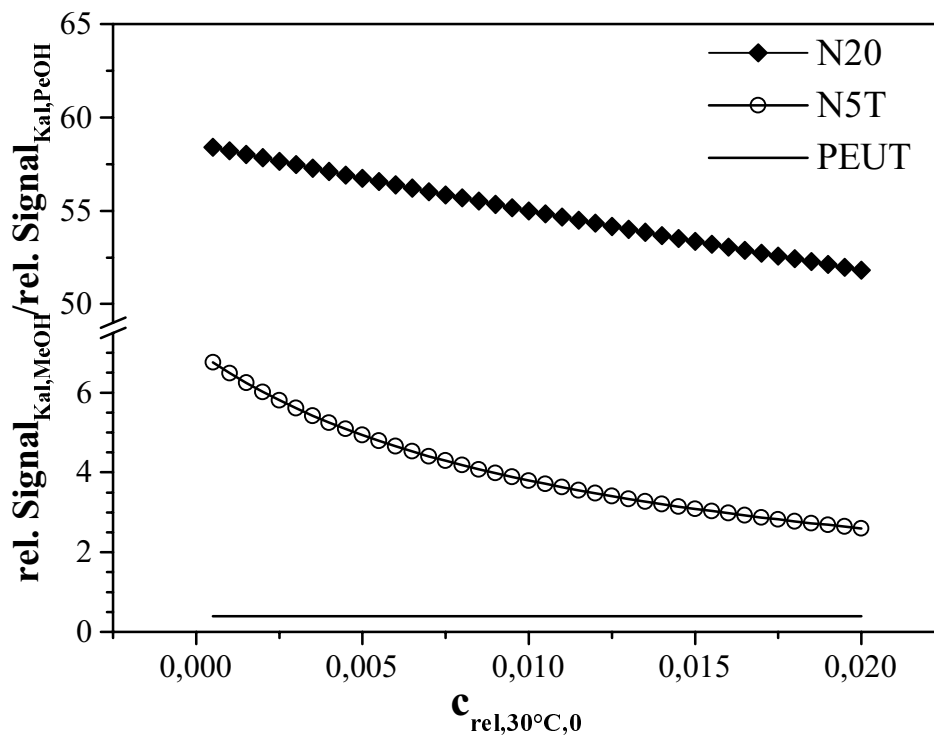


Abbildung 67: Quotient der Alkoholsignale der Schichten zur Verdeutlichung der Diskriminierung

		N20		N5T		PEUT	
			σ		σ		σ
PeOH	B	0,0042	1,8E-04	1,98e-3	6e-05	1,908e-1	1,4e-3
	r_B	0,93	-	0,97	-	0,998	-
	n	22	-	22	-	22	-
MeOH	b	6,5	0,7	86	16	-	-
	C	0,018	0,0015	3,5e-04	2e-05	-	-
	B	-	-	-	-	7,48e-2	3e-04

Tabelle 25: Parameter der ermittelten Kalibrierfunktionen

Folgende Schlußfolgerungen werden aus den abgebildeten Messungen gezogen:

- Zeitaufgelöste Messungen erlauben die gröÑenselektive Diskriminierung der Alkohole MeOH und PeOH,
- zeitaufgelöste Messungen sind Experimenten im Sorptionsgleichgewicht vorzuziehen, da die Schichten im Minutenbereich bei hoher Selektivität reversibel reagieren,
- dickere Schichten diskriminieren die untersuchten Alkohole besser als dünnere,

- es besteht weiterer Optimierungsbedarf der mikroporösen Schichten, um eine hohe Sensitivität und schnelle Reversibilität bei gleichbleibender Selektivität zu erzielen.

Angemerkt werden muß jedoch bei den zeitaufgelösten Experimenten, daß experimentell bedingte Diffusionsprofile der Analytkonzentration weitestgehend unterdrückt werden müssen (Kreuzventil).

4.5.7 abschließende Bemerkungen zu Kapitel 4.5

In den vorangegangenen Abschnitten konnte der deutliche Selektivitätsgewinn, der durch den Einsatz mikroporöser sensibler Schichten erreichbar ist, demonstriert werden. Eine erhöhte Selektivität würde durch ein diskretes Ende der Porengrößenverteilung erreicht werden.

Die Anreicherung des Analyten in der Schicht wird durch das dem Analytmolekül zugängliche freie Volumen bestimmt. Idealerweise ist dieses bei einer definierten Porenstruktur maximal. In Abbildung 68 ist diese Wunschvorstellung der Porengrößenverteilung einer mikroporösen Schicht skizziert. Im Gegensatz zu einer kontinuierlichen Verteilungsfunktion („*Status Quo*“) existiert für die sensitive Schicht ein diskretes Grenzvolumen v_G als Kenngröße („*Wunschvorstellung*“). Dem kleinen Analytmolekül ($V_{Analyt} < v_G$) steht ein Anteil des freien Volumens, dem großen Molekül ($V_{Analyt} > v_G$) wiederum kein Anteil von V_f für die Sorption zur Verfügung. Idealerweise sind die Porengrößenverteilungen für verschiedene Molekülgrößen bei verschiedenen Polymergrundgerüsten synthetisch leicht und genau einstellbar. Hierzu sind weitere systematische Untersuchungen über den Einfluß der Präparationsparameter (z.B. Lösungsmittel, Gewichtsprozent des eingesetzten Polymers, Temperungsprozedur, Parameter der Beschichtung) auf V_f eine Voraussetzung.

Zusätzlich ist weiterhin auch für die mit diesen Systemen erfaßbaren Analyten eine hohe Sensitivität erforderlich. Es besteht also die Notwendigkeit, neben der Porengrößenverteilung im Polymer auch die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Zielmolekülen und Polymersegmenten einstellen zu können.

Als Ausblick ergibt sich daher eine Kombination der in Abbildung 1 dargestellten Möglichkeiten zur Selektivitätssteigerung zu realisieren:

Verbindet man beispielsweise die Größenselektivität (vgl. Abbildung 1; 1→2, 2→3) mit einer gezielten Funktionalisierung der Polymermatrix (vgl. Abbildung 1, Punkt4 bzw. Kapitel 4.4) kann neben der Analytgröße auch eine Aussage über dessen chemische Eigenschaften getroffen werden.

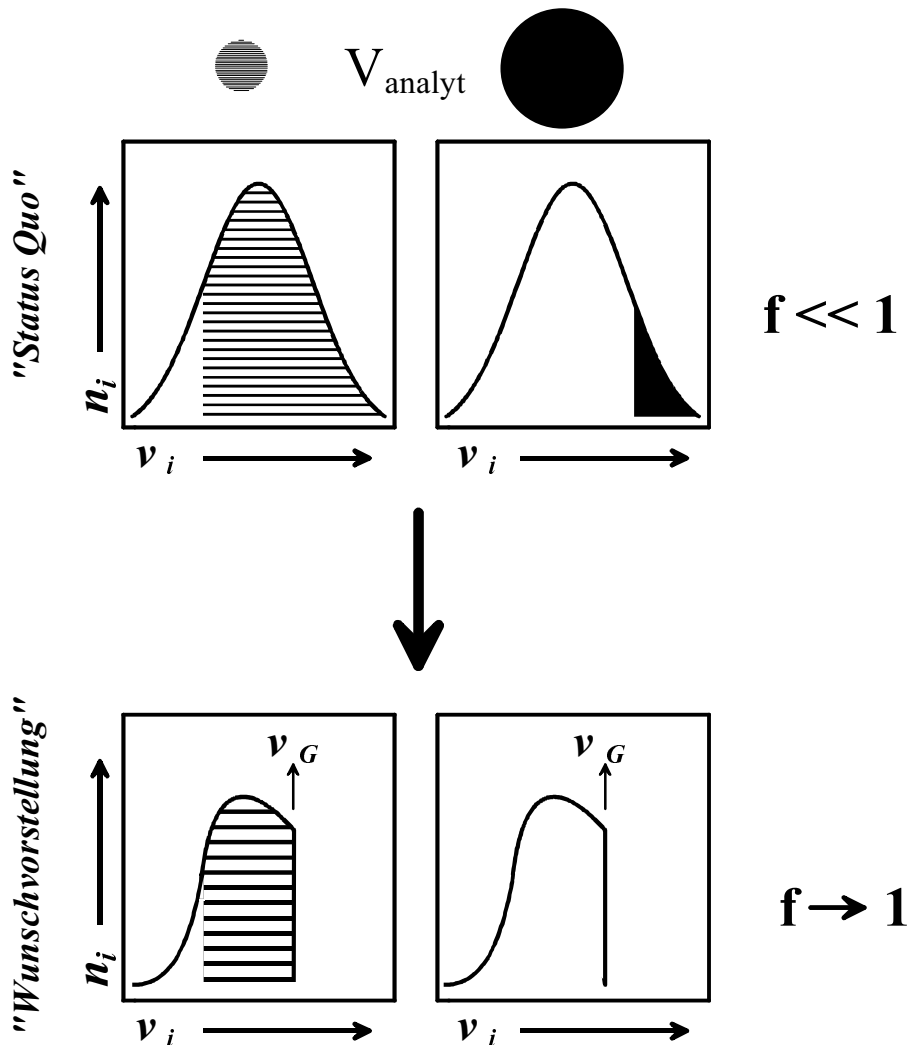


Abbildung 68: Darstellung einer optimalen Hohlraumverteilung des V_f

4.6 Einfluß der relativen Feuchte auf VOC-Sensoren

Obwohl der Einsatz von Polymermembranen aufgrund ihrer geringen Selektivitätsdifferenzen den Einsatz von Chemometrie erfordert, um mehrdimensionale Datensätze zu analysieren, bieten sie jedoch den Vorteil hoher Stabilität. Dies führte bereits zu verschiedenen Anwendungen in der on-line Prozeßkontrolle [143], Leckdetektion [144] und zum Nachweis von Verunreinigungen in Luft und Wasser [145,146]. In vielen Fällen wurde ein entsprechender Nachweis bei den neuartigen Sensorbeschichtungen im

