

Quantifizierung von homologen Alkoholgemischen in der Gasphase durch einen polymerbasierten Oberflächenplasmonensensor

S. Busche, F. Dieterle, M. Kasper, G. Gauglitz

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 8, 72076 Tübingen
 stefan.busche@ipc.uni-tuebingen.de http://barolo.ipc.uni-tuebingen.de

Einleitung

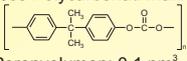
- Ein quartäres Gemisch der homologen Alkohole Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol wird mit nur einem Sensor vermessen.
- Als sensitive Schicht wird das mikroporöse Polymer Makrolon (Makrolon M2400, Bayer AG, Deutschland) verwendet.
- Durch den Molekularsiebeffekt des mikroporösen Polymers beobachtet man eine größenselektive Wechselwirkungskinetik.
- Als Transduktionsprinzip wird die Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) verwendet.
- Durch zeitaufgelöste Messungen und Auswertung mit neuronalen Netzen werden die quartären Gemische quantifiziert.

Messprinzip: Oberflächenplasmonenresonanz

- Verwendung eines selbstgebauten SPR-Aufbaus nach Kretschmann.
- Weißlicht wird unter einem konstanten Winkel eingestrahlt und das reflektierte Licht mit einem Diodenzellenspektrometer detektiert.
- Die Resonanzwellenlänge hängt vom Brechungsindex der sensitiven Schicht und dem Einstrahlwinkel ab.
- Der Brechungsindex der sensitiven Schicht ändert sich durch Analyt-sorption in die sensitive Schicht.
- Änderungen des Brechungsindex der sensitiven Schicht werden durch eine Verschiebung der Resonanzwellenlänge detektiert.

Sensitive Schicht

- Mikroporöses Polycarbonat: Makrolon
- mittleres Porenvolumen: 0.1 nm^3
- Schichtdicke: 60 nm

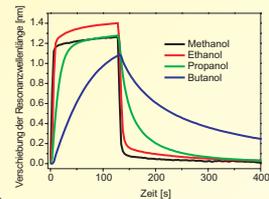
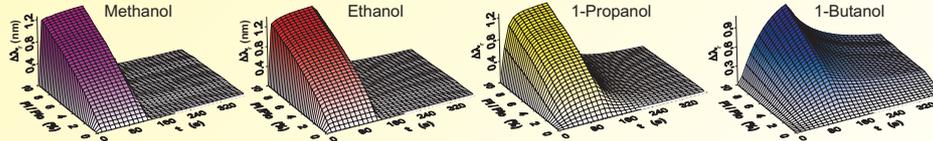


Analyten

- Als Modellsystem wurden die niederen homologen Alkohole verwendet.

Analyt	Methanol	Ethanol	1-Propanol	1-Butanol
$V [\text{nm}^3]$	0.068	0.097	0.125	0.152

Ansprechverhalten der sensitive Schicht



- Das Ansprechverhalten auf die vier Analyte ist deutlich unterschiedlich.
- Die sensitive Schicht zeigt für kleine Analyte eine sehr kurze Ansprechzeit, während sie für größere Analyte deutlich länger ist.
- Diese Unterschiede in der Wechselwirkungskinetik werden für eine quantitative Bestimmung quartärer Gemische ausgenutzt.

Gemischplan

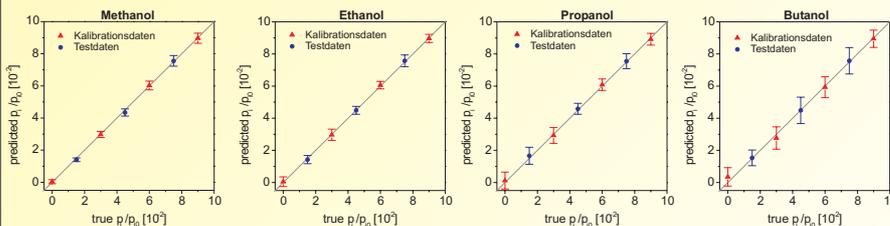
- Es wurden zwei ineinandergeschaltete vollfaktorielle Gemischpläne vermessen, wobei die Konzentrationen zwischen 0 und 9 Volumenprozent variiert wurden.
- $4^4 = 256$ Konzentrationen zur Kalibrierung
- $3^4 = 81$ Konzentrationen als Testdatensatz

Datenauswertung

- Datenauswertung mit neuronalen Netzen (ANN)
- Für jeden Analyten wurde ein eigenes neuronales Netz erstellt.
- Es wurden zu 156 Zeitpunkten Spektren aufgenommen, durch Variablenselektion wurden nur 32 Zeitpunkte zur Auswertung verwendet.
- Wachsende neuronale Netze wurden zur Variablenselektion verwendet.

Ergebnisse

- True-Predicted-Plots der vier Alkohole



- Root-Mean-Square Error [%] der einzelnen Analyten

	Kalibrationsdaten	Testdaten
Methanol	5.3	5.8
Ethanol	6.4	6.5
1-Propanol	10.0	10.2
1-Butanol	14.4	16.1

- Methanol und Ethanol können in den Gemischen am genauesten quantifiziert werden.

- Die Fehler für Kalibrations- und Testdaten sind ähnlich groß.

- Bei Verwendung von 32 Zeitpunkten ergibt sich die beste Generalisierung der neuronalen Netze.

Zusammenfassung

- Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die vier homologen Alkohole mit nur einem Sensor durch Auswertung der Sorptionskinetik quantitativ nebeneinander nachzuweisen.
- Die Reversibilität der Wechselwirkungskinetik ist dabei hoch genug, dass Messungen zeitnah hintereinander erfolgen können.
- Durch Optimierung der neuronalen Netze kann eine Fehlerminimierung erreicht werden.

EBERHARD KARLS

UNIVERSITÄT
TÜBINGEN

