

Elektronische Nasen: das methodische Konzept und seine Problematik

Teil 2: Methodische Anwendung

P. Boeker

Zusammenfassung Im zweiten Teil des Beitrags zur Methodik von Messungen mit Multigas-Sensorsystemen (Elektronische Nasen) werden die Gründe für die Schwierigkeiten bei der Entwicklung von Messanwendungen mit Multigas-Sensorsystemen analysiert. Es zeigt sich, dass die Universalität des Messprinzips mit chemisch breitbandig ansprechenden Gassensoren zugleich mit einer prinzipiellen Uneindeutigkeit des Messergebnisses verbunden ist. Erst durch die begrifflich klare Trennung der drei Ebenen des Messprozesses, der Referenzebene, der Gasebene und der Messebene, können deren wechselseitige Beziehungen erläutert werden. Da keine eindeutige kausale Beziehung zwischen den Daten der Referenzebene (z. B. Geruchsdaten) und den Messdaten der Messebene (z. B. Signalmustern) existiert, sind für jede Messanwendung strenge methodische Vorgaben und Forderungen einzuhalten. Insbesondere mit Bezug auf die Referenzebene muss für jede Anwendung das „Chemische Korrelat“ (die maßgeblichen chemischen Stoffe) zum angestrebten Messziel geklärt sein.

Electronic noses: The methodological concept and its problems – Part 2: Systematic application

Abstract In the second part of the paper on the methodology of measurements with multi-gas sensor systems (electronic noses), the reasons for the difficulties in the development of measurement applications with multi-gas sensor systems are analysed. It appears that the universality of the measurement principle using gas sensors with widely overlapping cross sensitivities is tied to a fundamental ambiguity of the measurement result. Only the conceptual clear separation of the three levels of the measuring process, the reference level, the gas level and the measurement level, can explain their mutual relations. Since there is no clear causal relationship between the data of the reference level (e.g. odour data) and the measurement data of the measurement level (e.g. signal patterns), strict methodological requirements and demands have to be observed for each measurement application. In particular with respect to the reference level, the so-called chemical correlate (i.e. the key chemical substances) to the desired measurement aim has to be clarified for each application.

1 Die Besonderheiten der chemischen Abbildung mit unspezifischen Gassensoren

Der Begriff der Chemischen Abbildung trifft die Besonderheiten der Methode von Multigas-Sensorsystemen viel besser als der Begriff der Messung. Wie bereits im ersten Teil

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Peter Boeker,

Rheinische Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn,
Institut für Landtechnik, Arbeitsgruppe Sensorik.

des Beitrags [1] erläutert, ist mit „Messung“ immer die Erwartung einer Messgröße verbunden. Da aber die Methode der Multigas-Sensorsysteme in erster Linie auf die Klassifikation abzielt und erst in zweiter Linie auch Messgrößen mit den Klassen verknüpft werden, ist die „Chemische Abbildung“ der passende Begriff.

Unter chemischer Messung wird man die Ermittlung genau definierter chemischer Parameter fassen. Unter solche Parameter fallen z. B. pH-Werte, Löslichkeiten oder Konzentrationen von Einzelstoffen. Die in Multigas-Sensorsystemen enthaltenen Gassensoren sind dagegen nicht selektiv für Einzelstoffe. Vielmehr erfassen die unspezifischen Gassensoren immer Bereiche von chemischen Komponenten mit der jeweiligen Wechselwirkung des Sensortyps¹⁾.

In **Bild 1** wird der Unterschied zwischen der Messung mit spezifischen Gassensoren zur Messung mit unspezifischen Gassensoren verdeutlicht. Grundlage ist ein hypothetisches „Gasspektrum“, das als Versinnbildlichung die Menge aller möglichen Gase umfasst, die nach Ordnungskriterien wie der Molekülart oder einer chemischen Funktionalität angeordnet sind. Innerhalb dieses Spektrums messen selektive Gassensoren einzelne Gase, die hier als Linien (wie Spektrallinien in einem optischen Spektrum) dargestellt sind. Unspezifische Sensoren erfassen dagegen Bereiche des Gasspektrums, innerhalb derer viele Gase, wenn sie in einer Messprobe vorhanden sind, Messsignale hervorrufen. Die Bereiche von unspezifischen Gassensoren können überlappen; man spricht in diesem Fall von „Querempfindlichkeiten“ der Sensoren zueinander.

