

Elektronische Nasen: das methodische Konzept und seine Problematik

Teil 1: Einführung und Problemlage

P. Boeker

Zusammenfassung Mit der Entwicklung sog. „Elektronischer Nasen“ waren Erwartungen verbunden, über die technische Nachahmung des Geruchssinns zur Messung von Geruchseindrücken zu gelangen. Der Begriff „Elektronische Nase“ impliziert ein technisches Analogon zum menschlichen Geruchssinn. Tatsächlich stammt die Inspiration zum Aufbau solcher Messsysteme aus einer Betrachtung der Struktur des Geruchssinns. Die Ebene der Riechzellen wird technisch durch eine Anzahl von Gassensoren nachgebildet, deren Signale wiederum in ihrer Gesamtheit als Signalmusterinformation verarbeitet werden, so wie der Geruchssinn die Erregungsmuster der Riechzellen als Geruchseindruck interpretiert. In der Praxis trägt die Analogie nicht so weit wie ursprünglich erwartet wurde. Im Beitrag wird analysiert, welche Unterschiede jenseits der groben Strukturähnlichkeit die Messungen mit den Elektronischen Nasen problematisch machen. Technisch handelt es sich bei den meisten um Multigas-Sensorsysteme auf der Basis von integrierten Gassensor-Arrays oder mehreren einzelnen Gassensoren. Das Messkonzept wurde aber auch auf andere Messsysteme ausgedehnt, insbesondere auf Gaschromatographen und Massenspektrometer, bei denen dann Signalanteile wie einzelne Sensorsignale verwertet werden. Der vorliegende erste Teil eines Grundlagenbeitrags zu diesem Thema erläutert die konzeptionellen Hintergründe des Messverfahrens mit einer Abgrenzung zu konventionellen analytischen Messtechniken. Besonderer Schwerpunkt sind die klassifizierenden Messungen zur Unterscheidung von Messproben und deren Interpretation. Es zeigt sich, dass hier eine prinzipielle Unsicherheit besteht, die aus der fehlenden Eindeutigkeit der Zuordnung zwischen den Referenzdaten und den Messdaten resultiert. Ausgehend von der Problemlage werden neue Begriffe vorgestellt, die besser an die Spezifika des Messgebiets angepasst sind. Im zweiten Teil des Beitrags wird das neue Begriffsinstrumentarium methodisch angewandt. Es ist das Ziel, eine begründete Methodik von Messungen mit Chemosensoren systematisch begrifflich deutlich zu machen und so die verbreiteten Fehlinterpretationen zu vermeiden.

1 Einleitung

Das Konzept der Multigas-Sensorsysteme wurde erst um 1982 [1] entwickelt. Zu Beginn der Entwicklungs- und Anwendungsgeschichte wurden die Systeme meist als „Elektronische Nasen“ [2] bezeichnet, da damit vor allem eine Analogie zum biologischen Geruchssinn und der intendierte Anwendungsbereich betont werden sollte. Diese angenommene Analogie in Verbindung mit der suggestiven Bezeichnung als „Elektronische Nasen“ hat allerdings zu vielen methodischen Fehlern, Fehlinterpretationen und Enttäuschungen beim Einsatz der Messsysteme geführt [3]. Die Analogie der Multigas-Sensorsysteme zum biologischen Geruchssinn [4] erscheint dabei zunächst überzeugend. Den verschiedenen Riechzellen entsprechen die mehrfachen

Electronic noses: The methodological concept and its problems – Part 1: Introduction and problems

Abstract With the development of so-called “electronic noses” came the expectation it would be possible to replicate the sense of smell electronically, in order to measure how different odours are perceived by humans. The term “electronic nose” implies a working replica of the human sensory organ. The inspiration for creating such systems of measurement does indeed come from observation of the structures involved in the olfactory system. The olfactory cell layer is mimicked technically by a number of gas sensors, the signals of which are then processed in their entirety into signal pattern information. This is similar to the way the sensory system interprets the activation pattern of the olfactory cells as perception of odour. In practice however, the analogy does not go so far as had been expected. This paper explores the differences, other than structural, which make taking measurements using “electronic noses” so problematic. Technically speaking, most ‘electronic noses’ consist of multigas sensor systems based on integrated gas sensor arrays, or several single gas sensors. The measuring concept has also been extended to other systems of measurement, particularly gas chromatographs and mass spectrometers, where the signal components are interpreted as single sensor signals. This first part of a basic contribution on this topic deals with the conceptual background of the measuring process, as opposed to conventional analytical measuring techniques. Particular emphasis is placed on the classifying measurements for differentiating between samples and their interpretation. It is evident that there is some unreliability resulting from the lack of certainty when assigning measuring data to reference data. With respect to the initial problem, new terminology is presented, which is better suited to the specifics of this field. In the second part of this contribution – due soon – the new terminology will be applied methodically. The aim is to express, in clear terms, basic methodology for taking measurements with chemosensor systems and thus avoid widespread misinterpretation and misuse.

