

# Voltammetrische Bestimmung von Cu(II)- und In(III)-Ionen an modifizierten *All-Solid-State*-Dickschichtelektroden auf Graphitbasis

Johannes Schwarz<sup>1</sup>, Kathrin Trommer<sup>1</sup>, Frank Gerlach<sup>1</sup>, Michael Mertig<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg, Kurt-Schwabe Straße 4, 04736 Waldheim, Deutschland

<sup>2</sup>TU Dresden, Professur für Physikalische Chemie, Mess- und Sensortechnik, 01062 Dresden, Deutschland

E-Mail: schwarz@ksi-meinsberg.de

## Zusammenfassung

Festkontaktierte, siebdruckgefertigte *All-Solid-State*(ASS)-Elektroden auf Basis von Graphit wurden für die empfindliche voltammetrische Bestimmung der strategisch wichtigen Metallionen In(III) und Cu(II) entwickelt. Die Modifizierung der graphithaltigen Transducer erfolgte elektrochemisch durch *In-situ*-Beschichtungen mit Bismutfilmen für In(III)-Bestimmungen und mit Antimonfilmen für Cu(II)-Bestimmungen in optimierten Elektrolyten mit definierten pH-Werten. Weiterhin wurden durch Auftropfen (*Drop-Casting*) des Komplexbildners 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol (PAN) und des kationenaustauschenden Polymers Nafion<sup>®</sup> ASS-Elektroden für die Cu(II)-Bestimmung präpariert. Referenz- und Gegenelektrode wurden mittels Siebdruck von Graphit- und AgCl-haltigen Pasten hergestellt. Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode wurden platzsparend auf miniaturisierten Keramiksubstraten aufgebracht. Die Metallionenbestimmungen erfolgten mit der Anodischen-Stripping-Voltammetrie (ASV). Die voltammetrischen ASS-Sensoren sind für den Nachweis der Zielmetallionen im unteren ppb-Bereich geeignet und mehrmalig einsetzbar.

**Keywords:** Dickschichtsensor, strategisch wichtige Metalle, Anodische-Stripping-Voltammetrie, *All-Solid-State*-Elektrode

## 1. Motivation und Ziel

Es besteht ein zunehmender Bedarf, miniaturisierte, robuste und leicht handhabbare Analysatoren für die Bestimmung von Umweltschadstoffen wie z.B. Metallionen auch vor Ort und dezentral einzusetzen [1-3]. Eine feldtaugliche Analytik von strategisch wichtigen Industrie-Metallen wie z.B. Kupfer und Indium sind von besonderem Interesse in Industrieländern wie Deutschland. Eine ressourcenschonende Verwertung bzw. ein Recycling von industriellen Wertstoffen wird für rohstoffarme Länder im Hinblick auf eine Importunabhängigkeit dieser Wertstoffe immer wichtiger.

Elektrochemische ASS-Sensoren eignen sich für eine mobile und präventive Schadstoffanalytik aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften wie z.B. hohe Sensitivität, Robustheit,

günstiges Preis/Leistungs-verhältnis und geringer apparativer Aufwand [4-9].

Ziel der Arbeiten ist es, zuverlässige, preisgünstige und robuste, vor Ort einsetzbare elektrochemische Analysatoren in *All-Solid-State*-Konfiguration für die Bestimmung der Metallionen Cu(II) und In(III) zu entwickeln. Der Einsatz der neuen Sensoren soll zukünftig auch in Umweltproben wie Oberflächenwässern und im dezentralen Umweltmonitoring erfolgen. Vielfältige Anwendungen können sich daher im Vorfeld von aufwendigen Laboruntersuchungen ergeben. Die Sensoren sind auch zur Referenzierung von biologischen Sensor-Aktor-Systemen bzw. Ganzzellsystemen vorgesehen.

## 2. Ergebnisse

### 2.1 Elektrodenpräparation und -aufbau

Die Elektrodenpräparation mit Antimon- und Bismutfilmen erfolgte durch Zugabe einer Antimon- bzw. Bismut-Salzlösung definierter Konzentration direkt in die Messlösung. Die Bi(III)- bzw. Sb(III)-Ionen werden zusammen mit den Zielmetallionen auf der graphithaltigen Elektrodenoberfläche unter potentiostatischen Bedingungen bei festgelegten Potentialen *in situ* abgeschieden.

