

Stabilitätsuntersuchungen an miniaturisierten Nitratsensoren

Michelle Brandao Silva de Assis¹, Kathrin Trommer¹, Alfred Kick¹, Johannes Schwarz¹ und Michael Mertig^{1,2}

¹*Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg e.V., Waldheim, Deutschland*

²*Physikalische Chemie, Mess- und Sensortechnik, Technische Universität Dresden, Dresden, Deutschland*
 Kontakt: michelle.brandao@ksi-meinsberg.de

Einleitung

Zu hohe Nitrat-Konzentrationen in Boden, Grund- und Oberflächenwässern sind zu einem ernsthaften Umweltproblem geworden. Im Zuge der intensiven Bewirtschaftung landwirtschaftlicher Nutzflächen werden den Böden Nährstoffe in Form von nitrathaltigen Düngemitteln zugeführt. Damit soll ein optimales Pflanzenwachstum gewährleistet werden. Wenn die Pflanzen jedoch nicht alle Nährstoffe aus dem Boden aufnehmen, verbleibt Nitrat im Boden, wird ausgewaschen, gelangt in tiefere Bodenschichten und damit ins Grundwasser und letztlich ins Trinkwasser. Nitrat selbst ist nicht giftig, jedoch stellen die Abbauprodukte Nitrit und Nitrosamine eine ernsthafte Gesundheitsgefahr dar. Hier haben wir eine ambivalente Situation vorliegen. Zum einen ist der Einsatz von Düngemitteln für das Pflanzenwachstum essentiell für wirtschaftliche Erträge in der Landwirtschaft, zum anderen müssen die Vorgaben und Grenzwerte zum Schutz unserer Umwelt eingehalten werden. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, den Nitratgehalt in Boden und Wasser zu überwachen [1,2]. Mit mobilen Systemen, die eine Messung vor Ort erlauben, kann beispielsweise den Landwirten ein Instrument zur Verfügung gestellt werden, mit dem sie eine bedarfsgerechte Düngung ihrer Anbauflächen durchführen und gleichzeitig auf die Belange des Umweltschutzes achten können. Hier können nitratselektive Siebdruck-Sensoren in *All-Solid-State*-Konfiguration einen wichtigen Beitrag leisten. Ihr einfacher und robuster Aufbau sowie das unkomplizierte Messverfahren stellen wesentliche Vorteile gegenüber einer kostenintensiven, instrumentellen Laboranalytik dar, die meist nur von qualifiziertem Personal ausgeführt werden kann [3,4]. Derzeit gibt es auf dem Markt mehrere Analysatoren, Sensornetzwerke und Überwachungssysteme für den Nitratnachweis. Einige davon sind elektrochemische Sensoren, Biosensoren, optische Fasersensoren und elektromagnetische Sensoren [3]. Diese Systeme sind jedoch relativ teuer oder arbeiten mit nitratselektiven Elektroden, welche Flüssigkomponenten und zerbrechliche Glasteile enthalten [5].

In dieser Arbeit werden Ergebnisse von Stabilitätsuntersuchungen an nitratselektiven, siebdruckgefertigten Dickschicht-Elektroden gezeigt und diskutiert, da Stabilität im Sinne von Zuverlässigkeit und Beständigkeit sehr wichtige Kriterien für einen Vor-

Ort-Sensor darstellen. Dabei geht es sowohl um die Gewährung der Funktionalität über längere Zeiträume und unter unterschiedlichen Lagerungsbedingungen, als auch um die Qualität der nitratselektiven Arbeitselektrode in Bezug auf die Parameter Steilheit und Linearität sowie um den Vergleich zu Referenzmethoden. Obwohl die vorgestellten Siebdruck-Sensoren neben der Arbeitselektrode auch bereits eine aufgedruckte Referenzelektrode besitzen, kam diese in den durchgeführten Versuchen nicht zum Einsatz. Das Hauptaugenmerk der Experimente lag auf dem Vergleich von unterschiedlich präparierten Arbeitselektroden, wobei eine verwendete klassische Ag/AgCl-Referenzelektrode mit gesättigtem KCl-Innenelektrolyt eine zuverlässige Vergleichsbasis bildete.

