

**Auswerteverfahren
für
Gassensorarrays**

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2004

vorgelegt von

Jan Mitrovics

- Für Frauke, Svenja und Walther -

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 2004

Dekan: Prof. Dr. Stefan Laufer

1. Berichterstatter: PD Dr. Udo Weimar

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Gauglitz

Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung und Motivation	1
2. Grundlagen	4
2.1. Transducer für chemische Gassensoren	4
2.1.1. Elektrochemische Sensoren	5
2.1.2. Metalloxidsensoren (MO _x -Sensoren)	7
2.1.3. Schwingquarzsensoren (QMB-Sensoren)	12
2.1.4. Kalorimetrische Sensoren	15
2.2. Datenauswertung bei Sensorarrays	16
2.2.1. Kalibration	16
2.2.2. Sensitivität, Selektivität und Stabilität in der Mustererkennung	17
2.2.3. Der Ablauf der Datenauswertung	19
2.2.4. Anwendungsarten von chemischen Sensorarrays	20
2.2.5. Datenvorverarbeitung und Merkmalsextraktion	21
2.2.6. Linearisierungsverfahren	23
2.2.7. Dynamische Parameter und Parametermodulation	23
2.2.8. Kombinierte Modelle	24
2.3. Multivariate Datenanalyse und Mustererkennung	24
2.3.1. Statistik und Mustererkennung	26
2.3.2. Hauptkomponentenanalyse, PCA	29
2.3.3. Lineare Diskriminanzanalyse, LDA	34
2.3.4. Methode der <i>K</i> -Nächsten Nachbarn (<i>K</i> -Nearest Neighbours), KNN	37
2.3.5. Zuordnung nach Mahalanobisdistanzen	37
2.3.6. Multilineare Regression	38
2.3.7. Hauptkomponentenregression, PCR	39
2.3.8. „Partial Least Squares“, PLS-Regression	40
2.3.9. Künstliche neuronale Netze (Back Propagation Network- BPN)	40
2.3.10. Validierung	44

3. Experimentelles	47
3.1. Probenahmesysteme	47
3.1.1. Gasmischanlage	47
3.1.2. Headspacesampler	48
3.2. Sensorarrays	51
3.2.1. MOSES II	51
3.2.2. VOCmeter	61
3.2.3. VOCcheck	63
3.3. Das Programm Argus	65
3.3.1. Objektstruktur von Argus	66
3.3.2. Programmablauf	69
3.3.3. Auswertungen in Argus	70
3.3.4. Erweiterungen des Scoreplots in Argus	76
4. Ergebnisse und Diskussion	78
4.1. Fehlerbetrachtung bei chemischen Sensorsystemen	78
4.1.1. Idealisiertes Sensormodell	78
4.1.2. Auswirkungen von Messfehlern auf die Auswertung	79
4.1.3. Die wichtigsten Fehlerquellen	80
4.1.4. Reproduzierbarkeit	88
4.1.5. Konstruktion robuster Verfahren	89
4.1.6. Simulation und Verrauschen von Referenz- oder Testdaten	90
4.2. Verfahren zu Driftkompensation und Reproduzierbarkeit	91
4.2.1. Kalibrationsfaktor zur Driftkompensation	92
4.2.2. Kalibrationsfaktor zur Gerät zu Gerät Kalibrierung	98
4.2.3. Berücksichtigung von Nichtlinearitäten	102
4.2.4. Berücksichtigung des Selektivitätsmusters	102
4.2.5. Trendberechnung	106
4.2.6. Verfahren, die spezielle Sensoreigenschaften berücksichtigen	108
4.3. Verfahren zur Reduzierung von Querempfindlichkeiten	112
4.3.1. Elimination nach Vorhersage	113
4.3.2. Projektion auf den Residualraum	118
4.3.3. Verwendung der LDA	121
4.3.4. Verwendung simulierter Daten	122
4.3.5. Normierung zur Entfernung von Querempfindlichkeiten	125

5. Zusammenfassung und Ausblick	129
5.1. Zusammenfassung	129
5.2. Ausblick	130
6. Anhang	132
6.1. Beschreibung des Beispieldatensatzes	132
7. Literaturverzeichnis	133
Abkürzungsverzeichnis	140
Liste der Publikationen	141
Liste der akademischen Lehrer	145
Danksagung	146
Lebenslauf	148

1. Einleitung und Motivation

Die Anwendung von (bio-) chemischen Sensoren in der Gas- und Geruchsanalytik ist der Gegenstand vieler wissenschaftlicher Untersuchungen. Insbesondere unter dem Schlagwort ‚elektronische Nase‘ ist in den letzten 10 bis 15 Jahren ein neuer Typ von auf Sensoren basierenden Messinstrumenten entstanden und von verschiedenen Firmen kommerziell umgesetzt worden /Nos04, Gar99/. Diese Messinstrumente sind dadurch charakterisiert, dass sie eine Anzahl von (bio-) chemischen Gassensoren zu einem Array zusammenfassen, dessen Reaktionsverhalten auf die Analytexposition durch Methoden der Mustererkennung ausgewertet werden /Gar94a/. Verschiedene derartige Systeme sind im Rahmen dieser Dissertation entstanden und werden im experimentellen Teil vorgestellt.

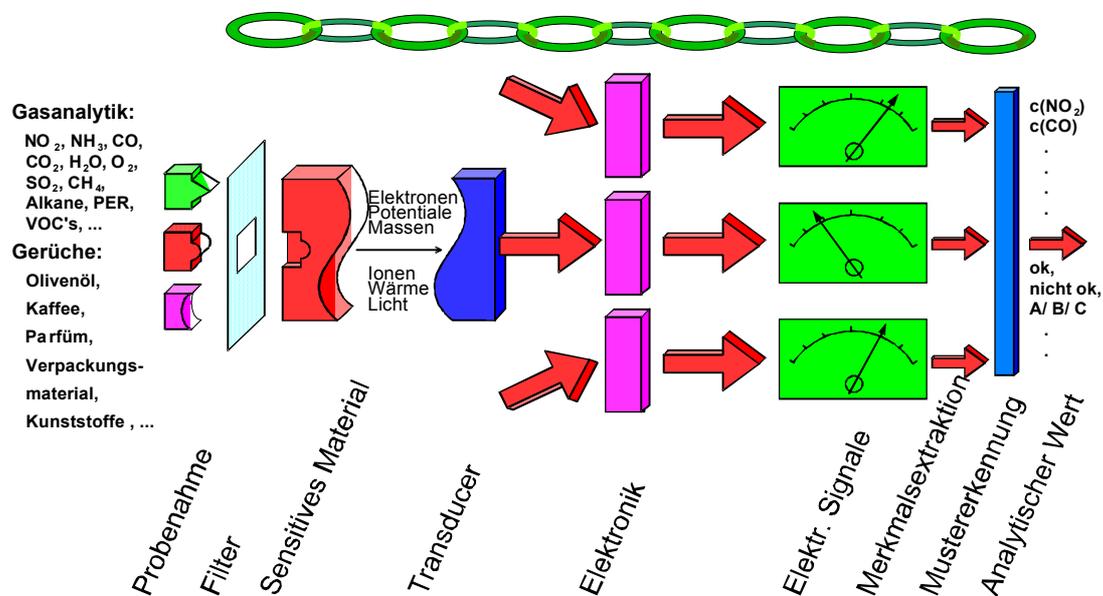


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Messmethodik mit einem chemischen Sensorsystems zur Gas- und Geruchsanalytik. Von links nach rechts sind die Bestandteile des Verfahrens zunächst eine Probenahmeverfahren mit anschließender Konditionierung z.B. durch Filter. Das resultierende Gasgemisch wird dann von mehreren Sensoren bestehend aus sensitivem Material und Transducer in ein elektronisches Signal gewandelt. Aus diesen elektrischen Signalen werden anschließend aussagefähige Merkmale extrahiert und das Endergebnis über eine Mustererkennung berechnet /Goe98/.

Gegenüber den etablierten Methoden der instrumentellen Analytik, wie z.B. der Gaschromatographie, werden als Vorteile der Sensorarrays sowohl günstigere Kosten der eigentlichen Messgeräte, als auch einfachere Bedienung und schnellere Ergebnisse genannt. Im Unterschied zu den etablierten Verfahren, welche in der Regel eine Fülle von Einzelinformationen bei einer Messung liefern, ist das Ergebnis einer Messung mit einem Sensorarray ein komplexes Signalmuster. Erst durch den Vergleich mit Referenzmustern in einer Mustererkennung wird den Signalmustern ein

analytischer Aussagegehalt zugeordnet. Welche Art von analytischer Information man von einem Sensorsystem erhält, wird dementsprechend durch die Art des in der Mustererkennung berücksichtigten Vorwissens und dessen Verwendung bestimmt.

Obwohl eine Vielzahl von Firmen sich an diesem Konzept versucht haben, ist eine breite Akzeptanz dieser Geräteklasse und damit ein kommerzieller Erfolg bisher ausgeblieben. Zu groß ist die Diskrepanz zwischen den Erwartungen, die das attraktive Konzept und der Begriff „elektronische Nase“ wecken, und der tatsächlichen Leistungsfähigkeit der existierenden Geräte in der täglichen Praxis. Insbesondere die Vorstellung eines leicht anwendbaren, objektiven Verfahrens zur Geruchsmessung kann bisher nicht erfüllt werden.

Die Signalmuster, die von chemischen Sensorarrays geliefert werden, sind keinesfalls mit denen einer biologischen Nase gleichzusetzen /Sch95/. Der Ansatz durch moderne Mustererkennungsverfahren Korrelationen zwischen den Messwerten der Sensorarrays und humansensorischer Begutachtung herzustellen funktioniert zwar im Prinzip /Ulm99, Fra01/, bedeutet aber gleichzeitig auch einen großen experimentellen Aufwand. Elektronische Nasen können von sich aus keine aussagefähigen Ergebnisse liefern, sondern benötigen für jede Anwendung eine in der Regel sehr aufwendige Kalibration anhand von Referenzdaten, d.h. vollständig charakterisierten Proben. Durch die mangelnde Reproduzierbarkeit vieler chemischer Sensoren, ist diese Kalibration oft nur über einen kurzen Zeitraum gültig und lässt sich nur schwer auf ein zweites System übertragen. Deshalb nehmen Methoden zur Driftkompensation und Verbesserung der Reproduzierbarkeit einen großen Raum innerhalb der vorliegenden Arbeit ein, wobei ein besonderes Augenmerk auf leichte Anwendbarkeit und die Vermeidung umfangreicher Rekalibrationsmessungen gelegt wurde.

Einen weiteren Schwerpunkt in dieser Arbeit nehmen Fehlerbetrachtungen und Methoden zur Verbesserung der Robustheit ein. Die Grundidee, unspezifische Sensoren zu einem Array zusammenzufassen und mittels mathematischer Verfahren auszuwerten, führt zwangsläufig zu einem großen Risiko von Querempfindlichkeiten, d.h. Einflüssen, die die Messwerte der Sensoren verändern, jedoch nicht die gewünschte Information beinhalten. Viele chemische Sensoren zeigen z.B. eine große Abhängigkeit von Luftfeuchte und Temperatur. Im Rahmen dieser Arbeit werden deshalb verschiedene Verfahren zur Reduktion derartiger Querempfindlichkeiten vorgestellt.

Bei der Entwicklung und Anwendung derartiger Verfahren ist ein grundlegendes Verständnis über die Zusammenhänge und Funktionsweisen der einzelnen Bestandteile des Analyseverfahrens notwendig. Nur so kann ein effizientes System aufgebaut werden, welches auch im praktischen Einsatz verlässliche Ergebnisse liefert. Die Kombination aus chemischen Sensoren, Probennahmesystemen, Mustererkennungsverfahren und nicht zuletzt die Komplexität der unter-

suchten Proben erfordern in der Regel gut ausgebildete Spezialisten, um ein derartiges Sensorsystem erfolgreich für eine Messaufgabe einzurichten. Allerdings fehlen bisher Modelle über die Funktionsweise derartiger Systeme, die sich auch in der Praxis anwenden lassen. In der Anwendung wird deshalb das Messsystem, bestehend aus Sensorarray und Mustererkennungsverfahren, zumeist als Blackbox betrachtet. Die Validierung in einer Anwendung erfolgt dann in der Regel durch bekannte Testproben, für die die Abweichungen des Messverfahrens zu den bekannten Sollwerten ermittelt werden. Diese Betrachtungsweise verschließt allerdings den Blick vor den internen Zusammenhängen und verhindert selbst einfache Optimierungen.

In dieser Arbeit werden deshalb einfache Modelle für die Sensoren und verschiedene Einflüsse aufgestellt, die eine genauere Betrachtungsweise der Zusammenhänge ermöglichen und so Ansätze für Optimierungen offen legen. Es werden dabei bewusst einfache Modelle gewählt, da sich der Aufwand für detaillierte, komplexe Modelle und die zur Aufstellung und empirischen Bestimmung der Parameter notwendigen Messungen in der Praxis nur selten rechtfertigen lässt. Diese Modelle und die abgeleiteten Optimierungen werden dann anhand von realen Messwerten überprüft.

2. Grundlagen

2.1. Transducer für chemische Gassensoren

(Bio-) chemische Sensoren können auf einer großen Zahl unterschiedlicher Funktionsprinzipien basieren. Für die Funktionsbeschreibung eines chemischen Sensors wird dieser meist in die Komponenten sensitive Schicht und Transducer aufgeteilt.

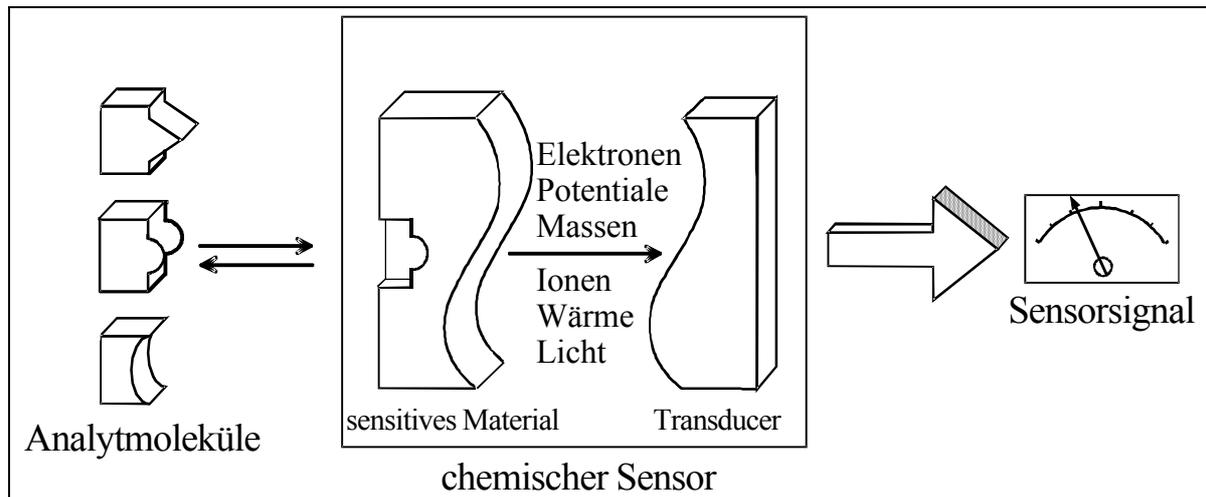


Abbildung 2: Funktionsprinzip eines chemischen Sensors /Goe91b/.

Der sensitiven Schicht kommt dabei die Aufgabe zu, die Wechselwirkung mit den Analytmolekülen einzugehen. Der Transducer setzt dann die an der sensitiven Schicht entstehende physikalische Änderung in ein elektrisch erfassbares Messsignal um. Die hohe Attraktivität der (bio-) chemischen Sensorik in der Forschung und Entwicklung hat zu einer enormen Vielzahl unterschiedlicher Materialien für chemisch sensitive Schichten geführt (siehe Tabelle 1).

Materialklasse	Beispiel
Metalle	Pt, Pd, Ni, Ag, Au, Sb, Rh, ...
Halbleiter	Si, GaAs, InP, ...
Ionische Verbindungen	Elektronenleiter (SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , IrO_x , ...)
	Gemischte Leiter (SrTiO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, Ga_2O_3 , ... allg.: Perowskite)
Molekülkristalle	Ionenleiter (ZrO_2 , LaF_3 , CeO_2 , CaF_2 , Na_2CO_3 , β -Alumina, Nasion, ...)
	Phthalocyanine (PbPc , LuPc_2 , LiPc , $(\text{PcAlF})_n$, $(\text{PcGaF})_n$, ...)
Langmuir-Blodgett Filme	Phthalocyanine, Polydiacetylene, Cd-Arachidat
Käfig-Verbindungen	Zeolithe, Calixarene, Cyclodextrine, Kronenether, Cyclophane, ...
Polymere	Polyether, Polyurethane, Polysiloxane, Polypyrrole, Polythiophene, Polyfluorcarbone, Polyolefine, PTFE, Nafion, Cellulose, Polyacetate, ...
	<u>Synthetisch</u> : Phospholipide, Lipide, MKS- und HIV-Epitope, ...
Komponenten biomolekularer Funktionssysteme	<u>natürlich</u> : Glucose-Oxidase, Lactose-Permease, Bakteriencellulose, E. coli-Zellmembranen, allg.: Enzyme, Rezeptoren, Transportproteine, Membranen, Zellen, Sterole, ...

Tabelle 1: Materialien für chemisch sensitive Schichten /Goe91/.

Naturgemäß ist die Anzahl der Transduktionsprinzipien durch die Anzahl unterschiedlicher, beobachtbarer, physikalischer Parameter beschränkt und dementsprechend geringer (siehe. Tabelle 2).

Physikalische Eigenschaft	Transducer	Chemischer Sensor
Widerstand ΔR ,	2-, 3- und 4-	Metalloxidsensoren,
Impedanz ΔZ	Elektrodenanordnung, ...	Leitfähige Polymere, ...
Strom ΔI	2- und 3- Elektrodenanordnung, ...	Elektrochemische Zellen, ...
Kapazität ΔC	Interdigitalkondensatoren, ...	Feuchtesensoren, ...
Austrittsarbeit $\Delta \phi$	Kelvinproben, Feldeffektbauelemente, ...	GasFET, ...
Masse Δm	Dickenschwinger, Oberflächenwellenbauelemente...	Polymerbeschichtete Mikrowaagen, ...
Temperatur ΔT	Thermoelemente, ntc oder ptc Widerstände, ...	Kalorimetrische Sensoren, Pellistoren...
Optische Absorption $\Delta \epsilon$	Optische Wellenleiter, Glasfasern,	Absorptionssensor,
Optische Schichtdicke $\Delta(n \cdot d)$... Schichtstrukturen...	Interferenz-, oder Oberflächenplasmonensensor.

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften und zugehörige Transducer für chemische Sensoren.

In den folgenden Abschnitten soll kurz auf das Funktionsprinzip der verschiedenen, im Rahmen dieser Dissertation eingesetzten, Sensoren eingegangen werden. Dabei werden auch Auswerteschaltungen insofern besprochen, als dies Auswirkungen auf die Interpretation der Messergebnisse hat.

2.1.1. Elektrochemische Sensoren

Elektrochemische Gassensoren bestehen aus einem Elektrolyten und zwei oder drei (Arbeits-, Referenz und Zähl- bzw. Gegenelektrode) Elektroden. Über eine Membran steht der Elektrolyt mit dem Gasraum in Kontakt.

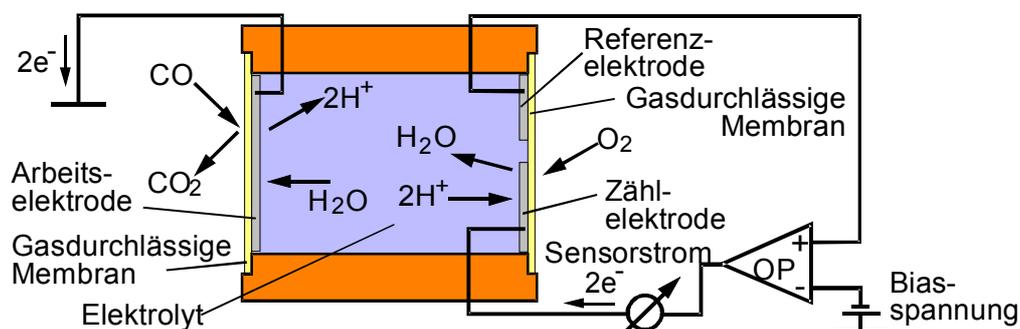


Abbildung 3: Funktionsweise der elektrochemischen Sensoren nach [Vai92].

An Arbeits- und Zählelektrode wird eine Spannung angelegt, die so groß ist, dass sich ein fest eingestelltes Referenzpotential zwischen Referenz und Arbeitselektrode ergibt. Ist ein elektrochemisch aktiver Stoff vorhanden, dessen Abscheidungspotential erreicht ist, so fließt ein Strom

durch Gegen- und Arbeitselektrode. Dieser Strom ist das Messsignal des elektrochemischen Sensors, der deshalb oft auch als amperometrischer Gassensor bezeichnet wird.

Bei Konstruktion und Einstellung des Referenzpotentials der elektrochemischen Sensoren wird versucht, einen möglichst linearen Zusammenhang von Gaskonzentration und Sensorstrom zu erreichen, indem man den Sensor diffusionskontrolliert betreibt, und Zeitabhängigkeiten des Stroms aufgrund wachsender Nernstscher Diffusionsschichten (z.B. durch poröse Oberfläche der Arbeitselektrode, Begrenzung der Diffusionsschicht durch eine Membran) verringert.

Für den Sensorstrom I gilt dann/Ham81/:

$$I = \frac{nFADc_i}{d} \quad (1)$$

Dabei ist n = Zahl der stöchiometrischen Ladungen, F = Coulomb-Konstante, A = Oberfläche der Arbeitselektrode, D = Diffusionskoeffizient, c_i = Konzentration des Analyten und d = Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht.

Durch die Wahl verschiedener Elektrolyten, Elektrodenmaterialien, Betriebspotentiale und vorgeschalteter Filter können elektrochemische Sensoren an verschiedene Analytmoleküle angepasst werden. Ein Vorteil elektrochemischer Sensoren ist die sehr gute Reproduzierbarkeit, relativ gute Selektivität (z.B. kaum Querempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit) und geringe Leistungsaufnahme. Nachteile sind die relativ hohen Herstellungskosten und eine eingeschränkte Lebensdauer. Kommerziell sind elektrochemische Sensoren für eine Vielzahl unterschiedlicher Analyte, z.B. CO, NO, NO₂, H₂S, H₂, O₃, etc., erhältlich /Cit04, Sen03, TSI/.

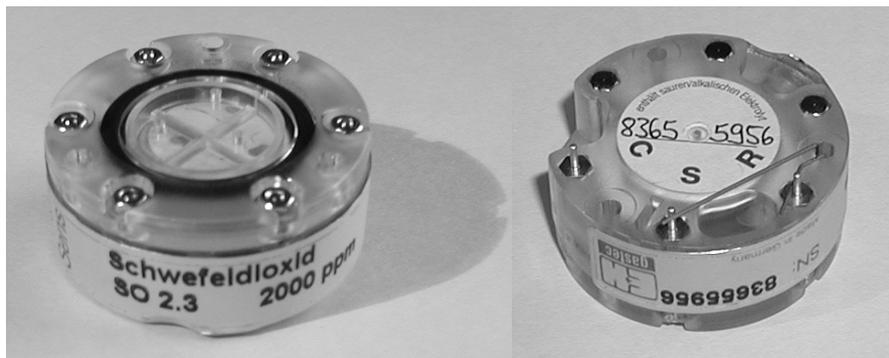


Abbildung 4: Elektrochemischer Sensor mit 3 Elektroden der Firma E+H Gastec.

2.1.1.1. Auswerteschaltung und Auswertung

Amperometrische, elektrochemische Zellen mit 3 Elektroden werden, wie in Abbildung 3 bereits angedeutet, oft in einer Potentiostatenschaltung betrieben. Als Messsignal ergibt sich der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode durch den Elektrolyten. Damit ist das Messsignal auch direkt proportional zu der Analytkonzentration in der Gasphase. Da bei Abwesenheit von Analyten kein Strom fließen sollte, ist die Grundlinie des Sensors die Nulllinie.

2.1.1.2. Temperatureinfluss

Unterschiedliche Betriebstemperaturen verändern die Empfindlichkeit des Sensors. In der Regel werden elektrochemische Sensoren bei höheren Temperaturen empfindlicher, da die Reaktionen und der Transport (Diffusion) innerhalb der Zelle dann schneller stattfinden. Die Ausprägung dieses Effektes ist von den Geometrien und gewählten Materialien abhängig. Gängige Größenordnungen dieses Effektes liegen z.B. bei einem Faktor von 2 bei einer Temperaturänderung von -20°C auf $+40^{\circ}\text{C}$ für einen elektrochemischen CO Sensor. Zudem kann die Grundlinie bei verschiedenen Temperaturen schwanken und so einen zusätzlichen Offsetfehler der Grundlinie verursachen /Cit99/.

2.1.2. **Metalloxidsensoren (MOx-Sensoren)**

Bei diesen Gassensoren kommt es bei Gasexposition zu Leitfähigkeitsänderungen in einem halbleitenden Material. Als Metalloxid wird oft SnO_2 eingesetzt. Bei SnO_2 - Gassensoren beruht die Detektion reduzierender Gase wie CO , H_2 , CH_4 etc. auf heterogen katalysierten Oxidationen dieser Gase mit verschiedenen Sauerstoff- (z.B. O^{2-} , $\text{O}^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) oder sauerstoffhaltigen (z.B. OH^{\cdot}) Spezies, die an der Oberfläche des SnO_2 chemisorbiert vorliegen. Die Analytmoleküle reagieren mit den chemisorbierten Teilchen, wobei es zu Konzentrationsveränderungen, sowohl der Analytmoleküle, als auch der chemisorbierten Teilchen und zu einem Transfer von Elektronen mit dem Leitungsband des n-Typ Halbleiters SnO_2 kommt /Sch87/. Reduzierende Gase wirken als Elektronendonatoren und führen dadurch zu einer Erniedrigung des Widerstandes. Oxidierende Gase (z.B. NO_2) wirken entsprechend als Elektronenakzeptoren und führen zu einer Erhöhung. Da an der Reaktion adsorbierte Spezies beteiligt sind, ergeben sich Querempfindlichkeiten zum Sauerstoffpartialdruck und der Luftfeuchtigkeit /Kap97/.

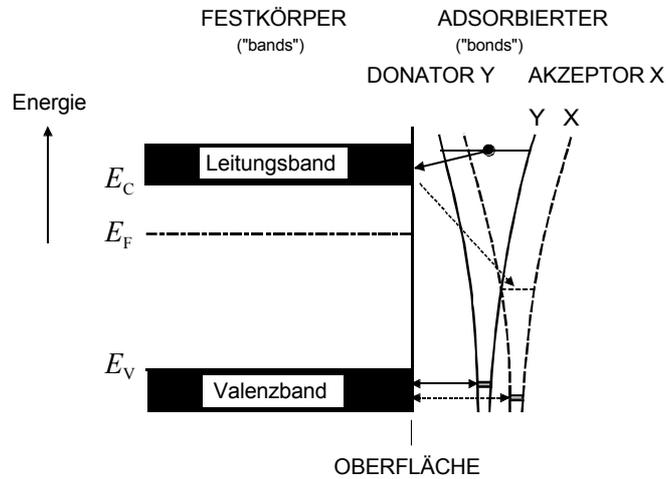


Abbildung 5: Einfluß von Elektronendonatoren bzw. -akzeptoren auf ein halbleitendes Material ohne Berücksichtigung der Effekte der Bandverbiegung. Bei Anwesenheit eines Elektronendonators (reduzierende Gase) werden Elektronen in das Leitungsband des Festkörpers übertragen. Dies führt zu einer Leitfähigkeitserhöhung bzw. Widerstandserniedrigung. Elektronenakzeptoren (oxidierende Gase) entnehmen Elektronen aus dem Leitungsband. Dadurch wird die Leitfähigkeit erniedrigt, respektive der Widerstands erhöht.

Für die Erklärung der aus diesen Reaktionen folgenden Änderungen gibt es verschiedene Modelle, die die Beiträge von Oberflächen-, Volumen-, Kontakt-, und Korngrenzeneffekten berücksichtigen Wei01.

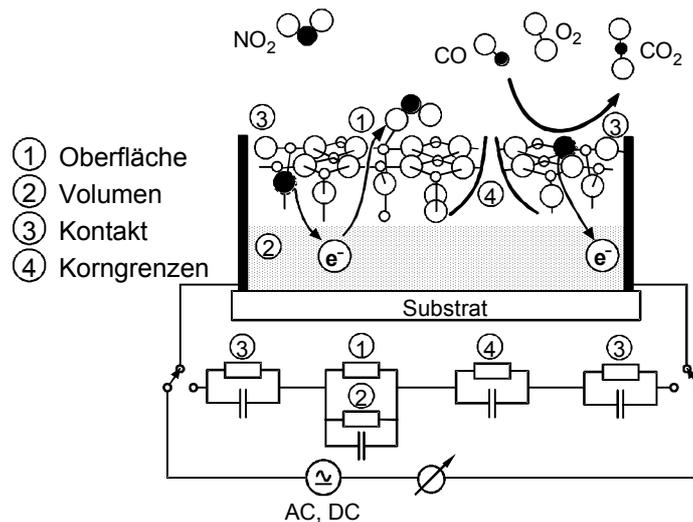


Abbildung 6: 2-Punktmessung von Metalloxidsensoren, Aufbau und Ersatzschaltkreis. /Sch98/

Im Herstellungsprozess können Metalloxidsensoren durch bestimmte Dotierungen und Herstellungsverfahren (verwendetes Material, Dickschicht/Dünnschicht, Sinterung, Tempern, Elektrodenanordnung,...) auf den Anwendungsfall zusätzlich optimiert werden. Auf Grund der hohen

Empfindlichkeit, der industriellen Verfügbarkeit und des guten Langzeitverhaltens haben Metalloxidsensoren auf der Basis von SnO_2 breite Anwendung gefunden.

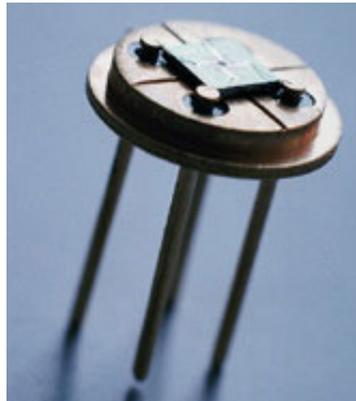


Abbildung 7: Mikrostrukturierter Metalloxidsensor der Firma AppliedSensor.

2.1.2.1. Auswerteschaltungen und Auswertung

Im praktischen Einsatz werden Metalloxidsensoren gewöhnlich in einer Zwei-Elektroden Anordnung betrieben. Bei dieser Anordnung weisen die Metalloxidsensoren teilweise nicht ohmsches Verhalten auf [Wei93]. Durch Wechselstrommessungen lassen sich im Prinzip die im Ersatzschaltbild (siehe Abbildung 6) verdeutlichten Beiträge von Oberfläche, Volumen, Kontakt und Korngrenzen gezielt berücksichtigen. Da dies jedoch in der Regel zu hohem Aufwand in der notwendigen Ansteuerungselektronik führt, werden komplexe Wechselstrommessungen an Metalloxidhalbleitern nur im Rahmen von phänomenologischen Untersuchungen durchgeführt. In der Praxis werden Messungen mit Wechselstrom aus anderen Gründen, wie z.B. Kostenoptimierung und Vermeidung von Migrationseffekten, durchgeführt (siehe Kapitel 2.1.2.1.4).

Die Zwei-Elektroden Messanordnung liefert bei Gleichstrommessungen den Gesamtwiderstand ohne Separation von Oberflächen-, Volumen-, Kontakt- und Korngrenzenanteil. Der Gesamtwiderstand ist nicht direkt proportional zu der zu messenden Gaskonzentration und kann sich um mehrere Größenordnungen ändern. Durch verschiedene Auswerteschaltungen wird der Widerstand des Sensors in ein einfach zu digitalisierendes Ausgangssignal gewandelt. Kriterien für die Auswahl der geeigneten Schaltung können unter anderem sein, eine Linearisierung des Ausgangssignals zu erreichen, den Wertebereich eines Analog-Digital-Wandlers auszunutzen, oder die Auflösung der Digitalisierung so zu wählen, dass sowohl sehr kleine Änderungen des Grundwiderstandes mit hoher Auflösung, als auch große Änderungen mit geringerer Auflösung erfasst werden können.

2.1.2.1.1. Lastwiderstand

Die Grundsaltung für MOx Sensoren, die sich in fast jedem Datenblatt findet, entspricht einem Spannungsteiler.

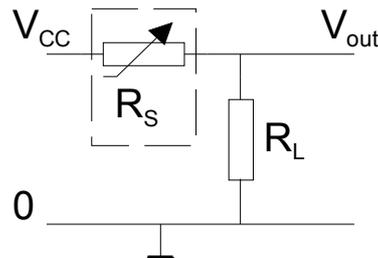


Abbildung 8: Auswerteschaltung für MOx-Sensoren mit Lastwiderstand.

Der Lastwiderstand R_L wird in der Regel individuell an den eingesetzten Sensor angepasst. Damit ergibt sich als Ausgangsspannung:

$$V_{out} = V_{CC} \frac{R_L}{R_L + R_S} \quad (2)$$

Ein Vorteil dieser sehr einfache Schaltung ist, dass V_{out} immer zwischen V_{CC} und 0 bleibt. Ein Nachteil ist, dass die Empfindlichkeit sich sehr stark abhängig von R_L und R_S ändert.

2.1.2.1.2. Konstant-Spannung

Bei dieser Schaltung wird ein festes Potential an den Sensor angelegt.

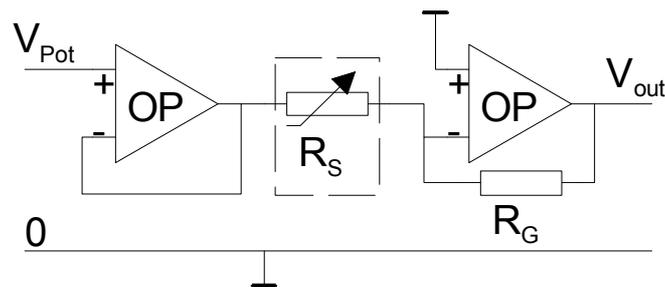


Abbildung 9: Auswerteschaltung für MOx-Sensoren mit konstantem Potential.

Die Ausgangsspannung ist damit proportional zu dem Strom durch den Sensor und der Leitfähigkeit G_S des Sensors:

$$V_{out} = -V_{pot} \frac{R_G}{R_S} = c * G_S \quad (3)$$

Für niedrige Werte des Sensorwiderstandes würde die Spannung V_{out} nach obiger Gleichung sehr hohe Werte annehmen, dies wird jedoch durch die Versorgungsspannung begrenzt. Dadurch kann es in der Praxis vorkommen, dass Messergebnisse nicht mehr korrekt erfasst werden.

Ein Vorteil der Schaltung ist, dass die Potentialdifferenz über den Sensor konstant ist und durch Wahl einer niedrigen Potentialdifferenz Migrationseffekte im Sensor minimiert werden können. Diese Schaltung wird oft mit Sensoren eingesetzt, die reduzierende Gase messen. Reduzierende Gase erhöhen in der Regel die Leitfähigkeit des Sensors. Wird V_{Pot} über einen DA-Wandler vorgegeben, lässt sich die Empfindlichkeit und somit der Wertebereich der Schaltung einfach einstellen. Dabei ändert sich allerdings auch die Potentialdifferenz am Sensor.

2.1.2.1.3. Konstant-Strom

Bei dieser Schaltung ist im Vergleich zu Abbildung 8 lediglich R_S und R_G vertauscht. Dadurch fließt nun ein konstanter Strom durch den Sensor:

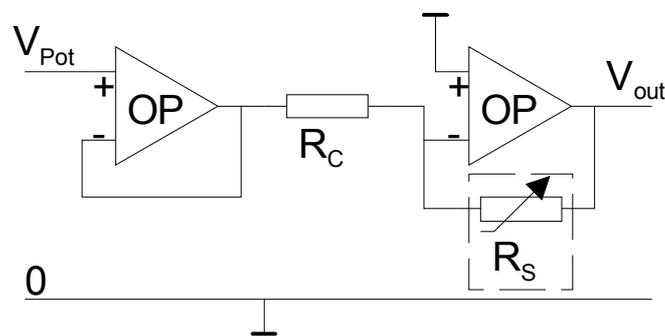


Abbildung 10: Auswerteschaltung für MOx-Sensoren bei konstantem Strom.

Die Ausgangsspannung ist dann proportional zu dem Widerstand des Sensors:

$$V_{\text{out}} = -V_{\text{pot}} \frac{R_S}{R_G} = c * R_S \quad (4)$$

Die Versorgungsspannung begrenzt in dieser Schaltung den erfassbaren Wertebereich von R_S nach oben. Auch hier lässt sich durch Verwendung eines DA-Wandlers für V_{Pot} der Wertebereich einstellen.

2.1.2.1.4. Weitere Verfahren

Um Migrationseffekte zu vermeiden, können anstelle von Gleichstrommessungen auch Wechselstrommessungen durchgeführt werden. Bei phänomenologischen Untersuchungen wird dann der frequenzabhängige, komplexe Wechselstromwiderstand bestimmt. /Sch87, Wei93/ Für den praktischen Einsatz ist die dazu notwendige Messelektronik viel zu komplex und teuer, so dass die Sensoren lediglich als frequenzbestimmendes Bauteil in eine Oszillatorschaltung eingesetzt werden. Dadurch kann, an Stelle einer AD-Wandlung über einen kostenintensiven AD-Wandler, eine einfach auf Mikrocontrollern zu realisierende Frequenzmessung eingesetzt werden. Zudem kann so auch der Nachteil eines beschränkten Wertebereiches, wie er bei den Konstant-Strom und –Spannungs-Messungen auftritt, besser vermieden werden, da sich Frequenzzählverfahren

leichter als AD-Wandler an verschiedene Wertebereiche anpassen lassen und einen größeren Dynamikbereich aufweisen.

2.1.2.2. Temperatureinfluss

Die partielle Empfindlichkeit für das Testgas und die Ansprechzeit von Metalloxidsensoren sind abhängig von der Betriebstemperatur. Durch Wahl der entsprechenden Temperatur kann der Sensor daher für ein bestimmtes Gas optimiert werden. Oft ist dabei aber ein Kompromiß zwischen Sensitivität, Selektivität und Ansprechzeit zu suchen. Metalloxidsensoren auf der Basis von SnO_2 werden normalerweise bei Temperaturen zwischen 200°C und 400°C betrieben. Die erforderliche Heizung verursacht einen relativ hohen Stromverbrauch dieses Typs von Sensoren.

Durch Modulation der Betriebstemperatur des Sensors lassen sich zudem weitere Verbesserungen erreichen. Zum einen lässt sich so die Leistungsaufnahme des Sensors verringern, welche besonders bei batteriebetriebenen Messgeräten eine kritische Größe ist. Zum anderen können durch Temperaturmodulation Sensitivitäten und Selektivitäten verbessert werden und sogar verschiedene Analytmoleküle mit nur einem Sensor erfasst werden /Hei97, Kun99/.

2.1.3. **Schwingquarzsensoren (QMB-Sensoren)**

Schwingquarzsensoren nutzen als Messprinzip die Massenänderung auf einer beschichteten Oberfläche aus, die durch Ad- und Absorption von Molekülen aus der Gasphase auf und in der sensitiven Beschichtung stattfindet.

Sie bestehen aus einer dünnen Scheibe piezoelektrischen kristallinen Materials, die beidseitig mit Elektroden versehen ist. Auf diese Grundstruktur wird beidseitig die sensitive Beschichtung aufgebracht.

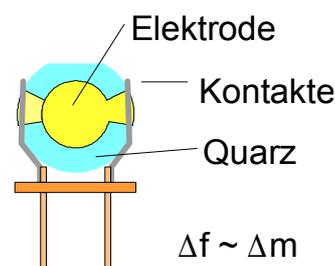


Abbildung 11: Aufbau von Schwingquarzsensoren.

Durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung wird der Schwingquarz in Schwingungen versetzt. Da mit steigender Grundfrequenz f_0 die Empfindlichkeit für Massenänderung Δm steigt, werden für die Gasanalyse meist Schwingquarze mit einer hohen Grundfrequenz ($\geq 10\text{MHz}$) verwendet. Dies sind in der Regel Schwingquarze mit AT-Schnitt, bei denen nur Di-

ckenschwingungen angeregt werden und die sich durch geringe Temperatur- aber hohe Massenempfindlichkeit auszeichnen /Nie91/.

Ändert sich die Masse auf dem Sensor, so kommt es zu einer Frequenzänderung Δf /Sau59/]:

$$\Delta f_m = -\Delta m \frac{2f_0^2}{c_Q \Gamma_Q A} \quad (5)$$

mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit c_Q , der Dichte des Quarzes Γ_Q und der Fläche des Quarzplättchens A .

Die massenbezogene Frequenzänderung des Schwingquarzes ist also proportional zu Änderung der Massenbelegung des Schwingquarzes.

Neben der massenbezogenen Frequenzänderung kommen noch eine ganze Reihe weiterer Effekte für eine Frequenzänderung in Betracht. Diese Effekte werden unter anderem ausgelöst durch Änderungen der Temperatur, und des Umgebungsdrucks, sowie der Dielektrizitätszahl, der Leitfähigkeit und der Steifigkeit (Modulus) der Beschichtung /Noe94/.

Für den praktischen Einsatz von Schwingquarzsensoren spielen unter diesen Effekten insbesondere die Temperatur und Druck, sowie die Steifigkeit der Beschichtung eine große Rolle. Moduländerungen in der chemisch sensitiven Schicht können z.B. durch thermische Expansion, Polymerrelaxation, Filmresonanz und Gasadsorption auftreten. /Hie96/

Durch geeignete Wahl des Quarzmaterials und der Beschichtung, sowie Kontrolle der Betriebsbedingungen (z.B. Temperaturregelung) wird in der Regel versucht den Einfluss dieser zusätzlichen Effekte zu minimieren, um einen linearen Zusammenhang zwischen Frequenzänderung und Massenänderung durch Gasexposition zu erhalten. Bei konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten zwischen Konzentration der Analytmoleküle in der Gasphase und in der chemisch sensitiven Schicht ist die Frequenzänderung dann proportional zur Konzentration der Analytmoleküle in der Gasphase.

Da in erster Linie die Masseänderung der chemischen Beschichtung durch Sorption der Analytmoleküle detektiert wird, kommen eine große Vielzahl an unterschiedlichen Materialien in Betracht. Besonders langkettige Kohlenwasserstoffe, sowie unterschiedlich modifizierte organische und anorganische Polymere, wie sie auch als stationäre Phasen in der Gaschromatographie eingesetzt werden, haben sich hierbei in der Praxis bewährt.

Die Wechselwirkungsmechanismen zwischen Analytmolekülen und Polymeren als sensitiver Schicht lassen sich durch London-Kräfte, polare Wechselwirkungen, Polarisierbarkeit, und Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen erklären /Nie91/.



Abbildung 12: QMB Sensor der Firma AppliedSensor.

2.1.3.1. Auswerteschaltungen und Auswertung

Schwingquarzsensoren werden in der Praxis immer in Oszillatorschaltungen eingesetzt. Die verschiedenen Oszillatorschaltungen unterscheiden sich dabei mehr durch praktische Aspekte (z.B. Anschwingverhalten, Grenzen der Beladbarkeit des Quarzes, Leistungsaufnahme, Eigenerwärmung des Quarzes), als hinsichtlich der Interpretation des Messsignals. Als Ausgangssignal des Oszillators ergibt sich bei allen Schaltungsvarianten direkt die Schwingfrequenz des Quarzes. Diese Frequenz kann nun direkt mit einem Frequenzzähler gemessen werden. Allerdings müssen an diesen Frequenzzähler hohe Anforderungen gestellt werden, da die Änderung der Frequenz bei Gasexposition nur im Bereich von wenigen Hertz bis Kilohertz liegt, die Grundfrequenz des Schwingquarzes jedoch bei mehreren Megahertz. Um die Anforderungen an das Zählverfahren zu lockern, wird diese Frequenz jedoch meistens mit einer Referenzfrequenz in der Größe der Grundfrequenz des unbeladenen Schwingquarzes gemischt. Die gefilterte Mischfrequenz ist die Differenz zwischen Referenzfrequenz und der Frequenz des Messquarzes und liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 150 Kilohertz.

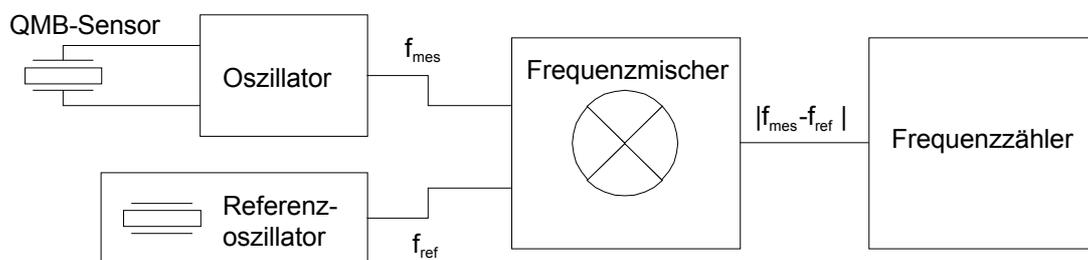


Abbildung 13: Blockschaltbild der Messelektronik für Schwingquarzsensoren.

2.1.3.2. Temperatureinfluss

Durch geeigneten Schnitt des Quarzsubstrats (z.B. AT-Schnitt /Pes79/) kann man zwar eine relativ gute Frequenzstabilität des unbeschichteten Quarzes erreichen. Nach der Beschichtung mit der sensitiven Schicht führt die Temperaturabhängigkeit des Modulus der Beschichtung aber

oft zu großen Frequenzänderungen bei sich ändernder Temperatur /Bod96, Bod97/. Deshalb werden diese Sensoren in der Regel bei möglichst konstanter Temperatur betrieben.

Auch die Empfindlichkeit der QMB-Sensoren weist eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Wird bei den in dieser Arbeit verwendeten polymerbeschichteten QMB-Sensoren die Temperatur um 10° Kelvin erhöht, so wird die Empfindlichkeit knapp halbiert (siehe Abbildung 85). Dieser Faktor ist dabei für die meisten verwendeten Polymere und Analyte sehr ähnlich und ist auf die Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten zurückzuführen /Hie96/.

2.1.4. Kalorimetrische Sensoren

Kalorimetrische Sensoren detektieren Temperaturänderungen. Bei Reaktionen zwischen den zu detektierenden Analyten und dem sensitiven Material des Sensors ändert sich die Temperatur des Sensors infolge der gemäß der Enthalpieänderung erzeugten Wärmeleistung.

Zwei grundsätzlich unterschiedliche Arten kalorimetrischer Sensoren müssen unterschieden werden:

Bei Pellistoren wird der Analyt durch Katalyse kontinuierlich umgesetzt. In der Regel findet eine Verbrennung statt, wobei als Katalysator ein Platinkontakt dient, der gleichzeitig als Temperatursensor fungiert.

Universeller und auch spezifischer sind kalorimetrische Sensoren, bei denen eine reversible Reaktion mit bzw. in einer chemisch aktiven Schicht (Rezeptor) stattfindet, die unmittelbar an den Wärmeleistungsdetektor angekoppelt ist. In diesem Fall tritt eine Temperaturänderung nur bei sich ändernden Analytkonzentrationen auf /Ler97/. Damit ausreichend große Wärmeleistungsimpulse entstehen können, wird der Konzentrationsverlauf oft durch Wechsel zwischen dem zu analysierenden Gasgemisch und einem Inertgas rechteckförmig moduliert. Durch die nachfolgende Signalanalyse wird dann aus der am Wärmeleistungstransducer ausgegebenen Spannungsimpulsfolge die Konzentrationsinformation gewonnen.

Die dynamischen Meßbedingungen eines kalorimetrischen Sensors stellen somit spezifische Anforderungen an die Funktionalität des Meßsystems /Ler98/:

- 1) Entsprechend der anzustrebenden Modulationsfrequenz werden Wärmeleistungsdetektoren mit einer geringen Dämpfung, in der Regel bis in den Bereich von 1 Hz, benötigt.
- 2) Die chemischen Rezeptorschichten sollen reversible Sensorreaktionen mit großer molarer Reaktionsenthalpie ermöglichen. Um eine vernünftige Meßdynamik zu erhalten, dürfen die Abklingzeiten der Sensorreaktionen ebenfalls wenige Sekunden nicht überschreiten.
- 3) Zur Steuerung einer definierten Rückreaktion wird zusätzlich eine Inertgaskomponente benötigt.

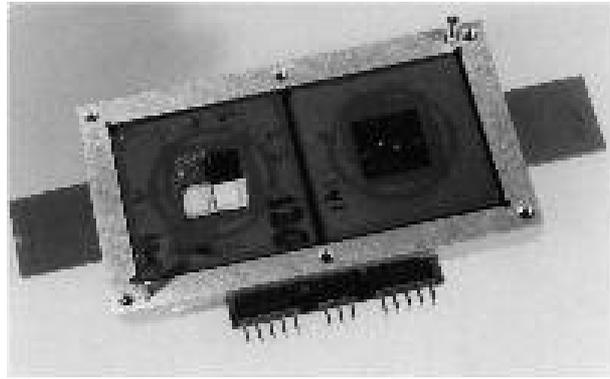


Abbildung 14: Sensorkammer des kalorimetrischen MOSES II Moduls (siehe Kapitel 3.2.1.1.6) mit 2 Sensorchips, auf denen sich jeweils 4 kalorimetrische Sensoren befinden.

2.1.4.1. Auswerteschaltungen und Auswertung

Kalorimetrische Sensoren wurden im Rahmen dieser Arbeit in einem speziellen MOSES-II Modul eingesetzt. Dieses Modul beinhaltet bereits einen digitalen Signalprozessor (DSP) und eine aufwendige Ventilsteuerung für den Messgas-/Inertgaswechsel. Die Auswertung der Spannungspeaks, die als Reaktion auf die Gaswechsel auftreten, wird durch den DSP innerhalb des Moduls vorgenommen (siehe auch Kapitel 3.2.1.1.6) /Ler96, Ler00/.

2.2. Datenauswertung bei Sensorarrays

Die Datenauswertung von Sensorarrays dient dem Zweck, aus den Sensorsignalen der chemischen Sensoren die gewünschte Information zu ermitteln (z.B. Konzentration des Analytgases, Zustand eines chemischen Prozesses, Gut/Schlecht-Einordnung einer untersuchten Probe).

2.2.1. Kalibration

Bevor ein Sensorarray für seinen Anwendungszweck eingesetzt wird, muß in der Regel eine Kalibrierung des Systems vorgenommen werden. Bei der Kalibrierung werden Referenzmessungen durchgeführt, bei denen das korrekte Analyseergebnis bekannt ist. Anhand dieser Referenzmessungen wird dann ein Modell für die Vorhersage aufgestellt.

Da alle Querempfindlichkeiten und Störeinflüsse in die Kalibration einbezogen werden müssen, kann der Aufwand für die Kalibrationsmessungen bei komplexen Aufgabenstellungen sehr groß werden. Dies führt zu Einschränkungen der Anwendbarkeit von Sensorarrays für bestimmte Aufgaben (insbesondere wenn die Reproduzierbarkeit bei der Produktion der Sensoren nicht gut genug ist, und die Kalibration für jedes Meßsystem komplett neu durchgeführt werden muss).

Aufgabe der Kalibration ist auch die Optimierung des Sensorsystems und des Auswerteverfahrens. Dabei können sowohl Betriebsparameter der Sensoren (Potential, Temperatur,...) als auch des Auswerteverfahrens (Elimination nicht aussagekräftiger Signale, Auswahl der Vorverarbei-

tungsverfahren, verwendete Hauptkomponenten, Topologie bei Neuronalen Netzen,..) angepasst werden.

2.2.2. Sensitivität, Selektivität und Stabilität in der Mustererkennung

Sensitivität, Selektivität und Stabilität („SSS“) sind wichtige Kenngrößen, die die Leistungsfähigkeit eines Sensors bestimmen /Goe91b/.

Als Sensitivität, gemeint ist hier die partielle Empfindlichkeit, wird die Fähigkeit des Sensors bezeichnet, kleine Messgrößen zu erfassen und voneinander zu unterscheiden. Oft wird die Sensitivität γ durch die Kalibrierempfindlichkeit ausgedrückt, d.h. durch die Steigung der Kalibrierkurve am Messpunkt /Sko96/. Bei linearem Ansprechverhalten, d.h. die Kalibrierkurve wird durch eine einfache Geradengleichung beschrieben, entspricht die Kalibrierempfindlichkeit der Steigung der Kalibriergeraden. Allerdings zeigen chemische Sensoren oft ein wesentlich komplexeres Ansprechverhalten.

Die druckabhängige partielle Empfindlichkeit $\gamma(p)$ eines chemischen Sensors ergibt sich dementsprechend als partielle Ableitung des Sensorsignals x nach dem Partialdruck p des zu messenden Gases:

$$\gamma(p) = \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right) \quad (6)$$

Da alle Sensoren rauschen ist es nicht möglich beliebig kleine Konzentrationen zu messen. Als Nachweisgrenze wird die Konzentration bezeichnet, die sich durch den Sensor mit ausreichend statistischer Sicherheit nachweisen lässt. Ein oft verwendeter Wert für die Nachweisgrenze eines Sensors ist die Konzentration des Analyten, die der dreifachen Höhe des Eigenrausches des Sensors ohne Anwesenheit eines Analyten entspricht. Dies leitet sich ab von der gängigen Berechnung der Nachweisgrenze eines analytischen Verfahrens, als Summe aus Blindwert plus dreifacher Standardabweichung des Blindwertes /Dan01/. Dabei wird allerdings davon ausgegangen, dass der Blindwert des Sensors Null ist. In der praktischen Anwendung kann die Nachweisgrenze jedoch weiteren Einschränkungen unterlegen sein, die sich z.B. aus Querempfindlichkeiten und mangelhafter Stabilität des Sensors ergeben.

Bei chemischen Sensoren ist der Arbeitsbereich, in dem der Sensor einsetzbar ist, oft nach oben durch eine Sättigungskonzentration begrenzt. Oberhalb der Sättigungskonzentration bewirkt eine weitere Erhöhung der Analytkonzentration keine Veränderung des Sensorsignals mehr.

Die Selektivität eines chemischen Sensors bezeichnet seine Fähigkeit bevorzugt auf bestimmte Analyte zu reagieren. Chemische Sensoren sind nie völlig spezifisch (d.h. frei von Querempfindlichkeiten auf andere Spezies als den Zielanalyten). Zudem werden chemische Sensoren in der

Regel zu Messungen in Umgebungsbedingungen eingesetzt, bei denen eine Vielzahl verschiedener Analyten gleichzeitig auftreten.

In der Literatur sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, um ein Maß für die Selektivität zu berechnen. Es hat sich allerdings noch kein allgemein anerkanntes Verfahren durchsetzen können /Ves01/.

Bei chemischen Sensoren kann z.B. ein einfacher partieller Selektivitätskoeffizient $k_{B,A}$ als Verhältnis der partiellen Empfindlichkeiten bezüglich des Zielanalyten A und der Störgröße B definiert werden:

$$k_{B,A} = \frac{g_B}{g_A} \text{ bzw. } k_{B,A}(p_B, p_A) = \left(\frac{g_B(p_B, p_A)}{g_A(p_A, p_B)} \right) \quad (7)$$

Nach dieser Definition bedeuten Selektivitätskoeffizienten nahe 0 hohe Selektivität, analog der Definition der Selektivitätskoeffizienten bei ionenselektiven Membranen /McN97/. Bei betragsmäßig großen Werten des Selektivitätskoeffizienten (größer 1) wird das Signal des chemischen Sensors von dem Störanalyten B beherrscht. Da dieser Selektivitätskoeffizient nur die Querempfindlichkeit zu einem Störeinfluss berücksichtigt und dieser zudem auch von der Größe (bzw. Konzentration) dieses Störeinflusses abhängig ist, findet diese Definition nur wenig Anwendung. Statt dessen werden insbesondere bei amperometrischen Gassensoren die Querempfindlichkeiten der Sensoren bezüglich verschiedener interferierender Gase angegeben.

In Ermangelung hoch selektiver Sensoren können auch mehrere wenig selektive Sensoren zu einem Array kombiniert werden. Über die unterschiedlichen Selektivitätskoeffizienten lässt sich der Störeinfluss in analoger Weise eliminieren. Allerdings führt dieser Ansatz bei einer größeren Anzahl von Sensoren und Störgrößen zu mathematisch sehr komplexen Modellen, so dass man zur Lösung des Modells auf Mustererkennungsverfahren zurückgreift.

Die praktische Anwendung chemischer Sensoren wird oft durch deren mangelnde Stabilität eingeschränkt. Da chemische Sensoren mit dem zu messenden Medium in Verbindung treten und ihre Signaländerungen durch direkte Wechselwirkung der chemisch sensitiven Schicht mit den Analyten erreichen, zeigen alle chemischen Sensoren ein mehr oder weniger ausgeprägtes Driftverhalten. Stabilität bedeutet bezüglich eines chemischen Sensors, dass er nach Ablauf einer längeren Zeit auf identische Gasmischungen wieder das gleiche Ausgangssignal zeigt. Als Drift bezeichnet man die Abweichungen von dem ursprünglichen Ausgangssignal. Die Drift von chemischen Sensoren kann dabei unterschiedliche Ausprägungen und Auswirkungen haben:

- Die Grundliniendrift führt zu Abweichungen des Nullwertes (d.h. des Sensorsignals bei Konzentration 0 des zu messenden Analyten). Durch Grundliniendrift verschiebt sich die gesamte Kalibrierkurve. Bei Multisensorsystemen wird die Grundliniendrift oft durch

Messung des Nullwertes eliminiert. Sie ist jedoch eine große Einschränkung für Anwendungen, bei denen die Sensoren nicht ab und zu mit Nullluft oder ähnlichem vermessen werden können.

- Eine Drift der Sensitivität oder Empfindlichkeit des Sensors führt zu einer Veränderung der Steigung der Kalibrierkurve. Durch Messung mit einer bekannten Gaskonzentration kann diese Drift eliminiert werden.
- Viele Sensoren zeigen über die Zeit unkorrelierte Veränderungen der Selektivitäten. Derartige Drift führt zur Notwendigkeit umfangreicher Rekalibrationsmessungen, die die praktische Einsetzbarkeit eines Multisensorsystems stark einschränken können.

In allen diesen Fällen kann die Drift sowohl kontinuierlich als auch rein zufällig schwankend auftreten. Im letzteren Fall kann die Kalibration lediglich durch Rekalibriermessungen aufrecht erhalten werden. Eine kontinuierliche Drift (oft auch kumulative Drift genannt) ist Vorhersagemodellen zugänglich und kann auf mathematische Weise, eventuell durch Rekalibriermessungen unterstützt, eliminiert werden.

2.2.3. Der Ablauf der Datenauswertung

Die Datenauswertung von chemischen Sensorarrays erfolgt in der Regel in mehreren Schritten.

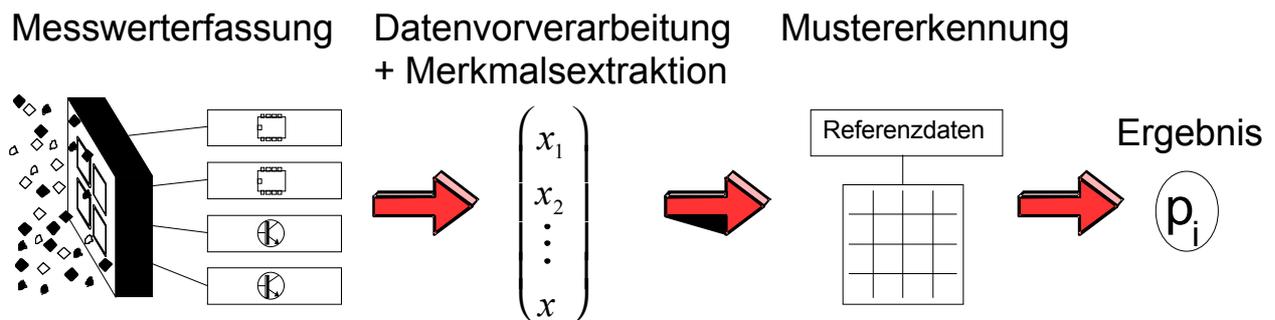


Abbildung 15: Ablauf der Datenauswertung /Mit95/

Im ersten Schritt werden die elektrischen Signale der chemischen Sensoren mit geeigneter Elektronik digitalisiert und in einem Rechnersystem gespeichert. Die weitere Auswertung erfolgt dann digital in einem Rechnersystem. Je nach verwendetem chemischen Sensor kann die Digitalisierung sehr unterschiedlich gestaltet sein. So ist z.B. bei einem Schwingquarzsensoren eine genaue Frequenzmessung durchzuführen, oder bei einem elektrochemischen Sensor eine Spannung mittels AD-Wandlung zu erfassen, die über eine Strom-Spannungswandlung aus dem Strom durch den Sensor erzeugt wird. Die Sensorelektronik und AD-Wandlung muß dabei oft an den Einsatzzweck angepaßt werden um ein System mit optimaler Leistungsfähigkeit zu erhalten. Aus diesem Grund werden z.B. bei Metalloxidsensoren, bei denen ein Widerstand zu messen ist, oft

elektronische Schaltungen verwendet, bei denen bereits in der Elektronik eine Linearisierung des Zusammenhangs zwischen Analytkonzentration und AD-Wert erreicht wird.

In einem zweiten Schritt werden diese Rohdaten durch Datenvorverarbeitung und Merkmalsextraktion /Her98/ so weiterverarbeitet, daß ein möglichst aussagekräftiger Merkmalsvektor \mathbf{x}^{\downarrow} entsteht.

Dabei können die Rohwerte z.B. gefiltert werden um Rauschen zu verringern, oder es wird eine weitere Linearisierung durchgeführt.

