

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>G01R</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/09419</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 25. Februar 1999 (25.02.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE98/02469  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 19. August 1998 (19.08.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 36 224.9      20. August 1997 (20.08.97)      DE  <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> SCHÖNWEITZ, Peter [DE/DE]; Alte Poststrasse 30 a, D-85356 Freising (DE). WABNER, Dietrich [DE/DE]; Danziger Strasse 62, D-85748 Garching (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR VOLTAMETRIC MEASUREMENT OF VERY LOW VOLTAGE USING FEW COMPONENTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR MESSUNG KLEINSTER ELEKTRISCHER STRÖME IN DER VOLTAMMETRIE MIT GERINGEM BAUTEILAUFWAND  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a simplified and improved method to carry out very sensitive voltametric measurements. The pre-determined voltage between the electrolyte and the collector is not obtained by readjusting the electrolyte potential, but by an autonomous regulating circuit which maintains the potential grounded. This provides the advantage that the slightest difference in potential is detected in the operational amplifiers and that the regulator adjusts an equivalent current by means of the load resistor. Said circuit has a limited use in fast cyclovoltametric applications since the regulating distance of the integrator used is longer in comparison with direct compensation.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Dieses Verfahren beschreibt eine vereinfachte und verbesserte Meßmethode für noch empfindlichere voltammetrische Messungen. Hierbei wird die voreingestellte Spannung zwischen Elektrolyt und Arbeitselektrode nicht über Nachregelung des Elektrolytpotentials erreicht, sondern über einen eigenständigen Regelkreis, der das Potential der Arbeitselektrode gegen Masse hält. Der Vorteil dabei ist, daß geringste Potentialunterschiede von Operationsverstärkern detektiert werden und der Regler über den Lastwiderstand ein Stromäquivalent einstellen kann. Diese Schaltung läßt sich nur begrenzt für die Fast-Cyclovoltammetry einsetzen, da die Regelstrecke des hier verwendeten Integrierers im Gegensatz zur direkten Kompensation länger ist.		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung:

Verfahren zur Messung kleinster elektrischer Ströme in der Voltammetrie mit  
5 geringem Bauteilaufwand

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß Anspruch 1, mit dem  
voltammetrische Messungen mit geringen Bauteilaufwand (zwei Operationsverstärkern)  
10 in Strombereichen bis Picoampere durchgeführt werden können.

Der Stand der Technik erlaubt heutzutage Strommessungen in sehr aufwendigen  
Schaltungen bis in den unteren Picoamperebereich ( $10^{-12}$  Ampere) bei voltammetrischen  
Messungen und Stromdichtepotentialmessungen an Zwei- oder Dreielektrodensystemen.  
15 Dabei werden prinzipiell Operationsverstärker als I/U-Wandler geschaltet oder das  
Potential an einem Lastwiderstand abgegriffen und aus dem ohmschen Gesetz der  
Strom berechnet. Eine der für diesen Bereich wichtigsten Schaltungen ist der I/U-  
Wandler mit Operationsverstärkern. Bei dem Strom-Spannungswandler (siehe Figur 1-b )  
ergibt sich wegen der virtuellen Masse direkt die Beziehung

20 
$$U_o = - R I_e \quad (\text{Gl. 1})$$

Da sich wegen der an der Arbeitselektrode stattfindenden Chemie das Potential ändert,  
wird durch eine ergänzende Schaltung (Figur 2) die Differenzspannung über die  
Gegenelektrode nachgeführt.

Bei diesen genannten und gängigen Methoden wird also effektiv zu dem vorgegebenen  
25 Potential vom D/A-Wandler noch die Potentialdifferenz schaltungstechnisch addiert, die  
zwischen der Arbeitselektrode und Masse gemessen wird, um exakt reproduzierbare  
Cyclovoltogramme zu erhalten.

Der Nachteil, daß sich, schaltungstechnisch gesehen, daß sich das Potential an der  
Arbeitselektrode nach Potentialvorgabe durch die Gegenelektrode noch weiter ändert,  
30 wurde in dieser Realisierung als Vorteil ausgenutzt.

Elektrotechnisch wurde dazu die Grenzfläche (siehe Figur 3) und das Potentialgefälle  
zwischen dem Elektrolyten und der Elektrodenoberfläche betrachtet.

