

Schlußbericht zum Vorhaben:

Verbundprojekt „Strategien zum kombinierten Einsatz von Gassensoren verschiedener Technologien (KombiSens)“ **Teilvorhaben: „Optimierung von gassensitiven Halbleiterschichten für den Nachweis spezifischer organischer Substanzen mit resistiven Halbleiter-Gassensoren“.**

**(Förderkennzeichen:
13 MV 02904)**

A) Kurze Darstellung

(1) Die **Aufgaben** des Teilvorhabens konzentrierten sich auf Untersuchungen an resistiven Halbleiter-Gassensoren. Durch eine Optimierung der gasempfindlichen Schicht sollten Empfindlichkeit, Selektivität, Stabilität und Querempfindlichkeiten der Sensoren verbessert werden vorwiegend für den Nachweis von speziellen organischen Substanzen, die für die folgenden beiden Anwendungsbereiche bedeutungsvoll sind:

* Identifikation von Lebensmitteln sowie deren Kontrolle von Qualität, Frische und Verarbeitung.

* Charakterisierung der Luftgüte bei Anwesenheit aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(2) Die entscheidende **externe Voraussetzung** für die Durchführung des Vorhabens war der unmittelbare wechselwirkende Kontakt mit den Firmen (des Verbunds), die über die Technologie zur Herstellung der Sensoren verfügen. Als vorteilhafte **interne Voraussetzung** erwiesen sich die eigenen langjährigen Erfahrungen zur Schichtherstellung und -charakterisierung von oxidischen Halbleitermaterialien.

(3) **Planung** und **Ablauf** des Vorhabens waren unmittelbar eingebunden in Koordinierung und Gesamttablauf des Verbundprojektes KombiSens (siehe Gesamtbericht).

(4) Der **wissenschaftliche** und **technische Stand** zu Beginn und während des Verlaufs der Arbeiten wurde über die üblichen Recherchen in den nationalen und internationalen Datenbanken (Patentinformationszentrum und on-line Dienste - PATON - der TU Ilmenau) ermittelt.

Die meisten bisherigen Arbeiten zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Selektivität, Stabilität usw. von resistiven Halbleiter-Gassensoren erfolgen auf überwiegend empirischer Grundlage durch vielfältige Modifizierung der gasempfindlichen Schicht. Für ein gezielteres Vorgehen sind daher genaue Kenntnisse der Prozesse an den Ober- (Grenz-)flächen, Kontakten und im polykristallinen oxidischen Halbleiter bedeutungsvoll. Im Hinblick auf die oberflächenchemischen Prozesse gibt es Parallelen zwischen heterogener Katalyse an oxidischen Materialien und oxidischen Halbleiter-Gassensoren. Der diesbezügliche Erkenntnisstand für den

Nachweis von einfachen Gasen (H_2 , CO , NH_3 , O_2 , CH_4) ist gut. Über die oberflächenchemischen Prozesse von organischen Molekülen an der gasempfindlichen Oxidschicht ist demgegenüber wenig bekannt. Bei diesbezüglichen Anwendungen von Gassensoren ist für eine Optimierung der gasempfindlichen Schicht eine sorgfältige gasanalytische Bestimmung der wesentlichen Leitgase notwendig. Für den Fall der Luftgütebewertung gibt es vielfältige Erfahrungen im Gegensatz zum Einsatz von Gassensoren zur Charakterisierung des Zustandes von Lebensmitteln.

Lebensmittel emittieren jeweils charakteristische Gemische flüchtiger überwiegend organischer Verbindungen, die zum Teil als intensive Aromastoffe bereits in sehr geringen Mengen Geruch und Geschmack beeinflussen. Art und Konzentration dieser Substanzen werden ganz wesentlich von Qualität, Frische, Sorte und Herkunft bestimmt aber auch von dessen Verarbeitung oder Lagerung. Neben konventionellen Analyseverfahren (GC-MS) werden für derartige Klassifizierungen bzw. Qualitäts- und Prozeßkontrollen in den letzten 2-3 Jahren auch Gassensoren (als Array) mit chemometrischen Auswerteverfahren der Sensorsignale (elektronische Nasen) eingesetzt, in beiden Fällen nach vorhergehender Probennahme mit dem Headspace-Verfahren.

Der finanzielle Aufwand ist für beide Gerätevarianten vergleichbar hoch (ca. 100 TDM). Preiswerte Handgeräte auch für diesen spezifischen Bereich der Zustandskontrolle sind wünschenswert, gegenwärtig aber noch nicht verfügbar, weil es hinreichend selektive Gassensoren für die verschiedenen Leitgase nicht gibt.

(5) Durch den Rahmen des Verbundprojektes KombiSens waren die **Kooperationspartner** gegeben.

B) Eingehende Darstellung

I. Gassensorik zur Zustandskontrolle von Lebensmitteln (A 14)

- Erzielte Ergebnisse

Beim Einsatz von Gassensoren im Lebensmittelbereich für Klassifizierungen bzw. Qualitäts- und Prozeßkontrollen werden prinzipiell drei verschiedene Wege beschritten

(1) Ein Array von nichtselektiven aber unterschiedlich empfindlichen Gassensoren liefert ein Signalmuster (Fingerprint), das für das jeweilige emittierte Gemisch flüchtiger Verbindungen (Geruch, Duft, Aroma) charakteristisch ist. Die einzelnen Verbindungen werden weder qualitativ noch quantitativ bestimmt. Die Signalmuster (Geruchs-, Duftmuster) werden mit Mustererkennung ausgewertet. Dazu wird das Sensorarray mit Geruchsmustern trainiert und erkennt diese in der Folge wieder. Der Erfolg dieses Verfahrens (elektronische Nase) hängt

entscheidend von der reproduzierbaren Probennahme (Headspace-Verfahren) ab. Kommerzielle „elektronische Nasen“ sind preislich mit GC-MS-Systemen vergleichbar.

(2) Ebenfalls mit einem Array von nichtselektiven aber unterschiedlich empfindlichen Gassensoren und Auswertung mittels Multikomponentenanalyse werden einzelne Komponenten (Leitsubstanzen) des emittierten Gasgemisches quantitativ bestimmt. Die Anwendung dieses Verfahrens setzt jedoch zwei Schritte voraus. Zunächst ist eine vorhergehende qualitative und möglichst quantitative Bestimmung der flüchtigen Leitsubstanzen notwendig. Dies geschieht mit GC-MS. Mit den auf diese Weise bestimmten Substanzen muß das Sensorarray kalibriert werden. Der damit verbundene Aufwand kann für die hier interessierenden Qualitäts- und Prozeßkontrollen von Lebensmitteln erheblich sein.

(3) Wenige hochselektive Gassensoren messen bekannte flüchtige Leitsubstanzen (Ansatz von KombiSens!). Für ihre qualitative und quantitative Bestimmung gelten die unter (2) gemachten Ausführungen. Die sich anschließende Kalibrierung der hochselektiven Gassensoren ist im Vergleich zu (2) mit einem geringen Aufwand verbunden. Das hinlänglich bekannte Problem bleibt auch in diesem Fall die Verfügbarkeit von hochselektiven Gassensoren. Sind diese jedoch gegeben, so besteht die Möglichkeit, eine einfache und kostengünstige Qualitäts- und Prozeßkontrolle von Lebensmitteln mit Handgeräten außerhalb eines Labors zu realisieren. Dabei erhöhen sich verständlicherweise die Aussichten auf Erfolg für solche emittierten Gasgemische von Lebensmitteln, bei denen aus chemischer Sicht wenige Leitsubstanzen eindeutig definierbar sind. Dies schien uns, nach eingehender Recherche, bei der **oxidativen Alterung von lipidhaltigen Lebensmitteln gegeben zu sein. Aufgabe von A 14 war es somit, die Eignung von Gassensoren für die Kontrolle dieses Vorgangs zu untersuchen.**

Maßgebend für den Prozeß der oxidativen Alterung ist der Gehalt an den drei wichtigsten ungesättigten Fettsäuren Öl-, Linol- und Linolensäure. Ihre Anteile variieren in den einzelnen lipidhaltigen Lebensmitteln, sind jedoch innerhalb einer bestimmten Schwankungsbreite für das jeweilige Produkt charakteristisch. Die ungesättigten Fettsäuren werden in Gegenwart von Sauerstoff nach einem radikalischen Mechanismus - bis zu 60 °C mit hoher Selektivität - oxidiert. Im Ergebnis des radikalischen Mechanismus entstehen letztlich für die jeweilige Fettsäure charakteristische flüchtige Verbindungen.

