

# Physikalisch-chemisches Fortgeschrittenen Praktikum

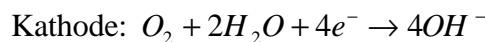
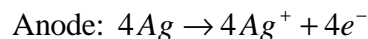
## Versuch 2.2 Chemische Sensorik

Gruppe 1  
Alexander Zulauf  
Sven Siebler

### 1. Theorie

In diesem Versuch soll die Kinetik der Sauerstoffaufnahme in der Lunge untersucht werden. Hierfür verwendet man einen chemischen  $O_2$ -Sensor der die Konzentration des Sauerstoffs in der Luft registriert. Der Aufbau dieses Sensors wird im Folgenden näher dargestellt.

Bei dem verwendeten Sensor handelt es sich um eine Clark Elektrode, die aus einer Ag/AgCl Anode und einer Platin Kathode besteht. Der Kathoden- und Anodenraum ist mit einem Elektrolyten gefüllt (KCl). Beide Messräume werden durch eine gasdurchlässige Teflonmembran verbunden, damit ein Strom fließen kann, aber keine Verunreinigung der Kathode stattfindet. Es finden folgende Elektroden Reaktionen statt:



Das elektrochemische Potential einer Zelle kann über die Nernst'sche Gleichung berechnet werden:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a \quad \text{mit } a = f \cdot c$$

$E^0$  = Standardpotential; R = allg. Gaskonst.; F = Faraday Konst.; T = Temperatur; a = Aktivität; z = Wertigkeit

Da wir mit polarisierbaren Elektroden arbeiten, gilt dies jedoch nur für den stromlosen Zustand, da bei einem Stromfluss an den Elektroden ein sog. Diffusionspotential einsetzt, das das resultierende Gesamtpotential beeinflusst. Im Folgenden soll erklärt werden, wie dieses Diffusionspotential zustande kommt und wie es unsere Messung beeinflusst.

Zur Vereinfachung wird angenommen, dass wir in einem Überschuss eines Leitsalzes arbeiten, so dass für den Aktivitätskoeffizienten der betrachteten Ionen gilt:

$$f \approx 1$$

Somit vereinfacht sich die Nernst'sche Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln c$$

Wenn nun Strom durch die Zelle fließt, dann ändert sich die Konzentration der betrachteten Ionen von c in der Lösung auf c' direkt vor der elektrolytischen Doppelschicht der Elektrode. Dieses Konzentrationsgefälle vor der Elektrode bezeichnet man als Nernst'sche Diffusionsschicht, da die Teilchen hier hindurch diffundieren müssen, bevor sie an der Elektrode reagieren können. Somit gilt für das Potential an der Elektrode:

$$E' = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln c'$$

Das Diffusionspotential ist nun die Differenz dieser beiden Potentiale:

$$h^K = E' - E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{c'}{c} \quad (1)$$

Wenn nun in einem Abstand  $d$  von der Elektrode die Konzentration von  $c$  auf  $c'$  linear abnimmt, dann beträgt unsere Konzentrationsgradient

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c'}{d}$$

Für den durch diesen Gradienten verursachten Fluss gilt das 1. Ficksche Gesetz der Diffusion

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{c - c'}{d}$$

Für die Stromdichte erhalten wir also

$$j = z \cdot F \cdot J = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c - c'}{d}$$

Wenn nun der Strom in dem Maße erhöht wird, dass die Konzentration von  $c$  auf  $c'=0$  absinkt, dann ist die Diffusionsgeschwindigkeit am größten und die Kinetik hängt nur noch von der Diffusion der Teilchen ab und nicht mehr vom angelegten Strom. Daher kann diese Grenzstromdichte auch nicht überschritten werden, da einfach keine weiteren Teilchen für die Elektroden Reaktion zur Verfügung stehen.

Es gilt:

$$j_{Grenz} = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c}{d}$$

Um nun das Diffusionspotential zu berechnen, finden wir einen Ausdruck für die Konzentration  $c'$

$$j = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c - c'}{d} \Leftrightarrow c' = c - \frac{j \cdot d}{z \cdot F \cdot D}$$

Dieser Ausdruck wird nun in Gleichung 1 eingesetzt. Somit folgt für die Überspannung

$$h^K = E' - E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left( 1 - \frac{j \cdot d}{z \cdot c \cdot F \cdot D} \right)$$

bzw. für die Stromdichte

$$j = \frac{z \cdot c \cdot F \cdot D}{d} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{z \cdot F \cdot h^K}{RT}} \right)$$

Da die Grenzstromdichte proportional mit der Teilchenzahl zusammenhängt, die zur Elektrode diffundiert, kann man so auch Rückschlüsse vom fließenden Strom auf die Konzentration der Teilchen ziehen bzw. im Falle eines gelösten Gases, aufgrund des Henry-Dalton'schen Gesetzes, auf den Partialdruck. In unserem Fall messen wir Sauerstoff.

