

Ferrogel-basierter piezoresistiver Sensor zur Umweltüberwachung von Schwermetallen

Alice Mieting, Daniela Franke, Margarita Günther, Gerald Gerlach

Institut für Festkörperelektronik, Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik, Technische Universität Dresden, Dresden, Deutschland

Kontakt: alice.mieting@tu-dresden.de

Einleitung

Die Bestimmung von Schadstoffkonzentrationen schwermetallbelasteter Gewässer erfolgt nach wie vor am genauesten mittels der etablierten laboranalytischen Verfahren. Um aber bereits am Ort der Entstehung Verunreinigungsgrade einschätzen zu können, werden preiswerte, miniaturisierbare und vor allem inlinefähige Sensoren benötigt. Hydrogel-basierte piezoresistive Sensoren entsprechen diesen Kriterien. Dazu werden Hydrogele verwendet, die unter dem Einfluss veränderlicher Analyt-Konzentrationen quellen oder entquellen. Der entsprechende Quelldruck kann dabei durch einen piezoresistiven Drucksensor detektiert und in ein elektrisches Ausgangssignal gewandelt werden [1]. Auf diese Weise lassen sich flüssige Probenvolumina im Durchfluss- oder Tauchkonzept vermessen. Um die Sensitivität der Hydrogele gegenüber Schwermetallen, wie Arsen, zu verbessern, können sie mit Eisenoxidpartikeln funktionalisiert werden [2]. Solche Eisenoxid-haltigen Hydrogele (Ferrogel) werden bereits in der Trinkwasseraufbereitung als Sorptionsmittel für Schwermetalle erprobt [3].

In dieser Arbeit wird der Aufbau eines piezoresistiven Sensorchips mit einem Arsen-sensitiven Ferrogel zur Anwendung in wässrigen Umgebungen vorgestellt.

Die Synthese der Ferrogel mittels nasschemischer in-situ-Präzipitation aus Eisensalzen und Natronlauge, der Sensoraufbau sowie die Messmethode bilden die Schwerpunkte der Arbeit. Um das ionenspezifische und konzentrationsabhängige Quellverhalten des Ferrogels zu untersuchen, werden Ergebnisse aus Sensoruntersuchungen in NaCl-Lösung und gelöstem Arsen(V)-oxid dargestellt. Anhand der Messergebnisse können zum einen Rückschlüsse auf die Anwendbarkeit des Messprinzips gezogen und zum anderen die Adsorptionsmechanismen innerhalb des Analyt-spezifischen Materials erklärt werden.

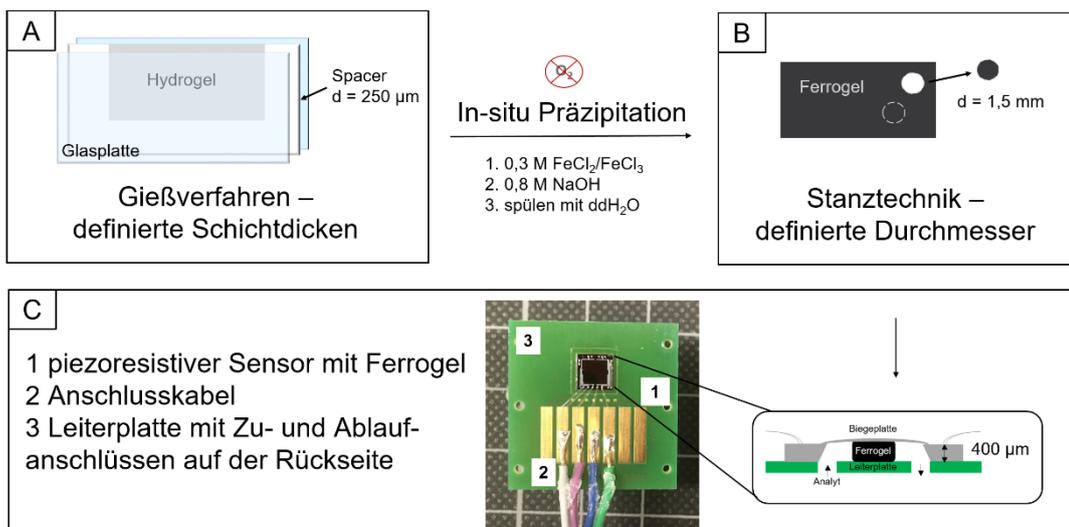


Abb. 1: Übersicht zur Herstellung der Ferrogel sowie zum Aufbau eines Ferrogel-basierten piezoresistiven Sensors.