In Voruntersuchungen wurden ca. 20 verschiedene kaltgepreßte Öle (Fettsäuremuster sind bekannt) sowie deren Rohprodukte bei 60 °C in thermostatisierten Glasgefäßen (0,2 l) mit Septum gealtert. Im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung von Gassensoren für die Überwachung dieses Prozesses wurden die flüchtigen Leitsubstanzen nur in der Gasphase über den Pflanzenölen bzw. den zerkleinerten Rohprodukte gaschromatographisch (GC-MS, GC mit FID) qualitativ und quantitativ bestimmt. Aus den umfangreichen Resultaten können folgende Aussagen abgeleitet werden:

(1) Bei den Pflanzenölen wurden überwiegend Pentan und Hexanal gefunden, mengenmäßig abhängig vom Gehalt an Linolsäure und mit Konzentrationen des Pentans (Sdp. 36 °C) praktisch stets größer als jene von Hexanal (Sdp. ca. 120 °C). Bei sehr hohem Linolensäureanteil tritt Ethan in hohen Konzentrationen auf (Fig. 1) Weitere aliphatische Kohlenwasserstoffe (Methan, Propan, n-Butan, i-Butan) waren nur in geringen Mengen feststellbar.

(2) Bei den Rohprodukten treten neben Hexanal und Pentan teilweise in geringen Mengen i-Butan und Ethanol auf. Ein einigermaßen systematischer Zusammenhang zwischen dem

Gehalt an Öl, dessen Fettsäuremuster und den Konzentrationen der emittierten flüchtigen Oxidationsprodukten ist in diesem Fall jedoch nicht erkennbar.

Fazit: Im Kopfraum gealterter lipidhaltiger Lebensmittel waren einige wenige **Alkane** und **Hexanal** gaschromatographisch nachweisbar. Diese flüchtigen Verbindungen, die zur Vereinfachung der Analytik **als Leitsubstanzen für die oxidative Alterung** geeignet sind, erreichten in Abhängigkeit von deren Grad Konzentrationen von **einigen Hundert ppm**. Bei den Rohprodukten trat zusätzlich in geringen Mengen Ethanol auf, das bereits vor jeglicher Alterung nachweisbar war und dessen Menge sich mit fortschreitender Alterung kaum veränderte.

Die **o.g Leitsubstanzen** sollten auch mit hinreichend selektiven **Gassensoren** erfassbar sein und damit eine **einfache und kostengünstige Qualitätskontrolle** ermöglichen.

Durch den vorgegebenen Rahmen von KombiSens wurden für die weiteren Untersuchungen schwerpunktmäßig Halbleiter-Gassensoren der Fa. Umweltsensortechnik (UST) eingesetzt.

Für die parallelen Untersuchungen der oxidativen Alterung mittels GC-MS und Sensoren wurde ein **Meßplatz** aufgebaut (Fig. 2). Er besteht aus einem thermostatierten Glasgefäß (3,8 l) mit Gaszu- und ableitungen sowie einem Septum für die Probennahme mittels gasdichter Spritze, einer Meßkammer aus Edelstahl für die Gassensoren, einer elektronisch geregelten Gasförderpumpe, einer rechnergesteuerten Gasmischanlage einschließlich Befeuchtungsvorrichtung und dem bereits erwähnten GC-MS-System mit Gaseinlaßventil. Die Luftfeuchte wird direkt im Glasgefäß gemessen. Mit einer Regelschaltung können die Betriebstemperaturen der Sensoren eingestellt und konstant gehalten werden. Die Erfassung und Auswertung der Meßdaten übernimmt ein rechnergesteuertes Datenerfassungssystem. Probennahme und -injektion erfolgen nach dem Prinzip des statischen Headspace-Verfahrens.

Der Aufbau des bereits dargestellten Meßplatzes erlaubt alle **notwendigen Arbeitsschritte**:

(1) Für die Ermittlung des Grundwiderstandes der Gassensoren (R_o) strömt synthetische Luft definierter Feuchte (40 % r.F.) durch die Sensorkammer.

(2) Zur Vorauswahl und Kalibrierung der Sensoren werden die wenigen Leitsubstanzen (einzeln oder als Gemisch) flüssig in das Headspacegefäß (auf ein bis zu 90 °C heißes Verdampferschiffchen) injiziert, zum Durchmischen durch den Bypass und für die Ermittlung der Sensorsignale (R_g) durch die Meßkammer gepumpt.

(3) Die Reaktionen der Sensoren auf die Gemische flüchtiger Verbindungen des Kopfraums werden analog (2) bestimmt.

(4) Mit jedem Umschalten des Gasstromes in die Sensorkammer erfolgt eine qualitative und/oder quantitative Analyse mit dem GC-MS, für sehr flüchtige Verbindungen mit dem GC mit FID.

Für die **Kalibrierung der Sensoren** mit den leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen Methan bis n-(i-) Butan teilweise auch für Pentan, Hexan und Ethanol wurden Gasgemische auf der Basis synthetischer Luft in Gasmäusen oder Tedlarbeuteln hergestellt. Die genauen Konzentrationen wurden mit Hilfe der kalibrierten Gaschromatographen ermittelt.

Von den resistiven Halbleiter-Gassensoren der Fa. UST wurden aufgrund ihres Verhaltens gegenüber den wichtigsten Leitgasen Pentan und Hexanal die Typen GGS 3000 und GGS 7000 ausgewählt. Als optimale Betriebstemperaturen erwiesen sich 325 °C bzw. 375°C. Die Sensorsignale wurden, wie bereits erwähnt, bei 40 % r. F. gemessen. Die Figuren 3 und 4 zeigen das ausgeprägte selektive Verhalten der beiden Sensoren gegenüber Alkanen bzw. Hexanal. Ein derartiges Verhalten wurde aber nur dann hinreichend reproduzierbar beobachtet,

wenn bestimmte Herstellungsparameter (Pasten, Sintern, Dicke und Porsität von gasempfindlicher Schicht und Deckschicht u.a.) sorgfältig eingehalten wurden. Diese Details werden verständlicherweise von der herstellenden Firma nicht bekannt gegeben.

Als ausgewähltes Beispiel veranschaulicht Figur 5 für kaltgepreßtes Erdnußöl und für Erdnüsse die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen der bei der oxidativen Alterung emittierten flüchtigen Leitsubstanzen - vorwiegend Pentan und Hexanal - sowie deren Wirkung auf die beiden o.g. Sensoren. Es zeigt sich, was nicht überrascht, daß die oxidative Alterung der Rohprodukte meistens deutlich langsamer verläuft (z.B. durch anwesende Antioxidanten). Im Vergleich zu den Ölen werden auch geringere Mengen der flüchtigen Leitsubstanzen gebildet. Die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen der emittierten flüchtigen Verbindungen bewirkt eine entsprechende zeitliche Änderung der Signale der beiden Sensoren GGS 3000 und GGS 7000 mit ihren jeweiligen hohen Selektivitäten gegenüber Pentan bzw. Hexanal. Die Emission von geringen Mengen weiterer Alkane verursacht praktisch keine Komplikationen, da diese vergleichbare Signale beim GGS 3000 bewirken (siehe Fig. 3), aber in viel geringeren Mengen vorhanden sind. Auch das Signal des GGS 7000 erfährt nur eine geringe Verfälschung durch das bei der oxidativen Alterung emittierte Ethanol (geringe Querempfindlichkeit, fast immer geringere Ethanol- als Hexanalkonzentrationen).

Werden bei den Untersuchungen statt kaltgepreßter Öle warmgepreßte und mit Hexan extrahierte Öle verwendet, so macht sich dies bereits vor der oxidativen Alterung durch eine deutliche Reaktion des GGS 3000 auf im Öl verbliebene Spuren von Hexan bemerkbar. Der R/R_0 - Wert des GGS 7000 verändert sich dagegen praktisch nicht.

- Verwertbarkeit des Ergebnisses und der Erfahrungen

Die oxidative Alterung von lipidhaltigen Lebensmitteln kann bis zu Temperaturen von 60 °C mit zwei resistiven Halbleiter-Gassensoren, hinreichend selektiv auf Alkane (vorwiegend Pentan) bzw. Alkanale (vorwiegend Hexanal), kontrolliert werden. Der Einsatz von zwei derartigen Sensoren erlaubt es auch, zwischen hochwertigem kaltgepreßtem und minderwertigerem warm gepreßtem und mit Hexan extrahierten zu unterscheiden (Fig. 6).

Aus Anwendersicht sollte mit einem preiswerten Handgerät nach dem geschilderten Prinzip auch die Kontrolle der Lagerung lipidhaltiger Roh-, Zwischen- und Endprodukte realisierbar sein. Allein die Zahl und Menge der Rohprodukte ist groß. Deren Anbauregionen in Amerika, Asien und Europa sind unendlich weit und wenig entwickelt. Die extremen klimatischen Bedingungen (z.B. hohe Temperaturen) verringern die Haltbarkeit der Rohprodukte während der Lagerung, so daß eine schnelle Kontrolle mit einem preiswerten Handgerät von großem Vorteil wäre.

