



(10) **DE 10 2011 121 195 B4** 2013.08.29

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2011 121 195.4**  
(22) Anmeldetag: **16.12.2011**  
(43) Offenlegungstag: **20.06.2013**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **29.08.2013**

(51) Int Cl.: **G01N 21/63 (2012.01)**  
**G01N 21/61 (2012.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Max-Planck-Institut für Marine Mikrobiologie,  
28359, Bremen, DE; Universität Bremen, 28359,  
Bremen, DE**

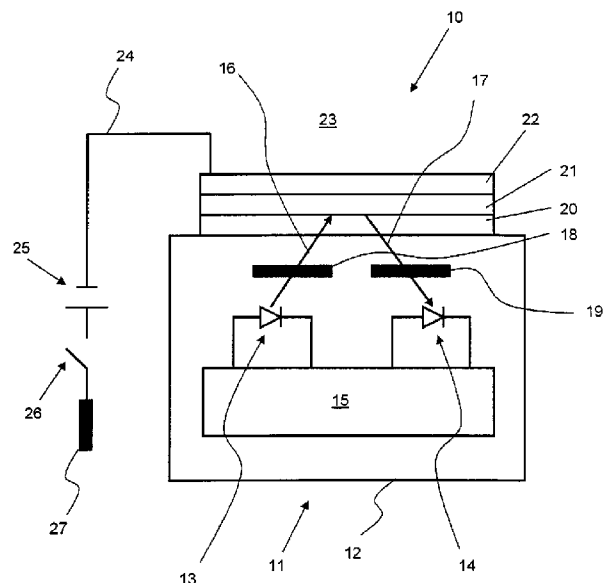
(72) Erfinder:  
**Fischer, Jan, Dr. rer. nat., 28215, Bremen, DE;  
Wittstock, Arne, Dr. rer. nat., 28201, Bremen, DE;  
Bäumer, Marcus, Prof. Dr. habil., 28357, Bremen,  
DE**

(74) Vertreter:  
**ZACCO Dr. Peters und Partner, 28359, Bremen,  
DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**siehe Folgeseiten**

(54) Bezeichnung: **Sensoreinrichtung zum Bestimmen eines Sauerstoffgehaltes eines Fluids, ein Verfahren zur Herstellung und ein Verfahren zum Kalibrieren einer solchen Sensoreinrichtung**

(57) Hauptanspruch: Sensoreinrichtung zum Bestimmen eines Sauerstoffgehaltes eines Fluids (23), insbesondere einer Flüssigkeit, mit einer Sensorschicht (21), die einen Lumineszenzfarbstoff aufweist, mit einer Einrichtung (13) zum Anregen einer Lumineszenzstrahlung ausgehend von dem Lumineszenzfarbstoff in der Sensorschicht (21), und mit einem Strahlungsdetektor (14) zum Erfassen der Lumineszenzstrahlung, dadurch gekennzeichnet, dass auf einer dem Fluid (23) zugewandten Seite der Sensorschicht (21) eine poröse Kalibrierungsschicht (22) angeordnet ist, und an der porösen Kalibrierungsschicht (22) ein elektrisches Potential anlegbar ist, wobei aufgrund des angelegten elektrischen Potentials der Sauerstoffgehalt in der porösen Kalibrierungsschicht (22) für einen Kalibrierungsprozess bis auf Null vermindert ist.



(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE	34 03 978	A1
DE	101 52 994	A1
DE	602 18 347	T2
US	6 245 508	B1
US	6 331 438	B1
US	2011 / 0 197 657	A1
US	6 051 380	A
EP	0 916 091	B1

Bailey, R. T.; Cruickshank, F. R.; Deans, G.;  
Gillanders, R. N.; Tedford, M. C.: Characterization  
of a fluorescent sol-gel encapsulated erythrosin  
B dissolved oxygen sensor. In: Anal. Chim. Acta,  
Vol. 487, 2003, S. 101 – 108

Estella, J.; Wencel, D.; Moore, J. P.; Sourdain,  
M.; McDonagh, C.: Fabrication and performance  
evaluation of highly sensitive hybrid sol-  
gel-derived oxygen sensor films based on a  
fluorinated precursor. In: Anal. Chim. Acta, Vol.  
666, 2010, S. 83 – 90

Gillanders, R. N.; Tedford, M. C.; Crilly, P.  
J.; Bailey, R. T.: Thin film dissolved oxygen  
sensor based on platinum octaethylporphyrin  
encapsulated in an elastic fluorinated polymer. In:  
Anal. Chim. Acta, Vol. 502, 2004, S. 1 – 6

McDonagh, C.; Kolle, C.; McEvoy, A. K.;  
Dowling, D. L.; Cafoffa, A. A.; Cullen S. J.;  
MacCraith, B. D.: Phase fluorometric dissolved  
oxygen sensor. In: Sensors a. Actuators B Chem.,  
Vol. 74, 2001, S. 124 – 130

Revsbach [u.a.]: Determination of ultra-low  
oxygen concentrations in oxygen minimum zones  
by STOX sensor. In: Limnol. Oceanogr.: Meth.,  
Vol. 7, 2009, S. 371 - 381

Trettnak, W.; Kolle, C.; Reininger, F.; Dolezal,  
C.; O'Leary, P.: Miniaturized luminescence  
lifetime-based oxygen sensor instrumentation  
utilizing a phase modulation technique. In: Sens.  
a. Actuators B Chem., Vol. 35 – 36, 1996, S. 506 -  
512

### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Sensoreinrichtung zum Bestimmen eines Sauerstoffgehaltes eines Fluids, insbesondere einer Flüssigkeit, mit einer Sensorschicht, die einen Lumineszenzfarbstoff aufweist, mit einer Einrichtung zum Anregen einer Lumineszenzstrahlung ausgehend von dem Lumineszenzfarbstoff in der Sensorschicht, und mit einem Strahlungsdetektor zum Erfassen einer Lumineszenzstrahlung.

**[0002]** Eine derartige Sensoreinrichtung ist aus der DE 101 52 994 A1 bekannt. Hierbei handelt es sich um einen optischen Sensor, der die optischen Eigenschaften eines fluoreszierenden Farbstoffes nutzt.

**[0003]** Des Weiteren ist aus der US 6,331,438 B1 eine derartige Sensoreinrichtung bekannt. Hierbei ist eine poröse Sol-Gel-Schicht zu Immobilisierung auf die Sensorschicht aufgetragen.

**[0004]** Vorzugsweise wird zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes das so genannten Stern-Volmer Gesetz genutzt, das die Lumineszenzeigenschaften, insbesondere die Fluoreszenzeigenschaften, der Sensorschicht mit dem Sauerstoffgehalt bzw. der Sauerstoffkonzentration in dem Fluid in Bezug setzt.

**[0005]** Solche Sensoreinrichtungen sind insbesondere für Langzeit-Anwendungen zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes einsetzbar. Beispielsweise werden derartige Sensoreinrichtungen über mehrere Wochen, Monate oder Jahre verwendet.

**[0006]** Nachteilig ist hierbei, dass sich die Eigenschaften der Sensorschicht und/oder der Sensoreinrichtung im Laufe der Zeit verändern. So besteht beispielsweise die Gefahr, dass es aufgrund einer regelmäßigen oder ständigen Beleuchtung der Sensorschicht zu einem Ausbleicheffekt, dem so genannten Bleaching kommt. Hierdurch verändern sich die Eigenschaften der Sensorschicht und/oder der Sensoreinrichtung. Diesen fortlaufenden Änderungen der Eigenschaften kann mit einer regelmäßigen Kalibrierung, insbesondere einer Null-Kalibrierung, bei der kein Sauerstoff vorhanden ist, entgegen getreten werden. Aufgrund einer solchen regelmäßigen Kalibrierung könnte eine dauerhaft hinreichende Genauigkeit für den zu bestimmenden Sauerstoffgehalt gewährleistet werden. Dies ist jedoch entweder gar nicht oder nur mit einem erheblichen Aufwand möglich.