Im dritten Schritt wird schließlich durch Multikomponentenanalyse und/oder Mustererkennung die gewünschte Information gewonnen. Bei der Anwendung von Sensorarrays muß man dabei grundsätzlich zwischen zwei unterschiedlichen Aufgabenstellungen unterscheiden:

- Der quantitativen Analyse, bei der die Konzentration eines oder mehrerer Gase in einem Gemisch bestimmt werden soll. In diesem Fall spricht man auch von Multikomponentenanalyse (MKA).
- Der qualitativen Analyse, bei der die Anwesenheit eines Gases oder eines Gasgemisches entdeckt, oder ein Gasgemisch anhand verschiedener Merkmale klassifiziert werden soll. In diesem Fall spricht man von Mustererkennung.

Anwendungsbeispiel für eine MKA ist die Konzentrationsbestimmung von Schadgasen in der Abluft technischer Anlagen oder die Überwachung der MAK-Werte an Arbeitsplätzen.

Die Klassifizierung von Gerüchen zur Unterscheidung verschiedener Lebensmittel oder Parfümsorten sind Beispiele für den Begriff Mustererkennung.

Die Leistungsfähigkeit eines Analyseverfahrens kann durch Kombination verschiedener Verfahren gesteigert werden /Dav95/. So lässt sich z.B. nach Klassifikation eines Gasgemisches durch ein Mustererkennungsverfahren ein geeignetes Verfahren der Multikomponentenanalyse auswählen (Partial Model Building, PMB) /Wei93, Hor90, Kra93/, oder ein Multikomponentenanalyseverfahren wird vor einem Mustererkennungsverfahren zur Datenvorverarbeitung eingesetzt.

Der Einsatz der Analyseverfahren ermöglicht zudem Informationen über die eingesetzten Sensoren und ihre Tauglichkeit für das Messproblem zu finden. Da überflüssige Sensoren bzw. Sensorsignale die Vorhersage beeinträchtigen können und die Kalibration erschweren, ist es sinnvoll diese aus einem Analyseverfahren zu entfernen.

2.2.4. Anwendungsarten von chemischen Sensorarrays

Je nach Anwendungsfall kann die Datenerfassung und Auswertung bei chemischen Sensorsystemen sehr unterschiedlich gestaltet sein. Zunächst lassen sich die Anwendungen in zwei Grundtypen einordnen, nämlich in Anwendungen, bei denen verschiedener Proben auszuwerten sind und solche, bei denen es um die Überwachung kontinuierlicher Prozesse geht. Diese Unterscheidung hat weitgehende Auswirkungen auf alle Bestandteile eines chemischen Sensorsystems.

2.2.4.1. Kontinuierliche Prozesse

Bei kontinuierlichen Prozessen (z.B. Überwachung eines chemischen Prozesses) werden die Sensoren den zu untersuchenden Gasen meist kontinuierlich ausgesetzt. Je nach Sensortyp kann es allerdings notwendig werden, die Grundlinie der Sensoren von Zeit zu Zeit mittels eines Referenzgases zu bestimmen.

2.2.4.2. Messung von Einzelproben

Bei der Messung von Einzelproben (z.B. Analyse von Lebensmittelproben) werden oft automatisierte Probenahmesysteme eingesetzt, die den Sensoren ein zu messendes Gasgemisch zuführen. Zwischen den Messungen werden die Sensoren dabei mit Referenzluft gespült, sodass man bei den einzelnen Messungen eine Messkurve erhält, die Ansprechverhalten und Abklingverhalten der Sensoren auf die individuelle Probe beinhaltet.

Da sich pro Probe bei der Messung von Einzelproben eine komplette Messkurve ergibt, enthält der auszuwertende Datensatz eine große Anzahl redundanter Information. Die Extraktion der wesentlichen Informationen einer solchen Messkurve wird als Merkmalsextraktion bezeichnet (vgl. Abbildung 16). In der Regel wird nicht die komplette Messkurve in einer nachgeschalteten Mustererkennung oder Multikomponentenanalyse berücksichtigt, sondern nur wenige charakteristische Parameter der Kurve (oft sogar nur ein einziger Wert pro Sensor), wie z.B. die Größe des maximalen Signals, die Zeit bis zum Erreichen des Maximalwertes oder die Steigung zu einem bestimmten Zeitpunkt.

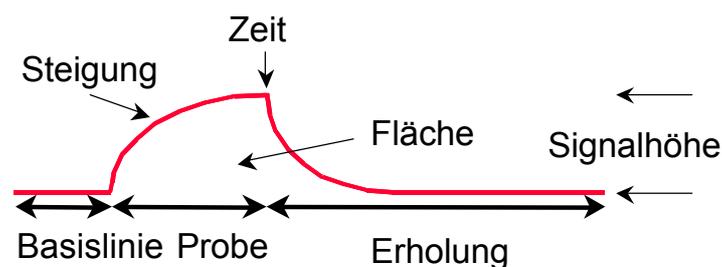


Abbildung 16: Merkmalsextraktion aus einem Sensorsignal.

2.2.5. **Datenvorverarbeitung und Merkmalsextraktion**

Die Datenvorverarbeitung und Merkmalsextraktion verfolgt zwei wichtige Ziele. Zum einen soll ein optimaler Merkmalsvektor \mathbf{x}^\downarrow entstehen, der den Anforderungen des nachfolgenden Mustererkennungs- oder Multikomponentenanalyseschritts genügt. Das bedeutet, dass die Signale geeignet normiert sein müssen und einen möglichst linearen Zusammenhang zu den Gaskonzentrationen (Minimierung des Rechenaufwandes bei der Mustererkennung) aufweisen. Zudem müssen die z.T. sehr unterschiedlichen Signale bei verschiedenen Transducern so transformiert werden, dass ein vergleichbarer, dimensionsloser Wert entsteht.

Das zweite Ziel der Vorverarbeitung und Merkmalsextraktion ist die Kompensation von Drifteffekten. Dabei werden z.B. die Signale von Mess- und Referenzsensorelementen verglichen und so ein Wert gebildet, der möglichst viele Drifteffekte kompensiert. Eine andere Möglichkeit ist die Ermittlung der Grundlinie des Sensors und ein anschließender Vergleich mit dem Signalwert bei Gasexposition. Dieser zweite Ansatz setzt allerdings voraus, dass man ein Referenzgas einsetzt um die Grundlinie zu bestimmen. Ein weiterer Ansatz ist Einflussgrößen wie Temperatur und Feuchte durch geeignete Sensoren zu bestimmen und entsprechend zu berücksichtigen.

Weitere Ziele der Datenvorverarbeitung und Merkmalsextraktion sind die Reduzierung von Rauschen, die Erkennung von Fehlfunktionen und die Verbesserung des Informationsgehaltes der Signale, indem man z.B. dynamische Parameter ermittelt.

Beispiele für Datenvorverarbeitung sind /Vai91/:

- Differenzsignal zwischen aktivem und inaktivem Sensor:

$$x_i = x'_{a,i} - x'_{b,i} \quad (8)$$

- Offset-Subtraktion z.B. zur Kompensation linearer Drift:

$$x_i = x'_i - x'_{i,0} \quad (9)$$

- Relativsignale z.B. zur Kompensation von Veränderungen der Empfindlichkeit des Sensors:

$$x_i = \frac{x'_i}{x'_{i,0}} \quad (10)$$

- Mittelwertbildung zur Verringerung des Rauschens:

$$x_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x'_{i,j} \quad (11)$$

- Berücksichtigung des letzten Ausgangswertes zur Verringerung des Rauschens:

$$x_i = \frac{ax'_i + x_{i,alt}}{a + 1} \quad (12)$$

- Linearisierungsfunktionen:

$$x_i = \ln x'_i, \quad x_i = \sqrt{x'_i}, \quad x_i = a + bx'_i + cx'^2_i, \dots \quad (13, 14, 15)$$

- Normierung der Sensorsignale:

$$x_i = \frac{x'_i}{\sqrt{\sum x'^2_j}}, \quad x_i = \frac{\log x'_i}{\sum \log x'_j}, \quad x_i = \frac{x'_i - \hat{x}'}{S_{x'}} \dots \quad (16, 17, 18)$$

- Berücksichtigung von Vorabinformationen durch Multiplikation mit Gewichtungsfaktoren
- Bildung der Ableitung bei dynamischen Messungen:

$$x_i = \frac{dx'_i}{dt} \quad (19)$$

In der Praxis werden oft mehrere dieser Funktionen und Verfahren kombiniert.

2.2.6. Linearisierungsverfahren

Da bei vielen Sensoren das Sensorsignal nicht linear von der Gaskonzentration abhängt, führen Analysemethoden, die von einem linearen Zusammenhang ausgehen, zu fehlerhaften Ergebnissen. Möchte man trotzdem die oben aufgeführten Verfahren anwenden, so gibt es drei Strategien um Nichtlinearitäten Rechnung zu tragen. /Mit94, Mit95/

Erstens kann man, wenn die Antwortfunktion des Sensors bekannt ist, diese benutzen, um die Eingangswerte für die Multikomponentenanalyse so umzurechnen, dass sich ein linearer Zusammenhang zwischen Gaskonzentration und Eingangssignal ergibt. Dieser Ansatz wird oft in der Datenvorverarbeitung integriert und häufig angewandt.

Zweitens kann man versuchen eine Linearisierungsfunktion für die Ergebniswerte der Multikomponentenanalyse (z.B. NPLS) aufzustellen. Dazu betrachtet man die Ergebnisse der Multikomponentenanalyse und versucht durch Regression auf eine Linearisierungsfunktion die Abweichungen zu den wahren Gaskonzentrationen zu kompensieren.

Drittens kann man auch die Regressionsverfahren direkt benutzen, um die Parameter der Antwortfunktion zu finden. Zu diesem Zweck stellt man ein Modell für die Antwortfunktion auf, z.B. indem man für die Antwortfunktion einen Polynomansatz aufstellt. Eingangsgrößen für die Regression sind dann neben den Sensorwerten auch deren Potenzen, die im Polynomansatz berücksichtigt werden sollen. Wenn man keine Normierung (Offset) vornehmen möchte, kann zusätzlich noch die Eins als Eingangssignal verwendet werden. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Anzahl der benötigten Kalibrationsmessungen als Stützpunkte für die Regression stark ansteigt.

Auch eine Kombination dieser Strategien kann angewendet werden, um die Vorteile aller drei Strategien gleichzeitig nutzen zu können.

2.2.7. Dynamische Parameter und Parametermodulation

Die meisten chemischen Sensoren reagieren mit Verzögerungen auf Veränderungen in der Gasatmosphäre. Die t_{90} -Werte vieler Sensoren, das heißt die Zeit bis der Sensor seinen Messwert dem endgültigen auf 90% angenähert hat, liegen im Bereich von mehreren 10 Sekunden bis Minuten. Neben dem Ansprechverhalten der Sensoren, kann auch die Art der Probenahme eine große Rolle bei dem zeitlichen Verhalten des gesamten Messvorgangs spielen. Oft werden Sensoren in eine Messkammer integriert, zu der das zu messende Gas über Schläuche transportiert wird. Verzögerungen im Ansprechverhalten ergeben sich hierbei durch den Transport des Gasvolumens durch die Schläuche und den Vorgang bei dem Einströmen des Gasgemisches in die Messkammer. Sollen die Messungen zu jedem Zeitpunkt möglichst korrekte Werte angeben, so muss dieses zeitliche Verhalten entsprechend berücksichtigt werden.

Dynamische Parameter können über reine Korrekturen der gewonnenen Messwerte auch zusätzliche Informationen bringen. Das zeitliche Verhalten eines Sensors ist oft für verschiedene Analyten, für die der Sensor empfindlich ist, unterschiedlich. Dies kann dazu benutzt werden, mit nur einem Sensor verschiedene Analyten zu unterscheiden oder Querempfindlichkeiten zu minimieren. Merkmale, die sich aus dem Antwortverhalten eines Sensors bei kurzzeitiger Exposition des Sensors im Gasgemisch extrahieren lassen und insbesondere dynamische Parameter widerspiegeln, sind z.B.:

- Die Zeit bis zum Erreichen des maximalen Wertes.
- Die Zeit bis der Sensor einen bestimmten Prozentsatz des maximalen Wertes erreicht.
- Die Zeit bis das Sensorsignal wieder auf einen bestimmten Prozentsatz des maximalen Wertes zurückgekehrt ist.
- Das über die Zeit integrierte Volumen des Sensorsignals geteilt durch den Maximalwert.

Allen oben genannten Merkmalen ist gemein, dass sie das Antwortverhalten des Sensors auf eine kurzzeitige Exposition des Sensors in dem zu untersuchenden Gasgemisch auswerten. Die Atmosphäre, der der Sensor ausgesetzt ist, wird gezielt moduliert, um aus dem Antwortverhalten des Sensors zusätzliche Informationen zu erhalten. Außer der Gasatmosphäre lassen sich auch weitere Betriebsparameter des Sensors modulieren. Beispiele hierzu sind Modulation der Betriebstemperatur des Sensors (z.B. bei Metalloxidsensoren /Hei99, Ama93/) oder der Messpotentiale (z.B. bei elektrochemischen Zellen und Metalloxiden /Vai92, Wei93, Wei03/).

2.2.8. Kombinierte Modelle

Wie bereits oben erwähnt, lässt sich die Leistungsfähigkeit eines Analyseverfahrens durch Kombination verschiedener Verfahren steigern. Eine Kombination verschiedener Modelle ist zudem oft ein hervorragender Weg, bereits bekannte Eigenschaften eines Sensors oder Sensorarrays in eine Auswertung zu integrieren. Ist z.B. das Verhalten eines Sensors bezüglich einer Störgröße bekannt, so kann man oft durch eine quantitative Berechnung eine teilweise Elimination dieses Störeinflusses unabhängig von dem anschließenden Auswerteverfahren und -ziel erreichen. Beispiele hierzu werden im Ergebnisteil beschrieben.

2.3. Multivariate Datenanalyse und Mustererkennung

Verfahren der multivariaten Datenanalyse haben ihren Ursprung zum einen in der Statistik, zum anderen entstammen viele Verfahren aus dem Forschungsgebiet der künstlichen Intelligenz. Dies führt zu einer ganzen Reihe sehr unterschiedlicher Begriffe, die aber den gleichen Sachverhalt bezeichnen. So spricht man bei statistischen Verfahren oft vom Aufbau eines mathematischen Modells, oder der Berechnung der Regressionskoeffizienten. Bei künstlichen neuronalen Netzen

bezeichnet man den gleichen Vorgang aber als Trainieren, da man hier von der Vorstellung ausgeht, dass das neuronale Netz durch das Training in der Lage ist, den Zusammenhang zwischen Regressoren und Regressanden selbständig zu erlernen. Im Folgenden werden deshalb diese Begriffspaare gleichberechtigt verwendet.

Je nach Anwendungszweck kann man Klassifikationsverfahren, Regressionsverfahren und Projektionsverfahren unterscheiden. Klassifikationsverfahren ordnen ein Objekt einer bestimmten Klasse zu, wohingegen Regressionsverfahren eine Eigenschaft des Objektes quantifizieren. Projektionsverfahren berechnen eine neue Darstellung des Objektes, in der bestimmte (statistische oder vorgegebene) Eigenschaften besonders hervortreten. Diese Projektionen können verwendet werden, um eine für den Benutzer besonders eingängige Darstellung zu erstellen, oder um einen neuen Satz von Variablen zu erhalten, die in nachfolgenden Verfahren bessere Ergebnisse erzielen.

Die unterschiedlichen Verfahren lassen sich zudem nach unterschiedlichen Kriterien einordnen.

Unüberwachte Verfahren verwenden nur die gemessenen Größen des Objektes. Sie zielen darauf ab Zusammenhänge und Unterschiede zwischen den einzelnen Objekten darzustellen (z.B. Clusteranalyse /Bra92/), oder redundante Informationen aus dem Messdaten zu entfernen (z.B. Hauptkomponentenanalyse).

Überwachte Lernverfahren stellen zunächst einen Zusammenhang zwischen den Meßgrößen eines Referenzdatensatzes und vorgegebenen Zielwerten dar. Dieses trainierte Modell wird dann bei der Vorhersage von unbekanntem Messdaten verwendet. Ein klassisches Beispiel hierfür sind Regressionsverfahren, bei denen eine Regressionsmatrix mit Parametern auf der Basis eines Referenzdatensatzes erstellt wird. Vorhersagewerte von neuen Messdaten können dann mittels dieser Regressionsmatrix vorhergesagt werden.

Weitere Unterscheidungen können anhand der Art, wie die Modelle aufgestellt werden, getroffen werden. Man spricht hier von modellbasierten oder modellfreien Verfahren. Zusätzliche Informationen über die Objekte und die Messdaten, welche die Objekte beschreiben, können durch Verwendung von modellbasierten Verfahren explizit in die Auswertung aufgenommen werden, indem man die Freiheitsgrade bei der Modellbildung entsprechend wählt. Ist z.B. bekannt, dass sich eine Messgröße generell proportional zu dem gewünschten Ergebniswert verhält, kann ein lineares Modell zugrunde gelegt und die Anzahl der zu messenden Referenzobjekte eingeschränkt werden. Ist jedoch nichts über das generelle Verhalten einer Messgröße bekannt, so muss ein Verfahren gewählt werden, welches in der Lage ist ein flexibles Modell selbst zu erstellen. Da dies zu mehr Freiheitsgraden führt, ist auch eine größere Anzahl von Referenzobjekten notwendig. Da man nicht von einem fertigen Modell der Zusammenhänge ausgeht, bei dem le-

diglich einige Parameter angepasst werden müssen, werden diese Verfahren als modellfreie Verfahren bezeichnet. Die Übergänge zwischen modellbasiert und modellfrei sind jedoch fließend. Oft werden auch mehrere Verfahren bei einer Auswertung kombiniert. So kann man z.B. zunächst Redundanz aus einem Datensatz entfernen (z.B. mittels Hauptkomponentenanalyse) und anschließend eine Klassifikation (z.B. über die Mahalonobisdistanz) vornehmen.

2.3.1. Statistik und Mustererkennung

2.3.1.1. Mathematische Definitionen

Ein Objekt wird in der multivariaten Datenanalyse durch seinen Merkmalsvektor $\bar{\mathbf{x}}$ charakterisiert. Dieser Merkmalsvektor wird aus den einzelnen Merkmalen x_i (z.B. gemessenen Größen des Objektes) aufgebaut:

$$\bar{\mathbf{x}} = (x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (20)$$

Die Merkmale werden oft auch als Variablen oder unabhängige Variablen bezeichnet.

In vielen Verfahren wird die Gesamtheit aller Objekte (oder die Gesamtheit der Referenzobjekte) betrachtet. Dazu werden die Vektoren zu einer Matrix $\underline{\mathbf{X}}$ zusammengefaßt, deren Zeilen den Objekten (z.B. Proben) und deren Spalten den Merkmalen (z.B. Einzelsignalen des Sensorarrays) entsprechen;

$$\underline{\mathbf{X}} = \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{x}}_1 \\ \bar{\mathbf{x}}_2 \\ \vdots \\ \bar{\mathbf{x}}_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{1,1} & x_{1,2} & \cdots & x_{1,n} \\ x_{2,1} & x_{2,2} & & \\ \vdots & & \ddots & \\ x_{m,1} & & & x_{m,n} \end{pmatrix} \quad (21)$$

Bei den überwacht lernenden Verfahren werden diesen Eingangswerten die Zielwerte y_j gegenübergestellt. Die Zielwerte werden oft auch als abhängige Variablen bezeichnet. Dabei wird während der Modellbildung die Matrix $\underline{\mathbf{Y}}$ verwendet, die die zu den m Objekten gehörenden k Zielwerte enthält:

$$\underline{\mathbf{Y}} = \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{y}}_1 \\ \bar{\mathbf{y}}_2 \\ \vdots \\ \bar{\mathbf{y}}_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_{1,1} & y_{1,2} & \cdots & y_{1,k} \\ y_{2,1} & y_{2,2} & & \\ \vdots & & \ddots & \\ y_{m,1} & & & y_{m,k} \end{pmatrix} \quad (22)$$

2.3.1.2. Kovarianz, Varianz und Korrelation

Die Kovarianz bezeichnet einen Wert, der angibt, wie ähnlich sich zwei Variable verhalten. Eine Kovarianz von 0 haben zwei Variablen, deren Verhalten völlig unabhängig von einander ist.

Die Kovarianz zweier Variablen (Merkmale) in einem Datensatz wird berechnet, indem die Variablen zunächst durch Subtraktion des entsprechenden Mittelwerts zentriert werden. \mathbf{x}^\downarrow_1 be-

zeichnet einen Spaltenvektor aus der Matrix $\underline{\mathbf{X}}$, also einen Vektor, der die verschiedenen Werte eines Merkmals enthält. Der zentrierte Vektor $\mathbf{x}^{z\downarrow}$ ergibt sich also durch

$$\mathbf{x}^{z\downarrow}_j = \mathbf{x}^{\downarrow}_j - \frac{1}{n} \sum_i^n x_{i,j} \quad (23)$$

Die Kovarianz berechnet sich dann mit

$$\text{cov}(\mathbf{x}^{\downarrow}_j, \mathbf{x}^{\downarrow}_k) = \frac{\mathbf{x}^{z\downarrow}_j{}^T \mathbf{x}^{z\downarrow}_k}{n-1} \quad (24)$$

Die Varianz var (= Streuung) und Standardabweichung sdv einer Variablen wird berechnet als:

$$\text{var}(\mathbf{x}^{\downarrow}_j) = \text{cov}(\mathbf{x}^{\downarrow}_j, \mathbf{x}^{\downarrow}_j), \quad (25)$$

$$\text{sdv}(\mathbf{x}^{\downarrow}_j) = s(\mathbf{x}^{\downarrow}_j) = \sqrt{\text{var}(\mathbf{x}^{\downarrow}_j)} = \frac{\|\mathbf{x}^{z\downarrow}_j\|}{\sqrt{n-1}} \quad (26)$$

Da die Kovarianz zweier Variablen abhängig von den Varianzen der einzelnen Variablen ist, führt man eine weitere Größe, die Korrelation corr ein. Diese wird berechnet, indem die Kovarianz der Variablen durch die Standardabweichung geteilt wird:

$$\mathbf{x}^{s\downarrow}_j = \frac{\mathbf{x}^{z\downarrow}_j}{\text{sdv}(\mathbf{x}^{\downarrow}_j)}, \quad (27)$$

$$\text{corr}(\mathbf{x}^{\downarrow}_j, \mathbf{x}^{\downarrow}_k) = \frac{\mathbf{x}^{s\downarrow}_j{}^T \mathbf{x}^{s\downarrow}_k}{n-1} \quad (28)$$

Die Korrelation zweier (standardisierter) Variablen kann somit Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Eine Korrelation nahe Null bedeutet, dass es keinen linearen Zusammenhang zwischen den Variablen gibt (es kann jedoch trotzdem ein nichtlinearer, z.B. quadratischer, Zusammenhang bestehen). Eine Korrelation nahe 1 (oder -1) bedeutet dementsprechend, dass die Variablen stark linear korreliert sind und somit ähnliche Information enthalten.

2.3.1.3. Vertrauensintervall, Erwartungsbereich und Vertrauensbereich.

Das Vertrauensintervall gibt die Unsicherheit von Messwerten an. Wird eine Messung n mal wiederholt, so kann ein Schätzwert für das Vertrauensintervall aus der Standardabweichung des Mittelwertes berechnet werden:

$$t \cdot \text{sdv}(\bar{x}) = t \cdot \frac{\text{sdv}(x)}{\sqrt{n}} \quad (29)$$

Hierbei wird von einer Normalverteilung des Fehlers bei der Messung von x ausgegangen. Über den Parameter t kann die statistische Sicherheit festgelegt werden. Ein gängiger Wert für t ist 3, bei dem in 99,7% aller Fälle innerhalb des Vertrauensintervalls liegen. Weitere gängige Werte sind t = 2 mit 95,5% aller Fälle, sowie t = 1,96 mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% und t = 2,58 mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 1%.

Für den Erwartungsbereich $erw(x)$ eines Messwertes gilt:

$$erw(x) = \bar{x} \pm t \cdot sdv(x) \quad (30)$$

und für den Vertrauensbereich des Mittelwertes gilt entsprechend:

$$cnf(\bar{x}) = \bar{x} \pm t \cdot sdv(\bar{x}) = \bar{x} \pm t \cdot \frac{sdv(x)}{\sqrt{n}} \quad (31)$$

Dieser Vertrauensbereich muss allerdings vom Vorhersagebereich unterschieden werden, bei dem auch die Fehler der Parameter eines Berechnungsverfahrens eingehen (z.B. bei einem Regressionsverfahren). Bei multivariaten Auswerteverfahren wird zur Angabe der Güte eines Vorhersageverfahrens in der Regel der RMSE-Fehler (siehe Kapitel 2.3.10) angegeben.

2.3.1.4. Fehlerfortpflanzung

Um den Gesamtfehler einer Methode zu berechnen, kann man alle Fehler mittels Fehlerfortpflanzung zu einem Gesamtmodell kombinieren. /Dan01/

Wird das Endresultat y durch n Einflussgrößen x_i beeinflusst,

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (32)$$

so lässt sich die Varianz des Endresultats aus den Varianzen und Kovarianzen der Einflussgrößen mit folgender Formel berechnen:

$$\text{var}(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \text{var}(x_i) + 2 \sum_{i < j} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) \text{cov}(x_i, x_j) \quad (33)$$

Zu beachten ist bei dieser Betrachtung, dass die partiellen Ableitungen $\partial f / \partial x$ abhängig vom Wert von x sein können. Die Varianz und damit der Messfehler lässt sich dann nicht allgemein für das Verfahren angeben, sondern muss für jeden individuellen Messwert berechnet werden.

Die Einflussgrößen x_i sind hierbei nicht nur die Sensorsignale, sondern alle Parameter, die das Messergebnis bestimmen.

In der Praxis ist die vollständige Berechnung der obigen Formel oft nicht möglich, da viele Bestandteile unbekannt sind, bzw. erst durch aufwendige Messreihen ermittelt werden müssen. Insbesondere die Kovarianzen zwischen den einzelnen Einflussgrößen lassen den Messaufwand schnell explodieren. Eine vereinfachte Fehlerabschätzung berücksichtigt diese Kovarianzen nicht. Damit reduziert sich die Gleichung zu:

$$\text{var}(y) \geq \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \text{var}(x_i) \quad (34)$$

Für die Standardabweichung gilt entsprechend mit Formel 26:

$$s(y) \geq \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} s(x_i) \right)^2} \quad (35)$$

Soll eine Einflussgröße x getrennt betrachtet werden so ist:

$$s_x(y) = \frac{\partial f}{\partial x} s(x) \quad (36)$$

Hierbei bezeichnet $s_x(y)$ die Standardabweichung, die resultiert, wenn lediglich x variiert und alle anderen Einflüsse konstant sind.

2.3.2. Hauptkomponentenanalyse, PCA

Die Hauptkomponentenanalyse (engl. Principal Component Analysis, PCA) ist eines der wichtigsten Verfahren bei der Auswertung von Sensorarrays. Zum einen zeichnet sie sich durch eine sehr einfache Anwendung aus, da es praktisch keine Parameter gibt, die an den Datensatz angepasst werden müssen. Zum anderen liefert sie sehr anschauliche grafische Ergebnisse, die auch intuitiven Betrachtungen zugänglich sind.

Die Arbeitsweise der Hauptkomponentenanalyse lässt sich von verschiedenen Standpunkten aus beschreiben /Hen94/:

- Geometrischer Standpunkt: Die Objekte des Datensatzes $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ sind Punkte im n -dimensionalen euklidischen Merkmalsraum. Gesucht wird ein r -dimensionaler Unterraum, der sich dieser Punktmenge optimal anpasst.
- Statistischer Standpunkt: Es werden $r \leq m$ normierte, untereinander unkorrelierte Linearkombinationen (die Hauptkomponenten) der n Originalvariablen gesucht, die sukzessive maximale Varianz ausschöpfen.
- Algebraischer Standpunkt: Zum Datensatz $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ wird ein Datensatz $\underline{\underline{\mathbf{X}'}}$ gleicher Ordnung gesucht, der von geringerem Rang r als $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ ist, und der $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ am besten approximiert.
- Standpunkt der mehrdimensionalen Skalierung: Es wird eine Projektion der Objektpunkte auf einen r -dimensionalen Unterraum gesucht, so dass dabei alle paarweisen Objektabstände möglichst gut erhalten bleiben.
- Gesucht wird eine Anordnung der Variablen als Punkte in einem r -dimensionalen Unterraum, so dass die Skalarprodukte dieser Punkte, aufgefasst als Vektoren, möglichst gut die Kovarianzen bzw. Korrelationen der entsprechenden Variablen bei zentrierten bzw. standardisierten Daten reproduzieren.

Alle diese Beschreibungen führen auf dasselbe mathematische Problem. Bei der Hauptkomponentenanalyse werden die Eigenwerte und Eigenvektoren der Kovarianz- bzw. Korrelationsmatrix des Datensatzes bestimmt. Dazu wird eine Orthogonalzerlegung der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ in der Form

$$\underline{\underline{\mathbf{X}}} = \underline{\underline{\mathbf{U}}}\underline{\underline{\mathbf{S}}}\underline{\underline{\mathbf{V}}}\mathbf{T} \quad (37)$$

(z.B. mit dem NIPALS Algorithmus /Mar89/) durchgeführt.

$$\underline{\underline{\mathbf{X}}} = (\mathbf{u}_1^\downarrow, \mathbf{u}_2^\downarrow, \dots, \mathbf{u}_{R_{\text{wahr}}}^\downarrow) \begin{pmatrix} s_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & s_2 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & s_{R_{\text{wahr}}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{v}}_1 \\ \bar{\mathbf{v}}_2 \\ \vdots \\ \bar{\mathbf{v}}_{R_{\text{wahr}}} \end{pmatrix} \quad (38)$$

Die Singulärwerte s_j mit $j = 1..R$ sind die positiven Wurzeln der Eigenwerte l_i der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{X}}}^T \underline{\underline{\mathbf{X}}}$. Sind die einzelnen Variablen (= Spalten) in $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ zentriert, so enthält die Matrix $\underline{\underline{\mathbf{X}}}^T \underline{\underline{\mathbf{X}}}$ die Kovarianzen der einzelnen Merkmale. Sind die Variablen standardisiert, so enthält die Matrix die Korrelationskoeffizienten.

Gebäuchlicherweise werden die s_j in absteigender Weise sortiert. Der wahre mathematische Rang R_{wahr} der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ ist definiert als

$$s_j = 0 \quad (j = R_{\text{wahr}} + 1, \dots, R_{\text{max}} = \min(M, N)) \quad (39)$$

In der Praxis verhindern Rauschen bei den Messungen und Rundungsfehler, dass die Singulärwerte s_j exakt 0 werden. Singulärwerte nahe 0 werden deshalb oft direkt auf 0 gesetzt, beziehungsweise die zugehörigen Hauptkomponenten nicht mehr in weiteren Berechnungen berücksichtigt.

Als Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse erhält man die „Scores“ \mathbf{u}_i^\downarrow , die wiedergeben, wie groß der Anteil der Hauptkomponente i an den einzelnen Objekten (= Proben) ist.

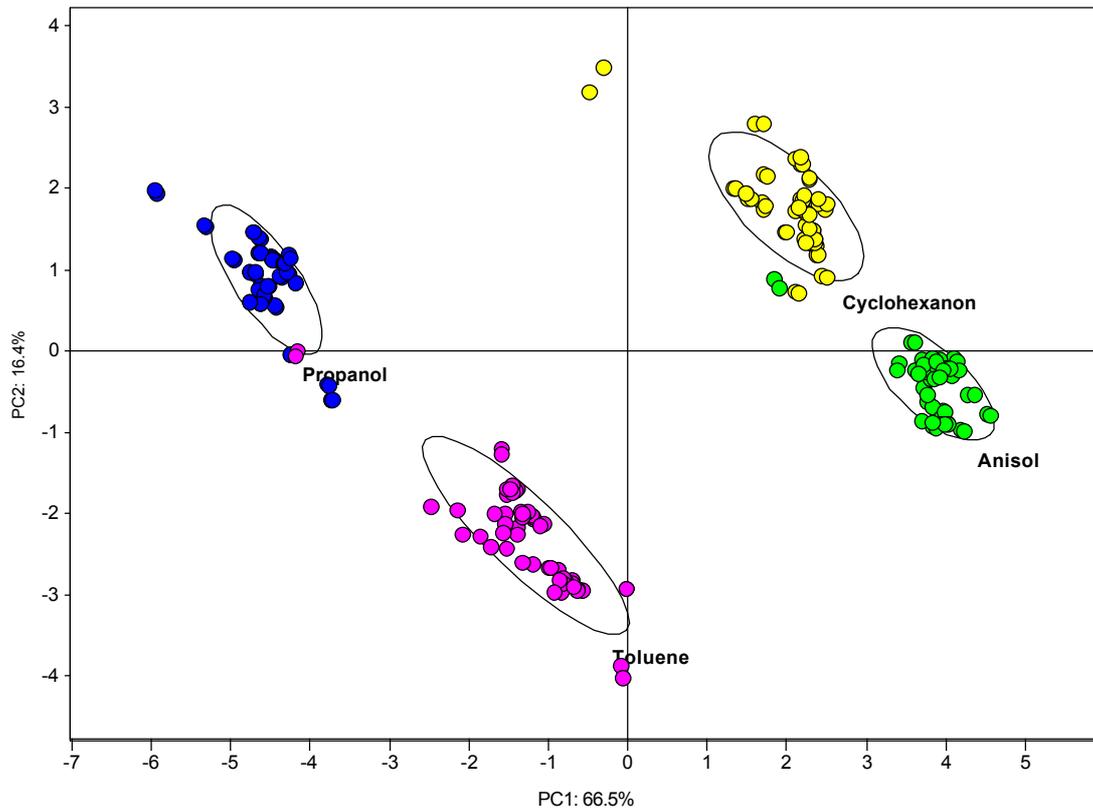


Abbildung 17: Scoresplot der ersten beiden Hauptkomponenten des Beispieldatensatzes (siehe Anhang). Die Prozentzahlen an den Achsenbeschriftungen geben den Anteil der gesamten Varianz des Datensatzes an, der durch diese Hauptkomponente abgedeckt wird. Die 4 unterschiedlichen Klassen des Datensatzes sind durch unterschiedliche Farben dargestellt. Die Ellipsen um die Klassen sind so eingezeichnet, dass innerhalb dieser Ellipsen die Mahalanobisdistanz, basierend auf den dargestellten Hauptkomponenten, kleiner als 1,73 (siehe Kapitel 3.3.4) ist.

Trägt man die Werte der „Scores“ aller Messungen auf zwei Komponenten in einem Diagramm graphisch gegeneinander auf, so kann man erkennen, ob es möglich ist, anhand dieser Hauptkomponenten zwischen den einzelnen Messungen zu unterscheiden. Da die ersten beiden Hauptkomponenten den größten Teil der Varianz innerhalb der untersuchten Daten erklären, werden in der Praxis zumeist diese ersten beiden Hauptkomponenten dargestellt.

Als weiteres Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse erhält man die „Loadings“ \vec{v}_k , die den Einfluss der Variablen (= Merkmale) auf die Hauptkomponente k angeben. Über den Loadingsplot (siehe Abbildung 18) kann man herausfinden, welche Variablen zur Unterscheidung der Objekte besonders geeignet sind.

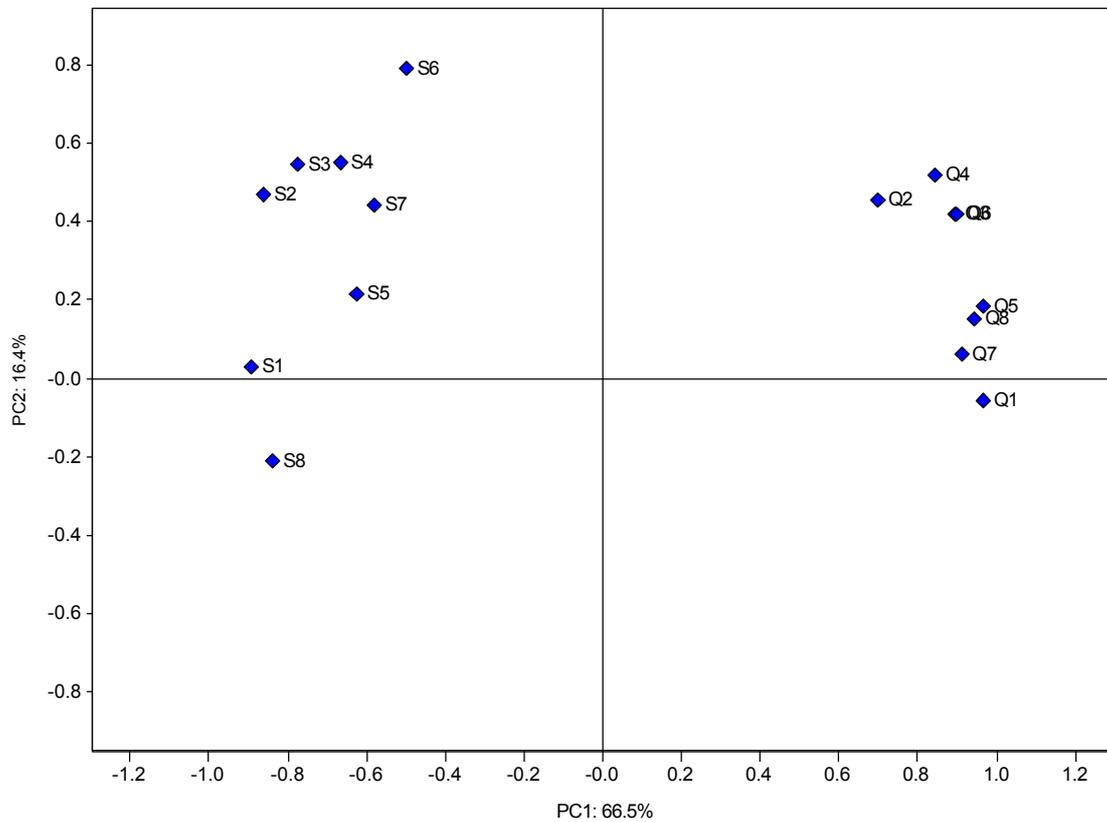


Abbildung 18: Loadingsplot des Beispieldatensatzes. Für jeden Sensor wurde ein Merkmal extrahiert, welches als Variable in die Hauptkomponentenanalyse eingeht. Die einzelnen Variablen sind mit den Bezeichnungen der Sensoren beschriftet. Hierbei steht *S* für einen Metalloxidsensor und *Q* für einen QMB-Sensor. Variablen, die ähnliche Informationen liefern, werden nahe beieinander dargestellt. Je näher eine Variable am Ursprung liegt, desto weniger Information trägt sie zu den entsprechenden Hauptkomponenten bei. Deutlich ist auf dieser Abbildung zu erkennen, dass die verschiedenen Sensortypen unterschiedliche Informationen liefern.

Beide Diagrammartentypen lassen sich auch zu einem gemeinsamen Diagramm zusammenfassen. In dem sogenannten BiPlot lässt sich dadurch auch erkennen, wie die unterschiedlichen Variablen des Loadingplots zur Positionierung der Objekte im Scoresplot beitragen.

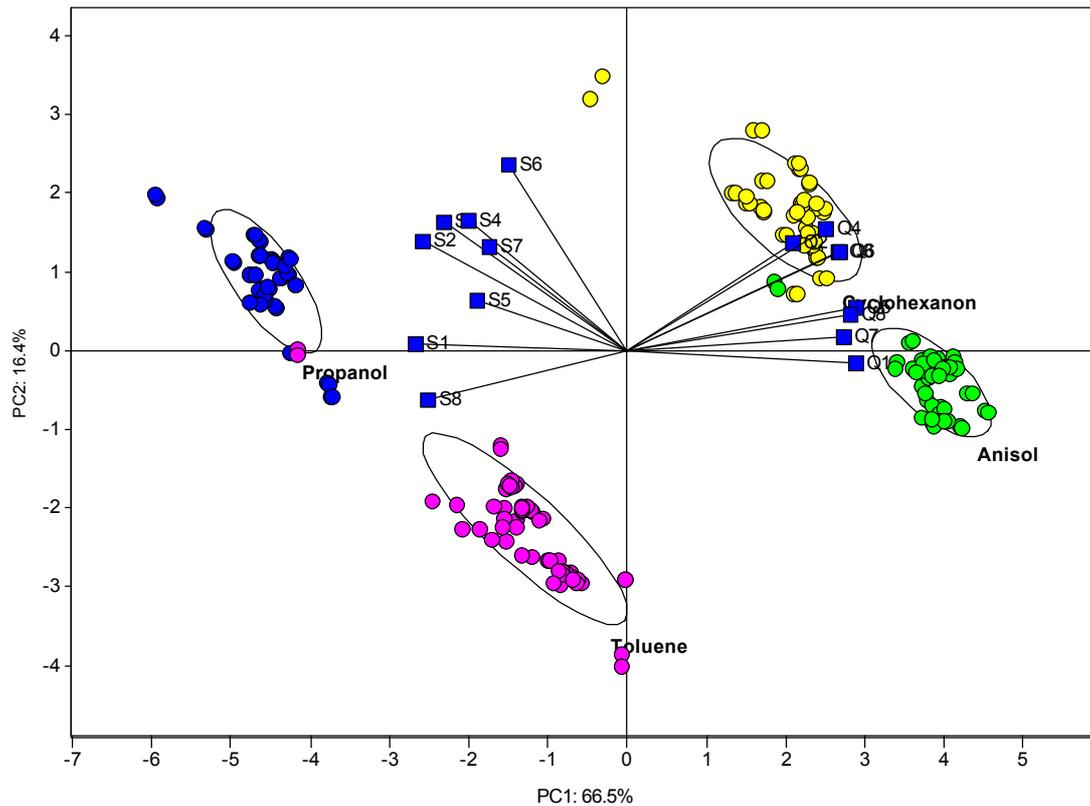


Abbildung 19: Biplot des Beispieldatensatzes. Sowohl die Scores der Objekte als auch die Loadings der Variablen werden in einem Diagramm dargestellt. Die Loadings sind dabei so skaliert, dass Variablen gut erkennbar sind. Durch Vergleich der Position der Objekte mit den Richtungen der Variablen, lassen sich Schlüsse über den Charakter der von den Variablen getragenen Informationen gewinnen. In diesem Diagramm repräsentieren z.B. die Variablen S2 bis S7 einen großen Teil der Streuung innerhalb der verschiedenen Objektklassen, da diese in der Richtung der größten Streuung innerhalb der Objektklassen liegen

Um festzulegen, wie viele Hauptkomponenten für die Auswertung verwendet werden sollten, kann der Screeplot verwendet werden. Bei diesem Diagramm werden die Anteile der Gesamtvarianz, die die verschiedenen Hauptkomponenten repräsentieren, dargestellt. Dieser Anteil ergibt sich aus der Größe des Eigenwerts λ_i , der zur jeweiligen Hauptkomponente i gehört, geteilt durch die Summe über alle Eigenwerte. Hauptkomponenten, die nur wenig Varianz beisteuern, können in diesem Diagramm leicht identifiziert werden. Allerdings ist dies immer auch eine Ermessensfrage. Zudem hebt dieses Verfahren nur auf die Varianz ab. Nicht immer ist die Varianz jedoch ein geeignetes Maß für die Relevanz einer Hauptkomponente für die gegebene Aufgabenstellung.

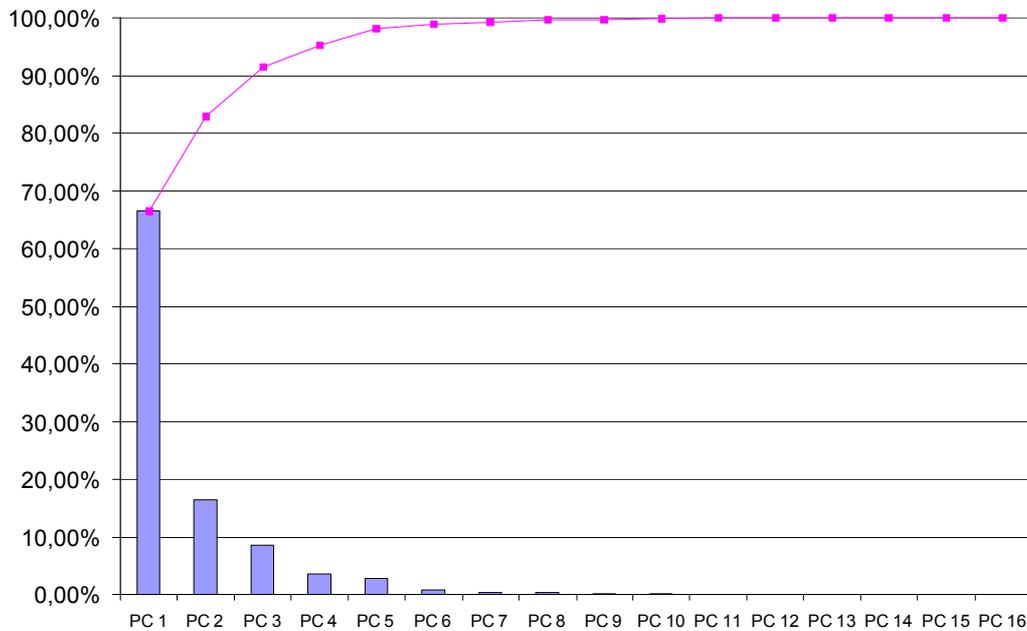


Abbildung 20: Screeplot des Beispieldatensatzes. Die Balken geben den Anteil an der Gesamtvarianz an, der durch die jeweilige Hauptkomponente repräsentiert wird. Die Linie repräsentiert die Summe über die Anteile ab der ersten Hauptkomponente. Bereits die ersten drei Hauptkomponenten liefern über 90% der Gesamtvarianz. Ab der 6. Hauptkomponente tragen diese kaum noch nennenswerte Varianzanteile.

Oft möchte man die Lage der Hauptkomponenten zunächst aus einem Referenzdatensatz berechnen, um ein Modell für nachfolgende Auswertungen zu erhalten. Durch Projektion neuer Objekte auf diese Hauptkomponenten kann man dann Vergleiche zwischen den Referenzobjekten und den neuen Objekten aufstellen.

Um die „Scores“ der neuen Objekte $\mathbf{u}_{neu}^\downarrow$ zu erhalten, wird der Merkmalsvektor $\bar{\mathbf{x}}_{neu}$ mit der Matrix $\underline{\mathbf{V}}^T$ der Loadings multipliziert:

$$\mathbf{u}_{neu}^\downarrow = \bar{\mathbf{x}}_{neu} \underline{\mathbf{V}}^T \quad (40)$$

2.3.3. Lineare Diskriminanzanalyse, LDA

Bei der linearen Diskriminanzanalyse wird, wie auch bei der Hauptkomponentenanalyse, der Merkmalsraum auf einen Vektorraum geringerer Dimension abgebildet. Dabei wird jedoch nicht nach größtmöglicher Varianz aller Objekte des Datensatzes gesucht, sondern es werden optimale Linearkombinationen (Wichtungen) der Merkmale gesucht, die die Separation der Objektklassen optimieren. Es handelt sich also um ein überwachtes lernendes Verfahren, bei dem für die Referenzdaten die wahren Ergebnisse bekannt sein müssen. Die den Hauptkomponenten der Hauptkomponentenanalyse entsprechenden Diskriminanzmerkmale (engl. linear discriminant, oder

discriminant function) werden berechnet, indem die Linearkombinationen der Merkmale gesucht werden, die das Verhältnis von Varianz zwischen den Objektklassen zur Gesamtvarianz optimieren.

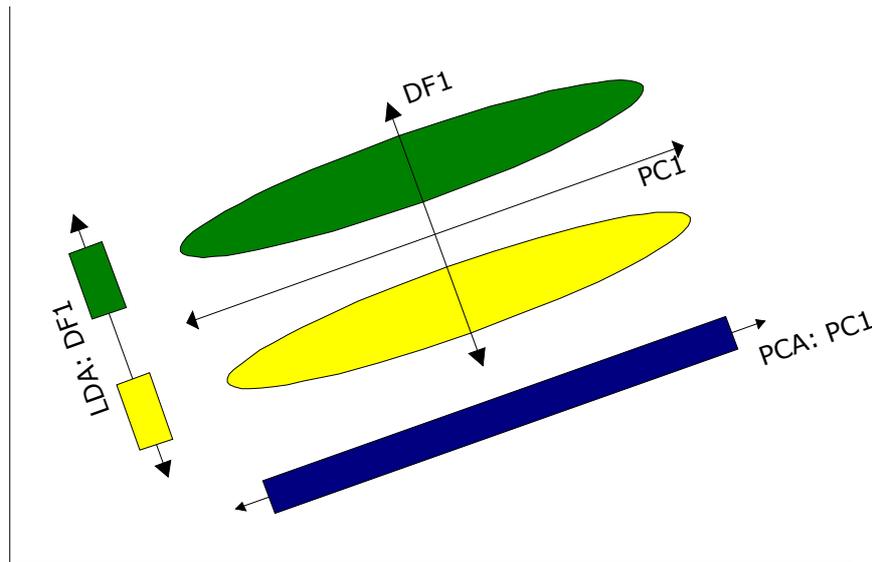


Abbildung 21: Vergleich von PCA and LDA im ungünstigsten Fall für die PCA. Bei der PCA wird nach der Richtung der größten Varianz innerhalb des Datensatzes gesucht. Für die beiden durch die Ellipsen eingezeichneten Klassen liegt diese entlang PC1. Werden die Daten auf diese Hauptkomponente projiziert, so sind beide Klassen nicht voneinander zu unterscheiden. Bei der LDA hingegen ergibt sich das Diskriminanzmerkmal DF1, welches für eine optimale Trennung der beiden Klassen sorgt. Dies kann die LDA jedoch nur leisten, da sie Kenntnis über die Klassenzugehörigkeit der einzelnen Objekte hat.

Die Diskriminanzmerkmale ergeben sich als Eigenvektoren zu der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{C}}}^{-1} \underline{\underline{\mathbf{H}}}$, wobei die Matrix $\underline{\underline{\mathbf{H}}}$ Abweichungsquadrate der Klassenmittelpunkte vom Gesamtschwerpunkt enthält und $\underline{\underline{\mathbf{C}}}$ der symmetrischen Kovarianzmatrix des Datensatzes entspricht. Die Eingangsvariablen der linearen Diskriminanzanalyse sind dabei immer standardisiert, d.h. so skaliert, dass sie den Mittelwert 0 und die Standardabweichung 1 haben.

Der Rang, und somit auch die Anzahl der Eigenvektoren und ihrer zugehörigen Diskriminanzmerkmale, ist durch die Anzahl der Klassen $- 1$ beschränkt. Da nur die Klassenmittelpunkte in die Berechnung eingehen, ist zudem offensichtlich, dass diese Methode davon ausgeht, dass die Varianzen innerhalb der verschiedenen Klassen identisch sind.

Wie bei der Hauptkomponentenanalyse, kann man die Loadings der linearen Diskriminanzanalyse darstellen, um die Aussagefähigkeit der einzelnen Variablen zu untersuchen.

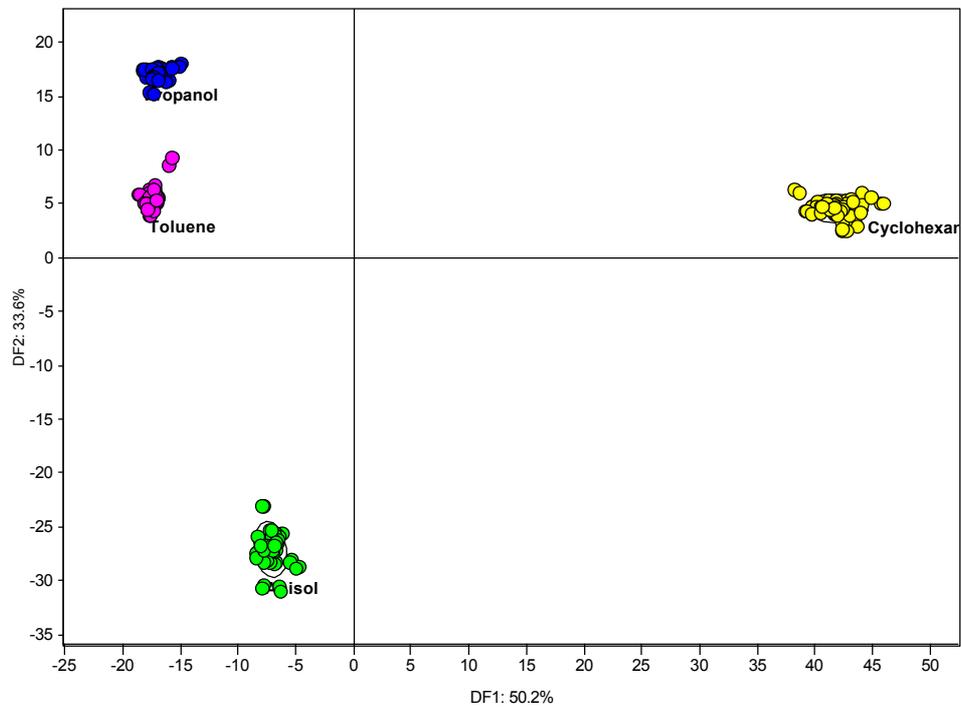


Abbildung 22: Diagramm der ersten beiden Diskriminanzmerkmale der LDA des Beispieldatensatzes.

Im Vergleich zur PCA ergibt sich eine wesentlich geringere Streuung innerhalb der Klassen

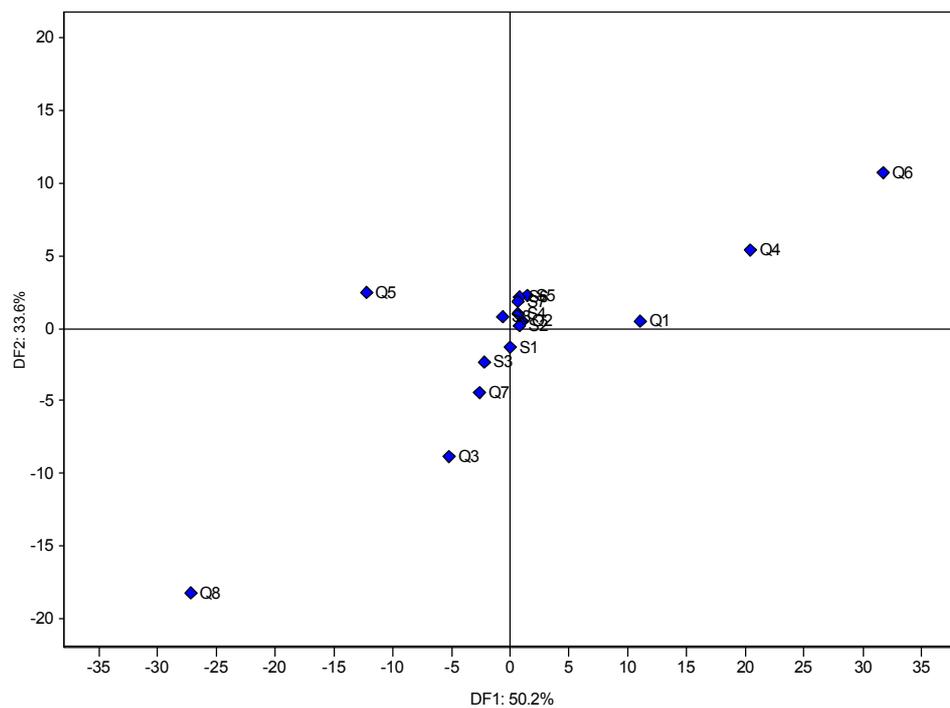


Abbildung 23: Loadingsplot der LDA. Interessant ist hier zu sehen, dass die Variablen, die im Biplot der PCA wesentlich zur Streuung innerhalb der Klassen beitragen, von der LDA automatisch geringer gewichtet werden.

2.3.4. Methode der K-Nächsten Nachbarn (K-Nearest Neighbours), KNN

Die Methode der K -Nächsten Nachbarn ist ein einfaches Klassifikationsverfahren. Anhand eines Referenzdatensatzes, bestehend aus Objekten, deren korrekte Klassenzugehörigkeit bekannt ist, wird ein unbekanntes Objekt klassifiziert. Dazu werden zunächst die Abstände des unbekanntes Objektes zu allen Objekten des Referenzdatensatzes berechnet. Als Abstandsmaß wird dabei normalerweise der euklidische Abstand verwendet (weitere Distanzmaße sind in Tabelle 3 beschrieben). Dann werden die k Objekte gesucht, die den geringsten Abstand haben. Als Klasse des unbekanntes Objektes wird dann diejenige festgelegt, welche in diesen k nächsten Nachbarn am meisten vertreten ist. Sollte der Fall eintreten, dass zwei Klassen gleich oft vertreten sind, so kann z.B. diejenige Klasse ausgewählt werden, in der das Referenzobjekt mit dem geringsten Abstand liegt, deren Mittelpunkt den geringsten Abstand hat, oder die Klasse kann per Zufall zugeordnet werden.

Problematisch an diesem Verfahren ist, dass ein Objekt immer einer Klasse zugeordnet wird, auch wenn das Objekt sich in großer Entfernung von allen Klassen befindet.

Bezeichnung	Berechnung	Bemerkung
Minkowskidistanz	$d_{i,j} = \left(\sum_k x_{i,k} - x_{j,k} ^p \right)^{1/p}$	Generelles Distanzmaß.
City-Block Distanz (Manhattandistanz)	$d_{i,j} = \sum_k x_{i,k} - x_{j,k} $	Analog dem Weg in einer Stadt mit rechtwinkligem Straßennetz. Spezialfall der Minkowskidistanz mit $P=1$
Euklidische Distanz	$d_{i,j} = \sqrt{\sum_k (x_{i,k} - x_{j,k})^2}$	Entspricht dem geometrischen Abstand. Spezialfall der Minkowskidistanz mit $P=2$
Quadrierte euklidische Distanz	$d_{i,j} = \sum_k (x_{i,k} - x_{j,k})^2$	Stärkere Gewichtung weiter entfernt liegender Objekte
Cheybychevdistanz	$d_{i,j} = \max x_{i,k} - x_{j,k} $	Nur die Variable mit maximaler Distanz wird berücksichtigt.

Tabelle 3: Distanzmaße zur Berechnung des Abstandes von Objekten in einem Raum. Allen diesen Distanzen ist gemein, dass die Skalierung der Variablen eine wesentliche Rolle spielt. Ein Distanzmaß, welches unabhängig von der Skalierung der Variablen ist, wird im nächsten Kapitel beschrieben. /Bra92, Ott99/

2.3.5. Zuordnung nach Mahalonobisdistanzen

Bei dieser Methode wird die Mahalonobisdistanz eines Objektes zu den verschiedenen Klassen berechnet. Das Objekt wird dann derjenigen Klasse zugeordnet, zu der es die geringste Mahalo-

nobisdistanz hat. Sollte die Mahalonobisdistanz zu groß sein, kann das Objekt auch als unbekannt klassifiziert werden.

Die Mahalonobisdistanz des Vektors \mathbf{x}^\downarrow zu der Klasse i berechnet nach folgender Formel:

$$D_i = \sqrt{(\mathbf{x}^\downarrow - \mathbf{x}_i^\downarrow)^T \underline{\underline{\mathbf{C}_i^{-1}}} (\mathbf{x}^\downarrow - \mathbf{x}_i^\downarrow)} \quad (41)$$

wobei \mathbf{x}_i^\downarrow der Mittelpunkt der Klasse i und $\underline{\underline{\mathbf{C}_i}}$ die symmetrische Kovarianzmatrix der Klasse i ist.

Der Vorteil der Mahalonobisdistanz im Vergleich zu einer euklidischen Distanz ist, dass unterschiedliche Skalierungen der verschiedenen Variablen automatisch ausgeglichen werden und die Korrelation der verschiedenen Variablen berücksichtigt wird. Anschaulich liefert die Mahalonobisdistanz einen Wert, der über die Standardabweichung der Klasse in der Richtung des gemessenen Wertes gewichtet wird.

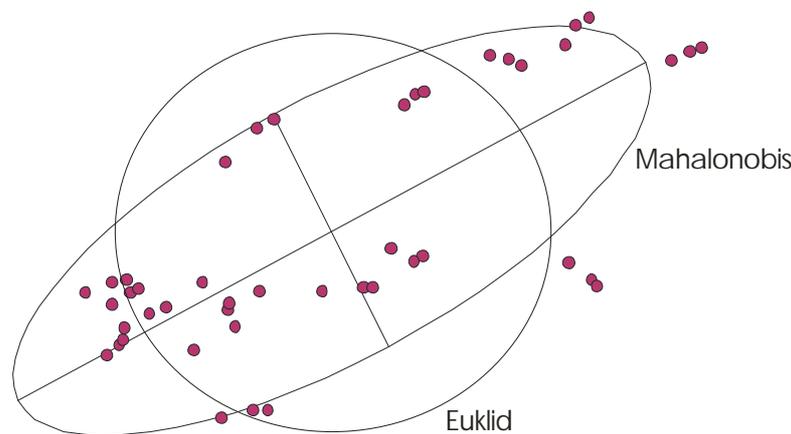


Abbildung 24: Mahalonobisdistanz \mathcal{z} und euklidische Distanz z zum Klassenmittelpunkt. Die Ellipse bezeichnet die Orte mit konstanter Mahalonobisdistanz von $\sqrt{3}$. Konstante euklidische Abstände liegen kreisförmig um das Bezugsobjekt (hier der Klassenmittelpunkt). Der Wert des euklidischen Abstands ist durch die Skalierung der Variablen bestimmt.

2.3.6. Multilineare Regression

Bei der multilinearen Regression wird die Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}$ aus folgender Gleichung gesucht:

$$\underline{\underline{\mathbf{Y}}} = \underline{\underline{\mathbf{X}}} \underline{\underline{\mathbf{B}}} + \underline{\underline{\mathbf{R}}} \quad (42)$$

Die Matrix $\underline{\underline{\mathbf{R}}}$ enthält hierbei die Residuen, also die nicht vom Modell beschriebenen Abweichungen.