Da sich also das Potential an der Arbeitselektrode ändern möchte, wurde ein eigenständiges Regelsystem entworfen, das das Potential der Arbeitselektrode auf Masse hält. Das dazu notwendige, entgegengerichtete Potential wurde an einen Lastwiderstand an der Arbeitselektrode angelegt (Figur 4). Nach dem ohmschen Gesetz  
5 resultierte damit der Strom, der über die Arbeitselektrode fließt.

Wie aus der Schaltung (Figur 2 und Figur 5) und der Beschreibung über den Stand der Technik hervorgeht, wird ein noch größerer Aufwand getrieben, um Ströme bis in den Picoamperebereich zu messen.

10

*Literatur:*

- [1] H. Wupper, *Professionelle Schaltungen mit Operationsverstärkern*, Franzis-Verlag 1994.
- 15 [2] H. Wupper, U. Niemeyer, *Elektronische Schaltungen 2, Operationsverstärker, Digitalschaltungen, Verbindungsleitungen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1996, 82.
- [3] Hamann/Vielstich, *Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, angewandte Elektrochemie*, Verlag Chemie 1981, 142-155.
- 20 [4] Dennis E. Tallman, *A wide bandwidth computer based potentiostat for fast voltammetry at microelectrodes*, J. Electroanal. Chem., 280 (1990), 327-340

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine zuverlässige und einfache elektronische Schaltung (Figur 6-8) für voltammetrische Messungen zur Verfügung zu stellen. Desweiteren ergab sich überraschender Weise neben der hohen Empfindlichkeit und dem geringen Bauteilaufwand (zwei Operationsverstärker, Figur 7 und Figur 8) die Möglichkeit störendes Rauschen durch einfache Schaltungsergänzung mit Widerständen zu beseitigen (Figur 8).

Die Lösung dieser Aufgabe geschieht durch die Merkmale des Patentanspruchs 1, einem Verfahren zur voltammetrischen Messung bei der das Potential an der Arbeitselektrode durch ein Regelsystem auf Masse gehalten wird. Nach dem ohmschen Gesetz entspricht das dabei am Meßpunkt abgegriffene Potential gegen Masse dem Strom der über den Lastwiderstand und der Arbeitselektrode fließt.

Desweiteren führte die Verwendung eines Integrierers zur Verminderung des Grundrauschens und glättete zugleich die Meßsignale. Dabei konnte auf kapazitive Bauteile sowie aktive und passive Filter zur Minderung des Rauschens verzichtet werden.

Durch einen Spannungsteiler ( $R_1/R_2$ ) konnte die Auflösung trotz des schon großen Widerstandes  $R_{LAST}$  von 100 MOhm dem A/D-Wandler angepaßt werden. Der Widerstand  $R_G$ , von 100 Ohm und kleiner, glättet ungewollte Spannungsspitzen nach dem Spannungsverfolger.

Weitere Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aufgrund der Beschreibung sowie anhand der Zeichnungen:

Als Operationsverstärker wurden u.a. der OPA111 von BurrBrown und der Instrumentenverstärker INA116 ebenfalls von BurrBrown eingesetzt und getestet. Beide brachten trotz ihrer unterschiedlichen Einsatzgebiete sehr zufriedenstellende Ergebnisse im Bereich voltammetrischer Messungen. Wie aus den Figuren 2 und 5 hervorgeht, ist bisher der Bauteilaufwand deutlich höher als mit der neuen Schaltung. Dadurch, daß beim Integrierer an dem nichtinvertierendem Eingang ein Potential eingestellt werden kann, an das sich die Arbeitselektrode anpassen soll, ist es auch möglich auf die potentialvorgebende Seite für den Elektrolyten (Figur 2, siehe Gegenelektrode) zu verzichten. Aus dem resultierendem Zweielektrodensystem, muß dazu lediglich die Gegenelektrode oder Bezugselektrode an Masse gelegt werden. Auf die korrespondierende Elektrode kann weiterhin verzichtet werden.