**[0007]** Aus Revsbach et al. ("Determination of ultra-low oxygen concentrations in oxygen minimum zones by the STOX sensor", *Limnol. Oceanogr.: Methods* 7, 2009, 371–381) ist ein elektrochemischer Sensor zum Bestimmen des Sauerstoffgehaltes bekannt. Hierbei ist zum Kalibrieren eine zweite Katho-

de vorgesehen, die eine Goldkugel hat, deren Durchmesser etwa 70% des Innendurchmessers der Sensorspitze beträgt. Durch Anlegen eines negativen Potentials wird der Sauerstoffgehalt reduziert, wodurch eine Kalibrierung ermöglicht ist. Hierbei ist der komplexe und nur mit hohem Aufwand herzustellende Aufbau von Nachteil. Zudem besteht die Gefahr, dass Sauerstoff im Kalibrierungsprozess um die Goldkugel herum in einen Sensorbereich zum Bestimmen des Sauerstoffgehaltes gelangt.

**[0008]** Es ist daher die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe, eine Sensoreinrichtung der eingangs genannten Art anzugeben, bei der eine regelmäßige Kalibrierung für eine verbesserte Genauigkeit der Sauerstoffgehaltsbestimmung auf einfache Weise durchführbar ist. Des Weiteren sollen ein einfaches Verfahren zur Herstellung und ein einfaches Verfahren zum Kalibrieren einer Sensoreinrichtung der eingangs genannten Art angegeben werden.

**[0009]** Zur Lösung dieser Aufgabe ist die Sensoreinrichtung der eingangs genannten Art dadurch gekennzeichnet, dass auf einer dem Fluid zugewandten Seite der Sensorschicht eine poröse Kalibrierungsschicht angeordnet ist, und an der porösen Kalibrierungsschicht ein elektrisches Potential anlegbar ist, wobei aufgrund des angelegten elektrischen Potentials der Sauerstoffgehalt in der porösen Kalibrierungsschicht bis auf Null vermindert ist. Das Verfahren zum Herstellen der Sensoreinrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass auf eine Sensorschicht eine poröse Kalibrierungsschicht aufgebracht wird, an die ein elektrisches Potential anlegbar ist, wobei aufgrund des angelegten elektrischen Potentials der Sauerstoffgehalt in der porösen Kalibrierungsschicht bis auf Null vermindert wird. Bei dem Verfahren zum Kalibrieren der erfindungsgemäßen Sensoreinrichtung wird ein, insbesondere negatives, elektrisches Potential an die poröse Kalibrierungsschicht angelegt, wobei aufgrund des angelegten elektrischen Potentials der Sauerstoffgehalt in der porösen Kalibrierungsschicht für einen Kalibrierungsprozess bis auf Null vermindert wird.

**[0010]** Hierbei ist von Vorteil, dass die Sensoreinrichtung jederzeit und/oder zu vorgegebenen Zeiten, insbesondere automatisiert, kalibrierbar ist. Insbesondere ist eine Null-Kalibrierung durchführbar, bei der kein Sauerstoff aus dem Fluid in die Sensorschicht diffundieren kann. Hierdurch ist eine sehr hohe Genauigkeit über lange Zeiträume, insbesondere über mehrere Wochen, Monate oder Jahre, gewährleistet. Insbesondere ist eine Detektierungsgrenze für den Sauerstoffgehalt um ein und/oder zwei Größenordnungen verbesserbar. Eine solche Sensoreinrichtung ist beispielsweise in folgenden Bereichen verwendbar: Biotechnologie, insbesondere Fermenter, Lebensmittelindustrie, insbesondere Brauereien, Wasserqualitätsprüfung, Kläranlagen, Aquaris-

tik, chemische Verfahrenstechnik, mariner Bereich, insbesondere Tiefseeanwendungen, wissenschaftliche Anwendungen.

**[0011]** Bei dem Lumineszenzfarbstoff kann es sich je nach Farbstoff um Phosphoreszenz oder Fluoreszenz handeln. Eine Anregung der Lumineszenzstrahlung mittels der Einrichtung kann elektrisch mittels Elektrolumineszenz oder chemisch mittels Chemolumineszenz erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Anregung aufgrund einer mittels der Einrichtung abgestrahlten elektromagnetischen Strahlung.

**[0012]** Die Sensorschicht und/oder die Kalibrierungsschicht können als flächige, insbesondere ebene, Schichten ausgebildet sein. Alternativ sind jedoch auch andere Schichtgestaltungen denkbar. Insbesondere kann die Sensoreinrichtung als eine Faseroptik und/oder eine Faseroptode ausgebildet sein. Hierbei ist ein Lichtleiter mit einem freien Ende vorgesehen. Vorzugsweise ist das freie Ende mit der Sensorschicht beschichtet. Auf einer dem Fluid zugewandten Seite der Sensorschicht kann die poröse Kalibrierungsschicht zum Anlegen des elektrischen Potentials für den Kalibrierungsprozess angeordnet sein.

**[0013]** Vorzugsweise ist die Sensorschicht vollständig von der porösen Kalibrierungsschicht abgedeckt. Insbesondere im Kalibrierungsprozess ist aufgrund der vollständigen Abdeckung der Sensorschicht mit der porösen Kalibrierungsschicht gewährleistet, dass kein Fluid und/oder Sauerstoff in dem Fluid in unmittelbaren Kontakt unter Umgehung der porösen Kalibrierungsschicht mit der Sensorschicht gelangen kann.

**[0014]** Hierdurch wird der Kalibrierungsprozess und/oder die Genauigkeit der Sensoreinrichtung verbessert.

**[0015]** Des Weiteren ist es bei bisher bekannten Sensoreinrichtungen der eingangs genannten Art üblich, dass auf der Sensorschicht eine schwarze Deckschicht, insbesondere aus Silikon, angeordnet ist. Diese Deckschicht dient aufgrund ihrer Lichtundurchlässigkeit dem Schutz der Sensorschicht. Hierbei ist jedoch von Nachteil, dass diese Deckschicht die Sensoreinrichtung träger bzw. langsamer macht. Diese Deckschicht ist aufgrund der porösen Kalibrierungsschicht verzichtbar, die dann die Schutzfunktion der Deckschicht übernimmt. Insbesondere bei einer Ausbildung der porösen Kalibrierungsschicht als eine poröse Edelmetall- oder Goldschicht ergeben sich aufgrund der reflektierenden Eigenschaften weitere Vorteile. So ist eine geringere Anregungsintensität notwendig. Die Lichtmenge, die mit der Strahlungsquelle auf die Sensorschicht gestrahlt wird, ist somit reduzierbar. Hierdurch reduziert sich zugleich die Gefahr einer Ausbleichung, das so genannte Bleaching.

Zudem ist der Stromverbrauch der Sensoreinrichtung reduzierbar. Aufgrund der verbesserten Diffusionseigenschaften der Sensoreinrichtung für Sauerstoff ist die Trägheit der Sensoreinrichtung reduzierbar bzw. ist die Erfassung des Sauerstoffgehalts beschleunigbar.

**[0016]** Nach einer weiteren Ausführungsform der Sensoreinrichtung ist vorgesehen, dass die poröse Kalibrierungsschicht sauerstoffdurchlässig ist. Hierdurch ist gewährleistet, dass der Sauerstoff aus dem Fluid durch die poröse Kalibrierungsschicht in die Sensorschicht gelangt. Des Weiteren kann die poröse Kalibrierungsschicht als eine nanoporöse Edelmetallschicht, insbesondere als eine nanoporöse Goldschicht, ausgebildet sein. Hierdurch sind stabile Eigenschaften der Kalibrierungsschicht auch über einen langen Zeitraum gewährleistet. Vorzugsweise weisen Poren der porösen Kalibrierungsschicht einen Durchmesser kleiner 100 nm, besonders bevorzugt kleiner 50 nm, am meisten bevorzugt zwischen 10 nm und 20 nm auf. Insbesondere ist die Porengröße bzw. der Durchmesser der Poren zum Durchlassen bzw. hindurch Diffundieren von Sauerstoff geeignet. Dadurch ist gewährleistet, dass der Sauerstoff aus dem Fluid durch die poröse Kalibrierungsschicht zur Sensorschicht gelangen kann.

