

# Kinetische Untersuchungen von Mehranalytgemischen - ein neuer Ansatz zur Datenauswertung



Group  
Optical Spectroscopy  
Prof. Gauglitz

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

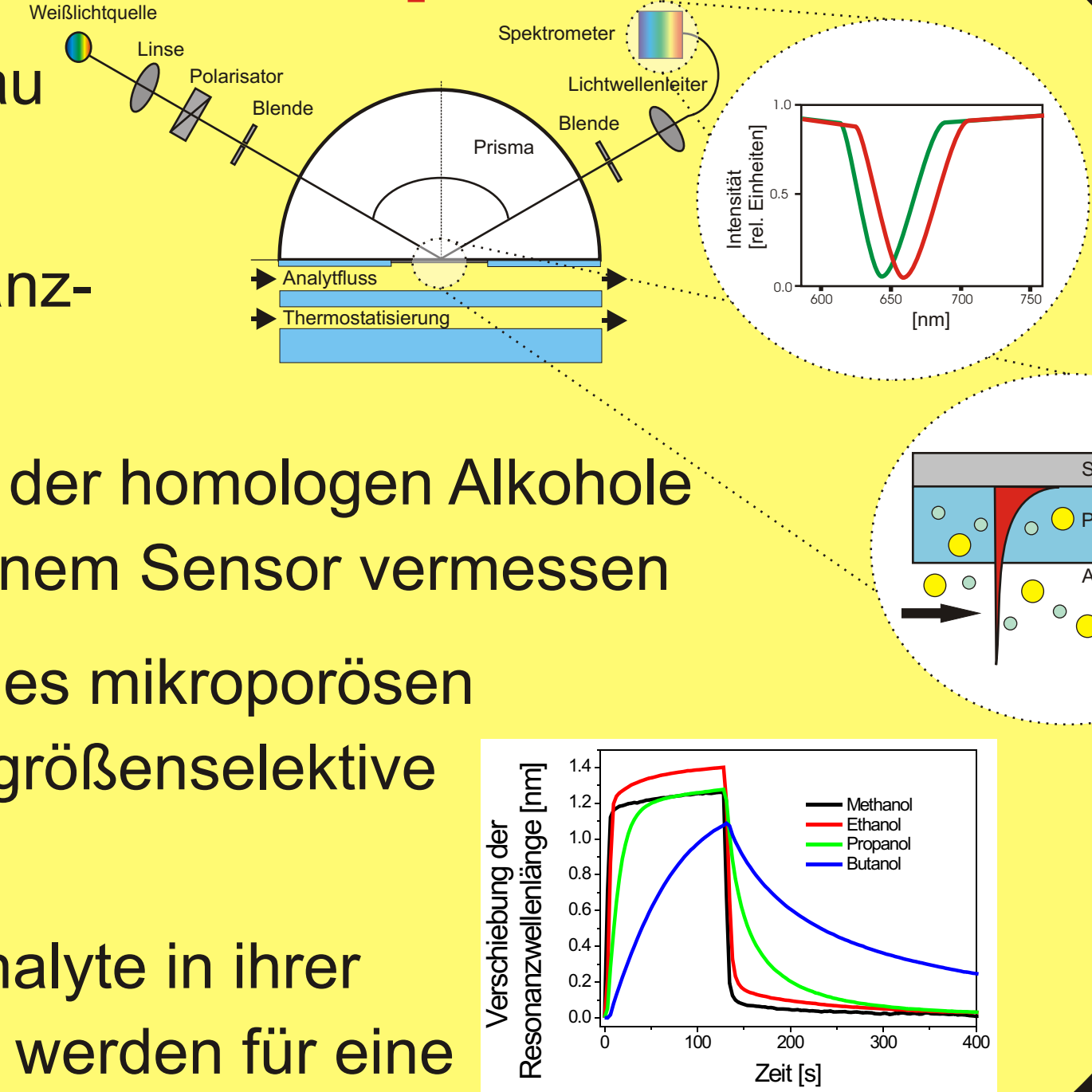
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 8, 72076 Tübingen