Methoden und Materialien

Materialien und Geräte

Die Chemikalien wurden von Sigma Aldrich und Carl Roth bezogen. Die potentiometrischen Untersuchungen erfolgten mit einem Mehrparameter-Labor-Messsystem LM 2000 der Fa. Sensortechnik Meinsberg GmbH (Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG) mit der Software LM remote.

Sensoraufbau

Die Grundkörper der potentiometrischen Sensoren bestehen aus einem Keramiksubstrat mit einer Arbeits- und einer Referenzelektrode. Sie verfügen über elektrische Anschlüsse am unteren Substratende. Die Elektroden und die kontaktierenden elektrischen Leitbahnen wurden im Siebdruckverfahren hergestellt und letztere durch eine Deckschicht elektrisch isoliert.

Es wurden zwei verschiedene Varianten von nitratselektiven Elektroden (auf Goldbasis und auf Graphitbasis) mit verschiedenen funktionalen Schichten und Abmessungen präpariert. Die Grundstruktur der Referenzelektrode besteht aus siebgedruckten Silber- und Silberchlorid-Schichten (Ag/AgCl). Abbildung 1 zeigt Dickschichtsensoren mit verschiedenen Elektroden und Abmessungen.

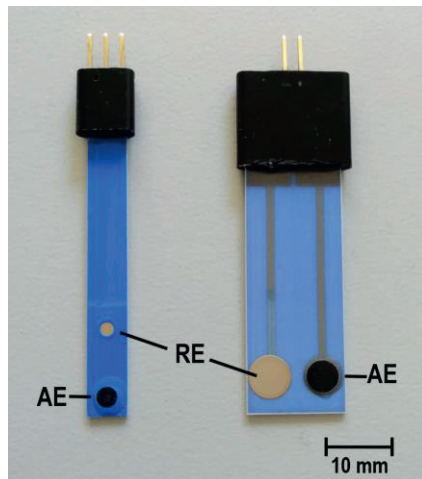


Abb. 1: Siebdruck-Sensoren mit einer Arbeitselektrode (AE) auf Graphitbasis (links) und auf Basis von Goldpaste (rechts), jeweils mit aufgebracht Mediatorschicht und ionenselektiver Membran sowie nichtmodifizierte Referenzelektrode (RE).

Leitfähige Polymere sind aufgrund ihrer elektrochemischen Eigenschaften als Festkontaktmaterialien in der Literatur bekannt [7]. Ihre elektrische Leitfähigkeit hängt mit der Bildung von Ladungsträgern im Polymerrückgrat zusammen (Oxidation oder Reduktion). Darüber hinaus erfordert das Vorliegen einer zusätzlichen Ladung die Aufnahme von Ionen, z.B. aus einer Lösung, um die Elektroneutralität zu erhalten. Dieser Effekt macht sie also auch zu einer Ionenaustauschmatrix [6]. Für die Präparation der Mediatorschicht wurden anhand der Literatur zwei erfolversprechende Modifikationen ausgewählt und umgesetzt [6,7]. Folgende leitfähige Polymere wurden verwendet: (a) Polypyrrol sowie (b) Poly(3-octylthiophen-2,5-diyl) mit Nanokompositen aus Molybdändisulfid.

Die Beschichtung mit dem Polymer Polypyrrol erfolgte durch Elektropolymerisation mittels zyklischer Voltammetrie aus dem Monomer Pyrrol. Die zweite Modifikation der Mediatorschicht (b) wurde mittels Drop-Casting hergestellt, weil in diesem Fall die Verbindung bereits als Polymer vorlag. Es wurde eine Mischung aus Poly(3-octylthiophen-2,5-diyl) mit Nanokompositen aus Molybdändisulfid auf die Arbeitselektroden aufgetropft.

In der ionenselektiven PVC-Membran wurde für alle hergestellten AE gleich die Nitrat-komplexierende Verbindung Tridodecylmethylammoniumnitrat immobilisiert.

In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau des potentiometrischen Sensors dargestellt.

