

Theorie

1. Zielsetzung und Lehrinhalte

Ziel dieses Versuches Elektrochemische Sensoren zur Atemgasanalyse ist es, das Verhalten von Gassensoren mithilfe einer elektrochemischen Zelle zu untersuchen. Dabei wird eine Analyse bzgl. der Konzentrationsabhängigkeit durchgeführt und die Querempfindlichkeit des Sensors bestimmt.

2. Grundlagen

2.1 Atemgasanalyse

Die Atemgasanalyse befasst sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung von Atemluft, um Markersubstanzen zu identifizieren, die Rückschlüsse auf den klinischen Zustand eines Patienten erlauben. Außerdem sollen mathematische Modelle entwickelt werden, die Atemgaskonzentrationen in Blutkonzentrationen umrechnen. Verglichen mit Blutproben, ist die Entnahme von Atemgasproben nicht-invasiv, was sie für Patienten akzeptabler macht, und eine einfache Mehrfachgewinnung ermöglicht. Dadurch ist die Messung reproduzierbar und die Echtzeit Auswertung ermöglicht eine kontinuierliche Überwachung.

Allerdings hat die Atemgasanalyse ihre Limitationen, denn eine einheitliche Sammlung der Atemluft ist schwer umsetzbar. Die Konzentration der Biomarker in den Atemgasen ist sehr klein und mithilfe von technisch aufwändigen Messverfahren können diese nachgewiesen werden. Geräte, die dazu in der Lage sind, Atemgase entsprechend zu analysieren, wie das Massenspektrometer, sind sehr teuer und hochkompliziert.

Eine Analysemethode, die heute schon Medizinische Anwendung findet, ist der FeNO-Test. Dieser misst Stickstoffmonoxid (NO) in der Ausatemluft und ist außerdem effektiv zur Früherkennung, Diagnose, Behandlung und Kontrolle von Asthma.

2.2 Elektrochemische Zelle

In jedem Analysegerät findet sich ein Sensor, ein kleiner Messfühler der physikalische oder chemische Eigenschaften misst und als konzentrationsabhängiges, elektrisches Signal ausgibt. Ein chemischer Sensor wird dabei in einen Rezeptor, einem Transducer und einem Signalverarbeitungssystem unterteilt.

Der große Vorteil im Vergleich zu kommerziellen erfolgreichen Chemosensoren ist, dass diese Sensoren sofort ein verwertbares elektrisches Signal liefern. Man unterscheidet dabei abhängig von der gemessenen elektrischen Größe zwischen potentiometrischen, amperometrischen und konduktometrischen Sensoren.

Es gibt unzählige verschiedene Sensoren die sich in Größe, Geometrie, Konstruktion, Anwendungsgebiet und vor allem Funktionsweise differenzieren und sich folglich auch in Bezug auf Leistung der Selektivität, Ansprechzeit und Lebensdauer unterscheiden.

2.3 Chemisches Potential

Das Grundprinzip der Analyse mittels Sensoren ist das chemische Potenzial μ . Es beschreibt die Abhängigkeit der extensiven thermodynamischen Energiegrößen von der Stoffmenge. Das chemische Potenzial lässt Aussage darüber treffen wie ein Stoff sich Verhält (Diffusion, Phasenübergang, Reaktivität).

Der Potentialwert $\mu = 0$ gilt für ein Stoff als Elemente, $\mu < 0$ bedeutet, dass Stoffe freiwillig aus Elementen entstehen und $\mu > 0$ bedeutet, dass Stoffe zum Zerfall in Elemente neigen. Das Standardpotenzial lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\mu_B = \mu_{B0} + RT \cdot \ln(a_B) \quad \text{Gl. (2.1)}$$

Bei zwei Phasen (α und β) die beide den gelösten Stoff B enthalten und im Gleichgewicht stehen, bildet sich das Verhältnis der Aktivitäten (Bzw. näherungsweise der Konzentrationen) durch Gl. (2.4)

$$\ln\left(\frac{a_B^\alpha}{a_B^\beta}\right) = \frac{\mu_{B0}^\beta - \mu_{B0}^\alpha}{RT}$$

$$\frac{a_B^\alpha}{a_B^\beta} = e^{\left(\frac{\mu_{B0}^\beta - \mu_{B0}^\alpha}{RT}\right)} = \text{konst.}$$

Bei Annahme einer ideal verdünnten Lösung können die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzt werden. Dies beschreibt der Nernst'schen Verteilungssatz:

$$\frac{c_B^\alpha}{c_B^\beta} = k. \quad \text{Gl. (2.5)}$$

2.4 Funktionsprinzip Elektrochemische Zelle

Ein elektrochemischer Sensor basiert auf der Wechselwirkung der Analyten (Gas) mit der Zelle. Wenn das Gas mit dem Sensor in den Kontakt kommt, wird das Gas entweder reduziert oder oxidiert. Dabei gehen geladene Teilchen (Metallionen oder Elektronen) als Ladungsträger von der einen Phase in die andere über. Dies bedeutet, dass es an der Phasengrenze eine elektrochemische Potentialdifferenz gibt, die Galvanispannung. Dabei beschreibt die Phase α das Innere der Elektrode und die Phase β das innere der Gasphase:

$$\Delta\varphi = \varphi^\alpha - \varphi^\beta = \frac{\mu_i^{0\beta} - \mu_i^{0\alpha}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha}\right) \quad \text{Gl. (2.6)}$$

