

Dickschicht Sulfidsensor auf Basis einer Chalkogenidglas-ISE

U. Enseleit¹, C. Feller², U. Partsch², W. Vonau¹

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

²Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme, Dresden, Germany, Deutschland

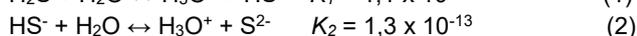
Kontakt: ute.enseleit@ksi-meinsberg.de

Einleitung

Die quantitative Sulfidionenbestimmung ist von großer praktischer Bedeutung. So spielt sie z. B. bei der Langzeit-In-Situ-Überwachung von Thermalbädern, geothermalen Böhrlochern und Abwassernetzen eine nicht unbedeutende Rolle. Für die Bestimmung von Sulfid in Lösung werden u. a. sowohl kolorimetrische und iodometrische Methoden als auch ein potentiometrisches Verfahren unter Verwendung einer konventionellen Silbersulfid-Elektrode nach Probenhandhabung und Konditionierung auf hohen pH-Wert beschrieben [1]. Ebenso wurde schon über die Verfügbarkeit anionenselektiver Chalkogenidglas (CG)-Elektroden zur Bestimmung von Gesamtsulfid-, Bromid- und Iodidionen in wässrigen Lösung berichtet [2-5]. Bei diesen Sensoren handelt es sich um stabförmige CG-Sensoren, wobei geschmolzene CG-Stücke mechanisch zerkleinert, elektrisch kontaktiert, armiert und ggf. plan geschliffen werden. Dieses Herstellungsverfahren ist kostenintensiv und zeitaufwendig. Das Ziel unserer Arbeit ist es, eine geeignete Glaszusammensetzung aufzufinden und technologische Prozesse zu entwickeln, um zu in Dickschicht (DS)-Technik herstellbaren planaren, sulfidionenselektiven CG-Elektroden zu gelangen. Vorteile eines Sulfid-DS-Sensors beruhen auf seiner mechanischen Robustheit und hohen chemischen Beständigkeit, auch ist perspektivisch die Möglichkeit der Integration mehrerer Sensormembranen auf Basis von CGs, sowie z. B. eines pH-sensitiven Glases und eines Temperatursensors auf einem Chip zum simultanen Nachweis von Anionen oder Kationen, des pH-Wertes und der Temperatur gegeben [6, 7].

Experimentelles

Bei der Bestimmung von Sulfiden in wässrigen Lösungen sind das chemische Gleichgewicht zwischen verschiedenen Sulfidspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert und auftretende Redoxprozesse in Gegenwart von Sauerstoff zu beachten. Die zweistufige Dissoziation des gelösten Schwefelwasserstoffs wird durch die Gleichungen 1 und 2 und die Gleichgewichtskonstanten (K_1 und K_2) beschrieben:



Unterhalb von pH 5 liegt hauptsächlich das gelöste Gas H_2S vor bzw. wird es freigesetzt. Die dominierende Spezies bei $7 < \text{pH} < 13$ ist HS^- , während S^{2-} -Ionen nur oberhalb von pH 12 in einem signifikanten Anteil auftreten. Alle Sulfidspezies werden im oxidierenden Medium oder bei Anwesenheit

von Sauerstoff zu elementarem Schwefel und weiter zu SO_3^{2-} - bzw. zu SO_4^{2-} oxidiert. Die Gesamtsulfidkonzentration S_T in Lösung kann somit wie folgt ausgedrückt werden:

$$S_T = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (3)$$

Durch die Entwicklung der selektiven DS-Elektroden auf CG-Basis soll vor allem das im neutralen pH-Bereich existierende HS^- , z. B. in Abwasserreinigungsanlagen, in natürlichen Gewässern oder im Meerwasser potentiometrisch detektiert bzw. online überwacht werden können.