Für eine Lösung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Least-Squares-Lösung) wird vorausgesetzt, dass die Residuen normalverteilt und unabhängig sind. Die Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}$ wird damit berechnet als

$$\underline{\underline{\mathbf{B}}} = (\underline{\underline{\mathbf{X}^T \mathbf{X}}})^{-1} \underline{\underline{\mathbf{X}^T \mathbf{Y}}} \quad (43)$$

Problematisch ist diese Berechnung, wenn $\underline{\underline{\mathbf{X}^T \mathbf{X}}}$ schlecht konditioniert ist. Dies ist insbesondere bei Sensorarrays ein großes Problem, da hier oft ähnliche Sensoren eingesetzt werden, sodass die einzelnen Spalten von $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ stark korreliert sind. Bei der Invertierung von $\underline{\underline{\mathbf{X}^T \mathbf{X}}}$ führt dann Rauschen der Messdaten in $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ zu großen Änderungen der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}$.

2.3.7. Hauptkomponentenregression, PCR

Um die Probleme bei der Invertierung der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{X}^T \mathbf{X}}}$ aus Gleichung 42 zu umgehen, kann man anstelle einer direkten Invertierung zunächst eine Singulärwertzerlegung von $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ analog der Hauptkomponentenanalyse durchführen. Mit

$$\underline{\underline{\mathbf{X}}} = \underline{\underline{\mathbf{U}}} \underline{\underline{\mathbf{S}}} \underline{\underline{\mathbf{V}^T}} \quad (44)$$

lässt sich dann die Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}$ über die Pseudoinverse $\underline{\underline{\mathbf{X}^+}}$ gewinnen:

$$\underline{\underline{\mathbf{B}}} = \underline{\underline{\mathbf{X}^+}} \underline{\underline{\mathbf{Y}}}, \quad \underline{\underline{\mathbf{X}^+}} = \underline{\underline{\mathbf{V}}} \underline{\underline{\mathbf{S}^{-1}}} \underline{\underline{\mathbf{U}^T}} = \underline{\underline{\mathbf{V}}} \mathbf{diag}\left(\frac{1}{l_i}\right) \underline{\underline{\mathbf{U}^T}} \quad (45, 46)$$

Dabei sind l_i die Eigenwerte der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{X}^T \mathbf{X}}}$.

Werden alle Eigenwerte l_i verwendet, so ist das Ergebnis identisch mit dem der multilinear Regression. Indem Hauptkomponenten mit Eigenwerten l_i nahe 0 aus dem Verfahren entfernt werden, lässt sich die Robustheit der Vorhersage deutlich steigern.

Die Hauptkomponentenregression kann auch so beschrieben werden, dass man zunächst mittels der Hauptkomponentenanalyse aus dem ursprünglichen Variablensatz einen neuen Satz von abgeleiteten Variablen (nämlich den Scores der Hauptkomponentenanalyse) generiert. Die Scores haben dabei immer die Eigenschaft linear unabhängig zu sein. Die Regression erfolgt dann von den Scores auf die Zielvariablen.

Die Entscheidung, wieviele Hauptkomponenten zu berücksichtigen sind, kann mittels eines Screeplots (siehe Abschnitt 0) oder z.B. durch Validierung getroffen werden. Dabei wird oft das Verfahren der Kreuzvalidierung (engl. Cross-Validation, CV) eingesetzt. Dabei werden durch Vergleich des Vorhersagefehlers (z.B. Root Mean Square Error, RMSE) bei Benutzung aller Untermengen von Hauptkomponenten die den Vorhersagefehler minimierende Untermenge ausgewählt. /Kra98/

2.3.8. „Partial Least Squares“, PLS-Regression

Eine Alternative zur Hauptkomponentenregression stellt die PLS-Regression dar, da bei dieser Methode bereits bei der Bildung der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}$ die Information über die Zielvariablen in $\underline{\underline{\mathbf{Y}}}$ benutzt wird. Dazu wird sowohl $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ als auch $\underline{\underline{\mathbf{Y}}}$ folgendermaßen zerlegt /Mar89, Mar 90, Ott99/:

$$\underline{\underline{\mathbf{X}}} = \underline{\underline{\mathbf{T}}}\underline{\underline{\mathbf{P}}}^T + \underline{\underline{\mathbf{E}}}, \quad \underline{\underline{\mathbf{Y}}} = \underline{\underline{\mathbf{U}}}\underline{\underline{\mathbf{Q}}}^T + \underline{\underline{\mathbf{F}}} \quad (47)$$

Hierbei sind $\underline{\underline{\mathbf{T}}}$ und $\underline{\underline{\mathbf{U}}}$ die Scores, $\underline{\underline{\mathbf{P}}}$ und $\underline{\underline{\mathbf{Q}}}$ die Loadings und $\underline{\underline{\mathbf{E}}}$ und $\underline{\underline{\mathbf{F}}}$ die Residuen der $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$, respektive der $\underline{\underline{\mathbf{Y}}}$ -Matrix.

Die Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}$ wird dann in einem iterativen Verfahren in folgender Form berechnet:

$$\underline{\underline{\mathbf{B}}} = \underline{\underline{\mathbf{W}}}(\underline{\underline{\mathbf{P}}}^T \underline{\underline{\mathbf{W}}})^{-1} \underline{\underline{\mathbf{Q}}}^T \quad (48)$$

Hierbei ist $\underline{\underline{\mathbf{W}}}$ die Matrix der PLS-Gewichtungen, die so bestimmt werden, dass die Kovarianz zwischen den X- und Y-Scores $\underline{\underline{\mathbf{T}}}$ und $\underline{\underline{\mathbf{U}}}$ maximiert wird.

Wie bereits bei der Hauptkomponentenanalyse und -regression ist die Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten das Optimierungskriterium, mit dem das Verfahren an eine spezielle Anwendung angepasst wird. Auch bei der PLS-Regression werden hierzu zumeist Kreuzvalidierung oder ähnliche Verfahren eingesetzt.

Die PLS-Regression liefert in der Regel gleichwertige oder bessere Ergebnisse als die Hauptkomponentenregression. Durch die Berücksichtigung der Zielvariablen bei der Aufstellung der PLS-Faktoren (oft auch Hauptkomponenten genannt) kommt man oft mit weniger Faktoren aus, als bei einer Hauptkomponentenregression. /Mar89/

2.3.9. Künstliche neuronale Netze (Back Propagation Network- BPN)

Grundgedanke künstlicher neuronaler Netze ist, die Funktion biologischer Neuronen als Bausteine des Gehirns mathematisch nachzubilden. Abbildung 25 zeigt das gängige Modell eines künstlichen Neurons.

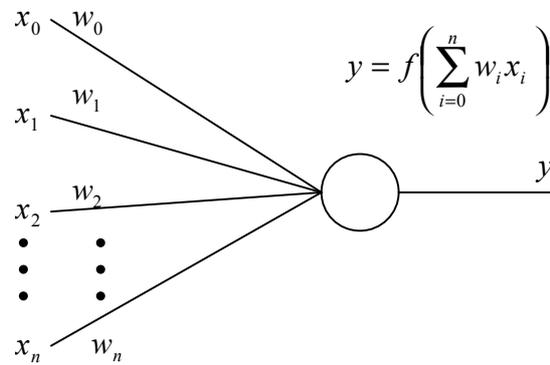


Abbildung 25: Funktionsweise eines künstlichen Neurons.

Neuronen besitzen einen oder mehrere Eingänge. Zur Berechnung des Ausgangswertes wird zunächst eine Summe über alle mit einem jeweiligen Gewichtungsfaktor w_i multiplizierten Eingangswerte x_i berechnet. Der Ausgangswert wird dann berechnet, indem die Aktivierungsfunktion f des Neurons (oft auch Transferfunktion genannt) auf diese Summe angewendet wird. Die Aktivierungsfunktion erfüllt die wichtige Aufgabe auch nichtlineare Beziehungen zwischen Eingangswerten und Ausgangswerten zu ermöglichen. Als Aktivierungsfunktion f können verschiedene Funktionen zur Anwendung kommen (siehe Tabelle 4).

Aktivierungsfunktion	$f(x) =$	Ergebniswertebereich
Linear	x	$[-\infty, \infty]$
Heaviside	$\begin{cases} = 0 & \text{wenn } x < 0 \\ = 1 & \text{wenn } x \geq 0 \end{cases}$	0 oder 1
Logistisch Sigmoid	$\frac{1}{1 + e^{-x}}$	$]0, 1[$
Fsigmoid	$\frac{1}{1 + x }$	$]0, 1]$
Gauss	$e^{-\frac{x^2}{2}}$	$]0, 1]$
Tangens hyperbolicus	$\tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$	$] -1, 1[$

Tabelle 4: Oft verwendete Aktivierungsfunktionen bei künstlichen neuronalen Netzen /Bis95, Dem98, Arr93, Zel04/.

Diese künstlichen Neuronen werden zu Netzen zusammengefasst, die aus mehreren, in Schichten angeordneten Neuronen bestehen. Abbildung 26 zeigt ein derartiges Netz mit Eingabeschicht, einer Zwischenschicht (engl. hidden layer = verborgene Schicht) und Ausgabeschicht. Da die Zellen der Eingabeschicht keinerlei Verarbeitung durchführen, sondern lediglich die Eingangswerte repräsentieren, wird ein derartiges Netz als 2-Schichten Netz bezeichnet, d.h. als

Netz bestehend aus 2 Schichten von Neuronen. In der Abbildung sind alle Zellen einer Schicht mit allen Zellen der nächsten Schicht verbunden, es handelt sich also um ein vollständig verbundenes Netz, wie es in den meisten Fällen zur Anwendung kommt.

Die Topologie des Netzes wird entweder fest vorgegeben, kann aber auch durch einen geeigneten Algorithmus den Daten angepasst werden. So werden z.B. beim Cascade Algorithmus ausgehend von einer einfachen Topologie kontinuierlich weitere Neuronen zugefügt, bis ein bestimmtes Abbruchkriterium erreicht wird /Fah90/. Den umgekehrten Weg gehen Pruning-Algorithmen /Cun90, Die03/. Diese starten mit einem komplexen Netzwerk und entfernen dann sukzessive Verbindungen zwischen Neuronen.

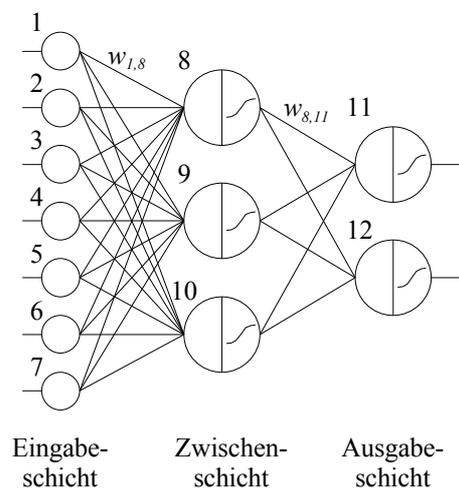


Abbildung 26: Neuronales Netz mit 2 Schichten (die Eingabeschicht wird nicht gezählt, da in ihr keinerlei Berechnung stattfindet).

Bevor ein derartiges Netz zur Vorhersage eingesetzt werden kann, muss es trainiert werden. Das heißt, es müssen anhand eines Referenzdatensatzes (bei künstlichen neuronalen Netzen spricht man meist von den Trainingsdaten) die Gewichtungen w_{ij} von Neuron i zu Neuron j so eingestellt werden, dass man an den Ausgangsneuronen des neuronalen Netzes die gewünschten Ergebnisse erhält. Feed Forward Netze sind deshalb in der Regel überwachtes lernendes Verfahren, da die Zielwerte des Referenzdatensatzes beim Training vorgegeben werden.

Für das Training des Netzes gibt es eine ganze Reihe unterschiedlicher Lernalgorithmen/Mas95/, deren gebräuchlichster die klassische Error Backpropagation ist. Bei der Error Backpropagation werden die Gewichtungen zunächst zufällig eingestellt. Dem Netz werden dann die Eingangswerte der Trainingsdaten präsentiert, die Ausgangswerte des neuronalen Netzes berechnet und mit den Sollwerten der Trainingsdaten verglichen. Der Fehler (= Abweichung von Sollwert und Ausgangswert des neuronalen Netzes) wird dann rückwärts (von den Ausgangsneuronen bis zu den Eingangsneuronen) durch Anpassen der Gewichtungen minimiert.

Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis der MSE - Fehler (Mean Square Error) auf den ganzen Trainingsdatensatz oder einen unabhängigen Testdatensatz nicht mehr kleiner wird, oder eine bestimmte Anzahl von Trainingsdurchgängen erreicht ist. Das „Wissen“ bzw. die Kalibrierinformation ist somit durch die Topologie des Netzes und die Gewichtungen w gegeben.

Das Training ist ein iteratives Verfahren, bei dem der Fehler einem Minimum entgegenstrebt. Probleme können sich dadurch ergeben, dass es lokale Minima der Fehlerfunktion geben kann, in denen das Verfahren endet, oder dass das Training nur sehr langsam konvergiert. Es gibt eine ganze Reihe weiterer Lernverfahren auf der Basis der klassischen Error Backpropagation, die z.B. Momentum-Terme einführen, oder mit variabler Lernrate arbeiten. Diese Verfahren haben schnellere Konvergenz oder die Vermeidung lokaler Minima als Ziel, können aber auch zu weiteren Problemen führen. So ist bei manchen Verfahren nicht sichergestellt, dass sie überhaupt konvergieren, oder sie zeigen leicht oszillierendes Verhalten.

Der Vorteil künstlicher neuronaler Netze, ihre große Anpassungsfähigkeit an unterschiedlichste Aufgabenstellungen und Datensätze, stellt zugleich auch ihren größten Nachteil dar. Da es eine Vielzahl unterschiedlicher Topologien, Aktivierungsfunktionen, Lernverfahren und Parameter gibt, erfordert die geeignete Wahl aus diesen Möglichkeiten oft eine detaillierte Kenntnis, sowohl der unterschiedlichen künstlichen neuronalen Netze, als auch der Struktur der zu bearbeitenden Daten. Ist das künstliche neuronale Netz dem Problem nicht angepasst, so kann es im einen Extrem keinen Zusammenhang zwischen den Eingangswerten und dem gewünschten Ergebnis herstellen. Dies ist jedoch leicht durch den Anwender zu erkennen, da es nicht gelingt während der Trainingsphase einen geringen Fehler zu erreichen. Im anderen Extrem erreicht das künstliche neuronale Netz jedoch einen sehr geringen Fehler bei der Vorhersage der Trainingsdaten, versagt jedoch bei der Vorhersage unabhängiger Validierungsdaten. Das neuronale Netz ist in diesem Fall übertrainiert worden. Es erkennt die Trainingsdaten anhand von Unterschieden, die nicht einem generellen Zusammenhang zwischen den Eingangs- und den Ausgangswerten entsprechen; es generalisiert also nicht. Um generalisierungsfähige Netze zu erhalten muss deshalb der Trainingsvorgang rechtzeitig unterbrochen werden (z.B. wenn der Fehler auf einen unabhängigen Testdatensatz wieder wächst) und die Anzahl der Verbindungen und Neuronen dem Problem angepasst sein.

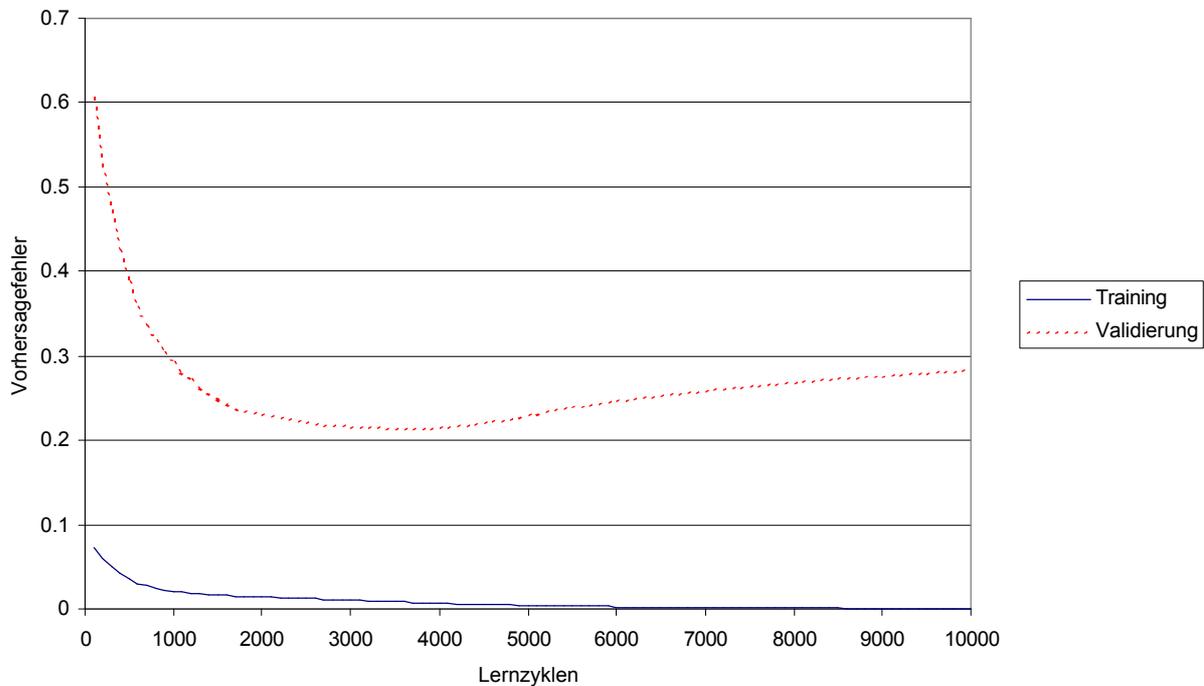


Abbildung 27: Lernkurve eines BPN mit 8 Eingangs-, 8 verborgenen und 4 Ausgangsneuronen beim Erlernen des Beispieldatensatzes. Es wurden lediglich die MOx-Sensoren verwendet. Als Trainingsdaten wurden die Messungen des ersten Monats verwendet. Die restlichen Messungen wurden als Validierungsdaten verwendet. Nach ca. 3600 Zyklen hat das Netz die beste Vorhersagequalität auf die Validierungsdaten erreicht. Danach steigt der Fehler wieder an.

Wegen ihres vergleichsweise höheren Freiheitsgrades und der Notwendigkeit unabhängiger Test- und Validierungsdatensätze ist ein weiterer Nachteil künstlicher neuronaler Netze, dass sie oft mehr Kalibriermessungen benötigen, als Modell-gestützte Verfahren /Hie95/.

Künstliche Neuronale Netze werden in Zusammenhang mit Sensorsystemen sowohl für qualitative (Klassifikation) als auch für quantitative Auswertungen (Regression) eingesetzt. Im Gegensatz zu den oben genannten Regressionsmethoden, die in der Regel ein lineares (bzw. ein bekanntes) Modell voraussetzen (modell driven aproach), sind neuronale Netze in der Lage, auch das Antwortverhalten von nicht linearen Sensorsystemen zu erlernen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass durch die im Ergebniswertebereich begrenzten Aktivierungsfunktionen die Fähigkeit über den Bereich der Trainingsdaten hinaus zu extrapolieren in der Regel eingeschränkt ist.

2.3.10. Validierung

Bei der Validierung wird ein Auswerteverfahren überprüft, indem Daten mit dem Verfahren ausgewertet werden, dessen Zielwerte bekannt sind. Durch Vergleich der bekannten Zielwerte mit den berechneten lassen sich dann Aussagen über die Verlässlichkeit des Verfahrens machen.

Die Ergebnisse von Klassifikationsverfahren sind Zuordnungen zu den verschiedenen Objektklassen. Die Vorhersagequalität kann durch Konfusionsmatrizen verdeutlicht werden, in denen die wahren Objektklassen gegenüber den berechneten dargestellt werden. Treten bei der Vorhersage keinerlei Fehler auf, so sind alle Nichtdiagonalelemente der Matrix gleich Null.

	Anisol	Cyclohexanon	Propanol	Toluol	Summe
Anisol	44	4	2	0	50
Cyclohexanon	0	50	0	0	50
Propanol	0	4	46	0	50
Toluol	0	0	6	44	50
Summe	44	58	54	44	200

Abbildung 28: Konfusionsmatrix des Beispieldatensatzes auf die Validierungsdaten bei Verwendung des gleichen Netzes wie in Abbildung 27. Hier wurden allerdings nur 3600 Trainingszyklen verwendet. Korrekte Vorhersagen liegen auf der Diagonale. Alle Nichtdiagonalelemente zeigen Fehler bei der Klassifikation.

Ein weiteres Maß ist die Fehlerrate als Quotient der falsch klassifizierten Objekte gegenüber der Gesamtzahl der Objekte.

Bei quantitativen Verfahren wird oft der RMSE Fehler (RMSE = Root Mean Square Error) angewendet:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (49)$$

2.3.10.1. Validierung mit unabhängigen Testdaten

Die Validierung eines Verfahrens sollte grundsätzlich mit unabhängigen Testdaten geschehen. Unabhängige Daten sind Daten, die nicht während Modellbildung und Training verwendet wurden. Zudem sollten die Validierungsdaten möglichst alle zu erwartenden Variationen beinhalten, die bei der Anwendung des Verfahrens auftreten können. In der Praxis ist es jedoch selten möglich derartig umfangreiche Datensätze aufzustellen. Aus Kostengründen ist es in der Regel wünschenswert mit kleineren Datensätzen auszukommen. Zwei Möglichkeiten dies zu erreichen werden in dieser Arbeit verwendet. Zum einen sind dies die gängigen Methoden der Kreuzvalidierung, die im nächsten Abschnitt besprochen werden. Zum anderen kann man synthetische Validierungsdaten generieren, wenn der Einfluss einer Störgröße auf die Messdaten bekannt ist. Beispiele hierzu werden im Ergebnisteil besprochen.

2.3.10.2. Kreuzvalidierung, Leave One Out

Bei der Kreuzvalidierung wird der Referenzdatensatz in verschiedene Datensätze aufgeteilt. Bei der Validierung werden dann für jeden dieser Datensätze eigene Modelle mit allen restlichen Da-

tensätzen aufgebaut und der Vorhersagefehler berechnet. Es werden also nie Daten zur Validierung eingesetzt, die bei der Modellbildung verwendet wurden. Allerdings wird für die spätere Vorhersage ein Modell eingesetzt, bei dem alle Referenzdaten bei der Modellbildung verwendet wurden.

Die gängigste Methode der Kreuzvalidierung ist, alle Objekte des Referenzdatensatzes einmal herauszunehmen und mit den restlichen das Modell für die Fehlerberechnung aufzubauen (Leave One Out, Jack-Knifing). Diese Methode tendiert allerdings dazu, zu geringe Vorhersagefehler zu liefern /Mar89/. Andere bekannte Methoden vermeiden diese Problematik, haben aber andere Einschränkungen (z.B. mangelnde Reproduzierbarkeit, bei Verwendung zufällig ausgewählter Untermengen). In dieser Arbeit wird deshalb Leave One Out als Kreuzvalidierung eingesetzt.

3. Experimentelles

3.1. Probenahmesysteme

Verschiedene Probenahmesysteme sind im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt worden. Um Sensoren zu kalibrieren und Sensorsysteme mit bekannten Gasgemischen zu testen, wurden Gasmischanlagen eingesetzt. Flüssige oder feste Proben wurden hauptsächlich in einem automatischen Headspacesamplern gemessen.

3.1.1. Gasmischanlage

Gasmischanlagen dienen dazu, komplexe Gasgemische aus Einzelkomponenten zusammenzuführen. Dazu verfügen Gasmischanlagen über mehrere Kanäle mit computergesteuerten Massenflussreglern. Die einzelnen Kanäle können entweder mit Druckgasflaschen verbunden sein, in denen Testgase enthalten sind, oder ein bestimmter Analyt wird in einer Gaswaschflasche erzeugt. Die Gaswaschflaschen enthalten dazu den Analyten in flüssiger Phase gespeichert. Durch Thermostatisierung der Gaswaschflaschen lassen sich entsprechende Sättigungskonzentrationen des Analyten in der Gasphase einstellen /Hie96/.

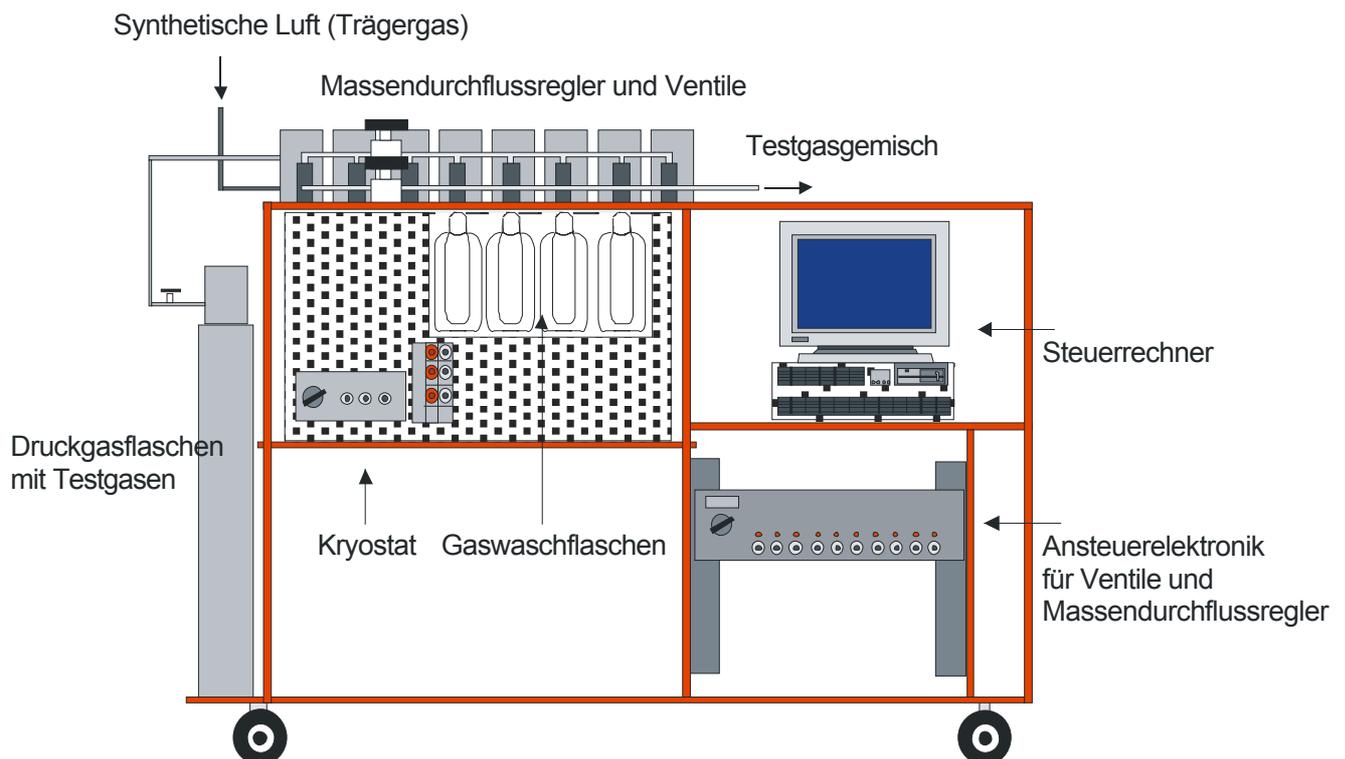


Abbildung 29: Gasmischanlage.

Zusätzlich zu den Kanälen mit Testgasen wurden in dieser Arbeit immer auch ein Kanal mit synthetischer Luft und ein Kanal mit Luftfeuchte verwendet. Die Gasflüsse aus den einzelnen Kanälen werden zusammengeführt, sodass ein komplexes Gasmisch mit definierten Konzentrationen und definierter Luftfeuchte entsteht.

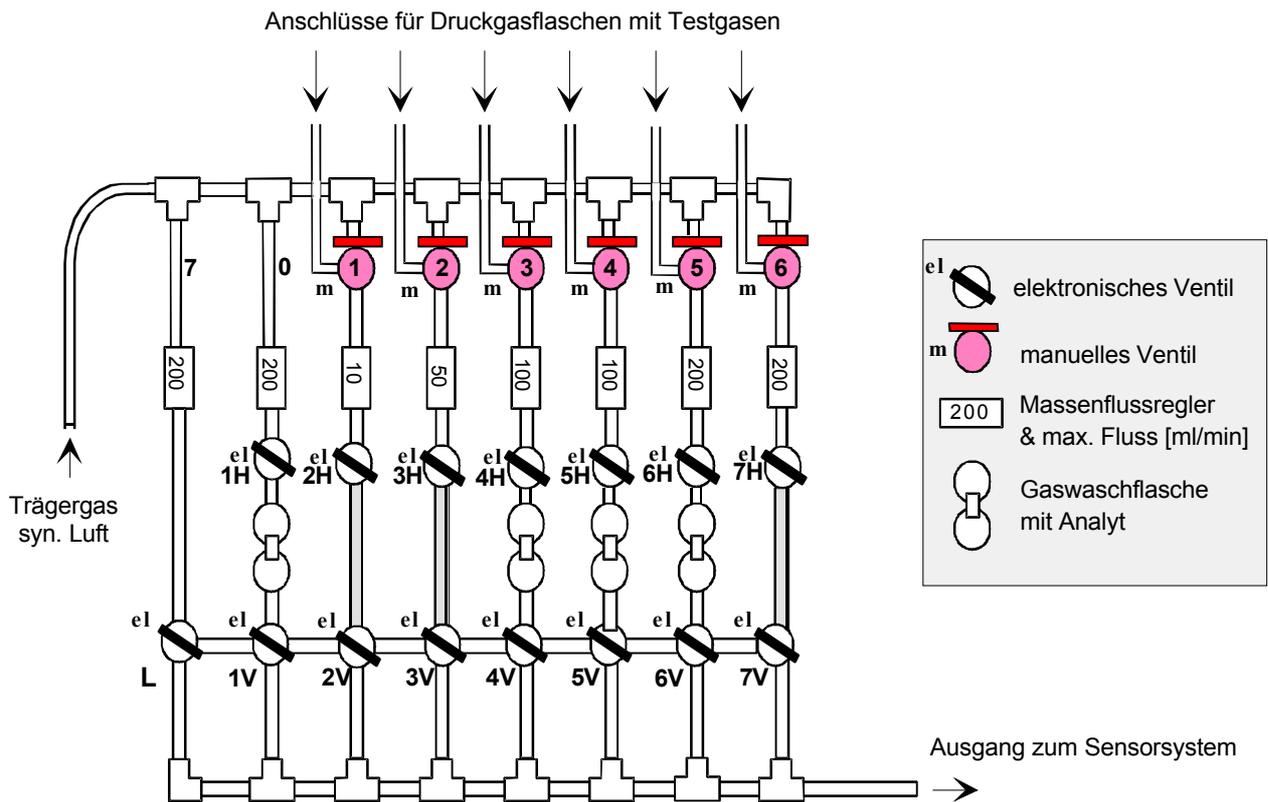


Abbildung 30: Schematischer Aufbau einer 8-Kanal Gasmischanlage.

Die Befeuchtung erfolgt über einen eigenen Kanal. Um 100% Luftfeuchtigkeit zu erreichen, müsste man ausschließlich diesen Kanal verwenden. Aus diesem Grund ist es mit diesem Aufbau nicht möglich Gasmische mit sehr hoher Luftfeuchtigkeit einzustellen, bei denen höhere Konzentrationen von Gasmischen zugesetzt werden. Weitere Einschränkungen bestehen bei diesem Aufbau, wenn schnelle Gaswechsel erfolgen sollen, da die Massendurchflussregler Stellzeiten im Bereich einer Sekunde haben und zudem beträchtliche Totvolumina innerhalb der Rohrleitungen bestehen.

3.1.2. Headspacesampler

Als Standardmethode für die Messung von flüssigen oder festen Proben mit Sensorsystemen hat sich die Headspace-Technik bewährt. Bei der statischen Headspace-Analyse werden die zu untersuchenden Proben in ein geschlossenes Volumen (Probenfläschchen) eingebracht. Die Proben werden dann auf eine bestimmte Temperatur gebracht, sodass sich ein Gleichgewicht zwischen den Analyten in der Probe und der Gasphase im geschlossenen Volumen einstellt.

Damit gilt für die Verteilungskoeffizienten K_i aus den Konzentrationen eines Analyten in der Gasphase $C_{i(g)}$ und in der Probe $C_{i(s)}$ /Kol97/:

$$K_i = \frac{C_{i(s)}}{C_{i(g)}} \quad (50)$$

Der Verteilungskoeffizient K_i ist ein fundamentaler Parameter, der von der Temperatur und der Löslichkeit des Analyten in der Probe abhängt. Je höher die Löslichkeit in der Probe, desto niedriger ist die Konzentration in der Gasphase. Unter der Voraussetzung, dass die Volumina der Probe und der Gasphase konstant sind, kann für das Verhältnis des Verteilungskoeffizienten zur Temperatur folgender Zusammenhang aufgestellt werden:

$$\log K_i = \frac{B'_i}{T} - C'_i \quad (51)$$

Hierbei sind B' und C' Konstanten, die von dem Analyten und der Matrix, in der er sich befindet, abhängen. Mit steigender Temperatur wird der Verteilungskoeffizient K immer kleiner und damit die Konzentration in der Gasphase größer. Da die Konstanten B' und C' von dem Analyten abhängen, verändert sich nicht nur die gesamte Konzentration der Analyten in der Gasphase, sondern auch das Verhältnis der Analyten zueinander.



Abbildung 31: Headspacesampler Dani 86.50 und MOSES II Sensorsystem

Da die Gesamtmenge des Analyten durch die Ausgangskonzentration $C_{i(s,0)}$ innerhalb der Probe gegeben ist, kann man die Konzentration $C_{i(g)}$ in der Gasphase unter der Voraussetzung, dass die Volumina der Probe und der Gasphase konstant sind, auch durch folgende Beziehung ausdrücken:

$$C_{i(g)} = \frac{C_{i(s,0)}}{K_i + b} \quad (52)$$

Ist das Verhältnis β von Volumen der Gasphase zu Volumen der Probe wesentlich größer als K , so wird die Konzentration in der Gasphase unabhängig vom Verteilungskoeffizienten K und der Temperatur. Ist jedoch K wesentlich größer als β , so ist die Konzentration in der Gasphase nur noch von K abhängig und unabhängig vom Volumen der Probe.

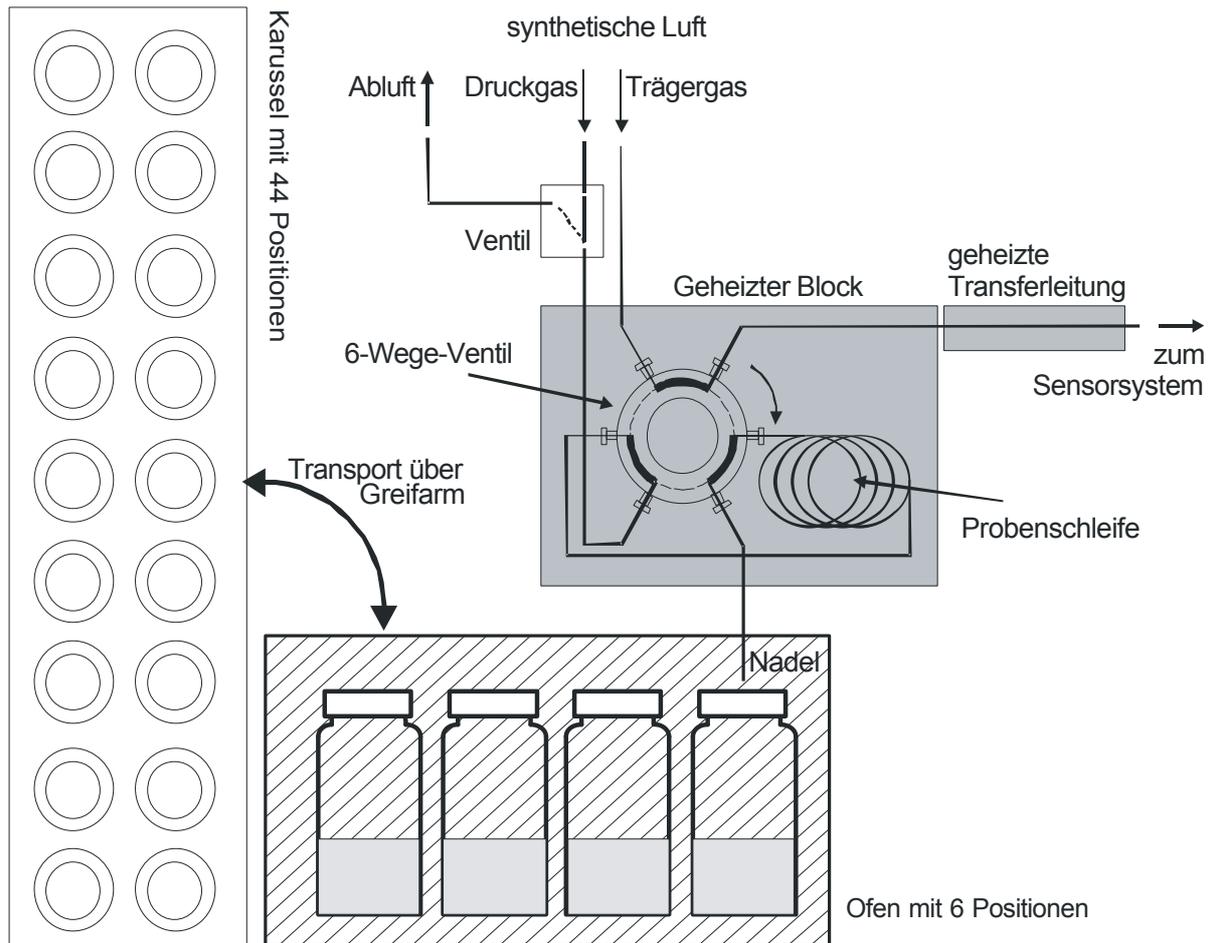


Abbildung 32: Schematischer Aufbau des DANI HSS86.50 Headspacesamplers.

Über ein Karussell können 44 Probenfläschchen automatisch vermessen werden. Diese werden in einen Ofen überführt in dem sie für einen bestimmte Zeit temperiert werden. Dann sticht eine Nadel in das Fläschchen ein. Mit dem Druckgas wird das Fläschchen sodann mit einem definierten Überdruck aufgepumpt. Anschließend wird das Ventil zur Abluft geschaltet und der Überdruck über die Probenschleife abgelassen. Das 6-Wege-Ventil schaltet dann die Probenschleife in den Gasfluss zum Sensorsystem [Dan93].

Durch geschickte Wahl des Probenvolumens und der Temperatur der Probe kann das Messverfahren optimiert werden. Dabei sind jedoch auch Einschränkungen durch das Sensorsystem zu beachten, da z.B. die aus dem Headspace benötigten Testgasvolumina größer sind als bei Gaschromatographen. Zudem sind einige Sensoren in Ihren Temperaturen beschränkt, so dass sogenannte „Cold Spots“ im Sensorsystem entstehen können, die zu Kondensation führen,

wenn eine höhere Proben­temperatur gewählt wird. Eine weitere Einschränkung besteht in der geringen Empfindlichkeit einiger Sensoren, die höhere Proben­temperaturen nötig machen können, um entsprechend hohe Konzentrationen in der Gasphase zu erzeugen.

Um den Head­space aus dem Proben­fläschchen zum Sensorsystem zu transferieren, gibt es verschiedene Methoden. So kann man z.B. mit einer Spritze in das Fläschchen einstecken und ein Aliquot aus diesem Absaugen. Es gibt auch Autosampler die dies automatisiert durchführen. In dieser Arbeit wurden jedoch Head­spacesample mit Proben­schleife eingesetzt. Diese bieten den Vorteil, dass sie einen ständigen Fluss von Trägergas gewährleisten, in den das Volumen einer Proben­schleife eingefügt wird. Abbildung 32 zeigt die Funktionsweise eines derartigen Head­spacesamplers.

3.2. Sensorarrays

3.2.1. MOSES II

Im Rahmen dieser Doktorarbeit entstand in Zusammenarbeit mit der Firma Lennartz electronic in Tübingen das Sensorsystem MOSES II. Erstes Entwicklungsziel war es, ein System zu schaffen, welches die einfache Kombination der unterschiedlichsten Sensortechnologien ermöglicht. Mit diesem System lassen sich so die Leistungsfähigkeit der einzelnen Technologien direkt in einem Experiment vergleichen. Während vieler Messungen hat sich auch immer wieder gezeigt, dass sich durch Kombination verschiedener Sensortypen die Leistungsfähigkeit des Systems deutlicher steigern lässt, als z.B. durch Hinzufügen von Sensoren des gleichen Transducertyps.

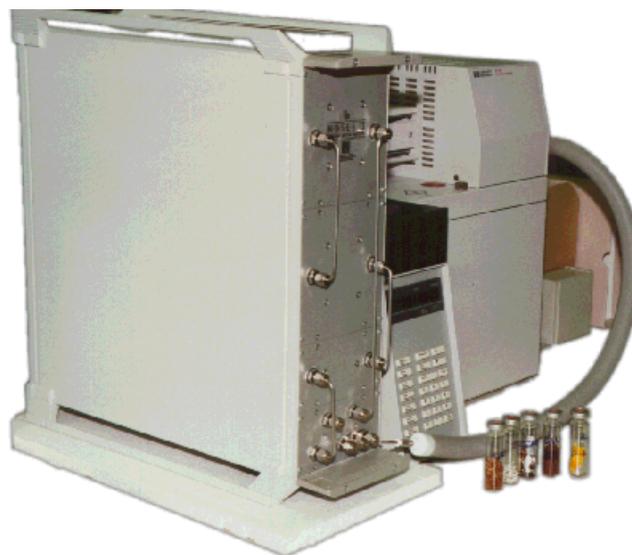


Abbildung 33: MOSES II mit HP 7694 Head­space-Sampler.

3.2.1.1.1. Der interne Aufbau von MOSES II

Vorteil dieses neuen Systems ist der sehr flexible modularisierte Aufbau mit klar definierten Schnittstellen zur Datenübertragung zwischen den einzelnen Modulen.

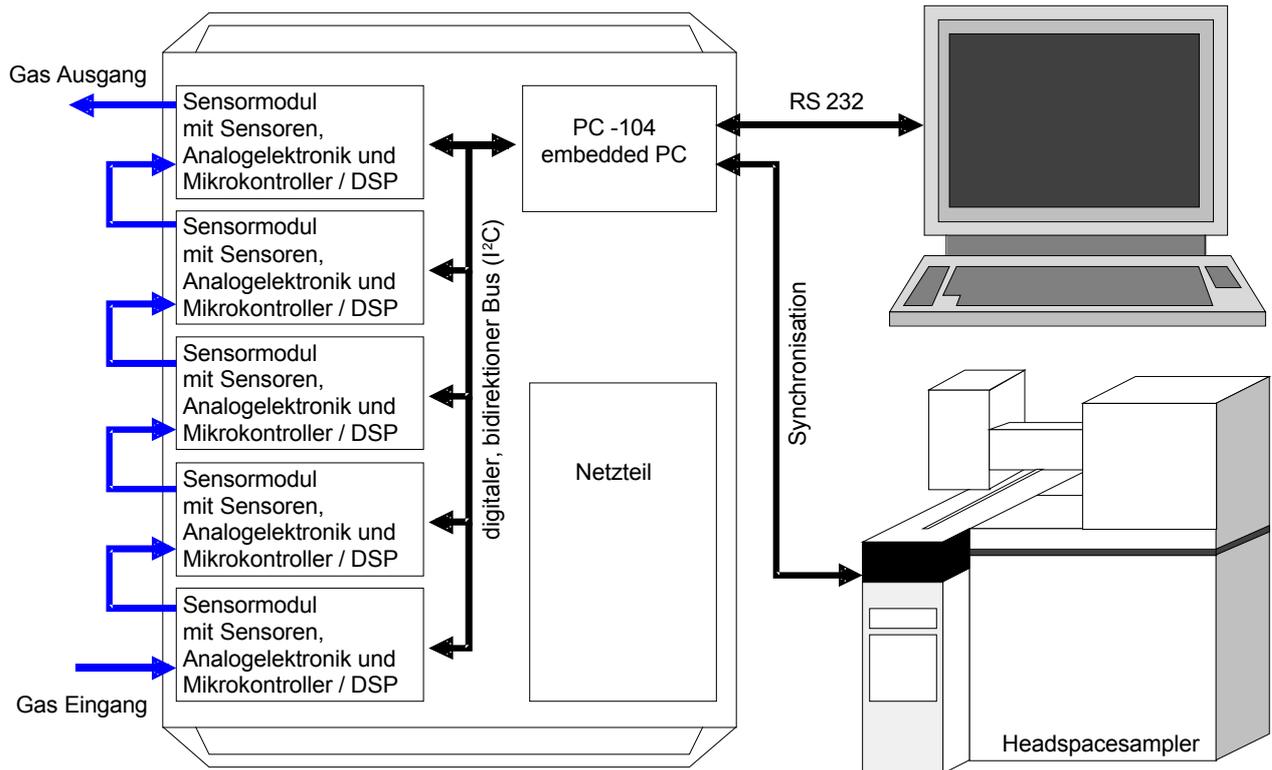


Abbildung 34: Schematisierter Aufbau von MOSES II: Unabhängige Module sind über einen bidirektionalen Bus mit einem zentralen Steuerrechner verbunden.

Dies wurde erreicht, indem ein bidirektionaler, Multimaster fähiger Bus (I²C) eingeführt wurde, der die individuellen Module mit einem zentralen Steuerrechner verbindet. Die einzelnen Module beinhalten jeweils einen Mikrocontroller oder DSP, der die Messung der im Modul enthaltenen Sensoren durchführt und alle Funktionen des Moduls steuert. Um unabhängig von Timing-schwankungen auf dem Bus zu werden, wurde ein digitales Zeitsignal (Tick) eingeführt, welches die Ausführung von Aktionen auf den Modulen synchronisiert. Normalerweise werden Befehle, die an ein Modul gesendet werden nicht sofort ausgeführt, sondern in einem Puffer zwischengespeichert. Sobald über die Signalleitung „Tick“ ein Signal kommt, werden die zwischengespeicherten Befehle in der Reihenfolge, in der sie empfangen wurden, ausgeführt. Da der verwendete Bus Multimaster fähig ist, können die einzelnen Module die Ergebnisse der Befehle unabhängig voneinander und vom zentralen Steuerrechner an den zentralen Steuerrechner senden. Diese Struktur führt zu großer Flexibilität bei gleichzeitig deterministischem Timing. Die Signalleitung „Tick“ wird in MOSES II über einen Hardware Timer gesteuert, bei dem das Tick-Intervall in einem weiten Bereich eingestellt werden kann. Das kleinste Tick-Intervall wird dabei vom

langsamsten Modul festgelegt, da sichergestellt werden muss, dass innerhalb eines Ticks alle gesendeten Befehle abgearbeitet worden sind und alle Ergebnisse wieder über den Bus ausgetauscht worden sind.



Abbildung 35: Offenes 19-Zoll Gehäuse von MOSES II ohne Module. Im Hintergrund ist die Busplatine mit den Steckerleisten für die elektrischen Anschlüsse zu erkennen. Die waagrecht verlaufenden Führungsschienen für die Module sind lediglich eingesteckt und frei positionierbar, sodass Module unterschiedlicher Bauhöhe realisierbar sind. Hinter der Busplatine befinden sich die Netzteile und der integrierte Steuerrechner.

Die einzelnen Module werden in ein 19 Zoll Gehäuse eingeführt, welches standardisierte Steckplätze enthält. Die Steckplätze stellen verschiedene Versorgungsspannungen, den digitalen Bus, die Signalleitung „Tick“ und eine kodierte Adresse zur Verfügung. Grundsätzlich können alle Module an jedem Platz eingesetzt werden. Die einzige Ausnahme ist das Eingangsmodul, welches durch seine spezielle Bauhöhe nur auf dem untersten Platz eingesetzt werden kann.

Auf dem digitalen Bus ist ein flexibles Kommunikationsprotokoll definiert, über das sich die Module mit dem zentralen Steuerrechner (oder auch untereinander) unterhalten. Eine Reihe von Standardbefehlen, die jedes Modul verstehen muss, sind definiert (z.B. Befehle zur Identifikation des Moduls). Darüber hinaus gibt es Richtlinien für Befehle, die bestimmte Modultypen unterstützen müssen, um sich einfach in bestehende Softwareumgebungen integrieren zu lassen (z.B. Befehle zum Durchführen von Messungen und Ändern von Parametern). Auch die Antworten, die die Module an den zentralen Master schicken, sind standardisiert.

Da jedes Modul eine eigene, durch seine Position bestimmte, Adresse hat und der Typ des Moduls über einen Identifikationsbefehl ermittelt werden kann, ist es möglich, neue modulspezifische Befehle zu definieren. Auf diese Weise lassen sich Module integrieren, die völlig neue Auf-

gaben übernehmen können. Dies können z.B. Module zur Ausgabe von Messergebnissen sein, Tastaturmodule, oder auch Steuermodule, die externe Geräte steuern.

Durch die große Flexibilität des Bussystems in Verbindung mit den modulinternen Steuerrechnern können praktisch alle Arten von Sensoren in das MOSES II System integriert werden.

3.2.1.1.2. Die Verteilung des Analytgas in MOSES II

Das zu messende Gas wird den einzelnen Modulen von MOSES II über 3mm Swagelock® Edelstahlanschlüsse zugeführt. Diese Anschlüsse sind von außen zugänglich und erlauben so eine sehr flexible Konfiguration. Normalerweise werden die einzelnen Module in Serie geschaltet, d.h. der Gasfluss durchströmt die verschiedenen Module nacheinander. Viele Module verfügen zudem über einen internen Bypass, der per Befehl während der Messung geschaltet werden kann.

Für Anwendungen, bei denen Gas aktiv angesaugt werden muss, ist das Eingangsmodul entwickelt worden. Es beinhaltet einen Dreikanal Gasmultiplexer, einen Temperatur- und Feuchtesensor, sowie Massendurchflußregler und Pumpe. Massendurchflußregler und Pumpe können separat vom Gasmultiplexer eingesetzt werden.

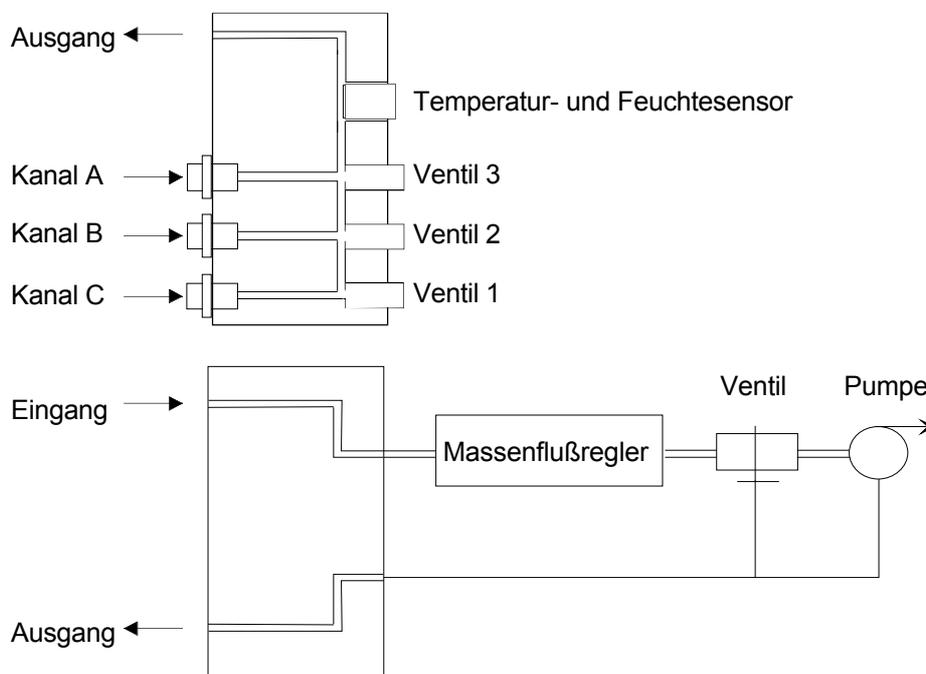


Abbildung 36: Schematischer Aufbau des Eingangsmoduls.

In der Standardkonfiguration werden dem MOSES II System über den Eingangsmultiplexer die zu messenden Gase (und etwaige Referenz- und Spülgase) zugeführt. Von dort werden diese über den Temperatur- und Feuchtesensor zu den in Serie geschalteten Sensormodulen geführt. Das letzte Sensormodul wird dann mit dem Eingang des Massendurchflußreglers verbunden.

Die Pumpe lässt sich über ein Ventil auch aus dem Gasfluss entfernen. Dadurch ist es möglich, den Massendurchflußregler auch einzusetzen, wenn das Gas mit geringfügigem Überdruck zum

MOSES II System geleitet wird. Leistung der Pumpe und Durchflussrate des Reglers (0 – 50 ml/min) lassen sich über Befehle einstellen.

3.2.1.1.3. Der interne Steuerrechner

Der interne Steuerrechner von MOSES II ist ein PC-104 Industriecomputer mit Intel 80386SX Prozessor. Als Betriebssystem wird ein Embedded DOS eingesetzt. Über eine spezielle Interfacekarte mit I²C Schnittstelle und Hardwaretimer ist der Steuerrechner mit dem internen Modulbus verbunden. Auf der gleichen Interfacekarte sitzt auch eine TTL Schnittstelle mit digitalem Ein- und Ausgang zur Synchronisation mit externen Geräten, wie z.B. Headspacesamplern.

Über eine serielle RS232 Schnittstelle lässt sich der Steuerrechner mit externen Geräten oder einem Computer verbinden.

Betriebssystem und Steuerungssoftware sind auf einem Flash-Speicher gespeichert und lassen sich ohne Öffnen des Gerätes aktualisieren. Um das MOSES II System flexibel programmieren zu können, wurde ein S-Lang Interpreter mit Befehlen zur Ansteuerung der speziellen Schnittstellen in MOSES II erweitert. Das eigentliche Messprogramm ist dann als S-Lang Skript implementiert und lässt sich einfach mittels Terminalprogramm und Kermit-Protokoll über die serielle Schnittstelle austauschen /Len97/

Neben dem internen Flash-Speicher lassen sich auch Diskettenlaufwerke und über den PC-104 Bus praktisch beliebige Peripherie von IBM-kompatiblen Personalcomputern anschließen.

Durch die freie Programmierbarkeit des MOSES II Systems lassen sich auch Systeme entwickeln, die gänzlich ohne externen Computer auskommen. Dies wurde bis jetzt aber noch nicht realisiert.

3.2.1.1.4. Das Metalloxidsensormodul

Das Metalloxidsensormodul beinhaltet eine Messkammer aus Edelstahl mit Platz für 8 verschiedene Metalloxidsensoren. Das Volumen der Messkammer beträgt 13 ml. Die Metalloxidsensoren werden in Einschraubungen eingeklebt und mit diesen in die Messkammer eingeschraubt. Ein Viton-O-Ring sorgt für die notwendige Dichtigkeit. Die Einschraubungen sind so dimensioniert, dass praktisch alle kommerziell verfügbaren Sensoren aufgenommen werden können.

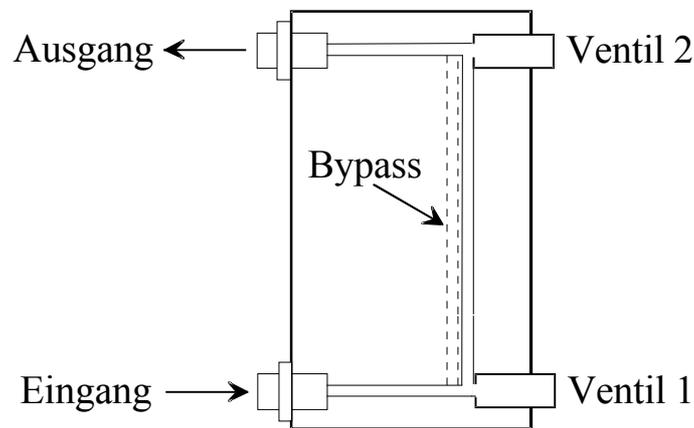


Abbildung 37: Bypass im Metalloxidsensormodul.

Über 2 Dreiwege –Ventile ist ein Bypass für den Gasfluss innerhalb des Sensormoduls realisiert. Durch Schalten der Ventile kann der Gasfluss entweder durch die Messkammer mit den Sensoren geleitet werden, oder durch den Bypass. Der Bypass ermöglicht es individuelle Sensormodule auszublenden, aber auch Stop-Flow Messungen durchzuführen. Bei Stop-Flow Messungen wird das Analytgas zuerst in die Messkammer eingelassen. Dann wird der Bypass geschaltet. Die Sensoren können nun unbeeinträchtigt von Flussschwankungen gemessen werden.

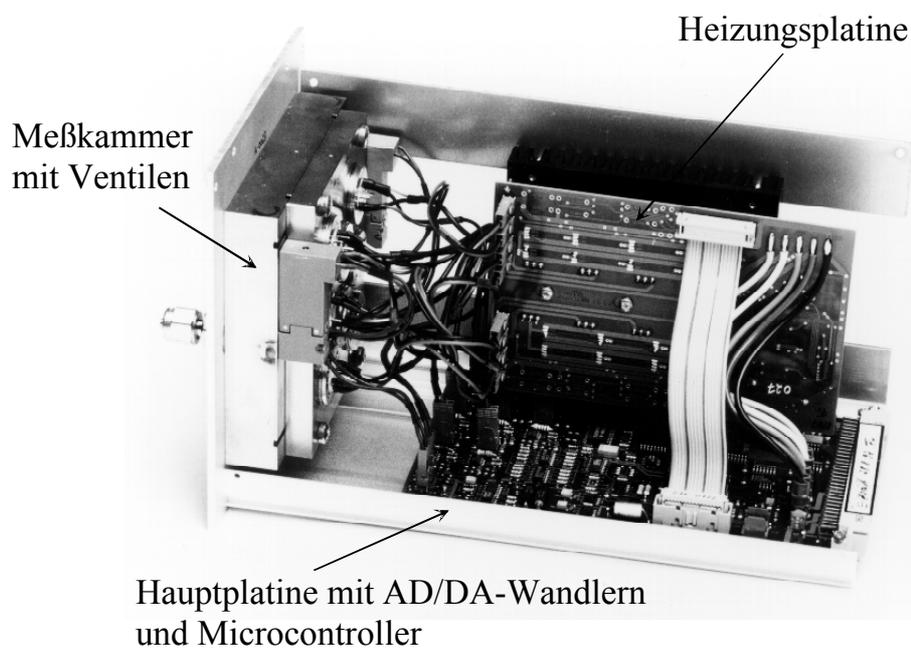


Abbildung 38: Geöffnetes Metalloxidsensormodul.

Abbildung 38 zeigt ein geöffnetes Metalloxidsensormodul. Gut zu erkennen ist die Messkammer auf der linken Seite mit den Ventilen für den Bypass. Auf der unteren Platine befinden sich Mikrocontroller, AD-Wandler für die Messung der Sensoren und DA Wandler zum Einstellen der verschiedenen Betriebsbedingungen der Sensoren. Die senkrecht stehende Platine enthält die Leistungselektronik für die Heizung der 8 Metalloxidsensoren.

Über einen 8 bit Digital-Analog-Wandler kann die Heizspannung der Sensoren von 0 – 100% eingestellt werden. 100% entspricht dabei einem Wert, der über ein Potentiometer beim Einbau der Sensoren festgelegt wird. Normalerweise wird hier 5V eingestellt, da dies der üblichen Heizspannung kommerzieller Metalloxidsensoren entspricht. Durch Anpassung der Heizspannung wird die Temperatur der Sensoren entsprechend verändert und so das Selektivitätsmuster der Sensoren verändert. Dies lässt sich über das Skript auch dynamisch während der Messung durchführen, so dass ein Sensor mehr Information liefert.

Über einen zweiten Digital-Analog-Wandler lässt sich ein Messpotential V_{pot} im Bereich von 0 bis 1 Volt vorgeben. Bei manchen Sensoren kann dies einen Einfluss auf das Selektivitätsmuster haben. Da das Messpotential nach Gleichung 53 auch linear in den Messwert eingeht, kann dadurch auch der Messbereich des Sensors entsprechend angepasst werden.

Das Messpotential lässt darüber hinaus in der Polarität wechseln, um im zyklischen Betrieb Polarisations-effekte minimieren zu können.

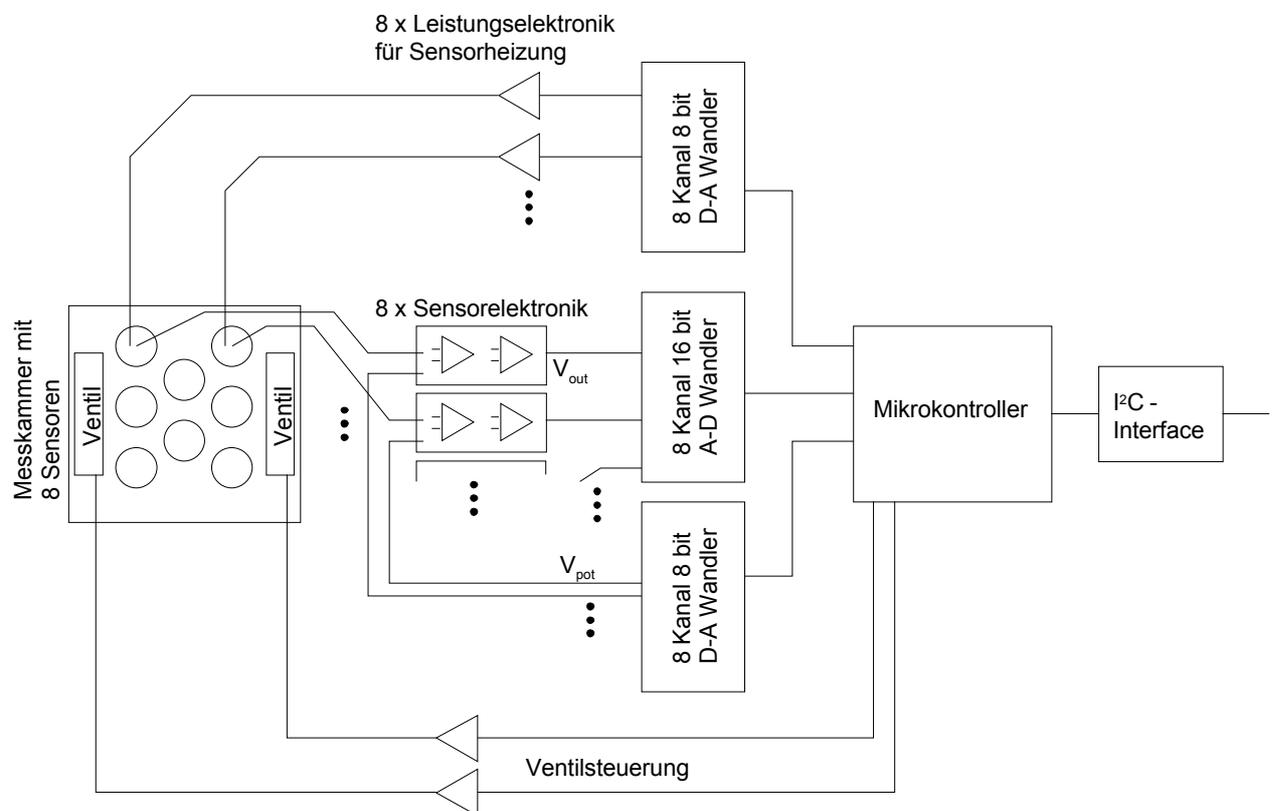


Abbildung 39: Schematische Darstellung der Messelektronik für die Metalloxidsensoren.