Jedoch lässt sich das Potential der Galvanispannung nicht absolut messen, es muss relativ zu einer zweiten Spannung betrachtet werden. Die Potentialdifferenz ist messbar mithilfe von:

$$E = \Delta\varphi(II) - \Delta\varphi(I) \quad \text{Gl. (2.7)}$$

Bei dem beschriebenen Zweielektrodenaufbau kann sich das Potenzial zwischen den Elektroden ändern, was einen nicht-linearen Zusammenhang zwischen Konzentrationsänderung und Stromfluss darstellt. Durch eine dritte Referenzelektrode (eigenen Steuerkreis, potentiostatisch) kann dieses Problem umgangen werden, man erhält eine konstante Potentialdifferenz.

2.5 Redoxelektroden

Redoxelektroden, bei welchen Elektronen zwischen Metall und Lösung übertragen werden, bestehen aus einem inerten Material (zB Platin, Kohlenstoff) und einem Redoxsystem. Dabei lädt sich das Metall im Vergleich zur Lösung entweder positiv auf, indem es Elektronen abgibt, also oxidiert wird, oder es lädt sich im Vergleich zur Lösung negativ auf, indem es Elektroden aufnimmt und somit reduziert wird. Dieses Gleichgewicht für die Redoxreaktion lässt sich folgendermaßen darstellen:



Findet an einer Elektrode eine Reduktion (oder Oxidation) statt, wird dies an der Gegenelektrode durch eine Oxidation (oder Reduktion) ausgeglichen. Dabei wird die elektrochemische Zelle selbst nicht konsumiert, denn alle Analyten werden umgewandelt und verlassen die Zelle wieder und der Sensor wirkt dabei wie ein Katalysator.

3. Wichtige Begriffe und Parameter

Blindwerte: Messwert eines Messgeräts, wenn die untersuchte Größe gleich Null ist. Die Messung ist wichtig, um Verfälschung der Ergebnisse zu verhindern.

Kalibrierfunktion: Funktion aus Messungen mit bekannten Werten, um durch Vergleich einen Unbekannten Wert mit statistischer Unsicherheit zu erlangen.

Nachweisgrenze: Kleinste messbare Menge eines Analyten, der mit hinreichender Sicherheit gemessen werden kann. $X_L = \bar{x}_{bi} + ks_{bi}$

Sensorsignal: Es wird ein lineares Antwortverhalten des Sensors erwartet. Deshalb wird Differenz zwischen Exposition (U) und Messwert ohne Exposition gemessen: $S = U - U_0$. Ein relatives Verhältnis: $S = \frac{U}{U_0}$ bildet einen Vergleich zwischen unterschiedlichen Zellen möglich.

Empfindlichkeit: Steigung der Kalibrierungsfunktion, Änderung des Sensorsignals $S = \frac{dU}{dc_a} |_c$

Ansprechzeit t(resp): Zeit, die benötigt wird, um 90% des zu erwartenden Sensorsignals zu erreichen.

Abklingzeit: t(recov): Zeit, die benötigt wird, um 90% Ursprungssignals zu erreichen, nach Abschalten des Stimulus.

Querempfindlichkeit/Selektivität: Empfindlichkeit einer Messeinrichtung auf andere Größen als die zu messende Größe. Ihr Einfluss wird beschrieben mithilfe: $QE_{rel} = \left(\frac{\Delta X_{mess}}{\Delta X_{stör}} \right) \cdot 100\%$

Selektivität m(ii): Sensorsignal verglichen mit dem Störsignal eines störenden Einflusses $SE = \frac{E_{mess}}{QE_{abs}}$

Druck und Temperatur: Sensoren sind außerdem Druckunabhängig aber Temperaturabhängig, typischerweise zwischen 0,5 und 1% pro Grad.

4. Versuch

Der Versuchsaufbau besteht aus einer Gasmischanlage, die eine bestimmte Gasatmosphäre herstellen kann und einem kommerziellen Analyseinstrument. Die Gasmischanlage vermischt das Trägergas mit dem Analyten.