Dauereinsatz noch nicht erbracht [3,13] bzw. zeigten erwiesenermaßen nur geringe Stabilität [147].

Gleichwohl wird der Verteilungskoeffizient von Lösungsmitteln nicht nur von Schwankungen der Temperatur beeinflusst, häufig kann auch eine schwankende relative Luftfeuchtigkeit r.F. einen deutlichen Einfluß auf das Sensorsignal haben. Daher werden viele Untersuchungen im Labor in dehydratisierter Luft oder unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt [148,149]. Aus diesem Grund entstand die Zielsetzung, den Einfluß der r.F. über einen weiten Bereich für verschiedene Polymermembranen und den Einfluß der r.F. auf Gemischkalibrierungen zu untersuchen.

4.6.1 Einfluß von r.F. auf die Detektion von Tetrachlorethen (TCE)

Untersucht wurden die folgenden fünf Polymere: PDMS, PEUT, PIB, RTV und DCS75. Die Kalibrierung ergab für alle fünf Polymere eine lineare Sensorantwort auf die Analytkonzentration entsprechend dem Henryschen Gesetz.

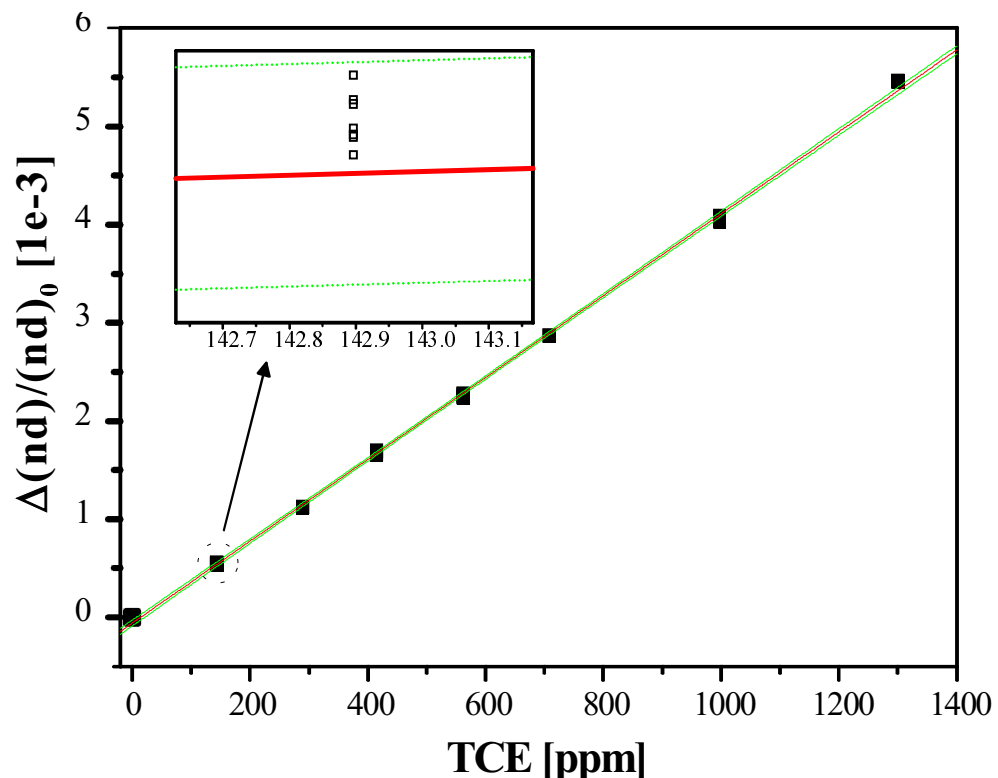


Abbildung 69: Kalibriermessung für einen PDMS-Sensor ($n=25$, willkürliche Applikation der unterschiedlichen Analytkonzentrationen). Die gepunkteten Linien geben das Konfidenzintervall für $\alpha = 0,05$ an.

Abbildung 69 zeigt eine typische Kalibrierkurve für die PDMS-Schicht. Die gepunkteten Linien stellen die Konfidenzintervalle der Regression ($\alpha = 0,05$) dar. Der vergrößerte Ausschnitt soll die hohe Präzision des Meßsystems demonstrieren. Der Fehler der Geradensteigung ist um zwei Zehnerpotenzen kleiner als die Steigung. Die Sensorantwort zeigt eine hohe Reproduzierbarkeit bei geringen experimentellen Fehlern.

Die Sensitivitäten aller untersuchten fünf Sensorschichten sind in Abbildung 70 und Tabelle 26 dargestellt. Für jede Luftfeuchtigkeit wurden die entsprechenden Kalibrierexperimente dreimal durchgeführt. Die Linien wurden hinzugefügt, um den Gang der Empfindlichkeit mit steigender r.F. zu verdeutlichen. Die PDMS-Schicht zeigt keine nennenswerte Abhängigkeit von der r.F.: Die maximale Abweichung von der mittleren Empfindlichkeit beträgt $-3,9\%$. Dies trifft auch für die PIB-Schicht zu, dort beträgt die maximale Abweichung von der mittleren Empfindlichkeit $-6,4\%$. Gleichwohl ist ihre Schwankungsbreite um die mittlere Empfindlichkeit höher, als bei der PDMS-Schicht.

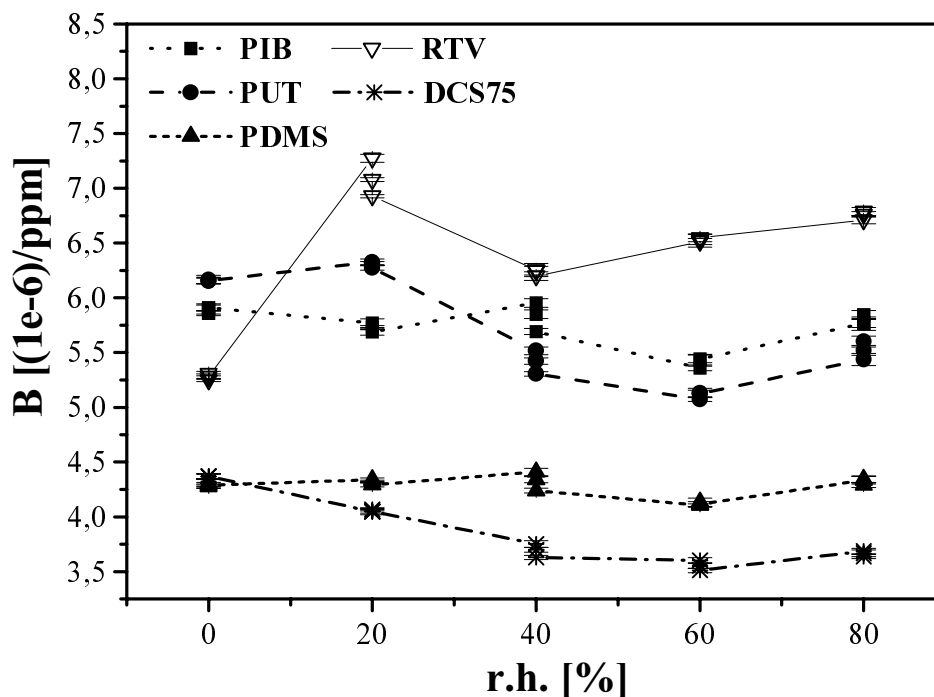


Abbildung 70: Darstellung der verschiedenen Empfindlichkeiten der fünf verschiedenen VOC-Sensoren, die Linien wurden zur Erhöhung der Übersichtlichkeit hinzugefügt.

