

Potentiometrische Bestimmung von Ca^{2+} mit *All-Solid-State*-Elektroden

Johannes Schwarz, Kathrin Trommer, Michael Mertig,

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

Kurt-Schwabe-Straße 4, 04736 Waldheim, Deutschland

Keywords: Potentiometrie, *All-Solid-State*-Elektroden, Ionophor, Ca^{2+} -selektive Membran, Wasserhärte, Trinkwasser

Einleitung und Zielstellung

Elektrochemische Sensoren eignen sich in besonderer Weise für den dezentralen und mobilen, sowie für den stationären Einsatz. Insbesondere miniaturisierte Elektroden, deren Grundstrukturen in Dickschichttechnik hergestellt sind, finden verbreitet Anwendungen in der potentiometrischen Detektion von Ionen in vielen Bereichen der Umweltanalytik und der präventiven Analytik [1 - 5].

Ionenselektive Elektroden in *All-Solid-State*-Bauweise ohne Flüssigkomponenten sind für einen praktischen Einsatz von großem Interesse und eröffnen vielfältige neue Anwendungsmöglichkeiten.

Ca^{2+} -Gehalt und Wasserhärte sind wichtige Parameter für die Bestimmung der Wasserqualität in verschiedenen Realproben. Sie haben neben ökonomischen Aspekten auch Auswirkungen auf die Umwelt und die Gesundheit. Ca^{2+} ist einer der wichtigsten Elektrolyte in physiologischen Systemen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung neuer, siebdruckgefertigter, Ca^{2+} -selektiver *All-Solid-State*-Elektroden für Vor-Ort-Anwendungen. Die ionenselektiven Messelektroden sind zusammen mit siebdruckgefertigten AgCl-Referenzelektroden in platzsparender Weise auf gemeinsamen Chipoberflächen zu integrieren. Die neuen Elektroden wurden zur direkten potentiometrischen Ca^{2+} -Bestimmung und als Indikatorelektroden in potentiometrischen Titrationen eingesetzt.

Elektrodenbauweise und -herstellung

Die ionenselektiven Elektroden bestehen aus graphithaltigen Transducer-Materialien. Graphitpasten wurden mittels Siebdruck auf Keramiksubstrate der Abmessung 50 mm x 6 mm aufgebracht. Durch eine anschließende elektrochemische *In-Situ*-Polymerisation wurden leitfähige Polymere als festableitende Mediatorschichten auf die graphithaltigen Transducer abgeschieden. Als

leitfähige Polymere wurden vorzugsweise Polypyrrol (PPy) und Poly-3,4-ethylen-dioxythiophen (PEDOT) verwendet. Die als dünne Filme zwischen ionenselektiver Membran und graphithaltigem Transducer eingesetzten leitfähigen Polymere finden auf Grund ihrer ionischen und elektronischen Leitfähigkeit als festableitende Mediatorschichten Verwendung [6 - 8]. Sie ermöglichen einen einfachen Elektrodenaufbau und stabile Messpotentiale. Der Einsatz leitfähiger Polymere gewährleistet einen guten Ionen-Elektronen-Übergang. Die Beschichtung der leitfähigen Polymerschicht erfolgte durch Auftropfen des ionenselektiven Cocktails mit darin immobilisiertem Ionophor. In der Arbeit wurden nachfolgend aufgeführte, kommerziell erhältliche Ionophore eingesetzt:

- N,N,N',N'-Tetracyclohexyl-3-oxapentandiamid
- N,N,-Dicyclohexyl-N',N'-dioctadecyl-3-oxapentandiamid
- tert.-Butyl-calix[4]aren-tetrakis[2-(diphenylphosphoryl)-ethylether]

Als gut geeignet hat sich der neutrale Ionencarrier N,N,-Dicyclohexyl-N',N'-dioctadecyl-3-oxapentandiamid erwiesen. Die Untersuchungen erfolgten deshalb vorwiegend mit ionenselektiven Membranen der in *Tabelle 1* aufgeführten Zusammensetzung. Neu synthetisierte, ionenselektive Verbindungen basierend auf Calixaren-Strukturen befinden sich gegenwärtig in der Erprobungsphase.

Tab. 1: Membranbestandteile

Komponenten	wt%
N,N,N',N'-Tetracyclohexyl-3-oxapentandiamid (Ionophor)	1
2-Nitrophenyloctylether (Weichmacher)	65
Polyvinylchlorid (Polymer-Matrix)	33
Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat (Additiv)	1

Der Elektrodenaufbau aus mehreren polymerhaltigen, funktionalen Schichten ermöglicht eine weitgehend reproduzierbare Elektrodenherstellung sowie eine große Variabilität im Elektroden-Design.

