## Sensor für aromatische Kohlenwasserstoffe in Luft:

wovon hängen Empfindlichkeit und Ansprechzeit ab?<sup>1</sup>

S. Ernst, H. Baltruschat<sup>2</sup> Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn Römerstr. 164, D-53117 Bonn

# Zusammenfassung

Aromatische Kohlenwasserstoffe lassen sich mit herkömmlichen amperometrischen Sensoren nicht nachweisen, da eine kontinuierliche Oxidation bei konstantem Potential nicht möglich ist. Bei niedrigen Potentialen werden sie aber adsorbiert. Das Adsorbat kann dann bei hohen Potentialen durch Oxidation desorbiert werden. Ein Messzyklus umfasst also einen Wechsel des Potentials zwischen Adsorption und Oxidation. Der Signalstrom ergibt sich aus Oxidations ladung und Adsorptionszeit. Das Sensorsteuerungsprogramm stellt die Ad sorptions zeit des Sensors selbsttätig auf die jeweilige Analytkonzentration ein. Der lineare Bereich des Sensors erstreckt sich dadurch bis über 200 ppm. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0,1 ppm Toluen.

Die Empfindlichkeit wird bestimmt durch die Diffusionsgeschwindigkeit in der dünnen Elektrolytschicht zwischen Gasphase und der Sensorelektrode. Die Ansprechzeit wird dagegen bestimmt durch Ad- bzw. Absorptionsvorgänge beim Transport in der Gasphase, insbesondere in der PTFE-Membran der Gasdiffusionselektrode. Solche Sorptionsvorgänge sind auch für alle anderen Sensortypen für organische Dämpfe im Bereich kleinster Konzentrationen bedeutsam.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> vorgetragen auf dem International Symposium on Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology (Incom), Düsseldorf, 29. - 31. März 2005.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> korrespondierender Autor

## Einleitung

Maßnahmen gegen den Eintrag von Schadstoffen in die Atmosphäre erfordern häufig zunächst die schnelle und kostengünstige messtechnische Erfassung dieser Stoffe. Elektrochemische Sensoren sind dafür in vielen Fällen geeignet. Kommerzielle amperometrische Gassensoren erlauben es, viele Substanzen wie SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Cl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO und andere auch in Konzentrationen von weniger als 1 ppm zu messen. Eine Vorraussetzung dafür ist, dass das Analytgas an der Messelektrode reagieren kann in dem begrenzten Potentialbereich zwischen Sauerstoffreduktion und Sauerststoffentwicklung aus dem Wasser des Elektrolyten. Viele organische Verbindungen, wie die Hauptbestandteile des Benzins (Alkane), reagieren aber fast gar nicht. Andere, wie etwa aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzen und seine Derivate) und einfache halogenierte Kohlenwasserstoffe werden entweder erst bei noch höheren Potentialen oxidiert oder bei niedrigeren Potentialen (z. T. erst bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung) reduziert. Verbindungen aus den beiden letzten Substanzklassen können trotzdem kontinuierlich nachgewiesen werden. Sie adsorbieren auf der Oberfläche der Platin-Mess-Elektrode bei einem niedrigen Potential. Das Adsorbat kann dann bei einem höheren Potential, aber vor der Sauerstoffentwicklung, oxidiert werden. Die Adsorption des Analytgases kann nicht bei diesem Oxidationspotential erfolgen, weil hier Sauerstoff aus dem Wasser viel stärker adsorbiert wird. Im Unterschied zu anderen Anwendungen des ,anodic stripping'- Verfahrens dient hier der Adsorptionsschritt nicht der Anreicherung und damit der Erhöhung der Empfind lichkeit, sondern er ist die Voraussetzung dafür, dass die nachzuweisenden Moleküle in einer Form vorliegen, in der sie oxidiert werden können. Substanzen, die auch ohne vorherige Ad sorption aus der Lösung heraus direkt oxidiert werden (z.B. Alkohole), können einfacher nach dem klassischen amperometrischen Verfahren detektiert werden. Ein Messzyklus umfasst also einen Wechsel des Potentials zwischen Adsorption der nachzuweisenden Moleküle an der Platinelektrode während der Zeit  $t_{ad}$  bei  $E_{ad} = 180$  mV vs RHE und Oxidation des Adsorbats zu CO<sub>2</sub> bei E<sub>ox</sub>> 1,1 V. Das Mess-Signal ist die zur Oxidation erforderliche Überschussladung (geflossene Ladung – Ladung für die Belegung der Elektrode mit adsorbiertem Sauerstoff) geteilt durch die Adsorptionszeit:  $I_S = Q_{ex} / t_{ads}$ . Es ist das elektrische Äquivalent zur Adsorptionsgeschwindigkeit und damit auch zum Teilchenstrom des Analyten zur Elektrode. Signale von Störverbindungen, die zu Querempfindlichkeiten führen, können durch die geeignete Wahl des Potentialbereichs, in dem die Überschussladung bestimmt wird, getrennt erfasst werden. So wird adsorbiertes CO schon einem Potential > 0.8

V oxidiert und trägt dann zum Signal für Aromaten, die erst bei  $E_{ox} > 1,1$  V oxidiert werden, kaum etwas bei<sup>[1]</sup>.

Das verwendete Potentialprogramm ist in Abb. 1 dargestellt.



*Abb. 1: typisches Potentialprogramm für den Sensor (a) mit Gleichstrom- (b) und Wechselstromantwort (c)* 

Für eine vorgegebene Adsorptionszeit t<sub>ads</sub> hängt die am Ende erreichte Bedeckung der Elektrode von der Konzentration der adsorbierbaren Spezies ab. Eine lange Adsorptionszeit stellt eine ausreichende Empfindlichkeit bei kleinen Konzentrationen sicher. Die dementsprechend lange Ansprechzeit ist hierbei akzeptabel. Der lineare Signalbereich ist begrenzt

