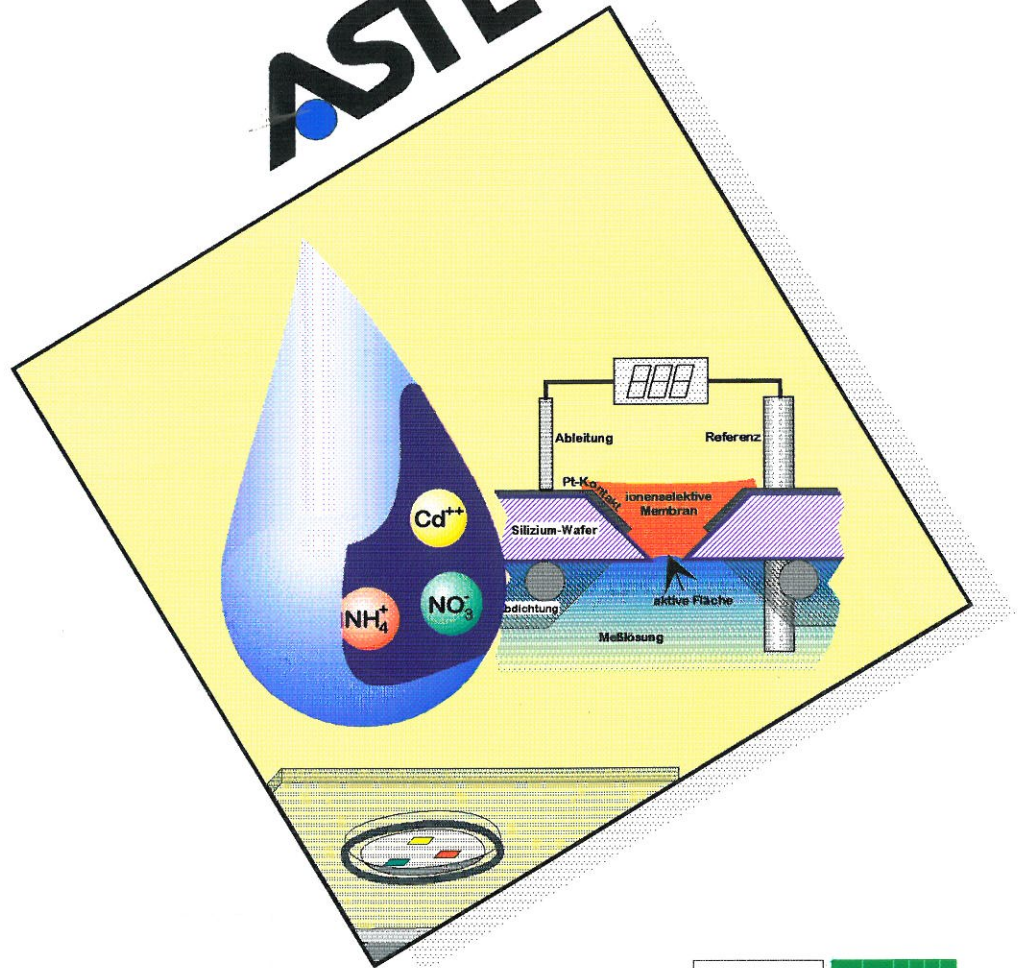


Abschlußbericht

**Potentiometrische  
Chemosensoren  
zur Schadstoffbestimmung  
in Ab- und Grundwässern**

Agentur für Sensor-Technologie GmbH

**ASTEC**



Gefördert durch die  
**Deutsche Bundesstiftung Umwelt**  
49007 Osnabrück - Postfach 17 05

Ein Gemeinschafts-  
projekt von ASTEC  
und ICB, Münster



## INHALTSVERZEICHNIS

1. Einführung .....	1
2. Optimierung der Containmentstrukturen .....	3
3. Integration der Containmentfüllungen .....	5
3.1. Experimentelles.....	5
3.1.1. Meßtechnik .....	5
3.1.2. Membranmaterialien .....	6
3.1.3. Chip-Vorbehandlung .....	7
3.1.4. Herstellung der photopolymerisierbaren Acrylatmatrix .....	7
3.1.5. Herstellung der ammoniumselektiven Acrylatmembran .....	9
3.1.6. Herstellung der ammoniumselektiven Fluorosilikonmembran.....	10
3.1.7. Herstellung der nitratselektiven Acrylatmembran .....	12
3.1.8. Herstellung der nitratselektiven Fluorosilikonmembran.....	13
3.1.9. Herstellung der cadmiumselektiven PVC-Membran.....	15
3.1.10. Herstellung der cadmiumselektiven Acrylatmembran.....	16
3.1.11. Herstellung der cadmiumselektiven Fluorosilikonmembran .....	16
3.2. Charakterisierung der ammoniumselektiven Membranen .....	17
3.2.1. Acrylatmatrix .....	17
3.2.2. Silikonmatrix.....	27
3.2.3. Übersicht ammoniumselektive Membranen .....	31
3.3. Charakterisierung der nitratselektiven Membranen .....	34
3.3.1. Acrylatmatrix .....	34
3.3.2. Silikonmatrix.....	49
3.3.3. Übersicht nitratselektive Membranen .....	53
3.4. Charakterisierung der cadmiumselektiven Membranen.....	57
3.4.1. PVC-Matrix.....	57
3.4.2. Silikonmatrix.....	65
3.4.3. Acrylatmatrix .....	65
3.4.4. Übersicht cadmiumselektive Membranen.....	67
3.5. Integration der Einzelsensoren auf einem Chip .....	68
4. Kontaktierung, Verkapselung und Konfektionierung .....	69
4.1. Chipaufnahme .....	69
5. Zusammenfassung.....	71

## 1. EINFÜHRUNG

Das von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderte Projekt „Potentiometrische Chemosensoren zur Schadstoffbestimmung in Abwässern und Grundwässern“ wurde in 18-monatiger Laufzeit gemeinsam vom Institut für Chemo- und Biosensorik e.V. (ICB) und der Agentur für Sensortechnologie GmbH (ASTEC) in Münster bearbeitet.

Die Basis des Projektes bildeten die von Prof. Dr. M. Knoll (ICB) entwickelten und 1991 zum Patent angemeldeten Containment-Sensoren, bei denen sich im Gegensatz zur herkömmlichen Sensortechnik die sensitive Komponente nicht mehr auf der Oberfläche, sondern im Inneren des Sensors befindet.

Die Containment-Technik bietet eine ganze Reihe von Vorteilen hinsichtlich Membranhaftung, Stabilität, Strukturierbarkeit, Herstellung und Materialverbrauch, die ausführlich im Projektantrag erläutert wurden. Für das hier vorgestellte Projekt interessierte vor allem die daraus resultierende Chance, zu massenproduktionsfähigen, kostengünstigen Multisensoren für mehrere umweltrelevante Meßparameter zu gelangen.

Ziel dieses Projektes war ein Chemosensor, der aus drei Einzelsensoren für Nitrat-, Ammonium- und Cadmium-Ionen besteht.

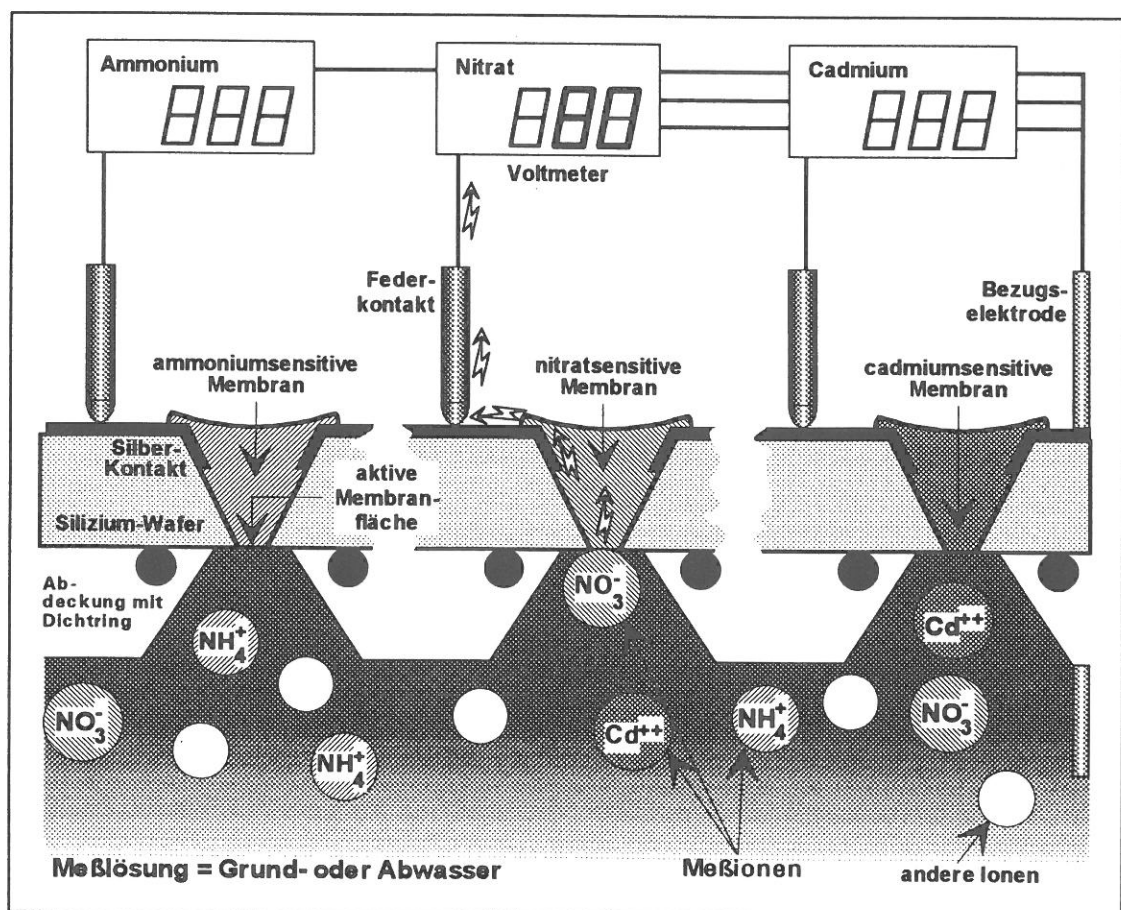
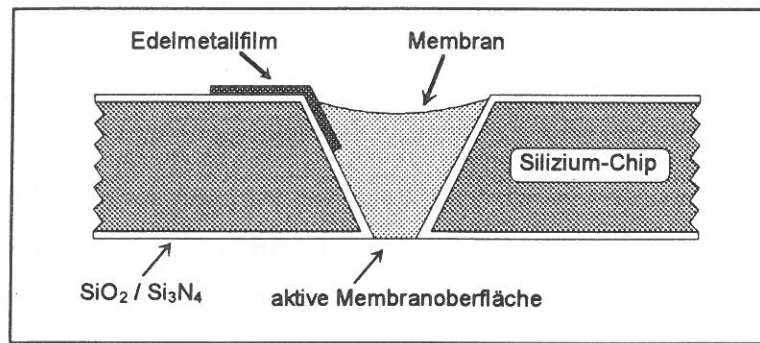


Abb.1.1.: Prinzip des Dreifachsensors für Schadstoffe in Grund- und Abwässern

Neben dem bereits erwähnten Projektantrag existiert bereits ein zweiteiliger Zwischenbericht vom Dezember 1994 bzw. Januar 1995. Sachverhalte aus diesen Projektunterlagen, die hier nur stichpunktartig und nur soweit zum Gesamtverständnis notwendig, wiederholt werden, sind ggf. dort nachzulesen.

## 2. OPTIMIERUNG DER CONTAINMENTSTRUKTUREN

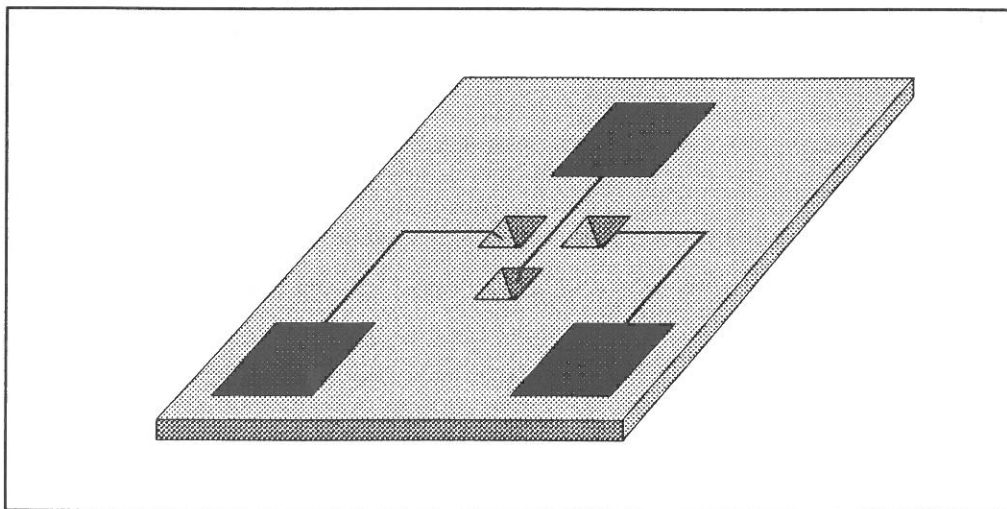
Charakteristikum der Containmentsensoren ist der pyramidenstumpf-förmige Durchbruch (Abb.2.1) durch einen Si-Einkristall, der durch anisotropes Ätzen hergestellt, kontaktiert und (zum Beispiel) mit einer ionensensitiven Membran gefüllt wird.



**Abb.2.1.: Prinzipieller Aufbau eines Containment-Sensors**

Die anisotrope Ätztechnik basiert auf unterschiedlichen Ätzraten der verschiedenen Kristallorientierungen. Zur Herstellung der gewünschten Containmentgeometrie benutzt man (100)-orientierte Si-Einkristalle.

Das Chip-Layout, wie bereits im Zwischenbericht beschrieben, enthält drei Einzelcontainments mit je einer Meßfläche von ca.  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  (Abb.2.2). Die Metallkontakte reichen ca.  $100\mu\text{m}$  tief in das Containment hinein, um einen sicheren Membrankontakt zu gewährleisten.



**Abb. 2.2: Rückseiten-Ansicht des Dreifach-Containment-Chips**

Der oben dargestellte Chip ist quadratisch mit einer Außenkantenlänge von 7 mm. Um diese Außenmaße exakt reproduzierbar herzustellen, wurden die Chips mit einer Wafersäge vereinzelt.

Da die Art der Isolierung der Si-Chips eine wesentliche Rolle im Verhalten der Sensoren spielt, wurden im Verlauf der Arbeiten folgende zwei Isolations-Materialien getestet, die in unterschiedlichen Dicken aufgebracht wurden:

- 1500 nm SiO<sub>2</sub> (durch feuchte Oxidation aufgebracht)
- 71 nm thermisches SiO<sub>2</sub> und 158 nm LP-CVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (durch Low Pressure Chemical Vapour Deposition aufgebracht).

Die elektrischen Eigenschaften sind exemplarisch in Abbildung 2.3 dargestellt und zeigen, daß der Isolationswiderstand der mit Siliziumdioxid isolierten Chips um den Faktor 10 größer ist. Um diesen zu ermitteln, wurde zwischen jeweils zwei Kontakten eine Strom-Spannungskennlinie gemessen, folglich drei I(U)-Kennlinien pro Chip. Je flacher eine solche Kennlinie verläuft, desto geringer ist der Stromfluß bei angelegter Spannung, d.h. desto größer ist der Widerstand zwischen den beiden Kontakten.

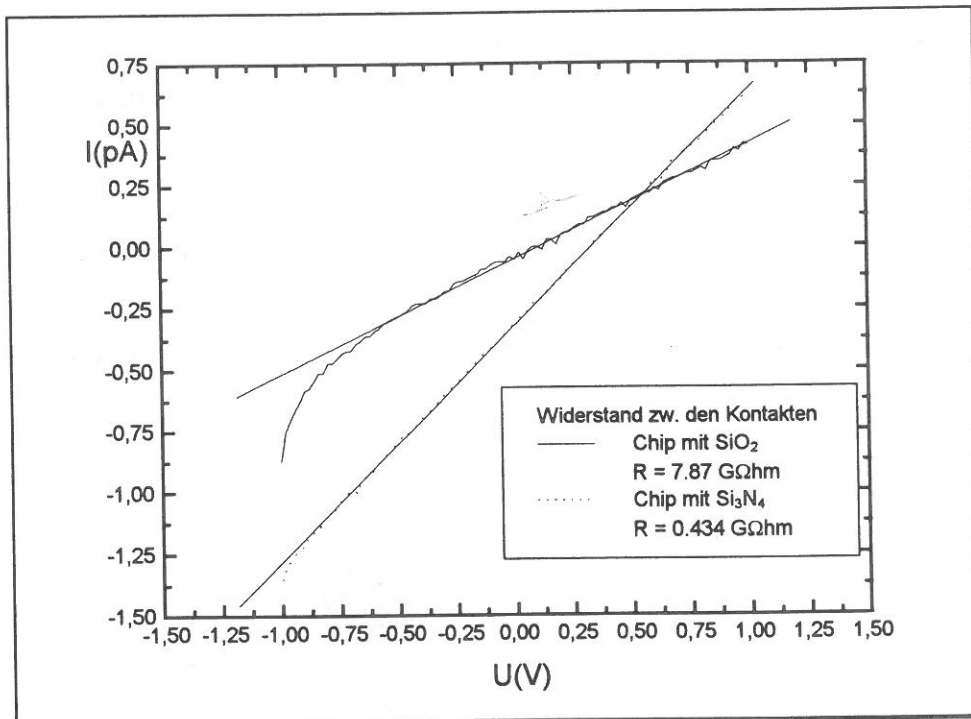


Abb. 2.3: I(U)-Kennlinien der Chips

### 3. INTEGRATION DER CONTAINMENTFÜLLUNGEN

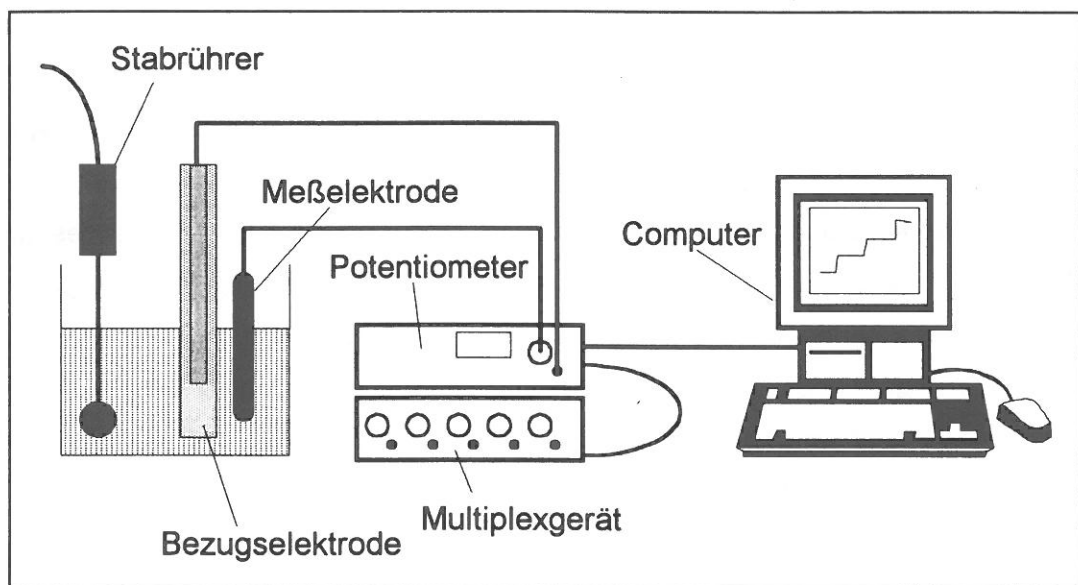
#### 3.1. Experimentelles

##### **3.1.1. Meßtechnik**

Die Charakterisierung der ionenselektiven Elektroden erfolgte durch potentiometrische Messungen (Abb. 3.1).

Für die Aufnahme der Kalibrierkurven ist auf ein hochohmiges pH-Meter der Firma WTW (pH3000) zurückgegriffen worden. Es kann mit einer Multiplex-Einheit (Multiplex 3000) verbunden werden, so daß bis zu 6 Sensoren quasi-simultan vermessen werden können. Die Auswertung erfolgt über eine speziell von uns entwickelte Software, die es erlaubt die Umschaltraten und die Anzahl der zu messenden Kanäle über einen PC zu steuern, die Ansprechkurven auf dem Bildschirm darzustellen und sie schließlich in einem nützlichen Dateiformat abzuspeichern. Diese Daten sind hervorragend dazu geeignet, sie zur Präsentation in entsprechende Programme zu importieren.

Durch den Einsatz eines Rührers während der Messungen wurde eine schnelle Durchmischung der Meßlösung und somit ein optimales Ansprechverhalten des Meßsystems erreicht.



**Abb. 3.1: Potentiometrische Meßanordnung**

Als Bezugslektrode wurde für die Messungen bei Raumtemperatur eine Silber/Silberchloridreferenzelektrode der Firma Orion (Modell 9002) eingesetzt. Diese Elektrode besitzt einen Doppelstromschlüssel, der das Potential der Elektrode von Änderungen der Zusammensetzung der Meßlösung weitgehend unbeeinflusst läßt. Der äußere Stromschlüssel wurde i.a. zur Vermeidung von Interferenzen durch Stromschlüsselionen mit 0,1 M Natrium-Formiat-Lösung gefüllt.

Mit Hilfe des potentiometrischen Meßaufbaus aus Abbildung 3.1 wurden Steilheiten (S; auch Steigung der Kennlinie bzw. Empfindlichkeit genannt), Nachweisgrenzen (NWG) und lineare Bereiche (LB), allgemein das sog. „Ansprechverhalten“ der verschiedenen ionenselektiven Elektroden bestimmt.

Zu diesem Zweck wurde deionisiertes Wasser (100 ml) vorgelegt und anschließend schrittweise Meßionen nach dem folgenden Verfahren zugegeben (Tab. 3.1).

**Tab. 3.1: Aufstockschemata zur Messung der potentiometrischen Containmentsensoren**

Schritt	Zugabe [ $\mu$ l]	Konzentration der Zugabe [mol/l]	Gesamt- volumen [ml]	Konzentration c der Lösung [mmol/l]	lg c
0	0		100		
1	10	0,01	100,01	0,001	-6,00
2	90	0,01	100,10	0,010	-5,00
3	900	0,01	101,00	0,099	-4,00
4	90	1	101,09	0,989	-3,00
5	900	1	101,99	9,805	-2,00
6	9000	1	101,99	90,098	-1,05

Weitere wichtige Sensorparameter sind Ansprechzeit, Langzeitstabilität und Selektivität. Letztere ermittelten wir mit der Methode der gemischten Lösungen, bei der zuerst eine Lösung vorgelegt wird, die das Störion in definierter Konzentration enthält und die man dann nach o.g. Schema die Meßionenkonzentration aufstockt (vergl. Abschnitt 3.2.3.).

Die Ansprechzeit bestimmt man mit Hilfe des zeitlichen Signalverlaufes für eine einzelne Konzentrationsstufe. Zu Vergleichszwecken wird meist die  $t_{95}$ -Zeit angegeben, d.h. die Zeit, in der das Sensorsignal 95% seines Endwertes erreicht hat.

Zu Aussagen über die Langzeitstabilität gelangt man, indem man an mehreren Versuchstagen immer wieder das Ansprechverhalten ermittelt und die Steilheiten und/oder das Signal einer bestimmten Konzentrationsstufe über der Zeit aufträgt.

### 3.1.2. Membranmaterialien

Für alle drei Sensoren kamen zwei verschiedene Matrixmaterialien zur Anwendung:

- photovernetzbares Acrylat
- Silikon.

Das Überprüfen der hergestellten Membrancocktails (Ermittlung der Steigung) erfolgte jeweils zunächst auf Dünnfilmsensoren. Das waren entweder gereinigte Glasträger, auf denen verkapselte Silberleiterbahnen aufgebracht waren, oder auch Doppelmatrix-



membranelektroden. So war es möglich, eine Aussage darüber zu treffen, ob die Steigung der Kalibrierkurve in einem akzeptablen Bereich lag.

### 3.1.3. Chip-Vorbehandlung

Um die Haftung der Photopolymersysteme auf Halbleiteroberflächen zu verbessern, bedarf es einer silanisierten Oberfläche.

Zuerst reinigt man die Chips mit dem Reiniger Decontam bei 80°C. Dann wird der Haftvermittler auf die Chips aufgegeben (was vorteilhafterweise im Vakuum geschieht, damit auch in den Containments der Haftvermittler wirken kann) und bei 160°C über eine Stunde ausgeheizt. Der von uns verwendete Haftvermittler ist ein 1:10-Gemisch von 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat und Aceton bzw. Ethanol.

Da Silikone auf siliziumartigen Oberflächen von vornherein über eine gute Haftung verfügen, war für die Fluorosilikonmatrix kein Haftvermittler erforderlich.

### 3.1.4. Herstellung der photopolymerisierbaren Acrylatmatrix

Die von uns entwickelten Acrylatmembranen haben im Prinzip folgende Zusammensetzung:

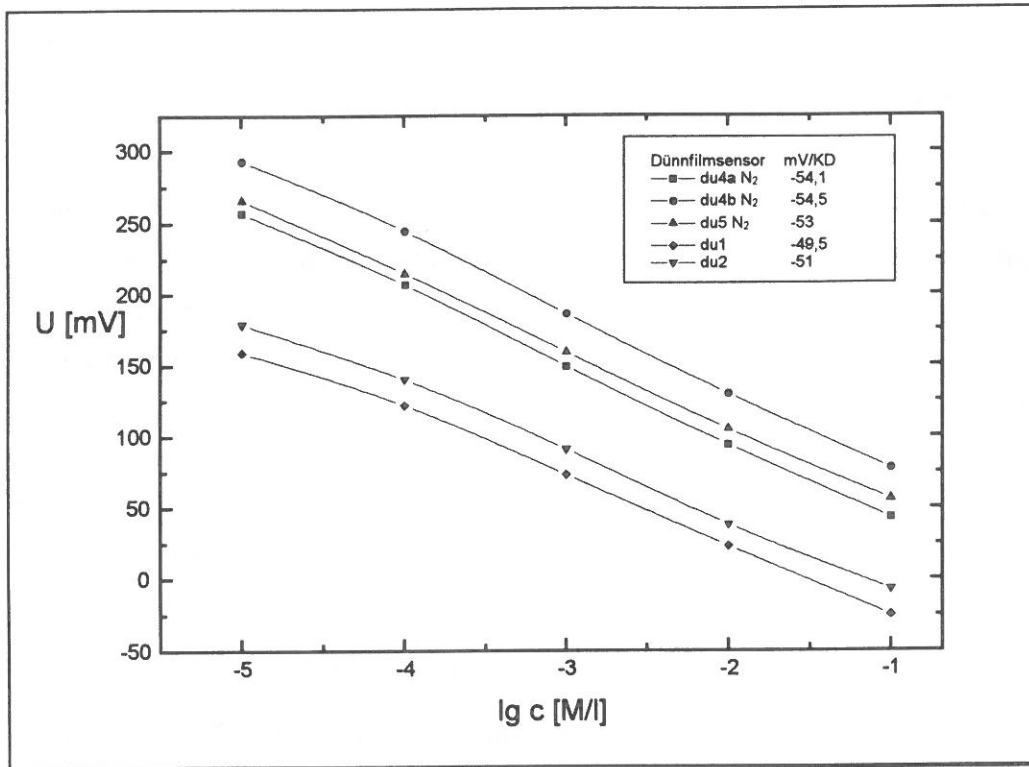
- (1) Photoinitiator (z.B. Phenanthrenchinon o. ä.)
- (2) aktive Komponente / Ionophor (z. B. Nonactin für  $\text{NH}_4^+$ -selektive Sensoren)
- (3) Weichmacher (z.B. 2-Nitrophenyloctylether)
- (4) Acrylat (Hexandioldiacrylat)
- (5) Vernetzer (Ebecryl 600<sup>®</sup>)
- (6) evtl. Haftvermittler (z.B. 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat)

Diese Cocktails haben unter anderem den Vorteil, daß sie ohne weiteres monatelang im Kühlschrank zu lagern sind, ohne daß sie an Aktivität verlieren. Außerdem sind sie auf Grund ihrer Viskosität optimal weiterzuverarbeiten.

Um die radikalische Polymerisation in Gegenwart der verwendeten Membrankomponenten zu starten, werden sogenannte Photoinitiatoren verwendet. Sie liefern unter Lichteinstrahlung nach verschiedenen Prinzipien Radikale, an die sich die zu polymerisierenden Monomeren (in diesem Fall Acrylat) unter Kettenwachstum anlagern.

Die hier eingesetzten Acrylatmembranen sind im UV-Bereich zu belichten und es ist darauf zu achten, daß dies unter einer inerten Stickstoffatmosphäre stattfindet, um einen Abbruch der Radikalkettenreaktion durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Abbildung 3.2. zeigt einen Vergleich nitratsensitiver Dünnschichtsensoren, die zum einen in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre

und zum anderen in normaler Raumluft belichtet wurden. Der positive Einfluß des N<sub>2</sub> zeigt sich in der deutlich besseren Steigung der Kalibrierkurve.



**Abb. 3.2: Vergleich der Belichtungsarten, Membran A (2209du(94))**

Im folgenden sind somit alle photopolymerisierbaren Membranen unter Stickstoff belichtet worden.

### 3.1.5. Herstellung der ammoniumselektiven Acrylatmembran

Für die  $\text{NH}_4^+$ -selektive Acrylatmembran kommt als Ionophor Nonactin zum Einsatz. Außerdem bedarf es hier der Verwendung einer additiven Komponente (Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)borat), um Störeinflüsse (z. B. Anioneninterferenzen) zu vermeiden.

Da die Acrylatmatrix mit Hilfe eines Photoinitiators unter UV-Licht aushärtet, wurden zunächst Untersuchungen darüber angestellt, welcher für den ammoniumselektiven Cocktail am besten geeignet ist.

Aus den Oligomeren soll sich mit Hilfe eines Photoinitiators eine mechanisch stabile Substanz bilden. Folgende Photoinitiatoren wurden untersucht:

- (1) 9,10-Phenanthrenchinon
- (2) Dimethoxyphenylacetophenon
- (3) Irgacure 369 (Ciba Geigy)
- (4) Darocur 1173 (Ciba Geigy)

Daraus wurden Membranen vier verschiedener Zusammensetzungen hergestellt. In einem Vorversuch zeigte sich, daß (2) allein nur zu einer ungenügenden Vernetzung führt, deshalb kam ein Gemisch von (1) und (2) zum Einsatz. Ein Tröpfchen von jedem Cocktail wurde auf einen Glasträger gegeben und zur Polymerisation zwei Minuten in einer Stickstoffatmosphäre unter UV-Licht bestrahlt. Den Vergleich dieser Tröpfchen nach der Belichtung zeigt die folgende Tabelle:

**Tab. 3.2.: Membranzusammensetzung für die Untersuchungen zum Photoinitiator**

	A (Gew.%)	B (Gew.%)	Ca (Gew.%)	Cb (Gew.%)
Nonactin	4,2%	3,9%		4,0%
Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)borat	1,1%	1,6%	1,7%	2,2%
2-NPOE	20,2%	18,2%	19,9%	19,2%
Hexandioldiacrylat	26,8%	26,1%	28,4%	26,9%
Ebecryl 600	47,5%	46,9%	46,8%	44,7%
9,10-Phenanthrenchinon	0,2%	0,1%		
Dimethoxyphenylacetophenon		3,2%		
Irgacure 369				3,0%
Darocur 1173			3,2%	
Eigenschaften	hart	hart	weich	hart

Anhand dieser Ergebnisse wurden folgende Photoinitiatoren für die weiteren Untersuchungen ausgewählt:

- 9,10-Phenanthrenchinon (Memb. A)
- 9,10-Phenanthrenchinon + Dimethoxyphenylacetophenon (Memb. B)
- Irgacure 369 (Memb. Cb)

Das letztendlich entscheidende Kriterium für die Membranauswahl ist eine ausreichende Steigung der Kalibrierfunktion. Deshalb wurden diese 3 Cocktails auf Dünnschichtelektroden aufgebracht und vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3. zusammengestellt.