Material und Methoden

Für die Herstellung der CGs wurden CdS-, AgI-, Ag_2S - und As_2S_3 -Pulver verwendet, jeweils in einer Reinheit von $> 99,99$ Gew.-%. Das Schmelzen des Sensormaterials der Zusammensetzung 4 CdS - 24 AgI - 25 Ag_2S - 47 As_2S_3 (mol %) erfolgte in einer zylindrischen Quarzampulle. Diese wurde in eine Reaktionskammer mit Stickstoff gefüllt, evakuiert ($< 10^{-3}$ mbar) und hermetisch abgedichtet. Das Pulvergemenge wurde in einen Quarzglasreaktor überführt, der dann in einen Rohofen eingebracht wurde. Für die langsame Bewegung der Ampulle während der Aufheizphase mit 100 bis 110 °C/h bis zu einer Temperatur von 980 °C und einer Schmelzprozessdauer von 20 h wurde ein Rührer verwendet. Unmittelbar nach dem Schmelzvorgang wurde die Ampulle in kaltem Wasser abgeschreckt und zur Sammlung des Glases zerstört.

Mit Methoden der Thermoanalytik wurde geprüft, ob das CG mit Dickschichttechnologie prozessierbar und zu einer dichtsinternden Glasmembran verarbeitbar ist. Das thermische Zersetzungsverhalten des CGs wurde mittels simultaner Thermogravimetrie-Differenzthermoanalyse mit dem Gerät STA 449 C der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH im Temperaturbereich von 15 °C bis 820 °C unter Stickstoffatmosphäre am CG-Pulver untersucht.

Mit der Thermomechanischen Analyse TMA 402 F1 Hyperion, ebenfalls von NETZSCH-Gerätebau GmbH, wurde das Sinterverhalten des CG-Glaspulvers unter Stickstoff bestimmt. Dafür sind zylindrische Pulverpresslinge mittels uniaxialen Pressens hergestellt und vermessen worden.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) mit dem Gerät D8 advance der Firma Bruker wurde überprüft, ob die CG im amorphen oder kristallinen Zustand vorliegen.

Die Abscheidung einer CG-Membran in DS-Technik auf einem Keramiksubstrat (Abb. 1) erfordert die Verarbeitung einer Glaspaste, wofür Glaspulver benötigt wird. Dazu wurde das CG-Bulkmaterial in einer Planetenkugelmühle trocken zum Glaspulver gemahlen. Für die Herstellung der

Glaspaste ist ein organisches Vehikel verwendet worden. Dieses wurde durch Einrühren des Polymers Methacrylatharz in das Lösungsmittel Terpeneol bei 80 °C hergestellt.

Die Pastenherstellung erfolgte durch Dispergieren des Glaspulvers in dem organischen Vehikel. Um das Pulver fein zu dispergieren und zu deagglomerieren, wurde die Paste fünfmal auf einem Dreiwalzwerk 50EC (EXAKT Advanced Technologies) bearbeitet. Das Mahlgut ist bis zu einer Korngröße < 30 µm dispergiert worden. Die Glaspaste wurde im Siebdruckverfahren auf ein ZrO₂-Substrat über eine Goldschicht gedruckt. Der Einbrand der CG-Schicht erfolgte entsprechend der Sintertemperatur des Glases.

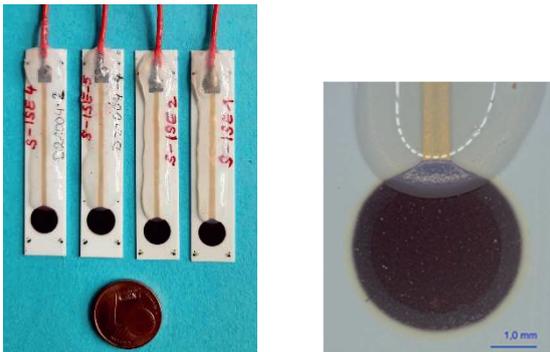


Abb. 1: Prototypen von DS-Elektroden (links), sensitive Elektrodenoberfläche (rechts)