Wichtige Voraussetzung für die o.g. Anwendungen von resistiven Halbleiter-Gassensoren sind eine möglichst große Langzeitstabilität von Selektivität, Empfindlichkeit und Querempfindlichkeit der verwendeten Sensoren. Dies ist offenbar gerade beim Nachweis von flüchtigen organischen Verbindungen (höhere Alkane, Alkanole, Alkanale u.a.) ein Problem. Vermutlich bewirken - wie bei der heterogenen Katalyse an oxidischen Materialien allgemein bekannt - die an der gasempfindlichen Schicht ablaufenden oberflächenchemischen Prozesse deren langsame irreversible Veränderung. Somit sollte die Ermittlung von Art und Ausmaß katalytischer Vorgänge am oxidischen Material für die gasempfindliche Schicht parallel zu deren Herstellung als funktionstüchtiger Gassensor und dessen Charakterisierung ein erfolgreicher Weg für die Optimierung von Halbleiterschichten speziell für den Nachweis von organischen Substanzen sein.

- Ähnliche Entwicklungen

Einige Forschungsguppen, vorwiegend aus Japan vereinzelt aus China, Frankreich und England, veröffentlichten in den vergangenen 3 Jahren Untersuchungen über den Einsatz von selektiven resistiven Halbleiter-Gassensoren zum Nachweis von speziellen flüchtigen organischen Verbindungen als Leitsubstanzen zur Charakterisierung des Zustandes von Lebensmitteln. Dies sind z.B. oxidische Halbleiter-Gassensoren für:

- (1) Trimethylamin zur Bestimmung der Frische von Fisch /1/.
- (2) 2-Methylpyrazin, Aceton, Hexanal zur Qualitätskontrolle von Kraftbrühe /2/-/3/.
- (3) Ethylacetat zur Bestimmung der Frische von Fleisch /4/.
- (4) Ethanol für die Qualitätskontrolle von Zitrusfrüchten /5/

Offenbar sind jedoch bisher wenige derartiger Untersuchungen in marktfähige portable Geräte umgesetzt worden.

- Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

* Dokumentationstafel, SENSOR 95, Mai 1995, Nürnberg

„Einsatz von Gassensoren der Fa. Umweltsensortechnik für die Qualitätskontrolle von Lebensmitteln“

* Poster, 2. Dresdner Sensor-Symposium, Dez. 95, Dresden, Tagungshandbuch:

Säring, T., Plenz, S.-M., Klötzer, S., Kaufmann, Th.,
„Einsatz von Halbleiter-Gassensoren für den Nachweis des Ranzigwerdens von lipidhaltigen Lebensmitteln“

* In Vorbereitung ist ein Artikel in einer Zeitschrift der Lebensmittelchemie zur Thematik der GC-MS-Analyse und des Verhaltens von Halbleiter-Gassensoren bei der oxidativen Alterung (Ranzigwerden) von pflanzlichen Ölen und deren Rohprodukten

II. Nachweis zyklischer Kohlenwasserstoffe (G 14)

-Erzielte Ergebnisse

In A 14 wurde bereits auf den Ansatz verwiesen, die oberflächenchemischen und reaktionskinetischen Parallelen zwischen heterogener Katalyse und Gassensorik für eine gezielte Optimierung der gasempfindlichen Halbleiterschichten von resistiven Gassensoren zu nutzen. Die-

se Zusammenhänge wurden besonders in G 14 untersucht, um u.a. solche Sensoren zu entwickeln, die sich durch hohe Selektivität gegenüber aromatischen in Gegenwart von aliphatischen Verbindungen auszeichnen. Dabei wurden in enger Wechselwirkung sowohl die katalytischen Vorgänge am oxidischen Ausgangsmaterial für die gasempfindliche Schicht bzw. Filterschicht untersucht als auch deren Herstellung als funktionstüchtige Gassensoren und deren Verhalten.

Für die o.g. vergleichenden katalytischen, gasanalytischen und gassensorischen Untersuchungen wurden zwei komplexe Meßplätze aufgebaut (Fig. 7 und Fig. 8). Sie beinhalten in jeweils verschiedenen Ausführungen folgende Baugruppen: (1) rechnergesteuertes Gasmischsystem, (2) Vorrichtung für die Einstellung einer definierten Feuchte und Feuchtemeßgerät, (3) Prüfungsgenerator für flüchtige organische Verbindungen, (4) Sensormeßkammer mit Meßwertfassung, (5) katalytischer Mikroreaktor on-line gekoppelt an (6) Gaschromatograph mit MSD oder FID.

Das Arbeitsprogramm von G 14 umfaßte folgende Aufgaben: (1) Modifizierung von reinen SnO_2 -Schichten von resistiven Gassensoren durch Imprägnieren. (2) Herstellung von SnO_2 -Pulvern mit Metalloxidzusätzen. (3) Untersuchung der katalytischen Reaktionen von ausgewählten aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen an diesen Pulvern. (4) Fertigung von Sensoren aus diesen Pulvern. (5) Präparation von katalytischen Materialien auf der Grundlage von Metalloxiden auf Al_2O_3 als Träger. (6) Fertigung von Sensoren mit zusätzlicher Deckschicht aus diesen teilweise katalytisch hochaktiven Materialien. (7) Umfangreiche Testreihen zur Ermittlung des Sensorverhaltens. Die Fertigung der Sensoren erfolgte bei der Fa. UST.

Unter der Vielfalt von katalytischen Prozessen der organischen Stoffkonversion sind verschiedene hochselektive Oxidationsreaktionen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit V_2O_5 , MoO_3 , Cr_2O_3 u.a. als Katalysatoren bekannt. Von diesen bewirken z.B. Zusätze von 1 bis 2 Masse-% V_2O_5 in SnO_2 (durch Imprägnieren) gegenüber reinen SnO_2 deutlich höhere katalytische Aktivitäten bei der Oxidation von Benzol (Fig. 9). Ähnliche Ergebnisse wurden bei der katalytischen Oxidation von Toluol mit 1 bis 2 Masse-% Cr_2O_3 in SnO_2 beobachtet. Resistive Gassensoren (Fa. UST), die unter Verwendung dieser Materialien hergestellt wurden, zeigten jedoch nur geringe Verbesserungen von Empfindlichkeit und Selektivität gegenüber dem jeweiligen aromatischen Kohlenwasserstoff. Beim versuchsweisen Einsatz der reinen katalytisch hochaktiven Oxide für die gasempfindliche Schicht waren andererseits hohe Empfindlichkeiten und Selektivitäten gegenüber Toluol bei Cr_2O_3 und gegenüber Benzol bei V_2O_5 und MoO_3 feststellbar.

Die katalytischen Materialien auf der Grundlage von Al_2O_3 mit Zusätzen diverser Oxide wurden analog den Pulvern für die gasempfindlichen Schichten auf ihre katalytische Wirksamkeit für die Oxidation von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Die Figuren 10 und 11 zeigen für Benzol bzw. Hexan die spezifischen Umsatzraten in Abhängigkeit von der Temperatur für jeweils gleiche Verweilzeit (Katalysatormasse in g/ Strömungsgeschwindigkeit des Gases in cm^3/s). Man erkennt den generell sehr starken Anstieg auf 100 %igen Umsatz bei fast allen Materialien jedoch bei sehr verschiedenen Ausgangstemperaturen. Je weiter diese für zwei Substanzen für ein ausgewähltes Katalysatormaterial voneinander entfernt sind, um so besser sollte z. B. ein Filter aus diesem Material für die Abtrennung einer Substanz aus dem entsprechenden binären Gemisch geeignet sein.

Für Deckschichten aus den o.g. Katalysatoren auf der gasempfindlichen Schicht (SnO_2) des resistiven Gassensors sollte eine ähnliche Wirkung erzielbar sein. Zu diesem Zweck wurden derartige Sensoren mit Deckschichten aus den Al_2O_3 -Katalysatoren mit Hilfe eines silikatischen Binders hergestellt. Das Verhalten dieser Sensoren wurde gegenüber Benzol, Toluol, Hexan und Ethanol sowie den binären Gemischen Benzol-Toluol, Benzol-Hexan und Hexan-Ethanol untersucht. Es wurden variable Prüfgaskonzentrationen (bis ca. 250 ppm) der Einzelsubstanzen und Substanzgemische in Luft mit 40 % r.F. angeboten und bei Betriebstemperaturen von 300 °C gemessen. Von den Ergebnissen (siehe auch Fig. 12) sollen folgende hervorgehoben werden:

(1) Die Sensoren aus reinem SnO_2 ohne Deckschicht reagieren gegenüber den o.g. Substanzen und Substanzgemischen bis zu Konzentrationen von 250 ppm nur sehr gering (R/R_0 zwischen 0,8 bis 1)

(2) Sensoren mit Cr (Co, Mo,)/ Al_2O_3 - Deckschichten reagieren bis zu Konzentrationen von 150 ppm kaum auf Benzol (R/R_0 bis 0,8) aber deutlich auf Toluol (R/R_0 bis 0,4). Mit weiter steigenden Konzentrationen werden diese Unterschiede geringer.

