

**Einfluß der Polymermatrix auf Eigenschaften
membranbedeckter potentiometrischer Mikrosensoren**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Chem. Jens Marstalerz
geb. am 07.05.1973 in Naumburg (Saale)

Gutachter

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Müller
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. B. Sandner
3. Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Kaden

Halle (Saale), 02.04.2003

urn:nbn:de:gbv:3-000004966

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000004966>]

Inhalt

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	5
2.	Theoretischer Hintergrund und Literaturübersicht	7
2.1.	Ionenselektive elektrochemische Sensoren	7
2.2.	Transducer für ionenselektive Sensoren	10
2.3.	Ionenselektive Polymermatrixmembranen	14
2.3.1.	Ionenselektive Elektroden mit PVC-Beschichtung	14
2.3.2.	Membranbeschichtung auf Basis von vernetzend photopolymerisierenden Monomeren	15
2.3.3.	Ionenselektive Polymermembranen auf Basis von Polysiloxan-(meth-)acrylaten	16
2.4.	Modifizierung der analytisch aktiven Komponenten	17
2.5.	Entwicklung polymergestützter Sensormembranen	18
2.6.	Charakterisierung von Sensoreigenschaften	20
2.6.1.	Bestimmung allgemeiner analytischer Parameter	21
2.6.2.	Das Arbeiten in Fließverfahren	24
2.6.3.	Das dynamische Ansprechverhalten	25
2.7.	Die freie radikalische Photopolymerisation	26
2.8.	Charakterisierung der Polymereigenschaften	28
2.8.1.	Thermoanalytische Methoden der Polymercharakterisierung	29
2.8.2.	Weitere genutzte Analysemethoden zur Aufklärung der Polymereigenschaften	30
2.8.3.	Bestimmung von Diffusionskoeffizienten durch pfg-NMR-Spektroskopie	31
2.8.4.	Impedanzspektroskopie	32
3.	Experimentelles	34
3.1.	Sensortransducer und Meßtechnik	34
3.2.	Synthese von Membranen auf der Basis von Siloxan-(meth-)acrylaten	35
3.3.	Sonstige Membrankomponenten	38
3.4.	Photopolymerisation von Membrankomponenten	40
3.5.	Sensorcharakterisierung	41
3.5.1.	Bestimmungen im batch-Verfahren	41
3.5.2.	Bestimmungen unter Fließbedingungen	43

3.5.3.	Messungen an Realproben	48
3.5.4.	Statistische Bewertung der Ergebnisse	48
3.6.	Polymercharakterisierung	50
3.7.	Weitere Charakterisierungsmethoden	54
3.8.	Synthese des kovalent bindbaren Calcium-Ionophors	54
3.9.	Synthese des kovalent bindbaren Kalium-Ionophors	57
4.	Ergebnisse und Diskussion	62
4.1.	Charakterisierung von Membranen auf der Basis von Siloxan-(meth-)acrylaten	62
4.1.1.	Polydimethylsiloxan- (PDMS-) Homo- und Copolymere	62
4.1.2.	Polare Siloxan-Copolymere	63
4.1.3.	Polymermembranen – hergestellt in Gegenwart von Leitsalz und Ionophor	66
4.1.4.	Einfluß des Lösungsmittels auf die Polymereigenschaften	68
4.2.	Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf mittels Photo-DSC	71
4.3.	Das Diffusionsverhalten frei beweglicher Moleküle in der Polymermembran	75
4.4.	Die elektrische Leitfähigkeit der Membranen	76
4.5.	Testung der Siloxanmembranen als Polymermatrix für ionenselektive Sensorbeschichtungen	78
4.5.1.	Kalium-selektive Sensoren	79
4.5.2.	Calcium-selektive Sensoren	84
4.5.3.	Nitrat-selektive Sensoren	86
4.6.	Das Langzeitverhalten der Sensoren	87
4.7.	Sensormembranen mit kovalent bindbarem Ionophor	91
4.7.1.	Voruntersuchungen zur Eignung der synthetisierten Produkte als Ionophore	91
4.7.2.	Kalium- und Calcium-selektive Polysiloxan-Sensormembranen mit kovalent gebundenem Ionophor	94
4.8.	Das dynamische Ansprechverhalten der Sensoren und dessen Abhängigkeit von den Polymereigenschaften	97
4.9.	Messungen an Realproben	104
5.	Zusammenfassung	107

6.	Anhang	112
6.1.	Ausgewählte Beispiele für Meßwerte und statistische Bewertung des dynamischen Ansprechverhaltens unter Fließbedingungen	112
6.2.	Meßdiagramm der pfg-NMR-Untersuchungen	113
6.3.	Literaturverzeichnis	114
	Danksagung	118
	Erklärung	119
	Lebenslauf	120

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die rasante Entwicklung der Umweltanalytik, der Werkstoffforschung und der medizinischen Diagnostik setzt neue Maßstäbe auf dem Gebiet der chemischen Analytik. Neben einer starken Weiterentwicklung der apparativen Analytik (z.B. Chromatographie, Spektroskopie, gekoppelte Methoden) sind in besonderem Maße Analysenmethoden gefragt, die online oder ortsunabhängig einsetzbar und billig sind, eine hohe Analysenfrequenz erlauben und nur minimale Probemengen erfordern¹.

Die Erfüllung dieser und weiterer Anforderungen, wie Zuverlässigkeit, Robustheit, Langlebigkeit usw., bei der Erfassung chemischer Verbindungen stellt die Hauptaufgabe der chemischen Sensorik dar. Zu ihr ist auch die stetige Weiterentwicklung ionenselektiver (Mikro)sensoren –z.B. auf Basis des membranbedeckten ionenselektiven Feldeffekttransistors (ISFET)– zu zählen, die auf der Grundlage von hauptsächlich PVC als Matrixmaterial für die ionenselektive Schicht bereits für vielfältige analytische Aufgaben eingesetzt werden^{2,3,4,5,6}. Diese Matrixmembranelektroden weisen aber auch eine Reihe applikationshemmender Eigenschaften auf, wie z.B. eine geringe Haftung der Polymermatrix auf der Transduceroberfläche, geringe Langzeitstabilität durch das Ausbluten der aktiven Komponenten, Temperaturunbeständigkeit, Toxizität u.a..

In der Arbeitsgruppe MÜLLER wurde in früheren Arbeiten das PVC durch photopolymerisierte Acrylate ersetzt^{7,8,9}. Die Vorteile dieser Membranen bestehen hauptsächlich darin, daß bei einer Belichtung der Membrankomponenten durch eine Schablone oder Maske die resultierenden ionenselektiven Membranen ortsselektiv auf der Transduceroberfläche abgeschieden werden können, was besonders für die Entwicklung von Multifunktionssensoren günstige Voraussetzungen schafft. Wird der Transducer mit einem Silanierungsmittel vorbehandelt, besteht weiterhin die Möglichkeit, die Polymermembran kovalent auf der Chipoberfläche zu binden.

Erste Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen zeigen, daß bei einer Verwendung von Polysiloxanen als Matrixkomponente aufgrund der hohen Flexibilität der Polymerketten auf die Anwendung äußerer Weichmacher verzichtet werden kann. Jedoch ist die Herstellung dieser Membranen sehr aufwendig und zeitintensiv^{10,11,12,13,14,15,16,17}. Weiterhin wurden bereits vereinzelt Versuche unternommen, das Ionophor kovalent an die ionenselektive Membran zu binden^{10,11,14,15,18}. Durch diese Modifikationen konnten Sensoren mit einem akzeptablen Sensorverhalten und einer deutlich erhöhten Standzeit hergestellt werden. Da ein Ausbluten der Komponenten aus diesen Membranen nicht mehr stattfindet, ist mit einer besseren

biologischen Verträglichkeit (geringere Toxizität) dieser Membranen zu rechnen, was besonders auf dem Gebiet der klinisch-medizinischen Analytik eine bedeutende Rolle spielt. Trotz aller Fortschritte, welche bis zum jetzigen Zeitpunkt erzielt wurden, zeigt eine Bewertung der bisherigen Veröffentlichungen aber auch, daß die Forschungen auf dem Gebiet der ionenselektiven Membran(mikro)sensoren an vielen Stellen erst am Anfang stehen. Auch wenn GÖPEL² bereits 1985 kritisierte, daß vielfach nur auf empirische Ergebnisse zurückgegriffen wird und sich eine systematische Grundlagenforschung häufig nur ahnen läßt oder ganz fehlt, hat sich bis zum heutigen Tag daran nichts geändert. Obwohl z.B. anzunehmen ist, daß die analytischen Sensoreigenschaften wesentlich von der Polymermatrix – z.B. von deren Polarität, der Vernetzungsdichte und der Beweglichkeit der sensorisch aktiven Membrankomponenten – abhängen, findet diese Problematik bisher allenfalls nebenbei Erwähnung.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuartiger membranbedeckter ionenselektiver (Mikro)sensoren auf der Basis von photopolymerisierbaren Oligo(siloxan)methacrylaten. Durch die Kooperation mit Polymerwissenschaftlern des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) der Universität Halle soll gezeigt werden, wie wichtige Sensorparameter durch Variation von photopolymerisierbaren matrixbildenden Monomeren bzw. Oligomeren, durch Optimierung der Polymerisationsbedingungen und durch neue Möglichkeiten der Ionophor-Fixierung positiv verändert werden können.

Geeignete ionenselektive Polymermembranen sollten folgende Eigenschaften aufweisen:

- Herstellung über photoinduzierte Polymerisation
- gute Haftung auf der Oberfläche des Sensors
- Möglichkeit der ortsselektiven Membranabscheidung
- hohe Flexibilität bei hoher mechanischer Festigkeit
- kein äußerer Weichmacher notwendig
- polar, aber analytisch inaktiv
- kovalente Bindung der sensorisch aktiven Komponenten

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Ableitung verallgemeinerungsfähiger Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Aus diesem Grund wurden die präparierten Membranen mit modernen Methoden der Polymeranalytik untersucht und die analytischen Eigenschaften der membranbeschichteten Sensoren am Institut für Analytik und Umweltchemie (IAUC) charakterisiert sowie unter Bedingungen einer Realanalytik im batch- and flow- (FIA) mode an umweltanalytischen und klinisch-medizinischen Aufgabenstellungen getestet.

2. Theoretischer Hintergrund und Literaturübersicht

2.1. Ionenselektive elektrochemische Sensoren

Einen ausführlichen Überblick über die Grundlagen der elektrochemischen Sensorik, der ionenselektiven Elektroden und Membranen sowie der potentiometrischen Detektion (Potentiometrie) liefert fast jedes Lehrbuch der analytischen Chemie, z.B. ^{19,20}, bzw. eine Vielzahl von speziell auf diese Problematik ausgerichteten Fachbüchern, z.B. ^{21,22,23,24}. Aus diesem Grund werden sich die folgenden Ausführungen auf die Fragen beschränken, die für die durchgeführten Untersuchungen von besonderem Interesse sind.

Ionenselektive Elektroden und ionenselektive (Mikro)sensoren dienen der potentiometrischen Erfassung der Aktivität eines bestimmten Ions in einer Lösung verschiedener Ionen.

Als Potentiometrie bezeichnet man die Messung von Gleichgewichtszellspannungen geeignet zusammengestellter galvanischer Zellen.

Sie muß zur Vermeidung eines Spannungsabfalls stromlos (ohne Stromfluß) erfolgen. Dazu diente früher die Poggendorfsche Kompensationsschaltung, welche jedoch durch geeignete elektronische Schaltungen ersetzt wurde.

Da Galvanispannungen¹ von Elektroden nicht direkt meßbar sind, ist ein Vergleich der Elektroden und damit eine Messung der Gleichgewichtszellspannung nur anhand relativer Elektrodenpotentiale möglich. Für einen solchen Vergleich ist die Festlegung einer Bezugs- (Referenz-) elektrode erforderlich (vgl. Abbildung 1).

Für die ionenselektive Potentiometrie mit ionenselektiven Elektroden als Arbeitselektrode hat sich der Einsatz von Elektroden 2. Art als Bezugs- elektrode durchgesetzt. Diese besitzen ein gut reproduzierbares, wenig störanfälliges, genau bekanntes Elektrodenpotential.

Am häufigsten werden dabei gesättigte Kalomelektroden und gesättigte Silberchloridelektroden verwendet.



¹ Galvanispannung: Differenz zwischen innerem elektrischen Potential eines Anfangspunktes in einer Phase und innerem Potential eines Endpunktes in einer zweiten Phase – mit unterschiedlicher Zusammensetzung – bei Berührung der beiden Phasen

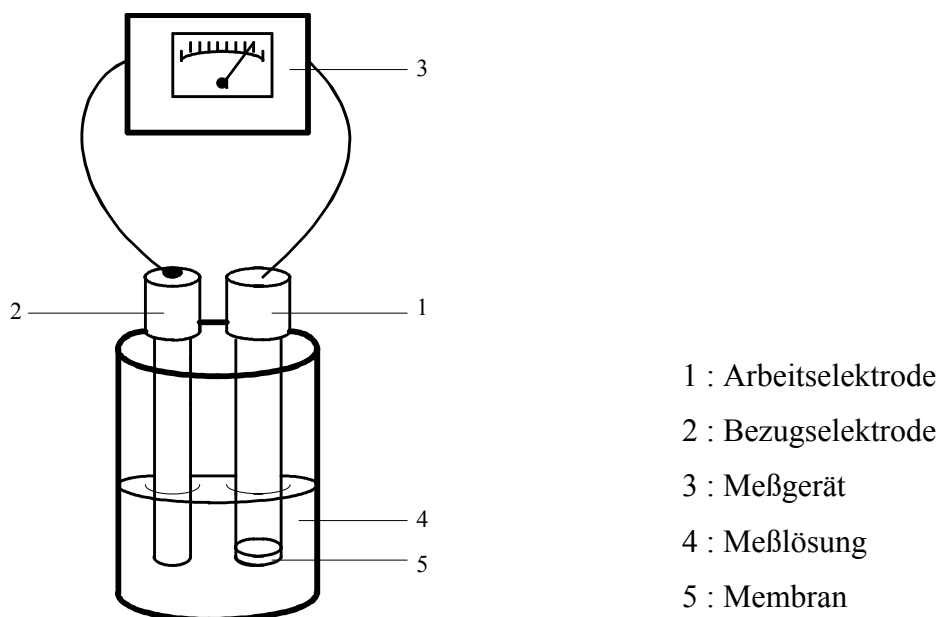


Abbildung 1: Potentiometrische Meßkette

Unter einem Sensor versteht man in der Regel einen miniaturisierten Meßfühler, welcher eine physikalische oder chemische Eigenschaft des zu vermessenden Mediums erfäßt und diese in ein elektrisches Signal umwandelt. Ein chemischer Sensor ist dabei in der Lage, chemische Verbindungen reversibel zu erfassen und ein konzentrationsabhängiges Signal zu liefern.

Im allgemeinen untergliedert man chemische Sensoren in die drei Systemelemente Rezeptor, Transducer und Signalverarbeitungssystem (Abbildung 2).

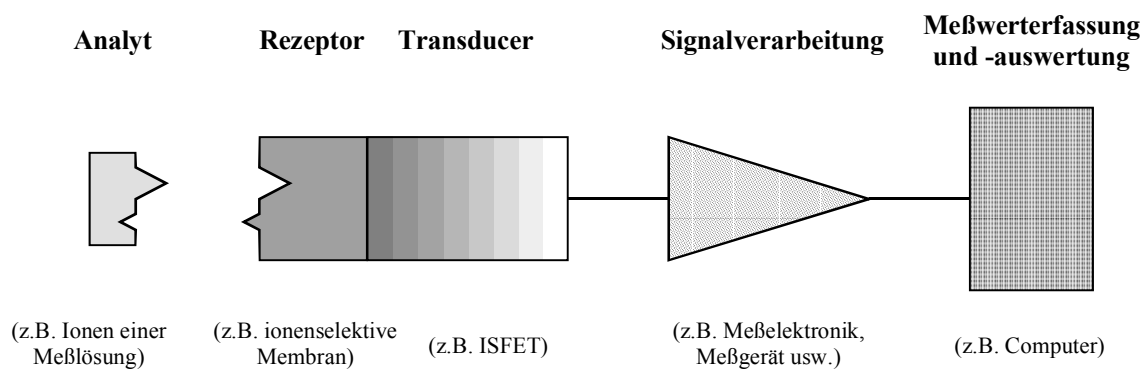


Abbildung 2: Prinzip eines elektrochemischen Sensors

Häufig unterscheidet man chemische Sensoren nach dem Meßprinzip, z.B. in potentiometrische und amperometrische Sensoren oder Sensoren zur Leitfähigkeitsmessung. Wie bereits beschrieben, dienen ionenselektive (Mikro)sensoren der potentiometrischen Erfassung der Aktivität eines bestimmten Ions in einer Lösung verschiedener Ionen. Rezeptoren, und somit Kernstücke der Elektroden, sind die in den jeweiligen ionenselektiven Membranen enthaltenen Ionophore.

