

Amperometrischer Sauerstoffsensor

Wirkprinzip des Sensors

Elektrochemische Sauerstoffsensoren, die sowohl für Messungen in Flüssigkeiten als auch für Messungen in der Gasphase eingesetzt werden, beruhen auf dem amperometrischen bzw. potentiostatischen Messprinzip.

Nach Anlegen einer definierten negativen Polarisierungsspannung an ein 2-Elektrodensystem (Bild 1) wird an der Kathode (Arbeitselektrode) des Sensors Sauerstoff reduziert. Dabei fließt ein Diffusionsgrenzstrom, der proportional dem Sauerstoffpartialdruck im gasförmigen oder flüssigen Medium ist. Der auf dem bekannten Clark-Prinzip beruhende amperometrische Sauerstoffsensor ist zusätzlich durch eine Polymermembran, durch die der Sauerstoff permeiert, vom Messmedium getrennt.

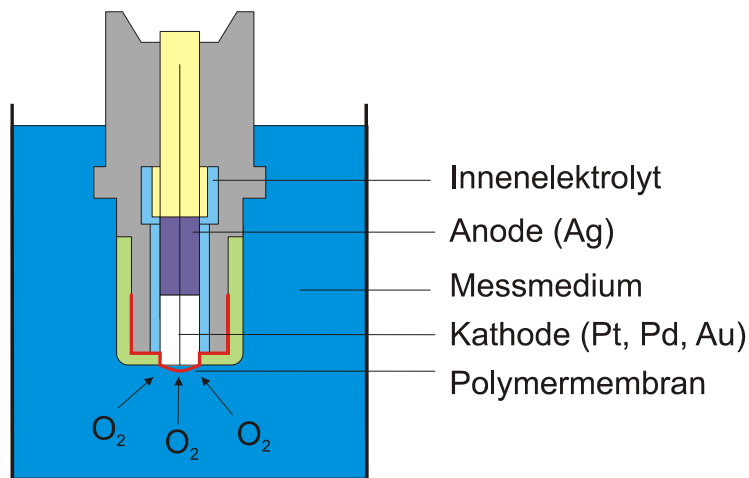


Bild 1: Aufbau und Wirkungsweise des amperometrischen Sauerstoffsensors

Bei der Sauerstoffbestimmung werden entsprechend Gleichung 1 in einem alkalischen Medium OH⁻-Ionen gebildet bzw. in einem sauren Medium nach Gleichung (2) H⁺-Ionen verbraucht.



Im allgemeinen wird in alkalischer Lösung gearbeitet, so dass Gleichung 1 gültig ist.

Im Gegensatz dazu laufen bei einer 3-Elektrodenanordnungen, die aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode besteht und nach dem potentiostatischen Messprinzip arbeitet, an der Anode entsprechend den Gleichungen (3) und (4) die zu (1) und (2) umgekehrten Reaktionen ab:



An der Anode werden in diesem Falle O₂ gebildet und OH⁻-Ionen verbraucht bzw. H⁺-Ionen erzeugt. Damit wird der an der Kathode durch Reduktion verbrauchte Sauerstoff ersetzt, und der pH-Wert innerhalb der Sauerstoffmesszelle bleibt konstant. Das 3-Elektrodensystem wird insbesondere bei planaren Sauerstoffsensoren eingesetzt. In der Mehrzahl der Anwendungsfälle ist das klassische Zweielektrodenprinzip ausreichend.

Die Diffusionsgrenzstromdichte i_D ist nach Gleichung (5) dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} im Messmedium proportional:

$$i_D = K \cdot p_{O_2} + i_0 \quad \text{mit} \quad K = n \cdot F \cdot P(T) / d \quad (5)$$

In Gleichung (5) bedeuten

- n: Anzahl der gemäß Gleichung (1) umgesetzten Elektronen (4)
- F: Faraday-Konstante (96.500 As/mol)
- T: abs. Temperatur
- d: Dicke der Membran
- i_0 : Reststrom des Sauerstoffsensors bei dem Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} = 0$.
- P(T): Permeationskoeffizient der Membran.

In Bild 2 ist ein typisches Voltammogramm eines Sauerstoffsensors mit Pt-Mikrokathode und Ag/AgCl als Anode zu sehen. Das gut ausgeprägte Plateau des Diffusionsgrenzstromes erstreckt sich von -600 mV bis -900 mV.

