



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 392 848 B

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2649/88

(51) Int.Cl.⁵ : G01N 27/416

(22) Anmeldetag: 25.10.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1990

(45) Ausgabetag: 25. 6.1991

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1 0056283 EP-A2 0113966 EP-A2 0186210 EP-A2 0228969
US-PS2913386 US-PS3730868 US-PS4377446

(73) Patentinhaber:

HARNONCOURT KARL DR.
A-8010 GRAZ, STEIERMARK (AT).

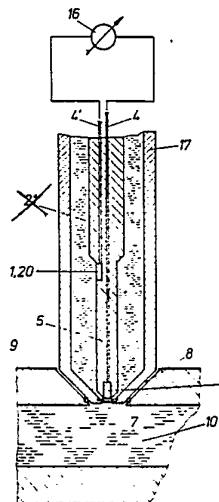
(72) Erfinder:

HARNONCOURT KARL DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).
BRANDSTÄTTER GERALD DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) ELEKTROCHEMISCHER SENSOR

(57) Zur Verbesserung eines elektrochemischen Sensors zur Erfassung chemischer und physikalisch chemischer Parameter einer wäßrigen Probe mit einem Meßelement welches eine elektrisch leitende, chemisch inerte Trägerelektrode mit einer elektrisch isolierenden, teilweisen Ummantelung aufweist, deren von der Ummantelung freien Teile von einem Elektronenleiter aus einer in wäßrigen Medien stabilen Polymerschicht bedeckt sind, wird vorgeschlagen, daß das Meßelement (1) zur Realisierung einer CO₂-Elektrode in an sich bekannter Wei-

se in einem mit einem H₂CO₃/HCO₃⁻-Puffer gefüllten Gehäuse (17) angeordnet ist, dessen probenseitige Öffnung (18) mit einer CO₂-permeablen Membran (19) verschlossen ist, daß die CO₂-permeable Membran (19) an der Polymerschicht (3) des Meßelementes (1) anliegt, sowie daß im Gehäuse (17) ein weiteres, im wesentlichen wie das erste Meßelement (1) gestaltetes, mit dem H₂CO₃/HCO₃⁻-Puffer in Kontakt stehendes Meßelement vorgesehen ist, wobei das zweite von der CO₂-permeablen Membran (19) unbedeckte Meßelement als Referenzelektrode (20) fungiert.



AT 392 848 B

Die Erfindung bezieht sich auf einen elektrochemischen Sensor zur Erfassung chemischer und physikalisch chemischer Parameter einer wäßrigen Probe mit einem Meßelement welches eine elektrisch leitende, chemisch inerte Trägerelektrode mit einer elektrisch isolierenden, teilweisen Ummantelung aufweist, deren von der Ummantelung freien Teile von einem Elektronenleiter aus einer in wäßrigen Medien stabilen Polymerschicht bedeckt sind.

Die Signalgewinnung bei herkömmlichen elektrochemischen Sensoren erfolgt beispielsweise mit Metall/Metallsalz-Ableitungen (z. B. Kalomel-Elektroden, Ag/AgCl-Elektroden u. a.), die in ionenstabile wäßrige Lösungen eintauchen, welche zusammen mit dem selektiven Element (pH-selektive Glasmembran, ionenselektive Membranen verschiedenster Art usw.) das eigentliche Meßelement bilden oder eine möglichst elektrisch neutrale Verbindung zur Probe oder Meßlösung herstellen, wenn sie als Teil einer Referenzelektrode eingesetzt sind.

Einschränkende Randbedingungen für selektive Elektroden sind durch die Notwendigkeit gegeben, die wäßrige Verbindungslösung zur Ableitung absolut stabil zu halten (sie muß vor Austrocknung geschützt werden), durch die zeitliche Begrenztheit der selektiven Eigenschaften der Membranen ab deren Herstellung, durch die Notwendigkeit von deren Konditionierung in wäßrigen Lösungen auf der für die Messung vorgesehenen Oberfläche, sowie durch die Herstellungskosten. Dabei ergeben sich je nach Elektrode unterschiedlich noch weitere Probleme wie Hochohmigkeit, Fragilität, chemische Widerstandsfähigkeit usw.