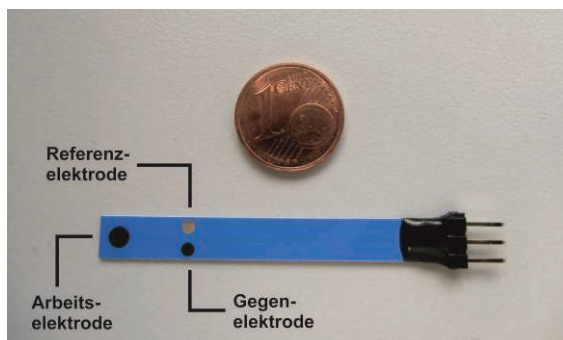
Eine weitere Elektrodenmodifizierung erfolgte durch Beschichten mit einer PAN-Lösung als erster Schicht und anschließend mit einer Nafion®-Lösung als zweiter Schicht durch *Drop Casting* auf die Graphitoberfläche.

Durch die spezifischen Beschichtungen der siebdruckgefertigten Transducer mit den ionenkomplexierenden Schichten bzw. mit den Metall-Modifiern sind empfindliche und spezifische Metallionenbestimmungen mittels ASV mit differentiellem Pulsmodus möglich.

Kreisförmige, *All-Solid-State*-Dickschichtreferenzelektroden auf AgCl-Basis sowie siebdruckgefertigte Gegenelektroden aus Graphit wurden zusammen mit den modifizierten Arbeitselektroden auf miniaturisierten Keramiksubstraten platzsparend aufgebracht.

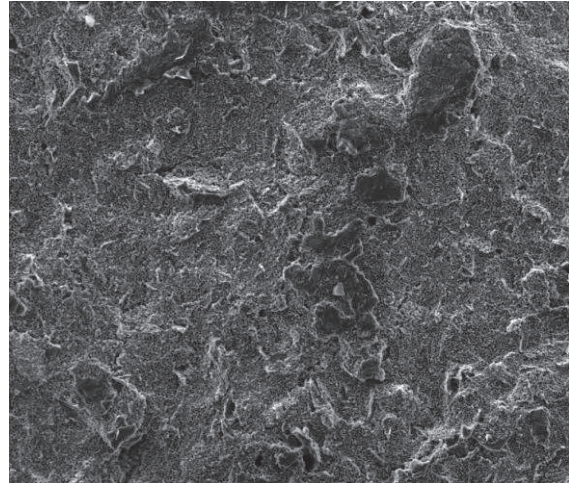
Die einzelnen Präparationsschritte zur Sensorherstellung wurden optimiert und konnten reproduzierbar durchgeführt werden.

*Abbildung 1* zeigt einen voltammetrischen Sensor. Die Elektrodenabstände betragen 10 mm zwischen Arbeits- und Referenzelektrode bzw. 3 mm zwischen Gegen- und Referenzelektrode. Die Elektroden besitzen Durchmesser von 3 mm (Arbeitselektrode) und 1,5 mm (Referenz- und Gegenelektrode).



*Abb. 1: Voltammetrischer Sensor.*

In *Abbildung 2* ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM) der Oberfläche einer Graphitdickschichtelektrode zu sehen.



*Abb. 2: REM-Aufnahme einer Graphitdickschichtelektrode (Vergrößerung x2000).*

Alle Präparationsschritte erfolgten unter geringem Chemikalieneinsatz. Eine effiziente Reinigung der Arbeitselektroden wurde durch mehrminütiges Eintauchen in eine EDTA-Lösung erzielt. Dadurch können die Sensoren mehrmalig eingesetzt werden.

### 2.2 Voltammetrische Untersuchungen an modifizierten Elektroden

Ergebnisse der stripping-voltammetrischen Bestimmungen sind in den *Abbildungen 3-5* dargestellt. Die Potentiale wurden gegen siebdruckgefertigte ASS-Referenzelektroden auf Ag/AgCl-Basis gemessen.

Die *Abbildung 3* zeigt die voltammetrische Bestimmung von Cu(II)-Ionen an einer *in situ* generierten Antimonfilm-Dickschichtelektrode. Es wurde ein HCl-Elektrolyt der Konzentration 0,01 mol/L eingesetzt. Die in die Messlösung zugegebene Sb(III)-Konzentration war > 1,0 mg/L. Erkennbar ist ein von der Cu(II)-Konzentration abhängiges Signal bei einem Peakpotential ( $E_{Peak}$ ) von -0,28 V, das für analytische Auswertungen geeignet ist. Nachweisgrenzen (3 S/N) von 5 ppb wurden im Durchschnitt bei einer Anreicherungszeit von 180 s ermittelt. Der Linearitätsbereich für die Cu(II)-Bestimmung erstreckt sich bis ca. 70 ppb. Die Bestimmungen erfolgten bei einem Anreicherungspotential ( $E_A$ ) von -0,5 V.