stefan.busche@ipc.uni-tuebingen.de <http://barolo.ipc.uni-tuebingen.de>



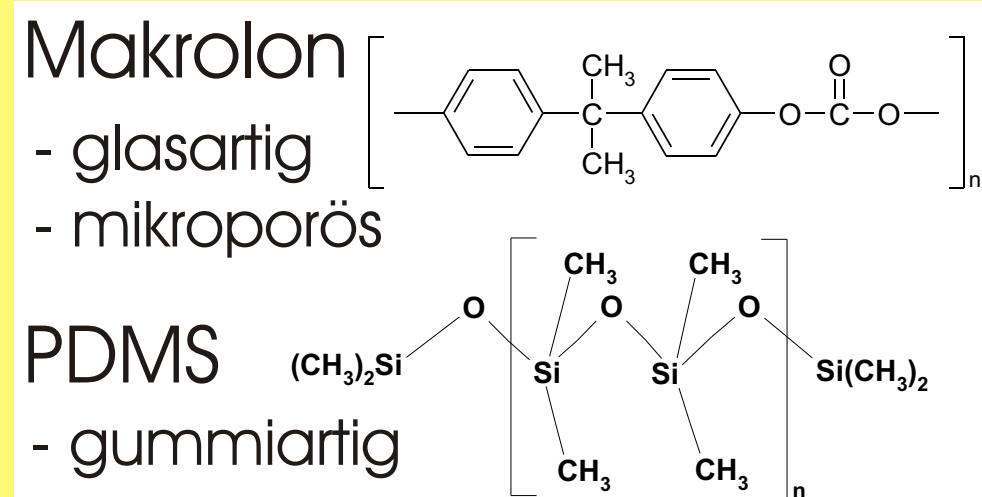
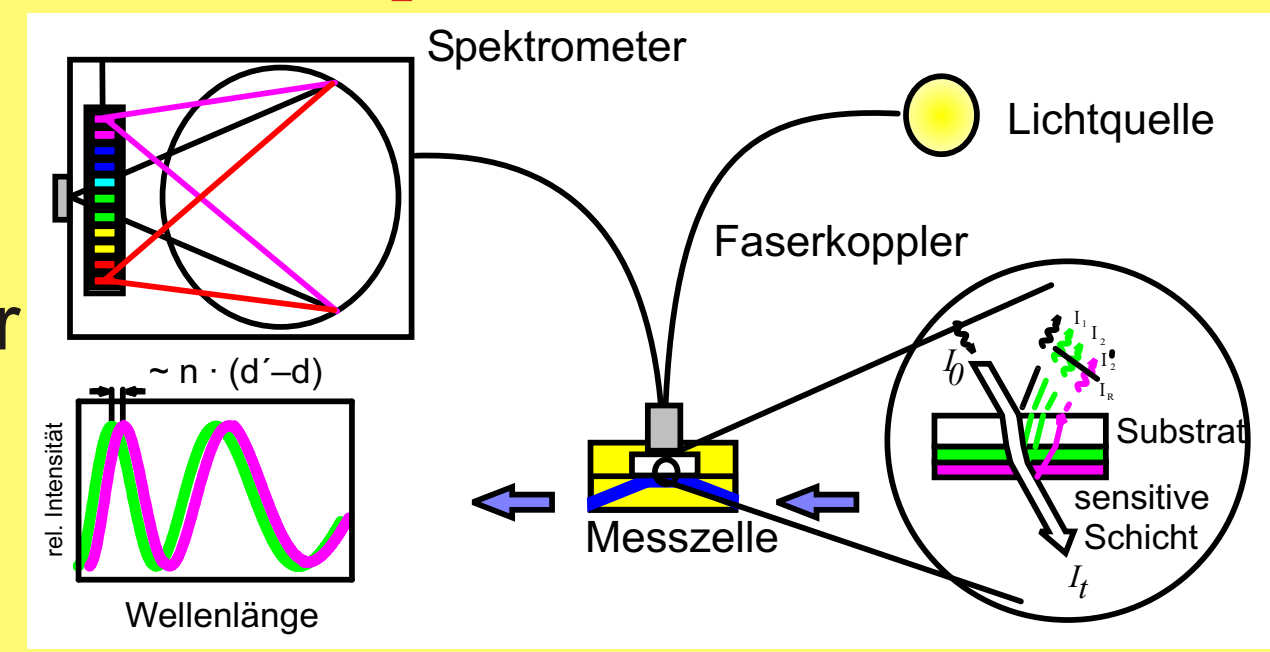
## SPR Set-up