Bei herkömmlichen Referenzelektroden taucht eine elektrische Signableitung, z. B. eine Kalomel-Elektrode in die wäßrige Verbindungslösung, vorzugsweise gesättigte KCl-Lösung, ein. Der Füll-elektrolyt steht über eine Öffnung oder ein Diaphragma, beispielsweise eine Glasfritte, mit der zu messenden Probe in Verbindung. Auch diese Elektrode ist vor Austrocknung zu schützen und braucht mehrere Tage, bis nach neuerlicher Füllung wieder ein stabiles Potential eingestellt ist. An der Berührungsfläche von Füll-elektrode und Meßlösung kommt es - wenn biologische Flüssigkeiten gemessen werden - zu einer Denaturierung (Koagulation) von Eiweiß, das die Kanäle der Membran verschließt und damit zu störenden Membranpotentialen in der Meßstrecke führt. In blutisotonen Lösungen sind diese Referenzelektroden jedoch nicht ausreichend stabil. Ein weiterer Nachteil dieser Referenzelektroden besteht in der Verunreinigung, die durch die offene Elektrolytbrücke speziell in standby-Betrieb entsteht, wobei austrocknende KCl-Lösung austritt.

Aus der US-PS 3 730 868 ist im Zusammenhang mit der CO₂-Messung ein Sensor bekanntgeworden, dessen Meßelement von einer CO₂-permeablen Membran gekapselt ist. Der elektrochemisch aktive Bereich der Elektrode weist ein Ionentauscher-Harz als Elektrolyten auf, in welchen die Edelmetallelektroden eintauchen. In der Elektrolytbrücke herrscht somit Ionenleitung.

Weiters ist es beispielsweise aus der US-PS 2 913 386 bekannt, in CO₂-Elektroden gepufferte Elektrolyten zu verwenden und die probenseitige Öffnung der Elektrode mit einer CO₂-permeablen Membran zu verschließen ("Clark-Zelle").

Ein elektrochemischer Sensor der eingangs genannten Art ist beispielsweise aus der EP-A 0 056 283 bekannt geworden. Der dort beschriebene pH-Sensor weist ein elektrisch leitendes Element, vorzugsweise aus Platin, als Trägerelektrode auf, welche mit einer Teflonschicht isoliert ist und deren freier Teil von einer elektrisch leitenden Polymerschicht bedeckt ist. Die Polymerschicht, welche direkt auf der Trägerelektrode angebracht ist, besteht aus mindestens einer aromatischen Verbindung in Form stickstoffhaltiger aromatischer Verbindungen, wie z. B. Anilin und Pyrrol, oder aromatischen Hydroxyverbindungen, wie z. B. Phenol.

Die Polymerschicht ist für eine niedrige Impedanz ausgelegt und kann durch elektrochemische Oxidation auf die Oberfläche der Trägerelektrode polymerisiert werden.

Weiters ist es aus der EP-A 0 228 969 bekannt, durch die Anbringung einer ionenselektiven Schicht, welche die Polymerschicht bedeckt, Ionensensoren herzustellen, welche je nach der eingelagerten ionenselektiven Substanz zur Bestimmung der Konzentration unterschiedlicher Ionen herangezogen werden können.

Die genannten leitenden Polymere können als feste Redox-Systeme angesehen werden, die bei einem entsprechenden Ladungszustand ein konstantes elektrochemisches Potential ausbilden. Dieses kann als Referenzpotential für elektrochemische Potentialmessungen verwendet werden.

Leitende Polymere mit basischen oder sauren Gruppen (z. B. basischer Stickstoff in Polyanilin) weisen in gewissen pH-Bereichen eine charakteristische Potential/pH-Abhängigkeit auf, die weitgehend jener der klassischen Glaselektrode entspricht.

Die positiven Eigenschaften des oben beschriebenen Meßelementes seien kurz zusammengefaßt:

- 1) Die als Festkörper vorliegende Polymerschicht des Meßelementes ist ein Elektronenleiter.
- 2) Die Polymerschicht kann direkt auf eine inerte Elektrode aufgebracht werden.
- 3) Das Meßelement weist ein stabiles Potential in Bezug auf viele, vor allem biologische Elektrolytlösungen auf.
- 4) Durch Austrocknen wird das Meßelement nicht geschädigt.
- 5) Die Oberflächen des Meßelementes sind leicht zu reinigen.
- 6) Aufgrund der billigen Massenherstellung können Wegwerfelektroden erzeugt werden.

Durch die extrem geringe Schichtdicke der Polymerschicht von nur 0,1 bis 5 µm ist ein rasches Ansprechen der Elektrode auf sich ändernde Parameter in der Probe gewährleistet.