Die Breitbandigkeit der Gassensoren und das Abdecken eines großen chemischen Messbereichs sind nach der traditionell vertretenen Konzeption der Multigas-Sensorsysteme ein großer Vorteil gegenüber der Messung mit spezifischen Gassensoren. Spezifische Gassensoren sind für alle chemischen Änderungen unempfindlich, die nicht mit den spezifischen gemessenen Gasen zusammenhängen. Die breitbandigen unspezifischen Gassensoren liefern dagegen Signale bei Veränderungen innerhalb ihres großen Messbereichs. Die gemeinsame Verwendung von mehreren unspezifischen Gassensoren innerhalb eines Multigas-Sensorsystems erweitert den potenziellen Erfassungsbereich zusätzlich. Der breite Erfassungsbereich wird als einer der großen Vorzüge des Messprinzips der Multigas-Sensorsysteme angesehen. Die fehlende Spezifität der Einzelsensoren soll durch die zusätzliche Musterinformation ausgeglichen werden.

Bei näherer Betrachtung zeigt sich aber, dass durch diese Vorgehensweise ein neuartiges Messproblem entsteht: Die

¹⁾ Die Wechselwirkungen reichen von Absorptionsvorgängen in Beschichtungen über Chemisorptionen bis hin zu chemischen Reaktionen der Analyte auf oder in den Sensoren.

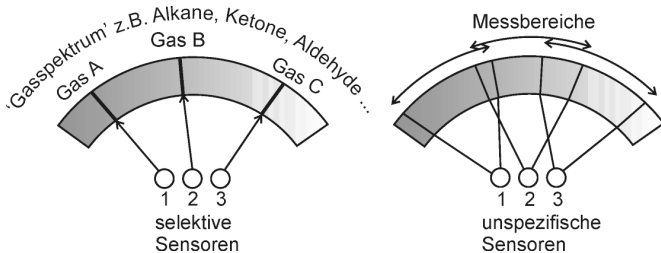


Bild 1. Vergleich der Messbereiche von selektiven und unselektiven Sensoren.

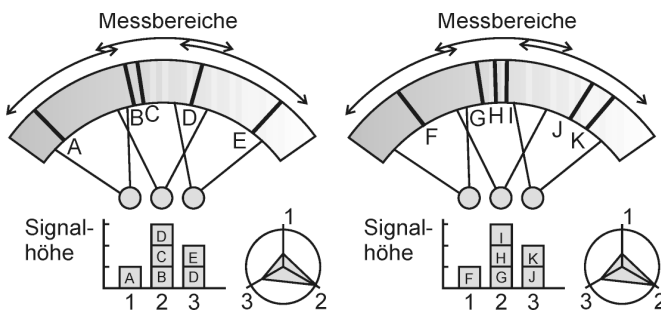


Bild 2. Entstehung der Mehrdeutigkeit der Chemischen Abbildung. Die in den Messbereichen der drei Sensoren vorhandenen Einzelgase A, B, C, D und E führen zum gleichen Signalmuster, das die davon verschiedenen Gase F, G, H, I, J und K erzeugen.

Universalität des Erfassungsbereichs durch den Einsatz von unspezifischen breitbandigen Gassensoren ist mit einem Verlust der Eindeutigkeit der Messung verbunden.

In Bild 2 ist das an einem Beispiel illustriert. Fünf Gase innerhalb des Erfassungsbereichs von drei Sensoren liefern Messsignale und ein Signalmuster. Die Messsignale bilden sich aus Signalanteilen der innerhalb des Erfassungsbereichs vorhandenen Gase. Es entsteht ein Signalmuster, das – besonders in der Bezeichnung als Fingerabdruck – als charakteristisch für die vorliegende Gaszusammensetzung betrachtet wird. Tatsächlich kann aber durch ein einfaches Gedankenexperiment (wie in Bild 2) gezeigt werden, dass durch eine andere Auswahl, Anzahl und Kombination von Gasen ein identisches Signalmuster entsteht²⁾.

Ein Rückschluss vom gemessenen Muster auf eine einzelne zugehörige Gaszusammensetzung ist daher nicht möglich. Es hängt von den Bedingungen jeder einzelnen Messanwendung (Applikation) ab, ob diese Einschränkung eine Anwendung erschwert oder verhindert.

Auch außerhalb des Erfassungsbereichs liegende Gase und Spurengase unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze der Sensoren ergeben Änderungen von Gaszusammensetzungen, ohne mit Signalmusteränderungen verbunden zu sein.

2 Beziehung zwischen Referenzebene und Gasebene

Bei Messaufgaben mit Multigas-Sensorsystemen (oder Elektronischen Nasen) werden Proben oder allgemein Gas-mischungen vermessen, zu denen zusätzliche Daten in verschiedenen Formen vorliegen. Solche Referenzdaten reichen von bloßen Vorklassifizierungen (Zugehörigkeit der Proben zu bestimmten Herkünften oder Produktionschargen) über die Zuordnung auch quantitativer Werte (z. B. Geruchsstoffkonzentrationen) bis hin zu subtilen Aromen-unterscheidungen und Geruchswerten.