Im Normalfall wird der Sensor zwischen Messpotential und virtueller Masse eines Stromspannungswandlers eingesetzt. Diese Schaltung ist in Kapitel 2.1.2.1.2 beschrieben und in Abbildung 9 dargestellt. Über den Gainwiderstand R_G wird eine Verstärkung festgelegt. Der AD-Wandler hat eine Auflösung von 16 bit über einen Bereich von $-2,5$ bis $2,5$ Volt. Der gemessene AD-Wert berechnet sich dann als:

$$S_{AD} = U_{DA} \frac{R_G}{R_S} \frac{2^{15}}{2,5V} \quad (53)$$

Nach Formel 53 ist das gemessene Signal umgekehrt proportional zum Widerstand des Sensors. Da die Sensoren auf reduzierende Gas mit einer Widerstandsniedrigung reagieren, führen derartige Analyten zu einer Erhöhung des gemessenen Signals.

Für Sensoren, die vornehmlich für oxidierende Gase eingesetzt werden sollen, kann die Position von Sensor und Gainwiderstand durch Umstecken auch ausgetauscht werden. In diesem Fall ist der Messwert proportional zum Sensorwiderstand.

3.2.1.1.5. Das QMB-Modul

Das QMB-Modul enthält eine Edelstahlmesskammer mit 8 Schwingquarzsensoren in HC-45/U Bauform. Die Elektronik ist auf 30 MHz Grundwellenquarze ausgelegt.

Die Schwingquarze werden auf einen Edelstahlsockel mit eingeklebten Kontakten eingesteckt, der in die thermostatisierte Messkammer eingeschraubt wird. Ein Viton-O-Ring dichtet die Verbindung von Sockel zu Messkammer. Das Volumen dieser Meßkammer beträgt 2,5 ml. Wie das Metalloxidsensormodul hat auch das QMB-Modul einen schaltbaren Bypass.

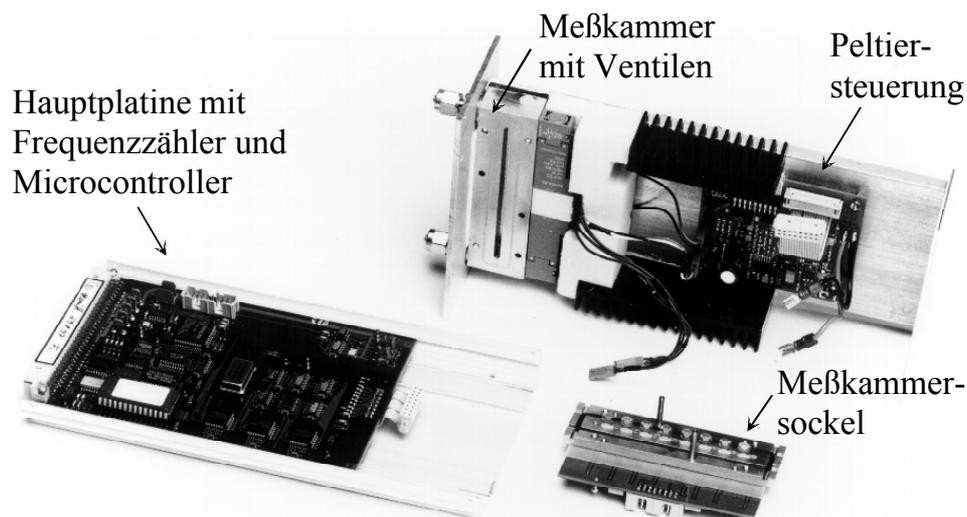


Abbildung 40: Geöffnetes QMB-Modul.

Abbildung 40 zeigt die einzelnen Komponenten des QMB-Moduls. Die Hauptplatine enthält den Mikrokontroller, sowie die Frequenzzähler. Senkrechtstehend ist die Einheit aus Messkammer, Ventilen, Kühlung und Peltiersteuerung zu sehen. Das Peltierelement sitzt zwischen der Messkammer und dem dahinter befindlichen Kühlkörper. Deutlich zu sehen ist der dünne

Schlitz in der Messkammer, der die Sensoren aufnimmt. Vor dieser Einheit liegt der Messkam-
mersockel mit Oszillatorelektronik. Die 8 eingesteckten Schwingquarze sind gut zu erkennen.

Über einen DA-Wandler lässt sich die Temperatur der Messkammer in 1°C Schritten zwischen
20°C und 50°C einstellen. Über eine analoge Elektronik und einen Temperatursensor wird dieser
Sollwert exakt geregelt.

Die Schwingquarzsensoren werden in einer optimierten Oszillatorschaltung betrieben. Die Aus-
gangsfrequenz von knapp 30MHz wird mit einem Mischer mit der Referenzfrequenz von
30MHz gemischt und gefiltert. Als Ergebnis bleibt die Differenzfrequenz der Sensoren zu
30MHz übrig. Durch einen Zähler mit einer Totzeit von 0,1, 1 oder 10 Sekunden wird diese
Frequenz dann mit der entsprechenden Auflösung von 10Hz, 1Hz oder 0,1Hz bestimmt.

Schwingquarzsensoren reagieren auf Gasexposition in der Regel mit einer Erniedrigung der Fre-
quenz. Da in MOSES II jedoch die Differenzfrequenz zu der höheren Referenzfrequenz gemes-
sen wird, führt die Gasexposition zu einer Erhöhung dieser gemessenen Differenzfrequenz.

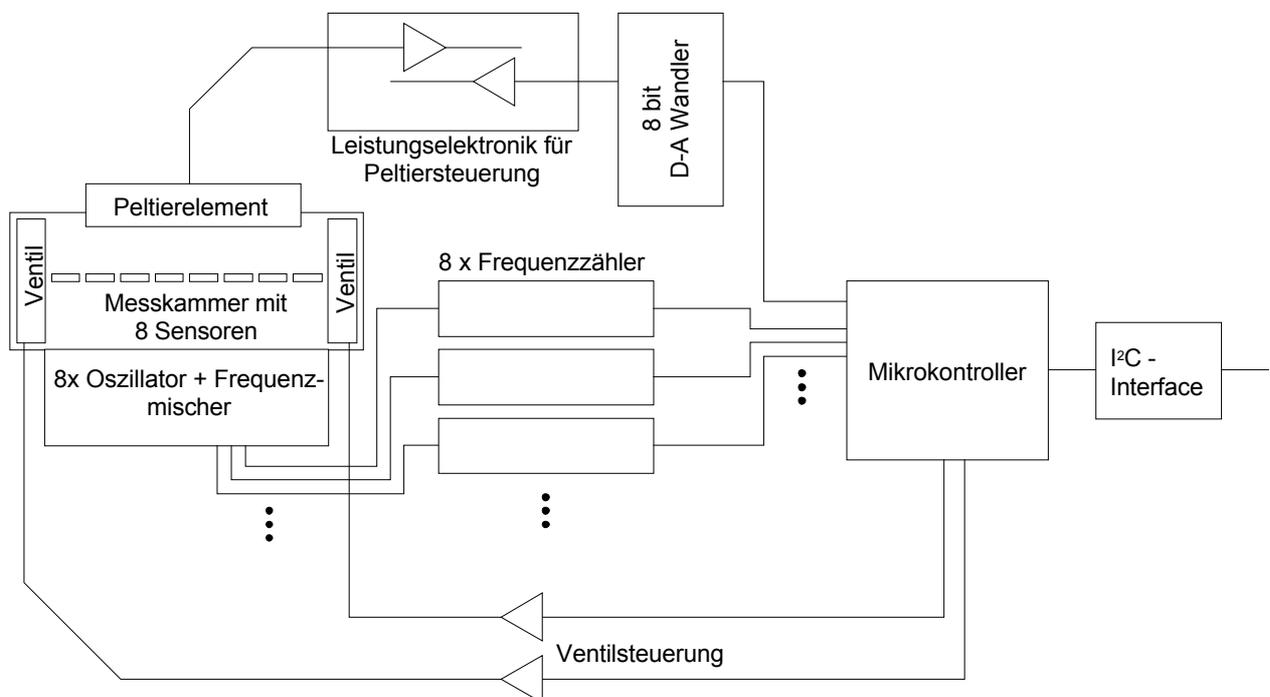


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Messelektronik für die Schwingquarzsensoren.

Die gesamte Sensorelektronik (Oszillator, Mischer, Zähler) ist achtfach vorhanden, sodass alle
Sensoren gleichzeitig gemessen werden.

3.2.1.1.6. Das kalorimetrische Modul /Ler98/

Das kalorimetrische Modul enthält 2 Sensorchips mit je 4 kalorimetrischen Sensoren in einer
thermostatisierten Messkammer mit einem sehr kleinen Totvolumen von 0,15 ml.

Da die kalorimetrischen Sensoren nur Veränderungen von Gaskonzentrationen wahrnehmen, ist ein aufwendiges Ventilsystem und eine Pumpe in das Modul integriert, über die zyklisch zwischen einem Inertgas und dem zu untersuchenden Gasgemisch gewechselt werden kann. Die Periode dieses Wechsels ist auf 2,08 Sekunden eingestellt. Die Flussrate der Pumpe beträgt 40ml/s.

Die durch die Sorptions- und Desorptionsenthalpie entstehende Wärmemenge ist näherungsweise zu den Konzentrationsänderungen proportional. Durch die schnelle Konzentrationsänderung, die durch den Wechsel zwischen Inert- und Analytgas erreicht wird, wird das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert.

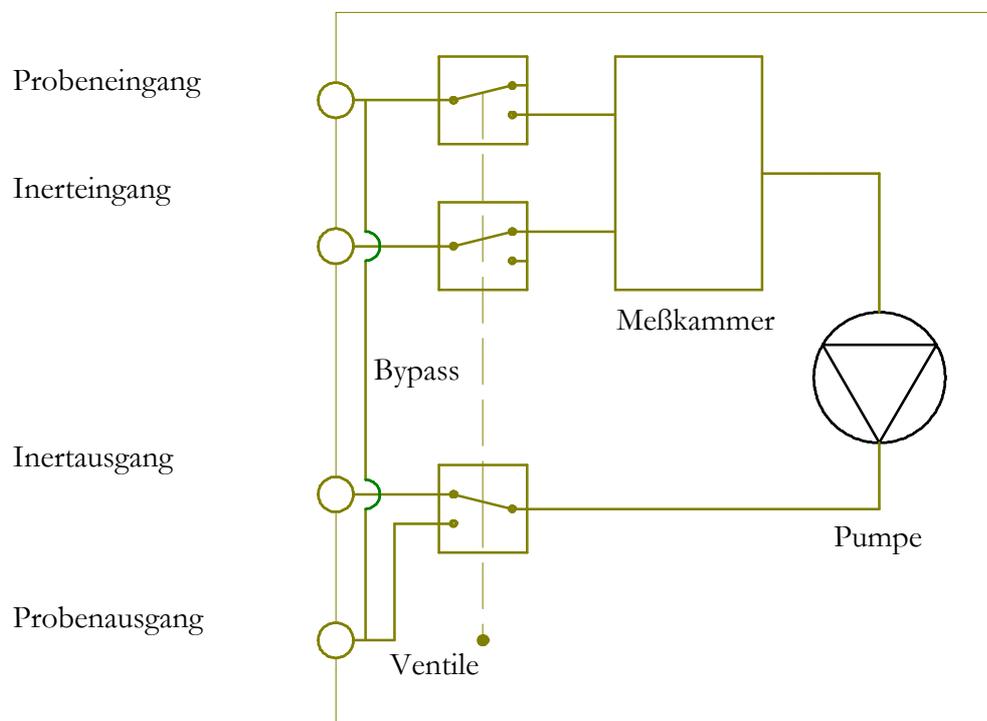


Abbildung 42: Gasfluss im Kalorimetrischen Modul

Als Folge des periodischen Wechsels des Gasgemisches in der Kammer entsteht eine Folge von exothermen Sorptions- und endothermen Desorptionswärmeleistungspeaks, die von einem Modulinternen DSP (Digitaler Signal Prozessor) aufgezeichnet werden. Der DSP berechnet mittels verschiedener einstellbarer Algorithmen (z.B. Peakfläche, Peakmaximum, Amplitude, Mittelung über mehrere Peaks, ...) den Ausgangswert des Moduls.

Durch die hohe interne Flussrate von 40ml/s und den Wechsel zwischen Analyt und Inertgas ist das kalorimetrische Modul nur schwer mit einem Headspaceamplifier koppelbar. Dieser interne Fluß muss, um Überdruck zu vermeiden, über ein offenes T-Stück aus der Analytgasfluss entnommen werden. Der Analytgasfluss sollte deshalb immer über dem internen Fluss liegen. Die

zumeist mit dem MOSES II System eingesetzten Headspaceamplifier verwenden ein Probenvolumen von 3 ml. Bei 50ml/min Fluss passieren diese 3 ml das kalorimetrische Modul in weniger als 4 Sekunden, so dass eine vernünftige Synchronisation zwischen Headspaceamplifier und Modul sehr schwierig wird. Auch muss das kalorimetrische Modul als letztes Modul in einem MOSES II System in den Gasfluss integriert werden, da es massiv durch den ständigen Wechsel zum Inertgas das Analytgas verändert.

3.2.1.1.7. Weitere Module

Zusätzlich zu den bereits aufgeführten Modulen entstanden im Rahmen von Kooperationen und Forschungsprojekten weitere Module für MOSES II.

So wurde auf der Basis des Metalloxidmoduls ein Modul mit elektrochemischen Sensoren entwickelt /Str01/. In Zusammenarbeit mit der Firma Siemens entstand ein Modul mit SAW-Sensoren und mit der Firma Sensobi ein Modul mit Sensoren basierend auf leitfähigen Polymeren /Sen04/.

3.2.2. VOCmeter

Als kostengünstige Weiterentwicklung des MOSES II Systems entstand bei der Firma Applied-Sensor das VOCmeter/App99/. Anstelle eines flexiblen, modularen Aufbaus wurde nun ein Aufbau gewählt, bei dem 8 QMB-Sensoren mit 4 Metalloxidsensoren kombiniert sind. Besonderen Wert wurde dabei auf geringe Totvolumina der Messkammern und optimierte Messelektronik gelegt. Die gesamte Elektronik und alle Messkammern befinden sich auf einer einzelnen Platine, sodass das System auch leicht als Baugruppe in andere Geräte integriert werden kann.

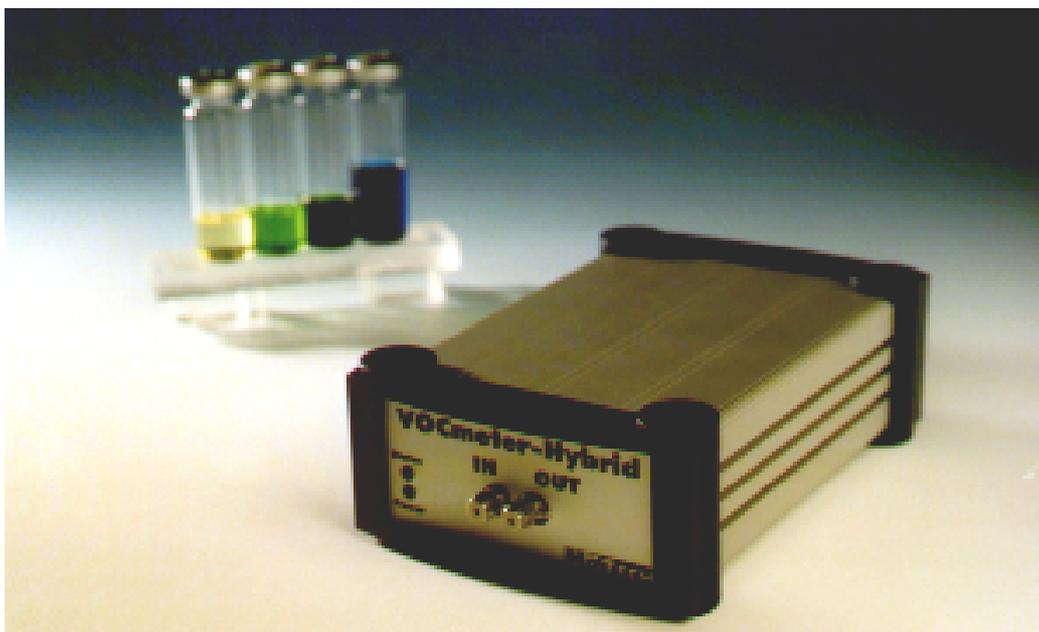


Abbildung 43: VOCmeter

Ein 8-bit Mikrokontroller aus der 8051 Serie steuert das gesamte System und überträgt die Messdaten über eine serielle Schnittstelle an einen externen PC. Alle Parameter der Messung, sowie Kalibrationsdaten der Sensoren und Seriennummern werden in einem nichtflüchtigen EEPROM gespeichert. Der Mikrokontroller ist über einen Flash-Speicher im System programmierbar, so dass das VOCmeter leicht an unterschiedliche Messaufgaben angepasst werden kann.

Das VOCmeter lässt sich unterschiedlich bestücken, indem z.B. nur die QMB-Sensoren oder nur die Metalloxidsensoren eingesetzt werden. In den allermeisten Anwendungen wird jedoch die hybride Kombination aus 8 QMB und 4 Metalloxidsensoren verwendet.

Als weitere Option gibt es eine Version mit integrierter Pumpe und 2 Analyteingängen. Bei dieser Version lässt sich die an die Pumpe angelegte Spannung über den Mikrokontroller regeln. Alle Gasanschlüsse sind als 1/16“ Swagelok®-Verschraubungen ausgeführt. Über verschiedene digitale Ein- und Ausgänge lassen sich Relais und Ventile ansteuern, sowie die Synchronisation mit externen Probenahmesysteme herstellen. Interne AD- und DA-Wandler dienen zur Temperaturregelung und Überwachung. Ungenutzte Kanäle der AD- und DA-Wandler sind über interne Steckleisten erreichbar.

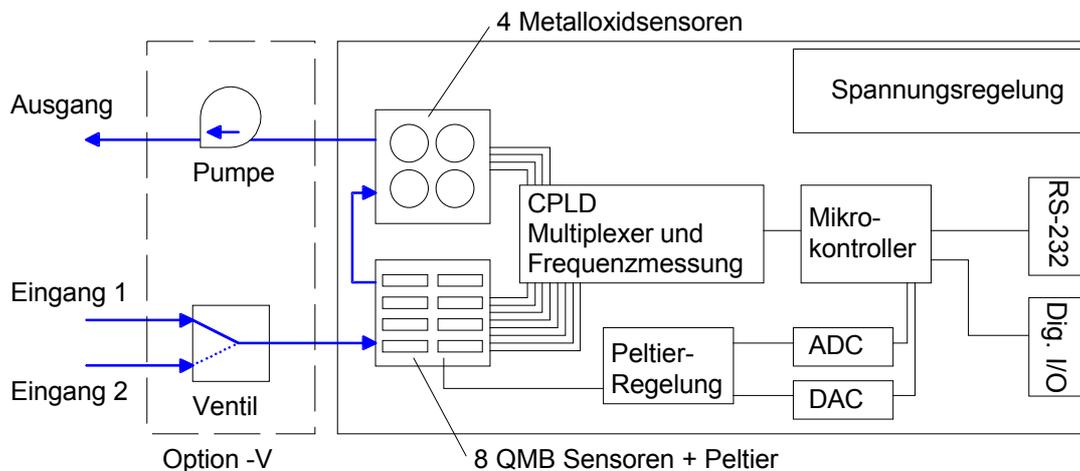


Abbildung 44: Blockschaubild VOCmeter.

3.2.2.1.1. QMB-Sensoren im VOCmeter

Im VOCmeter sind 8 Schwingquarzsensoren in einer Messkammer eingebaut. Über ein Peltier-element lässt sich die Temperatur der Messkammer im Bereich von 5 bis 50°C einstellen. Die Temperaturstabilität der Messkammer ist besser als 0,1°C.

Die verwendeten Quarze sind mit denen im MOSES II System identisch. Sie haben eine Grundfrequenz von knapp 30 MHz. Durch Mischen mit einem Referenzquarz von 30MHz wird eine Messfrequenz im Bereich von 100 Hz bis 200kHz erzeugt.

In einem speziell programmierten CPLD-Baustein ist ein Frequenzmessverfahren realisiert, bei dem während einer Sekunde mehrere Kanäle mit einer Frequenzauflösung von besser als 1 Hz gemessen werden können. Als Messwert der Schwingquarzsensoren ergibt sich die Differenz zu dem 30MHz Referenzquarz in Hz.

3.2.2.1.2. Metalloxidsensoren im VOCmeter

Die Messkammer mit 4 Metalloxidsensoren ist im Gasfluss durch das VOCmeter nach der Messkammer der Schwingquarzsensoren angeordnet. Da die Metalloxidsensoren über eine eigenständige Heizung verfügen, wurde auf eine Thermostatisierung der Messkammer verzichtet.

Im Gegensatz zum MOSES II System ist die Heizspannung der Metalloxidsensoren fest im VOCmeter vorgegeben. Zudem werden die Metalloxidsensoren in einer Oszillatorschaltung betrieben. Der Vorteil dieser Betriebsweise ist zum einen die Vermeidung von Polarisierungseffekten. Zum anderen kann so die gleiche Schaltung wie für die Schwingquarzsensoren zur Messwerterfassung eingesetzt werden. Im Vergleich zu einer klassischen AD-Wandlung ergibt sich ein wesentlich größerer Dynamikumfang der Messwerterfassung, da Frequenzen von wenigen Hertz bis zu mehreren Megahertz erfasst werden können. Die Anpassung von Gainwiderständen oder Messpotentialen wie beim MOSES II entfällt hierdurch.

3.2.2.1.3. Messparameter des VOCmeter

Als Messparameter des VOCmeter sind neben den Parametern des Zeitablaufs (Dauer der Messwerterfassung, Schaltzeiten des Ventils beim VOCmeter-V und Synchronisation mit externen Geräten) nur noch die Messkammertemperatur der Schwingquarzsensoren und beim VOCmeter-V die Betriebsspannung der Pumpe vorhanden.

3.2.3. VOCcheck

Das VOCcheck ist ein kleines, akkubetriebenes Handgerät mit 4 Schwingquarzsensoren /App00a/.

Es arbeitet vollständig eigenständig und lässt sich auch ohne einen externen PC kalibrieren und trainieren. Es verfügt über Speicherplatz für 4 unterschiedliche Messaufgaben. Jede dieser 4 Messaufgaben hat einen eigenen Parametersatz und eine eigene Datenbank mit Referenzmessungen. Über eine serielle Schnittstelle lassen sich diese Messaufgaben direkt zwischen zwei VOCmetern austauschen oder auf einen PC zu Datensicherung übertragen.

Da beim VOCcheck auf eine Thermostatisierung der Messkammer verzichtet wurde, hat es einen sehr geringen Stromverbrauch und eine sehr kurze Einschaltzeit. Die Durchführung einer Messung dauert in der Regel unter 30 Sekunden. Der Strombedarf liegt während der Messung typischerweise bei 100mA, nur eingeschaltet bei wenigen mA. Da das VOCcheck über einen Ak-

kupack mit 1000mAh verfügt, lassen sich mehr als 100 Messungen mit einer Akkuladung durchführen.



Abbildung 45: Das Handgerät VOCcheck von AppliedSensor

Zur Probenahme befindet sich an der Vorderseite ein Ansaugstutzen mit Luehr®-Verbinder, an den ein Schlauch oder eine Kanüle angeschlossen werden kann. Zur Messung wird dieser Schlauch oder die Kanüle in den zu messenden Gasraum gebracht. Eine eingebaute Pumpe saugt dann eine Probe in die Messkammer mit den Sensoren.

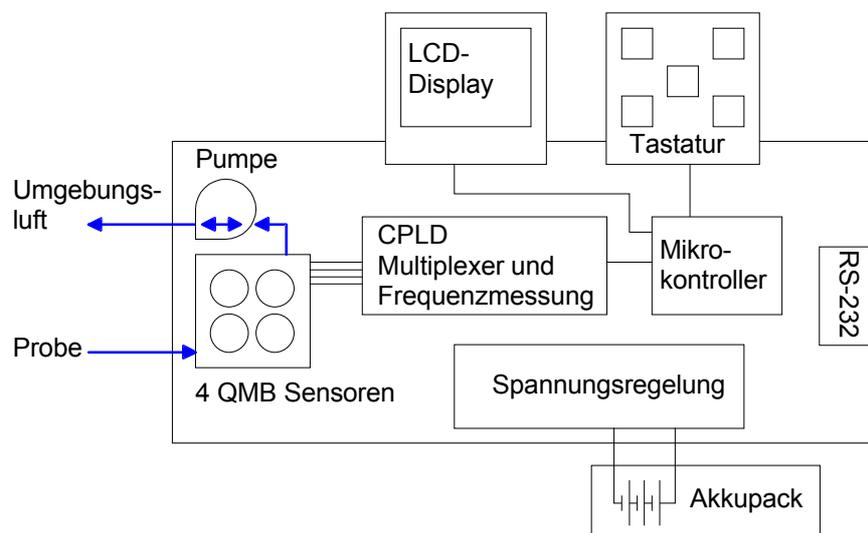


Abbildung 46: Blockschalbild des VOCcheck

Bei der Konzeption des VOCcheck standen einfache Handhabung und die bewusste Einschränkung auf einfache Anwendungsfälle im Vordergrund. Das VOCcheck ist dabei auf die schnelle Identifikation bzw. Unterscheidung von Lösemitteln optimiert.

Im VOCcheck werden die gleichen Schwingquarzsensoren wie im VOCmeter oder in MOSES II eingesetzt. Die Funktionsweise der Frequenzmessung ist identisch mit der im VOCmeter. Allerdings werden die Oszillatoren im VOCcheck immer nur kurzfristig eingeschaltet, um die Frequenz des Sensors zu bestimmen. Im Gegensatz zum VOCmeter, in dem die Sensoren ständig im Betrieb sind, ergibt sich so ein wesentlich geringerer Strombedarf. Zudem wird dadurch die EMV-Verträglichkeit des VOCcheck gesteigert und Übersprechen zwischen einzelnen Sensoren verhindert. Allerdings dauert die Messwerterfassung eines einzelnen Sensors etwas länger, da zunächst ein stabiles Einschwingen des Quarzes und Oszillators abgewartet werden muss. Dieser Vorgang benötigt in der Regel zwischen 20 und 100 ms.

Ein Messvorgang im VOCcheck beginnt mit dem Einsaugen des zu untersuchenden Gasraumes. Die Pumpe ist dabei nur kurz in Betrieb um die Messkammer mit dem Analytgas zu füllen. Anschließend wird ohne Gasdurchfluss die Frequenz aller Sensoren gemessen.

Als nächstes wird die Flussrichtung der Pumpe umgedreht und Umgebungsluft in die Messkammer eingesaugt. Die Pumpe ist jetzt etwas länger in Betrieb, um einen vollständigen Austausch des Volumens in der Messkammer zu gewährleisten. Anschließend wird wieder die Frequenz aller Sensoren gemessen und ein Differenzwert pro Sensor gebildet. Durch Vergleich mit den Referenzmustern wird dann das Messergebnis bestimmt.

3.3. Das Programm Argus

Argus ist die Datenerfassungs- und auswertesoftware der VOCmeter und MOSES II Systeme /App00b/. Diese beiden Systeme haben keinerlei Bedienungselemente. Die gesamte Steuerung erfolgt durch die Argus Software auf einem externen PC. Zusätzlich kann Argus auch die komplette Steuerung eines Headspacesamplers übernehmen.

Die Entwicklung von Argus wurde im Rahmen dieser Dissertation begonnen und in der Firma AppliedSensor fortgeführt. Bei der Konzeption der Architektur von Argus wurde besonders auf Flexibilität, Erweiterbarkeit und effiziente Bedienung Wert gelegt. Neben der Steuerung der Geräte und der Datenerfassung, kann auch die komplette Auswertung der Daten automatisch in Argus erfolgen. Standardmethoden lassen sich für Routineaufgaben definieren. Eine eingeschränkte, vereinfachte Benutzeroberfläche ist verfügbar, um Argus auch für angelerntes Personal einsetzbar zu machen.

Argus wurde komplett in Borland Delphi /Bor02/ unter Windows implementiert und läuft auf dem Betriebssystem Microsoft Windows ab Version 95.

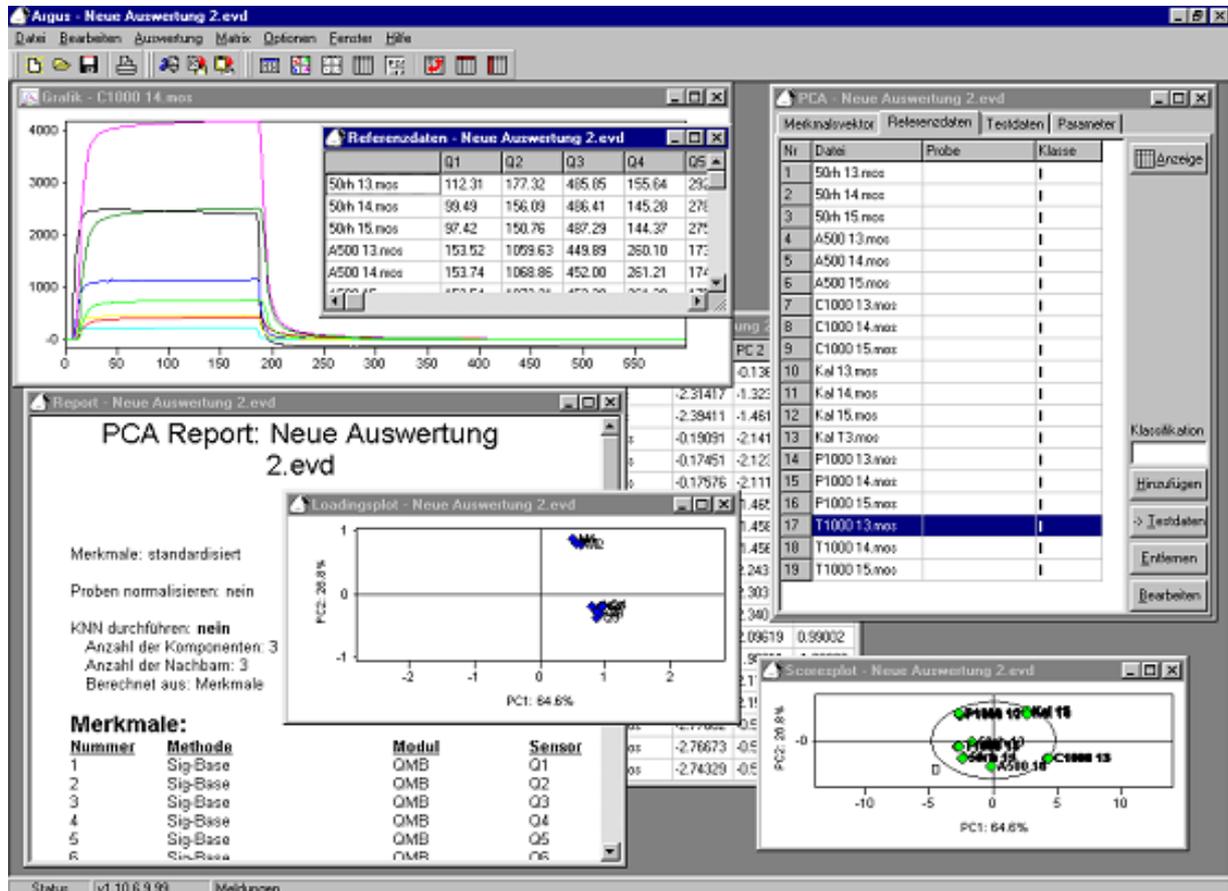


Abbildung 47: Benutzeroberfläche der Argussoftware. Im Hauptfenster können mehrere Unterfenster geöffnet werden, die unterschiedliche Aspekte der Daten anzeigen. Werden Veränderungen in einem Fenster an den Daten durchgeführt, so werden automatisch alle abhängigen Fenster aktualisiert. Hierdurch ist es sehr schnell möglich, die Auswirkungen von Parameteränderungen auf eine Auswertung zu überprüfen.

3.3.1. Objektstruktur von Argus

Durch konsequente Anwendung eines objektorientierten Designs ist Argus sehr flexibel und kann einfach um weitere Programmmodule erweitert werden.

Dies wird erreicht, indem Basisklassen die wesentlichen Funktionen und das Zusammenspiel der verschiedenen Objekte in Argus definieren. Abbildung 48 zeigt eine vereinfachte Darstellung dieser Basisklassen in Unified Modeling Language (UML) Notation /Uml04, Mod02/. Zum besseren Verständnis wurden die Klassennamen auf deutsch übersetzt. Zudem werden in dieser Ausführung nur die wichtigsten Klassen erläutert. Neben diesen Klassen gibt es in Argus noch viele andere, die Hilfsfunktionen wahrnehmen oder die Benutzeroberfläche realisieren. Die hier dargestellten Basisklassen sind auch wiederum von höheren Klassen abgeleitet, die grundlegende Funktionen bereitstellen. Eine dieser Funktionen ist z.B. ein Mechanismus, der Nachrichten zwischen verschiedenen Objekten austauscht (siehe Kapitel 3.3.2).

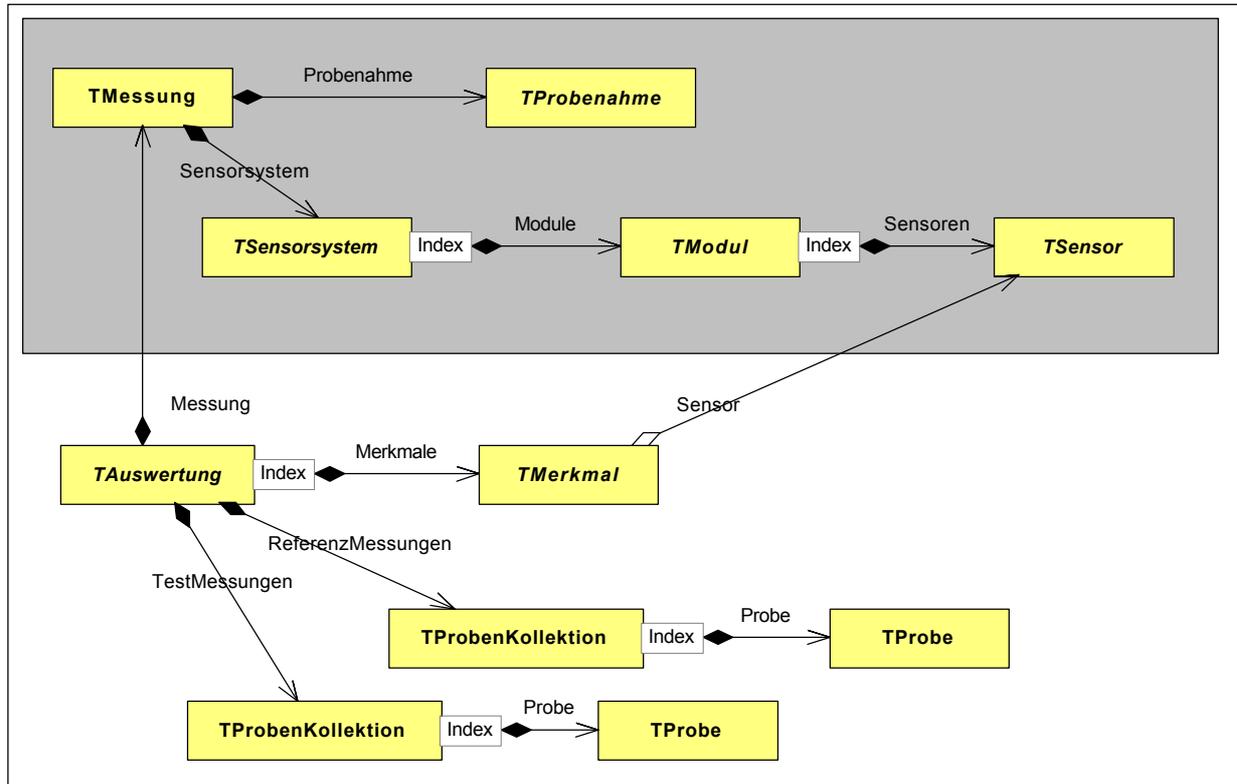


Abbildung 48: Vereinfachtes UML-Klassendiagramm der Assoziationen zwischen den wichtigsten Basisklassen in Argus. Im grauen Kasten sind die wichtigsten Klassen einer einzelnen Messung einer Probe dargestellt. Ein Sensorsystem wird dabei so modelliert, dass es mehrere Module enthalten kann, die wiederum mehrere Sensoren enthalten. Die erfassten Messdaten werden innerhalb der Sensoren gespeichert. Die einzelnen Klassen verfügen über Methoden zur Durchführung von Messungen und zur Speicherung von Daten. Unterhalb des grauen Kastens sind die Basisklassen einer Auswertung dargestellt. Diese beinhaltet mehrere Merkmale, die definieren wie aus den Messdaten eines Sensors Merkmale extrahiert werden sollen, sowie zwei Listen von Proben, Referenzmessungen und Testmessungen. Innerhalb einer Probe wird dann sowohl ein Dateiname abgespeichert, der auf die Datei verweist, in der die Messdaten enthalten sind, als auch die Werte der extrahierten Merkmale und die daraus berechneten Ergebnisse der Auswertung.

Von den Basisklassen werden dann die konkreten Klassen abgeleitet, die verschiedenen Ausprägungen einer Funktion realisieren.

In Abbildung 49 wird eine exemplarische Übersicht dieser abgeleiteten Klassen dargestellt. Betrachtet man z.B. die Basisklasse *TMerkmale*, so werden von ihr u.a. die Klassen *TMaxMerkmal* und *TMinMerkmal* abgeleitet. *TMerkmale* definiert eine virtuelle, abstrakte Methode *WertBerechnen*, die den extrahierten Merkmalswert liefert. Die abgeleiteten Klassen überschreiben diese Methode mit ihrer eigenen Berechnungsmethode (Maximum, resp. Minimum ermitteln). Da abgeleitete Klassen alle Fähigkeiten der Elternklasse erben, ist es sehr leicht neue Klassen mit weite-

ren Merkmalsextraktionsalgorithmen zu realisieren. In Abbildung 48 ist dargestellt, dass *TAuswertung* mehrere Objekte der Klasse *TMerkmal* verwendet. Bei der Programmausführung kann jedoch anstelle der Klasse *TMerkmal* jede von ihr abgeleitete Klasse verwendet werden (Zuweisungskompatibilität). Über ein spezielles Klassenframework in Argus werden diese abgeleiteten Klassen automatisch in die Benutzeroberfläche von Argus integriert und stehen so dem Benutzer zur Verfügung. Der Benutzer kann dann bei der Programmausführung entscheiden welche Merkmalsklasse und damit welche Berechnungsmethode verwendet werden soll.

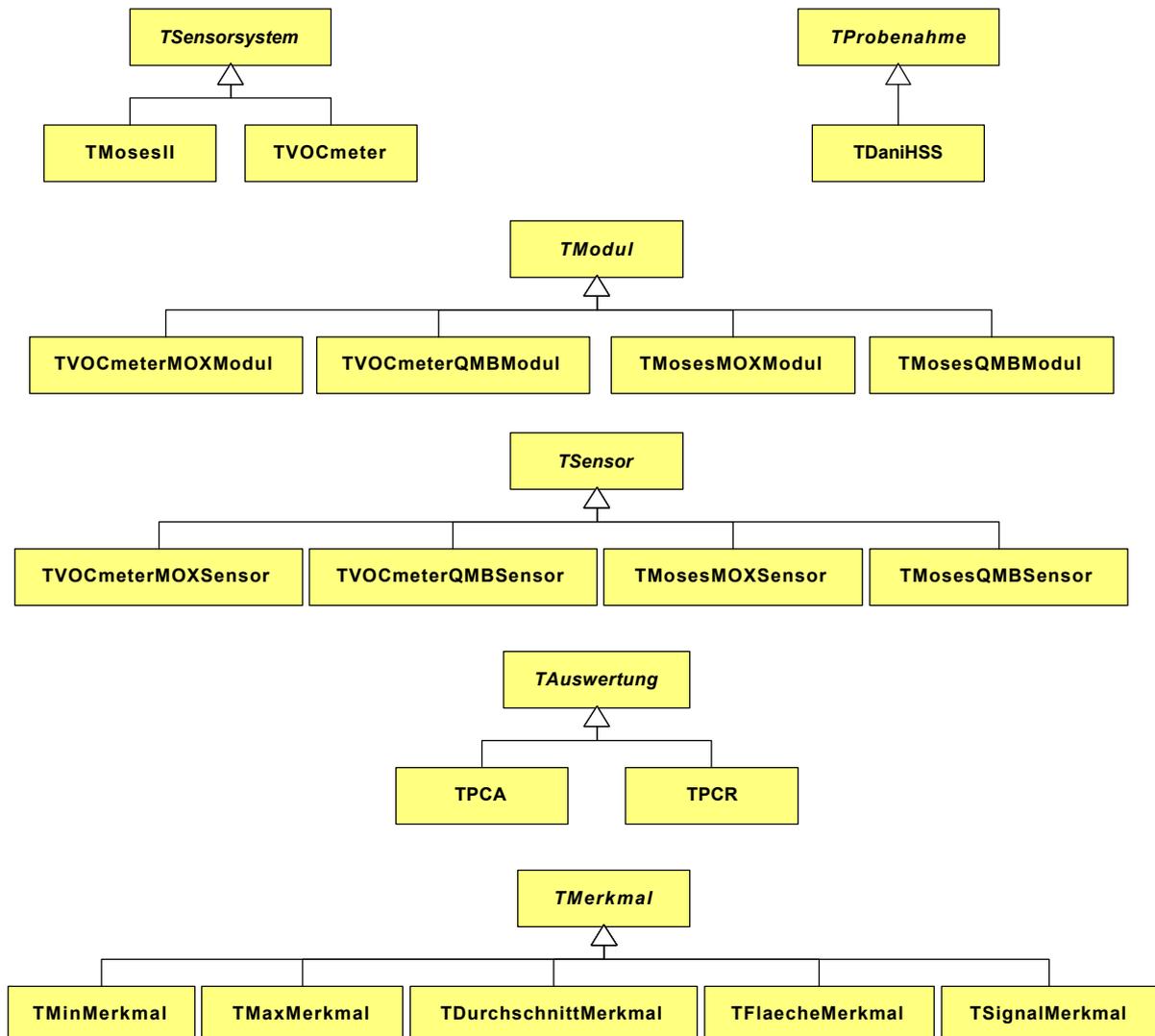


Abbildung 49: Vererbungshierarchie ausgewählter Klassen in Argus. Die Pfeile zeigen in Richtung der Vorfahren. Für alle Grundlegenden Funktionen existiert eine Basisklasse. Indem von dieser eine neue Klasse abgeleitet wird, kann die Software erweitert werden, ohne andere Programmteile überarbeiten zu müssen.

3.3.2. Programmablauf

Innerhalb von Argus ist kein direkter Programmablauf vorgegeben, d.h. Argus ermöglicht es dem Benutzer selbst zu entscheiden, in welcher Reihenfolge er verschiedene Dinge ausführen möchte. Er ist nicht an einen bestimmten Ablauf gebunden. Der Vorteil davon ist, dass der Benutzer jederzeit die volle Kontrolle über alle Aspekte eines Programnteils hat. Bei einer Auswertung ist es z.B. jederzeit möglich die verwendeten Merkmale zu verändern. Würde ein Programmablauf fest vorgegeben, so müssten bei einer Veränderung von Merkmalen auch alle nachfolgenden Schritte (z.B. Bestimmung der Anzahl von Hauptkomponenten, Auswahl des Klassifikationsalgorithmus, Durchführung der Berechnungen, Anzeige der Ergebnisse) komplett vom Benutzer durchgeführt werden.

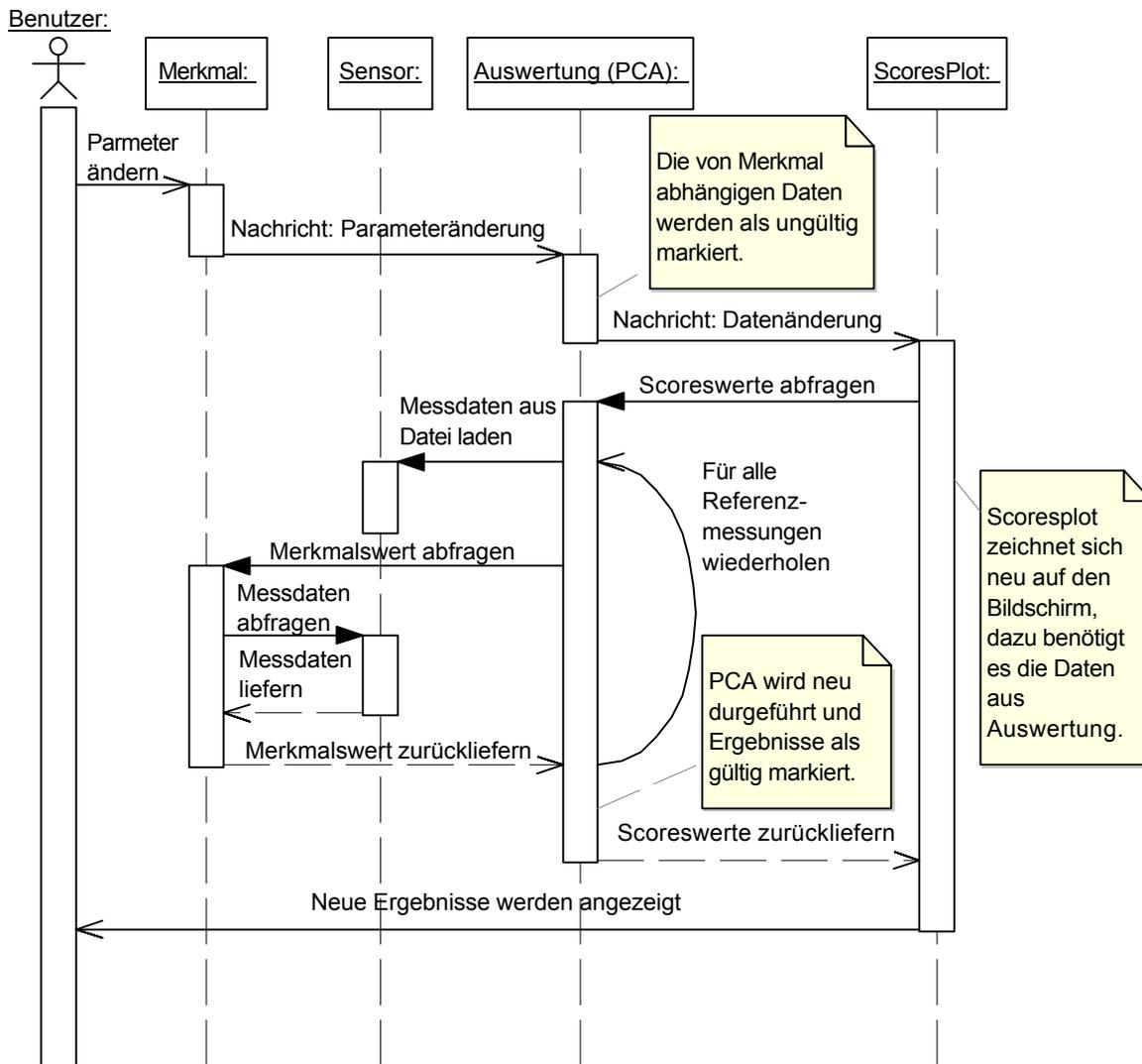


Abbildung 50: UML-Sequenzdiagramm für den Austausch von Nachrichten zwischen Objekten in Argus am Beispiel der Änderung eines Parameters eines Merkmals.

Da keine feste Reihenfolge vorgegeben ist, muss das Programm flexibel auf Veränderungen reagieren und dafür sorgen, dass keine logischen Brüche auftreten, die zu ungültigen Resultaten führen. Um dies zu gewährleisten verfügen die Objekte in Argus über einen Mechanismus zum Austausch von Nachrichten, mit dem sie sich gegenseitig über Änderungen informieren. Zudem speichern die Objekte Informationen über die Gültigkeit ihrer Daten und passen sich automatisch an Parameteränderungen an.

Abbildung 50 zeigt am Beispiel einer Parameteränderung eines Merkmals, wie dieser Mechanismus funktioniert. Der Benutzer verändert den Wert eines Parameters, indem er diesen in einem Fenster von Argus eingibt (Zur Übersichtlichkeit ist dieses Fenster nicht auch im Diagramm enthalten und wird dort durch den Benutzer repräsentiert). Das Merkmal schickt darauf eine Nachricht an die Auswertung, zu der es gehört. Die Auswertung vom Typ PCA verwirft die von diesem Merkmal abstammenden Daten und schickt eine Nachricht an das Fenster „Scoresplot“. Das Fenster „Scoresplot“ zeichnet daraufhin den Scoresplot neu. Dazu greift es auf die Daten in der Auswertung zurück. Die Auswertung prüft welche Daten ungültig sind und generiert diese neu. Dazu müssen in diesem Fall die Messwerte neu aus Dateien geladen und die Merkmale aus diesen Messdaten neu extrahiert werden. Dann wird die PCA neu durchgeführt und die gültigen Ergebnisse an den Scoresplot geliefert.

Verschiedene Optimierungen in Argus, wie z.B. Zwischenspeichern von Daten, Zusammenfassen von Berechnung und Vorausberechnen von Daten, sorgen dafür, dass eine flüssige Arbeitsweise entsteht.

3.3.3. Auswertungen in Argus

Argus beinhaltet zwei unterschiedliche Auswerteverfahren. Als Klassifikationsverfahren wird eine Kombination aus Hauptkomponentenanalyse, k-nächste-Nachbarn und Mahalanobisdistanz verwendet. Als quantitatives Verfahren steht die Hauptkomponentenregression zur Verfügung.

3.3.3.1. Aufbau des Merkmalsvektors

Argus verwendet nicht die gesamten Messdaten eines Sensors, sondern extrahiert aus diesen Merkmale. Argus baut also zunächst einen Merkmalsvektor auf, der vom Benutzer im Prinzip beliebig zusammengestellt werden kann. Es ist möglich die Merkmale aus allen Sensoren zu berücksichtigen, oder nur bestimmte Sensoren in die Auswertung aufzunehmen. Es ist auch möglich einen Sensor mehrfach in den Merkmalsvektor aufzunehmen. Dies kann sinnvoll sein, um z.B. seine Gewichtung, d.h. seinen Einfluss auf die Auswertung, zu erhöhen. Da von einem Sensor verschiedene Merkmale extrahiert werden können, z.B. die Signalhöhe und die Ansprechzeit, lassen sich so auch zusätzliche Informationen über die Probe gewinnen.

Tabelle 5 zeigt eine Übersicht über die wichtigsten in Argus verfügbaren Merkmalsextraktionsverfahren. Die am meisten verwendeten Merkmale sind dabei Sig-Base und Sig-Base3.

Merkm ^{al}	Parameter	Formel	Beschreibung
<i>Min</i>	-	$\max(S(x))$	Minimum der Messwerte
<i>Max</i>	-	$\min(S(x))$	Maximum der Messwerte
<i>Max-Min</i>	-	$Max - Min$	Spanne der Messwerte
<i>Average</i>	-	$\sum S(x) / N$	Durchschnitt der Messwerte
<i>Base</i>	-	$S(1)$	Basislinie ermittelt als erster Messwert
<i>Base3</i>	-	$S(1)+S(2)+S(3)$	Basislinie ermittelt als Mittelwert der ersten drei Messwerte
<i>Sig-Base</i>	-	$\max(Max - Base, Base - Min)$	Signalhöhe als Wert des größten Unterschiedes zur Basislinie
<i>Sig-Base3</i>	-	$\max(Max3 - Base3, Base3 - Min3)$	Wie Sig-Base, nur wird jeweils über drei Werte gemittelt.
<i>Sig/Base</i>	-	$Sig-Base / Base$	Signalhöhe geteilt durch Basislinie
<i>SigAt</i>	T, Av	$\sum_{T-(Av/2)}^{T+(Av/2)} S(x) - \sum_1^{Av} S(x)$	Signalhöhe zum Zeitpunkt T gemittelt über Av Messwerte.
<i>SigAt-BaseAt</i>	$SigT, BaseT, Av$	$\sum_{SigT-(Av/2)}^{SigT+(Av/2)} S(x) - \sum_{BaseT-(Av/2)}^{BaseT+(Av/2)} S(x)$	Differenz der gemittelten Messwerte zwischen Zeitpunkt SigT und BaseT.
<i>MaxDev</i>	-	$\max(S(x) - S(x - 1))$	Maximale Ableitung als Differenz zweier aufeinander folgender Messwerte
<i>TMax</i>	-	$\min \{x \mid f(x) = Max\}$	Zeit bis zum Erreichen des maximalen Messwertes.
<i>A</i>	-	$\sum (S(x) - Base)$	Fläche zwischen Messkurve und Basislinie
<i>AMax</i>	-	$\sum_1^{TMax} (S(x) - Base)$	Fläche zwischen Messkurve und Basislinie bis zum Zeitpunkt des Maximums

Tabelle 5: Die wichtigsten Merkmalsextraktionsverfahren in Argus. $S(x)$ ist der Wert des Sensors zum Zeitpunkt x in den Messdaten. N ist die Anzahl der Messwerte. /Her99/

Um Konzentrationseinflüsse zu minimieren, kann der so ermittelte Merkmalsvektor noch normalisiert werden. Bei der Normalisierung wird der Vektor durch seine Länge geteilt, sodass ein Vektor der Länge 1 entsteht.

Anschließend kann der Merkmalsvektor noch zentriert oder standardisiert werden. Dabei werden zunächst die Mittelwerte und die Standardabweichung jedes Merkmals in den Referenzdaten ermittelt und anschließend der jeweilige Mittelwert vom Merkmal abgezogen, bzw. beim Stan-

standardisieren zusätzlich noch durch die jeweilige Standardabweichung geteilt. Dadurch erhalten alle Merkmale den gleichen Einfluss auf die Auswertung. Die Standardisierung sollte insbesondere dann gewählt werden, wenn verschiedene Arten von Sensoren in einer Auswertung kombiniert werden (hybrides System), da eventuell unterschiedliche Einheiten bzw. Wertebereiche der Sensoren auf diese Weise ausgeglichen werden.

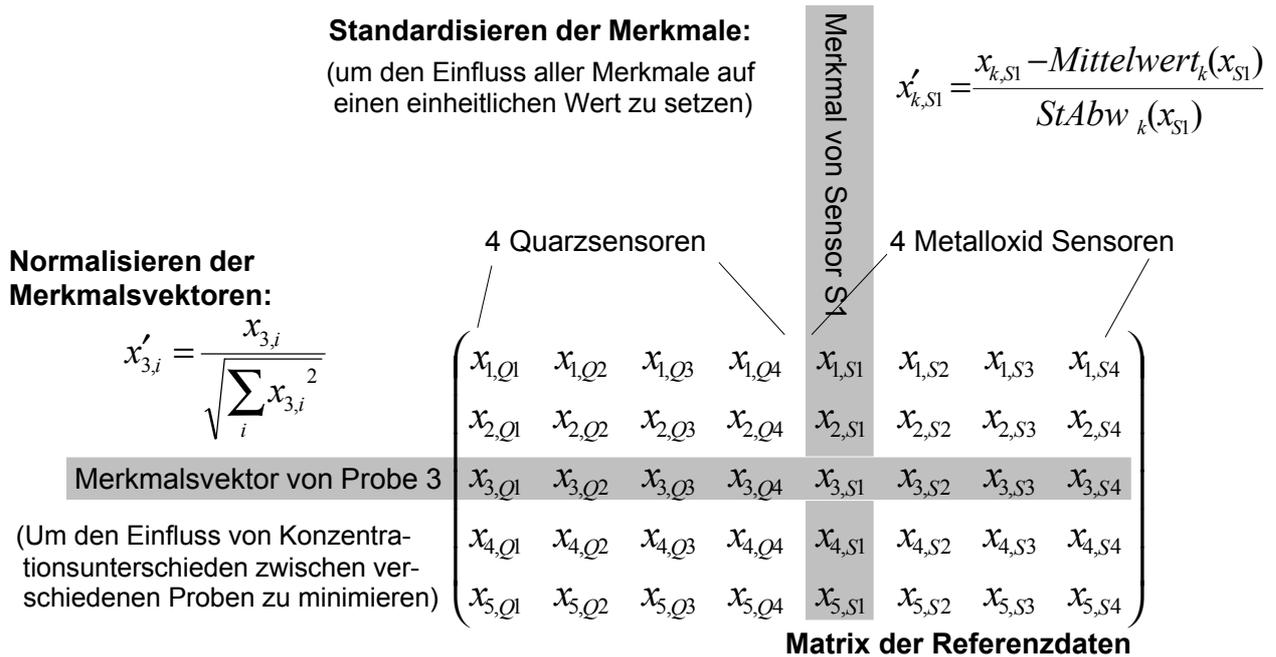


Abbildung 51: Standardisieren und Normalisieren von Merkmalen in Argus. In diesem Beispiel ist ein Datensatz mit 4 Quarzsensoren, 4 Metalloxidsensoren und 5 Proben dargestellt.

3.3.3.2. Hauptkomponentenanalyse (PCA) und Klassifikation

Argus implementiert eine Kombination aus Hauptkomponentenanalyse, sowie kNN und Mahalanobisdistanzen für die Klassifikation von Messungen.

In Abbildung 52 und Abbildung 53 werden die einzelnen Schritte bei der Berechnung einer derartigen Auswertung dargestellt. Wie bereits in Kapitel 3.3.2 erläutert, verwendet Argus eine flexible interne Struktur um Berechnungen durchzuführen. Die Aktivitätsdiagramme entsprechen deshalb nicht exakt den tatsächlichen Vorgängen innerhalb von Argus, sondern sie stellen die logische Abfolge der auftretenden Berechnungsschritte dar.

Grundsätzlich kann man hier 2 unterschiedliche Berechnungsvorgänge unterscheiden: Die Modellerstellung aus den Referenzdaten (Abbildung 52) und die Projektion und Klassifikation von Testdaten (Abbildung 53).

Bei der Modellbildung wird zunächst die Matrix der Referenzdaten aus den Referenzmessungen aufgebaut. Anschließend werden die Klassenliste erstellt und je nach Einstellung die Mahalono-

bisdistanzen, wie in Kapitel 2.3.5 beschrieben, innerhalb der Referenzdaten berechnet. Für die kNN-Klassifikation ist hier noch kein weiterer Schritt notwendig.

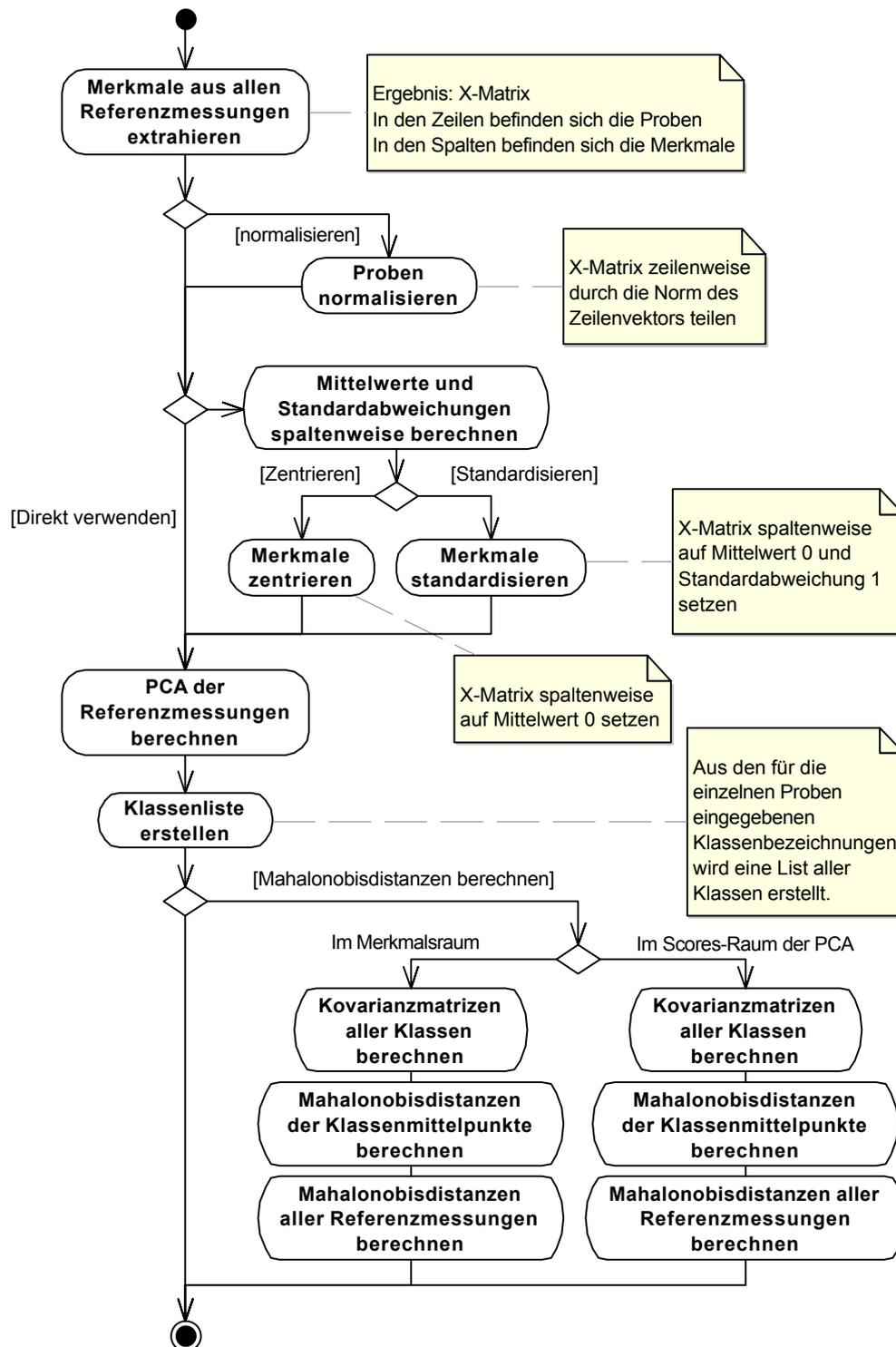


Abbildung 52: UML-Aktivitätsdiagramm für die Modellbildung bei der PCA/Klassifikation.

