

6. Chemo- und Biosensoren

6.1 Leitfähigkeitssensoren: Taguchi – Gassensor

**6.2 Flüssigelektrolyt-Sensoren:
Clark-Zelle (amperometrischer Sensor)**

**6.3 Festelektrolyt-Sensoren:
 λ -Sonde (potentiometrischer Sensor)**

**6.4 Chemisch sensitive Feldeffekttransistoren
(CHEMFET): ISFET, ENFET**

6.5 Kapazitive Feuchtesensoren

6.6 Optochemische Sensoren (Optroden)

6.7. Biosensoren

Anwendungsgebiete von Chemo- und Biosensoren

- chemische und pharmazeutische Industrie
- Steuerung/Überwachung von Verbrennungsprozessen (KFZ, Kraftwerke, Metallurgie)
- Umweltmesstechnik, Arbeitsschutz (Schadstoffe in Luft/Wasser)
- Medizintechnik
- Biotechnologie

→ Chemische Labormesstechnik/Analytik:
teuer/groß, keine online Messtechnik

⇒ stark wachsende Bedeutung von Chemo- und Biosensoren:

- preiswert, miniaturisiert → Mikroelektronik-kompatibel (Integration von Signalverarbeitung)
→ „Lab on Chip“
- online-Messung (in situ-Prozess- und Umweltmesstechnik, in vivo-medizinische Diagnostik)
→ Steuerung/Automatisierung

⇒ Probleme: Langzeitstabilität, Selektivität (große Vielfalt von chemischen Verbindungen und biochemische Reaktionen!)

⇒ Beispiele für Massenanwendungen (Mio. Stückzahl):

- SnO_2 – Leitfähigkeits-Gassensoren (Taguchi-Sensor) zur Überwachung von Verbrennungsanlagen (CO , CH_4)
- ZrO_2 Festelektrolyt- pO_2 -Sensoren in Gasen (λ -Sonde zur Gemischregelung in KFZ-Motoren)

⇒ viele Chemo- und insbesondere Biosensoren noch im Forschungsstadium oder Prototypen-Test

Tab. Charakteristische Sensoreigenschaften, die in den chemischen Sensoren zur Detektion ausgenutzt werden

Flüssigkeitselektrolytsensoren:	elektrische Spannungen, Ströme, Leitfähigkeiten
Festkörperelektrolytsensoren:	elektrische Spannungen, Ströme
Leitfähigkeitssensoren:	elektrische Leitfähigkeit
Feldeffektsensoren:	Potentiale
Kalorimetrische Sensoren:	Adsorptions- oder Reaktionswärmen
Photochemische Sensoren:	optische Größen als Funktion der Frequenz
Massensensitive Sensoren:	adsorbierte Teilchenmasse

6.1 Leitfähigkeits-Gassensoren

Taguchi-Sensor

- Zinnoxid - Gassensor auf der Basis von Leitfähigkeitsänderungen an der Oberfläche
- Anwend.: Überwachung von Verbrenn.prozessen, Feuer- u. Heizgaswarnung
- Chemisorbtion von Sauerstoff-Molekülen der Luft bei Temperaturen von ca. 400°C

→ Nachweis reduzierender Gase in Luft: H_2S, CO, CH_4

→ Empfindl.: einige 0,1 ppm

→ hohe Quersmpf. von CO zu CH_4 kann auftreten

↑
undot. SnO_2 Cu- oder Pt-dot. SnO_2
als Sensormat.

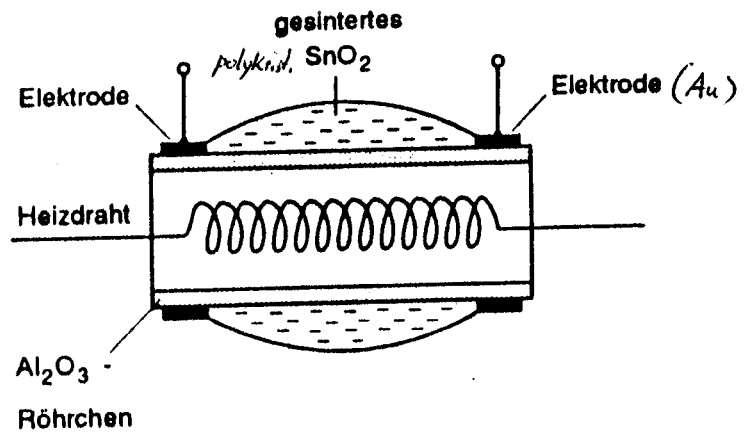


Bild SnO_2 -Gassensor zum Nachweis von reduzierenden oder oxidierenden Gasen in Luft (Taguchi-Gassensor).

⇒ Halbleiter-Gassensoren (allg.)

- Gas-moleküle, die an Oberfl. eines Metalloxid-Halbleiters (z.B. n-dot. SnO_2, ZnO, Fe_2O_3) adsorbiert werden, ändern seine Leitfah. → O_2 -Moleküle der Luft chemisorbieren und nehmen Leitungselektronen des Halbleiters auf → es bildet sich an HL-Oberfl. eine an Leitungselektronen verarmte Schicht → Leitfähigkeit nimmt ab (damit können oxidierende Fremdgase in Luft z.B. NO_2, Cl_2 detektiert werden mit p-Leit. CuO, NiO oder CoO -Halbleitersmat.)
- reduzierende Gase (z.B. CO, CH_4, H_2) reagieren an Oberfl. mit den chemisorb. O_2 -Molek. → es werden Leitungselektronen an HL abgegeben → Leitwert erhöht sich (reduz. Gas kann auch mit dem in HL-Kristallgitter gebund. Sauerstoff reagieren → es entstehen negativ gelad. Sauerstoff-Lok.stellen → diffund. bei höh. Temp. in das Innere des HL und erhöhen Leitwert → Sensor-Leitwert: Oberfl., Konzentren- u. Volumenänderung)

Clark-Zelle (Elektrode)

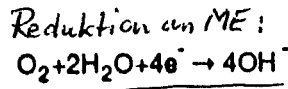
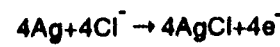
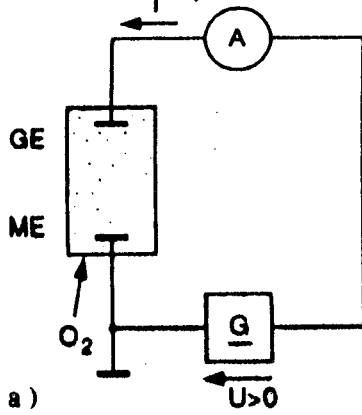
- Amperometrischer Sensor zur Messung der Sauerstoff-

