



Elektrochemische *All-Solid-State-Dickschicht-Sensoren* für die Umweltanalytik

Johannes Schwarz, Anastasiya Svirepa, Kathrin Trommer, Michael Mertig

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg e.V.

Einführung

Aufgrund zunehmender Schadstoffkontaminationen in vielen Bereichen der Umwelt ist die Entwicklung einfach aufgebauter, robuster und mobil einsetzbarer chemischer Analytoren von großer Bedeutung. Ziel ist es, eine präventive Ionenanalytik vor Ort und mit geringem apparativen Aufwand zu ermöglichen. Zeitnahe Aussagen zu Grenzwertüberschreitungen können somit direkt schon am Analysenort getroffen werden. Anwendern sollen schnelle und zuverlässige Analysen im Vorfeld aufwendiger und teurer Laboruntersuchungen ermöglicht werden.

Am Kurt-Schwabe-Institut wurden miniaturisierte elektrochemische Dickschichtsensoren in *All-Solid-State* (ASS)-Konfiguration zur Detektion verschiedener umweltrelevanter Ionen in realen Proben entwickelt und erprobt [1-4]. Die Sensoren sind ohne den Einsatz von Flüssig- und Glaskomponenten hergestellt worden.

Sensorherstellung und Aufbau

Die Herstellung der Sensoren erfolgte mittels Siebdrucktechnik. Sensorlayout und Elektrodenkonfiguration können variabel gestaltet und den jeweiligen spezifischen Einsatzbedingungen angepasst werden. Ein weiterer Vorteil ist die kostengünstige Fertigung in hohen Stückzahlen und mit verschiedenen Materialien. Arbeits- und Gegenelektroden wurden durch Aufdrucken graphithaltiger Pasten hergestellt. Die Arbeitselektroden wurden mit funktionalen polymerhaltigen Schichten mit immobilisierten Ionen-spezifischen Substanzen modifiziert. Die Referenzelektrode besteht aus verschiedenen silberhaltigen

Schichten. Die verwendeten Pasten sind kommerziell erhältlich. Alle Elektroden sind auf gemeinsamen Keramiksubstraten mit definierten Abmessungen aufgebracht.



Abb.1: Elektrochemische Dickschicht-Sensoren für die Bestimmung von Umweltschadstoffen

Abbildung 1 zeigt Sensoren für voltammetrische (3-Elektrodenanordnung) und für potentiometrische Anwendungen (2-Elektrodenanordnung). Im Hintergrund ist eine Messapparatur der Ionenchromatographie als eine instrumentelle Laboranalysemethode für Ionenbestimmung zu sehen.

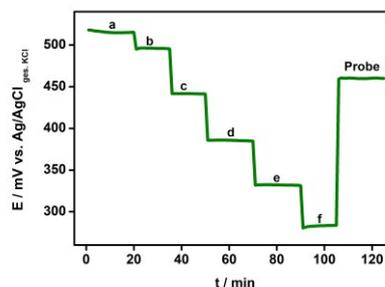


Abb.2: Potentiometrisches Ansprechverhalten und Kalibrierkurve einer nitratselektiven Dickschicht-Elektrode (Standardlösungen NH_4NO_3 : a. 10^{-5} mol/l, b. 10^{-4} mol/l, c. 10^{-3} mol/l, d. 10^{-2} mol/l, e. 10^{-1} mol/l, f. 1 mol/l; Probe: Trinkwasserprobe aus dem Landkreis Mittelsachsen)

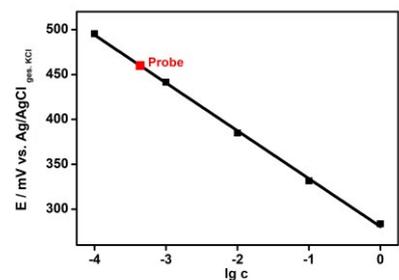
Ergebnisse

Nachfolgend werden einige aktuelle Anwendungsbeispiele der elektrochemischen Ionen-Detektion mit den *All-Solid-State*-Sensoren aufgezeigt.

1. Direktpotentiometrische Nitratbestimmung einer Trinkwasserprobe

Die Sensoren wurden für die Detektion von Nitrat in Trinkwasserproben eingesetzt. Nitratbelastungen sind aufgrund der Überdüngung in der Landwirtschaft zu einem Umweltproblem geworden. Nitrathaltige Düngemittel gelangen aus dem Boden ins Grundwasser und gefährden damit die Wasserqualität [5].

In Abbildung 2 ist eine direktpotentiometrische Nitratbestimmung am Beispiel einer Trinkwasserprobe dargestellt. Zur Erstellung einer Kalibrierkurve wurden Standardlösungen verwendet. Das ermittelte Nitratgehalt liegt im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-4} mol/l und 10^{-3} mol/l. In der Probe wurde eine Nitratkonzentration von 26 mg/l gefunden. Der zulässige EU-Grenzwert für Nitrat beträgt 50 mg Nitrat pro Liter.



2. Stripping-voltammetrische Metallionenbestimmung

Für die Bestimmung von Metallionen in Umweltproben werden häufig stripping-voltammetrische Methoden angewendet. Der *In-situ*-Anreicherungsschritt auf der Elektrodenoberfläche ermöglicht empfindliche Bestimmungen. Kupferhaltige Verbindungen werden z.B. in der Landwirtschaft als Fungizide eingesetzt. Auch in Recycling-Prozessen und in der industriellen Verarbeitung ist Kupfer als ein strategisch wichtiges Metall von großer Bedeutung. Oftmals ist dabei eine geeignete dezentrale Analytik notwendig.