Abkürzungen:

	A/D	Analog-Digitalwandler
	AE	Arbeitselektrode
5	AUX	Gegenelektrode
	BE	Bezugselektrode
	CE	Gegenelektrode
	D/A	Digital-Analogwandler
	GE	Gegenelektrode
10	E	Potential
	I	Elektrische Strom
	OP	Operationsverstärker
	R	Elektrischer Widerstand
	REF	Bezugselektrode
15	U	Spannung / Potentialdifferenz
	WKG	Arbeitselektrode
	U <sub>AE</sub>	Potential Arbeitselektrode
	U <sub>AD</sub>	Potential Meßpunkt
	U <sub>OP</sub>	Potential Operationsverstärkereingang
20	U <sub>DA</sub>	Potential DA-Wandler

Ansprüche:

1. Verfahren, mit welchem voltammetrische Messungen an einem Zwei- oder  
5 Dreielektrodensystem durchgeführt werden können,

dadurch gekennzeichnet,

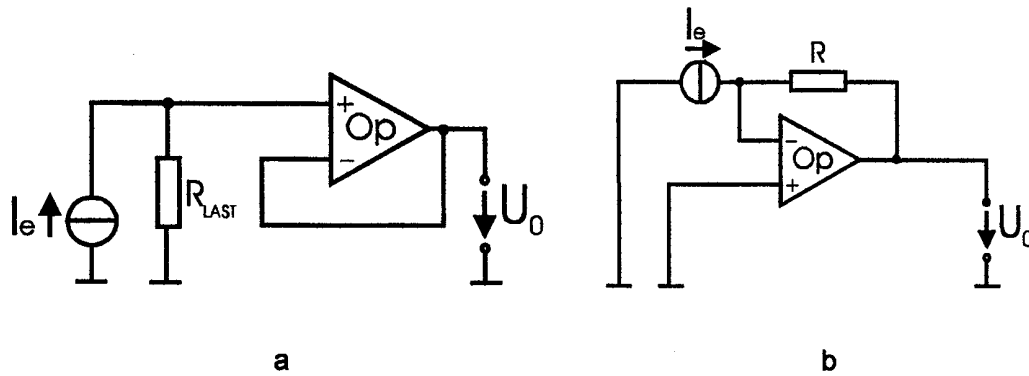
daß das Potential der Arbeitselektrode durch einen eigenen Regelkreis über einen  
Lastwiderstand gegen Masse des Meßsystems gezogen wird, um die vorgelegte  
10 Potentialdifferenz zwischen Elektrolyt und Arbeitselektrode aufrecht zu erhalten, um  
ausschließlich dadurch den Strom zu bestimmen.