**[0017]** Vorzugsweise weist die poröse Kalibrierungsschicht eine Dicke von weniger als 500 nm, besonders bevorzugt zwischen 50 nm und 250 nm, am meisten bevorzugt von 100 nm auf. Die Kalibrierungsschicht ist insbesondere so dünn wie möglich ausgebildet, um ein Hindurch-Diffundieren des Sauerstoffs aus dem Fluid zur Sensorschicht für den üblichen Messbetrieb zu ermöglichen. Zugleich ist die Kalibrierungsschicht vorzugsweise so dick wie nötig ausgebildet, um im Kalibrierungsbetrieb beim Anlegen des elektrischen Potentials ein Hindurch-Diffundieren von Sauerstoff durch die Kalibrierungsschicht zur Sensorschicht, insbesondere vollständig, zu vermeiden.

**[0018]** Vorzugsweise ist die Einrichtung zum Anregen der Lumineszenzstrahlung als eine Strahlungsquelle zum Bestrahlen der Sensorschicht mit einer elektromagnetischen Strahlung ausgebildet. Die Strahlungsquelle kann als eine Licht emittierende Diode (LED) ausgebildet sein. Insbesondere wird Licht des blauen, grünen und/oder roten Spektrums, insbesondere mit einer Wellenlänge im Bereich von 420 nm bis 480 nm, 480 nm bis 580 nm und/oder 630 nm bis 790 nm, verwendet. Beispielsweise kann rotes Licht von der Strahlungsquelle abgestrahlt werden und hierdurch angeregte infrarote Strahlung wird mittels des Strahlungsdetektors detektiert. Die elektromagnetische Strahlung kann in Form eines Rechteckimpulses und/oder sinusförmig abgestrahlt werden. Als Strahlungsdetektor wird vorzugsweise eine Photodiode eingesetzt.

**[0019]** Gemäß einer Weiterbildung sind die Einrichtung, insbesondere die Strahlungsquelle, und der Strahlungsdetektor in einem, insbesondere mindestens teilweise elektrisch leitfähigen und/oder aus Titan ausgebildeten, Gehäuse angeordnet. Hierdurch können die Strahlungsquelle und der Strahlungsdetektor vor Umwelteinflüssen geschützt werden.

**[0020]** Insbesondere ist die Sensorschicht einer Außenseite des Gehäuses zugeordnet. Vorzugsweise erstreckt sich die Sensorschicht über eine Gehäuseöffnung, wobei die Gehäuseöffnung durch die Sensorschicht und/oder durch eine der Sensorschicht zugeordnete Tragschicht abgedeckt ist. Hierdurch ist gewährleistet, dass Sauerstoff aus dem Fluid in die Sensorschicht diffundieren kann und der Lumineszenzfarbstoff in der Sensorschicht aufgrund einer Bestrahlung mit Licht der Strahlungsquelle anregbar ist. Das von der Sensorschicht reflektierte und/oder abgestrahlte Licht kann durch die Gehäuseöffnung zum Strahlungsdetektor gelangen und von diesem erfasst werden. Die Sensorschicht kann auf Polystyrol und/oder Silikon basieren. Alternativ oder zusätzlich können auch andere Polymere eingesetzt werden. Vorzugsweise ist der Lumineszenzfarbstoff ein Fluoreszenzfarbstoff. Bei dem Fluoreszenzfarbstoff kann es sich um Pt(II)meso-tetra(Pentafluorophenyl)Porphin handeln. Alternativ können auch andere Lumineszenzfarbstoffe und/oder Fluoreszenzfarbstoffe verwendet werden.

**[0021]** Vorzugsweise ist die poröse Kalibrierungsschicht auf einer von der Außenseite des Gehäuses abgewandten Seite der Sensorschicht aufgebracht. Insbesondere ist die Sensorschicht vollständig von der porösen Kalibrierungsschicht abgedeckt. Hierdurch ist gewährleistet, dass im Kalibrierungsbetrieb kein Sauerstoff aus dem Fluid durch die Kalibrierungsschicht zur Sensorschicht gelangt. Weiter kann eine transparente Tragschicht, insbesondere aus Polyethylenterephthalat (PET), zwischen der Außenseite des Gehäuses und der Sensorschicht angeordnet sein. Mittels der Tragschicht sind das Aufbringen und die dauerhafte Positionierung der Sensorschicht erleichtert.

**[0022]** Nach einer weiteren Ausführungsform ist die poröse Kalibrierungsschicht zum Anlegen eines elektrischen Potentials mit einer elektrischen Leitung, insbesondere aus Edelmetall und/oder Gold, verbunden. Insbesondere ist die elektrische Leitung einer Kathodenseite zugeordnet. Vorzugsweise dient das Gehäuse als eine Anode während des Anlegens eines elektrischen Potentials und/oder während des Kalibrierungsprozesses. Insbesondere ist das Gehäuse einer Anodenseite zugeordnet. Alternativ kann eine separate, insbesondere vom Gehäuse getrennte, Elektrode als Gegenelektrode, insbesondere als eine Anode, für die poröse Kalibrierungsschicht vorgesehen sein. Die Gegenelektrode und/oder Anode

kann in dem Fluid angeordnet sein. Insbesondere ist das Gehäuse elektrisch isolierend ausgebildet. Die Gefahr einer Oxidierung des Gehäuses, insbesondere bei einer Verwendung als Anode, ist hierdurch reduzierbar oder vermeidbar.

**[0023]** Insbesondere ist die Sensorschicht sauerstoffdurchlässig ausgebildet. Hierdurch ist realisierbar, dass der Sauerstoff aus dem Fluid in die Sensorschicht und/oder zum Lumineszenzfarbstoff in der Sensorschicht gelangt. Vorzugsweise ändern sich die optischen Eigenschaften der Sensorschicht und/oder des Lumineszenzfarbstoffes in Abhängigkeit von der Sauerstoffmenge in der Sensorschicht, wobei die Sauerstoffmenge in der Sensorschicht vom Sauerstoffgehalt im Fluid abhängig ist. Die Sensorschicht kann eine Dicke von weniger als 100 µm, besonders bevorzugt von weniger als 50 µm, am meisten bevorzugt von weniger als 25 µm aufweisen. Insbesondere ist die Dicke der Sensorschicht von dem verwendeten Lumineszenzfarbstoff abhängig. Vorzugsweise hat die Sensorschicht eine Dicke zwischen 25 µm und 35 µm.

**[0024]** Gemäß einer auch eigenständig und unabhängig von der vorliegenden Erfindung denkbaren Weiterbildung weist die poröse Kalibrierungsschicht Zusatzstoffe, insbesondere Zinnoxid und/oder Titanoxid, zum Auslösen einer Elektro-Chlorierung, insbesondere beim Anlegen eines elektrischen Potentials, auf. Bei Sensoreinrichtungen der eingangs genannten Art besteht die Gefahr, dass sich, insbesondere bei Langzeitanwendungen beispielsweise im Wasser, ein Bewuchs an der Sensoreinrichtung bildet. Dieser Bewuchs, auch Fouling genannt, führt zu einer Veränderung der Eigenschaften der Sensoreinrichtung. So besteht die Gefahr, dass aufgrund des Bewuchses die Permeabilität, insbesondere der Sensorschicht und/oder der porösen Kalibrierungsschicht, verändert wird. Des Weiteren kann der Bewuchs Sauerstoff im Bereich der Sensoreinrichtung verbrauchen bzw. verzehren, wodurch die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Fluids beeinflusst wird. Aufgrund der in die poröse Kalibrierungsschicht eingebrachten Zusatzstoffe zum Auslösen einer Elektro-Chlorierung ist die Bildung eines Bewuchses verhinderbar.

**[0025]** Zum Auslösen der Elektro-Chlorierung wird ein, insbesondere positives oder negatives, elektrisches Potential an die poröse Kalibrierungsschicht angelegt. Hierdurch entstehen Chlorid-Ionen und/oder Chlor, die die Bildung eines Bewuchses verhindern. Insbesondere erfolgt die Elektro-Chlorierung durch Anlegen eines elektrischen Potentials in regelmäßigen, vorgegebenen Zeitabständen. Hierdurch ist die Bildung eines Bewuchses dauerhaft reduzierbar oder vermeidbar. Vorzugsweise ist die Elektro-Chlorierung zeitlich aufeinander folgend mit der Kalibrierung der Sensoreinrichtung durchführbar. Insbe-

sondere sind die bei der Elektro-Chlorierung und der Kalibrierung angelegten Potentiale zueinander entgegengesetzt.