(3) Sensoren mit Cr (Co,V)/ Al_2O_3 - Deckschichten reagieren bis zu Konzentrationen von 150 ppm wie bei (2) kaum auf Benzol (R/R_0 bis 0,8) aber deutlich auf Hexan oder Pentan (R/R_0 bis 0,4). Auch hier nehmen die Unterschiede mit steigenden Konzentrationen ab.

(4) Sensoren mit Co, (V)/ Al_2O_3 - Deckschichten reagieren hochempfindlich gegenüber Ethanol (bei 10 ppm R/R_0 bis 0,1). Gegenüber Hexanal ergeben sich ähnliche Sensorsignale bei 20 ppm.

Die unter (2) - (4) genannten oxidischen Materialien der Deckschichten sind - wie bereits erwähnt - als katalytisch hochaktiv für die selektive Oxidation ausgewählter organischer Verbindungen bekannt. Dabei entstehen zum Teil niedermolekulare Verbindungen, die auch bei den hier zur Diskussion stehenden Untersuchungen teilweise in beträchtlichen Mengen nachgewiesen wurden. Dies sind z.B. beim Benzol Maleinsäure/ -anhydrid beim Hexan C2-C4 Aliphaten und beim Ethanol Ethylenoxid und Ethan.

Das o.g. Verhalten der Sensoren wird vermutlich durch folgende Faktoren mehr oder minder bestimmt: (1) An den Deckschichten laufen die o.g. selektiven Reaktionen unter Bildung von einfacheren Verbindungen ab. (2) Diese Reaktionen aber auch die vollkommene Oxidation zu CO_2 und H_2O werden sehr wesentlich durch die Dicke der Deckschicht und die Konzentrationen der Prüfsubstanzen bestimmt. Ab einer bestimmten Konzentration „bricht“ eine bestimmte Prüfsubstanz durch die Deckschicht und verringert die Selektivität zunehmend. (3) Die Art und Weise des technologischen Ablaufs bei der Herstellung verursacht bei einer zusätzlichen Deckschicht weitere Quellen für eine Exemplarstreuung. Insgesamt sind hier noch vielfältige systematische Untersuchungen notwendig.

- Verwertbarkeit des Ergebnisses und der Erfahrungen

Generell kann festgestellt werden: Für die Überwindung des weitgehend empirischen Heran-gehens an das Optimieren von katalytischen Deckschichten (und/ oder gassensitiven Schich-

ten) könnten die sinngemäße Übertragung von Methoden der Katalysatorentwicklung von großem Nutzen sein.

Resistive Halbleiter-Gassensoren, die hinreichend selektiv auf aliphatische bzw. aromatische Kohlenwasserstoffe reagieren, sind für zahlreiche Bereiche der Umweltüberwachung (Tankstellen, Tanklager, Erdölgewinnung und -verarbeitung, chemische Industrie, Deponien usw.) interessant.

- Ähnliche Entwicklungen

In der Literatur der letzten Jahre zeichnen sich in ersten Ansätzen folgende drei Entwicklungen von selektivitätserhöhenden Deckschichten auf der gasempfindlichen Schicht von resistiven Halbleiter-Gassensoren ab:

- (1) Deckschichten zur Verringerung des Feuchteinflusses /6/.
- (2) Metalloxid-Deckschichten für eine hochselektive Geruchsstofferkennung /7/
- (3) Mikroporöse Deckschichten aus SiO_2 oder Al_2O_3 /8/

-Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

* Poster, 6. Workshop „Mikrotechniken und Mikrosensoren für Umwelt, Biologie, Medizin“, Okt. 94, Jena, Tagungshandbuch

„Plenz, S.-M., Klötzer, S., Säring, T., Kaufmann, Th.,
„Komplexer Meßplatz für vergleichende gassensorische und gasanalytische Untersuchungen“

* Poster, 7. Workshop „Mikrotechniken und Mikrosensoren für Umwelt, Biologie, Medizin, Okt. 95, Jena, Tagungshandbuch

Plenz, S.-M., Kaufmann, Th.,
„Optimierung von dotiertem SnO_2 als gassensitive Halbleiterschicht oder Filter mit Hilfe katalytischer Untersuchungen“

* In Vorbereitung ist ein Artikel über parallele katalytische und gassensorische Untersuchungen an halbleitenden Metalloxiden.

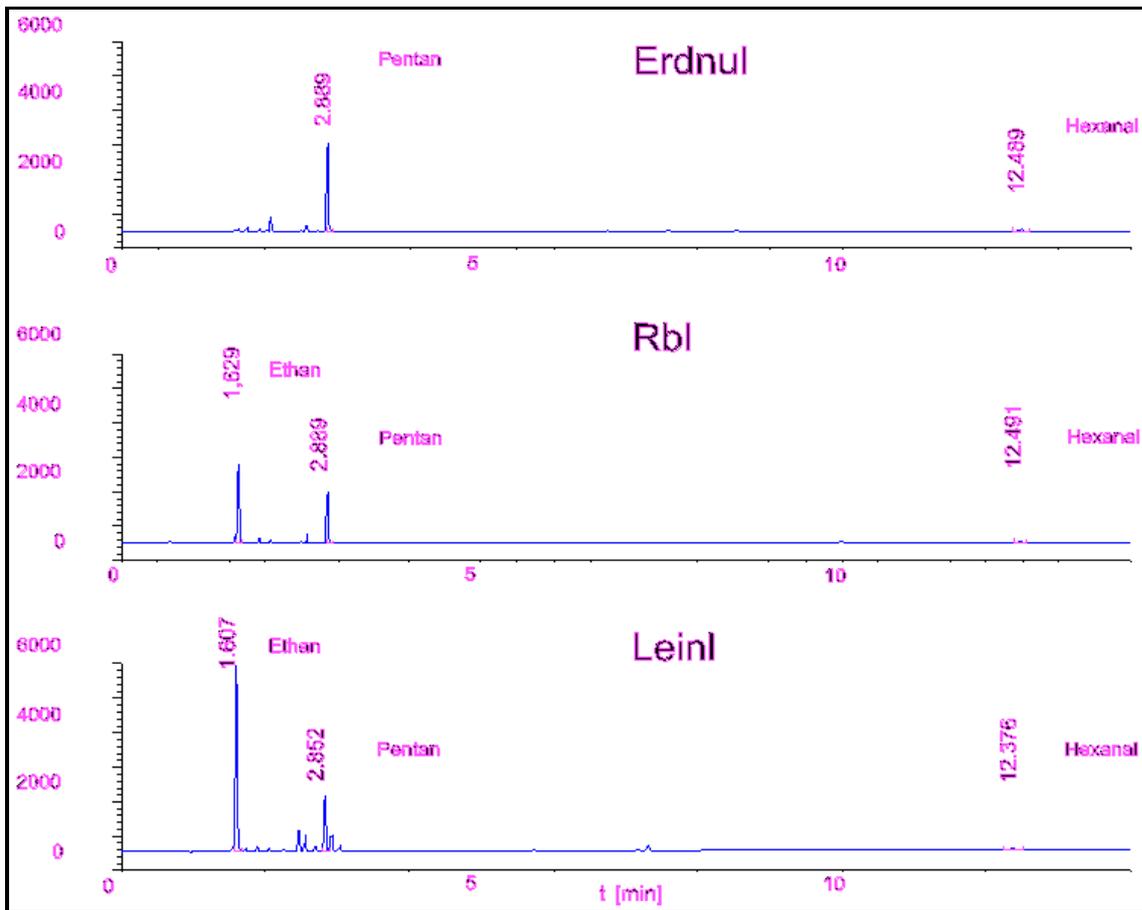
- Literatur

/1/ Takao, Y., Fukuda, K., Shimizu, Y., Egashira, M., Sensors and Actuators B, 10 (1993) 235-139; „Trimethylamine-sensing mechanism of TiO_2 -based sensors. 2. Effects of cataly-