Gassensoren, die neuronale Verarbeitung im Riechkolben und Gehirn wird durch eine mathematische Datenverarbeitung nachgebildet. Bei näherem Hinsehen werden aber die trennenden Unterschiede so deutlich, dass die Analogie jenseits der groben Strukturähnlichkeit ihren Sinn verliert. Die etwa 350 verschiedenen Riechzellentypen sind hochspezialisiert auf eine jeweils sehr enge Bandbreite von gasförmigen Stoffen [5; 6]. In erster Näherung kann angenommen werden, dass die Gase, die eine Aktivierung von Riechzellen auslösen, die Gruppe der Geruchsstoffe darstellen¹⁾. Die in Multigas-Sensorsystemen eingesetzten Gassensoren sind im Allgemeinen breitbandig auf viele Gase ansprechende Sensoren [7; 8]. Insbesondere die für den biologischen Geruchssinn „geruchlosen“ Gase, die sowohl in der Anzahl als auch

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

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

¹⁾ Tatsächlich führt nicht jede Aktivierung einer Riechzelle zu einer bewussten Geruchswahrnehmung, da eine weitere Filterung bei der Signalverarbeitung im Riechsystem erfolgt. Erst bestimmte Erregungsmuster mehrerer Riechzellen werden als Geruchseindruck entschlüsselt. Rein vom Systemstandpunkt könnte sogar die Überlagerung der Riechzellenerregung von jeweils geruchlosen Einzelstoffen zu einem Geruchseindruck führen.

im Konzentrationsniveau in der Regel viel höher liegen, führen zu Messsignalen. Eine Differenzierung zwischen geruchlosen Gasen und Geruchsstoffen erfolgt auf der Ebene der Gassensoren nicht.

Der zweite Unterschied zwischen dem biologischen Geruchssinn und den Multigas-Sensorsystemen ist die hohe Empfindlichkeit und der zugleich große Empfindlichkeitsbereich der biologischen Geruchswahrnehmung im Gegensatz zur mittleren Messempfindlichkeit von Gassensoren. Es ist dem biologischen Geruchssinn evolutionär eingepreßt, Geruchsstoffe als Signalstoffe in den Konzentrationen wahrnehmen zu können, die natürlich vorkommen. Daher werden bestimmte Reifegerüche als Fernindikatoren für Nahrung extrem empfindlich wahrgenommen, andere Aromakomponenten, die nur beim Verzehr von Bedeutung sind, dagegen mit viel geringerer Empfindlichkeit. Der Messbereich von Gassensoren bewegt sich in einem mittleren Bereich (ppm, parts per million) und liegt um Größenordnungen oberhalb der Wahrnehmungsempfindlichkeit des Geruchssinnes (ppt, parts per trillion, ein Millionstel ppm). Eine unterschiedliche Gewichtung von Geruchsstoffen, wie beim biologischen Geruchssinn, ist auf der Ebene der Gassensoren nicht gegeben.

Der vorliegende Beitrag behandelt das allgemeine Konzept der Multigas-Sensorsysteme. Technische Details des reinen Messvorgangs bleiben unberücksichtigt, da hierzu bereits eine große Anzahl von Publikationen vorliegt [9; 10]. Die in diesem Beitrag diskutierten Grundlagen sind universell und betreffen auch andere Konzepte von Elektronischen Nasen, wie diejenigen auf der Basis der Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Gemeinsam ist allen Messkonzepten, dass nicht die Messung einzelner Gaskomponenten intendiert ist, sondern eine abbildende Messung von Gaszusammensetzungen durchgeführt wird.

2 Aufbau von Multigas-Sensorsystemen

Ein Multigas-Sensorsystem besteht im Kern aus einer Anzahl von einzelnen Gassensoren. Dem englischen Sprachgebrauch folgend wird vom Sensor-Array (Sensorfeld/-anordnung) gesprochen. Die Gassensoren sind nicht identisch, sondern unterscheiden sich in ihrem Messverhalten für verschiedene Gase. Da Multigas-Sensorsysteme in der Regel nicht zur Messung von Einzelgasen, sondern für die Messung von Gasmischungen²⁾ eingesetzt werden, ergeben sich je nach den Anteilen der enthaltenen Gase bei den verschiedenen Sensoren unterschiedliche Signalantworten. Die relativen Verhältnisse der Sensorsignale zueinander werden als Signalmuster bezeichnet und stellen einen eigenen Messwert dar, der zusätzlich zur Signalthöhe der Sensoren vorliegt³⁾. Das Signalmuster ist eine Reaktion des Multigas-Sensorsystems auf die vorliegende Gasmischung.

Die Signalmuster werden nicht als grafische Bilder verarbeitet, sondern mit verschiedenen mathematischen Verfahren ausgewertet. Zum Verständnis der Grundlagen ist die Darstellung in vektorieller Form besonders geeignet, da so die beiden Anteile

²⁾ Als Gasmischungen werden im Folgenden alle zu messenden Gasatmosphären bezeichnet, die z. B. als Ausgasungen von Proben, beprobte Emissionen, Innenraumluft oder Atemluft vorliegen können. Einige Komponenten der Gasatmosphären können als Geruchsstoffe geruchsaktiv sein.

³⁾ Neben der Signalthöhe werden teilweise auch weitere Daten aus dem dynamischen Verhalten der Signale abgeleitet, so z. B. die Anstiegszeiten oder integrale Werte. Auch diese Werte können zum Signalmuster gezählt werden.

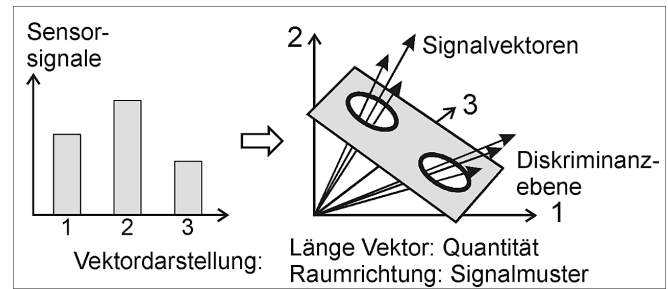


Bild 1. Schema des Übergangs von drei Signalen einzelner Sensoren auf eine vektorielle Darstellung im dreidimensionalen Raum. Die Signale mit ähnlichen Signalamplitudenverhältnissen zeigen in ähnliche Raumrichtungen und definieren auf einer Diskriminanzebene Bereiche ähnlicher Signalmuster.