durch die Sättigung der Elektrode mit Adsorbat. Kurze Adsorptionszeiten verhindern die Sättigung und erweitern dadurch den linearen Bereich, allerdings auf Kosten der Empfindlichkeit. Wird die Adsorption bei einem vorgegebenen niedrigen Bedeckungsgrad abgebrochen und nicht nach einer vorgegebenen Zeit, so erhält man bei kleinen Konzentrationen immer noch eine lange Adsorptionszeit und damit eine hohe Empfindlichkeit, verhindert aber die Sättigung bei hohen Konzentrationen. Eine selbsttätige Anpassung des Sensors an die Analytkonzentration ist möglich durch die Messung der elektrischen Kapazität der Elektrode während der Adsorption. Die Kapazität beim gewählten Adsorptionspotential wird bestimmt durch die reversible potentialabhängige Adsorption von Wasserstoff durch Reduktion von H<sup>+</sup>-Ionen. Der stärker adsorbierende Analyt verdrängt den Wasserstoff und die Kapazität wird kleiner. Die Messung erfolgt durch Überlagerung einer kleinen Wechselspannung (etwa 15 mV, 11 Hz). Ist das Wechselstromsignal während der Adsorptionszeit auf 95 % seines Maximalwertes gesunken, ist die Elektrode zu 5% mit dem Adsorbat belegt und die Adsorption wird abgebrochen. In den anschließenden 5 raschen Potentialzyklen wird das Adsorbat oxidiert und die Elektrode wieder frei gemacht für eine erneute Adsorption. Als Messzelle verwenden wir hier einen Aufbau analog zu einem herkömmlichen amperometrischen Gassensor mit potentiostatischer Schaltung (Abb. 2). Eine Gasdiffusions elektrode dient dabei als Messelektrode, eine gleichartige als Gegenelektrode. Das Potential der Messelektrode gegenüber der Bezugselektrode wird entsprechend dem in Abb.1 dargestellten Potentialprogramm geregelt. An der Messelektrode strömt die Luft mit dem Analyten vorbei. Der Analyt diffundiert durch die Membran zur Phasengrenze Gas/Elektrolyt und durch den Elektrolyten zur Elektrode, wo er dann adsorbiert wird. Der langsamste Teilschritt bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion und damit die Empfindlichkeit des Sensors. Bei der Diffusion in der Gasphase durch die Membran spielt neben der Dicke und der Porosität der Membran nur der Spurendiffusionskoeffizient des Analyten in der Luft eine Rolle. Der Diffusionskoeffizient im Elektrolyten ist etwa um einen Faktor  $10^4 - 10^5$  kleiner als der in Luft und hängt auch von der Elektrolytkonzentration ab. Die Geschwindigkeit der eigentlichen Adsorptionsreaktion ist u.a. eine Funktion der wahren Oberfläche der Elektrode, also ihrer Rauhigkeit.

Der Teilschritt, der am geringsten von wechselnden Umgebungseinflüssen wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit abhängt, ist sicherlich die Diffusion durch die Membran in der Gasphase. Wo die Unabhängigkeit von solchen Einflüssen entscheidend ist, und sich die nachfolgenden Teilschritte nicht mehr schneller machen lassen, kann auch eine Verlangsamung dieses Schrittes in Betracht gezogen werden.

4

Für die *Empfindlichkeit* des Sensors sind außer dem langsamsten Teilschritt auch die Querempfindlichkeit gegenüber anderen Stoffen sowie Reaktionen mit Verunreinigungen im Elektrolyten von Bedeutung. Verunreinigungen können auch Produkte einer nicht ganz vollständigen Oxidation des Analyten zu CO<sub>2</sub> sein, sowie der (wenn auch kleine) Teil des Analyten, der nicht an der Messelektrode adsorbiert wurde und ins Elektrolytinnere weiterdiffundiert.

Die *Ansprechzeit* des Sensors hängt zuerst davon ab, wie schnell eine Konzentrationsänderung in der Luft zu einer stationären Änderung der Konzentration an der Sensorelektrode führt. Hier spielen wieder die Vorgänge auf dem Transportweg durch die Membran und durch den Elektrolyten eine wichtige Rolle.

Andererseits hängt die Ansprechzeit von der Dauer eines Messzyklus ab. Für große Konzentrationen wird der kritische Bedeckungsgrad schnell erreicht. Dann bestimmt im wesentlichen die Dauer der Oxydationszyklen (bei unserem Potentialprogramm etwa 15 s) eine untere Grenze der Ansprechzeit. Bei kleinen Konzentrationen wird der kritische Bedeckungsgrad erst nach längerer Zeit erreicht. (Wir haben die Adsorption bei sehr kleinen Konzentrationen nach maximal 200s abgebrochen, auch wenn der kritische Bedeckungsgrad nicht erreicht wurde.)

Im Hinblick auf die Empfindlichkeit befasst sich diese Arbeit zum einen mit der Verringerung des Nullsignals, vor allem aber mit der Frage nach dem langsamsten Teilschritt, der die Empfindlichkeit bestimmt.

Ein anderer Schwerpunkt ist die Ansprechzeit, da sich im Laufe der Untersuchungen herausgestellt hat, dass insbesondere für unsere Analyten, und wie die Diskussion zeigen wird, wohl für alle Dämpfe mit relativ hoher Siedetemperatur, also flüchtige oder schwerflüchtige organische Verbindungen (*VOC* bzw. *SOC: volatile* bzw. *semivolatile organic compounds*) beim Transport nicht nur die Wegstrecke und das zugehörige Volumen eine Rolle spielen, sondern auch die Wechselwirkung mit den Wänden der Membranporen. In der Chromatographie werden diese Wechselwirkungen zur Stofftrennung benutzt und durch Retentions zeiten bzw. volumina gekennzeichnet.

Sowohl zur Ermittlung des langsamsten Teilschrittes der Sensorreaktion, der die Empfindlichkeit bestimmt als auch zur Interpretation der gemessenen Ansprechzeiten wurden Modellrechnungen durchgeführt. Für die von uns gewählte Modellsubstanz Toluen fehlten dazu die Löslichkeit (oder die Henry-Konstante) und der Diffusionskoeffizient im verwendeten Elektrolyten (5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Sie wurden mit einer rotierenden Scheibenelektrode, bei der die Trans-

5

portparameter bekannt sind, über die Rotationsabhängigkeit der Adsorptions geschwindigkeit an einer Platinelektrode ermittelt.

# Experimentelles

Der Aufbau der Sensorzelle ist schematisch in Abb. 2 dargestellt und entspricht dem eines herkömmlichen amperometrischen Sensors mit dem Unterschied, dass unmittelbar hinter der Gasdiffusionselektrode, nur durch 2 Lagen eines etwa 50 µm dicken Glasfilzdiaphragmas getrennt, eine zweite poröse Elektrode liegt. Diese Hilfselektrode dient dazu, eingedrungene Verunreinigungen einschließlich des an der Messelektrode nicht erfassten Analyten oder seiner nicht vollständig zu CO<sub>2</sub> oxidierten Zwischenprodukte zu zerstören. Der modifizierte Aufbau von Sensor- und Hilfselektrode ist in Abb. 3 dargestellt. Er erfordert sowohl auf der Gasseite als auch auf der Elektrolytseite eine mechanische Stütze. Dazu dienen G4 Glasfritten.