Die Empfindlichkeiten für die PEUT-Schicht variieren am deutlichsten mit wechselnder r.F.. Die RTV-Schicht reagiert stark auf Schwankungen der r.F. in einem Bereich zwischen 0 und 40 %. Dort ist eine maximale Zunahme von

37 % und eine maximale Abnahme von 14 % von der von der ursprünglichen Sensitivität bei 0 % r.F. zu verzeichnen. Zwischen 40 und 80 % r.F. liegt die Abweichung von \underline{B} nur zwischen $-2,8$ und $+6,8$ %. DCS75 zeigt bis zu 60 % eine abnehmende Sensitivität. Zwischen 40 und 80 % r.F. liegt die Abweichung von \underline{B} zwischen $-3,2$ und $-9,2$ %.

r.h. [%]	PIB	σ	PUT	σ	PDMS	σ	RTV	σ	DCS75	σ
0	5,89	0,41	6,17	0,38	4,31	0,31	5,31	0,21	4,37	0,25
	5,86	0,24	6,15	0,25	4,28	0,16	5,25	0,14	4,32	0,24
	5,91	0,34	6,16	0,31	4,29	0,25	5,28	0,25	4,37	0,25
20	5,77	0,39	6,33	0,27	4,34	0,17	7,27	0,36	4,05	0,27
	5,73	0,18	6,31	0,16	4,32	0,11	7,08	0,18	4,07	0,15
	5,69	0,29	6,27	0,22	4,29	0,17	6,93	0,15	4,05	0,16
40	5,95	0,40	5,52	0,36	4,41	0,34	6,25	0,60	3,75	0,30
	5,85	0,39	5,42	0,30	4,34	0,28	6,25	0,40	3,70	0,22
	5,69	0,28	5,31	0,21	4,24	0,21	6,20	0,39	3,63	0,19
60	5,36	0,26	5,07	0,18	4,11	0,14	6,51	0,28	3,60	0,26
	5,43	0,54	5,13	0,43	4,13	0,38	6,52	0,59	3,55	0,27
	5,44	0,35	5,13	0,31	4,12	0,25	6,55	0,34	3,51	0,21
80	5,76	0,61	5,44	0,57	4,33	0,35	6,71	0,36	3,69	0,24
	5,84	0,40	5,60	0,49	4,34	0,29	6,79	0,37	3,67	0,30
	5,77	0,38	5,52	0,45	4,29	0,22	6,76	0,25	3,64	0,18
\underline{B}	5,73	0,18	5,70	0,47	4,28	0,09	6,38	0,64	3,86	0,31

Tabelle 26: *Empfindlichkeiten und Standardabweichungen σ und mittlere Empfindlichkeit \underline{B} für alle Kalibrierexperimente. Alle Werte sind mit dem Faktor $1e-6$ zu multiplizieren.*

Die PIB-, PDMS-, PEUT- und DCS75-Schicht weisen ein minimale Sensitivität bei 60 % r.F. auf. Der Ursprung dieser Beobachtung ist unklar, gegen einen Gasmischanlagenartefakt spricht jedoch, daß die Experimente dreimal durchgeführt wurden und die RTV-Schicht kein Minimum bei dieser Feuchte aufweist.

Diese Experimente zeigen, daß für die Polymere PIB und PDMS eine Kalibrierfunktion für TCE angegeben werden kann, die für einen r.F.-Bereich von $0 \rightarrow 80$ % mit nur geringfügigen Abweichungen, die im Rahmen der Meßgenauigkeit liegen, angegeben werden können.

4.6.2 Einfluß von r.F. auf die Kalibrierung binärer VOC-Gemische

Obgleich die Polymersensoren häufig massive Querempfindlichkeiten gegenüber verschiedenen VOCs, die ähnliche chemische und physikalische

Eigenschaften besitzen, aufweisen, ist es möglich definierte¹⁴ Analytgemische quantitativ zu erfassen [11,82,150]. Für die Kalibrierung des F113/TCE-Gemisches wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan gewählt. MLR wurde eingesetzt, um das Gemisch quantitativ zu kalibrieren¹⁵. In Tabelle 27 sind die somit erhaltenen RMSEPs für r.F. = 0 und 40 % aufgelistet. Die RTV- und DCS75-Schicht zeigten keinen signifikanten Beitrag für die Vorhersage der Analytkonzentrationen.

		0 % r.F.		40 % r.F.	
Sensoren	Analyt	A	B	A	B
alle	TCE	11,4	12,3	11,8	12,4
	F113	13,0	8,5	10,0	13,9
PIB, PUT, PDMS	TCE	11,2	12,5	13,4	12,4
	F113	12,6	8,4	9,6	13,4

Tabelle 27: PMSEP [ppm] der Kalibrierung des binären Gemisches wenn alle fünf Sensoren oder nur PIB, PDMS und PUT berücksichtigt werden. Es wurden jeweils zwei Experimente durchgeführt (A und B). Der RMSEP liegt im Bereich von 3 % bezogen auf die maximale Konzentration.

Dies kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß bei der Berücksichtigung von nur drei sensitiven Schichten keine höheren RMSEPs erhalten wurden.

Tetrachlorethen (TCE)

Abbildung 71a zeigt die Residuen zwischen der vorhergesagten und eingestellten Konzentration von TCE in [ppm] bei = 0 % r.F. für die zur Kalibrierung herangezogenen Schichten PDMS, PIB und PEUT. Die gepunktete Linie ($\pm 5\%$) verdeutlicht die Abweichung der Vorhersage. Abgesehen vom Nullwert ist keine Abweichung größer als $\pm 5\%$.

1,1,2-Trichlortrifluorethan (F113)

Dies trifft im wesentlichen auch für F113 zu. Die Residuen oberhalb von 300 ppm sind niedriger als für TCE, weisen jedoch unterhalb von 300 ppm höhere Schwankungen auf. Unter Berücksichtigung von Abbildung 71 und Tabelle 27 kann man für beide Analyten vergleichbare RMSEPs und

¹⁴ definiert bedeutet in diesem Zusammenhang, daß keine weiteren, unbekanntenen Komponenten im Gasgemisch vorkommen

¹⁵ die MLR wurde von Herrn Dr. rer. nat. S. Kaspar durchgeführt

Schwankungen der Vorhersage bei den untersuchten r.F.-Werten nachweisen; eine nennenswerte Abhängigkeit von r.F. konnte nicht festgestellt werden.

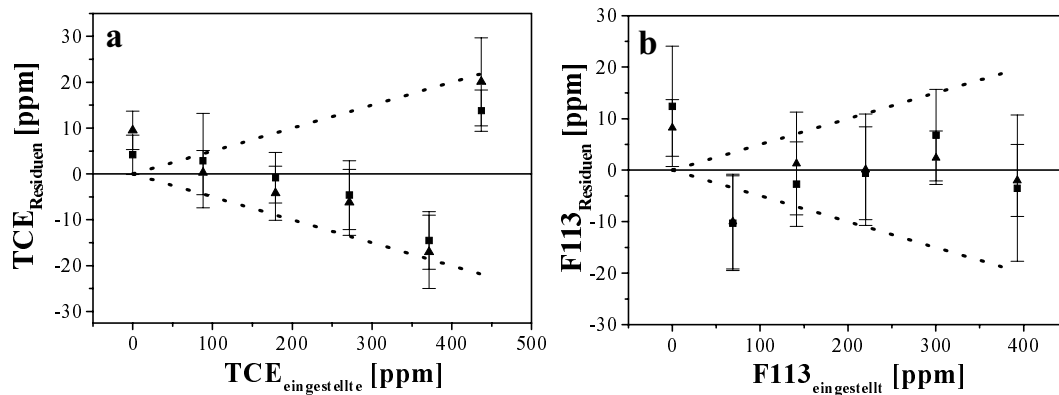


Abbildung 71: Residuen zwischen der wahren und vorhergesagten TCE- (a) und F113-Konzentrationen (b) bei 0 (Quadrat) und 40 % (Dreieck) r.F.. Die gepunkteten Linien zeigen die Abweichung von $\pm 5\%$ der eingestellten Analytkonzentration.

4.6.3 Zusammenfassung von Kapitel 4.6

Es konnte gezeigt werden, daß die fünf untersuchten Polymersensoren ein lineares Ansprechverhalten gegenüber TCE im untersuchten Luftfeuchtigkeits- und Konzentrationsbereich aufweisen. Die Kalibrierung war reproduzierbar und zeigt nur sehr geringe (PDMS, PIB) bis mäßige (PEUT, RTV, DCS75) Abhängigkeiten bei Wechseln der relativen Feuchte. Die Fehler der Gemischkalibrierungen liegen in derselben Größenordnung für die untersuchten r.F.-Werte. Dies deutet darauf hin, daß die Leistungsfähigkeit des Sensorsystems für die Detektion unpolarer VOCs bei Verwendung unpolarer sensitiver Schichten nur geringfügig von r.F.-Schwankungen beeinträchtigt wird. Gleichwohl verdeutlichen die Ergebnisse jedoch, daß insbesondere bei der Verwendung polarer Polymere (vgl. DCS75, PEUT und Kapitel 4.4.2) und nichtdefinierten Randbedingungen für quantitative Fragestellungen eine zusätzliche Erfassung der relativen Luftfeuchtigkeit notwendig ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Kernstrategien (Transduceroptimierung und Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen) verfolgt, um hohe Selektivitäten und Sensitivitäten von Erkennungsstrukturen zu erreichen.