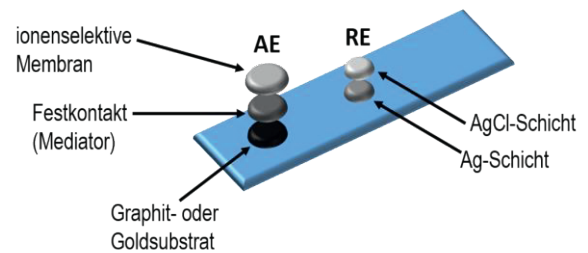


Abb. 2: Schematische Ansicht der Schichtstruktur für einen ionenselektiven Sensor mit Arbeitselektrode (AE) und Referenzelektrode (RE).

Stabilität in Abhängigkeit der Lagerungsbedingungen

Für das Experiment wurden zwei Arbeitselektroden mit unterschiedlichen funktionalen Schichtaufbauten verwendet. Die erste AE basierte auf einer Graphit-Grundelektrode, die mit Polypyrrol und der ionenselektiven Schicht bedeckt war. Die zweite bestand aus einer Gold-Grundelektrode, beschichtet mit Poly(3-octylthiophen-2,5-diyl) und Molybdändisulfid-Nanokompositen sowie der abdeckenden ionenselektiven Schicht. Der zweite Typ von AE wird in der Literatur als besonders stabil beschrieben [7]. Beide Typen AE werden hier vergleichend untersucht.

Die ausgewählten Elektroden wurden über Nacht in einer Ammoniumnitrat-Standardlösung der Konzentration 10^{-2} mol/l konditioniert und am folgenden Tag wurde das potentiometrische Ansprechverhalten im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-2} mol/l und 10^{-4} mol/l Ammoniumnitrat gemessen und damit die Kalibriergerade erstellt. Nach der ersten Messung (Tag 0) wurden die Elektroden unter zwei verschiedenen Bedingungen für einige Tage gelagert. Eine Elektrode jeden Typs wurde in einer Ammoniumnitrat-Standardlösung (10^{-2} mol/l) aufbewahrt und die andere Elektrode wurde bei Raumtemperatur trocken gelagert. Vor dem jeweiligen Einsatz wurden sie für 30 min konditioniert. Dann wurden die Elektrode wieder gemessen. Dieser Versuch wurde über 4 Wochen durchgeführt und nach jeweils 3 - 6 Tagen wurde für jeden Sensor eine Kalibrierkurve erstellt.

Untersuchung des Verhaltens der Elektroden im monatlichen Abstand

Auch für dieses Experiment wurden die zwei beschriebenen AE-Typen mit verwendet. Die Konditionierung der Sensoren erfolgte wieder über Nacht in Standardlösung (10^{-2} mol/l NH_4NO_3). Am nächsten Tag erfolgte die Messung des Ansprechverhaltens mit Ammoniumnitratlösungen und daran anschließend Messungen von Trinkwasserproben aus Dresden (Tw1), Chemnitz (Tw2) und Mügeln (Tw3). Diese Prozedur wurde einmal pro Monat mit

denselben Elektroden wiederholt, um deren Zuverlässigkeit zu überprüfen. Zwischen den Messungen wurden hier beide Elektrodentypen trocken gelagert. Die Ergebnisse der mit den ionenselektiven Elektroden erhaltenen Nitratgehalte wurden mit Referenzwerten verglichen, die mit Ionenchromatographie (IC) bestimmt wurden. Zusätzlich wurden in den Vergleich die Angaben der zuständigen Wasserversorger einbezogen: DREWAG für Probe Tw1, EINS für Probe Tw2 und Wasserverband Döbeln-Oschatz für Tw3.

Ergebnisse

Stabilität in Abhängigkeit der Lagerungsbedingungen

Abbildung 3 und Abbildung 4 zeigen jeweils die Kalibriergeraden der Elektroden auf Graphitbasis mit der Mediatorschicht Polypyrrol unter den zwei beschriebenen unterschiedlichen Lagerungsbedingungen.