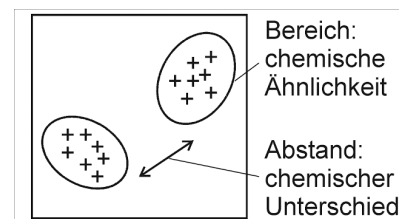


Bild 2. Interpretation der Signalbereiche auf einer Diskriminanzebene: Zusammenhängende Bereiche werden als ähnliche Signalmuster und damit von ähnlichen Zusammensetzungen herrührend aufgefasst. Der Abstand zweier Signalbereiche weist auf Unterschiede der gemessenen chemischen Zusammensetzung hin.

- der Konzentrationsinformation und
- der abgebildeten Gasmischungsinformation getrennt deutlich werden.

Am Beispiel von drei Sensoren lässt sich in dreidimensionaler Form ablesen, dass die Raumrichtung das Verhältnis der Sensorsignale repräsentiert, die Länge des Vektors dagegen die quantitative Information zu den gemessenen Gasen enthält. In Bild 1 ist zusätzlich zu Vektoren unterschiedlicher Länge in zwei Raumrichtungen eine sog. Diskriminanzebene eingezeichnet, deren Durchstoßbereiche der Vektorbündel zwei Musterklassen abgrenzen [11].

Die Darstellung von Diskriminanzebenen ist typisch für den Einsatz von Multigas-Sensorsystemen. Die Signalmuster werden mathematisch so umgerechnet, dass

1. ähnliche Muster auf den Diskriminanzebenen räumlich nahe zueinander liegen, und
2. verschiedene Muster möglichst deutlich räumlich voneinander getrennt werden.

Ziel ist die Gruppierung von chemisch ähnlichen Proben (ähnlichen Gasmischungen) auf der Signalmusterebene. Zugleich sollen auch möglichst geringe Unterschiede von chemischen Zusammensetzungen auf der Ebene der Signalmuster deutlich erkennbar werden. In Bild 2 ist eine Diskriminanzebene dargestellt, in der diese Interpretationsweise deutlich wird.

3 Motivation zum Einsatz von Multigas-Sensorsystemen

Die immer wiederkehrende Motivation zum Einsatz von Multigas-Sensorsystemen ist die Erwartung, ohne detailliertes Vorwissen eine Messaufgabe durch den Einsatz eines als universell angesehenen Messverfahrens in Kombination mit einer leistungsfähigen Datenverarbeitung lösen zu können. Damit steht das Messverfahren in Konkurrenz zu den klassischen laboranalytischen Verfahren, die auf die Gewinnung

von detaillierten chemischen Daten ausgerichtet sind und erst im zweiten Schritt zur Lösung einer analytischen Fragestellung verarbeitet werden. Der Zwischenschritt, die Gewinnung von detaillierter chemischer Information, z. B. Identifikation von Einzelstoffen und von deren Konzentrationen, soll im Messverfahren der Multigas-Sensorsysteme überflüssig sein.

Am Beispiel eines störenden Fehlgeruchs von Materialproben kann die alternative Vorgehensweise zwischen der klassischen Analytik und den Multigas-Sensorsystemen verdeutlicht werden. Ziel des Anwenders in diesem Beispiel ist die Ausschleusung von Materialproben mit einem erkennbaren Fehlgeruch.

Der erste Lösungsweg ist eine chemische Analyse von Proben mit Fehlgeruch zur Ermittlung der Geruchsursachen. Das Verfahren dazu ist aufwendig und erfordert eine leistungsfähige Analytik und Humansensorik, z. B. die Kombination von Gaschromatographie/Massenspektrometrie mit der Olfaktometrie, das sog. „sniffing GC“ oder „GC/MS-O“. Bei diesem Verfahren werden die Gasmischungen gaschromatographisch in einer Trennsäule zeitlich aufgetrennt. Die nacheinander am Ende der Trennsäule austretenden einzelnen Gaskomponenten der Mischung werden dann parallel an einem Geruchsauslass olfaktorisch von einem Probanden bewertet und mit einem Massenspektrometer analysiert. Als Resultate werden die detaillierte chemische Zusammensetzung der Probengasmischung und die enthaltenen geruchsaktiven Gaskomponenten vorliegen. Sind die geruchsverursachenden Komponenten gefunden, so kann für diese ein geeignetes vereinfachtes Messverfahren gesucht oder entwickelt werden, das zur Auffindung von Fehlgeruchsproben geeignet ist.

Der zweite Lösungsweg verspricht ein schnelleres und einfacheres Vorgehen: Mit einem Multigas-Sensorsystem werden beide Probenarten, die Normalproben und die Fehlgeruchsproben, vermessen. Bei der Vermessung ergeben sich Signalmuster, die sich im besten Fall voneinander unterscheiden und zwei Gruppen bilden, die mit den beiden Probenklassen der Normalproben und der Fehlgeruchsproben korrespondieren. Dieser Vorgang wird in der gängigen Terminologie als „Training der Elektronischen Nase“ bezeichnet. Jede weitere Vermessung neuer Proben kann nun mit den vorhandenen Signalmustern verglichen werden. Im Idealfall zeigen spätere mit Fehlgeruch behaftete Proben das Signalmuster des Fehlgeruchstrainings, unauffällige Proben dagegen das Signalmuster der Normal-Trainingsproben und können so automatisiert identifiziert werden.

In der Praxis wurden trotz dieses plausibel erscheinenden Vorgehens kaum Anwendungen gefunden, die eindeutige Ergebnisse über einen größeren Probenumfang unter realen Bedingungen und über längere Zeit lieferten. In den Analytiklabors konnten sich die Systeme daher bisher trotz der methodischen Vereinfachungen und potenziellen ökonomischen Vorteile nicht als Alternative zu Analysensystemen durchsetzen [12].