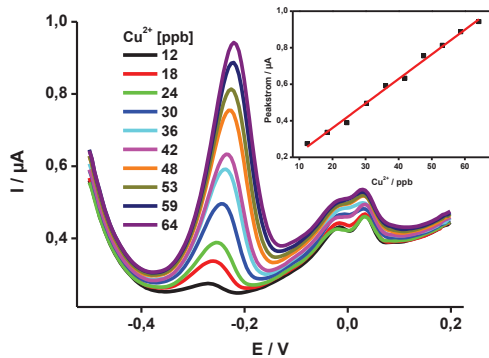


Abb. 3: Bestimmung von Cu(II) an einer Antimon-modifizierten Elektrode mit ASV; Anreicherungspotential:  $-0,5\text{ V}$ , Anreicherungszeit:  $300\text{ s}$ , Elektrolyt: HCl ( $0,01\text{ mol/L}$ ).

Abbildung 4 zeigt die Bestimmung von Cu(II)-Ionen an einer mit der ionenkomplexierenden Substanz PAN und dem kationenaustauschenden Polymer Nafion® modifizierten Elektrode. Die Untersuchungen wurden in  $0,01\text{ mol/L}$  HCl durchgeführt. Als Nachweisgrenze wurde im Durchschnitt  $10\text{ ppb}$  bei einer Anreicherungszeit von  $180\text{ s}$  ermittelt. Der Linearitätsbereich für die Cu(II)-Bestimmung erstreckte sich bis ca.  $250\text{ ppb}$ . Das Anreicherungspotential ( $E_A$ ) betrug  $-0,8\text{ V}$ , das Peakpotential ( $E_{\text{Peak}}$ )  $-0,18\text{ V}$ .

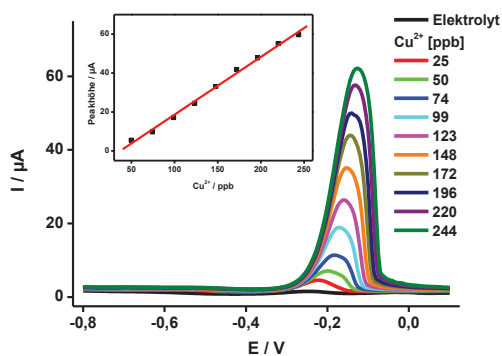


Abb. 4: Bestimmung von Cu(II) an einer PAN-Nafion®-modifizierten Elektrode mit ASV; Anreicherungspotential:  $-0,8\text{ V}$ , Anreicherungszeit:  $180\text{ s}$ , Elektrolyt: HCl ( $0,01\text{ mol/L}$ ).

Abbildung 5 zeigt die Bestimmung von In(III)-Ionen an einer *in situ* mit Bismut modifizierten Elektrode in Acetatpuffer als Elektrolyt. Die Bismutsalz-Konzentration betrug  $> 1,0\text{ ppm}$ . Das voltammetrische Signal wurde bei einem Potential von  $-0,82\text{ V}$  registriert. Die ermittelte Nachweisgrenze betrug durchschnittlich  $20\text{ ppb}$  bei einer Anreicherungszeit von  $5\text{ min}$  und

einem Anreicherungspotential ( $E_A$ ) von  $-1,3\text{ V}$ . Der Linearitätsbereich für die In(III)-Bestimmung erstreckte sich bis ca.  $70\text{ ppb}$ .

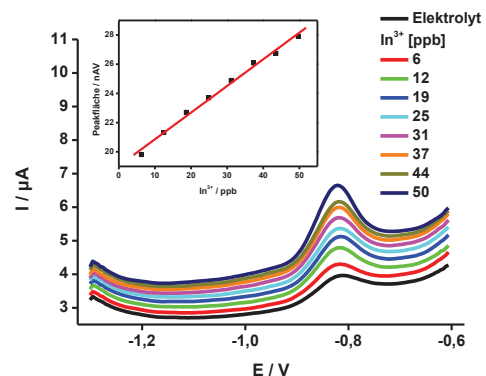


Abb. 5: Bestimmung von In(III) an einer Bismut-modifizierten Elektrode mit ASV; Anreicherungspotential:  $-1,3\text{ V}$ , Anreicherungszeit:  $300\text{ s}$ , Elektrolyt: Acetatpuffer.