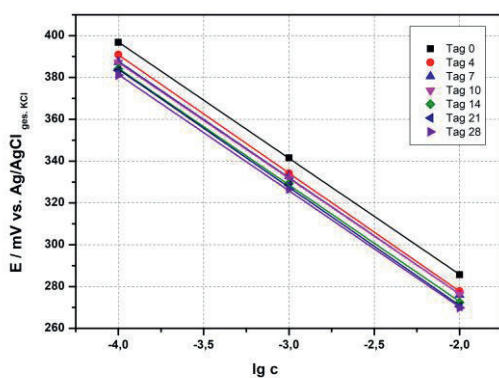


Abb. 3: Kalibriergeraden der modifizierten Elektrode auf Graphitbasis für 28 Tage bei Aufbewahrung in Konditionierungslösung (10^{-2} mol/l NH_4NO_3).

In Abbildung 3 ist zeitabhängig eine kleine Verschiebung des Absolutpotentials zwischen den Kalibrierkurven zu sehen. Am nahezu parallelen Verlauf der Geraden ist erkennbar, dass nur geringe Abweichungen in der Steigung der Kalibriergeraden auftraten. Tabelle 1 zeigt im Detail die Steilheitswerte (S in mV/Dekade), das Bestimmtheitsmaß (R^2) als Linearitätskriterium und die theoretische Steilheit S_t , die auf der Grundlage der Temperatur der Messlösung über die Nernst-Gleichung berechnet wurde. Außerdem ist die Potential-Differenz ΔE absolut (mV) und relativ (%) für die Standardlösungskonzentration 10^{-3} mol/l für jede Messung bezogen auf den Tag 0 angegeben.

Tab. 1: Ergebnisse der Kalibrierungen (vgl. Abb.3).

Tag	S [mV/Dek.]	R^2	S_t [mV/Dek.]	ΔE [mV]	ΔE [%]
0	-55,56	0,9999	59,18	-----	-----
4	-56,55	0,9999	59,18	-7,42	2,17
7	-55,66	0,9997	59,38	-8,66	2,54
10	-55,40	0,9999	59,36	-9,47	2,77
14	-55,77	0,9998	59,17	-12,26	3,59
21	-56,44	0,9994	59,31	-13,24	3,88
28	-55,60	0,9997	59,02	-14,96	4,38

Die Nernst-Gleichung ist das Produkt aus der molaren Gaskonstante R , der Temperatur T und dem natürlichen Logarithmus von 10 geteilt durch die Anzahl der Elektronen z und die Faraday-Konstante F . Da jede Messung eine leicht andere Temperatur aufwies, waren die S_t -Werte ebenfalls unterschiedlich, wie die Tabelle zeigt.

Es ist ersichtlich, dass die Differenz zwischen den Steilheitswerten weniger als 1 mV/Dekade beträgt. Außerdem waren die experimentell beobachteten Werte nahe an den theoretischen Werten. Zwischen beiden wurde eine Differenz von weniger als 5 mV/Dekade beobachtet. Die vierte Spalte der Tabelle zeigt die Änderung des Potentials ΔE . Die Absolutpotentiale nehmen kontinuierlich ab. Die Änderungen der Kalibrierkurven über 28 Tage sind $< 5\%$.

Im Unterschied dazu weist die Elektrode gleichen Typs bei trockener Lagerung zwischen den Messungen größere Potentialverschiebungen auf (Abbildung 4). Allerdings wurden ähnlich stabile Steilheitswerte gefunden wie bei der Lagerung in Konditionierungslösung. Die Werte in Tabelle 2 zeigen, dass der Unterschied der Steilheitswerte ebenfalls < 1 mV/Dekade ist.

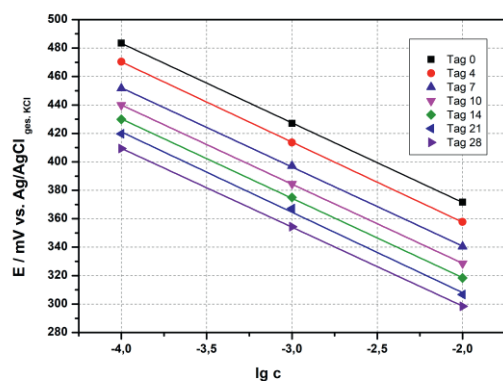
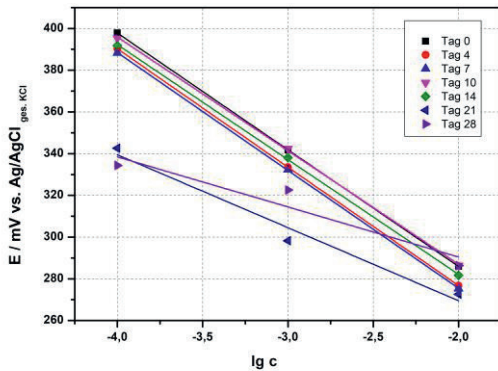


Abb. 4: Kalibrierkurven der modifizierten Elektrode auf Graphitbasis für 28 Tage bei Trockenlagerung zwischen den Messungen.