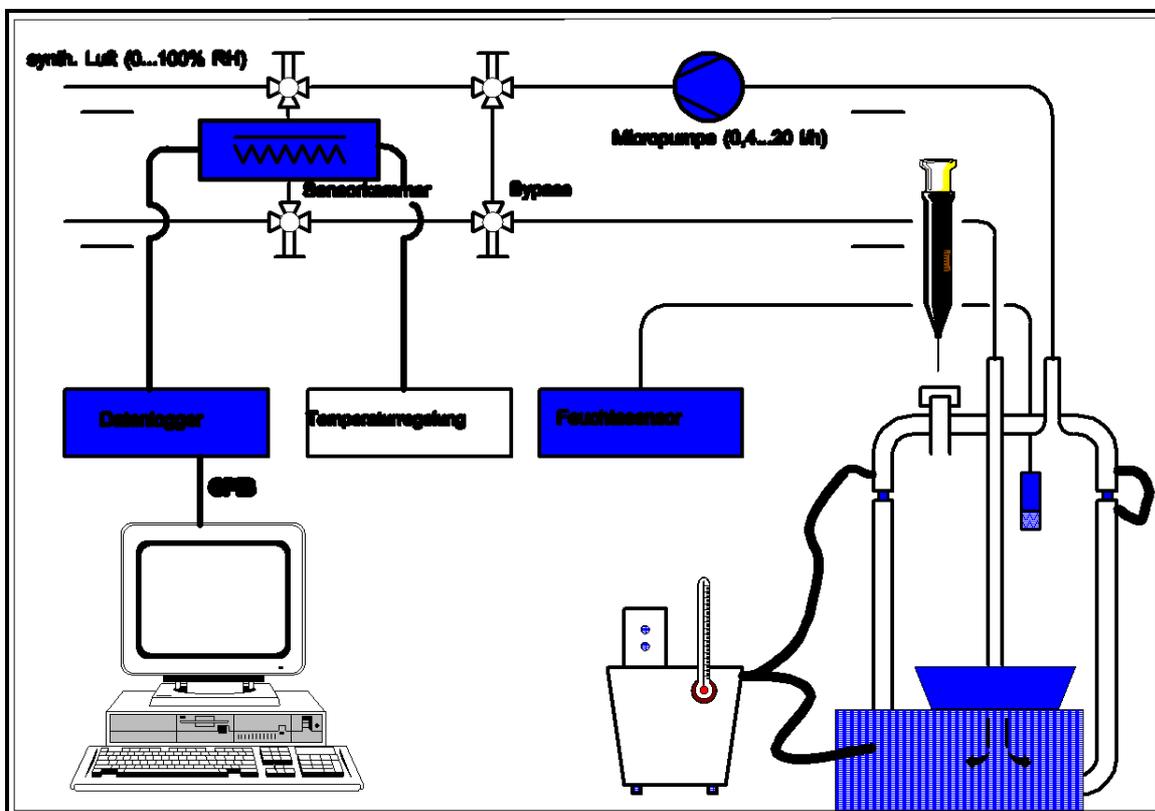
tic

activity of TiO₂-based specimens“

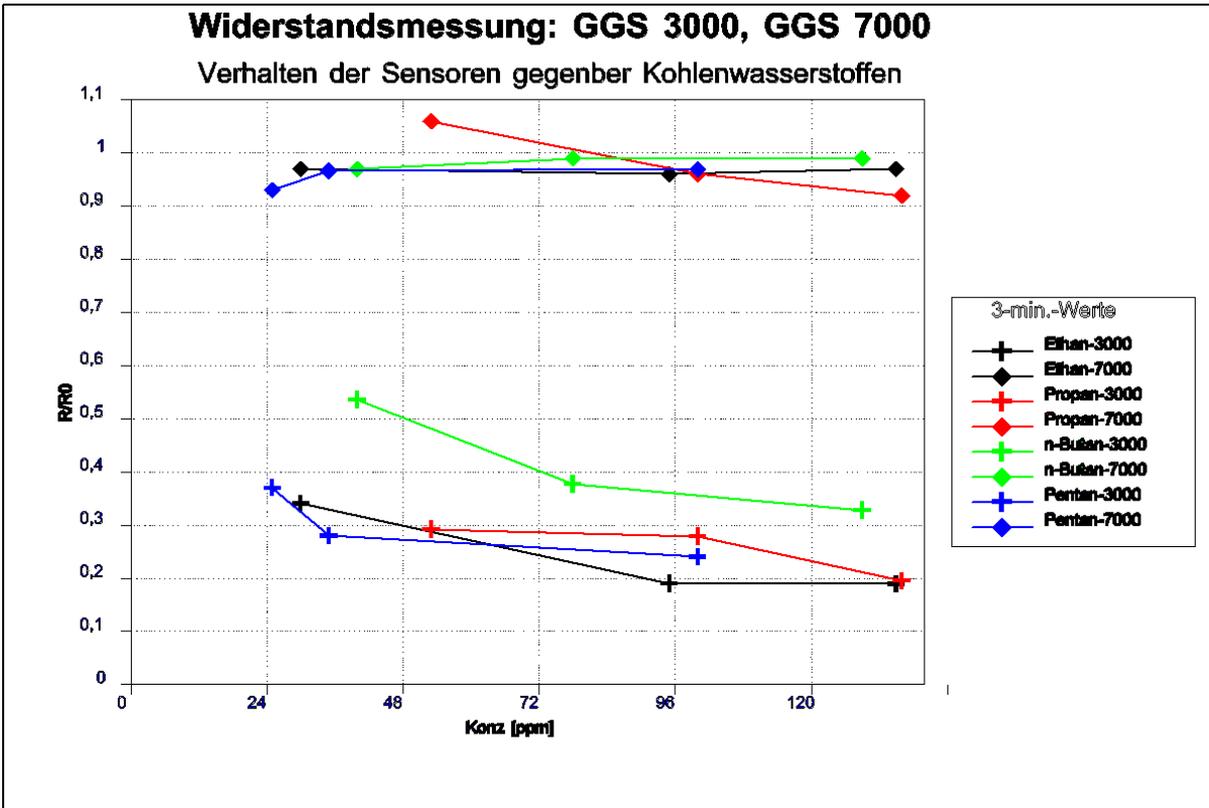
- /2/ Anno, Y., Maekawa, J., Tamaki, J., Asano, Y., Hayashi, N., Miura, N., Yamazoe, N.; Sensors Mater., 5 (1993) 135-142; „Development of semiconductor gas sensors for 2-methylpyryzine from consomme soup“
- /3/ Anno, Y., Maekawa, T., Tamaki, J., Asano, Y., Hayashi, K., Miura, N., Yamazoe, N.; Sensors and Actuators B, 24-25 (1995) 623-627; „Zinc-oxide-based semiconductor sensors for detecting acetone and capronaldehyd for consomme soup“
- /4/ Funazaki, N., Hemmi, A., Satoshi, I., Asano, Y., Yano, Y., Miura, N., Yamazoe, N.; Sensors and Actuators B, 24-25 (1995) 797-800; „Applikation of semiconductor gas sensors to quality control of meat freshness in food industry“
- /5/ Knight, J., Savage, B.-M., Honoybourne, C.L., Emmanoupolos, G., Gomez, J.P.; „Fresh fruit product life tracking; Computer Integrated Manufacturing“, Proc. of the Eight CIM-Europe Annual Conference, Birmingham 27-29 May 1992, Springer-Verlag Berlin
- /6/ Vlachos, D.S., Skafidas, P.D., Avaritsiotis, J.N.; Sensors and Actuators B, 24-25 (1995) 491-494; „The effect of humidity on tin-oxide thick-film gas sensors in the presence of reducing and combustibile gases“
- /7/ Suzuki, K., Takada, T.; Sensors and Actuators B, 24-25 (1995) 773-776; „Highly sensitive odour sensors using various SnO₂ thick films“
- /8/ Althainz; P., Dahlke, A., Goschnick, J., Ache, H.-J.; Thin Solid Films, 241 (1994) 344-347 „, Low temperature deposition of glass membranes for gas sensors“



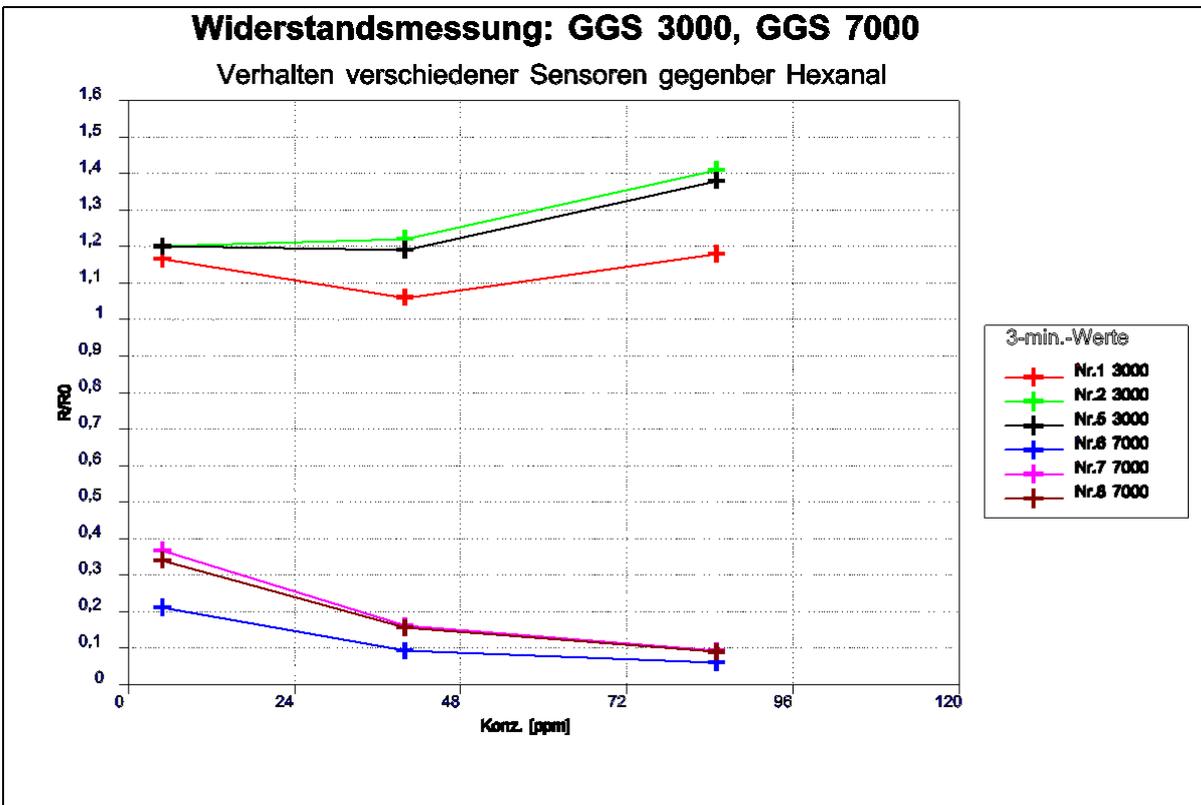
Figur 1: Chromatogramme von ausgewählten Pflanzenölen