Die Herstellung siebdruckgefertigter Referenzelektroden erfolgte durch Aufdrucken von AgCl-haltigen Pasten. Gegenwärtig erfolgen Untersuchungen zur Modifizierung der siebdruckgefertigten Referenzelektroden mit salzhaltigen Elektrolyten definierter Zusammensetzung.

Abbildung 1 zeigt einen Ca^{2+} -selektiven All-Solid-State-Sensor mit 3 Messelektroden und integrierter Referenzelektrode. Der Aufbau der ionenselektiven Elektrode aus mehreren funktionalen Schichten ist in Abbildung 2 dargestellt.

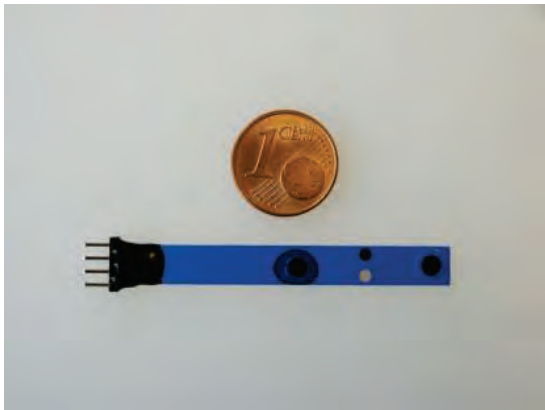


Abb. 1 Potentiometrischer Sensor für Ca^{2+} -Bestimmungen

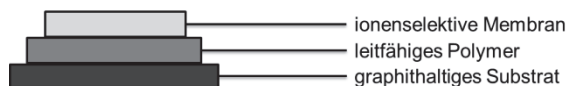


Abb. 2 Schichtaufbau der Ca^{2+} -selektiven Elektrode

Ergebnisse

Die neuen Elektroden eignen sich als Indikatorelektroden für potentiometrische Titrations zur Ermittlung des Ca^{2+} -Gehaltes von Trinkwasserproben.

Abbildung 3 zeigt Titrationskurven, die mit den Ca^{2+} -selektiven Elektroden als Indikatorelektroden erhalten wurden, am Beispiel einer Trinkwasserprobe. Als Referenzelektroden wurden konventionelle Ag/AgCl-Elektroden mit Flüssigableitung (a) und siebdruckgefertigte All-Solid-State-Referenzelektroden (b) eingesetzt. Der ermittelte Ca^{2+} -Gehalt beträgt 38,1 mg/L. Die erzielten Ergebnisse stimmen mit den Werten, die mittels Titration mit Farbindikatoren bzw. mit Ionenchromatographie erhalten wurden, überein. Auch der Vergleich mit den vom jeweiligen

Wasserversorger angegebenen Werten zeigte gute Übereinstimmung.

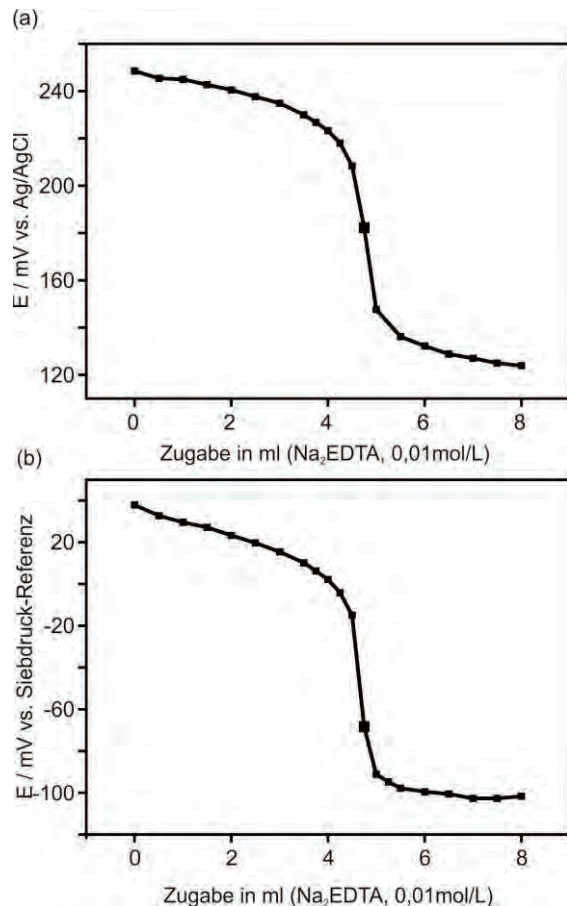


Abb. 3 Potentiometrische Titration einer Umweltprobe mit neuen Ca^{2+} -selektiven All-Solid-State-Elektroden
a) vs. Ag/AgCl
b) vs. Siebdruck-RE