Tab. 2: Ergebnisse der Kalibrierungen (vgl. Abb. 4).

Tag	S [mV/Dek.]	R ²	S _t [mV/Dek.]	Δ E [mV]	Δ E [%]
0	-55,91	0,9999	59,18	-----	-----
4	-56,35	0,9999	59,18	-13,57	3,18
7	-55,65	0,9997	59,38	-29,99	7,02
10	-55,67	0,9999	59,36	-42,54	9,96
14	-55,81	0,9998	59,17	-52,14	12,21
21	-56,49	0,9967	59,31	-59,93	14,03
28	-55,46	0,9999	59,02	-72,73	17,03

Die Elektrode auf Goldbasis mit einer Schicht aus Poly(3-octylthiophen-2,5-diyl) mit Nanokompositen aus Molybdädisulfid zeigt bei kontinuierlicher Lagerung in Konditionierlösung ein anderes Verhalten, wie in Abbildung 5 dargestellt ist.

**Abb. 5:** Kalibrierkurven des modifizierten Sensors auf Goldbasis für 28 Tage bei Aufbewahrung in Konditionierungslösung (10^{-2} mol/l NH_4NO_3).

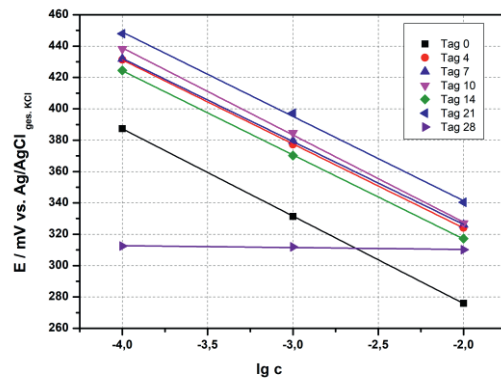
Die Kalibriergeraden zeigen bis zum Tag 14 ein relativ stabiles Verhalten der AE, danach fällt jedoch die Steilheit rapide ab. Es ist festzustellen, dass die Geraden ein unregelmäßiges Messverhalten abbilden. Die Kalibrierwerte nehmen nicht wie bei den Graphitsensoren progressiv ab. Es ist zu sehen, dass die Differenz im Steilheitswert zwar anfangs auch gering bleibt, aber größer ist als bei den Graphit-basierten Elektroden. Die letzten beiden Kalibriergeraden und damit auch deren Steilheit liegen völlig außerhalb der Norm. Daraus lässt sich schließen, dass diese Arbeitselektrode nach 21 Tagen nicht mehr korrekt funktioniert. Die nachstehenden Ergebnisse in Tabelle 3 bestätigen das.

Tab. 3: Ergebnisse der Kalibrierungen (vgl. Abb. 5).

Tag	S [mV/Dek.]	R ²	S _t [mV/Dek.]	Δ E [mV]	Δ E [%]
0	-55,93	0,9999	59,18	-----	-----

4	-56,78	1	59,18	-8,19	2,40
7	-56,48	0,9999	59,38	-9,41	2,75
10	-54,44	0,9994	59,36	0,77	0,22
14	-55,06	0,9996	59,17	-3,60	1,05
21	-35,00	0,9534	59,31	-----	-----
28	-24,02	0,8415	59,02	-----	-----

Die gleiche Analyse wurde für denselben Elektrodentyp unter der Bedingung Trockenlagerung zwischen den Messungen durchgeführt (Abbildung 6)

**Abb. 6:** Kalibrierkurven des modifizierten Sensors auf Goldbasis für 28 Tage bei Trockenlagerung zwischen den Messungen.**Tab. 4:** Ergebnisse der Kalibrierungen (vgl. Abb.6)