Massenflussregler regeln den Einfluss der Gase in das Mischinstrument. Sie beruhen auf der Tatsache, dass Energieübertragung von einem Gas proportional zum Massenstrom ist. Die Temperaturdifferenz zwischen zwei Fühlern ist also direkt proportional zum Massenstrom der Strecke, so lässt sich der Massenfluss bestimmen. Die grundlegende Formel dazu lautet:

$$\Delta Q = W = c \cdot m \cdot \Delta T \quad \text{Gl. (3.12)}$$

Vorfragen

1. Berechnen Sie die Gasflüsse der einzelnen Kanäle, die im Verlauf des Versuchs einzustellen sind. (Tabelle in Anleitung, Seite 16)

Gesamtfluss: 150ml/min

Die SKT-Werte der Kanäle 1, 2, 3 und 4 lassen sich durch folgende Formeln berechnen:

1. 50% R.H., Stickstoff, NO Konzentrationen 6 ppm und ein variierender Sauerstoffhintergrund von 0, 2, 5, 10%.
2. 50% R.H., Stickstoff, 10% O₂, NO Konzentrationen von 0, 1, 3, 6, 12 ppm.
3. Stickstoff, 10% O₂, NO Konzentration von 6 ppm und Feuchten von 0, 10, 25, 50, 70%.
4. 50% R.H., Stickstoff, 10% O₂, NO Konzentration von 6 ppm und 4 Flüsse 75, 100, 125, 150 ml/min.

Diese Bedingungen sollen für die vier Massenflussregler berechnet werden. Für die Daten der Massenflussregler und Gasflaschen gilt folgendes:

- MFC1: 298 ml/min angeschlossen an N₂
- MFC2: 164 ml/min angeschlossen an einen Verdampfer (100%R.H.)
- MFC3: 18,15 ml/min angeschlossen an O₂ (100%)
- MFC4: 18,30 ml/min angeschlossen an NO (100ppm in Rest:N₂)

Kanal 1: alle mit einbeziehen

$$SKT1 = \frac{\left(Fluss - \frac{[R.H.]}{C_{Flasche,ges}} \cdot Fluss - \frac{[NO]}{C_{Flasche,ges}} \cdot Fluss - \frac{[O_2]}{C_{Flasche,ges}} \cdot Fluss \right)}{298 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT$$

Kanal 2:

$$SKT2 = \frac{\left(\frac{[R.H.]}{C_{Flasche,ges}} \cdot Fluss \right)}{164 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT$$

Kanal 3:

$$SKT3 = \frac{\left(\frac{[O_2]}{C_{Flasche,ges}} \cdot Fluss \right)}{18,15 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT$$

Kanal 4:

$$SKT4 = \frac{\left(\frac{[NO]}{C_{Flasche,ges}} \cdot Fluss \right)}{18,3 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT$$

Beispielrechnung:

gelb Nr 1

$$SKT2 = \frac{\left(\frac{[50%]}{100%} \cdot 150ml \right)}{164 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 45,73$$

$$SKT3 = \frac{\left(\frac{[0]}{100\%} \cdot 150ml\right)}{18,15 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 0$$

$$SKT4 = \frac{\left(\frac{[6ppm]}{100ppm} \cdot 150ml\right)}{18,3 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 49,18$$

$$SKT1 = \frac{(150 - 0,4573 \cdot 164 - 0,4918 \cdot 18,3 - 0)}{298 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 22,15$$

gelb Nr 2

$$SKT2 = \frac{\left(\frac{[50\%]}{100\%} \cdot 150ml\right)}{164 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 45,73$$

$$SKT3 = \frac{\left(\frac{[2\%]}{100\%} \cdot 150ml\right)}{18,15 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 16,53$$

$$SKT4 = \frac{\left(\frac{[6ppm]}{100ppm} \cdot 150ml\right)}{18,3 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 49,18$$

$$SKT1 = \frac{(150 - 0,4573 \cdot 164 - 0,1653 \cdot 18,15 - 0,4918 \cdot 18,3)}{298 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 21,14$$

gelb Nr 3

$$SKT2 = \frac{\left(\frac{[50\%]}{100\%} \cdot 150ml\right)}{164 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 45,73$$

$$SKT3 = \frac{\left(\frac{[5\%]}{100\%} \cdot 150ml\right)}{18,15 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 41,32$$

$$SKT4 = \frac{\left(\frac{[6ppm]}{100ppm} \cdot 150ml\right)}{18,3 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 49,18$$

$$SKT1 = \frac{(150 - 0,4573 \cdot 164 - 0,4132 \cdot 18,15 - 0,4918 \cdot 18,3)}{298 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 19,14$$

....

grün Nr 1

$$SKT2 = \frac{\left(\frac{[50\%]}{100\%} \cdot 150ml\right)}{164 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 45,73$$

$$SKT3 = \frac{\left(\frac{[10\%]}{100\%} \cdot 150ml\right)}{18,15 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 82,64$$

$$SKT4 = \frac{\left(\frac{[12ppm]}{100ppm} \cdot 150ml\right)}{18,3 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 98,36$$

$$SKT1 = \frac{(150 - 0,4573 \cdot 164 - 0,8264 \cdot 18,15 - 0,9836 \cdot 18,3)}{298 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 14,1$$

.....