- Selbstgebauter SPR-Aufbau nach Kretschmann
- Die Verschiebung der Resonanzwellenlänge wird ausgewertet
- Es wurde ein quartäres Gemisch der homologen Alkohole Methanol bis 1-Butanol mit nur einem Sensor vermessen
- Durch den Molekularsiebeffekt des mikroporösen Polymers beobachtet man eine grössenselektive Wechselwirkungskinetik
  - Die Unterschiede der Analyte in ihrer Wechselwirkungskinetik werden für eine Quantifizierung der Gemische ausgenutzt



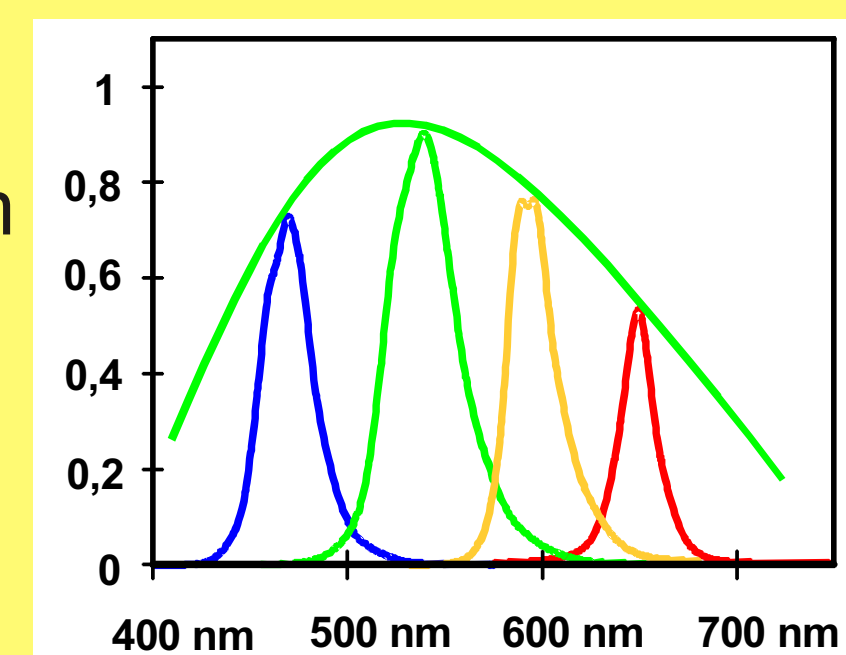
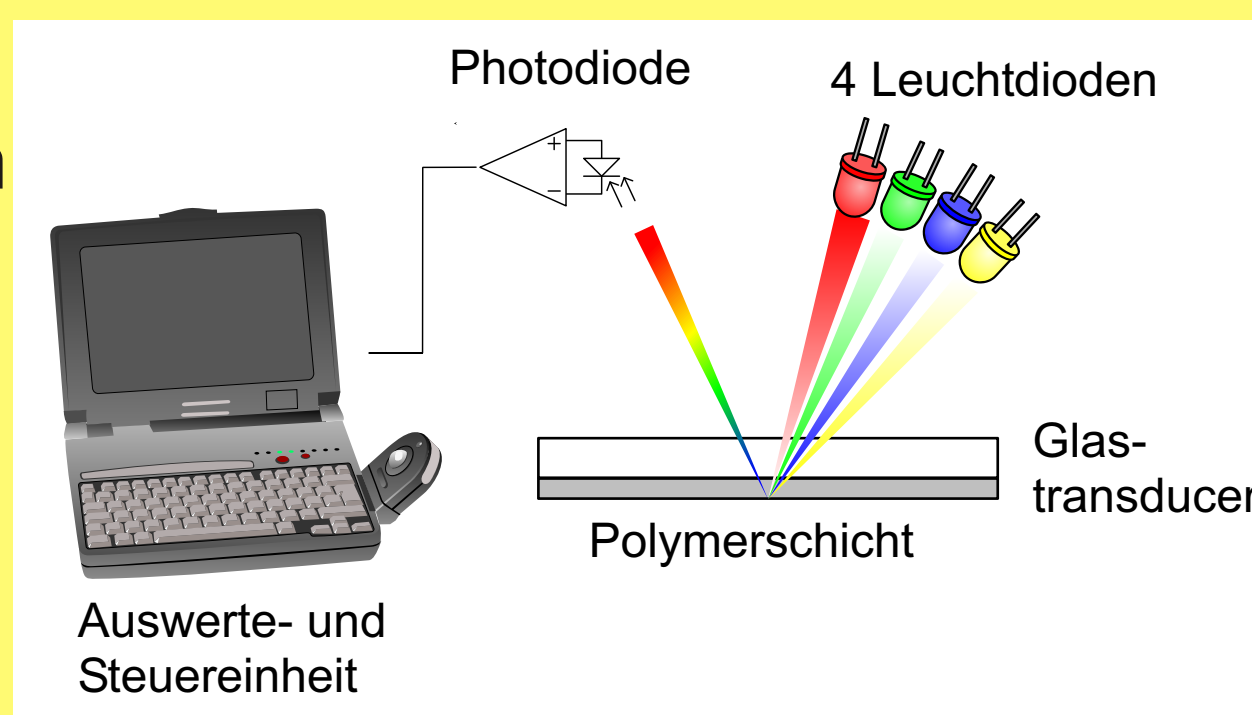
## RfS Set-up