Davon ausgehend besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, auch andere mit den eingangs beschriebenen Nachteilen behaftete elektrochemische Sensoren, insbesondere Sensoren zur Messung von CO₂ einfacher, robuster und billiger herzustellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß das Meßelement zur Realisierung einer CO₂-Elektrode in an sich bekannter Weise in einem mit einem H₂CO₃/HCO₃⁻-Puffer gefüllten Gehäuse angeordnet ist, dessen probenseitige Öffnung mit einer CO₂-permeablen Membran verschlossen ist, daß die CO₂-permeable Membran an der Polymerschicht des Meßelementes anliegt, sowie daß im Gehäuse ein weiteres, im wesentlichen wie das erste Meßelement gestaltetes, mit dem H₂CO₃/HCO₃⁻-Puffer in Kontakt stehendes Meßelement vorgesehen ist, wobei das zweite von der CO₂-permeablen Membran unbedeckte Meßelement als Referenzelektrode fungiert. Die Messung der CO₂-Konzentration erfolgt dabei folgendermaßen. Durch eine gaspermeable Membran tritt CO₂ in einen Elektrolytraum, der mit Bicarbonat-Pufferlösung gefüllt ist. Dort stehen CO₂/H₂CO₃/HCO₃⁻ im Gleichgewicht, das durch das Eindringen von Kohlendioxid verschoben wird. Die Verschiebung des Gleichgewichtes führt zu einer pH-Änderung, die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Meßelementes gemessen werden kann.

Ein wesentlicher Vorteil dieser CO₂-Elektrode besteht darin, daß die Polymerschicht selbst so gestaltet werden kann, daß die CO₂-durchlässige Membran direkt darüber liegt. Die Polymerschicht dient dabei nicht nur als Sensorschicht, sondern auch als Distanzhalter, da ja ihr Inneres elektrolytgequollen ist. Durch die vorteilhafte Konstruktion wird auch eine bessere geometrische Stabilität der Meßschicht erreicht.

Im Gehäuse ist ein weiteres im wesentlichen wie das erste Meßelement gestaltetes, mit dem H₂CO₃/HCO₃⁻-Puffer in Kontakt stehendes Meßelement vorgesehen, wobei das zweite von der CO₂-permeablen Membran unbedeckte Meßelement als Referenzelektrode fungiert. Durch die Anordnung einer inneren Referenzelektrode gleicher Bauart können gewisse somit gleichlaufende Alterungserscheinungen des Meßelementes kompensiert werden.

Eine erfindungsgemäße Ausführungsvariante der CO₂-Elektrode mit innerer Referenzelektrode sieht vor, daß die Trägerelektrode der Referenzelektrode hülsenförmig ausgebildet ist und die Isolierung bzw. Ummantelung einer vom Meßelement wegführenden Signalleitung umfaßt, sowie daß die Außenfläche der hülsenförmigen Trägerelektrode mit der Polymerschicht bedeckt ist.

Bei allen Ausführungsvarianten kann dabei die CO₂-permeable Membran aus einer Teflon-Folie bestehen.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Polymerschicht des Meßelementes aus mitteloxidiertem Polyanilin besteht. Im sauren Elektrolyten ist die Existenz von drei verschiedenen Oxidationsstufen des Polymers anerkannt (reduziert I, mitteloxidiert II und volloxidiert III). Im neutralen pH-Bereich dürften jedoch nur zwei verschiedene Oxidationszustände möglich sein (reduziert IV und oxidiert V). Durch die Herstellung der Form II im sauren Medium läßt sich so eine definierte Mischung der Formen IV und V in neutraler Lösung erreichen.

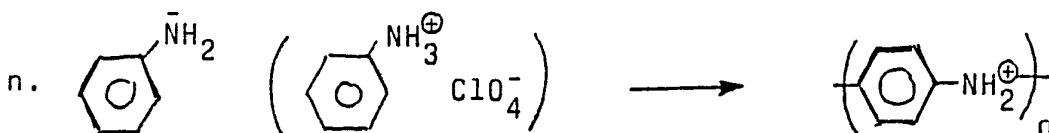
Untenstehend sind einige leitende Polymere angeführt. Für Polyanilin sind auch Oxidationsstufen, sowie deren protonierter Zustand angegeben:

1) POLYANILIN:
Ausgangsmaterial: Anilin (als Hydroperchlorat)
C₆H₅NH₂ bzw. C₆H₅NH₃⁺·ClO₄⁻

45

50

55



Das Polymer zeigt im Sauren drei Zustände, oberhalb von pH 5-6 können nur mehr zwei Oxidationsstadien unterschieden werden.