Die in Kapitel 4.1 beschriebenen Modellrechnungen zur Reflektivitätserhöhung der Glassubstrate entsprechen dem ersten prinzipiellen Ansatz, nämlich der Optimierung des Meßsystems, um ein verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen. Die Reflektivitätsdifferenz der Interferenzschicht auf den neuen Glassubstraten konnte verdreifacht werden. Somit können die Integrationszeiten um den entsprechenden Faktor reduziert werden; gleichzeitig wird der Einfluß von Störquellen auf das Signal vermindert. Schichtdickenänderungen von Polymerfilmen sind mit den optimierten Glassubstraten unterhalb von drei Picometern deutlich erfaßbar. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Interferenzsubstrate wurden ursprünglich für Anwendungen in der wässrigen Phase konzipiert. Als Ausblick ergibt sich entsprechende Substrate für Anwendungen in der Gasphase zu berechnen, um Untersuchungen das Meßsystem besser für Untersuchungen an Monolagen und dünnen Filmen ($d < 200$ nm) anzupassen.

In den Kapiteln 4.2-4.5 konnte demonstriert werden, daß durch eine gezielte Synthese und Charakterisierung von Sorptionsprozessen in sensitiven Schichten, hohe Selektivitäten und Sensitivitäten bei Chemosensoren erreichbar sind. Die Kenntnis über die Natur der intermolekularen Wechselwirkung ist hierfür eine unabdingbare Voraussetzung. Die Einführung eines selektiven Reaktionszentrums (vgl. Kapitel 4.4) ermöglicht die farbstofffreie optische Detektion von Ammoniak. Da durch den gewählten Ansatz eine kovalente Fixierung des Reaktionszentrums in der Matrix gegeben ist, und Ausbleich-effekte prinzipbedingt nicht auftreten, konnten die Sensorstandzeiten im Vergleich zu indikatordotierten Sol-Gel-Matrizes erheblich gesteigert werden. Nachweisgrenzen unterhalb von 200 ppb wurden realisiert. Ebenso wie bei indikatorbasierten Ansätzen wird jedoch eine starke Abhängigkeit des Sensorsignals von der relativen Luftfeuchte gefunden.

Mikroporöse sensitive Schichten mit den Eigenschaften eines Molsiebes erlauben die Einführung eines weiteren Selektivitätskriterium in Sensorarrays. Neben den Dispersions-, π - π -, den verschiedenen Dipolwechselwirkungen (vgl. Kapitel 4.2 und 4.3) und ionischen Wechselwirkungen kann mit Hilfe von mikroporösen, sensitiven Schichten auch eine Information über die Molekülgröße gewonnen werden. Somit kann das Klassifizierungsspektrum parallelierter Sensorsysteme deutlich erweitert werden. Die zum Teil beschriebenen Drift- und Alterungseffekte sind im wesentlichen auf nicht vollständig abreagierte Polymersegmente (vgl. Kapitel 4.3 und 4.4) zurückzuführen. Die geringen Meßeffekte bei den Cyclohexapeptiden könnten durch Variationen der Synthese, z.B. einer Ankopplung von mehreren Reaktionszentren an lineare Kettenmoleküle oder durch Einbindung in polymeren Matrices, erhöht werden.

In Kapitel 4.6 wurde die Auswirkung schwankender Luftfeuchte auf die Sensorsignale verschiedener polymerer System untersucht. Die Ergebnisse demonstrieren die Wichtigkeit der Auswirkungen variierender Randparameter, wie der Temperatur oder der Luftfeuchte, auf die Sensorantwort zu protokollieren und zu minimieren.

Die Kopplung von Erkennungsprozessen, z.B. die Einbindung eines selektiven Reaktionszentrums in eine größenselektive Struktur oder der Aufbau von Mehrpunktwechselwirkungen – die bei Chemosensoren nicht notwendigerweise auf geprägte Polymere beschränkt sein müssen – stellen weitere Ansätze dar, um selektivere Erkennungsstrukturen zu erhalten. Gleichwohl gilt jedoch der Grundsatz: Je spezifischer die Wechselwirkung ist, desto eingeschränkter ist die Reversibilität. D.h. eine spezifische Analyterfassung mit einer Erkennungsstruktur wird durch lange Abklingzeiten oder zusätzliche Regenerationsschritte erkauft. Dieser klassische *Tradeoff* verdeutlicht, daß es kein Patentrezept für die Lösung analytischer Fragestellungen mit Sensorsystemen geben kann. Diese wird vielmehr durch die jeweiligen Randbedingungen vorgegeben. Grundsätzlich erfordert eine spezifische Analyterkennung, daß das Zielmolekül in der Lage ist nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen mit einer potentiellen Erkennungsstruktur auszubilden.

Die angesprochenen Ausblicke und die gefunden Einschränkungen verdeutlichen das weitere Optimierungspotential der untersuchten Systeme; und sie weisen darauf hin, daß eine möglichst intensive, interdisziplinäre Vernetzung

zwischen dem präparativen Chemiker, dem Materialwissenschaftler und dem Physikochemiker erforderlich ist. Denn die genaue Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen ist eine wichtige Voraussetzung, um deduktive Erkenntnisse für die gezielte Präparation neuer Erkennungsstrukturen zu ermitteln.

6 Anhang

6.1 Kalibrierdaten der Hexapeptidschichten

Für die nachfolgenden Kalibrierfunktionen wurde jeweils ein lack-of-fit Test (lof) durchgeführt, zusätzlich ist für die angepassten Geradengleichungen der Regressionskoeffizient r_B angegeben [27].

6.1.1 Ethylacetat

Peptid	C	σ	b	σ	lack-of-fit
1	5,15e-4	4,09e-5	7,19e-5	9,06e-6	n.s.
2	6,13e-4	3,12e-5	5,73e-5	4,33e-6	n.s.
3	7,13e-4	3,57e-5	7,39e-5	5,93e-6	n.s.
4	6,68e-4	6,29e-5	4,53e-5	5,94e-6	n.s.
5	4,71e-4	4,94e-5	4,49e-5	6,53e-6	n.s.

Tabelle 28: Ermittelte Parameter der Langmuirfunktion für EtOAc ($n=19$)

6.1.2 Anisol

Peptid	C	σ	b	σ	lack-of-fit
1	1,21e-3	2,61e-4	4,82e-4	1,19e-4	n.s.
2	1,44e-3	3,34e-4	4,39e-4	1,15e-4	n.s.
3	1,23e-3	1,88e-4	8,28e-4	1,56e-5	n.s.
4	1,9e-3	7,9e-4	3,3e-4	1,5e-4	n.s.
5	2,61e-3	3,14e-3	1,35e-4	1,69e-4	n.s.

Tabelle 29: Ermittelte Parameter der Langmuirfunktion für Anisol ($n=18$)

6.1.3 Tetrachlorethen

Peptid	A	σ	B	σ	R_B	lof
1	-7,25e-7	1,61e-6	7,50e-8	1,68e-9	0,997	n.s.
2	-1,46e-6	1,51e-6	7,88e-8	1,57e-9	0,998	n.s.
3	-1,09e-6	1,32e-6	1,42e-7	1,38e-9	0,999	n.s.
4	3,77e-6	2,51e-6	8,48e-8	2,62e-9	0,994	n.s.
5	-4,19e-7	1,51e-6	5,81e-8	1,58e-9	0,996	n.s.

Tabelle 30: Ermittelte Parameter der Geradengleichung für TCE; ($n=20$)

6.1.4 n-Oktan

Peptid	A	σ	B	σ	R _B	lof
1	2,05e-6	1,89e-6	6,92e-8	2,39e-9	0,989	n.s.
2	-3,94e-6	1,41e-6	8,00e-8	1,78e-9	0,996	s.
3	-4,67e-6	1,35e-6	1,34e-7	1,71e-9	0,999	n.s.
4	5,81e-7	2,00e-6	8,15e-8	2,533e-9	0,991	n.s.
5	-1,07e-6	1,67e-6	5,73e-8	2,12e-9	0,988	n.s.