**[0026]** Nach einer weiteren auch eigenständig und unabhängig von der vorliegenden Erfindung denkbaren Ausführungsform ist eine sauerstoffdurchlässige Kapselung für die poröse Kalibrierungsschicht und/oder die Sensorschicht vorgesehen. Aufgrund einer solchen Kapselung sind elektro-chemische Wechselwirkungen beim Anlegen eines Potentials an die poröse Kalibrierungsschicht vermeidbar. Dies erhöht die Zuverlässigkeit der Sensoreinrichtung. Vorzugsweise ist eine Silikonschicht als Kapselung auf die poröse Kalibrierungsschicht aufgebracht. Insbesondere ist die poröse Kalibrierungsschicht, die Sensorschicht und/oder die Tragschicht vollständig mittels der Kapselung bzw. Silikonschicht gegenüber dem Fluid gekapselt. Vorzugsweise ist die Kapselung sauerstoffdurchlässig ausgebildet. Hierdurch ist gewährleistet, dass Sauerstoff aus dem Fluid durch die Kapselung zur Kalibrierungsschicht und die Sensorschicht diffundieren kann. Insbesondere ist die Kapselung für Chlor und/oder Chlorid-Ionen durchlässig ausgebildet. Hierdurch ist eine Elektro-Chlorierung zum Verhindern eines Bewuchses weiterhin realisierbar. Die Kapselung kann als eine Membran ausgebildet sein.

**[0027]** Vorzugsweise ist die poröse Kalibrierungsschicht, die Sensorschicht und/oder die Tragschicht mit einem vorgegeben, insbesondere vor dem Aufbringen der Kapselung zugeführten, Elektrolyt gesättigt. Insbesondere ist eine Kaliumchloridlösung als ein Elektrolyt eingesetzt. Hierdurch ist die Ausbildung eines, insbesondere weißen, Niederschlags auf der Sensorschicht und/oder die poröse Kalibrierungsschicht vermeidbar. Dieser Niederschlag ist von Nachteil, da hierdurch die Eigenschaften der Sensoreinrichtung verändert werden. Insbesondere verlangsamt sich die Sensoreinrichtung bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch die poröse Kalibrierungsschicht und/oder die Sensorschicht wird reduziert. Die Bildung des Niederschlags ist durch die Kapselung und/oder die Sättigung mit einem Elektrolyt reduzierbar oder vermeidbar.

**[0028]** Nach einer Weiterbildung des Verfahrens zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Sensoreinrichtung bei dem auf eine Sensorschicht eine poröse Kalibrierungsschicht aufgebracht wird, ist vorzugsweise vorgesehen, dass zum Aufbringen der porösen Kalibrierungsschicht eine Schicht aus einer Legierung bereitgestellt wird. Insbesondere wird eine Schicht aus Blattgold mit einer Gold-Legierung, besonders bevorzugt einer Gold-Silber-Legierung, bereitgestellt. Hierdurch ist eine poröse Kalibrierungsschicht mit einer hinreichend großen und/oder gleichmäßigen Porosität realisierbar.

**[0029]** Vorzugsweise wird die Schicht aus Blattgold zum Ausbilden einer nanoporösen Goldschicht einer Salpetersäure zum Herauslösen des Silbers aus der Gold-Silber-Legierung ausgesetzt. Nachfolgend kann die nanoporöse Goldschicht in Wasser gespült und/oder über der Sensorschicht angeordnet werden. Aufgrund des Spülens in Wasser ist das ausgelöste Silber und/oder die Salpetersäure entfernbar. Weiter kann die nanoporöse Goldschicht mittels Wasser besonderes einfach über der Sensorschicht angeordnet werden.

**[0030]** Insbesondere hiernach wird die Sensorschicht und die über der Sensorschicht angeordnete nanoporöse Goldschicht bzw. die poröse Kalibrierungsschicht einer lösungsmittelhaltigen, vorzugsweise chloroformhaltigen, Atmosphäre zum Verbinden der nanoporösen Goldschicht bzw. der porösen Kalibrierungsschicht mit der Sensorschicht ausgesetzt. Alternativ oder zusätzlich kann auch eine lösungsmittelhaltige, insbesondere chloroformhaltige, Flüssigkeit verwendet werden. Aufgrund der lösungsmittelhaltigen, insbesondere chloroformhaltigen, Atmosphäre bzw. Flüssigkeit wird die Oberfläche der Sensorschicht angelöst. Hierdurch dringt Material der Sensorschicht in die der Sensorschicht zugewandten Poren der nanoporösen Goldschicht bzw. der porösen Kalibrierungsschicht ein und/oder die nanoporöse Goldschicht bzw. die poröse Kalibrierungsschicht sinkt mit ihrer der Sensorschicht zugewandten Seite in die Oberfläche der Sensorschicht ein. Sobald dann die lösungsmittelhaltige, insbesondere chloroformhaltige, Atmosphäre und/oder Flüssigkeit entfernt wird, härtet die zuvor angelöste Oberfläche der Sensorschicht wieder aus. Hierdurch wird die nanoporöse Goldschicht bzw. die poröse Kalibrierungsschicht fest mit der Sensorschicht verbunden.

**[0031]** Nach einer Weiterbildung des Verfahrens zum Kalibrieren der erfindungsgemäßen Sensoreinrichtung, bei dem ein, insbesondere negatives, elektrisches Potential an die poröse Kalibrierungsschicht angelegt wird, ist vorzugsweise vorgesehen, dass die Zeitdauer für die Kalibrierung und das Anlegen des elektrischen Potentials weniger als 600 Sekunden, besonders bevorzugt weniger als 120 Sekunden, am meisten bevorzugt zwischen 30 und 60 Sekunden beträgt. Somit ist der Kalibrierungsprozess innerhalb einer kurzen Zeitspanne realisierbar, wodurch die Sensoreinrichtung zeitnah wieder zum Bestimmen des Sauerstoffgehaltes des Fluids einsetzbar ist. Insbesondere ist der Kalibrierungsprozess innerhalb einer Reaktionszeit der Sensorschicht durchführbar.

**[0032]** Vorzugsweise wird ein negatives elektrisches Potential mit einer Spannung zwischen 0 V und -10 V, besonders bevorzugt zwischen -0,1 V und -5 V, am meisten bevorzugt zwischen -0,5 V und -4 V angelegt. Insbesondere ist die Höhe der elektrischen Spannung, insbesondere in Abhängigkeit vom

Fluid, vorgegeben. Vorzugsweise wird bei einer Kalibrierung in Salzwasser ein negatives elektrisches Potential mit einer betragsmäßig kleineren Spannung, insbesondere zwischen  $-0,5\text{ V}$  und  $-1\text{ V}$ , als bei einer Kalibrierung in Süßwasser, insbesondere mit einer Spannung zwischen  $-2\text{ V}$  und  $-4\text{ V}$ , angelegt. Insbesondere in Meerwasser ist eine Spannung von  $-0,8\text{ V}$  vorgesehen, während vorzugsweise in Süßwasser eine Spannung von  $-2,6\text{ V}$  vorgesehen ist. Aufgrund der Anpassung der Spannung für das elektrische Potential ist vorzugsweise die Ausbildung eines, insbesondere weißen, Niederschlags auf der Sensorschicht und/oder der porösen Kalibrierungsschicht reduzierbar oder vermeidbar.

[0033] Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Figuren näher erläutert. Es zeigen:

[0034] Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Sensoreinrichtung,

[0035] Fig. 2 ein schematisches Diagramm für ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Herstellen einer Sensoreinrichtung gemäß Fig. 1, und

[0036] Fig. 3 ein schematisches Diagramm für ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Kalibrieren einer Sensoreinrichtung gemäß Fig. 1.

[0037] Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Sensoreinrichtung **10**. Die Sensoreinrichtung **10** umfasst ein Gehäuse **11**, das eine Außenseite **12** hat. In dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel ist das Gehäuse **11** aus Titan gebildet.

[0038] Innerhalb des Gehäuses **11** ist eine Einrichtung **13** und ein Strahlungsdetektor **14** angeordnet, die mit einer ebenfalls in dem Gehäuse **11** angeordneten Steuerungs- und Auswerteeinheit **15** verbunden sind. Die Einrichtung **13** ist in dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel als eine Strahlungsquelle **13**, nämlich eine Licht emittierende Diode (LED) ausgebildet, wobei in diesem Beispiel blaues Licht mit der LED abstrahlbar ist. Der Strahlungsdetektor **14** ist in dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel als eine Photodiode zum Erfassen von Licht ausgebildet. Von der Strahlungsquelle **13** abgestrahltes Licht ist mittels des Pfeils **16** angedeutet, während von dem Strahlungsdetektor **14** erfasstes Licht mit dem Pfeil **17** angedeutet ist.