**Tab. 3.3. Steigungen ammoniumselektiver Dünnschichtsensoren (in mV/KD)**

	Steigung der Dünnschichtsensoren		
	A	B	Cb
1. Messung	55,8	54,1	<50
nach 1 Nacht in 10 <sup>-3</sup> M NH <sub>4</sub> Cl-Lsg.	<50	52,4	<50

Messungen mit den Membrantypen A und B ergeben Kalibrierfunktionen mit ausreichender Steigung. Dabei enthält die Zusammensetzung B im Vergleich zu A zusätzlich noch Dimethoxyphenylacetophenon. Da die Membran B offensichtlich am besten haftete und auch nach einigen Stunden in Lösung noch funktionierte, wurde auf weitere Tests verzichtet und diese für die fortlaufenden Versuche verwendet.

### 3.1.6. Herstellung der ammoniumselektiven Fluorosilikonmembran

Parallel zu den Acrylatmatrixmembranen wurden Fluorosilikonmembranen hergestellt. Die Silikonmembranen enthalten ein Fluorosilikon, ein Ionophor, eine additive Komponente und evtl. einen Weichmacher. Sie verfügen auch ohne Haftvermittler über eine gute Haftung auf dem Siliziumsubstrat. Die zuerst hergestellte Silikonmembran (S1) besaß die folgende Zusammensetzung:

- 2,2% Nonactin (Ionophor)
- 0,8% Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat (additive Komponente)
- 28% Bis(2-Ethylhexyl)sebacat (Weichmacher)
- 69% Fluorosilikon, Dow Corning 730

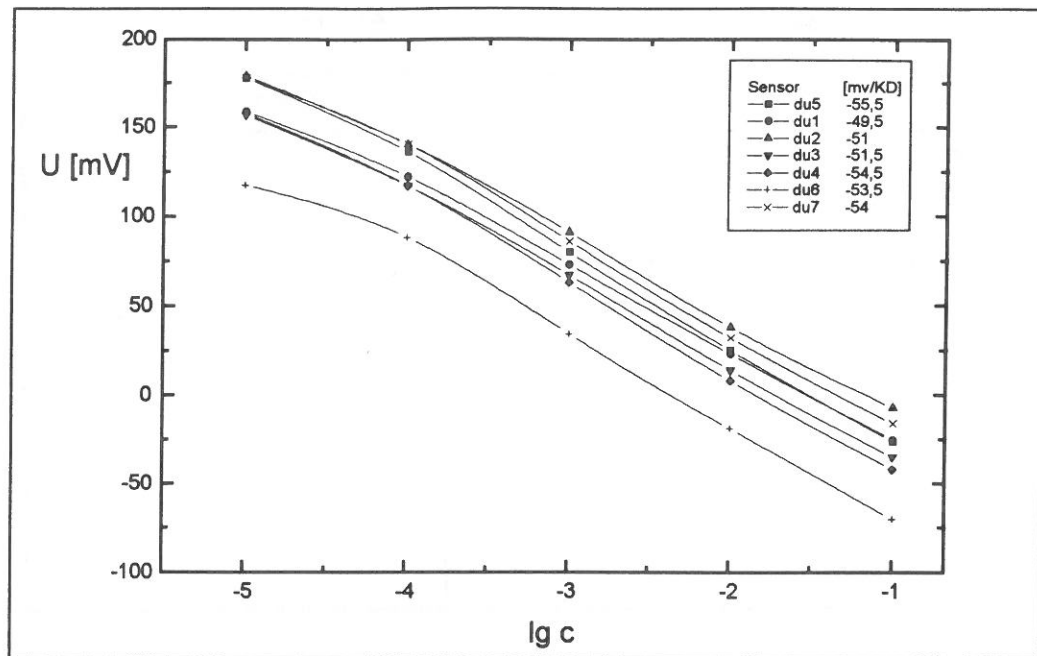
Der Membrancocktail wurde nach dem Einwiegen zwecks Verdünnung in der entsprechenden Menge THF gelöst.

Bei Untersuchungen zum Ansprechverhalten der so gefertigten Sensoren lag die Steigung unter 50 mV/KD. Aus diesem Grund wurde der Herstellungsprozeß des Membrancocktails durch Entfernung des Silikon-Füllstoffes mit Hilfe einer Zentrifuge modifiziert.

Zuerst wurde das Fluorosilikon eingewogen, in THF gelöst und 10 Minuten geschüttelt. Nach dem Einwiegen der anderen Komponenten folgten weitere 24 Stunden Schütteln. Danach wurde die Membran in einem Eppendorf-Gefäß 10 Minuten abzentrifugiert, so daß sich im Gefäß zwei klar voneinander zu unterscheidende Phasen bildeten. Anschließend wurde die fertige Membran (klare Phase) per automatischer Dosiereinrichtung sorgfältig in die Containments eingebracht.

Auf Grund der Konsistenz der fertigen Membran konnte auf einen Weichmacher verzichtet werden, so daß sich die folgende Zusammensetzung (S2) ergibt:

- 4,3% Nonactin
- 1,2% Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat
- 94,5% Fluorosilikon, Dow Corning 730  
in THF gelöst.



**Abb.3.3: Ansprechverhalten von nitratselektiven Dünnsensoren mit Acrylatmembran A**

Offenbar mußte hier lediglich die Menge des Photoinitiators optimiert werden, da er sich nicht vollständig im Cocktail löste.

Die Reduzierung der Menge des Photoinitiators in Cocktail C führte jedoch noch nicht zum gewünschten Erfolg.

Deshalb wurde im Cocktail D ein anderer Initiator, Irgacure 369 (2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino-phenyl-butanon)) getestet, der sich im Membrancocktail sehr leicht löste.

Außerdem löste sich das anfangs verwendete Phenantrenchinon gut in einem anderen Lösungsmittel (Aceton). Diese Mischung führte zu Cocktail E.

Zusammensetzung F ergab sich schließlich aus den Ergebnissen der Untersuchungen zu den ammoniumselektiven Membranen.

### 3.1.8. Herstellung der nitratselektiven Fluorosilikonmembran

Wegen der besseren Haftung von Silikonen wurden diese auch für die nitratselektiven Membranen eingesetzt.

Außerdem stand für diese Membranen ein weiteres Nitrat-Ionophor zur Verfügung, das Tetradodecylammoniumbromid, das aufgrund seines lipophilen Charakters dem Tridodecylammoniumnitrat möglicherweise überlegen ist, z.Zt. aber noch untersucht wird.

Die Herstellung der Membranen entspricht dem für die ammoniumselektiven Membranen beschriebenen Prozeß.

Tabelle 3.5 gibt einen Überblick über die Zusammensetzungen der getesteten Membranen.

**Tab. 3.5: Übersicht über die verwendeten Fluorosilikonmembranen**

Membrankomponente	Membrancocktail (Angaben in Gew.%)		
	A	B	C
Dow Corning Fluorosilikon 730	95,1	94,6	94,5
Kaliumtetrakis(4- chlorophenyl)-borat	1,2	1,5	1,54
Tetradodecylam- moniumbromid	3,7	3,9	
Tridodecylmethy- lammoniumnitrat			3,96

### 3.1.9. Herstellung der cadmiumselektiven PVC-Membran

Mit cadmiumselektiven Elektroden lagen zu Beginn des Projektes noch keine Erfahrungen vor, deshalb war zunächst die Funktionsfähigkeit des von Fluka vertriebenen Cadmium-Ionophors in konventionellen PVC-Membranen nachzuweisen.

Für diese Elektroden war im Katalog der Membrancocktail A angegeben. Noch vor diesem Cocktail wurden die Membranvarianten B, C und D mit anderen Weichmachern getestet, weil der empfohlene Weichmacher zunächst kommerziell nicht verfügbar war. Mit der Membran D ergab sich ein erster Ansatzpunkt, der Sensor war jedoch nicht stabil.

Die Membran A zeigte in der ersten Meßreihe eine befriedigende Steigung, im Verlaufe der Messungen flachten die Kennlinien jedoch ab.

Allein die Verdopplung des Ionophoranteils in Cocktail E reichte nicht aus, um ein zufriedenstellendes Ansprechverhalten zu gewährleisten. Dafür führte Membran F mit einem zusätzlichen Additiv gegen Anioneninterferenzen zu einer gut funktionierenden Cadmium-Elektrode.

**Tab. 3.6: Zusammensetzung der cadmiumselektiven PVC-Membranen**

Membrankomponente	Gew.% imCocktail					
	A	B	C	D	E	F
Cadmium-Ionophor	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0
K <sup>+</sup> -Tetrakis(4-chlorophenyl)borat (Additiv)	-	-	-	-	-	0,8
Butansäure(10-hydroxydecyl)ester (Weichmacher)	65,0	-	-	-	64,5	64,1
2-Nitrophenylpentylether (Weichmacher)	-	65,0	-	-	-	-
Mesamoll 1 (Weichmacher)	-	-	65,0	-	-	-
Mesamoll 2 (Weichmacher)	-	-	-	65,0	-	-
PVC, gelöst in THF	34,0	34,0	34,0	34,0	33,5	33,1

Die Herstellung solcher Membranen beginnt mit einer Grundlösung von hochmolekularem PVC in THF (33,1 - 34 mg/ml entsprechend den o.g. Gewichtsprozenten). Dann wiegt man Ionophor, Weichmacher und ggf. Additiv ein, setzt 2 ml der Grundlösung zu und vermischt durch vorsichtiges Schütteln. Anschließend wird diese Lösung in einen Glasring mit ca. 3 cm Durchmesser pipettiert, der auf einer sauberen Glasplatte ruht. Man deckt diesen mit mehreren Lagen Zellstoff und einer weiteren Glasplatte ab, damit das Lösungsmittel langsam und gleichmäßig innerhalb mehrerer Stunden abdampfen kann.

Ist dies geschehen, zieht man den Ring vorsichtig von der Glasplatte ab. Die Membran wird mit einigen Tropfen Grundlösung auf die Stirnseite eines PVC-Rohres geklebt, das Rohr rückseitig mit einer Innenlösung befüllt und mit einer Ag/AgCl-Ableitelektrode versehen.



### 3.1.10. Herstellung der cadmiumselektiven Acrylatmembran

Diese ähnelt in ihrer Zusammensetzung - vom Ionophor abgesehen - der ammoniumselektiven Acrylatmembran:

- 3,7 % Cadmium-Ionophor
- 1,5 % K<sup>+</sup>-Tetrakis(4-chlorophenyl)borat
- 0,2 % Phenantrenchinon
- 2,9 % Dimethoxyphenylacteophenon
- 26,2 % Hexandioldiacrylat
- 19,5 % Nitrophenyloctylether
- 45,9 % Ebecryl 600

und wurde in gleicher Weise hergestellt. Die beiden Acrylatmembranchargen H und I unterscheiden sich lediglich in ihrer Belichtungszeit: entsprechend der Bezeichnung wurden sie 3,5 bzw. 4 min UV-bestrahlt.

### 3.1.11. Herstellung der cadmiumselektiven Fluorosilikonmembran

Diese entspricht hinsichtlich ihrer Herstellung der ammoniumselektiven S1-Membran (mit Füllstoff) und besitzt folgende Zusammensetzung:

- 2 % Cadmium-Ionophor
- 0,8 % K<sup>+</sup>-Tetrakis(4-chlorophenyl)borat (Additiv)
- 28,2 % Butansäure(10-hydroxdecyl)ester (Weichmacher)
- 69 % Fluorosilikon, Dow Corning 730
- Lösungsmittel Tetrahydrofuran THF.

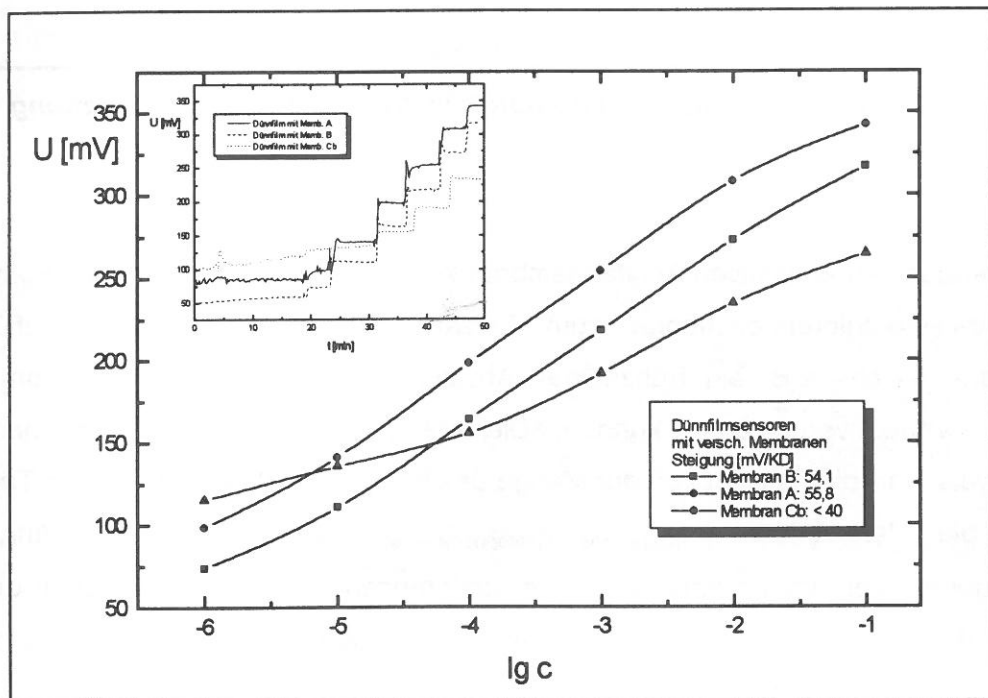
## 3.2. Charakterisierung der ammoniumselektiven Membranen

### 3.2.1. Acrylatmatrix

Die untersuchten Membrancocktails sind in ihrer genauen Zusammensetzung in Abschnitt 3.1.5. beschrieben, ebenso eine kurze Zusammenfassung der ersten Tests auf Dünnfilmsensoren.

#### ○ Photoinitiator

Zur Ermittlung eines optimalen Photoinitiators wurden die zur Auswahl stehenden Cocktails (siehe Tab.3.2) auf Dünnfilmsubstrate aufgebracht und deren Steigung bestimmt.



**Abb. 3.4: Untersuchungen zum Photoinitiator auf Dünnfilmsubstraten**

Nach diesem Versuch wurden Membran A und B für den weiteren Einsatz favorisiert. Eine Messung am folgenden Tag brachte Klarheit (Abb. 3.5). Nur noch Membran B zeigte ein Ansprechen (ca. 53 mV/KD), wohingegen Membran A über eine mangelhafte Haftung verfügte. Somit wurde B für die weiteren Versuche zur Grundlage.

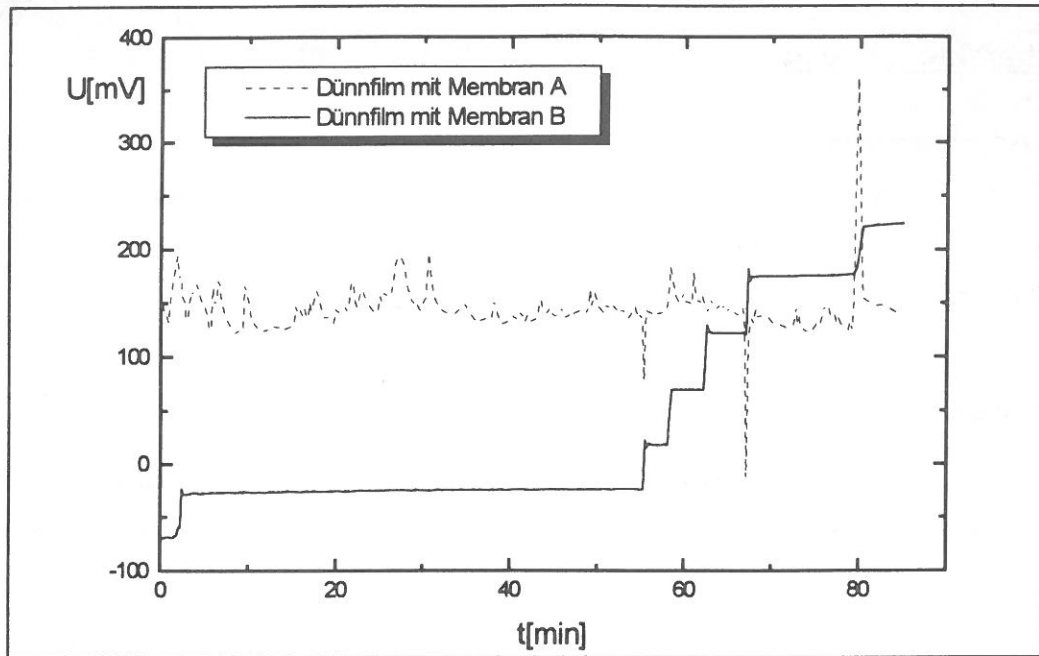


Abb. 3.5: Untersuchung zum Photoinitiator und zur Membranhftung

○ Additiv

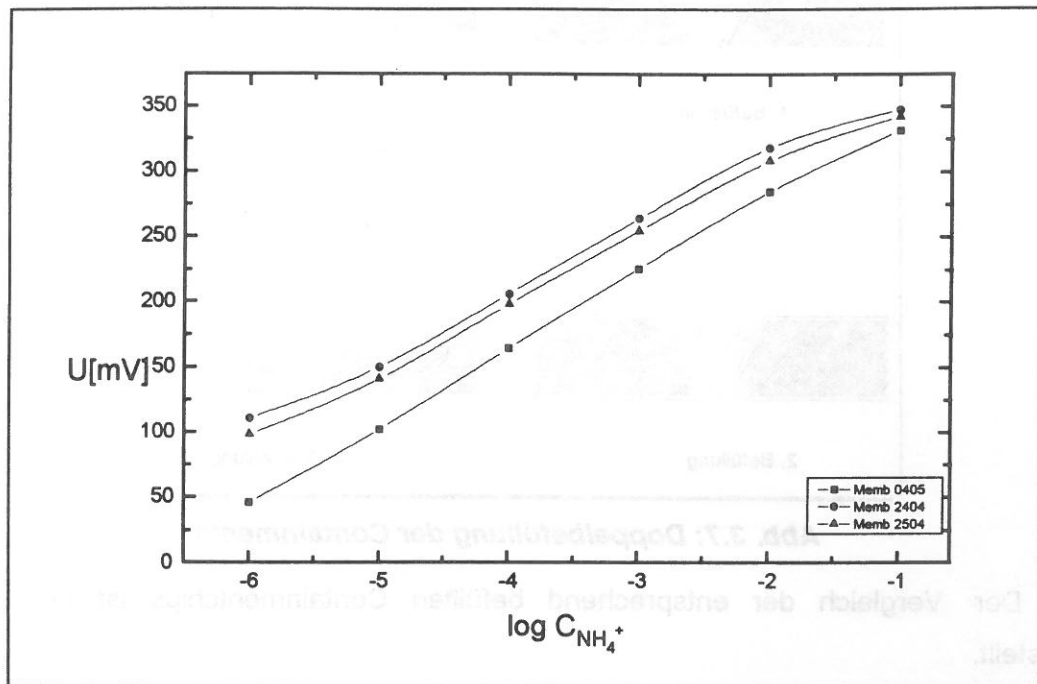
Bei der  $\text{NH}_4^+$ -selektiven Acrylatmembran kommt zusätzlich die additive Komponente Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat zum Einsatz. Sie dient dazu, Störeinflüsse zu vermindern, welche z.B. ein frühzeitiges Abweichen der Kalibrierfunktion vom idealen linearen Verlauf verursachen können. Die Menge der additiven Komponente wird üblicherweise in Abhängigkeit von der Menge des Ionophors angegeben. In der Tabelle 3.6 werden die Verhältnisse  $(m_{\text{K}^+\text{-Tetrakis(4-chlorophenyl)borat}} / m_{\text{Nonactin}}) = m_{\text{Additiv}}/m_{\text{Ionophor}}$  in verschiedenen Membranen und die Potentialdifferenzen  $\Delta U$ , die sich zwischen den  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen von  $10^{-2}$  M und  $10^{-1}$  M ergeben, zusammengestellt. Abb. 3.6. zeigt die ermittelten Kalibrierkurven.

Tab. 3.6: Potentialdifferenzen zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-1}$  M  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration bei unterschiedlichem  $m_{\text{Additiv/Ionophor}}$

Membran	$m_{\text{Additiv/Ionophor}}$	$\Delta U$
2404	0	27,9 mV
2504	0,26	34,1 mV
0405	0,42	49 mV

Erwartungsgemäß zeigte die Membran ohne Additiv die geringste Steigung. Mit wachsendem Additiv-Anteil verbesserte sich die Empfindlichkeit. Mit einem Verhältnis  $m_{\text{Additiv/Ionophor}}$  von 0,42 wurde bereits eine Potentialdifferenz von 49 mV erreicht. Deshalb erhielten alle weiteren Sensoren ein  $m_{\text{Additiv/Ionophor}}$  von 0,5. Eine weitere Erhöhung von

$m_{\text{Additiv/Ionophor}}$  erschien nicht ratsam, da zu hohe Additiv/Ionophorverhältnisse ein Anionenverhalten der Membran bedingen.

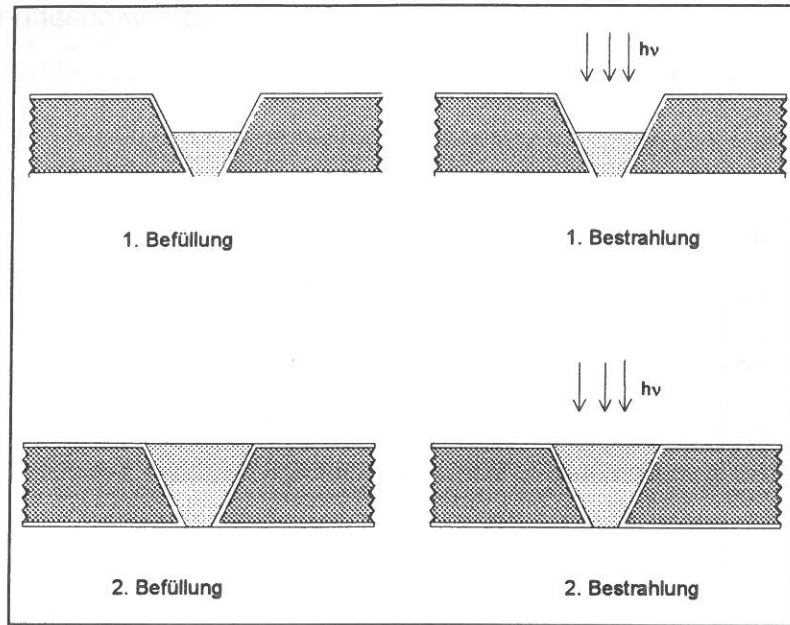


**Abb. 3.6: Kalibrierkurve der drei Membranen auf Dünnsfilmelektroden zur Ermittlung eines optimalen Wertes für  $m_{\text{Ktcb/N}}$**

### ○ Befüllungstechnik

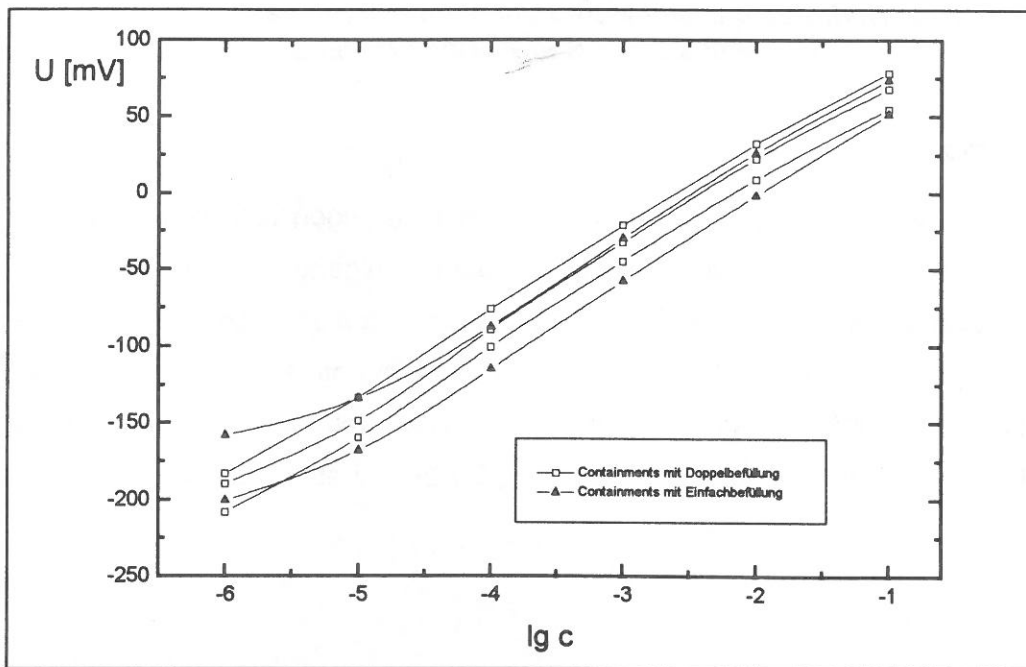
Zunächst wurde das Containment in einem einzigen Arbeitsgang vollständig per automatischer Dosiereinrichtung befüllt. Die darauf folgende, 2-3 minütige Bestrahlung unter UV-Licht in Stickstoff-Atmosphäre sorgt für die nötige Vernetzung der Membran.

Um jedoch sicherzugehen, daß die Membran im unteren Containmentbereich durch die Bestrahlung 100%ig ausgehärtet, kam noch eine zweite Methode zur Anwendung, bei der Befüllung und Belichtung, wie in Abbildung 3.7 beschrieben, jeweils doppelt stattfinden.



**Abb. 3.7: Doppelbefüllung der Containments**

Der Vergleich der entsprechend befüllten Containmentchips ist in Abb. 3.8 dargestellt.



**Abb. 3.8: Vergleich der Befüllungsmethoden**

Die Kalibrierkurven zeigen, daß das Ansprechverhalten beider Elektroden hinsichtlich der Steilheiten vergleichbar ist. Der geringe Unterschied in der Nachweisgrenze des einfach befüllten Sensors ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß dieser Sensor schon einige Tage in Lösung aufbewahrt wurde.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde auf die einfacher zu handhabende Einfachbefüllung zurückgegriffen.

○ Sensitivität

Die Erstmessung eines Containments mit Membran B brachten das in Abbildung 3.9 gezeigte Ergebnis, die Steigung lag bei  $44,1 \pm 1,5$  mV/KD.

Sie verbesserte sich in der Zweitmessung nach 4 Tagen Lagerung in Ammonium-Lösung durch Konditionierungsvorgänge auf  $57,3 \pm 1,1$  mV/KD (Abb. 3.10). Diese sehr gute Steilheit entspricht ca. 98,7% der theoretischen Steigung bei Raumtemperatur.