Die Ergebnisse zeigen, dass Cu(II)- und In(III)-Ionen mit den neu entwickelten Sensoren im Bereich  $< 100\text{ ppb}$  gut bestimmbar sind.

In Tabelle 1 sind optimierte Messparameter für die Bestimmung mit den verschiedenen Elektrodentypen zusammengefasst.

Tabelle 1: Messparameter für Metallionenbestimmungen.

Ion	Elektrolyt	Modifier	$E_A$	$E_{\text{Peak}}$
Cu(II)	$0,01\text{ mol/L}$ HCl (pH 2)	PAN + Nafion®	$-0,8\text{ V}$	$-0,18\text{ V}$
Cu(II)	$0,01\text{ mol/L}$ HCl (pH 2)	Sb-Film	$-0,5\text{ V}$	$-0,28\text{ V}$
In(III)	Acetatpuffer (pH 4,6)	Bi-Film	$-1,3\text{ V}$	$-0,82\text{ V}$

### 3. Ausblick und Perspektiven

Durch Immobilisierung funktionaler Schichten oder mittels elektrochemischer *In-situ*-Abscheidung auf siebdruckgefertigten Keramiksubstraten können empfindliche ASS-Sensoren für die voltammetrische Bestimmung von Cu(II)- und In(III)-Ionen reproduzierbar und ohne großen Chemikalienaufwand hergestellt werden. Für einen zukünftigen Einsatz der Sensoren ergeben sich insbesondere im dezentralen Monitoring und in der Gewässerkontrolle gute Anwendungsmöglichkeiten. Der Einsatz der Siebdrucktechnik ermöglicht eine preisgünstige Elektrodenherstellung in hohen

Stückzahlen und eine weitgehende problemlose Änderung des Sensorlayouts und der Elektrodenabstände.

Die vorgestellten Elektroden können nach Modifizierung zur Bestimmung weiterer umweltrelevanter Ionen eingesetzt werden. Dadurch ergeben sich Perspektiven für Multielementensensoren. Durch die vorteilhafte Kombination von Siebdrucktechnologie zur Elektrodenpräparation und der Stripping-Voltammetrie als hochsensitive Bestimmungsmethode eröffnen sich vielfältige Möglichkeiten in einer flächendeckenden mobilen Umweltanalytik. Eine Bestimmung der Zielmetallionen in realen Proben wird zukünftig angestrebt.

#### 4. Literatur

- [1] J. Schwarz, K. Trommer, M. Mertig, *GIT Labor-Fachzeitschrift* 3 (2014) 53-55.
- [2] J. Schwarz, K. Trommer, M. Mertig, *GIT Labor-Fachzeitschrift* 1 (2017) 35-37.
- [3] J. Schwarz, K. Trommer, M. Mertig, *American Journal of Analytical Chemistry* 7 (2016), 525 - 532; doi: org/10.4236/ajac.2016.77048.
- [4] B. J. Privett, J. H. Shin, M. H. Schoenfisch, *Analytical Chemistry* 82 (2010) 4723-4741; doi:10.1021/ac101075n.
- [5] K. C. Honeychurch, J. P. Hart, *Trends in Anal. Chem.* 22 (2003) 456-469; doi: org/10.1016/S0165-9936(03)00703-9.
- [6] O. Domingues Renedo, M. A. Alonso-Lomillo, M. J. Arcos Martinez, *Talanta* 73 (2007) 202-219; doi: org/10.1016/j.talanta.2007.03.050.
- [7] N. Lezi, A. Economou, P. A. Dimovasilis, P. N. Trikalitis, M. I. Prodromidis, *Analytical Chimica Acta* 728 (2012) 1-8; doi: org/10.1016/j.aca.2012.03.036.
- [8] R. De Marco, G. Clarke, B. Pejic, *Electroanalysis* 19 (2007) 1987-2001; doi: 10.002/elan.200703916.
- [9] A. Jasinski, M. Urbanowicz, M. Guzinski, M. Bochenska, *Electroanalysis* 27 (2015) 745-751; doi: 10.1002/elan.201400585.

#### Dank

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Wachstumskern BioSAM, Teilprojekt BioNEWS (Förderkennzeichen: 03WKCL03G) gefördert.