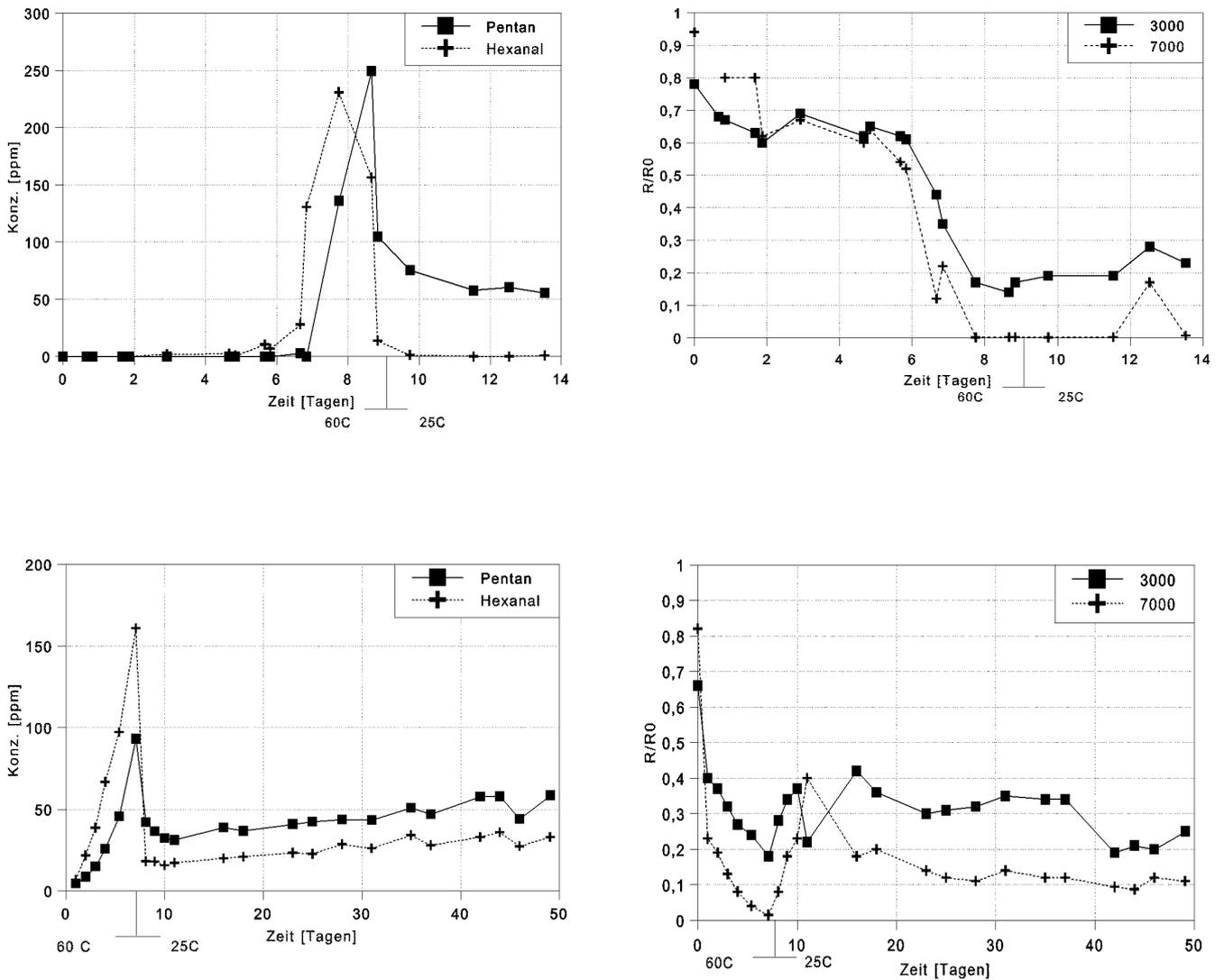
Figur 2: Meßplatz für die Untersuchungen der oxidativen Alterung mittels GC-MS und Gassensoren



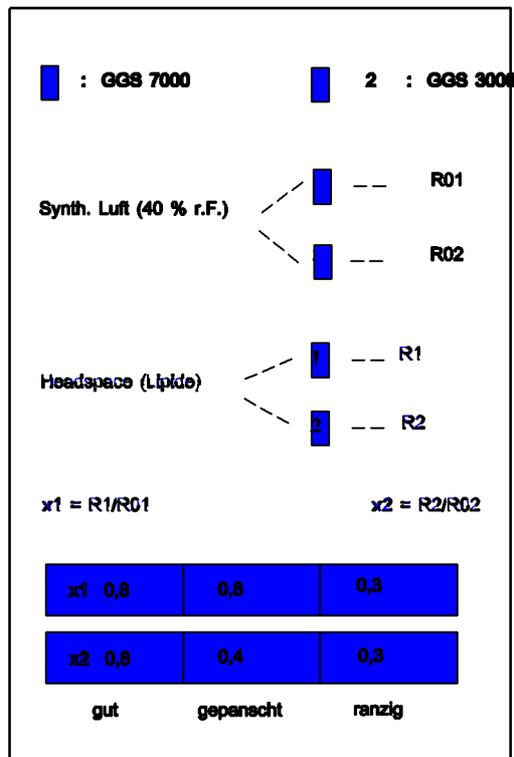
Figur 3: Verhalten der Gassensoren vom Typ GGS 3000 und GGs7000 gegenüber C1 bis C5 Aliphaten



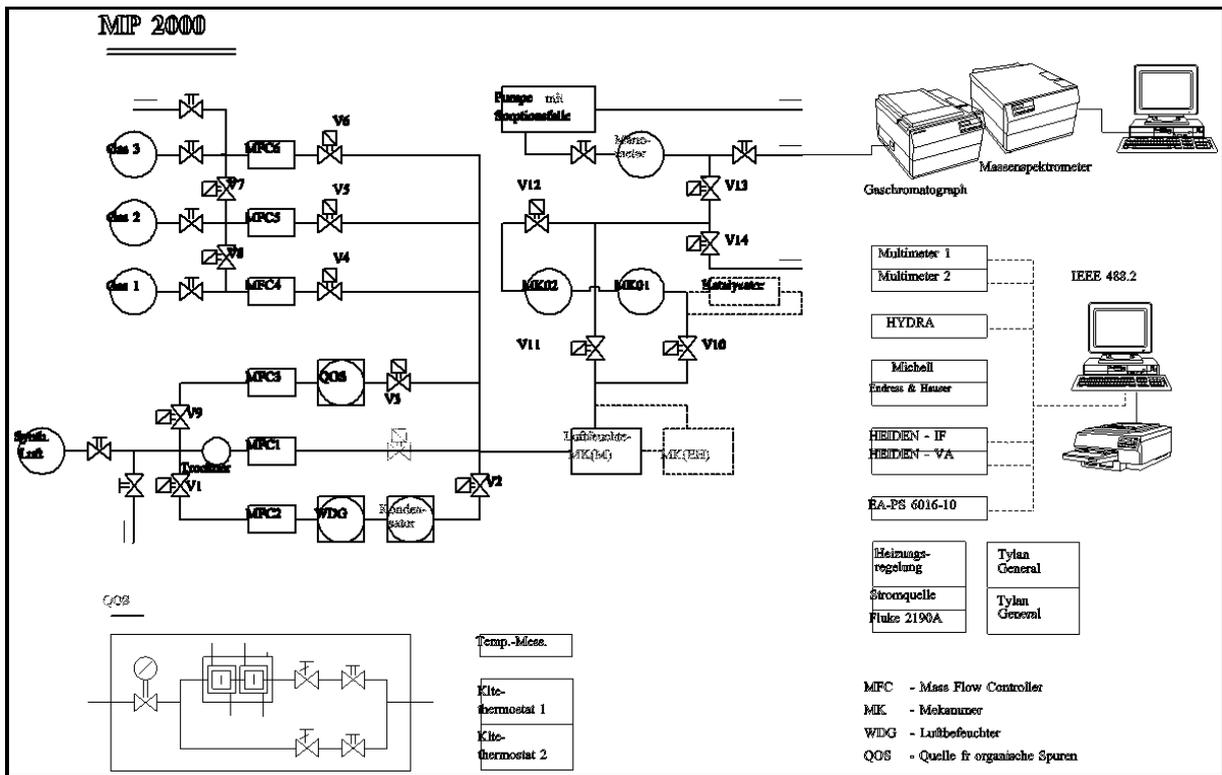
Figur 4: Verhalten der Gassensoren vom Typ GGS 3000 und GGs7000 gegenüber Hexanal