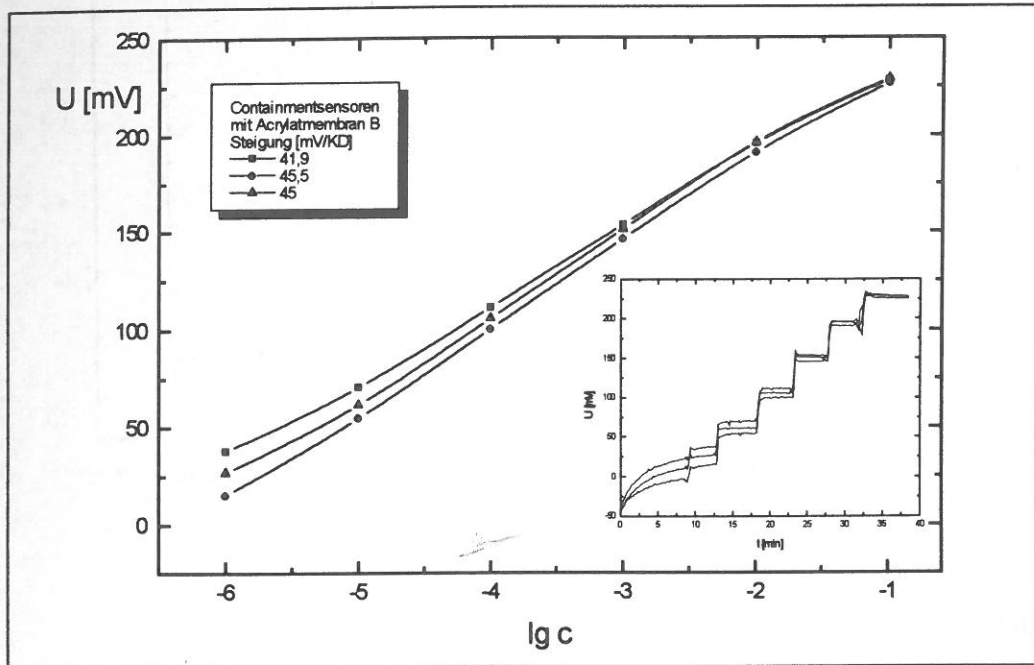


Abb. 3.9.: Erstmessung eines Containmentchips mit Membran B

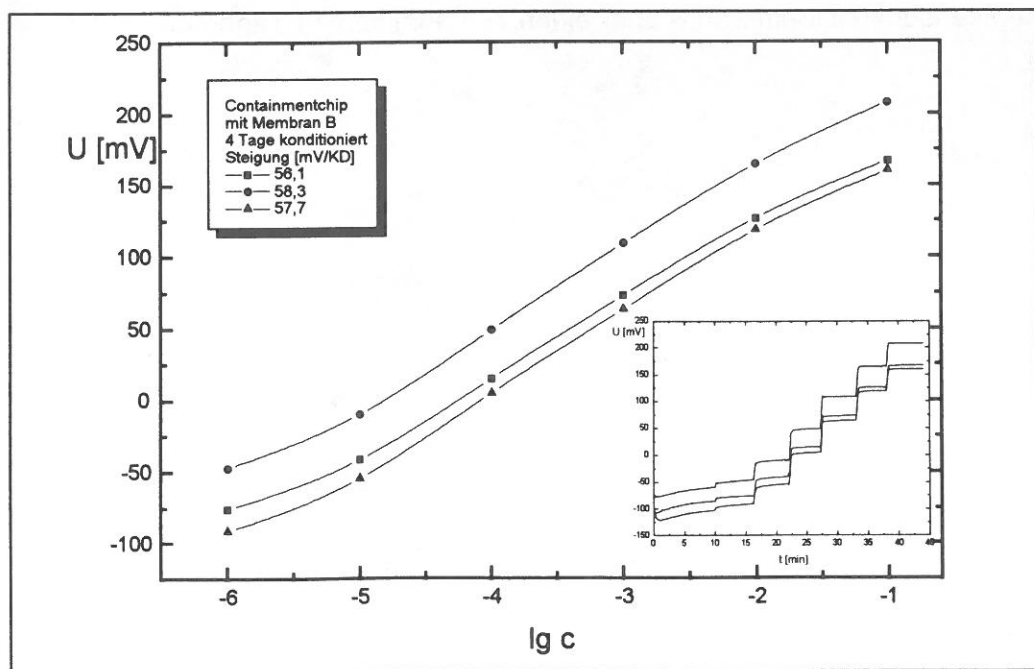
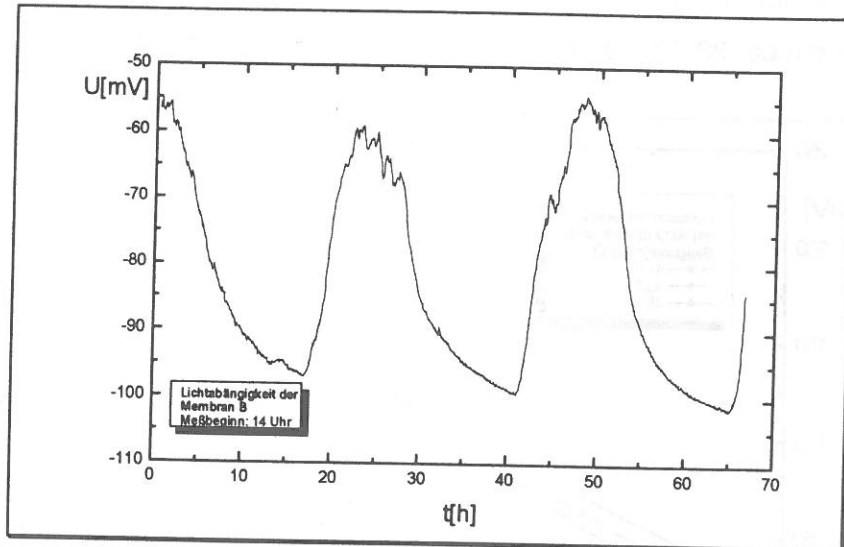


Abb. 3.10 : Zweitmessung eines Containmentchips mit Membran B

### ○ Lichtempfindlichkeit

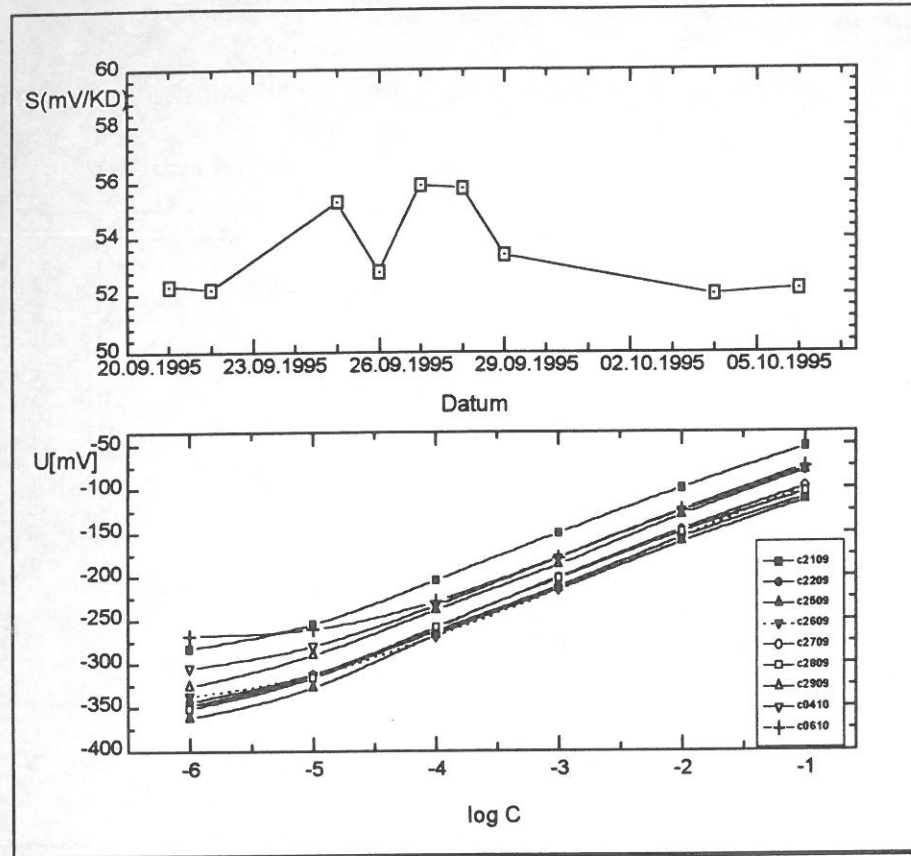
Ein bis dahin noch nicht beobachtetes Phänomen ist die Lichtabhängigkeit des Sensorpotentials, wie z.B. in der folgenden Abb. 3.11 dargestellt. Es wurde anhand von nitratsensitiven Containments genauer untersucht, die Ergebnisse sind dort nachzulesen.



**Abb. 3.11.: Lichtabhängigkeit des Sensorsignals, Membran B**

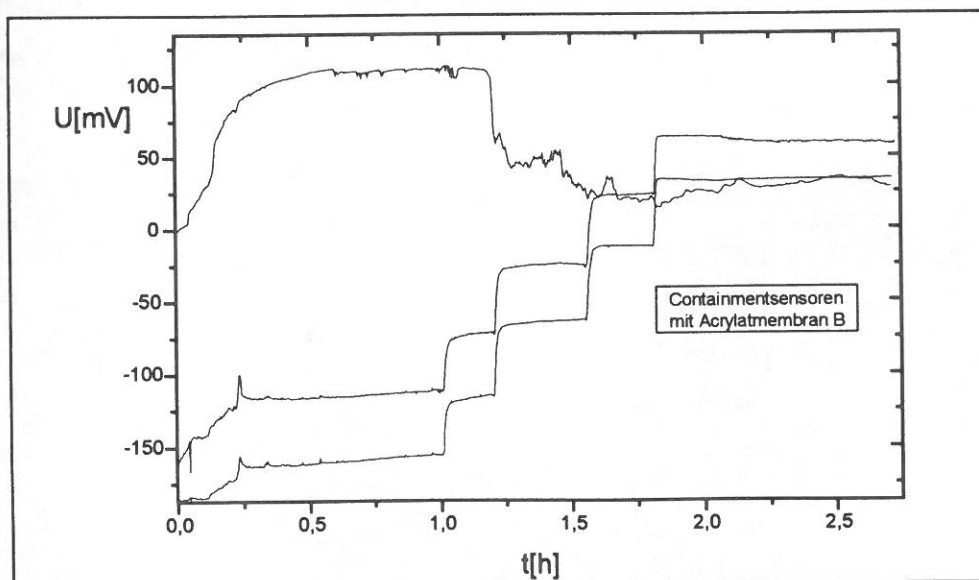
### ○ Langzeitstabilität

Die befüllten Chips blieben nach dem Einsetzen in die Halter in Lösung, solange sie funtkionierten. In der folgenden Abb. 3.12 ist die gute Stabilität der Steigung eines Containmentsensors mit Membran B über einen Zeitraum von 14 Tagen dargestellt.



**Abb. 3.12: Kalibrierkurven und Steigungswerte eines Containmentsensors mit Acrylatmembran B**

Die Sensorlebensdauer war nicht nur begrenzt durch das Nachlassen der Sensitivität aller drei Einzelsensoren, sondern z.T. auch vom Ausfall einzelner Sensoren (vermutlich mangels Membranhftung) bei normaler Sensitivität der beiden übrigen. Das Verhalten eines Chips mit einem fehlerhaften Sensor zeigt die folgende Abb. 3.13.



**Abb. 3.13: Containmentchip mit einem fehlerhaften Sensor**



○ Ansprechzeit

Die Ansprechzeit der Sensoren mit Membran B lag, wie in Abbildung 3.14 dargestellt, bei ca. 18 Sekunden.

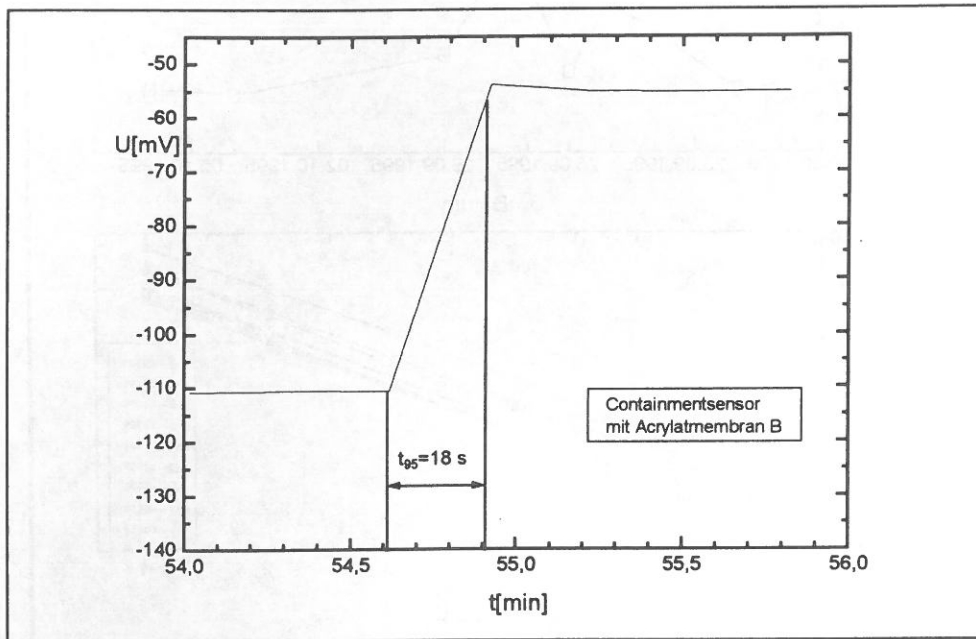
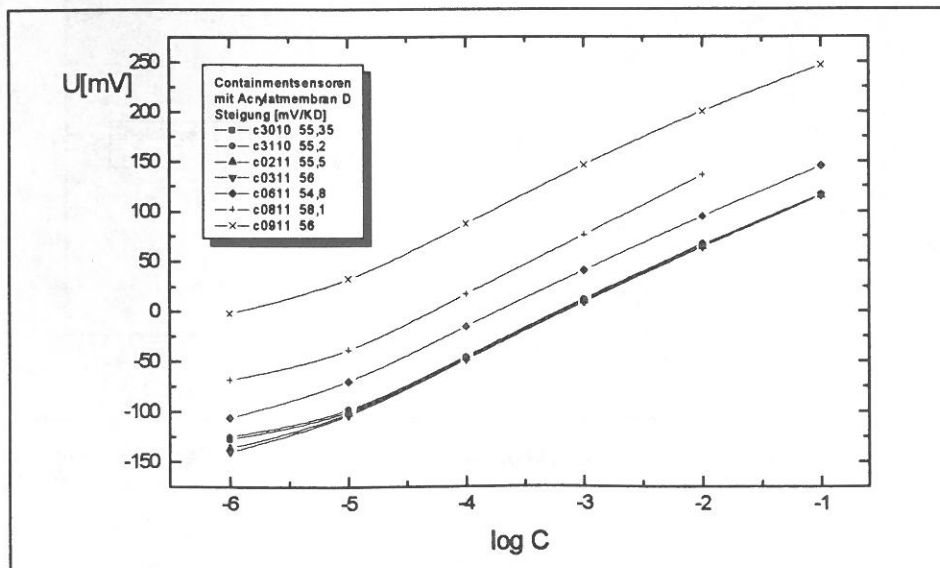


Abb. 3.14: Ansprechzeit  $t_{95}$  für Acrylatmembran B

○ Verringerung des Ionophoranteils

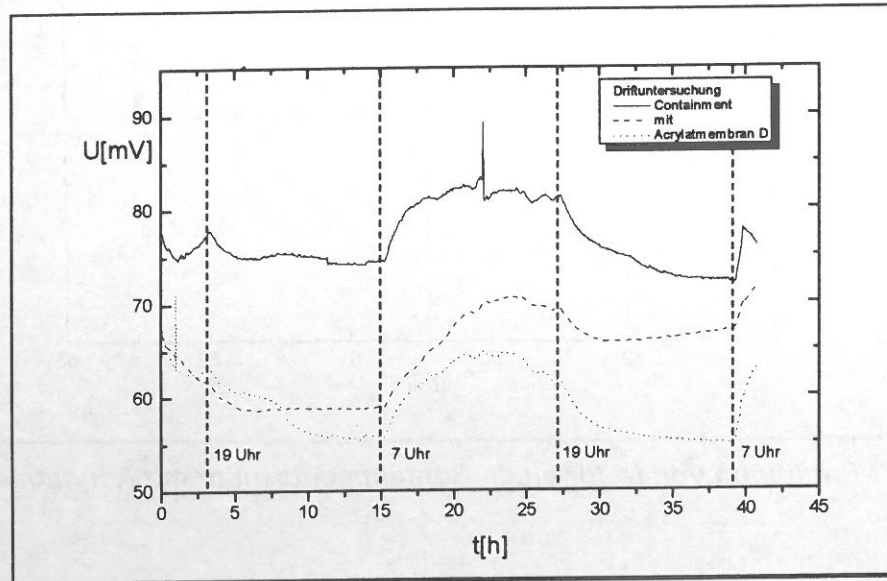
Eine Modifikation der bis hierher benutzten Membran B fand statt, indem der relativ hohe Ionophoranteil von 3,9 Gew.% auf 1,2 Gew.-% vermindert wurde (Membran D).

In Abbildung 3.15 wird deutlich, daß auch mit diesem reduzierten Nonactin-Anteil akzeptable Kalibrierkurven zu messen sind. Die durchschnittliche Steigung lag in diesem Zeitraum von 12 Tagen bei  $55,85 \pm 1,1$  mV/KD. Das Absolutpotential der Kurven stieg zu höheren Werten, je länger der Sensor in der Lösung war.



**Abb. 3.15: zeitlicher Verlauf der Steigung eines Containmentsensors mit Acrylatmembran D**

Eine Langzeitmessung mit Acrylatmembran D ist in Abb. 3.16 dargestellt und in Tabelle 3.7 ausgewertet. Deutlich wird dort wieder der Lichteinfluß (Tag/Nacht).



**Abb. 3.16: Langzeitmessung dreier Containmentsensoren mit Acrylatmembran D in  $10^{-3}$  M  $NH_4Cl$  Lösung (Meßbeginn um 16 Uhr)**

**Tab. 3.7: Signalverhalten der Containmentsensoren unter ambienten Bedingungen**

		19-7 Uhr	7-10 Uhr	10-19 Uhr	21-7 Uhr
Chip mit Acrylatmembran D	Containment a	-0,17 mV/h	1,11 mV/h	-0,14 mV/h	-0,45 mV/h
	Containment b	-0,1 mV/h	1,67 mV/h	0,35 mV/h	0,1 mV/h
	Containment c	-0,66 mV/h	1,73 mV/h	0,21 mV/h	-0,2 mV/h

Die Ansprechzeiten  $t_{95}$  der Acrylatmembran D lagen im Bereich von 60 bis 90 s. Exemplarisch ist die Ermittlung dieses Parameters in Abbildung 3.17 dargestellt.

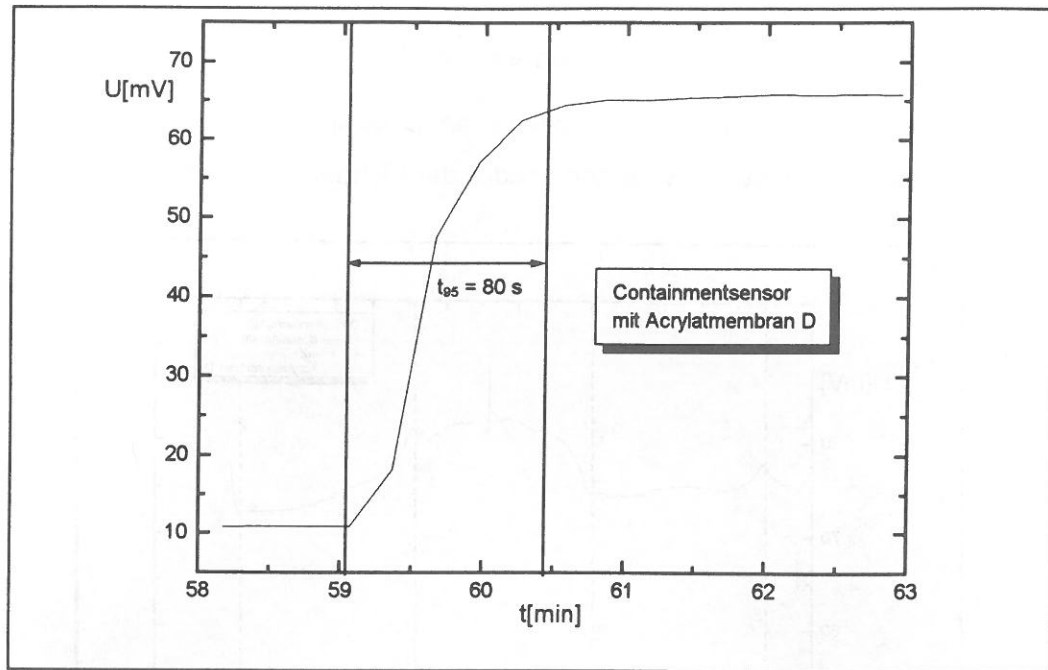
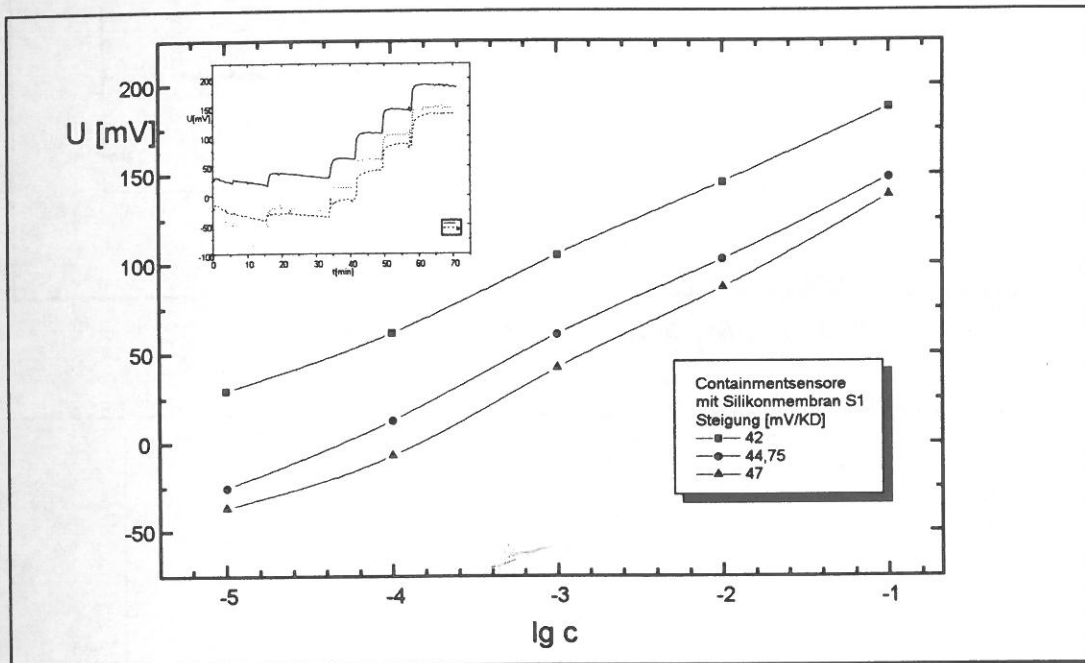


Abb. 3.17: Ermittlung von  $t_{95}$  für einen Containmentsensor mit Acrylatmembran D

### 3.2.2. Silikonmatrix

Die Silikonmembranen zeichnen sich durch besonders gute Haftung im Containment aus, deshalb ist eine entsprechend längere Lebensdauer zu erwarten.

Die zuerst hergestellte Silikonmembran S1 besaß, wie in Abbildung 3.18 gezeigt, Steilheiten um 44,5 mV/KD.



**Abb. 3.18: Containmentsensoren mit Silikonmembran S1**

Um dies zu verbessern, wurde der Herstellungsprozess durch Abzentrifugieren des Füllstoffes und Verzicht auf den Weichmacher modifiziert.

Abbildung 3.19 zeigt die nach dem modifizierten Verfahren hergestellte Silikonmembran S2 auf einem Dünnschichtsubstrat. Tatsächlich liegen die Steigungen im Bereich des theoretischen Wertes (97,8%). Im Containment wird dieser Wert nicht ganz erreicht, zurückzuführen ist dies auf den hohen Widerstand der Silikonmembran im Vergleich zu dem Widerstand der Chipisolierung. Aber auch hier hat sich die Steilheit mit  $52,6 \pm 0,8$  mV/KD gegenüber der Membran S1 deutlich verbessert.

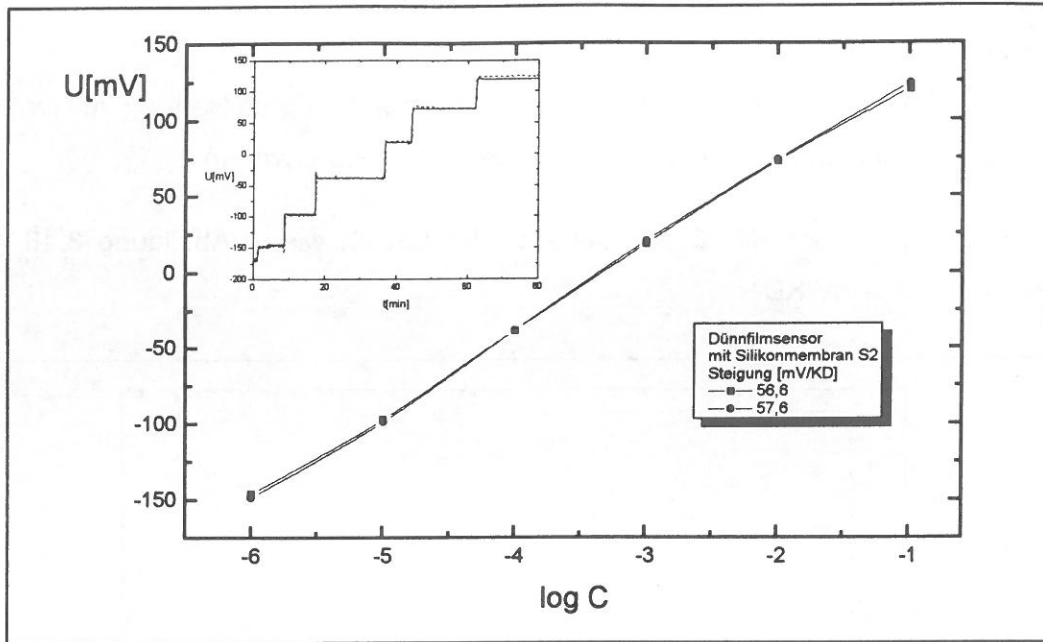


Abb. 3.19: Dünnsensoren mit Silikonmembran S2

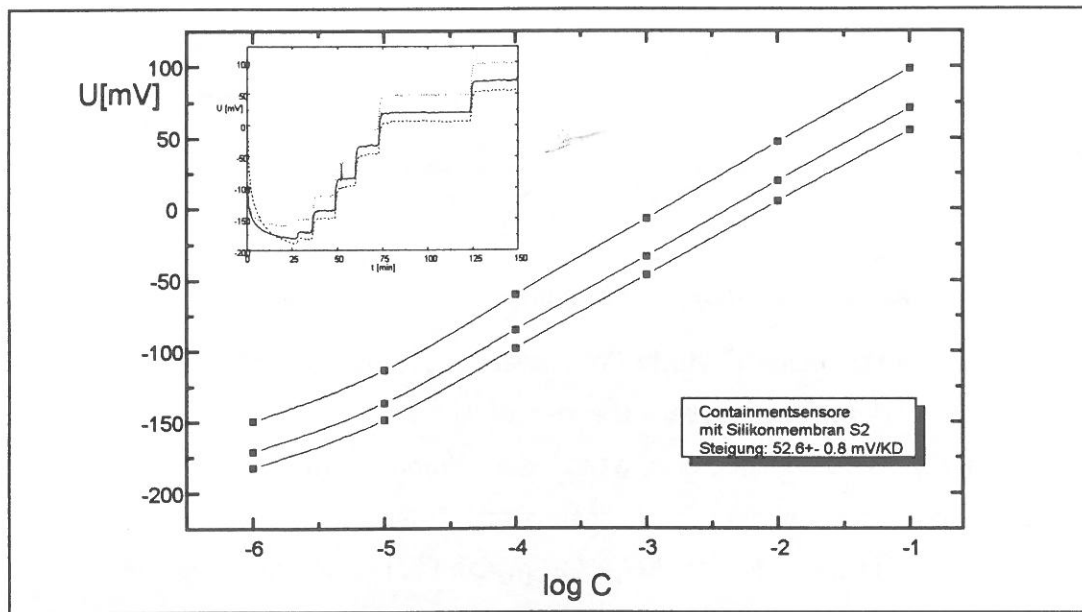


Abb. 3.20: Containmentsensoren mit Silikonmembran S2

○ Langzeitstabilität

Abbildung 3.21 zeigt den Verlauf der Steigung eines mit Silikonmembran S2 befüllten Containmentsensors, der über einen Zeitraum von 3 Wochen stabil funktionierte.

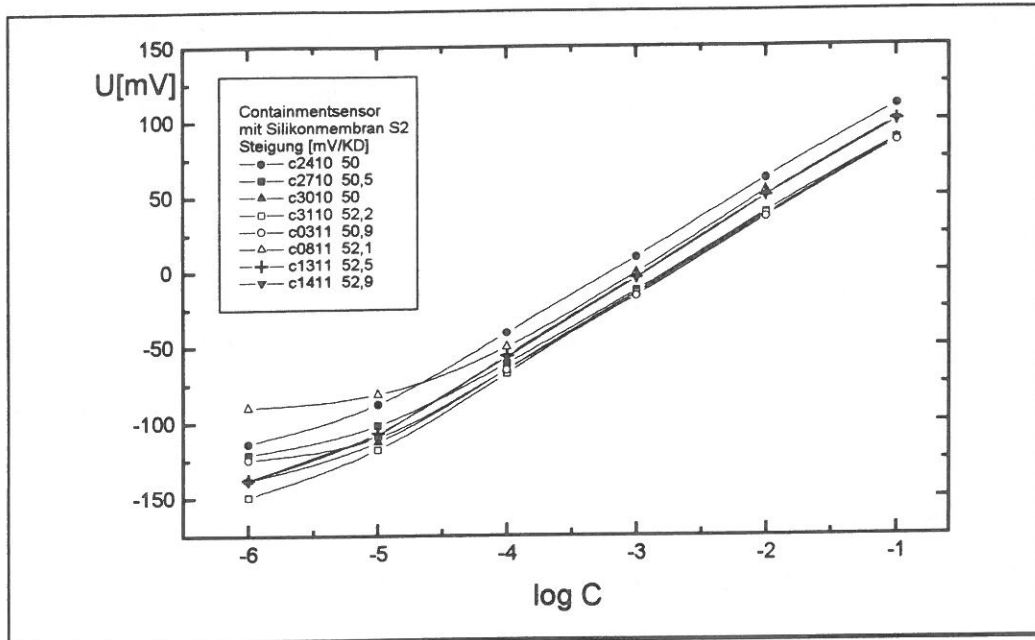


Abb. 3.21: Verlauf der Steigung über einen Zeitraum von 3 Wochen

### ○ Einfluß ambienter Bedingungen

Die Membran S2 besitzt als weiteren Vorteil eine wesentlich höhere Signalstabilität gegenüber äußeren Bedingungen.

Das Ergebnis einer Langzeitmessung zeigt Abbildung 3.22. In Tabelle 3.8 ist der entsprechende Langzeiteinfluß ambienter Bedingungen aufgeführt.

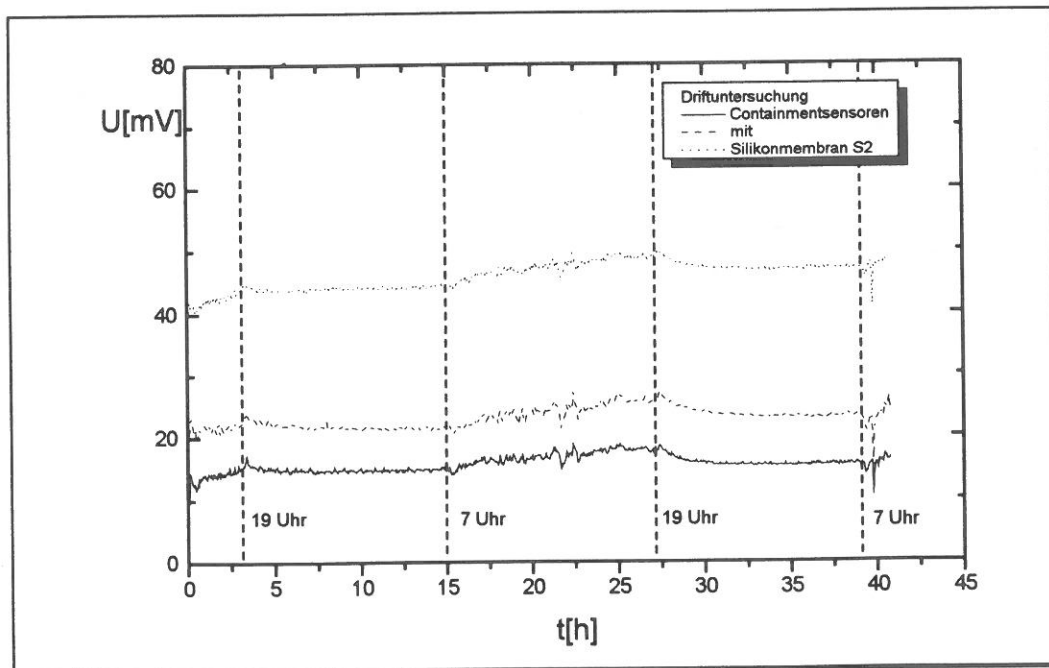


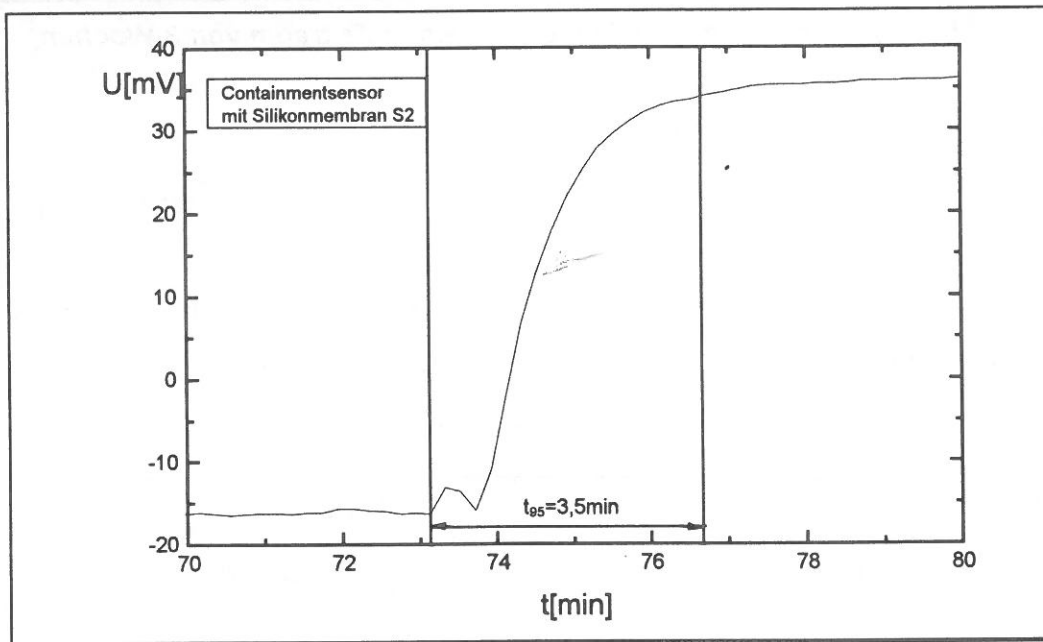
Abb. 3.22: Langzeitmessung von Containmentsensoren mit Silikonmembran S2

**Tab. 3.8: Drift der Containmentsensoren während der Langzeitmessung**

		19-7 Uhr	7-10 Uhr	10-19 Uhr	21-7 Uhr
Chip mit Silikonmembran	Containment a	-0,04 mV/h	0,25 mV/h		-0,02 mV/h
	Containment b	-0,11 mV/h	0,34 mV/h		-0,07 mV/h
S2	Containment c	0,03 mV/h	0,32 mV/h		-0,02 mV/h

○ Ansprechzeit

Die Ansprechzeiten der Sensoren lagen im Bereich von 3-4 Minuten (Abb. 3.23.).