Abb. 2: schematischer Aufbau der Sensorzelle vereinfachtem Modell der mit Sensorelektrode



Abb. 3: Aufbau der Einheit von Sensor- und Hilfselektrode

In einigen Experimenten wurde als gasseitige Diffusionsbarriere im Abstand von 0,5 cm vor die Membran eine Scheibe mit einer Öffnung von < 0,5 mm eingebaut. Durch Elektronenstrahlzerstäubung wurde auf eine poröse PTFE-Membran für die Gasdiffusionselektrode und auf einen hydrophilen Glasfilz (50 μm Dicke) für die Hilfselektrode eine

100 nm dicke Platinschicht aufgebracht. Die Struktur der PTFE-Membran (Dicke: 0,5 mm, Porengröße: 0,2 μm, Masse pro Fläche: 41 mg/cm<sup>2</sup>) ist durch ein Netzwerk aus dünnen Fäden von z. T. weniger als 50 nm Durchmesser gekennzeichnet. Die Elektroden wurden mit einem 0,1 mm starken Pt-Draht kontaktiert. Gaszufuhrteil sowie Mess- und Hilfselektrode sind in Abb. 4 mit den wesentlichen Maßen für die Simulationsrechnung dargestellt.



Abb. 4: Querschnitt durch den Sensorkopf mit dem Gaszufuhrsystem

Zur Steuerung des Sensors, zur Erfassung der Messdaten und der Ermittlung des Sensorsignals standen ein Bipotentiostat, ein Lock-in-Verstärker, ein elektronischer Spannungsaddierer mit Schalter, ein PC, eine programmierbare Messkarte (National Instruments) mit 8 differentiellen AD-Eingängen , 2 DA-Ausgängen und 8 digitalen Ein- bzw. Ausgängen zur Verfügung. Das Potentialprogramm für Sensor- und Hilfselektrode war identisch, allerdings wurde an der Hilfselektrode während der Adsorption keine Wechselspannung überlagert. Die Messwerte werden während eines Mess-Zyklus gesammelt, nach dem Ende des Zyklus während der Adsorptionszeit aus gewertet und direkt als Signalstrom dargestellt.

Die Steuerung der Messkarte zur Potentialprogrammausgabe und zur Datenerfassung und die parallele Auswertung der Daten erfolgten mit Labview<sup>®</sup>.

Die Analytkonzentrationen in der Luft wurden dadurch hergestellt, dass ein kleiner, mit einem Durchflussregler definierter, Luftstrom (~ 15 –300 µl/s) durch den flüssigen Analyten geleitet wurde. Die so gesättigte Luft wurde dann mit einem ebenfalls definierten großen Luftstrom (in der Regel 10 ml/s) auf die gewünschte Konzentration verdünnt und zum Sensor geleitet. Für große Verdünnungen wurde ein zweistufiges Verfahren angewandt, bei dem die Gasströme mit Kolbenpumpen eingestellt wurden. Die beim Ansaugen in den Kolben entstehenden Flussunterbrechungen von 3 s wurden in einer 200 ml Mischkammer (Gaswaschflasche) gepuffert. Parallel dazu wurde ein reiner Gasstrom von 10 ml/s eingestellt, so dass der Austausch von reiner und analythaltiger Luft erst kurz vor dem Gaseinlass-System des Sensors durch Umstecken der entsprechenden Schläuche erfolgte. Dieses Vorgehen stellte weitgehend sicher, dass die Ansprechzeit nicht durch Sorptionseffekte in der Gasmischanlage oder einem Ventil bestimmt wurde.

Die Gasmischanlage umfasste verschiedene Durchflussregler, so dass ein weiteres Gas (z.B. CO) definiert zugemischt werden konnte.

Zur Bestimmung der Löslichkeit und des Diffusionskoeffizienten in Schwefelsäure wurde die Rotationsabhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit von Toluen an einer rotierenden Platinelektrode (A = 0,28 cm<sup>2</sup>) herangezogen. Dabei wurde die für den Sensor entwickelte Messmethode verwendet. Stammlösungen von  $2 \cdot 10^{-3}$  M Toluen in 1 M und 5 M Schwefelsäure sowie die entsprechenden gesättigten Lösungen wurden in der Messzelle 1000- und 2000- fach verdünnt.

### **Ergebnisse und Diskussion**

### 1.1 linearer Bereich für verschiedene Aromaten

Dass mit Hilfe des vorgestellten Potentialprogramms der lineare Bereich des Sensors erweitert wird, haben wir für Toluen schon in <sup>[1]</sup> gezeigt. Dies wird hier am Beispiel eines Sensors mit

gasseitiger Diffusionsbarriere auf eine Reihe wichtiger Aromaten aus gedehnt (Abb. 5) An der oberen Grenze des Konzentrationsbereichs ist die Ad sorptionszeit schon nach etwa 2,5 s beendet. Die Erfassung noch höherer Konzentrationen führt dann zu höheren Bedeckungen der Elektrode.



Abb. 5: Sensorsignal nach 10 min als Funktion der Konzentration in Luft für Benzen, Toluen, Chlorbenzen und m-Xylen. Toluen, Chlorbenzen und m-Xylen wurden mit derselben Sensorzelle mit gasseitiger Diffusionsbarriere gemessen

## 1.2 Nullsignal, Hilfselektrolyse

Die Hilfselektrolyse mit einer Elektrode, an der ebenfalls adsorbiert und oxidiert wird, fängt wirksam Verunreinigungen in unmittelbarer Nähe zur Messelektrode ab. Das Nullsignal ist sehr gering (~ 0,5  $\mu$ A / cm<sup>2</sup> gegenüber einem typischen Wert von etwa 5 - 7  $\mu$ A / cm<sup>2</sup> für die frühere Sensorkonstruktion ohne Hilfselektrolyse). Das "Rauschen" des Nullsignals ist noch viel geringer (Abb. 6). Aufgrund des niedrigen Nullsignals lässt sich die hier erreichte Empfindlichkeit von etwa 7  $\mu$ A cm<sup>-2</sup> ppm<sup>-1</sup> zum Nachweis von nur 0,1 ppm Toluen oder Benzen nutzen. Die hydrophile Membran, auf der die Hilfselektrode aufgebracht ist, verhindert,

dass eingedrungene Verunreinigungen durch Konvektion ins Elektrolytinnere abtransportiert werden und durch Rückdiffusion später zu einem "Memory-Effekt" führen.