Als legitime Referenzdaten innerhalb von Messaufgaben werden alle Daten betrachtet, die in einer möglichen Beziehung mit gasförmigen Eigenschaften stehen, die vom Multigas-Sensorsystem erfasst werden können.

Die Beziehung von humansensorisch erfassten Referenzdaten, wie Daten zum Geruch (Geruchsart, -intensität, -hedonik) oder Daten zu Aromen (Geschmack) zu gaschemisch erfassbaren Daten ist besonders verwickelt. Zwischen diesen beiden Ebenen von Referenz und Gasen besteht ein kategorialer Unterschied. Die Ebene der Gase und die Ebene der Messungen kann mit den Mitteln der Naturwissenschaften verstanden und analysiert werden. Es existieren anerkannte und erprobte Methoden. Anders ist die Lage bei humansensorischen Referenzdaten. Der letzte Bezug für diese Daten ist ein Wahrnehmungseindruck, z. B. eine Wahrnehmungsschwelle bei der Messung der Geruchsstoffkonzentration (nach DIN EN 13725) oder eine Bewertung von Wahrnehmungen (Intensitäten nach Skalen oder Geruchseindrücke nach Qualitäten). Wahrnehmungen gehören in eine Ebene von geistigen Phänomenen, die nicht in einfacher Weise auf naturgesetzliche Bedingungen reduziert werden können. Daher besteht kein direkter Bezug zwischen einer Geruchswahrnehmung und den auslösenden Geruchsstoffen. Geruchsstoffe sind nur eine notwendige Bedingung für eine Geruchswahrnehmung. Zusätzlich werden zur Wahrnehmung Faktoren wie individuelle Präferenzen, biografische Faktoren oder momentane Stimmungen beitragen.

Humansensorische Referenzdaten sind daher charakterisiert von einer im Sinne der Messtechnik verstandenen großen Messunsicherheit. Wenn immer möglich, sind zur Ermittlung größere Probandengruppen und möglichst standardisierte Bedingungen erforderlich, um zu statistisch gemittelten und repräsentativen Werten zu kommen.

Der Einsatz der Multigas-Sensorsysteme beschränkt sich nicht auf deren Einsatz als Elektronische Nasen zur Messung von Geruchs- oder Aromeneindrücken. In einem großen Bereich werden andere Referenzdaten verwendet, die mit Methoden naturwissenschaftlich-technischer Messtechnik erhalten werden. Typisch sind hier oft komplexe Zusammenhänge, die die Bestimmung der Referenzdaten schwierig machen und daher auch die Motivation zur messtechnischen Vereinfachung mit den Multigas-Sensorsystemen erklären. Soll etwa der mikrobielle Befall von Proben gemessen werden, so kann dies mit zeitaufwendigen mikrobiologischen Methoden erfolgen. Gelingt es dagegen, den Befall über typische gasförmige Stoffwechselprodukte (nicht notwendigerweise geruchsaktive Komponenten) zu messen, so ist dies ein potenzielles Einsatzfeld für Multigas-Sensorsysteme.

Um die Beziehung zwischen den Daten der Referenz- und der Gasebene deutlich zu machen, ist der Begriff des Chemischen Korrelats sinnvoll, der in den Begriffsbestimmungen im Teil 1 dieses Beitrags bereits genannt wurde. Die gasförmigen Stoffe, die als Ausgasungen mit Proben oder in einer Abluft mit Prozesszuständen verbunden sind, sind nicht in einfacher Weise mit Daten auf der Referenzebene verbunden. In einer solchen Gasatmosphäre (Gas-mischung) treten verschiedene chemische Stoffe auf, die mit ganz unter-

²⁾ Der Begriff des Fingerabdrucks ist im Zusammenhang mit Multigas-Sensoren sehr irreführend, da er gerade eine Einmaligkeit oder Eindeutigkeit beinhaltet, die nicht gegeben ist.

schiedlichen Merkmalen oder Parametern verbunden sein können. Die Gruppe der Geruchsstoffe steht für den wahrgenommenen Geruch; eine Untergruppe der Geruchsstoffe kann aber auch für spezielle Geruchsnoten oder Verfälschungen verantwortlich sein. Steht im Fokus einer Messaufgabe nicht der Geruch, sondern etwa der Verderbszustand, so werden gasförmige mikrobielle Stoffwechselprodukte das Chemische Korrelat sein. Der Alterungszustand (z. B. bei pflanzlichen Ölen) kann dagegen Oxidationsprodukte, auch geruchslose, als Chemisches Korrelat aufweisen. Bei der Herkunftsunterscheidung könnten sich spezielle Bodeninhaltsstoffe der Herkunftsregion bei den flüchtigen Komponenten zeigen.