blau Nr 1

$$SKT2 = \frac{\left(\frac{[70\%]}{100\%} \cdot 150ml\right)}{164 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 64,02$$

$$SKT3 = \frac{\left(\frac{[10\%]}{100\%} \cdot 150ml\right)}{18,15 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 82,64$$

$$SKT4 = \frac{\left(\frac{[6ppm]}{100ppm} \cdot 150ml\right)}{18,3 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 49,18$$

$$SKT1 = \frac{(150 - 0,6402 \cdot 164 - 0,8264 \cdot 18,15 - 0,4918 \cdot 18,3)}{298 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 7,05$$

....

orange Nr 1

$$SKT2 = \frac{\left(\frac{[50\%]}{100\%} \cdot 150ml\right)}{164 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 45,73$$

$$SKT3 = \frac{\left(\frac{[10\%]}{100\%} \cdot 150ml\right)}{18,15 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 82,64$$

$$SKT4 = \frac{\left(\frac{[6ppm]}{100ppm} \cdot 150ml\right)}{18,3 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 49,18$$

$$SKT1 = \frac{(150 - 0,4573 \cdot 164 - 0,8264 \cdot 18,15 - 0,4918 \cdot 18,3)}{298 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 17,11$$

orange Nr 2

$$SKT2 = \frac{\left(\frac{[50\%]}{100\%} \cdot 125ml\right)}{164 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 38,11$$

$$SKT3 = \frac{\left(\frac{[10\%]}{100\%} \cdot 125ml\right)}{18,15 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 68,87$$

$$SKT4 = \frac{\left(\frac{[6ppm]}{100ppm} \cdot 125ml\right)}{18,3 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 40,98$$

$$SKT1 = \frac{(150 - 0,3811 \cdot 164 - 0,6887 \cdot 18,15 - 0,4098 \cdot 18,3)}{298 \frac{ml}{min}} \cdot 100 SKT = 22,65$$

.....

Tabelle 1: Übersicht über das gesamte Messprotokoll. (gelb: O₂ Konzentrationen, grün: NO-Konzentrationen, blau: Querempfindlichkeit. Orange: Gesamtflussänderungen)

Nr.	Zeitintervall [min]	Fluß [ml]	Feuchte [%]	O ₂ [%]	NO [ppm]	Kanal 1 [SKT]	Kanal 2 [SKT]	Kanal 3 [SKT]	Kanal 4 [SKT]	Messwert [V]	Nr. Ergebnis
gelb 1	4	150	50	0	6	22,15	45,73	0	49,18	367	1
2	4	150	50	2	6	21,14	45,73	16,53	49,18	363	2
3	4	150	50	5	6	19,63	45,73	41,32	49,18	353	3
4	4	150	50	10	6	17,11	45,73	82,64	49,18	342	4
grün 1	4	150	50	10	12	14,09	45,73	82,64	98,36	595	5
2	4	150	50	10	0	20,13	45,73	82,64	0	107	6
3	4	150	50	10	6	17,11	45,73	82,64	49,18	333	7
4	4	150	50	10	0	20,13	45,73	82,64	0	101	8
5	4	150	50	10	3	18,62	45,73	82,64	24,59	206	9
6	4	150	50	10	0	20,13	45,73	82,64	0	093	10
7	4	150	50	10	1	19,63	45,73	82,64	8,19	119	11
8	4	150	50	10	0	20,13	45,73	82,64	0	088	12
blau 1	4	150	70	10	6	7,05	64,02	82,64	49,18	324	13
2	4	150	50	10	6	17,11	45,73	82,64	49,18	328	14
3	4	150	25	10	6	29,70	22,87	82,64	49,18	332	15
4	4	150	10	10	6	37,25	9,15	82,64	49,18	335	16
5	4	150	0	10	6	42,28	0	82,64	49,18	337	17
orange 1	4	150	50	10	6	17,11	45,73	82,64	49,18	336	18
2	4	125	50	10	6	22,65	38,11	68,87	49,89	338	19
3	4	100	50	10	6	35,5	30,69	55,1	32,79	339	20
4	4	75	50	10	6	33,99	22,87	41,82	24,59	341	21

2. Wie ist eine elektrochemische Zelle in aller Regel aufgebaut, skizzieren Sie kurz und Beschreiben Sie die einzelnen Bestandteile.