Nach ihrem Aufbau und ihrer Funktionsweise lassen sich ionenselektive Membranen wie folgt einteilen:

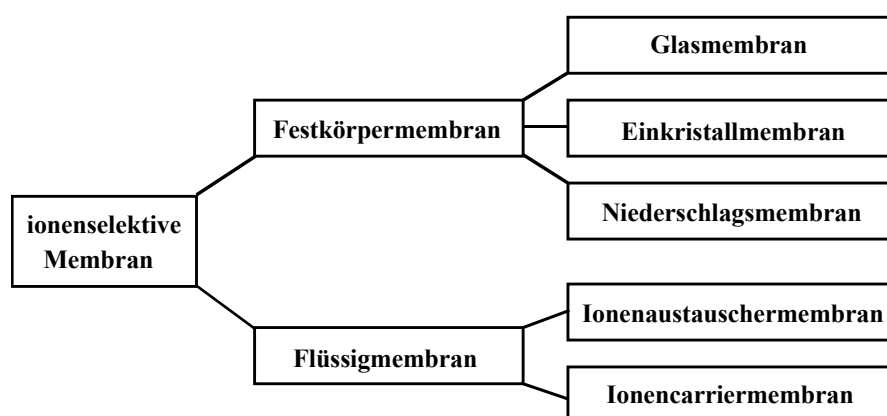


Abbildung 3: Einteilung ionenselektiver Membranen

Ionenselektive Flüssigmembranen bestehen aus einer flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren organischen Phase, welche Komponenten enthält, die in der Lage sind, selektiv Ionen auszutauschen oder zu komplexieren (Ionenaustauscher oder Neutralcarrier).

Als erster beschrieb ROSS 1967 eine Elektrode²⁵, die auf dem flüssigen Ionenaustauscher Ca-Dodecylphosphat basiert und in Dioctylphenylphosphat gelöst ist. Diese Elektrode spricht in einem Konzentrationsbereich von 10^{-1} bis 10^{-4} mol/l selektiv auf die Calciumionenaktivität in der Meßlösung an.

Eine besondere Form der Flüssigmembranen stellen die Matrixmembranen dar, bei denen man die organische Flüssigphase zum Zwecke der Stabilisierung in eine polymere Matrix bettet. Das Prinzip der Funktionsweise einer Flüssigmembran wird durch die Matrix jedoch nicht beeinflusst.

Ionenselektive Matrixmembranelektroden detektieren die an der Grenzfläche zwischen der zu analysierenden Lösung und der organischen Phase auftretende Spannungsdifferenz, welche aufgrund der unterschiedlichen Aktivitäten (Konzentrationen) des zu analysierenden Ions in

beiden Lösungen auftritt. Seine Konzentration in der organischen polymergebundenen Phase wird durch Komplexbildung mit dem Ionophor konstant gehalten. Entsprechende Substanzen sind bereits für viele analytische Problemstellungen entwickelt worden^{3,26,27,28,29,30}.

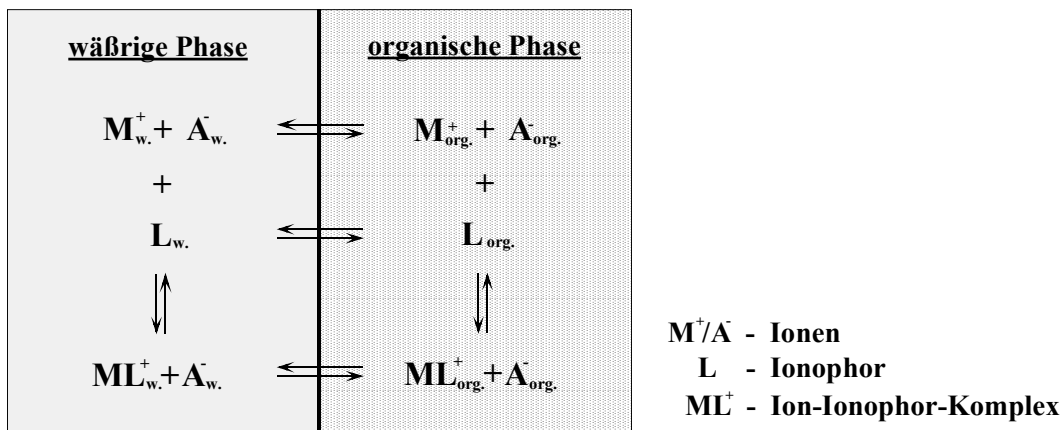


Abbildung 4: Darstellung der sich zwischen den Phasen ausbildenden Gleichgewichte

In der Regel enthält die ionenselektive Phase neben dem Ionophor noch ein Leitsalz, bei der Kationenanalytik meist ein modifiziertes Tetrphenylborat. Die Lipophilie des Anions garantiert zumindestens zeitweilig dessen Verbleib in der Membran und vermindert so die Einwanderung von Anionen aus der Lösung. Gleichzeitig erhöht das Leitsalz die Leitfähigkeit der Polymermembran und vermindert den Oberflächenwiderstand an der Grenzfläche zur wässrigen Phase durch die Ausbildung von Kationenaustauschgleichgewichten^{31,32}.

2.2. Transducer für ionenselektive Sensoren

Die Wechselwirkungen zwischen der zu analysierenden Größe, z.B. dem Analyten, und dem Rezeptorsystem, z.B. der ionenselektiven Membran, erzeugen sensorspezifische Signale. Die Aufgabe des Transducers ist es, diese in elektrische Signale umzuwandeln und weiterzuleiten.

Je nach verwendeter Methode lassen sich Transducer, wie in Abbildung 5 dargestellt, nach der jeweiligen Methode ihrer Signalwandlung einteilen.

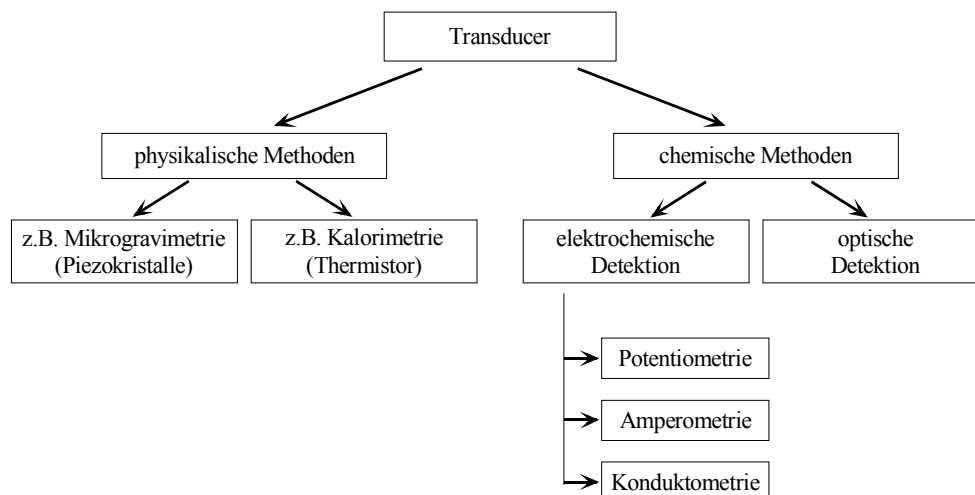


Abbildung 5: Einteilung von Transducern nach der Methode ihrer Signalwandlung

Für jeden Sensor, also auch für die potentiometrisch arbeitenden ionenselektiven Sensoren, muß der entsprechende Signalwandler so ausgewählt werden, daß er die mit dem Erkennungsprozeß einhergehende Veränderung selektiv und mit einer hohen Empfindlichkeit detektiert³³.

Einen guten Überblick über die Vielzahl der für ionenselektive Elektroden und (Mikro-)sensoren möglichen Transducersysteme und ihre Bauformen liefern z.B.^{4,21}. In dieser Arbeit wurden zwei Transducertypen genutzt, ein Signalwandlersystem, hergestellt in polymerer Dickschichttechnik (Dickschichttransducer) sowie der Ionenselektive Feldeffekttransistor (ISFET).

Ein relativ robustes und kostengünstig zu realisierendes System, welches sich durch gut reproduzierbare Ergebnisse, eine hohe Signalstabilität und eine geringe Anfälligkeit gegenüber Störungen auszeichnet, stellen Transducer dar, die in polymerer Dickschichttechnik hergestellt werden³⁴.

Mit Hilfe der Mikrosystemtechnik werden spezielle Polymerpasten auf Leiterplatinen aufgebracht, thermisch gehärtet und verkapselt. Diese Polymere enthalten als Signalleitersystem eine Silber/Silberoxyd-Mischung.

Die erste Stufe der Signalverarbeitung erfolgt mittels Operationsverstärker (OPV) bereits auf der Leiterplatine. Dabei ist der Abstand zwischen der sensorisch aktiven Oberfläche und dem OPV möglichst klein zu wählen. Dies ist nötig, um Fehler durch eventuelle Spannungsabfälle zu vermeiden.

Bereits 1970 wurde durch BERGVELD der potentiometrische Sensor mit der ersten Transistorstufe des Elektrometerverstärkers kombiniert³⁵. Das resultierende Halbleiter-Bauelement hat die Funktion eines Feldeffekt-Transistors, dessen Stromdurchgang jedoch nicht von der Spannung eines metallischen Gates gesteuert wird, sondern von der Ladung an der Grenzfläche des Transistors, die mit der Probelösung in Kontakt steht

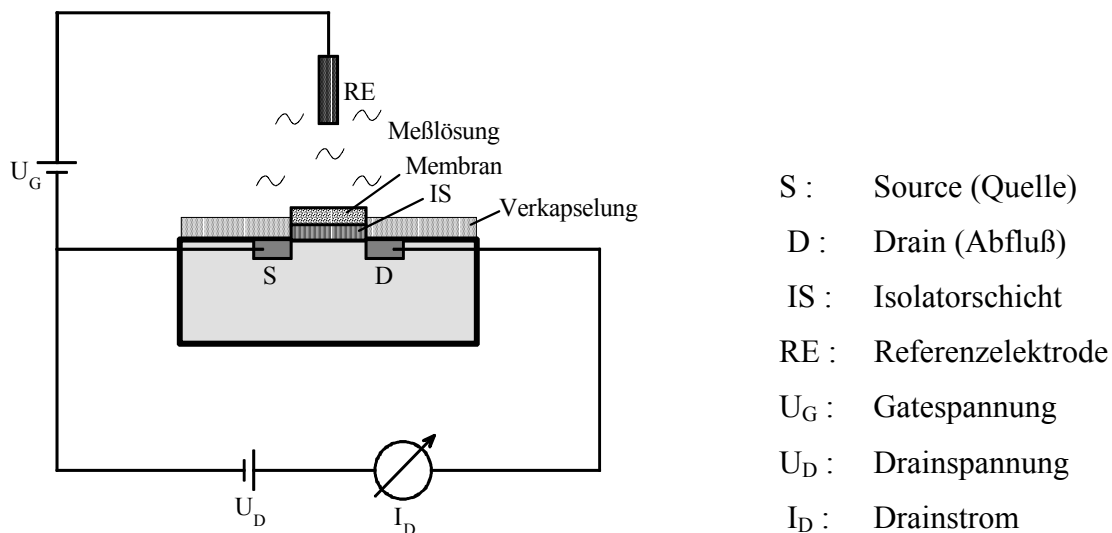


Abbildung 6: Prinzip des Ionensensitiven Feldeffekt-Transistors (ISFET)

Der „Grund-FET“ ist pH-sensitiv. Der Zusammenhang zwischen Potential und Ionenaktivität wird – in Analogie zu herkömmlichen ionenselektiven Elektroden – durch die NERNST-Gleichung beschrieben.

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln a_i = E^{\ominus} + \frac{2,303 \cdot RT}{zF} \lg a_i$$

Gleichung 1:

NERNST-Gleichung

(mit: $\ln a_i = 2,303 \cdot \lg a_i$)

E = Gleichgewichtspotential der Meßkette (in V)
 E[⊖] = Standard- (Normal-) potential der Meßkette
 a_i = Aktivität des Meßions in der Lösung
 z = Ladung des Meßions

R = Gaskonstante (=8,314 J/K·mol)
 T = Temperatur (in K)
 F = Faraday-Konstante (96487 A·s·mol⁻¹)

ISFETs bieten aber auch die Möglichkeit, durch Modifikation die Sensitivität der Gate-Materialien zu verändern. Die praktisch am häufigsten genutzte Form der Modifizierung stellt die Beschichtung des Gate-Materials mit polymergestützten ionensensitiven Flüssigmembranen dar. Auf diese Art wurden bereits ISFETs für viele verschiedene zu detektierende Ionen entwickelt. Weiterhin wurden Versuche unternommen, die Festkörperoberfläche zu modifizieren, um so die Selektivität der ISFETs zu verändern. So konnten bereits z.B. fluorid-³⁶ und natriumselektive³⁷ ISFETs mit modifiziertem Festkörper-Gate hergestellt werden.

Ebenfalls von Bedeutung sind Biosensoren auf der Basis des ISFETs, bei denen biologisch aktive und analytisch wirksame Komponenten – z.B. Enzyme, Antikörper, Zellen oder Zellbestandteile – in einer Membran immobilisiert werden. Die Detektion der jeweiligen biologischen bzw. biochemischen Reaktion erfolgt dann potentiometrisch über die Änderung der Aktivität z.B. der Protonen in der entsprechenden Membran^{38,39,40,41,42}.

Am besten untersucht und z.T. bereits kommerziell genutzt werden Kombinationen aus Enzym-Membran und ISFET, welche ENFET genannt werden. Besonders hervorzuheben sind hier Glucosesensoren. In Gegenwart des in einer Membran immobilisierten Enzyms Glucoseoxidase wird Glucose durch Sauerstoff zu Gluconsäure oxydiert. Die entstehenden Protonen können nun durch den pH-sensitiven Feldeffekt-Transistor erfaßt werden.

Besonders in den ersten Jahren der Entwicklung wurden die Vorteile dieser Sensoren, welche nicht zuletzt aus deren Miniaturisierbarkeit erwachsen, hervorgehoben. Zu diesen zählen hauptsächlich:

- niederohmiges Ausgangssignal
- geringe Größe
- geringe Probemengen
- Realisierung von Sensor-Arrays leicht möglich
- Sensitivität veränderbar (durch Festkörpermodifikation oder Beschichtung der Gate-Oberfläche)
- mechanische Stabilität
- Fertigung in hohen Stückzahlen zu relativ niedrigem Preis.

Im Laufe der Weiterentwicklung zeigten sich aber auch eine ganze Reihe von Nachteilen bzw. Probleme, die mit dem ISFET verbunden sind:

- hohe Entwicklungskosten
- noch keine adäquate Referenzelektrode
- Verkapselung stromführender Teile aufwendig
- starke Anfälligkeit gegenüber elektrostatischer Belastung
- Sensordrift
- strukturelle Veränderungen der Gate-Oberfläche (besonders über längere Zeiträume) noch nicht aufgeklärt.

Trotz dieser Nachteile sind ISFET-Entwicklungen noch heute ein fester Bestandteil der Grundlagenforschung^{43,44}, besonders wenn es darum geht, Grenzflächenvorgänge, wie z.B. das Antwortverhalten bezüglich chemischer Parameter, zu untersuchen und zu beschreiben. In der Mikrosystemtechnik erhält die Entwicklung des ISFETs derzeitigen neuen Aufschwung⁴⁵. Die geringe Größe sowie die Herstellung in Siliziumtechnologie bringen hier die entscheidenden Vorteile. Kommerziell werden ISFETs mittlerweile in einigen pH-Meßgeräten^{46,47,48,49} eingesetzt.

2.3. Ionenselektive Polymermatrixmembranen

2.3.1. Ionenselektive Elektroden mit PVC-Beschichtung

Gegenwärtig wird zumeist von PVC als Matrix für die ionensensitive Membran ausgegangen. Der PVC-Film wird aus Lösung aufgebracht, d.h. der Sensor wird mit einer Lösung aus Polymerem, Ionophor, Weichmacher und Leitsalz in THF beschichtet und das Lösungsmittel danach durch Verdampfen entfernt. Diese Sensoren weisen nur Standzeiten von ca. einem Monat auf, auch die Temperaturbeständigkeit ist für z.B. die Anwendung in Fließzellen zu niedrig. Ursache ist einerseits die relativ geringe Haftung des Polymeren auf der Sensoroberfläche. Andererseits bluten die für den Sensor wichtigen Bestandteile wie Ionophor und Weichmacher relativ schnell aus. Da die PVC-Polymerketten nur physikalisch

vernetzt sind, läuft dieser Prozeß bei höheren Temperaturen beschleunigt ab. Das Ausbluten der Sensorkomponenten ist auch in Hinblick auf biologische oder medizinische Anwendungen problematisch.

Als Nachteil wird weiterhin empfunden, daß die praktizierte Membranpräparation zur Beschichtung der Sensoren mit PVC-Matrixmembranen keine ortsselektive Abscheidung der Polymerschichten ermöglicht, wie sie z. B. für die Herstellung von Multifunktionssensoren in Modulbauweise notwendig wäre^{2,3,4,5,6}.

2.3.2. Membranbeschichtung auf Basis von vernetzend photopolymerisierenden Monomeren

Eine Alternative zum PVC als Grundlage für Polymerbeschichtungen für potentiometrische ionenselektive Sensoren im obigen Sinne sind Polymerschichten, die durch photoinitierte Vernetzung geeigneter Monomere direkt auf der Sensoroberfläche hergestellt werden, womit über photolithographische Verfahren Multifunktionssensoren in Modulbauweise zugänglich wären^{7,10,11,12,13,14,15,16,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62}. Geht der Beschichtung durch das Polymere ein Silanisierungsschritt voraus, kann das Photopolymere chemisch auf der Sensoroberfläche gebunden und die Haftung Polymer / Sensoroberfläche wie auch das Driftverhalten können entscheidend verbessert werden^{7,10,11,12,13,14,15,16,52,53,54,55,56,57,58,61} (Abbildung 7).