Zur Verhinderung einer Sulfidoxidation bei den potentiometrischen Messungen wurde bei der Herstellung der Kalibrierlösungen unter Verwendung von Na₂S x 9H₂O mit einer Reinheit von 98 Masse-%, gekochtes und entgastes deionisiertes Wasser verwendet, um den gelösten Sauerstoff und CO₂ zu entfernen. Die Lösungen wurden jeden Tag frisch hergestellt. Innerhalb von 1 bis 2 Stunden wurden unter Luftabschluss die potentiometrischen Messungen in einer Zelle vorgenommen. Die pH-Werte der Sulfid-Kalibrierlösungen wurden mit 10⁻¹ M NaOH, 10⁻¹ M HNO₃ und mit TRIS-Puffer eingestellt und mit jeweils 10⁻¹ M KNO₃ zur Einstellung der Ionenstärke versehen. Es wurde mit einer auf 10⁻¹ M KNO₃ basierenden Salzbrücke gearbeitet, um die Referenzelektrode von der Messlösung zu trennen und das Ausfällen, z. B. von Silberchlorid, zu verhindern.

Für die Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens des Sensors gegenüber Cd²⁺-Ionen wurden aus einer 10⁻¹ M Cd(NO₃)₂-Stammlösung Kalibrierlösungen im Messbereich von 10⁻² M bis 10⁻⁶ M Cd²⁺ mit jeweils 10⁻¹ M KNO₃ zur Einstellung der Ionenstärke nach der Verdünnungsmethode hergestellt. Als Messgerät zur Elektrodenpotentialmessung und zur Datenaufzeichnung diente das Messsystem LM 3000 von der Sensortechnik Meinsberg GmbH (Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG).

Die Querempfindlichkeit des DS-Sensors gegenüber den Störionen KCl, KHCO₃, KBr und KI wurde nach der von der IUPAC empfohlenen Methode mit gemischten Lösungen bestimmt und die Selektivitätskoeffizienten wurden ermittelt.

Resultate und Diskussion

Abb. 2 zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm von einer Pulverprobe des CG. Die leicht geschwungene Reflexionslinie weist keine sichtbaren Peaks bzw. Reflexe auf. Hiermit wird ein amorphes Verhalten verbunden mit einer hohen Stabilität des Glases in wässrigen Lösungen bestätigt.

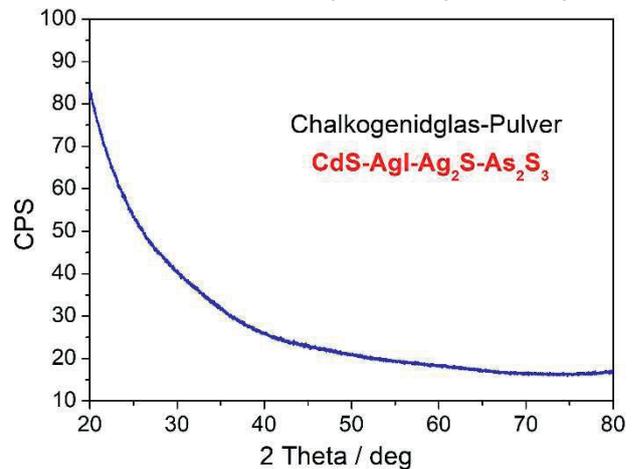


Abb. 2: Röntgenbeugungsdiagramm von Sulfid-sensitiven CG-Pulver

Die thermogravimetrische Untersuchung zeigt, dass das CG unter Stickstoff bis 320 °C thermisch stabil ist. Bei höheren Temperaturen tritt eine deutliche Masseabnahme auf, was auf die thermische Instabilität und Zersetzung des Glases hinweist (Abb. 3). Die mittels simultan durchgeführter Differenzthermoanalyse erhaltene DTA-Kurve zeigt bei 230 °C ein schwaches und bei 270 °C ein starkes exothermes Signal, wodurch eine neue Phasenbildung oder Kristallisation angezeigt wird. Bei 350 °C weist wiederum ein starkes endothermes Signal auf eine Phasenumwandlung oder Zersetzung hin.