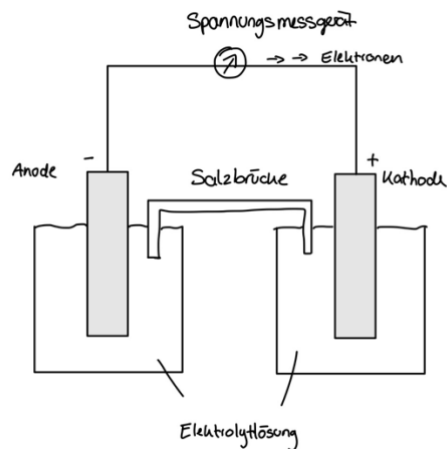


Abbildung 1 Skizze einer Galvanischen Zelle

Eine elektrochemische Zelle besteht aus zwei Elektroden, eine Kathode und eine Anode, an denen jeweils Redoxreaktionen ablaufen. Die beiden Elektroden sind jeweils in eine passende Elektrolytlösung getaucht, damit die Reaktion stattfinden kann. Dazu sind Kathode und Anode über einen Draht miteinander verbunden, damit es zu einem Elektronenaustausch kommen kann. Diese Elektronen werden bei der Oxidation an der Anode gewonnen, um bei der Reduktion an der Kathode verwendet werden zu können. Dieser Elektronenfluss ist als Spannung messbar und ist proportional zu der Konzentration. Außerdem verbindet eine Salzbrücke die beiden Halbzellen, die einen Ionenaustausch (Ladungsaustausch) ermöglicht. Dieser Aufbau entspricht einer galvanischen Zelle. Zudem gibt es elektrochemische Zellen, die keine Salzbrücke benötigen, da die Halbzellen in die gleiche Lösung eingetaucht sind. Dabei muss der Behälter durch eine Ionendurchlässige Membran geteilt werden.

3. Welchen Einfluss hat die Temperatur auf das zu erwartende Sensorsignal. Begründen Sie.

Die Temperatur beeinflusst das Sensorsignal. Eine höhere Temperatur führt somit zu einem höheren Sensorsignal. Typischerweise liegt dabei der Einfluss der Temperatur zwischen 0,5 und 1 % pro Grad Celsius. Dennoch wird bei den meisten elektrochemischen Zellen eine Temperaturkompensation hinzugefügt. Diese Abhängigkeit lässt sich auch mit der Nernst'schen Gleichung begründen:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \left(\left[\frac{Ox}{Red} \right] \right)$$

5. Auswertung

5.1 Bestimmung der Reproduzierbarkeit

Auswertung 1: Ermitteln Sie aus den Daten von Kap. 4.2 den Mittelwert ihrer Messungen mit gleichen Geräteeinstellungen bzgl. Sensorsignal und Ansprechzeit, die Standardabweichung vom Mittelwert und mit dem t-Faktor den Vertrauensbereich (95%).

Messungen Nr. 4, 7, 14 und 18 und die Messungen Nr. 6, 8, 10 und 12 haben jeweils die gleichen Geräteeinstellungen bzgl. Sensorsignal und Ansprechzeit. Die Messergebnisse sind folgendermaßen:

Tabelle 2 Messwerte bei gleicher Geräteeinstellung

Nr.	Messwert [mV]
4	342
7	333
14	328
18	336

Tabelle 3 Messwerte bei gleicher Geräteeinstellung

Nr.	Messwert [mV]
6	107
8	101
10	93
12	88

Mittelwert Tabelle 1:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{4} \cdot (342 + 333 + 328 + 336) = 334,75 \text{ mV}$$

Standardabweichung zum Mittelwert Tabelle 1:

$$\begin{aligned} sdv(\bar{x}) &= \sqrt{\frac{1}{n \cdot (n - 1)} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ &= \sqrt{\frac{1}{4 \cdot (4 - 1)} \cdot [(342 - 334,75)^2 + (333 - 334,75)^2 + (328 - 334,75)^2 + (336 - 334,75)^2]} \\ &= 2,93 \text{ mV} \end{aligned}$$

Berechnung des Vertrauensbereich von 95 % mit dem T-Faktor:

$$\text{Freiheitsgrade: } f = n - 1 = 4 - 1 = 3$$

Aus der dazugehörigen Tabelle ist der passende t-Faktor ablesbar: 3,18.

$$\text{Der Vertrauensbereich wird nun folgendermaßen ausgedrückt: } \mu = \bar{x} \pm t \cdot sdv(\bar{x}) = 334,75 \text{ V} \pm 3,18 \cdot 2,93 = 334,75 \text{ V} \pm 9,3174 \text{ mV}$$

Mittelwert Tabelle 2: $\bar{x} = 97,25 \text{ mV}$

Standardabweichung zum Mittelwert Tabelle 2: $sdv(\bar{x}) = 4,21 \text{ mV}$

$$\text{Vertrauensbereich: } \mu = 97,25 \text{ V} \pm 3,18 \cdot 4,21 = 97,25 \text{ V} \pm 13,39 \text{ mV}$$

Alle Messwerte befinden sich im Vertrauensbereich, wodurch eine Reproduzierbarkeit des Versuchs mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % gegeben ist

5.2 Bestimmung der Nachweisgrenze (unterschiedliche NO-Konzentrationen)

Tabelle 4 Messergebnisse bei verschiedenen NO-Konzentrationen

Nr. (grün)	NO [ppm]	Messwert [mV]
6, 8, 10, 12	0	97,25 (Mittelwert)
11	1	119
9	3	206
7	6	333
5	12	595

Die Tabelle 4 zeigt die benötigten Messwerte aus Tabelle 1 zur Erstellung eines Schaubildes die Kalibriergerade in Abhängigkeit der zu dosierten Konzentration NO anzeigt und berechnet.