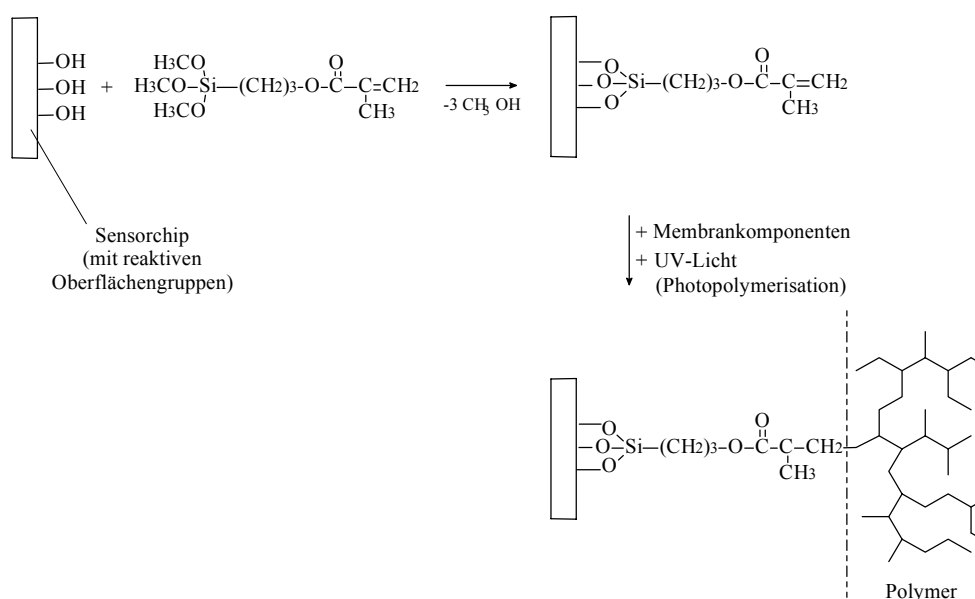


Abbildung 7: Prinzip der kovalenten Bindung einer Photopolymermembran auf der Sensoroberfläche durch vorherige Oberflächensilanisierung

In diesem Zusammenhang wird vom Polymeren gefordert, daß es funktionelle Gruppen enthält, die mit reaktiven Gruppen des Silanisierungsagens reagieren können, daß die Polymerisation schnell und vollständig verläuft, und die Polymerbeschichtungen bei den nachfolgenden Entwicklungsschritten nicht angelöst bzw. Weichmacher, Ionophor und Leitsalz herausgelöst werden.

Von den bisher in der Literatur beschriebenen Polymerbeschichtungen auf Basis verschiedener Polyacrylate und -methacrylate^{7,52,53,54,55,56,57,58,59} bzw. auf der Basis von Polysiloxanacrylaten^{10,11,12,13,14,15,16} werden diese Anforderungen nur bedingt erfüllt, jedoch konnte gezeigt werden, daß bei Verwendung photovernetzbarer Membrankomponenten die Sensorstandzeiten im Vergleich zu PVC erhöht werden können.

2.3.3. Ionenselektive Polymermembranen auf Basis von Polysiloxan-(meth-)acrylaten

Als besonders aussichtsreich zur Herstellung ionensensitiver Membranen für potentiometrische Sensoren erwiesen sich Polysiloxan-Blockcopolymerer mit Blöcken, die Acrylat-Einheiten enthalten^{10,11,12,13,14,15,16,63}. Die Filmbildung auf der Gate-Oberfläche des Sensors erfolgt durch photoinitierte Vernetzung der Acrylatgruppen dieser Präpolymere, die zuvor durch anionische ringöffnende Polymerisation verschiedener cyclischer Siloxanverbindungen hergestellt wurden. Auf Grund der hohen Beweglichkeit der Siloxanketten kann auf den Einsatz eines Weichmachers verzichtet werden. Um entsprechend hohe Leitfähigkeiten zu erreichen, muß die Polarität der Polymere allerdings durch den Einbau polarer Gruppen, z. B. Nitrilgruppen, erhöht werden.

Über Hydrosilylierungsreaktionen, Kondensationsreaktionen bzw. über das Einbringen modifizierter Methacrylsäureester gelang es, polare Gruppen und z.T. auch Ionophor und Leitsalz kovalent an das Gerüst zu binden und so die Beständigkeit der ionenselektiven Membran gegenüber den photolithographischen Entwicklungsschritten und die Lebensdauer des Sensors entscheidend zu erhöhen.

Jedoch ist die Herstellung der Membranen aufwendig und zeitintensiv. Die Vernetzung der Membranen erfolgt teilweise über Kondensationsreaktionen. Um zusätzliche Sensorbestandteile in die Zusammensetzung der Matrix einzubeziehen, werden diese und das

Präpolymere vor dem Auftragen auf die Gate-Oberfläche des Sensors in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, welches vor der Vernetzung entfernt werden muß^{10,11,12,13,14,15,16}.

2.4. Modifizierung der analytisch aktiven Komponenten

Um das Ausbluten von Membrankomponenten zu verhindern, wurden neben Untersuchungen von weichmacherfreien Membranen bereits Versuche unternommen, die sensorisch aktiven Komponenten chemisch an das Polymergerüst zu binden.

Dadurch konnten Sensoren mit akzeptablem Sensorverhalten und erhöhter Standzeit hergestellt werden. Die Ansprechzeit des Sensors wird bei Immobilisierung des Ionophors in der Regel nicht verringert^{10,11,14,15}.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über ionenselektive Membranen mit kovalent gebundenem Ionophor.

Viele analytische Problemstellungen erfordern, um Querempfindlichkeiten zu reduzieren, sehr komplex aufgebaute Ionophore, die chemisch nur mit erheblichem präparativem Aufwand fixierbar wären. So haben sich bei Sensoren auf PVC-Basis Calixarene für eine Vielzahl analytischer Aufgaben bewährt^{11,28,58,63}.

Am Beispiel von Nitratsensoren konnten durch Fixierung einfacher quaternärer Ammoniumsalze überraschend gute Sensoreigenschaften erzielt werden^{3,14,15}. Für Kronenether wird ein Einfluß der Spacerlänge auf das Ansprechverhalten diskutiert⁶⁷.

Eine chemische Fixierung des Leitsalzes wird von einigen Autoren als notwendig angesehen^{13,32,65,64}. Kimura und Mitarbeiter^{65,66} konnten mit Membranen auf der Basis von Silicon-Gummi bei kovalenter Bindung des Anions und des Ionophoren Standzeiten für die Sensoren von ca. 6 Monaten erreichen. Problematisch ist allerdings, daß die Leitfähigkeit der Membranen wegen der immobilisierten Anionen sehr niedrig ist, was z.T. zu einer Verschlechterung der Sensoreigenschaften führt.

Tabelle 1: ISFET mit Polymerbeschichtungen mit kovalent an die Polymermatrix gebundenem Ionophor

Sensor	Matrix	Ionophor	Eigenschaften	Lit.
NO_3^-	Silanol-terminiertes Polysiloxan	Trimethoxysilylpropyltrimethylammoniumchloridsilan, chemisch gebunden an das Polymergerüst	befriedigende Sensoreigenschaften, Standzeit 2 Monate bis 190 Tage	3,14,15
K^+	Silanol-terminiertes Polysiloxan	Hemispherand	Sensoreigenschaften befriedigend, Standzeit 1-20 Wochen	10
Ca^{2+}	Silanol-terminiertes Polysiloxan	Bis(amid)	gute Sensoreigenschaften, Standzeit?	11
Na^+	RTV Silicon Gummi, Casting-Technik	Triethoxysilyl-16-crown-5	niedrige Selektivität gegenüber K^+	65
Na^+	Glasmembran	Bis(2,5,8,11-tetraoxacyclododecylmethyl) 2-[3-(triethoxysilyl)propyl]-2-methylmalonat	hohe Selektivität gegenüber K^+ , Standzeit mehrere Monate	66
Na^+	RTV Silicon Gummi, Casting-Technik	Calix[4]aren-Triethyltriethoxysilylundecylester	hohe Selektivität gegenüber K^+ , 6 Monate Standzeit	65
Na^+	Polysiloxan-Blockcopolymer	Methacrylat-funktionalisierte Calix[4]aren-Derivate und Tetraphenylborat-Leitsalz	niedrige Selektivität gegenüber K^+	63
K^+	Blends aus Carboxy-PVC und Polyacrylsäure	Benzo-18-crown-6 gebunden über Amidgruppen	komplizierte Herstellungsverfahren, Beeinflussung der Sensoreigenschaften über Säuregruppierungen, Standzeit > 95 Tage	67
K^+	Carboxy-PVC, Casting-Technik	4'-Aminobenzo-15-crown-5	Standzeit > 50 Tage	68
K^+	Photo-Polymerisat. von Styren	Styren-vinylbenzo-18-crown 6	nicht-ideales Verhalten, zu geringe Schichtdicke	69

2.5. Entwicklung polymergestützter Sensormembranen

Eine umfassende Lösung im Sinne eines photovernetzten Polymeren, das die aktiven Sensorkomponenten kovalent gebunden enthält und mit relativ geringem Aufwand synthetisierbar und über photolithographische Verfahren einsetzbar wäre, ist in der Literatur

nicht zu finden. Die Ursache hierfür ist hauptsächlich in einer zu geringen Beachtung polymerchemischer Zusammenhänge zu suchen.

Die Aufgabe des Polymeren wird hauptsächlich in der mechanischen Fixierung der ionensensitiven Phase auf der Sensoroberfläche gesehen.

So beschränkt sich der Hauptteil der bisher in der Literatur beschriebenen Arbeiten auf eine Charakterisierung der Membranen über analytische Kenngrößen wie Elektrodensteilheit, Drift, Nachweisgrenze, Selektivität und Langzeitstabilität der Sensoren. Polymerchemische Aspekte wie Monomerumsatz, Netzwerkstruktur, Quellverhalten, Biokompatibilität, mechanische und thermische Kenngrößen bleiben auf eine visuell-optische Beurteilung der Membranen beschränkt, wie auch die Auswahl an Weichmachern nach wie vor nur die für PVC-Membranen üblichen Substanzen umfaßt.

Arbeiten, die eine gezielte Einbeziehung von polymerchemischen Variationsmöglichkeiten und polymercharakterisierenden Aussagen bei der Membranentwicklung ausnutzen, um dadurch die Sensoreigenschaften wesentlich zu beeinflussen, sind relativ selten.

Beispielsweise wird die Selektivität von Sensoren mit Polymermembranen auf der Basis von Polysiloxanmethacrylaten in Abhängigkeit von der Polarität des Polymeren diskutiert und diese durch Veränderung der Konzentration eingebauter Nitril- oder Trifluorpropylgruppenhaltiger Monomere beeinflusst^{12,70}. Ein ähnliches Beispiel wird für Polymermembranen auf Basis von Polyetherurethanendiacylats beschrieben. Der Austausch des relativ unpolaren Hexandioldiacrylates durch das polarere Tripropylenglycoldiacrylat als reaktiver Verdüner erwies sich nur in Gegenwart von Ionenaustauschern als Ionophor zur Ca-Sensorik als vorteilhaft, in allen weiteren beschriebenen Anwendungen wurde Hexandioldiacrylat (K-Sensor, neutrales Ionophor) der Vorzug gegeben^{53,54,55}.

Aus den Erfahrungen, welche auch bereits bei vorangegangenen Untersuchungen polymerer Elektrolyte gewonnen wurden, ist abzuleiten, daß neben der Polarität der verwendeten Monomere und des Weichmachers auch die Netzwerkdichte, die Verträglichkeit der Einzelkomponenten sowie das Diffusionsvermögen der Ionen, des Ionophors und wenn vorhanden, des Weichmachers einen ganz entscheidenden Einfluß auf die Sensoreigenschaften haben müssen^{71,72}.

Zudem sind bei Modifizierung der Monomere durch kovalente Bindung des Ionophoren massive Veränderungen bezüglich der Verträglichkeit mit dem Basismonomeren, des Polymerisationsverhaltens und der Netzwerkdichte zu erwarten. Insbesondere bei Einbau von Ionen in Polymere, bedingt durch die Einbeziehung von Polymersegmenten in ionische Wechselwirkungen, kann von einer Änderung der Polymereigenschaften ausgegangen

werden. Hierzu liegen in bezug auf ionensensitive Membranen bisher keine Untersuchungen vor.

Um modernen analytischen Anforderungen gerecht zu werden (biomedizinische Anwendungen, Fließtechniken, Multifunktionssensoren), ist die Entwicklung photopolymerisierbarer ionensensitiver Polymermembranen mit polymergebundenen aktiven Sensorbausteinen gefordert.

In diesem Sinne am weitesten entwickelt, auch in Richtung Photopolymerisierbarkeit und Immobilisierung von analytisch aktiven Komponenten, sind gegenwärtig Systeme auf der Basis von Polysiloxanacrylaten. Die aufwendigen Herstellungsverfahren bewirken jedoch, daß diese Membranen für photolithographische Verfahren ungeeignet sind.

Obwohl anzunehmen ist, daß die analytischen Sensoreigenschaften wesentlich von der Polymermatrix abhängen, z.B. von deren Polarität, der Vernetzungsdichte und der Beweglichkeit der sensorisch aktiven Membrankomponenten, und zu erwarten ist, daß sich die Netzwerkeigenschaften und damit die analytischen und mechanischen Eigenschaften bei Modifizierung der Monomeren durch Einbau des Ionophoren bzw. des Leitsalzes ändern, sind Arbeiten selten, die polymerchemische Aspekte bei Fragen der Herstellung und Optimierung ionenselektiver Sensormembranen berücksichtigen.

2.6. Charakterisierung von Sensoreigenschaften

Jeder chemische Sensor wird durch ausgewählte Parameter charakterisiert.

Neben kommerziellen (Größe, Gewicht, Preis) und allgemeinen Angaben (Analyt, Meßprinzip, Betriebsbedingungen) werden zur Charakterisierung im engeren Sinne die folgenden analytisch relevanten Kenngrößen zur Beschreibung „allgemeiner analytischer Parameter“ herangezogen:

- Elektrodensteilheit (Sensitivität)
- Nachweisvermögen (Nachweisgrenzen)
- Selektivität
- Drift des Sensorsignals
- Lebensdauer

Diese werden in der Regel auch in allen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Entwicklung ionenselektiver Sensoren bzw. Sensormembranen publiziert und erlauben somit einen direkten Vergleich.

Weiterhin wird das

- dynamische Ansprechverhalten

zur Beschreibung der dynamischen Sensoreigenschaften unter Fließbedingungen untersucht.

2.6.1. Bestimmung allgemeiner analytischer Parameter

Als **Elektrodensteilheit** (ES) - auch NERNST-Faktor - bezeichnet man die Zellspannungsdifferenz ΔE bei einer Aktivitätsänderung des Meßions um den Faktor 10, bzw. des $p_{\text{Meßion}} = -\lg a_{\text{Meßion}}$ um den Faktor 1 (Gleichung 1).

Der Idealwert der Sensitivität ist die NERNST-Spannung ($U_N = 59.2 \text{ mV [} 25^\circ\text{C / einwertige Ionen]}$). In der Praxis ist die Steilheit meist kleiner und nimmt mit dem Alter der Elektrode noch weiter ab.

Neben der grundsätzlichen Bedeutung für die Messung ist die Elektrodensteilheit eine Größe, welche die Beurteilung einer Elektrode - bzw. Membran - zuläßt. Sie soll deshalb bei der Optimierung der Zusammensetzung neuer Membranen und dem Vergleich der einzelnen Elektroden eine besondere Rolle spielen.

Im Konzentrationsansprechverhalten ionenselektiver Meßketten unterscheidet man zwischen der unteren und der oberen **Nachweisgrenze**.

Die obere Nachweisgrenze - meist größer 1M - wird hauptsächlich durch einen starken Aktivitätsverlust und der daraus resultierenden Verringerung der Potentialzunahme bei hohen Meßionenkonzentrationen bestimmt. Da sie bei allen untersuchten Membranen in einem Bereich größer 0.1 mol/l des Meßions lag, soll sie hier nicht weiter berücksichtigt werden.

Im Vergleich zur oberen spielt die untere Nachweisgrenze bei der Charakterisierung der Membranen eine wichtigere Rolle.

Bei sehr kleinen Meßionenkonzentrationen ändert sich das Potential der Elektrode praktisch nicht mehr. Es wird jetzt nahezu ausschließlich von dissoziierten Ionen des

Membranmaterials (z.B. des Leitsalzes oder des Ionenaustauschers bei Austauschermembranen) bzw. von Verunreinigungen oder Störionen in der Meßlösung bestimmt.

Ionenselektive Elektroden sprechen bevorzugt auf Aktivitätsänderungen einer speziellen Ionenart an. Fremdionen in der Probelösung sind jedoch auch in der Lage, das Elektrodenpotential mehr oder weniger stark zu beeinflussen.