Für diesen Befund gibt es messtechnische Gründe, die mit den aktuellen Unzulänglichkeiten der Gassensoren zusammenhängen⁴⁾. Die hier im Weiteren zu behandelnden Gründe beziehen sich aber auf die methodischen und damit

⁴⁾ Gassensoren sind häufig von Veränderungen ihrer Messeigenschaften über die Einsatzzeit betroffen. Diese Veränderungen werden unter Begriffen wie Alterung und Drift beschrieben. Eine verbreitete Eigenschaftstreuung von Gassensoren macht ihren Ersatz bei Ausfall problematisch.

von jeder technischen Umsetzung unabhängigen Probleme beim Umgang mit Multigas-Sensorsystemen, die auch bei „ideal“ arbeitenden Sensoren zu wesentlichen Einschränkungen des Einsatzes von Multigas-Sensorsystemen führen.

4 Messungen mit Multigas-Sensorsystemen

Wie die Bezeichnung „Elektronische Nase“ für Multigas-Sensorsysteme bereits andeutet, sind ursprünglich humansensorische Sinneseindrücke und Bewertungen, speziell Geruchsempfindungen, Ziel des Messeinsatzes. Es stellen sich in diesem Zusammenhang verschiedene Probleme grundsätzlicher Art, die mit der Frage der Messbarkeit von Sinneseindrücken in Verbindung stehen.

Wenn herkömmlich von Messung gesprochen wird, so ist nach DIN 1319 [13] das „Ausführen von geplanten Tätigkeiten zum **quantitativen** Vergleich der **Messgröße** mit einer **Einheit**“ gemeint (eigene Hervorhebungen). Jedes der drei hervorgehobenen Bestimmungsstücke ist im Zusammenhang von Elektronischen Nasen nicht in der üblichen Weise gegeben.

Die Messgrößen von Sinneseindrücken sind nicht wie physikalisch-chemische Messgrößen präzise im Kontext der Naturwissenschaft definiert, sondern liegen operationalistisch (per Verfahrensvorschrift [14]) definiert vor und sind zudem charakterisiert durch eine große Messunsicherheit, die sich aus der unvermeidbaren Bandbreite von Sinnesempfindungen der verschiedenen im Messvorgang eingesetzten Probanden ergibt. Die Messunsicherheit des olfaktometrischen Verfahrens nach DIN EN 13725 [15], die mit Bezug auf die Wahrnehmungsschwelle die dadurch operationalistisch definierte Geruchsstoffkonzentration misst, ist daher sehr hoch [16]).

Werden Einheiten für Sinneseindrücke festgelegt, so ist der Bezugspunkt üblicherweise eine Wahrnehmungsschwelle oder ein sog. „eben wahrnehmbarer Unterschied“. In beiden Fällen sind diese Bezüge über durchschnittliche Probandengruppen statistisch mit einem Unsicherheitsbereich festgelegt.

Aus dem Messprinzip der Elektronischen Nasen ergibt sich, dass auch eine quantitative Aussage nicht das primäre Ergebnis einer solchen Messung ist. Charakteristisch für das Multigas-Messprinzip ist eine klassifizierende Aussage über chemische Zusammensetzungen. Erst im zweiten Schritt werden den Klassifizierungen auch quantitative Werte zugeordnet, z. B. über die zusätzliche Auswertung der Sensorsignalamplituden. Hier entspricht die Messmethodik den Verhältnissen beim Riechvorgang, bei dem auch die erste Priorität die Unterscheidung von Geruchsqualitäten ist (z. B. Rosen- von Nelkenduft) und erst in zweiter Linie die Intensität des Duftes bewertet wird.

5 Probleme der Klassifikation mit Multigas-Sensorsystemen

Die Unterscheidung und die Feststellung von Ähnlichkeiten von Gasmischungen und damit die Klassifikation von zugehörigen Proben ist der primäre Einsatzzweck von Multigas-Messsystemen. Anhand der speziellen Bedingungen solcher Klassifikationen kann ein erster Einstieg in die Problematik der Messungen mit Multigas-Messsystemen erfolgen, bevor über die Definition neuer angepasster Begriffe und Abstrak-

tionsebenen eine differenzierte Analyse von methodischen Problemen stattfindet.

5.1 Messanwendungen mit Klassifikation von Proben

Im Lauf der Entwicklung von Elektronischen Nasen und Anwendungen für das Messverfahren haben sich andere Einsatzfelder als die Messung von Sinneseindrücken ergeben. Da durch die verschiedenen Gassensoren chemische Informationen über ein breites Band von gasförmigen Komponenten vorliegen, können Multigas-Sensorsysteme ganz allgemein für die Klassifizierung von Proben und Gasmischungen eingesetzt werden. Diese Klassifizierung erfordert nicht zwingend zusätzliche Daten; auch humansensorische, wie Geruchsdaten, sind nicht erforderlich. Ausschließlich über die Ähnlichkeit der Sensor-Signalmuster können mit autonom arbeitenden Verfahren (z. B. den sog. Cluster-Analysen) Signalmusterwerte und damit deren zugehörige Proben zu Klassen zusammengefasst werden.

Solche autonomen (unüberwachten) Klassifizierungen können dazu verleiten, besonders durch die suggestive Kraft des Begriffs der „Elektronischen Nase“, andere (besonders geruchliche) Probeneigenschaften mit solchen Klassifizierungen zu verknüpfen. Das bereits angeführte Fehlergeruchsbeispiel kann in etwas anderer Durchführung die Problematik verdeutlichen. Wieder liegt eine Anzahl von Proben vor, die ohne vorherige Selektion mit dem Multigas-Sensorsystem vermessen werden. Tatsächlich zeigen sich zwei Bereiche von ähnlichen Signalmustern, die automatisiert zusammengefasst werden. Spiegeln diese beiden Klassen nun die Unterscheidung zwischen Normalproben und Fehlergeruchsproben wider? Diese Frage ist mit zwei Argumenten negativ entschieden:

- Erstens resultiert der Fehlergeruch aus einem (oder einigen) Geruchsstoffen. Die Klassifizierung erfolgt aber über die Gesamtheit der (ausgasenden) Komponenten, die vom Messsystem erfasst werden. Anstelle des Fehlergeruchs als Grund für die beiden Probenklassen kann auch eine Variation des Herstellungsprozesses oder eine unterschiedliche Vorgeschichte vorliegen, z. B. eine bereits erfolgte Ausgasung flüchtiger Komponenten durch längere Lagerung.