Konzentration in Wasser (Messung des Diff. Grenzstroms in flüss. Elektrolyten)

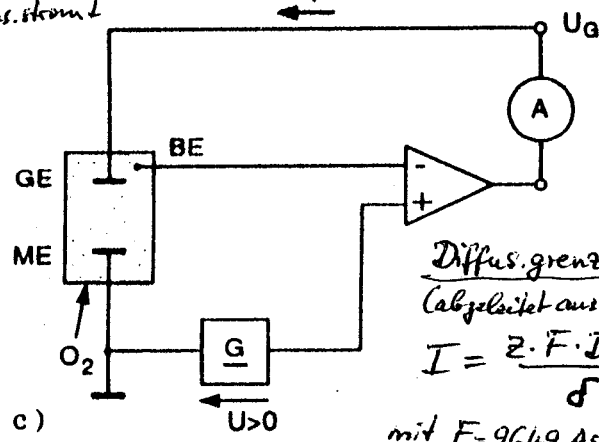
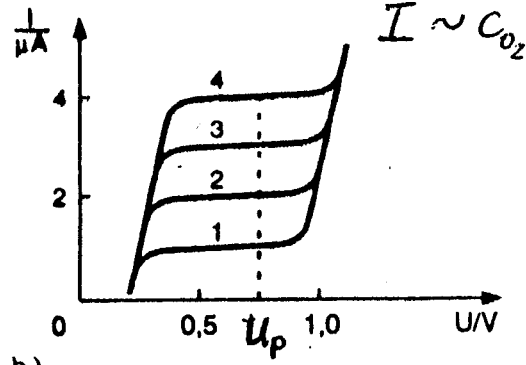
→ bei Amperometrie steuert ein Diffusionsvorgang die Stromstärke in einem Ionenleiter

Gold-Kathode (Meßelektrode):
→ als Kathode geschaltet
Reduktion von O₂ (Elektronenabgabe)

2 Silber-Elektroden (GE + BE)
und KCl-Elektrolyt



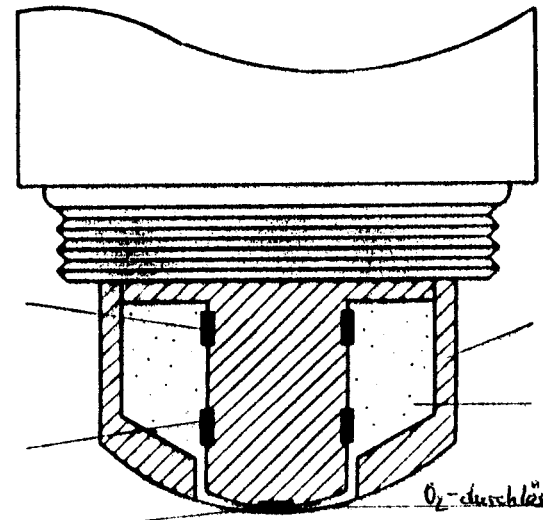
bei Erreichen der Polarisiert. Spannung U_p bildet sich Konzentrat. gradient in dünner Grenzschicht zwischen ME und Elektrolyt, durch die die Ionen durchströmen müssen → Durchtrittsreaktion begrenzen Diffus. Strom I



Diffus. Grenzstrom
(abgeleitet aus Faraday-Gesetz):
$$I = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot A}{\delta} C$$

mit F = 9649 As/mol - Faradaykonst.
z - Zahl der Elementarlad. pro Meßmolekül
D - Diffus. Koeff., A - Oberfl. der Meßel. ME

Meßempfindl.: δ - Dicke der Grenzschicht an ME
ca. 1 mA/(mg/l)



→ Bezugs-Elektrode BE (zusätzl. 3. Elektrode)
kompensiert den durch zunehmende Belegung der Gegen-Elektrode GE (mit AgCl) verurs. zusätzl. Spannungsabfall, der ansonsten ständige Nachkalibrierung des Sensors erfordert

Bild Amperometrie in flüssigen Elektrolyten. a) Meßzelle mit Meßelektrode ME und Gegen-Elektrode GE wie beim Clark-Sensor zur Messung der Sauerstoffkonzentration c_{O₂} in Wasser. b) Strom-Spannungs-Kurven für den Clark-Sensor mit c_{O₂} in mg/l als Parameter. c) Meßzelle mit 3 Elektroden, (BE) Bezugs-Elektrode. d) Sauerstoffsensoren mit 3 Elektroden.

Anwend.: Medizin (pO₂ in Blut) 0-15 - 1 : 1000 l. 100) ...

λ-Sonde (für Gemischregelung im KFZ)

Gassensitive Elektrode für O₂ (potentiometrischer Sensor) mit ZrO₂(Y₂O₃)-Elektrode

$$\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftmenge}}{\text{theoret. Luftbedarf}} = \frac{p_{O_2}(\text{Gemisch})}{p_{O_2}(\text{ideal})}$$

λ < 1 ("fettes Gemisch"), λ > 1 ("mageres Gemisch")