**Abb.3.23: Ermittlung der Ansprechzeit von Sensoren mit Silikonmembran S2**

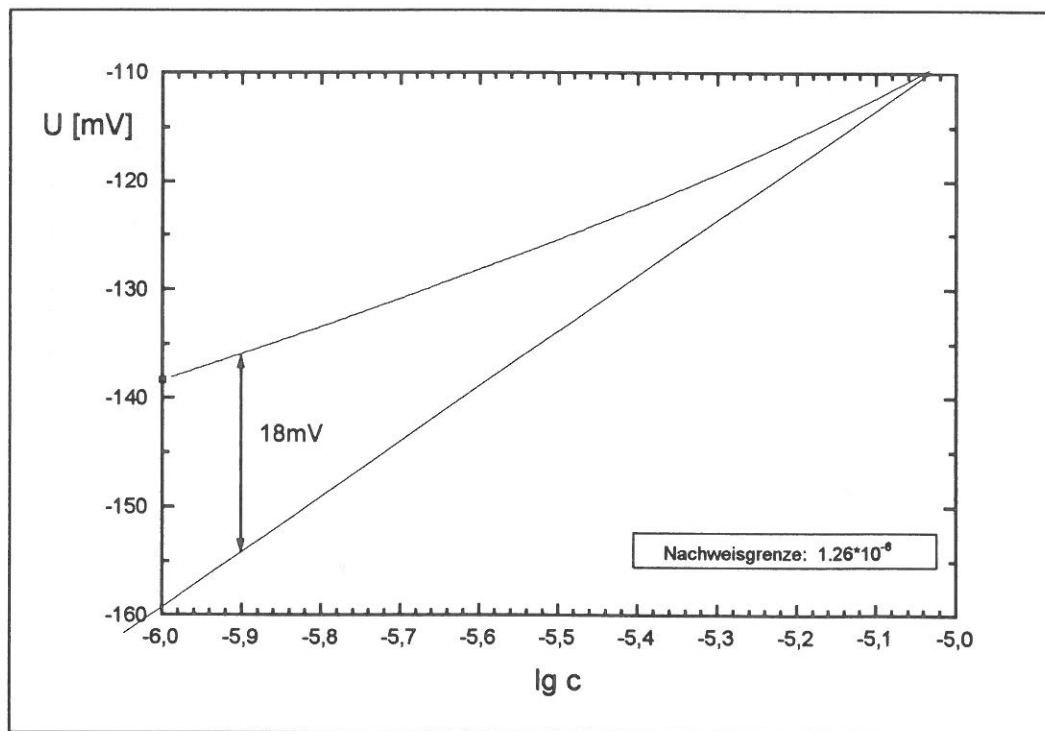
### 3.2.3. Übersicht ammoniumselektive Membranen

#### ○ Nachweisgrenzen, Meßbereiche, Steilheiten

Elektroden	Nachweisgrenze (mol/l)	lineare Bereiche (mol/l)	Steigung (mV/KD)
Dünnsfilm mit Memb.B (Acrylat)	$<10^{-6}$	$10^{-1} - 10^{-6}$	$57,6 \pm 0,1$
Containment mit Memb.B	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$10^{-1} - 10^{-5}$	$55,7 \pm 0,5$
Containment mit Memb.D (Acrylat)	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-1} - 10^{-5}$	$56,3 \pm 1,5$
Containment mit Memb S2 (Silikon)	$1,26 \cdot 10^{-6}$	$10^{-1} - 10^{-5}$	$52,6 \pm 0,8$

**Tab. 3.9: Ansprechverhalten**

Die Abbildung 3.24 zeigt exemplarisch die grafische Bestimmung der Nachweisgrenze für die Silikonmembran S2.



**Abb. 3.24: Bestimmung der Nachweisgrenze**



○ Ansprechzeiten

Tab. 3.10: Zusammenstellung der Ansprechzeiten der verschiedenen Membranen

	Acrylat- membran B	Acrylat- membran D	Silikon- membran S1	Silikon- membran S2
Ansprechzeit $t_{95}$	<20 s	1-2 min	3-4 min	3-4 min

○ Selektivitäten

Für die Ermittlung der Selektivitätskoeffizienten wurde die Methode der gemischten Lösungen verwendet. Die wichtigsten Störionen für die ammoniumselektive Elektrode sind Kalium- und Natrium-Ionen.

Der Einfluß der Kalium-Ionen wurde durch Kalibrierung bei konstanter KCl-Konzentration ( $10^{-2}$  M) in der Meßlösung bestimmt.

In der Abbildung 3.25 ist die Ermittlung des Selektivitätskoeffizienten exemplarisch dargestellt.

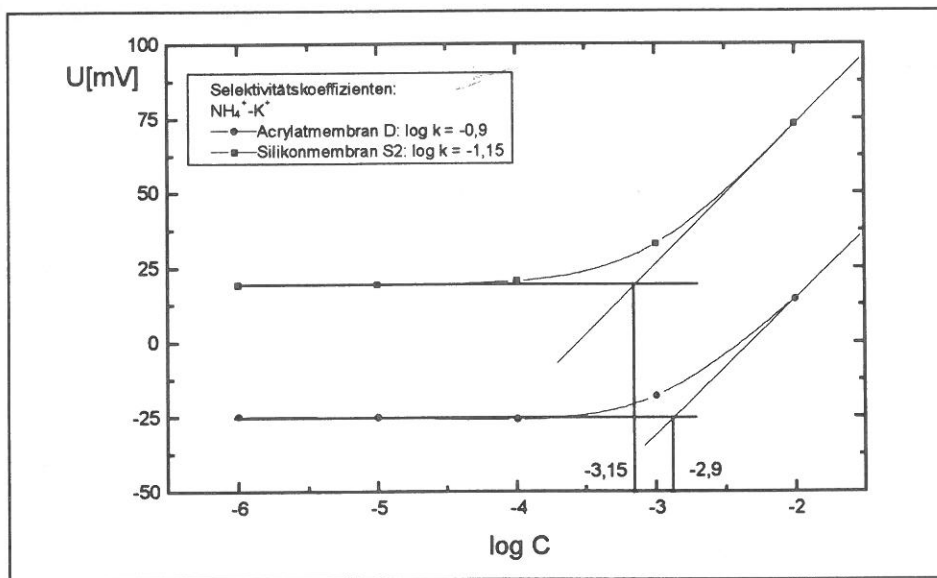
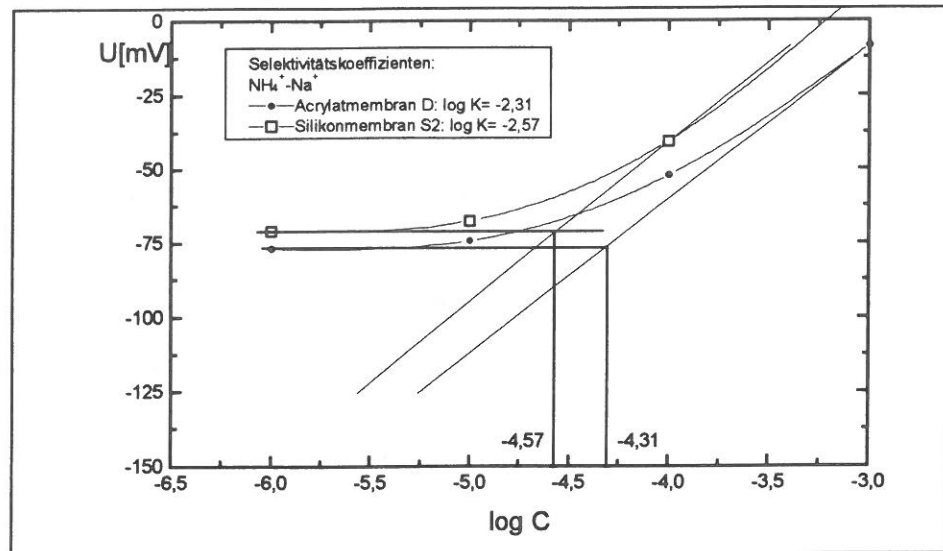


Abb. 3.25: Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten für Kalium

Anhand dieser Grafik wurden die Kaliumselektivitätskoeffizienten  $\log K_{NH_4^+ - K^+} = -1 \pm 0,1$  bei der Acrylatmembran D und  $\log K_{NH_4^+ - K^+} = -0,83 \pm 0,06$  bei der Silikonmembran S2 ermittelt.

Der Einfluß der Natrium-Ionen wurde analog durch Kalibrierung bei konstanter NaCl-Konzentration ( $10^{-2}$  M) in der Meßlösung bestimmt.

In der Abbildung 3.26 ist die Ermittlung des Selektivitätskoeffizienten für Acrylat- und Silikonmembranen dargestellt.



**Abb. 3.26: Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten für Natrium**

Tabelle 3.11 gibt einen Überblick über die ermittelten Selektivitätskoeffizienten und zeigt einen Vergleich mit herkömmlichen PVC-Membranelektroden.

**Tab. 3.11 : Selektivitätskoeffizienten der ammoniumselektiven Sensoren**

Störion S	Störionen- konzentration	log $K_{NH_4^+-S}$			
		Acrylat membran (Memb 1)	Acrylat membran (Memb 2)	Silikon membran (Memb g)	PVC- Membran (Fluka)
$K^+$	$10^{-2}$ M KCl		$-1 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,05$	$-0,8$
$Na^+$	$10^{-2}$ M NaCl	$-2,5 \pm 0,1$	$-2,4 \pm 0,2$	$-2,3 \pm 0,1$	$-2,9$

Die Tabelle zeigt, daß die Eigenschaften der verwendeten Membran vergleichbar sind mit den Eigenschaften von PVC-Matrixmembranen, welche nach Angaben des Herstellers der Komponenten [Fluka] hergestellt worden sind.

Im Gegensatz zur Natriumselektivität muß die Kaliumselektivität für die analytische Praxis jedoch noch verbessert werden.

### ○ Langzeitstabilität

Die Lebensdauer der Acrylatmembranen lag im Schnitt bei 10 bis 14 Tagen. Meist waren es mechanische Spannungen in der Membran, die zum Ablösen der Schicht vom Containmentrand bzw. zu einer Rißbildung führten (siehe Foto-Anhang) und die Lebensdauer begrenzten.

Die Silikonmembran zeigte ein wesentlich günstigeres Verhalten. Sie haftet auch ohne Haftvermittler auf dem Siliziumdioxid-Substrat und schrumpft nicht. Hier konnte eine Lebensdauer von mindestens 4 Wochen in Lösung erreicht werden.

### 3.3. Charakterisierung der nitratselektiven Membranen

#### 3.3.1. Acrylatmatrix

Die Charakterisierung der Membranen erfolgte nach dem in 3.1. dargestellten Schema. Der erste Einsatz einer Acrylatmatrix auf zwei Containmentchips mit Membranen aus einer Charge führte zu dem in Abbildung 3.27 gezeigten Ergebnis.

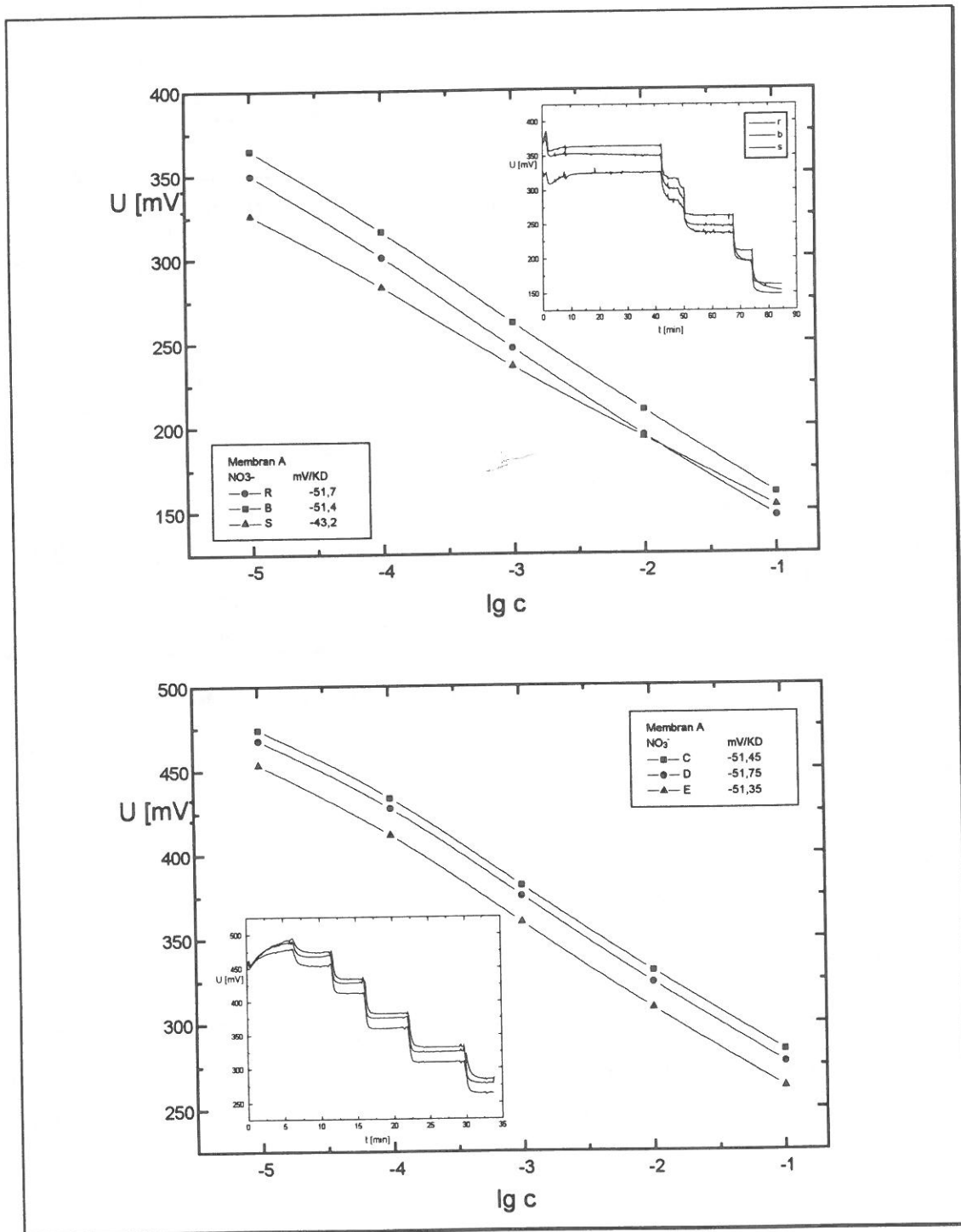
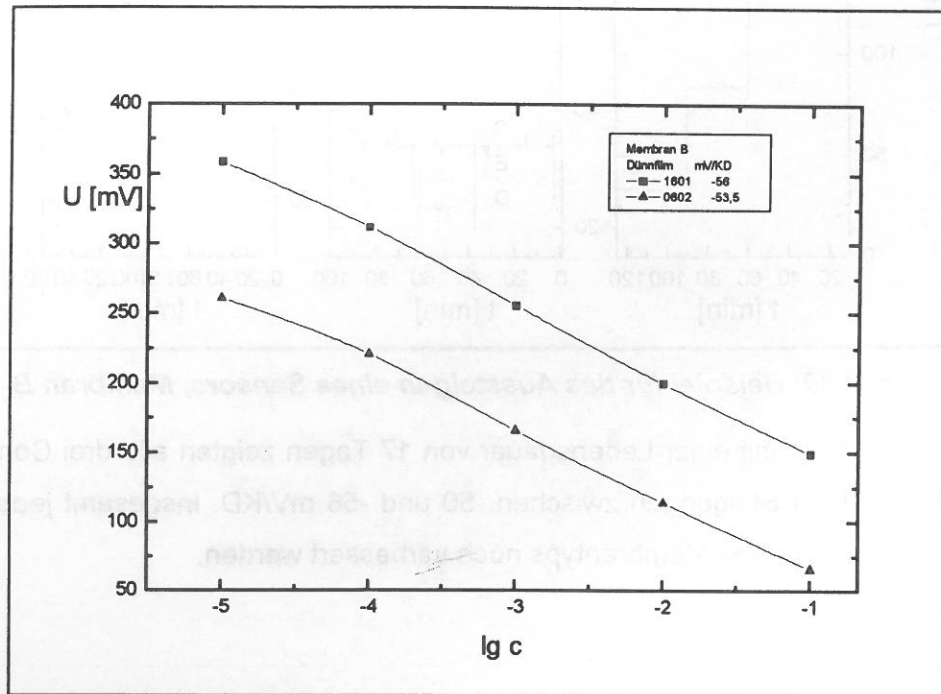


Abb. 3.27 : Kalibrierkurven NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-selektiver Containmentsensoren mit Membran A

Die Containmentsensoren zeigten ein schnelles Ansprechen, Steilheit und Langzeitstabilität waren noch zu verbessern.

#### ○ Erhöhung des Ionophoranteiles

Dazu wurde zuerst der Ionophorgehalt der Membran erhöht. Bessere Steilheiten, wie in Abbildung 3.28 dargestellt, waren das Ergebnis.



**Abb. 3.28: Kalibrierung eines Dünnschicht-Sensors mit Membran B, Lebensdauer ca. 3 Wochen**

Die Membran B erreichte auf Dünnschicht-Sensoren eine Lebensdauer von etwa 3 Wochen, im Containment bis zu 17 Tage.

Hier wurde die Langzeitstabilität noch durch Probleme der Membranhaftung begrenzt. Ein Beispiel dafür zeigt die folgende Abb. 3.29. Der Sensor E funktioniert während der ersten Kalibrierung hervorragend, bei der zweiten jedoch reagiert er kaum noch auf das Aufstocken der Meßionenkonzentration und driftet stark in Richtung geringerer Konzentrationen. Dieses Verhalten ist typisch für undichte Sensoren.

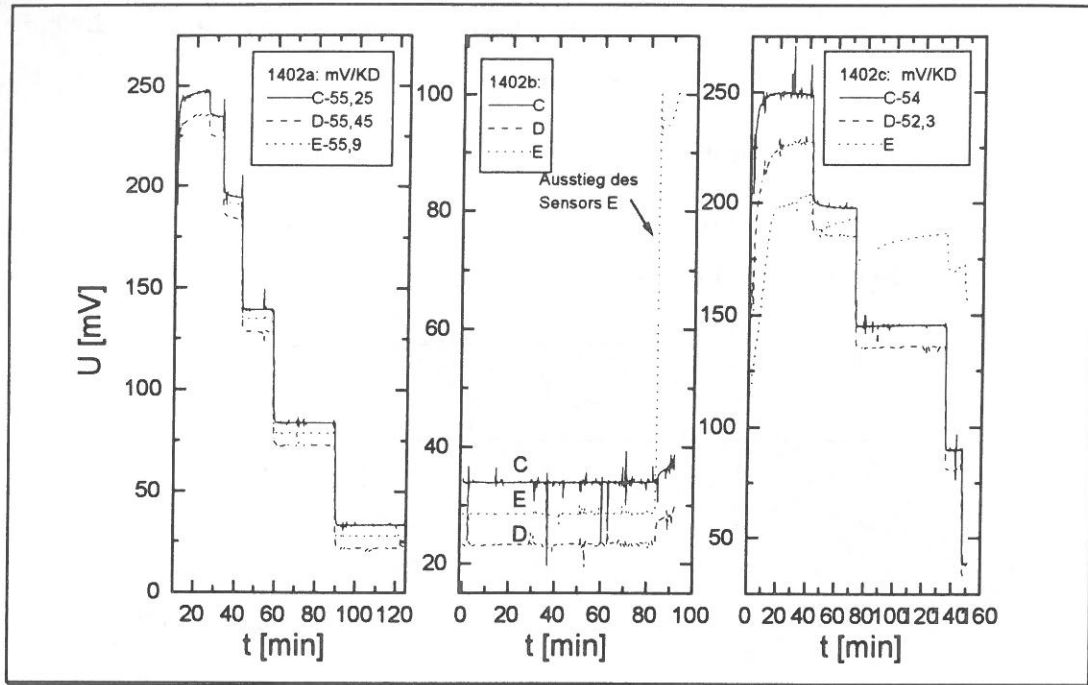


Abb. 3.29: Beispiel für das Aussteigen eines Sensors, Membran B

Beim o.g. Chip mit einer Lebensdauer von 17 Tagen zeigten alle drei Containments in der gesamten Frist Steigungen zwischen -50 und -56 mV/KD. Insgesamt jedoch mußte die Langzeitstabilität dieses Membrantyps noch verbessert werden.

○ Doppelbefüllung

Die Doppelbefüllung, wie bei den Ammoniumsensoren unter 3.2.1. beschrieben, wurde getestet, um die Membran im unteren Containmentbereich besser auszuhärten. Die erzielten Steigungen waren ähnlich gut wie die der einfach befüllten Chips (Abb. 3.30). Hinsichtlich der Lebensdauer wurde jedoch keine Verbesserung erreicht. Daher wurde fortan auf Doppelbefüllung verzichtet.

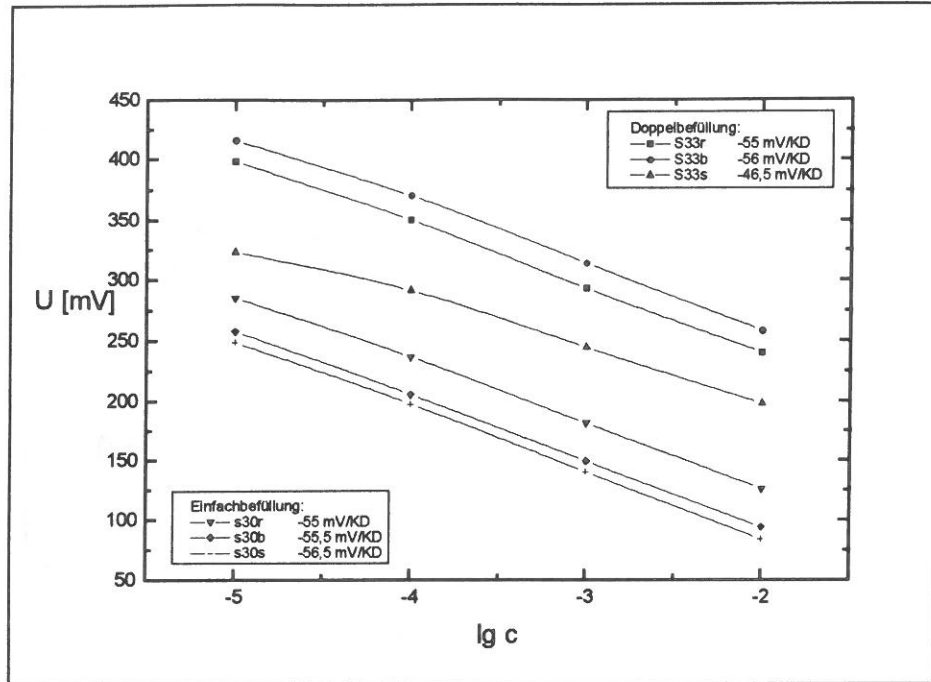


Abb.3.30: Variation der Befüllungsmethode mit Membran D

#### ○ Aufbringen des Haftvermittlers im Vakuum

Um sicherzugehen, daß der Haftvermittler beim Aufbringen auf den Chip die Containments wirklich vollständig füllt, wurde dieser Arbeitsschritt dahingehend geändert, daß er im Vakuum aufgebracht wurde.

Dies war offensichtlich der entscheidende Schritt, um die Membranhftung im unteren Containmentbereich zu verbessern.

Die Chips aus dieser Charge hatten eine Lebensdauer von bis zu 58 Tagen. Der zeitliche Verlauf der Potentiale bei einer Konzentration von  $10^{-3}$  M/l  $\text{KNO}_3$  und die Steigungen eines Sensorchips unter ambienten Umgebungsbedingungen ist in Abbildung 3.31 dargestellt.

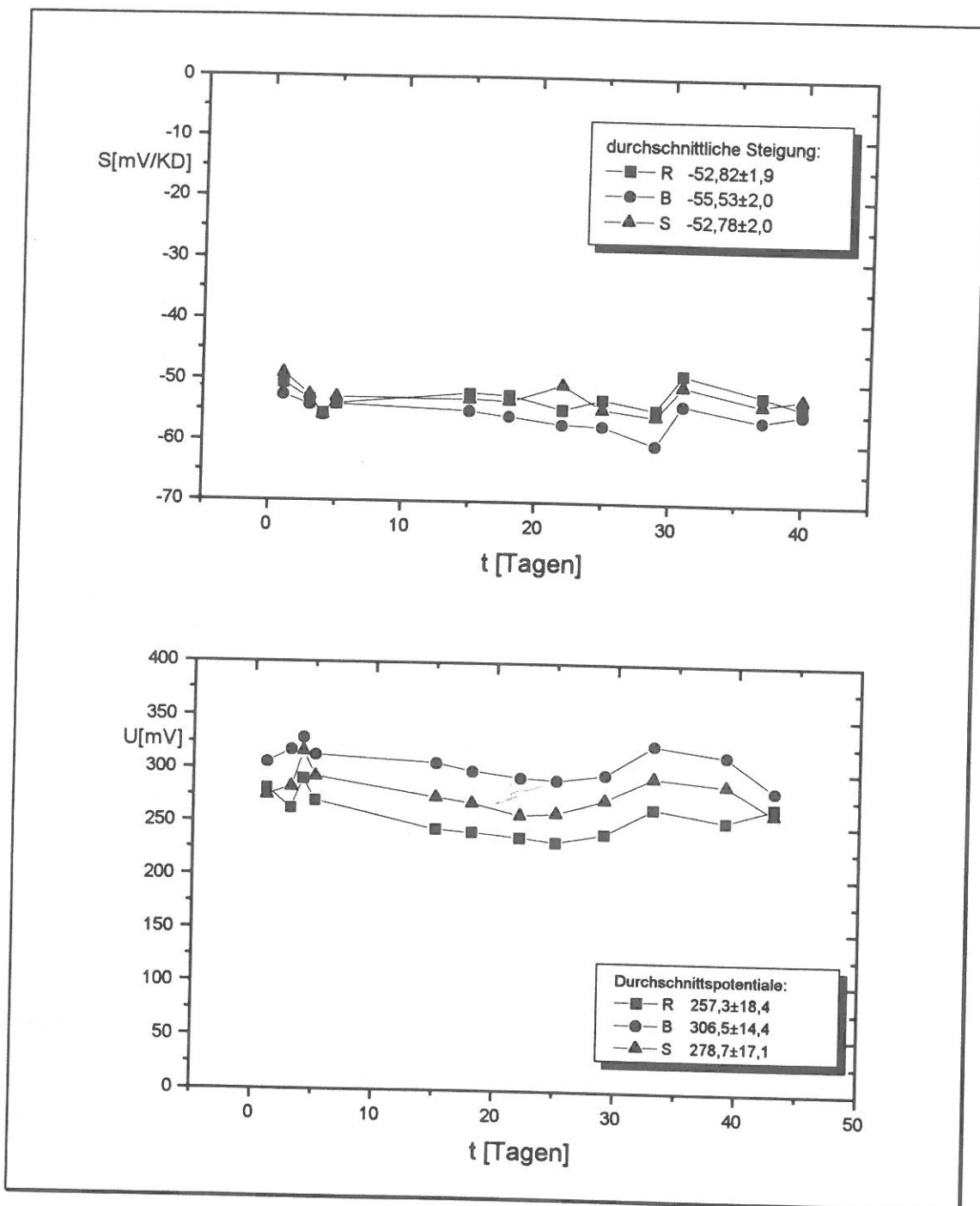
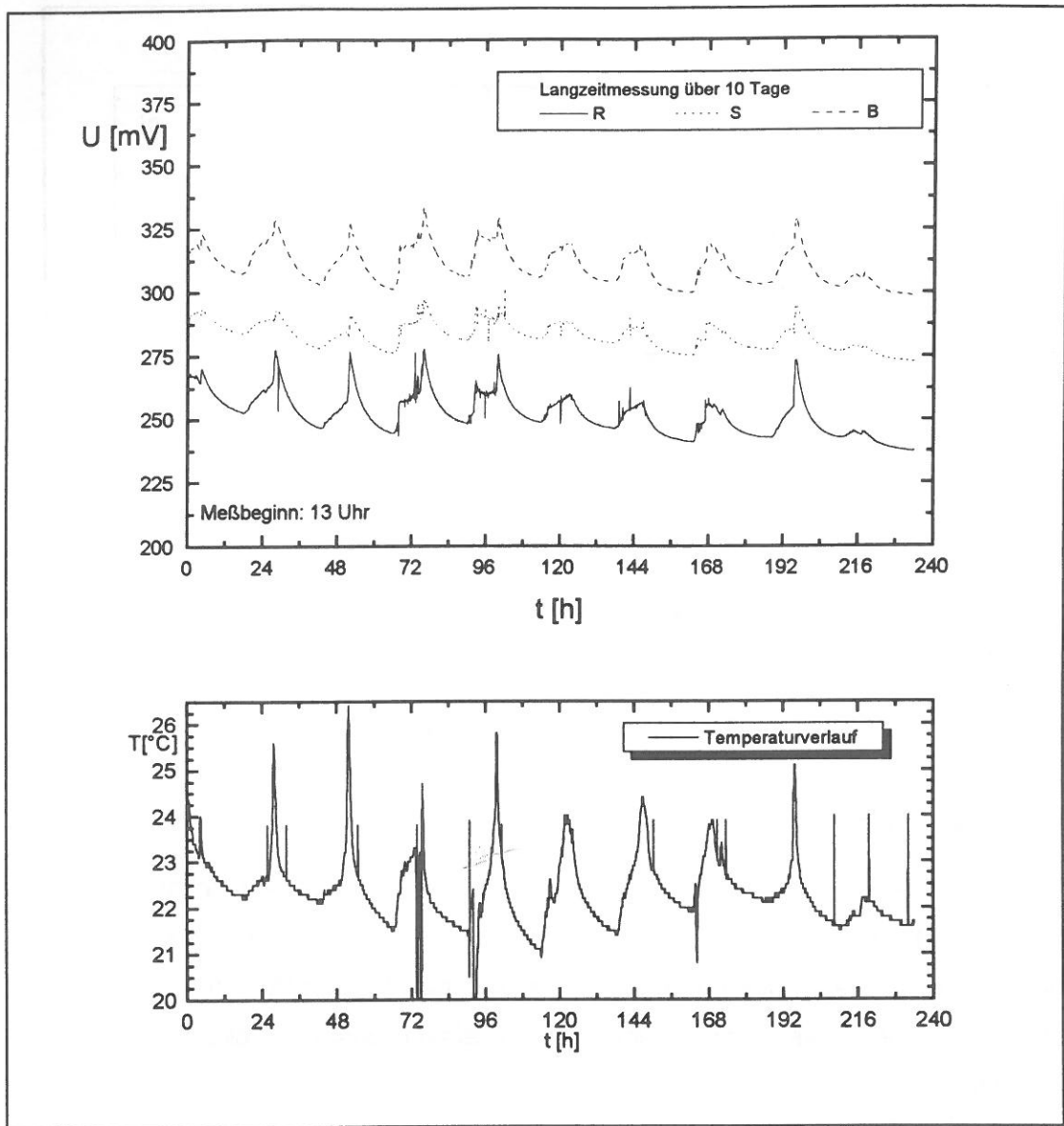


Abb. 3.31 : Zeitlicher Verlauf von Steigung und Potential bei  $c=10^{-3}$  M/l  $KNO_3$

Das Aufbringen des Haftvermittlers im Vakuum hatte die Langzeitstabilität offensichtlich deutlich verbessert.