2. Strommeßsystem nach Patentanspruch 1,

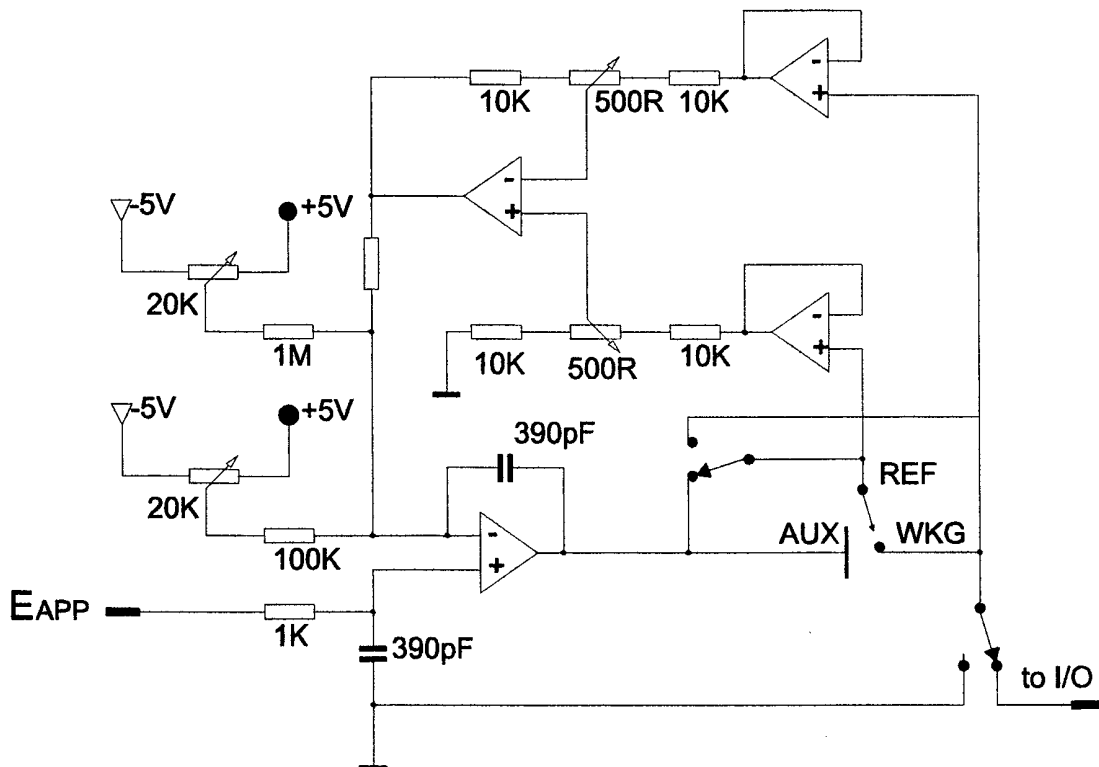
15 dadurch gekennzeichnet,

daß der Regelkreis aus zwei Operationsverstärkern besteht, wobei einer die  
potentialdetekierende Funktion (Spannungsverfolger) und der andere die Reglerfunktion  
(invertierender Integrierer) übernimmt.

Figuren:

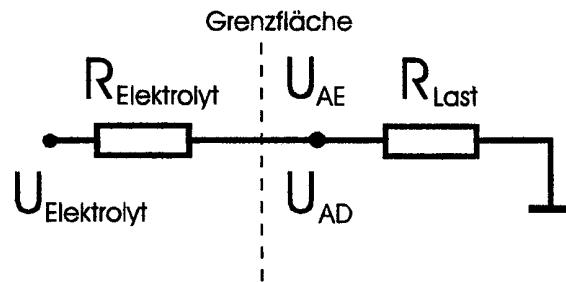


5 Figur 1: a. I/U-Wandler über einen Lastwiderstand b. stromgesteuerte Spannungsquelle



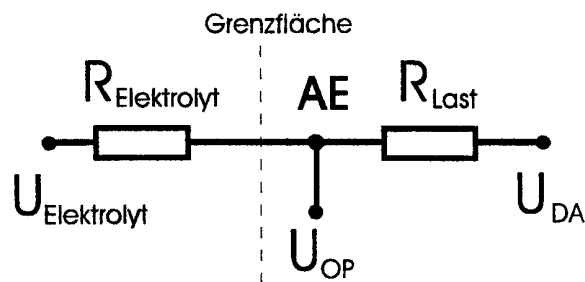
10 Figur 2: Schaltung zur Kompensation des sich ändernden Potentials an der Arbeitselektrode