Diese sogenannte **Querempfindlichkeit** läßt sich durch die von NICOLSKY modifizierte NERNST-Gleichung beschreiben (Gleichung 2):

Der Selektivitätskoeffizient (k_{i-j}^{pot}) gilt als Maß für die Bevorzugung eines Ions (Meßion) gegenüber einem anderen Ion (Störion). Da er stark von der Bestimmungsmethode und den Meßbedingungen abhängig ist, sollten diese immer mit angegeben werden.

$$E = E^{\ominus} + \frac{2,303RT}{z_i F} \lg \left[a_i + \sum_{j=1}^n k_{ij}^{pot} a_j^{\left(\frac{z_i}{z_j}\right)} \right] \quad \text{Gleichung 2}$$

mit : a_i = Aktivität Meßion

a_j = Aktivität Störion

z = Ladungszahl Meßion / Störion

k_{i-j}^{pot} = Selektivitätskoeffizient

Die Ermittlung von Selektivitätskoeffizienten kann durch Messung von Zellspannungen bzw. Zellspannungsänderungen in getrennten oder gemischten Lösungen von Meß- und Störion^{73,74} nach der „Methode der separaten Lösungen“ oder der „Methode der gemischten Lösungen“ erfolgen, wobei letztere realere Bedingungen simuliert.

Unter den synonym verwendeten Begriffen **Drift**, Driftverhalten oder Driftrate läßt sich jede zeitliche Änderung eines Ausgangssignals durch äußere und/oder innere Einflüsse zusammenfassen.

Bezieht man sich beispielsweise auf das System ISFET – Probe-/Pufferlösung – Bezugselektrode, so bedeutet "Drift" die zeitliche Verschiebung der Ausgangsspannung U_A bei einem konstanten Arbeitspunkt. Eine derartige Signalveränderung kann zu Fehlinterpretationen des Meßergebnisses führen und reduziert somit die Qualität von ISFET's gegenüber konventionellen Glaselektroden⁷⁵.

Bei der Erfassung dieser Störgröße werden folgende Effekte unterschieden:

- Langzeitdrift (unter Meßbedingungen)
- Lagerungsdrift
- Temperaturdrift

Ursachen für diese Drifterscheinungen können u.a. sein:

- Auftreten blockierter Grenzflächen
- Umfunktionieren der Membran
- Quellung / Auflösungs- und Auslaugungserscheinungen
- Drift der verwendeten Meßwertschaltung

Als Folge der Drift ist beim Einsatz von ISFET's eine häufige Korrektur durch Nachkalibrierung nötig.

Besonders Sensoren mit ionenselektiven matrixgestützten Flüssigmembranen weisen nur eine begrenzte **Lebensdauer** auf, welche besonders bei Einsätzen in der Praxis berücksichtigt werden muß. Zurückzuführen sind diese, im Vergleich zu Festkörpermembranen, geringen Standzeiten hauptsächlich auf das Herauslösen des Weichmachers und der sensorisch aktiven Komponenten aus dem Polymeren, dem nur durch die Verwendung weichmacherfreier Membranen mit kovalent gebundenen aktiven Komponenten entgegengewirkt werden kann. Bei Sensoren mit PVC-Membranen wird außerdem eine Einschränkung der Lebensdauer beobachtet, die auf die rein physikalische Haftung auf der Transduceroberfläche zurückzuführen ist und häufig zum Ablösen der Sensorbeschichtung führt. Dies läßt sich aber durch die Verwendung von Photopolymermembranen, welche auf mit einem Silanierungsmittel vorbehandelten Transducer aufgebracht werden, verhindern.

2.6.2. Das Arbeiten in Fließverfahren

Seitdem RUZICKA und HANSEN⁷⁶ 1975 die Flow Injection Analysis (FIA) in ihrer heutigen Form beschrieben, erfreut sich dieses Verfahren einer immer größer werdenden Beliebtheit, besonders auf dem Gebiet der Routine-Analytik (z.B. Prozeß-, Abwasser-, Lebensmittelkontrolle, klinische Analytik). Die Gründe dafür liegen hauptsächlich in den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten und dem hohen Grad der Automatisierung der Analysenverfahren. Dadurch läßt sich in erheblicher Weise die Arbeit erleichtern und aufgrund relativ kleiner Systeme ist es häufig möglich, Chemikalien einzusparen.

Unter der Fließinjektionsanalyse (FIA) versteht man solche Bestimmungsmethoden, bei denen eine Probeninjektion in einen kontinuierlich fließenden Strom, unter kontrollierten und reproduzierbaren Bedingungen, bei nachfolgender Bestimmung des Analyten in einem Durchflußdetektor erfolgt¹⁹.

Erweitert man die Einsatzmöglichkeiten handelsüblicher FIA-Analysatoren und weicht dabei von dieser Definition ab – z.B. keine Probeninjektion sondern Zufuhr der Proben über ein 6-Wege-Ventil –, so spricht man im allgemeinen vom Arbeiten in Fließverfahren.

Die Auswahl an Konstruktionsmöglichkeiten für die verwendete Meßzelle ist groß⁷⁷ und orientiert sich im wesentlichen an deren Einsatz.

Eine einfach zu realisierende Lösung stellen Zellen dar, die nach dem wall-jet-Prinzip arbeiten. Bei diesem trifft das fließende System durch eine Düse senkrecht auf die Sensoroberfläche.

Die Vorteile des Einsatzes einer wall-jet-Meßzelle in Fließsystemen liegen in einem einfachen Aufbau, einer sehr geringen Störanfälligkeit und einer –wenn benötigt– besseren Temperierbarkeit.

Im Vergleich zu anderen strömungsdynamisch optimierten Durchflußzellen, wie z.B. nach⁷⁷, kann die wall-jet-Meßkonfiguration aber auch mit Nachteilen verbunden sein, welche es zu berücksichtigen gilt. Diese ergeben sich bei einer näheren Betrachtung der Strömungsverhältnisse am Sensor⁷⁸, und hier besonders aus der sich vor der Elektrode (Sensormembran) befindlichen Diffusionsschicht (Abbildung 8).

Nach^{79,80} besteht ein prinzipieller Einfluß dieser Diffusionsschicht auf das Ansprechverhalten des jeweiligen Sensors (z.B. auf die Ansprechzeit). Durch die geeignete Wahl der Versuchsbedingungen kann dieser Einfluß jedoch minimiert werden.

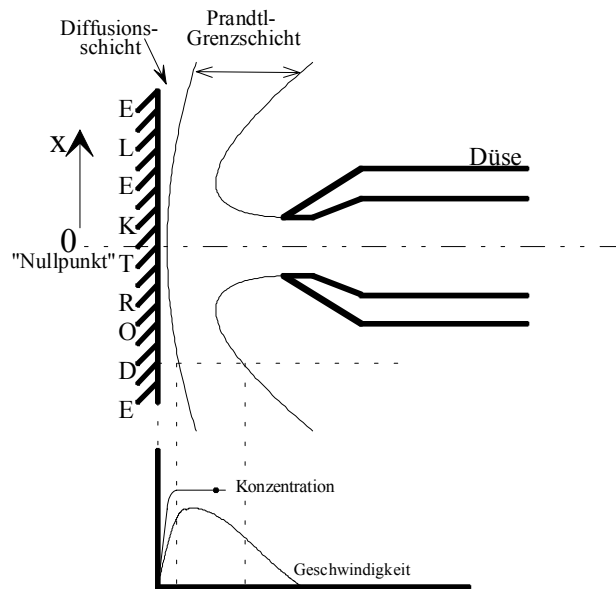


Abbildung 8:
Strömungsverhältnisse in
einer wall-jet-Meßzelle

Es ist auch anzumerken, daß Diffusionsschichten in fließenden Systemen in jeder Meßzelle auftreten⁸¹ und berücksichtigt werden müssen.

Um eine Reproduzierbarkeit der Versuche untereinander zu gewährleisten, ist es wesentlich wichtiger, die jeweiligen Messungen unter den gleichen Bedingungen in der Meßzelle durchzuführen, um somit Schwankungen in der Stärke der Diffusionsschicht zu vermeiden. Als wichtigste Einflußfaktoren seien hier nur die Strömungsgeschwindigkeit, der Düsendurchmesser, der Abstand Düse – Sensor, sowie die Position der Düse zum Sensor (vgl. Abbildung 8 – Düsenposition zum „Nullpunkt“) erwähnt, welche, um Fehler zu vermeiden, konstant gehalten werden müssen.

2.6.3. Das dynamische Ansprechverhalten

Wird die Grenzfläche zwischen zwei wenig mischbaren Elektrolytlösungen durch eine Membran stabilisiert, so sind je nach Membrantyp Veränderungen des Ionentransfers, also der Ansprechdynamik, zu erwarten.

Eines der Hauptziele dieser Arbeit war es, solche Veränderungen zu charakterisieren und mit Hilfe von stofflichen Eigenschaften der verwendeten Membranen (Polymereigenschaften) zu korrelieren.

Eine praktische Bedeutung liegt z.B. auf dem Gebiet der Optimierung der Membranzusammensetzung für die Herstellung der immer größere Bedeutung erlangenden elektrochemischen Durchflußdetektoren, da für Analysen in Fließsystemen das schnelle Ansprechen der Sensoren entscheidend ist, besonders, wenn nur geringe Probemengen zur Verfügung stehen⁸².

Das Ansprechverhalten von ionenselektiven Sensoren resultiert in der Regel aus einer Reihe von Faktoren, welche folgendermaßen zusammengefaßt werden können⁸³:

- a) Transport des Analyten aus der Lösung an die Membran
- b) Diffusion des Analyten in die Membran
- c) Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Ionophor-Analyt-Komplexes
- d) Geschwindigkeit der Ausbildung von Diffusionspotentialen
- e) Austauschgeschwindigkeit zwischen Analyt und eventuell vorhandenen Störionen
- f) Geschwindigkeit des Herauslösens aktiver Komponenten aus der Membran
- g) Zeitkonstante der Meßtechnik

Der langsamste dieser Schritte bestimmt im wesentlichen die Dynamik der eingesetzten Sensoren. Dabei handelt es sich häufig bei den Punkten a) und b) um die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte. Minimiert man die Dicke der Diffusionsschicht der wäßrigen Lösung vor der Membran, z.B. durch Rühren der Meßlösung, durch die Verwendung von rotierenden Elektrodenscheiben oder durch das Arbeiten in Fließsystemen, zeigt sich im Falle polymergestützter ionenselektiver Sensormembranen die Diffusion des Analyten in die Membran als bestimmend für die Dynamik des Ansprechens.

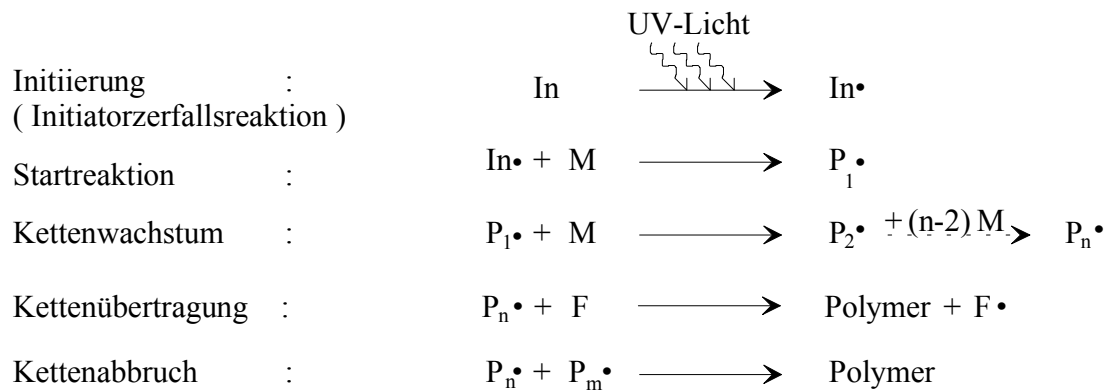
2.7. Die freie radikalische Photopolymerisation

Als freie Radikale werden Spezies bezeichnet, die über ein ungepaartes Elektron verfügen und meist chemisch hochreaktiv sind.

Die freie radikalische Polymerisation ist eine Kettenreaktion, bei der die Polymermoleküle durch Addition von Monomeren an ein aktives radikalische Kettenende – einen freien radikalischen und somit reaktiven Platz – wachsen, bis der Kettenabbruch erfolgt. Sie wird durch Radikale ausgelöst, die in einer gesonderten Reaktion erzeugt werden, z.B. durch den

Zerfall eines beigemischten Initiators unter der Einwirkung von sichtbarem oder kurzwelligem Licht.

Die lichtinduzierte radikalische Polymerisation (Photopolymerisation) läßt sich dabei in die folgenden Teilschritte gliedern:



Dabei bedeuten:

In	- Initiator
In•	- Initiatorradikal
M	- Monomer
P _n •	- wachsende Polymerkette
F	- „Fremd“-Molekül (z.B. Lösungsmittel-, Ionophor-, Leitsalz-Molekül)

Sauerstoff ist aufgrund seiner radikalischen Eigenschaften in der Lage, die Polymerbildung zu beeinflussen^{84,85,86} und sollte deshalb bei Polymerisationen ausgeschlossen werden.

Die Vorteile der Photopolymerisation für die Herstellung von Matrixmembranen liegen auf der Hand. Mit Hilfe dieser Art der Membranherstellung ist man in der Lage, die Polymermembranen ortsselektiv (z.B. auf der Oberfläche eines Sensorchips) abzuscheiden, indem man durch eine Maske (Schablone) belichtet. Auf unbelichtete Stellen gelangtes Monomer-Initiator-Gemisch wird nicht polymerisiert und läßt sich mit einem geeigneten Entwickler (Lösungsmittel) entfernen (Abbildung 9).

Der Schritt des Entferns der nicht polymerisierten Komponenten stellt in der Praxis das größte Problem dar. Die hierfür verwendeten Lösungsmittel sind meist auch in der Lage, zumindest einen Teil des Weichmachers sowie der sensorisch aktiven Komponenten aus der Polymermembran zu lösen und somit die Eigenschaften der Sensormembran negativ zu beeinflussen. Dieses Problem kann nur durch die Verwendung von weichmacherfreien

Polymermembranen bei gleichzeitiger kovalenter Bindung der sensorisch aktiven Komponenten verhindert werden.

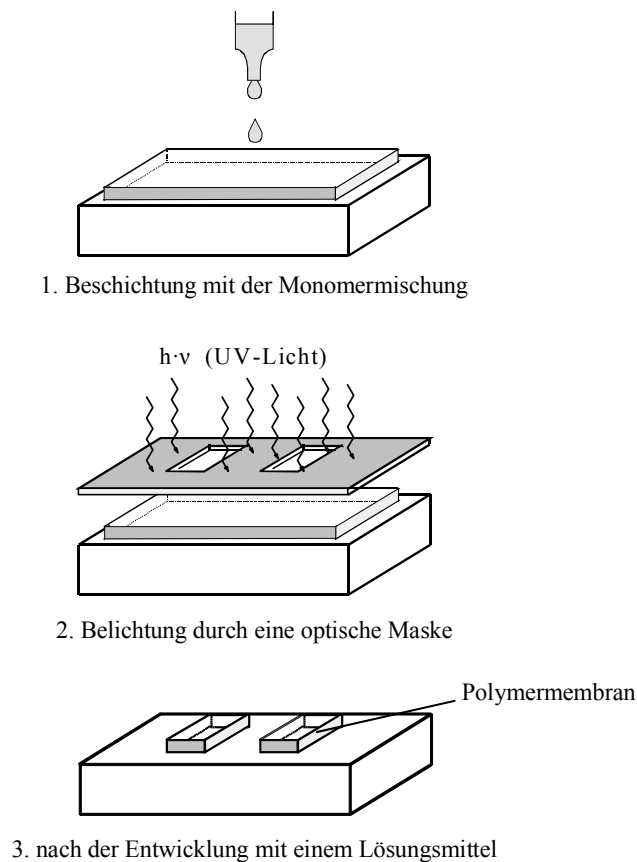


Abbildung 9: Prinzip der ortsspezifischen Membranabscheidung

Eine große praktische Bedeutung haben solche ortsspezifischen Abscheidungen z.B. bei der Herstellung von Mikrosystemen, da diese Prozesse in mikroelektronische Fertigungstechniken integriert werden können.

Weiterhin wäre eine Nutzung dieser Methode für die Herstellung von Multifunktionssensoren denkbar und wird bereits diskutiert und getestet^{3,4,6}.

2.8. Charakterisierung der Polymereigenschaften

Einen wesentlichen Anteil bei der Optimierung der Zusammensetzung sowie der Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ionenselektiver Polymermembranen haben

Untersuchungen an der Polymermatrix, mit deren Hilfe Aussagen zur Struktur sowie einer Vielzahl von physikalischen und chemischen Eigenschaften des Polymeren getroffen werden können.

Zur Aufklärung dieses Eigenschaftsspektrums standen verschiedene Untersuchungsmethoden zur Verfügung, wobei ein Teil der Untersuchungen im Rahmen eines Gemeinschaftsprojekts in Kooperation mit dem ITMC durch Frau DR. REICHE und Frau DR. EDELMANN durchgeführt und ausgewertet wurden^{87,88}.

Da diese Untersuchungen eine wesentliche Grundlage bei Fragen der Auswahl, Optimierung und Beurteilung der Zusammensetzung der verwendeten Sensormembran-Komponenten sowie zur Interpretation der Ergebnisse und zur Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen darstellen, erachtet es der Autor als notwendig, die wichtigsten Grundlagen der genutzten Charakterisierungsmethoden und alle, für die Sensorherstellung und –beurteilung bedeutsamen Ergebnisse, in diese Arbeit einfließen zu lassen.