Methoden und Materialien

Synthese des Hydrogels

Für die Synthese des Hydrogels wurden die Monomere Natriumacrylat und Acrylamid in einem Mol-Verhältnis von 5:95 und einer Gesamtkonzentration von 4,769 mol/L verwendet. Der Vernetzer *N,N*-Methylen-bis-acrylamid (1,0 Mol-% der Monomer-Gesamtkonzentration) sowie die zur Initiierung der Polymerisation benötigten Chemikalien Ammoniumperoxodisulfat (0,09 Mol-% der Monomer-Gesamtkonzentration) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (0,7 Mol-% der Monomer-Gesamtkonzentration) wurden, wie in [4] beschrieben, hinzugegeben.

Zur Herstellung definierter dünner Hydrogelschichten wurde die noch flüssige Hydrogel-Lösung zwischen zwei Glasplatten mit einem 250 µm dicken Abstandhalter aus Polytetrafluorethylen gegossen und über Nacht bei Raumtemperatur zur vollständigen Polymerisation gelagert (siehe Abb. 1A). Die polymerisierten Hydrogele wurden aus der Vorrichtung entfernt und für 5 Tage in deionisiertem Wasser unter mehrmaligem Wechsel gewaschen und anschließend in mehreren Zyklen in 1 M Natriumchloridlösung (NaCl) konditioniert.

Herstellung des Ferrogels

Die Fällung von Eisenoxidpartikeln im Hydrogel zur Herstellung von Ferrogelen erfolgte nach [5] mit 0,3 M Eisenchloridlösung, bestehend aus Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat und Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat, im molaren Verhältnis von 2:1 und einer 0,8 M Natriumhydroxidlösung. Die Ferrogele wurden nach der Fällung mit deionisiertem Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen. Für den Sensoraufbau wurden geeignete Ferrogel-Dots mit einem Durchmesser von 1,5 mm mittels einer Biopsie-Stanze hergestellt (siehe Abb. 1B).

Aufbau des Sensorsystems

Die hergestellten Ferrogel-Dots sowie der Sensorchip (TDK Electronics, C41 Serie, Größe 5,05 x 5,05 mm) wurden nach dem Schema in Abb. 1C mittels Cyanacrylat-Klebstoffs auf der Leiterplatte fixiert. Zur elektronischen Versorgung und Datenerfassung wurden Drahtbonds vom Sensorchip zur Leiterplatte und Anschlusskabel aufgebracht. An vorgefertigten Aussparungen wurden an der Rückseite der Leiterplatte Anschlüsse für den Zu- und Ablauf befestigt. Die Versorgungsspannung von 5 V wurde über ein Labornetzgerät (Voltcraft, DIGI 35) gespeist und die Ausgangsspannung über ein Multimeter (Multimeter Fluke 45) aufgezeichnet.

Durchführung der Durchflussmessung

Phosphat-gepufferte Salzlösung (PBS) und Lösungen aus NaCl und As_2O_5 wurden im Konzentrations-

bereich von 1 nM bis 1 M hergestellt. Konzentrationsangaben von 0 M entsprechen dem Gebrauch von Reinstwasser (ddH₂O). Die Abfolge der im Durchfluss gemessenen Analyt-Lösungen begann immer mit 0 M, setzte sich mit steigender Konzentration fort und endet wieder bei 0 M (0 M → 1 M → 0 M).

Die jeweilige Analyt-Lösung wurde bei einer Flussrate von 0,4 mL/min mit einer Schlauchpumpe (Ismatec Reglo Digital 2/6) im Durchfluss durch das Sensor-System gepumpt. Die Durchflussmessungen der jeweiligen Analyt-Konzentrationen wurden beendet, wenn das Ausgangssignal für 10 min quasistationäre Werte anzeigte. Die Ansprechzeit τ gibt das zeitliche Intervall zwischen Beginn und Ende des Einschwingverhaltens nach sprunghaften Konzentrationsänderungen wieder.

Ergebnisse

In Abb. 2 sind die quasistationären Messsignale eines Ferrogel-basierten Sensors gegenüber NaCl-Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration aufgetragen. Die Angabe der NaCl-Konzentrationen von links nach rechts entspricht der Reihenfolge der gemessenen Lösungen.