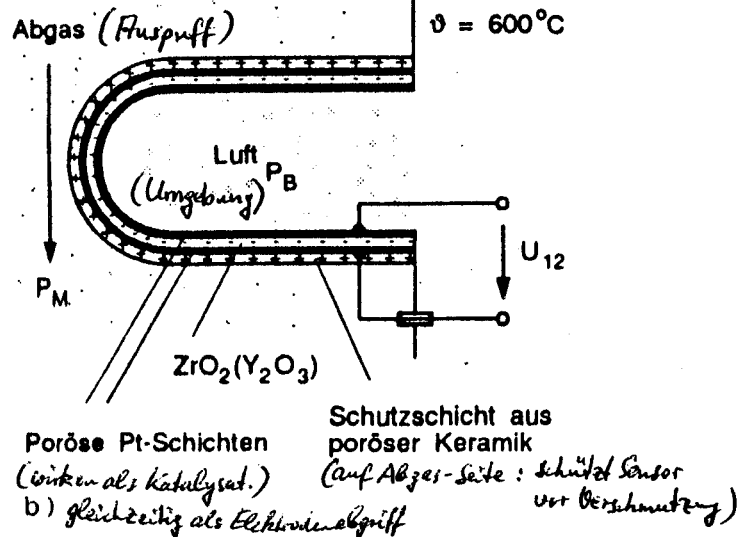
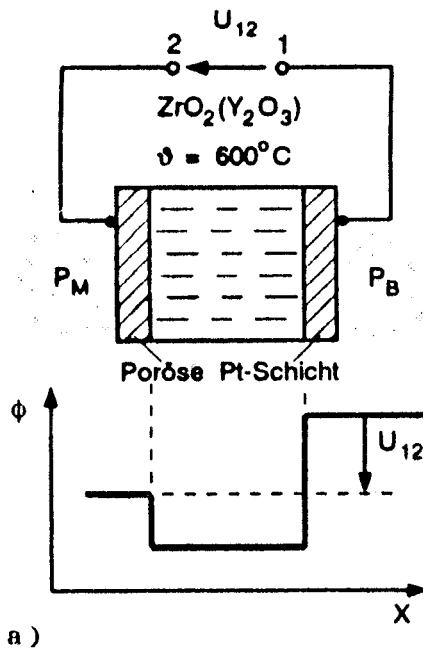
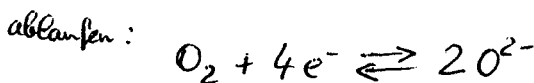


Bild a) Gassensitive Elektrode für Sauerstoff mit ZrO₂(Y₂O₃)-Ionenleiter mit Sauerstoff-Partialdrücken p_M im Meßgas und p_B im Referenzgas sowie Potentialverlauf über die Elektrode. b) Aufbau einer Lambda-Sonde mit einer ZrO₂(Y₂O₃)-Elektrode zur Messung des Sauerstoff-Partialdrucks im Abgas von Verbrennungsmotoren.

polykrist. ZrO₂ (mit 15% Y₂O₃) ist geeign. Ionenleiter für Sauerstoff (stabile Sauerstoff-Leerstellen im Kristallgitter, die oberh. 350°C beweglich werden und O²⁻-Ionen durch Gitter transportieren können) → Ionenleitf. wird um Größenordn. höher als Elektronleitf. → Oberfläche

Bild Lambda-Sonde zur Gemischregelung. a) Sondenspannung abhängig vom λ-Wert. b) Prinzip der λ-Regelung.

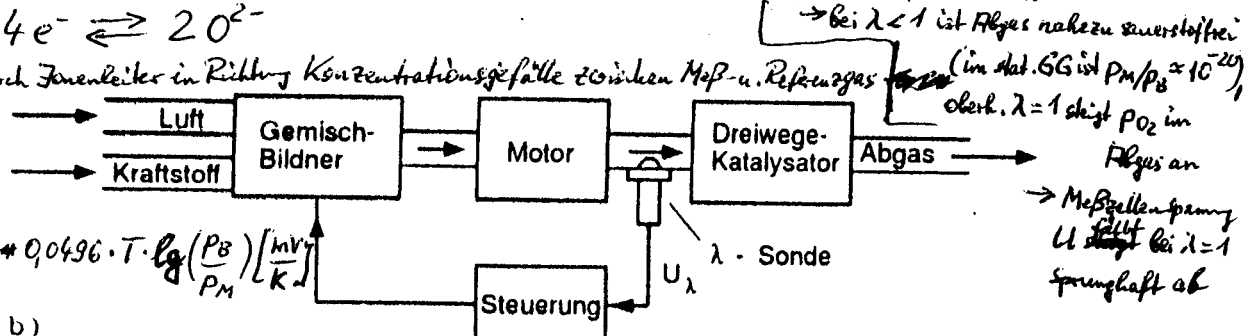
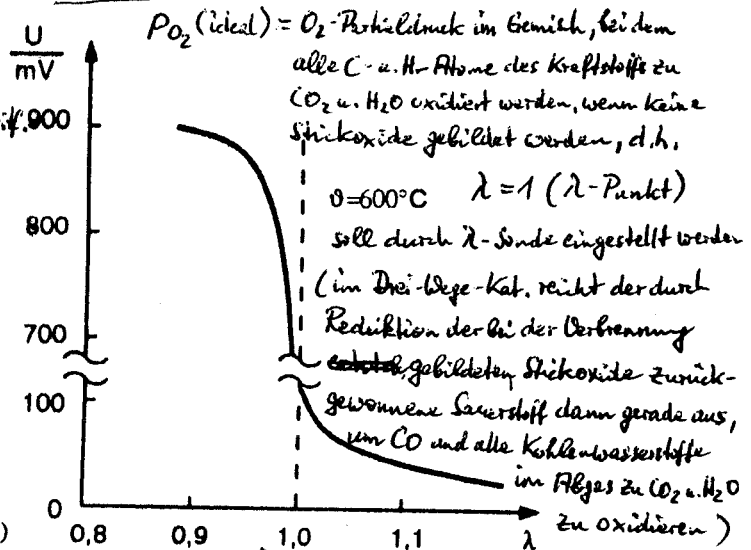
→ Oberflächen der ZrO₂-Ionenleitermembran sind mit porösen (O₂-durchläss.) Pt-Schichten überzogen, an denen die Oxidations- und Reduktions-Reaktionen mit O₂-Molek. ablaufen:



→ O²⁻-Ionen diffund. durch Ionenleiter in Richtung Konzentrationsgefälle zwischen Meß- u. Referenzgas → es entsteht Potentialdifferenz zwischen den Pt-Elektroden:

$$U_{12} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_M}{p_B}\right) = 0,0496 \cdot T \cdot \lg\left(\frac{p_B}{p_M}\right) \left[\frac{mV}{K}\right]$$

R - univers. Gaskonst.