2.8.1. Thermoanalytische Methoden der Polymercharakterisierung

Während bei niedermolekularen Stoffen die Änderungen der Stoffzustände (bei Temperaturänderung) meist direkt sichtbar sind (z.B. Schmelzen, Verdampfen), ändern sich bei makromolekularen Substanzen nicht nur die Wechselwirkungen zwischen ganzen Molekülen, sondern auch diejenigen einzelner Gruppen oder Molekülsegmente in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Nutzung thermoanalytischer Meßmethoden bei der Charakterisierung von Polymeren liefert neben physikalischen Daten, z.B. der Glasübergangstemperatur – diese kennzeichnet den Phasenübergang zwischen gummiartigem (oder flüssigem) und dem glasartigen (amorphen) Zustand – in einem begrenzten Maße auch Informationen zur Struktur und den Wechselwirkungen einzelner Komponenten in einer Polymerprobe⁸⁹.

Für die Untersuchungen der Polymere standen die Differential Scanning Calorimetry (DSC) sowie die Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) zur Verfügung, welche Aussagen über die in Tabelle 2 angegebenen Größen erbringen. Neben den thermischen werden mittels DMA auch mechanische Kenngrößen bestimmt.

Tabelle 2: Thermoanalytische Methoden der Polymercharakterisierung

Meßmethode	Meßgröße = f(Temperatur und Zeit)	Mögliche Aussagen
DSC, Photo-DSC	Enthalpieänderung der Probe gegen ein Referenzmaterial	- Phasenumwandlungstemperaturen (Glastemperatur T_G) - Reaktionsgeschwindigkeit - Reaktionsenthalpie - Reaktionsumsatz
DMA	erzwungene Schwingungen der Probe	- Phasenumwandlungstemperaturen - Phasenverhalten - Polymernetzwerkdicke - Temperaturabhängigkeit des Moduls

DSC- und DMA- Messungen liefern voneinander abweichende Phasenumwandlungstemperaturen, da diese von den gewählten technischen Bedingungen, z.B. von der Aufheizgeschwindigkeit und der Schwingungsfrequenz, abhängen. Um die Ergebnisse aus DSC und DMA miteinander vergleichen zu können, müssen die unterschiedlichen Meßbedingungen berücksichtigt werden.

Eine Spezialform der DSC stellt die Photo-DSC dar. Mit ihr ist man in der Lage, den Verlauf der Photopolymerisation an Hand der freiwerdenden Polymerisationswärme zu untersuchen^{90,91}.

2.8.2. Weitere genutzte Analysemethoden zur Aufklärung der Polymereigenschaften

Sol-Gel-Analysen liefern Aussagen über den Gehalt an extrahierbaren Bestandteilen (Solgehalt) des Polymeren.

Der Nachweis von nicht reagierten C=C-Doppelbindungen im Polymeren läßt sich besonders günstig durch die **Raman-Spektroskopie** erbringen. Diese Methode ermöglicht es, Aussagen über den Doppelbindungsumsatz der Photopolymerisation zu treffen.

Die **Gelpermeationschromatographie (GPC)** (auch Molekülgrößenaußschlußchromatographie) ist eine spezielle Form der Flüssigkeitschromatographie. Sie trennt oligomere und polymere Substanzgemische nach ihrer effektiven Molekülgröße. Aus diesem Grund dient sie hauptsächlich der Ermittlung der Molmassenverteilung makromolekularer Verbindungen. Die GPC wird aber auch für die Trennung von Substanzgemischen eingesetzt, besonders, wenn es darum geht, große Moleküle (z.B. Oligomere, Polymere) von niedermolekularen Bestandteilen zu trennen (präparative GPC).

Zur Ermittlung der Molmassenverteilung ist eine Kalibrierung mit geeigneten Standards erforderlich.

2.8.3. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten durch pfg-NMR-Spektroskopie

Diffusionskoeffizienten von beweglichen Kernen können mit der STEJSKAL-TANNER pulsed field gradient (pfg-) NMR Spinecho-Technik gemessen werden.

Diese Technik, die schon erfolgreich auf Polymerfestelektrolyte angewandt wurde^{92,93,94}, beruht auf einem angelegten Magnetfeld-Gradient-Impuls zwischen zwei rf- (radio frequency) Impulsen. In Anwesenheit des Gradientimpulses dreht der erste rf - Impuls die Magnetisierung unter Erzeugung einer Spinechoamplitude um 90° und der zweite 180° - Impuls rotiert die Magnetisierung. Findet keine Diffusion in der Meßprobe statt, negiert der zweite Impuls den Effekt des ersten und die Spinechoamplitude bleibt unverändert. Sind die Kerne jedoch mobil und diffundieren im Zeitintervall zwischen den beiden rf-Impulsen, dann findet die Phasenumkehr nur unvollständig statt, was sich in einer reduzierten Echoamplitude äußert.

Aus dem Verhältnis der beiden Spinechos kann man dann den Diffusionskoeffizienten berechnen.

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe des Herrn PROF. J. KÄRGER (Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften), welche die Messungen und die Koeffizientberechnungen vornahm.

2.8.4. Impedanzspektroskopie

Elektronisch oder ionisch leitende Materialien setzen einem Wechselstrom gegebener Frequenz einen komplexen Widerstand, die Impedanz, entgegen⁹⁵. Die einzelnen Parameter einer komplexen Reaktion (z.B. Ladungsdurchtritt, Diffusion) unterscheiden sich häufig in ihrer Frequenzabhängigkeit. Dadurch wird es möglich, durch Impedanzmessungen sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die Teilprozesse zu machen. Das Prinzip der Impedanzmessung besteht darin, das elektrochemische System an seinem Arbeitspunkt durch ein sinusförmiges Wechselspannungssignal U kleiner Amplitude U_m und definierter Frequenz zu stören, die Wechselstromantwort I (mit der Stromamplitude I_m) zu messen und auszuwerten. Durch Messung über einen größeren Frequenzbereich erhält man das Impedanzspektrum⁹⁶.

$$U = U_m \sin(\omega t + \varphi_u) \quad \text{Gleichung 3}$$

$$I = I_m \sin(\omega t + \varphi_i) \quad \text{Gleichung 4}$$

Strom und Spannung sind durch den Phasenwinkel φ gegeneinander verschoben.

$$\varphi = \varphi_u - \varphi_i \quad \text{Gleichung 5}$$

Unter der Voraussetzung, daß die Amplitude der Wechselspannung so klein ist, daß auch die Wechselstromantwort sinusförmig ist, läßt sich die Impedanz folgendermaßen berechnen:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad \text{Gleichung 6}$$

Die Impedanz $Z(\omega)$ ist eine komplexe Zahl, die entweder in Polarkoordinaten oder kartesischen Koordinaten dargestellt werden kann:

$$Z(\omega) = |Z| \cdot e^{j\varphi} \quad \text{Gleichung 7}$$

$$Z(\omega) = \text{Re} \cdot Z + j \cdot \text{Im} \cdot Z \quad \text{Gleichung 8}$$

Es ist möglich, den elektrochemischen Vorgängen modellhaft Ersatzschaltbilder zuzuordnen. Die Bestandteile der Ersatzschaltung findet man dann in der Ortskurvendarstellung der Impedanz wieder. Als Ortskurve (NYQUIST-Diagramm) wird die Darstellung des Imaginärteils über dem Realteil (mit der Frequenz als Kurvenparameter) bezeichnet. Möglich ist auch ein Auftragen der Werte im BODE-Diagramm, wo logarithmisch der Betrag der Impedanz bzw. der Phasenwinkel φ über der Frequenz dargestellt wird (Abbildung 10).

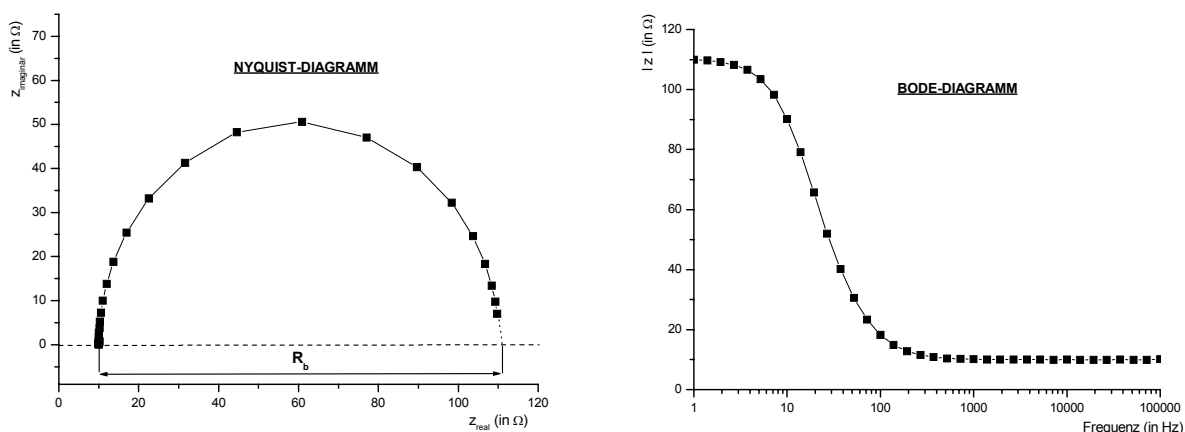


Abbildung 10: Impedanzspektren

Aus diesen Impedanzspektren läßt sich die elektrische Leitfähigkeit σ der zu untersuchenden Polymere bestimmen.

3. Experimentelles

3.1. Sensortransducer und Meßtechnik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Transducertypen genutzt, ein Signalwandlersystem in polymerer Dickschichttechnik (Dickschichttransducer) sowie der Ionenselektive Feldeffekttransistor (ISFET).

Dabei wurden für eine Reihe von Untersuchungen die in Abbildung 11 gezeigten Dickschichttransducer der Fa. BIOTECHNOLOGIE 3000 verwendet.

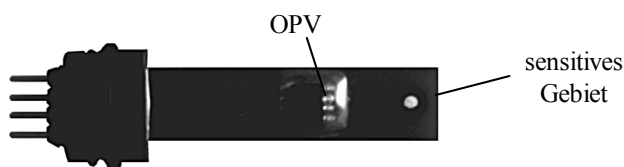


Abbildung 11: verwendete Dickschichttransducer

Diese Meßsysteme werden standardmäßig in der Größe 10 mm x 60 mm hergestellt. Der Durchmesser des sensitiven Gebiets beträgt 2 mm. Angesteuert wurden die Sensoren durch das Spannungsnorm N5 der Fa. STATRON mit einer Spannung von 5 V. Signalerfassung und -auswertung erfolgten mit einer 16-bit-PC-Meßkarte der Fa. BMC MESSSYSTEME GmbH und zugehöriger Software.

Aufgrund ihrer ebenen Oberfläche und den damit verbundenen Vorteilen beim Einsatz in dynamischen Systemen (z.B. Fließzellen) wurden diese Transducer hauptsächlich für die Untersuchungen der Sensoren unter Fließbedingungen eingesetzt

Zur Präparation der ionenselektiven Sensoren wurden in dieser Arbeit außerdem Ionensensitive Feldeffekttransistoren des Instituts für Mikrosensorik des CIS Centrum für Intelligente Sensorik e.V. Erfurt verwendet. Diese Halbleiterbauelemente sind auf Leiterkartenmaterial fixiert und mit thermisch gehärtetem Epoxidharz verkapselt. Die verwendeten ISFETs entsprechen dem n-Kanal-Verarmungstyp. Die Größe der ionensensitiven Gebiete (Gates) beträgt 16 µm x 400 µm, das Gate-Material ist Si₃N₄. Die

Epoxidharz-Verkapselung erfolgte in Handarbeit. Die Größe des Fensters, in dem der Chip freiliegt und mit der ionenselektiven Membran beschichtet werden kann, beträgt ca. 0,8 mm x 1,8 mm (vgl. Abbildung 12).



Abbildung 12: verwendete ISFET-Sensoren

Die Bereitstellung der Steuerspannungen zum Betreiben der ISFETs und das Erfassen, Transformieren und Weiterleiten der Signale erfolgte durch das ISFET-Meßgerät ECS-Meter 44051 des CIS Centrum für Intelligente Sensorik e.V. Erfurt. Dieses Steuer- und Meßgerät digitalisiert die analogen Meßwerte und überträgt diese an einen PC. Die Software zur Speicherung und Visualisierung der Meßwerte wurde ebenfalls vom oben genannten Hersteller bezogen.

Die präparierten ionenselektiven ISFET-Sensoren wurden ausschließlich für Bestimmungen im batch-Verfahren eingesetzt.

3.2. Synthese von Membranen auf der Basis von Siloxan-(meth-)acrylaten

Die Polysiloxan-Membranen wurden durch Copolymerisation von Vernetzer, reaktivem Verdünner und einer polaren Komponente erhalten.

Als Vernetzer dient das kommerziell erhältliche Dimethacryloxypropyl-Polydimethylsiloxan (DMASi), welches aufgrund zweier Methacryl-Gruppen in der Lage ist, dreidimensionale Netzwerke zu bilden.

Die ebenfalls kommerziell erhältlichen Verbindungen Monomethacryloxypropyl-Polydimethylsiloxan (MMASi) sowie Methacryloxypropyl-Pentamethyldisiloxan (MDSi) wurden als reaktive Verdünner eingesetzt. Zur Optimierung der Eigenschaften der

untersuchten Sensormembranen sollten durch den Einbau einer solchen monofunktionalisierten Komponente in das Polysiloxan-Netzwerk die Netzbogenlänge variiert und somit die Eigenschaften des Polymeren gezielt beeinflusst werden. Tabelle 3 zeigt die verwendeten Siloxanmethacrylate.

Tabelle 3: Überblick über verwendete Siloxanmethacrylate

Name	Abkürzung	Firma	n	M _n ¹⁾ [g/mol]	M _{n exp} ²⁾ [g/mol]	Polydispersität ²⁾	Funktionalität [%] ³⁾
Dimethacryloxypropyl-Polydimethylsiloxan	DMASi	ABCR	3-5	550-700	590	1,1	92
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$							
Monomethacryloxypropyl-Polydimethylsiloxan	MMASi	ABCR	8	800-1000	1070	1,2	96
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$							
Methacryloxypropyl-pentamethyldisiloxan	MDSi	ABCR		218			
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$							

¹⁾ Herstellerangabe

²⁾ ermittelt durch GPC

³⁾ ermittelt durch ¹H NMR

Um entsprechende elektroanalytische Eigenschaften realisieren zu können, sollten die Membranen relativ polar sein. In Analogie zu polymeren Gelelektrolyten^{97,98} wurde versucht, die Polarität der Membranen durch Copolymerisation der Siloxanmethacrylate mit polaren Comonomeren wie Cyanomethylmethacrylat (CyMA) oder Cyanoethylmethacrylat (CyEMA) zu erhöhen, daneben wurden auch Fluor-haltige Monomere eingesetzt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Überblick über die verwendeten polaren Comonomere

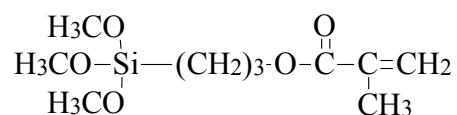
Name	Abkürzung	Molmasse [g/mol]		T _g [°C] des Homopolymeren	
				(DMA)	(DSC)
Cyanomethyl- methacrylat	CyMA	125	synthetisiert, Ref. ⁹⁹	122	82
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CN}$					
Cyanoethyl- methacrylat	CyEMA	139	synthetisiert, Ref. ¹⁰⁰	118	74
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$					
Trifluorethyl- methacrylat	TFEM	168	ABCR	87	38
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$					
Hexafluoroiso- propylacrylat	HFIA	236	ABCR		-6
$\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{CF}_3}{\overset{\text{CF}_3}{\text{CH}}}$					

HFIA und TFEM konnten als handelsübliche Produkte von der Fa. ABCR bezogen werden. Dass es sich bei dem verwendeten HFIA um ein Acrylat und nicht wie bei den anderen Verbindungen um ein Methacrylat handelt, ist auf einen Fehler der Fa. ABCR zurückzuführen, welche diese Verbindung fälschlicherweise als Hexafluoroisopropylmethacrylat (HFIM) vertreibt.

CyMA und CyEMA sind dagegen nicht im Handel erhältlich und wurden daher am ITMC durch Frau DR. EDELMANN synthetisiert. CyMA wurde nach einer Vorschrift von UEDA et al.⁹⁹ aus Methacrylsäure und Chloracetonitril hergestellt und CyEMA nach einer Vorschrift von YEO et al.¹⁰⁰ aus Methacrylsäure und 2-Cyanoethanol.

3.3. Sonstige Membrankomponenten

Um die Photopolymere chemisch auf der Sensoroberfläche zu binden, wird diese – wie in Kapitel 3.4. beschrieben – mit dem Silanierungsmittel Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Silan A 174) der Fa. FLUKA vorbehandelt (Abbildung 13).

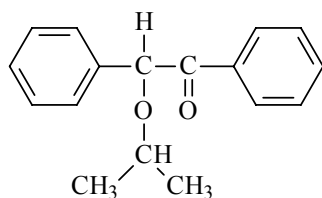


Silan A 174

Methacryloxypropyltrimethoxysilan

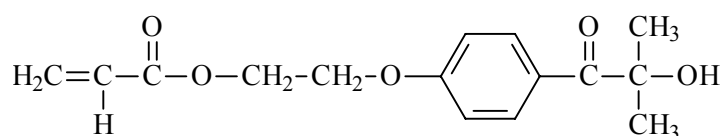
Abbildung 13: verwendetes Silanierungsmittel

Als Photoinitiatoren für die Herstellung der Polysiloxane wurden 4-(2-Acryloyloxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-keton (APK) und Benzoin-isopropylether (BIPE) von der Fa. ABCR verwendet (Abbildung 14).