*Abb. 6: Ansprechverhalten des Sensors gegen 39 ppm Toluen mit und ohne gasseitige Diffusionsbarriere* 

# 1.3 Bestimmungsgrößen für die Empfindlichkeit

### 1.3.1 Experiment

Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Sensors (ohne gasseitige Diffusionsbarriere und noch ohne Hilfselektrolyse) von der Konzentration des Elektrolyten ist in der Tab. 1 dargestellt. Sie deutet schon darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der flüssigen Phase zu suchen ist.

$c(H_2SO_4) / mol l^1$	0,5	5	12
relative Empfindlichkeit (5 M $H_2SO_4$ ) = 1	2,7	1	0,29

Tab. 1: Relative Empfindlichkeit des Sensors für Toluen in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration

Die Diffusionsschichtdicken im Gasraum und im Elektrolyten der Gasdiffusions-Elektrode sind experimentell nicht direkt zu ermitteln, sie sind aber für CO und Toluen gleich. Somit können Relativmessungen Auskunft geben über den Teilschritt, der die Empfindlichkeit des Sensors bestimmt. Neben der Zahl der pro Molekül umgesetzten Elektronen sind für die Modellrechnungen die Werte der Diffusions koeffizienten und der Löslichkeiten im Elektrolyten bzw. der Henrykonstanten erforderlich. Sie lassen sich aus Literaturdaten abschätzen (für CO) oder wurden in gesonderten Messungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode bestimmt (für Toluen).

Die Messungen zur Empfindlichkeit des Sensors (ohne gasseitige Diffusionsbarriere und noch ohne Hilfselektrolyse) gegenüber CO und Toluen wurden schon in <sup>[1]</sup> veröffentlicht. Aus dem auch dort gezeigten Diagramm (Abb. 7) kann man für die der Adsorptionsgeschwindigkeit



Abb. 7: Sensorsignale während der Spülung mit  $(N_2)$ ,  $(N_2 + 36 ppm Toluen)$  und  $(N_2 + 36 ppm Toluen + p ppm CO)$ ;  $I_{S,CO}$ , das Signal für CO, wurde berechnet durch Integration des Stromes zwischen 0,85 und 1,1 V; für  $I_{S,T}$ , das Signal für Toluen, wurde der Strom zwischen 1,1 V und der oberen Grenze integriert. Oben:  $p=10^4$ ; unten:  $p=10^3$ 

entsprechenden Signalströme für Toluen  $I_{Tol} = 256$  nA/ppm und für CO insgesamt (bei Integration der Überschussladung über den gesamten Potentialbereich der CO-Oxidation)  $I_{CO} = 0.81$  nA/ppm entnehmen.

Der Vergleich der Adsorptionsgeschwindigkeiten von Toluen bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten und Konzentrationen ergab die Diffusionskoeffizienten und Henrykonstanten, die zusammen mit den Daten für CO in Wasser und Schwefelsäure (aus Literaturangaben ermittelt) in Tab. 2 aufgeführt sind.

Mit den gefundenen Werten lässt sich berechnen, dass die hohe Empfindlichkeit von  $6-7 \ \mu A \ cm^{-2} \ ppm^{-1}$  nur möglich ist, wenn die Diffusionsschicht dicke weniger als 0,3  $\mu m$  beträgt.

	D(Luft) D(H <sub>2</sub> O)		D(5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	$c_{sat}(H_2O)$	c <sub>sat</sub> (5M H2SO <sub>4</sub> )	
	$/10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$		$/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	
СО	21 <sup>[2]</sup> 20-24(a)		7,9-9,5	1 <sup>[3]</sup>	0,44 <sup>[3]</sup>	
Toluen	7,8 <sup>[4]</sup> 8,5 <sup>[3]</sup>		0,78	6,1 <sup>[5]</sup>	2,3	
a) für N <sub>2</sub> bzw. $O_2^{[2]}$						

Tab. 2: Diffusionskoeffizienten und Sättigungslöslichkeiten zur Berechnung des Verhältnisses der Empfindlichkeiten

#### 1.3.2 Modellrechnung zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt

Als geschwindigkeitsbestimmende Teilschritte kommen insbesondere die Diffusion in der Gasphase (also im wesentlichen in der Gasdiffusionsmembran) oder im Elektrolyten in Betracht. Der Vollständigkeit halber wird in der folgenden Tab. 3 auch die eigentliche Ad sorptionsreaktion aufgeführt. Zur Berechnung der Diffusionsströme muss man die Zahl der pro Molekül umgesetzten Elektronen und die Diffusionsschichtdicke kennen. Da letztere aber im Sensor für die verschiedenen Gase gleich ist, lässt sich mit den Daten der Tab. 2 das Verhältnis der Adsorptions geschwindigkeiten und der Signalströme im Sensor errechnen, das sich für die verschiedenen Teilschritte ergibt. Das Ergebnis ist in Tab. 3 dargestellt. Die gute quantitative Übereinstimmung bestätigt, dass in diesem Sensor die Diffusion im Elektrolyten weitgehend bestimmend ist für die Empfindlichkeit.