Tabelle 31: *Ermittelte Parameter der Geradengleichung für n-Oktan (n=20)*

7 Abkürzungen & Akronyme

6FDA	2,2'-Bis (3,4-Dicarboxyphenyl)hexafluorpropandianhydrid
δ	Hildebrandtsche Löslichkeitsparameter
$\Delta(nd)$	Änderung der optischen Schichtdicke
$\Delta(nd)_{eq}$	Änderung der optischen Schichtdicke im Sorptions gleichgewicht
$\Delta(nd)/(nd)_0$	relative Änderung der optischen Schichtdicke
ΔR	$R_{Max}-R_{Min}$
α'	Polarisierbarkeit
α_2^H	Wasserstoffbrückenbindungsacidität
β_2^H	Wasserstoffbrückenbindungsbasizität
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante
μ	chemisches Potential
μ'	Dipolmoment
π_2^*	Wechselwirkungsparameter für Polarisierbarkeit und Polarität
σ	Standardabweichung
σ_{kin}	kinetischer Durchmesser
A	Alanin
ANN	Neuronales Netz (artificial neuronal network)
AS	Aminosäure
ATR	abgeschwächte Totalreflektion
Au	Gold
B	Empfindlichkeit bzw. Sensitivität; (Signaländerung/ppm)
\underline{B}	mittlere Empfindlichkeit
b	Krümmungsparameter der Langmuirfunktion
C	Sättigungskonstante der Langmuirfunktion
d	physikalische Dicke
D	Diffusionskoeffizient
DCS75	75 % OH-terminiertes PDMS und 25 % 2-(Carbomethoxy)ethylmethylchlorosilan
DIC	Diisopropylcarbodiimid
DIEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMS-V31	vinylterminiertes PDMS, 1000 cts
DTGS	Deuterotriglycerinsulfat

\underline{E}	mittlere Empfindlichkeit
EtOAc	Ethylacetat
ESI	Elektrospray-Ionisation
f	fraktionelles freies Volumen
F	Phenylalanin
F_I	relatives Nutzsignal
$F_{II(s)}$	F_I bestimmt aus dem (experimentellen) IFS
$f_{P/G}$	Verteilungskoeffizient Polymer-/Gasphase
Fmoc	9-Fluorenylmethyloxycarbonyl
H ₂ O	Wasser
HCl	Salzsäure
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
$I_{Max, Min, IFS}$	maximale oder minimale relative Intensität des IFS
$I_{o, \ddot{u}, HRM}$	Ausgangs-, Übersprech- und Hintergrundintensität
IFS	Interferenzspektrum
IFS_{Sim}	mit Gleichung (32) simuliertes IFS
IFS_{theo}	mit Gleichung (9) ermitteltes IFS
K	Lysin
KBr	Kaliumbromid
L^{16}	Verteilungskoeffizient in Hexadecan
LOD	Nachweisgrenze
lof	lack of fit Test
LSER	Linear Solvation Energy Relationship
LWL	Lichtwellenleiter
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen
MCT	Mercury-Cadmium-Tellurid
MeOH	Methanol
n	Brechungsindex
NaCl	Natriumchlorid
nd	optische Schichtdicke
nm	Nanometer
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
Off	Offsetwert
p	Partialdruck
P	molare Polarisation

\underline{P}	Permeabilitätskoeffizient
PALS	Positronenlebensdauerspektroskopie
PC	Hauptkomponente
PDMS	Polydimethylsiloxan
PeOH	n-Pentanol
PDA	Diaminobenzol
PEUT	Polyetherurethan
PIB	Polyisobutylen
pm	Picometer
Posimba50	Polymethyl-n-butylsäuresiloxan
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
PPMS	Polyphenylmethylsiloxan
r	Reflektivitätskoeffizient
R	Reflektivität
r_B	Regressionskoeffizient
R_2	molare Refraktion
$R_{Max,Min}$	maximale, minimale Reflektivität
rel. Signal	relatives Signal; diese Bezeichnung wird anstelle von $\Delta(nd)/(nd)_0$ verwendet, wenn in der Grafik eine Schicht auf einem Interferenztransducer betrachtet wurde
r.F.	relative Luftfeuchtigkeit
RMSE	mittlerer quadratischer Fehler
R22	Difluorchlormethan
R113	1,1,2-Trichlortrifluormethan
R134a	1,1,1,2-Tetrafluorethan
RIfS	Reflektometrische Interferenzspektroskopie
SE	Spektrale Ellipsometrie
t	Transmissionskoeffizient
TCE	Tetrachlorethen
TBTU	2-(1H-Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluroniumtetra fluorborat
TFA	Trifluoressigsäure
Trt	Trityl
$t_{90\%}$	Zeitspanne, nach der 90 % von $\Delta(nd)_{eq}$ erreicht sind
T_G	Glastemperatur

TRIP	Polydimethyl-co-polymethylethyl(2-triphenylsilyl)silan
UE	UltrasonE2010
V_f	freies Volumen
V_0	Volumen der Polymersegmente
WW	Wechselwirkung

8 Literaturverzeichnis

- [1] 01/1996 – 10/1999 > 2500, Quelle: Current Contents (Stichworte: *QSAR* oder *QSPR* oder *molecular recognition* im Titel oder als Keyword)
- [2] Kriz D, Ramström O, Mosbach K, *Molecular imprinting – new possibilities for sensor technology*, Anal. Chem. 69(11), 345-349 (1997).
- [3] Wulff G, *Molekulares Prägen (imprinting) in vernetzten Materialien mit Hilfe von Matrixmolekülen auf dem Weg zu künstlichen Antikörpern*, Angew. Chem. 107, 1958-1979 (1995).
- [4] Wulff G, Schönfeld R, *Polymerizable amidines - Adhesion mediators and binding sites for molecular imprinting*, Adv. Mat. 10 (12) , 957-959 (1998).
- [5] Talanova GG, Elkarim NSA; Talanov VS, Bartsch RA, *A calixarene-based fluorogenic reagent for selective mercury(II) recognition*, Anal. Chem., 71, 3106-3109 (1999).
- [6] Lutze O, Meruva RK, Frielich A, Ramamurthy N, Brown RB, Hower R, Meyerhoff ME, *Stabilized potentiometric solid-state polyion sensors using silver-calixarene complexes as additives within ion-exchanger-based polymeric films*, Fresenius J. Anal. Chem., 364, 41-47 (1999).
- [7] Ju H, Leech D, *Host-guest interaction at a self-assembled monolayer/solution interface: An electrochemical analysis of the inclusion of 11-(ferrocenylcarbonyloxy)undecanethiol by cyclodextrins*, Langmuir 14, 300-306 (1998).
- [8] Maeda Y, Fukuda T, Yamamoto H, Kitano H, *Regio- and stereoselective complexation by a self-assembled monolayer of thiolated cyclodextrin on a gold electrode*, Langmuir 13, 1487-1489 (1997).
- [9] Zhou R, Josse F, Göpel W, Ozturk ZZ, Bekaroglu O, *Phtalocyanines as sensitive materials for chemical sensors*, Appl. Organomet. Chemistry 10(8), 557-577 (1996).
- [10] Haug M, Schierbaum KD, Gauglitz G, Göpel W, *Chemical sensors based upon polysiloxanes: comparison between optical, quartz microbalance, calorimetric, and capacitance sensors*, Sens. Actuators B11, 383-391 (1993).
- [11] Seemann J, Rapp F-R, Zell A, Gauglitz G, *Classical and modern algorithms for the evaluation of data from sensor arrays*, Fresenius J. Anal. Chem. 359, 100-106 (1997).
- [12] Leipert D, Nopper D, Bauser M, Gauglitz G, Jung G, *Investigation of the molecular recognition of amino acids by cyclopeptides with Reflectometric Interference Spectroscopy*, Angew. Chem. Int. Ed. 37, 3308 -3311 (1998).