Wenn man nun bei einer polarographischen Messung die Spannung erhöht, wird bei Erreichen des Abscheidungspotentials des am leichtesten zu reduzierenden Teilchens der Strom ansteigen, bis die oben beschriebene Diffusionskontrolle eintritt. Dieser Bereich wird Diffusionskontrolliertes Plateau genannt. Da dieses einen charakteristischen Wert für jedes Teilchen hat, wird dieses Verfahren häufig eingesetzt um unterschiedliche Ionen in Lösungen zu identifizieren.

Unsere Messung findet in genau diesem Spannungsbereich, ohne eine weitere Erhöhung der Spannung statt. In diesem Bereich kann man sehr gut anhand des fließenden Stromes auf die Konzentration der betrachteten Teilchen schließen. Die Diffusionskontrolle findet bei unserer Messung aufgrund der Diffusion des Sauerstoffs aus dem Probenraum durch eine gasdurchlässige Teflonmembran in den Kathodenraum statt.

## **2. Versuchsaufbau und Durchführung:**

In diesem Versuch soll der Sauerstoffgehalt der Atemluft nach verschiedenen Verweilzeiten in der Lunge gemessen werden. Hier zu wird ein Sensor verwendet wie er in der oben angeführten Theorie beschrieben wurde. Dieser wird über ein Nanoamperemeter an einen Schreiber (Computer) angeschlossen und zeichnet ein Strom-Zeit Diagramm auf. Das System ist auf 25.7 °C thermostatisiert, da das Diffusionspotential, wie auch jede andere Elektrochemische Größe temperaturabhängig ist. Wir messen in dieser Anordnung drucklos, da sich die Teflon Membran ansonsten verformen würde und daraus unterschiedliche Diffusionswege resultieren würden.

Da sich die Oberflächen der Elektroden verändern und damit wir den gemessenen Stromwerten einen Sauerstoffgehalt zuordnen können, muss vor der eigentlichen Messung eine Kalibrierungskurve aufgenommen werden.

Vor dem Beginn der Messungen wurde der Gasmischstand jedoch erstmal evakuiert um evtl. noch vorhandene Rückstände zu beseitigen. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Nun wurde eine Probemessung durchgeführt, um den Bereich einzugrenzen, auf den wir unsere Kalibrierungskurve abstimmen mussten.

Vor jedem Ablesen muß auf die Einstellung des Gleichgewichtes gewartet werden. Dieses erkennt man im Strom-Zeit Diagramm an einem konstanten Signal.

Die Aufnahme der Kalibrierungskurve erfolgt indem von einer Luftzusammensetzung von 20,95% Sauerstoff<sup>1</sup> und 79,05% Stickstoff ausgegangen wird.

Durch Zugabe von Stickstoff wird der Sauerstoffgehalt schrittweise gesenkt. So kommen wir zu einer Verdünnungsreihe die uns eine Beziehung zwischen dem Sauerstoffgehalt und dem Messsignal liefert. Die erhaltenen Werte werden in einem Diagramm aufgetragen und ergeben einen linearen Zusammenhang.

Na jeder Änderung des Gasgemisches wird eine Umwälzpumpe eingeschaltet, die für die nötige Homogenisierung des Gases sorgt.

---

<sup>1</sup> Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., 2001, S. 380 Tab. 4.3

Nach der Kalibrierung werden die Probenmessungen durchgeführt, indem ein Ballon mit Atemluft gefüllt wird. Dies wird für verschiedene Verweilzeiten in der Lunge durchgeführt.

### 3. Auswertung

Da bei dem ersten Kalibrierungspunkt von einem Sauerstoffgehalt der Luft von 20,95% ausgegangen wird, bedeutet dies für die Partialdrücke

$$p_{O_2} = p_{ges} \cdot 0,2095 = 980\text{mbar} \cdot 0,2095 = 205,31\text{mbar}$$

$$p_{N_2} = p_{ges} - p_{O_2} = 980\text{mbar} - 205,31\text{mbar} = 774,69\text{mbar}$$