In **Bild 3** sind am Beispiel von Olivenöl die verschiedenen möglichen Untersuchungsziele und deren Chemische Korrelate dargestellt. Zu einem bestimmten Untersuchungsziel gehören immer auch Klassifizierungsaspekte, deren Attribute das Ziel der Untersuchung sind. Bei beabsichtigten Sortenunterscheidungen sind die Attribute die einzelnen Sorten, bei der Frischeuntersuchung sind die Grade der Frische die Attribute, beim Verderb können unterschiedliche Grade des Verderbs oder auch verschiedene mikrobielle Verderbswege als Attribute gewählt werden. Zu jedem Klassifizierungsaspekt gehören unterschiedliche Chemische Korrelate. Damit diese vom Messsystem detektiert werden können, muss der Chemische Aspekt des Messsystems darauf abgestimmt sein.

Klassifizierungen gemäß verschiedenen Klassifizierungsaspekten sind daher nicht „naturgegeben“. Sie folgen vielmehr der Aufgabenstellung der Untersuchung und bedingen vor allem eine Abstimmung des Messsystems auf die Fragestellung.

In der **Tabelle** ist die Systematik der Untersuchungsziele mit den zugehörigen Klassifizierungsaspekten und deren Attributen am (fiktiven) Beispiel von Weintraubenuntersuchungen gegeben. Das Beispiel soll verdeutlichen, dass zu einem gleichen Untersuchungsgegenstand je nach gewähltem Klassifizierungsaspekt verschiedene Chemische Korrelate gehören, die vom Messsystem erfasst werden müssen.

Die prinzipielle Notwendigkeit, Chemische Korrelate zum angestrebten Untersuchungsziel zu kennen, um das Messsystem und die Auswertung der Daten darauf abstimmen zu können, stößt häufig an Grenzen.

Die erste Grenze für die Identifikation von Chemischen Korrelaten sind Informationsdefizite aus der Unkenntnis der zugrunde liegenden Zusammenhänge. Vielen Untersuchungszielen, insbesondere im Geruchs- oder Aromenbereich, liegen komplexe Zusammenhänge zugrunde, die eine analytische Untersuchung sehr schwierig, aufwendig und damit unpraktikabel machen. Gerade hier ist das Versprechen der Multigas-Messmethodik besonders wirksam, ohne vorgängige analytische Untersuchungen zu Ergebnissen gelangen zu können. Umgekehrt verliert der Multigas-Messansatz seine Vorteile, wenn ohnehin analytische Messungen durchgeführt werden, und führt in diesen Fällen zum Einsatz von analytischen Messtechniken, wie z. B. der Gaschromatographie oder der Massenspektrometrie.

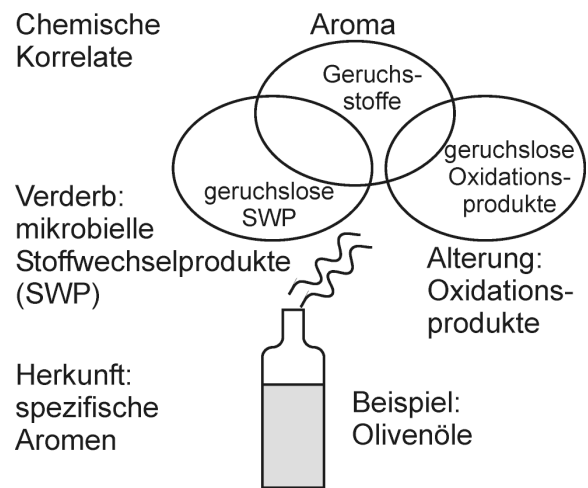


Bild 3. Verschiedene Klassifizierungsaspekte und deren Chemische Korrelate am Beispiel des Olivenöls.

Beispiele von Klassifizierungsaspekten, Attributen und Chemischen Korrelaten.