Auswertung 2: Kann man eine Gerade durch die Punkte legen?

Das folgende Diagramm wurde in Excel erstellt und zeigt die Werte aus Tabelle 4, dabei wurde eine lineare Trendlinie mit einer Geraden durch die verschiedenen Punkte gelegt.

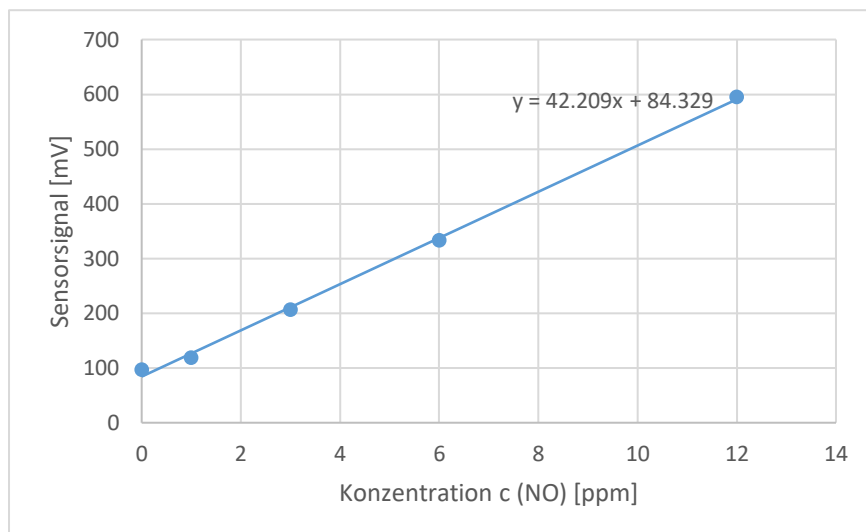


Abbildung 2: Sensorsignal in Abhängigkeit zu der dosierten NO-Konzentration

Daraus lässt sich schließen, dass sich keine Gerade durch alle Punkte legen lässt. Jedoch lässt sich eine Ausgleichsgerade mit Excel erstellen. Sie lässt sich folgendermaßen beschreiben: $y = 42,209x + 84,329 \text{ mV}$

Auswertung 3: Berechnen Sie die Nachweisgrenze für NO. Benutzen Sie das Ergebnis der linearen Regression, um den Fehler anzugeben.

Die Nachweisgrenze lässt sich mit folgender Formel berechnen:

$$X_L = \bar{x}_{bi} + k s_{bi}$$

Der Mittelwert der Blindwerte $\bar{x}_{bi} = 97,25 \text{ mV}$ wurde schon oben berechnet. Für den numerischen Faktor k wird 3 gewählt, was einem Vertrauensintervall von 99,86% bei einseitiger Gausverteilung entspricht. Die Standardabweichung s_{bi} ist dem entsprechend: $s_{bi} = 4,21 \text{ mV}$

Es lässt sich die Nachweisgrenze berechnen: $X_L = 97,25 \text{ mV} + 3 \cdot 4,21 \text{ mV} = 109,88 \text{ mV}$

Die Formel der Trendlinie $X_L = y = ax + b$ wird nun nach x aufgelöst, um die Konzentration c an der Nachweisgrenze zu erhalten.

$$x = \frac{X_L - b}{a} = \frac{109,88 \text{ mV} - 84,329 \text{ mV}}{42,209 \frac{\text{mV}}{\text{ppm}}} = 0,61 \text{ ppm}$$

Die Konzentration an der Nachweisgrenze liegt also bei 0,61 ppm NO.

Um den Fehler der Messung zu bestimmen, werden zuerst die Werte anhand der Ausgleichsgeraden: $y = 42,209 x + 84,329 \text{ mV}$ berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen. Tabelle 5 zeigt die berechneten und gemessenen Werte:

Tabelle 5: Berechnete und gemessene Werte der verschiedenen NO-Konzentrationen

Nr. (grün)	NO [ppm]	Messwert [mV]	Berechneten Werte [mV]
6, 8, 10, 12	0	97,25	84,329
11	1	119	126,538
9	3	206	210,956
7	6	333	337,583
5	12	595	590,837

Zur Fehlerbestimmung nutzen wir die Ausgangsgleichung $y = ax + b$, die dazugehörigen Fehler Δa und Δy wurden mittels des RGP-Befehls in Excel bestimmt.