Tag	S [mV/Dek.]	R ²	S _t [mV/Dek.]	Δ E [mV]	Δ E [%]
0	-55,70	0,9999	59,18	-----	-----
4	-53,61	0,9999	59,18	+45,98	13,88
7	-52,92	0,9999	59,38	+48,23	14,56
10	-55,58	0,9990	59,36	+53,42	16,12
14	-53,63	0,9999	59,17	+38,93	11,75
21	-53,74	0,9976	59,31	-----	-----
28	-----	-----	59,02	-----	-----

Die Ergebnisse zeigen, dass die Gold-Elektroden in den ersten Messreihen akzeptable Kalibrierwerte liefern. Im Gegensatz zum zeitlichen Kurvenverlauf des Elektrodentyps (a) steigen die Absolutpotentiale von Tag 4 zu Tag 14 gering an; die größte Potentialänderung wurde zwischen Tag 0 und Tag 4 beobachtet. In den jeweils letzten Messungen sieht man ein wesentlich schlechteres Ansprechverhalten mit ungenügender Elektrodensteilheit. Daraus wird abermals geschlossen, dass die Elektrode auf Goldbasis und einer Schicht aus Poly(3-octylthiophen-2,5-diyl) mit Nanokompositen aus

Molybdändisulfid über längere Zeiten nicht genügend Stabilität aufweist.

Verhalten der Elektroden bei Nitratbestimmung im monatlichen Abstand

Dieser Messmodus zum Nachweis von Nitrat in Trinkwasserproben wurde mit jeweils denselben Sensoren einmal pro Monat in der Zeitspanne von 4 Monaten wiederholt. In diesem Versuch wurde der Bereich der Kalibrierung größer gewählt, da nicht nur der Nitrat-Nachweis in realen Trinkwasserproben von Interesse war, sondern auch der Blick auf die obere und untere Betriebsgrenze der verschiedenen Nitratsensoren. Der Arbeitsbereich der Sensoren liegt laut Literatur normalerweise zwischen 10^{-5} bis 1 mol/l Nitrat. Das Ansprechverhalten einer Elektrode auf Graphitbasis und modifiziert mit Polypyrrol ist in Abbildung 7 dargestellt.

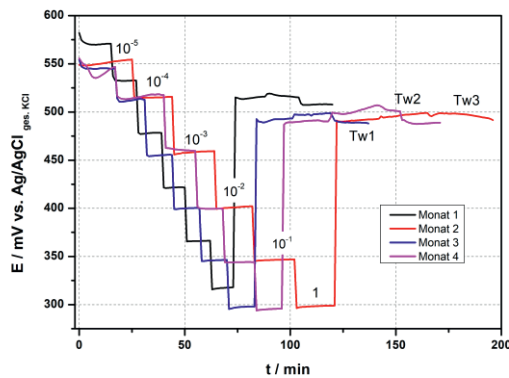


Abb. 7: Potentiometrisches Ansprechverhalten in NH_4NO_3 -Lösungen (10^{-5} mol/l - 1 mol/l) und Messung von Trinkwasserproben. Modifizierter Sensor des Typs (a) auf Graphitbasis.

Im Allgemeinen zeigen alle Kurven eine gute Stabilität mit gut definierten Stufen zwischen den Konzentrationsdekaden. In diesem Punkt findet sich das oben beschriebene Verhalten der Elektrode bei zwischenzeitlicher Lagerung im Trockenen im Zeitraum von 4 Monaten bestätigt. Die Kalibrierkurven zeigen nur geringe Änderungen in der Steilheit und fast Nernst-Verhalten. Die Verschiebung des Absolutpotentials von der ersten Messung zur nächsten betrug etwa 25 mV und dann stabilisierten sich die Potentialwerte. Tabelle 5 zeigt im Detail die für jede Probe ermittelten Nitratgehalte sowie die Referenzwerte, die auf den Angaben der Wasserversorger und der Ionenchromatographie-Analyse beruhen.

Tab. 5: Vergleich der ermittelten Nitratgehalte mit Referenzwerten für die Elektrode auf Graphitbasis.