- Selbstgebauter Reflektometrischer Interferenzaufbau
- Interferenzspektrum hängt von der optischen Schichtdicke der sensitiven Schicht ab
- Die Verschiebung eines Extremums während der Analytexposition wird ausgewertet
- Durch leichte Parallelisierbarkeit können Sensorarrays für die Quantifizierung von Gemischen benutzt werden
  - Unterschiedliche Wechselwirkungsprinzipien von Polymerschichten können parallel genutzt werden



## 4 Set-up

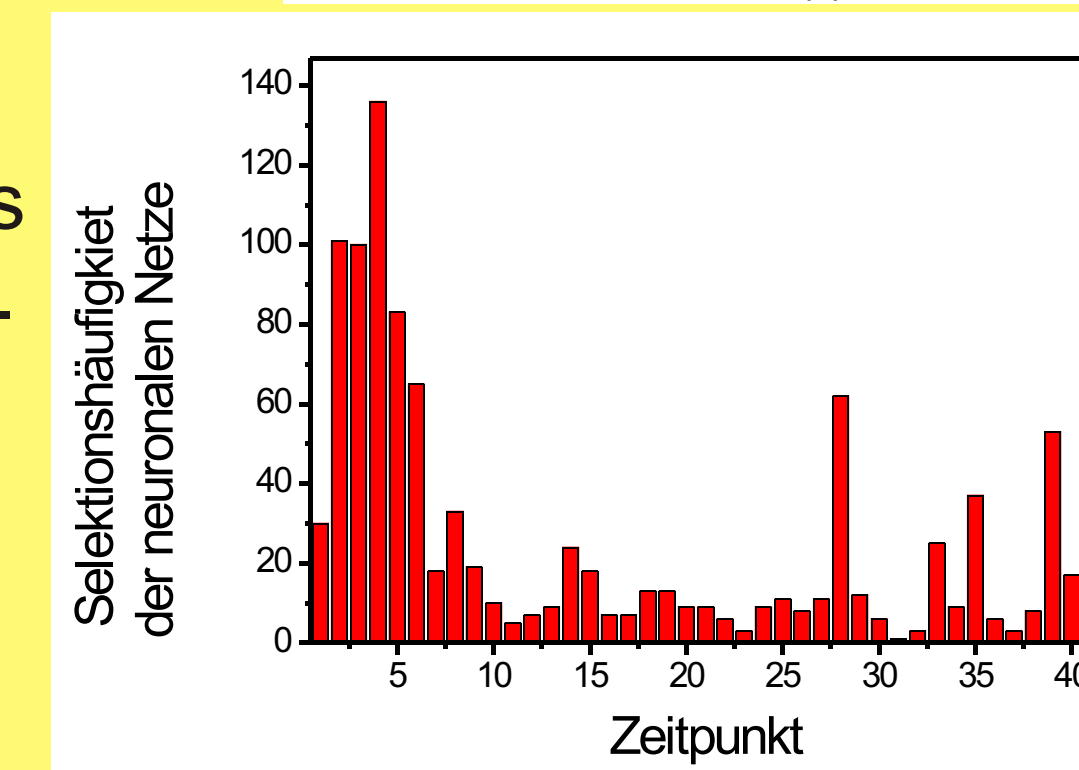
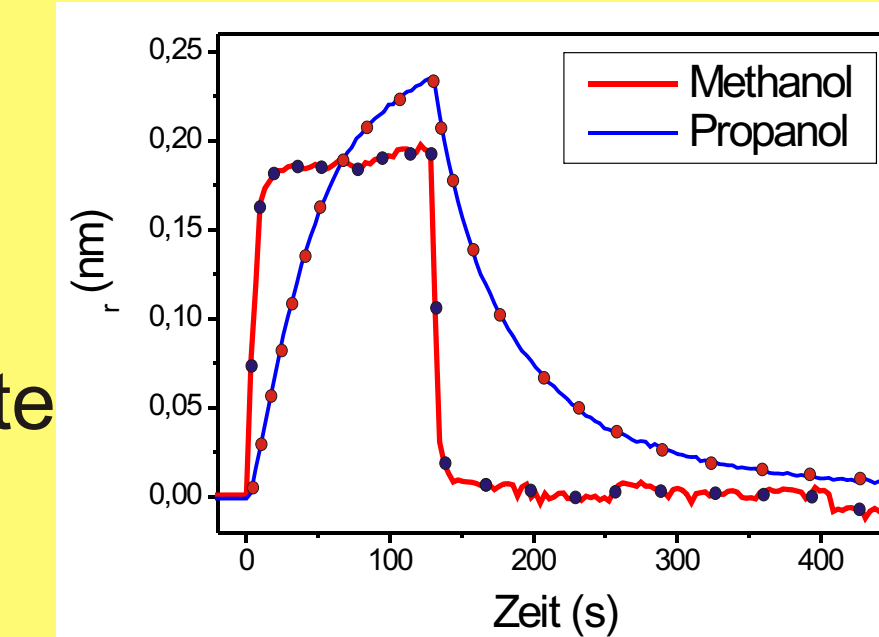
- Low-Cost RfS-Aufbau mit nur 4 verschiedenen Wellenlängen
- Die Änderung der optischen Schichtdicke wird ausgewertet
- Quantifizierung von umweltrelevanten Gasen (z.B. Freonen) in Gemischen
  - Polymerschichtdicken von ca. 300 nm
  - Glätten der Sensorsignale kann zu einer Verbesserung der Kalibrierung führen