$$\begin{aligned} \Delta x_L &= \sqrt{\left(\frac{\partial X_L}{\partial a} \cdot \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial x_L}{\partial y} \cdot \Delta y\right)^2} = \sqrt{\left(\left(\frac{X_L - b}{a}\right) \cdot \Delta a\right)^2 + \left(\left(\frac{X_L - b}{a}\right) \cdot \Delta y\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{-X_L + b}{a^2} \cdot \Delta a\right)^2 + \left(\frac{1}{a} \cdot \Delta y\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{-109,88 \text{ mV} + 84,329 \text{ mV}}{42,209^2 \frac{\text{mV}}{\text{ppm}}} \cdot 0,998\right)^2 + \left(\frac{1}{42,209} \cdot 0,465\right)^2} = 0,018 \text{ ppm} \end{aligned}$$

Der Fehler beträgt also: 0,018 ppm. Somit gilt für die Nachweisgrenze: $X_L = (0,61 \pm 0,018) \text{ ppm}$. Der Sensor kann demnach nur NO-Konzentrationen über dieser Grenze mit ausreichender Sicherheit detektieren.

5.3 Querempfindlichkeit

Sauerstoff:

Auswertung 4: Bestimmen Sie die Querempfindlichkeit des Sensors (NO/O₂). Welche Folgen hat ihr Ergebnis im Bezug auf eine reale Patientenevaluierung?

Zur Bestimmung der Querempfindlichkeit des Sensors wird folgende Formel verwendet:

$$QE_{rel} = \left(\frac{m_{stör}}{m_{mess}}\right) \cdot 100\%$$

Dabei entspricht $m_{stör}$ die Steigung der O₂-Konzentration und m_{mess} der Steigung der NO-Konzentration.

Tabelle 6 Abhängigkeit der O₂ Konzentrationen

Nr. (gelb)	O ₂ [%]	Messwert [mV]
1	0	363
2	2	365
3	5	363
4	10	364

Mit den Werten aus der Tabelle 6 lässt sich ein Diagramm darstellen, um auf die Steigung zu kommen:

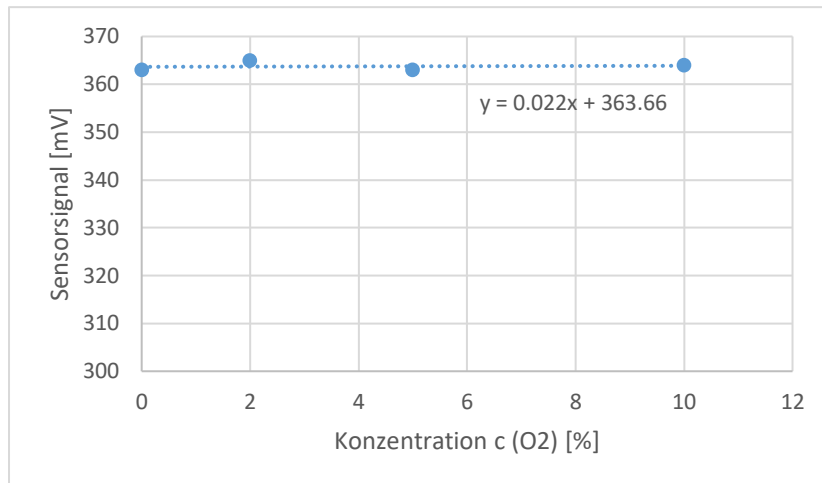


Abbildung 3: Sensorsignal in Abhängigkeit der O₂-Konzentration

NO-Konzentration Steigung (bereits oben bestimmt): $y = 42,209 x + 84,329 \text{ mV}$

Einsetzen in die Formel:

$$QE_{rel} = \left(\frac{0,022}{42,209} \right) \cdot 100\% = 0,052 \%$$

Die Querempfindlichkeit in Bezug auf den Sauerstoff ist sehr gering. Somit wird das Messergebnis nur wenig von Störfaktoren beeinflusst und abgefälscht. Dies ist erforderlich für eine reale Patientenevaluierung, um ein möglichst genaues Testergebnis zu erhalten.

Feuchte:

Auswertung 5: Bestimmen Sie die Querempfindlichkeit des Sensors im Bezug auf die Feuchte. Welche Folgen haben ihre Ergebnisse mit Bezug auf eine reale Patientenevaluierung?

Für die Bestimmung der Querempfindlichkeit des Sensors in Bezug auf die Feuchte, kann die gleiche Vorgehensweise wie in Auswertung 4 verwendet werden.