BIPE

Benzoin-isopropylether



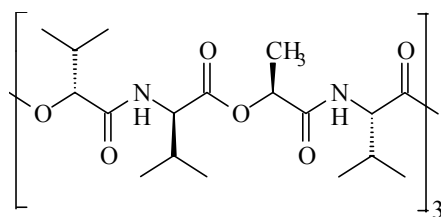
APK

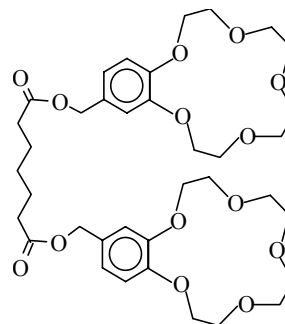
4-(2-Acryloyloxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-keton

Abbildung 14: eingesetzte Photoinitiatoren

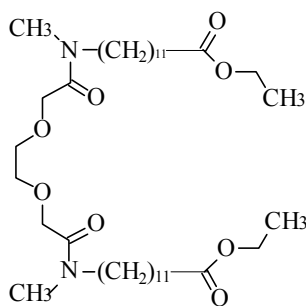
Bei den sensorisch aktiven Komponenten für die zu präparierenden ionenselektiven Membranen wird u.a. auf kommerzielle Kalium-, Calcium- und Nitrat-Ionophore sowie Leitsalze (alle von der Fa. FLUKA) zurückgegriffen (Abbildung 15).

In den weiterführenden Untersuchungen wurden aber auch Ionophore synthetisiert, die kovalent an die Polymermembranen gebunden werden können. Auf diese Verbindungen soll an späterer Stelle (Kapitel 3.8. und 3.9.) eingegangen werden.

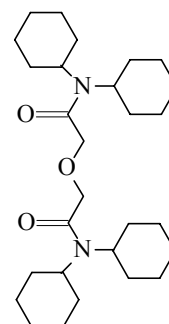
Kalium-Ionophore:**Valinomycin**

$$[(D\text{-Val}\rightarrow L\text{-Lac}\rightarrow Val\rightarrow D\text{-HyV})_3]_{\text{cycl}}$$
**K⁺-Ionophor II**

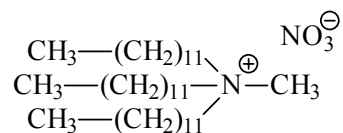
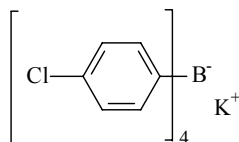
(Pimelinsäure-bis-[(benzo-15-krone-5)-4ylmethylester])

Calcium-Ionophore:**Ca-Ionophor I**

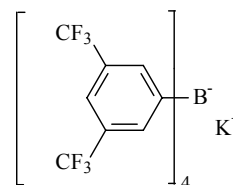
ETH 1001

**Ca-Ionophor II**

N,N,N',N'-Tetracyclohexyl-diglycolsäurediamid

Nitrat-Ionophor:**Tridodecylmethylammoniumnitrat**Leitsalze:**KtpClPB**

Kaliumtetrakis (4-chlorphenyl) borat

**KbtFphB**

Kaliumtetrakis (bis (trifluormethyl) phenyl) borat

Abbildung 15: sensorisch aktive Komponenten

3.4. Photopolymerisation von Membrankomponenten

Für die Herstellung von Probekörpern, Polymerfilmen sowie der ionenselektiven Sensormembranen wurden die benötigten Komponenten gemischt und 3 bis 5 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert.

Um die Photopolymermembranen chemisch auf der Sensoroberfläche zu binden, wird diese mit dem Silanierungsmittel Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Silan A 174) vorbehandelt. Es wird auf die Sensoroberfläche aufgetropft und anschließend wird dieser bei 120 °C für eine Stunde im Trockenschrank gelagert.

Die eigentliche Herstellung der Polymere erfolgte (nach dem Auftragen dieser Monomermischung auf den ggf. mit einem Silanierungsmittel vorbehandelten Sensor bzw. nach der Aufgabe der entsprechenden Menge der Probe in die jeweilige, dem analytischen Problem entsprechende Form) durch Photopolymerisation bei Raumtemperatur (Photolampe Blue Point II, Hg-Dampfdrucklampe, 300W mit Lichtleiter Ø 8 mm, Fa. DR. HÖNLE). Um Beeinflussungen der Polymerbildung durch Luftsauerstoff auszuschließen, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Polymerisationen ausschließlich in einer Stickstoffkammer durchgeführt (Abbildung 16).

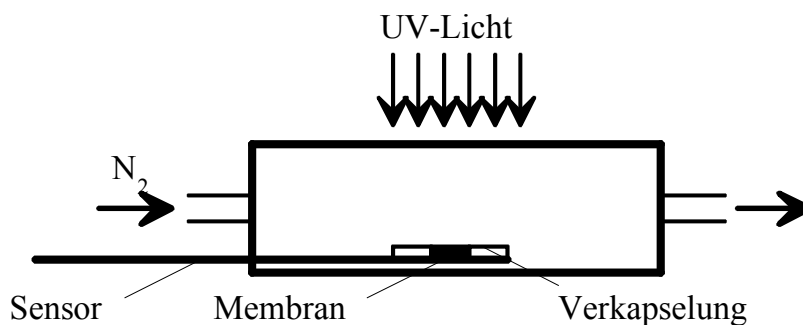


Abbildung 16: Stickstoffkammer

Als Initiator wurde, wenn nicht anders angegeben, 3 Mol-% Benzoinisopropylether (BIPE) (bezogen auf den Monomergehalt) verwendet.

Die Polymerisation ist innerhalb weniger Minuten abgeschlossen. Um in jedem Fall einen vollständigen Monomerumsatz zu garantieren, wurden alle Sensoren und alle Polymerproben thermisch nachbehandelt (ca. 8h bei 75°C).

Für die Anwendung der Polymere als ionensensitive Sensormembranen, war es vor der ersten Messung noch nötig, diese einer mehrstündigen Konditionierungsphase zu unterziehen. Dies erfolgte durch eine Lagerung der Sensoren (über Nacht) in einer 10^{-2} molaren Lösung des entsprechenden Meßions.

3.5. Sensorcharakterisierung

Die membranbeschichteten und konditionierten ionenselektiven Sensoren (bei Untersuchungen zum Konditionierungsverhalten entfällt die Konditionierung) wurden über ihre analytischen Sensorparameter charakterisiert.

Fast alle Messungen erfolgten im batch-Verfahren bei Raumtemperatur (25°C , wenn nötig thermostatiert) mit membranbedeckten ISFETs. Eine Ausnahme stellen die Messungen zur Ansprechdynamik, einige Langzeitversuche und Tests der Sensoren an Realproben dar, welche unter Fließbedingungen (FIA) mit beschichteten Dickschichttransducern durchgeführt wurden.

Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode der Fa. ORION verwendet, die über einen Stromschlüssel, gefüllt mit einer geeigneten Elektrolytlösung, mit der Meßlösung verbunden war. Die Wahl des Stromschlüssel-Elektrolyten hängt im wesentlichen vom eingesetzten Sensor und den durchgeführten Messungen ab. Auf keinen Fall darf die Elektrolytlösung die zu detektierenden Ionen enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich eine 0,1-molare $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung zur Befüllung des Stromschlüssels verwendet.

3.5.1. Bestimmungen im batch-Verfahren

Die experimentelle Bestimmung von **Elektrodensteilheit** (ES) und **Nachweisgrenze** (NG) erfolgte durch die Aufnahme einer Kalibrierkurve im Bereich von 10^{-1} bis 10^{-7} mol/l des jeweiligen Meßions in einer 0,1-molaren Ionenstärke-Einstellpuffer-Lösung. Zur Einstellung der Ionenstärke wurden CaCl_2 bei den Kalium-, KCl bei den Calcium- sowie K_2SO_4 bei den Nitrat-Sensoren verwendet.

Im oberen und unteren Teil der Kalibrierkurve wurden Tangenten angelegt (Abbildung 17).

Nach einer Empfehlung der IUPAC⁷³ entspricht der Anstieg des linearen Teils der Elektrodensteilheit. Eigentlich ergibt sich für Kationen (M^+) ein negatives und für Anionen (A^-) ein positives Vorzeichen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll im Verlauf der weiteren Arbeit jedoch nur der Betrag der Steilheit angegeben werden, d.h. bei Kationen entfällt das negative Vorzeichen.

Der x-Wert des Schnittpunktes der beiden Tangenten ist gleich der Nachweisgrenze der untersuchten Elektrode.

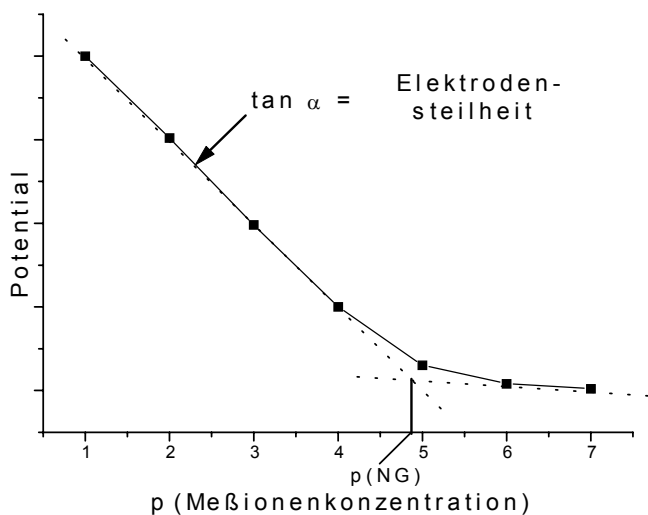


Abbildung 17:

Bestimmung von Elektrodensteilheit und Nachweisgrenze (nach IUPAC)

Aus der erhaltenen Kalibrierkurve wird ebenfalls der **Konzentrationsbereich des linearen Ansprechens** der Sensoren abgelesen.

Soweit keine anderen Angaben gemacht werden, resultieren alle angegebenen Daten zu den ermittelten Elektrodensteilheiten, Nachweisgrenzen und zum linearen Bereich aus der Charakterisierung von je mindestens drei Membranen. Diese wurden jeweils mindestens einer Dreifachbestimmung unterzogen.

Alle in dieser Arbeit angegebenen **Selektivitätskoeffizienten** wurden nach der Methode der gemischten Lösungen bestimmt, da diese realere Bedingungen simuliert.

Es wurde eine Kalibrierkurve mit konstanter Störionenaktivität und variabler Meßionenaktivität aufgenommen. Von dieser Kalibrierkurve wird in gleicher Weise wie bei der Bestimmung der Nachweisgrenze der Schnittpunkt der Tangenten ermittelt. Aus dem Schnittpunkt der extrapolierten Teile der Kurve erhält man die Aktivität des Meßions, bei der sich der Selektivitätskoeffizient nach Gleichung 9 berechnen läßt, da an diesem Schnittpunkt sowohl Meßion als auch Störion den gleichen Beitrag zur gemessenen Zellspannung liefern:

$$k_{ij}^{pot} = \frac{a_i}{a_j \left(\frac{z_i}{z_j} \right)} \quad \text{Gleichung 9}$$

Die Ermittlung der Selektivitätskoeffizienten erfolgte an je mindestens drei Membranen durch Zweifachbestimmung.

Zu den Untersuchungen der **Sensordrift** von ISFET's erfolgte nach der Konditionierung der Membran die Messung des Ausgangssignals unter konstanten Bedingungen über einen längeren Zeitraum (mehrere Tage bis Wochen). Der Versuch wurde sowohl mit demselben als auch mit mindestens einem weiteren Sensor wiederholt, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Nutzung von Meßdaten aus anderen Untersuchungen, z.B. der Langzeituntersuchungen.

In Anlehnung an SPICKERMANN⁵⁸ wurde die **Lebensdauer** eines Sensors bestimmt, indem der Sensor in regelmäßigen Abständen kalibriert wurde.

Als Kriterium wird die aus der Kalibriergerade ermittelte Steilheit herangezogen.

Die Lebensdauer eines Sensors wird als die Zeit definiert, in der die ermittelte Elektrodensteilheit nicht kleiner als 90% des Ausgangswertes ist.

3.5.2. Bestimmungen unter Fließbedingungen

Alle Messungen unter Fließbedingungen wurden in einer FIA-Apparatur (ISMATEC ASIA – Flow Injection Analyser der Fa. ISMATEC LABORATORIUMSTECHNIK GmbH) in einer wall-jet-Zelle¹⁰¹ unter Fließbedingungen (Abbildung 18) und bei den in Tabelle 5 angegebenen technischen Bedingungen bei 25 °C durchgeführt.

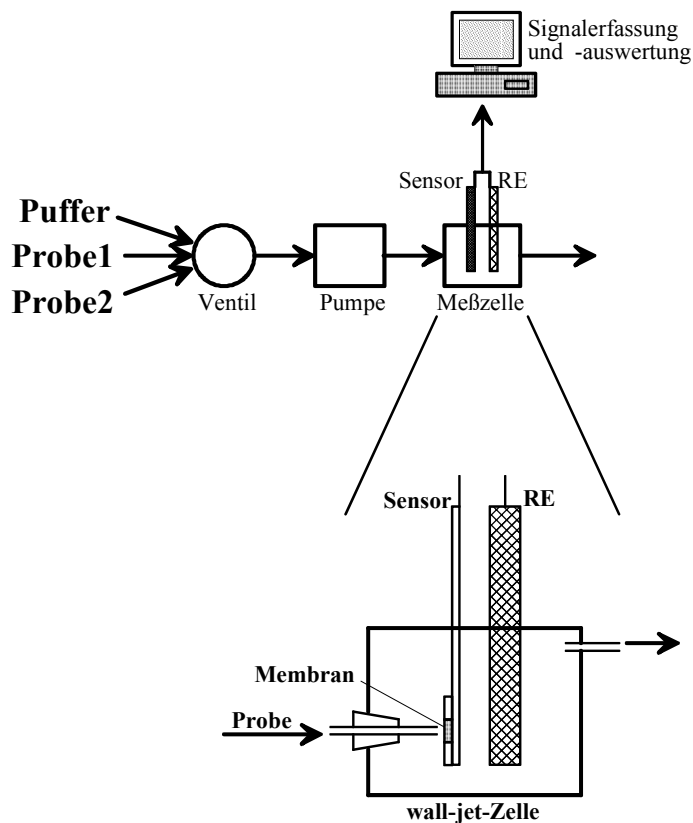


Abbildung 18:

Schema der verwendeten Apparatur zur FIA

Tabelle 5: Technische Bedingungen bei Messungen unter Fließbedingungen (FIA)

Technische Bedingungen		Bemerkungen
Volumenstrom	1 ml/min	-sollte zur Verringerung der Diffusionsschicht vor der Membran (vgl. Kap. FIA) möglichst hoch sein -höhere Fließgeschwindigkeiten führen jedoch zu Pulsationen
Düsendurchmesser	0,5 mm	
Abstand Düse-Wand	2 mm	ist nach Möglichkeit klein zu wählen
verwendete Transducer	Transducer in polymerer Dickschichttechnik (= Dickschicht-transducer)	-zur Verfügung stehende ISFET-Meßtechnik zu langsam -ISFET-Verkapselung zu unterschiedlich (uneben), das bewirkt unterschiedlich dicke Diffusionsschichten vor der Membran

Die FIA erwies sich bei den Untersuchungen des dynamischen Ansprechverhaltens und bei Langzeitversuchen als nützliche Hilfe. Weiterhin wurden Versuche zum praktischen Einsatz der hergestellten Sensoren unter Fließbedingungen durchgeführt.

Die Auswertung erfolgte im allgemeinen über die Peakhöhe, außer bei den Untersuchungen zum dynamischen Ansprechverhalten, bei denen die Signalentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit, nach einer Probeninjektion zu bewerten ist.

Ein in der Literatur (z.B.^{102,103}) häufig genutztes Kriterium zur Charakterisierung des **dynamischen Ansprechverhaltens** stellt die Ansprechzeit (τ) dar.

Unter ihr versteht man die Zeit, innerhalb der das Ausgangssignal infolge einer Aktivitätsänderung auf 90% der extrapolierten Meßwertänderung ansteigt ($\tau = t_{90\%}$).

Da eine eindeutige Definition der Ansprechzeit (z.B. durch die IUPAC) fehlt, finden sich analoge Definitionen, für Signaländerungen auf 75%, 95%, 99% oder 100% des Endwertes¹⁰⁴. Über ein 6-Wege-Ventil kann der Sensor mit Proben unterschiedlicher Meßionenaktivität kontaktiert werden.

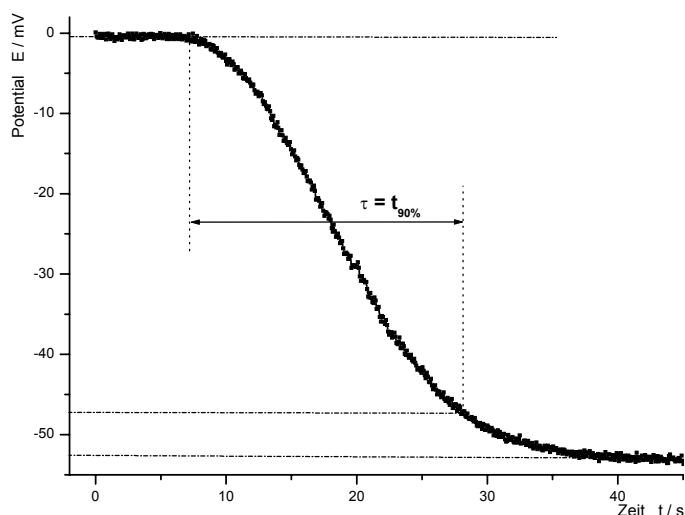


Abbildung 19: Bestimmung der Ansprechzeit ionenselektiver Elektroden

Dabei bestand die Möglichkeit einer Programmierung der FIA-Apparatur und eine daraus resultierende Automatisierung des Meßverfahrens. In der Regel wurde aber darauf verzichtet und das Fließsystem manuell über die Apparate-Elektronik angesteuert. Bei den Untersuchungen zur Ansprechdynamik gewährleistete dies eine flexiblere Arbeitsweise, besonders wenn es darum ging, die Meßbedingungen (z.B. Dauer der Konzentrationsänderung) an die Besonderheiten der einzelnen Sensoren (z.B. unterschiedliche Ansprechzeiten) anzupassen. Die Bestimmung der Ansprechzeit erfolgt durch die Auswertung der Potential - Zeit - Kurven.