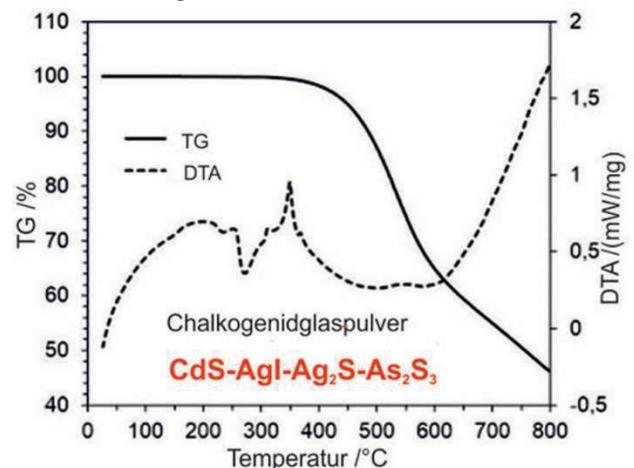


Abb. 3: Thermisches- und Sinterverhalten von Sulfid-sensitiven CG-Pulver

Für den Dickschichtprozess ist nur thermisch stabiles Glasmaterial geeignet, das während des Sinterns unter Beibehaltung der Stöchiometrie verdichtet werden kann. Für CdS-AgI-Ag₂S-As₂S₃-CG trifft dies zu. Das Glas kann bei

185 °C zu einer dichten Glasmembran versintert werden. Thermische Effekte durch Zersetzung, Kristallisation und Phasenumwandlung des CGs treten erst oberhalb der Sintertemperatur auf.

Das Ansprechverhalten einer neuen CG-DS-ISE in Natriumsulfid Kalibrierlösungen, die mit TRIS Puffer auf einen neutralen pH-Wert (7,3) hergestellt wurden, ist in Abb. 4 dargestellt. Die Steigung der DS-ISE Messkette im linearen Messbereich von 10^{-1} M bis ca. 10^{-5} M $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$, 10^{-1} M KNO_3 bei neutralem pH-Wert mit $60 \pm 0,5$ mV/p S_T stimmt gut mit der Nernst-Gleichung für einwertige Ionen (HS^-) überein.

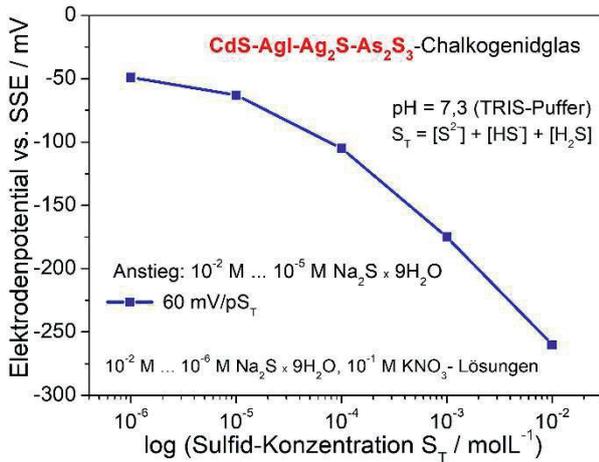


Abb. 4: Kalibrierkurve einer CG-Sulfid-ISE bei einem pH-Wert von pH 7,3

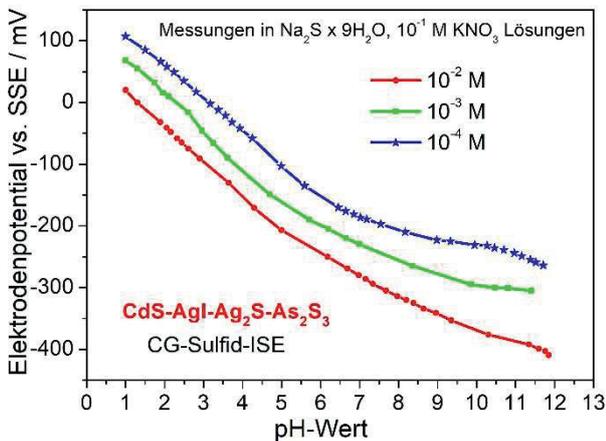


Abb. 5: pH-Abhängigkeit des Messsignals einer CG-Sulfid-ISE

Weiterhin wurden Messungen in Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen an Gesamtsulfid von 10^{-4} M, 10^{-3} M, und 10^{-2} M bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Abb. 5 zeigt einen konstanten Spannungsabfall von ca. 60 mV zwischen den drei Kurven mit dem Ergebnis, dass der Sensor im gesamten untersuchten pH-Bereich empfindlich ist.