Verhältnis der Empfindlichkeiten	- Empfindlic hkeit 1 – Empfindlic hkeit	
Experiment:		~ 32.10-4
Theorie ":		
Diffusion in der Gasphase		
$\frac{n_1D_1}{n_0D_0} \cdot \frac{p_0}{p_1}$	~ 1300·10 <sup>-4</sup>	
Adsorptionsreaktion		
$\frac{\mathbf{n}_1}{\mathbf{n}_0} \cdot \frac{\mathbf{k}_1}{\mathbf{k}_0} \cdot \frac{\mathbf{c}_1}{\mathbf{c}_0} = \frac{\mathbf{n}_1}{\mathbf{n}_0} \cdot \frac{\mathbf{k}_1}{\mathbf{k}_0} \cdot \frac{\mathbf{c}_1^{sat}}{\mathbf{c}_0^{sat}} \cdot \frac{\mathbf{p}_0^{sat}}{\mathbf{p}_1^{sat}}$	~ 2,7·10 <sup>-4</sup> ·k <sup>CO</sup> / k <sup>tol</sup>	
Diffusion im Elektrolyten $n_1 D_1 c_1 n_1 D_1 c_1^{sat} p_0^{sat}$	H <sub>2</sub> O	~ 7,5.10-4
$\frac{1}{n_0} \cdot \frac{1}{D_0} \cdot \frac{1}{c_0} = \frac{1}{n_0} \cdot \frac{1}{D_0} \cdot \frac{1}{c_0^{\text{sat}}} \cdot \frac{1}{p_1^{\text{sat}}}$	5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	~ 33.10-4

Tab. 3: Abschätzung des Verhältnisses der Empfindlichkeiten im Sensor für CO und Toluen für verschiedene geschwindigkeitsbestimmende Schritte (Index 0 : Toluen; Index 1 : CO)

# 1.4 Bestimmungsgrößen für die Ansprechzeit

### 1.4.1 Experiment

Dadurch, dass die Diffusion in der flüssigen Phase die Sensorempfindlichkeit bestimmt, ist sie im Dauerbetrieb in erheblichem Maße von der Luftfeuchtigkeit (über deren Einfluss auf die Elektrolytkonzentration) und von der Temperatur abhängig. Versuche, durch eine gasseitige Diffusionsbarriere den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in die Gasphase zu verlegen, erhöhten die ohnehin schon beträchtliche Ansprechzeit des Sensor von 150 s auf über 300 s (Abb. 8). Im Gegensatz dazu sind die Ansprechzeiten des Sensors für Änderungen in der Sauerstoffkonzentration beim Wechsel von Luft zu Stickstoff mit 3 s bzw. 13 s viel kürzer (Abb. 9). Die Zeit, bis sich an der Sensorelektrode quasistationäre Konzentrations verhältnisse im Elektrolyten eingestellt haben, beträgt bei Diffusionsschichtdicken von < 10  $\mu$ m für Toluen weniger als 0,5 s, für Sauerstoff noch weniger. Die Ansprechzeit ist also, anders als die Empfindlichkeit, bestimmt durch Vorgänge in der Gasphase, schon bevor der Analyt in den Elektrolyt eintritt.



*t / min Abb. 8: Ansprechverhalten des Sensors gegen 39 ppm Toluen mit und ohne gasseitige Diffusionsbarriere* 

Im durchströmten Teil der Messanordnung ist der Stofftransport für alle Teile des Gasgemisches (ob Hauptbestandteil wie Sauerstoff oder Spurengas wie Toluen) gleich. Im Bereich der Membran sollten nur die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten eine Rolle spielen, solange in der Membran kein Gefälle des Gesamtdruckes auftritt. Demnach müssten die Ansprechzeiten t umgekehrt proportional zu den Diffusions koeffizienten D in der Gasphase sein, also  $t_{tol} \cdot D_{tol} = t_0 \cdot D_0$ . Für Toluen ist aber der Wert dieses Produktes um den Faktor 10 bis 20 größer als für Sauerstoff. Eine Modellierung des Stofftransportes im Gaseinlass-System des Sensors bis zur Hilfselektrode sollte es erleichtern, Vermutungen über die möglichen Ursachen zu bestätigen oder zu widerlegen.



Abb. 9: Ansprechverhalten gegen Sauerstoff: (a) Sensor- und Hilfselektrode, ohne gasseitige Diffusionsbarriere; (b) Sensor- und Hilfselektrode, mit gasseitiger Diffusionsbarriere

### 1.4.2 Modellrechnung

Zum Verständnis des Ansprechverhaltens wird ein einfaches Modell herangezogen, in dem insbesondere der Gaseinlass in den Sensor bis zur Hilfselektrode betrachtet wird. Er ist mit den wesentlichen Dimensionen in der Abb. 4 dargestellt. Dieser Aufbau liegt der iterativen Simulations rechnung und dem analytischen Ansatz zur Berechnung der Adsorptions stromdichte und der Ansprechzeit zugrunde. Das Schema der Abb. 10 beschreibt die zugehörigen Transportvorgänge und die Elektrodenreaktion.



Abb. 10: Schema der Transport- und Reaktionsvorgänge im Sensor mit den zugehörigen charakteristischen Größen

Das Analytgas muss erst den nicht durchströmten Gasraum (das *Puffervolumen*) auffüllen. Wenn dieser Vorgang abgeschlossen ist, ist der stationäre Zustand erreicht. Für den Elektrolyten gilt dies nach der oben erwähnten Abschätzung zur Diffusionsschichtdicke (< 0,5  $\mu$ m) schon weniger als 1 ms später. Der zeitliche Verlauf bis zum stationären Zustand wird im folgenden mit einem analytischen Ansatz und durch eine iterative Simulations rechnung der Diffusion untersucht.

Die Kapazität des Puffervolumens ist gegeben durch

$$K(P) = \frac{dn}{Vdc_P}$$
Gl. 1

und beschreibt das Verhältnis der Gesamtzahl der Analytteilchen im Puffer zur Zahl der freien Teilchen im Gasraum. Ohne besondere Wechselwirkungen wie die Adsorption an Wänden ist die Kapazität für ein freies Volumen K = 1. Wird der Analyt dagegen z.B. an den Wänden der Poren in der Membran mit einem konstanten Verteilungskoeffizienten adsorbiert, dann wird scheinbar das Volumen größer, das den Analyten aufnehmen kann, d.h. K>1. Das Gas mit der Aus gangs konzentration  $c_0$  strömt über eine gasseitige Diffusionsstrecke mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{g.eff}$  in das Puffervolumen V ein. Die effektive Geschwindigkeitskonstante für das Einströmen in den Puffer wird bestimmt durch