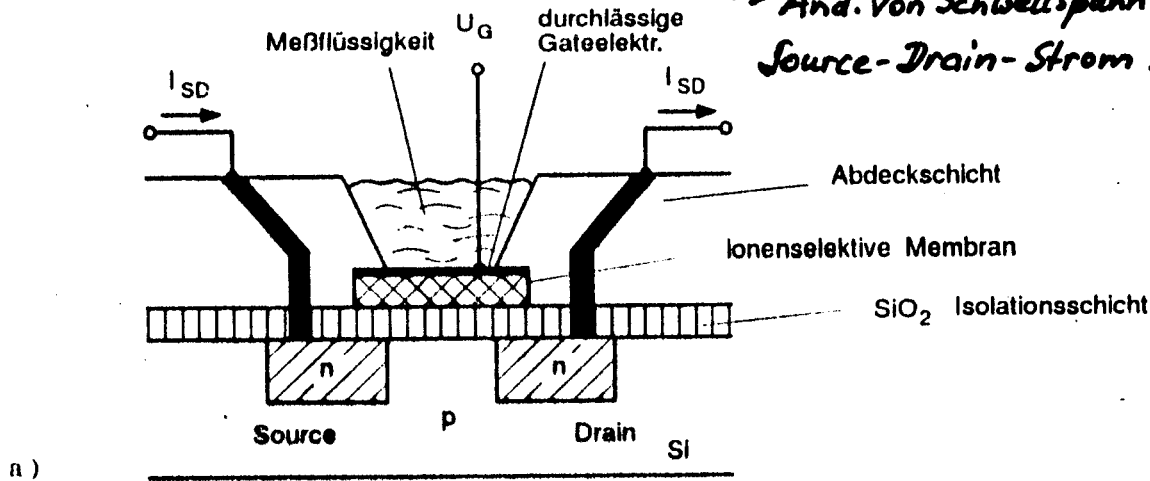
→ bei λ < 1 ist Abgas nahezu sauerstofffrei (im stat. GG ist p_M/p_B ≈ 10²⁰) oberh. λ = 1 steigt p_{O₂} im Abgas an → Meßzellenspannung fällt U_λ steigt bei λ = 1 springhaft ab

ISFET

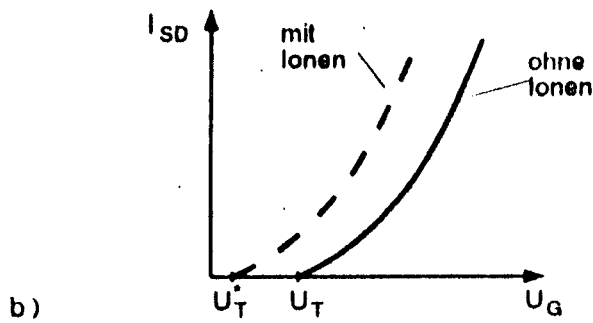
Ionen-sensitiver Feldeffekt-Transistor

Si-SiO₂-MOSFET mit ionenselektiver Membran auf der Gate-Elektrode → Ionen bewirken Feldänd. zwischen Gate und HL-Substrat

→ Änd. von Schwellspannung U_T und Source-Drain-Strom I_{SD}

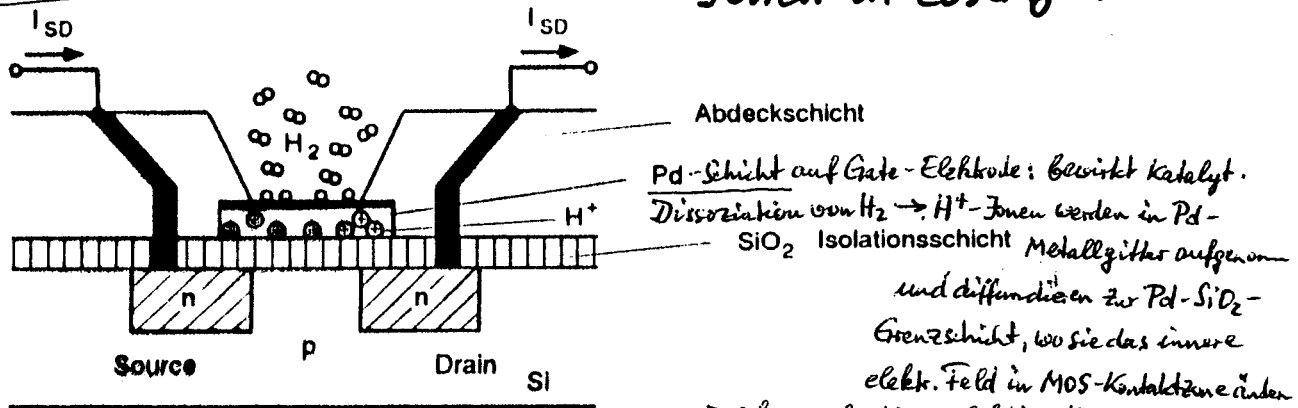


a)



b)

Gas-FET (für H₂-Detektion)



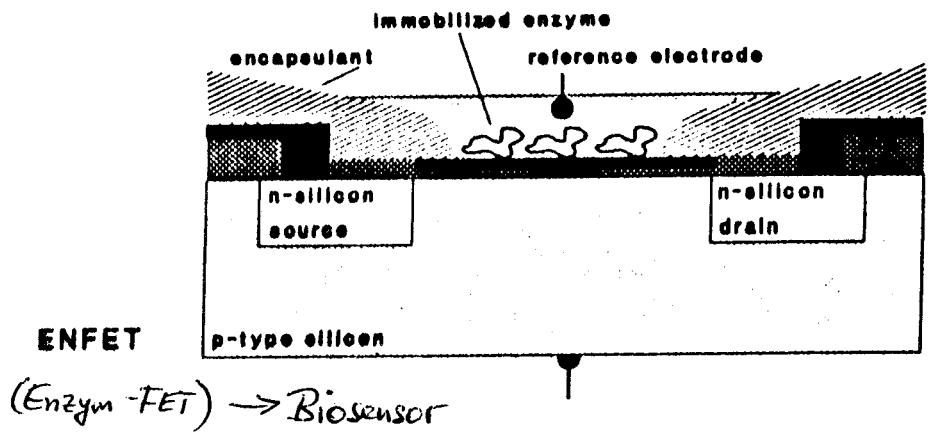
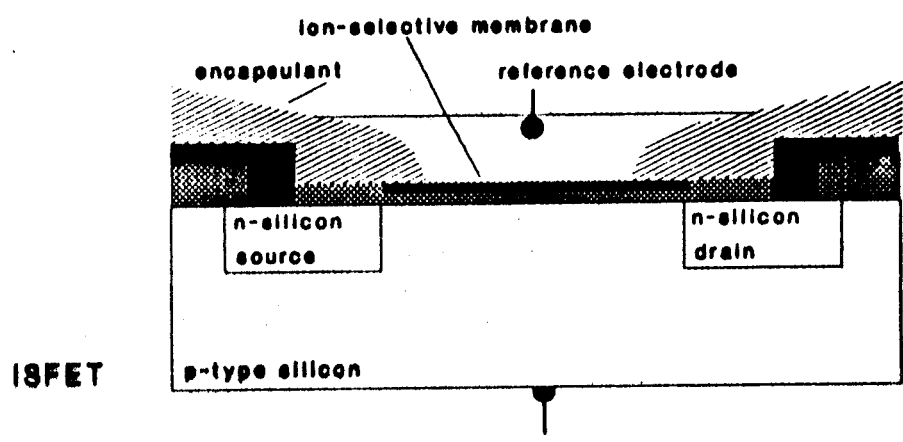
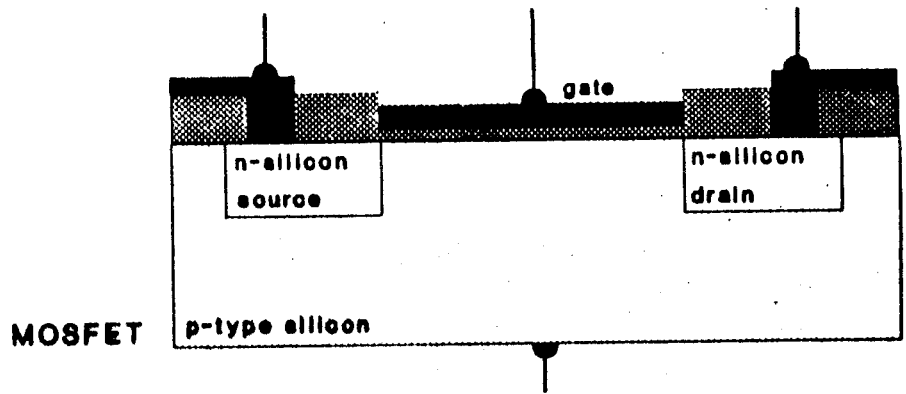
c)