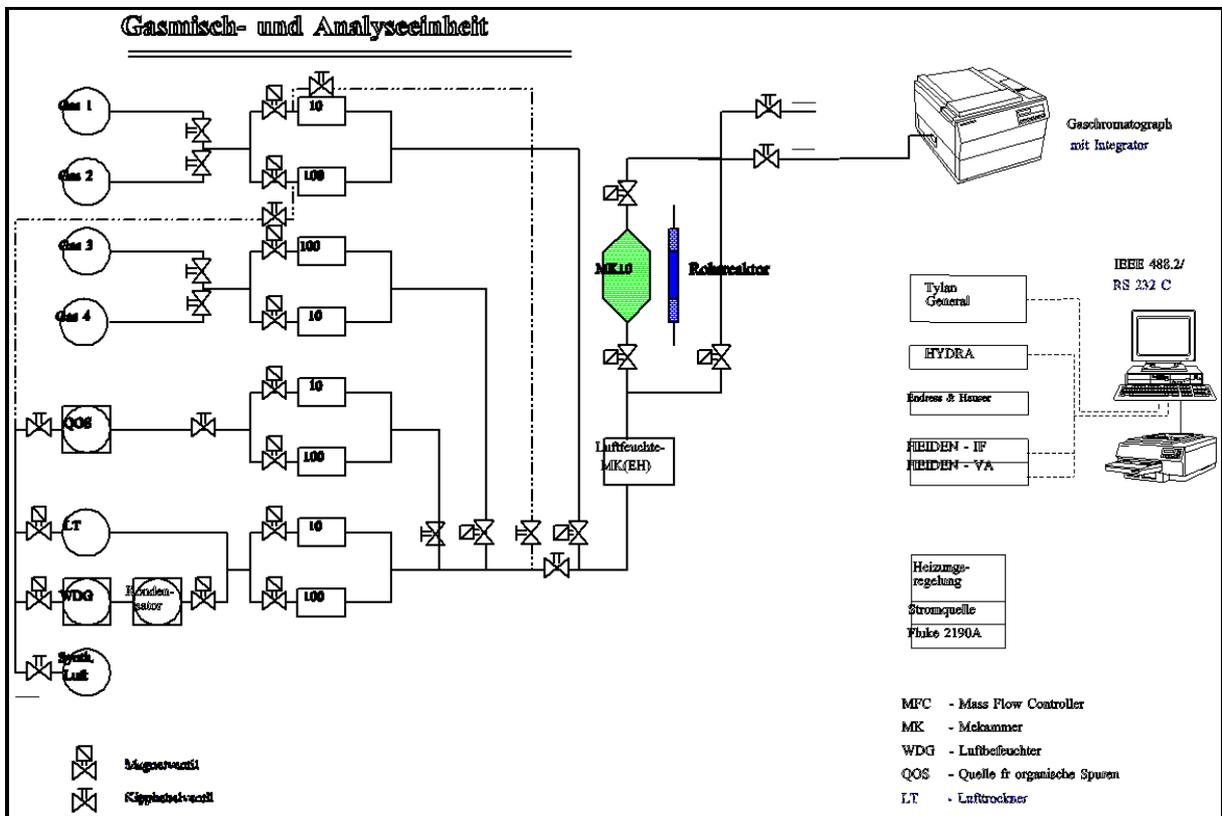
Figur 5: Konzentrationen der emittierten Leitsubstanzen (Pentan und Hexanal) für Erdnußöl (a) und Erdnüsse (c) in Abhängigkeit von der Zeit sowie die daraus resultierenden Sensorsignale (b und d) der Gassensoren GGS 3000 bzw. GGS 7000. Die oxidative Alterung wurde generell zunächst bei 60 °C bis zu dem Zeitpunkt vorgenommen, bei dem ein starker Anstieg der Konzentration der Leitsubstanzen zu beobachten war. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei die Konzentrationen auf deutlich niedrigere Werte entsprechend dem Verteilungsgleichgewicht bei Raumtemperatur sinken und konstant bleiben.



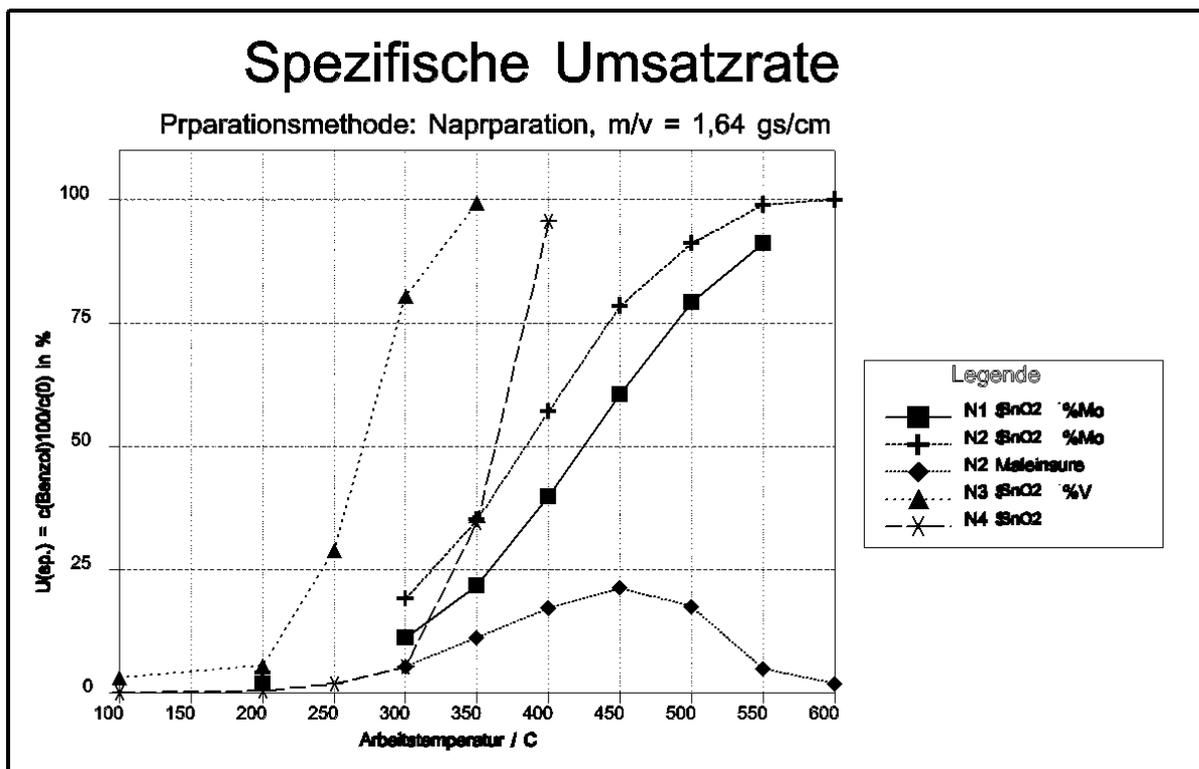
Figur 6: Qualitätskontrolle von Pflanzenölen mit den Gassensoren vom Typ GGS 3000 und GGs7000