Jedoch trat während einer Langzeitmessungen ein neues Phänomen auf: das Potential dieser Sensoren variierte im Tagesrhythmus, die Nitratkonzentration wurde hierbei konstant gehalten. Zunächst wurde untersucht, ob es sich um eine Temperaturabhängigkeit handeln könnte. (Abb. 3.32)



**Abb. 3.32: Langzeitpotential- und Temperaturmessung bei konstanter Konzentration**

Tatsächlich variieren Sensorpotential und Raumtemperatur im Tagesverlauf in sehr ähnlicher Weise. Ein weiterer, vom Tagesverlauf abhängiger Faktor ist die Umgebungshelligkeit, die das Sensorsignal ebenfalls beeinflussen könnte.

#### ○ Lichtempfindlichkeit

Klarheit verschaffte ein Versuch, bei dem der Sensorchip mit einer Halogenlampe 8 min aus ca. 30 cm Entfernung bestrahlt wurde (Abb. 3.33). Die Sensoren zeigten dabei Potentialsprünge von bis zu 20 mV, die nur sehr langsam ( $> 4$  h) wieder abklangen.



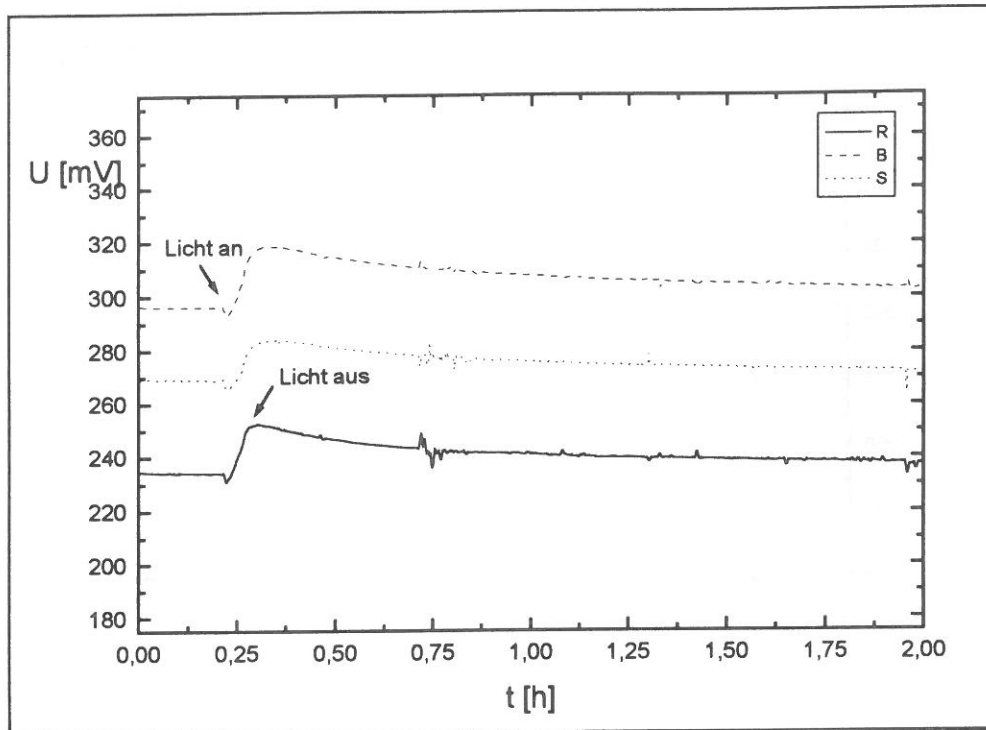


Abb. 3.33: Lichtabhängigkeitstest

○ Variation des Photoinitiators

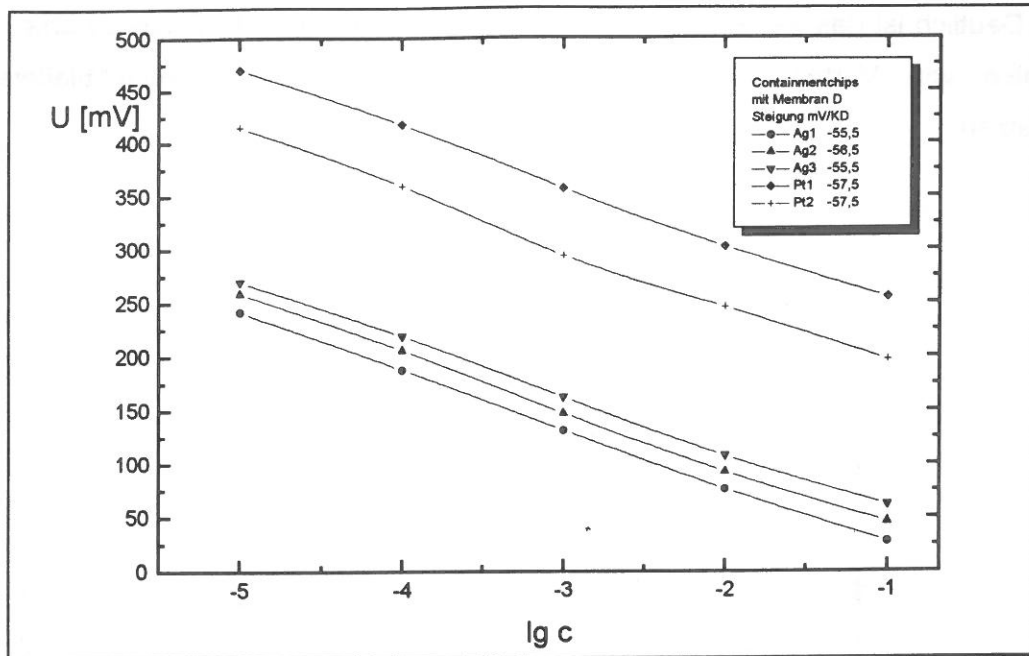
Da eventuell der Photoinitiator unter Lichteinfluß an potentialbildenden Prozessen beteiligt sein konnte, wurde erstens ein anderes Material, Irgacure 369 (Ciba Geigy) als Radikalstarter getestet (Membran D), zweitens der Phenantrenchinon-Anteil verringert (Membran C) und das Phenantrenchinon in einem dritten Cocktail in Aceton gelöst (Membran E).

Containmentsensoren mit Membran C (geringerer Phenantrenchinon-Anteil) zeigten gute Steilheiten, ihre Lichtabhängigkeit war jedoch noch zu verringern.

Dagegen brachte die erste Kalibrierkurve der Membran D auf einem Dünnschichtsubstrat ein bis dahin unerreichtes Ergebnis:

Die Kalibrierkurve besaß eine Steigung von 57,9 mV/KD ( das sind 99% (!!!) des Theoriewertes bei RT) in dem sehr großen linearen Bereich von  $10^{-5}$  -  $10^{-1}$  M/l  $KNO_3$  (4 Dekaden).

Auch im Containment zeigte Membran D eine bessere Steigung als mit Membran B, wie in Abb. 3.34 dargestellt.



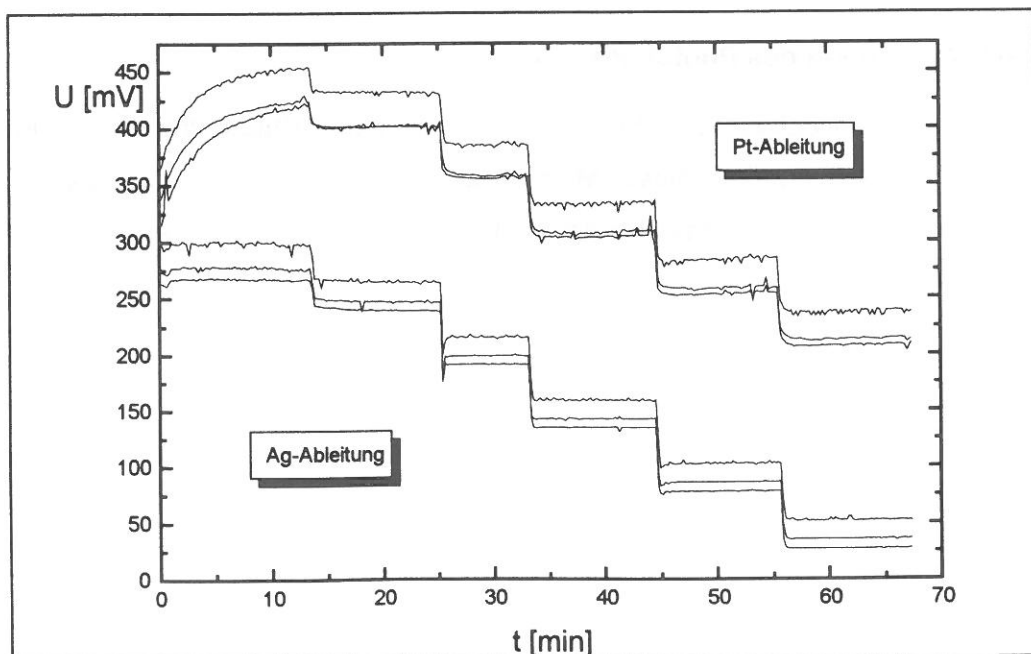
**Abb. 3.34: 5 Containmentsensoren mit Membran D**

Bezüglich der Lichtempfindlichkeit konnte an dieser Stelle noch ein weiterer Einflußfaktor ermittelt werden: die Ableitelektrode.

#### ○ Material der Ableitelektrode

Aus der Literatur ist bekannt, daß wegen seines günstigeren Redoxpotentials hauptsächlich Silber bei der Entwicklung von potentiometrischen Sensoren eingesetzt wird. Da Platinelektroden aber leichter herzustellen sind (Pt haftet besser auf dem Haftvermittler Chrom), standen Chips mit Ag-Ableitelektroden erst etwas später zur Verfügung.

Ein Vergleich der beiden Chipsorten zeigt Abb. 3.35.



**Abb. 3.35: Vergleich Ag- und Pt- Ableitelektrode, Membran D**

Deutlich ist das wesentlich ruhigere Anfangspotential der Ag-Chips zu erkennen. Es wird also von Vorteil sein, für den praktischen Gebrauch Silber-Ableitelektroden einzusetzen.

Auch die Lichtempfindlichkeit wurde positiv beeinflusst, sie fiel bei den Ag-Elektroden deutlich geringer aus:

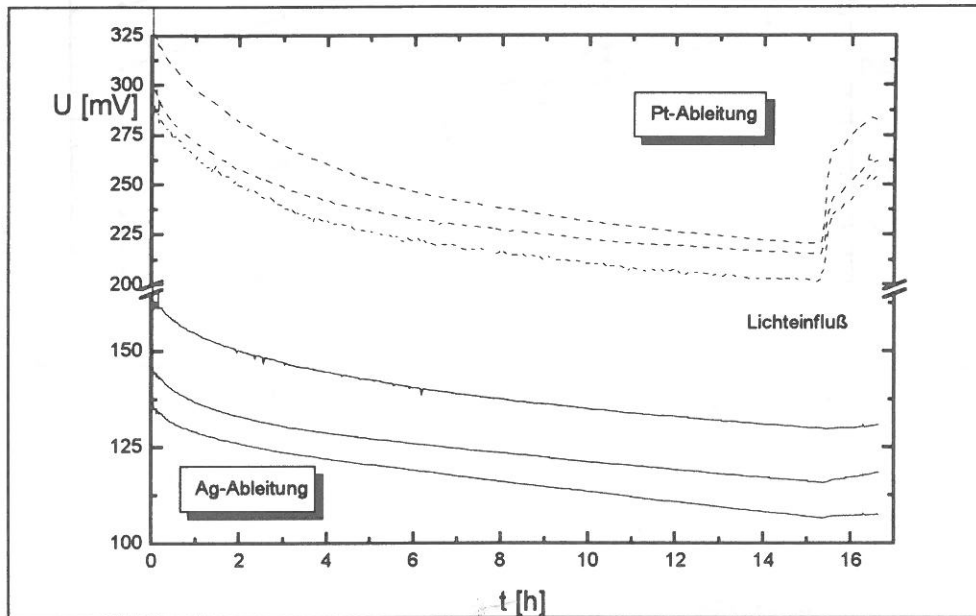


Abb. 3.36: Vergleich des Lichteinflusses bei Ag- und Pt-Ableitelektroden

Insgesamt ist also festzustellen, daß der Lichteinfluß nicht nur vom Membrancocktail, sondern auch von der Art der Ableitelektroden abhängt. Silberelektroden verhalten sich in Kombination mit dem redoxaktiven Photoinitiator deutlich neutraler.

#### ○ Weitere Variationen des Photoinitiators

Der Membrancocktail E enthielt den Photoinitiator Phenantrenchinon in Aceton gelöst. Das Ansprechverhalten dieser Membranen auf einem Dünnsfilmsubstrat ist in Abb. 3.37 dargestellt. Die Steigung erreichte ca. 95% des theoretischen Wertes.

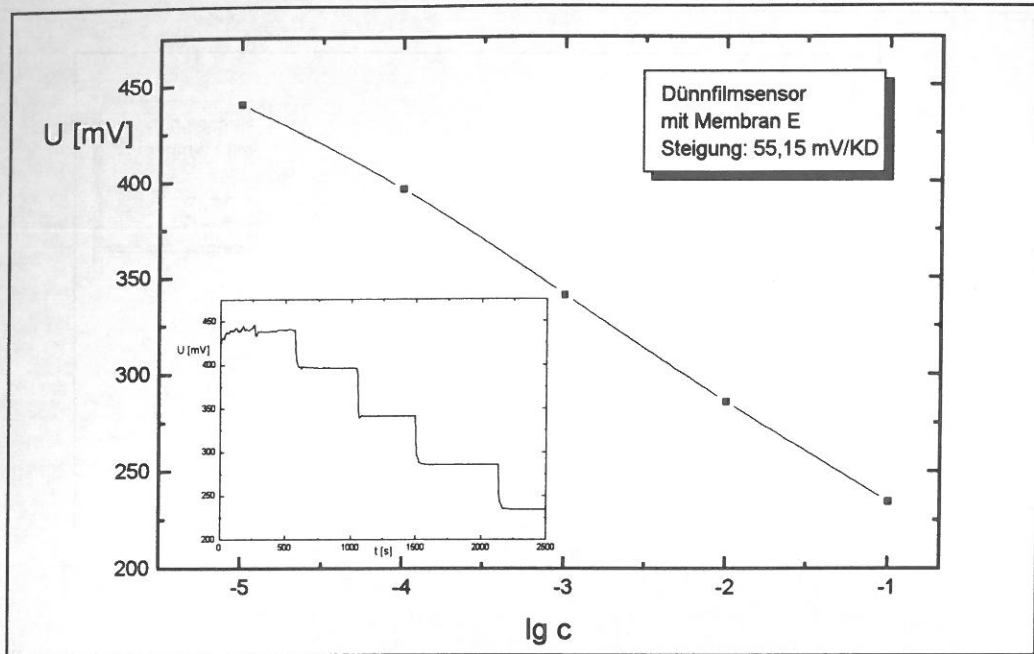


Abb. 3.37: Dünnsfilmsensor mit Membran E

Auch die mit Membran E befüllten Containmentchips zeigten ein gutes Verhalten. Die Steigung war dort sogar besser als auf dem Dünnsfilmsubstrat (96% des Theoriewertes).

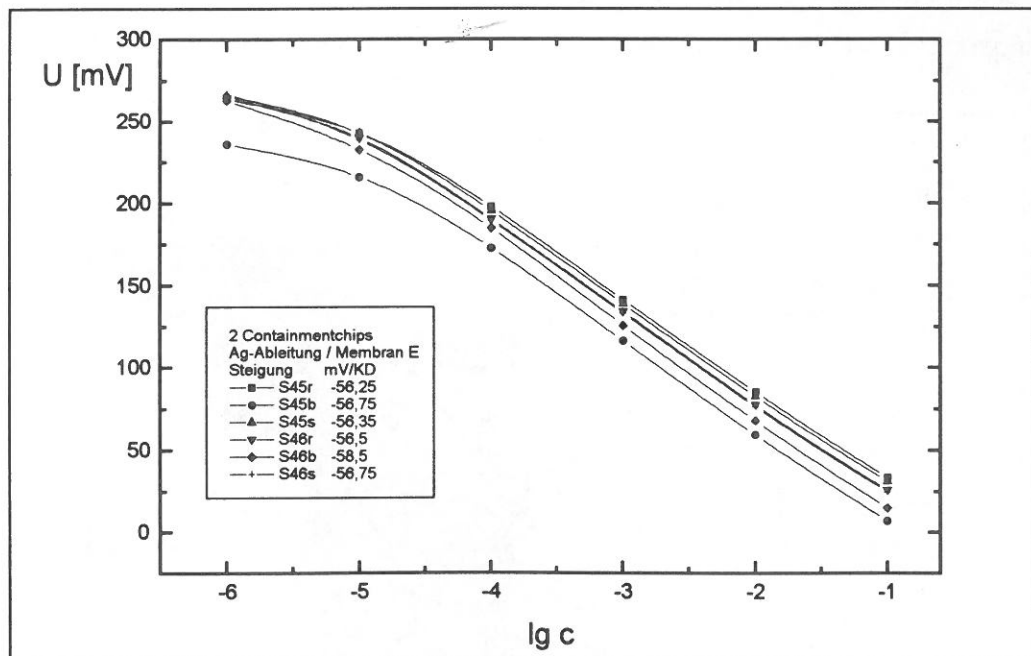


Abb. 3.38: 2 Containmentchips mit Membran E

Die maximal erreichte Lebensdauer eines Sensors mit Membran E betrug 25 Tage, in dieser Zeit bewegten sich die Steigungen zwischen -51 und -57 mV/KD (siehe Abb. 3.39).

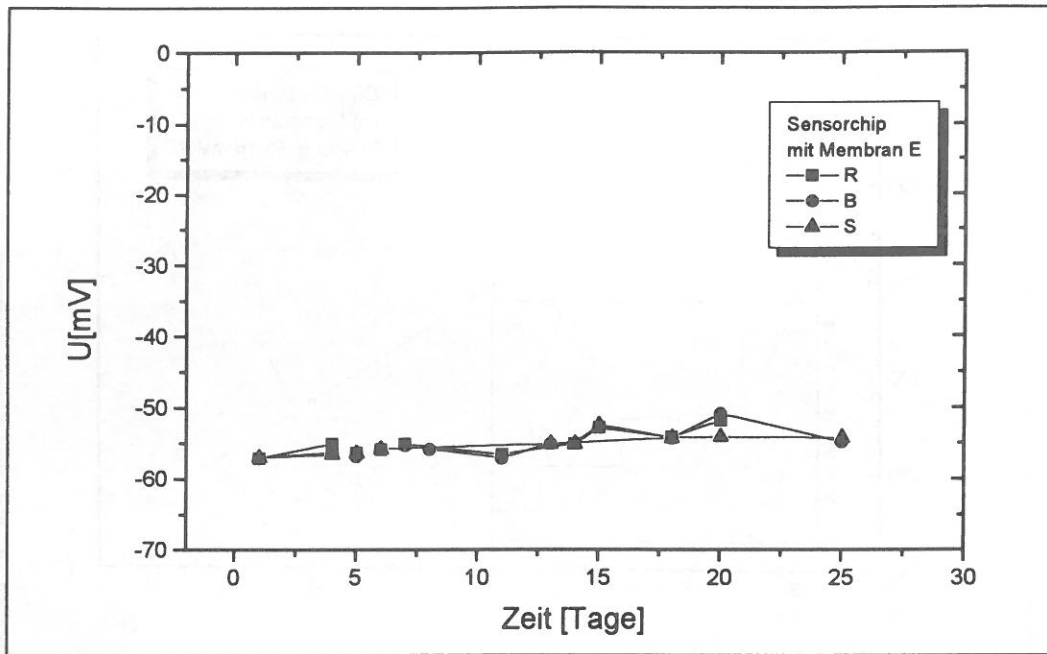


Abb. 3.39: Entwicklung der Steigung innerhalb der Lebensdauer des Sensors (s45.org)

Außerdem zeigen die Sensoren ein gutes und stabiles Langzeitverhalten in  $\text{KNO}_3$ -Lösung konstanter Konzentration. In der nachfolgend dargestellten Langzeitmessung in  $10^{-3}$  M  $\text{KNO}_3$  variierte das Sensorpotential nur um  $\pm 0,5$  mV. Die quantisierte Kurvenform wird durch das Auflösungsvermögen des digitalen Meßgerätes hervorgerufen.

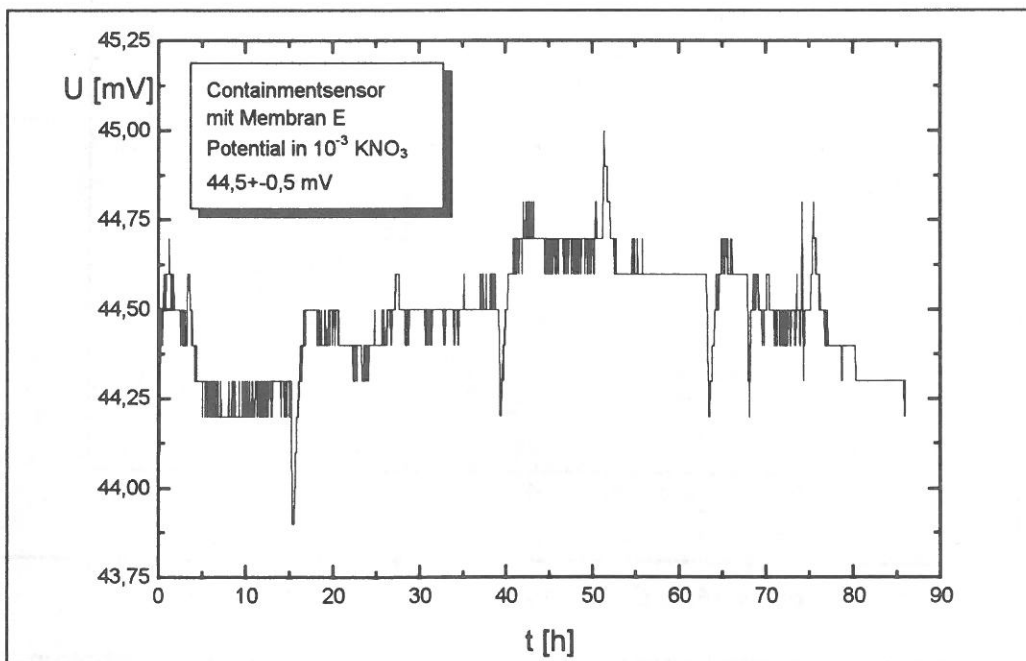
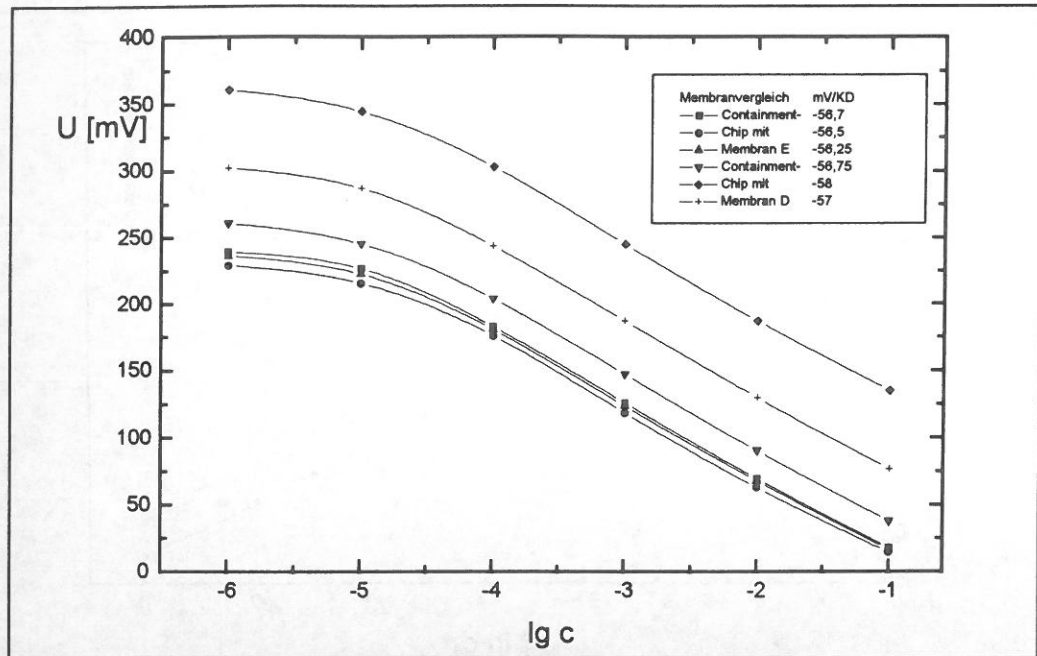


Abb. 3.40: Langzeitverhalten eines Containmentsensors (im Dunkeln)

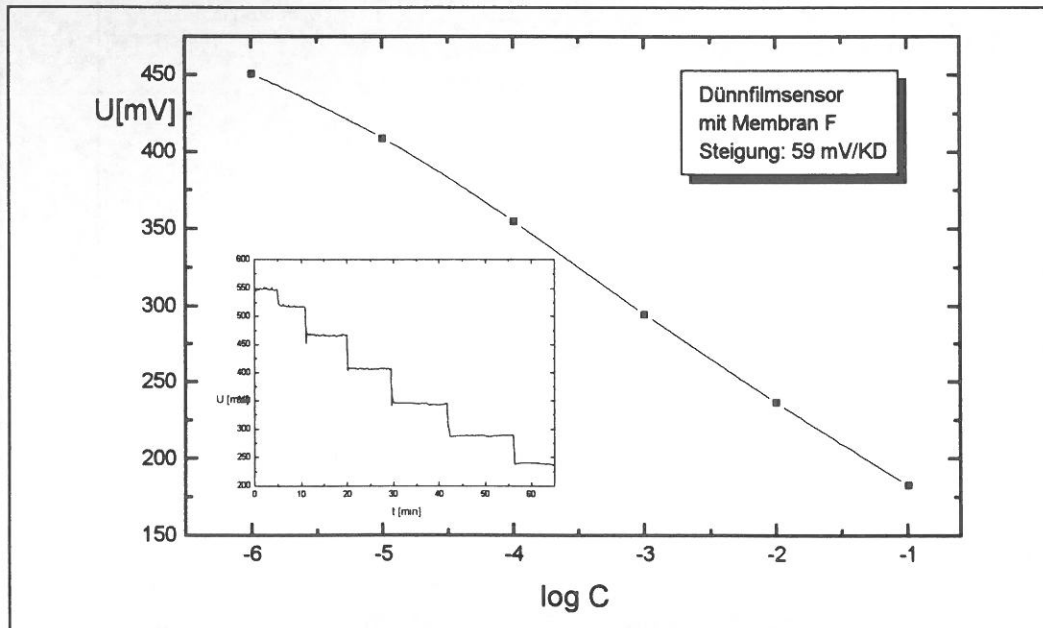
Die Membran E zeigte im Vergleich ähnlich gute Steigungen wie Membran D (Abb. 3.41). Lediglich die Lichtempfindlichkeit mußte weiterhin vermindert werden.



**Abb. 3.41: Vergleich der Membranen D und E**

Der Membrancocktail F wurde auf Grund von Ergebnissen aus der Ammoniumsensors-Untersuchung zusammengestellt und erbrachte hinsichtlich der Sensitivität die weitaus besten Ergebnisse.

Das Resultat einer Dünnsfilmsensormessung zeigt Abbildung 3.42. Die Steilheit von 59 mV/Konzentrationsdekade entspricht nahezu dem theoretischen Wert bei 24°C.



**Abb. 3.42: Dünnsfilmsensor mit Membran F**

Ebenso gut waren die Ergebnisse mit Containmentsensoren (Abb. 3.43). Die Steigungen von  $-58,38 \pm 0,52$  mV/KD entsprachen genau dem theoretischen Wert bei 21,1°C.

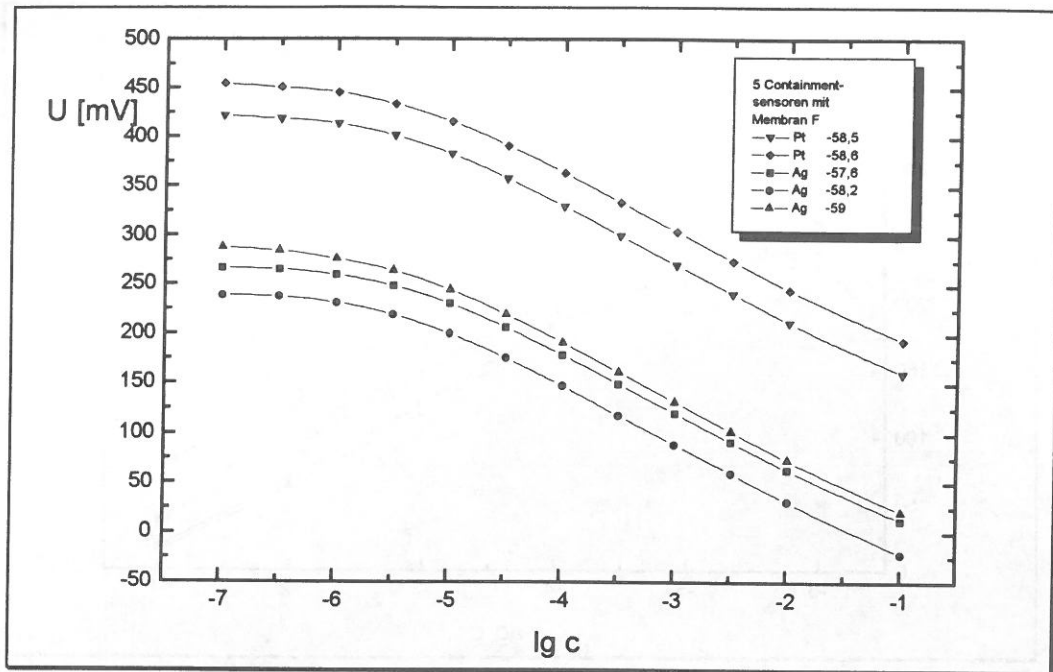


Abb. 3.43: Containmentsensoren mit Membran F

Lediglich in der Frage der ambienten Umgebungsbedingungen (Abb. 3.44) waren weiterhin Verbesserungen notwendig.