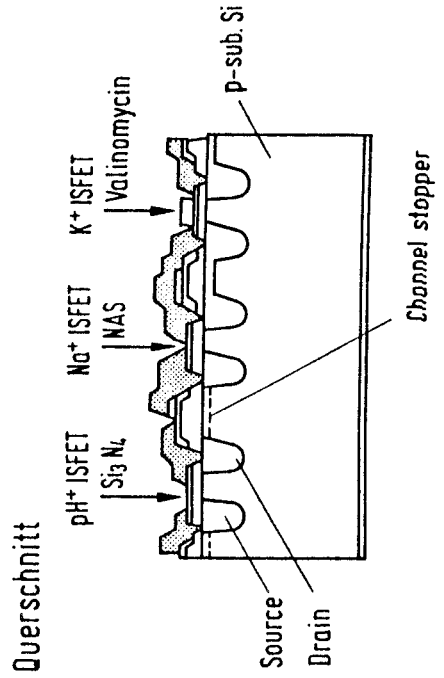
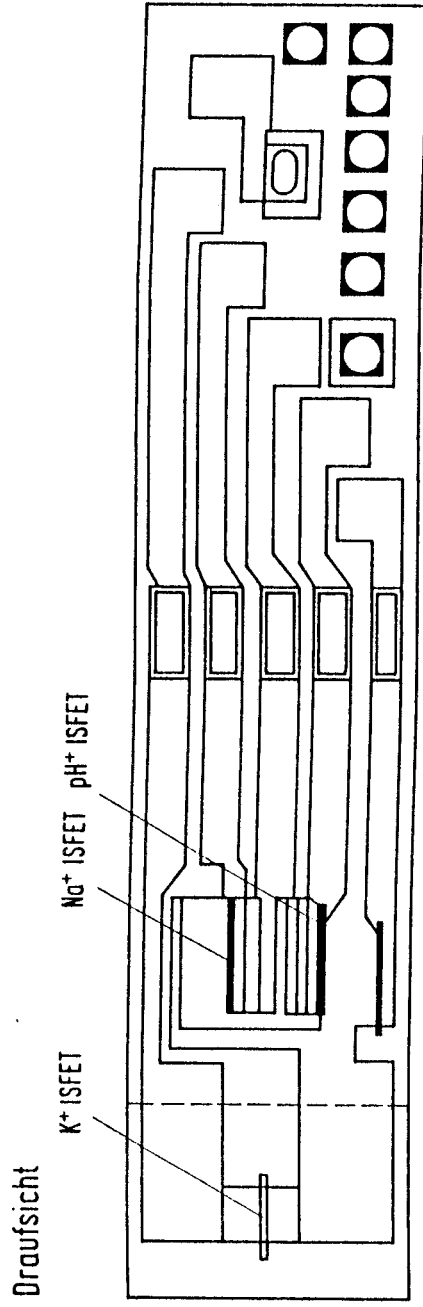
Anwendungen :

- pH-Messung (Ta₂O₅-Membran)
- Messung von Alkali-, Ammonium- u. Halogenid-Ionen in Lösungen

Bild a) Ionensensitiver Feldeffekt-Transistor (ISFET). I_{SD} Source-Drain-Strom, U_G Spannung an der Gate-Elektrode. b) Durchlaß-Kennlinie eines ISFET bei verschiedenen Ionenkonzentrationen in der Meßflüssigkeit. U_T^* und U_T sind die Schwellspannungen für den Durchlaßstrom I_{SD} . c) Pd-Gate MOSFET zum Nachweis von gasförmigem Wasserstoff.