Tabelle 7: Querempfindlichkeitswerte der Feuchte

Nr. (gelb)	Feuchte [%]	Messwert [mV]
13	0	337
14	10	335
15	25	332
16	50	328
17	70	324

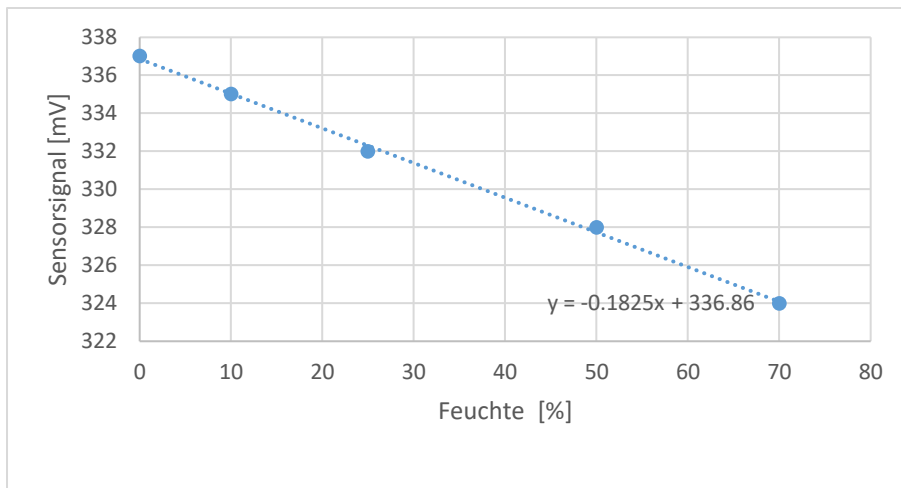


Abbildung 4: Sensorsignal in Abhängigkeit der Feuchte

$$QE_{rel} = \left(\frac{0,1825}{42,209} \right) \cdot 100\% = 0,432\%$$

Die Querempfindlichkeit ist bezüglich der Feuchte sehr gering, was für die reale Patientenevaluation bedeutet, dass unterschiedliche Feuchtigkeit das Testergebnis nur minimal beeinflusst.

Fluss:

Auswertung 6: Treffen Sie eine Aussage mit Bezug auf das Verhalten des Sensors zu den Verschiedenen Flüssen? Differenziert die elektrochemische Zelle zwischen den bewegten Luftmassen, oder ist Sie inert gegen die Flussmengendifferenzen?

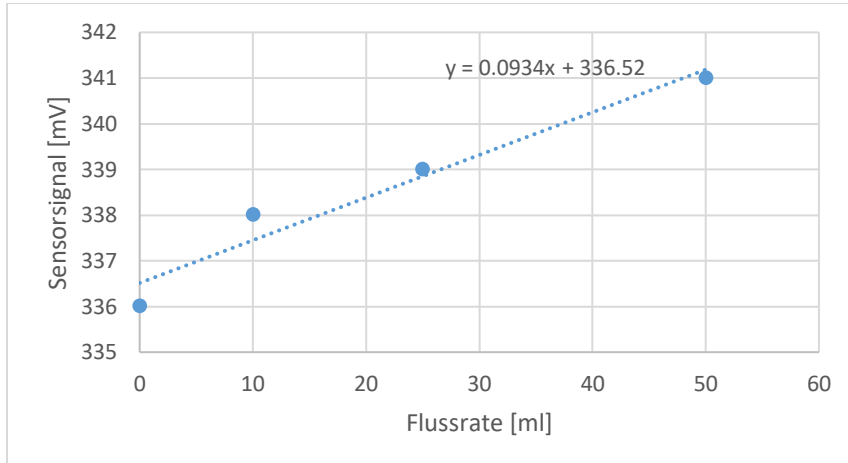


Abbildung 5: Sensorsignal in Abhängigkeit des Flusses

Die Messwerte bei den verschiedenen Flussmengen (siehe Tabelle 1) unterscheiden sich kaum, woraus man schließen kann, dass die Flussmenge keinen bis minimalen Einfluss auf das Sensorverhalten aufzeigt. Daraus kann man schließen, dass die elektrochemische Zelle nicht zwischen den bewegten Luftmassen differenziert, sondern inert gegen die Flussmengendifferenzen ist.

5.4 Bestimmung der NO-Konzentration in der Atemluft

Auswertung 7: Welchen Wert haben Sie bei der Messung (4.2.6) ihrer Ausatemluft erhalten und wie schätzen Sie anhand dessen ihren Gesundheitszustand (bezogen auf die Atemwege) ein?

Die Messung der NO-Konzentration in der Ausatemluft mittels des Hand-held-Geräts ergab bei zwei unterschiedlichen Personen $c_1 = 20 \text{ ppb}$ und $c_2 = 10 \text{ ppb}$. Ab 25-50 ppb interpretiert man ein Messergebnis als erhöht, was auf eine entzündliche Atemwegserkrankung wie Asthma hinweist. Der Wert von Person 1 ist etwas höher. Die Erhöhung eines Wertes kann generell auf viele Faktoren zurückzuführen sein, wie eine Nitratreiche Ernährung oder eine Pollenallergie. Dies trifft auch vermutlich auf die Person mit dem Wert c_1 zu. Raucher haben typischerweise einen erniedrigten Wert, wodurch der Test zu einer Untersuchung nach Asthma für sie nicht besonders geeignet ist. Zudem ist die FeNO-Messung nicht für eine Diagnose gedacht, sondern eher als Überwachung des Krankheitsverlaufes, also zum Beispiel wie sich der Wert innerhalb einer bestimmten Zeit verändert.