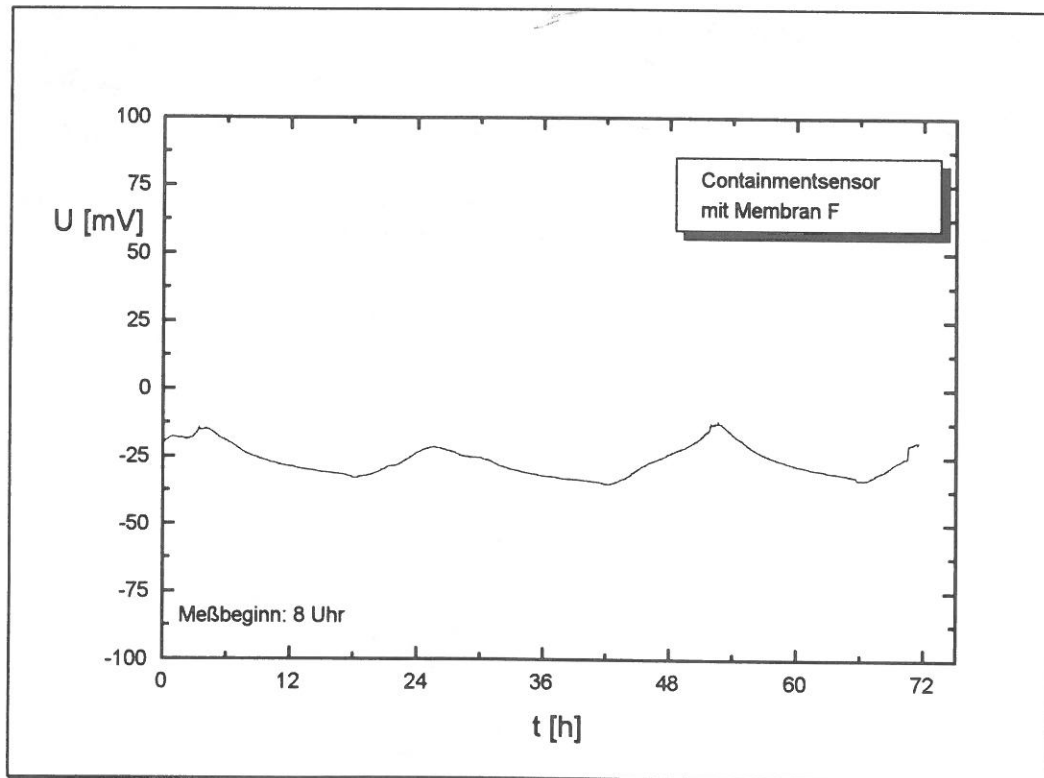


Abb. 3.44: Langzeitmessung eines Containmentsensors mit Membran F

Dafür besaß die Membran F eine sehr gute Lebensdauer, die Langzeituntersuchung erstreckten sich über fast 2 Monate, wie in Abb. 3.45 zu sehen. Zwei der Sensoren hatten eine Lebensdauer von ca. 58 Tagen.

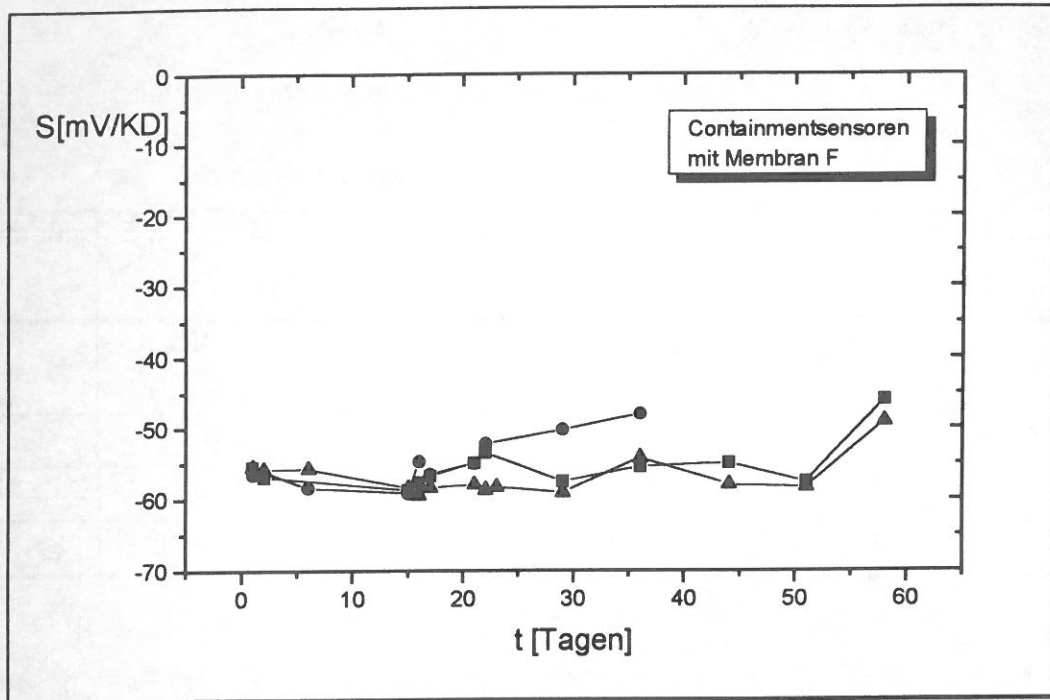


Abb. 3.45: Langzeituntersuchung eines Containmentchips mit Membran F

### ○ Ansprechzeit

Die Ansprechzeiten aller Acrylatmembranen lagen generell unter 20 Sekunden. Das sind für potentiometrische Sensoren sehr kurze Ansprechzeiten, die natürlich für den praktischen Gebrauch von Vorteil sind.

Exemplarisch zeigt Abbildung 3.46 die Ermittlung der Ansprechzeit für Membran F.

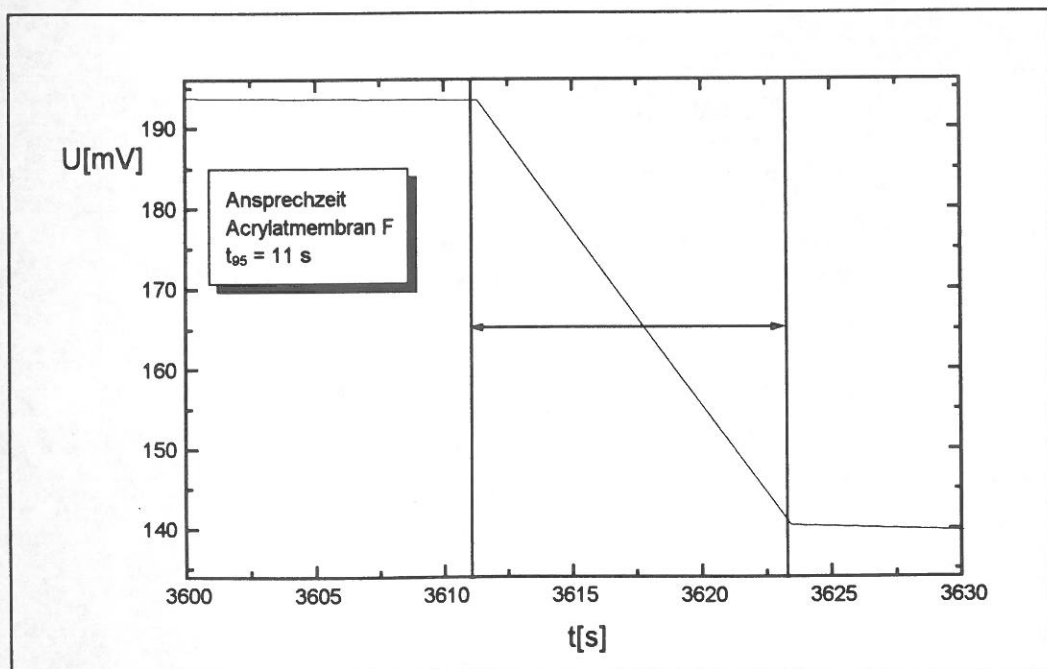


Abb. 3.46: Ermittlung der Ansprechzeit einer Acrylatmembran



○ Lebensdauer

Tabelle 3.12 zeigt die Unterschiede zwischen den Membrancocktails:

**Tab. 3.12: Lebensdauer der Containmentchips**

Lebensdauer (Tagen)	Membran B	Membran C	Membran D	Membran E	Membran F
Anzahl der Chips (3 Sensoren pro Chip)	12	5	17	17	11
Mittelwert	18,3	13,2	6,9	10,7	19,1
min. Wert	2	2	1	1	2
max. Wert	58	34	18	32	65

Der limitierende Faktor bei allen Acrylatmembran-Sensoren waren Haftungsprobleme. Es zeigte sich, daß sich die Membran im Laufe der Zeit trotz Haftvermittlers im unteren Containmentbereich teilweise ablöste und somit die Meßlösung die Elektrode erreichen konnte. Dies führte dann zu einem Kurzschluß bzw. zu einer Redoxempfindlichkeit des Sensors. Aus mikroskopischen Beobachtungen (s.a. Foto-Anhang) kann man schließen, daß die Membran eine Volumenschrumpfung erfuhr und sich somit zwangsläufig undichte Stellen ergaben.

### 3.3.2. Silikonmembran

Ionenselektive Membranen auf Fluorosilikonbasis haften auch ohne Haftvermittler wesentlich besser auf Silizium als Acrylatmembranen.

Schon die ersten Messungen mit nitratselektiven Silikonmembranen im Containment (Abb. 3.47) ergaben Steilheiten im Bereich von ca. 91-94% des theoretischen Wertes.

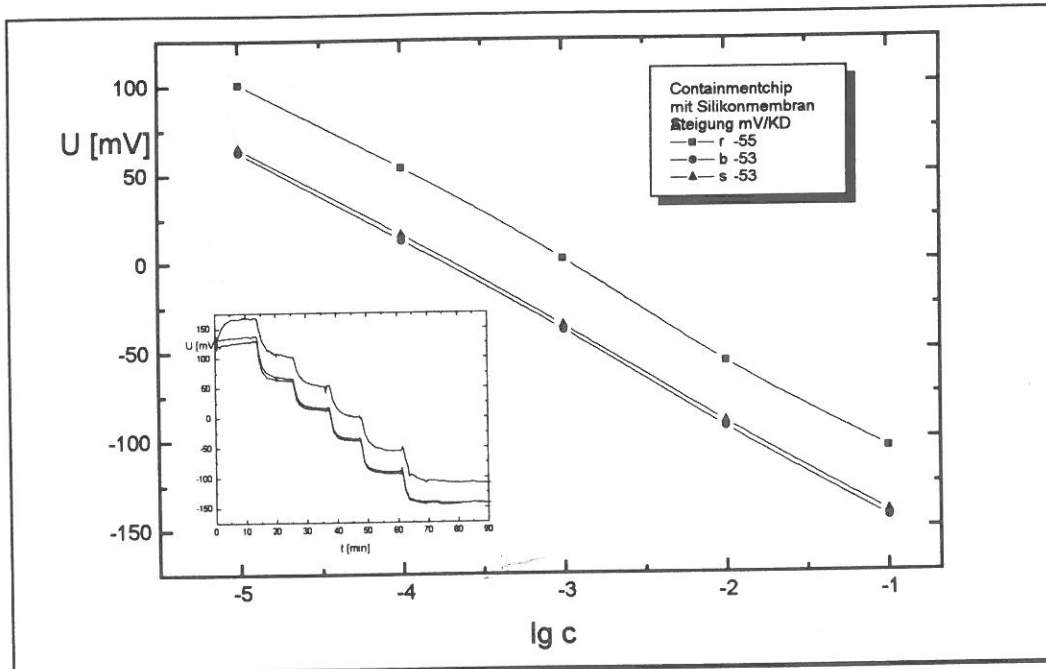


Abb. 3.47: Containmentsensoren mit Silikonmembran A

Die Membran besaß eine Ansprechzeit  $t_{95}$  von 6 min (Abb. 3.48).

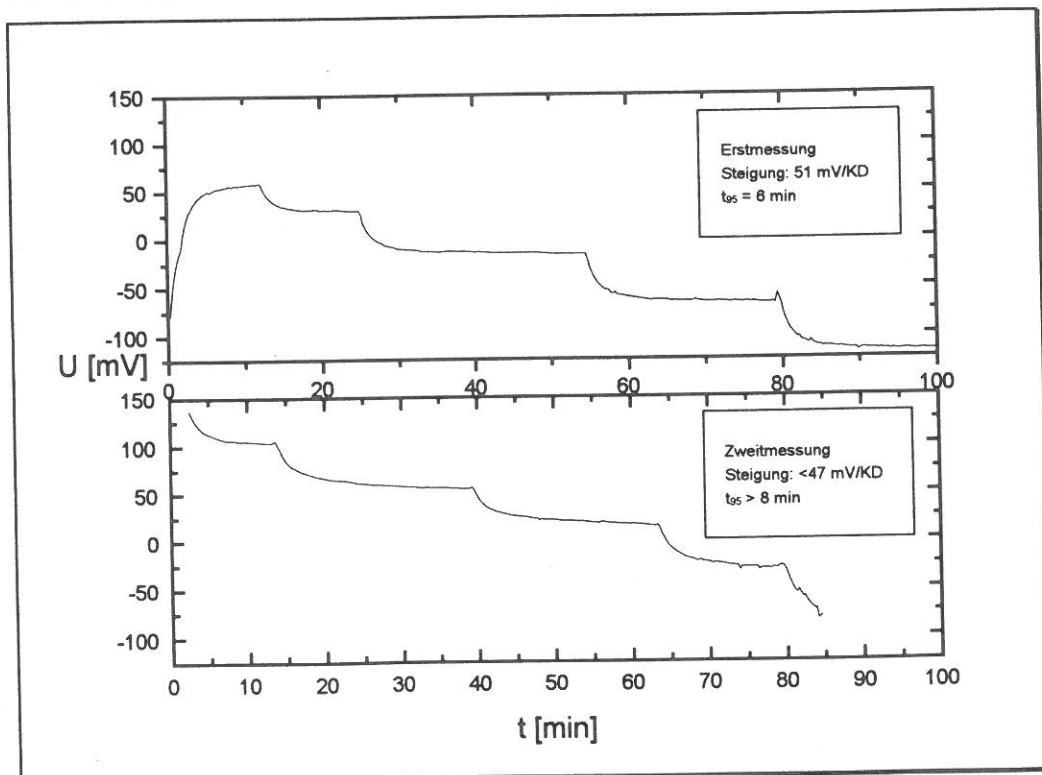


Abb. 3.48: Ansprechverhalten der Silikonmembran A

Das Sensorverhalten war jedoch noch nicht stabil, in den Wiederholungsmessungen ließ die Steilheit nach und wuchs die Ansprechzeit. Um dies zu verbessern, enthielt Membran B eine höheren Ionophor-Anteil.

Mit diesem Cocktail B wurde eine Verbesserung der Steigung bei gleichbleibender Ansprechzeit erreicht (Abb. 3.49).

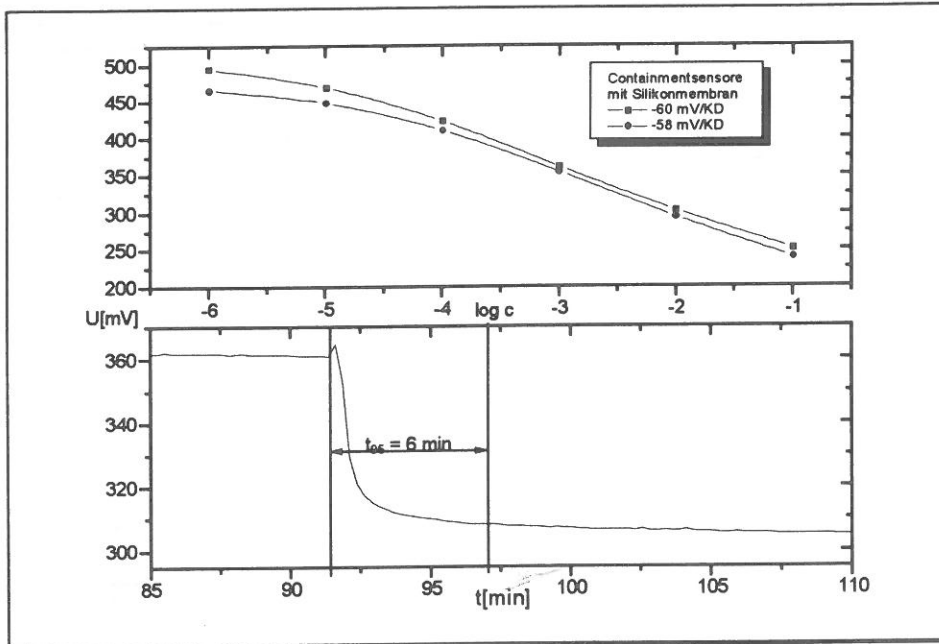


Abb. 3.49: Containmentsensoren mit Silikonmembran B

Auch bei diesem Sensor war die Stabilität noch zu verbessern.

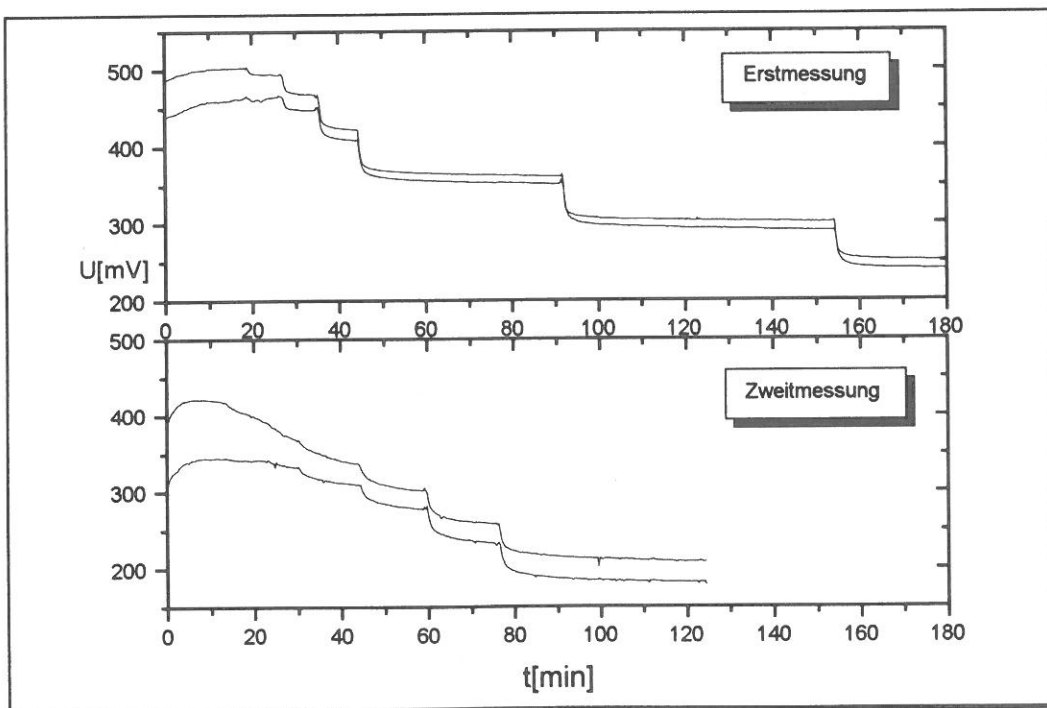
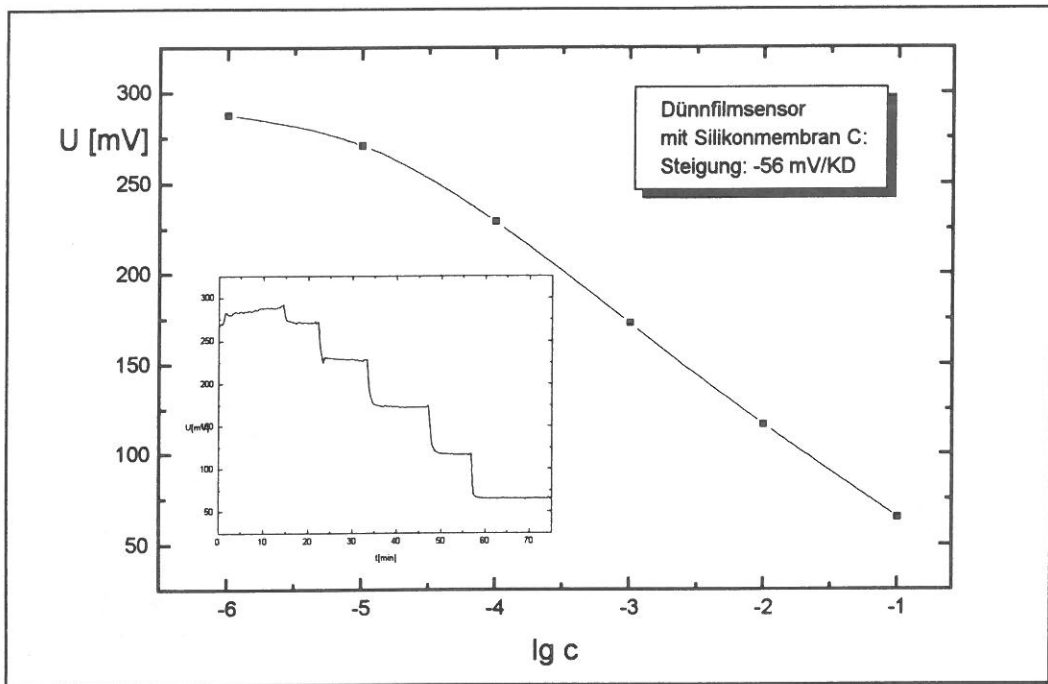


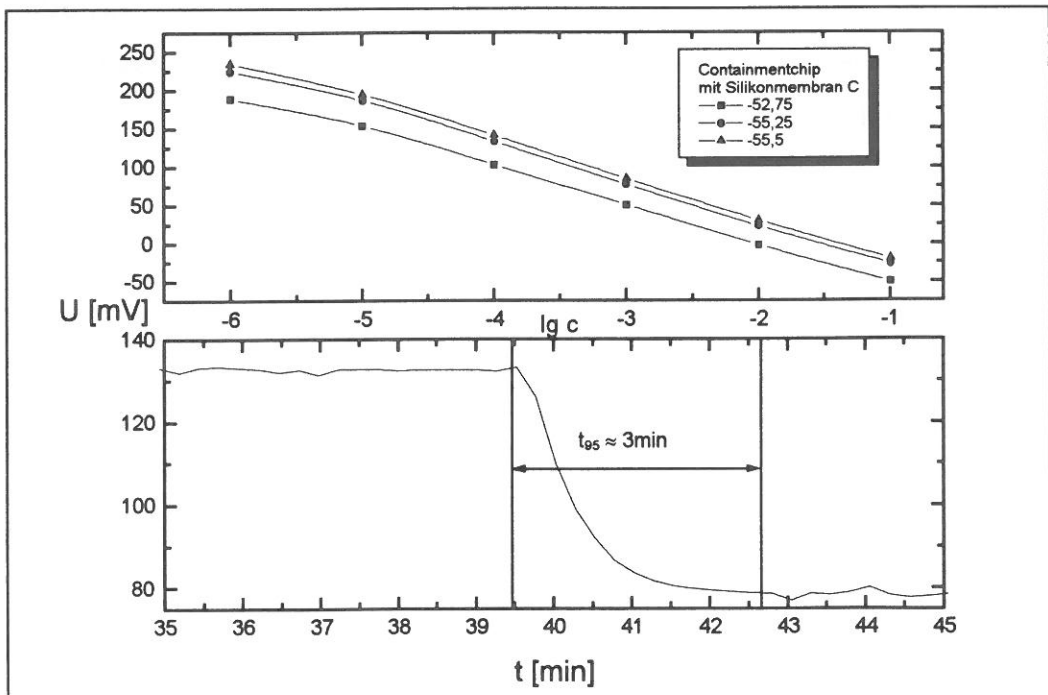
Abb.3.50: Messung zweier Containmentsensoren, zwischen den Messungen liegen 2 Tage

Die entscheidende Verbesserung brachte der Einsatz des auch bei den Acrylatmembranen verwendeten Ionophors.



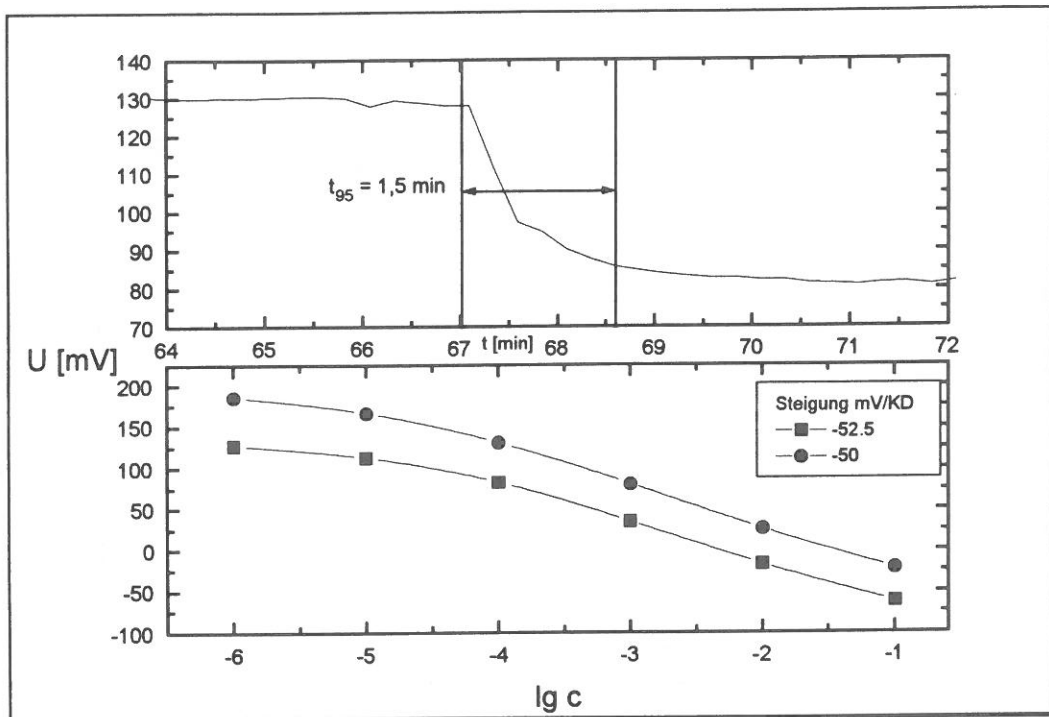
**Abb. 3.51: Dünnsfilmsensor mit Membran C**

Die mit dem Cocktail C gefertigten Containmentsensoren besaßen eine deutlich kürzere Ansprechzeit von weniger als 3 min ( $t_{95}$ ), die Steigung lag bei ca. -54,5 mV/KD (Abb.3.52).



**Abb. 3.52: Containmentsensoren mit Silikonmembran C**

Eine Messung der Sensoren nach 30 Tagen brachte ein ähnlich gutes Ergebnis, die Ansprechzeit hatte sich sogar noch verbessert (Abb. 3.53).



**Abb. 3.53: Containmentsensoren mit Silikonmembran C nach 56 Tagen in  $\text{KNO}_3$ -Lösung**

Die Lebensdauer-Untersuchungen zu dieser Membran sind momentan noch im Gange. Bislang konnte noch keine Beeinträchtigung der Lebensdauer z.B. durch Nachlassen der Elektrodesteilheit festgestellt werden. In der mikroskopischen Untersuchung (siehe Foto-Anhang) ist die bessere Haftung der Membran deutlich erkennbar, so daß gute Chancen auf eine deutlich längere Lebensdauer bestehen.

### 3.3.3. Übersicht nitratselektive Membranen

Die Grundforderung an die Nitratsensoren, eine Sensitivität von -50 mV/KD oder besser zu erreichen, wird von den hier vorgestellten Sensoren erfüllt. Im folgenden geht es um die bisher noch nicht behandelten Sensorparameter.

#### ○ Ansprechzeiten

Die Ansprechzeiten spielen für den praktischen Gebrauch eine große Rolle. Tabelle 3.13 gibt einen Überblick über das Verhalten verschiedener Matrixmaterialien.

**Tab. 3.13: Auflistung der Ansprechzeiten einzelner Membrancocktails**

	Acrylat- membran B	Acrylat- membran C	Acrylat- membran D	Acrylat- membran E	Acrylat- membran F	Silikon- membran A	Silikon- membran B	Silikon- membran C
Ansprech- zeit $t_{95}$	17 s	20 s	15 s	15 s	11 s	6 min	6 min	1,5 min

#### ○ Nachweisgrenzen

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze der Sensoren wurde nach folgendem Prinzip verfahren: Es wird definitionsgemäß der Punkt bestimmt, an dem die Ausgleichsgerade für den linearen Bereich und die Meßkurve eine Differenz von 18 mV aufweist. Abbildung 3.54 zeigt exemplarisch die graphische Auswertung dreier Meßkurven.