[0039] Vor der Strahlungsquelle **13** und im Weg des Lichts gemäß Pfeil **16** ist ein Filter **18** innerhalb des Gehäuses **11** angeordnet. Vergleichbar hierzu ist auch vor dem Strahlungsdetektor **14** und im Weg des Lichts gemäß Pfeil **17** ein Filter **19** innerhalb des Gehäuses **11** angeordnet. Das Licht gemäß den Pfeilen **16**, **17** tritt durch eine hier nicht näher dargestellte Öff-

nung aus dem Gehäuse **11** aus bzw. in das Gehäuse **11** ein.

[0040] Auf der Außenseite **12** des Gehäuses **11** und die Öffnung für das Licht abdeckend ist eine Tragschicht **20** angeordnet. In dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Tragschicht **20** transparent und aus Polyethylenterephthalat (PET) ausgebildet.

[0041] Auf einer von der Außenseite **12** des Gehäuses **11** abgewandten Seite der Tragschicht **20** ist eine Sensorschicht **21** auf die Tragschicht **20** aufgebracht. Die Sensorschicht **21** ist bei dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel  $30\text{ }\mu\text{m}$  dick. Des Weiteren basiert die Sensorschicht **21** auf Polystyrol und enthält einen Lumineszenzfarbstoff. Bei dem hier gezeigten Beispiel handelt es sich bei dem Lumineszenzfarbstoff um den Fluoreszenzfarbstoff Pt(II)meso-tetra(Pentafluorophenyl)Porphin.

[0042] Auf einer von der Außenseite **12** des Gehäuses **11** bzw. einer von der Tragschicht **20** abgewandten Seite der Sensorschicht **21** ist eine poröse Kalibrierungsschicht **22** aufgebracht. Somit ist die poröse Kalibrierungsschicht **22** auf einer einem Fluid **23** zugewandten Seite der Sensorschicht **21** angeordnet. Das Fluid **23** ist in dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel Wasser.

[0043] Die poröse Kalibrierungsschicht **22** ist hier als eine nanoporöse Goldschicht ausgebildet, wobei die Poren der Goldschicht einen Durchmesser zwischen  $10\text{ nm}$  bis  $20\text{ nm}$  aufweisen. Des Weiteren ist die Goldschicht  $100\text{ nm}$  dick und weist eine hohe Porosität auf.

[0044] Die Kalibrierungsschicht **22** ist mit einer elektrisch leitfähigen Leitung **24** verbunden. Bei dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Leitung **24** als eine Goldleitung ausgebildet. Die Leitung **24** ist an eine Spannungsquelle **25** angeschlossen. Hier ist die Leitung **24** an einen negativen Pol der Spannungsquelle **25** angeschlossen. Dem positiven Pol der Spannungsquelle **25** ist eine Gegenelektrode **27** zugeordnet, die über eine Schaltereinrichtung **26** mit der Spannungsquelle **25** verbindbar ist. Alternativ kann der Schaltereinrichtung **26** der Leitung **24** zugeordnet sein. Bei dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Gegenelektrode **27** als eine Anode ausgebildet und innerhalb des Fluids **23** positioniert.

[0045] Mittels der Schaltereinrichtung **26** ist wahlweise ein Potential an die poröse Kalibrierungsschicht **22** anlegbar. Hierbei ist die Funktion der Schaltereinrichtung **26** mit der Steuerungs- und Auswerteeinheit **15** steuerbar. Bei dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Schaltereinrichtung **27** als ein Schalter ausgebildet. Alternativ und/oder zusätzlich kann auch eine andersartig ausgebildete Schaltereinrichtung vorgesehen sein, die zum Anlegen

und/oder Abschalten des Potentials geeignet ist. Beispielsweise kann die Schalteinrichtung als ein von einem Computer gesteuerter D/A-Wandler und/oder als ein Transistor ausgebildet sein.

**[0046]** Nachfolgend wird die Funktionsweise der erfindungsgemäßen Sensoreinrichtung **10** anhand der [Fig. 1](#) näher erläutert:

Mittels der Sensoreinrichtung **10** ist der Sauerstoffgehalt des Fluids **23** bestimmbar. Hierzu wird blaues Licht mittels der Strahlungsquelle **13** auf die Sensorschicht **21** gemäß Pfeil **16** abgestrahlt. Die Lumineszenzintensität, die Lumineszenzabklingzeit, die Wellenlänge der reflektierten bzw. fluoreszierenden Strahlung und/oder die Phasenverschiebung zwischen einem Anregungssignal und einem Messsignal verändern sich in Abhängigkeit von der Menge des Sauerstoffs im Bereich der Sensorschicht **21**. Hierbei kann Sauerstoff aus dem Fluid **23** durch die poröse Kalibrierungsschicht **22** zur Oberfläche der Sensorschicht **21** diffundieren.

**[0047]** Die Lumineszenzintensität, die Lumineszenzabklingzeit, die Wellenlänge der reflektierten bzw. fluoreszierenden Strahlung und/oder eine Phasenverschiebung zwischen einem Anregungssignal der Strahlungsquelle **13** und einem von dem Strahlungsdetektor erfassbaren Licht gemäß Pfeil **17**, sind mittels der Sensoreinrichtung **10** bzw. der Steuerungs- und Auswerteinheit **15** bestimmbar. Hierüber ist der Sauerstoffgehalt ermittelbar.

**[0048]** Zum Kalibrieren der Sensoreinrichtung **10** und dem Durchführen einer Null-Kalibrierung wird ein negatives elektrisches Potential an die poröse Kalibrierschicht **22** angelegt. In dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Leitung **24** der Kathodenseite zugeordnet und die in dem Fluid **23** angeordnete Gegenelektrode **27** ist der Anodenseite zugeordnet.

**[0049]** Das negative elektrische Potential wird an die poröse Kalibrierschicht **22** angelegt, indem die Schalteinrichtung **26** geschlossen wird. Abhängig von der Zusammensetzung des Fluids wird ein negatives elektrisches Potential mit einer vorgegebenen Spannung zwischen 0 Volt und -10 Volt angelegt.

**[0050]** Ist kein elektrisches Potential an die poröse Kalibrierschicht **22** angelegt, diffundiert der Sauerstoff aus dem Fluid zur Sensorschicht **21** und reagiert dort mit dem Lumineszenzfarbstoff. Ist jedoch ein negatives elektrisches Potential an die poröse Kalibrierschicht **22** angelegt, so wird hierdurch der Sauerstoffgehalt in der porösen Kalibrierschicht **22** reduziert. Bei einer vom Fluid abhängigen betragsmäßig hinreichend großen Spannung wird der Sauerstoffgehalt in der porösen Kalibrierschicht **22** stärker reduziert als durch Diffusion aus dem Fluid in die Kalibrierschicht **22** diffundieren kann. Hierdurch ist eine Sauerstoffdiffusion zur Sensorschicht **21** vermeidbar.

**[0051]** Ein solcher Betriebszustand, in dem aufgrund des angelegten negativen Potentials kein Sauerstoff in die Sensorschicht **20** diffundieren kann, ist zum Kalibrieren der Sensoreinrichtung **10** nutzbar.

**[0052]** Sobald die Schalteinrichtung **26** geöffnet wird bzw. mittels der Schalteinrichtung **26** das Potential abgeschaltet wird, ist die Sensoreinrichtung **10** unter Berücksichtigung der zuvor durchgeführten Kalibrierung wieder zum Bestimmen des Sauerstoffgehalts des Fluids **23** einsetzbar.

**[0053]** Die Zeitdauer für das Anlegen des Potentials und die Durchführung der Kalibrierung beträgt zwischen 30 und 60 Sekunden und wird von der Steuerungs- und Auswerteinheit **15** gesteuert und/oder vorgegeben,

**[0054]** [Fig. 2](#) zeigt ein schematisches Diagramm für ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Herstellen einer Sensoreinrichtung **10** gemäß [Fig. 1](#). Gleiche Merkmale wie zuvor tragen die gleichen Bezugszeichen. Insoweit wird auch auf die vorangegangene Beschreibung verwiesen.