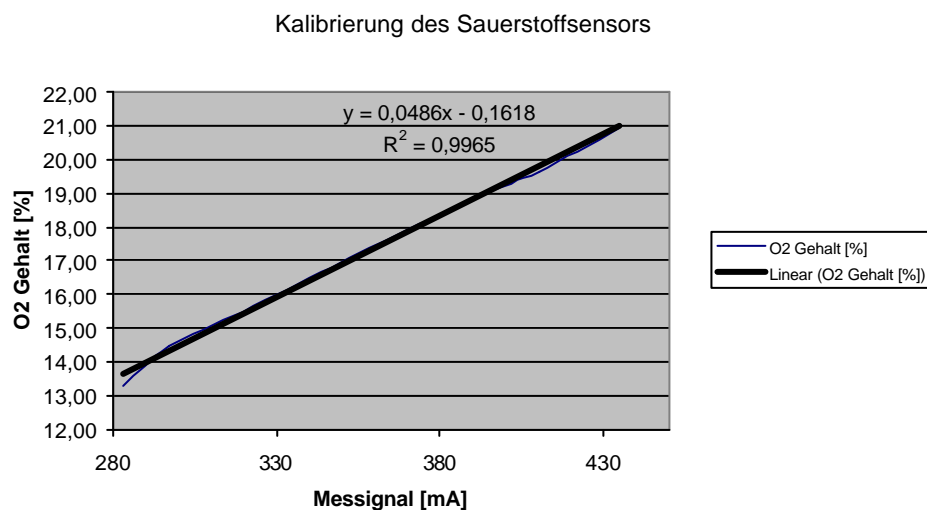
Wenn nun durch Zugabe von Stickstoff der Gesamtdruck steigt, dann entspricht die Druckdifferenz genau der Zunahme des Stickstoffpartialdruckes, da der Sauerstoffpartialdruck konstant bleibt (Gesetz von Dalton). Den Sauerstoffgehalt berechnen wir dann über folgende Beziehung:

$$O_2 = \frac{p_{O_2}}{p_{ges}} \cdot 100$$

Somit erhalten wir folgende Tabelle:

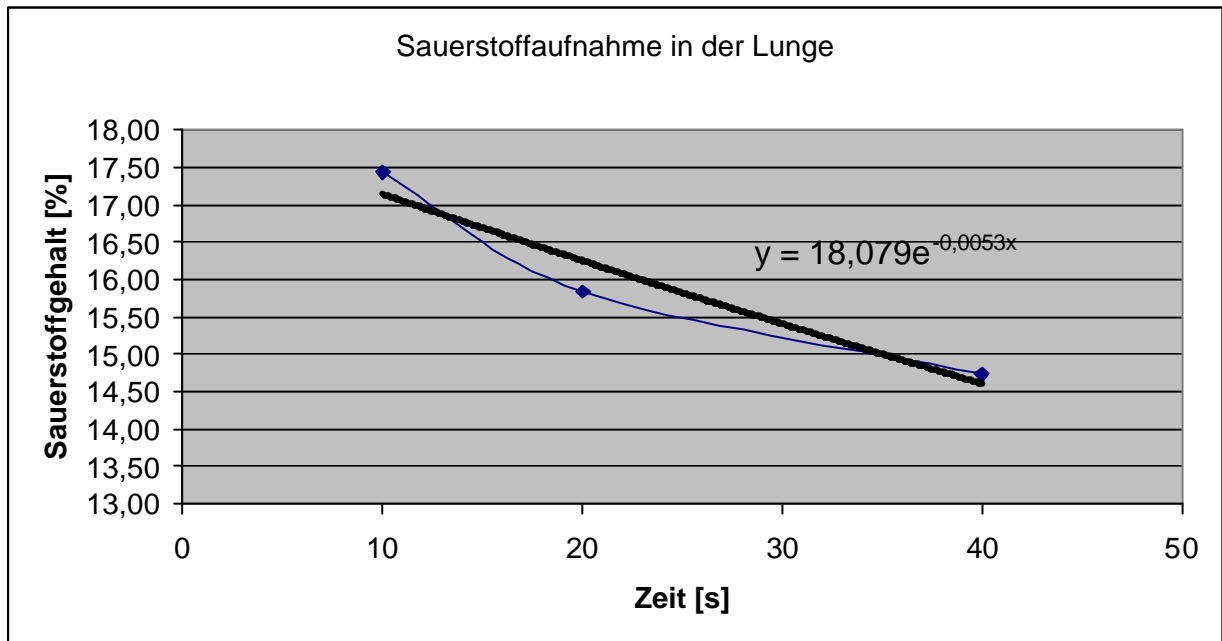
Messsignal [mA]	Gesamtdruck [mbar]	O <sub>2</sub> Partialdruck [mbar]	N <sub>2</sub> Partialdruck [mbar]	O <sub>2</sub> Gehalt [%]
435,1	980	205,31	774,69	20,95
410,2	1045	205,31	839,69	19,65
395,1	1079	205,31	873,69	19,03
385,9	1102	205,31	896,69	18,63
369	1150	205,31	944,69	17,85
346,6	1223	205,31	1017,69	16,79
319,8	1324	205,31	1118,69	15,51
297,1	1422	205,31	1216,69	14,44
283,3	1545	205,31	1339,69	13,29