	Weintrauben		
Klassifizierungsaspekt (Untersuchungsziel/ Messaufgabe/Fragestellung)	Pestizidbelastung	Aroma	Sorte
Attribute	Ja Nein	fruchtig	Riesling
		korkig	Traminer
		holzig	Burgunder
		blumig
Chemisches Korrelat	verschiedene Pestizide	identifizierbare Aromen	unbekannte Aromamuster

Verschärft tritt die Problematik zum Vorschein, wenn Untersuchungen beabsichtigt sind, deren Zusammenhänge zwischen der Referenzebene und der Ebene der Chemischen Korrelate aus prinzipiellen Gründen kaum zugänglich sind. Das ist der Fall bei Wahrnehmungseindrücken wie dem Geruchseindruck, der nicht in einer eindeutigen Weise mit einer chemischen Stimulation von Riechzellen gleichgesetzt werden kann. Hier seien einige Probleme genannt: Chemisch verschiedene Geruchsstoffe führen zu identischen Geruchseindrücken; umgekehrt können aber nur leicht chemisch unterschiedliche Geruchsstoffe (z. B. Stereoisomere) zu völlig anderen Geruchseindrücken führen. Dazu kommen die Probleme mit Wechselwirkungen verschiedener Gase und Geruchsstoffe, wie Geruchsverstärkungen und Maskierungen auf der Wahrnehmungsebene. Diese komplexen Hintergründe lassen sich nicht auf die chemische Ebene reduzieren [2; 3].

In diesem zweiten Bereich der sehr komplexen Zusammenhänge zwischen Referenz- und Gasebene haben analytische Messsysteme keine Vorteile gegenüber den Multigas-Messsystemen oder Elektronischen Nasen. Allerdings bergen Messanwendungen in diesem zweiten Bereich immer die Gefahr von Fehlmessungen und Fehlinterpretationen.

3 Beziehung zwischen Gasebene und Messebene

Die Beziehung zwischen der Gasebene und der Messebene erscheint zunächst durch eine naturwissenschaftlich-tech-

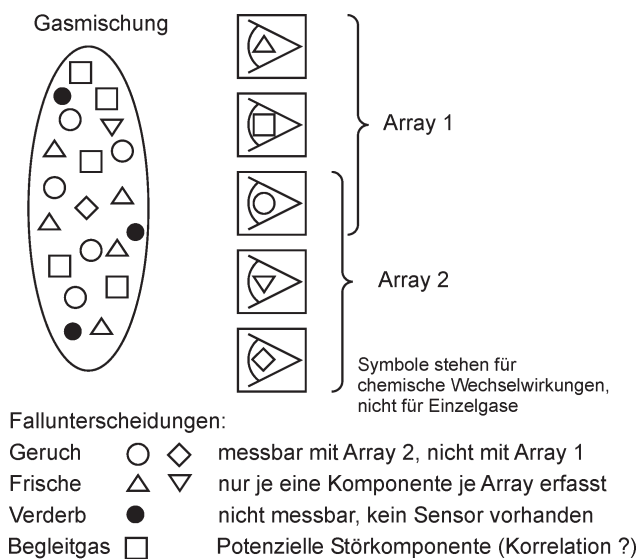


Bild 4. Abstimmung von Sensor-Arrays und deren Sensoren auf die Chemischen Korrelate einer Messaufgabe.

nische Messaufgabe charakterisiert zu sein, die mit fachlichem Herangehen abgearbeitet werden kann. Ein problematischer kategorialer Unterschied, wie zwischen den vorher besprochenen Ebenen der Referenz und der Gase, liegt hier nicht vor. Tatsächlich ist aber der Messvorgang der Multigas-Sensorik erheblich problematischer als zunächst vermutet werden mag.

Da den Multigas-Sensorsystemen oder Elektronischen Nasen durch die damit verbundene Methodik, wie sie im Teil 1 des Beitrags beschrieben ist [1], eine Universalität zur Messung ganz unterschiedlicher Fragestellungen zugeschrieben wird, gerät leicht in den Hintergrund, dass auch diese Messsysteme einen beschränkten und vom jeweiligen Modelltyp abhängigen chemischen Erfassungsbereich besitzen, für den der Begriff des Chemischen Aspekts [1] vorgeschlagen wird.

Mit den einzelnen Gassensoren werden Messsignale gewonnen, die jeweils ein Summensignal über eine Bandbreite von chemischen Stoffen repräsentieren. Die Kombination mehrerer Gassensoren in einem Sensor-Array verbreitert den Erfassungsbereich zusätzlich. Der breite Erfassungsbereich darf aber nicht darüber täuschen, dass nur Gase Signale liefern werden, die durch das Wechselwirkungsprinzip der Sensoren erfasst werden. Auch ein Sensor-Array hat damit, gemessen am gesamten „Spektrum“ der Gase, nur einen sehr begrenzten Erfassungsbereich. Mit dem Begriff des Chemischen Aspekts wird dieser Erfassungsbereich eines Multigas-Sensorsystems benannt.