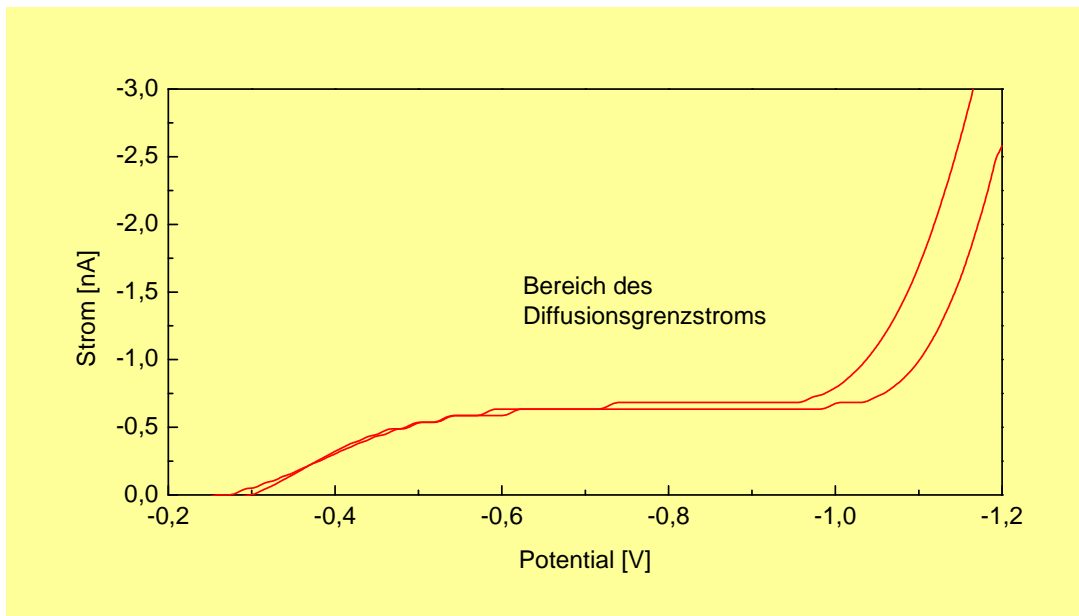


Bild 2: Voltammogramm eines membranbedeckten Sauerstoffsensors mit Mikrokathode (Zweielektrodensystem) Messung in dest. Wasser bei 23 °C, Scan rate: 0,5 mV/s

Technische Ausführung

Am KSI Meinsberg wurden elektrochemische Sauerstoffsensoren in unterschiedlichen Ausführungsformen für Messungen in Flüssigkeiten und Gasen entwickelt. In Bild 3 ist ein miniaturisierter Sauerstoffsensor in zylindrischer Form für Messungen in Flüssigkeiten gezeigt. Der mit einer Mikrokathode ausgestattete Sensor kann u.a. auch in Fließsystemen mit engen Kanälen eingesetzt werden.

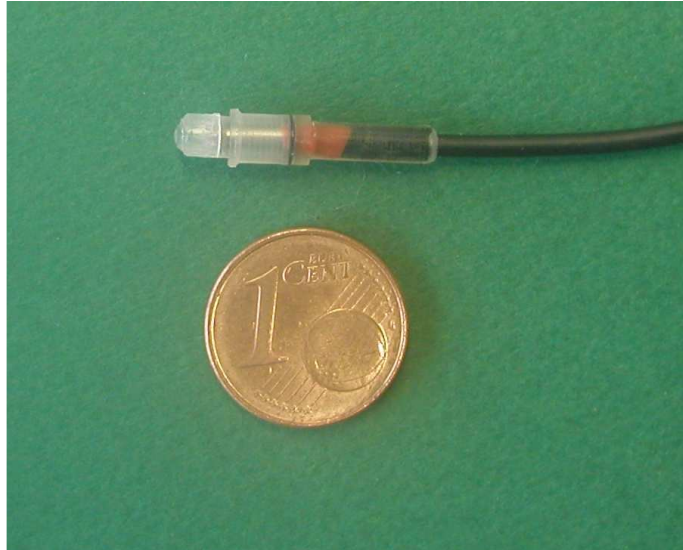


Bild 3: Miniaturisierter amperometrischer Sauerstoffsensor (Zweielektrodensystem)

Nach Kalibrierung der Sauerstoffsensoren vorzugsweise in befeuchtetem Stickstoff und wasserdampfgesättigter Luft erhält man die Abhängigkeit des Sensorstromes vom Sauerstoffpartialdruck. Die in Bild 4 gezeigte Kalibriergerade ergibt sich nach Berechnung der Sauerstoffkonzentration aus dem Partialdruck. Dazu muss die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffsättigungskonzentration berücksichtigt werden.

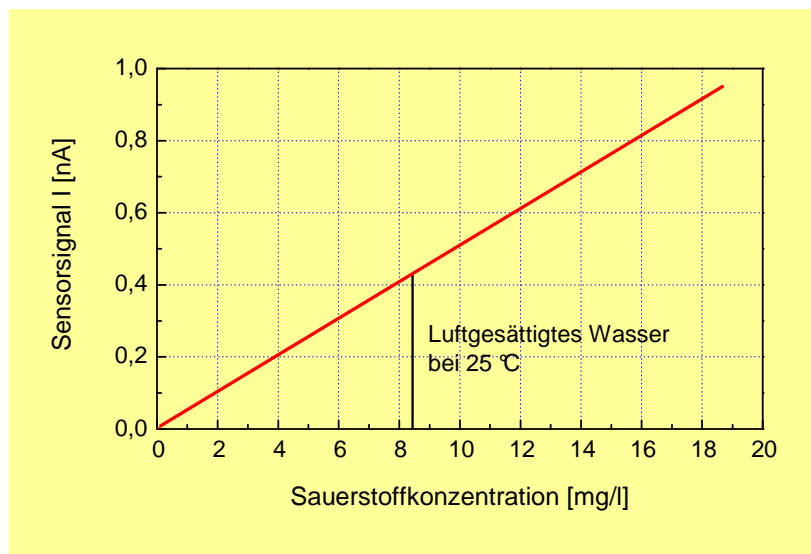


Bild 4: Kalibriergerade eines miniaturisierten amperometrischen Sauerstoffsensors für Messungen in Flüssigkeiten