Außerdem kann man im pH-Bereich von 1 bis 7 einen starken Abfall des Potentials beobachten, während für pH

> 7 nur eine geringfügige Potentialänderung stattfindet. Entsprechend dem Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Sulfid-Spezies steigt bei einem gegebenen S_T die HS^- -Konzentration linear über den pH-Bereich von 3 bis 7 an, um schließlich einen nahezu konstanten Wert über pH 7 zu erreichen. Dies ist ein Hinweis, dass die Sulfid-ISE empfindlich gegenüber HS^- -Spezies ist.

Weiterhin wurde eine Empfindlichkeit des $\text{CdS-Agl-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ -CG gegenüber Cadmiumionen festgestellt. Die Kalibrierkurve einer entsprechenden DS-Elektrode ist in Abb. 6 dargestellt. Es wurde eine Elektrodenempfindlichkeit von 26 mV/p Cd^{2+} in Kalibrierlösungen von 10^{-2} M bis 10^{-6} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, 10^{-1} M KNO_3 bestimmt. Dieser Umstand muss für praktische Messungen in Betracht gezogen werden.

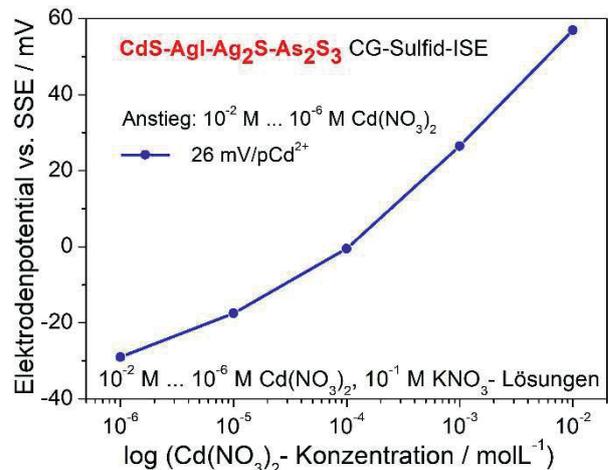


Abb. 6: Querempfindlichkeit gegenüber Cadmiumionen

Die Selektivitätskoeffizienten eines DS-Sensors auf Basis des Materialsystems $\text{CdS-Agl-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ in einem Messbereich von 10^{-2} M bis 10^{-6} M $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$, 10^{-1} M KNO_3 unter Zusatz einer konstanten Konzentration von 10^{-2} M an Störionen (KCl , KHCO_3 , KBr , KI) sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1: Selektivitätskoeffizienten einer Sulfid-GC-ISE gegen verschiedene Störionen (S)

Störion S	Selektivitätskoeffizient
Cl^-	2×10^{-5}
Br^-	2×10^{-3}
I^-	1×10^{-4}
HCO_3^-	3×10^{-3}

Die Kurvenverläufe in Abb. 7 zeigen, dass bei niedrigen Sulfidionen-Konzentrationen ab ca. 10^{-4} M, die Anwesenheit von Störionen in einer hohen Konzentration (10^{-2} M), das Elektrodenpotential der Elektrode signifikant beeinflussen können.

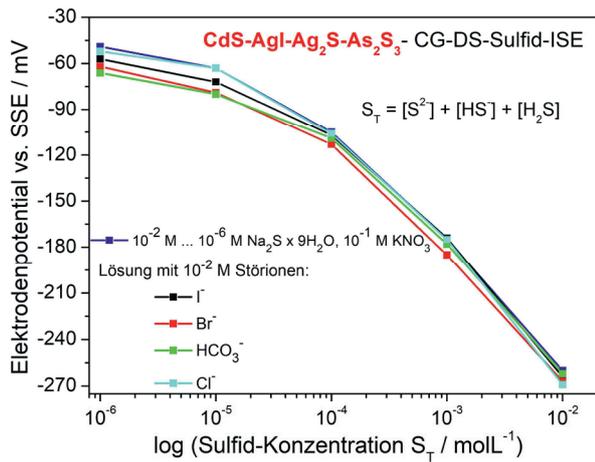


Abb. 7: Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten nach der Methode mit gemischten Lösungen