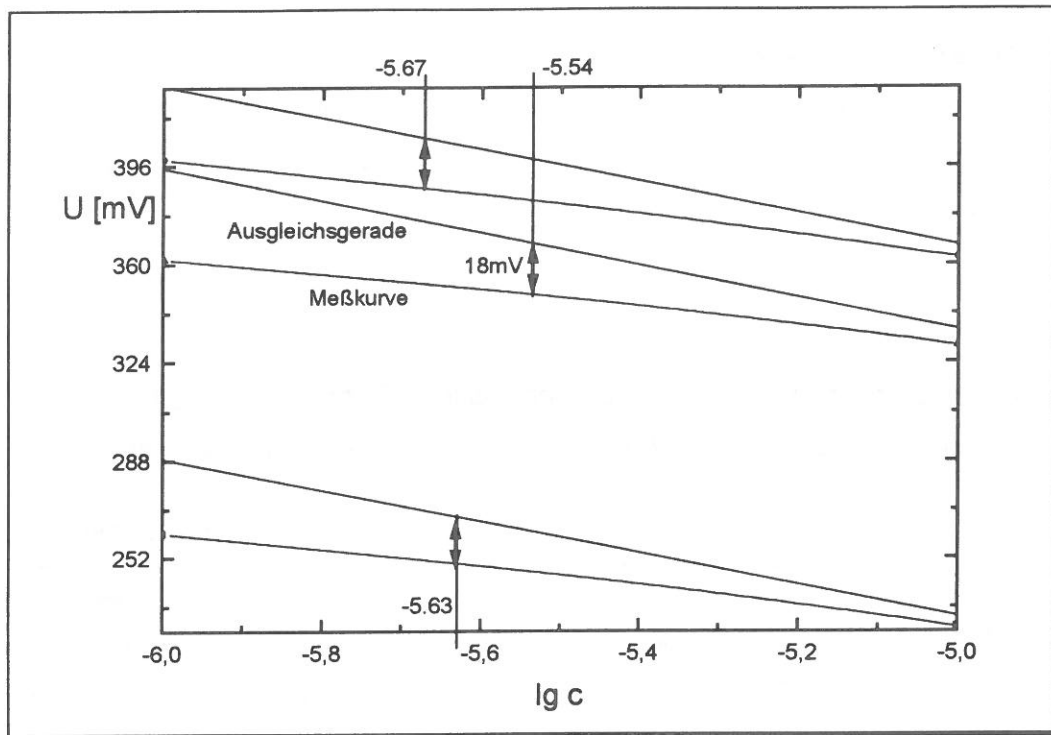


Abb. 3.54: Ermittlung der Nachweisgrenze für Acrylatmembran F

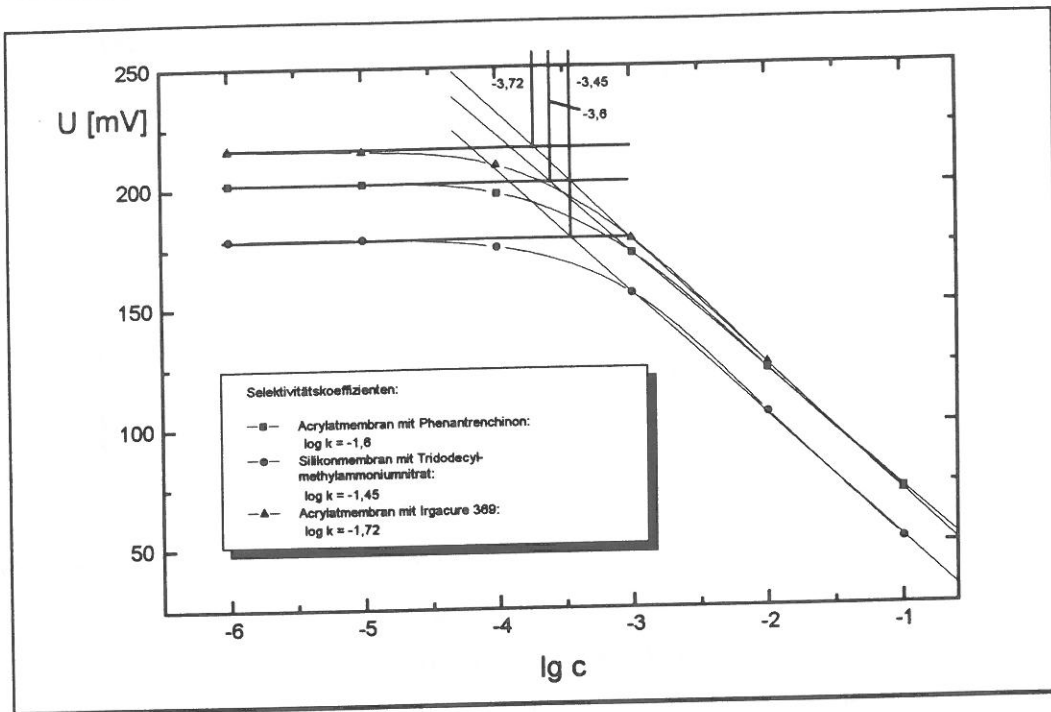
Tab. 3.14: Nachweisgrenzen für nitratselektive Membranen

	Acrylat- membran B	Acrylat- membran C	Acrylat- membran D	Acrylat- membran E	Acrylat- membran F	Silikon- membran C
Nachweisgrenze	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$<2.5 \cdot 10^{-6}$	$<1,1 \cdot 10^{-6}$

Die Silikonmembran zeichnet sich in diesem Fall als die Membran mit der besten Nachweisgrenze aus.

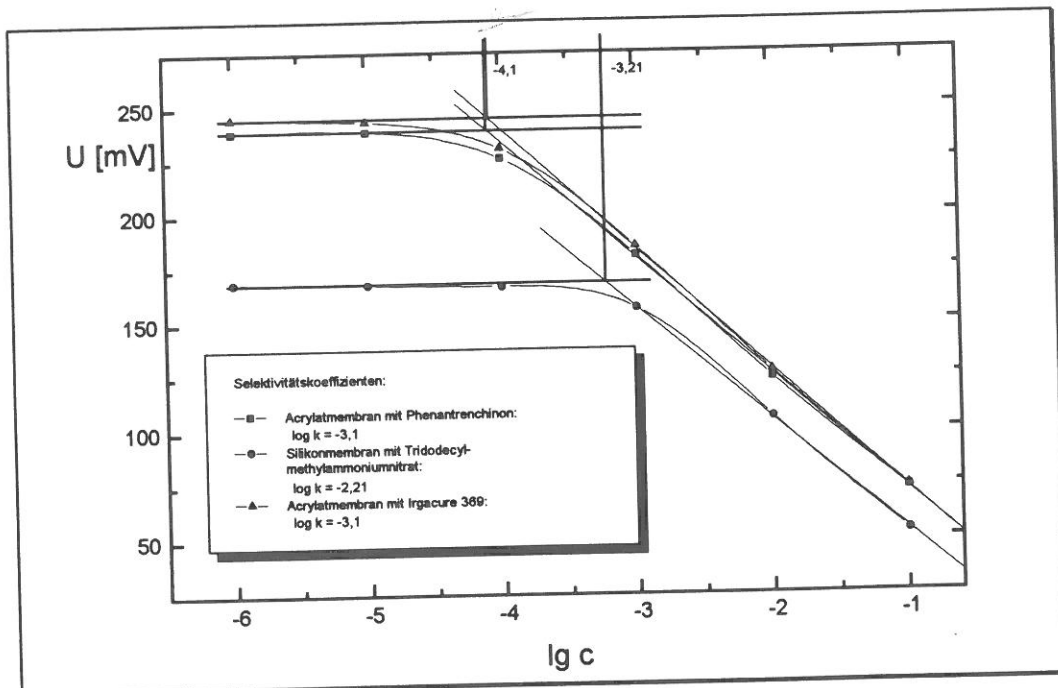
### ○ Selektivitäten

Die Selektivitäten wurden anhand des Verfahrens der gemischten Lösungen bestimmt. Abbildung 3.55 zeigt die Ermittlung der Werte für Chlor als Störion.



**Abb. 3.55: Ermittlung der Selektivitätskoeffizienten für Chlorid**

Störenden Einfluß hat weiterhin Sulfat, dessen Wirkung ist in Abbildung 3.56 ausgewertet worden:



**Abb. 3.56: Ermittlung der Selektivitätskoeffizienten für Sulfat**

Eine Auflistung der Selektivitätskoeffizienten zeigt die nachfolgende Tabelle 3.15.



**Tab. 3.15: Zusammenstellung der Selektivitätskoeffizienten**

	Acrylat- membran D	Acrylat- membran F	Silikon- membran C
Selektivitäts- koeffizient $\log_{M-S}$ Chlorid	-1,72	-1,6	-1,45
Selektivitäts- koeffizient $\log_{M-S}$ Sulfat	-3,1	-3,1	-2,21

Die Acrylatmembranen, speziell Membran F zeichnen sich durch gute Selektivitäten, schnelles Ansprechen und akzeptable Nachweisgrenzen aus. Hier ist durch weiteres Optimieren der Cocktails die Lebensdauer zu erhöhen.

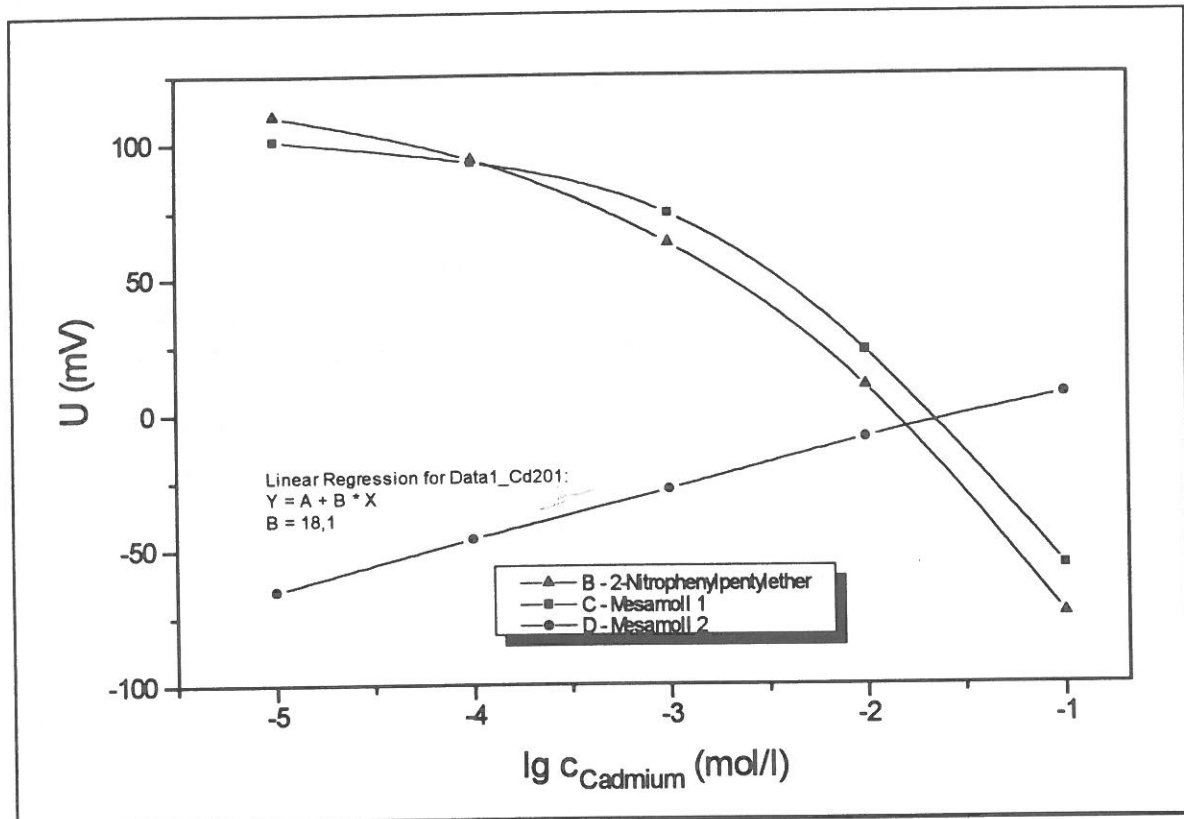
Die Silikonmembran sind noch selektiver zu gestalten, die Ansprechzeit ist zu verkürzen, ansonsten sind sie, vor allem aufgrund ihrer guten Haftungseigenschaften, ebenfalls bestens für den Einsatz in Containmentsensoren geeignet.

### 3.4. Charakterisierung der cadmiumselektiven Membranen

#### 3.4.1. PVC-Matrix

Für die cadmiumselektiven Sensoren war als Ausgangspunkt die Funktionsfähigkeit des Ionophors in einer PVC-Membran nachzuweisen.

Zuerst wurden die Membrancocktails B,C und D getestet. Das Ergebnis der ersten Kalibrierungen zeigt die folgende Abb. 3.57.



**Abb. 3.57: Kalibrierkurven cadmiumselektiver PVC-Membranelektroden**

Mit Membrancocktail D ergab sich ein erster Ansatzpunkt, auch wenn die Steigung nur bei 18,1 mV/KD lag. Bei den cadmiumselektiven Sensoren kann, da Cadmium ein zweiwertiges Ion ist, ohnehin nur mit maximal 29,44 mV/KD bei 21°C gerechnet werden.

Das Ansprechverhalten der Membran D ließ sich jedoch nicht reproduzieren. Daher wurden andere Weichmacher getestet.

Im folgenden wurde mit Buttersäure(10-hydroxydecyl)ester gearbeitet. Tatsächlich zeigt die erste Meßreihe mit Membran A bereits eine Steilheit von 20,9 mV/KD (Abb. 3.58).

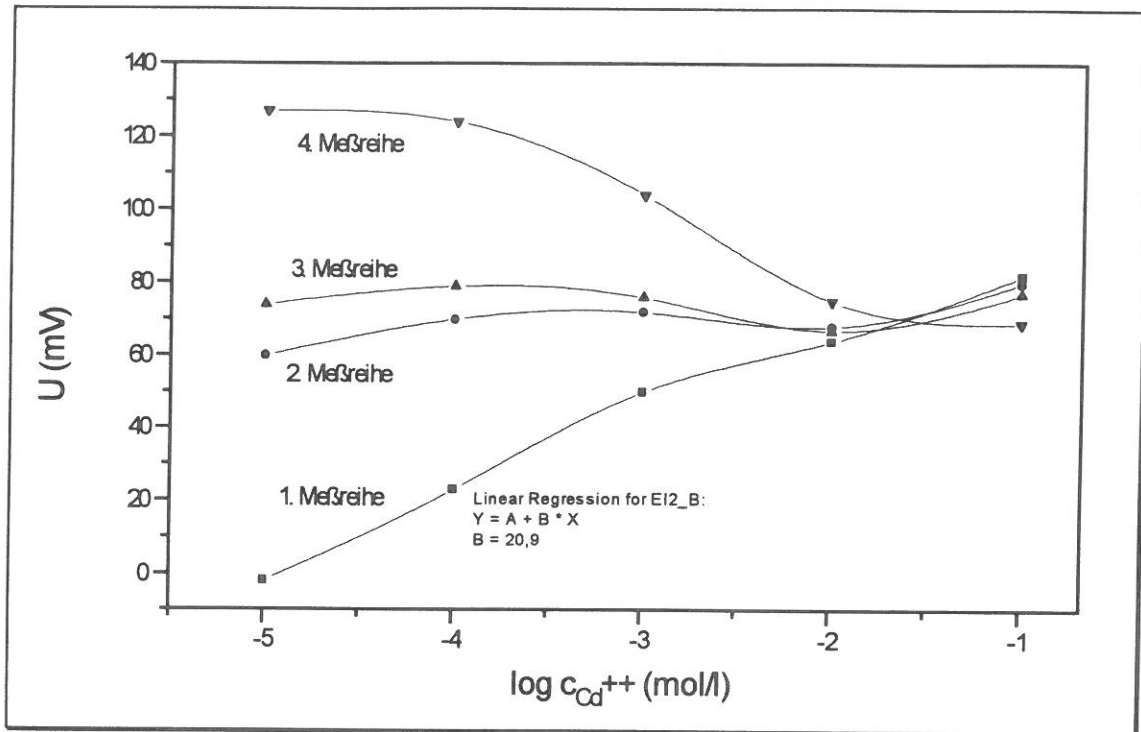


Abb.3.58: Cadmiumselektive PVC-Membranelektrode (Membran A)

Leider veränderte sich das Ansprechverhalten der Sensoren innerhalb weniger Meßreihen von kationisch nach anionisch. Um das Elektrodenverhalten zu stabilisieren, wurde in Membran E der Ionophoranteil verdoppelt. Das Ansprechverhalten sah aber weiterhin wie das eines Anionensensors aus.

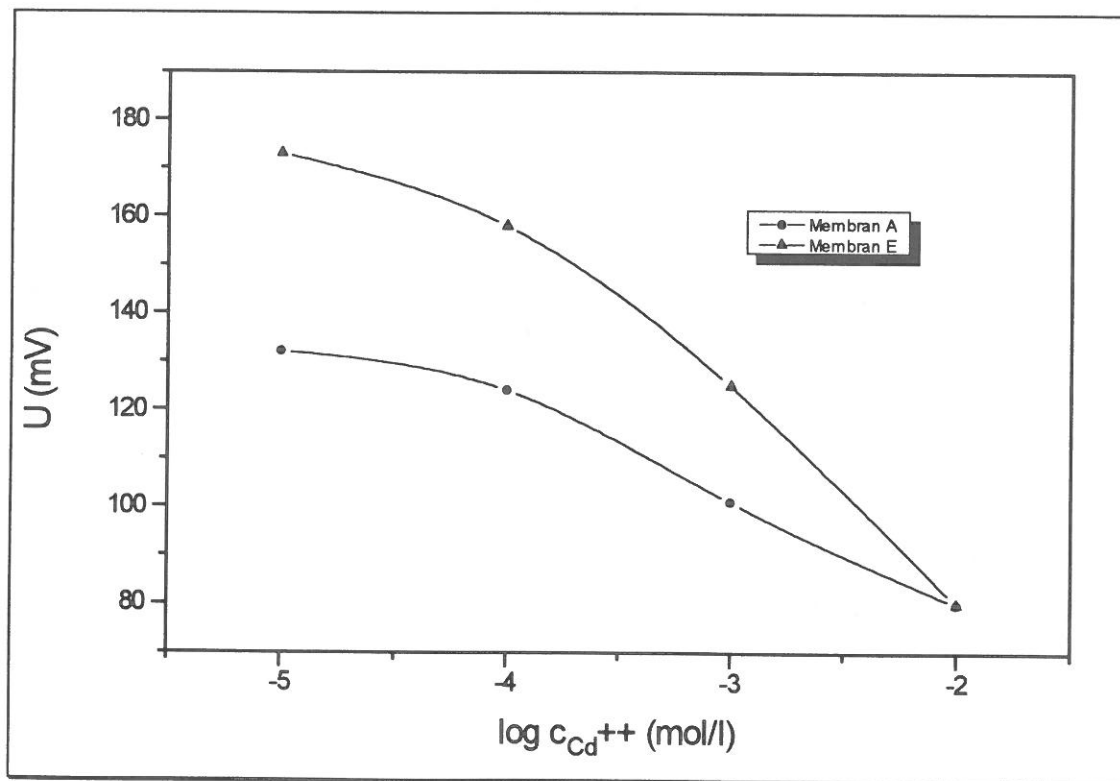
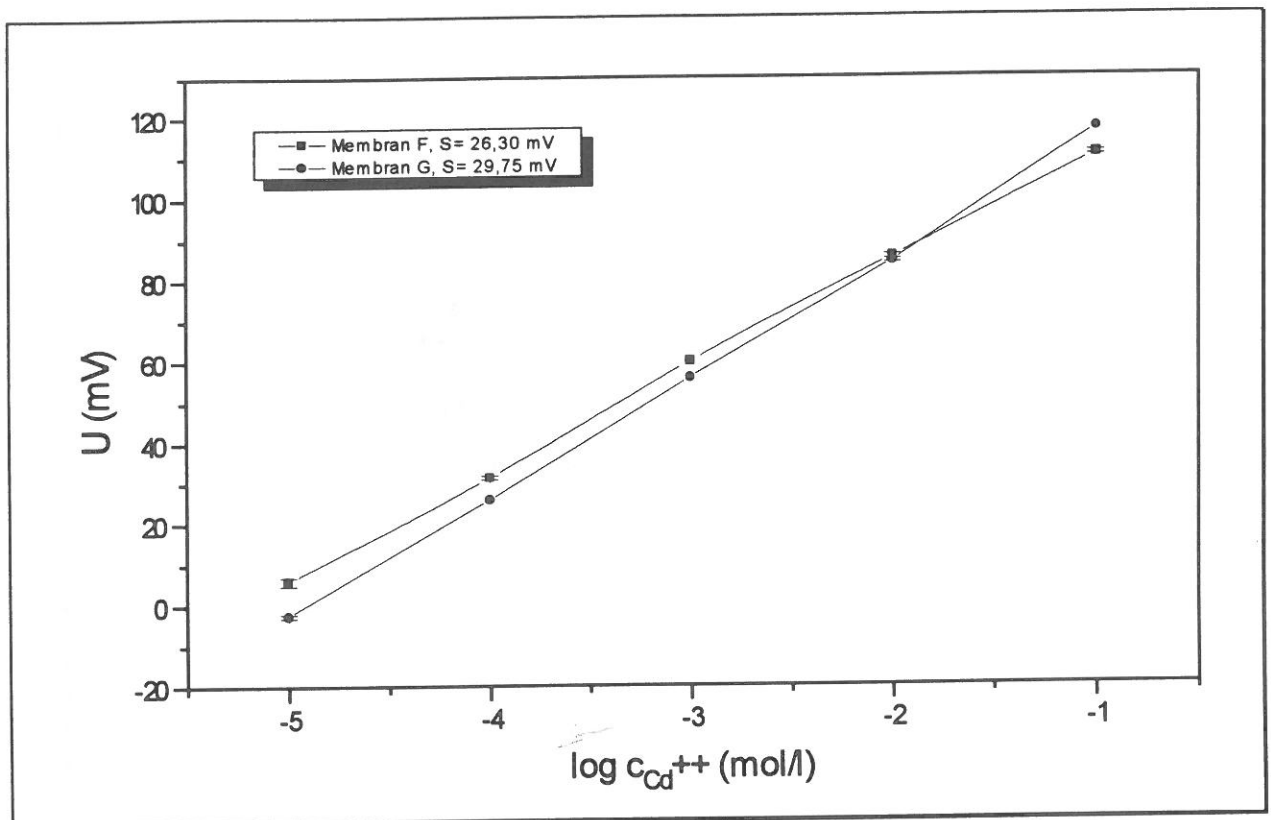


Abb.3.59: Cadmiumselektive Elektroden mit Membranen A und E.

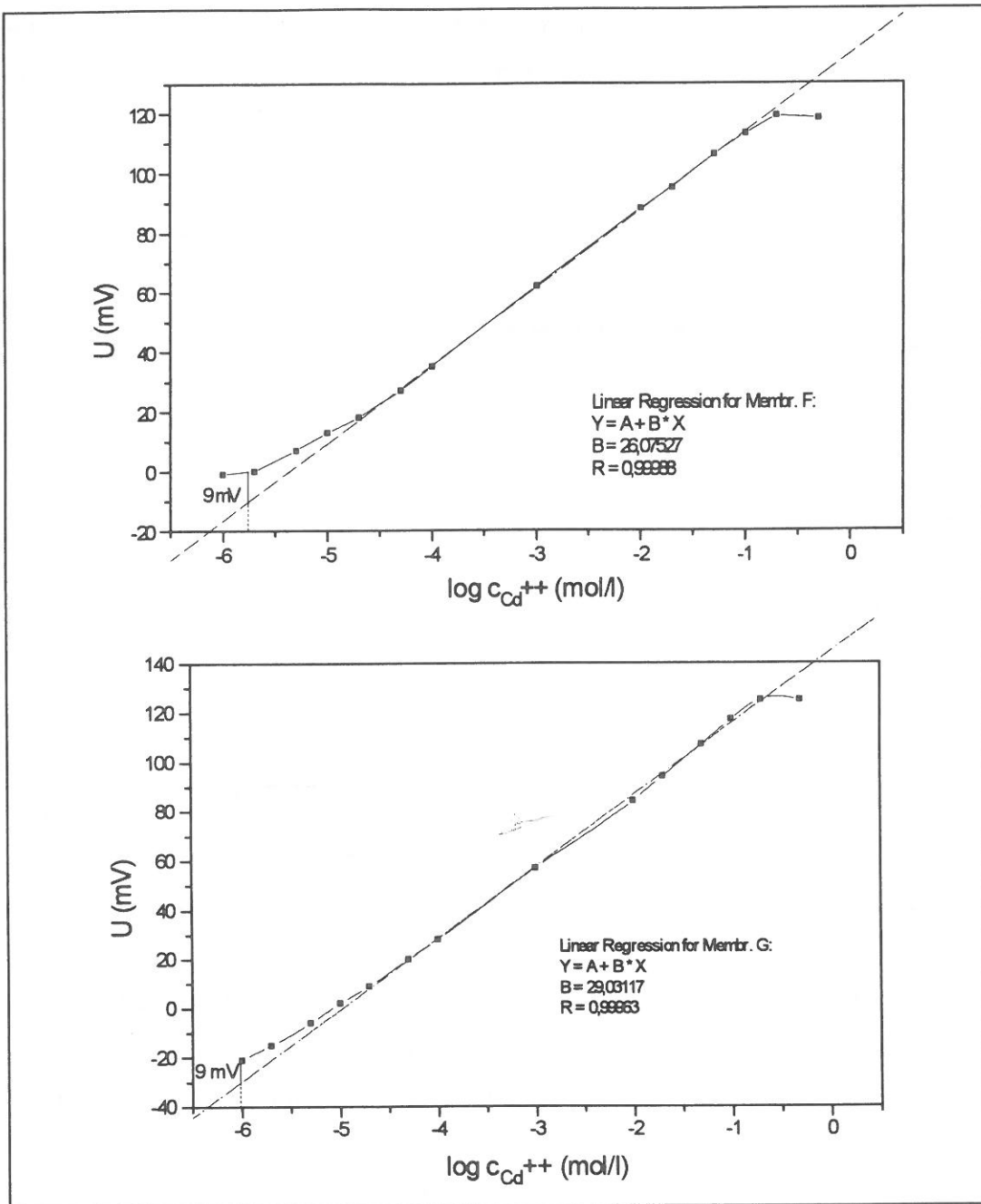
Deshalb wurde in Cocktail F erstmals mit einem Additiv gegen Anioneninterferenzen gearbeitet und dies zeigte den gewünschten Effekt. Mit einem Verhältnis  $m_{\text{Additiv/Ionophor}} = 0,5$  erreichten die Elektroden sofort Nernst-Verhalten mit  $29,34 \pm 0,27$  mV/KD (Abb.3.60).



**Abb. 3.60: Cadmiumselektive Elektroden mit Membran F und G**

Die Kalibrierkurven wurden danach mit feinerer Konzentrationsabstufung untersucht, um Nachweisgrenzen und lineare Meßbereiche genauer zu ermitteln.

Da die Cadmiumelektroden von vornherein nur die halbe Steigung (im Vergleich zu Sensoren für einwertig Kationen) besitzen, wird auch die Nachweisgrenze entsprechend definiert: es ist diejenige Konzentration, bei der die Kalibrierkurve um  $18/2 = 9$  mV von der Ausgleichsgeraden abweicht (Abb.3.61).



**Abb.3.61: Ausführliche Kalibrierkurven der Elektroden F und G**

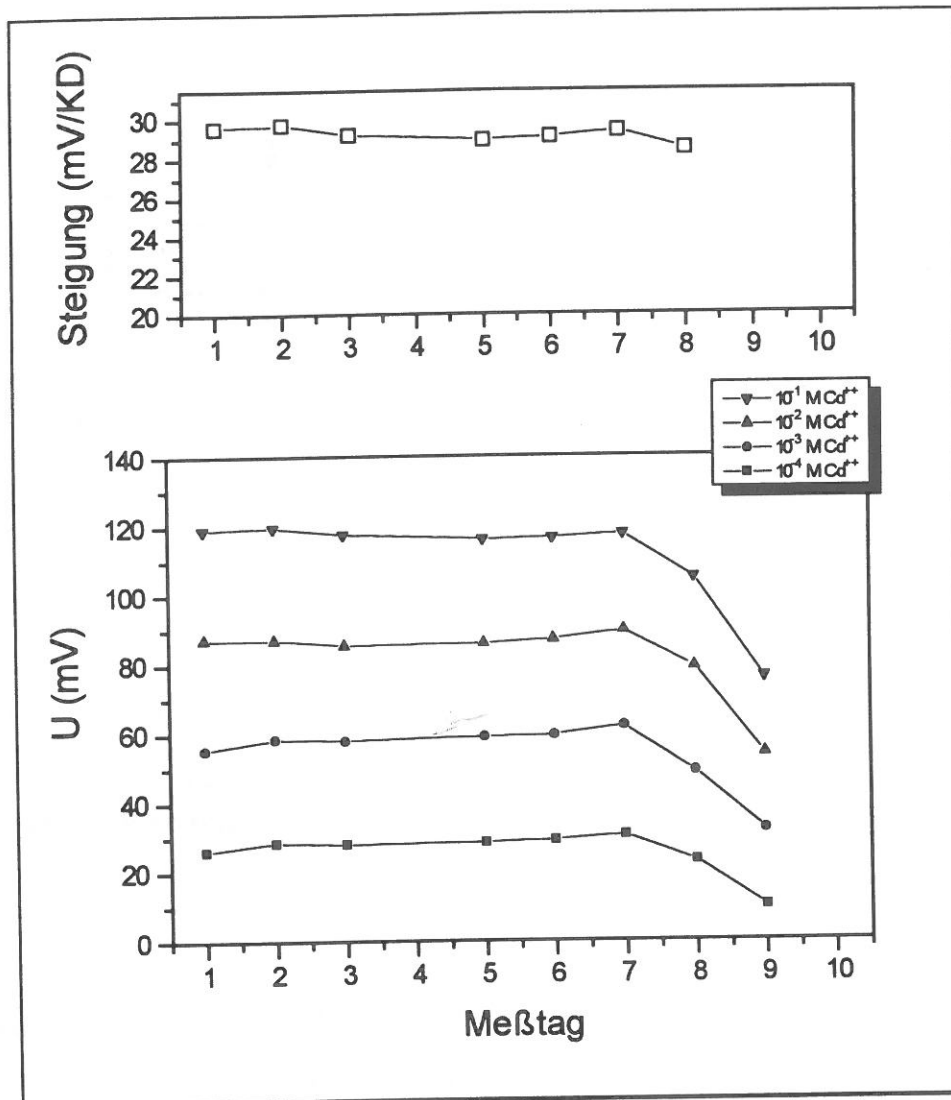
Membran G zeigte eine Nachweisgrenze von  $10^{-6}$  mol/l  $Cd^{++}$  und war damit etwas empfindlicher als Membran F, deren Nachweisgrenze bei etwa der doppelten Konzentration lag.

**○ Ansprechzeiten**

Beide Membranen erreichten  $t_{95}$ -Zeiten von 50 - 60 s, Membran G reagierte geringfügig schneller als F.