**[0055]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf eine Sensorschicht **21** eine poröse Kalibrierungsschicht **22** aufgebracht.

**[0056]** Bei dem hier gezeigten Ausführungsbeispiel wird das Verfahren in einem Schritt S10 gestartet. Sodann wird in einem Schritt S11 eine Blattgoldschicht mit einer Gold-Silber-Legierung, vorzugsweise mit 9 bis 12 Karat, bereitgestellt. Diese Blattgoldschicht wird nachfolgend in einem Schritt S12 einer Salpetersäure, insbesondere mit einem Massenanteil in einem Gemisch im Bereich von 60 bis 70 Gewichtsprozent, ausgesetzt. Hierdurch wird das Silber aus der Blattgoldschicht herausgelöst. Es verbleibt eine nanoporöse Goldschicht. Diese nanoporöse Goldschicht bildet später die poröse Kalibrierungsschicht **22**.

**[0057]** Die nanoporöse Goldschicht wird anschließend in einem Schritt S13 mit Wasser gespült. Hiernach wird die nanoporöse Goldschicht in einem Schritt S14 über der Sensorschicht **21** angeordnet. Beispielsweise kann dies erfolgen, indem die Goldschicht in oder auf Wasser schwimmend über die Sensorschicht **21** gezogen bzw. auf die Sensorschicht **21** aufgezogen wird.

**[0058]** Schließlich wird in einem anschließend erfolgenden Schritt S15 die Sensorschicht **21** und die auf die Sensorschicht **21** aufgezogene nanoporöse Goldschicht einer chloroformhaltigen Atmosphäre ausgesetzt. Aufgrund der chloroformhaltigen Atmosphäre wird das organische Polymer der Sensorschicht **21** zumindest im Bereich der Oberfläche der Sensorschicht **21** angelöst. Eine der Sensorschicht **21** zu-



gewandte Fläche der Goldschicht sinkt hierauf in die angelöste Oberfläche der Sensorschicht **21** ein bzw. das organische Polymer der Sensorschicht **21** dringt in die der Oberfläche der Sensorschicht **21** zugewandten Poren der Goldschicht ein.

**[0059]** Nach einer vorgegebenen Zeitdauer wird die Sensorschicht **21** mit der porösen Goldschicht aus der chloroformhaltigen Atmosphäre entfernt. Hieraufhin verfestigt sich das angelöste organische Polymer der Sensorschicht **21**. Hierdurch ist eine feste Verbindung zwischen der Sensorschicht **21** und der porösen Goldschicht realisiert.

**[0060]** Mit einem anschließenden Schritt S15 wird das Verfahren zum Herstellen der Sensoreinrichtung **10** beendet.

**[0061]** Fig. 3 zeigt ein schematisches Diagramm für ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Kalibrieren einer Sensoreinrichtung **10** gemäß Fig. 1. Gleiche Merkmale wie zuvor tragen die gleichen Bezugszeichen. Insoweit wird auch auf die vorangegangene Beschreibung verwiesen.

**[0062]** Das Verfahren zum Kalibrieren der Sensoreinrichtung **10** wird in einem Schritt S20 gestartet. Sodann wird in einem Schritt S21 ein elektrisches Potential an die nanoporöse Kalibrierungsschicht **22** angelegt. Bei dem hier dargestellten Ausführungsbeispiel wird ein negatives elektrisches Potential angelegt, wobei die Spannungsgröße vom untersuchten Fluid abhängt. Aufgrund des angelegten elektrischen Potentials wird der Sauerstoffgehalt in der porösen Kalibrierungsschicht **22** bis auf Null vermindert.

**[0063]** Es folgt in einem Schritt S22 die Durchführung einer üblichen Sauerstoffgehaltsmessung. Mittels der Sauerstoffgehaltsmessung wird im Sinne eines Schrittes S23 der Wert für den Sauerstoffgehalt bestimmt. Dieser Wert wird sodann als ein Korrekturwert für zukünftige reguläre Messungen des Sauerstoffgehaltes hinterlegt. Hiernach wird in einem Schritt S24 das elektrische Potential von der nanoporösen Kalibrierungsschicht **22** entfernt. Das Kalibrierungsverfahren wird in einem Schritt S25 beendet.

**[0064]** Somit ist mittels des Kalibrierungsverfahrens eine Null-Kalibrierung erreichbar. Hierbei wird der bei der Kalibrierung ermittelte Korrekturwert bei den nachfolgenden regulären Sauerstoffgehaltsmessungen zum Korrigieren bzw. Kalibrieren der ermittelten Sauerstoffgehaltswerte berücksichtigt. Hierdurch ist eine hohe Genauigkeit realisierbar.

**[0065]** Hierbei ist von Vorteil, dass die Messung geringer Sauerstoffkonzentrationen mittels der Erfindung mit hoher Genauigkeit durchführbar ist. Dies wird vorzugsweise noch dadurch verstärkt, dass optische Sensoreinrichtungen im Bereich von klei-

ner werdenden, insbesondere gegen Null gehenden, Sauerstoffkonzentrationen aufgrund des nicht-linearen Verlaufs der Stern-Volmer Gleichung immer genauer werden. Des Weiteren ist die Verwendung von vorgegebenen Lumineszenzfarbstoffen mit einer hohen Funktionalität im Bereich von geringen, insbesondere gegen Null gehenden, Sauerstoffkonzentration von Vorteil, da deren Detektionslimit mittels der Erfindung verbesserbar ist.

#### Bezugszeichenliste

<b>10</b>	Sensoreinrichtung
<b>11</b>	Gehäuse
<b>12</b>	Außenseite
<b>13</b>	Einrichtung
<b>14</b>	Strahlungsdetektor
<b>15</b>	Steuerungs- und Auswerteeinheit
<b>16</b>	Pfeil
<b>17</b>	Pfeil
<b>18</b>	Filter
<b>19</b>	Filter
<b>20</b>	Tragschicht
<b>21</b>	Sensorschicht
<b>22</b>	Poröse Kalibrierschicht
<b>23</b>	Fluid
<b>24</b>	Leitung
<b>25</b>	Spannungsquelle
<b>26</b>	Schaltereinrichtung
<b>27</b>	Gegenelektrode
<b>S10</b>	Start
<b>S11</b>	Bereitstellen einer Blattgoldschicht mit einer Gold-Silber-Legierung
<b>S12</b>	Blattgoldschicht wird einer Salpetersäure ausgesetzt
<b>S13</b>	Spülen der entstandenen nanoporösen Goldschicht mit Wasser
<b>S14</b>	Anordnen der nanoporösen Goldschicht über der Sensorschicht
<b>S15</b>	Nanoporöse Goldschicht und Sensorschicht werden einer chloroformhaltigen Atmosphäre ausgesetzt
<b>S16</b>	Ende
<b>S20</b>	Start
<b>S21</b>	Anlegen eines elektr. Potentials an die nanoporöse Kalibrierungsschicht
<b>S22</b>	Durchführung einer Sauerstoffgehaltsmessung
<b>S23</b>	Bestimmen und Hinterlegen eines Korrekturwertes
<b>S24</b>	Entfernen des elektr. Potentials von der nanoporösen Kalibrierungsschicht
<b>S25</b>	Ende

#### Patentansprüche

1. Sensoreinrichtung zum Bestimmen eines Sauerstoffgehaltes eines Fluids (**23**), insbesondere einer Flüssigkeit, mit einer Sensorschicht (**21**), die einen Lumineszenzfarbstoff aufweist, mit einer Einrichtung

(13) zum Anregen einer Lumineszenzstrahlung ausgehend von dem Lumineszenzfarbstoff in der Sensorschicht (21), und mit einem Strahlungsdetektor (14) zum Erfassen der Lumineszenzstrahlung, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf einer dem Fluid (23) zugewandten Seite der Sensorschicht (21) eine poröse Kalibrierungsschicht (22) angeordnet ist, und an der porösen Kalibrierungsschicht (22) ein elektrisches Potential anlegbar ist, wobei aufgrund des angelegten elektrischen Potentials der Sauerstoffgehalt in der porösen Kalibrierungsschicht (22) für einen Kalibrierungsprozess bis auf Null vermindert ist.

2. Sensoreinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Kalibrierungsschicht (22) sauerstoffdurchlässig und/oder als eine nanoporöse Edelmetallschicht, insbesondere als eine nanoporöse Goldschicht, ausgebildet ist, wobei vorzugsweise Poren der porösen Kalibrierungsschicht (22) einen Durchmesser kleiner 100 nm, besonders bevorzugt kleiner 50 nm, am meisten bevorzugt zwischen 10 nm und 20 nm aufweisen.

3. Sensoreinrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Kalibrierungsschicht (22) eine Dicke von weniger als 500 nm, besonders bevorzugt zwischen 50 nm und 250 nm, am meisten bevorzugt von 100 nm aufweist.

4. Sensoreinrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung (13) als eine Strahlungsquelle (13) zum Bestrahlen der Sensorschicht (21) mit einer elektromagnetischen Strahlung ausgebildet ist.

5. Sensoreinrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung (13), insbesondere die Strahlungsquelle (13), und der Strahlungsdetektor (14) in einem, insbesondere mindestens teilweise elektrisch leitfähigen und/oder aus Titan ausgebildeten, Gehäuse (11) angeordnet sind und die Sensorschicht (21) einer Außenseite (12) des Gehäuses (11) zugeordnet ist, wobei vorzugsweise die poröse Kalibrierungsschicht (22) auf einer von der Außenseite (12) des Gehäuses (11) abgewandten Seite der Sensorschicht (21) aufgebracht ist und/oder eine transparente Tragschicht (20), insbesondere aus Polyethylenterephthalat (PET), zwischen der Außenseite (12) des Gehäuses (11) und der Sensorschicht (21) angeordnet ist.

6. Sensoreinrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Kalibrierungsschicht (22) zum Anlegen eines elektrischen Potentials mit einer elektrischen Leitung (24), insbesondere aus Edelmetall und/oder Gold, verbunden ist, wobei vorzugsweise eine Gegenelektrode (27) in dem Fluid (23) angeordnet ist.

7. Sensoreinrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sensorschicht (21) sauerstoffdurchlässig ausgebildet ist und/oder eine Dicke von weniger als 100 µm, besonders bevorzugt von weniger als 50 µm, am meisten bevorzugt von weniger als 25 µm hat.

8. Sensoreinrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Kalibrierungsschicht (22) Zusatzstoffe, insbesondere Zinnoxid und/oder Titanoxid, zum Auslösen einer Elektro-Chlorierung, insbesondere beim Anlegen eines elektrischen Potentials, aufweist.

9. Sensoreinrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine sauerstoffdurchlässige Kapselung für die poröse Kalibrierungsschicht (22) und/oder die Sensorschicht (21) vorgesehen ist, wobei vorzugsweise eine Silikonschicht als Kapselung auf die poröse Kalibrierungsschicht (22) aufgebracht ist.

10. Verfahren zur Herstellung einer Sensoreinrichtung (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem auf eine Sensorschicht (21) eine poröse Kalibrierungsschicht (22) aufgebracht wird, an die ein elektrisches Potential anlegbar ist, wobei aufgrund des angelegten elektrischen Potentials der Sauerstoffgehalt in der porösen Kalibrierungsschicht (22) für einen Kalibrierungsprozess bis auf Null vermindert wird, wobei vorzugsweise zum Aufbringen der porösen Kalibrierungsschicht (22) eine Schicht aus einer Legierung, insbesondere aus Blattgold mit einer Gold-Legierung, besonders bevorzugt einer Gold-Silber-Legierung, bereitgestellt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus Blattgold zum Ausbilden einer nanoporösen Goldschicht (22) einer Salpetersäure zum Herauslösen des Silbers aus der Gold-Silber-Legierung ausgesetzt wird, wobei vorzugsweise nachfolgend die nanoporöse Goldschicht (22) in Wasser gespült und/oder über der Sensorschicht (21) angeordnet wird, wobei insbesondere hiernach die Sensorschicht (21) und die über der Sensorschicht (21) angeordnete nanoporöse Goldschicht (22) einer lösungsmittelhaltigen, vorzugsweise chloroformhaltigen, Atmosphäre zum Verbinden der nanoporösen Goldschicht (22) mit der Sensorschicht (21) ausgesetzt wird.

12. Verfahren zum Kalibrieren einer Sensoreinrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem ein, insbesondere negatives, elektrisches Potential an die poröse Kalibrierungsschicht (22) angelegt wird, wobei aufgrund des angelegten elektrischen Potentials der Sauerstoffgehalt in der porösen Kalibrierungsschicht (22) für einen Kalibrierungsprozess bis auf Null vermindert wird, wobei vorzugsweise die Zeitdauer für die Kalibrierung und das Anlegen des elek-

trischen Potentials weniger als 600 Sekunden, besonders bevorzugt weniger als 120 Sekunden, am meisten bevorzugt zwischen 30 und 60 Sekunden beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass ein negatives elektrisches Potential mit einer Spannung zwischen 0 V und -10 V, besonders bevorzugt zwischen -0,1 V und -5 V, am meisten bevorzugt zwischen -0,5 V und -4 V angelegt wird, wobei vorzugsweise bei einer Kalibrierung in Salzwasser ein negatives elektrisches Potential mit einer betragsmäßig kleineren Spannung, insbesondere zwischen -0,5 V und -1 V, als bei einer Kalibrierung in Süßwasser, insbesondere mit einer Spannung zwischen -2 V und -4 V, angelegt wird.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