Abbildung 3 zeigt stripping-voltammetrische Bestimmungen von Cu^{2+} -Ionen in einer acetatgepufferten Grundlösung. Die Arbeitselektrode wurde mit einem Kationen-austauschenden Polymer für empfindliche Cu^{2+} -Bestimmungen modifiziert. Die voltammetrischen Messsignale sind von der Cu^{2+} Konzentration abhängig und analytisch gut auswertbar.

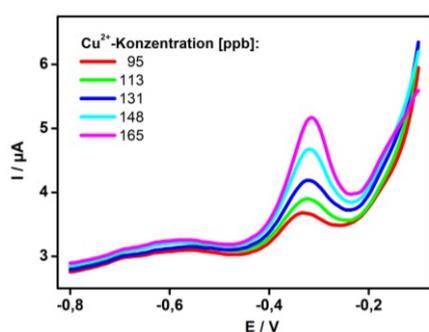


Abb. 3: Stripping-voltammetrische Cu^{2+} -Bestimmung. Grundlösung: Acetatpuffer, Anreicherungszeit: 600 s, Anreicherungspotential: -0,8 V.

3. Potentiometrische Titration zur Ca^{2+} -Bestimmung in einer Trinkwasserprobe

Die Wasserhärte, korreliert mit den beiden Ziel-Ionen Ca^{2+} und Mg^{2+} , ist ein wichtiger Umweltparameter und von großer Bedeutung in der Überwachung der Wasserqualität. Die potentiometrische Titration ist für die Bestimmung von Ca^{2+} -Ionen gut geeignet. Eine aufwendige Kalibrierung kann bei Titrationen entfallen.

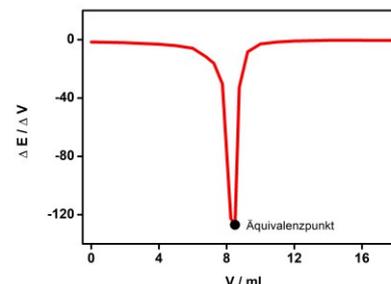
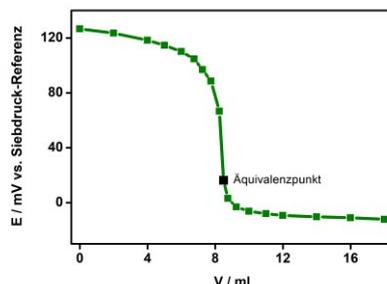


Abb. 4: Potentiometrische Titration für die Ca^{2+} -Bestimmung in einer Trinkwasserprobe. Probe: Trinkwasserprobe aus dem Landkreis Mittelsachsen. Links: Titrationskurve. Rechts: 1. Ableitung.

In Abbildung 4 ist eine potentiometrische Titration mit einer Ca^{2+} -selektiven Polyvinylchlorid-Membranelektrode in einer Trinkwasserprobe zu sehen. Als Titerlösung wurde $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ (0,01 mol/l) verwendet. Die Titrationskurve zeigt einen signifikanten Potentialsprung am Äquivalenzpunkt, der eine gut auswertbare analytische Bestimmung des Ca^{2+} -Gehalts ermöglicht. Der ermittelte Ca^{2+} -Gehalt der untersuchten Trinkwasserprobe beträgt 136 mg/l.

Zusammenfassung

Die neuen elektrochemischen *All-Solid-State*-Dickschicht-Sensoren wurden für die Detektion verschiedener umweltrelevanter Ionen eingesetzt. Das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten von miniaturisierten elektrochemischen Analysatoren ist, wie an verschiedenen Beispielen gezeigt wurde, vielfältig. Die kostengünstige, reproduzierbare Fertigung von Sensoren erfolgte durch die Siebdrucktechnik. Diese Herstellungsmethode ist für eine automatisierte Präparation von Dickschicht-Sensoren mit verschiedenen Substratmaterialien und funktionalen Layouts ohne Einsatz toxischer Substanzen geeignet. Aufgrund ihrer einfachen Bauweise, leichten Handhabbarkeit und mechanischen Robustheit sind die Sensoren für einen dezentralen Einsatz gut einsetzbar.

Literatur

- [1] Johannes Schwarz, Anastasiya Svirepa, Kathrin Trommer, Michael Mertig, *LABO 1*(2020) 12-13.
- [2] Johannes Schwarz, Kathrin Trommer, Michael Mertig, *American Journal of Analytical Chemistry*, 9 (2018) 591-601.
- [3] Johannes Schwarz, Kathrin Trommer, Michael Mertig, *American Journal of Analytical Chemistry*, 7 (2016) 525-532.
- [4] Johannes Schwarz, Kathrin Trommer, Michael Mertig, *GIT Laborzeitschrift 3* (2018) 35-37.
- [5] Johannes Schwarz, Anastasiya Svirepa, Kathrin Trommer, Michael Mertig, *GIT 7* (2020), online published, DOI: 10.1002/was.000600015.

Das Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg e.V. wird mitfinanziert durch Steuermittel auf der Grundlage des vom Sächsischen Landtag beschlossenen Haushaltes.