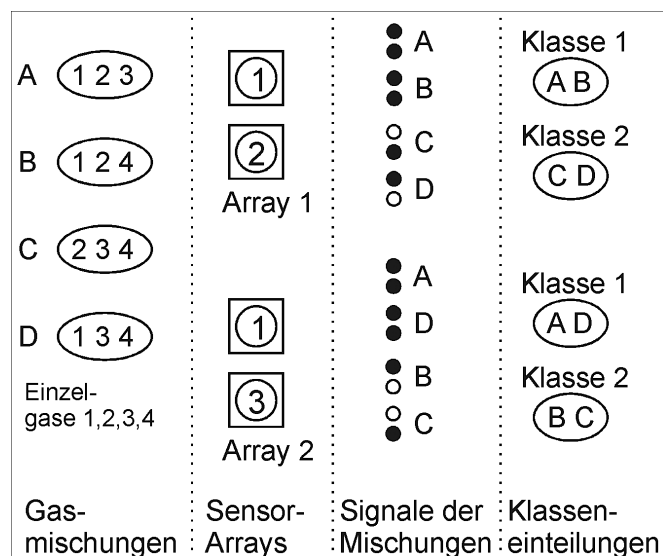


Bild 3. Klassifikation von Gasproben mit je drei Komponenten durch zwei Sensor-Arrays bestehend aus je zwei Einzelsensoren. Jeder Einzelsensor ist nur für ein Gas empfindlich (die Zahl im Sensor zeigt die messbare Komponente). Werden beide Sensoren aktiviert, wird in Klasse 1 eingeteilt, anderenfalls in Klasse 2.

- Zweitens gilt es, den Schluss von autonomen Probenklassifizierungen auf Probeneigenschaften zu vermeiden, da die Klassifikation auch von der Art des eingesetzten Messsystems abhängt. Tatsächlich ist die Klassifikation nicht eine in der Probe allein liegende Eigenschaft, sondern resultiert aus dem Zusammenwirken der Proben mit den Messeigenschaften des Messsystems. Verschiedene Messsysteme können die vorgelegten Proben in unterschiedliche Klassen einteilen.

In Bild 3 ist schematisch dargestellt, wie vier vorgelegte Probengasmischungen, zusammengesetzt aus Kombinationen dreier aus vier möglichen Gasen, durch zwei Gassensor-Arrays in verschiedene Klassen unterschieden werden. Die Gassensor-Arrays enthalten die Minimalzahl von zwei Gassensoren, die im Beispiel nur für je ein Gas empfindlich sind. Beide Sensoren des Arrays 1 liefern bei den beiden Proben A und B Signale; bei den Proben C und D liefert nur je ein Sensor ein Signal. Beim Array 2 liefern dagegen die Proben A und D das doppelte Signal. Beim Klassenkriterium Doppelsignal werden durch die beiden Arrays die Proben daher in verschiedene Klassen unterteilt.

5.2 Messanwendungen mit vorgegebenen Probenklassen

In vielen Anwendungen der Multigas-Sensorsysteme werden bereits Klassifizierungen von Proben oder Gasmischungen vorgegeben. Dies ist immer dann der Fall, wenn zusätzliche Informationen zu den Proben oder Messdaten vorliegen. Im einfachsten Fall werden vorliegende Proben oder Messdaten durch solche Zusatzdaten in zwei Klassen unterschieden, wie etwa im schon verwendeten Fehlergeruchsbeispiel, wenn durch einen Riechtest die Materialproben klassifiziert wurden.

Das Ziel der Messanwendung im Fall der vorgegebenen oder überwachten Klassifikationen ist ein deutlich anderes als bei der Suche nach Klassifikationen im unüberwachten Fall. Vorgegebene Klassifikationen sind immer der Ausgangspunkt für eine beabsichtigte Verallgemeinerung. Aus einem begrenzten Datensatz von klassifizierten (zuvor unterschiedenen) Proben oder Messungen soll durch die Applikationsentwicklung eine Regel oder Methode entwickelt werden, nach der zukünftige Proben oder Messungen diesen vorgegebenen Klassen automatisch zugeordnet werden können. In Abschn. 3 wurde diese Methodik bereits im Gegensatz zur klassischen analytischen Vorgehensweise beschrieben. Diese Methodik birgt allerdings Fallstricke, die sehr leicht zu methodisch nicht abgesicherten Anwendungen und fehlerhaften Interpretationen von Messdaten führen können.

Die Klassifizierungen können objektiver Natur sein. Das ist bei Sorten- oder Herkunftsunterscheidungen der Fall oder kann auch auf der Basis von humansensorischen Daten, wie Geruchs- oder Aromaqualitäten, erfolgen. Bei der überwachten Klassifikation wird versucht, die vorgegebenen Probenklassen in den Daten als Datenklassen wiederzufinden. In der Literatur ist eine Vielzahl von mathematischen Methoden publiziert, mit denen eine möglichst optimale Identifikation und Auftrennung von vorgelegten Klassen im Datenraum angestrebt wird.