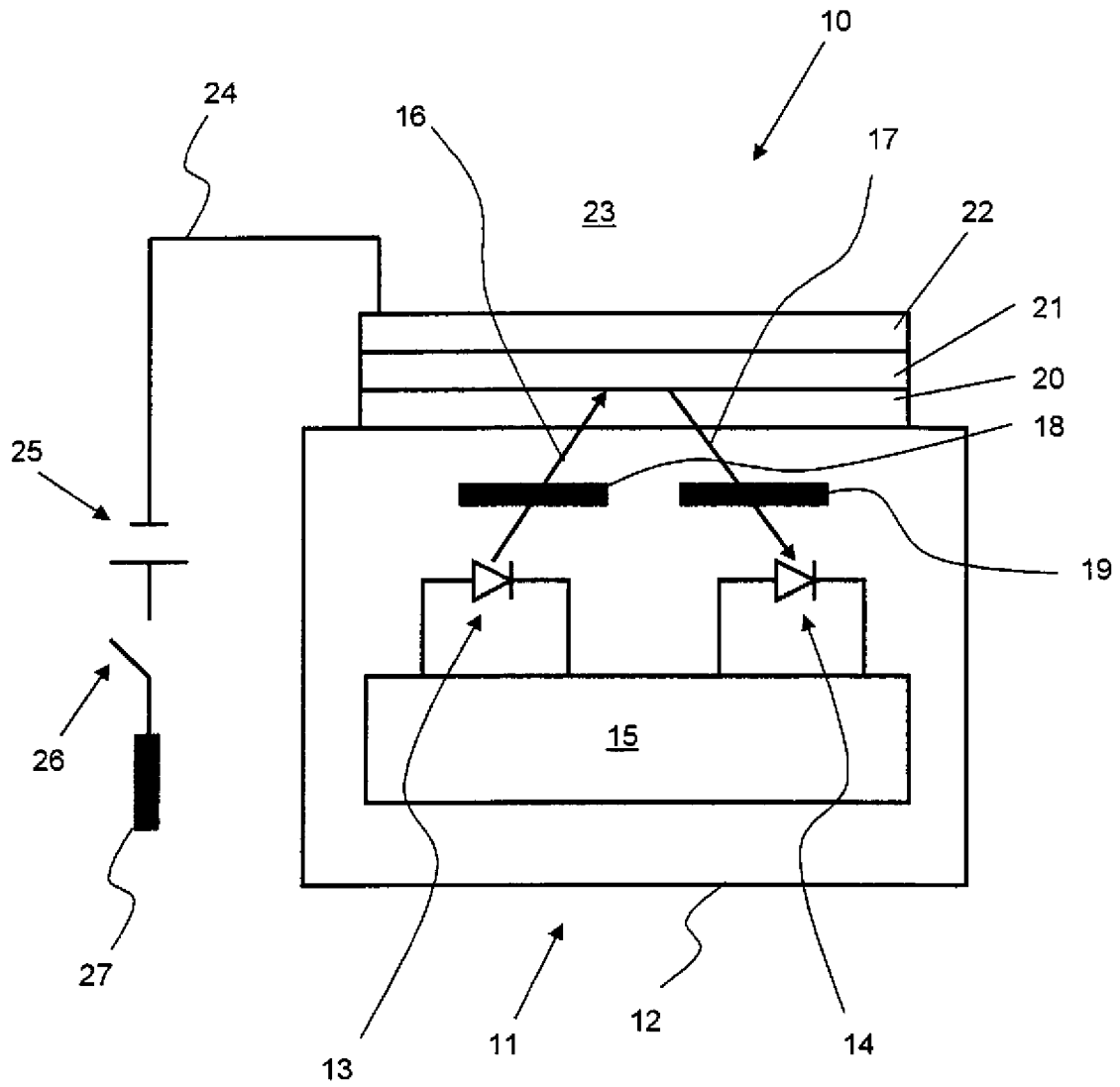


Fig. 1

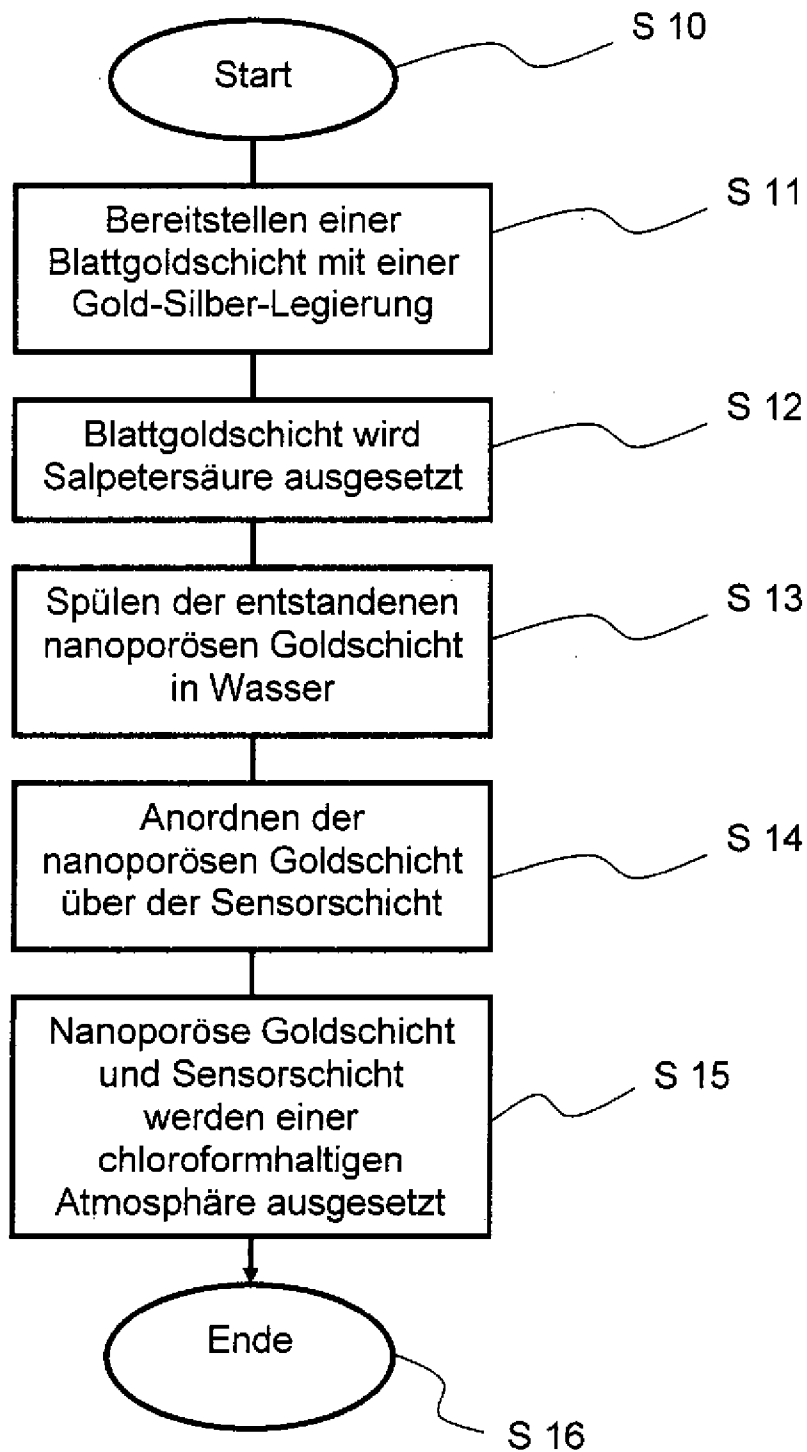


Fig. 2

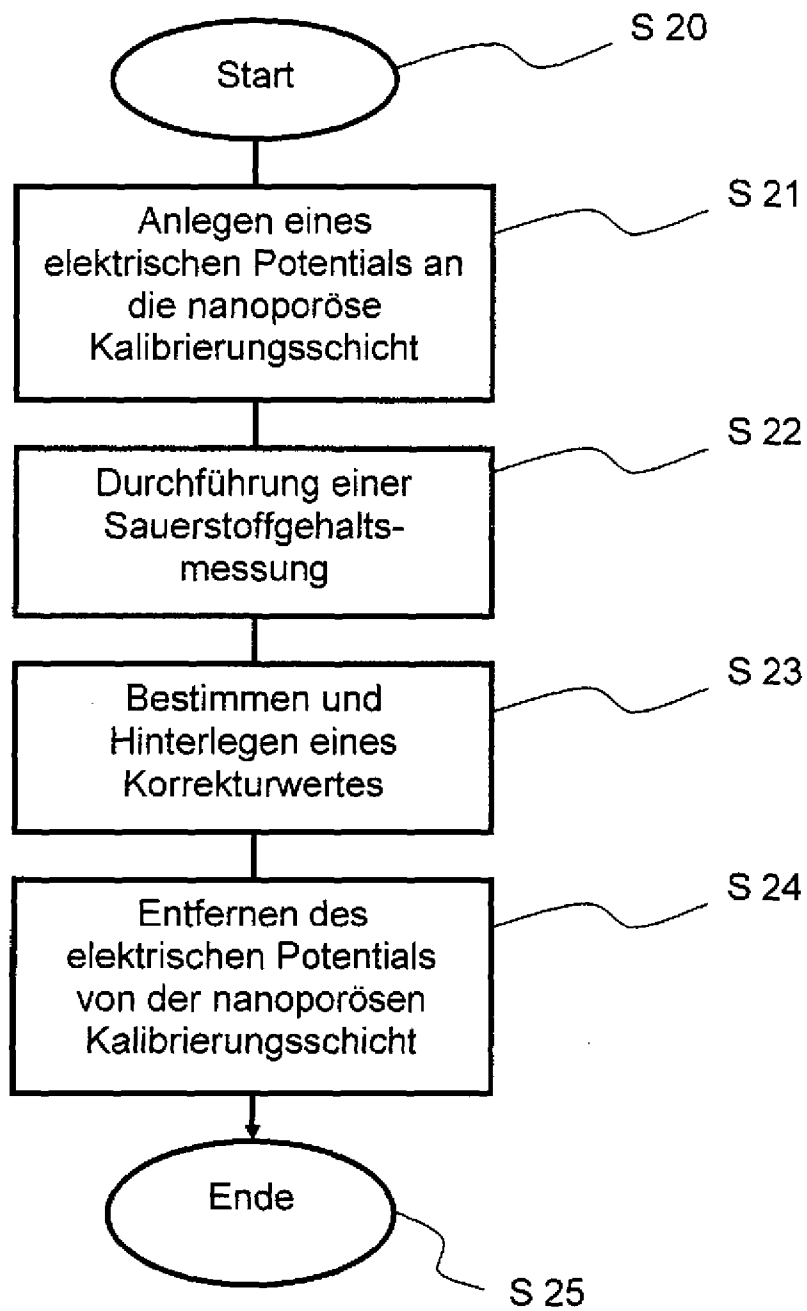


Fig. 3