$$k_{in} = \frac{D_{gas, eff}}{d_{gas, eff}}.$$
 Gl. 2

Im Puffer sei die Konzentration zu jeder Zeit homo gen verteilt. Diese Annahme gilt gut für eine Diffusionsbarriere vor dem Puffer. Ohne eine solche Barriere müsste der Ansatz bei detaillierterer Betrachtung etwas modifiziert werden. An der Phasengrenze zum Elektrolyten stelle sich das Verteilungsgleichgewicht gemäß dem Henryschen Gesetz ein. Toluen ist im Elektrolyten konzentrierte als in der Gasphase, Sauerstoff weniger konzentriert. Aus dem Puffer diffundiert das Gas im Elektrolyten (Diffusions koeffizient D<sub>l</sub>) zur porösen Sensorelektrode (Konzentration c<sub>e</sub>), die im Abstand d<sub>e</sub> von der Phasengrenze gas/flüssig angenommen wird. Hier wird ein Teil des Analyten mit der Geschwindigkeitskonstanten k<sub>e</sub> elektrochemisch umgesetzt. Ein anderer Teil diffundiert über die Strecke d<sub>sa</sub> weiter zur Hilfselektrode. Dort wird die Konzentration des Analyten verschwindend klein. Die Konzentrations profile in der Diffusionsbarriere und im Elektrolyten seien linear, d.h. die quasistationären Konzentrationen in diesen Bereichen stellen sich viel rascher ein als im Puffer. Unter diesen Umständen wird der zeitliche Verlauf des Stromes an der Sensorelektrode durch den zeitlichen Verlauf der Konzentration im Puffer bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Eintritt in den Puffer, die Diffusion im Elektrolyten zur Sensorelektrode, und die Elektrodenreaktion sind

$$k_{in}$$
,  $\frac{D_{liq}}{d_e}$  und  $k_e$ . Die Rechnung zeigt, dass die Diffusion zur Hilfselektrode im Vergleich

zur Diffusion zur Sensorelektrode wegen der viel größeren Strecke sehr langsam ist und hier der Einfachheit halber vernachlässigt werden kann. Man erhält für die Stromdichte

$$j = n F \frac{k_{in} k_{out}}{(k_{in} + k_{out})} c_0 \left(1 - e^{-\frac{A(k_{in} + k_{out})}{KV}t}\right)$$
Gl. 3

mit

$$k_{in} = \frac{D_{gas, eff}}{d_b}, k_{out} = \frac{D_{liq} a k_e}{(d_e k_e + D_{liq})}$$
Gl. 4

K ist die Pufferkapazität.

Der Faktor a beschreibt die Anreicherung des Analyten im Elektrolyten (verglichen mit der Gasphase) und ist umgekehrt proportional zur Henry-Konstanten.

Die stationäre Stromdichte ist

$$j_0 = n F \frac{k_{in} k_{out}}{(k_{in} + k_{out})} c_0 \qquad Gl. 5$$

Für die Zeitkonstante in Gl. 3 erhält man

$$\tau = \frac{V}{A} \frac{K}{(k_{in} + k_{out})}$$
Gl. 6

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{in}$  und  $k_{out}$  haben die Einheiten von Volumen pro Zeit (cm s<sup>-1</sup>). Die Teilchenströme in den Puffer hinein und aus ihm heraus bestimmen also die Ansprechzeit.

Im verwendeten Sensor nach Abb. 4 sind die effektiven Diffusionskoeffizienten durch die Membran gegenüber den tabellierten Werten (<sup>[2]</sup>, <sup>[4]</sup>) etwas herabgesetzt (vgl. Tab. 4).

	Dgas	D <sub>gas,eff</sub>	D <sub>liq</sub>	d <sub>gas,eff</sub>	a	d <sub>m</sub>	d <sub>sa</sub>	Jstationär
	$/cm^2 s^{-1}$	$/\mathrm{cm}^2 \mathrm{s}^{-1}$	$/cm^2 s^{-1}$	/cm		/cm	/cm	$/A \text{ cm}^{-2}$
O <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-1}$	1,3·10 <sup>-1</sup>	8·10 <sup>-6</sup>	0,55	0,017	$5 \cdot 10^{-2}$	10 <sup>-2</sup>	1,6.10-3
Toluen	8·10 <sup>-2</sup>	5,2·10 <sup>-2</sup>	8·10 <sup>-7</sup>	0,55	1,72	$5 \cdot 10^{-2}$	10 <sup>-2</sup>	$6 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1}$

Tab. 4: in der Modellrechnung für die Ansprechzeit verwendete Daten ; D: Diffusionskoeffizienten;  $d_{gas,eff}$ : effektive Diffusionsstrecke in der Gasphase; a: Anreicherungsfaktor des Analytgases im Elektrolyten;  $d_m$ : Dicke der Membran;  $d_{sa}$ : Abstand zwischen Sensor- und Hilfselektrode

Der Gaseintritt in die Laborzelle mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{in}$  kann durch die Diffusion über die Strecke  $d_{gas,eff}$  nach Gl. 2 berechnet werden. Dann ergibt sich mit Hilfe von Gl. 5 aus den stationären Stromdichten die Geschwindigkeitskonstante  $k_{out}$  für den Gasaustritt aus dem Puffer in den Elektrolyten. Mit Gl. 6 erhält man daraus je nach angenommenem Abstand der Sensorelektrode von der Phasengrenze Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k_e$  der Elektrodenreaktion. Im Fall des Toluen ist die gemessene Stromdichte mit 6  $\mu A \cdot cm^{-2} \cdot ppm^{-1}$  so groß, dass sie nur erreichbar ist, wenn  $d_e = 0,18$  µm und dementsprechend  $k_e ~ 3,0$  cm/s ist. Dieser kritische Wert von  $d_e$  entspricht sehr gut dem Porendurchmesser der Membran. Für den Fall, dass die Pufferkapazität des Gaseinlasses allein durch sein Volumen gegeben ist (K = 1), lassen sich nun die Ansprechzeiten nach Gl. 6 für Sauerstoff und Toluen berechnen und mit den experimentell gefundenen vergleichen. Für Sauerstoff ist die Übereinstimmung sehr gut, für Toluen dagegen sehr schlecht (Tab. 5).