→ sehr empfindl. u. selektive H₂-Sensoren
 ⇒ Anwend.: Überwachung von Wasserstoff-Leitungen





Struktur eines Multi-ISFET-Chips

Beispiel eines Multisensors zur gleichzeitigen Bestimmung von H⁺-, K⁺-, Na⁺-Ionen in einem Blutstropfen

6.5 Kapazitive Feuchtesensoren

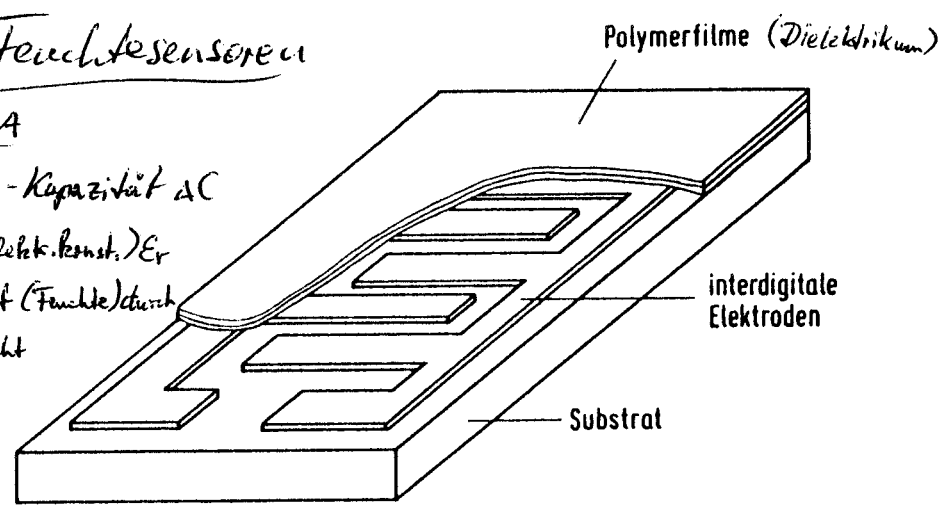
$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d}$$

→ Änd. der Kondensator-Kapazität ΔC
 durch Änd. der rel. DK (Dielekt.konst.) ϵ_r
 bei Eindringen von H₂O-Dampf (Feuchte) durch
 Adsorption in
 Diffusion durch Polymer-schicht
 (z.B. Polymid)

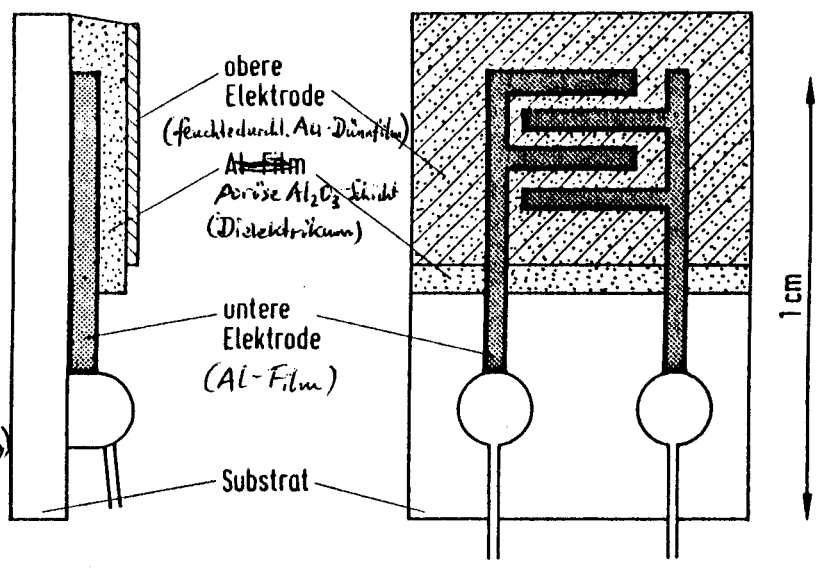
→ empfindl. Nachweis
 durch Schwingkreis
 (Sensor als variabl. C)
 "HF-Meßbrücke"
 ⇒ Frequenzanaloges
 Ausgangssignal

⇒ auf Si-Substrat
 monolith. Integrat.
 der Signalverarb.
 → preiswerter minist.
 Feuchtesensor

→ Meßbereiche:
 0 ... 100% RH (Rel. Humidität)
 (-80 ... +175 °C)
 → Genauigk. > besser 1% RH

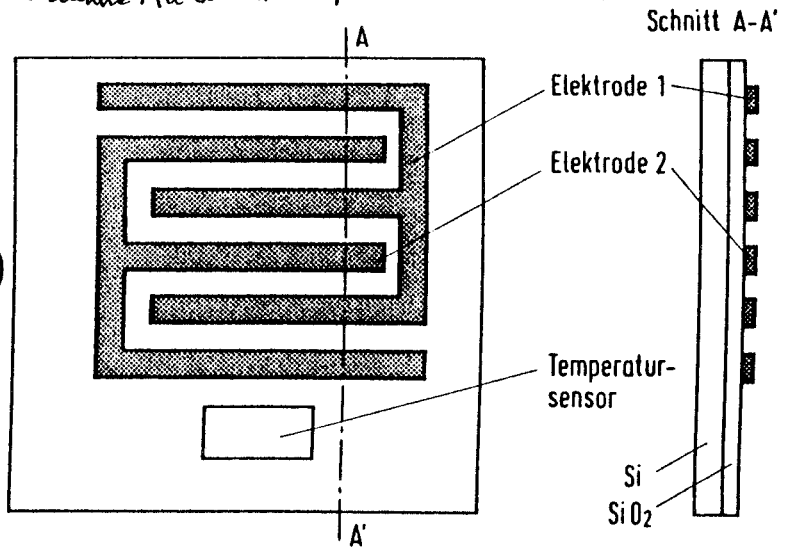


Planarer kapazitiver Feuchtesensor
 (Kapazitätsmessung in der Ebene der Adsorber-Schicht)



Feuchtesensor in „sandwich“-Anordnung
 (Kapaz. messung in Ebene senkrecht zur Adsorber-Schicht)
 → dünne Au-Schicht als feuchtedurchläss. Elektrode

Si-
 → Taupunkt-Sensor:
 gemessen wird Temp.,
 bei der Wasserdampf
 kondensiert (Taupunkt-Temp.)
 sog. Sättigungsfuchte f_s
 ⇒ ist über Wasserdampf-
 Partialdruck p_D mit der
 relat. Luftfeuchte verknüpft
 ⇒ Nachweisprinzip:
 Kapazitäts- oder Leitfähigk.-
 änderungen

