

# Amperometrische und potentiometrische Sensoren

Sebastian | Brühl | Daniel | Walter

# Chemische Sensoren

- wandelt eine chemische Information (z.B. Konzentration) in ein elektrisches Signal um

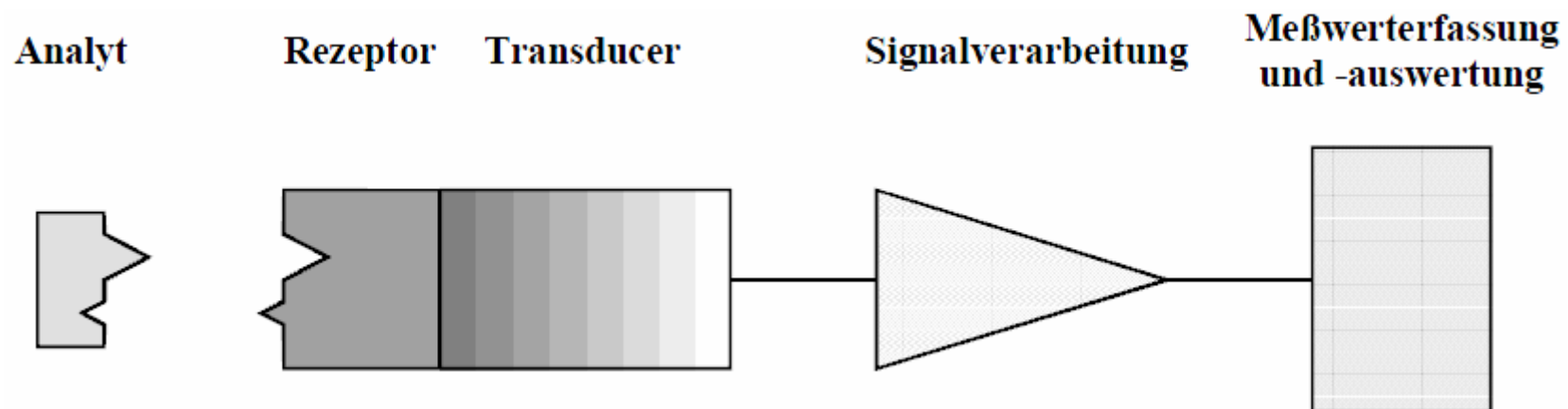


Abb. 1: Messprinzip eines Sensors

# Charakterisierung von Sensoren

- Arbeitsbereich
- Empfindlichkeit / Sensitivität
- Selektivität
- Stabilität
- Ansprechzeit
- Lebensdauer

# Amperometrie

- Messung von Diffusionsgrenzströmen zwischen Messelektrode und Referenzelektrode bei konstantem Potential
- Strom ist abhängig von Konzentration, Temperatur und eingestelltem Potential

# Amperometrie

Verwendung:

- Analyse von Lösungen und Gasen
- z.B.: Gasanalytik (u.a. Clarkelektrode),  
Biosensorik

# Amperometrische Sensoren

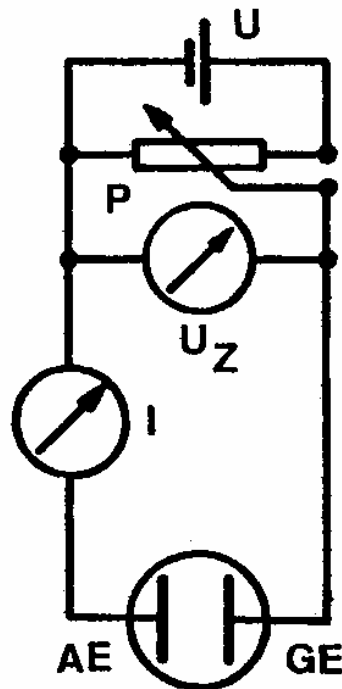


Abb. 2

$$U_{pol} = U_Z - E_{GE} - I \cdot R$$

$U_{pol}$  = wirksame Spannung an der Arbeitselektrode

$U_Z$  = wählbare Zellspannung

$E_{GE}$  = Eigenspannung der Bezugselektrode

$I \cdot R$  = Spannungsabfall der Zelle

**Amperometrische Meßschaltung für 2-Elektroden-Meßzellen.**

**$U$**  Gleichspannungsquelle +/- 2 V,

**$P$**  Potentiometer zum Abgriff der Zellenspannung  $U_Z$ ,

**$I$**  Strommesser,

**AE** Arbeitselektrode,

**GE** Gegenelektrode (Bezugselektrode).

# Amperometrische Sensoren

Einteilung in:

- Sensoren mit freier Arbeitselektrode
- Sensoren mit membranbedeckter Arbeitselektrode

# Amperometrische Sensoren

## Vorteile:

- Sehr empfindliche Messmethode: selbst kleinste Ströme und Konzentrationen messbar (ppb-Bereich)

## Probleme:

- Oftmals Querempfindlichkeiten



# Clark-Elektrode

- Bestimmung des Partialdrucks von Sauerstoff in Lösungen oder Gasen
- Trennung von Probe und Arbeitselektrode durch sauerstoffdurchlässige Teflonmembran

# Clark-Elektrode

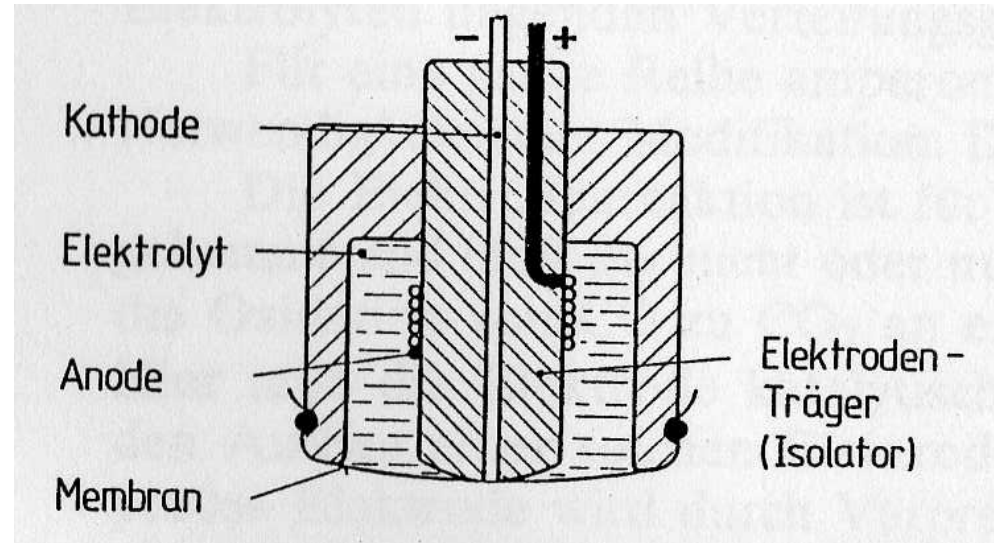
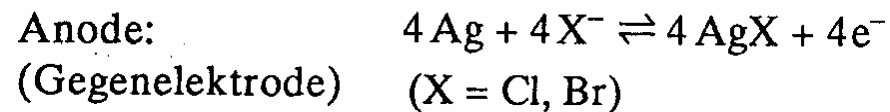
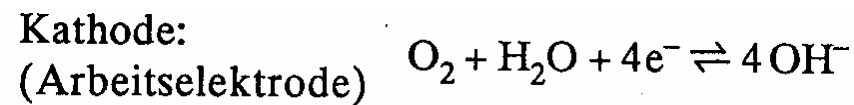


Abb. 3: Aufbau einer Clarkelektrode



# Tauchgeber nach Züllig

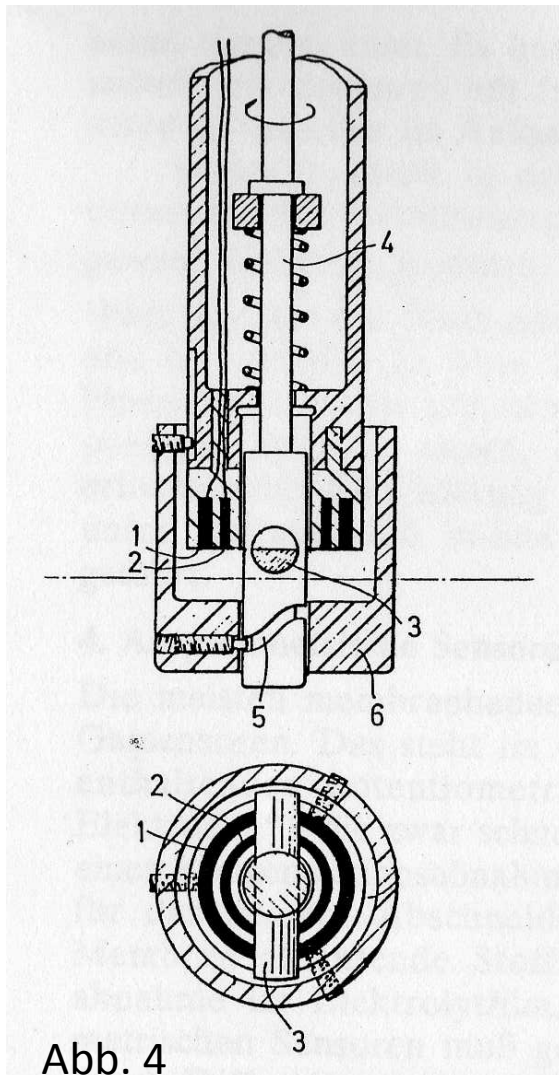


Abb. 4

- Membranloser Tauchgeber mit konzentrisch angeordneter Mess- und Gegenelektrode
- 1 Messelektrode
- 2 Gegenelektrode
- 3 Träger für Korundstäbe
- 4 Antriebsachse
- 5 Ausfräsung für den Hubantrieb des die Elektrode umfangenden Bechers 6

# Potentiometrie

- Messung der Spannungsdifferenz zwischen zwei Elektroden
- stromlos
- Grundlage ist die Nernst-Gleichung

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right) = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right) + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{f_{Ox}}{f_{Red}}\right)$$

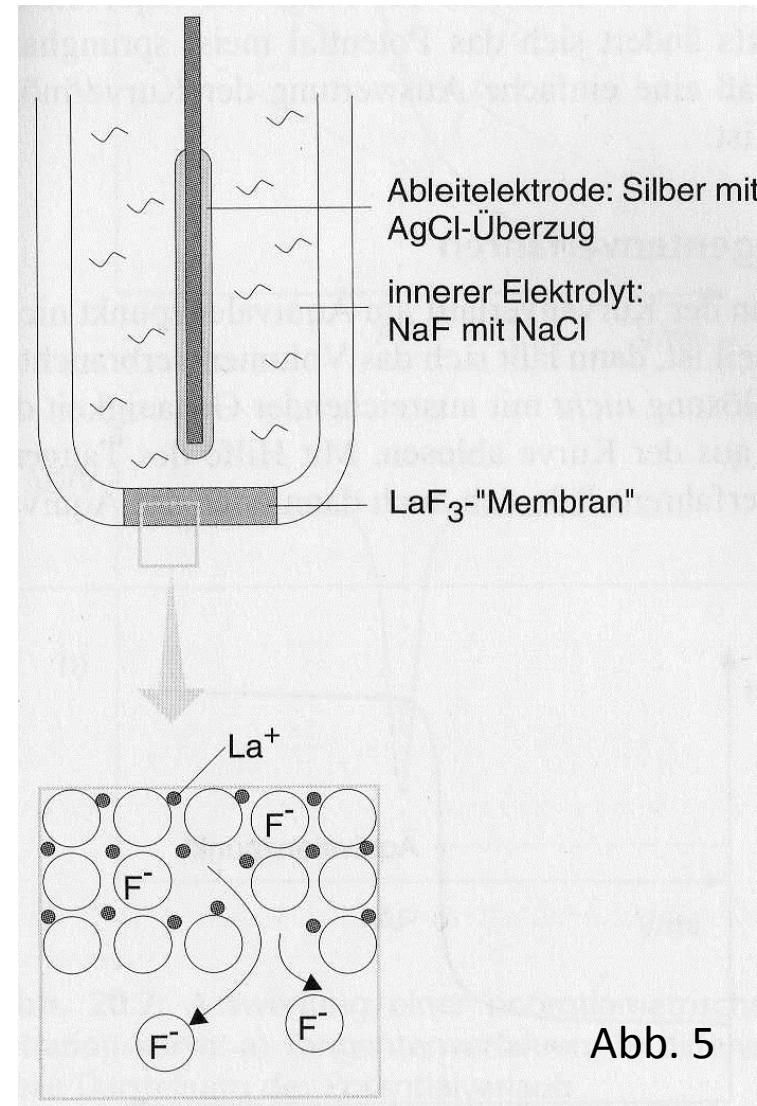
$$a = f \cdot c$$

# Ionenselektive Sensoren

- Trennung der zu bestimmenden Spezies vom Sensor durch eine Membran
- Flüssigmembran oder Feststoffmembran

# Ionenselektive Sensoren

- Feststoffmembran: z.B. Lantanfluorid-Elektrode



# Querstörungen

zu messenden Ion	Membrantyp	Konzentrationsbereich	Querempfindlichkeiten
1. Ammonium	PG	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	K <sup>+</sup> 5 · 10 <sup>-2</sup>
2. Blei	FK	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	Ag <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> stören
3. Bromid	FK	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	CN <sup>-</sup> 25, I <sup>-</sup> 20
4. Cadmium	FK	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-1</sup>	Ag <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> stören
5. Calcium	PG	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	Mg <sup>2+</sup> 10 <sup>-2</sup> , Na <sup>+</sup> 10 <sup>-4</sup>
6. (Chlor)	FK	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-4</sup>	Starke Ox.-Mittel stören
7. Chlorid	FK	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	CN <sup>-</sup> 400, I <sup>-</sup> 20, Br <sup>-</sup> 2
8. Chlorid	PG	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	Red.-Mittel stören nicht
9. Cyanid	FK	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-3</sup>	I <sup>-</sup> 3, Red.-Mittel stören
10. Fluoborat	PG	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	Acetat, Phosphat stören
11. Fluorid	FK	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	OH <sup>-</sup> 10 <sup>-1</sup>
12. Protonen	G	10 <sup>-14</sup> -10 <sup>-0</sup>	(Na <sup>+</sup> 10 <sup>-13</sup> )
13. Iodide	FK	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-1</sup>	CN <sup>-</sup> 10 <sup>-1</sup> , S <sup>2-</sup> stört
14. Kalium	PG	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup> , Na <sup>+</sup> 10 <sup>-5</sup>
15. Kupfer	FK	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	Ag <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> stören
16. Natrium	G	10 <sup>-8</sup> -10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-1</sup> , K <sup>+</sup> 10 <sup>-2</sup>
17. Nitrat	PG	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	Cl <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 10 <sup>-2</sup>
18. Perchlorat	PG	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 10 <sup>-1</sup>
19. Rhodanid	FK	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	S <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> stören
20. Silber	FK	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> stören
21. Sulfid	FK	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-1</sup>	Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> stören
22. (Wasserhärte)	PG	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-3</sup>	2-wertige Ionen stören

$a_i$  = Aktivität Mession  
 $a_j$  = Aktivität Störion  
 $z$  = Ladungszahl  
 Mession / Störion  
 $k_{ij}$  =  
 Selektivitätskoeffizient

Abb. 6

- Nikolskij-Nernst-Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln \left( a_i + \sum K_{ij} \cdot a_j^{\left( \frac{z_i}{z_j} \right)} \right)$$

# Ionenselektive Sensoren

- Vergleich beider Chromatogramme zeigt, dass die Fluorelektrode die Fluorverbindung selektiv und empfindlicher erfasst

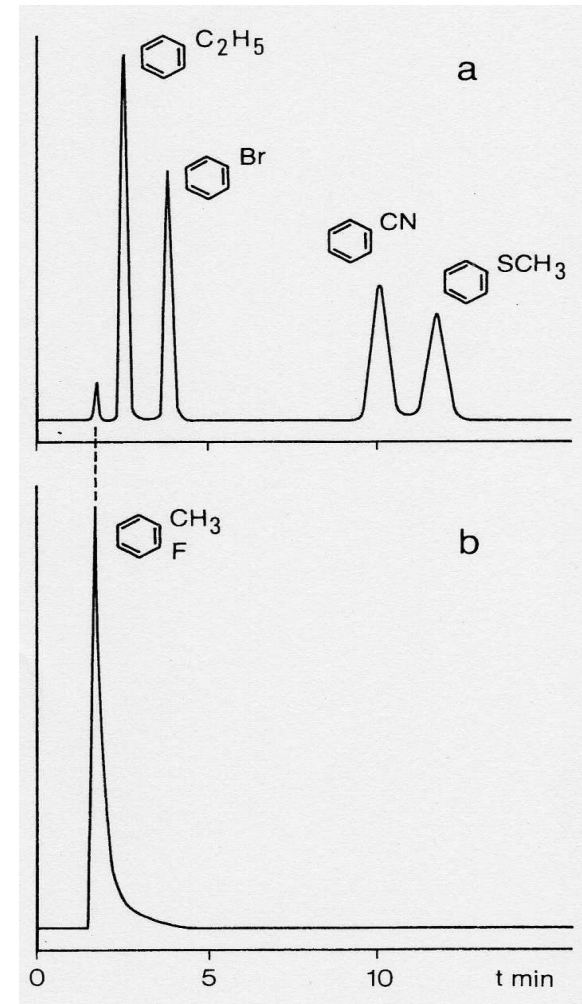


Abb. 7



# Lambdasonde

- Messung des Sauerstoffgehalts im Autoabgas
- Bestimmung des Verhältnisses von zugeführtem Luftsauerstoff zu verbrauchtem Kraftstoff
- $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

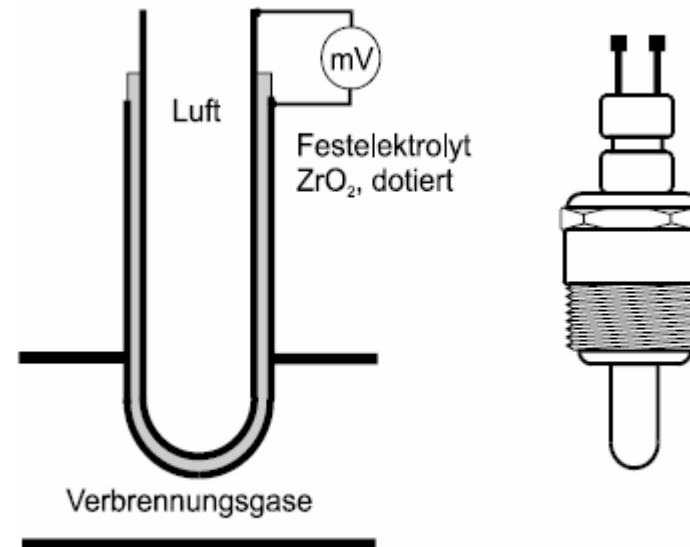


Abb. 8: Lambdasonde;  
links: schematischer Aufbau;  
rechts: Bauteil

# Lambdasonde

- $$\lambda = \frac{\left( \frac{m(\text{Luft})}{m(\text{Kraftstoff})} \right)_{\text{aktuell}}}{\left( \frac{m(\text{Luft})}{m(\text{Kraftstoff})} \right)_{\text{stöchiometrisch}}} = 14,7 : 1$$
- $\lambda=1$ : ideale Mischung, WICHTIG für Abgaskatalysator
- $2CO + 2NO \xrightarrow{Pt, Pd, Rh} 2CO_2 + N_2$

# Quellenverzeichnis

- C. M. A. Brett, A. M. Oliveira Brett, *Electrochemistry*, Oxford Science Publications, Oxford, 1993, Kapitel 13+14
- P. Gründler, *Chemische Sensoren*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2004
- V. Milnik; *Elektrophysiologie*, Elsevier, München, 2009, 1. Auflage, S. 172
- F. Oehme, *Chemische Sensoren*, Vieweg, Braunschweig, 3. Auflage, Kapitel 5
- A. Dominik, D. Steinhilber, *Instrumentelle Analytik*, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart, 2. Auflage, S. 206f
- [http://www.vias.org/mikroelektronik/sensor\\_lamdasonde.html](http://www.vias.org/mikroelektronik/sensor_lamdasonde.html), abgerufen am 02.01.2011, 17:32
- [http://www.physik.uni-kl.de/blau/16\\_2004-07-02\\_ChemischeSensoren.pdf](http://www.physik.uni-kl.de/blau/16_2004-07-02_ChemischeSensoren.pdf), abgerufen am 02.01.2011, 17:48
- <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/03/03H083/t3.pdf>, abgerufen am 03.01.2011, 14:56
- <http://v.ingoheilmann.de/PC1/sensortechnik/chemisch.pdf>
- [http://www.sartorius.com/fileadmin/sartorius\\_pdf/Prospekt/deutsch/ElektroAnalytik\\_Handbuch\\_Teil\\_1.pdf](http://www.sartorius.com/fileadmin/sartorius_pdf/Prospekt/deutsch/ElektroAnalytik_Handbuch_Teil_1.pdf)
- H. Hug, W. Reiser, *Physikalische Chemie*, Europa Lehrmittel, XXXXXXXX, 2002, 2. Auflage, S. xxx