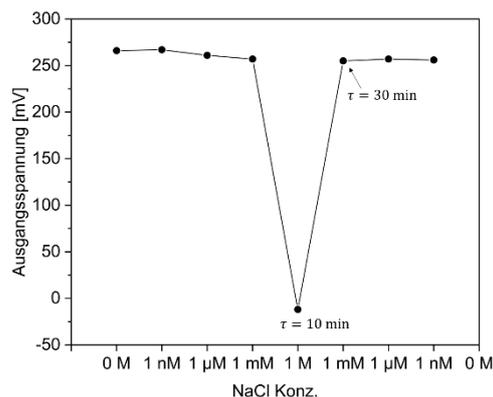


Abb. 2: Quasistationäre Sensorsignale eines Ferrogel-basierten piezoresistiven Drucksensors in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration mit Angabe der Ansprechzeit τ für die relevanten Messpunkte.

In ddH₂O und im Konzentrationsbereich unterhalb von 1 mM NaCl-Lösung reagiert das Ferrogel nicht auf Konzentrationsänderungen, da keine sprunghaften Änderungen des Ausgangssignals detektiert werden. Die Biegeplatte des piezoresistiven Sensors bleibt in diesen niedrigen Konzentrationsbereichen maximal ausgelenkt. Erst bei einem Durchfluss von 1 M NaCl-Lösung wird innerhalb von 10 min ein sprunghafter Abfall des Ausgangssignals gemessen. Das Ferrogel entquillt so stark, dass kein Druck mehr auf die Biegeplatte wirkt und damit das Sensorsignal unter 0 V fällt. Bei einer anschließend verwendeten 1 mM NaCl-Lösung kann das Ferrogel innerhalb von 30 min wieder vollständig quellen und maximale Ausgangssignale anzeigen.

In Abb. 3 sind die quasistationären Messsignale eines Ferrogel-basierten Sensors gegenüber verschiedenen Konzentrationen von Arsen(V)-oxid-Lösungen und Hydrogenphosphat-Lösungen (PBS) aufgetragen. Die Angabe der Konzentrationen von links nach rechts entspricht wieder der Reihenfolge der gemessenen Lösungen.

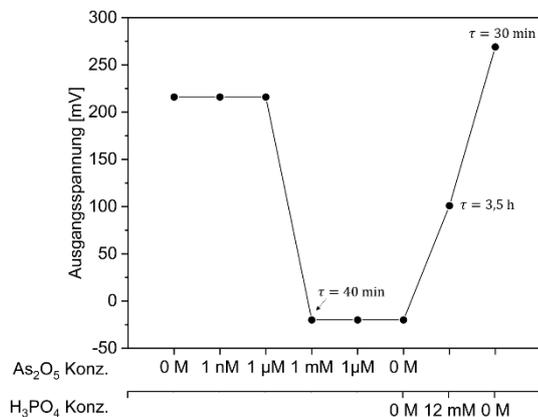


Abb. 3: Quasistationäre Sensorsignale eines Ferrogel-basierten piezoresistiven Drucksensors in Abhängigkeit von der Arsen- sowie der H₃PO₄-Konzentration mit Angabe der Ansprechzeit τ für die relevanten Messpunkte.

In deionisiertem Wasser sowie in Konzentrationsbereichen unterhalb von 1 µM As-Lösung können keine sprunghaften Änderungen des Ausgangssignals detektiert werden. Die Biegeplatte des piezoresistiven Sensors bleibt in diesem Konzentrationsbereich maximal ausgelenkt.

Bereits bei einem Durchfluss von 1 mM As-Lösung entquillt das Ferrogel so stark, dass innerhalb von 40 min ein sprunghafter Abfall des Ausgangssignals unter 0 V gemessen wird. Messungen mit 1 M As-Lösungen wurden deshalb nicht durchgeführt.

Anders als unter dem Einfluss der NaCl-Lösung, kommt es beim Durchfluss von gering konzentrierten As-Lösungen oder Reinstwasser nicht mehr zum Wiederaufquellen des Ferrogels. Erst durch die Spülung mit einer phosphathaltigen Lösung (PBS) kann innerhalb von 3,5 h eine Quellung des Ferrogels zu mittleren Ausgangssignalen erfasst werden. Der abschließende Durchfluss mit Reinstwasser führt zur vollständigen Quellung des Ferrogels innerhalb von 30 min und dem Erreichen eines maximalen Ausgangssignals.