In Abbildung 4 ist das potentiometrische Ansprechverhalten in Ca^{2+} -Lösungen unterschiedlicher Konzentration und in realen Proben dargestellt. Die Elektroden zeichnen sich durch eine gute Potentialstabilität aus. Die Steilheit beträgt im Konzentrationsbereich 10^{-4} mol/L - 10^{-1} mol/L > 25 mV/Dekade. Folgende Selektivitätskoeffizienten wurden nach der Methode der fixierten Störionenaktivität mit einer konstanten Störionenkonzentration von 10^{-2} mol/L ermittelt:

- $\lg K_{\text{Ca-Mg}} = -1,8$
- $\lg K_{\text{Ca-Cu}} = -1,9$
- $\lg K_{\text{Ca-Na}} = -1,4$

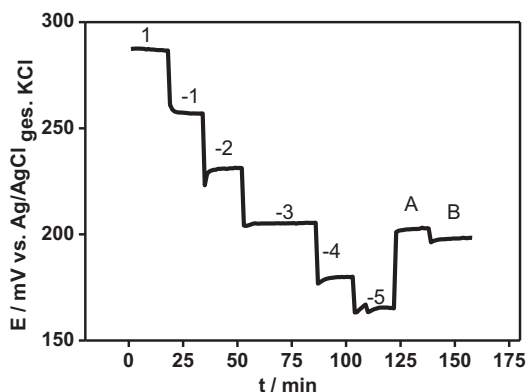


Abb.4 Potentiometrische Ansprechkurve einer Ca^{2+} -selektiven All-Solid-State-Elektrode

Lösungen: CaCl_2 ($1 \text{ mol/L} \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$)

Umweltproben:

A: Trinkwasser Dresden

B: Trinkwasser Freiberg

Zusammenfassung und Ausblick

Mit den neuen Sensoren in All-Solid-State-Konfiguration auf Dickschichtbasis stehen leicht handhabbare, kostengünstig mit geringem Chemikalienaufwand herstellbare, potentiometrische Analytoren zur Bestimmung des Ca^{2+} -Gehalts und der Wasserhärte zur Verfügung. Die Elektroden sind mechanisch stabil, mehrfach verwendbar und insbesondere für einen dezentralen Vor-Ort-Einsatz und für *In-Situ*-Bestimmungen geeignet. Die Sensoren sind in Umweltproben ohne aufwendige Vorbehandlungen einsetzbar. Zukünftig ist die Entwicklung elektrochemischer, siebdruckgefertigter, potentiometrischer All-Solid-State-Sensoren zur Detektion von Schwermetallionen geplant.

Literatur

- [1] J. Schwarz, K. Trommer, M. Mertig, „Umweltanalytik mit potentiometrischen Elektroden“, GIT Labor-Fachz. 1 (2013), 29-31
- [2] J. Schwarz, H. Kaden, „Neue potentiometrische Dickschichtsensoren auf Graphitbasis“, GIT Labor-Fachz. 3 (2010), 228-231
- [3] J. Schwarz, H. Kaden, 7. Dresdner Sensorsymposium 2005, Tagungsband, S. 287-290
- [4] K. C. Honeychurch, “Screen-printed Electrochemical Sensors and Biosensors for Monitoring Metal Pollutants”, Insciences J. (2012) 2, 1-51
- [5] J. Bobacka, “Conducting Polymer-Based Solid-State Ion-selective

Electrodes”, Electroanalysis 18, 2006, 7-18

- [6] J. E. Zachara, R. Toczylowska, R. Pokrop, M. Zagorska, A. Dybko, W. Wroblewski, “Miniaturised All-Solid-State Potentiometric Ion Sensors based on PVC-Membranes Containing Conducting Polymers”, Sensors and Actuators B 101 (2004), 207-212
- [7] A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas, “Electrochemical Sensors based on Conducting Polymer - Polypyrrole”, Electrochim. Acta 51 (2006), 6025- 6037
- [8] K. Y. Chumbimuni-Torres, N. Rubinova, A. Radu, L. T. Kubota, E. Bakker, “Solid Contact Potentiometric Sensors for Trace Level Measurements”, Anal. Chem. (2006), 15, 1318-1322

Dank

Die Autoren danken Herrn Dipl.-Ing. Frank Gerlach (Kurt-Schwabe-Institut) für die Bereitstellung der Grundstrukturen der Dickschichtelektroden und Herrn Dr. Wolfgang Fichtner (Kurt-Schwabe-Institut) für die photographische Aufnahme.