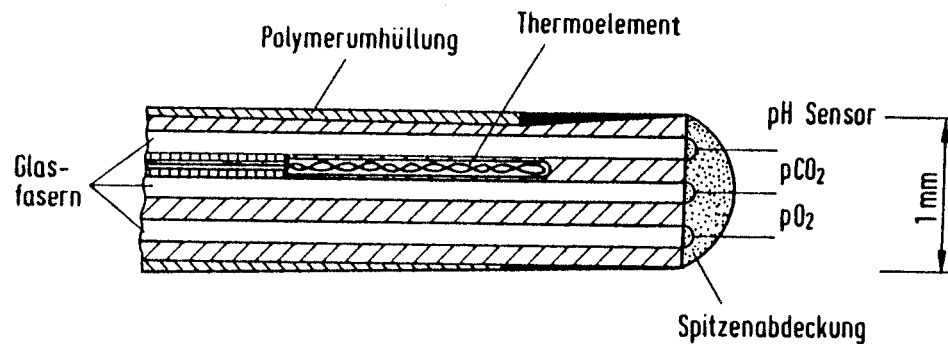


Taupunktsensor
 Wasserdampf-Partialdruck $p_D(\vartheta) = p_s(\vartheta_T)$ [mbar]
 und abs. Feuchte $f(\vartheta) = f_s(\vartheta_T) \cdot \rho_s(\vartheta_T)$ [g/m³]

⇒ Sensor wird durch
 Peltier-Element abgekühlt, bis Taupunkt-Temp. ϑ_T erreicht wird (d.h. H₂O-Tröpfchen auf Sensorelement kondensieren)

→ rel. Fe. h.e. $p_H - p_D(\vartheta) = f(\vartheta)$

6.6 Optochemische Sensoren (Optoden)



Faseroptischer Miniatursensor für die kontinuierliche Erfassung von pH, pO_2 und pCO_2
(medizin. "In vivo"-Blutgassensor)

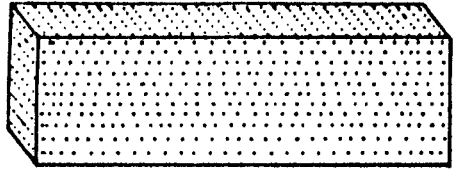
Ausgewählte Gasoptoden

Spezies	Detektionsprinzip	Typischer Meßbereich
Sauerstoff	Fluoreszenzlöschung	0,5–300 Torr
	Phosphoreszenzlöschung	0,0005–0,1 Torr
CO_2	via pH Messung in internem Puffer	0,5–100 Torr
SO_2	Fluoreszenzlöschung	70 ppm–5%
Chlor	Eigenabsorption	0,01–5%
Wasserstoff	interferometrisch	5–2000 ppm

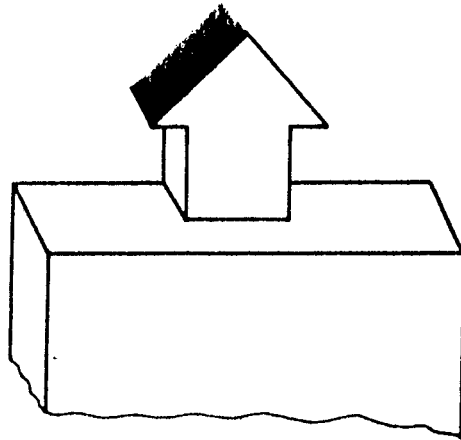
Ausgewählte Sensoren für Elektrolyte

Spezies	Detektionsprinzip	Typischer Meßbereich
H^+	Reflektometrie	2,5–3 pH-Einh.
	Fluoreszenz	4–5 pH-Einh.
Cu^{++}	Eigenabsorption bei 820 nm	50–500 mM
Al^{+++}	Fluoreszenz des Morin-Komplexes	1–100 μM
K^+, Ca^{++}	Optische Pot.messg.	0,001–100 mM
	Reflektometrie	5–50 mM
Na^+	Fluoreszenz	20–200 mM
Halogenide	Fluoreszenzlöschung	15–200 mM