	Experiment		Modellrechnung							
	t90	t <sub>90</sub> /t <sub>90(B)</sub>	t <sub>90</sub> /t <sub>90(B)</sub>	k <sub>in</sub>	k <sub>in(B)</sub>	k <sub>out</sub>	k <sub>e</sub>	d <sub>e</sub> (krit)	t90	$t_{90}/t_{90(B)}$
	/s	/s	/s	/cm s <sup>-1</sup>	/cm s <sup>-1</sup>	/cm s <sup>-1</sup>	/cm s <sup>-1</sup>	/cm	/s	/s
O <sub>2</sub>	2,95	13	4,4	0,235	5,3·10 <sup>-2</sup>	5,2·10 <sup>-4</sup>	3,2.10-2	1,8.10-5	3,6	(4,4)
Toluen	150	320	2,1	0,094	$2,1\cdot10^{-2}$	7,5·10 <sup>-2</sup>	3,0	1,8.10-5	5,2	1,76

Tab. 5: aus den stationären Strömen berechnete Geschwindigkeitskonstanten für Gaseintritt in den Puffer, Gasaustritt aus dem Puffer, die Elektrodenreaktionen bei dem kritischen Abstand  $d_e$  der Sensorelektrode von der Phasengrenze, sowie die daraus errechneten Anstiegszeiten. Index (B): mit gasseitiger Diffusionsbarriere. Die Werte für  $k_{in(B)}$  in Anwesenheit der gasseitigen Diffusionsbarriere wurden aus  $t_{90}/t_{90(B)}$  für Sauerstoff ermittelt. Daraus ergibt sich der angegebene Wert für  $t_{90}/t_{90(B)}$  für Toluen über die entsprechenden Werte von  $k_{in}$  und  $k_{out}$ nach Gl. 6.

Die zusätzliche gasseitige Diffusionsbarriere vermindert  $k_{in}$  für Sauerstoff und Toluen in gleicher Weise. Aus dem Verhältnis der Anstiegs zeiten für Sauerstoff mit und ohne eine solche Barriere lässt sich demnach auch das erwartete Verhältnis der Ansprechzeiten für Toluen berechnen. Dieses Verhältnis stimmt gut mit dem Experiment überein. Die großen experimentell gefundenen Ansprechzeiten für Toluen lassen sich innerhalb des Modells nur verstehen, wenn man einen für Toluen (und die anderen untersuchten Aromaten) spezifischen Puffer annimmt mit einer Kapazität entsprechend Gl. 1, die sich nach Gl. 6 aus der Ansprechzeit t<sub>90</sub>= t · ln10 von 150 s berechnen lässt: K·V = 11,0 cm<sup>3</sup>. Die physikalisch-chemische Bedeutung dieser großen Pufferkapazität wird weiter unten diskutiert. In der Abb. 11 werden mit Hilfe der iterativen Simulationsrechnung die Auswirkungen des spezifischen Puffers und einer Gasdiffusionsbarriere auf den zeitlichen Verlauf des Sensorsignals für 1 ppm Toluen dargestellt.



*Abb. 11: Toluen, Verlauf des Signalstroms mit und ohne gasseitige Diffusionsbarriere, mit und ohne Puffer* 

Die iterative Simulationsrechnung erlaubt es auch, die zeitliche Entwicklung der Konzentrations profile von Sauerstoff und Toluen mit und ohne gasseitige Diffusionsbarriere darzustellen (Abb. 12, Abb. 13 und Abb. 14). Es wird deutlich, dass sich annähernd lineare Konzentrationsprofile schon nach relativ kurzer Zeit ausbilden. Sie verändern sich aber noch in dem Maße, wie der Puffer im Gaseinlass aufgefüllt wird.

Es zeigt sich, dass für die im wesentlichen kinetisch gehemmte Sauerstoffreduktion der Transport in der Gasphase nur unwesentlich die Gesamtgeschwindigkeit beeinflusst. Im Fall des Toluen entfallen aber die Reaktionshemmungen zu etwa gleichen Teilen auf den Transport in der Gas- und in der flüssigen Phase.



Abb. 12: Simulation der zeitlichen und räumlichen Entwicklung der normierten Konzentration mit den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff bei langsamer Elektrodenreaktion, mit und ohne gasseitige Diffusionsbarriere, jeweils mit Puffer



*Abb. 13: Simulation der zeitlichen und räumlichen Entwicklung der Konzentration mit den Diffusionskoeffizienten von Toluen bei schneller Elektrodenreaktion, mit und ohne gasseitige Diffusionsbarriere, jeweils mit Puffer* 



Abb. 14: Toluen, Entwicklung der Konzentrationsprofile im Elektrolyten

#### 1.4.3 Puffer für Aromaten, Adsorption an Membranporen

Die Modellrechnungen lassen sich also mit dem Experiment dann in Einklang bringen, wenn man einen Puffer annimmt, der spezifisch für Aromaten, nicht aber für Sauerstoff wirkt. Eine attraktive Wechselwirkung zwischen einer PTFE-Oberfläche und Aromaten ergibt sich aus Kontaktwinkeln < 90° (Benetzung) für flüssige Aromaten und PTFE<sup>[4, 6]</sup>, also bei relativ hohen Dampfdrucken nahe der Sättigung. Auf dem Gebiet der Spurenanalytik wird eine Adsorption von Aromaten an PTFE-Filtern bei sehr niedrigen Dampfdrucken beobachtef<sup>[7, 8]</sup>. Die Diffusion von Benzen, Toluen und den drei Xylen-Isomeren (BTX) in dünne, Teflon-AF1600-Schichten hinein wurde in <sup>[9-11]</sup> untersucht. Aus den in <sup>[11]</sup> angegebenen Änderungen des Brechungs index des Teflons mit dem Partialdruck des Aromaten lässt sich für Toluen ein Löslichkeitskoeffizient von etwa 25 mol/(l·bar) errechnen! Der Diffusionskoeffizient wurde dabei zu D = 2,4·10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s ermittelt. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass das dort verwendete Teflon eine offenere Struktur hat und damit Aromaten besser löst als das von uns verwendete.

Nimmt man an, dass das von uns gefundene hypothetische Puffervolumen  $K \cdot V = 11,0 \text{ cm}^3$  auf Absorption des Toluen in der Teflonmembran zurückzuführen ist, dann ergibt sich aus den Daten für unsere Membran ein Löslichkeitskoeffizient von 27,3 mol/(l·bar). Bei einem Diffusions koeffizienten von  $10^{-10} \text{ cm}^2$ /s wären die dünnen Fäden der Membran in weniger als 0,1 s im Gleichgewicht mit der Gasphase.

Nimmt man dagegen als Ursache für die Pufferwirkung die Adsorption der Aromaten auf der Membranoberfläche an, dann ergibt sich aus dem bei <sup>[7]</sup> angegebenen Verteilungskoeffizienten

$$K_{s,g} = \frac{c_s}{c_g} = -\frac{n_s V_g}{n_g A_s} = \frac{n_s RT}{A_s p} = \frac{\Gamma RT}{p} = \frac{\Gamma V_g}{n_g} \approx 10^{-4} cm$$
 Gl. 7

für Toluen und dem Wert von  $K \cdot V = 11,0 \text{ cm}^3$ , der sich aus der Anpassung der Simulationsrechnung an die experimentelle Ansprechzeit ergab, eine wirksame Oberfläche von 11 m<sup>2</sup>. Eine solche Oberfläche ließe sich bei der verwendeten Membran nur bei einer Fadenstärke von etwa 6,5 nm erreichen.