Bei der experimentellen Durchführung stellte sich jedoch heraus, daß diese Form der Bewertung unzureichend ist. Da es unter Fließbedingungen nicht immer exakt möglich ist, das steady-state-Potential der Sensoren zu bestimmen (je nach injizierter Probenmenge erreicht man den Endwert des Elektrodenpotentials gar nicht), sind auch die Ansprechzeiten fehlerbehaftet bzw. streuen zu stark um einen Mittelwert. Es stellt sich die Frage nach einer anderen Größe, die zur Beschreibung der Ansprechfunktion herangezogen werden kann.

Eine ebenfalls den Potential-Zeit-Verlauf kennzeichnende Größe ist der Anstieg der Signal - Zeit - Kurve. Hierbei empfiehlt es sich, den Maximalanstieg der Kurve (=Anstieg der Kurve im Wendepunkt) als ein Bewertungskriterium für die präparierten Membranen heranzuziehen. Die praktische Bestimmung erfolgt, indem man mittels geeigneter Computerprogramme eine mathematische Funktion an die erhaltenen Meßwerte anpaßt (Regression) und diese Funktion differenziert. Der Extremwert der differenzierten Funktion ist gleich dem Maximalanstieg des jeweiligen Potential-Zeit-Verlaufes. Abbildung 20 zeigt ein Beispiel für eine solche Anpassung und die zugehörige differenzierte Funktion. Der dargestellte Funktionstyp erwies sich als besonders geeignet, da er den Potential-Zeit-Verlauf besonders im interessanten Kurvenabschnitt sehr exakt beschreibt.

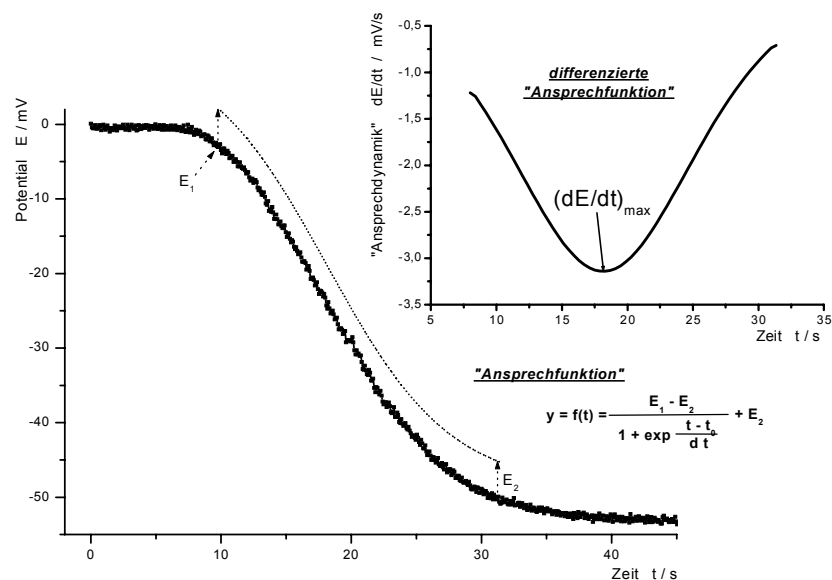


Abbildung 20: Mathematische Beschreibung der Potential – Zeit – Entwicklung und Bestimmung des Maximalanstieges $(dE/dt)_{\max}$ durch Differentiation

Eine wichtige Rolle für die Größe der erhaltenen Anstiege spielt die Meßfrequenz, bzw. die Taktfrequenz des A/D-Wandlers sowie des Meßgerätes und die daraus resultierende Meßwertdichte. Um genaue Werte zu erzielen, sollte sie möglichst groß sein.

Alle in dieser Arbeit erscheinenden Werte zum dynamischen Ansprechverhalten wurden deshalb mit einer Frequenz von 50 Hz, d.h. 50 Meßwerte pro Sekunde, aufgenommen.

Die intensivsten Untersuchungen erfolgten an den kaliumselektiven Membranen. Aus verschiedenen Gründen wurden die Messungen zur Ansprechdynamik nur an einigen ausgewählten Ca-Membranen durchgeführt. Neben prinzipiellen Aussagen wurden die ermittelten Werte für die Ca-Sensoren auch zur Bestätigung der abgeleiteten Rückschlüsse auf das Ansprechverhalten der K-Sensoren genutzt.

Ausgewertet wurde die Änderung des Meßsignals bei einer Konzentrationsänderung von 10^{-2} auf 10^{-3} mol/l des Meßions. Dieser Konzentrationsprung wurde gewählt, da das Ansprechen der Sensoren langsamer -und deshalb weniger fehlerbehaftet- verläuft als z.B. bei einer Änderung der Meßionenkonzentration von 10^{-1} auf 10^{-2} mol/l. Auf der anderen Seite liegt der gewählte Bereich aber bei allen Sensoren im linearen Bereich des Konzentrationsansprechverhaltens¹⁰⁵. Es wurden immer mindestens zwei gleichartige Membranen vermessen. Die Bestimmungen an jeder einzelnen Membran wurden mindestens zehnmal wiederholt.

Der gleiche Aufbau der Fließ- und Meßapparatur wurde auch für Untersuchungen des **Langzeitverhaltens (Lebensdauer) der Sensoren unter Fließbedingungen** genutzt. Um eine stärkere Störung des chemischen Gleichgewichtes an der Sensoroberfläche zu gewährleisten, wurden die untersuchten Sensoren zwischen den Messungen einem kontinuierlichen Fluß von 2 ml/min einer 10^{-2} molaren Lösung des Meßions ausgesetzt. Die eigentlichen Messungen zur Lebensdauer unter Fließbedingungen bestanden, wie bereits in Kapitel 3.5.1. beschrieben, in Bestimmungen der Elektrodensteilheiten durch Kalibrierungen der eingesetzten Sensoren im batch-Verfahren. Das Arbeiten im batch-Verfahren hat den Vorteil, daß über einen weiteren Konzentrationsbereich (Meßionenkonzentration: 10^{-1} bis 10^{-7} mol/l) kalibriert werden kann, was zu weiteren, für andere Untersuchungen nutzbare Aussagen, z.B. über Nachweisgrenzen, führt.

Die Kalibrierung kann jedoch gleichermaßen unter Fließbedingungen durchgeführt werden, wobei der Sensor über ein 6-Wege-Ventil mit den entsprechenden Meßlösungen kontaktiert und die Einstellung des steady-state-Potentials abgewartet wird. Beide Verfahren führen zu gleichwertigen, statistisch nicht zu unterscheidenden, Ergebnissen.

Es wurden immer zwei gleichartige Membranen vermessen. Eine exakte statistische Bewertung der Ergebnisse wurde nicht vorgenommen.

3.5.3. Messungen an Realproben

Zur praxisnahen Testung der Sensoren wurden die Gehalte an Kalium- und Calcium-Ionen in realen Proben bestimmt und mit Literatur- und Herstellerangaben sowie mit Ergebnissen eines anderen Analysenverfahrens verglichen.

Als Realproben wurden Brandenburger Mineralwasser (Fa. BRANDENBURGER), Flußwasser (Saale bei Naumburg), eine Infusionslösung (Periplasmal – 3,5% mit Glucose der Fa. BRAUN MELSUNGEN AG) und menschliches Blut als Beispiele aus den Bereichen Lebensmittel- und Umweltanalytik sowie der Medizin verwendet.

Die den Sensormembranen zugrunde liegende Polymermatrix setzte sich aus 40 Mol-% DMASi, 12 Mol-% MMASi und 48 Mol-% CyEMA zusammen und wurde durch den Zusatz von Valinomycin bzw. Ca-Ionophor I entsprechend modifiziert.

Die Messungen erfolgten mit je einem membranbedeckten ISFET im batch-Verfahren und je einem beschichteten Dickschichtsensor im FIA-mode (FIA-Fluß: 1 ml/min, Prozent-Peaking-Verfahren bei einer injizierten Probemenge von 0,5 ml und anschließender Spülung mit Pufferlösung für drei Minuten). Alle Sensormessungen wurden fünf mal wiederholt.

Die Vergleichsmessungen erfolgten mittels Atomemissionsspektroskopie (AES) an einem Flammenfotometer (Unicam 919 AA-Spectrometer) der Fa. UNICAM im AES-Modus. Im Vergleich zu den Messungen mit den Sensoren, wurden bei der AES nur Dreifachbestimmungen durchgeführt. Die Bestimmung der Kalium- und Calcium-Konzentrationen mittels AES im Blut konnte aufgrund technischer Probleme nicht durchgeführt werden.

3.5.4. Statistische Bewertung der Ergebnisse

Zur exakten Bewertung der Analysenergebnisse wurden n Parallelbestimmungen an mehreren Sensormembranen, welche n Ergebnisse x_i ($x_i = x_1 \dots x_n$) lieferten, durchgeführt. Da die Anzahl der untersuchten Membranen und die Zahl der durchgeführten Bestimmungen stark schwankt, wird darauf in den jeweiligen Kapiteln verwiesen.

Als Ergebnis wird der arithmetische Mittelwert angegeben (Gleichung 10).

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Gleichung 10

Die einzelnen Meßwerte streuen dabei mehr oder weniger stark um diesen Mittelwert. Die Beschreibung dieser Streuung erfolgte durch die Berechnung der Standardabweichung dieser Stichprobe (Gleichung 11).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Gleichung 11}$$

Die Angabe des Zufallsfehlers zum Mittelwert \bar{x} erfolgt durch das Vertrauensintervall $\pm\Delta\bar{x}$ (Gleichung 12).

$$\bar{x} = \bar{x} \pm \Delta\bar{x} \quad \Delta\bar{x} = \pm \frac{t(P, f)}{\sqrt{n}} \quad \text{Gleichung 12}$$

Für alle statistisch bewerteten Ergebnisse dieser Arbeit gilt eine statistische Wahrscheinlichkeit von 95%, d.h. $P = 0,95$.

Wurden Ergebnisse gerundet, geschah dies zu Gunsten einer Vergrößerung des Vertrauensintervalls (meist durch Aufrunden).

War zu prüfen, ob sich zwei empirische Meßwerte (z.B. zwei Elektrodensteilheiten zweier Membranen gleicher Zusammensetzung) wesentlich oder nur zufällig voneinander unterscheiden, so wurde der statistische Vergleich beider Meßwerte durch den t-Test realisiert (Gleichung 13 - 15).

$$t = \frac{\bar{s}_1 - \bar{s}_2}{s^* \cdot \sqrt{\frac{1}{(n_1 - 1) \cdot s_1^2} + \frac{1}{(n_2 - 1) \cdot s_2^2}}} \quad \text{Gleichung 13}$$

$$s^* = \sqrt{\frac{(n_1 - 2) \cdot \bar{s}_1^2 + (n_2 - 2) \cdot \bar{s}_2^2}{n_1 + n_2 - 4}} \quad \text{Gleichung 14}$$

$$f = n_1 + n_2 - 4 \quad \text{Gleichung 15}$$

Der erhaltene t-Wert wurde mit tabellierten t-Werten (t-Verteilung / Risiko P / Anzahl der Freiheitsgrade f) verglichen. Für $t_{\text{berechnet}} < t_{\text{tabelliert}}$ wurde die H_0 -Hypothese (beide Meßwerte

seien gleich) angenommen, d.h. die Unterschiede waren rein zufällig, die Werte sind nicht signifikant voneinander unterschieden.

In den Quellen ^{19,106} und ¹⁰⁷ sind die entsprechenden Integralgrenzen tabelliert.

3.6. Polymercharakterisierung

Die thermischen Untersuchungen mittels DSC, Photo-DSC und DMA, die Sol-Gel-Analysen aber auch die resultierenden Folgeuntersuchungen zur Polymercharakterisierung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), Raman- und ¹H-NMR-Spektroskopie erfolgten im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Halle^{87,88}.

Zur Durchführung der **DSC**-Messungen wurde das DSC 220C der Fa. SEIKO-INSTRUMENTS INC. verwendet. Die Massen der eingewogenen Proben lagen im Bereich von 5-10 mg. Die Messungen erfolgten in Aluminiumpfännchen (d = 4,8 mm / h = 2 mm) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min im N₂-Strom im Temperaturbereich von -150 bis 150°C. Als Referenz wurde ein leeres DSC-Pfännchen eingesetzt. Die T_g-Werte wurden am Wendepunkt der Meßkurve abgelesen.

Die Messungen mittels **Photo-DSC** wurden ebenfalls am DSC 220C durchgeführt, welches jedoch mit einem Photoaufsatz (UV-Lampe zur Initiierung der Photopolymerisation) versehen war. Es wurden ca. 40 mg Probe eingewogen und bei 30°C im N₂-Strom photopolymerisiert. Als Referenz diente eine bereits polymerisierte Probe. Anhand der freigewordenen Polymerisationsenergie läßt sich der C=C-Umsatz berechnen⁹⁰. Dabei wurde von einer freiwerdenden Polymerisationsenergie von 55 kJ/mol Doppelbindungsumsatz ausgegangen¹⁰⁸.

Die **DMA**-Messungen erfolgten mit einem Dynamic Mechanical Analyzer 242 der Fa. NETZSCH-Gerätebau GmbH im Kompressionsmodus. Es wurden folgende Parameter verwendet: Heizrate 3 K/min, Meßfrequenz 1 Hz, Dynamische Kraft 6 N, Proportionalkraft 1,2 N (Amplitude 7,5 bis 120 µm). Die untersuchten Probekörper hatten in der Regel einen Durchmesser von 11 mm und eine Dicke von mindestens 1,5 mm. Die Glasübergangstemperaturen wurden am Maximum des tan δ (δ = Phasenverschiebung) ermittelt (tan δ = E''/E', mit E'' = Verlustmodul und E' = Speichermodul).

Für die **Sol-Gel-Analysen** wurden die entsprechenden Probekörper mehrfach mit Chloroform extrahiert und anschließend im Vakuum bei 80°C bis zur Massekonstanz getrocknet.

Eine Untersuchung der extrahierten Sole liefert zusätzliche Aussagen, z.B. über Monomerumsatz, die Bildung extrahierbarer Polymerisationsprodukte sowie zur Extrahierbarkeit sensorisch aktiver Komponenten. Die Analyse der Sole erfolgte mittels GPC und ¹H-NMR-Spektroskopie.

Die Aufnahme der **Raman-Spektren** erfolgte im Fachbereich Physik der Universität Halle mit einem FTIR-Gerät vom Typ IFS 66 der Fa. BRUKER ANALYTISCHE MESSTECHNIK GmbH mit dem Raman-Modul FRA 106. Als Strahlungsquelle diente ein Nd-YAG-Laser, welcher mit einer Wellenlänge von 1064 nm emittierte. Die Messungen erfolgten bei einer Laserleistung von 300 mW. Die gestreute Strahlung wurde in einem Winkel von 180° zur Quelle gemessen, die Spektren wurden mit 400 Scans und einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen.

Zur Berechnung des C=C-Doppelbindungsumsatzes wurde die C=C-Doppelbindungsbande bei 1639 cm⁻¹ der Monomermischung und des Polymeren analysiert.

Zur Durchführung der **GPC** diente eine Gerätekombination der Fa. KNAUER mit einer Trennsäule der Fa. MACHEREY & NAGEL (M&N GPC 100-5 / Trennung im Molmassenbereich 100 bis 5000 g/mol) sowie einem Differenzrefraktometer als Detektor. Als Elutionsmittel wurde THF bei einer Flußrate von 1 ml/min verwendet. Die Durchführung der Trennungen erfolgte bei Raumtemperatur.

Zur Bestimmung von Molmassen ist eine Kalibrierung erforderlich. Diese wurde mit Polymethylmethacrylat- (PMMA-) Standards durchgeführt. Die Molmassen wurden dann über eine Eichfunktion nach Gleichung 16 ermittelt.

$$\lg M = A - B \cdot V_1$$

Gleichung 16

M	Molmasse
V ₁	Elutionsvolumen
A, B	systemspezifische Konstanten

Da PMMA-Standards und Siloxanmethacrylat-Proben aber nur eine bedingte Ähnlichkeit aufweisen, können die ermittelten Molmassen nur mit Einschränkungen als richtig gewertet werden.

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten durch **pfg-NMR-Spektroskopie** erfolgte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe des Herrn PROF. J. KÄRGER (Uni. Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften), welche die Messungen und die Koeffizientberechnungen vornahm. Dies geschah durch Aufnahme und Auswertung von Spinechodämpfungskurven, wobei ein sogenanntes stimuliertes Echo verwendet wurde.