Für den Anwender von Multigas-Sensorsystemen ist es schwer einzuschätzen, ob die für die Messaufgabe wichtigen Gase mit einem bestimmten Messsystem auch gemessen werden. Für eine erste Beurteilung sind Listen von Gasen und deren Nachweisgrenzen nützlich, anhand derer abgeschätzt werden kann, ob wichtige Komponenten der Messaufgabe innerhalb des Chemischen Aspekts, des Erfassungsbereichs des Messsystems, liegen.

Diese Problematik leitet zur Frage der Chemischen Korrelate über, die für ein jeweils adressiertes Messproblem der Träger der Information sind. Um eine Messaufgabe mit einem Multigas-Sensorsystem zu lösen, muss der Che-

mische Aspekt des Messsystems auf das Chemische Korrelat des Messproblems abgestimmt sein. Aus dieser Forderung ist ein großer Teil der Problematik beim Einsatz der Multigas-Messmethode ablesbar, da in der Regel weder der Chemische Aspekt (d. h. der Messbereich nach Stoffart und Empfindlichkeit) noch das genaue Chemische Korrelat (d. h. die für das Messproblem relevanten Stoffe) bekannt sind.

Wie bereits oben (Tabelle) erläutert, können für ein Untersuchungsobjekt mehrere mögliche Fragestellungen mit ihren zugehörigen Chemischen Korrelaten vorliegen. Zusätzlich können immer viele Gaskomponenten vorliegen, deren Auftreten und Konzentrationsniveaus für keine dieser Fragen von Interesse sind. Trotzdem können diese Begleitstoffe einen großen oder gar dominierenden Einfluss auf die Messsignale der Gassensoren eines Multigas-Sensorsystems haben.

In Bild 4 sind schematisch verschiedene Möglichkeiten dargestellt, die für Messungen mit Sensor-Arrays charakteristisch sind. Die Gassensoren sind als stilisierte Augen mit geometrischen Figuren dargestellt, die für Wechselwirkungen stehen, die mit den entsprechend gezeichneten Gasen korrespondieren.

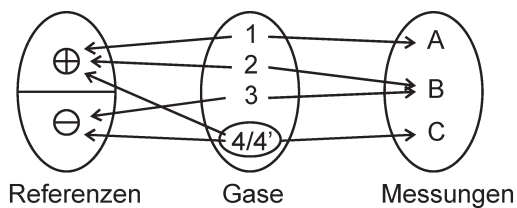
Jeder der Gassensoren „sieht“ seinen Ausschnitt der vorhandenen Gaskomponenten. Jedes Array als Kombination einzelner Gassensoren hat einen spezifischen Erfassungsbereich, der durch die enthaltenen Gassensoren definiert ist. Für die Lösung einer Messaufgabe ist nun wichtig, dass die informationstragenden Gaskomponenten (z. B. die Geruchsstoffe) durch das Sensor-Array erfasst werden. In Bild 4 ist das Array 2, aber nicht das Array 1 für den Referenzwert „Geruch“ geeignet, da Array 1 nur einen Teil der entsprechenden Gase (Geruchsstoffe) detektieren kann. Der Referenzwert „Frische“ ist mit zwei anderen Gasen verbunden. Nur jeweils eines dieser Gase ist mit jedem Array messbar, eine Neukombination der Gassensoren ist daher für diese Messaufgabe erforderlich. Für den Referenzwert „Verderb“ ist ein einzelnes Gas charakteristisch. Für dieses Gas ist kein Gassensor vorhanden, daher ist der Referenzwert „Verderb“ mit den verfügbaren Gassensoren im Beispiel von Bild 4 nicht messbar.

Von großer Bedeutung sind potenzielle Begleitkomponenten. Diese Gase können irrelevante Messinformationen beitragen, wie das beim Array 1 in Bild 4 der Fall ist. Es kann aber auch zu einer Überlagerung von Signalanteilen informationstragender Komponenten kommen, wenn Begleitkomponenten innerhalb des Wechselwirkungsbereichs eines Sensors auftreten.

4 Beziehung zwischen Referenzebene und Messebene

Das eigentliche Ziel jeder Applikationsentwicklung mit Multigas-Sensorsystemen ist es, zwischen den Mess- und Referenzdaten eine eindeutige Beziehung herzustellen, die für den gewünschten Rückschluss von den Messdaten auf Werte der Referenzebene verwendet werden kann. Dieser Vorgang wird bei herkömmlichen Messanwendungen als Kalibration bezeichnet, bei den Multigas-Sensorsystemen wird – der etwas anderen Methodik gemäß – eher vom Training des Messsystems gesprochen.