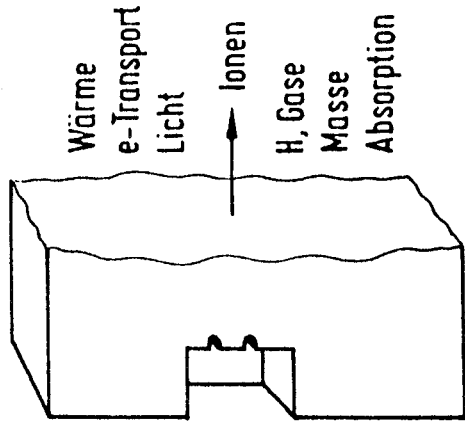
6.7 Biosensoren



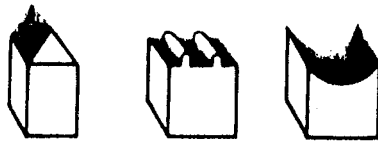
Elektronik



Wandler

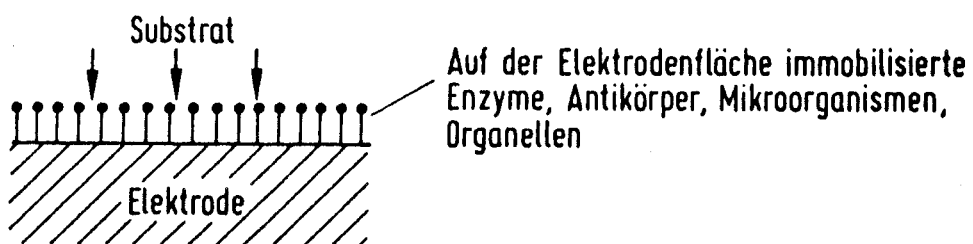
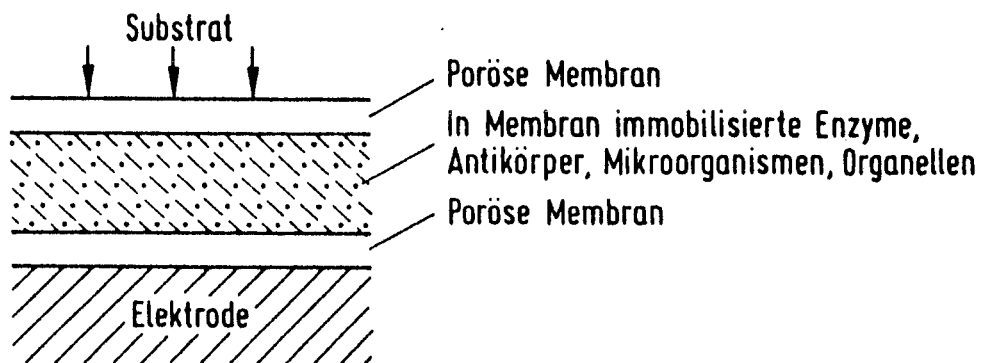
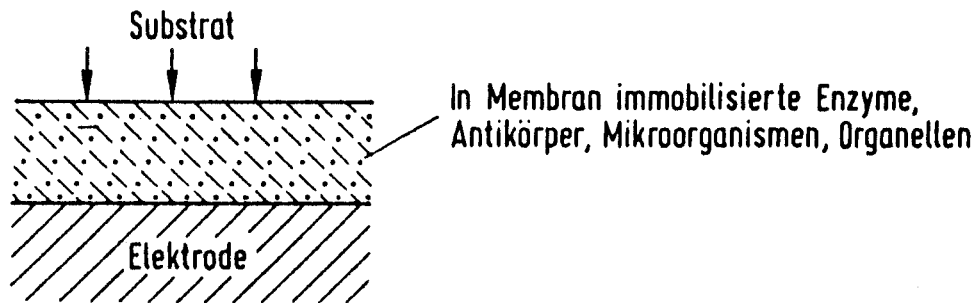
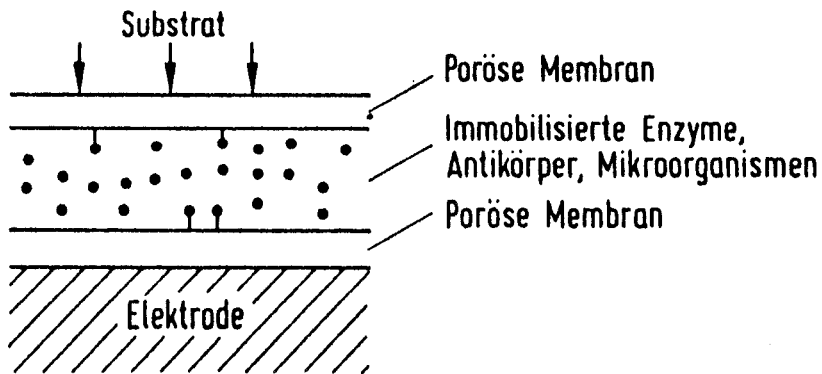
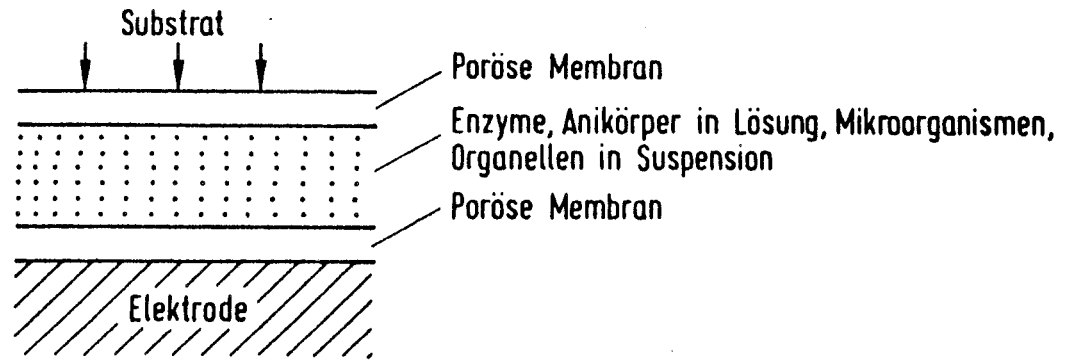


Rezeptor



Analyt

Schematischer Aufbau eines Biosensors



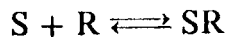
Mögliche Anordnungen für Bioelektroden

Beispiele von Bioelektroden für bestimmte Analyte

Analyt	Rezeptor	Sensor
Glucose	Glucoseoxidase	pH-, O ₂ -, H ₂ O ₂ -Elektrode
Ethanol	Alkoholoxidase	O ₂ -Elektrode
D-Aminosäuren	D-Aminooxidase	NH ₄ ⁺ -Elektrode
L-Glutamin	L-Glutaminase	NH ₄ ⁺ -Elektrode
Penicillin G	Penicillinase	pH-Elektrode
Harnstoff	Urease	NH ₄ ⁺ -, pH-Elektrode
Hepatitis B	Anti-H BsAg Antihepatitis surface antigen	GOD + O ₂ -Elektrode Ag/AgCl-Elektrode
Peroxidase	Con A	H ₂ O ₂ -Elektrode

Prinzipien von Biosensoren

1. Affinitätssensor



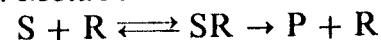
Veränderung der Elektronendichte

Rezeptor R	chemisches Signal S
Farbstoff	Protein
Lectin	Glycoprotein
Apoenzym	prosthetische Gruppe
Antikörper	Antigen, Hapten
Rezeptor	Hormon

3. Gekoppelte und Hybridsysteme

Sequenz
Konkurrenz
Antiinterferenz
Verstärkung

2. Metabolismussensor



Substratverbrauch und Produktbildung

R	S
Enzym	Substrat
Organelle	Cofaktor
Zelle	Effektor
Gewebeschnitt	Enzymaktivität

4. Biomimetische Sensoren

Rezeptor R	physikalisches Signal S
Trägerenzym	Schall Dehnung Licht

<p>Erkennungssysteme</p> <p><i>Biologisch</i> Enzyme (polyklonale) Antikörper Rezeptoren Nukleinsäuren Zellen</p>	<p>Biotechnologisch "designte Enzyme transgene Zellen Antikörpervarianten</p>	<p>Biomimetisch hochaffine Aptamere PNS Ribozyme</p>	<p>Synthetisch Synzyme Imprints host-guest-Paare Ionophore</p>
--	--	---	---

<p>Signalwandler (Transduktor) <i>Elektrochemisch</i> amperometrisch potentiometrisch konduktometrisch kapazitiv ISFET</p>	<p>Optisch Photometer Interferometer Refraktometer Fluorimeter Luminometer</p>	<p>Mechanisch / Thermodynamisch Thermistor Viskosimeter Schwingquarz</p>	<p>Magnetisch Toroid</p>
---	---	---	-------------------------------------

<p>Meßwert / Auswertung <i>Schwellenwert</i> analog / visuell digitale (Einzel-) Konzentration biologische <i>Wirkung</i> Substanz "<i>Muster</i>" (Plattent)</p>	
---	--

<p>Konfiguration <i>Sensor</i> („Probe“) Mikro- Analysen <i>System</i> (μTAS) hoch - parallele Mikroreaktoren („<i>Array on chip</i>“)</p>	
--	--