

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>Vorwort</b>		<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>		<b>VI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>		<b>XI</b>
<b>Abstract</b>		<b>XIV</b>
<b>I.</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Sauerstoffmessung in Chemie und Biotechnologie.....	2
1.2	Zielsetzung .....	5
<b>II.</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>7</b>
1.	<b>Die Zusammensetzung der Luft</b> .....	<b>7</b>
2.	<b>Der atmosphärische Sauerstoff</b> .....	<b>8</b>
2.1	<b>Gelöstsauerstoff - Allgemeines</b> .....	11
2.1.1	Der Sauerstoffpartialdruck .....	11
2.1.2	Sauerstofflöslichkeit in wäßrigen Medien .....	13
2.1.3	Umrechnung zwischen Partialdruck und Konzentration.....	14
3.	<b>Sauerstoffmeßtechnik - allgemein</b> .....	<b>16</b>
3.1	<b>Die wichtigsten Meßprinzipien</b> .....	16
3.1.1	Massenspektrometrisches Prinzip .....	19
3.1.2	Paramagnetisches Prinzip .....	20
3.1.3	Elektrochemisches Prinzip .....	23
3.1.3.1	Potentiometrie .....	24
3.1.3.2	Amperometrie .....	26
3.1.3.3	Die CLARK-Elektrode .....	30
4.	<b>Sauerstoffmessung mit Zirkondioxid (ZrO<sub>2</sub> - Sensor)</b> .....	<b>34</b>
4.1	Übersicht & Stand der Technik • Trends & Marktbedarf .....	34

4.2	Zirkon(ium)dioxid ( $ZrO_2$ ) - Allgemeines .....	41
4.2.1	YSZ - Yttrium-Stabilisiertes Zirkoniumdioxid ( $ZrO_2$ ) .....	43
4.2.2	Kristallstruktur und Stabilisierung .....	44
4.2.3	Sauerstoffionenleitung in YSZ .....	46
4.2.4	Sauerstoffdurchtritt und Dreiphasengrenzreaktion .....	47
4.3	Die potentiometrische $ZrO_2$ -Sonde (Kfz-Lambda-Sonde) .....	48
4.4	Die amperometrische $ZrO_2$ -Sonde .....	53
4.4.1	Sauerstoffpumpe - "oxygen pump type" .....	53
4.4.2	Grenzstromsonde - "limiting current type" (PEWATRON-Sensor) ...	55
4.5	Katalytische Aktivität und Querempfindlichkeiten.....	61
<b>III.</b>	<b>Experimenteller Teil I - Sauerstoffmessung im Bioprozeß-Abgas</b>	<b>66</b>
<b>1.</b>	<b>Allgemeines zum Mikroorganismus und zum Bioprozeß</b> .....	<b>66</b>
1.1	Submers-Kultivierungen und Immobilisierung .....	69
1.2	Umschalt- und Pulsversuche .....	70
<b>2.</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>71</b>
2.1	Die Bioprozeßanlage .....	71
2.2	Mikroorganismus • Medium • Vorkultur • Immobilisierung.....	74
2.2.1	Allgemeine Kultivierungsbedingungen .....	76
2.2.2	Meßgasentnahme • Geräteverschaltung • Kalibrierung .....	77
2.3	Datenerfassung und Datenauswertung .....	80
<b>3.</b>	<b>Der dynamische-<math>ZrO_2</math>-Sensor nach D. M. Haaland und C. Franx</b> <b>(Typ OXYMESS, Fa. AFRISO, Güglingen)</b> .....	<b>82</b>
3.1	Kurze Historie .....	82
3.2	Aufbau und Funktion .....	83
3.3	Elektronik, Kalibrierung und Kenndaten.....	93
<b>4.</b>	<b>Sensorenvergleich in der Praxis: OXYMESS <math>\Leftrightarrow</math> OXYGOR 6N</b> .....	<b>96</b>
4.1	Technische Veränderungen • Kennlinien • Geräteabgleich.....	96
4.1.1	Driftverhalten und Stabilität .....	98
4.1.2	Volumenstromeinfluß auf Anzeige und Dynamik .....	99
4.1.3	Der Einfluß von Störkomponenten auf die Präzision .....	101