Zusammenfassung

Die Entwicklung und Verifizierung eines potentiometrischen Dickschichtensors auf Chalkogenidglas-Basis mit einer neuartigen Zusammensetzung zur Bestimmung von Sulfidionen in wässrigen Medien wurde vorgestellt. Es handelte sich um Materialien auf der Grundlage des Stoffsystems CdS-AgI-Ag₂S-As₂S₃, die für die Verarbeitung zu einer Glaspaste und deren Siebdruck und Einbrand auf ein Keramiksubstrat zur Herstellung einer dichten Glasmembran geeignet sind. Im Gegensatz zu konventionellen, basierend auf Ag₂S-haltigen Salzpresslingen hergestellten und für Sulfidionen empfindlichen potentiometrischen Elektroden, wurden für die CG-basierten ISE im neutralen pH-Bereich in einem Konzentrationsbereich von 10⁻² M bis 10⁻⁵ M Na₂S x 9 H₂O bei Raumtemperatur Elektrodenfunktionen von 60 mV/pS_T ermittelt. Dies entspricht einer leichten Übersteilheit in Bezug zu dem nach der Nernstschen Gleichung zu erwartenden Wert für die Detektion des dort existierenden HS⁻-Ions. Die Sensoren sind somit für eine Prozesskontrolle von zahlreichen Abwässern für direkte Messungen des gelösten Schwefelwasserstoffs geeignet. Außerdem zeichnen sie sich durch hohe mechanische Robustheit und chemische Beständigkeit aus.

Die Möglichkeit, perspektivisch weitere CGs und ein pH-sensitives Glas sowie einen Temperatursensor auf den keramischen Träger mit Hilfe der DS-Technologie aufzubringen, würde die Anwendungsbreite des Sensors zusätzlich erweitern.

Literatur

- [1] POULY, F.; TOURAND, E.; BUISSON, J.-F.; THOMAS, O.: An alternative method for the measurement of mineral sulphide in wastewater. In: *Talanta* 50, (1999), Nr. 4, S. 737-742, doi: 10.1016/S0039-9140(99)00201-5
- [2] ESSI, M. M.: Chemical Sensors for the determination of toxic species in solution. In: *Chalcogenide Letters* 8, (2011), Nr. 1, S. 25-31
- [3] ENSELEIT, U.; FELLER, C.; PARTSCH, U.; VONAU, W.: Iodide determination with chalcogenide glass electrodes. In: *J. of Solid State Electrochem.* 25, (2021), Nr. 8, S. 2293-2300, doi: 10.1007/s10008-021-05000-1
- [4] MILOSHOVA, M.S.; BALTES, D.; BYCHKOV, E.A.: New chalcogenide glass chemical sensors for S²⁻ and dissolved H₂S monitoring. In: *Water Science and Technology* 47, (2003), Nr. 2, S. 135-140, doi: 10.2166/wst.2003.0104
- [5] CALI, C.; TAILLADES, G.; PRADEL, A.; RIBES, M.: Determination of sulfur species using a glassy-crystalline chalcogenide membrane. In: *Sensors and Actuators B76*, (2001), S. 560-564, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00631-1
- [6] FELLER, C.; PARTSCH, U.: Ceramic multilayer technology as a platform for miniaturized sensor arrays for water analysis. In: *J. Sens. Sens. Syst.* 10, (2021), S. 83-91, doi 10.5194/jsss-10-83-2021
- [7] ENSELEIT, U.; BERTHOLD, M.; FELLER, C.; PARTSCH, U.; KÖRNER, S.; VONAU, W.: Chalcogenide Glass Based Heavy Metal Sensors In: *Sensors & Transducers* 219, (2018), Nr. 1, S. 1-8, <http://www.sensorportal.com>

Danksagung

Die Arbeiten wurden gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) im Rahmen des Programms „Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand“ (ZIM)-kooperationen unter dem Förderkennzeichen ZF 4088707AW9.

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