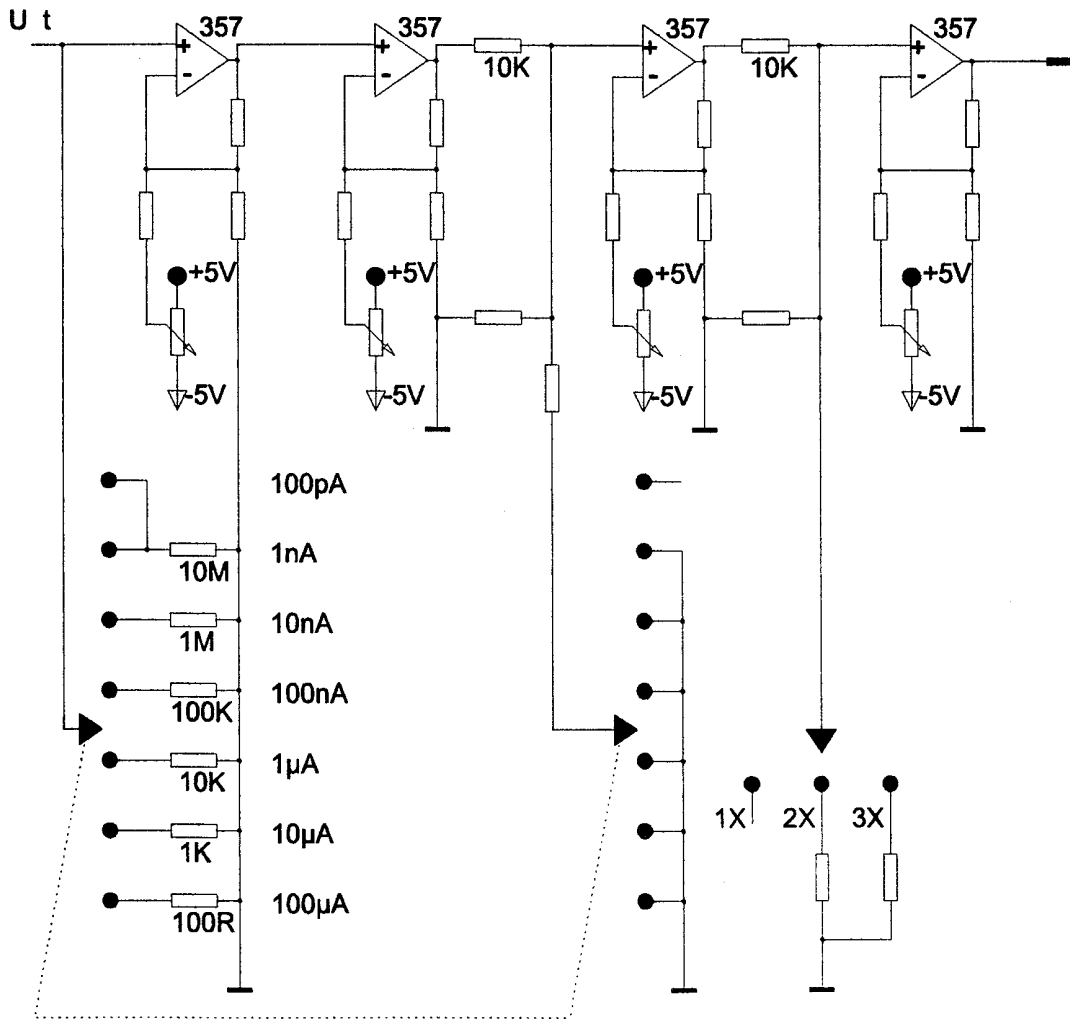


Figur 3: Elektrotechnische Beschreibung für eine herkömmliche Strommessung an der Arbeitselektrode

5

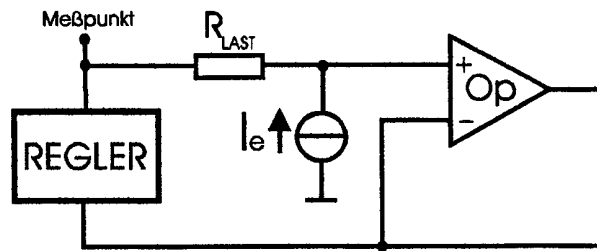


Figur 4: Elektrotechnische Beschreibung hinter der Elektrodengrenzfläche für eine Strommessung mit Regelsystem



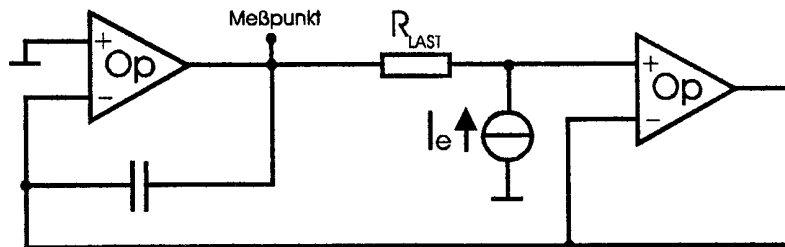
Figur 5: Eine gängige Verstärkerschaltung um Ströme bis in den Nanoamperebereich zu messen

5



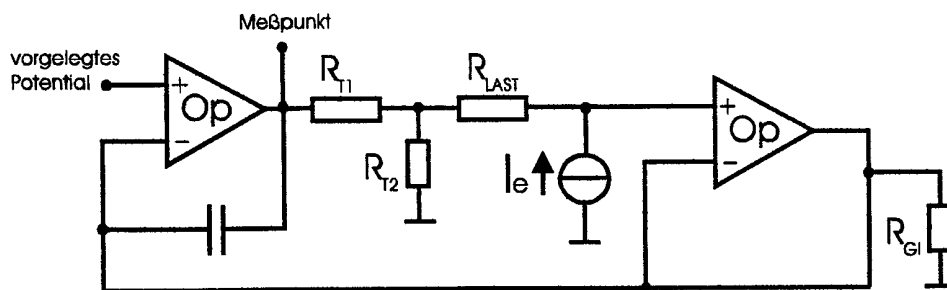
Figur 6: Regelsystem für Strommessungen

5



Figur 7: Regelsystem zur Strommessung mit zwei Operationsverstärkern

10



15

Figur 8: Vollständig aufgebaute Schaltung, die in einem Faradaykäfig Ströme bis in den unteren Picoamperebereich detektiert