Ergebnis dieser Berechnungen ist ein Referenzdatensatz, der alle Merkmalswerte, Mahalanobisdistanzen und Scores der Referenzdaten enthält.

Zusätzlich werden die Loadings der Merkmale, sowie die Klassenliste und die Mahalonobisdistanzen und Kovarianzmatrizen aller Klassen gespeichert. Bei der folgenden Auswertung unabhängiger Testdaten werden diese Informationen benötigt.

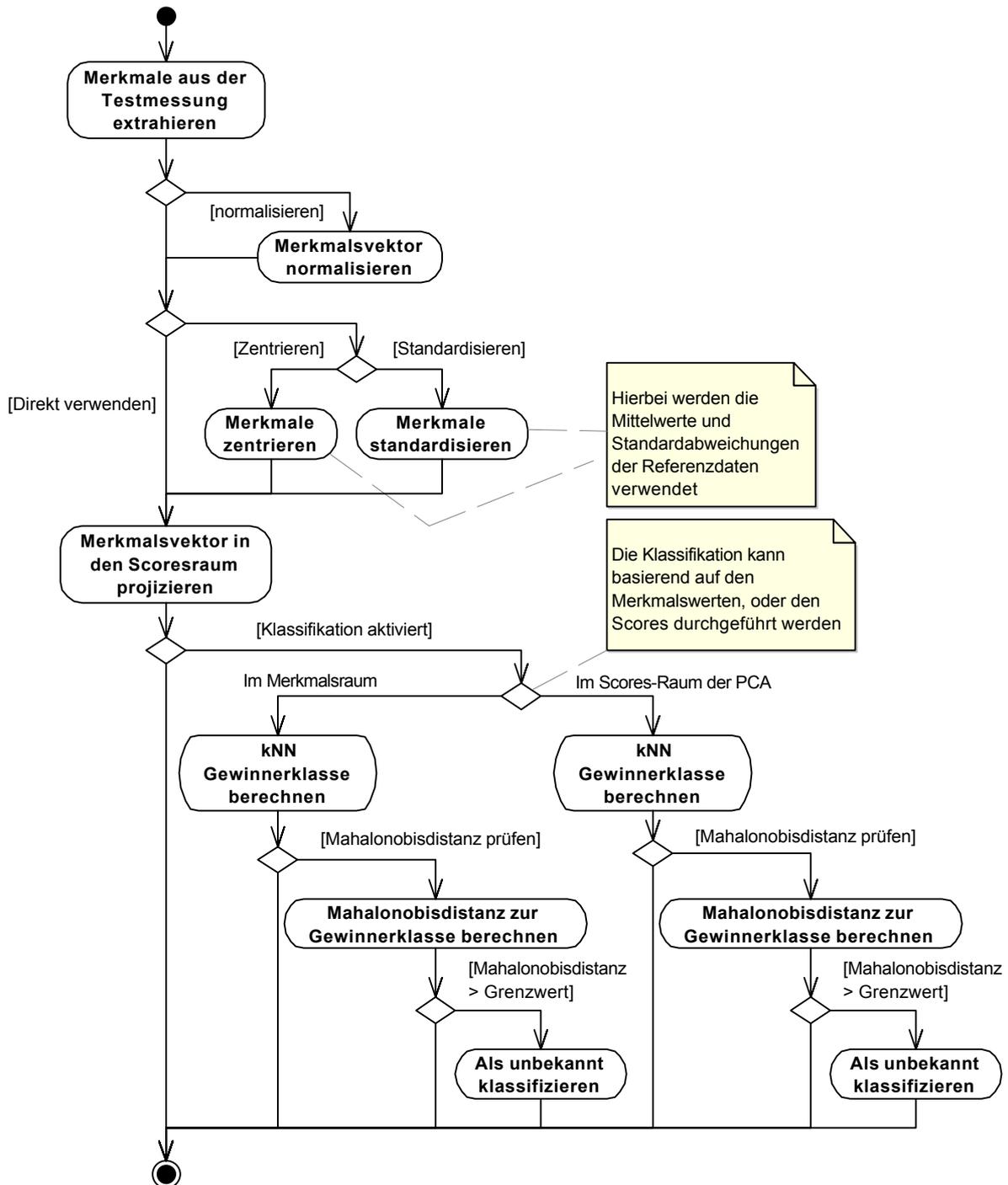


Abbildung 53: UML-Aktivitätsdiagramm über die Anwendung des Modells der PCA auf neue Daten.

Sollen neue Testmessungen auf der Basis eines bestehenden Modells ausgewertet werden, müssen zunächst die Merkmale aus der Messung extrahiert werden. Nach eventueller Normierung erfolgt dann für jedes Merkmal die Subtraktion des Mittelwerts der Referenzdaten (Zentrieren)

und die Teilung durch die Standardabweichung der Referenzdaten (Standardisieren). Anschließend werden die Scores über die Loadingsmatrix berechnet.

Ist die Klassifikation aktiviert, so wird nun entweder im Merkmalsraum oder im Scoresraum der Gewinner der kNN ermittelt (siehe Kapitel 2.3.4) und anschließend noch eventuell anhand der Mahalonobisdistanz geprüft, ob die Messung zu weit von der Klasse entfernt ist und deshalb als unbekannt verworfen werden soll.

3.3.3.3. Hauptkomponentenregression

Die Hauptkomponentenregression ist in Argus auf der Hauptkomponentenanalyse aufgebaut. Anstelle einer Klassifikation erfolgt in Argus jedoch eine Regression von den Scores auf die Zielwerte. Um auch einen Offset berücksichtigen zu können, werden in der Regel die Scores noch um eine Konstante mit dem Wert 1 erweitert. Sollten sowohl die Merkmale, als auch die Zielwerte der Referenzdaten zentriert sein, könnte man diese Erweiterung auch weglassen. Allerdings gibt es in Argus keine Option, die Zielwerte automatisch zu zentrieren.

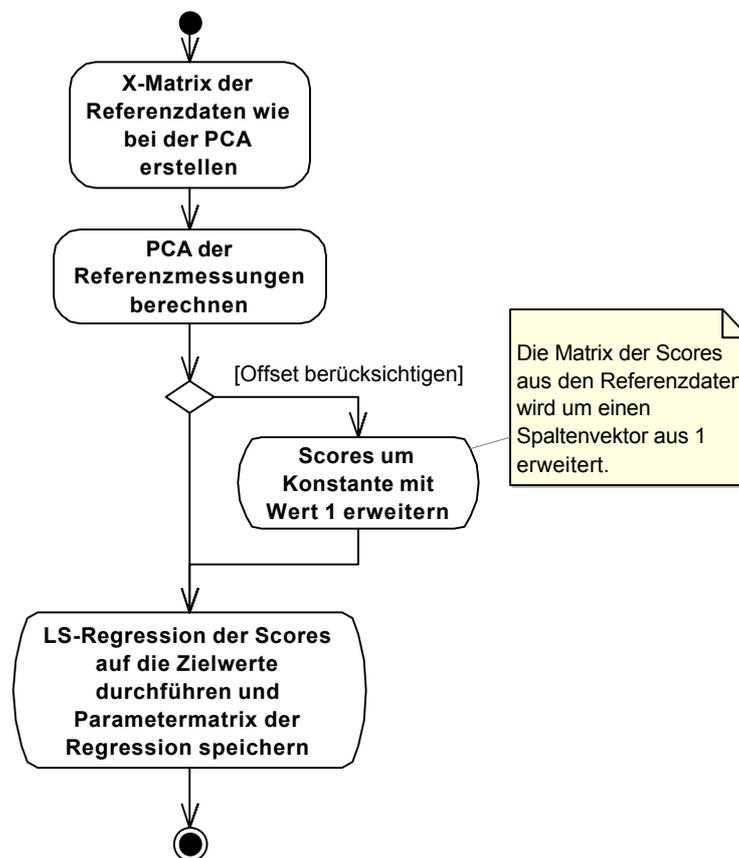


Abbildung 54: UML-Aktivitätsdiagramm für die Modellbildung bei der PCR.

Bei der Vorhersage der Zielwerte aus neuen Daten wird entsprechend der PCA zunächst der Merkmalsvektor in den Scoresraum projiziert. Anschließend wird der Vektor eventuell noch um

die Konstante 1 erweitert und dann über die Parametermatrix der LS-Regression der Vorhersagewert berechnet.

Um die Qualität der PCR zu untersuchen, werden die Zielwerte der Referenzdaten ebenfalls auf diese Weise berechnet und mit den wahren Zielwerten verglichen. Dabei kann optional auch Leave-One-Out eingestellt werden (siehe Kapitel 2.3.10.2).

3.3.4. Erweiterungen des Scoreplots in Argus

Der Scoreplot ist die meistverwendete Darstellung von Messergebnissen in Argus. Um den Scoreplot aussagekräftiger zu gestalten, sind in Argus einige zusätzliche Funktionen eingebaut.

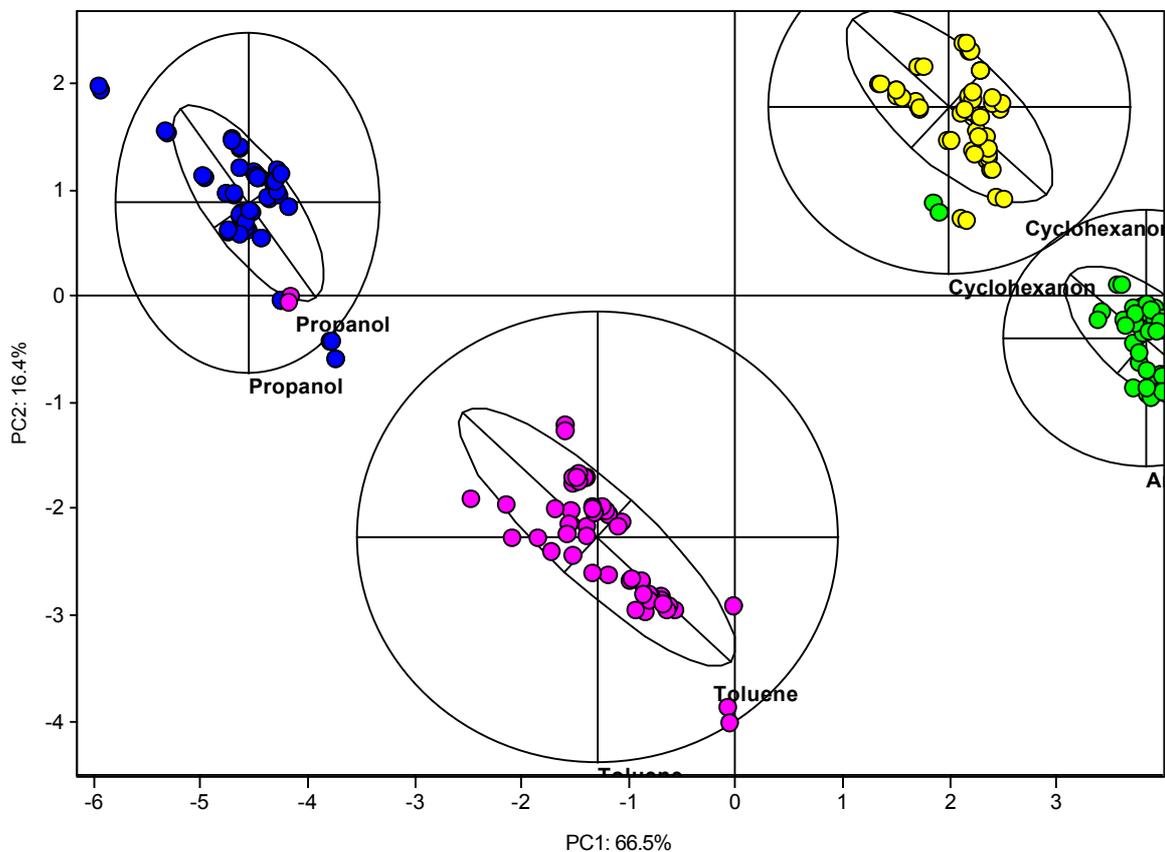


Abbildung 55: PCA Scoresplot mit Markierung der verschiedenen Klassen durch unterschiedliche Farben und Ellipsen.

In Abbildung 55 sind die verschiedenen Klassen durch unterschiedliche Farben dargestellt. Außerdem sind zwei unterschiedliche Arten von Ellipsen und ihre Hauptachsen um die Klassenmittelpunkte gezeichnet.

Die größeren Ellipsen mit senkrechten und waagrechten Hauptachsen sind so berechnet, dass die jeweiligen Hauptachsen der dreifachen Standardabweichung innerhalb der entsprechenden Hauptkomponente vom Zentrum der Klasse entsprechen. Die waagrechte Hauptachse ist also

sechsmal so lang, wie die Standardabweichung der Klasse innerhalb der ersten Hauptkomponente (PC1).

Für die kleineren Ellipsen, die in Argus als korrelierte Ellipsen bezeichnet werden, müssen die Hauptausbreitungsrichtungen der Klasse auf dem Diagramm bestimmt werden. Zusätzlich dazu benötigt man die Standardabweichung in Bezug auf diese Ausbreitungsrichtungen. Mathematisch ergeben sich diese Werte aus der Eigenwertzerlegung:

$$\underline{\underline{\mathbf{X}}} = \underline{\underline{\mathbf{U}}} \underline{\underline{\mathbf{S}}} \underline{\underline{\mathbf{V}}}^T \quad (54)$$

wobei $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$ die zentrierten Koordinaten (=Scores) der einzelnen Messungen im Diagramm enthält.

$$\underline{\underline{\mathbf{X}}} = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1^\downarrow & \mathbf{u}_2^\downarrow \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{l_1} & 0 \\ 0 & \sqrt{l_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{v}_1 \\ \vec{v}_2 \end{pmatrix} \quad (55)$$

Diese Berechnung ist identisch mit der Berechnung einer Hauptkomponentenanalyse, nur dass die Eingangswerte nun anstelle der Merkmale die auf dem Diagramm aufgetragenen Scores sind. Die Richtungen der Hauptausbreitung sind in \mathbf{u}_1 und \mathbf{u}_2 enthalten, die bekanntermaßen die Länge 1 besitzen. Die Eigenwerte l_1 und l_2 enthalten die Quadratsummen der Mitglieder der Klasse, projiziert auf den zugehörigen Eigenvektor. Die Standardabweichung innerhalb der Klasse bezüglich der Hauptachsen \mathbf{u}_1 und \mathbf{u}_2 ergeben sich dann mit der Anzahl n der Klassenmitglieder zu:

$$s_i = \sqrt{l_i / n - 1} \quad (56)$$

Da wir nun die Korrelation zwischen den beiden Hauptkomponenten berücksichtigen, wurde als Skalierungsfaktor für die korrelierten Ellipsen die $\sqrt{3}$ -fache Standardabweichung gewählt.

Die Hauptachsen der Ellipsen sind immer senkrecht zu einander, d.h. die Ellipsen sind immer echte Ellipsen. Da in der Praxis oft eine unterschiedliche Skalierung von PC1 und PC2 gewählt wird, sind in den meisten Diagrammen die Ellipsen verzerrt und die Ellipsenachsen nicht mehr senkrecht zu einander.

Für den Fall, dass in der Klassifikation nur die ersten beiden Scores für die Berechnung der Mahalanobisdistanz verwendet werden, entsprechen die korrelierten Ellipsen den Orten mit einer Mahalanobisdistanz von $\sqrt{3} \approx 1,73$ um die entsprechende Klasse.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Fehlerbetrachtung bei chemischen Sensorsystemen

Die grundlegende Idee beim Einsatz chemischer Sensorarrays, mehrere unspezifische Sensoren zu einem Array zusammenzufassen und durch nachgeschaltete Mustererkennung die Analyseninformation zu gewinnen, erschwert eine genaue Fehlerbetrachtung dieser Technologie.

Die Validierung des Verfahrens erfolgt in der Regel, indem geprüft wird, ob das Analysenverfahren unabhängige Testdaten, für die das wahre Ergebnis bekannt ist, korrekt vorhersagt. Als Fehlerabschätzung werden dabei zumeist RMSD-Werte berechnet (siehe Kapitel 2.3.10), die das ganze Verfahren als sogenannte „Blackbox“ betrachten und in der Regel keinerlei Rückschlüsse auf die internen Zusammenhänge ermöglichen.

Ein grundlegendes Problem dieser Art von Validierung besteht zudem in den Testdaten. Sie müssen die wesentlichen Varianzen, die bei der Anwendung des Verfahrens auftreten können, abdecken. In der praktischen Anwendung ist oft nur wenig über die verschiedenen Einflüsse, denen die zu untersuchende Probe unterliegt, bekannt. Systematische Fehler bei der Probenahme für die Referenzdaten wiederholen sich leicht in den Testdaten und können durch diese Art der Validierung nicht aufgedeckt werden.

In diesem Kapitel wird ein vereinfachtes Sensormodell aufgestellt, das es ermöglicht, eine Fehlerbetrachtung bei der Auswertung chemischer Sensorarrays durchzuführen. Zielsetzung ist hierbei nicht eine exakte Bestimmung des Vorhersagefehlers zu erreichen. Es soll vielmehr abgeschätzt werden, wie sich unterschiedliche Fehlerarten auf die Auswertung eines Sensorarrays auswirken. Durch Vergleich mit verschiedenen Fehlerquellen, die zum Teil durch Messungen mit realen Sensorarrays bestimmt wurden, werden Aussagen über die Verlässlichkeit der Analyse mit chemischen Sensorarrays möglich.

Zudem lassen sich vom idealisierten Sensormodell verschiedene Verfahren ableiten, die die Robustheit der Datenauswertung erhöhen können. Im einzelnen Anwendungsfall muss dann jeweils geprüft werden, ob die notwendigen Voraussetzungen erfüllt sind, bzw. wie stark sich die Abweichungen auswirken. Beispiele hierzu werden in den Kapiteln 4.2 und 4.3 gegeben.

4.1.1. Idealisiertes Sensormodell

Den mathematischen Betrachtungen in diesem Kapitel wird ein idealisiertes, vereinfachtes Modell eines chemischen Sensorarrays, welches zu einem Gasgemisch einen Merkmalsvektor liefert, zugrunde gelegt. Dadurch wird zum einen eine Verallgemeinerung erreicht und zum anderen bleibt der mathematische Aufwand überschaubar.

Als vereinfachtes Sensormodell werden idealisierte, nicht selektive Sensoren zugrunde gelegt. Die Sensoren sollen darüber hinaus lineares Ansprechverhalten und keine Matrixeffekte aufweisen. Auch soll das Sensorsignal gleich Null sein, solange keinerlei Analyte präsent sind. In der Praxis werden diese Anforderungen zwar kaum von einem Sensor exakt erfüllt, durch Linearisierung und Offsetabzug lassen sich jedoch reale Sensoren diesen Bedingungen oftmals in guter Näherung anpassen. Viele Auswerteverfahren beinhalten deshalb derartige Anpassungen. Bei der Betrachtung der Fehler wird später auf Abweichungen der realen Sensoren von diesem Modell eingegangen.

Mit den oben eingeführten Vereinfachungen ergibt sich das Sensorsignal x_i des Sensors i aus der Addition der mit der partiellen Empfindlichkeiten $g_{i,j}$ multiplizierten Partialdrücke p_j des Analyten j .

Für die idealisierten Sensoren i soll somit im einzelnen folgendes gelten:

$$x_i = \sum_{j=1}^N g_{i,j} p_j \quad (57)$$

Damit nimmt das vereinfachte Modell folgende Gestalt an:

$$\mathbf{x}^\downarrow = \mathbf{\Gamma} \mathbf{p}^\downarrow \quad (58)$$

Hierbei ist $\mathbf{\Gamma}$ die Matrix der Empfindlichkeiten und \mathbf{p} ein Vektor aus den Partialdrücken der Analyten.

4.1.2. Auswirkungen von Messfehlern auf die Auswertung

Die Messung der Sensorsignale x_i unterliegt verschiedenen Einflüssen, die zu einer Verfälschung des Analysenergebnisses führen. Je nach Fehlerquelle können verschiedene Arten von Fehlern auftreten.

Mit dem idealisierten Sensormodell nach Formel 57 und den Formeln zur Fehlerfortpflanzung aus Kapitel 2.3.1.3 gilt für die Standardabweichung eines Sensorsignals x in Abhängigkeit eines Partialdrucks p :

$$s_j(x_i) = g_{i,j} s(p_j) \quad (59)$$

Bei Veränderungen des gesamten Gasgemisches lassen sich zwei Extremfälle unterscheiden.

Beim ersten Fall sind die Änderungen der verschiedenen Partialdrücke unabhängig voneinander.

Dann ist

$$s(x_i) = \sqrt{\sum_{j=1}^n (g_{i,j} s(p_j))^2} \quad (60)$$

wobei die einzelnen Sensoren nicht korreliert sind. Dieser Fehlertyp führt also zu Abweichungen des Merkmalsvektors, die ohne Kenntnis der Ursache und des zugrunde liegenden Modells nicht

zu kompensieren sind. Die Größe der Abweichungen kann dabei unabhängig von den Gaskonzentrationen oder Sensorsignalen sein, so dass man von einem rein additiven Fehler sprechen kann, z.B. wenn zufällige Verunreinigungen ein Ergebnis verändern. In einigen Fällen ist die Größe aber auch abhängig vom Sensorsignal oder der Gesamtkonzentration, z.B. wenn aus inhomogenen Proben nicht repräsentative Stichproben genommen werden.

Im anderen Extremfall sind die Veränderungen der Partialdrücke oder der Sensorsignale streng korreliert, da die Änderungen auf eine gemeinsame Ursache z zurückzuführen sind, wobei wir hier näherungsweise von einem linearen Zusammenhang ausgehen. Es soll also für alle Analyte gelten:

$$\Delta p_j = \Delta z \lambda p_j \quad (61)$$

Dann gilt für die Änderungen der Sensorsignale x :

$$\Delta x_i = \Delta z \left| \sum_{j=1}^n g_{i,j} p_j \right| \quad (62)$$

und für die Standardabweichungen entsprechend:

$$s_z(x_i) = s(z) \left| \sum_{j=1}^n g_{i,j} p_j \right| \quad (63)$$

Hierbei ist die Summe im rechten Term eine vom ungestörten Gasgemisch abhängige Konstante. Im Unterschied zum ersten Fall sind jetzt die Änderungen aller Sensoren korreliert, deshalb wird dieser Fehler im folgenden als korrelierender Fehler bezeichnet. Diese Art von Fehler kann bei Konzentrationbestimmungen große Auswirkungen haben, da alle Sensorsignale um einen gemeinsamen Faktor geändert werden. Bei qualitativen Untersuchungen, d.h. bei der Unterscheidung verschiedenartiger Proben ungeachtet ihrer Konzentration, kann dieser Fehler jedoch z.B. durch Normalisierung der Merkmalsvektoren kompensiert werden (siehe z.B. Kapitel 4.3.5).

4.1.3. Die wichtigsten Fehlerquellen

Messfehler können bei Analysen mit chemischen Sensorarrays verschiedene Ursachen haben. Neben der eigentlichen Messung mit den Sensoren und den damit verbundenen Fehlern, spielen Fehler bei der Probenahme und natürliche Streuungen der Probe selber eine wesentliche Rolle.

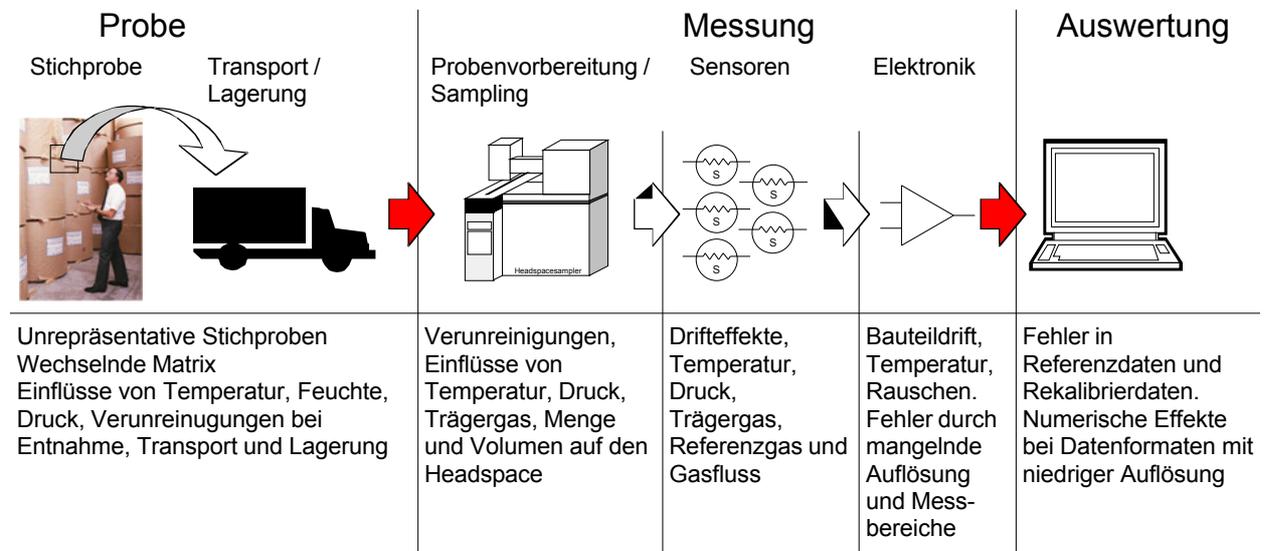


Abbildung 56: Fehlerquellen beim Einsatz von Sensorsystemen

4.1.3.1. Probe

Eine exakte Angabe der Schwankungen, denen Proben unterliegen, ist im Rahmen einer allgemeinen Betrachtung nicht möglich. Je nach Typ der Probe, z.B. biologisches Material, Rohstoffe, chemische Reinstoffe, Plastikmaterialien, raffinierte Lebensmittel, Prozessgase, etc., ergeben sich sehr unterschiedliche Varianzen und Einflussquellen.

Je einfacher und homogener die Probe strukturiert ist, desto reproduzierbarer sind die Ergebnisse. Biologische Proben mit ihrem sehr komplexen Aufbau unterliegen in der Regel den größten Schwankungen. Dies führt regelmäßig zu großen Komplikationen bei Anwendungen, in denen derartiges Material analysiert werden soll. So bedingt die große Varianz der Probe einen großen Datensatz um die verschiedenen Einflussgrößen zu erfassen. In der Praxis ist es oft sehr schwierig Proben zu erhalten, die alle verschiedenen relevanten Einflussgrößen abdecken. Oft sind diese Einflussgrößen auch nicht im Detail bekannt. Darüber hinaus ist es schwierig geeignete Referenzproben zu definieren, anhand derer die Analyse überprüft und gegebenenfalls rekali­briert werden kann, um Drifteffekte zu minimieren.

4.1.3.2. Probenahme

Die Probenahme kann einen großen Einfluss auf die Auswertergebnisse haben.

Je nach Art der Auswertung können Volumen, Gewicht oder Oberfläche der Probe wichtige Parameter sein.

Bei inhomogenen Proben können durch ungeeignete Probennahme nicht repräsentative Proben des Gemisches entstehen, bei denen z.B. einige Bestandteile des Gemisches nicht in der Probe enthalten sind.

Manche Proben unterliegen starken zeitlichen Veränderungen. Die Probenahme muss versuchen diese zeitlichen Veränderungen zu minimieren, indem entweder die Probenahme immer zum gleichen Zeitpunkt erfolgt, oder durch geeignete Aufbewahrung der Probe diese Veränderungen unterbunden werden.

4.1.3.3. Probenvorbereitung

Vor der eigentlichen Messung mit dem Sensorsystem werden bei manchen Proben weitere vorbereitende Arbeitsschritte durchgeführt, wie z.B. Zerkleinern/Mahlen, Lösen in einem Lösemittel, chemische Reaktionen, Extrahieren, Konzentrieren oder andere.

Oft werden chemische Sensorsysteme mit automatischen Probenahmesystemen, wie z.B. Headspace-sampler oder Thermodesorber verbunden. Die weitaus größte Anzahl von chemischen Sensorsystemen verwendet dabei Headspace-sampler (siehe nächstes Kapitel). Bei einem Thermodesorber wird das zu untersuchende Gasgemisch zunächst auf einem Adsorbens bei niedriger Temperatur angereichert. Anschließend wird das Adsorbens geheizt und so die Analyte wieder in die Gasphase gebracht, die dann auf die Sensoren geleitet wird. Thermodesorber werden oft eingesetzt, um durch den Anreicherungs-schritt eine höhere Empfindlichkeit des Analyseverfahrens zu erzielen. Zudem kann durch Wahl des Adsorbens und der Parameter bei Ad- und Desorption das Verfahren für bestimmte Analyte optimiert werden.

4.1.3.3.1. Headspace-sampler

In einem Headspace-sampler wird die zu vermessende (und zumeist feste oder flüssige) Probe in ein Probenfläschchen eingefüllt. Dieses Probenfläschchen (engl. vial) wird verschlossen in den Headspace-sampler gestellt. Im Headspace-sampler wird das verschlossene Probenfläschchen auf eine eingestellte Temperatur gebracht. Zwischen Probe und Gasphase in dem Fläschchen stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein. Eine definierte Menge der Gasphase wird dann dem Fläschchen entnommen und dem Sensorsystem zugeführt.

Bei der statischen Headspace-technik wird die Inkubationszeit der Probe so gewählt, dass das Verteilungsgleichgewicht sich komplett eingestellt hat und in der Regel keine weitere gewünschte Veränderung der Gasphase bei Verlängerung der Inkubationszeit auftritt. Unter diesen Bedingungen ist die Konzentration der Analyten in der Gasphase abhängig vom Verteilungskoeffizienten k :

$$k = \frac{c_S}{c_G} \quad (64)$$

mit c_S = Analytkonzentration in der Probe und c_G = Analytkonzentration in der Gasphase.

Die Verteilungskoeffizienten k sind dabei abhängig vom Analyten, von der Matrix der Probe und von der Temperatur. Leichtflüchtige Analyten gehen schon bei niedrigen Temperaturen in die

Gasphase, schwerflüchtige erst bei hohen Temperaturen. Die richtige Wahl der Temperatur ist deshalb sehr wichtig für das Analysenergebnis. Für die Reproduzierbarkeit ist die Genauigkeit mit der die Temperatur eingestellt werden kann ausschlaggebend. Mit der Temperatur ändern sich die Konzentrationen der verschiedenen Analyten, wobei bei kleinen Änderungen der Temperatur die Konzentrationsänderungen der verschiedenen Analyten ähnlich ausfallen, sodass sich die Verhältnisse der verschiedenen Analyten weniger ändern als die Gesamtkonzentration. Gängige Headspace-Sampler erreichen eine Genauigkeit der Thermostatisierung von wenigen Grad Celsius (z.B. Dani HSS 86.50: ca. 1 °C /Dan93/).

Die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten k einer Komponente kann durch die folgende Formel beschrieben werden /Kol97/:

$$\log(k) = \frac{B}{T} - C \quad (65)$$

Hierbei sind B und C Konstanten, die von der Substanz abhängen, und T ist die absolute Temperatur. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit können selbst kleine Temperaturänderungen deutliche Abweichungen des Verteilungskoeffizienten ergeben (z.B. 4.3% bei reinem Wasser und einer Temperaturerhöhung von 60°C auf 61°C) /Kol97/.

Für die Konzentration c_G der Komponente in der Gasphase ist neben dem Verteilungskoeffizienten k noch das Volumenverhältnis b von Probe zu Gasvolumen zu berücksichtigen:

$$b = \frac{V_G}{V_S} \quad (66)$$

mit dem Gasvolumen V_G und dem Probenvolumen V_S .

Mit der Konzentration c_S der Komponente in der Probe kann die Konzentration der Komponente in der Gasphase geschrieben werden als /Kol97/:

$$c_G = \frac{c_S}{k + b} \quad (67)$$

Für schwerflüchtige Komponenten ($k \gg b$) ist die Konzentration sehr stark von k und somit der Temperatur abhängig. Unterschiedliche Probenvolumina spielen kaum eine Rolle.

Für leichtflüchtige Komponenten ($k \ll b$) ist die Konzentration sehr stark von b und somit im wesentlichen vom Probenvolumen abhängig. Temperaturschwankungen sind demgegenüber vernachlässigbar. Fehler beim Abwiegen oder der Volumenbestimmung der Probe gehen praktisch in gleicher Größe in die Konzentration ein.

4.1.3.3.2. Flussschwankungen

In der Regel sitzen bei chemischen Sensorarrays die Sensoren in Messkammern. Das zu messende Gasgemisch wird den Sensoren durch Pumpen oder Überdruck zugeführt. Über den Senso-

ren entsteht dadurch ein Volumenstrom des Gases. Bei beheizten Sensoren kann dieser Volumenstrom zu einer Kühlung des Sensors führen und so das Messergebnis beeinflussen.

Bei Sensoren, die einen hohen Umsatz des Analyten verursachen (z.B. elektrochemische Sensoren), kann bei niedrigen Flussgeschwindigkeiten dieser Umsatz die Analytkonzentration erniedrigen. Dadurch wird der Messwert des betreffenden Sensors sowie auch die Messwerte nachfolgender Sensoren beeinflusst.

Die Sensoren stehen mit der Gasatmosphäre in einem dynamischen Gleichgewicht. In vielen Fällen ist das Volumen des zu analysierenden Gases beschränkt (z.B. Headspacesamplers). Durch das Volumen der Messkammer und das Ansprechverhalten der Sensoren wird in vielen Messanordnungen kein stationärer Gleichgewichtszustand bei der Analytexposition der Sensoren erreicht (steadystate Signal), sondern man erhält einen dynamischen transienten Signalverlauf, der maßgeblich von Analytvolumen und Flussrate bestimmt wird.

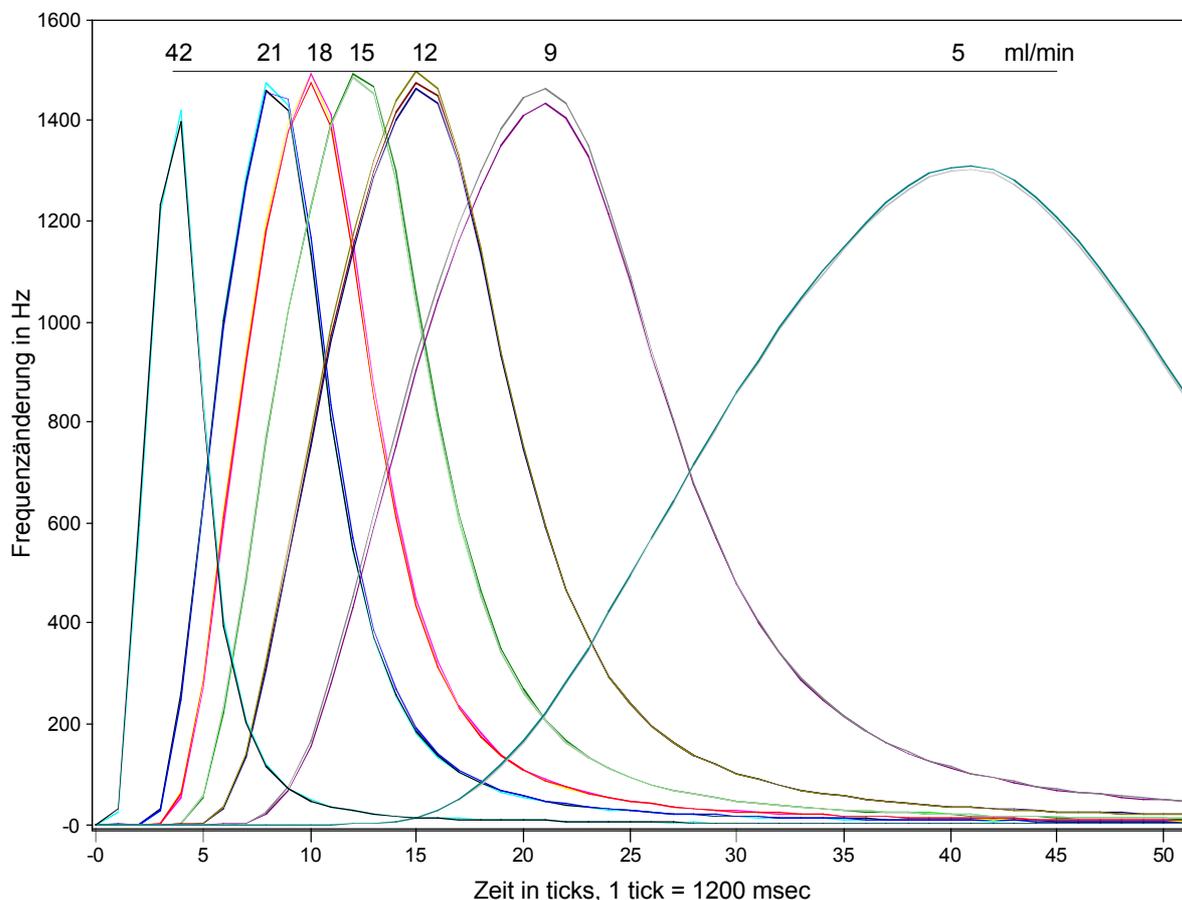


Abbildung 57: Sensorsignale eines Quarzsensors bei verschiedenen Flussraten, gemessen mit einem MOSES II an einem Agilent Headspacesamplers mit 3ml Probenschleife. Bei jeder Flussrate wurden 2 oder 3 Messungen durchgeführt. Die Signalhöhe ist über einen sehr weiten Bereich praktisch konstant und ändert sich bei Flussänderungen zwischen 21 und 9 ml/min nur wenig. Die Probe ist 2000ppm Hexanal in Rapsöl bei 70°C und 15min Temperierzeit. Zwischen den einzelnen Messungen liegen jeweils 17 min.

In der Regel sind bei geeigneter Wahl der Merkmale und Messparameter die Auswirkungen selbst größerer Schwankungen der Flussrate auf die Messergebnisse eher gering (siehe Abbildung 57), wenn entsprechende Merkmalsextraktionsverfahren (z.B. Sig-Base) verwendet werden. Schwankungen der Flussrate, wie sie bei Massendurchflussreglern ($< 1\%$ /Sha04, Bro04/) und Regelventilen von Headspacesamplern auftreten, können dann in der Regel vernachlässigt werden. Bei dem Einsatz von Drehkolben- oder Membranpumpen, können größere Abweichungen schon bei der Fertigung und auch durch Verschleiß während des Einsatzes entstehen, die durch entsprechende Justage ausgeglichen werden sollten /Rie04, Knf04/. Abweichungen der Flussrate in der Größenordnung von $\pm 50\%$ sind hierbei in der Praxis nicht selten. Durch geschickte Wahl der Sollflussrate und der aus den Sensorsignalen extrahierten Merkmale, kann dennoch ein stabiles, reproduzierbares Messergebnis erreicht werden.

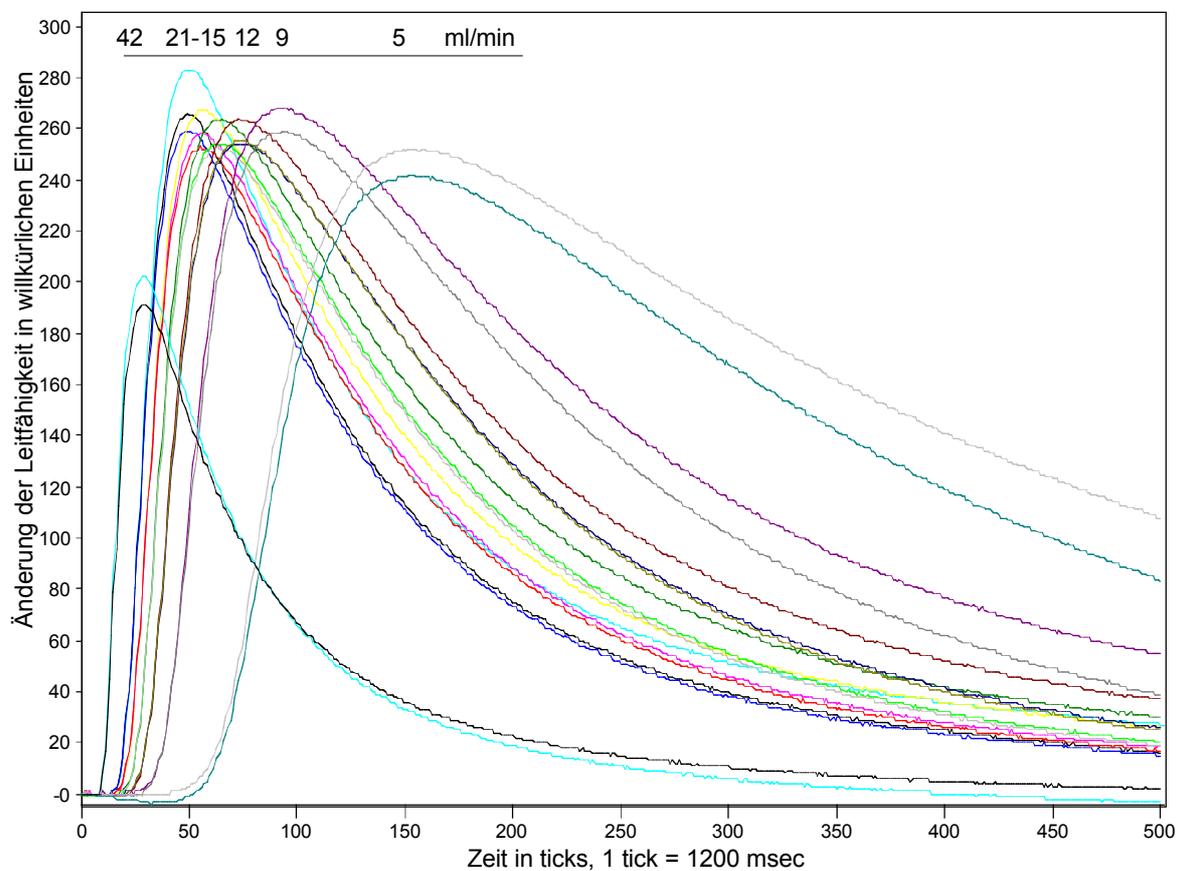


Abbildung 58: Sensorsignale eines Metalloxidsensors bei verschiedenen Flussraten, gemessen mit einem MOSES II an einem Agilent Headspacesamplern (aus derselben Messungen wie vorige Abbildung). Die Abweichungen der Signalhöhen während der Messungen zwischen 21 und 9 ml/min sind stärker durch die etwas zu kurze Zykluszeit, als durch die Flussänderung bestimmt.

4.1.3.4. Referenzgas

Um die Grundliniendrift der Sensoren zu eliminieren, wird bei den allermeisten Messungen mit chemischen Sensorsystemen ein Referenzgas eingesetzt, mit dem die Grundlinie der Sensoren bestimmt wird. Diese Grundlinie wird dann mathematisch von dem Wert des Sensors bei Analytexposition abgezogen. Schwankt die Qualität (d.h. die Bestandteile) des Referenzgases, so leidet darunter unmittelbar die Reproduzierbarkeit der Messung.

In der Praxis wird das Referenzgas auf unterschiedliche Weise generiert. So kommen z.B. Gasflaschen mit synthetischer Luft, gefilterte und ungefilterte Umluft oder Nullgasgeneratoren zum Einsatz. In manchen Anwendungen wird das Referenzgas auch zusätzlich befeuchtet, um dem Analytgas möglichst ähnlich zu sein. Dies ist insbesondere bei Anwendungen, bei denen hohe Luftfeuchtwerte auftreten (z.B. bei der Bioprozesskontrolle und der Überwachung von Fermentationsreaktoren mittels Gassensorarrays /Bac99, Cim02/), wichtig.

Ist das Referenzgas und das Trägergas identisch (z.B. bei Verwendung von Headspaceamplern), so sollten langfristige, geringfügige Veränderungen des Referenzgases (z.B. Wechsel der Gasflasche) keinen signifikanten Einfluss auf das Analysenergebnis haben. Ist das Referenzgas jedoch von der Probe entkoppelt, so können auch verhältnismäßig kleine Veränderungen des Referenzgases einen großen Beitrag zum Messfehler liefern. Auch wenn Trägergas und Referenzgas identisch sind, können starke Kontaminationen des Referenzgases große Fehler verursachen. Dies kann zum Beispiel beim Einsatz von gefilterter Umgebungsluft auftreten, wenn die Filter nicht in der Lage sind, bestimmte Kontaminationen (z.B. CO oder H₂) zu entfernen.

4.1.3.5. Sensor und Elektronik

Bei den Sensoren treten verschiedene Arten von Fehlern auf. Im Normalfall dominieren in der Anwendung Drifteffekte, Querempfindlichkeiten und mangelnde Reproduzierbarkeit von Sensor zu Sensor.

4.1.3.5.1. Querempfindlichkeiten

Alle bekannten chemischen Sensoren unterliegen Querempfindlichkeiten. Durch Probenahme und Systemdesign wird zwar versucht, Einflüsse durch Querempfindlichkeiten möglichst zu minimieren. Ganz vermeiden lassen sie sich in der Regel jedoch nicht. Da Sensorarrays aus nicht selektiven Sensoren aufgebaut sind, treten sehr oft Abweichungen dadurch auf, dass Proben schwankende Anteile von Komponenten enthalten, auf die die Sensoren zwar ansprechen, die aber nichts mit der gewünschten Messinformation zu tun haben. So können unterschiedliche Feuchte- oder Alkoholkonzentrationen in den Proben zu großen Verfälschungen des Messergebnisses führen. Auch Änderungen der Betriebstemperatur, z.B. wenn die Sensoren nicht in

einer thermostatisierten Kammer eingesetzt werden, können zu Abweichungen führen. Verschiedene Beispiele hierzu sind in Kapitel 4.3 aufgeführt.

4.1.3.5.2. Drift

Drifteffekte bei Sensoren können zwei unterschiedliche Quellen haben. Zum einen unterliegen einige Sensoren Alterung und Abnutzung. Hierdurch entstehen kontinuierliche Veränderungen der Sensoreigenschaften, die sich vorhersagen, oder aus Vergleichsmessungen bestimmen lassen. Viele chemische Sensoren zeigen darüber hinaus ausgeprägte, unvorhersagbare Veränderungen. Ursache dieser Art von Drift können z.B. Veränderungen sein, die durch die gemessenen Analyten selber verursacht werden (Memoryeffekte, Vergiftungen des Sensors). Oft wirken sich diese Veränderungen gleichzeitig auf mehrere Sensoren aus. Da diese Effekte stark von der Anwendung abhängen, lassen sich keine generellen Aussagen treffen. Auch die Hersteller chemischer Sensoren machen in Ihren Datenblättern in der Regel nur vage Aussagen zu der Langzeitstabilität der Sensoren. Da die meisten kommerziellen Sensoren für andere Anwendungen gedacht und entsprechend spezifiziert sind, lassen sich diese Aussagen zudem nur eingeschränkt verwenden. Zu den am besten spezifizierten Sensoren gehören sicherlich die elektrochemischen. So gibt z.B. City Technology im Datenblatt zu einem elektrochemischen CO-Sensor einen Signalverlust kleiner 5% pro Jahr an (Cit99).

Metalloxidsensoren weisen oft höhere Drift auf. Figaro gibt z.B. für den Sensor TGS 2610 im erweiterten Datenblatt Beispielmessungen zur Reproduzierbarkeit über einen Zeitraum von 900 Tagen. Ohne die Reproduzierbarkeit weiter zu quantifizieren, spricht Figaro von einem sehr stabilen Widerstand während der Testperiode. Sowohl der Grundwiderstand des Sensors als auch der Widerstand während der Gasexposition schwankt auf den im Datenblatt angegebenen Diagrammen allerdings um mindestens 20% /Fig03/.

Beim Einsatz derartiger Sensoren in elektronischen Nasen sind häufig wesentlich größere Drifteffekte zu beobachten, da hierbei die Sensoren einer Vielzahl unterschiedlicher Gasgemische in zum Teil höheren Konzentrationen ausgesetzt werden. In Abbildung 68, Kapitel 4.2.5, sind z.B. Veränderungen der Empfindlichkeit von Metalloxidsensoren beim Einsatz in einem VOCmeter von bis zu Faktor 8 dargestellt.

4.1.3.5.3. Rauschen

Eigenrauschen von Sensoren und Elektronik führt zu einem zufälligen Fehler, der verschiedene Charakteristiken aufweisen kann und (in der Regel) unabhängig von den Sensorsignalen der anderen Sensoren ist. Dieses Eigenrauschen ist die kleinste Größe, die oft zur Berechnung von Auflösung und Nachweisgrenze verwendet wird.

4.1.3.5.4. Weitere Einflüsse

Viele Sensoren benötigen zusätzlich zu der Messelektronik verschiedenartige Regelelektronik, um einen definierten Betriebszustand zu erreichen. Metalloxidsensoren benötigen zum Beispiel Betriebstemperaturen von über 200° Celsius. Diese Betriebstemperatur wird durch eine Widerstandsheizung des Substrats, auf dem das Metalloxid aufgebracht ist, erreicht. Verschiedene Regelsysteme für diese Widerstandsheizung ermöglichen die Anpassung an verschiedene Einsatzgebiete und Substrate (Konstant-Spannungs-Regelung, Konstant-Strom-Regelung, Konstant-Leistungs-Regelung, Konstant-Widerstands-Regelung, Konstant-Temperatur-Regelung über einen zusätzlichen Temperatursensor). Alle Regelkreise, die im Zusammenhang mit Sensoren verwendet werden, können das Ergebnis durch eigene Schwankungen beeinflussen. So kann die Elektronik des Regelkreises selbst z.B. temperaturempfindlich sein und so einen Einfluss der Umgebungstemperatur auf das Sensorsignal verursachen (z.B. nicht temperaturkompensierte Messelektronik) /Gar94b/.

4.1.4. Reproduzierbarkeit

Unter Reproduzierbarkeit (engl. reproducibility) versteht man die Übereinstimmung verschiedener Ergebnisse, die mit der gleichen Methode und identischem Testmaterial unter unterschiedlichen Bedingungen (verschiedene Benutzer, Geräte, Labore, und/oder zu verschiedenen Zeitpunkten) erreicht wird. Die Reproduzierbarkeit wird normalerweise als Standardabweichung (siehe Kapitel 2.3.1.2) angegeben /McN97/.

Die erreichbare Genauigkeit (engl. precision) hingegen bezeichnet die Übereinstimmung verschiedener Ergebnisse unter identischen Bedingungen und wird wie die Reproduzierbarkeit als Standardabweichung angegeben/McN97/. Die Genauigkeit ist somit ein Wert für die Messfehler, die immer bei einer Methode auftreten.

Chemische Sensorsysteme müssen in der Regel durch Messung von bekannten Proben kalibriert werden. Wird ein chemisches Sensorsystem zeitnah zu einer Messung kalibriert, so lässt sich ein Maximum an Reproduzierbarkeit erreichen. Da eine vollständige Kalibration zumeist sehr aufwendig ist, ist es wünschenswert, chemische Sensorarrays nur einmal vollständig zu kalibrieren. Mit einer kleineren Anzahl von Rekalibrationsmessungen wird zu einem späteren Zeitpunkt dann versucht, Drifteffekte rechnerisch zu kompensieren (siehe Kapitel 4.2).

Da chemische Sensoren größeren Streuungen bei der Herstellung unterliegen, wird die Reproduzierbarkeit bei Austausch eines Sensors oft negativ beeinflusst. In vielen Fällen erschwert diese mangelnde Reproduzierbarkeit der Sensoren die Übertragung einer Kalibration von einem Sensorsystem auf ein anderes. Mittels Rekalibrationsmessungen lassen sich diese Effekte zwar vermindern, völlig entfernen lassen sie sich jedoch nur selten.

4.1.5. Konstruktion robuster Verfahren

Der Begriff Robustheit (engl. robustness) bezeichnet die Eigenschaft eines Messverfahrens, auch unter schwankenden externen Einflüssen konsistente Ergebnisse zu liefern. Ein Verfahren wird als robust anerkannt, wenn nachgewiesen werden kann, dass die Ergebnisse des Verfahrens in einem definierten Vertrauensbereich (siehe Kapitel 2.3.1.3) bleiben, auch wenn sich bestimmte Umgebungseinflüsse in festgelegten Grenzen verändern. Um diese Definition auch auf multivariate Verfahren auszudehnen, wird in dieser Arbeit an Stelle des Vertrauensbereiches der RMSE-Wert (siehe Kapitel 2.3.10), bzw. ein ähnlich definierter RMSD-Wert (siehe Kapitel 4.2.1) gesetzt. Ein robustes Verfahren kann zum einen durch das Design des Messsystems (z.B. Auswahl der Sensoren, Temperaturstabilität, ...), zum anderen durch rechnerische Verfahren in Kombination mit einem entsprechenden Kalibrationsaufwand erreicht werden.

Voraussetzung für ein robustes Verfahren ist eine genaue Kenntnis der verschiedenen Einflussgrößen, die die Messgenauigkeit wesentlich beeinflussen. Oft lassen sich durch geschickte Wahl des mathematischen Auswerteverfahrens die Auswirkungen bestimmter Einflussgrößen minimieren. Ist in einer Analyse z.B. lediglich eine Klassifikation der Probe erwünscht, so kann man Einflüsse, die sich auf alle Sensoren in erster Näherung gleichartig auswirken, durch Normierung eines geschickt gewählten Merkmalsvektors erreichen. Verschiedene Beispiele werden im nächsten Kapitel diskutiert.

Die unterschiedlichen Mustererkennungsverfahren sind auch unterschiedlich anfällig für destabilisierende Einflüsse. Verfahren, die mit einer großen Anzahl von Freiheitsgraden die Kalibrationsdaten approximieren, sind dabei in der Regel anfälliger als Verfahren, die nur wenige Freiheitsgrade (d.h. Parameter und Koeffizienten) besitzen. Dieser generellen Anfälligkeit wird durch verschiedene Verfahren (z.B. Kreuzvalidierung, Abbruchkriterien für die Approximation, Validierung mit unabhängigen Daten) entgegengewirkt.

Neben dem Mustererkennungsverfahren spielt aber auch die Art der Merkmalsextraktion und der Datenvorverarbeitung eine große Rolle. Die meisten Merkmalsextraktionsverfahren versuchen Merkmale aus einer Messung zu extrahieren, welche möglichst genau (d.h. unter Minimierung von Grundliniendrift und Signalrauschen) die Stärke wiedergeben, mit der ein Sensor auf eine Probe reagiert. Merkmale können sich aber auch auf die Ansprechzeit eines Sensors oder andere dynamische Parameter der Sensorantwort beziehen.

Um die verschiedenen Sensoren und Merkmale in einem Auswerteverfahren zu einem Eingangsvektor für eine Mustererkennung zu kombinieren, werden die einzelnen Merkmale sehr oft zentriert und standardisiert, so dass das Merkmal über die Kalibrationsdaten den Mittelwert 0 und die Standardabweichung 1 hat. Durch die Zentrierung der Merkmale können additive und multiplikative Fehler verstärkt werden. Durch die Standardisierung wird der Einfluss aller Merkmale

(und damit Sensoren) auf das Auswerteverfahren angeglichen. Sensoren, die nur sehr geringe Signale zeigen, erhalten die gleiche Gewichtung, wie Sensoren mit großen Signalen. Auch dies verstärkt wiederum additive Fehler.

Ein oft verwendetes Verfahren um z.B. in einem Klassifikationsverfahren Konzentrationseinflüsse zu minimieren, ist eine Normierung des Merkmalsvektors. Bei der Normierung wird der Merkmalsvektor auf die Länge 1 gesetzt. Sind die Merkmale so gestaltet, dass sie Werte aus dem Ansprechverhalten extrahieren, die direkt proportional zu der Konzentration der Probe sind, so entfernt diese Vorgehensweise alle Konzentrationseinflüsse (zumindest näherungsweise). Dabei werden gleichzeitig auch solche Fehler minimiert, die sich multiplikativ auf alle Sensoren gleichzeitig auswirken.

Die Vorgehensweise bei der Verbesserung der Robustheit eines Verfahrens ist zunächst die Bestimmung der wesentlichen Einflussgrößen auf den Analysenfehler. Der Einfluss dieser Größen kann dann über geeignete mathematische Verfahren und/oder Kalibrationsmessungen minimiert werden, oder es kann ein Auswerteverfahren gewählt werden, welches durch diese Größe weniger beeinflusst wird. Allerdings ist zu beachten, dass man bei der Entfernung von Einflussgrößen nicht auch wesentliche Informationen aus den Daten entfernt. Da in diesem Fall kleinere Einflussgrößen an Bedeutung für das Ergebnis gewinnen, können die Fehler, mit denen diese Größen behaftet sind, einen negativen Effekt auf die Robustheit des Verfahrens haben.

4.1.6. Simulation und Verrauschen von Referenz- oder Testdaten

Ein Verrauschen der Referenzdaten kann mit verschiedenen Zielsetzungen erfolgen. So kann durch Hinzufügen von Rauschen in die Referenzdaten dem Übertrainieren des Auswerteverfahrens entgegengewirkt werden /Bis95/.

Ist ein geeignetes Modell des Einflusses einer Fehlerquelle auf die Sensorsignale bekannt, so kann im Prinzip dieses Modell genutzt werden, um diesen Fehler rechnerisch in die Referenzdaten einzufügen. Hierbei werden zusätzliche Datensätze aus den Referenzmessungen erzeugt, die Veränderungen beinhalten, die diesem Fehler entsprechen. Das Auftreten dieses Fehlers wird also nicht durch entsprechende Messungen, sondern durch rechnerische Simulation erzeugt. Ein Beispiel zu dieser Methode wird in Kapitel 4.3.4 gezeigt. Durch diesen Ansatz kann die Anzahl der notwendigen Referenzmessungen verringert und zusätzliches Wissen über das Verhalten des Sensorsystems in die Auswertung einbezogen werden. Zwei wesentliche Vorteile hat dieses Verfahren: Erstens können kostspielige Messungen vermieden werden und zweitens ermöglicht es auch Einflüsse zu berücksichtigen, die während der Referenzmessungen nicht realisierbar sind. Dem ist allerdings entgegenzustellen, dass unbekannte systematische Fehler auf diese Weise nicht entdeckt werden können. Aus diesem Grund ist eine Überprüfung der Ergebnisse mit realen Messdaten wünschenswert.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht darin, durch simulierte Testdaten ein Auswerteverfahren hinsichtlich des Einflusses bestimmter Fehlerquellen zu überprüfen um z.B. Fehlergrenzen zu bestimmen. Dies wird auch als Monte Carlo Methode bezeichnet /Rip96, Ott99/.

4.2. Verfahren zu Driftkompensation und Reproduzierbarkeit

Die starke Drift und mangelnde Reproduzierbarkeit bei der Herstellung chemischer Sensoren führen bei ihrer Anwendung in Sensorsystemen zu wesentlichen Einschränkungen. Die Erstkalibration eines Sensorsystems ist in der Regel mit sehr hohen Kosten verbunden. Viele Applikationen, die zwar im Labor gelöst sind, scheitern im praktischen Einsatz an dem hohen Aufwand, der für die Kalibration getrieben werden muss. Ohne leistungsfähige Rekalibrationsverfahren ist jedesmal fast der gleiche Aufwand zu betreiben, wenn sich die Charakteristik der Messsysteme (z.B. durch Drift oder Austausch) wesentlich verändert. Auch ist es wünschenswert, Auswerteverfahren von einem Sensorsystem auf ein zweites zu übertragen, ohne wieder den gleichen Aufwand zu treiben.

Ein großer Kostenfaktor bei der Erstkalibration sind insbesondere die Referenzproben. Man versucht deshalb Proben zu finden, die günstig und reproduzierbar herzustellen sind, die aber auch die Einflussgrößen der Zielproben der Anwendung repräsentieren. Die Information dieser Rekalibriermessungen wird im Auswerteverfahren dann dazu benutzt, Änderungen der Sensorcharakteristik auszugleichen.

Driftkompensation und Reproduzierbarkeit (Sensor zu Sensor und System zu System) sind zunächst unterschiedliche Aufgabenstellungen. Beide Aufgabenstellungen lassen sich jedoch mit den gleichen mathematischen Verfahren lösen, so dass diese im folgenden gemeinsam besprochen werden. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch die Größe der Abweichungen, die sich in beiden Problemstellungen ergeben. Die Abweichungen durch Drift, welche die Sensoren in praktischen Anwendungen zeigen, sind in der Regel kleiner, als die Abweichungen, die sich aus der mangelnden Reproduzierbarkeit von Sensor zu Sensor ergeben. Bei der Übertragung einer Kalibration von einem Sensorsystem auf ein anderes ergeben sich die größten Abweichungen, da nicht nur alle Sensoren, sondern auch das komplette System incl. Probenahme und Elektronik verschieden sind.