Demnach beruht die Pufferwirkung im Gaseinlass des Sensors auf der Absorption bzw. der Adsorption der Aromaten in bzw. auf der PTFE-Membran. Die beiden Mechanismen lassen sich hier kaum unterscheiden.

Für die flüchtigen und schwerflüchtigen organischen Verbindungen gehen die attraktiven Wechselwirkungen der Moleküle untereinander und mit der Oberfläche oder der Volumenphase der PTFE-Membran auf van-der-Waals-Kräfte zurück. Dementsprechend ist ein Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck der Flüssigkeiten und dem jeweiligen Verteilungskoeffizienten für Absorption und/oder Adsorption zu erwarten <sup>[7, 8]</sup>. Nach <sup>[7]</sup> besteht folgender Zusammenhang:

$$\ln K = \ln K_0 - C \cdot \ln \frac{p}{p_0}$$
Gl. 8

 $K_0$  ist umso größer, je größer die Oberflächenenergie der adsorbierenden Oberfläche ist. Die Angaben über den Faktor C schwanken für die Adsorption auf PTFE zwischen 0,64<sup>[7]</sup> und 1,13<sup>[8]</sup>.

Die Adsorption kann als eine Kondensation des Analytgases auf der Oberfläche der Filterporen aufgefasst werden. Sie ist um so stärker ausgeprägt, je kleiner der Sättigungsdampfdruck.

Für eine geringe Adsorption/Absorption und damit eine geringe Ansprechzeit sind demnach eine kleine Oberfläche mit möglichst kleiner Oberflächenenergie und ein großer Sättigungsdampfdruck (bzw. eine niedrige Siedetemperatur) der flüssigen organischen Verbindung erwünscht.

PTFE ist ein Material mit besonders niedriger Oberflächenenergie. Ein Material, das weniger stark adsorbiert, ist also kaum zu erwarten. Kurze Ansprechzeiten für flüchtige und insbesondere schwerflüchtige organische Stoffe setzen demnach kleine Oberflächen (bzw. kleine Sorptionsvolumina) im Gaseinlassbereich des Sensors voraus. Dies ist bei allen Sensoren, elektrochemischen und nicht-elektrochemischen, in denen der Analyt durch eine Membran diffundiert, zu beachten, z.B. auch bei manchen neueren Entwicklungen optischer Sensoren, wo die Änderungen des Brechungsindex oder der Lichtabsorption infolge der Anreicherung von Analyten in modifizierten PTFE-Schichten zu ihrem Nachweis ausgenutzt <sup>[11-16]</sup> wird.

# Schlussfolgerungen

Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Analytmolekülen und den Wänden des Gaseinlasssystems bewirken die Adsorption und Absorption des Analytgases und damit einen Puffer. Dadurch werden die Signalanstiegszeiten größer. Dies gilt insbesondere für • große Oberflächen wie in der Membran von Gasdiffusionselektroden sowie für

• Dämpfe von allen Flüssigkeiten, welche die Wände wenigstens zum Teil benetzen (Kontaktwinkel < 90°).

PTFE ist als wasserundurchlässiges Membranmaterial für Gasdiffusionselektroden praktisch unersetzlich. Die Wechselwirkung mit Alkoholen, Alkanen und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist aber so groß, dass es benetzt wird. Insbesondere bei Sensoren für Spuren dieser Substanzen wird man also darauf achten müssen, dass die (innere) Oberfläche so klein wie möglich ist. Dies kann durch sehr dünne Membranen angestrebt werden. Die innere Oberfläche des Membranvolumens wird auch von der Porosität und vom Porenradius bestimmt. Hohe Gasdurchlässigkeit und kleine Diffusionsgrenzschicht für hohe Empfindlichkeit einerseits und geringe Oberfläche lassen sich dabei möglicherweise nicht gleichermaßen erreichen.

Danksagung: Die Arbeiten wurden von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. im Rahmen des Forschungsvorhabens 12656 N aus den Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) gefördert. Literatur

- [1] S. Ernst, R. Herber, E. Slavcheva, I. Vogel, H. Baltruschat, *Electroanalysis* **2001**, *13*, 1191.
- [2] D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed., CRC Press, Boca Raton, 1999.
- [3] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II/5a, 6. Aufl. (Hrsg.: H. Borchers, H. Hausen, K.-H. Hellwege, K. Schäfer, E. Schmidt), Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1969.
- [4] H. Y. Erbil, Y. Avci, *Langmuir* **2002**, *18*, 5113.
- [5] S. R. Poulson, R. R. Harrington, J. I. Drever, *Talanta* **1999**, *48*, 633.
- [6] G. J. Hirasaki, Journal of Adhesion Science and Technology 1993, 7, 285.
- [7] K. U. Goss, R. P. Schwarzenbach, *Environmental Science & Technology* 1998, 32, 2025.
- [8] B. T. Mader, J. F. Pankow, *Atmospheric Environment* **2000**, *34*, 4879.
- [9] R. P. Podgorsek, H. Franke, *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 2887.
- [10] R. P. Podgorsek, H. Franke, J. Woods, S. Morrill, *Sensors and Actuators B-Chemical* 1998, 51, 146.
- [11] R. P. Podgorsek, H. Franke, *Applied Optics* **2002**, *41*, 601.
- [12] P. K. Dasgupta, Z. Genfa, S. K. Poruthoor, S. Caldwell, S. Dong, S. Y. Liu, *Analytical Chemistry* 1998, 70, 4661.
- S. Tanikkul, J. Jakmunee, M. Rayanakorn, K. Grudpan, B. J. Marquardt, G. M. Gross,
  B. J. Prazen, L. W. Burgess, G. D. Christian, R. E. Synovec, *Talanta* 2003, *59*, 809.
- [14] B. Murphy, P. Kirwan, P. McLoughlin, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2003, 377, 195.
- [15] B. Murphy, P. McLoughlin, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2003, 83, 653.
- [16] R. Rego, N. Caetano, A. Mendes, *Analytica Chimica Acta* 2004, 511, 215.