Mit diesen Daten wird nun die Kalibrierungsgerade gezeichnet:



Nach dieser Kalibrierungsmessung wurden die unterschiedlichen Atemluftzusammensetzungen gemessen. Der Wert für 30sec wurde dabei als Ausreißer gewertet und nicht mit in Diagramm aufgenommen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Verweildauer [s]	Messsignal [mA]	O2 Gehalt [%]
40	308,6	14,73
30	294,5	14,03
20	330,8	15,84
10	362,9	17,44



### 3.1 Kinetik der Sauerstoffaufnahme:

Nach den obigen Messungen nehmen wir (die Versuchsperson) ca. 3,5 % Sauerstoff in 10 Sekunden auf. Das Lungenvolumen entspricht ungefähr 2 Liter. Somit gilt für die eingeatmete Sauerstoffmenge:

$$2L \cdot 0,2095 = 0,419L$$

Hiervon werden

$$0,419L \cdot 3,5\% = 0,014665L$$

in 10 Sekunden aufgenommen. Das entspricht einem Gesamtvolumen von

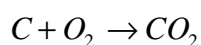
$$0,014665L \cdot 8640 = 126,7L$$

pro Tag.

Mit Hilfe des molaren Volumens  $V_m = 24,789 L \cdot mol^{-1}$  für ein ideales Gas erhalten wir die Stoffmenge des aufgenommenen Sauerstoffs:

$$\frac{126,7L}{24,789 \frac{l}{mol}} = 5,11 mol$$

Aus Gründen der Vereinfachung gehen wir davon aus, dass der gesamte Sauerstoff zur Energieerzeugung zu Kohlenstoffdioxid verbrannt wird.



Der Energiegewinn dieser Reaktion ist durch die freie Reaktionsenthalpie gegeben. Sie

$$\text{beträgt } \Delta G^R = -394,36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Der Netto Energiegewinn pro Tag beträgt also

$$5,11 \text{ mol} \cdot 394,36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2015,18 \text{ kJ}$$

#### 4. Fehlerbetrachtung

Bei diesem Versuch gibt es eine ganze Reihe von Fehlern. Zum einen wurde das untersuchte Gasgemisch als ideal angenommen, so dass wir den Sauerstoffpartialdruck als konstant ansehen konnten. Dies entspricht natürlich nicht der Realität, kann aber in guter Näherung verwendet werden.

Des Weiteren ist natürlich die Kalibrierungsgerade mit einem gewissen Fehler behaftet, der sich in die Sauerstoffkonzentration fortpflanzt.

Bei den eigentlichen Messungen der Atemluft bestand ein großer Problem darin, gleichmäßig tief einzuatmen, und somit exakte Rahmenbedingungen einzuhalten.

Die Zeitmessung erfolgte zwar mit einer Stoppuhr, war aber dennoch nicht sonderlich exakt, da die Zeit des Ein- und Ausatmens nicht berücksichtigt wurde.

Genauso wurde die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks in der Lunge, der durch den Austausch von Sauerstoff gegen Kohlenstoffdioxid zustande kam unberücksichtigt gelassen, obwohl dieser die Resorption beeinflusst.

Dies ist auch der Grund warum wir nicht den zu erwartenden exponentiellen Verlauf erhalten. Dieser wäre nämlich für eine Kinetik erster oder höherer Ordnung charakteristisch.

Unser erhaltener Wert von ca. 2000 kJ ist natürlich ein viel zu geringer Betrag um den Grundumsatz des menschlichen Körpers aufrecht zu erhalten. Dieser beträgt für unsere Versuchsperson ungefähr 70000 kJ pro Tag<sup>2</sup>. Deswegen wird der Hauptanteil dieser Energie auf anderem Wege im Organismus erzeugt. Hauptsächlich durch die Oxidation von Zuckern und Fetten.

Insgesamt lässt sich sagen, dass in diesem Versuch die prinzipielle Funktionsweise von chemischen Sensoren deutlich wurde. Die Ergebnisse sind allerdings aufgrund der o.g. Fehler mit einem deutlichen Fehler behaftet.

---

<sup>2</sup> <http://www.maggi.ch/de/recette/kitchen/nutrition/energie.asp> Grundumsatz: Körpergewicht \* 100 = kJ pro Tag