- [13] Leipert D, Rathgeb F, Herold M, Mack J, Gauglitz G, Jung G, *Interaction between volatile organic compounds and cyclopeptides detected with Reflectometric Interference Spectroscopy*, Anal. Chim. Acta 392, 213-221 (1999).
- [14] Weiss T; Leipert D; Kaspar M; Jung G; Göpel W, *Monolayers of cyclopeptides: A new concept for molecular recognition and enantiomeric discrimination*, Adv. Materials 11(4), 331-335 (1999).
- [15] Boedenhoefer K, Hierlemann A, Seemann J, Gauglitz G, Koppenhoefer B, Göpel W, *Chiral discrimination using piezoelectric and optical gas sensors*, Nature 387, 577-580 (1998).
- [16] Rathgeb F, Gauglitz G, *Dyeless optical detection of ammonia in the gas phase using pH-responsive polymers with reflectometric interference spectroscopy*, Anal. Chim. Acta 372, 333-340 (1998).
- [17] Schmidtchen FP, Berger M, *Artificial organic host molecules for anions*, Chem. Rev. 97, 1609-1646 (1997).
- [18] Semlyen JA (ed), *Large Ring Molecules*, Wiley & Sons, New York 1996.
- [19] Conn MM, Rebek J, *Self-assembling capsules*, Chem. Rev. 97, 1647-1668 (1997).
- [20] Ma JC, Dougherty DA, *The cation-pi interaction*, Chem. Rev. 97, 1303-1324 (1997).
- [21] Wallimann P, Marti T, Fürer A, Diedrich F, *Steroids in molecular recognition*, Chem. Rev. 97, 1567-1608 (1997).
- [22] Drapp B, Pauluth D, Brandenburg A, Gauglitz G, *Integrated optical devices with liquid crystal overlays for sensing with volatile organic compounds*, Applications of Photonic Technology 3, 1167-1173, Lampropoulos A, Lessard RA (eds), SPIE Volume 3491 (1999).
- [23] Drapp B, Pauluth D, Krause K, Gauglitz G, *The application of the phase transition in nematic liquid crystals for the optical detection of volatile organic compounds*, Fresenius J. Anal. Chem., 364, 121-127 (1999).
- [24] Janata J, Josowicz M, Vanýsek, *Chemical sensors*, Anal. Chem. 70, 179R-208R (1998).
- [25] Potyrailo RA, Hobbs SE, Hieftje GM, *Optical waveguide sensors in analytical chemistry: today's instrumentation, applications and trends for future development*, Fresenius J. Anal. Chem. 362, 349-373 (1998).
- [26] Rathgeb F, Gauglitz G, *Optical gas sensors in analytical chemistry: applications & trends & general comments*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, im Druck.

- [27] Otto M, *Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Chemie*, VCH Weinheim 1997.
- [28] Nopper D, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, in Vorbereitung.
- [29] Gauglitz G, Nahm W, *Observation of spectral interferences for the determination of volume and surface effects of thin polymer films*, Fresenius Z. Anal. Chem. 341, 279 - 283 (1991).
- [30] Krauss G, *Reflektometrisch-interferometrische Bestimmung organischer Verbindungen*, Dissertation Eberhard-Karls-Universität Tübingen 1993.
- [31] Brecht A, *Interferenzspektroskopische Untersuchung von Affinitätsreaktionen*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen 1993.
- [32] Krauss G, Gauglitz G, *Application and comparison of algorithms for the evaluation of interferograms*, Fresenius J. Anal. Chem. 344, 153-157 (1992).
- [33] Bergmann, Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Band 3, II Optik*, 8. Auflage, 1987.
- [34] Hecht E, *Optik*, Bonn; München; New York; Amsterdam;Tokyo; Madrid: Addison-Wesley, 1989.
- [35] Brecht A, Gauglitz G, *Optimised Layer system for immunosensors based on the RI/S transducer*, Fresenius J. Anal. Chem. 349, 360 - 366 (1994).
- [36] Fowles GR, *Introduction to modern optics*, 2nd ed., Dover Publications, Inc., New York 1989.
- [37] Hehl K, *Untersuchung dünner polymerer Filme und deren Wechselwirkung mit Analyten mit spektraler Ellipsometrie*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen 1998.
- [38] Azzam RMA, *Ellipsometry and polarized light*, North-Holland, Publishing Amsterdam 1987.
- [39] Herold M, *Modifikation von SiO₂-Oberflächen und ihre Charakterisierung durch spektrale Ellipsometrie und Festkörper-NMR-Spektroskopie*, Diplomarbeit, Eberhars-Karls Universität Tübingen 1998.
- [40] Tompkins HG, *A user's guide to ellipsometry*, Academic Press Inc., Boston 1993.
- [41] Adamson AW, *Gast AP, Physical chemistry of surfaces*, 6th ed., Wiley Interscience, 1997.
- [42] Brezesinski G, Mögel HJ, *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1993.
- [43] Young T, in *Miscellaneous Works*, Vol. 1, Peacock G (ed), Murray, London 1855.

- [44] Owens DK, Wendt RC, *Estimation of the surface free energy of polymers*, J. Appl. Polym. Science 13, 1741-1747 (1969).
- [45] Leipert D, *Mikrostrukturierte Peptidfunktionalisierung von Oberflächen und molekulare Rezeptoren auf der Basis von Cyclopeptiden*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen 1998.
- [46] Seemann J, *Charakterisierung der Wechselwirkung von Polymeren mit organischen Lösungsmitteln über die Reflektometrische Interferenzspektroskopie*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen 1997.
- [47] Kraus G, Weimar U, Gauglitz G, Göpel W, *Mustererkennung und Multikomponentenanalyse bei chemischen Sensoren*, Technisches Messen 62, 229-236 (1995).
- [48] The unscrambler 6 users guide, Handbuch Camo AS 1996.
- [49] Henrion R, Henrion G, *Multivariate Datenanalyse*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg (1995).
- [50] Zell A, *Simulation neuronaler Netze*, Addison-Wesley Publishing Company Bonn, Paris, 1. Auflage 1994.
- [51] Wythoff BJ, *Backpropagation neuronal networks-A tutorial*, Chem. Int. Lab. Syst. 18, 115-155 (1993).
- [52] Zupan J, Gasteiger J, *Neuronal networks for chemists, an introduction*, VCH Weinheim, New York 1993.
- [53] Zell A, *SNNS Stuttgart Neuronal Network Simulator*, User Manual, Version 4.1, Universität Stuttgart 1995.
- [54] Rapp F-R, *Kalibrierung und Validierung von Sensorarrays unter Einsatz Neuronaler Netze und genetischer Algorithmen*, Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen 1996.
- [55] Kaspar S, *Thermodynamik und Kinetik der Quellung von Polymeren – Untersuchungen mit RfS*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen 1997.
- [56] Crank J, *The mathematics of diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford 1975.
- [57] Lechner MD, Gehrke K, Nordmeier EH, *Makromolekulare Chemie*, 2. überarbeitete Auflage, Birkhäuser Verlag 1996.
- [58] Elias H-G, *Polymere – von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig & Wepf Verlag 1996.
- [59] Naylor T deV, *Permeation properties*, 644-667 in Comprehensive Polymer Science Vol. 2, *Polymer properties*, Pergamon Press, Oxford 1989.
- [60] Maier G, *Polymermembranen zur Gastrennung*, Angew. Chem., 110, 3128-3143 (1998).

- [61] Koros WJ, Fleming GK, *Membrane-based gas separation*, J. Membr. Sci. 83, 1-80 (1993).
- [62] Van Krevelen DW, *Properties of polymers*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam 1990.
- [63] Bondi A, *Physical properties of molecular crystals, liquids and gases*, Wiley, New York 1968.
- [64] Park JY, Paul DR, *Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method*, J. Membr. Sci. 125, 23-39 (1997).
- [65] Wyzgol RC, *Zur Optimierung der Bestimmung organischer Stoffe in Luft und Wasser mit Hilfe der Infrarotanalyse extrahierender Membranen*, Dissertation, Universität Essen 1989.
- [66] Produkthandbuch Coulter SA 3100
- [67] Hayashi J-I, Yamamoto M, Kusakabe K, Morooka S, *Simultaneous improvement of permeance and permselectivity of 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride-4,4'-oxydianiline polyimide membrane by carbonization*, Ind. Eng. Chem. Res. 34, 4364-4370 (1995).
- [68] Gregg SJ, Sing KSW, *Adsorption: Surface area and porosity*, 2nd ed. Academic Press 1982.
- [69] Breck DW, *Zeolithe Molecular Sieves*, John Wiley & Sons 1974.
- [70] Dubinin MM, *The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces*, Chem. Rev. 60, 235 (1960).
- [71] Dlubek G, Stejny J, Alam MA, *Effect of cross-linking on the free volume properties of diethylene glycol bis(allyl carbonate) polymer networks: a positron annihilation lifetime study*, Macromolecules, 31(14), 4574-4580 (1998).
- [72] Tanaka K, Okamoto K-I, Kita H, Ito Y, *Correlation between positron annihilation lifetime spectroscopy of CO₂ in glassy polymers*, Polymer Journal 25, 577-584 (1993).
- [73] Buchhold R, *Bimorphe Gassensoren*, Dissertation, Technische Universität Dresden 1999.
- [74] Göpel W, Wiemhöfer H-D, Vohrer U, *Statistische Thermodynamik*, 5. neu überarbeitete Auflage, 1991.
- [75] Stockmayer WH, *Second virial coefficients of polar gases*, J. Chem. Phys. 9, 398-402 (1941).
- [76] Hirschfelder JO, Curtiss CF, Bird RB, *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley & Sons 1954.