Alle im folgenden vorgestellten Verfahren zielen darauf ab, eine Rekalibration des Sensorsystems mit möglichst wenigen Messungen durchzuführen, ohne die komplette, aufwendige Kalibration, die für die Lösung der Anwendung nötig ist, zu wiederholen.

Eine weitere Gemeinsamkeit der vorgestellten Verfahren ist, dass alle Verfahren als zusätzlicher Schritt, der unabhängig von dem Rest des Verfahrens ist, durchgeführt werden. Im Prinzip könnte man mittels der Rekalibrationsmessungen auch die Berechnungen innerhalb des komplet-

ten Auswerteverfahrens anpassen (z.B. indem die Loadings in einer PCA entsprechend angepasst werden). Trennt man allerdings anwendungsspezifische Kalibration und driftkompensierende Rekalibration voneinander, so lassen sich Rekalibrationen einfacher von einer Auswertung auf eine andere übertragen. Zudem lassen sich getrennte Verfahren wesentlich einfacher in einem Computerprogramm implementieren. Der Nachteil einiger zusätzlicher Rechenschritte spielt in heutigen Computersystemen keine Rolle (außer bei sehr kostensensitiven Anwendungen in Massenmärkten mit Implementierung auf Mikrokontrollern).

Es gibt sehr viele Möglichkeiten, mathematische Verfahren zur Driftkompensation zu definieren. Die meisten Verfahren basieren auf der Durchführung von Rekalibrationsmessungen. Die Parameter des Verfahrens werden dabei durch Rekalibrationsmessungen so bestimmt, dass nach Möglichkeit eine Veränderung der Sensorfunktion ausgeglichen wird. Bei diesen Verfahren wird in einer ersten Kalibrationsmessung die Antwortfunktion des Sensors auf eine bestimmte Probe ermittelt. Zu einem späteren Zeitpunkt wird dann eine Rekalibrationsmessung mit einer identischen Probe durchgeführt und die Parameter des Verfahrens entsprechend angepasst. Diese Vorgehensweise lässt sich auch verwenden, um die Antwortfunktion an einen gänzlich neuen Sensor oder an ein anderes System anzupassen, indem man die Rekalibrationsmessung mit dem neuen Sensor/System durchführt und die Parameter bestimmt, mit denen der neue Sensor / das neue System die gleiche Antwort liefert, wie der/das Alte.

Eine wesentliche Einschränkung dieser Verfahren stellen diese Rekalibrationsmessungen aus zwei Gründen dar. Zum einen gehen die Messfehler, die bei den Rekalibrationsmessungen gemacht werden, in alle Messergebnisse ein, die mit diesen fehlerbehafteten Messungen rekalibriert werden. Zum anderen ist es in der Praxis oft sehr schwierig, eine geeignete Probe für die Rekalibration zu finden. Je ähnlicher die Rekalibrationsprobe den untersuchten Proben ist, desto besser gelingt die Rekalibration. Gerade bei biologischen Proben (z.B. Lebensmittel) ist die Varianz und Alterung der Proben so groß, dass es unmöglich ist, identische Proben aus der Anwendung für die Kalibration zu verwenden.

4.2.1. Kalibrationsfaktor zur Driftkompensation

Geht man von einer lineare Antwortfunktion eines Sensors auf ein bestimmtes Gas aus, so lässt sich diese durch Bestimmung von Grundlinie und Empfindlichkeit vollständig beschreiben. Da man bei chemischen Sensorsystemen meistens während der Messung einer Probe sowohl Grundlinie, als auch Sensorantwort bei Gasexposition erfasst, lassen sich beide Werte im Prinzip mit einer Messung bestimmen. In der Praxis werden oft mehrere identische Messungen durchgeführt, über die ein gemittelter Wert bestimmt wird, um die Genauigkeit des Verfahrens zu erhöhen. Obwohl dieses Verfahren einige wichtige Einschränkungen hat, wird es aufgrund seiner Einfachheit oft verwendet.

Eine Einschränkung dieses Verfahrens ist das Unvermögen, eine Veränderung der (Nicht-) Linearität des Ansprechverhaltens festzustellen. Die wesentliche Einschränkung besteht allerdings darin, dass Veränderungen im Selektivitätsmuster des Sensors nicht berücksichtigt werden können.

Die im folgenden gezeigten Daten wurden mit einem VOCmeter bei der Firma AppliedSensor im Rahmen einer Langzeitstudie aufgenommen. Um die Stabilität verschiedener Sensoren zu testen, wurden mit diesem VOCmeter über einen längeren Zeitraum an einer Gasmischanlage verschiedene Lösemittel und Gasgemische gemessen. Das VOCmeter wurde während dieses Zeitraumes in vielen unterschiedlichen Untersuchungen eingesetzt und deshalb auch sehr unterschiedlichen Gasgemischen ausgesetzt. Bei den Messungen der Langzeitstudie wurde die Messkammer der QMB-Sensoren immer auf eine Temperatur von 30° Celsius eingestellt. Die Sensoren wurden für einen Zeitraum von 3 Minuten der Testgasatmosphäre ausgesetzt. Als Trägergas wurde trockene Nullluft verwendet. Als Testgase wurden ein Kalibriergemisch (Kal), 500 ppm Anisol (A), 1000 ppm Cyclohexanon (C), 1000 ppm Propanol (P) und 1000 ppm Toluol (T) verwendet. Jedes Testgas wurde pro Zeitpunkt dreimal gemessen. Als Sensorsignal wurde SigAt zum Zeitpunkt 160 und Mittelung über 3 Werte benutzt (siehe Tabelle 5).

In Abbildung 59 sind die Änderungen der Sensorsignale der Quarzsensoren auf die Kalibriersubstanz und in Abbildung 60 diejenigen der Metalloxidsensoren dargestellt. Die Metalloxidsensoren zeigten über diesen Zeitraum sehr große Veränderungen bis zu Faktor 12. Die Quarzsensoren waren wesentlich stabiler, lediglich Sensor Q2 zeigt größere Veränderungen (siehe hierzu auch Kapitel 4.2.6.1). Zudem zeigen die Quarzsensoren ein großes Maß an Korrelation, was auf gemeinsame Einflüsse hindeutet, die z.B. in der Gasmischanlage begründet sein können.

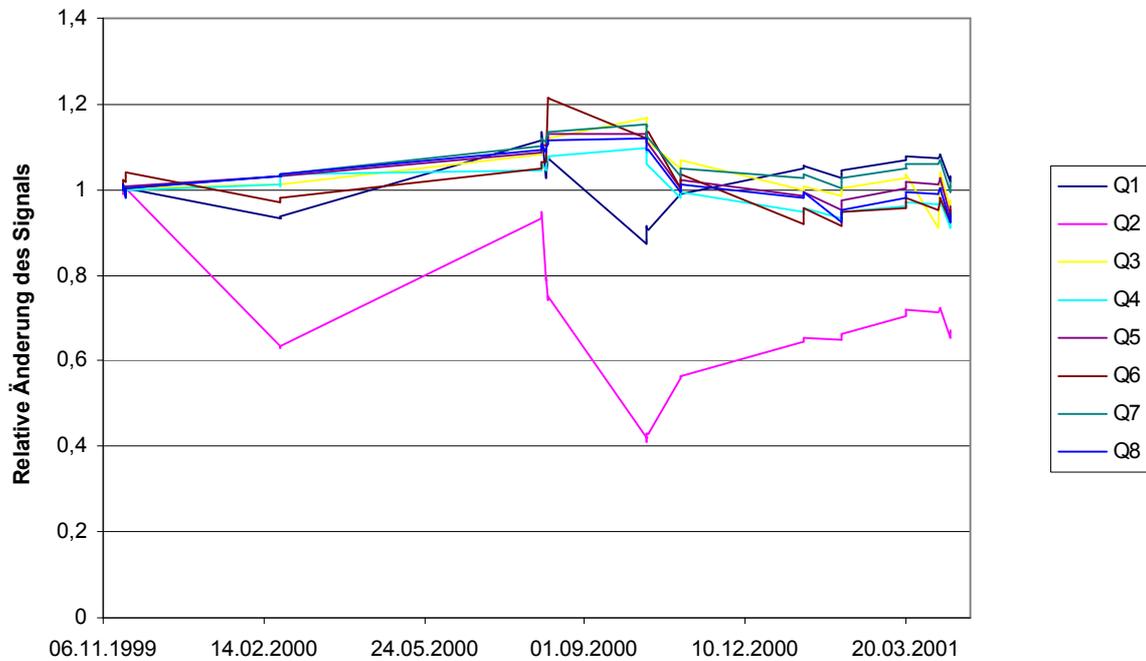


Abbildung 59: Relative Änderung des Signals aller QMB Sensoren auf die Kalibriersubstanz, bezogen auf die erste Messung während der Langzeitstudie.

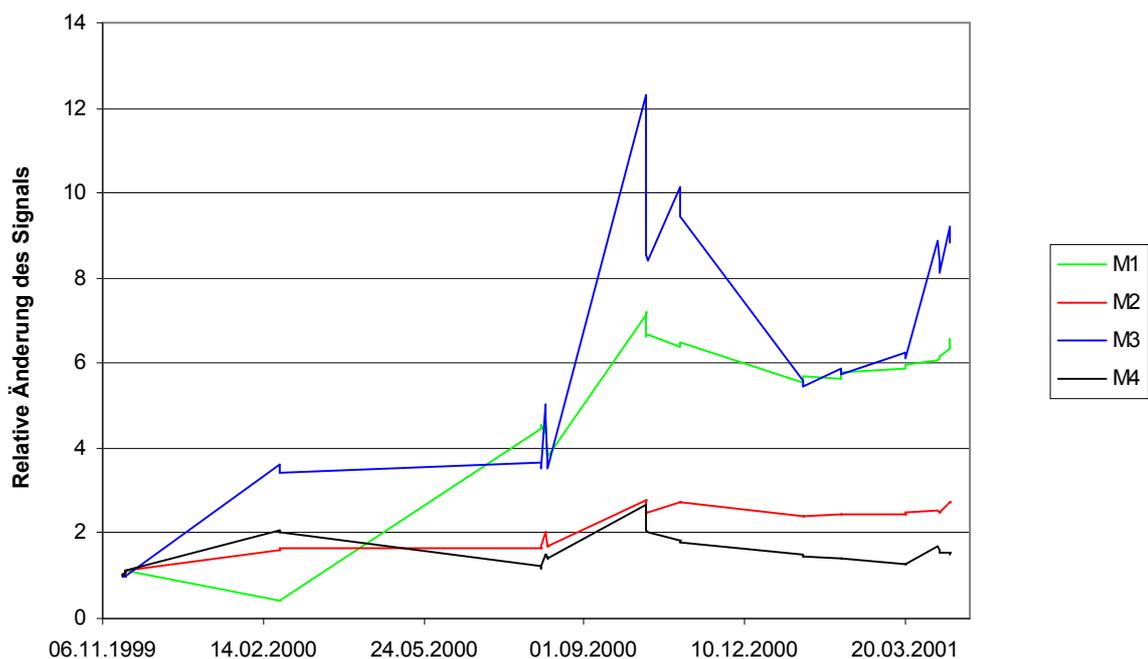


Abbildung 60: Relative Änderung des Signals aller MOS Sensoren auf die Kalibriersubstanz, bezogen auf die erste Messung.

In Tabelle 6 ist die Veränderung der Sensorsignale über einen Zeitraum von 1,5 Jahren dargestellt. Dazu sind pro Sensor und Testgas jeweils analog zum RMSE Fehler (siehe Kapitel 2.3.10)

die RMSD (Root Mean Square Deviation) Abweichungen des Sensorsignals in Prozent, bezogen auf das Sensorsignal auf dieses Testgases zu Beginn des Zeitraums, angegeben:

$$RMSD_{\text{Prozent}} = \frac{1}{x_{t_0}} \sqrt{\frac{\sum (x_{t_0} - x_t)^2}{n}} \cdot 100 \quad (68)$$

Die starken Signaländerungen, die bereits in Abbildung 60 offensichtlich waren, finden sich über entsprechend hohe RMSD Werte im linken Teil der Tabelle.

Im rechten Teil der Tabelle sind RMSD Abweichungen der kalibrierten Sensorsignale angegeben. Die kalibrierten Sensorsignale wurden dabei so berechnet, dass pro Sensor als Kalibrationsfaktor f_{kal} die Größenänderung des Signals auf das Kalibriergemisch (Kal) ermittelt wurde, wobei jeweils über drei Kalibriermessungen zu einem Zeitpunkt gemittelt wurde:

$$f_{kal} = \frac{\frac{1}{n_{t_0}} \sum x_{t_0, kal}}{\frac{1}{n_t} \sum x_{t, kal}} \quad (69)$$

Zur Berechnung des kalibrierten Sensorsignals wurde das jeweilige Sensorsignal mit dem Kalibrationsfaktor f_{kal} multipliziert:

$$x' = x \cdot f_{kal} \quad (70)$$

	Kal						mit Kalibrierung					
	A	C	P	T		Mittelwert	Kal	A	C	P	T	Mittelwert
Q1	6,9	7,7	8,7	17,1	8,1	9,7	0,9	1,8	7,3	16,3	2,5	7,0
Q2	34,0	33,2	35,7	33,1	31,7	33,6	0,9	2,8	6,9	12,3	7,3	7,3
Q3	7,7	7,6	5,5	3,3	11,2	7,1	1,9	3,8	5,9	7,0	5,3	5,5
Q4	5,2	4,7	8,3	6,5	6,1	6,2	0,8	3,2	6,6	6,9	3,6	5,1
Q5	7,1	5,6	7,0	7,9	6,9	6,9	0,9	3,3	6,2	10,9	3,3	5,9
Q6	8,6	6,3	9,6	5,9	7,8	7,7	1,6	2,1	7,1	7,6	3,2	5,0
Q7	8,1	7,3	6,4	3,7	8,5	6,8	0,9	2,3	7,4	4,5	2,3	4,1
Q8	6,7	4,9	7,3	13,4	7,0	7,9	1,1	4,0	6,3	15,4	4,9	7,7
Mittelwert	10,6	9,7	11,1	11,4	10,9	10,7	1,1	2,9	6,7	10,1	4,0	5,9
M1	427,2	142,1	1272,6	484,9	211,5	507,7	2,2	52,7	151,7	13,9	37,1	63,9
M2	125,7	145,5	93,6	111,3	134,2	122,1	2,3	13,1	11,6	6,5	7,3	9,6
M3	580,9	332,0	224,5	497,4	261,5	379,3	6,1	41,8	47,5	12,3	44,5	36,5
M4	70,2	73,6	31,4	45,8	46,4	53,5	5,4	23,3	27,9	13,9	24,3	22,3
Mittelwert	301,0	173,3	405,5	284,9	163,4	265,6	4,0	32,7	59,7	11,6	28,3	33,1

Tabelle 6: RMSD -Abweichungen der Langzeitmessungen in Prozent. Die Mittelwerte der unkalibrierten Messungen enthalten auch die Messungen des Kalibriergemisches. Bei den kalibrierten Messungen sind hingegen die Messungen des Kalibrationsgemisches bei der Berechnung der Mittelwert nicht berücksichtigt. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Vergleicht man in dieser Tabelle die RMSD-Abweichungen ohne und mit Kalibrierung, so sieht man bei den Quarzsensoren eine deutliche Verbesserung der ohnehin sehr guten Reproduzierbarkeit. Insbesondere Sensor Q2, der deutliche Veränderungen der Signalhöhe zeigte, weist durch die Rekalibration nun ebenso gute Werte auf, wie die anderen Sensoren. Die Veränderun-

gen dieses Sensors konnten also durch die Rekalibration ausgeglichen werden. Die relativ hohen RMSD-Werte der Quarze für Propanol erklären sich durch die niedrige Empfindlichkeit für diesen Analyten. Artefakte anderer Einflüsse (z.B. Grundliniendrift und Verunreinigungen durch Totvolumina der Gasmischanlage) treten so stärker zum Vorschein.

Bei den Metalloxidsensoren lässt sich durch die Anwendung dieser Kalibration eine drastische Verringerung der RMSD-Abweichungen erreichen. So sind die Abweichungen der Sensoren M1, M2, M3 nach Anwendung der Kalibration nur noch ein Zehntel so groß wie vorher. Sensor M2 erreicht so eine für viele Anwendungen durchaus zufriedenstellende Reproduzierbarkeit mit einem RMSD-Wert von 9,6%. Sensor M4, der ohne Kalibration am stabilsten war, verbessert sich jedoch nur auf 22,3%. Daraus folgt, dass sich durch diese Kalibrierstrategie zwar eine wesentliche Verbesserung erzielen lässt, dass aber andererseits noch beträchtliche Abweichungen durch Veränderungen des Selektivitätsmusters beobachtet werden können, die sich auf diese Weise nicht beseitigen lassen.

Wird eine PCA auf Basis der Messungen am ersten Tag des Untersuchungszeitraumes erstellt und in diese PCA dann die Messungen des restlichen Untersuchungszeitraumes projiziert, so kann man die Auswirkungen der Drift auf eine Auswertung darstellen. Deutlich ist im PCA Biplot (Abbildung 61) der Einfluss der Metalloxidsensoren auf die Ausbreitung der Kalibrations- und der Propanolmessungen zu erkennen. Analyte, für die die Metalloxidsensoren eine geringere Empfindlichkeit haben, sind weniger stark von der großen Drift der Metalloxidsensoren betroffen (Toluol und Anisol). Durch die große Drift sind die Messungen zu einem späteren Zeitpunkt praktisch nicht mehr den entsprechenden Testgasen zuzuordnen.

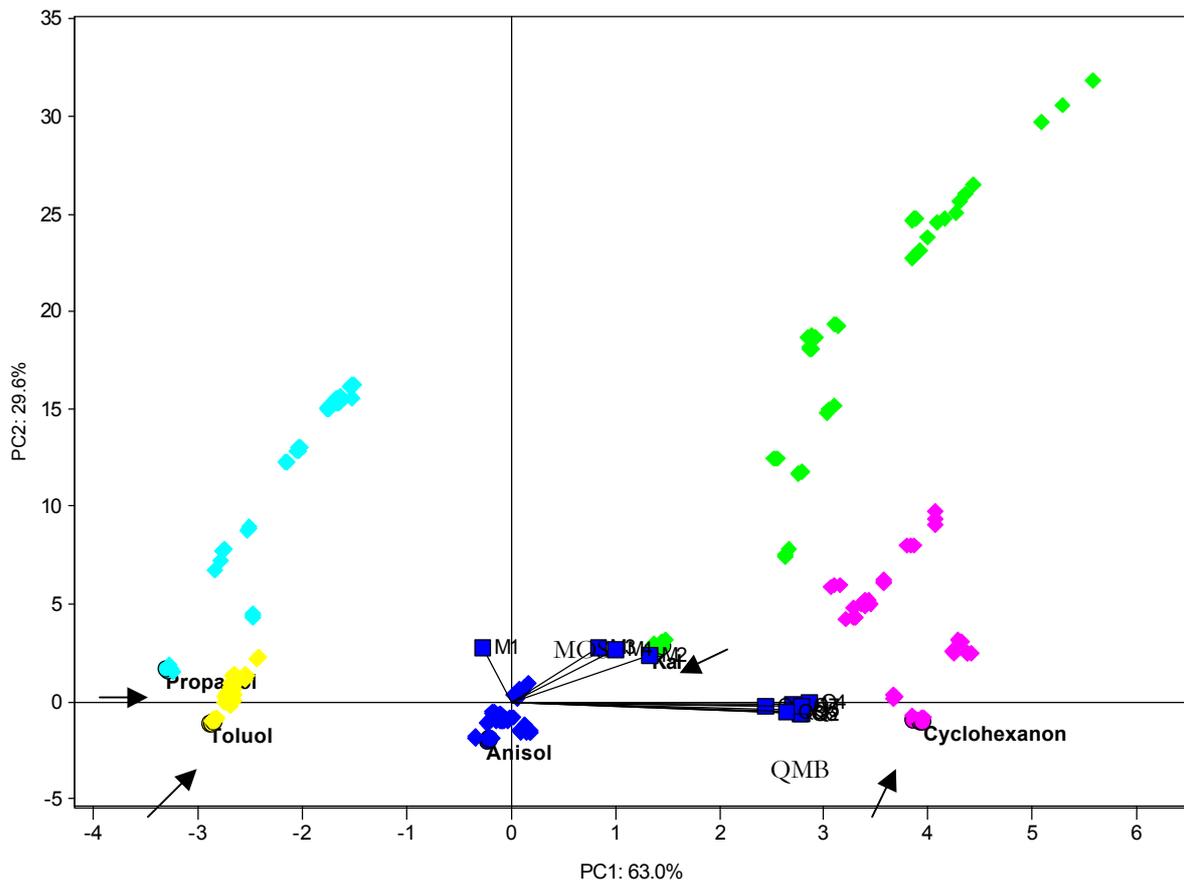


Abbildung 61: PCA Biplot (kombinierte Darstellung von Scores und Loadings) der unkalibrierten Messungen der Langzeituntersuchung. Die Scores der Referenzdaten sind durch Kreise und Pfeile und die Scores der Testdaten durch Rauten dargestellt. Die Loadings sind als Quadrate dargestellt und über eine Linie mit dem Ursprung verbunden. Die PCA wurde mit den Messungen am ersten Tag des Untersuchungszeitraumes aufgestellt. Die Messungen des restlichen Zeitraumes wurden dann in diese PCA projiziert. Die unterschiedlichen Testgase sind durch verschiedene Farben gekennzeichnet (Kal: grün, Anisol: blau, Cyclohexanon: rosa, Propanol: hellblau, Toluol: gelb).

Der PCA Biplot mit den kalibrierten Messungen zeigt die Verbesserungen, die sich durch die Kalibration erreichen lassen. Obwohl die einzelnen Sensorsignale weiterhin größere Schwankungen aufweisen (im Schnitt 33% bei den Metalloxidsensoren), sind die daraus resultierenden Abweichungen im PCA Scoresraum relativ klein. Eine korrekte Zuordnung der Messungen über den gesamten Zeitraum ist nun problemlos zu erreichen.

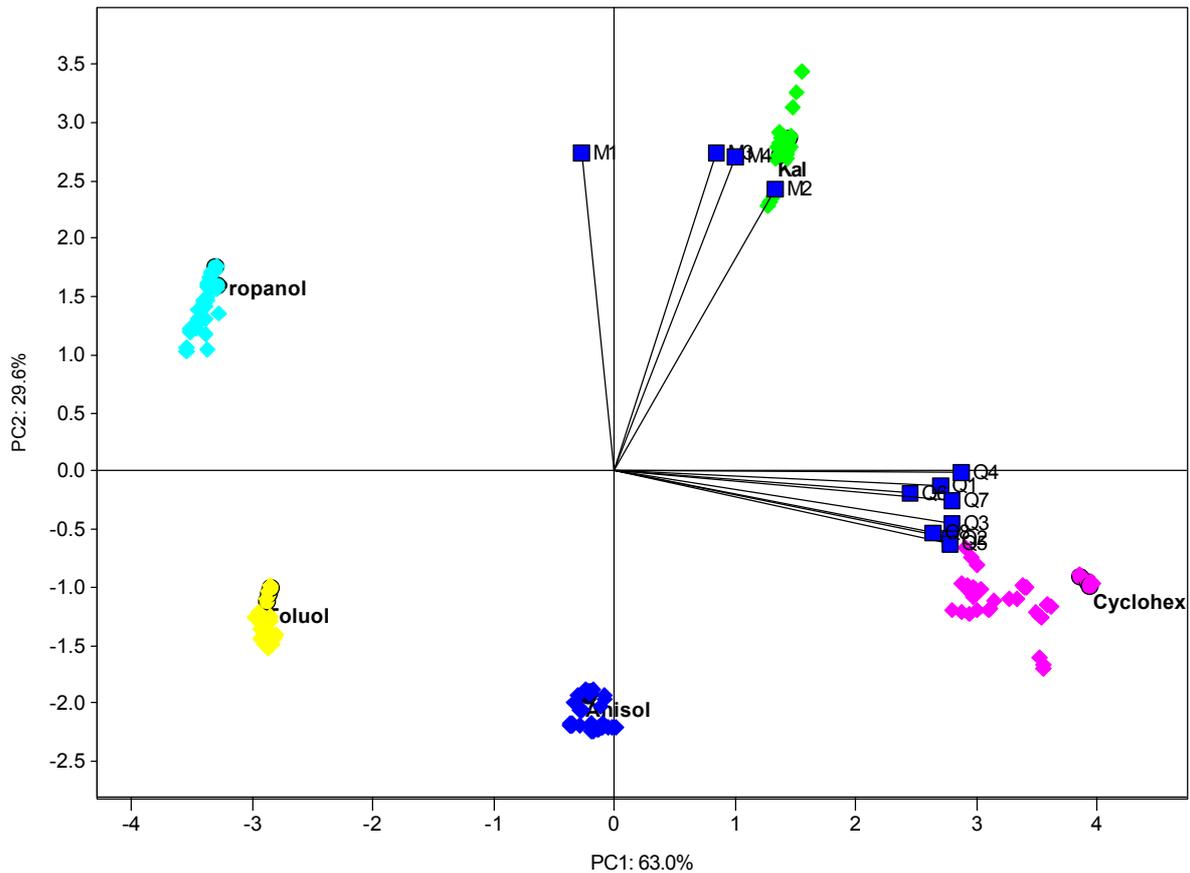


Abbildung 62: PCA Biplot der kalibrierten Messungen. Sonstige Berechnungen und Darstellung wie in der vorigen Abbildung.

4.2.2. Kalibrationsfaktor zur Gerät zu Gerät Kalibrierung

Die gleiche Art der Durchführung einer Kalibration über einen Faktor lässt sich auch anwenden, wenn die Sensorsignale mehrerer Geräte so angepasst werden sollen, dass diese die gleichen Ergebnisse liefern.

Bei der Firma AppliedSensor wurden 15 Geräte mit den gleichen Testgasen und Bedingungen gemessen, wie bereits in der Langzeitstudie des letzten Kapitels beschrieben. Diese 15 Geräte stammen aus verschiedenen Herstellungsladungen. Manche dieser Geräte wurden im Neuzustand, andere nachdem sie bereits geraume Zeit im Einsatz waren, gemessen. Insgesamt entstanden die Messungen über einen Zeitraum von 1,5 Jahren.

In Tabelle 7 sind die verschiedenen Standardabweichungen angegeben, die sich ergeben, wenn man die Sensoren mehrerer Geräte miteinander vergleicht.

Auch bei diesem Vergleich fällt die größere Streuung der Metalloxidsensoren im Vergleich zu den Quarzsensoren auf. Insgesamt zeigen die Abweichungen in der Langzeitstudie und dem Gerätevergleich ähnliche Größenordnungen. Beim Vergleich mit Tabelle 6 ist allerdings zu beachten, dass die Standardabweichung zwar sehr ähnlich berechnet wird, wie die RMSD-Abweichung,

als Bezugspunkt jedoch den Mittelwert nimmt. Bei der Langzeitstudie ist der Bezugspunkt der RMSD-Abweichung hingegen der Anfangswert im betrachteten Zeitraum.

							mit Kalibrierung					
	Kal	A	C	P	T	Mittelwert	Kal	A	C	P	T	Mittelwert
Q1	10,1	11,2	5,4	11,3	11,9	10,0	0,6	2,3	7,9	10,1	1,9	5,6
Q2	12,8	12,9	10,9	14,7	12,8	12,8	0,7	3,3	8,1	9,5	4,7	6,4
Q3	7,8	10,2	6,7	7,5	8,8	8,2	0,6	3,2	6,0	6,5	2,3	4,5
Q4	12,3	12,9	8,1	15,9	15,1	12,8	0,7	1,9	9,0	14,4	3,9	7,3
Q5	6,5	7,5	7,6	6,6	5,8	6,8	0,7	2,5	5,8	5,9	1,9	4,0
Q6	24,0	25,5	20,4	17,6	21,3	21,8	0,8	2,4	15,5	11,9	4,1	8,5
Q7	5,5	6,5	7,2	8,6	5,4	6,7	0,6	1,8	6,2	9,1	4,0	5,3
Q8	18,1	20,1	16,6	22,0	21,4	19,6	0,8	3,2	6,2	15,6	7,3	8,1
Mittelwert	12,1	13,4	10,4	13,0	12,8	12,3	0,7	2,6	8,1	10,4	3,8	6,2
M1	32,4	46,0	39,2	34,3	31,7	36,7	2,3	40,9	23,9	9,2	24,9	24,7
M2	33,1	53,2	43,8	30,8	47,2	41,6	0,6	28,0	18,5	6,8	21,1	18,6
M3	74,8	83,9	102,8	75,1	68,5	81,0	1,1	20,5	26,7	7,8	18,2	18,3
M4	40,0	59,8	62,0	40,9	59,5	52,5	1,3	28,8	28,7	9,7	23,4	22,6
Mittelwert	45,1	60,7	62,0	45,3	51,7	52,9	1,3	29,5	24,4	8,4	21,9	21,1

Tabelle 7: Standardabweichungen der Sensoren aus 15 verschiedenen Geräten in Prozent.

Für die Berechnung der kalibrierten Signale wurden die Sensorsignale eines Gerätes auf die Kalibriersubstanz als Referenz verwendet und die Signale der anderen Geräte so umgerechnet, dass sich auf das Kalibriergemisch die gleichen Signalhöhen ergeben. Dazu wurde in Formel 69 der Signalwert zu Beginn der Langzeitmessung $x_{t_0, kal}$ mit dem Signalwert des Referenzgerätes $x_{ref, kal}$ ersetzt.

Durch die Anwendung der Kalibration lassen sich sowohl die Standardabweichungen der Metalloxide als auch die der Quarzsensoren deutlich verbessern. Auch bei dieser Untersuchung zeigt sich jedoch, dass die Streuung der Metalloxide auch nach der Kalibration noch wesentlich höher als die der Schwingquarzsensoren ist.

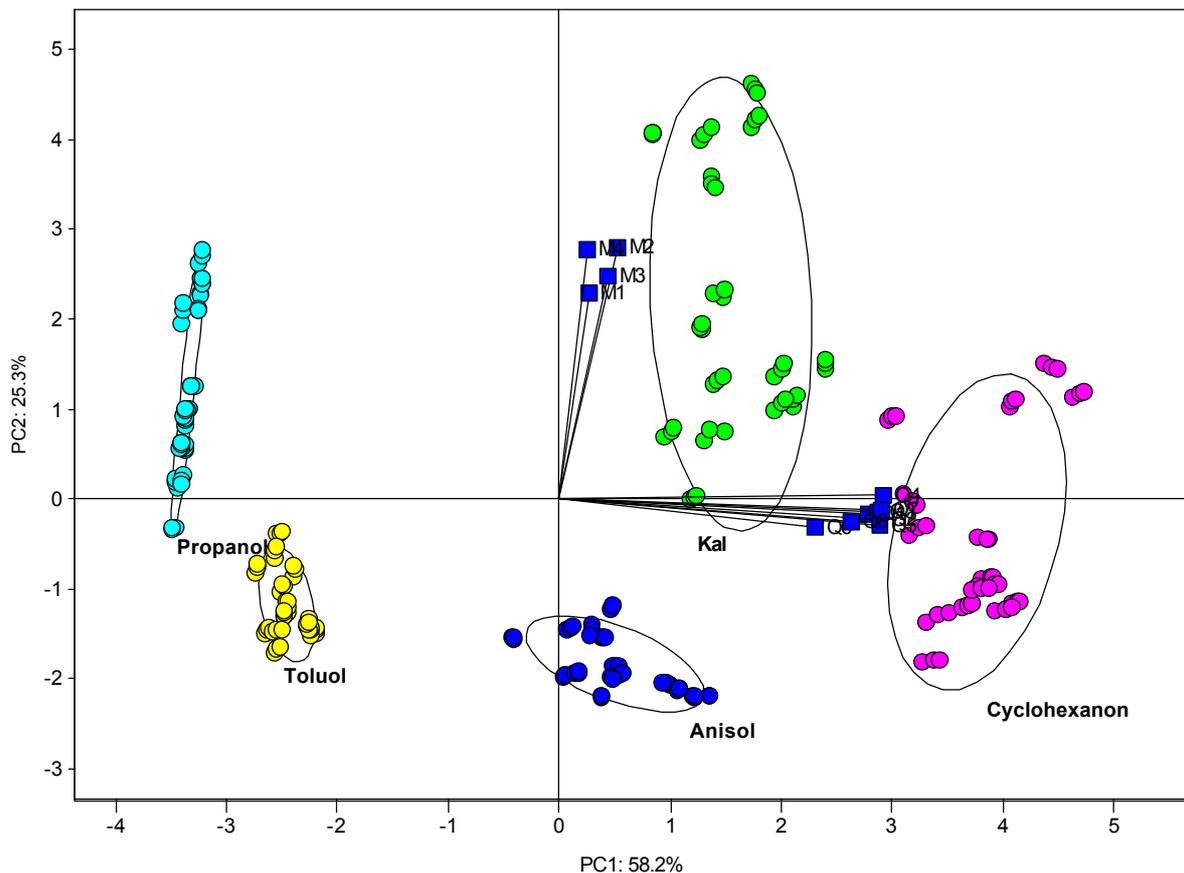


Abbildung 63: PCA Biplot der unkalibrierten Messungen des Gerätevergleichs. Zur Berechnung der PCA wurden die Messungen von allen 15 Geräten eingesetzt.

Betrachtet man die grafischen Darstellungen der PCA in der Abbildung 63 (nicht kalibriert) und Abbildung 64 (kalibriert), so kann man zum einen erkennen, dass durch die Kalibration die Ergebnisse der meisten Testgase deutlich verbessert werden. Die Messungen von Cyclohexanon weisen immer noch eine deutliche Streuung auf. Diese muss allerdings eher der Probenahme zugeordnet werden, da sich eine gleichartige Streuung auch in der Langzeitstudie findet. In Abbildung 65 ist deshalb der zeitliche Verlauf der kalibrierten Cyclohexanonsignale aus dem Gerätevergleich aufgetragen. Hier ist ein eindeutiger Trend zu beobachten, der jedoch nicht der Veränderung des Messsystems zugeschrieben werden kann, da bei den unterschiedlichen Zeitpunkten verschiedene Geräte eingesetzt wurden. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass sich das Probenahmesystem (Gasmischanlage) oder die Probe über den Zeitraum verändert hat.

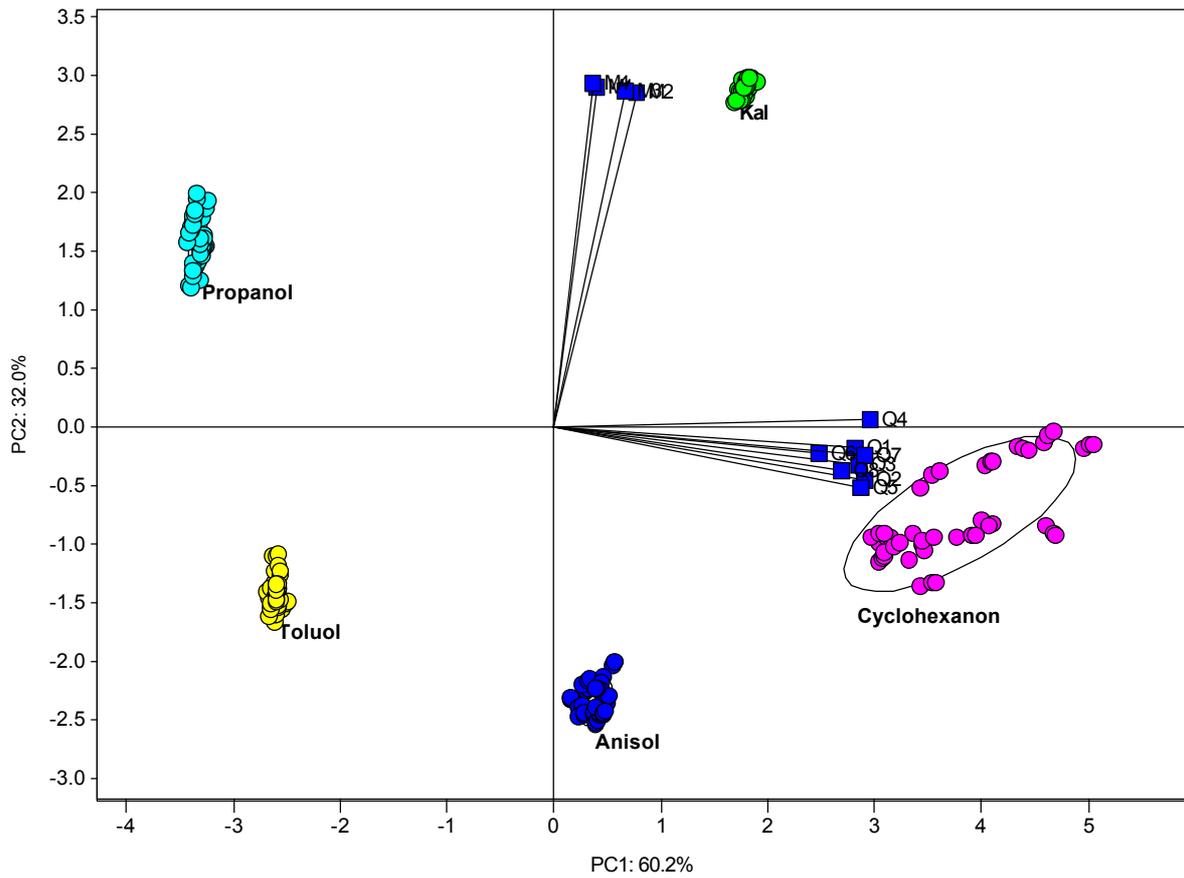


Abbildung 64: PCA Biplot der kalibrierten Messungen des Gerätevergleichs.

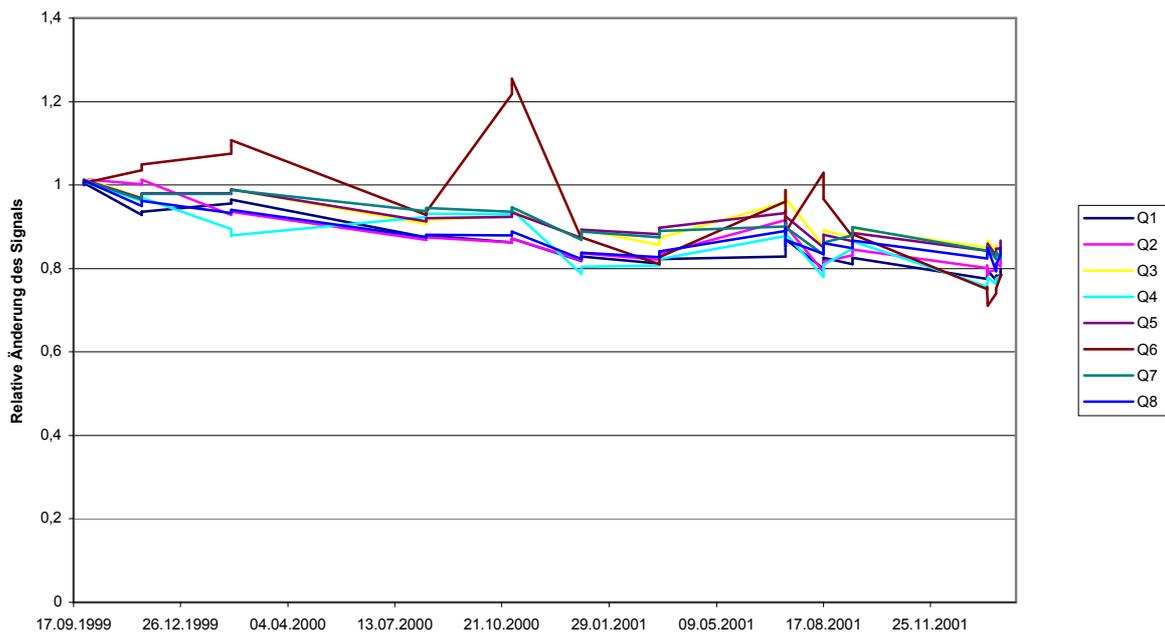


Abbildung 65: Relative Änderung des kalibrierten Signals aller QMB Sensoren auf Cyclohexanon, bezogen auf die Messung des ersten Gerätes.

4.2.3. Berücksichtigung von Nichtlinearitäten

Bei Sensoren mit ausgeprägten Nichtlinearitäten kann eine einfache Anpassung der Empfindlichkeit über einen Faktor in bestimmten Fällen nicht ausreichend sein. Für quantitative Auswertungen ist es oft notwendig, diese Sensoren gezielt zu linearisieren, indem man durch Messung mit Proben verschiedener Konzentrationen die konzentrationsabhängige Antwortfunktion bestimmt. Dieses Verfahren kann natürlich auch während der Rekalibration angewendet werden, führt jedoch zu einem erhöhten Aufwand an Rekalibrationsmessungen. Auf Grund des höheren Aufwandes wird dieses Verfahren in der Praxis seltener verwendet.

Oft lassen sich gleichwertige Ergebnisse erzielen, wenn die Rekalibrierung mathematisch so erfolgt, dass das Sensorsignal zunächst über einer Linearisierungsfunktion linearisiert wird und anschließend, wie unter 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben, über einen einfachen Faktor angepasst wird.

4.2.4. Berücksichtigung des Selektivitätsmusters

Veränderungen des Selektivitätsmusters können durch Alterungseffekte der Sensoren oder beim Austausch von Sensoren auftreten. Da verschiedene Sensortypen in der Regel unterschiedliche Selektivitätsmuster aufweisen, lässt sich eine Kalibration nicht einfach von einem Gerät auf ein zweites übertragen, welches nicht mit identischen Sensoren ausgestattet ist. Oft wird deshalb beim Austausch eines Gerätes oder auch von Sensoren eines Gerätes eine neue Kalibration in gleichem Umfang, wie die Erstkalibration, notwendig.

Um die Erstkalibration weiter verwenden zu können, muss das mathematische Auswerteverfahren so angepasst werden, dass sich die Informationen eines Minimums an Rekalibrationsmessungen benutzen lassen, um Veränderungen des Selektivitätsmusters auszugleichen. Dazu kann man das Berechnungsverfahren durch z.B. einen Schritt erweitern, der zunächst aus dem Merkmalsvektor \mathbf{x} der Sensoren einen neuen Merkmalsvektor \mathbf{z} berechnet, der durch das Rekalibrationsverfahren erhalten wird. Die einzelnen Elemente von \mathbf{z} müssen dabei nicht unbedingt denen aus \mathbf{x} entsprechen. Wichtig ist, dass \mathbf{z} die für die weiteren Schritte notwendige Information erhält, sich aber leicht aus möglichst wenigen Rekalibrationsmessungen berechnen lässt. Die weitere Auswertung verwendet dann nur noch diesen kalibrierten Merkmalsvektor \mathbf{z} (siehe Abbildung 66). Durch besondere Wahl des Rekalibrationsverfahrens lässt sich der kalibrierte Merkmalsvektor \mathbf{z} auch so gestalten, dass die individuellen Elemente den einzelnen Sensoren aus \mathbf{x} entsprechen. Dies kann sinnvoll sein, um z.B. das Rekalibrationsverfahren nachträglich in ein Auswerteverfahren zu integrieren, ohne die übrigen Berechnungsschritte zu verändern, oder um die Verbesserung der Reproduzierbarkeit für die einzelnen Sensoren zu ermitteln.

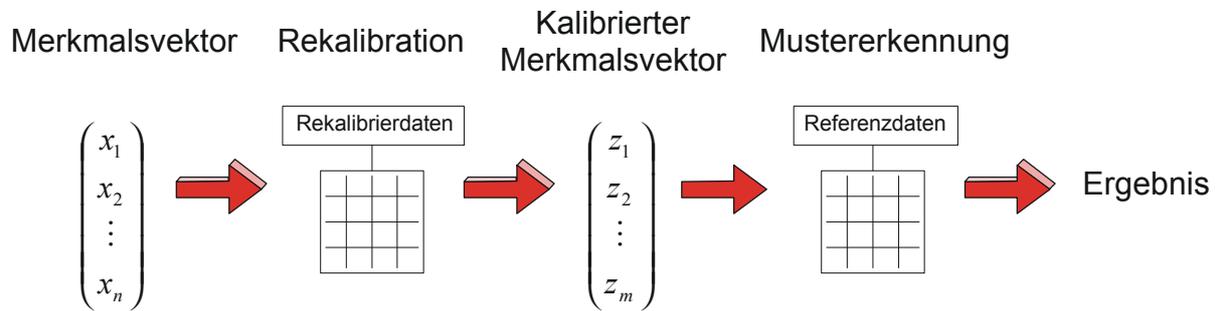


Abbildung 66: Ablauf eines Auswerteverfahrens mit Rekalibration (vgl. Abbildung 15). Anstelle des originalen Merkmalsvektor \mathbf{x} verwendet die eigentliche Mustererkennung einen kalibrierten Merkmalsvektor \mathbf{z} , der unterschiedliche Dimension aufweisen kann.

Der Aufbau einer Rekalibrationsstrategie erhöht allerdings den Aufwand bei der Erstkalibration, denn es müssen geeignete Rekalibrationsproben gefunden und die notwendigen Messungen durchgeführt werden. Ein weiteres Problem dieses Ansatzes ist, dass aus einer Messung nun nicht nur die gewünschten Zielinformationen gewonnen werden müssen. Vielmehr ist es nun notwendig, dass das Rekalibrationsverfahren aus der Messung erkennen kann, wie die Probe aus den einzelnen Einflussgrößen aufgebaut ist, da nur so die Veränderungen der Selektivitätsmuster berücksichtigt werden können. Es werden also deutlich höhere Anforderungen an die Genauigkeit der Messungen gestellt. Diese Anforderungen werden umso größer, je mehr unterschiedliche Einflussgrößen berücksichtigt werden sollen. In der Praxis werden deshalb zumeist nur einfache Rekalibrationsverfahren eingesetzt.

Geht man vom einfachen Sensormodell, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, aus, so lassen sich die Unterschiede der verschiedenen Geräte ausgleichen, indem man zunächst durch Messungen die Selektivitätsmuster gezielt ausgewählter Referenzsubstanzen für alle Geräte bestimmt. Wird anschließend eine Messung durchgeführt, so bestimmt man die rechnerischen Anteile der Referenzsubstanzen an der Probe und kann dann durch Multiplikation mit den Selektivitätsmustern eines anderen Gerätes auf dieses kalibrieren. Bei dieser Vorgehensweise ist zu beachten, dass die Rekalibriersubstanzen für die Anwendung geeignet gewählt werden, da diese das zur Verfügung stehende Antwortmuster für die weitere Datenverarbeitung definieren. Je ähnlicher sich die verschiedenen Rekalibriersubstanzen sind, desto anfälliger wird dieses Verfahren für Messfehler bei der Kalibrierung und der späteren Messung.

Um eine praktische Abschätzung der Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens zu testen, wird es im folgenden mit den Messdaten des Gerätevergleichs aus Kapitel 4.2.2 durchgeführt. Dabei werden die Selektivitätsmuster aus den Messungen der Einzelsubstanzen Anisol, Cyclohexanon, Propanol und Toluol bestimmt. Als Testmessungen dienen nun die Kalibrationsmessungen, bei denen ein Gemisch der Einzelsubstanzen gemessen wurde. Die Rollen der Messungen sind also im Vergleich zu Kapitel 4.2.2 vertauscht.

Zur Bestimmung der Selektivitätsmuster wurde zunächst ein Mittelwert pro Sensor s über alle n Messungen i der jeweiligen Referenzanalyten a pro Gerät g gebildet (drei Messungen pro Gerät und Analyt):

$$\bar{x}_{g,a,s} = \frac{1}{n} \sum_i x_{g,a,s,i} \quad (71)$$

Diese Mittelwerte wurden dann pro Gerät und Sensor zu einem auf Länge eins normierten Selektivitätsmustervektor $\mathbf{s}_{g,s}$ zusammengefasst. Die Normierung wurde eingeführt, damit die unterschiedlichen Sensoren gleichermaßen die Berechnung beeinflussen:

$$\mathbf{s}_{g,s}^\downarrow = \frac{\bar{\mathbf{x}}_{g,s}^\downarrow}{\|\bar{\mathbf{x}}_{g,s}\|} \quad (72)$$

Diese Selektivitätsmustervektoren wurden dann zu einer Selektivitätsmatrix zusammengefasst, deren Zeilen die Sensoren und deren Spalten die Referenzanalyten enthalten. Anschließend wurden damit die unterschiedlichen, rechnerischen Analytkonzentration \mathbf{z} in den Testproben \mathbf{t} über die Pseudoinverse wie bei einer multilinenaren Regression berechnet:

$$\mathbf{z}^\downarrow = (\mathbf{S}_g \mathbf{S}_g^\top)^{-1} \mathbf{S}_g \widehat{\mathbf{x}}_t^\downarrow \quad (73)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Sensorwerte des Merkmalsvektor \mathbf{x}_t der Testprobe durch die Längen aus der Normierung der Selektivitätsmustervektoren in Formel 73 zu teilen sind:

$$\widehat{x}_{t,s} = \frac{x_{t,s}}{\|\bar{\mathbf{x}}_{g,s}\|} \quad (74)$$

Mit der Selektivitätsmatrix \mathbf{S}_r des Referenzgerätes, also demjenigen, auf dessen originale Sensorwerte wir kalibrieren wollen, lässt sich dann der skalierte, kalibrierte Vektor der Sensorsignale berechnen als:

$$\widehat{\mathbf{x}}_t^\downarrow = \mathbf{S}_r^\top \mathbf{z}^\downarrow \quad (75)$$

Die Sensorwerte $x'_{t,s}$ in richtiger Skalierung ergeben sich dann nach Multiplikation mit den Längen aus der Normierung der Selektivitätsmuster des Referenzgerätes:

$$x'_{t,s} = \|\bar{\mathbf{x}}_{r,s}\| \cdot \widehat{x}_{t,s} \quad (76)$$

In Tabelle 8 sind die Standardabweichungen der einzelnen Sensoren über alle 15 Geräte aufgeführt, die sich durch dieses Kalibrationsverfahren ergeben. Erwartungsgemäß sind die Standardabweichungen der Messungen, die zur Kalibration verwendet wurden, sehr klein (ACP und T). Auch die Reproduzierbarkeit der Testmessungen (Kal) verbessert sich durch dieses Kalibrationsverfahren gegenüber den unkalibrierten Messungen deutlich. Im Vergleich zu der einfachen Ka-

librierung mittels eines Faktors, wie im Kapitel 4.2.2 in Tabelle 7 aufgeführt, sind die Verbesserungen allerdings weit weniger groß.

	QMB und MOx getrennt berechnet					QMB und MOx gemeinsam berechnet				
	Kal	A	C	P	T	Kal	A	C	P	T
Q1	1.2	0.4	0.6	1.3	0.8	6.2	0.4	0.7	13.5	0.7
Q2	1.9	0.3	0.8	2.1	1.1	3.2	0.3	0.8	12.2	1.0
Q3	2.8	0.3	0.8	1.5	1.3	4.4	0.3	0.9	9.0	1.5
Q4	2.1	0.4	0.7	1.4	0.9	4.2	0.4	0.7	3.8	0.8
Q5	2.1	0.3	0.8	4.2	1.3	3.8	0.3	0.8	24.5	1.1
Q6	2.7	0.4	0.7	1.2	1.0	3.5	0.4	0.7	2.5	1.0
Q7	2.3	0.3	0.7	1.3	0.7	3.2	0.3	0.7	3.6	0.8
Q8	2.1	0.8	0.9	4.5	3.0	9.4	0.9	1.0	16.9	3.1
Mittelwert QMB	2.2	0.4	0.7	2.2	1.3	4.7	0.4	0.8	10.8	1.2
M1	19.7	6.8	10.2	6.0	5.7	4.2	1.9	1.5	2.1	2.8
M2	27.6	5.6	8.4	8.8	6.6	4.2	1.5	1.3	2.3	2.5
M3	20.9	7.1	5.1	5.3	7.5	4.5	1.7	1.2	1.4	3.5
M4	14.1	6.3	8.0	4.8	5.5	4.3	2.1	1.5	1.8	3.0
Mittelwert MOx	20.6	6.5	8.0	6.2	6.3	4.3	1.8	1.4	1.9	2.9
Mittelwert Gesamt	8.3	2.4	3.1	3.5	2.9	4.6	0.9	1.0	7.8	1.8

Tabelle 8: Standardabweichungen der Sensoren aus 15 verschiedenen Geräten (siehe auch Tabelle 7) in Prozent bei Anwendung einer Rekalibrationsstrategie, die auch die Selektivitätsmuster berücksichtigt. Im linken Teil der Tabelle wurde die Kalibration jeweils für die QMB und MOx Sensoren getrennt durchgeführt. Im rechten Teil wurden diese gemeinsam kalibriert. Als Referenzmessungen wurden die Messungen von Anisol (A), Cyclohexanon (C), Propanol (P) und Toluol (T) verwendet. Die mit Kal bezeichneten Messungen wurden als Testsubstanz verwendet.

Betrachtet man die MOx getrennt von den QMB-Sensoren, so schneidet das einfache Verfahren praktisch gleich gut ab (zum Vergleich ist die Standardabweichung der mit „Kal“ bezeichneten Messungen in Tabelle 8 mit dem Mittelwert der Messungen A,C,P und T in Tabelle 7 heranzuziehen). Obwohl man eigentlich erwarten würde, dass die Berücksichtigung des Selektivitätsmusters bei den MOx-Sensoren besonders deutliche Vorteile bringen sollte, ist dies bei dieser Berechnungsmethode nicht der Fall. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Metalloxide deutliche Abweichungen von dem einfachen Sensormodell aus Kapitel 4.1.1 aufweisen, welches davon ausgeht, dass sich die Beiträge verschiedener Analyte zum Sensorsignal einfach addieren lassen. Um diese Abweichungen berücksichtigen zu können, sind komplexere Modelle notwendig, die auch zu einem höheren Aufwand an Kalibrationsmessungen führen.

Im Fall der QMB-Sensoren lässt sich durch dieses Verfahren eine erkennbare Verbesserung erzielen. Allerdings ist dazu anzumerken, dass diese Messungen einen Idealfall darstellen, da die Komponenten der zu untersuchenden Probe bekannt und einzeln zugänglich sind. Dies ist in der Praxis jedoch eher die Ausnahme.

4.2.5. Trendberechnung

Geht man davon aus, dass die Ursachen für die Drift eines Systems oder von Sensoren kontinuierlicher Art sind, so kann man versuchen für die Drift einen Trend zu berechnen. So kann man z.B. nachträglich, nachdem eine Rekalibration zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt wurde, auch die Messergebnisse vor diesem Zeitpunkt durch Interpolation (z.B. lineare oder Spline-Interpolation) anpassen. Auch eine Trendvorhersage in die Zukunft durch Extrapolation kann in einigen Fällen (für kurze Zeiträume) möglich sein. Meist sind die Veränderungen jedoch von stochastischen und oft diskontinuierlichen Ereignissen geprägt, so dass eine Intra- oder Extrapolation wenig Sinn macht.

In den folgenden beiden Abbildungen sind die relativen Signaländerungen aller QMB-Sensoren und aller Metalloxidsensoren eines VOCmeter auf Cyclohexanon mit einer Konzentration von 1000 ppm, gemessen an einer Gasmischanlage, abgebildet. Dieses VOCmeter wurde im Rahmen von Machbarkeitsstudien für die unterschiedlichsten Anwendungen bei der Firma AppliedSensor eingesetzt und war deshalb unterschiedlichsten Analyten ausgesetzt. Ein eindeutiger Trend findet sich nur bei den Metalloxidsensoren M2 und M3, bei denen die Empfindlichkeit über den gesamten Zeitraum deutlich zunimmt. Stärker als der Trend fallen jedoch die diskontinuierlichen Änderungen aus, sodass eine Trendberechnung bei den hier eingesetzten Sensoren wenig Erfolgversprechend ist.

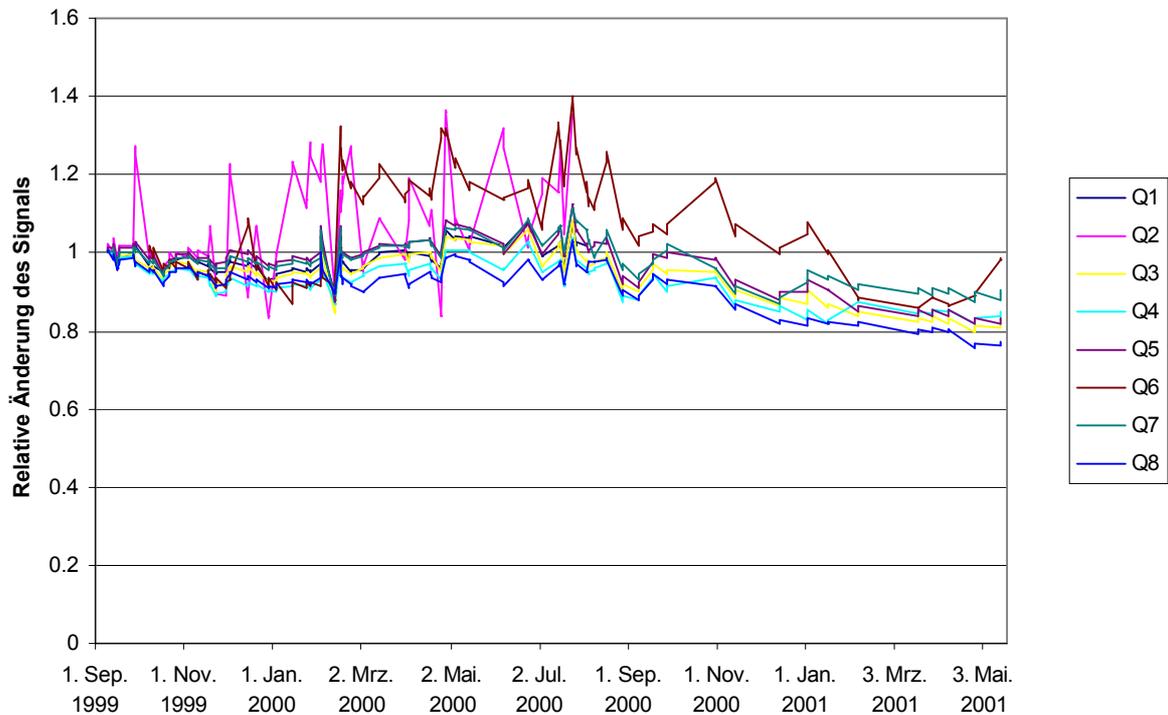


Abbildung 67: Relative Änderung des Signals aller QMB Sensoren eines VOCmeters auf Cyclohexanon über einen Zeitraum von 20 Monaten. Q1 und Q2 wurden nach 11 Monaten ausgetauscht und wurden deshalb für den Zeitraum danach aus der Grafik entfernt.

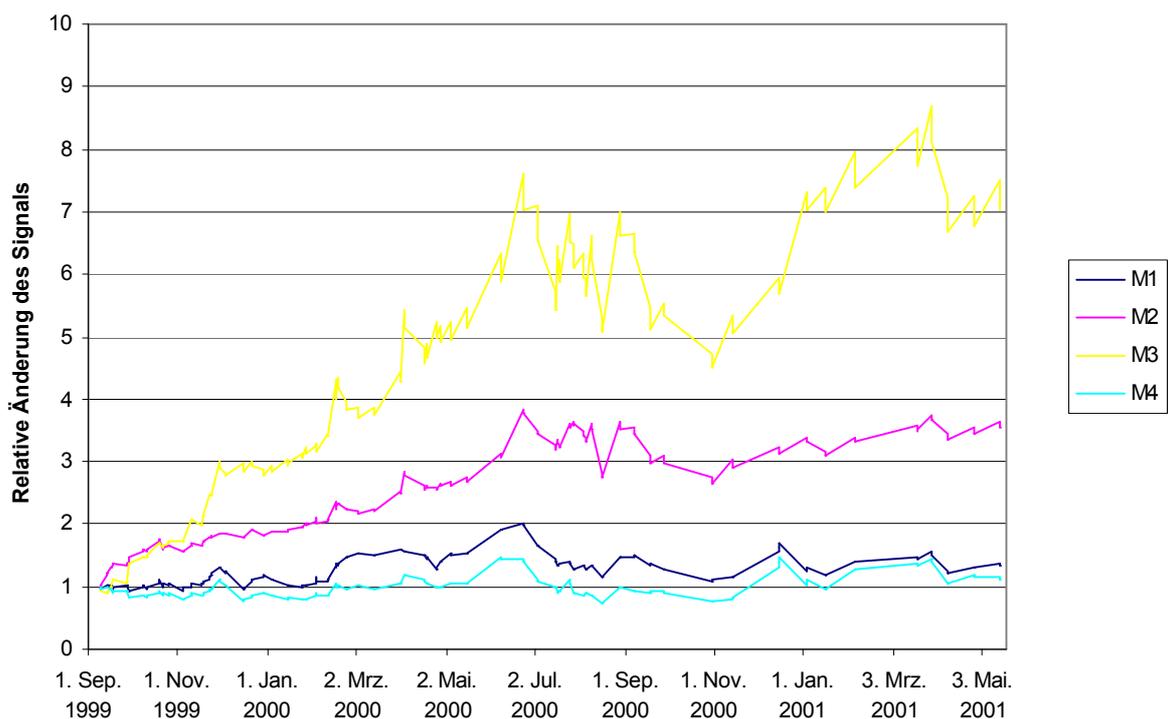


Abbildung 68: Relative Änderung des Signals aller MOS Sensoren eines VOCmeters auf Cyclohexanon über einen Zeitraum von 20 Monaten.

4.2.6. Verfahren, die spezielle Sensoreigenschaften berücksichtigen

Elegante Verfahren Drifteffekte zu minimieren ergeben sich oft aus speziellen Eigenschaften von Sensoren. Sind die Ursachen für Drifteffekte bei Sensoren bekannt und sind diese Ursachen einer Messung zugänglich, so lassen sich mathematische Verfahren finden, die diese Drifteffekte direkt minimieren.