Methodisch ergeben sich aus diesem Vorgehen zwei Probleme, ein mathematisch-technisches und ein Interpretationsproblem. Das mathematisch-technische Problem ist zusätzlich mit der Verletzung einer anerkannten Vorgehensweise der naturwissenschaftlichen Forschung verbunden. In der wissenschaftlichen Praxis gilt es als unzulässig, mit einer

starren Festlegung, mit fest fixierten Prämissen, an eine Fragestellung heranzugehen. Dagegen gilt es als erforderlich, offen für die Revision von Prämissen und ersten Hypothesen zu sein, wenn diese im Licht von Messdaten nicht haltbar erscheinen [17].

Im Fall der vorgelegten Probenklassen wird allerdings verbreitet methodisch gegen diese anerkannte Vorgehensweise verstoßen. Durch Auswahl und Anpassung der mathematischen Verfahren wird in der Regel dasjenige Verfahren gesucht, das die vorgegebenen Probenklassen am besten auf der Ebene der Daten auf trennt. Eine erfolgreiche Auftrennung wird dabei als Bestätigung der Hypothese gewertet, dass die Vorklassifizierung der Proben (z. B. Herkunft, Sorte) sich objektiv in den Messdaten findet und daher mit der gefundenen Auswertungsmethode autonom möglich sei. Die Vielzahl der publizierten mathematischen Verfahren, die für solche Trennungen zum Einsatz kommen, zeigt aber bereits an, dass es häufig nur mit einer speziellen Methode und auch dann nur mit begrenzter Trennschärfe gelingt, vorausgesetzte Probenunterschiede in den Daten wiederzufinden. Zudem bergen die in der Regel geringen Stichprobenzahlen in Verbindung mit vielparametrischen mathematischen Modellen die Gefahr der Überanpassung der Daten, des sog. Overfitting. Beim Overfitting werden die Proben nur aufgrund von Messungenauigkeiten (Messunsicherheit, Rauschen) scheinbar getrennten Datenklassen zugeordnet [18]. Das zweite Problem der überwachten Klassifikation betrifft die Interpretation der Ergebnisse. Selbst wenn mit einer schlichten mathematischen Methode und ausreichender Probenzahl eine offensichtliche Auftrennung von vorklassifizierten Proben im Messdatenraum möglich ist, kann daraus nicht geschlossen werden, dass die Grundlage der Vorklassifikation auch die Grundlage der gemessenen Klassifikation ist.

Ein gezielt abwegiges Beispiel kann das belegen: Früchte werden nach ihrer Farbe klassifiziert, die roten in eine, die grünen in die zweite Klasse. Durch Messung mit einem Multigas-Sensorsystem werden die Messdaten in zwei zugehörige Datenklassen getrennt. Liegt damit nun, da die Farbklassifizierung bestätigt wurde, ein Farbmesssystem vor? Offensichtlich nicht, da durch das Multigas-Sensorsystem gaschemische Daten und keine spektralen Daten gemessen wurden. In diesem Beispiel liegt die Ursache des Fehlschlusses nahe: Die roten Früchte sind reifer und geben mehr gasförmige Aromen ab als die unreifen grünen Früchte.

Die Problematik der Fehlinterpretation ist subtiler, aber ebenso bedeutend, wenn die Grundlage der Vorklassifizierung ebenfalls auf der Basis gasförmiger Stoffe erfolgt, wie das bei vorgegebenen Geruchs- oder Aromenklassen der Fall ist. Aber auch hier wird nicht zwingend die Grundlage der chemischen Unterscheidung durch das Messsystem mit den Unterschieden von Geruchs- oder Aromaqualitäten übereinstimmen. Da viele Geruchsstoffe in geringsten und für das Sensorsystem nicht messbaren Konzentrationen vorliegen, erfolgt die Klassifikation des Messsystems über andere chemische Komponenten. Es hängt nun vom Anwendungsfall ab, ob sich begründen lässt, dass die gemessenen Komponenten in festen Beziehungen zu den Geruchsstoffen stehen, die für die Grundlage der Vorklassifikation stehen⁵⁾. Die Begründung kann – streng genommen – nur mit zusätzlichen chemisch-analytischen Messungen erbracht werden.

⁵⁾ Für Geruchsuntersuchungen wurde eine Fallunterscheidung zu den Voraussetzungen für begründete Messungen bereits publiziert [19].

6 Begriffsbestimmungen

Obwohl die methodische Vorgehensweise der Verwendung von Multigas-Sensorsystemen sich von der traditionellen chemischen Analytik deutlich unterscheidet, existiert keine eigene wissenschaftliche Begrifflichkeit, die diese Besonderheiten wiedergibt. Das hat zur Folge, dass mit den traditionellen Begriffen operiert wird, mit denen immer auch methodische Leitbilder verbunden sind. Diese methodischen Leitbilder sind im Zusammenhang mit Multigas-Sensorsystemen oder „Elektronischen Nasen“ irreführend. Daher werden im Folgenden spezielle Begriffe vorgeschlagen und in einer ersten Begriffsbestimmung erläutert, die in den späteren Absätzen im methodischen Kontext Verwendung finden. Dies folgt dem Gedanken, dass bloße Definitionen wenig wertvoll sind, sich vielmehr neue Begriffe in der wissenschaftlichen Anwendung als sinnvoll bewähren müssen. Zusätzlich zu den Begriffen werden Abstraktionsebenen festgelegt, die für eine klare Analyse der Bedingungen der Messmethodik sinnvoll erscheinen.

● **Chemischer Aspekt** (von lat. *aspectus* „Blickrichtung“, engl. *chemical aspect*):

Der Begriff des chemischen Aspekts beschreibt die Eigenschaft von Multigas-Sensorsystemen, mit ihren einzelnen Sensoren nur die von diesen Sensoren gemessenen chemischen Komponenten zu erfassen. Von allen möglichen chemischen Stoffen wird daher nur ein bestimmter, diesem Bautyp und Sensorprinzip eigener chemischer Aspekt erfasst. Für den Teil der chemischen Stoffe (oder auch der Geruchsstoffe), für die das Multigas-Sensorsystem nicht messempfindlich ist, enthalten die Messdaten und das Signalmuster daher keinerlei Informationen.