## Feed-Forward

### Zeitaufgelöste Messungen

- Durch zeitaufgelöste Messungen wird es möglich die Sorptions und Desorptionskinetik von Analyten zur Quantifizierung von Gemischen zu verwenden
- Unterschiedliche Analyte zeigen über den ganzen Konzentrationsbereich unterschiedliche Signale
- Die Sensorsignale der einzelnen Zeitpunkte werden als Input für die neuronalen Netze verwendet
- Es werden vollfaktorielle Gemischpläne vermessen, sie bestehen aus voneinanderunabhängigen Kalibrier- und Testkonzentrationen
- Verschiedene Zeitpunkte tragen dabei Informationen unterschiedlicher Wichtigkeit
  - Durch Selektierung der wichtigsten Zeitpunkte als Inputvariablen wird die Auswertung optimiert



### Netzwerktopologie

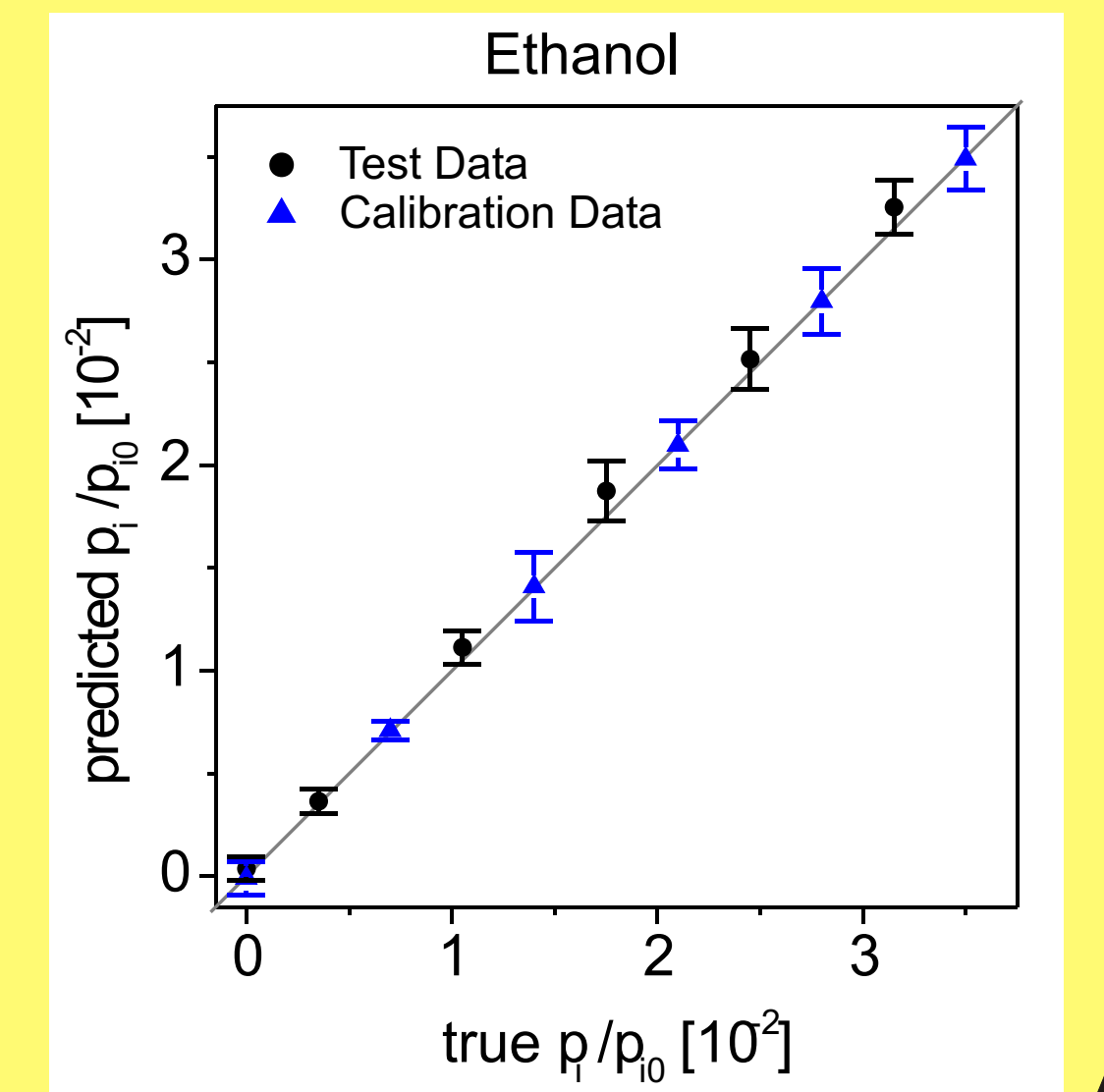
- Feed-Forward Back-Propagation Neural
- Für jeden Analyt wird ein eigenes neuronales Netz trainiert
- Es werden sowohl vollverknüpfte als auch optimierte neuronale Netze verwendet und ihre Fähigkeiten werden verglichen
- Optimierung der neuronalen Netze durch verschiedene Algorithmen:
  - Wachsende neuronale Netze :  
Strukturoptimierung durch Auswahl der wichtigsten Netzwerkelemente (Neuronen und Links)
  - Genetische Algorithmen:  
Die wichtigsten Zeitpunkte für die Quantifizierung werden bestimmt und für die Auswertung verwendet