4.2.6.1. Beispiel: Berücksichtigung der Grundlinie bei QMB Sensoren

Bei polymerbeschichteten QMB-Sensoren z.B. ist die Empfindlichkeit proportional zur Beschichtungsdicke (zumindest in sehr guter Näherung). Ändert sich die Dicke der Beschichtung (z.B. durch Abtragung / Verdampfung von Beschichtungsmaterial) um einen nennenswerten Betrag, so lässt sich dies über die Änderung der Grundlinie des Sensors messen. Da die Frequenzänderung bei der Beschichtung des Quarzsubstrats normalerweise um den Faktor 10 bis 10000 größer ist, als die Frequenzänderungen, die durch Analytexposition auftreten, ist es leicht eine Veränderung von wenigen Prozent in der Beschichtungsdicke festzustellen. Dies führt direkt auf einen Faktor zur Anpassung der Empfindlichkeit des Sensors.

In der Praxis ist die Grundlinie von QMB-Sensoren allerdings auch verschiedenen anderen Einflüssen ausgesetzt (z.B. durch Temperaturänderungen, Feuchteänderungen und Veränderung in der Viskosität des Polymers). Diese Einflüsse führen zu Verfälschungen der Rekalibrationsfaktoren, die aus der Grundlinie bestimmt werden.

Die folgenden Daten entstammen der gleichen Messreihe, die bereits in Kapitel 4.2.1 verwendet wurde.

In den folgenden Abbildungen ist jeweils die Änderung, berechnet als Quotient von Signal bzw. Grundlinie zum entsprechenden Zeitpunkt und zum Zeitpunkt zu Beginn der Langzeituntersuchung, aufgetragen. Das Signal ist dabei die Frequenzänderung des Quarzes bei Analytexposition, ermittelt durch das Merkmal Sig-Base in Argus (siehe Tabelle 5). Die Grundlinie ist die gemessene Frequenz zu Beginn der Messungen der Kalibriersubstanz (Kal). Da das VOCmeter eine Frequenzmischung zu 30 MHz durchführt, ist die gemessene Grundlinie nicht identisch mit der Grundfrequenz des Quarzes. Streng genommen müsste, um eine theoretisch optimale Rekalibrierung zu erreichen, die relative Änderung der effektiven Beschichtungsstärke ermittelt werden. Die effektive Beschichtungsstärke ist hierbei die Frequenzänderung des Quarzes, die sich durch Aufbringen der Beschichtung ergibt. Diese kann ermittelt werden, indem man die absolute Frequenz des Schwingquarzes vor und nach der Beschichtung ermittelt. Da für das VOCmeter bei der Herstellung Quarze mit einer Grundfrequenz von 30 MHz verwendet werden, ergibt das Frequenzmessverfahren des VOCmeter durch die Frequenzmischung mit einem 30 MHz Referenzquarz eine Messfrequenz, die in etwa der Beschichtungsstärke entspricht. Die Fehler der so ermittelten effektiven Beschichtungsstärke ergeben sich aus den Schwankungen der Grundfre-

quenz des Quarzsubstrats, dem Einfluss der Oszillatorelektronik und den Messbedingungen (z.B. bei der Bestimmung der Grundfrequenz während der Anwesenheit von Analytgas und Feuchte). Die ersten beiden dieser Einflüsse führen zu einem konstanten Offset (der im Fall des VOCmeter ca. bis zu 20 kHz betragen kann).

In Abbildung 69 wird das Verhalten von Sensor Q2 gezeigt. Die Veränderung der Signalhöhe ist in guter Übereinstimmung mit der Veränderung der Grundlinie.

Sensor Q1 zeigt in Abbildung 70 ein völlig anderes Verhalten. Obwohl die Basislinie auf fast den doppelten Wert ansteigt, verändert sich die Signalhöhe nicht entsprechend. Allerdings ist die Beschichtungsstärke dieses Sensors wesentlich niedriger, als die von Sensor Q2. Die oben erläuterten Messfehler spielen also eine wesentlich größere Rolle.

Sensor Q5 zeigt über die gesamte Dauer der Langzeitstudie keine Veränderung der Grundlinie (Abbildung 71). Dennoch zeigt auch dieser Sensor Schwankungen der Signalhöhe in vergleichbarem Ausmaß wie Sensor Q1. Die Schwankungen sind demnach sehr wahrscheinlich auf die Probenahme (Gasmischanlage, Umgebungsbedingungen) zurückzuführen.

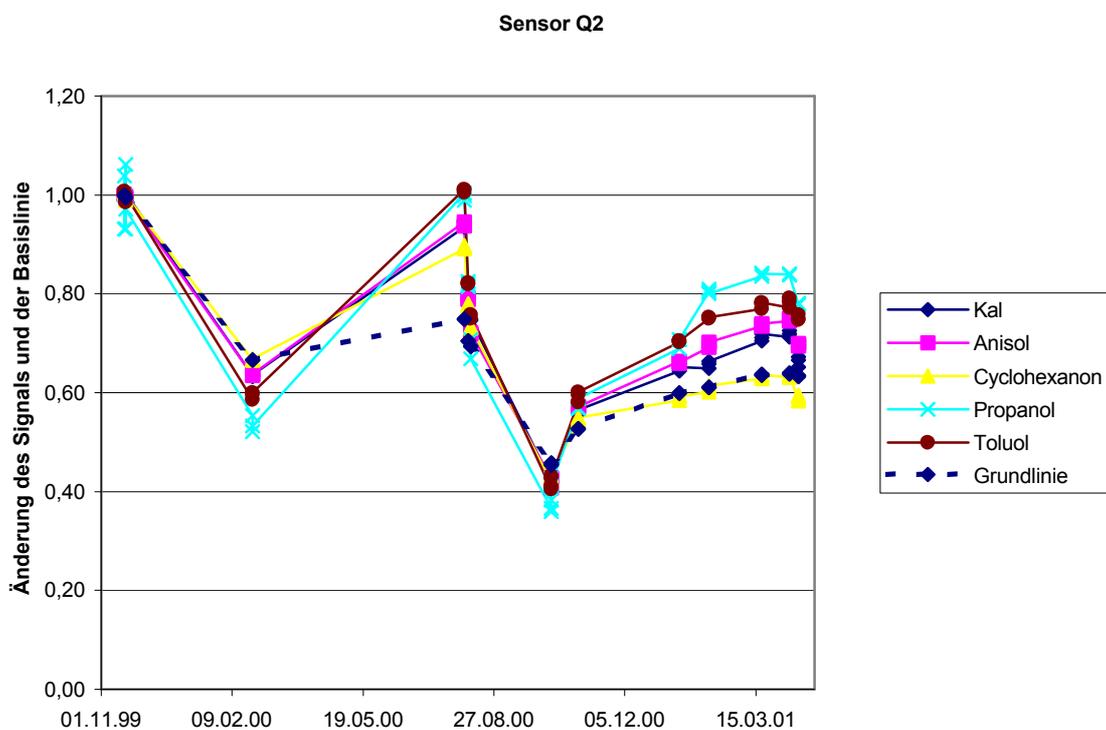


Abbildung 69: Relative Änderung des Signals und der Grundlinie von Sensor Q2 gemessen über einen Zeitraum von 17 Monaten. Die Höhe der Sensorsignale ändert sich in ähnlicher Weise wie die gestrichelt gezeichnete Grundlinie.

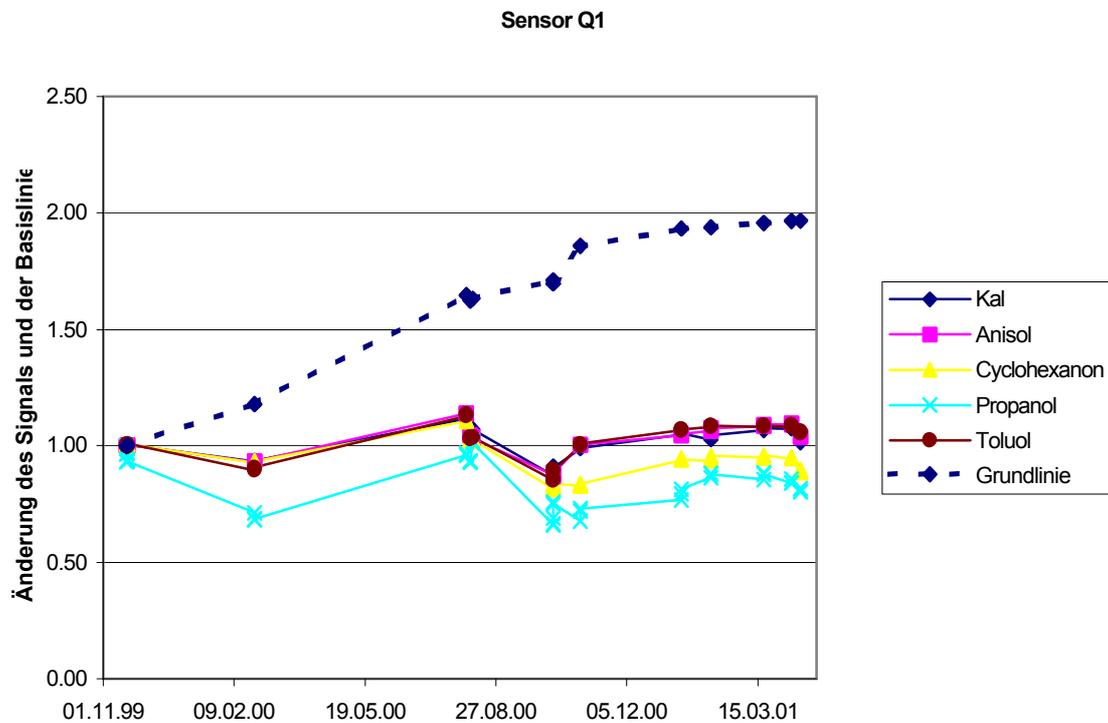


Abbildung 70: Relative Änderung des Signals und der Basislinie von Sensor Q1 gemessen über einen Zeitraum von 17 Monaten. Obwohl sich die Grundlinie deutlich verändert, bleiben die Sensorsignale konstant.

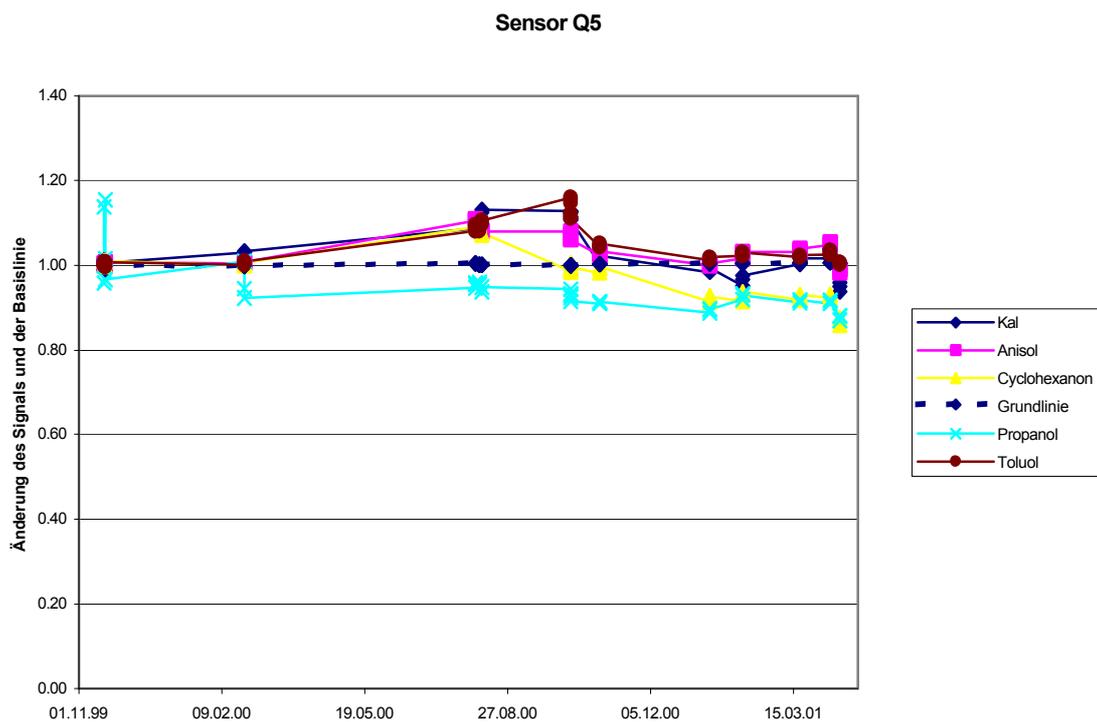


Abbildung 71: Relative Änderung des Signals und der Basislinie von Sensor Q5 gemessen über einen Zeitraum von 17 Monaten. Sowohl die Grundlinie, als auch die Sensorsignale sind sehr stabil.

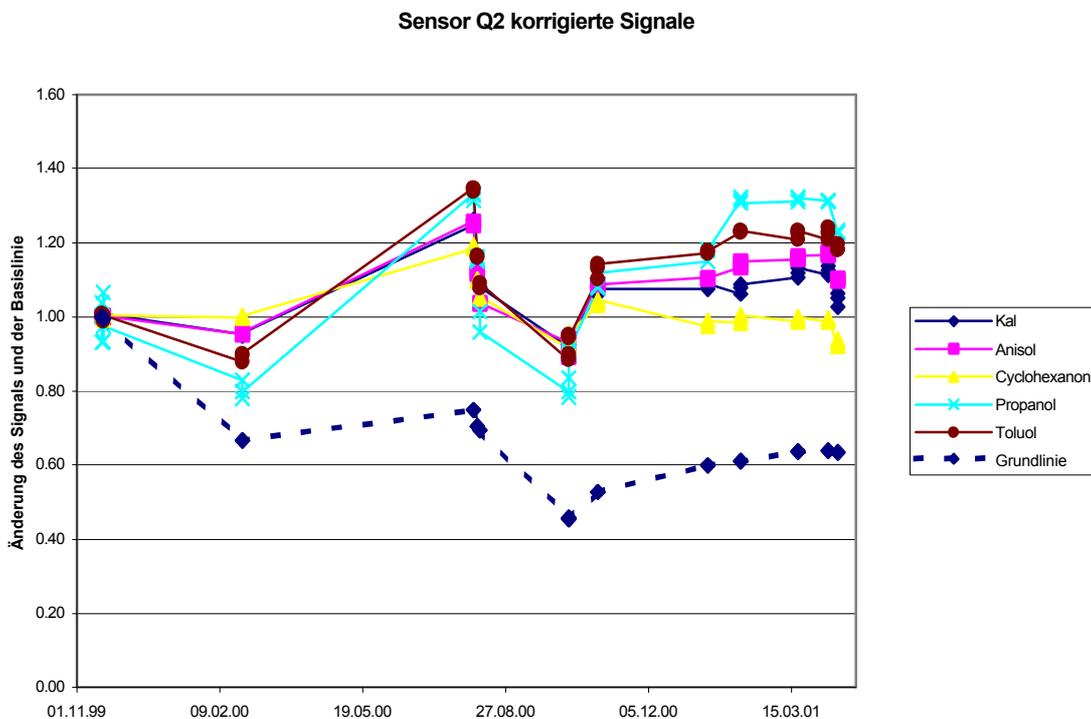


Abbildung 72: Relative Änderung der korrigierten Signale und der Grundlinie von Sensor Q2 gemessen über einen Zeitraum von 17 Monaten. Als Korrekturfaktor wurde die Änderung der Grundlinie gegenüber dem Beginn der Messreihe verwendet.

In Abbildung 72 wurden die Signale durch die Veränderung der Grundlinie geteilt, um so eine Veränderung der Drift durch Veränderung der effektiven Beschichtung zu minimieren. Der korrigierte Sensor Q2 zeigt jetzt ein ähnliches Verhalten, wie die anderen Sensoren, allerdings sind die Abweichungen wesentlich ausgeprägter, als bei den anderen Sensoren.

	Kal	Anisol	Cyclohexanon	Propanol	Toluol	Mittelwert*
unkalibriert	34,0	33,2	35,7	33,1	31,7	33,6
Kalibriergas	0,7	3,3	8,1	9,5	4,7	6,4
Grundlinie	10,3	11,8	6,9	21,3	17,2	13,5

Tabelle 9: RMSD -Abweichungen von Sensor Q2 der Langzeitmessungen in Prozent. Die Mittelwerte der unkalibrierten Messungen und der über Grundlinie kalibrierten Messungen enthalten auch die Messungen des Kalibriergemisches. Bei den über Kalibriergas kalibrierten Messungen sind hingegen die Messungen des Kalibrationsgemisches bei der Berechnung der Mittelwert nicht berücksichtigt.

In Tabelle 9 sind die RMSD-Abweichungen von Sensor Q2 aufgeführt, die sich für die verschiedenen Kalibrationsstrategien ergeben. Die besten Ergebnisse erreicht man hier durch Verwendung des Kalibriergases und der Kalibrierstrategie aus Kapitel 4.2.1. Auch die in diesem Kapitel vorgestellte Strategie erreicht immer noch wesentliche Minimierung der Streuung, praktisch völlig ohne zusätzlichen Mehraufwand durch Kalibrationsmessungen.

4.3. Verfahren zur Reduzierung von Querempfindlichkeiten

Das Grundprinzip chemischer Sensorarrays bzw. elektronischer Nasen ist die Kombination mehrerer nicht selektiver Sensoren zu einem Array. Das Analyseergebnis wird dann durch ein Mustererkennungsverfahren erzielt. Durch dieses Grundprinzip sind Querempfindlichkeiten praktisch immer in den Sensorsignalen enthalten. In vielen Fällen werden diese Querempfindlichkeiten jedoch nicht explizit berücksichtigt, sondern man versucht durch einen großen Kalibrierdatensatz diese Querempfindlichkeiten bei der Kalibrierung mit zu erfassen. Dies entspricht auch der vielgeäußerten Grundidee der elektronischen Nase, nach der die Kombination der unspezifischen Sensoren mit einem intelligenten Auswerteverfahren ähnlich wie biologischen Nasen funktioniert. Biologische Nasen sind in der Lage, die feinen Nuancen, auf die es in einer Anwendung ankommt, zu erkennen und das gewünschte Analyseergebnis zu produzieren. Auf diese Weise sollen elektronische Nasen komplexe analytische Verfahren ersetzen und selbst dann Analysen ermöglichen, wenn über die Zusammensetzung und Ursachen verschiedener Qualitäten der Proben nur geringe Kenntnisse vorhanden sind.

Die anfängliche Begeisterung für elektronische Nasen ist allerdings von den Schwierigkeiten eines solchen Ansatzes in der Praxis gedämpft worden. Hätte dieses Versprechen tatsächlich eingehalten werden können, so wäre der wirtschaftliche Erfolg dieser Technologie weniger fraglich, als er zum momentanen Zeitpunkt (Stand November 2004) ist. Um tatsächlich zu leistungsfähigen Systemen und verlässlichen Analysen zu gelangen, ist es notwendig, nicht nur die Eigenschaften der Sensoren genau zu kennen, sondern auch Zusammensetzung und Variabilität der untersuchten Proben zu berücksichtigen. Dies macht den Prozess der Kalibration nicht nur zeitintensiv und teuer, sondern erfordert auch mit der Technik vertraute Fachleute.

In vielen Anwendungen ist es neben den eigentlichen Kalibrationsmessungen notwendig, die grundlegenden Eigenschaften der Kalibrationsproben durch zusätzliche Verfahren (z.B. GC, GC/MS, Humansensorik, etc.) genau zu charakterisieren. Dies liefert dann nicht nur die korrekte Klassifizierung der Kalibrationsproben, sondern insbesondere auch wichtige Erkenntnisse über potentielle Einflüsse von Querempfindlichkeiten.

Durch die inhärenten Eigenschaften chemischer Sensoren gibt es einige Einflussgrößen, die in sehr vielen Anwendungen als Querempfindlichkeit auftreten (z.B. Feuchtequerempfindlichkeit). Bei Lebensmitteln ist Alkohol oft ein großes Problem, wenn Metalloxidsensoren eingesetzt werden, da diese sehr empfindlich auf Alkohol reagieren und dieser oft einen überwiegenden Anteil der Gasphase ausmacht. Temperaturschwankungen, Druckunterschiede und Variationen von

Probenvolumen/-gewicht (bzw. Anteil der Probe in der Matrix) können weitere Größen sein, deren Einfluss auf ein Analysenverfahren minimiert werden soll.

Zur Reduzierung von Querempfindlichkeiten lassen sich unterschiedliche Strategien anwenden:

- Lässt sich die Ursache der Querempfindlichkeit einfach und genau messen (z.B. Temperatur) und existiert ein Modell für die Auswirkungen, so kann man die Auswirkung der Querempfindlichkeit eliminieren, indem man die Auswirkungen aus den Messdaten wieder herausrechnet. Ein Beispiel für diesen Ansatz findet sich in 4.3.1.
- Existiert ein Modell für die Auswirkungen, so lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen Querempfindlichkeiten in einem Datenvorverarbeitungsschritt eliminieren, ohne die genaue Größe zu kennen. Beispiele hierzu werden in 4.3.2 und 4.3.3 gegeben.
- Indem man in den Kalibrationsdatensatz Messungen aufnimmt, bei denen die Querempfindlichkeiten enthalten sind, kann man ein komplexes Modell aufstellen, welches Querempfindlichkeiten im Modell berücksichtigt. Der Nachteil bei diesem Verfahren besteht in der großen Anzahl von Kalibrationsmessungen, die nötig sind, um alle Querempfindlichkeiten zu berücksichtigen. Ein Beispiel hierzu zeigt 4.3.2.
- Der Kalibrationsdatensatz der vorherigen Strategie kann eventuell an Stelle von tatsächlichen Messungen auch durch Kalibrationsdaten ergänzt werden, in die die Auswirkungen der Querempfindlichkeiten hineingerechnet wurden (dazu muss natürlich ein Modell der Auswirkungen existieren).
- Querempfindlichkeiten lassen sich auch durch besondere Auswerteverfahren reduzieren. So lassen sich z.B. bei künstlichen neuronalen Netzen zur Erkennung von Objekten in zweidimensionalen Bildern bestimmte Einschränkungen für die Gewichtungen einführen (‘shared weights’ /Bis95b/), die dazu führen, dass das neuronale Netz gegenüber Translationen der Objekte im Eingangsbild invariant wird. Dieser Ansatz setzt allerdings neben dem Modell für die Auswirkungen der Querempfindlichkeit auch eine genaues Kenntnis der Eigenschaften des Auswerteverfahrens voraus. Dieser Ansatz wird auch in 4.3.2 verfolgt.

Einige dieser Verfahren werden im folgenden eingesetzt, um die Vorhersagequalität und Reproduzierbarkeit bei schwankenden externen Einflüssen zu verbessern.

4.3.1. Elimination nach Vorhersage

Ein naheliegendes Verfahren zur Elimination von Querempfindlichkeiten ist, zunächst die Störgröße zu bestimmen, die der Querempfindlichkeit zugrunde liegt. In einem zweiten Schritt wird dann mittels eines geeigneten Modells der Einfluss dieser Störgröße auf die Messdaten rechnerisch eliminiert.

Zwei Probleme sind bei diesem Verfahren zu lösen: Erstens die Messung der Störgröße und zweitens die Bildung eines geeigneten Modells zur Elimination.

In einigen Fällen ist die Störgröße einfach selektiv zu messen (z.B. Temperatur, Druck). In anderen Fällen gibt es jedoch kein selektives Messverfahren. In diesem Fall kann die Größe eventuell näherungsweise über eine Mustererkennung aus den Messdaten gewonnen werden.

Die Aufstellung eines geeigneten Modells kann zum einen aus a priori Wissen geschehen, zum anderen kann ein Modell auch durch entsprechende Messungen aufgestellt werden.

Im folgenden Beispiel wird ein Datensatz untersucht, bei dem unterschiedliche Konzentrationen von Feuchte das Ergebnis beeinträchtigen. Bei den Daten handelt es sich um Messungen von Oktan, Propanol und Toluol von je 500 ppm, die mit verschiedenen Konzentrationen von Feuchte (10%, 50%, 80% r.h.) überlagert wurden.

Die Messungen wurden an einer Gasmischanlage durchgeführt. Als Referenzgas wurde synthetische Luft ohne Luftfeuchte verwendet.

Als Messgerät wurde ein MOSES II verwendet, wobei in dieser Auswertung lediglich die Daten der QMB-Sensoren verwendet werden. Das MOSES II wurde über das Eingangsmodul mit der Gasmischanlage verbunden. Über den Gasmultiplexer des Eingangsmoduls wurde zwischen dem Testgas (d.h. Oktan, Propanol, oder Toluol plus Feuchte) und der trockenen synthetischen Luft geschaltet. Das Testgas wurde jeweils nur für 10 Sekunden angesaugt. Die Flussrate des MOSES II war auf 25 ml eingestellt. Die Flussrate der Gasmischanlage betrug 200 ml. Mit diesen Einstellungen entspricht der Messaufbau weitestgehend einem Headspacesampler in Bezug auf Flussraten und Dynamik der Messung. D.h. es wurde über diesen Versuchsaufbau versucht, den Einfluss unterschiedlicher Feuchtekonzentrationen von Proben in einem Headspacesampler auf die Messergebnisse der Sensoren zu simulieren. Dabei sollte ausgeschlossen werden, dass der unterschiedliche Feuchtegehalt auch die Gaszusammensetzung selbst verändert.

In der Auswertung wurden die QMB-Sensoren mit dem Merkmal Sig-Base ausgewertet.

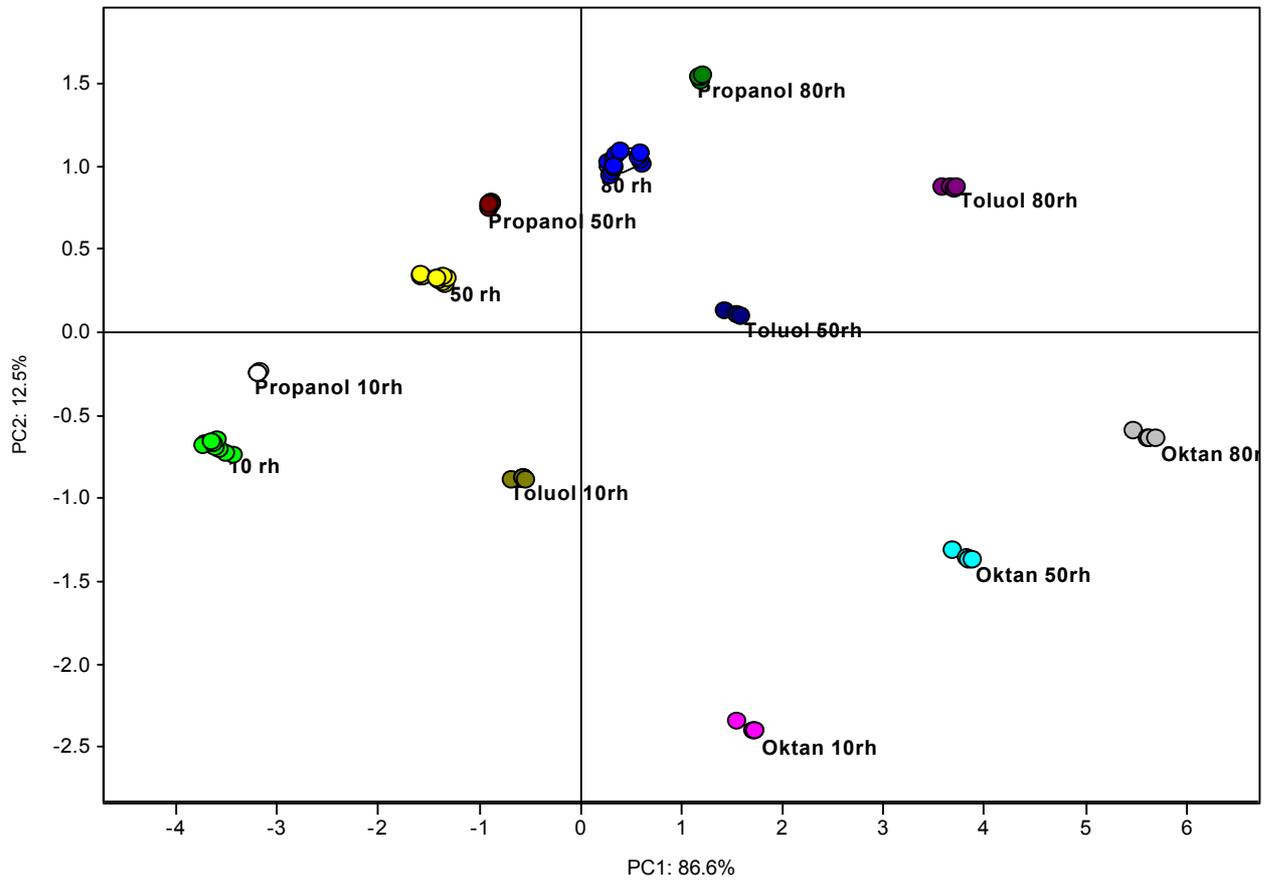


Abbildung 73: PCA – Scoresplot der Messung dreier verschiedener Gastypen (Propanol, Toluol, Oktan, jeweils 500 ppm) mit unterschiedlichen Feuchtegehalten (10%, 50%, 80%).

Um den Einfluss der Feuchte auf die Vorhersage des Gastyps zu minimieren, wurde nun zunächst die Feuchtekonzentration aus den Messdaten mittels PCR bestimmt.

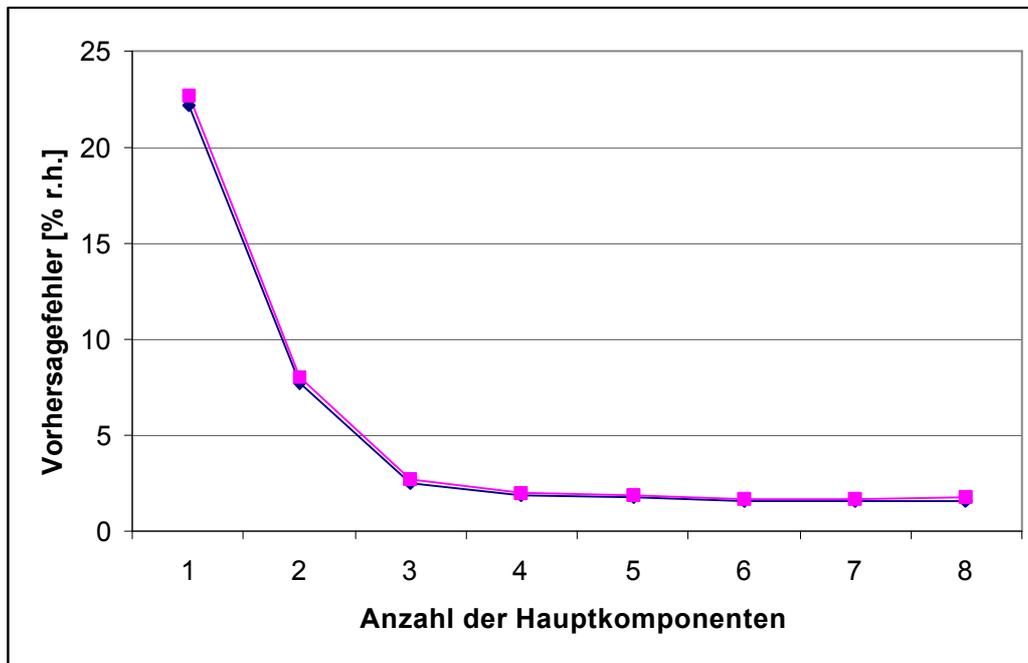


Abbildung 74: Vorhersagefehler für die relative Feuchte (r.h.) in Abhängigkeit der verwendeten Hauptkomponenten. Die obere Kurve stellt den Fehler bei Verwendung von Leave One Out, die untere Kurve den Fehler ohne Leave One Out dar. Bei dieser Auswertung ist allerdings durch die große Anzahl von Daten der Unterschied mit und ohne Leave One Out sehr gering, sodass beide Kurven fast deckungsgleich sind.

Die Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten wurde auf 3 festgelegt, da diese bereits über 99.9% der Gesamtinformation beinhalten und bei einer höheren Anzahl an Hauptkomponenten keine wesentliche Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit erzielt wurde (vgl. Abbildung 74). Bei den weiteren Berechnungen wurden die Leave One Out Daten verwendet, sodass die zu untersuchenden Daten bei den Berechnungen jeweils nicht in den Referenzdaten enthalten waren.

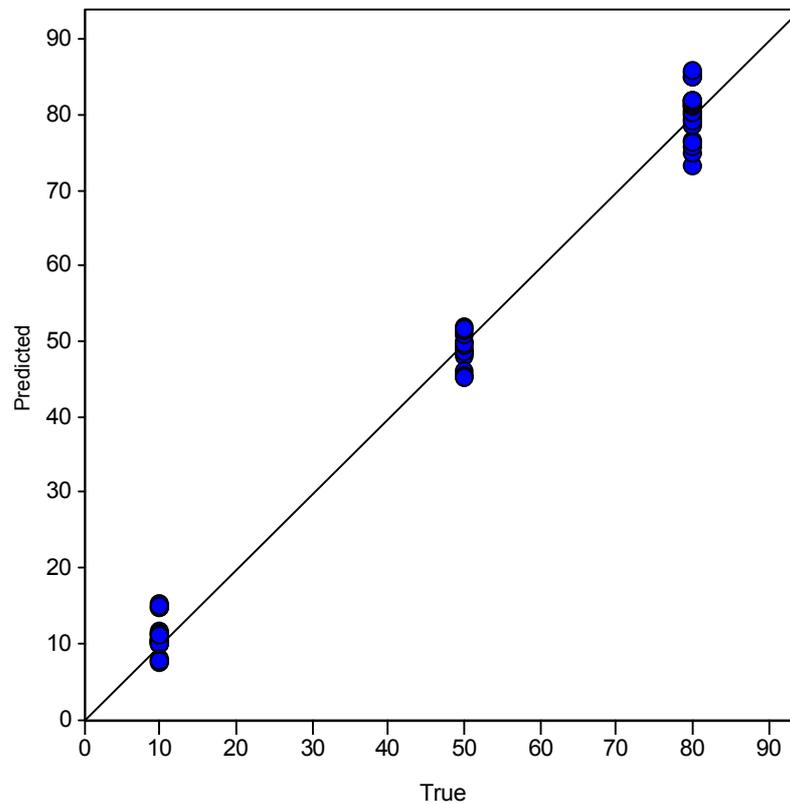


Abbildung 75: Darstellung der wahren gegenüber den vorhergesagten Feuchtwerten bei der Verwendung einer PCR mit 3 Hauptkomponenten.

Die vorhergesagte Feuchtekonzentration wird nun benutzt, um den Feuchteeinfluss mathematisch aus den Daten zu entfernen. Hierbei gehen wir von einer linearen Superposition von Feuchtesignal und Gassignal aus. Der von der Luftfeuchte stammende Anteil wird berechnet, indem der Merkmalsvektor einer Messung \mathbf{x}_{ref} mit Luftfeuchte der Konzentration c_{ref} mit der vorhergesagten Konzentration c_f skaliert wird. Der sich so ergebende Vektor wird dann vom Merkmalsvektor der betrachteten Messung \mathbf{x} abgezogen:

$$\mathbf{x}_{\text{corr}} = \mathbf{x} - \frac{c_f}{c_{\text{ref}}} \mathbf{x}_{\text{ref}} \quad (77)$$

In Abbildung 76 ist der Scoreplot dargestellt, der sich ergibt, nachdem die Feuchte auf diese Weise aus den Daten entfernt wurde. Die verschiedenen Gastypen sind nun deutlich voneinander getrennt. Der Einfluss der unterschiedlichen Feuchtegehalte ist deutlich reduziert, aber weiterhin sichtbar. Der großer Anteil der noch vorhandenen Feuchtequerempfindlichkeit resultiert allerdings aus den Vorhersagefehlern der Feuchtekonzentration. Um dies zu überprüfen wurden probenhalber die bekannten Luftfeuchtegehalte anstelle der vorhergesagten verwendet. Gegenüber den in Tabelle 10 dargestellten Standardabweichungen ergibt sich dann für dieses Verfahren eine mittlere Standardabweichung über alle Sensoren und alle Analyten von 5,8 Hz anstelle von 8,3 Hz.

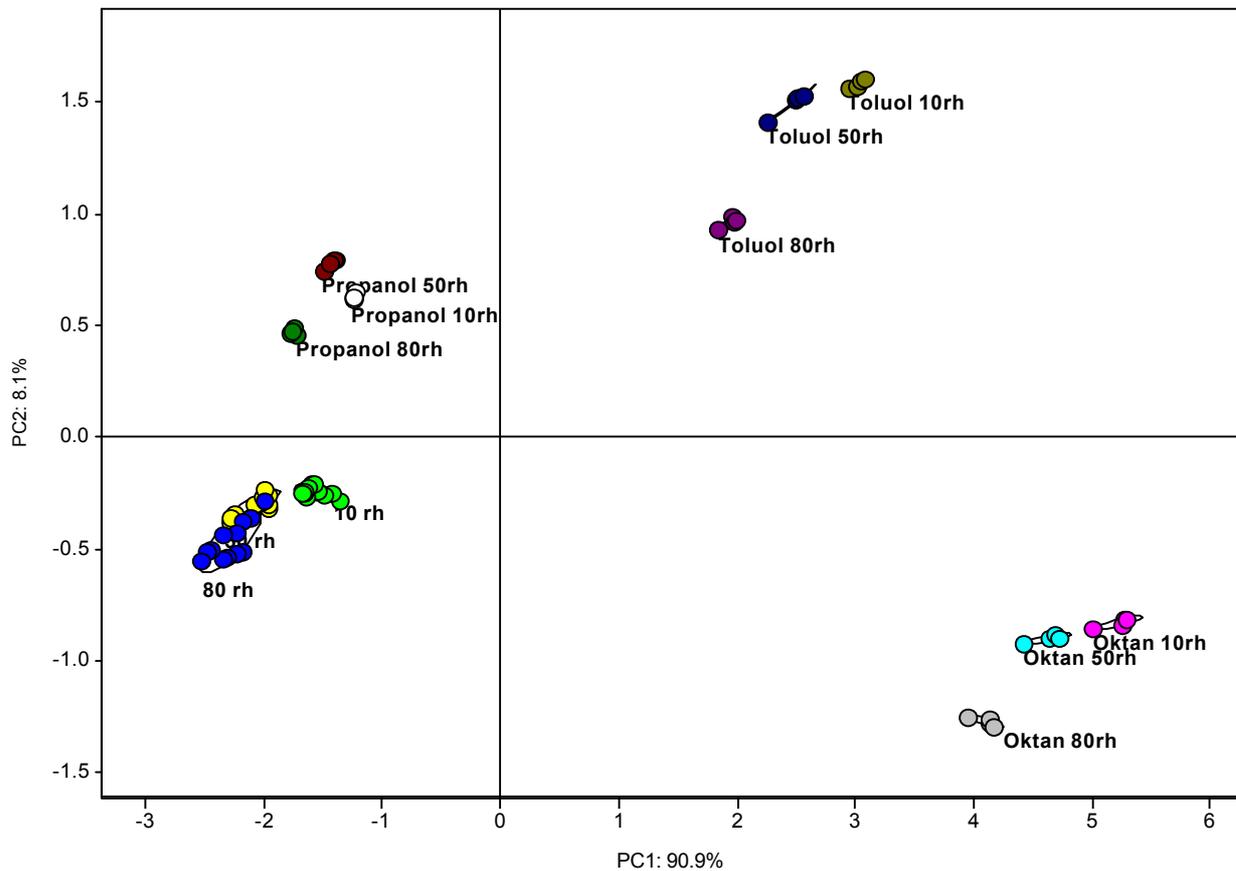


Abbildung 76: PCA Scoresplot nachdem die Feuchte aus den Daten nach Vorhersage über eine PCR mit 3 Komponenten entfernt wurde (vgl. auch Abbildung 73).

4.3.2. Projektion auf den Residualraum

Ein Nachteil der beiden oben beschriebenen Verfahren ist, dass man zur Aufstellung des Modells umfangreiche Referenzdaten benötigt. Diese Referenzdaten sollten möglichst alle verschiedenen Kombinationen aus Störgröße und Zielanalyten beinhalten. In vielen Anwendungen ist es jedoch äußerst wünschenswert, Störeinflüsse entfernen zu können, ohne umfangreiche Referenzmessungen durchführen zu müssen.

Der im folgenden beschriebene Algorithmus erfüllt genau diese Anforderung. Es ist im Prinzip lediglich eine einzelne Messung des isolierten Störeinflusses notwendig, um diesen aus späteren Messdaten zu entfernen. Die Voraussetzungen für diesen Algorithmus sind dabei, dass erstens die Störgröße additiv auf die Sensorsignale wirkt, und zweitens Veränderungen der Störgröße identische Signaländerungen aller Sensoren bewirken. Es ist also nicht notwendig, dass die Sensoren linear auf die Störgröße reagieren, allerdings muss das Ansprechverhalten aller Sensoren, bis auf die sensorspezifischen Empfindlichkeiten, identisch auf die Störgröße sein. Damit müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

Additivität:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_R + \mathbf{x}_S \quad (78)$$

Hierbei ist \mathbf{x} der Vektor der einzelnen Sensorsignale, \mathbf{x}_S der Vektor, der gemessen würde, wenn nur die Störgröße gemessen würde und \mathbf{x}_R der Vektor, der gemessen würde, wenn der Störeinfluss nicht vorhanden wäre.

Identisches Ansprechverhalten aller Sensoren auf den Störeinfluss:

$$\mathbf{x}_S = f(c) \cdot \mathbf{x}_{S,1} \quad (79)$$

\mathbf{x}_S bezeichnet wieder den Vektor der Störgröße, c ist die Konzentration (oder Stärke) der Störgröße, $\mathbf{x}_{S,1}$ der Vektor der Störgröße bei einer bestimmten Konzentration und $f(c)$ eine skalare Funktion.

Unter diesen Bedingungen kann die Störgröße mathematisch aus einem beliebigen Messvektor entfernt werden. Dazu führen wir zunächst den auf Länge 1 normierten Vektor der Störgröße $\mathbf{x}_{S,n}$ ein:

$$\mathbf{x}_{S,n} = \frac{\mathbf{x}_{S,1}}{\|\mathbf{x}_{S,1}\|} \quad (80)$$

Um den Störeinfluss aus einem gemessenen Vektor \mathbf{x} zu entfernen, berechnen wir über das Skalarprodukt den Anteil des gemessenen Vektors in Richtung der Störgröße und entfernen diesen Anteil dann durch Vektorsubtraktion aus dem gemessenen Vektor.

$$\mathbf{x}_{\text{corr}} = \mathbf{x} - \langle \mathbf{x}, \mathbf{x}_{S,n} \rangle \cdot \mathbf{x}_{S,n} \quad (81)$$

Der neue Vektor \mathbf{x}_{corr} enthält als Folge dieser Berechnung keinen Anteil mehr in Richtung der Störgröße.

Um diese Berechnung durchführen zu können, ist lediglich die Kenntnis des normierten Störvektors $\mathbf{x}_{S,n}$ notwendig. Lässt sich die Störgröße einzeln messen, kann dieser aus einer einfachen Messung gewonnen werden, bei der zudem nicht einmal die Konzentration der Störgröße bekannt sein muss. Lässt sich die Störgröße nicht einzeln messen, kann der Vektor auch aus zwei Messungen bestimmt werden, bei denen lediglich die Störgröße variiert wird.

Im Prinzip könnte man den korrigierten Vektor auch in neuen Koordinaten ausdrücken, die um eine Dimension reduziert sind. Allerdings ist dann der Zusammenhang zu den einzelnen Sensoren nicht mehr direkt einsichtig. Zudem kann Formel 81 einfach um einen Parameter p mit Wertebereich $[0,1]$ erweitert werden, über den man einstellen kann, wie stark die Störgröße aus den Messdaten eliminiert werden soll:

$$\mathbf{x}_{\text{corr}} = \mathbf{x} - p \cdot \langle \mathbf{x}, \mathbf{x}_{S,n} \rangle \cdot \mathbf{x}_{S,n} \quad (82)$$

In der Praxis sind die Voraussetzungen in den Gleichungen 78 und 79 meist nicht exakt erfüllt. Selbst wenn diese Voraussetzung verletzt werden und nur in erster Näherung zutreffen, kann

dieses Verfahren eingesetzt werden, um den Einfluss der Störgröße zumindest zu minimieren. Die Verwendung von Parametern $p < 1$ kann dann durchaus sinnvoll sein, um zu verhindern, dass zuviel von der Originalinformation des Messvektors entfernt wird.

Wendet man dieses Verfahren auf die gleichen Daten wie bei den letzten beiden vorgestellten Verfahren an, so erhält man, wie in Abbildung 77 ersichtlich, eine sehr deutliche Reduzierung des Feuchteinflusses. Bei dieser Auswertung wurde der Feuchteinfluss zunächst über Formel 81 reduziert, wobei der Referenzvektor der Feuchte bei 50% r.h. gemessen wurde. Anschließend wurde eine PCA durchgeführt.

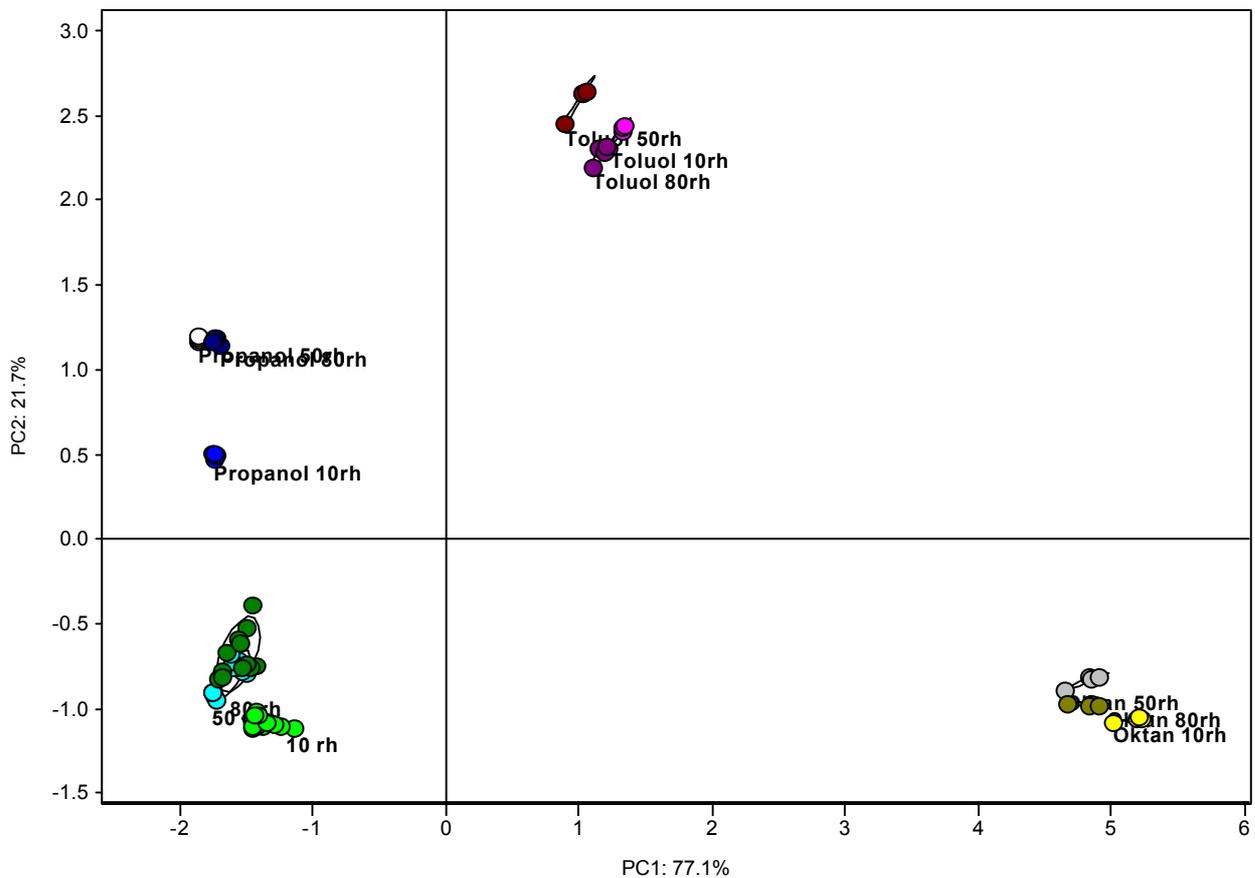


Abbildung 77: PCA Scoresplot des Feuchtedatensatzes, nachdem die Feuchte mittels Residualraumprojektion aus den Daten entfernt wurde.

Sowohl das Verfahren der Elimination nach Vorhersage, als auch die Residualraumprojektion erlaubt es die Stabilität der korrigierten Sensorsignale zu berechnen.

In Tabelle 10 sind die Standardabweichungen, die sich bei den verschiedenen Verfahren zur Querempfindlichkeitsreduktion ergeben, aufgeführt. Innerhalb eines Analyttyps wurde jeweils die Standardabweichung über alle Messungen mit den verschiedenen Feuchtekonzentrationen berechnet. In dem linken Teil der Tabelle sind die Standardabweichungen ohne Querempfindlich-

keitsreduktion aufgeführt. Diese entsprechen den Empfindlichkeiten der Sensoren auf Luftfeuchte. Die Spalte r.h. steht jeweils für die Messungen mit unterschiedlicher Luftfeuchte.

Der mittlere Teil enthält die Standardabweichungen bei Elimination nach Vorhersage, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben. D.h es wurde zunächst eine PCR mit 3 Hauptkomponenten und Leave-One-Out durchgeführt, um die Feuchtekonzentration aus den Messdaten zu bestimmen.

Der rechte Teil der Tabelle enthält die Standardabweichungen der Residualraumprojektion, wie in diesem Kapitel beschrieben.

	Ohne					Elimination nach Vorhersage					Residualraumprojektion				
	r.F.	O	P	T	Mittelw.	r.F.	O	P	T	Mittelw.	r.F.	O	P	T	Mittelw.
Q1	18.3	17.8	19.9	19.4	18.9	4.1	5.8	3.8	5.4	5.0	2.3	3.1	2.2	2.2	2.5
Q2	199.3	198.1	220.3	204.2	205.5	12.9	24.1	12.0	31.2	22.4	5.1	2.9	9.7	5.3	6.0
Q3	30.6	31.0	34.1	33.4	32.3	4.7	4.9	1.7	4.6	3.7	3.4	2.9	3.0	3.9	3.2
Q4	16.5	15.0	18.6	17.6	16.9	3.7	6.1	2.2	4.3	4.2	2.1	3.5	1.2	1.9	2.2
Q5	21.5	20.6	24.4	23.6	22.5	3.9	5.5	1.6	4.0	3.7	2.5	3.1	1.9	2.5	2.5
Q6	29.8	30.0	34.2	33.0	31.7	8.3	10.1	6.0	9.5	8.5	6.5	6.8	5.1	5.8	5.9
Q7	40.7	41.0	45.0	44.1	42.7	3.1	2.7	2.7	2.1	2.5	4.2	4.1	5.1	5.2	4.8
Q8	201.6	208.7	214.4	219.6	211.1	12.3	17.3	13.0	19.1	16.5	4.5	2.3	8.8	4.2	5.1
Mittelwert	69.8	70.3	76.4	74.4	72.7	6.6	9.6	5.4	10.0	8.3	3.9	3.6	4.6	3.9	4.0

Tabelle 10: Vergleich der mittleren Standardabweichungen in Hertz, die sich durch die verschiedenen Verfahren zur Querempfindlichkeitsreduktion ergeben.

4.3.3. Verwendung der LDA

Eine schnellere Methode, die Feuchtequerempfindlichkeit aus dem oben beschriebenen Datensatz zu entfernen, kann durch eine lineare Diskriminanzanalyse erreicht werden. Werden als Zielklassen die verschiedenen Gastypen vorgegeben und die verschiedenen Luftfeuchten in den Klassen zusammengefasst, so blendet die LDA den Feuchteinfluss aus.

Im Vergleich zu der Methode der Elimination nach Vorhersage (Kapitel 4.3.1) und der Projektion auf den Residualraum (Kapitel 4.3.2) ergeben sich einige wesentliche Unterschiede:

Bei der LDA wird die Anzahl der Diskriminanzmerkmale durch die Anzahl der Klassen – 1 beschränkt, sodass in dem vorliegenden Fall eine Reduzierung auf die Dimension 3 erfolgt. Die anderen Methoden erhalten die Dimension des Sensorarrays und lassen es zu, für jeden einzelnen Sensor die Auswirkungen und die Wirksamkeit des Verfahrens zu überprüfen. Die LDA ist deshalb auch nicht in Tabelle 10 aufgeführt.

Bei der LDA lässt sich eine Leave-One-Out Validation nicht so bewerkstelligen, dass sich konsistente Ergebnisse ergeben, da sich bei jedem erneuten Aufbau der LDA die Lage der einzelnen Klassen im Raum der Diskriminanzmerkmale verändert. Aus diesem Grund wurde keine Kreuzvalidierung bei der LDA durchgeführt.

Die Cluster der verschiedenen Analyte sind viel kleiner, als bei den anderen Verfahren. Die Ergebnisse sind also deutlich weniger von Feuchte und anderen Störgrößen beeinflusst. Dies wird

allerdings dadurch erreicht, dass alle Messungen in die Kalibration eingehen. Zudem wird nicht nur der Feuchteeinfluss aus den Messdaten entfernt, sondern pauschal alle Einflüsse, die nicht zur Diskriminierung der verschiedenen Klassen beitragen.

Um die LDA anwenden zu können, ist es notwendig, eine größere Anzahl Kalibrationsmessungen durchzuführen, die sowohl die Störgröße in verschiedener Ausprägung, als auch die Zielanalyten beinhalten. Die Residualraumprojektion hingegen ist in der Lage, die Querempfindlichkeit aus Messungen der Störgröße unabhängig von den Zielanalyten zu ermitteln.

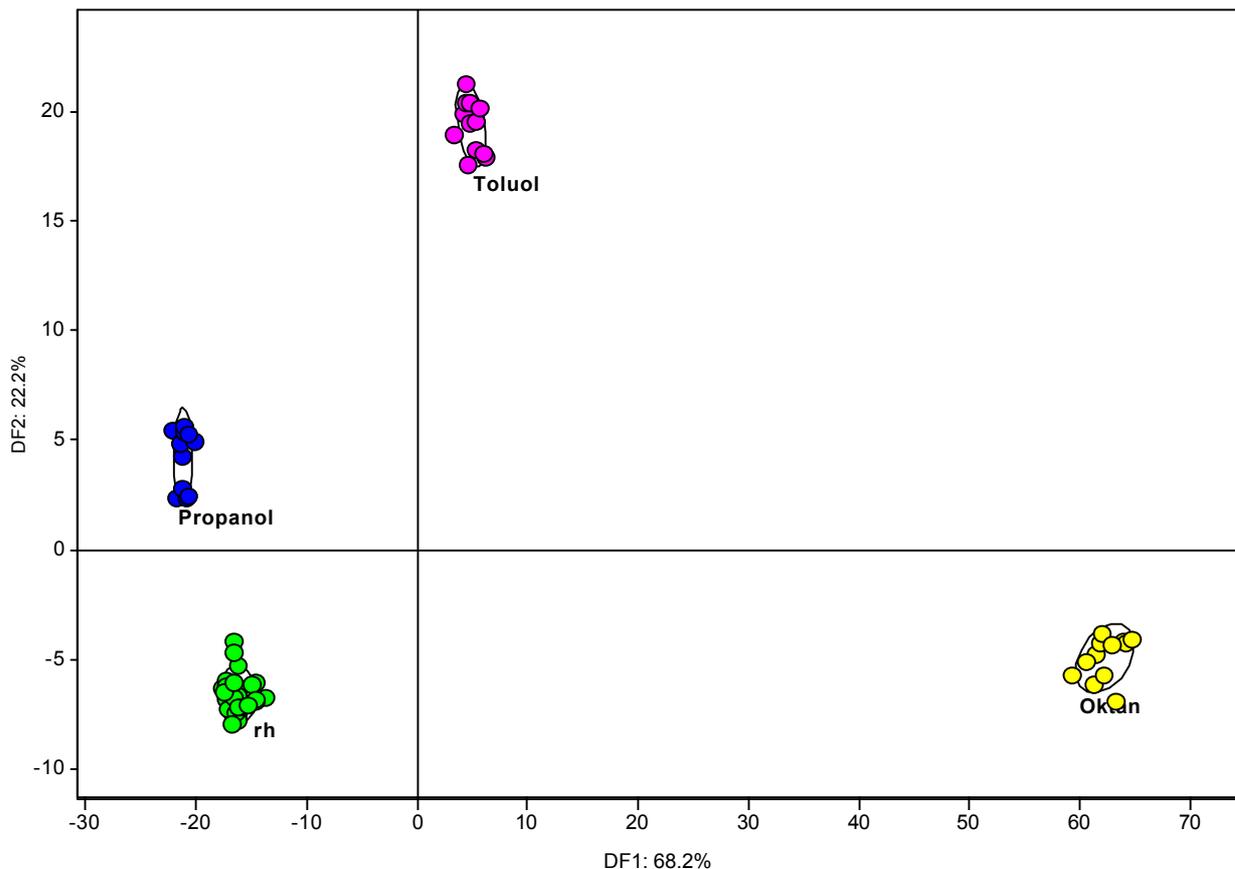


Abbildung 78: Diagramm der ersten beiden Diskriminanzmerkmale der LDA. Die unterschiedlichen Feuchtegehalte wurden jeweils zu einer Klasse zusammengefasst.

4.3.4. Verwendung simulierter Daten

Wie bereits in Kapitel 4.1.6 erwähnt, lassen sich Querempfindlichkeiten auch berücksichtigen, indem simulierte Daten zu den Kalibrationsdaten hinzugefügt werden. Dazu ist es notwendig Kenntnis von der Auswirkung der Störgröße auf die Sensorsignale zu haben. Dieses Verfahren lässt sich anhand des bereits in den vorigen Kapiteln verwendeten Datensatzes testen. Als Mustererkennungsverfahren wird in diesem Fall ein künstliches neuronales Netz mit Backpropagati-

on verwendet. Es lässt sich im Prinzip aber auch jedes andere überwacht lernende Verfahren einsetzen.

Das verwendete neuronale Netz ist ein 2-Layer Netz mit 8 Eingangsneuronen, 4 Neuronen in der mittleren Schicht und 4 Ausgangsneuronen. Jedes Ausgangsneuron hat dabei als Zielwert 1, wenn die zugehörige Klasse anliegt, ansonsten 0. Für alle Neuronen wurde Logistisch Sigmoid als Aktivierungsfunktion verwendet (siehe Tabelle 4). Durch Standardisierung wurden zudem die Merkmalsvektoren auf einen vernünftigen Wertebereich skaliert. Als Lernmethode wurde Batch Backpropagation verwendet.

Zunächst wurde das neuronale Netz lediglich mit den Messungen bei 50% relativer Luftfeuchte trainiert. Der Validierungsdatensatz besteht aus allen Messungen, also auch bei 10% und 80% relativer Luftfeuchte. In Abbildung 79 ist der Verlauf des Vorhersagefehlers beim Training mit dargestellt. Der Vorhersagefehler auf die Validierungsdaten ist deutlich ausgeprägt. Auch wächst dieser nach wenigen Trainingszyklen wieder an, während die Trainingsdaten immer besser erlernt werden.

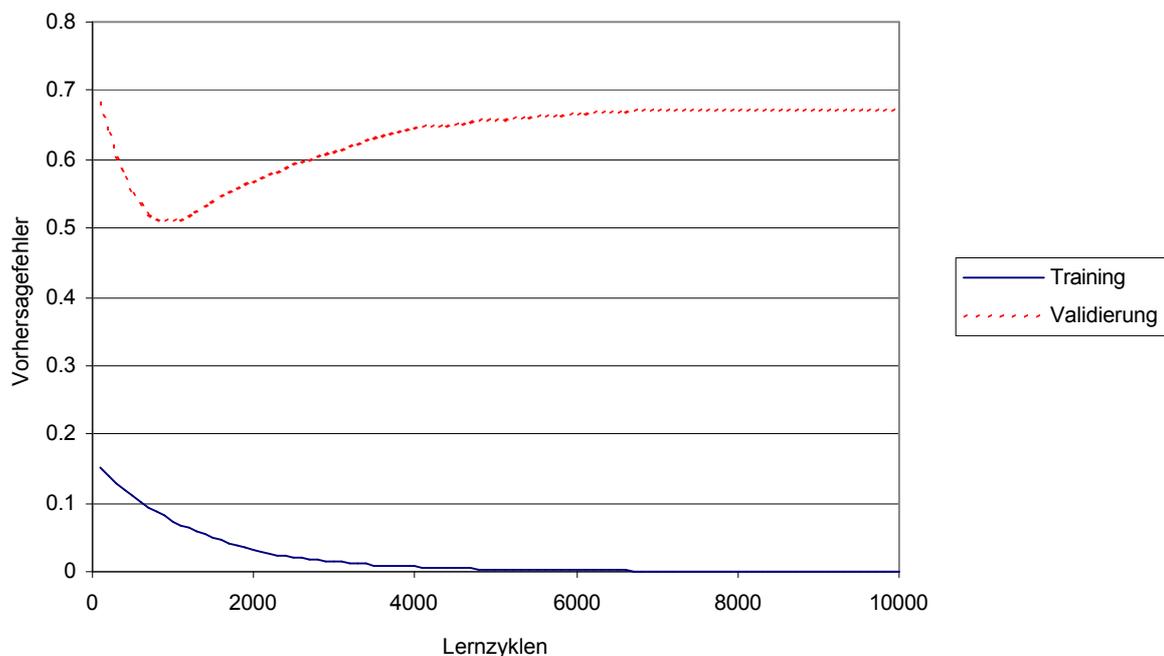


Abbildung 79: Verlauf des Vorhersagefehlers eines BPN beim Training mit Messungen bei konstanter, relativer Luftfeuchte von 50%. Die Validierungsdaten enthalten auch Messungen mit anderer Luftfeuchte. Da keine Feuchtevariation in den Trainingsdaten enthalten ist, kann das neuronale Netz keinerlei Feuchtekompensation durchführen.