● **Chemische Abbildung** (engl. *chemical mapping*):

Dieser Begriff beschreibt die Zuordnung von Gasmischungen und Sensorsignalmustern. Der Begriff ist zur chemischen Messung hin abgegrenzt, da bei den Multigas-Sensorsystemen keine Messung von einzelnen Gasbestandteilen, sondern die Erzeugung eines Signalmusters kennzeichnend ist, die für die Zuordnung (unter zu beschreibenden Einschränkungen und Vorbedingungen) genutzt werden kann.

● **Mehrdeutigkeit der chemischen Abbildung** (engl. *ambiguity of the chemical mapping*):

Die Mehrdeutigkeit drückt die Beziehung zwischen gemessenen Gasmischungen und den resultierenden Signalmustern aus. Zu jeder Gasmischung wird sich über die Signalantworten der Sensoren ein zugehöriges Signalmuster ergeben. Allerdings kann auch eine in ihrer Zusammensetzung abweichende Gasmischung zu einem identischen Signalmuster führen, wenn

1. bestimmte abweichende Komponenten nicht erfasst werden oder
2. wechselwirkungsähnliche Gase zu gleichen Sensorsignalen führen.

● **Chemisches Korrelat** (von lat.: *con referre*, in Beziehung setzen/vergleichen, engl. *chemical correlate*):

Mit dem Begriff des Chemischen Korrelats wird die Beziehung zwischen der zu messenden Referenzgröße und deren gasförmigen Trägern bezeichnet. Ist der „Geruch“ einer Probe die Zielgröße, werden Geruchsstoffe das Korrelat sein; ist der Alterungszustand der Probe das Ziel, werden Oxidationsprodukte das Chemische Korrelat dazu sein. In vielen Anwendungsfällen ist keine Referenzgröße, wie der Geruch, das Ziel, sondern eine Klassifizierung der Messproben. Die

Klassifizierung von Messproben kann nach verschiedenen Kriterien erfolgen, zu denen jeweils andere Merkmale gehören. Diejenigen Merkmale einer Klassifizierung, die sich in den gasförmigen Komponenten einer Messprobe ausdrücken, werden ebenfalls als Chemisches Korrelat der Klassifizierung betrachtet.

6.1 Zuordnungsprobleme der Multigasensorik

Unter systematischer Betrachtung müssen zwei getrennte Zuordnungsprobleme der Multigasensorik unterschieden werden:

Das **Abbildungsproblem** (engl. mapping problem of multigas sensing) besteht zwischen den gemessenen Gasmischungen und den daraus resultierenden Signalmustern. Das Problem ist von der Mehrdeutigkeit der chemischen Abbildung charakterisiert. Durch die Mehrdeutigkeit ist kein eindeutiger Rückschluss von gemessenen Signalmustern auf die chemische Zusammensetzung einer Gasmischung möglich.

Das **Referenzproblem** (von lat. referre, auf etwas zurückführen, auf etwas beziehen, engl. reference problem of multigas sensing) liegt zwischen den Gasmischungen (Gasproben) und den Referenzdaten vor. Multigasensoren werden dann eingesetzt, wenn nicht chemische Detaildaten gefordert sind, sondern Eigenschaften ermittelt werden sollen, die in einer Beziehung mit gasförmigen Komponenten stehen. Beispiele für solche Eigenschaften sind Aromaqualitäten, Geruchseigenschaften oder Frischegrade, die über Ausgasungen erfasst werden sollen. Typisch für diese Qualitäten ist ihre nicht im Detail bekannte Beziehung zu den chemischen Parametern der Gasmischungen. Außerdem ist das Referenzproblem durch eine Mehrdeutigkeit zwischen den Referenzdaten und den Gasdaten gekennzeichnet. Zu einem Referenzwert (z. B. ein bestimmter Geruch) können verschiedene gasförmige Zusammensetzungen gehören (z. B. verschiedene wirkungsgleiche Geruchsstoffe).

7 Betrachtungs- oder Abstraktionsebenen der Multigas-Sensorsysteme

Zur Analyse der Bedingungen der Messungen mit Multigas-Sensorsystemen müssen verschiedene Ebenen unterschieden werden, zwischen denen

1. grundlegende systematische Unterschiede bestehen und
2. deren Beziehungen von besonderen Bedingungen gekennzeichnet sind.

In **Bild 4** sind die verschiedenen Abstraktionsebenen der Multigas-Sensorik illustriert:

● Referenzebene (engl. reference level)

Die Referenzebene ist der Bereich der Eigenschaften und Qualitäten, der über die Messung von Gasproben (Gasmischungen) bestimmt werden soll.

● Gasebene (engl. gas level):

Die Gasebene ist der Bereich der chemischen Stoffe, die als Ausgasungen von Proben oder als Gasemissionen in Beziehung mit Referenzdaten der Referenzebene stehen und zugleich unter den Bedingungen der Messebene gemessen werden.

● Messebene (engl. measurement level):

Die Messebene ist der Bereich der physikalischen und chemischen Bedingungen des Messvorgangs und der Messsignale und deren Auswertung.