Um die Beziehung zwischen der Referenz- und der Messebene zu verstehen, ist die Betrachtung der Kausalitäten hilfreich. Ausgehend von den Untersuchungsobjekten (Proben und deren Ausgasungen oder Gasmischungen aus Pro-



A repräsentiert nur \oplus
 B repräsentiert \oplus und \ominus
 (verschiedene Gase, identisches Muster)
 C repräsentiert \oplus und \ominus
 ('fast' identische Gase, unmessbarer Unterschied)

Bild 5. Kausale Beziehungen zwischen den Abstraktionsebenen der Multigas-Sensorik.

zessen) weisen die Kausalitäten immer von der Gasebene zur Referenzebene und zur Messebene hin. In den Gasen und Geruchsstoffen der Gasebene liegen die Ursachen für die Werte der Referenzebene und ebenso die Ursachen für Sensorsignale und Signalmuster der Messebene.

Sind etwa Geruchseindrücke von Proben als Referenzwerte gegeben, so stellt lediglich die Verursachung des Geruchseindrucks durch spezifische Geruchsstoffe eine Kausalbeziehung dar, nicht aber die umgekehrte Richtung, der Schluss vom Geruch auf die verursachenden Geruchsstoffe. Im Gegenteil besteht hier das Problem einer fehlenden Eindeutigkeit, da identische Geruchseindrücke durch chemisch verschiedene Geruchsstoffe oder Geruchsstoffmischungen verursacht werden können. In den Begriffsbestimmungen wurden diese Zusammenhänge als Referenzproblem benannt.

Ganz analog liegen die Verhältnisse zwischen der Gas- und der Messebene. Kausal ergeben sich beim Messvorgang spezifische Messdaten aus den vorhandenen Gasen. Auch hier ist der Rückschluss wegen des unspezifischen Messverfahrens, der Querempfindlichkeiten der Gassensoren nicht möglich. Zu identischen Messsignalen oder Signalmustern können ganz verschiedene Gase und Gasmischungen führen. Dieses Spezifikum der Multigas-Messtechnik wurde als Abbildungsproblem oder als Mehrdeutigkeit der Chemischen Abbildung bezeichnet.

In Bild 5 sind die drei Ebenen dargestellt. Die kausalen Wirkungspfeile laufen von der Gasebene zu den beiden anderen Ebenen hin. Einige der Beziehungen sind in der Darstellung illustriert. Zwischen der Gas- und der Messebene besteht aufgrund der Mehrdeutigkeit der Chemischen Abbildung keine eindeutige Beziehung. Verschiedene Gasmischungen (hier 2 und 3) können zu identischen Messungen (Mustern) (hier B) führen. Sehr ähnliche Gasmischungen (Stereoisomere oder Mischungen mit Spurengasanteilen) führen unter bestimmten Bedingungen zu gleichen Messsignalen (hier 4 und 4' zu C).

Zwischen der Gasebene und der Referenzebene liegen analoge Verhältnisse vor. Verschiedene Gasmischungen können auf der Referenzebene zu den gleichen Referenzwerten führen (hier führen die Gasmischungen 1 und 2 zum Referenzwert \oplus). Die fast identischen Gasmischungen (4 und 4') können dagegen zu verschiedenen Referenzwerten führen, wie das Beispiel der Stereoisomere unterschiedlichen Geruchs zeigt.

Bei globaler Betrachtung zeigt sich, dass der für eine Applikationsentwicklung erforderliche Schluss und Rückschluss

zwischen der Referenz- und der Messebene nicht ohne Zusatzbedingungen möglich ist. Die Verbindungspfeile zu den Messungen (Beispiel B und C) korrespondieren mit jeweils beiden Werten der Referenzebene, was eine Zuordnung von Messdaten zu Referenzwerten in diesen Fällen unmöglich macht.

Da sich die Gasebene der direkten Beobachtung entzieht, liegen zur Applikationsentwicklung nur die Daten der beiden anderen Ebenen vor. Um die erforderliche Eindeutigkeit möglichst weitgehend sicherzustellen, muss auf eine gültige Statistik der Daten geachtet und eine möglichst umfassende Variation der Messbedingungen zur Abdeckung aller möglichen Messfälle vorgenommen werden.

5 Methodische Folgerungen und Forderungen

Die Eigenschaften des Messverfahrens mit Multigas-Sensorsystemen müssen in der Methodik solcher Messungen berücksichtigt werden. Da eine Methodik insbesondere auf die speziellen Eigenschaften und Defizite des Messverfahrens abgestimmt sein muss, ist deren Analyse eine Voraussetzung zur Methodenentwicklung.