5

10

15

20

25

30

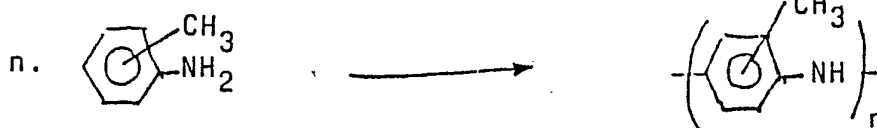
35

2) Andere Ausgangsmaterialien:

a) Methyl-Aniline: $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$

40

45



50

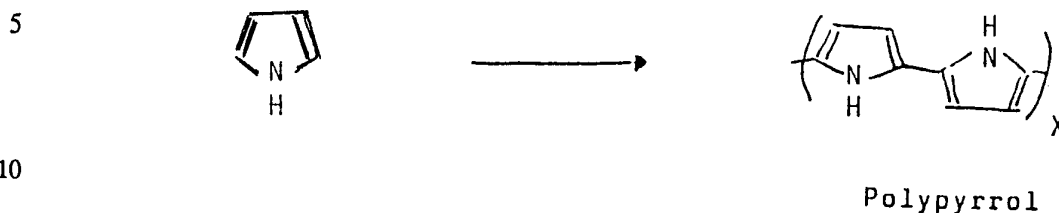
b) α -Naphthyl-Amin: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$

55



60

c) Pyrrol



15 Das Potential der Polyanilinschicht wird im wesentlichen durch den herstellungsbedingten Oxidationsgrad und durch den pH-Wert des Elektrolyten bestimmt.

Als Beispiel sei die Herstellung eines Meßelementes mit einer Polyanilinschicht angeführt:

Die Polymerisation erfolgt beispielsweise an einer Gold-Elektrode potentiodynamisch kontrolliert. Das heißt, daß über eine Drei-Elektroden-Schaltung das Potential der Arbeits-Elektrode gegen eine nicht polarisierbare Referenzelektrode kontrolliert wird. Der Strom fließt über eine polarisierbare Elektrode (Gegen-Elektrode) ab.

Beschreibung der Anordnung:

25 Potentiostat (A. JAISSE Elektronik-Labor, IMP 83)
 Elektrolyt: 70 ml Standardelektrolyt (1 M HClO₄, 0,1 M NaClO₄)
 + 5 ml Anilin (C₆H₅-NH₂) - Elektrode 1
 + 3 ml Anilin (C₆H₅-NH₂) - Elektrode 2
 Referenzelektrode: SCE (Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{sat})
 Gegen-Elektrode: Pt-Blech (etwa 5 cm²)
 30 Meßelektrode: Gold (0,78 mm² Oberfläche)

Das Elektroden-Potential wird in Form einer Dreiecks-Spannung über 25 Zyklen zwischen -200 und +800 mV variiert (Spannungsvorschub 10 mV/sec.). Am Ende der Polymerisation wird ein konstantes Potential von +400 mV für längere Zeit konstant gehalten, um die mitteloxydierte Polyanilin-Form herzustellen.

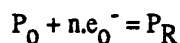
35 Anschließend wird die mit einem dünnen Polyanilin-Film bedeckte Elektrode mit dreifach destilliertem Wasser abgespült und in einer 1 M KCl-Lösung gelagert, sodaß sich das Milieu im pH ausgleichen konnte. Es wird angenommen, daß in der Polyanilinschicht, die stets auch Anionen enthalten muß, das Perchlorat vollständig durch Chlorid ersetzt wird. Weiters muß ein pH-Ausgleich stattfinden, da die -N- und -N= Gruppen der Polymer-Kette im sauren Medium als -N₂⁺- bzw. -N⁺= vorliegen, zwischen pH 3 und 5 jedoch weitgehend deprotoniert werden.

40 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen: Fig. 1 einen erfindungsgemäßen elektrochemischen Sensor (CO₂-Elektrode), Fig. 2 ein Detail aus Fig. 1 sowie Fig. 3 eine Ausführungsvariante nach Fig. 1.

Das eigentliche Meßelement (1) der CO₂-Elektrode nach Fig. 1 besteht aus einer inerten Trägerelektrode (2) (siehe auch Fig. 2) auf welche die leitende Polymerschicht (3) aus Polyanilin, Polynaphtylamin oder einem ihrer substituierten Abkömmlinge durch elektrochemische Polymerisation aufgebracht wird. Die Erfassung der Meßsignale erfolgt über die mit der Trägerelektrode (2) elektrisch leitend verbundene Signableitung (4). Die von der Polymerschicht (3) nicht bedeckten Teile der Trägerelektrode (2), sowie die Signableitung (4) weisen eine elektrisch isolierende Ummantelung (5) auf. Die Schichtdicke (d) der Polymerschicht (2) beträgt ca. 0,1 bis 5 µm.