Mon. [m]	Parameter		Nitratgehalt der Realproben [mg/l]		
	S [mV/Dek.]	R ²	TW1	TW2	TW3
1	-52,01	0,9966	9,76	9,80	13,78
2	-52,54	0,9967	12,30	9,39	12,01
3	-51,17	0,9943	9,79	7,65	11,86
4	-52,18	0,9897	11,94	7,44	12,84
Referenzwerte (IC 2021)			16,00	13,02	17,84
Referenzwerte Wasserversorger			12,4 – 16,2	6,95 – 10,3	Ø15,8

1	-52,01	0,9966	9,76	9,80	13,78
2	-52,54	0,9967	12,30	9,39	12,01
3	-51,17	0,9943	9,79	7,65	11,86
4	-52,18	0,9897	11,94	7,44	12,84
Referenzwerte (IC 2021)			16,00	13,02	17,84
Referenzwerte Wasserversorger			12,4 – 16,2	6,95 – 10,3	Ø15,8

Die Referenzwerte der Wasserversorger wurden aus den Jahresberichten der Unternehmen in jeder Stadt entnommen. Sie weisen die analysierten Werte entweder in einem bestimmten Bereich oder in einem Durchschnittswert aus, da der Nitratgehalt im Trinkwasser im Laufe des Jahres schwanken kann. Dies war auch der Grund, warum in dieser Arbeit die Analyse zusätzlich mit Ionenchromatographie durchgeführt wurde. Auf diese Weise wurden für jede Trinkwasserprobe genauere Werte des Nitratgehalts ermittelt.

Vergleicht man die Ergebnisse der Graphitelektrode mit den Referenzwerten, so ist von Monat zu Monat ein geringer Unterschied festzustellen. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Elektrode dieses Typs eine richtige Erkennung der Nitrat-Ionenkonzentration liefert. Es wird vermutet, dass die Unterschiede in den Ergebnissen mit dem Verlust der ionenselektiven Substanz in der Membran der Arbeitselektrode (Auswascheffekte) und dem Einfluss möglicher Störionen zusammenhängen.

Obwohl die Gold-basierte Elektrode ein etwas besseres Nernst-Verhalten zeigt (Tabelle 6), ist die beobachtete Streuung der Potentialwerte größer (Abbildung 8) als bei der Graphit-basierten Elektrode, was zu einer größeren Streuung der gemessenen Nitratwerte führt.

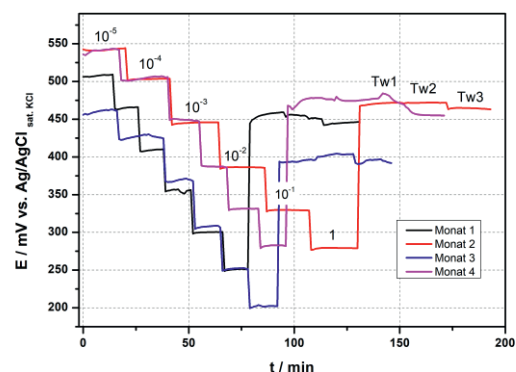


Abb. 8: Potentiometrisches Ansprechverhalten in NH_4NO_3 -Lösungen (10^{-5} mol/l - 1 mol/l) und Messung von Trinkwasserproben. Modifizierter Sensor des Typs (b) auf Goldbasis.

Tab. 6: Vergleich der ermittelten Nitratgehalte mit Referenzwerten für die Elektrode auf Goldbasis.

Mon. [m]	Parameter		Nitratgehalt der Realproben [mg/l]		
	S [mV/ Dek.]	R ²	TW1	TW2	TW3
1	-52,57	0,9985	6,69	9,36	11,68
2	-54,47	0,9967	17,49	17,43	24,81
3	-53,74	0,9947	15,34	11,14	17,25
4	-53,94	0,9952	14,94	18,71	37,67
Referenzwerte (IC 2021)			16,00	13,02	17,84
Referenzwerte Wasserversorger			12,4 – 16,2	6,95 – 10,3	Ø15,8

Diskussion

Die Versuche, die dieser Arbeit zugrunde liegen, sollten das Verhalten der beiden untersuchten Elektrodentypen analysieren. Stabilität, Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze sind wichtige Faktoren für einen Nitrat-Sensor, um vor Ort für eine lange Zeit und mit einem Minimum an Eingriffen zu arbeiten. Die Ergebnisse dieser Stabilitätsuntersuchungen im wässrigen System liefern auch wichtige Erkenntnisse für eine Anwendung der Elektroden auf das System Boden.