4.2	Erster Einsatz im biotechnologischen Umfeld .....	101
4.2.1	<i>B. licheniformis</i> - Submers-Kultivierung .....	102
4.2.2	<i>S. cerevisiae</i> - DNP/Glucose-Puls .....	105
4.3	Technische Konsequenz: Aktiver Tiefpaßfilter .....	106
4.3.1	Kalibrierkurven • OXYMESS $\Leftrightarrow$ OXYGOR 6N .....	107
4.3.2	Dynamikvergleich • OXYMESS $\Leftrightarrow$ OXYGOR 6N .....	109
4.4	Weitere Einsätze in Bioprozessen (mit TIEFPASS-Filter) .....	110
4.4.1	Stabilitätsverhalten in einem Langzeitexperiment mit in Ca-Alginatperlen immobilisierten <i>S. cerevisiae</i> -Zellen .....	110
4.4.2	Einsatz in einer Backhefekultivierung .....	112
4.4.3	Glucosepuls zu einer Backhefekultur • Dynamikvergleich .....	114
4.5	Resümee • Pflichtenheft für das neue ZrO <sub>2</sub> -Gerät.....	117
<b>5.</b>	<b>Der PROTOTYP .....</b>	<b>119</b>
5.1	Technische Neuerungen • Kennlinien • Geräteabgleich .....	119
5.1.1	Die Durchflußmeßzelle und der Meßfühler .....	120
5.2	Driftverhalten und Stabilität .....	122
5.2.1	Einfluß der Sensortemperatur auf das Meßsignal .....	124
5.2.2	Einfluß des TIEFPASS-Filters auf das Meßsignal .....	126
5.2.3	Einfluß des aktuellen Luftdrucks auf das Meßsignal .....	127
5.3	Praktische Anwendung • Einsatz in <i>aeroben</i> Kultivierungen mit <i>S. cerevisiae</i> .....	132
5.4	Das universelle ZrO <sub>2</sub> -Sauerstoffmeßgerät OXYSAFE 2000 .....	136
<b>IV.</b>	<b>Kalibriertechnik • Elementare Kalibrierfehler</b>	<b>144</b>
1.	Sinn der Kalibriertechnik.....	144
2.	Der Wasserdampfanteil der Atmosphäre .....	145
2.1	Der Wasserdampfpartialdruck.....	146
2.1.1	Phasengebiete und Phasengrenzen von reinem Wasser .....	147
2.1.2	Die Dampfdruckkurve.....	149
2.1.3	Feuchtezustand der Luft und Feuchtemaße.....	151
2.2	Der reale Sauerstoffpartialdruck in feuchter Luft - Berechnung auf der Grundlage tabellierter Wasserdampfdruckdaten .....	154
2.2.1	Einfluß des Luftdrucks auf den Wasserdampfanteil .....	159

<b>3.</b>	<b>Verdampfungsverhalten von binären Mischungen .....</b>	<b>163</b>
3.1	Das binäre System Ethanol/Wasser.....	164
3.1.1	Der reale Sauerstoffpartialdruck - Berechnung auf der Grundlage tabellierter Meßdaten für das System Ethanol/Wasser .....	166
3.2	Sauerstoffpartialdruckmessungen .....	172
3.2.1	Sauerstoffpartialdruck von Preßluft (trocken).....	173
3.2.2	Sauerstoffpartialdruck von <i>feuchter</i> Preßluft (Wasserdampf-Sättigung) <i>mit</i> und <i>ohne</i> Kühlfalle .....	174
3.2.3	Sauerstoffpartialdruck von Preßluft (Wasser-/Ethanol dampf-Sättigung) <i>mit</i> und <i>ohne</i> Kühlfalle .....	174
3.3	Allgemeine Konsequenzen für die Sauerstoffmessung in der Praxis .....	176
<b>V.</b>	<b>Experimenteller Teil II - Gelöstsauerstoffmessung .....</b>	<b>179</b>
<b>1.</b>	<b>Sauerstoffprofilmessungen in immobilisierten Zellsystemen mit einer <math>P_{O_2}</math>- Mikrokoaxialnadel-Elektrode (nach H. Baumgärtl) .....</b>	<b>179</b>
1.1	Historie • Einsatzgebiete .....	179
1.2	Einleitung.....	179
1.3	Problemstellung .....	180
<b>2.</b>	<b>Mikroorganismus • Medien • Immobilisierungsverfahren .....</b>	<b>182</b>
2.1	Reaktorsysteme und mikrobielles Wachstum .....	182
<b>3.</b>	<b>Beschreibung des Meßsystems .....</b>	<b>183</b>
3.1	Konstruktionsmerkmale der Mikrokoaxialnadel-Elektrode .....	183
3.2	Eigenschaften der $P_{O_2}$ - Mikrokoaxialnadel-Elektrode .....	185
3.3	Kalibrierungsverfahren .....	186
3.4	<i>Beschreibung des Meßplatzes</i> .....	186
3.4.1	Der Meßreaktor .....	186
3.4.2	Die Elektrodenführung (Mikromanipulator • Nanostepper) .....	187
3.4.3	Die Perlenhalterung.....	188
<b>4.</b>	<b>Durchführung der Sauerstoffprofilmessungen .....</b>	<b>190</b>
4.1	Probennahme und Meßprozedur .....	190
4.2	Pseudo- $P_{O_2}$ - Gradienten • Sauerstoffprofile in <i>zellfreien</i> Ca-Alginatperlen ...	190
4.2.1	Artefaktbildung .....	194

---

4.3	Optimierung der Einstichttechnik.....	195
4.3.1	<i>Unidirektionale</i> und <i>Kontradirektionale</i> Einstichttechnik.....	195
4.4	Reale- $\text{PO}_2$ - Gradienten • Sauerstoffprofile in <i>zellfreien</i> Ca-Alginatperlen ...	197
4.5	Sauerstoffprofile in <i>zellbeladenen</i> Ca-Alginatperlen .....	198
5.	Schlußfolgerungen und Diskussion.....	201
<b>VI.</b>	<b>Diskussion und Zusammenfassung</b>	<b>205</b>
1.	Sauerstoffmessung mit $\text{ZrO}_2$ -Technik .....	205
2.	Kalibriertechnik.....	208
3.	$\text{PO}_2$ - Profilmessungen mit Mikrokoaxialnadel-Elektroden .....	210
<b>VII.</b>	<b>Anhang</b>	<b>211</b>
1.	Technische Informationen • Schaltpläne .....	211
2.	Kultivierungsmedien .....	214
3.	Literaturverzeichnis .....	216