- [77] F.M. Mourits, F.H.A. Rummema, *A critical evaluation of Lennard-Jones and Stockmayer potential parameters and of some correlation methods*, Can. J. Chem. 55, 3007-3020 (1977).
- [78] Halpern AM, Glendening ED, *Estimating collision diameters using computational methods*, J. Mol.Struct. 365, 9-12 (1996).
- [79] Malek KR, Stiel LI, *Stockmayer force constants for the viscosity of polar gases*, Can. J. Chem. Eng. 50, 491 (1972).
- [80] Marcus Y, *The properties of solvents*, John-Wiley & Sons, Chichester, England 1998.
- [81] Reichardt CH, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 2nd ed., VCH, Weinheim 1988.
- [82] Hierlemann A, *Massensensitive Detektion flüchtiger organischer Substanzen mit modifizierten Polysiloxanen*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1996.
- [83] Kamlet MJ, Taft RW, *Linear solvation energy relationships. Local empirical rules – or fundamental laws of chemistry ? A reply to the chemometricians*, Acta Chem. Scand. B39, 611-628 (1985).
- [84] Kamlet MJ, Gal JF, Maria P-C, Taft RW, *Linear energy relationships. Part 32. A co-ordinate covalency parameter, ξ , which is in combination with the hydrogen bond acceptor basicity parameter, β , permits correlation of many properties of neutral oxygen and nitrogen bases (including aqueous pKa)*, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2, 15883 (1985).
- [85] Abraham MH, Jenik A-H, Whiting GS, Alebert L, Taft RS, *Hydrogen bonding. Part 34. The factors that influence the solubility of gases and vapours in water at 298 K, and a new method for its determination*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1777-1791 (1994).
- [86] Abraham MH, *Scales of solute hydrogen-bonding: Their construction and application to physicochemical and biochemical processes*, Chem. Soc. Rev. 22, 73-83 (1996).
- [87] Zhou R, Weimar U, Schierbaum KD, Geckeler KE, Göpel W, *Silicon-containing monomers, oligomers and polymers as sensitive coatings for the detection of organic solvent vapors*, Sens. Actuators B 26-27, 121-125 (1995).
- [88] Gehrke SH, *Synthesis, equilibrium swelling, kinetics, permeability and applications of environmentally responsive gels*, 81-144, in Dusek K (ed), *Advances in Polymer Science*, Vol 110, Springer Verlag Berlin-Heidelberg 1993.

- [89] Budtova TV, Suleimenov E, Frenkel SY, *High swelling polymer hydrogels: Certain present-day problems and prospects*, Russian J. Appl. Chem. 70(4), 529-539 (1997).
- [90] Iohmine I, Tanaka T, *Salt effects on the phase transition of ionic gels*, J. Chem. Phys, 77(11), 5725-5729 (1982).
- [91] McCurley MF, Seitz WR, *Fiberoptic sensor for salt concentration based on polymer swelling coupled to optical displacement*, Anal. Chim. Acta 249, 373-380 (1991).
- [92] Flory PJ, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaka, New York, 1953.
- [93] English AE, Mafé S, Manzanares JA, Yu X, Grosberg AY, Tanaka T, *Equilibrium swelling properties of polyampholytic hydrogels*, J. Chem. Phys., 104 (21), 8713-8720 (1996).
- [94] Rathgeb F, *Parallele Detektion von Ammoniak und PER mit RfS*, Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1996.
- [95] Infrared Analysis: QASOFT96
- [96] Firma Korth Kristalle GmbH, Produktkatalog
- [97] Riddich A, Bunger R, *Physical properties and methods of purification*, 3rd ed., Wiley Interscience, New York 1979.
- [98] Glaser W, *Lichtwellenleiter – Eine Einführung*, 3. überarbeitete Auflage, VEB Verlag Technik, Berlin 1990.
- [99] Colthup NB, Daly LH, Wiberly SE, *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, 3rd ed., Academic Press 1990.
- [100] Saunders BR, Crowther HM, Vincent B, *Poly[(methyl methacrylate)-co-(methacrylic acid)] microgel particles: Swelling control using pH, cononsolvency, and osmotic deswelling*, Macromolecules 30, 482-487 (1997).
- [101] Günzler H, Heise HM, *IR-Spektroskopie – Eine Einführung*, 3. überarbeitete Auflage, VCH Weinheim 1996
- [102] Gottwald W, Wachter G, *IR-Spektroskopie für Anwender*, VCH Weinheim 1997.
- [103] Zhou XC, Ng, SC, Chan HSO, Li SFY, *Piezoelectric sensor for detection of organic amines in aqueous phase based on a polysiloxane coating incorporating acidic functional groups*, Anal. Chim. Acta 345, 29-35 (1997).
- [104] Saeed T, Sandra P, Verzele M, *Synthesis and properties of a novel chiral stationary phase for the resolution of amino acids enantiomers*, J. Chromatogr. 186, 611 (1979)

- [105] Reichl D, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, in Vorbereitung.
- [106] Hartmann J, Auge R, Lucklum S, Rösler S, Hauptmann P, *Supramolecular interactions on mass sensitive sensors in gas phases and liquids*, Sens. Actuators B34, 305-311 (1996).
- [107] Bodenhöfer K, *Chirale Erkennung mit Schwingquarzsensoren*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen 1993.
- [108] Atkins PW, *Physikalische Chemie*, 1. Korrigierte Auflage, VCH Weinheim 1990.
- [109] Weast RC, Astle MJ, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, ed. 1979-1980.
- [110] Zimmermann B, Burck J, Ache HJ, *Studies on polysiloxane polymers for NIR-evanescentwave absorbance sensors*, Sens. Actuators B 41(1-3), 45-54 (1997).
- [111] Preininger C, Mohr GJ, *Fluorosensors for ammonia using rhodamines immobilized in plasticized poly(vinyl chloride) and in sol-gel; A comparative study*, Anal. Chim. Acta 342, 207-213 (1997).
- [112] Gauglitz G, Kraus G, *A reflectometric sensor for ammonia and hydrocarbons*, Fresenius J. Anal. Chem. 346, 572-576 (1993).
- [113] Trinkel M, Trettnak W, Reininger F, Benes R, O'Leary P, Wolfbeis OS, *Study of the performance of an optochemical sensor for ammonia*, Anal. Chim. Acta 320, 235-243 (1996).
- [114] Grünke U, Bürger H, *Ammoniaksensor auf optochemischer Basis*, GIT-Laborfachzeitschrift 2, 113-116 (1999).
- [115] Klein R, Voges E, *Integrated optic ammonia sensor*, Sens. Actuators B11, 221-225 (1993).
- [116] Papkovsky DB, Ponomarev GV, Wolfbeis OS, *Protonation of porphyrins in liquid PVC membranes: Effects of anionic additives and application to pH-sensing*, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 104, 151-158 (1997).
- [117] Plaschke M, Czolk R, Reichert J, Ache HJ, *Stability improvement of optochemical sol-gel film sensors by immobilisation of dye-labeled dextrans*, Thin Solid Films 279, 233-235 (1996).
- [118] Baker JP, Siegel RA, *Hysteresis in the glucose permeability versus pH characteristic for a responsive hydrogel membrane*, Macromolecular Rapid Communications 17(6), 409-415 (1996)
- [119] Pan S, Conway V, Shakhsher Z, Emerson S, Bai M, Seitz WR, Legg KD, *Mechanically robust amine derivatized polystyrene for pH sensing based on polymer swelling*, Anal. Chim. Acta 279, 195-202 (1993).

- [120] Seitz WR, *New directions in fiber optic chemical sensors: sensors based on polymer swelling*, J. Mol. Struct. 292, 105-113 (1993).
- [121] Shakhsher Z, Seitz WR, Legg KD, *Single fiber-optic pH sensor based on changes in reflection accompanying polymer swelling*, Anal. Chem. 66(10), 1731-1735 (1994).
- [122] Zhang Z, Shakhsher Z, Seitz WR, *Aminated polystyrene membranes for a fiber optic pH sensor based on reflectance changes accompanying polymer swelling*, Mikrochim. Acta 121, 41-50 (1995).
- [123] Kunz RE, Edlinger J, Sixt P, Gale MT, *Replicated chirped waveguide gratings for optical sensing applications*, Sens. Actuators A46-47, 482-486 (1998).
- [124] Brandrup J, Immergut EH, *Polymer handbook*, 3rd ed., Wiley interscience 1989.
- [125] Weidlein J, Müller U, Dehnicke K, *Schwingungsspektroskopie*, 2. überarbeitete Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1988.
- [126] Kramer MH-M, *FT-IR-ATR-sektroskopische Untersuchung zur Morphologie dünner organischer Schichten und ihrer Wechselwirkung mit Analyten*, Dissertation. Eberhard-Karls-Universität Tübingen 1997.
- [127] Muto S, Ando A, Ochiai T, Ito H, Sawada H, Tanaka A, *Simple gas sensor using dye-doped plastic fibers*, Jpn. Appl. Phys. 28(1), 125-127 (1989).
- [128] Penza M, Milella E, Anisimkin VI, *Monitoring NH₃ gas by LB polypyrrolle-based SAW-sensor*, Sens. Actuators B47, 218-224 (1998).
- [129] Vieth WR, Howell JM, *Dual sorption theory*, J. Membr. Sci. 1, 177-220 (1976).
- [130] Lin J, Brown CW, *Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemical sensing*, Trends Anal. Chem. 16(4), 201-211 (1997).
- [131] H. Suda, K. Haraya, *Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived from kapton polyimide*, J. Phys. Chem. B 101, 3988-3994 (1997).
- [132] Wessa T, Barie N, Rapp M, Ache HJ, *Polyimide, a new shielding layer for sensor applications*, Sens. Actuators B 53(1-2), 63-68 (1998).
- [133] A.E. Hoyt, A.J. Ricco, J.W. Bartholomew, G.C. Osbourn, *SAW sensors for the room-temperature measurement of CO₂ and relative humidity*, Anal. Chem. 70, 2137-2145 (1998).
- [134] Podgorsek RP, Franke H, *Optical detection of water/alcohol vapours by polyimide lightguides*, Sens. Actuators B 30, 201-205 (1996).