Im Einsatz von Multigas-Sensorsystemen als Elektronische Nasen, d. h. zur Messung von Geruchs- oder Aromawerten, werden einige – allerdings unzutreffende – Annahmen immer wieder als gegeben angenommen:

1. Was leicht anhand eines Geruchs (besonders anhand eines starken Geruchs) wahrgenommen und unterschieden werden kann, muss sich auch gut mit einer Elektronischen Nase messtechnisch erfassen lassen.
2. Deutliche Geruchsunterschiede von Proben oder Gasmischungen müssen sich in den Signalmustern als Musterklassen wiederfinden lassen.

Diese Annahmen werden hier benannt, um sie in dieser oder ähnlicher Form als Vorurteile erkennbar zu machen. Gerade die vordergründige Plausibilität dieser Annahmen verführt zu fehlerhaften Messansätzen.

Eine geradlinig abzuarbeitende Methodik wird – allein schon wegen der vielen verschiedenen Einsatzfelder – nicht kurz zu formulieren sein. Einige grundlegende Vorüberlegungen und Fragen können aber gestellt werden:

1. Drückt sich das angestrebte Ziel der Untersuchung in gasförmigen Stoffen aus?
2. Sind diese Stoffe in ausreichender, d. h. in einer für das Multigas-Messsystem messbaren Konzentration zu erwarten?
3. Werden diese Stoffe von anderen Komponenten überlagert?
4. Ist das Multigas-Sensorsystem technisch in der Lage, die relevanten Komponenten zu messen?

Auf der Ebene der Messdateninterpretation sind ebenfalls Fragen zu beantworten:

1. Zeigen sich ohne vorherige Klassifikation deutliche Signalmusterunterschiede?
2. Sind die Signalmusterunterschiede größer als die Messunsicherheit des Messverfahrens (d. h. von Messsystem und Probenhandhabung)?
3. Kann sichergestellt werden, dass ein statistisch gesicherter Zusammenhang zwischen den Daten der Referenzebene und den Messdaten besteht?
4. Ist die Stichprobe zu Kalibration oder Training groß genug, um möglichst alle Variationen von Proben oder Messbedingungen zu umfassen?

Eine detaillierte Ausformulierung einer methodischen Vorgehensweise muss einem späteren Beitrag überlassen bleiben.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil des Beitrags [1] wurden die Hintergründe, die verbreitet angewendete Methodik und die damit verbundenen Probleme behandelt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen und einer begrifflichen Präzisierung wurde in diesem zweiten Teil eine vertiefte Analyse des Messvorgangs und der zugrunde liegenden Probleme vorgenommen.

Tatsächlich haben Multigas-Sensorsysteme ihre Berechtigung nicht in Konkurrenz, sondern als Ergänzung zu chemischen Analysensystemen. In der neutraleren und im Gegensatz zur „Elektronischen Nase“ nicht mit falschen Erwartungen befrachteten Bezeichnung als „Applikationsspezifisches Sensorsystem“ kommt zum Ausdruck, dass solche Messsysteme an jede Anwendung speziell angepasst werden müssen, um die Restriktionen, die mit dem Messverfahren verbunden sind, zu umgehen. Im Rahmen der Applikationsentwicklung werden mehr und detailliertere Informationen gebraucht als ursprünglich angenommen wurde. Daher findet das Multigas-Sensorsystem (oder die Elektronische Nase) seine Nische gerade nicht als Universalmesssystem, sondern als speziell konfiguriertes Sensorsystem zur Ermitt-

lung von Daten innerhalb einer gut definierten Messsituation.

Danksagung

Die dem Beitrag zugrunde liegenden Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) „Erarbeitung von methodischen Grundlagen zur technisch-sensorischen Messung von Geruchswahrnehmungen“ gefördert und von Herrn Dr. *Torsten Haas* bearbeitet. Herrn Dr.-Ing. *Andreas Engelke* von der DFG danken wir für seine Unterstützung zur Bearbeitung dieser Fragestellungen. Meinem Kollegen, Dr. *Jakob Rosenthal*, vom Institut für Philosophie der Universität Bonn danke ich für seine fundierte Kritik und seine Anregungen zur begrifflichen Präzisierung des Manuskripts. Ein besonderer Dank geht an Dr. *Gerhard Horner* von der *five technologies GmbH*, München, als demjenigen, der mir viele grundlegende Zusammenhänge in großer Anschaulichkeit nahebrachte.

Literatur

- [1] *Boeker, P.*: Elektronische Nasen: das methodische Konzept und seine Problematik – Teil 1: Einführung und Problemlage. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 70 (2010) Nr. 7/8, S. 314-320.
- [2] *Rossiter, K. J.*: Structure-odor relationships. Chem. Rev. 96 (1996) Nr. 8, S. 3201-3240.
- [3] *Sell, C. S.*: On the unpredictability of odor. Angew. Chem. – Intern. Ed. 45 (2006) Nr. 38, S. 6254-6261.