Es existieren - wie eingangs dargelegt - zwei verschiedene Oxidationsstufen des Polymers, wobei ein Mischzustand dieser beiden Komponenten präpariert und ein elektrochemisches Gleichgewicht hergestellt wird.

Das Elektrodenpotential wird beispielsweise durch das Gleichgewicht zwischen zwei festen Phasen, einer oxidierten (P_O) und einer reduzierten P_R, bestimmt. Wenn gilt:



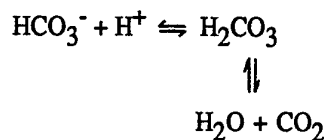
gilt für das Potential E:

$$E = E_0 + \frac{n.F}{RT} \ln \frac{a_{P_O}}{a_{P_R}}$$

Wobei a_{P_O} und a_{P_R} die entsprechenden Aktivitäten der oxidierten und der reduzierten Phase sind. Da es sich dabei um feste Stoffe handelt, sind jedoch die Aktivitäten konstant. So ist das Potential also solange konstant, bis eine der Phasen P_O oder P_R ganz aufgebraucht ist.

Wird das Meßelement (1) mit der Probe in Kontakt gebracht, wobei die von der Trägerelektrode (2) abgewandte Seite der Polymerschicht (3) direkt in die zu messende Probe taucht, wäre bereits eine äußerst einfache, kompakt aufgebaute pH-Elektrode realisiert.

Bei der CO_2 -Elektrode entsprechend Fig. 1 ist das Meßelement (1) in einem mit einer Pufferlösung gefüllten Gehäuse (17) angeordnet. Wie im Detail in Fig. 2 dargestellt, ist die probenseitige Öffnung (18) des Gehäuses (17) mit einer an der Polymerschicht (3) des Meßelementes (1) anliegenden, CO_2 -permeablen Membran (19) verschlossen. In einiger Entfernung von der Membran (19) ist im Gehäuse (17) ein weiteres mit der Pufferlösung in Kontakt stehendes Meßelement (1) als Referenzelektrode (20) angeordnet. Die Signalableitungen (4, 4') führen zu einem Voltmeter (16). Im Meßbetrieb diffundiert in der Probe gelöstes CO_2 durch die CO_2 -permeable Membran (19) in den Elektrolytfilm der gequollenen Polymerschicht (3) und verschiebt das Gleichgewicht



in der Pufferlösung. Das sich ändernde Potential am Meßelement führt zusammen mit dem Signal der Referenzelektrode (20) zum Meßsignal.

Entsprechend der Detailzeichnung Fig. 3 kann die Trägerelektrode (2) der Referenzelektrode (20) hülsenförmig ausgeführt sein und die Isolierung bzw. Ummantelung (5) der vom Meßelement (1) wegführenden Signalableitung (4) umfassen, wodurch diese abgeschirmt wird. Die Außenfläche (22) der hülsenförmigen Trägerelektrode (2) ist mit der Polymerschicht (3) bedeckt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrochemischer Sensor zur Erfassung chemischer und physikalisch chemischer Parameter einer wäßrigen Probe mit einem Meßelement, welches eine elektrisch leitende, chemisch interte Trägerelektrode mit einer elektrisch isolierenden, teilweisen Ummantelung aufweist, deren von der Ummantelung freien Teile von einem Elektronenleiter aus einer in wäßrigen Medien stabilen Polymerschicht bedeckt sind, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßelement (1) zur Realisierung einer CO_2 -Elektrode in an sich bekannter Weise in einem mit einem H_2CO_3/HCO_3^- -Puffer gefüllten Gehäuse (17) angeordnet ist, dessen probenseitige Öffnung (18) mit einer CO_2 -permeablen Membran (19) verschlossen ist, daß die CO_2 -permeable Membran (19) an der Polymerschicht (3) des Meßelementes (1) anliegt, sowie daß im Gehäuse (17) ein weiteres, im wesentlichen wie das erste Meßelement (1) gestaltetes, mit dem H_2CO_3/HCO_3^- -Puffer in Kontakt stehendes Meßelement vorgesehen ist, wobei das zweite von der CO_2 -permeablen Membran (19) unbedeckte Meßelement als Referenzelektrode (20) fungiert.

2. Sensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trägerelektrode (2) der Referenzelektrode (20) hülsenförmig ausgebildet ist und die Isolierung bzw. Ummantelung (5) eine vom Meßelement (1) wegführende Signalableitung (4) umfaßt.

5 3. Sensor nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die CO₂-permeable Membran aus einer Teflon-Folie besteht.

10 4. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerschicht (3) des Meßelementes (1) aus mitteloxidiertem Polyanilin besteht.

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

15