Applikationsbeispiele

Sauerstoffsensoren finden auf sehr vielen Gebieten Anwendung

in der Flüssigphase

- Wasserüberwachung, wie Oberflächenwasser, Brauchwasser, Abwasser [1,2]
- Messungen in großen Meerestiefen und Bohrlöchern [3]
- Bestimmung des Sauerstoffpartialdruckes im Blut oder im Gehirn (interstitielle Flüssigkeit) [4]

- Untersuchungen des Stoffwechsels von Zell- und Bakterienkulturen [5-9]
- Bestimmung des Sauerstoffs bei Korrosionsvorgängen [10]

in der Gasphase

- Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Prozessgasen in der Energiewirtschaft [11]
- Untersuchung des Sauerstoffverbrauches bei der Atmung von Tieren und der Sauerstoffproduktion bei Pflanzen [12].

Literatur

- [1] Herrmann, S.; Vonau, W.; Gerlach, F.; Kaden, H.: Miniaturized sensor module for in-situ control of waters. *Fresenius J. Anal. Chem.* **362** (1998) 215-217
- [2] Kaden, H.; Herrmann, S.; Oelßner, W.: Zur Anpassung elektrochemischer Sensoren für die Messung von Wasserparametern an den Einsatz unter Weltraumbedingungen *Scientific Reports, J. Univ. Appl. Sci. Mittweida* 1999 (3), S.117-122
- [3] Kaden, H.; Pausch, G.; Herrmann, S.; Oelßner, W.; Schwarz, J.: In-situ-Messung chemischer Parameter in Bohrlöchern mit Sensoren. *Freiberger Forschungshefte C* **482** (2000) 53-60
- [4] Kaden, H.; Oelßner, W.; Herrmann, S.: Elektrochemische Meßmethoden in der Medizintechnik. *mt Medizintechnik* **118** (1998) 170-172
- [5] Herrmann, S.; Kaden, H.; Oelßner, W.: Feinste Signale - Signalgewinnung aus biochemischen Reaktionen. *BioTec* **10** (1999) 4, 40-42, Berichtigung: *BioTec* **10** (1999) 6, 41
- [6] Herrmann, S.; Kaden, H.; Oelßner, W. Zur Desinfektion und Sterilisation elektrochemischer Sensoren und deren Wirkung auf die Sensorfunktion Symposium Marine Biotechnologie und Biosensorik: Neue Anwendungen für Medizin, Umwelt und Ernährung. Abstract in: *transkript. Biotechnologie in Wirtschaft, Forschung und Politik* **5** (1999) 11-12, S. VI (V20)
- [7] Kaden, H.; Herrmann, S.; Oelßner, W.: Miniaturisierte planare und zylindrische Sauerstoffsensoren für zellbiologische Untersuchungen DECHEMA-Jahrestagungen '99 – 17. Jahrestagung der Biotechnologen. *Kurzfassungen Band I*, S. 250
- [8] Herrmann, S.; Oelßner, W.; Kaden, H.; Brischwein, M.; Wolf, B.: The influence of different methods of disinfection on the function of electrochemical sensors. *Sensors and Actuators B* **69** (2000) 164-170
- [9] Oelßner, W.; Herrmann, S.; Kaden, H.: Neue Konzepte für miniaturisierte elektrochemische Sauerstoffsensoren zur Detektion von Biosignalen. In: J.P. Baselt, G. Gerlach (Hrsg.): *Dresdner Beiträge zur Sensorik, Bd. 12: Innovationen durch Sensorik. Life Sciences, Smart Houses, Mobilität, Energietechnik und Umwelt.* Dresden, w.e.b. Universitätsverlag 2000, S. 29-32
- [10] Suschke, H. D.; Berthold, M.; Kaden, H.: Miniaturisierte elektrochemische Sensoren zur in-situ-Untersuchung der Spaltkorrosion in Modellsystemen. *Werkstoffe u. Korrosion* **45** (1994) 648-653
- [11] Zosel, J.; Ahlborn, K.; Kaden, H.; Hermsdorf, A.: Elektrochemische Sauerstoffsensoren für die Umwelt- und Prozeßmesstechnik - Stand und neue Forschungsergebnisse. *Scientific Reports, J. Univ. of Appl. Sci. Mittweida* **5** (1998) 23-30
- [12] Hetz, S. K.; Wasserthal, L. T.; Herrmann, S.; Kaden, H.; Oelßner, W.: Direct oxygen measurements in the tracheal system of resting butterfly pupae using miniaturized amperometric sensors. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **33** (1993) 165-170