### ○ Lebensdauer

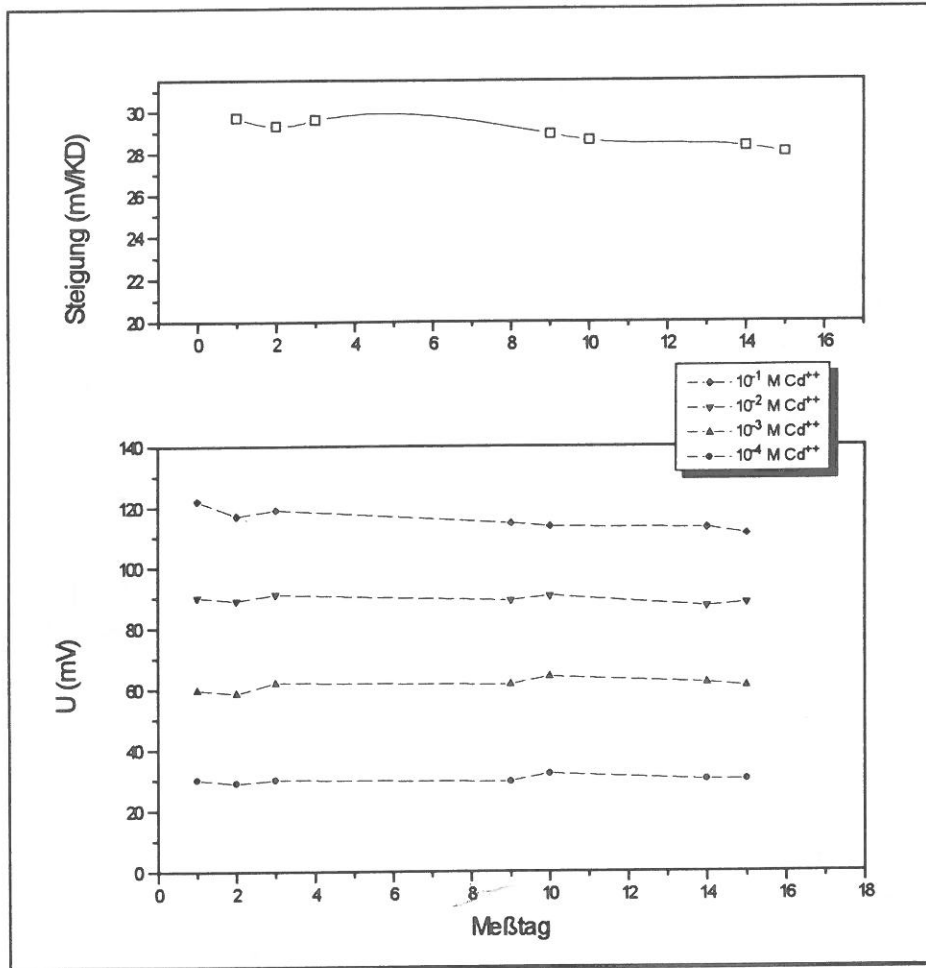
Hier wurden die Unterschiede zwischen den Membranen etwas deutlicher, wiederum hatte G die besseren Eigenschaften.



**Abb.3.62: Steigung und Sensorpotentiale von Membran G in Abhängigkeit von der Standzeit**

Während Membran G sieben Tage lang stabil funktionierte, kam Membran F nur auf eine Lebensdauer von drei Tagen. Deshalb wurde die Rezeptur G zur Grundlage der weiteren Untersuchungen.

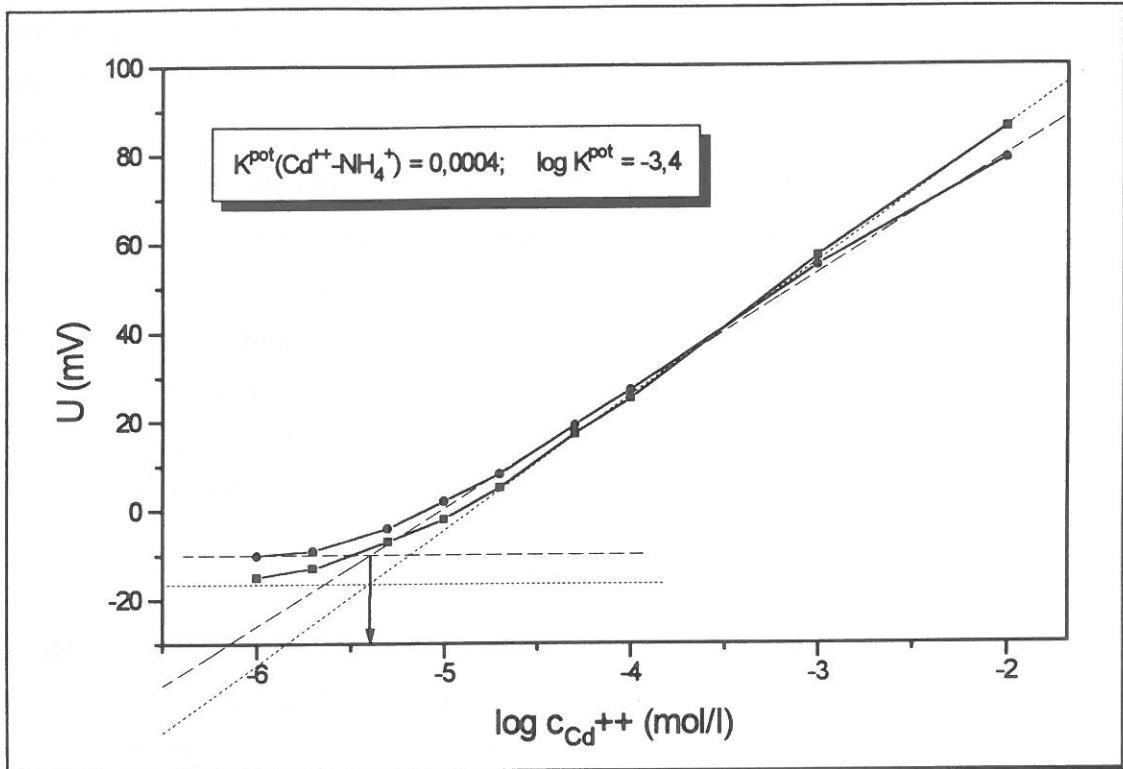
Die Standzeit hing deutlich von der Ionophor-Charge ab, denn in einer späteren Elektrodenserie konnte bei gleicher Rezeptur G mit einer jüngeren Ionophorcharge von 15 Tagen erzielt werden (Abb.3.63).



**Abb.3.63: Zeitabhängigkeit von Steigung und Sensorpotentialen der Membran G mit anderer Ionophorcharge**

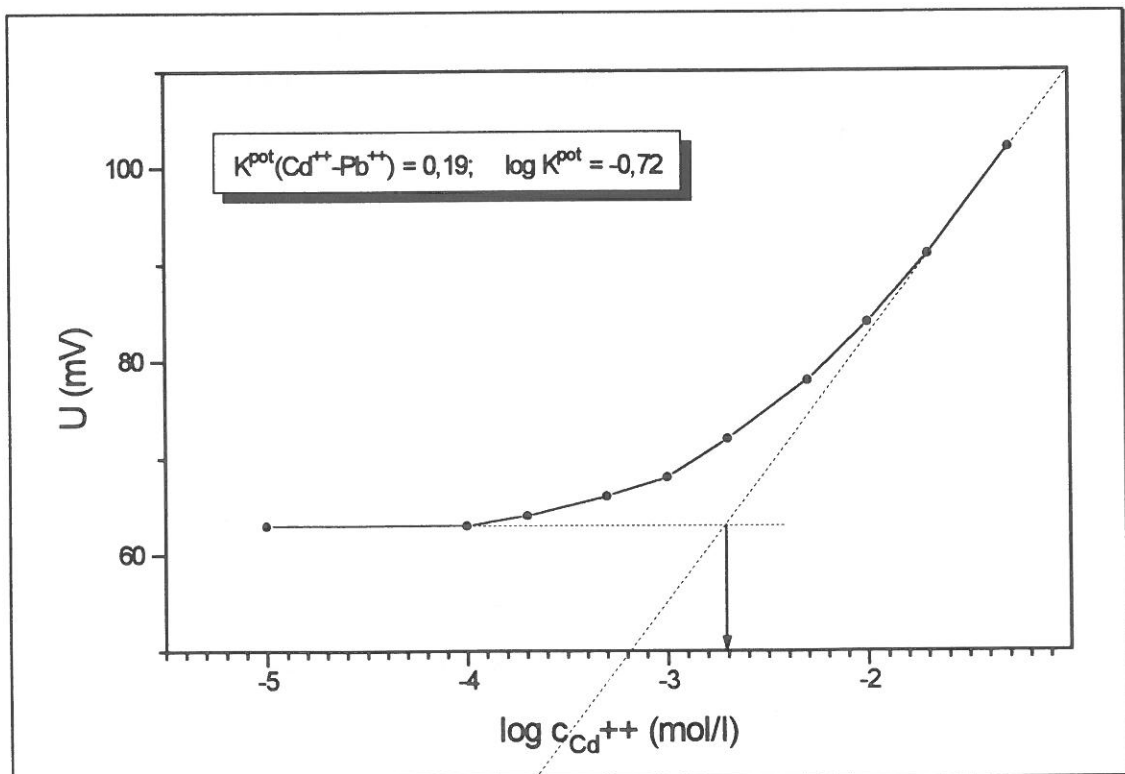
**○ Selektivitäten**

Da für den Dreifachsensor zunächst Ammonium als potentielles Störion interessierte, wurde diese Selektivität zuerst untersucht. Der in einer  $10^{-2}$  M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ermittelte, logarithmische Selektivitätskoeffizient (Abb. 3.64) lag für beide Membranen F und G sehr günstig bei -3,4.



**Abb. 3.64: Ammoniumselektivität der Cd-PVC-Elektroden F und G**

Des weiteren interessierte die Frage, wie die cadmiumselektive Membran sich gegenüber anderen zweiwertigen Kationen verhält. Das Ergebnis der Selektivitätsermittlung in  $10^{-2}$  M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zeigt die folgende Abb. 3.65.



**Abb. 3.65: Bleiselektivität der Cd-PVC-Elektrode G**



Der gefundene Selektivitätskoeffizient des Cadmiumsensors gegenüber Blei bedeutet ein sehr schlechtes Diskriminierungsvermögen der cadmiumselektiven Membran gegenüber Blei-Ionen. Diese Eigenschaft macht einen praktischen Einsatz des Cadmiumsensors in bleihaltigen Realproben fragwürdig. Innerhalb des Projektes konnte leider keine Selektivitätsverbesserung, beispielsweise durch Variationen des Weichmacher/Ionophorsystems, erzielt werden. Entscheidende Verbesserungen sind wahrscheinlich nur durch synthetische Veränderungen am eingesetzten Ionophor bzw. durch eine komplette Ionophor-Neusynthese zu erwarten. Diesbezüglich sind allerdings nach unserer Kenntnis momentan keine Fortschritte in Aussicht, so daß die Entwicklung eines praxistauglichen Cadmiumsensors zumindest nicht unmittelbar bevorsteht.

○ Referenzelektrode

Während verschiedenen Kalibrierreihen wurden wiederholt sogenannte „überernstische“ Steilheiten beobachtet, d.h. die Elektrodensteigung war höher, als nach der Theorie maximal möglich (hier ca. 29,5 mV/KD). Betrifft dieses Überernst-Verhalten gleichmäßig den gesamten Meßbereich (wie in Abb. 3.66 zu sehen), ist die Ursache meist das Referenzsystem, in dem sich beispielsweise Diffusionspotentiale bilden, die in das Meßkettensignal mit eingehen.

Deshalb wurde das Referenzsystem variiert und dabei festgestellt, daß sich eine „Single Junction“- Elektrode mit Einfachstromschlüssel besser eignet, während mit Doppelstromschlüssel-Elektroden - auch mit unterschiedlichen Außenfüllungen - häufiger Überernst-Verhalten zu verzeichnen ist. Deshalb wurde für alle nachfolgenden Messungen die „Single Junction“- Referenz verwendet.

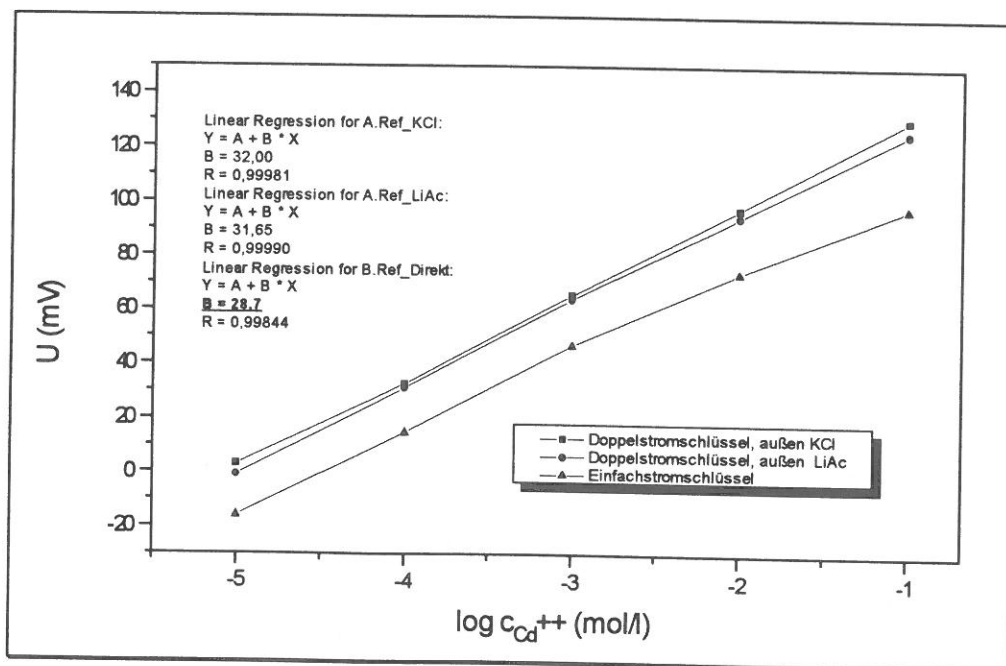


Abb. 3.66: Kalibrierkurven einer cadmiumselektiven PVC-Membranelektrode (G) mit verschiedenen Referenzelektroden

### 3.4.2. Silikonmatrix

Weil die Silikonmembran hinsichtlich der Haftung Vorteile mit sich bringt, wurden cadmiumselektive Containments zuerst damit hergestellt.

Die folgende Abb. 3.67 zeigt die ersten Kalibrierkurven. Oberhalb einer Cadmiumkonzentration von  $10^{-5}$  mol/l besitzen die Kurven ein Steigung von ca. 26,6 mV/KD. Unterhalb dieser Konzentration gibt es überernstsche Anstiege, deren Ursache bisher nicht geklärt werden konnte.

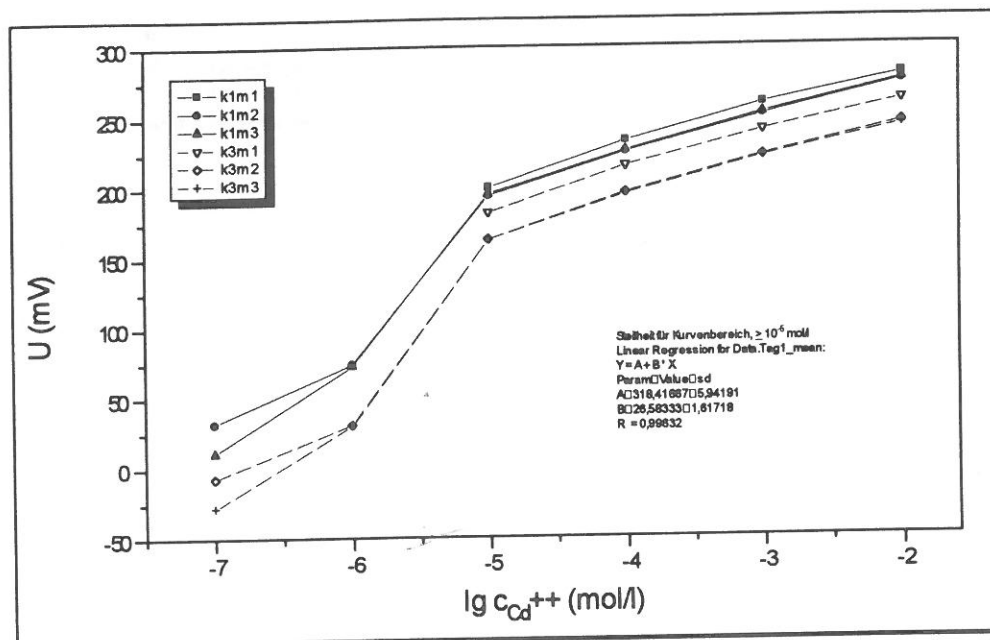


Abb. 3.67: Kalibrierkurven cadmiumselektiver Containments mit Silikonmembran

### 3.4.3. Acrylatmatrix

Auch die cadmiumselektiven Containments mit Acrylatmembranen (H und I) besaßen gute Steilheiten von 25 bis 28,5 mV/KD, z.T. bereits ab Konzentrationen oberhalb von  $10^{-6}$  M  $CdCl_2$ , sicher aber ab  $10^{-5}$  M (Abb.3.68). Es gab keine signifikanten Unterschiede zwischen Membran H und I (3,5 bzw. 4 min belichtet).

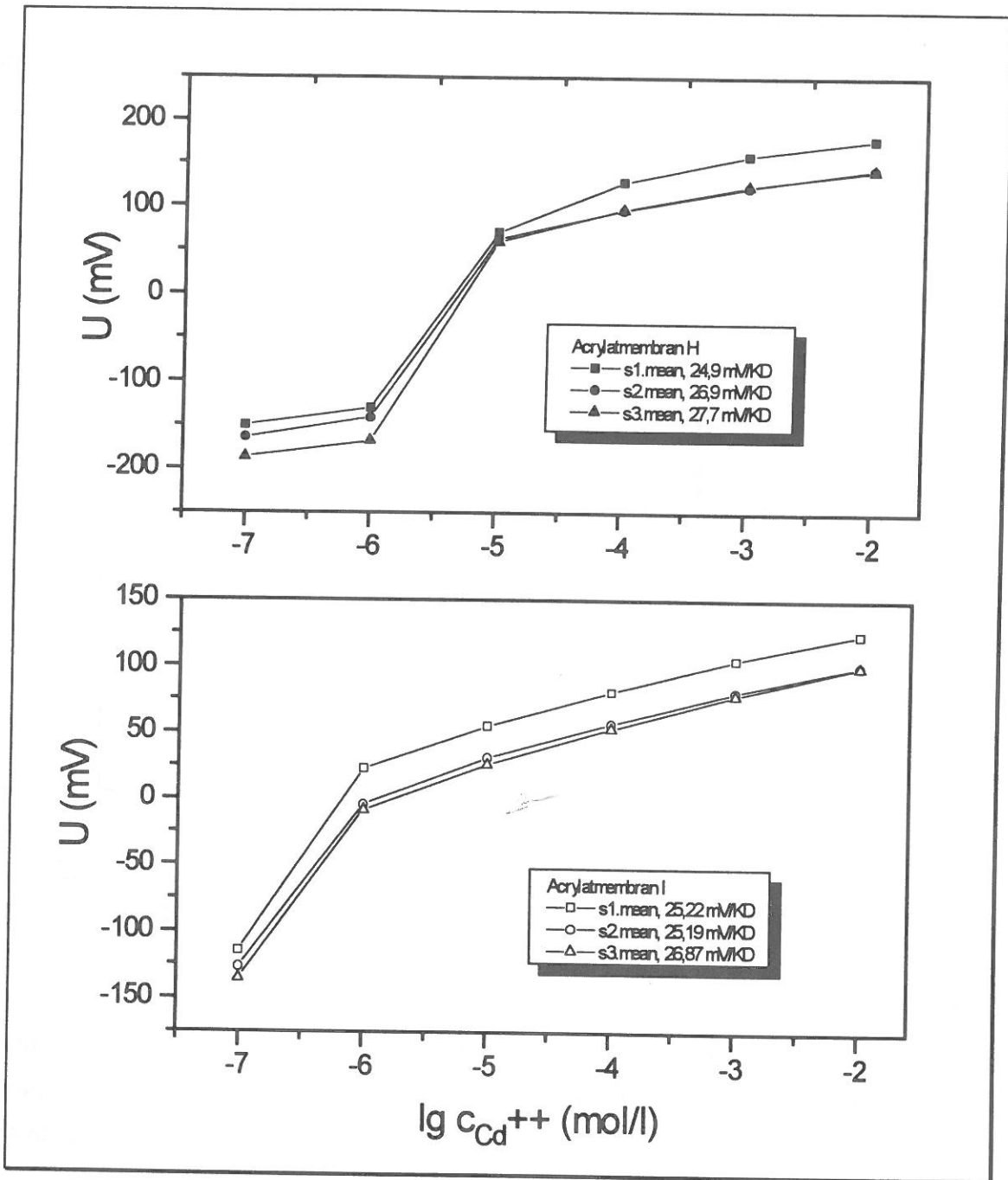


Abb. 3.68: Kalibrierkurven cadmiumselektiver Containments mit Acrylatmembran

### 3.4.5. Übersicht cadmiumselektiver Membranen

**Tab. 3.16: Eigenschaften der cadmiumselektiven Sensoren**

	PVC-Membran F	PVC-Membran G	Silikonmembran	Acrylatmembran H	Acrylatmembran I
Steilheit mV/KD	27,6 $\pm$ 1,5	28,5 $\pm$ 1,4	25,8 $\pm$ 0,9	26,3 $\pm$ 1,5	26,1 $\pm$ 0,9
Nachweisgrenze mol/l	2 x 10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
Ansprechzeit (s)	60	50	49	40	42
Lebensdauer (Tage)	3	15	7	5	6

### 3.5. Integration der Einzelsensoren auf einem Chip

Bei allen bisher beschriebenen Sensorchips wurden die drei Containments je Chip mit derselben Membran befüllt, um die Sensoreigenschaften jeweils pro Meßparameter zu analysieren und optimieren.

Nachdem die ammonium- und nitratselektiven Containments Funktionseigenschaften erreicht hatten, die denen konventioneller Elektroden ebenbürtig sind, wurden beide Einzelparameter auf einem Sensorchip vereint.

Dabei kamen folgende Membranen zum Einsatz:

- nitratselektive Acrylatmembran F
- ammoniumselektive Acrylatmembran D

Als Analyt wurde eine  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  - Lösung verwendet. Wie die folgende Abb. 3.69 zeigt, reagierten sowohl der Nitrat- als auch der Ammonium-Sensor mit dem zu erwartenden Signal, die Steilheiten lagen bei -57,2 bzw. 57,45 mV/KD.

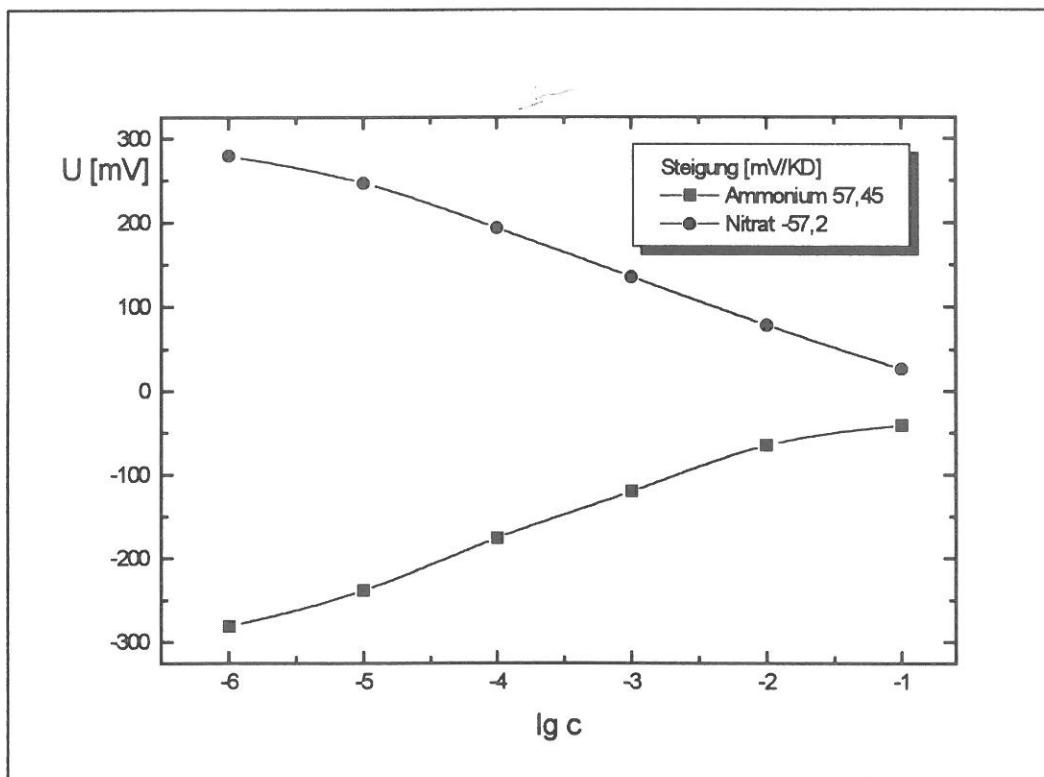


Abb. 3.69: Kalibrierkurven von Ammonium- und Nitratsensoren auf einem Chip

Damit ist es gelungen, die Eigenschaften zweier Einzelsensoren auf einem Chip zu integrieren und die Multisensor-Fähigkeit des Containmentkonzeptes zu belegen.

## **4. KONTAKTIERUNG, VERKAPSELUNG UND KONFEKTIONIERUNG**

### **4.1. Chipaufnahme**

Die Containmentsensoren werden, wie bereits im Zwischenbericht dargestellt, mittels einer Chipaufnahme gleichzeitig kontaktiert und verkapselt.

Um die Handhabung weiter zu erleichtern, wurde die damals verwendete Chipaufnahme modifiziert. Der Chipaufnahmekopf eine kreisrunde Form, so daß ein Schraubdeckelverschluß zur Abdichtung angefertigt werden konnte (Foto 10). Außerdem stand eine neue Art vergoldeter Federkontaktstifte zur Verfügung. Sie zeichnen sich durch ihre besonders kleinen Maße aus, so daß die Chipaufnahme insgesamt flacher ausgeführt werden konnte.

Die Sensorpotentiale werden weiterhin mit einem dreiadrigen, abgeschirmten Kabel zum pH-Meter geleitet.

Die neuen Halterungen haben einen Kopfdurchmesser von ca. 35 mm und sind für den Laborgebrauch sehr gut zu handhaben.

Im Verlauf der weiteren Miniaturisierung konnte eine zweiter Typ Halterungen mit Schraubdeckel entwickelt werden der einen Kopfdurchmesser von nur noch 22 mm besitzt (Foto 11).

Da für die miniaturisierte Aufnahme das oben erwähnte Kabel zu dick war, wurde besonders kleines, sehr rauscharmes Mikro-Koaxial-Kabel ( $\phi$  ca. 1mm) eingesetzt.

Die Chipaufnahme enthält auch einen kleinen Zwischendeckel, in den die Chips mit Hilfe eines Silikons eingeklebt werden können. In dieser konfektionierten Form sind sie auch durch Laien direkt und problemlos in die Halterungen einzusetzen bzw. auszutauschen (Foto 12).

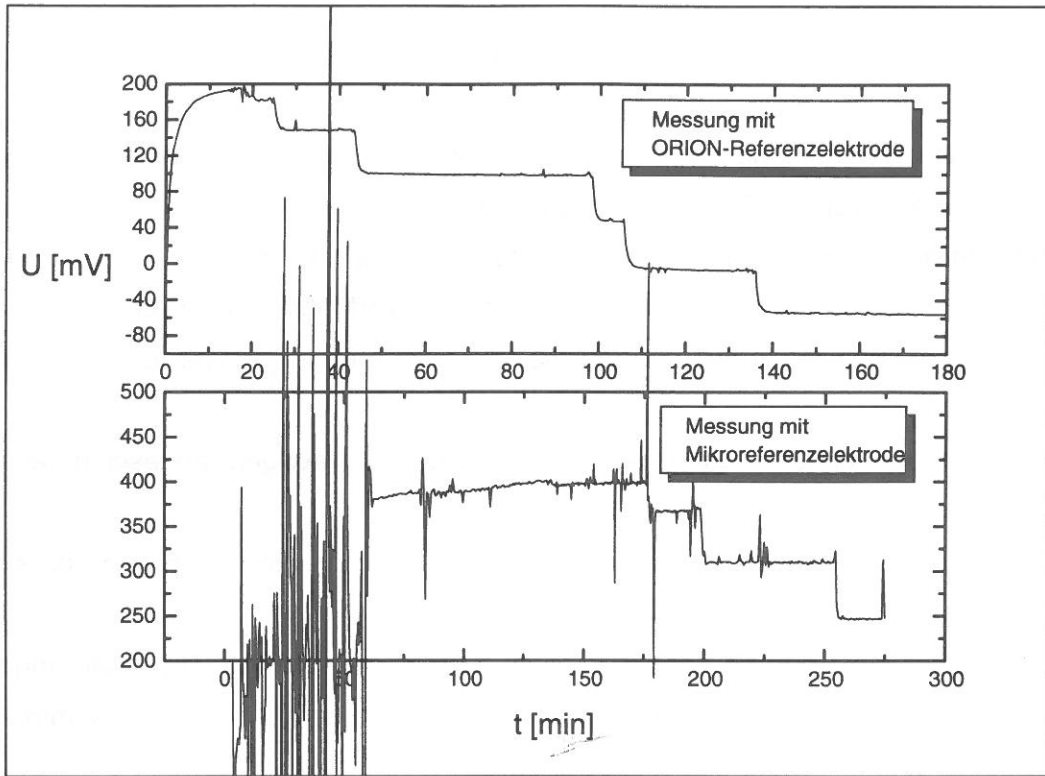
#### **○ Referenzelektrode**

Die miniaturisierte Halterung wurde in Kombination mit verschiedenen Bezugselektroden getestet:

- kommerzielle Doppelstromschlüssel-Referenz (ORION 9001)
- selbstentwickelte Miniatur-Referenzelektrode
- kommerzielle Mikro-Referenzelektrode (Fa. Microelectrodes)

Am besten eignet sich die Doppelstromschlüssel-Referenz, die ein Schliffdiaphragma besitzt und relativ niederohmig ist. Dadurch erhält man Signale, die sehr störungsfrei und rauscharm sind. Der in Abb. 4.1. dargestellte Vergleich wurde mit den beiden kommerziellen

Elektroden durchgeführt, das Verhalten der selbsthergestellten Miniaturreferenz gleicht dem der Mikroreferenz.



**Abb. 4.1: Vergleich von Makro- und Mikroreferenz**

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

Innerhalb unseres Projektes gelang es, ammonium-, nitrat- und cadmiumselektive Containmentsensoren auf der Basis von Acrylat- und Silikonmembranen zu entwickeln.

Dabei besitzen Acrylatmembranen vor allem den Vorteil kurzer Ansprechzeiten, Silikonmembranen den langer Lebensdauern.

Die Ammonium- und Nitratsensoren erreichen bereits weitestgehend die Funktionseigenschaften konventioneller festabgeleiteter Makroelektroden, lediglich die Langzeitstabilität kann noch verbessert werden. Aufgrund der kostengünstigen Herstellungsweise und der leicht auswechselbaren Sensorchips ist eine begrenzte Lebensdauer aber akzeptabel, zumal es ohnehin von Vorteil ist, die stofferkennenden Membranen nach Kontakt mit komplizierten Matrices, die die Membranidentität auch von konventionellen Makroelektroden nachteilig verändern, auszutauschen. Die Cadmiumsensoren zeigen im oberen Teil ihres Meßbereiches stabiles Nernst-Verhalten, im unteren Bereich gibt es jedoch noch ungeklärte Effekte. Weiterhin war die Selektivität gegenüber Bleiionen unzureichend, so daß von einer weiteren Integration dieser Membranen in einen Multisensorchip vorläufig abgesehen wurde.

Die guten Sensoreigenschaften der Ammonium- und Nitratsensoren konnten gemeinsam auf einen Chip integriert und damit die Multisensor-Fähigkeit des Systems unter Beweis gestellt werden.

Ein weiteres positives Ergebnis der Optimierung der Containmentfüllungen ist die deutliche Steigerung der Ausbeute (Verhältnis Anzahl befüllter / Anzahl funktionierender Chips) von anfangs < 10 % auf > 90 % (Beispiel Nitratsensoren).