- [135] Franke H, Wagner D, Kleckers T, Reuter R, Rohitkumar HV, Blech BA, *Measuring humidity with planar polyimide light guides*, Applied Optics 32 (16), 2927-2335 (1993).
- [136] Buchhold R, Nakladal A, Gerlach G, Herold M, Gauglitz G, Sahre K, Eichhorn K-J, *Swelling behavior of thin anisotropic polymer layers*, Thin Solid Films, im Druck.
- [137] Kirchheim R, *Relevance of elastic energies during sorption of CO₂ molecules in glassy polymers demonstrated for two very similar polyimides*, Macromolecules 31, 2349-2352 (1998).
- [138] Brown HR, Russel TP, *Entanglements at polymer surfaces and interfaces*, Macromolecules 29, 798-800 (1996).
- [139] Rouse JH, Twaddle PL, Ferguson GS, *Frustrated Reconstruction of a glassy polymer*, Macromolecules 32, 1665-1671 (1999).
- [140] Mayes AM, *Glass Transition of amorphous polymer surfaces*, Macromolecules 27, 3114-3115 (1994).
- [141] Kajiyama T, Tanaka K, Satomi N, Takahara A, *Surface relaxation process of monodisperse polystyrene film based on lateral force microscopic measurements*, Macromolecules 31, 5150-5151 (1998).
- [142] Takahara A, Kajiyama T, *Effect of polydispersity on surface molecular motion of polystyrene films*, Macromolecules 30, 6626-6632 (1997).
- [143] Wild R, Citterio D, Spichiger J, Spichiger U, *Continuous monitoring of ethanol for bioprocess control by a chemical sensor*, J. Biotechnol. 50, 37-46 (1996).
- [144] Tony TC, Thomas TA, Leybold Inficon Inc., USA, *Miniature gas sensor*, US5284569 A 940208, US 9-781079 911021.
- [145] Hierlemann A, Kraus G, Gauglitz G, Göpel W, *Environmental chemical sensing using quartz microbalance sensors arrays: Application of pattern recognition and multicomponent analysis techniques*, Sens Mat 7, 179-189 (1995).
- [146] Walsh JE, MacCraith BD, Meaney M, Vos JG, Regan F, Lancia A, Artjushenko S, *Sensing of chlorinated hydrocarbons and pesticides in water using polymer coated mid-infrared optical fibres*, Analyst 121(6), 789-792 (1996).
- [147] Finklea HO; Phillippi MA; Lompert E; Grate JW, *Highly sorbent films derived from Ni(SCN)₂(4-picoline)₄ for the detection of chlorinated and aromatic hydrocarbons with quartz crystal microbalance sensors*, Anal. Chem 70(7), 1268-1276 (1998).

- [148] Kherrat R, Jaffrezicrenault N, Greco P, Helmers H, Benech P, Rimet R, *Integrated optical enlarged-field interferometer used as a chemical sensor*, Sens. Actuators B 37, 7-11 (1996).
- [149] Ronot C, Archenault M, Gagnaire H, Goure JP, Jaffrezic-Renault N, Pichery T, *Detection of chemical vapours with specifically coated optical-fibre sensor*, Sens Actuators B11, 375-381 (1993).
- [150] Kaspar S, Rathgeb F, Nopper D, Gauglitz G, *Influence of relative humidity in sensing halogenated hydrocarbons with Reflectometric Interference Spectroscopy (RIS)*, Fresenius J. Anal. Chem. 363, 193-196 (1999).

Publikationen

F. Rathgeb, G. Gauglitz, *Optical gas sensors in analytical chemistry: applications & trends & general comments*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Instrumentation and Applications, (1999): im Druck

D. Leipert, F. Rathgeb, M. Herold, J. Mack, G. Gauglitz, G. Jung, *Interaction between volatile organic compounds and cyclopeptides detected with reflectometric interference spectroscopy*, Anal. Chim. Acta, 392 (1999): 213-221

S. Kaspar, F. Rathgeb, D. Nopper, G. Gauglitz, *Influence of relative humidity in sensing halogenated hydrocarbons with reflectometric interference spectroscopy (RIFS)*, Fresenius J. Anal. Chem. 363 (1999): 193-196

F. Rathgeb, G. Gauglitz, *Dyeless optical detection of ammonia in the gas phase using pH-responsive polymers with reflectometric interference spectroscopy*, Anal. Chim. Acta 372 (1998): 333-340

A.D. Bain, G.J. Duns, F. Rathgeb, J. Vanderkloet, *A study of chemical exchange in unequally populated systems by novel NMR technologies*, J. Phys. Chem. 99 (1995): 17338-17343

Poster

F. Rathgeb, M. Herold, R. Buchhold, A. Nakladal, G. Gerlach, G. Gauglitz, *Selektivitätssteigerung von Polymersensoren durch den Einsatz mikroporöser Membranen*, Anakon 1999.

F. Rathgeb, G. Gauglitz, *pH-sensitive Polymere als Sensormaterialien für die Detektion von Ammoniak*, Analytika 1998.

F. Rathgeb, D. Nopper, G. Gauglitz, *Einsatz pH-sensitiver Polymere als Alternative zu indikatordozierten Schichten*, InCom 1998.

F. Rathgeb, J. Seemann, M. Hees, M. Hanack, G. Gauglitz, *Parallele Detektion von organischen und anorganischen Schadstoffen in Luft*, Anakon 1997.

Vorträge

F. Rathgeb, G. Gauglitz, *Optical Sensor Schemes*, ASCOS 1999.

F. Rathgeb G. Gauglitz; *Farbstofffreie Detektion von Ammoniak mit pH-responsiven Schichten*, InCom 1999.

F. Rathgeb, M. Herold, G. Gauglitz, *Reflektometrische Interferenzspektroskopie: Prinzip und Anwendungen in der Chemosensorik*, TU Dresden 1999.

Danksagung

Mein Dank gilt vor allem meinem Doktorvater Prof. G. Gauglitz für die Überlassung des Themas, für die vielen Freiheiten innerhalb der vorgegebenen Fragestellung und für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen in seinem Arbeitskreis.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Jung möchte ich mich sehr für die Übernahme des Koreferates bedanken.

Prof. Dr. W. Göpel[†], Dr. U. Weimar und seiner VG-Crew danke ich für die Unterstützung meiner Arbeit, die sich durch das ausgezeichnete Arbeitsumfeld im Verfügungsgebäude ergeben hat.

Des weiteren danke ich dem gesamten AK Gauglitz für die kollegiale Arbeitsatmosphäre. Hervorzuheben sind insbesondere die Herren Dipl.-Chem. D. Reichl, Dipl.-Chem. H.-M. Haake und Dipl.-Phys. B. Drapp für die vielen konstruktiven Anregungen, das restliche Team vom Vergnügungsgebäude sowie die Netzwerkbetreuer Dipl.-Chem. H.-M. Haake, Dipl.-Chem. A. Jung und Dr. J. Seemann.

Dr. S. Kaspar und Dr. J. Seemann danke ich für die zahlreichen Hilfestellungen zu Beginn meiner Doktorarbeit.

Prof. Dr. G. Jung und Dr. D. Leipert danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit im DFG-Projekt molekulare Mustererkennung mit supramolekularen Erkennungsstrukturen.

Prof. Dr. G. Gerlach, Dr. A. Nakladal, Dr. R. Buchhold, C. Bogenschütz und Dipl.-Chem. M. Herold danke ich für die Zusammenarbeit bei den mikroporösen Filmen.

Weiterhin bedanke ich mich bei der DFG und der AiF für die finanzielle Unterstützung.

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, G. Gauglitz, J. Gelinek[†], W. Göpel[†], G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack[†], D. Krug, E. Lindner, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, A. Rieker, V. Schurig, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller