

**Physikochemische und mathematische Grundlagen zu den Vorlesungen über  
„Chemische Sensoren“  
im Modul „Sensorik Vertiefung“**

von  
Prof. Dipl.-Phys. Dipl.-Ing. Edmund R. Schießle

## **17 Chemische Sensoren**

Chemische Sensoren haben die Aufgaben, der instrumentellen Analytik übernommen, da sie kleiner, leichter und kostengünstiger sind. Als elektrochemische Sensoren haben sie eine sehr alte Tradition, die Elektroanalyse wurde von M. Faraday im Jahre 1834 entwickelt. Elektrochemische Sensoren enthalten oft Elementarsensoren, mit denen ein Elektrolyse- Strom gemessen wird, der proportional zur Konzentration eines Lösungsbestandteils ist. Durch die Entstehung von neuen Mikrotechnologien (etwa ab 1950) konnten neuartige Konzepte zur Realisierung von chemischen Sensoren entwickelt werden. Die sensitive Schicht (Mess- Schicht) muss seine messtechnischen Eigenschaften abhängig von der Zusammensetzung der Mess-Probe (Analyt) so ändern, dass die Änderung in ein elektrisches Signal umgesetzt wird, das proportional zur Messgröße ist.

### **Definition: Chemische Sensoren (kurz auch Chemo-Sensoren)**

Chemische Sensoren sind Messmittel zur qualitativen u. quantitativen Erfassung chemisch-physikalischer Eigenschaften von Atomen, Molekülen und Ionen in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern über die Generierung elektrischer Signale.

### **Technische Bauteile**

Sensoren sind also technische Bauteile von automatisierten chemischen Analysegeräten. Sie sind wichtige Bauteile in der Industrie- Sensorik zur Automation von Produktionsprozessen geworden, da sie kontinuierlich und in kürzerer Zeit Messergebnisse erzeugen.

### **Messmedien:**

Konzentrationen und andere Stoffeigenschaften werden vorzugsweise bei Flüssigkeiten und Gasen gemessen, statt mit Messobjekten hat man es hier mit chemischen Substanzen zu tun.

Die Konzentration kann z. B. über die elektrische Leitfähigkeit erfasst werden.

Gase werden meist über Festkörper-Sensoren erfasst. Die Absorption der Gase beeinflusst ihre elektrischen Eigenschaften.

Bei den meisten Festkörpern sind die Messgrößen ihre Materialeigenschaften, deren Bestimmung Aufgabe der Werkstoffprüfung ist, einem Sondergebiet der Messtechnik.

## **17.1 Chemische, physikalische und messtechnische Grundbegriffe und Grundlagen**

### **a) Chemische und physikalische Grundbegriffe**

#### **Chemische Wechselwirkungen**

Sie beruhen auf verschiedenen chemischen und physikalischen Effekten.

- Wasserstoffbrückenbindungen
- Van-der-Waals Kräfte
- Hohlräume in sensitiven Schichten mit reversibler Bindung, wobei die Geometrie der zu analysierenden chemischen Verbindung (Analyten) entspricht.
- Irreversible Effekte können für Dosimeter eingesetzt werden und sind für Sensor-Anwendung nicht geeignet.

#### **Elektrostatische Wechselwirkungen**

Sie treten zwischen permanentelektrischen Momenten, z. B. Dipolmomenten, auf.

Die Kräfte hängen von der räumlichen Orientierung der elektrischen Momente zueinander ab. In Gasen oder Flüssigkeiten werden die Kräfte thermisch gemittelt, d.h. nehmen mit der Temperatur ab.

#### **Induktionswechselwirkung**

Sie werden erzeugt durch permanentelektrische Momente von Molekülen, die in anderen Molekülen elektrische Dipolmomente induzieren.

Ihre Stärke hängt von der Polarisierbarkeit der Moleküle ab.

Die thermisch gemittelten Dipolkräfte hängen nicht von der Temperatur ab.

### **Dispersionswechselwirkung**

Sie existieren praktisch zwischen allen Atomen und Molekülen und sind Fluktuationen in den induzierten Dipolen benachbarter Moleküle.

### **Wasserstoffbrückenbindung**

Sie entsteht zwischen einem H-Atom (das in einem Molekül an ein stark elektronegatives Atom gebunden ist) und einem Atom mit negativer Teilladung eines anderen Moleküls.

Dadurch entstehen z. B. Wechselwirkungen, die z. B. für die hohe Siedepunkte einiger einfacher Moleküle, wie Wasser (H<sub>2</sub>O), Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Fluorwasserstoff (HF), verantwortlich sind.

### **Dissoziation**

Angeregter oder selbständig verlaufender Zerfall in wässrigen Lösungen von Molekülen (Salzen) in seine elektrisch geladenen Bestandteile (Ionen).

### **Koordinative Bindungen**

Koordinative Bindungen entstehen zwischen einem Zentralatom und mehreren Liganden, d.h. angelagerte Atome um das Zentralatom.

Das Zentralatom ist meist ein Übergangsmetall. Die Bindung entsteht, weil der Ligand an das Zentral- Ion seine Elektronen abgibt, so dass eine Komplexverbindung entsteht.

Noch stabilere Komplexe entstehen, wenn ein Ligand mehrere Bindungsstellen hat. Diese Komplexe heißen Chelaten (cyclische organische Verbindungen).

## **b) Sensorschichten**

Im Weiteren werden Konzepte zur Erzeugung sensitiver Schichten beschrieben.

Nicht alle Sensoren benötigen eine sensitive Schicht, z. B. dann nicht, wenn sie spektroskopisch erfasst und vermessen werden können.

### **Adsorptionsschichten (Anlagerungsschicht)**

Massensensitive Sensoren besitzen oft Silicagel- Adsorptionsschichten.

#### Vorteile:

Sie sind billig, da industrielle Massenprodukte.

#### Nachteile:

Die Selektivität ist relativ schwach.

#### Kompensation

Sie kann technisch teilweise durch Sensorarrays kompensiert werden.

Bei Sensorarrays werden mehrere Sensoren mit verschiedenen Schichten verschaltet.

Die Messsignale werden z. B. mit Hilfe von Neuronalen Netzen oder Mustererkennungsmethoden softwaretechnisch ausgewertet.

Unterschied zwischen der chromatographischen Analyseverfahren und den Sensor-Methode:

*In der Chromatographie* soll die Adsorption auf die Oberfläche beschränkt bleiben, da sonst eine Peakverbreiterung des Messsignals eintritt.

*In der Sensor-Methode* ist eine Adsorption in die Bulkebene erwünscht, da so ein größerer Sensoreffekt auftritt.

### **Halbleiterbauelemente**

Transistoren aus organischen Halbleitern zerfallen langsam, wenn sie Luft, Wasser oder anderen chemischen Verbindungen ausgesetzt werden.

Diese schlechte Eigenschaft kann sensorisch genutzt werden.

Je nach Verbindung zerfallen sie unterschiedlich schnell.

Spezielle technische Anordnung aus organischer Halbleiter, die unterschiedlich auf Analyten reagieren, ergeben spezielle Muster, eine Art elektronischer Fingerabdruck.

In den MOS- Halbleitern (metal- oxide- semiconductor) bestehen die Metallelektrode aus Metallen die katalytisch wirken, z. B. Palladium.

Wasserstoff kann an der Metalloberfläche dissoziieren, die Atome diffundieren durch das Metall zur Metall-Oxid Grenzfläche. Dort werden sie durch die Bias-Spannung polarisiert. Damit ändert sich die Kapazität bei einer Diode und der Source- Drain Strom bei einem Feldeffekttransistor. Diese Methode ist nicht auf Wasserstoff beschränkt.

### **Donator-Akzeptor- Komplexe**

Die Selektivität der Schichten beruht auf einer Wasserstoffbrücken- oder Komplexbildung.

Donator-Akzeptor- Schichten werden häufig zur Sensierung von Kationen in Wasser oder in anderen Lösungsmitteln eingesetzt.

Kationen sind Elektronen- Akzeptoren und bilden bevorzugt komplexe mit Liganden, die Stickstoff (N), Schwefel (S) oder Sauerstoff (O) besitzen.

### **Wasserstoffbrücken**

Sie erzeugen selektive Schichten.

Einige Farbstoffe haben eine Abhängigkeit ihrer Farbe von den Umgebungsbedingungen.

Bei Bildung von Wasserstoffbrücken bilden sich unmittelbar ein optisches Farbsignal, das dann gemessen werden kann.

Durch den Einfluss eines Analyten wird die Struktur gestört und erzeugt so ein optisches Messsignal.

Das Sensorprinzip kann auch auf Analyten angewandt werden, die keine Wasserstoffbrücken bilden.

### **c) Sensor- Strukturen**

#### **Supramolekulare Strukturen** (lat. supra = „darüber hinaus“)

Supramolekulare Strukturen haben stabile Verbindungen von mindestens zwei abgeschlossenen molekularen Einheiten, die nicht kovalent miteinander verbunden sind.

Damit verwandt ist der Begriff der Selbstorganisation, der vor allem zur Funktion von biologischen Systemen beiträgt.

Die Tertiärstruktur von Proteinen, Lipidmembrane oder die Doppelhelix der DNA sind gute Beispiele für selbstorganisierende Strukturen.

#### **Selbstorganisierende Monolagen (Einzel-Lagen)**

In der Chemo- Sensorik werden z. B. Monolagen auf Goldschichten oder Quarzoberflächen verwendet.

Monolagen können Oberflächen von massensensitiven Sensorschichten hydrophobieren (d.h. ihre Wasserquerempfindlichkeit senken) oder aber auch Hohlräumoleküle kovalent am Sensor verankern.

Sie können verschieden lange Ketten bilden und sind als Haftvermittler für Polymerschichten einsetzbar.

Es entstehen hydrophobe dadurch (wasserabstoßende) Taschen, die lipophile (fettfreundliche) Moleküle anlagern können.

#### **Flüssigkeitskristalle**

Sie sind selbstorganisierende Strukturen, die auf einen sog. Interdigitalkondensatoren (lat. interdigital = zwischen Fingern) aufgetragen werden, wo sie durch ihre höhere Ordnung die Kapazität dieser Kondensatoren ändern.

Die Analyten können sich im Flüssigkristall lösen und die Ordnung stören, was sich dann in einer Kapazitätsänderung äußert.

#### **Steroide Erkennung**

Viele Sensoren verwenden als Größenerkennungen das sog. Schlüssel- Schloss- Prinzip.

Es bildet die technische Grundlage für die Steroide Erkennung.

In der Sensorschicht sind Kavitäten (Hohlräume), die der Größe des Analyten angepasst sind, eingebaut.

Diese Kräfte sind wie bei Supramolekularen Strukturen relativ schwache Wechselwirkungen, die jedoch in ihrer Summe eine relativ starke Bindung ergeben.

Oft werden zur Effektverstärkung zusätzliche Wasserstoffbrücken eingebaut.

Im Gegensatz zur Natur (z.B. Enzymreaktionen) werden in der Technik keine Reaktionen katalysiert.

### Host-Guest- Chemie (Wirt-Gast-Chemie)

Bei diesem Verfahren bietet Moleküle dem Analyten einen geeigneten Hohlraum, in den sie mittels Van-der-Waals - oder elektrostatische Wechselwirkungen eingebaut werden können.

Für die Sensorik muss diese Bindung reversibel sein.

Nachteil:

Hoher synthetischer Aufwand und zeitintensive Anpassung an Analyten.

Abhilfe

Durch Voroptimierung mit Molecular Modelling.

### d) Molekulares Prägen

Im Gegensatz zum Host- Guest- Verfahren liefert eine molekulare Prägen nicht einzelne Moleküle, sondern Polymermatrizen mit definierten Hohlräumen.

Die Monomere werden in Gegenwart eines Templats (Schablone) für den späteren Analyten so polymerisiert, dass das Templat einen Abdruck ausbildet.

Nach Auswaschen eines Templates bleiben angepasste Kavitäten (Hohlräume) zurück.

Zu beachten ist, dass viele Quervernetzungen aufgebaut werden, da sonst die Polymerstruktur beim Auswaschen in sich zusammenfällt.

Vorteil:

Die Polymere sind einfach herzustellen und die verwendeten Komponenten billig sind.

Die Polymerenauswahl ist so groß, dass für fast jede Anwendung ein geeignetes Polymer zu finden ist. Molekulare Prägen ist auf fast jeden Analyten anwendbar, solange keine Polymerisation zwischen den Strukturen erfolgt.

Auch sehr kleine Moleküle können ohne ausgeprägte Funktionalität mit Sensorschichten hergestellt werden.

Es besteht die Möglichkeit, Monomere mit speziellen funktionellen Gruppen einzusetzen.

### e) Messtechnische Grundbegriffe der Analystechnik

Mit Chemo-Sensoren können automatisiert abtastende Einzelmessungen oder kontinuierliche Messungen durchgeführt werden.

Messempfindlichkeit

Die Empfindlichkeit  $E_{\text{mess}}$  ist die Eingangsgröße  $x_a(t)$  bezogen auf die Eingangsgröße  $x_e(t)$ .

$$E_{\text{mess}} = \Delta x_a / \Delta x_e$$

Gl. 17.1

Querempfindlichkeit

Der Einfluss einer Störgröße auf die Messabweichung einer Messgröße wird mit der relativen Querempfindlichkeit  $QE_{\text{rel}}$  beschrieben. Es gilt per Definition:

$$QE_{\text{rel}} = (\Delta x_{\text{mess}} / \Delta x_{\text{stör}}) \cdot 100\%$$

Gl. 17.2

$x_{\text{mess}}$  = vorgetäuschte Messgröße

$x_{\text{stör}}$  = Störgröße selbst.

Selektivität

Die Messempfindlichkeit  $E_{\text{mess}}$  bezogen auf die abs. Querempfindlichkeit  $QE_{\text{abs}}$  ist definiert als Messelektivität SE. Es gilt also:

$$SE = \frac{E_{\text{mess}}}{QE_{\text{abs}}} = \frac{\Delta x_a / \Delta x_e}{\Delta x_{\text{mess}} / \Delta x_{\text{stör}}} = \frac{\Delta x_a \cdot \Delta x_{\text{stör}}}{\Delta x_e \cdot \Delta x_{\text{mess}}} \quad \text{mit} \quad \Delta x_a = \Delta x_{\text{mess}} + \Delta x_{\text{stör}}$$

Gl. 17.3

Die Selektivität SE eines Analyseverfahrens (Messverfahren) nimmt immer mit abnehmender Querempfindlichkeit QE zu.

#### Kalibrierkennlinie

Die Kalibrierkennlinie beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Ausgangssignal  $x_a$  und dem Eingangssignal  $x_e$  einer Messeinrichtung. Es gilt:

$$x_a(t) = x_a(t, x_e)$$

Gl. 17.4

$x_a$  = Ausgangsgröße (z. B. ein elektrischer Strom)

$x_e$  = Eingangsgröße (z. B. ein Konzentrationswert)

#### Analysefunktion

Die Umkehrfunktion einer Kalibrierkennlinie eine Analysefunktion. Es gilt also:

$$x_e(t) = x_e(x_a(t))$$

Gl. 17.5

#### Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze  $\bar{x}$  eines Analyseverfahrens ist durch folgende Formel definiert:

$$\bar{x}_{\text{grenze}} = \bar{x}_0 \pm 3 \cdot \sigma(x_0)$$

Gl. 17.6

$\bar{x}_0$  = der sog. Blindwert

$3 \cdot \sigma(x_0)$  = die Standardabweichung des Blindwertes

S = die statistische Sicherheit S mit 99,73%

#### Dynamisches Verhalten (Zeitverhalten)

Siehe hierzu Sprungfunktion, Systeme 1. und 2. Ordnung.

#### Konzentrationsangaben

1. Masse / Volumen

2. Mol / Volumen mit den Einheiten:

Gewichts-Prozent oder Volumen- Prozent

1ppm (part per million) =  $10^{-6}$

1ppb (part per billion) =  $10^{-9}$

1 g/l oder 1 mol/l.

#### Anwendungsgebiete für Chemische Sensoren (Chemosensoren)

Ein Bedarf an chemischen Sensoren besteht für viele Anwendungen, von der *Automation*, der *Verfahrenstechnik*, der *Emissions- u. Immissionskontrolle*, der *Arbeitsplatz- Überwachung*, die *klinische Analytik*, die *medizinische Diagnostik*, der *Kraftfahrzeugtechnik* bis hin zum *Haushaltsbereich*.

Entsprechend vielfältig sind die Sensorprinzipien und die Technologien zur Realisierung.

Ihre Aufgabe ist oft ähnlich der von Laborgeräten in der analytischen Chemie, wobei weniger eine höhere Messgenauigkeit angestrebt wird, als vielmehr eine einfache Handhabung am Einsatzort bei kleinen Abmessungen und geringen Herstellungskosten.

### **Die Mess- und Referenzelektrode**

Die Elektrode ist ein Elektronenleiter.

Je nach Abhängigkeit des elektrischen Potentials von der Ionen- Konzentration des Elektrolyten werden vier Elektroden-Arten unterscheiden:

#### Elektroden erster Art

Elektroden, deren elektrisches Potential direkt von der Ionen- Konzentration der sie umgebenden Elektrolytlösung abhängt.

#### Elektroden zweiter Art

Elektroden, deren elektrisches Potential nur indirekt von der Ionen- Konzentration der sie umgebenden Elektrolytlösung abhängt, da Feststoffe an der Reaktion beteiligt sind.

#### Redox- Elektroden (Reduktion, Oxidation)

Elektroden bei denen keine Metallionen, sondern Elektronen durch die Phasengrenzen treten. Das Metall selbst bleibt unverändert, da kein Stofftransport durch die Phasengrenzen erfolgt

Ionensensitive Elektroden

Elektroden bei denen das elektrische Potential im Idealfall nur von der Konzentration eines ganz bestimmten Ions abhängt.

**Der Mess- und Referenzelektrolyt**

Eine Lösung, die beim Anlegen einer elektrischen Spannung unter dem Einfluss des dabei entstehenden elektrischen Feldes den elektrischen Strom leitet.

Die elektrische Leitfähigkeit bewirkt die Höhe der gerichteten Ionen- Bewegung.

**Messprinzipien für Konzentrationsmessungen in Flüssigkeiten**

- Konduktometrie: Messgröße ist die elektrische Leitfähigkeit
- Potentiometrie: Messgröße ist eine elektrische Spannung
- Amperometrie: Messgröße ist ein elektrischer Strom
- Photometrie: Messgröße ist die Lichtabsorption