Für die Berechnung der Konfusionsmatrix wurde das neuronale Netz erneut trainiert. Diesmal wurde jedoch bereits nach 1000 Zyklen abgebrochen, um ein Übertrainieren zu vermeiden.

Der große Vorhersagefehler aus dem Training spiegelt sich auch deutlich in der Konfusionsmatrix wieder (siehe Abbildung 80). Lediglich 43 von allen 70 Messungen, d.h. 61% sind korrekt vorhergesagt. Von den 12 Propanolmessungen wurde sogar nur eine korrekt klassifiziert.

	r.F.	Oktan	Propanol	Toluol	Summe
r.F.	22	0	0	12	34
Oktan	0	12	0	0	12
Propanol	7	0	1	4	12
Toluol	4	0	0	8	12
Summe	33	12	1	24	70

Abbildung 80: Konfusionsmatrix beim Training mit Daten ohne Feuchteinfluss. Lediglich 43 von 70 Messungen sind korrekt vorhergesagt.

In einem zweiten Durchlauf wurden aus den Trainingsdaten mit konstanter Luftfeuchte zusätzliche Messdaten mit unterschiedlichem, simuliertem Feuchtegehalt generiert. Dazu wurde zu den Merkmalsvektoren \mathbf{x} der einzelnen Messungen der Vektor $\mathbf{x}_{r.F.50}$ einer Feuchtemessung addiert, der über einen als Zufallszahl generierten Faktor $random_{[-0,5;0,5]}$ so skaliert wurde, dass die resultierende, simulierte Feuchte anschließend im Bereich 0 bis 100% liegt. Der Vektor der dazu verwendeten Feuchtemessung wurde bei 50% Luftfeuchte gemessen. Da die Trainingsdaten auch bei 50% relativer Luftfeuchte gemessen wurden, lagen die zufälligen Faktoren im Bereich $-0,5$ bis $+0,5$, um entsprechend auf rechnerische 0 bis 100% Luftfeuchte zu kommen. Zu jedem originalen Trainingsvektor wurden 5 weitere mit simulierter Feuchte hinzugefügt.

$$\mathbf{x}_{\text{sim}} = \mathbf{x} + random_{[-0,5;0,5]} \cdot \mathbf{x}_{r.F.50} \quad (83)$$

Aus dem in Abbildung 81 dargestellten Verlauf des Vorhersagefehlers beim Training des neuronalen Netzes ist gut zu erkennen, dass das Netz jetzt in der Lage ist, sowohl die Trainingsdaten, als auch die Validierungsdaten zu erlernen. Obwohl lediglich Messungen bei konstanter Luftfeuchte verwendet wurden (auch die Messung des Feuchtevektors für die Simulation wurde beim gleichen Feuchtegehalt durchgeführt), ist das neuronale Netz nun in der Lage, alle Messungen korrekt vorherzusagen (siehe Abbildung 82).

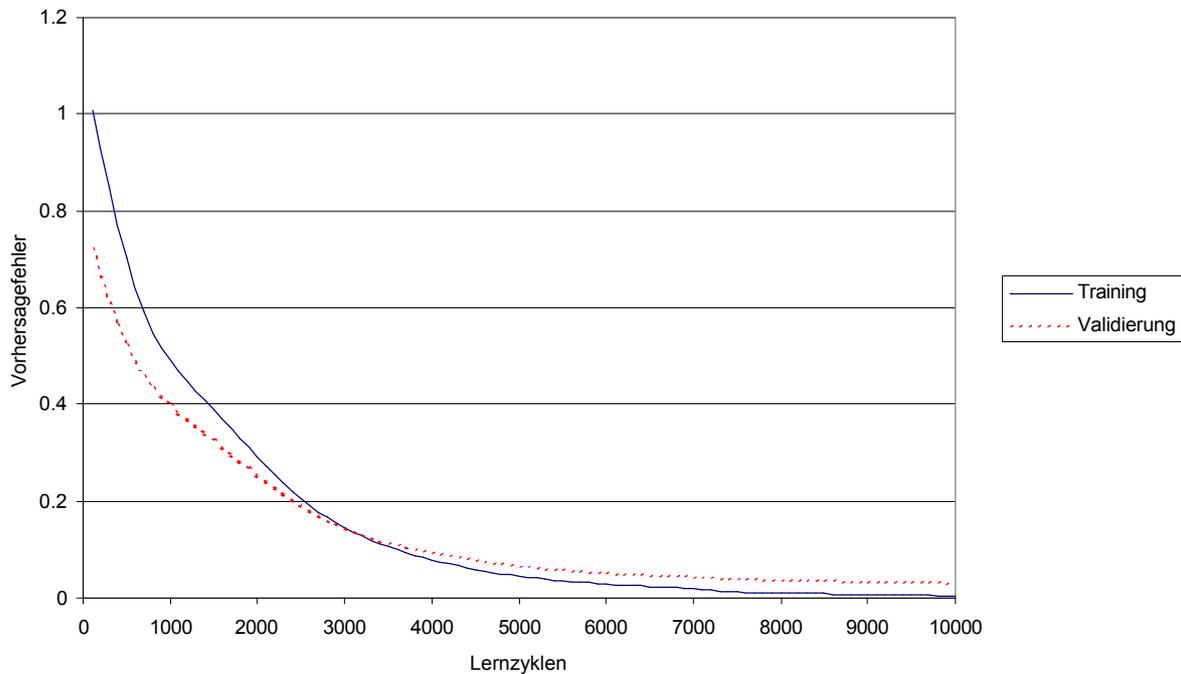


Abbildung 81: Verlauf des Vorhersagefehlers eines BPN beim Training mit Messungen bei konstanter, relativer Luftfeuchte von 50%, die durch einen simulierten Feuchteinfluss erweitert wurden. Auch die Validierungsdaten mit unterschiedlichem Feuchtegehalt werden nun korrekt vorhergesagt.

	r.F.	Oktan	Propanol	Toluol	Summe
r.F.	34	0	0	0	34
Oktan	0	12	0	0	12
Propanol	0	0	12	0	12
Toluol	0	0	0	12	12
Summe	34	12	12	12	70

Abbildung 82: Konfusionsmatrix beim Training mit Daten ,die durch simulierten Feuchteinfluss erweitert wurden. Das Training wurde nach 10000 Lernzyklen abgebrochen. Alle Validierungsdaten werden nun korrekt vorhergesagt.

4.3.5. Normierung zur Entfernung von Querempfindlichkeiten

Bei der Normierung eines Vektors wird dieser auf die Länge 1 gesetzt.

$$\mathbf{x}_n = \frac{\mathbf{x}}{\|\mathbf{x}\|} \quad (84)$$

Wirkt sich eine Störgröße in der Form auf den Messvektor aus, dass lediglich dessen Länge verändert wird:

$$\mathbf{x} = f(c_s) \cdot \mathbf{x}_0 \quad (85)$$

so kann durch Normierung der Einfluss der Störgröße auf die Daten entfernt werden. Da die Größe des Vektors \mathbf{x} in der Regel aber auch ein Maß für die Konzentration des Analyten ist,

führt diese Art der Normierung auch dazu, dass diese eventuell gewünschte Information aus den Daten entfernt wird.

Ein mögliches Anwendungsgebiet der Normierung ist die Klassifikation von Proben, bei denen Schwankungen der Konzentration durch die Probennahme auftreten. In Abbildung 83 wurden über eine Gasmischanlage verschiedene Konzentrationen von Analyten mittels eines QMB-Modul in einem MOSES II System gemessen.

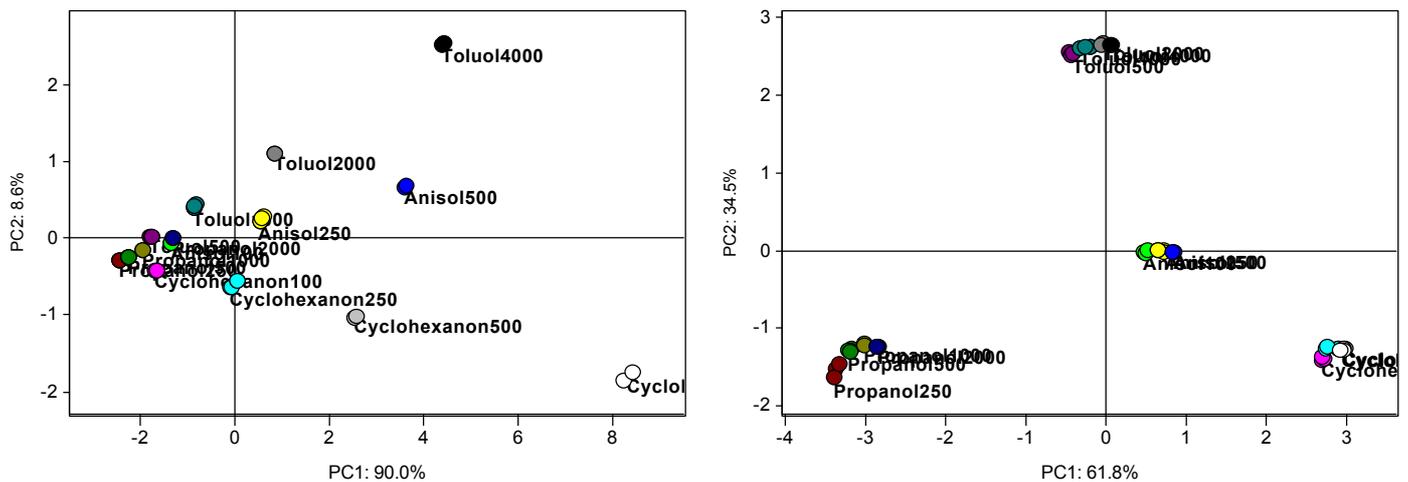


Abbildung 83: PCA Scoresplots von Messungen verschiedener Analyte mit unterschiedlichen Konzentrationen. Die einzelnen Cluster sind jeweils mit dem entsprechenden Analyten und der Konzentration in ppm beschriftet. Im rechten Scoresplot wurden die Merkmalsvektoren normalisiert. Da die QMB Sensoren ein sehr lineares Ansprechverhalten aufweisen, konnte die Konzentrationsinformation praktisch vollständig eliminiert werden.

Ein praktisches Beispiel ist in Abbildung 84 dargestellt. Bei den Messungen handelt es sich um verschiedene Textilproben. Gemessen wurde mit einem MOSES II mit QMB- und Metalloxid-sensormodul an einem HP Headspace-sampler. Die QMB-Sensoren wurden über Sig-Base und die Metalloxidsensoren über Sig-Base3 ausgewertet.

In Folge von Abweichungen bei der Probennahme ergibt sich ein starker Einfluss unterschiedlicher Gesamtkonzentrationen der gemessenen Proben. Da die Proben sehr ähnlich sind, wirken sich bereits kleinen Konzentrationsabweichungen deutlich aus. Bei diesem Datensatz lag die Standardabweichung der Länge der Merkmalsvektoren bei den Messungen einer Probe im Schnitt bei weniger als 5% und Maximal bei 10%. Durch Anwendung der Normierung im rechten Scoresplot lässt sich dieser Einfluss deutlich reduzieren.

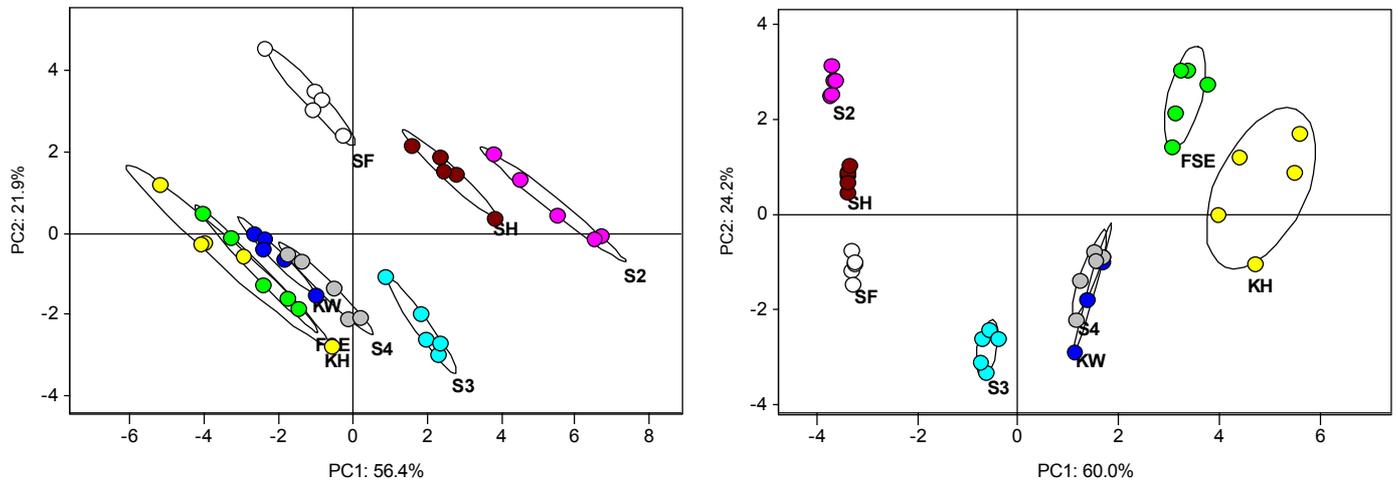


Abbildung 84: PCA Scoresplots der Messungen verschiedener Textilproben. Im rechten Scoresplot wurden die Merkmalsvektoren normalisiert.

Neben Konzentrationsänderungen können aber auch andere Störgrößen ähnliche Auswirkungen auf den Merkmalsvektor haben. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit der QMB-Sensoren. In erster Näherung ist die Empfindlichkeit der QMB-Sensoren proportional zum Verteilungskoeffizienten für die jeweilige Kombination aus Beschichtung, Analyt und Temperatur. Für die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten K gilt, dass $\ln K$ in guter Näherung proportional zu $-1/T$ ist [Hie96/].

In Abbildung 85 sind die Sensorsignale der QMB-Sensoren eines VOCmeter bei verschiedenen Kammertemperaturen zwischen 25°C und 60°C aufgetragen. Die Größe der Sensorsignale verändert sich über diesen Temperaturbereich um den Faktor 7. Das grundlegende Temperaturverhalten aller 8 QMB-Sensoren ist dabei sehr ähnlich, wobei eine Temperaturerhöhung um 10° Kelvin die Empfindlichkeit nahezu halbiert.

In Abbildung 86 sind die gleichen Daten dargestellt. Diesmal wurden die Merkmalsvektoren jedoch normiert, wodurch die Temperaturabhängigkeit zum größten Teil eliminiert ist. Die durchschnittliche Standardabweichung der normierten Sensorsignale beträgt nun nur noch 6,6%.

Ein Nachteil dieser Art von Temperaturkompensation ist natürlich, dass auch der größte Teil der Konzentrationsinformation entfernt wird. Deshalb ist diese Temperaturkompensation bei Klassifikationsaufgaben besonders geeignet. Sollen auch Konzentrationsinformationen ermittelt werden, ist es notwendig die Temperatur der Sensoren zu messen und bei der Vorhersage zu berücksichtigen.

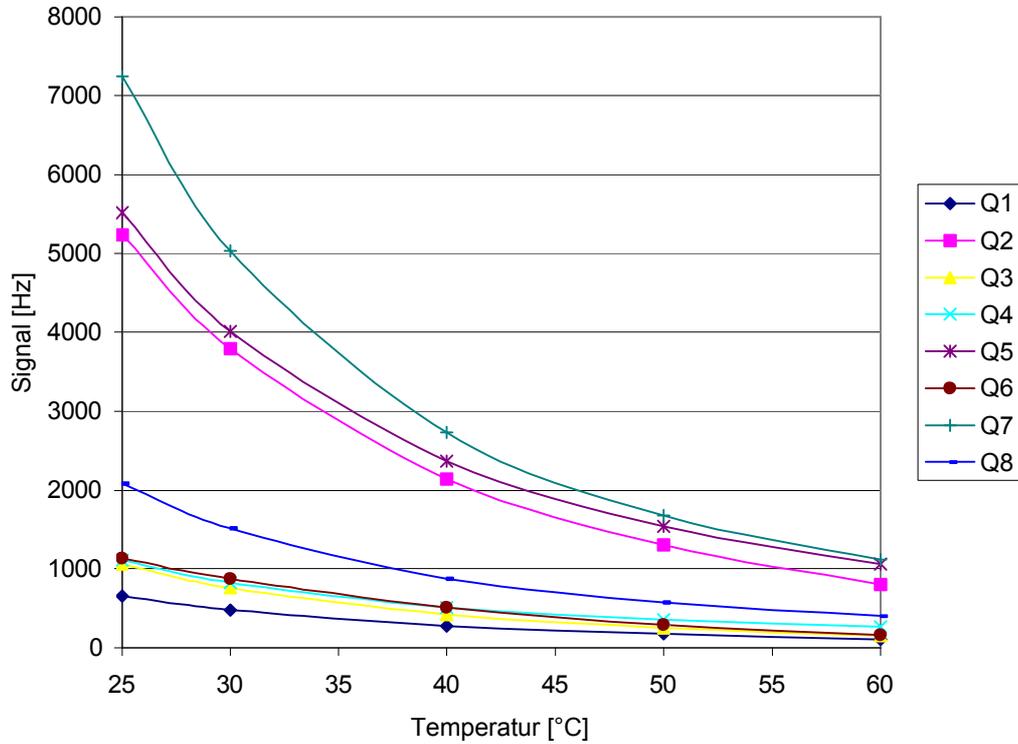


Abbildung 85: Temperaturverhalten der QMB Sensoren eines VOCmeter. Gemessen wurde 1000 ppm Cyclohexanon bei verschiedenen Temperaturen der Messkammer.

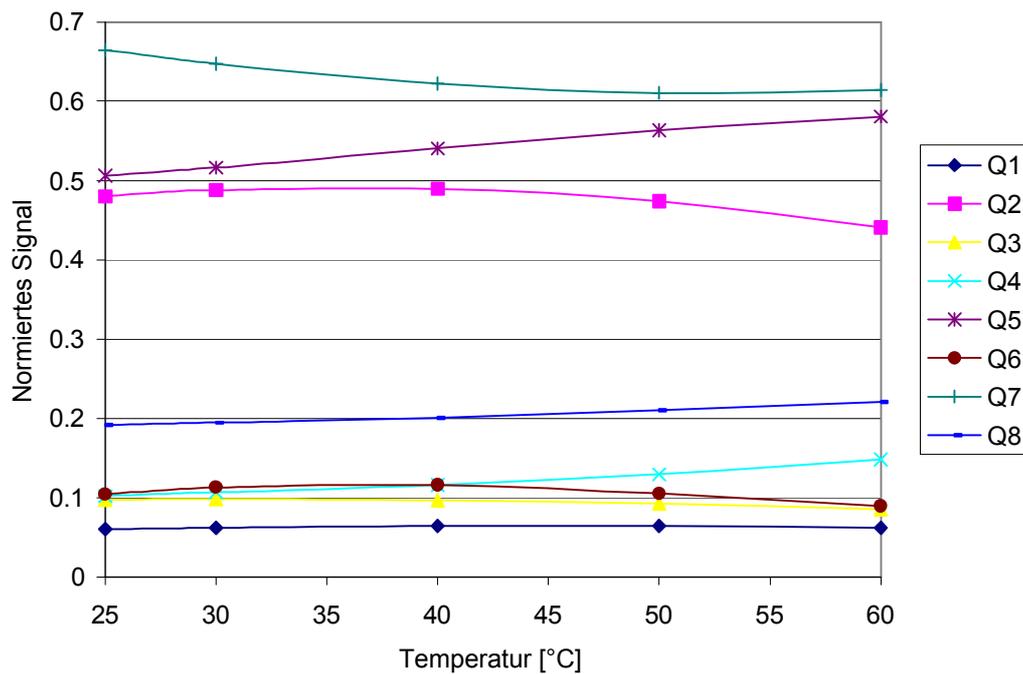


Abbildung 86: Normierte Signale der QMB Sensoren bei verschiedenen Kammertemperaturen (Vergleiche Abbildung 85).

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1. Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Entwicklung neuer Sensorsysteme und der Verbesserung der damit verbundenen Auswerteverfahren.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Sensorsysteme sind bereits kommerziell verfügbar und werden in verschiedensten Anwendungen eingesetzt. Sie sind Grundlage für eine ganze Reihe weiterer Arbeiten und wissenschaftlicher Publikationen. Durch den breiten Einsatz der entwickelten Systeme war es möglich umfangreiche Datensätze auszuwerten und Anhaltspunkte für praxisrelevante Verbesserungen zu erhalten. Die Arbeit beschäftigt sich deshalb im Ergebnisstil im wesentlichen mit Verfahren, die die Einsetzbarkeit und Zuverlässigkeit derartiger Systeme verbessern.

Die Grundlage für alle diese Verbesserungen sind vereinfachte Funktionsmodelle der chemischen Sensoren und der daraus aufgebauten Systeme, die im Rahmen dieser Arbeit aufgestellt wurden. Von diesen einfachen Modellen wurden dann verschiedene Verfahren zur Driftkompensation und zur Querempfindlichkeitsreduktion abgeleitet und anhand von realen Messdaten überprüft.

Als Rekalibrationsverfahren entstanden daraus ein sehr einfach anzuwendendes Verfahren, welches spezielle Eigenschaften der QMB-Sensoren ausnutzt und ohne zusätzliche Kalibrationsmessungen auskommt, und ein naheliegendes Verfahren, welches lediglich einen Kalibrationsfaktor pro Sensor verwendet. Ein wesentlich komplexeres Verfahren, welches auch in der Lage ist Veränderungen der Selektivitätsmuster der Sensoren zu berücksichtigen, wurde ebenfalls vorgestellt. Allerdings sind die Einschränkungen dieses Verfahrens im Vergleich zum notwendigen Aufwand zu groß, um es im praktischen Einsatz zu empfehlen. Darüber hinaus wurde eine einfache Verfahren, welches lediglich einen Kalibrationsfaktor pro Sensor verwendet, implementiert und anhand verschiedener Datensätze mit gutem Erfolg getestet. Durch die einfache Handhabung findet dieses Verfahren breite Anwendung in der Praxis.

Zur Elimination von Querempfindlichkeiten wurden in dieser Arbeit insgesamt fünf verschiedene Verfahren angewendet und miteinander verglichen. Vier dieser Verfahren wurden dabei von den einfachen Funktionsmodellen abgeleitet und zeigen zum Teil drastische Vereinfachungen bei der Anwendung. Insbesondere die Methode der Projektion auf den Residualraum erlaubt es mit geringstem experimentellem Aufwand erhebliche Verbesserungen zu erreichen. Darüber hinaus wurde gezeigt, wie durch Anwendung einer einfachen Normierung die Temperaturempfindlichkeit von QMB-Sensoren drastisch reduziert werden kann. Dies ermöglicht es deutlich kosten-

günstigere Messsysteme aufzubauen, da eine aufwendige Thermostatisierung in bestimmten Anwendungen entfallen kann.

Obwohl die aufgestellten Funktionsmodelle sehr einfach gehalten sind, ermöglichen sie es Einflüsse, die zu Vorhersagefehlern führen könnten, explizit zu berücksichtigen. Durch Berechnung simulierter Daten kann auf Basis dieser Modelle Vorabwissen über bestimmte Umgebungseinflüsse oder die zu untersuchenden Proben in die Referenzdaten aufgenommen werden. Anhand eines Beispiels konnte erfolgreich demonstriert werden, dass sich auf diese Weise die Vorhersagequalität eines Auswerteverfahrens wesentlich verbessern lässt. Zudem werden durch Simulation entsprechender Testdaten Analysen möglich, wie sich Fehlerursachen auf ein Messverfahren auswirken, sodass Gegenmaßnahmen möglich sind. Ein Überblick über verschiedene Fehlerquellen wird deshalb im Ergebnisteil ebenfalls gegeben.

Die effiziente Entwicklung und Überprüfung dieser Verfahren wäre ohne eine flexible, erweiterungsfähige Auswertesoftware nicht möglich gewesen. Im Rahmen dieser Arbeit und der Entwicklung der kommerziellen Sensorsysteme entstand deshalb eine komplexe Auswertesoftware, die auch die Ansteuerung der Sensor- und Probennahmesysteme und die Datenaufnahme integriert. Die Grundlagen dieser Software, die mit ihr eingeführten Erweiterungen der Auswerteverfahren und der grafischen Darstellungen von Messungen sind im experimentellen Teil beschrieben.

Während der Arbeit an dieser Dissertation sind drei kommerzielle Sensorsysteme, MOSES II, VOCmeter und VOCcheck entstanden. Eine Beschreibung dieser Systeme findet sich ebenfalls im experimentellen Teil. Das zuerst entstandene MOSES II System wurde mit der Firma Lenartz Electronic GmbH entwickelt. Hierbei wurde insbesondere auf große Flexibilität durch einen modularen Aufbau Wert gelegt. Es hat sich als ein wichtiges Werkzeug für die Forschung und Entwicklung chemischer Sensorsysteme etabliert. Die anschließend entwickelten VOCmeter sind kleine kostengünstigere Sensorsysteme für den industriellen Einsatz. Die Entwicklung fand bei der Firma AppliedSensor (ehemals MoTech) statt. Ebenfalls bei AppliedSensor entstand das VOCcheck, welches wesentliche Ideen aus dieser Arbeit zur Realisierung eines batteriebetriebenen Handgerätes aufgreift. Neben diesen Systemen entstanden eine Reihe weiterer Systeme für spezielle Aufgabenstellungen, die in dieser Arbeit jedoch nicht detailliert beschrieben werden können /Sau00, Mit96/.

5.2. Ausblick

Die in dieser Arbeit angewendete Vorgehensweise, aus einfachen Funktionsmodellen Verbesserungen für die Auswerteverfahren oder den Aufbau der Sensorsysteme zu entwickeln, lässt breiten Raum für weitere Entwicklungen.

So können die Modelle selbst erweitert werden und so die verwendeten oder andere Sensoren besser nachbilden. Damit sollte es möglich sein auch weitere Optimierungen der Auswerteverfahren abzuleiten. Zum anderen können weitere Verbesserungen auf Basis des bestehenden einfachen Modells in konkreten Anwendungen entwickelt werden. Insbesondere die fortschreitende Miniaturisierung der Sensorsysteme und deren Einsatz in Massenmärkten, bei denen aufwendige Kalibrierstrategien nicht durchführbar sind und leistungsfähige Computer für die notwendigen Berechnungen nicht zur Verfügung stehen, machen den Einsatz einfacher Modelle attraktiv.

Die vorgestellten Sensorsysteme mitsamt der zugehörigen Software sind effiziente Werkzeuge für die Anwendungsentwicklung und ermöglichen es, Resultate schnell in kommerzielle Lösungen umzusetzen. Dadurch erhält auch die wissenschaftliche Forschung wichtige Impulse. Um den Austausch experimenteller Daten weiter zu vereinfachen, ist darüber hinaus ein neues standardisiertes, herstellerunabhängiges Datenformat in Entwicklung und eine Webdatenbank als Austauschplattform geplant/Mit04/.

6. Anhang

6.1. Beschreibung des Beispieldatensatzes

In Kapitel 2.3 wurde einheitlich bei allen Darstellungen der gleiche Datensatz zur Illustration der Auswerteverfahren verwendet.

Dieser Datensatz besteht aus Messungen, die mit einem MOSES II über einen Zeitraum von 2 Jahren (Dez 1998 bis Nov 2000) gemessen wurden. Es wurden dabei ein QMB Modul mit 8 QMB Sensoren und ein Metalloxidmodul mit 8 Metalloxidsensoren eingesetzt. Als Parameter wurden jeweils die Standardwerte eingesetzt.

Als Proben wurden 500 ppm Anisol, 1000 ppm Toluol, 1000 ppm Propanol und 500 ppm Cyclohexanon in trockener, synthetischer Luft gemessen, die dem MOSES II System über eine Gas- mischanlage zugeführt wurden. Die Expositionszeit betrug 5 Minuten, die Zeit zwischen zwei Messungen 30 Minuten. Der Gasfluss war auf 25ml/min eingestellt.

Als Merkmal wurde die Signalhöhe nach 4 Minuten (SigAt bei 200 und Average 3) gewählt. Bei jedem Durchlauf des Messablaufs wurden pro Analyt 2 Messungen durchgeführt.

Der Datensatz enthält 8 Ausreißer, bei denen fälschlicherweise eine Luftfeuchte von 50% eingestellt wurde.

7. Literaturverzeichnis

- /App99/ *Bedienungsanleitung VOCmeter-Reihe Version 1.0*, AppliedSensor, Reutlingen, **1999**
- /App00a/ *Prospektmaterial zu VOCcheck*, AppliedSensor, Linköping, **2000**
- /App00b/ *Bedienungsanleitung ARGUS-Software Version 1.15*, AppliedSensor, Reutlingen, **2000**
- /Ama93/ T. Amamoto, T. Yamaguch, Y. Matsuura, Y. Kajiyama, Development of pulse-drive semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 13-14, **1993**, 587
- /Arr93/ M. Arras, P. Protzel, *Forwiss Artificial Neural Network Simulation Toolbox Version 1.0*, FORWISS, Erlangen, **1993**
- /Bac99/ Th. Bachinger, P. Mårtensson, C.F. Mandenius, Estimation of biomass and specific growth rate in recombinant Escheria coli batch fermentation using a chemical multi-sensor array, *J. of Biotechnol.*, 60, **1998**, 55-66
- /Bis95/ C.M. Bishop, *Neural Networks for Pattern Recognition*, Clarendon Press, Oxford, **1995**
- /Bis95b/ C.M. Bishop, *Neural Networks for Pattern Recognition*, Clarendon Press, Oxford, **1995**, 324
- /Bod94/ K. Bodenhöfer. *Massensensitive Transducer und neue Sensorbeschichtungen auf Basis von metallhaltigen Polysiloxanen*, Diplomarbeit, Universität Tübingen, **1994**.
- /Bod96/ K. Bodenhöfer, A. Hierlemann, G. Noetzel, U.Weimar, W. Göpel, *Performance of Mass-Sensitive Devices for Gas Sensing: Thickness Shear Mode and Surface Acoustic Wave Transducers*, *Anal. Chem.* 68, **1996**, 2210-2218
- /Bod97/ K. Bodenhöfer. *Chirale Erkennung mit Schwingquarzsensoren*, Dissertation, Universität Tübingen, **1997**
- /Bor02/ *Developer's Guide Borland Delphi 7 for Windows*, Borland Software Corporation, Scott's Valley, **2002** und <http://www.borland.com/delphi>
- /Bra92/ N. Bratchell, *Cluster Analysis*, in R.G. Brereton (Ed.), *Multivariate pattern recognition in chemometrics*, Elsevier, Amsterdam, **1992**
- /Bro04/ *Datasheet EL-FLOW Thermal Mass Flow Meters and Controllers For Gases*, Bronkhorst HI-TEC, AK Ruurlo, **2004** und <http://www.bronkhorst.com>
- /Cim02/ C. Cimander, *Multivariate monitoring, modelling and control for stabilization of bioprocesses*, Dissertation, Linköpings Universitet, **2002**

- /Cit99/ *Datenblatt 7E & 7E/f CiTiceLs*, Doc- Ref 7E_7EF.p65 Issue 3.5, City Technology Ltd, Portsmouth, **1999**
- /Cit04/ City Technology Ltd, Portsmouth, <http://www.citytech.com>
- /Cun90/ Y. Le Cun, J.S. Denker, S.A. Solla, *Optimal brain damage*, in D.S. Touretzky (Ed.) *Advances in Neural Information Processing Systems*, Morgan Kaufmann, San Mateo, 2, **1990**, 598-605
- /Dan93/ *Operation Manual, Dani HSS 86.50 Head Space Sampler* OM HSS 86.50/93-II rev.94-i/E, Dani Instruments S.p.A., Cologno Monzese, **1993**
- /Dan01/ K. Danzer, H.Hobert, C. Fischbacher, K.-U. Jagemann, *Chemometrik Grundlagen und Anwendungen*, Springer, Berlin, **2001**
- /Dav95/ F. Davide, S. Di Natale, A. D'Amico, A. Hierlemann, J. Mitrovics, M. Schweizer-Berberich, U. Weimar, W. Göpel. *A Composed Neural Network System for the Recognition of Gas Mixtures*, *Sensors and Actuators B*, 24-25, **1995**, 808
- /Dem98/ H. Demuth, M. Beale, *Neural Network Toolbox For Use with MATLAB User's Guide Version 3.0*, The MathWorks Inc, Natick, **1998**
- /Die03/ F. Dieterle, *Multianalyte Quantification by Means of Integration of Artificial Neural Networks, Genetic Algorithms and Chemometrics for Time-Resolved Data*, Dissertation, Universität Tübingen, **2003**
- /Fah90/ S. E. Fahlmann, C. Lebiere, *The cascade-correlation learning architecture*, in D.S. Touretzky (Ed.) *Advances in Neural Information Processing Systems*, Morgan Kaufmann, San Mateo, 2, **1990**, 524-532
- /Fig03/ *Datasheet Technical information for TGS 2610*, Figaro, Osaka, **2003**
- /Fra01/ M. Frank, *Multi-Sensor Systems for VOC: Recalibration and Coating Procedures*, Dissertation, Universität Tübingen, **2001**
- /Gar94a/ J.W. Gardner, P.N. Bartlett. *A Brief History of Electronic Noses*, *Sensors and Actuators B*, 18-19, **1994**, 211-220
- /Gar94b/ J.W. Gardner, *Microsensors Principles and Applications*, Wiley, Chichester, **1994**
- /Gar99/ J.W. Gardner, P.N. Bartlett, *Electronic Noses Principles and Applications*, Oxford University Press, **1999**

- /Goe91/ W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel (eds.), *Sensors: A Comprehensive Survey, Vol 1: Fundamentals and General Aspects*, T. Grandke, W. H. Ko (eds.), Weinheim; New York; Basel; Cambridge: VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1991**.
- /Goe91b/ W. Göpel, K.-D. Schierbaum, *Chemical Sensors : Definitions and Typical Examples*, In W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel (Ed.), *Sensors: Volume 2: Chemical and Biochemical Sensors Part I*, VCH Verlag Chemie, Weinheim, **1991**
- /Goe98/ W. Göpel, *Chemical Imaging I: Concepts and Visions for Electronic and Bioelectronic Noses*, *Sensors and Actuators B*, 52, **1998**, 125-142
- /Ham81/ C.H. Hamann, W. Vielstich. *Elektrochemie II*. Seite 50 ff. VCH Verlag Chemie, Weinheim, **1981**
- /Hei97/ A. Heilig, N. Bârsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J.W. Gardner and W. Göpel, *Gas Identification by Modulating Temperatures of SnO₂ Based Thick Film Sensors*, *Sensors and Actuators B*, 43, **1997**, 45-51.
- /Hei99/ A. Heilig, *Selektivitätssteigerung von SnO₂- Gassensoren*, Dissertation, Universität Tübingen, **1999**
- /Hen94/ R. Henrion, G. Henrion, *Multivariate Datenanalyse*, Springer, Berlin, **1995**
- /Her98/ T. Hermle, U. Weimar, J. Mitrovics, W. Rosenstiel, W. Göpel, *Feature Extraction for a Hybrid Gas Sensing System*, Conf.Proc.5th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose 98, Baltimore, **1998**
- /Hie95/ A. Hierlemann, U. Weimar, G. Kraus, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, *Polymer-Based Sensor Arrays and Multicomponent Analysis for the Detection of Hazardous Organic Vapours in the Environment*, *Sensors and Actuators B*, 26-27, **1995**, 126-134
- /Hie96/ A. Hierlemann, *Massensensitive Detektion flüchtiger organischer Substanzen mit modifizierten Polysiloxanen*, Dissertation, Universität Tübingen, **1996**
- /Hor90/ G. Horner, C. Hierold. *Gas Analysis by Partial Model Building*, *Sensors and Actuators B*, 2, **1990**, 173-184
- /Kap97/ J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, W. Göpel, *Influence of Water Vapour on Nanocrystalline SnO₂ to Monitor CO and CH₄*, Conf.Proc.Eurosensors XI, Warschau, **1997**, 1177-1180
- /Knf04/ *Datenblatt D 004.01 zu Micro-Membranpumpen NMP05*, KNF Neuberger GmbH, Freiburg, **2004**

- /Kol97/ B. Kolb, L. S. Ettre, *Static Headspace-Gas-Chromatography: Theory and Practice*, Wiley, New York, **1997**
- /Kra93/ G. Kraus, *Reflektometrisch-interferometrische Bestimmung organischer Verbindungen*, Dissertation, Universität Tübingen, **1993**.
- /Kra98/ R. Kramer, *Chemometric Techniques for Quantitative Analysis*, Marcel Dekker, Inc, New York, **1998**
- /Kun99/ T. A. Kunt, L. Ratton, T.J. McAvoy, R.E. Cavicchi, S. Semancik, *A Systematic Approach for Tuning Microhotplate Chemical Gas Sensors*, in W.J. Hurst (Ed.) *Electronic Noses & Sensor Array based systems*, Technomic Publishing Company, Lancaster, **1999**, 103
- /Len97/ *MOSES II: S-Lang language*, Document Number 990-0049, Lennartz electronic GmbH, Tübingen, **1997**
- /Ler96/ J. Lerchner, J. Seidel, G. Wolf, E. Weber, *Calorimetric detection of organic vapours using inclusion reactions with organic coating materials*, *Sensors and Actuators*, B 32, **1996**, 71-75.
- /Ler97/ J. Lerchner, M. Schröpfer, D. Caspary, J. Seidel, G. Wolf; Proc. 3. Dresdner Sensorsymposium, Dresden, Dezember **1997**
- /Ler98/ J. Lerchner, G. Wolf; *Abschlußbericht zu Thermochemischer Sensor für die Detektion organischer Dämpfe*, (Az 06031), TU Bergakademie Freiberg, **1998**
- /Ler00/ J. Lerchner, D. Caspary, G. Wolf, *Calorimetric detection of volatile organic compounds*. *Sensors and Actuators*, B 70, **2000**, 57-66.
- /Mar89/ H. Martens, T. Næs, *Multivariate Calibration*, John Wiley & Sons, Chichester, **1989**
- /Mar90/ R. Marbach, H.M. Heise, *Calibration Modeling by Partial Least-Squares and Principal Component Regression and its Optimization Using an Improved Leverage Correction for Prediction Testing*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 9, **1990**, 45 - 63.
- /Mas95/ T. Masters, *Advanced Algorithms for Neural Networks*, Wiley, New York, **1995**
- /McN97/ A.D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology „Gold Book“ 2nd Edition*, **1997** und
<http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html>
- /Mit94/ J. Mitrovics, *Entwicklung eines portablen, modularen Sensorsystems zur quantitativen Gasanalyse*, Diplomarbeit, Universität Tübingen, **1994**

- /Mit95/ J. Mitrovics, U. Weimar and W. Göpel, *Linearisation in Multicomponent Analysis with a Hybrid Sensor-Array Consisting of 19 Sensor Elements*, Conf.Proc. Eurosensors IX, Stockholm, 1, **1995**, 707-710
- /Mit96/ J. Mitrovics, A. Hierlemann, F. Davide, A. Lloyd Spetz, T. Ringvall, G. Hamrefors, D. Sauter, P. Martensson, C. DiNatale, U. Weimar, A. D'Amico, I. Lundström, L. Ludwig, J. Göppert, W. Rosenstiel, W. Göpel, *Dynamic Analysis of Process Gases in a PFBC Plant with a Hybrid Sensor Array*, Conf. Proc. 6th International Meeting on Chemical Sensors, NIST, Gaithersburg, **1996**
- /Mit98/ J. Mitrovics, H. Ulmer, U. Weimar, W. Göpel, *Modular Sensor Systems for Gas Sensing and Odour Monitoring: the MOSES Concept*, Acc. Chem. Res. 31, **1998**, 307-315
- /Mit04/ J.Mitrovics, *NOSE II data format Version 0.2*, Workgroup I: Standard data format for electronic nose data, Standards Commission, NOSE II - 2nd Network on artificial Olfactory Sensing, <http://www.nose-network.org>
- /Mod02/ *Software zur UML Modellierung ModelMaker 6.2*, ModelMaker Tools, Osterbeek, **2002**, <http://www.modelmakertools.com>
- /Nie91/ M. S. Nieuwenhuizen, A. Venema, *Mass-Sensitive Devices*, in W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (Ed.), *Sensors: Volume 2: Chemical and Biochemical Sensors Part I*, VCH Verlag Chemie, Weinheim, **1991**, 647 - 680
- /Noe94/ M. A. Noel, P. A. Topart, *High-Frequency Impedance Analysis of Quartz Crystal Microbalances: General Considerations*, Anal. Chem. 66, **1994**, 484
- /Nos04/ *Review Electronic Noses*, NOSE II - 2nd Network on artificial Olfactory Sensing, <http://www.nose-network.org/review/>
- /Ott99/ M. Otto, *Chemometrics*, Wiley-VCH, **1999**, 197-199
- /Pes79/ H. Peschl, *Der Quarz: Aufbau, Wirkungsweise und Eigenschaften*, Funkschau 7, **1979**, 75
- /Rie04/ *Datenblätter Membranpumpen Serie 2002, 3003, 3013, 5002, 5010 und Drehschieber- Saug und Druckpumpen* Rietschle Thomas Puchheim GmbH, Puchheim, **2004**
- /Rip96/ B.D. Ripley, *Pattern Recognition and Neural Networks*, Cambridge University Press, **1996**
- /Sau59/ G. Sauerbrey, *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und Mikrowägung*, Z. Phys, 155, **1959**, 206

- /Sau00/ D. Sauter, U. Weimar, G. Noetzel, J. Mitrovics, W. Göpel, *Development of Modular Ozone Sensor System for Application in Practical Use*, Sensors and Actuators B, 69, **2000**, 1-9.
- /Sch87/ K.-D. Schierbaum, *Elektrische und spektroskopische Untersuchungen an Dünnschicht-SnO₂-Gassensoren*, Dissertation, Universität Tübingen, **1987**
- /Sch95/ M. Schweizer-Berberich, A. Harsch, W. Göpel, *Wie menschlich sind elektronische Nasen?*, Techn. Messen, 62, **1995**, 237
- /Sch98/ M. Schweizer-Berberich, *Gas Sensors Based on Stannic Oxide*, Dissertation, Universität Tübingen, **1998**
- /Sen03/ *Sensoric Sensor-Manual Revision 5/03*, ATMI GmbH Sensoric Division, Bonn, **2003**, <http://www.sensoric.de>
- /Sen04/ SENSOBI Sensoren GmbH, Halle, <http://www.sensobi.de>
- /Sha04/ A. Shajii, S.P. Nagarkatti, P. Meneghini, N. Kottenstette, *Model-based solution for multi-gas mass flow control with pressure insensitivity*, SolidState Technology, 47/7, **2004**
- /Sko96/ D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, Berlin, **1996**
- /Str01/ S. Strathmann, *Sample Conditioning for Multi-Sensor Systems*, Dissertation, Universität Tübingen, **2001**
- /Ulm99/ H. Ulmer, *Hybride modulare Sensorsysteme für die Gasanalytik und Olfaktometrie*, Dissertation, Universität Tübingen, **1999**
- /Uml04/ UML Resource Page, Object Management Group, <http://www.uml.org>
- /Vai91/ S. Vaihinger, W. Göpel, *Multicomponent Analysis in Chemical Sensing*, in W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (Ed.), *Sensors: Volume 2: Chemical and Biochemical Sensors Part I*, VCH Verlag Chemie, Weinheim, **1991**, 191 - 237
- /Vai92/ S. Vaihinger, *Mehrkomponentenanalyse durch zeitabhängige Signale chemischer Gassensoren*, Dissertation, Universität Tübingen, **1992**
- /Ves01/ Jörgen Vessmann, Raluca I. Stefan, Jacobus F. Van Staden, Klaus Danzer, Wolfgang Lindner, Duncan Thorburn Burns, Ales Fajgelj, Helmut Müller, *Selectivity in Analytical Chemistry*, Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 8, **2001**, 1381–1386
- /Wei93/ U. Weimar. *Oxidgassensoren und Multikomponentenanalyse*. Dissertation, Universität Tübingen, **1993**

- /Wei01/ U. Weimar, *Gas Sensing with Tin Oxide: Elementary Steps and Signal Transduction*, Habilitationsschrift, Universität Tübingen, **2001**
- /Zel04/ A.Zell, et al., *SNNS Stuttgarter Neural Network Simulator User Manual, Version 4.2*, Universität Stuttgart, <http://www-ra.informatik.uni-tuebingen.de/SNNS/>

Abkürzungsverzeichnis

AD	Analog-Digital
AT	Festgelegte Orientierung für den Quarschnitt relativ zu den Kristallachsen /Pes79/
BPN	Back Propagation Network
CPLD	Complex Programmable Logic Device
CV	Cross Validation Kreuzvalidierung
DA	Digital-Analog
DF	Diskriminanzmerkmal (Discriminant function)
DSP	Digitaler Signal Prozessor
EEPROM	Electrically Erasable Programmable Read Only Memory
EMV	Elektromagnetische Verträglichkeit (Electromagnetic vulnerability)
engl.	Englisch
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie mit anschließender Massenspektrometrie
KNN	Methode der K-Nächsten Nachbarn (K-Nearest Neighbours)
LDA	Lineare Diskriminanzanalyse
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MKA	Multikomponentenanalyse
MO _x	Metalloxid
MSE	Mittleres Fehlerquadrat Mean Square Error
NIPALS	Nonlinear Iterative Partial Least Squares Algorithmus zur näherungsweisen Berechnung der Eigenwerte
NPLS	Nonlinear Partial Least Squares
PC	Hauptkomponente (principal component) bzw. Personal Computer
PCA	Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis)
PCR	Hauptkomponentenregression (Principal Component Regression)
PLS	Partial Least Squares
PMB	Partial Model Building
QMB	Quartz crystal MicroBalance
r.h.	relative Feuchte (relative humidity)
RMSD	Wurzel der mittleren Abweichungsquadrate bezogen auf die erste Messung (Root Mean Square Deviation)
RMSE	Wurzel des mittleren Fehlerquadrats (Root Mean Square Error)
UML	Unified Modeling Language

Liste der Publikationen

1. C. Di Natale, F.A.M. Davide, A. D'Amico, A. Hierlemann, J. Mitrovics, M. Schweizer, U. Weimar, W. Göpel, Hybrid Neural Network for Classification of Binary Mixtures, Conf. Proc. 5th Int. Meeting on Chemical Sensor, Rome, 1994, 1101-1104
2. F.A.M. Davide, C. Di Natale, A. D'Amico, A. Hierlemann, J. Mitrovics, M. Schweizer, U. Weimar, W. Göpel, S. Marco, A. Pardo, *Dynamic Calibration of QMB Polymer-Coated Sensors by Wiener Kernel Estimation*, Conf. Proc. Eurosensors VIII, Toulouse, **1994**, und Sensors and Actuators B, 26-27, **1995**, 275-285
3. M. Schweizer-Berberich, J. Göppert, A. Hierlemann, J. Mitrovics, U. Weimar, W. Rosenstiel, W. Göpel, *Application of Neural-Network Systems to the Dynamic Response of Polymer-Based Sensor Arrays*, Conf. Proc. Eurosensors VIII, Toulouse, **1994**, und Sensors and Actuators B, 26-27, **1995**, 232-236
4. F. A.M. Davide, C. Di Natale, A. D'Amico, A. Hierlemann, J. Mitrovics, M. Schweizer, U. Weimar, W. Göpel, *Structure Identification of Non-linear Models for QMB Polymer-coated Sensors*, Conf. Proc. Eurosensors VIII, Toulouse, **1994**, Sensors and Actuators B, 25, **1995**, 830-842
5. C. Di Natale, F.A.M. Davide, A. D'Amico, A. Hierlemann, J. Mitrovics, M. Schweizer, U. Weimar, W. Göpel, *A Composed Neural Network for the Recognition of Gas Mixtures*, Sensors and Actuators B, 25, **1995**, 808-812
6. J. Mitrovics, U. Weimar, W. Göpel, *Linearisation in Multicomponent Analysis with a Hybrid Sensor-Array Consisting of 19 Sensor Elements*, Conf.Proc. Eurosensors IX, Stockholm, 1, **1995**, 707-710
7. T. Kerner, J. Göppert, A. Hierlemann, J. Mitrovics, M. Schweizer-Berberich, U. Weimar, W. Göpel, *Evaluation of Dynamic Sensor Signals by Artificial Neural Networks*, Conf.Proc. Eurosensors IX, Stockholm, 1, **1995**, 679-682
8. J. Mitrovics, U. Weimar, W. Göpel, *Multikomponentenanalyse und Mustererkennung mit einem hybriden Sensorarray*, Conf.Proc. 2nd Dresdner Sensor Symposium, Dresden, **1995**
9. S. Marco, A. Pardo, F. Davide, C. Di Natale, A. D'Amico, A. Hierlemann, J. Mitrovics, M. Schweizer, U. Weimar, W. Göpel, *Different Strategies for the Identification of Gas Sensing Systems*, Sensors and Actuators B, 34, **1996**, 213-223
10. U. Weimar, J. Mitrovics, and W. Göpel, *Hybride Sensor-Arrays für Gas- und Geruchsanalytik*, Conf.Proc. Analytica Conference, München, **1996**

11. J. Mitrovics, U. Weimar, W. Göpel, *Chemische Analytik und Geruchscharakterisierung mit maßgeschneiderten Polymerschichten*, Conf.Proc. Incom, Düsseldorf, **1996**
12. U. Weimar, J. Mitrovics, A. Hierlemann, H. Ulmer, W. Göpel, *Multicomponent Analysis and Pattern Recognition with Homogeneous and Heterogeneous Sensor Arrays (Electronic Noses)*, Conf. Proc. Gordon Research Conf. Chemical Sensors, New Hampshire, **1996**
13. J. Mitrovics, A. Hierlemann, F. Davide, A. Lloyd Spetz, T. Ringvall, G. Hamrefors, D. Sauter, P. Martensson, C. DiNatale, U. Weimar, A. D'Amico, I. Lundström, L. Ludwig, J. Göppert, W. Rosenstiel, W. Göpel, *Dynamic Analysis of Process Gases in a PFBC Plant with a Hybrid Sensor Array*, Conf. Proc. 6th International Meeting on Chemical Sensors, NIST, Gaithersburg, **1996**
14. U. Weimar, J. Mitrovics, W. Göpel, *Hybrid Sensor Arrays for Gas and Odour Analysis*, Conf. Proc. 6th International Meeting on Chemical Sensors, NIST, Gaithersburg, **1996**
15. U. Weimar, J. Mitrovics, W. Göpel, *Hybrid Sensor Arrays for Gas and Odour Analysis*, Conf. Proc. American Chemical Society Meeting, Orlando, **1996**
16. H. Ulmer, J. Mitrovics, G. Noetzel, U. Weimar, W. Göpel, *Odours and Flavours Identified with Hybrid Modular Sensor Systems*, Conf. Proc. Eurosensors X, **1996**, 55-58, Leuven und Sensors and Actuators B, 43, **1997**, 24-33
17. J. Mitrovics, U. Weimar, H. Ulmer, G. Noetzel, W. Göpel, *Hybrid Modular Sensor Systems: A New Generation of Electronic Noses*, Conf. Proc. Sensor 97, Vol. 1, Nürnberg, **1997**, 95-100 und Conf.Proc. ISIE, Guimaraes, IEEE Catalog, **1997**, 116-121 and Computer Standards & Interfaces, 20, **1999**, 430
18. J. Mitrovics, H. Ulmer, U. Weimar, W. Göpel, *Electronic Noses: State of the Art and Implications for the Coffee Industries*, Conf.Proc. 17th International Scientific Colloquium on Coffee ASIC, Nairobi, **1997**, 241-253
19. J. Mitrovics, H. Ulmer, G. Noetzel, U. Weimar, W. Göpel, *Transducers and Algorithms for Odor Recognition with Hybrid Modular Sensor Systems*, Conf.Proc. Eurosensors XI, Warschau, **1997**, 567-570
20. H. Ulmer, J. Mitrovics, U. Weimar, W. Göpel, *Design of a Hybrid Modular Sensor System for Gas and Odor Analysis*, Conf. Proc. Transducers, Chicago, IEEE Catalog, **1997**, 1355-1358
21. H. Ulmer, J. Mitrovics, U. Weimar, W. Göpel, *Detection of Off-Odors Using a Hybrid Modular Sensor System*, Conf.Proc.Transducers, Chicago, IEEE Catalog, **1997**, 555-558

22. H. Ulmer, K. Bodenhöfer, J. Mitrovics, U. Weimar, W. Göpel, *Achirale und chirale Erkennung über elektronische Nasen: Neue Anwendungen von MOSES*, Conf.Proc. 3. Dredner Sensor Symposium, Dresden, **1997**, V 18
23. H. Ulmer, J. Mitrovics, U. Weimar, W. Göpel, *Modular Sensor Systems for Gas Sensing and Odor Monitoring: Einsatz eines hybriden, modularen Sensorsystems in der Qualitätskontrolle*, Conf. Proc. ITG-Tagung Sensoren und Meßtechnik, Bad Nauheim, **1998**, 243-247
24. T. Hermle, U. Weimar, J. Mitrovics, W. Rosenstiel, W. Göpel, *Feature Extraction for a Hybrid Gas Sensing System*, Conf.Proc.5th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose, Baltimore, **1998**
25. H. Ulmer, J. Mitrovics, U. Weimar, W. Göpel, *Correlation of Human Sniff Tests and of Analytical Data with Results from a Hybrid Modular Sensor System*, Conf.Proc.Eurosenors XII, Southampton, **1998**, 1107-1110
26. J. Mitrovics, H. Ulmer, U. Weimar, W. Göpel, *Sensor Systems for gas and Odor Analysis: Improvements by combining several transducer principles*, Conf. Proc. Eurosenors XII, Southampton, **1998**, 602-605
27. J. Mitrovics, H. Ulmer, U. Weimar, W. Göpel, *Modular Sensor Systems for Gas Sensing and Odor Monitoring: The MOSES Concept*, ACS Symposium Series: "Chemical Sensors and Interfacial Design, 31, **1998**, 307-315
28. M. Reitzig, S. Mohr, B. Heinzow, J. Mitrovics, W. Göpel, M. Brentnall, W.S. Cain, *Untersuchungen zum Irritationspotential von VOC-Mixturen in vivo - ein vergleichender sensorischer Meßansatz zur Erfassung von Mischungseffekten*, VDI-Berichte 1373, **1998**, 125-147.
29. M.N. Abbas, G.A. Moustafa, J. Mitrovics, W. Göpel, *Multicomponent gas analysis of a mixture of chloroform, octane and toluene using a piezoelectric quartz crystal sensor array*, Anal Chim Acta 393, **1999**, 67-76
30. M. Schweizer-Berberich, M. Frank, T. Hermle, H. Ulmer, J. Mitrovics, U. Weimar, W. Göpel, *Quality Tests of Electronic Noses: The Influence of Sample Dilution and Sensor Drifts on the Pattern Recognition for Selected Case Studies*, Sensors and Actuators B, 65, **2000**, 88-90. and Proceedings, Conf.Proc. 7th International Meeting on Chemical Sensors, Peking, **1998**, 139-141
31. H. Ulmer, J. Mitrovics, U. Weimar, W. Göpel, *Sensor arrays with only one or several transducer principles? The advantage of hybrid modular systems*, Conf.Proc. 7th International Meeting on Chemical Sensors, Peking, **1998**, 719-721 und Sensors and Actuators B, 65, **2000**, 79-81

-
32. D. Sauter, U. Weimar, G. Noetzel, J. Mitrovics, W. Göpel, *Development of Modular Ozone Sensor System for Application in Practical Use*, Sensors and Actuators B, 69, **2000**, 1-9
 33. H. Ulmer, J. Mitrovics, M. Frank, U. Weimar, *Electronic noses in the food industry: Possibilities and Limitations*, Conf. Proc. Fraunhofer IPA Technologie Forum F59, Stuttgart, **2000**, 47-54
 34. J. Mitrovics, G. Noetzel, A. Krauß, *Gerät zur Analyse von Gasen und Gasgemischen*, Patentanmeldung, Deutsches Patent u. Markenamt, DE 101 12 485, **2001**
 35. J. Mitrovics, H. Ulmer, *Applications and limitations of electronic noses*, 15th Meeting of the European Chemoreception Research Organization ECRO, Erlangen, **2002**, E38
 36. J. Mitrovics *A Standard File Format for Electronic Noses*, Conf.Proc. 10th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose, **2003**, Riga, Lettland, 41-43

Liste der akademischen Lehrer

Meine akademischen Lehrer waren:

M. Baumann, V. Braitenberg, H. Clement, A. Fäßler, H. Fischer, H.-H. Gaukler,
G. Gönnerwein, W. Göpel, M. Grewing, W.-G. Hartmann, K.-H. Herrmann, R. Hübener,
C. Jönsson, E. Kasper, H. Lichte, O. Lutz, G. Mertens, R. Schief, E. Schmid,
G. Schubring, G. Staudt, J. Strähle, H. Stumpf, A. Wolf

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Drs. hc. Wolfgang Göpel für die Überlassung des Themas danken. Ohne seine Energie und seinen Enthusiasmus wäre diese Arbeit und vieles darüber hinaus nicht möglich gewesen. Die exzellenten Möglichkeiten, die er in seinem Institut geschaffen hat, und das breite Spektrum seines Schaffens, von der wissenschaftlichen Forschung bis zur anwendungsorientierten Entwicklung, haben den fruchtbaren Boden bereitet, auf dem viele Innovationen entstehen konnten.

Zu großem Dank bin ich PD Dr. Udo Weimar für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit und das kollegiale Verhältnis verpflichtet. Ihm gelang es, nach dem tragischen Tod von Prof. Göpel, dessen Aktivitäten im Bereich der chemischen Sensorik erfolgreich weiterzuführen und auszubauen. Über den gesamten Zeitraum hat er diese Arbeit begleitet und mir mit vielen praktischen und wissenschaftlichen Ratschlägen wichtige Impulse gegeben.

Prof. Dr. Günter Gauglitz danke ich für die freundliche Übernahme des Korefferates. Sein Schaffen und der intensive wissenschaftliche Austausch mit seinem Arbeitskreis haben viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Besonderer Dank gebührt den Mitgründern von MoTech, Dr. Andreas Krauß, Michael Kuch, Dr. Gerd Noetzel und Dr. Heiko Ulmer. Neben den gemeinsamen Entwicklungen, die auch in dieser Arbeit manifestiert sind, verdanke ich Ihnen die spannendste Zeit in meinem bisherigen Leben. Darüber hinaus möchte ich mich auch bei allen anderen Mitarbeitern von MoTech bzw. AppliedSensor in Deutschland und Schweden bedanken.

Prof. Dr. Julian Gardner, Prof. Dr. Per Martensson und Dr. Thomas Bachinger danke ich für viele intensive Gespräche und aufregende Ideen.

Prof. Dr. Andreas Hierlemann, Dr. Karl Bodenhöfer, Dr. Michael Frank, Dr. Stefan Strathmann, Dr. Arnd Heilig, Dr. Markus Schweizer-Berberich, Thomas Hermle, Dr. Nicolae Barsan, Mika Harbeck, Dieter Sauter, und den vielen ungenannten Kollegen im Arbeitskreis am IPC danke ich für die kollegiale, offene Atmosphäre und die vielen ernsthaften und weniger ernsthaften Diskussionen.

Prof. Dr. Ingemar Lundström und Dr. Anita Lloyd Spetz danke ich für die freundliche Aufnahme während meines Gastaufenthalts an der Universität Linköping in Schweden.

Dr. Elisabeth Noemi Walsöe de Reca danke ich für die Gastfreundschaft während meines Aufenthalts im CINSO – CITEFA/ CONICET in Argentinien.

Den Mitarbeitern der Firma Lennartz Electronic in Tübingen danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Entwicklung von MOSES II.

Herrn Herbert Hippel danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Bei meinen Eltern Elisabeth und Dr. Levente Mitrovics bedanke ich mich für die jahrelange Geduld, die sie mit einem Sohn gehabt haben, für den nicht unbedingt der kürzeste Weg auch immer der schnellste war. Ihre Zuversicht und Unterstützung hat mir das Selbstvertrauen gegeben, auch die eine oder andere Nebenstrecke auszuprobieren und mir so wichtige Erfahrungen ermöglicht.

Mein herzlichster Dank gebührt meiner Frau Frauke Mitrovics. Mancher Urlaub und viele Abende sind den verschiedenen Anläufen, diese Arbeit zu beenden, zum Opfer gefallen. Ohne ihr Verständnis und ihre Unterstützung hätte ich wahrscheinlich nicht x sondern e^x Jahre für diese Arbeit benötigt.

Lebenslauf

Name: Jan Levente Walther Tibor Mitrovics
Datum und Geburtsort: 17.9.1966, Niebüll
Nationalität: Deutsch
Familienstand: Verheiratet, 2 Kinder

Ausbildung:

Sept. 1972 – Juli 1976 Pestalozzi Grundschule, Ludwigsburg
Sept. 1976 – Juli 1985 Friedrich-Schiller-Gymnasium, Ludwigsburg
Sept. 1985 Beginn des Studiums Physik/Diplom an der Universität Tübingen
Sept. 1989 Vordiplomprüfung
Sept. 1993 – Dez. 1994 Anfertigung der Diplomarbeit "Entwicklung eines portablen, modularen Sensorsystems zu quantitativen Gasanalyse" am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Chemie unter Anleitung von Prof. W. Göpel
Febr. 1995 Diplom in Physik
März 1995 – Juni 1998 Tätigkeit als Doktorand am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Chemie unter Anleitung von Prof. W. Göpel

Beruflicher Werdegang:

Juli 1997 Gründung der MoTech Sensorik, Netzwerke u. Consulting GmbH
Geschäftsführung als Teilzeit
Juli 1998 – Aug. 2000 Geschäftsführer MoTech Sensorik, Netzwerke u. Consulting GmbH
Sept. 2000 – Dez 2003 Executive Director Germany AppliedSensor GmbH nach Fusion von MoTech mit Nordic Sensor Technologies AB und Umbenennung in AppliedSensor
seit Aug. 2004 Freiberufliche Tätigkeit als Berater und Entwickler,
Gründung von JLM Innovation