### Trainingsmethoden

- Algorithmen die gute Konvergenz zeigen werden verwendet, z.B. SCG
- Alle Netzwerke werden in bis zu 2000 Lernschritten trainiert
  - Early-Stopping-Prozedur um Overtraining zu vermeiden: Das Training wird beendet wenn der Kreuzvalidierungsfehler zu steigen beginnt

## Ergebnisse

- Durch Untersuchung der Wechselwirkungskinetik ist eine Quantifizierung von Mehranalytgemischen mit wenigen Sensoren möglich
- Durch Auswertung der Wechselwirkungskinetik müssen keine analytselektiven Sensormaterialien eingesetzt werden
- Die Quantifizierung von Gemischen mit bis zu vier Analyten ist mit nur einem Sensor möglich. Durch Verwendung von Sensorarrays können unterschiedliche Wechselwirkungsprinzipien kombiniert werden
- Neuronale Netze sind auf Grund ihrer hohen Flexibilität gut geeignet um zeitaufgelöste Messungen auszuwerten
- Durch Optimierungstrategien wie genetische Algorithmen und wachsend neuronale Netze wird die Leistungsfähigkeit erhöht
- Eine Selektion der wichtigsten Messzeitpunkte führt zu einer Minimierung der Vorhersagefehler der neuronalen Netze
- Darstellung der Ergebnisse als True-Predicted-Plots
  - Zur Validierung der Netzwerke wird der Root Mean Square Error (RMSE) betrachtet:



$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}$$

## Back-Propagation

## Versteckte Neuronen

## Ausgabeneuron

## Eingabeneuronen