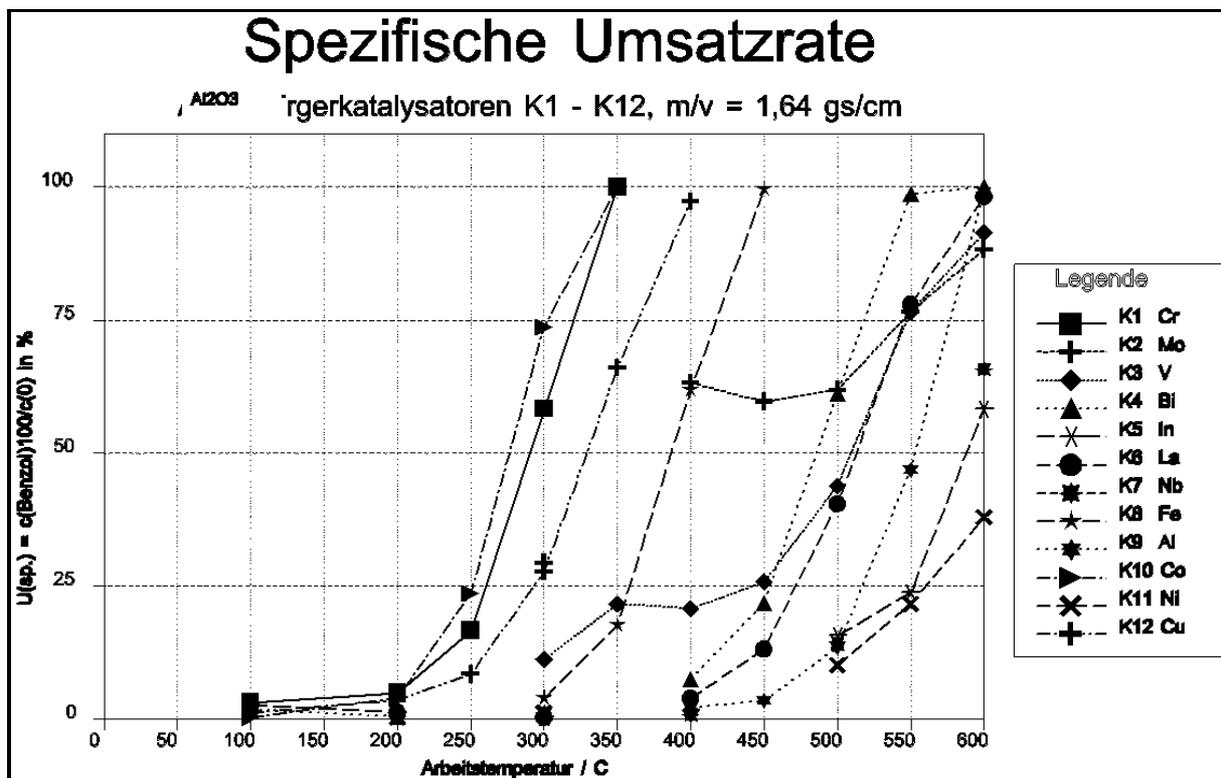
Figur 7: Meßplatz 1 für katalytische und gassensorische Untersuchungen



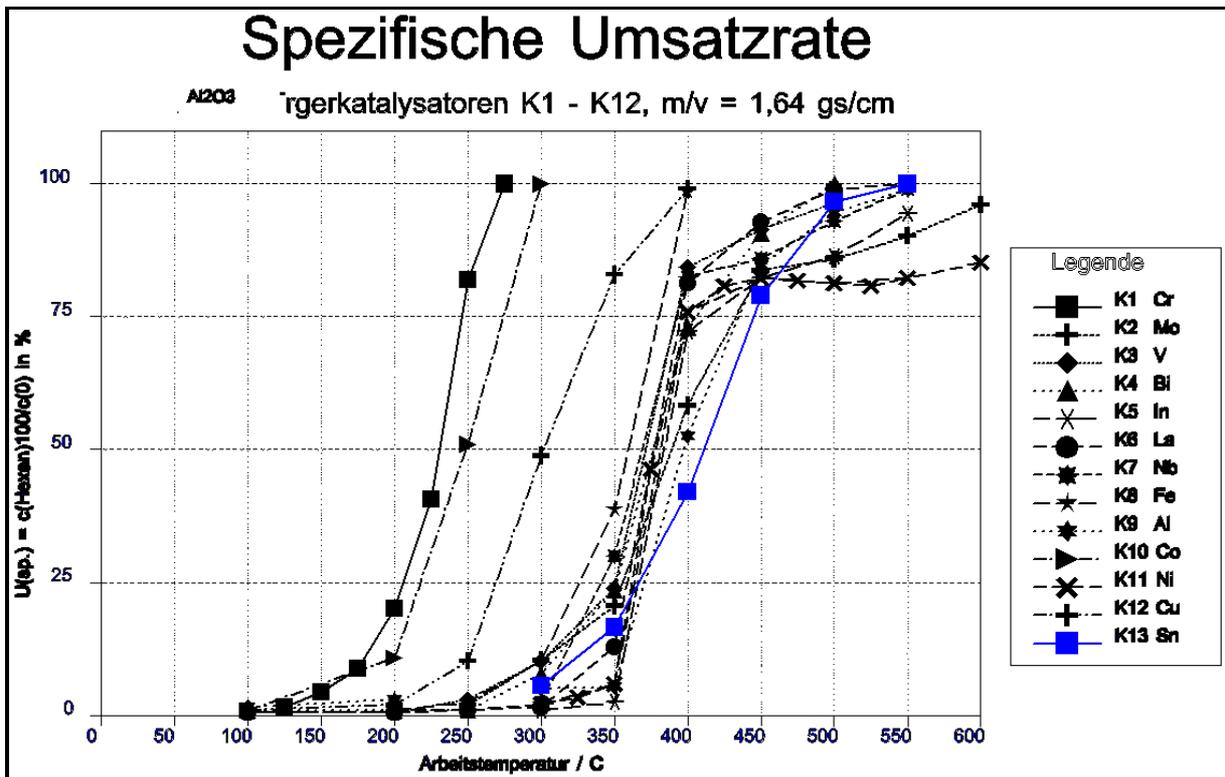
Figur 8: Meßplatz 2 für katalytische und gassensorische Untersuchungen



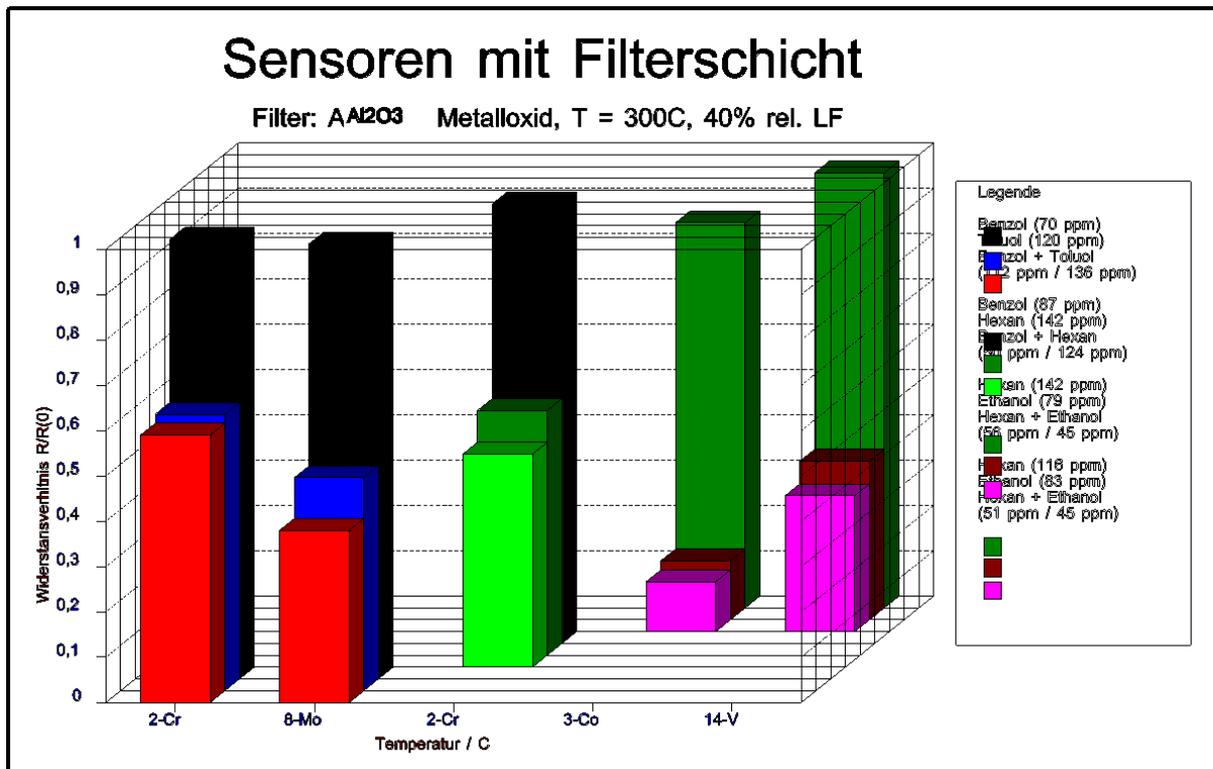
Figur 9: Spezifische Umsatzrate der katalytischen Benzoloxidation an verschiedenen SnO₂-Pulvern



Figur 10: Spezifische Umsatzrate der Benzoloxidation an Al₂O₃-Trägerkatalysatoren



Figur 11: Spezifische Umsatzrate der Hexanoxidation an Al₂O₃ - Trägerkatalysatoren



Figur 12: Signale (R/R₀) von SnO₂ - Sensoren mit katalytischen Filterschichten