Das Verhalten der Graphit-basierten Elektrode mit Polypyrrol zeigte vielversprechende Ergebnisse im Versuch, bei dem die Elektrode über 28 Tage immer in Konditionierlösung verblieb. Die Unterschiede in der Steilheit und die absolute Potentialverschiebung waren im Vergleich zu der anderen Elektrode desselben Typs jedoch mit Trockenlagerung zwischen den Messungen geringer. Das bedeutet, dass es von Vorteil ist, die Sensoren für stabile und reproduzierbare Ergebnisse immer im Flüssigkeitskontakt zu belassen. Ebenfalls kann mit der gezeigten Stabilität der Elektrodensteilheit und des Ansprechverhaltens eine eventuell notwendige Nachkalibrierung des Sensors bei nur einer einzigen Standardkonzentration angedacht werden.

Die Elektrodenmodifikation mit Gold und Poly(3-octylthiophen-2,5-diyl) und Molybdändisulfid-Nanokompositen lieferte andere Ergebnisse unter den festgelegten Lagerungsbedingungen. Insbesondere wurde festgestellt, dass ihre Funktionsfähigkeit unter den beschriebenen Lagerungsbedingungen nach bereits 3 Wochen nicht mehr gegeben war.

Die Tatsache, dass mit der Graphit-basierten Arbeitselektrode, die mit der Mediatorschicht Polypyrrol modifiziert ist, stabilere Resultate erzielt wurden, ist die Voraussetzung für weitere Optimierungen in Bezug auf den Schichtaufbau der AE. Darüber hinaus sind weitere Untersuchungen im Hinblick auf die Störeinflüsse des Mediums durchzuführen.

Faktoren wie Temperatur, pH-Wert und andere können die Funktion des gesamten Systems beeinflussen.

Literatur

- [1] CHRISTIANSEN, T.; WHALLEY, C.; ZAL, N.; Kristensen, P.: Freshwater. In: *The European environment - state and outlook 2020, Knowledge for transition to a sustainable Europe*, Chapter 04, 2019.
- [2] SHUKLA, S.; SAXENA, A.: *Global Status of Nitrate Contamination in Groundwater: Its Occurrence, Health Impacts, and Mitigation Measures*. In: at ResearchGate, 2018.
- [3] AZMI, A.; AZMAN, A. A.; IBRAHIM, S.; YUNUS, M. A. M.: *Techniques in advancing the capabilities of various nitrate detection methods: A review*, international Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems, 10 (2), 223-261, 2017.
- [4] SCHWARZ, J.; TROMMER, K.; MERTIG, M.: Solid-contact ion-selective electrodes based on graphite paste for potentiometric nitrate and ammonium determinations, *American Journal of Analytical Chemistry* 9.12 (2018): 591.
- [5] CHO, W. J.; KIM, D.; JUNG, D. H.; CHO, S. S.; KIM, H.: *An Automated Water Nitrate Monitoring System based on Ion-Selective Electrodes*, JBE, 41 (2), 75-84, 2016.
- [6] MICHALSKA, A.: *Optimizing the analytical performance and construction of ion-selective electrodes with conducting polymer-based ion-to-electron transducers*, Anal. Bioanal. Chem., 384, 391-406, 2006.
- [7] ALI, M. A.; WANG, X.; CHEN, Y.; JIAO, Y.; MAHAL, N. K.; MORU, S.; CASTELLANO, M. J.; SCHNABLE, J. C.; SCHNABLE, P. S.; DONG, L.: *Continuous Monitoring of Soil Nitrate Using a Miniature Sensor with Poly(3-octyl-thiophene) and Molybdenum Disulfide Nanocomposite*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 29195-29206, 2019.

Danksagung

Die Autoren danken für die Förderung der Arbeiten im Rahmen des europäischen PENTA-Verbundprojekts „Miniaturized monitoring sensor systems for plants and agriculture“ (PLANTAR, FKZ: 16ME0159S).

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