Diskussion

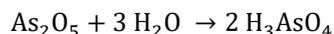
Der sukzessive Durchfluss von NaCl- und Arsen(V)-oxid-haltigen Lösungen durch ein und denselben Ferrogel-basierten piezoresistiven Sensor zeigt Unterschiede sowohl in der konzentrationsabhängigen Entquellung als auch in der Ionenart-abhängigen Regenerationsfähigkeit des Sensors.

Bei einer 1 M NaCl-Lösung zeigt der Sensor die stärkste Messwertänderung. Das Messsignal kann anschließend durch eine weniger konzentrierte Salzlösung (1 mM) wieder erhöht werden. Das bedeutet, dass das Ferrogel in wässrigen Lösungen im gequollenen Zustand vorliegt.

Die Diffusion gelöster Salzionen (Na⁺ und Cl⁻) in das Ferrogel führt zur Kompensation von Ladungen im Inneren des Ferrogels. Die Ladungskompensation durch eindiffundierte Ionen reduziert die Abstoßungskräfte innerhalb des Ferrogels und führt zur Entquellung. Da diese Wechselwirkungen elektrostatischer Natur sind, ist das resultierende Quellverhalten von der Konzentration der gelösten Salz-Ionen abhängig. Das sensorisch detektierbare Quellverhalten des Ferrogels ist damit reversibel und über die Konzentration der Salzlösung einstellbar.

Während des Durchflusses einer arsenhaltigen Lösung kommt es bereits bei einer Konzentration von 1 mM Arsen(V)-oxid zur Entquellung des Ferrogels mit einer maximalen Messwertänderung auf unter 0 V. Im Vergleich zur salzsensitiven Entquellung mit NaCl beginnt die Arsen-abhängige Entquellung bei niedrigeren Konzentrationen, wobei sich mit sinkender Konzentration die Ansprechzeit verlängert und die Quellung irreversibel wird.

Um das Quellverhalten beschreiben zu können, muss die in Wasser vorliegende Arsen-Spezies betrachtet werden:



Arsen(V)-oxid ergibt durch Lösen in Wasser zwei Mol Arsensäure. Diese besitzt drei Dissoziationsstufen bei pKs 2,26, 6,76 und 11,29 mit den entsprechenden Arsenat-Ionen H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ und AsO₄³⁻ [3].

Weiterhin wird zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Eisenoxid-Oberflächen und gelösten Oxo-Anionen das Konzept der Komplexbildung verwendet [6]. Die Eisenoxid-Oberfläche bildet in wässrigen Umgebungen eine erweiterte Oberflächenstruktur mit OH-Gruppen aus. Diese funktionellen Gruppen sorgen für eine pH-Wert-abhängige Eisenoxid-Oberflächenladung, welche wiederum die Bildung koordinativer Bindungen mit einem Liganden oder einen Ligandenaustausch beeinflusst. Im Gegensatz zu den reversiblen elektrostatischen Wechselwirkungen der NaCl-Ionen, welche als außersphärische Komplexe bezeichnet werden, werden für die Wechselwirkung mit gelösten Arsen-Ionen irreversible koordinative Bindungen als innersphärische Komplexe beschrieben [7]. Dabei erfolgt die Adsorption der Arsenionen nicht nur über eine, sondern über zwei Bindungen zum Zentralatom des Eisenoxids unter Austausch der jeweiligen Anzahl an OH-Gruppen des Eisenoxids. Diese zweizählige (bidentat) Bindung ist ursächlich dafür, dass zur Dissoziation der Bindung mehr Energie benötigt wird [8]. Das Messsignal des Sensors

zeigt deshalb unter variierender Arsen-Konzentration dieses irreversible Verhalten. Erst mittels Elution einer phosphathaltigen PBS-Lösung können die Arsenionen aufgrund von Ligandenaustausch-Reaktionen entfernt werden und das Ferrogel wieder quellen. Die vollständige Quellung des Ferrogels kann anschließend durch Spülen mit Reinstwasser erreicht werden. Das sensorisch detektierbare Quellverhalten des Ferrogels im millimolaren Bereich von gelöstem Arsen(V)-oxid ist sowohl durch die doppelt vorliegende Stoffmenge des Arsens als auch durch deren bidentate Chelatbildung begründet. Die Chelatbildung macht aber auch den Einsatz eines Elutionsmittels notwendig, um anschließend wieder eine maximale Quellung des Ferrogels erreichen zu können.

Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als Screening-Sensor könnte gerade die irreversible Bindung des Arsens, als spezifische Sensorantwort innerhalb des Ferrogels, zur Unterscheidung mit weniger spezifisch wechselwirkender Ionen genutzt werden. Dazu müssen in weiteren Untersuchungen die Quersensitivitäten mit anderen Ionen, wie Quecksilber und Blei, geprüft werden. Ergänzend dazu sind Messungen unter verschiedenen pH-Werten durchzuführen, um den Einfluss der Oberflächenladungen des Eisenoxids sowie der Dissoziationsstufen des gelösten Arsenoxids zu prüfen. Andererseits ist zu evaluieren inwiefern Wechselwirkungen der Eisenoxid-Oberfläche mit der Analyt-Lösung alleinig das Quellverhalten der Ferrogele beeinflussen oder ob nicht während der Synthese durch die verwendete Natronlauge eine Hydrolyse des Acrylamids stattfindet [9]. Eine Hydrolyse würde zusätzliche funktionelle Gruppen in die Polymerstruktur des Ferrogels einbringen und damit ebenfalls das Quellverhalten beeinflussen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die vorgestellten Ferrogele ein Arsen-abhängiges Quellverhalten zeigen. Die Ferrogele wurden dazu in piezoresistive Drucksensoren integriert, die somit ein konzentrationsabhängiges elektronisches Ausgangssignal liefern.

Literatur

- [1] Guenther, M.; Wallmersperger, T.; Gerlach, G. Piezoresistive Chemical Sensors Based on Functionalized Hydrogels. *Chemosensors*, **2014**, *2* (2), 145–170. <https://doi.org/10.3390/chemosensors2020145>.
- [2] Darezereshki, E.; Darban, A. khodadadi; Abdollahy, M.; Jamshidi-Zanjani, A. Influence of Heavy Metals on the Adsorption of Arsenate by Magnetite Nanoparticles: Kinetics and Thermodynamic. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, **2018**, *10* (January), 51–62.

- <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.04.002>.
- [3] Uddin, M. J.; Jeong, Y. K. Review: Efficiently Performing Periodic Elements with Modern Adsorption Technologies for Arsenic Removal. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2020**, *27* (32), 39888–39912. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10323-z>.
- [4] Mieting, A.; Wei, Y.; Franke, D.; Günther, M.; Gerlach, G. P4.9 - Stimuli-Responsive Ferrogele Zur Umweltüberwachung von Schwermetallen. **2022**, 212–215. <https://doi.org/10.5162/15dss2021/p4.9>.
- [5] Mieting, A.; Wang, S.; Schliephake, M.; Franke, D.; Guenther, M.; Odenbach, S.; Gerlach, G. Precipitation of Iron Oxide in Hydrogel with Superparamagnetic and Stimuli-Responsive Properties. *Chem. Proc. 2021, Vol. 5, Page 49*, **2021**, *5* (1), 49. <https://doi.org/10.3390/CHEMPROC2021005049>.
- [6] Stumm, W. The Inner-Sphere Surface Complex. **1995**, 1–32. <https://doi.org/10.1021/ba-1995-0244.ch001>.
- [7] Zhu, J.; Pigna, M.; Cozzolino, V.; Caporale, A. G.; Violante, A. Higher Sorption of Arsenate versus Arsenite on Amorphous Al-Oxide, Effect of Ligands. *Environ. Chem. Lett.*, **2013**, *11* (3), 289–294. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0405-7>.
- [8] Chaudhary, B. K.; Farrell, J. Understanding Regeneration of Arsenate-Loaded Ferric Hydroxide-Based Adsorbents. *Environ. Eng. Sci.*, **2015**, *32* (4), 353–360. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0453>.
- [9] Li, W.; Zhao, H.; Teasdale, P. R.; John, R.; Zhang, S. Synthesis and Characterisation of a Polyacrylamide-Polyacrylic Acid Copolymer Hydrogel for Environmental Analysis of Cu and Cd. *React. Funct. Polym.*, **2002**, *52* (1), 31–41. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(02\)00055-X](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(02)00055-X).

Danksagung

Die Autoren danken Alexander Kutscher vom Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik der TU Dresden für die Bereitstellung der Stickstoff-gespülten Handschuhbox. Weiterhin gilt der Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs „Hydrogel-basierte Mikrosysteme“ (GRK 1865).