Auf der Referenzebene werden den Proben zusätzliche Referenzdaten zugeordnet. Dies können humansensorische

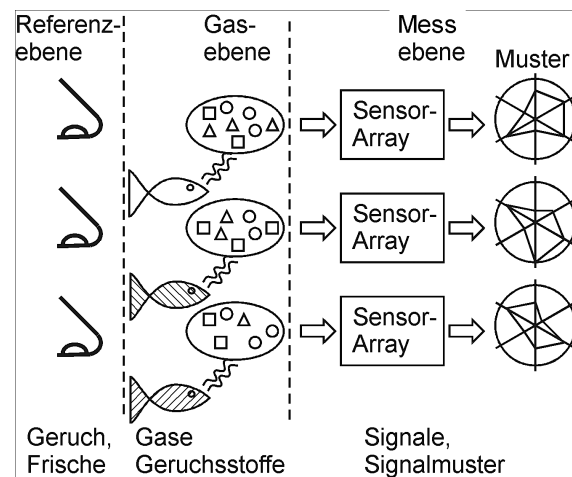


Bild 4. Die verschiedenen Betrachtungs- oder Abstraktionsebenen der Multigas-Sensorik.

Bewertungen von Geruch oder Aroma sein, aber auch zusätzliche Informationen zur Herkunft, Vorgeschichte oder zum Produktionsprozess von Proben. Die Gasebene betrifft alle gaschemischen Bedingungen der Probenausgasungen oder Emissionszusammensetzungen. Auf der Messebene wird die Signalerzeugung über Sensoren oder sensoranalog betriebene Analysegeräte betrachtet, zusätzlich auch die Fragen der Signalverarbeitung, Auswertung und Interpretation.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Multigas-Sensorsysteme wurden als methodische Alternative zu chemischen Analysensystemen positioniert. Die damit verbundene Erwartung war es, ohne detailliertes Vorwissen und ohne die Notwendigkeit chemisch-analytischer Untersuchungen Messanwendungen entwickeln zu können. Diese Erwartungen wurden in der Praxis weithin nicht erfüllt, obwohl eine weltweit aktive „scientific community“ an der messtechnischen, sensortechnischen und mathematischen Weiterentwicklung arbeitet [20].

Die Gründe dafür liegen im Spannungsfeld zwischen der vordergründig plausiblen „Ideologie“ der Multigas-Sensorsysteme und der bisher mangelnden methodisch-begrifflichen Durcharbeitung des Messgebiets.

Der zweite Teil des Beitrags wird die Details des Messvorgangs mit Multigas-Sensorsystemen genauer erläutern.

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. Frau Dr. Ilona Koroncz hat mir viele wertvolle Hinweise zur Überarbeitung und Verdeutlichung des Manuskripts gegeben. 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] *Dodd, G.; Persaud, K.*: Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature* 299 (1982) Nr. 5881, S. 352-355.
- [2] *Gardner, J. W.; Bartlett, P. N.*: A brief-history of electronic noses. *Sens. Actuators B* 18 (1994) Nr. 1-3, S. 211-220.
- [3] *Mielle, P.; Marquis, F.; Latrasse, C.*: Electronic noses: specify or disappear. *Sens. Actuators B* 69 (2000) Nr. 3, S. 287-294.
- [4] *Axel, R.*: Scents and sensibility: A molecular logic of olfactory perception (Nobel lecture). *Angew. Chemie – Int. Ed.* 44 (2005) Nr. 38, S. 6110-6127.
- [5] *Buck, L. B.*: Unraveling the sense of smell (Nobel lecture). *Angew. Chemie – Int. Ed.* 44 (2005) Nr. 38, S. 6128-6140.
- [6] *Malnic, B.; Hirono, J.; Sato, T.; Buck, L. B.*: Combinatorial receptor codes for odors. *Cell* 96 (1999) Nr. 5, S. 713-723.
- [7] *Albert, K. J.; Lewis, N. S.; Schauer, C. L.; Sotzing, G. A.; Stitzel, S. E.; Vaid, T. P.; Walt, D. R.*: Cross-reactive chemical sensor arrays. *Chem. Rev.* 100 (2000) Nr. 7, S. 2595-2626.
- [8] *James, D.; Scott, S. M.; Ali, Z.; O'Hare, W. T.*: Chemical sensors for electronic nose systems, *Microchim. Acta* 149 (2005) Nr. 1-2, S. 1-17.
- [9] *Röck, F.; Barsan, N.; Weimar, U.*: Electronic nose: Current status and future trends. *Chem. Rev.* 108 (2008) Nr. 2, S. 705-725.
- [10] *Hierlemann, A.; Gutierrez-Osuna, R.*: Higher-order chemical sensing. *Chem. Rev.* 108 (2008) Nr. 2, S. 563-613.
- [11] *Horner, G.*: Qualitative and quantitative evaluation methods for sensorarrays. In: *Proceedings of the 6th ISOEN Conference*. Tübingen 1999.
- [12] *Ampuero, S.; Bosset, J. O.*: The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sens. Actuators B* 94 (2003) Nr. 1, S. 1-12.
- [13] DIN 1319-1: Grundlagen der Messtechnik – Teil 1: Grundbegriffe. Berlin: Beuth 1995.
- [14] *Hempel, C. G.*: Philosophie der Naturwissenschaften. München: dtv 1977.
- [15] DIN EN 13725: Luftbeschaffenheit – Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration mit dynamischer Olfaktometrie. Berlin: Beuth 2003.
- [16] *Boeker, P.; Haas, T.*: The measurement uncertainty of olfactometry. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 67 (2007) Nr. 7/8, S. 331-340.
- [17] *Popper, K. R.*: Logik der Forschung. Tübingen: Mohr 1982.
- [18] *Goodner, K. L.; Dreher, J. G.; Rouseff, R. L.*: The dangers of creating false classifications due to noise in electronic nose and similar multivariate analyses. *Sens. Actuators B* 80 (2001) Nr. 3, S. 261-266.
- [19] *Boeker, P.; Hamacher, T.; Mannebeck, D.; Wimmer, P.; Horner, G.*: Methodology and technology of odour measurement. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 63 (2003) Nr. 7/8, S. 283-289.
- [20] GOSPEL, Network of Excellence in Artificial Olfaction. www.gospel-network.org