Alle Messungen wurden am pfg-NMR-Spektrometer FEGRIS 400 NT bei 25°C durchgeführt. Dieses hat eine homogene magnetische Flußdichte von 9,4 T, was einer Protonenresonanzfrequenz von 400 MHz entspricht. In den eingesetzten Probeköpfen wurde durch Anti-Helmholtz-Spulen ein Feldgradient g von maximal 22 Tm^{-1} erzeugt. Die maximale Gradientenimpulsbreite betrug 0,5 ms. Gradientenbreite und Beobachtungszeit wurden für die Echodämpfungskurven konstant gehalten und die Amplitude der gepulsten Gradienten g verändert. Die Darstellung der Dämpfungskurven erfolgte halblogarithmisch über dem Produkt aus dem Quadrat der Fläche der Gradientimpulse und der Beobachtungszeit. Im Fall monoexponentieller Echodämpfungskurven konnte der Selbstdiffusionskoeffizient unmittelbar aus dem Anstieg bestimmt werden.

Die bei den ^1H -pfg-NMR-Messungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind dabei gleich dem Mittelwert der Diffusionskoeffizienten aller diffundierenden protonenhaltigen Moleküle (Weichmacher (bzw. nicht in das Netzwerk eingebaute Restmonomere, Verunreinigungen der Ausgangsmonomere), Ionophor und Leitsalz). Sie liefern also nur einen summarischen Überblick über das Diffusionsverhalten aller frei beweglicher Moleküle in der Polymermatrix, jedoch keine Aussage zum Verhalten einer Einzelkomponente.

Aussagen über einzelne Verbindungen konnten nur für das Leitsalz getroffen werden. Dabei war es notwendig, das fluorhaltige Leitsalz KbtFphB einzusetzen. Die Auswertung von ^{19}F -pfg-NMR-Messungen kann dann die Koeffizienten für die Diffusion des Leitsalzes liefern.

Die Ermittlung der Leitfähigkeiten der Membranen erfolgten im Rahmen dieser Arbeit mittels **Impedanzspektroskopie**.

Die Messungen wurden im wesentlichen in einer Kombination aus Potentiostat/ Galvanostat (Model 263A) und Frequenzganganalysator (Model 1025) der Fa. EG&G durchgeführt und mit der zugehörigen Software ausgewertet. Als Meßzelle wurde generell die in Abbildung 21 gezeigte Teflon-Zelle verwendet. Die Impedanzspektren wurden im Frequenzbereich von 1 bis 100000 Hz aufgenommen.

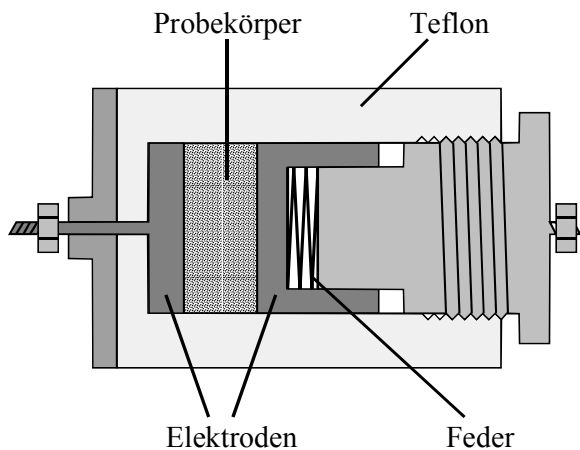
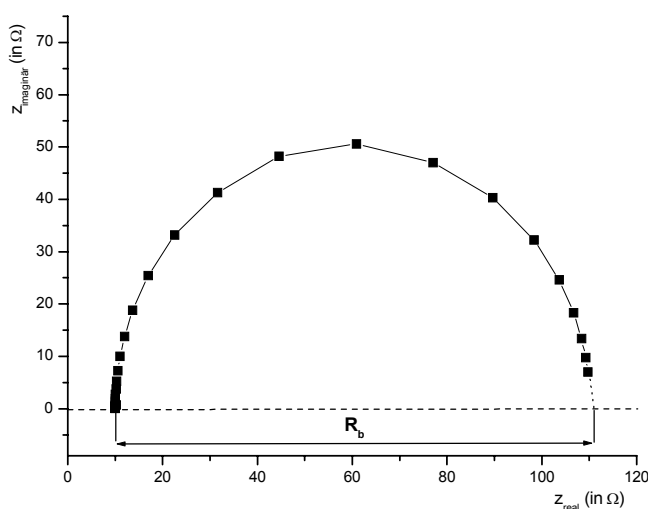


Abbildung 21: Meßzelle zur Durchführung impedanzspektrometrischer Messungen

Es wurden sowohl die reinen Polysiloxanmembranen als auch salzhaltige Polymermembranen untersucht. Als Leitsalz wurde hauptsächlich $K[(4\text{-chlor)phenyl}]_4\text{borat}$ (KtpCIPB) verwendet. Bei einzelnen Membranen wurden zusätzlich die Leitfähigkeiten bei Verwendung von $K[(\text{bis}(\text{trifluormethyl)phenyl})_4\text{borat}$ (KbtFphB) bestimmt. In den leitsalzhaltigen Membranen betrug der Gehalt an Leitsalz 0,01 mol/kg.

Der Elektrolytwiderstand des Polymeren ist der Bulk-Widerstand R_b . Dieser läßt sich aus der NYQUIST-Auftragung des Impedanzspektrums entnehmen (Abbildung 22). Bei Kenntnis der Fläche A und Dicke d der Polymerprobe, welche mittels Mikrometerschraube bestimmt wurden, ließ sich die Leitfähigkeit σ der Polymermembranen nach Gleichung 17 ermitteln.



$$\sigma = \frac{d}{A \cdot R_b}$$

Gleichung 17

Abbildung 22: Impedanzspektrum in NYQUIST-Auftragung

Zur Überprüfung der erhaltenen Ergebnisse wurden bei einem Teil der Proben zusätzliche Parallelbestimmungen durchgeführt. Diese Messungen erfolgten im Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Arbeitsgruppe DR. BEINER) mittels dielektrischer Spektroskopie.

3.7. Weitere Charakterisierungsmethoden

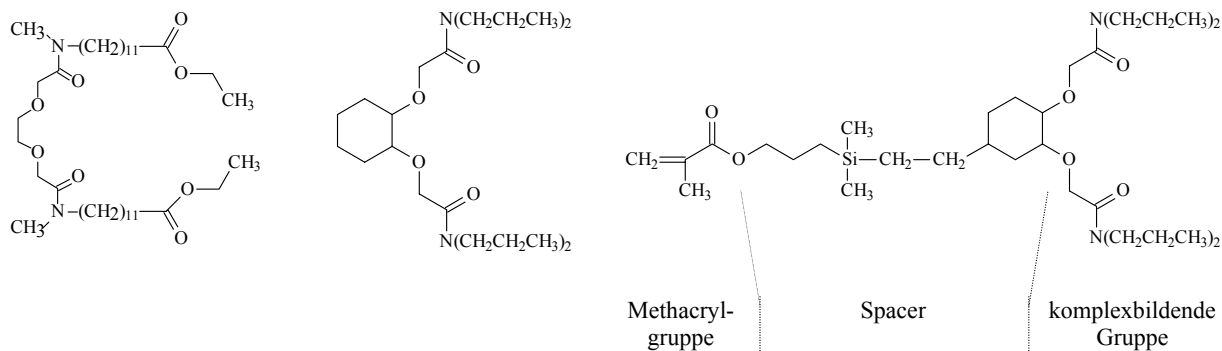
Während der Arbeiten wurden weitere Verfahren zur Charakterisierung der Monomere, der Polymere bzw. Polymerbestandteile sowie zur Charakterisierung synthetisierter Produkte eingesetzt.

Für die Infrarot- (IR-) Spektroskopie wurde als Gerät das Specord 71 IR der Fa. VEB CARL ZEISS JENA genutzt.

^1H - und ^{13}C -NMR- Spektroskopie wurde am Institut für Organische Chemie an einem Gemini 300 der Fa. VARIAN durchgeführt. Als Lösungsmittel diente deuteriertes Chloroform (CDCl_3), als interner Standard wurde Chloroform verwendet.

3.8. Synthese des kovalent bindbaren Calcium-Ionophors

In Anlehnung an ¹⁰⁹ sollte ein Ca-Ionophor synthetisiert und getestet werden, bei dem die komplexbildende Gruppe weitgehend mit der bereits bekannter und getesteter Ionophore übereinstimmt. Im Unterschied zu diesen Verbindungen sollte das zu synthetisierende Ionophor jedoch über einen Spacer mit einer Methacryl-Gruppe verbunden sein, welche in der Lage ist, an der Photopolymerisation der Sensormembran teilzunehmen und so das Ionophor kovalent an die Polymermembran zu binden (vgl. Abbildung 23).



Ca-Ionophor I
kommerziell erhältlich
(Fa. Fluka)

Ca-Ionophor
(nach Ref. ¹⁰⁹)

synthetisiertes, kovalent bindbares Ca-Ionophor

Abbildung 23: Ca-Ionophore

Entsprechend der Aufgabenstellung wurde dafür die Synthese nach ¹⁰⁹ modifiziert.

Für eine optimale Reinigung des Endproduktes käme die präparative HPLC unter Verwendung einer RP-8- oder einer RP-18-Trennsäule in Frage. Da diese nicht zur Verfügung stand und ein Erwerb nicht finanzierbar war, beschränkte sich die Reinigung der Zwischen- sowie des Endprodukts auf die in der präparativen Chemie üblichen Verfahren, z.B. Filtration, Extraktion usw.

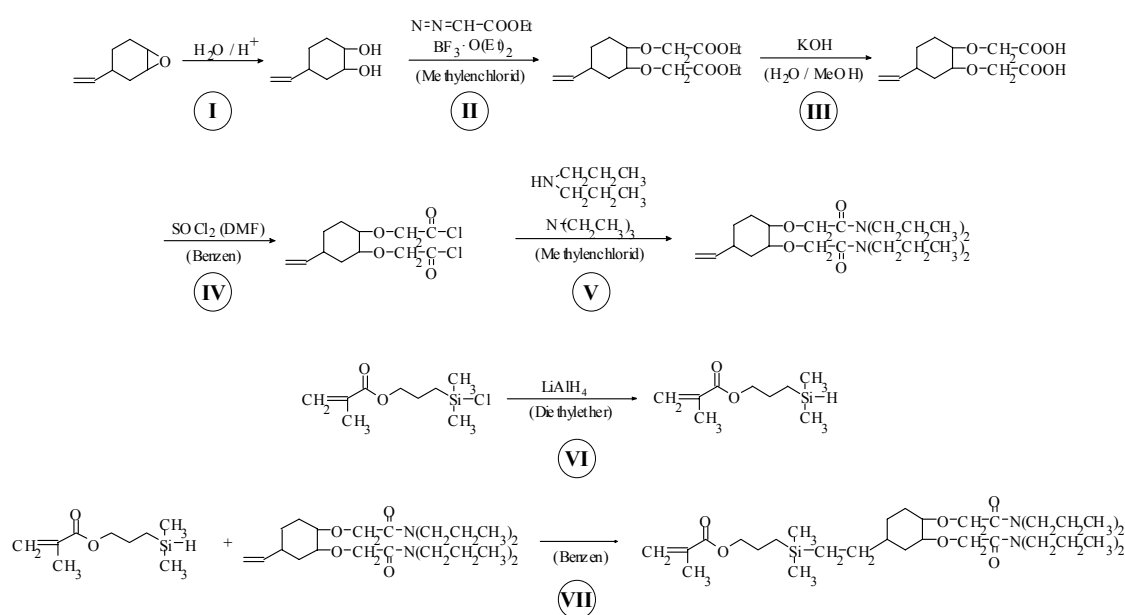


Abbildung 24: Synthese des kovalent anbindbaren Ca-Ionophors

I: 4-Vinyl-1-cyclohexen-1,2-epoxid wird durch Zugabe in etwa 10 %-ige HCl-Lösung hydrolysiert. Die Reaktionslösung wird neutralisiert und das Reaktionsprodukt mit Cyclohexan extrahiert.

II: Zu einer eisgekühlten Lösung von zwei Mol-Äquivalenten Diazoessigsäureethylester und einem Mol-Äquivalent des 4-Vinyl-1-cyclohexan-1,2-diols in trockenem Methylenchlorid unter Stickstoff wird langsam unter Rühren Bortrifluorid-Etherat zugegeben. Nach der Zugabe wird 1h bei RT, danach 1h bei 45°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen.

III: Ein Mol-Äquiv. Diester wird hydrolysiert, indem man ihn mit 3,5 Mol-Äquiv. KOH in einer H₂O/MeOH – Mischung (1:2) 1h am Rückfluß kocht. Anschließend wird das Methanol im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit HCl angesäuert. Eine Extraktion mit Ether liefert die Disäure.

IV: Zu einer Lösung von 1 Mol-Äquiv. Disäure in trockenem Benzol – versetzt mit einigen Tropfen DMF – werden 4 Mol-Äquiv. Thionylchlorid gegeben. Es wird 24h bei RT gerührt. Das Benzol wird im Vakuum abgezogen.

V: Das Säurechlorid (1 Mol-Äquiv.) in trockenem Benzol wird vorsichtig (etwas kühlen, damit die Temp. unter 30°C bleibt) zu einer Lösung aus 2 Mol-Äquiv. Dipropylamin und 4 Mol-Äquiv. Triethylamin in trockenem Benzol gegeben. Im Anschluß läßt man 24h rühren. Es wird abfiltriert, die Benzollösung mehrmals mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

VI: 3-(Dimethylchlorosilyl)propyl-methacrylat wird zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid in trockenem Ether gegeben und 24h bei RT gerührt. Es wird abfiltriert, die Ether-Phase mehrfach mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Ether abgedampft.

VII: Silan und Disäurediamid werden in trockenem Benzol 24h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft. Eine Reinigung des Endproduktes sollte mittels chromatographischer Methoden (z.B. präparative HPLC) erfolgen.

Die Zwischen- und Endprodukte wurden über ihre IR- und NMR-Spektren identifiziert (Abbildung 25). Diesen Spektren war zu entnehmen, daß das hergestellte Endprodukt, neben dem eigentlichen Ionophor, Verunreinigungen enthielt. Als Hauptverunreinigung konnte 3-(Dimethylhydroxysilyl)propyl-methacrylat identifiziert werden, welches sich durch Hydrolyse aus 3-(Dimethylchlorosilyl)propyl-methacrylat bildet.

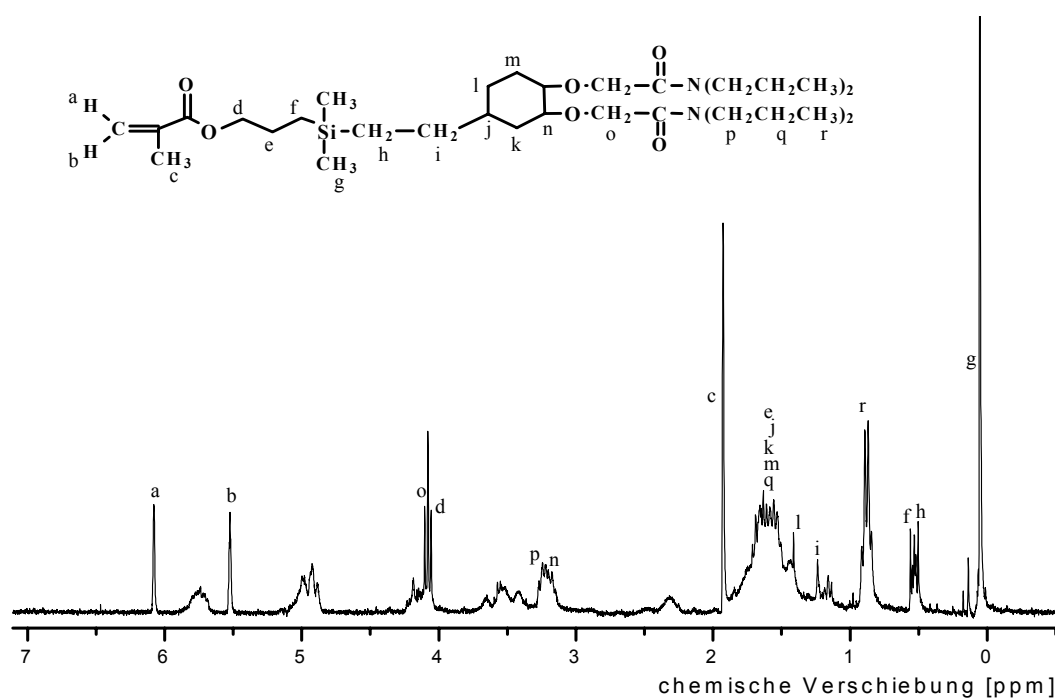


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum des synthetisierten kovalent bindbaren Ca-Ionophors

Eine Trennung vom Hauptprodukt war aus den beschriebenen Gründen nicht möglich. Da diese Verunreinigung aufgrund ihrer Methacryl-Gruppe in der Lage ist, an der Photopolymerisation teilzunehmen, ist die nicht erfolgte Reinigung aber auch nicht überzubewerten.

3.9. Synthese des kovalent bindbaren Kalium-Ionophors

Wie bereits für die calciumselektiven Membranen wurde auch für die Detektion von Kalium ein Ionophor synthetisiert, welches kovalent an die Polymermembran gebunden werden kann.

Analog dem Ca-Ionophor orientierte sich die Synthese hauptsächlich an der Synthese des kommerziell erhältlichen Ionophors nach ¹¹⁰

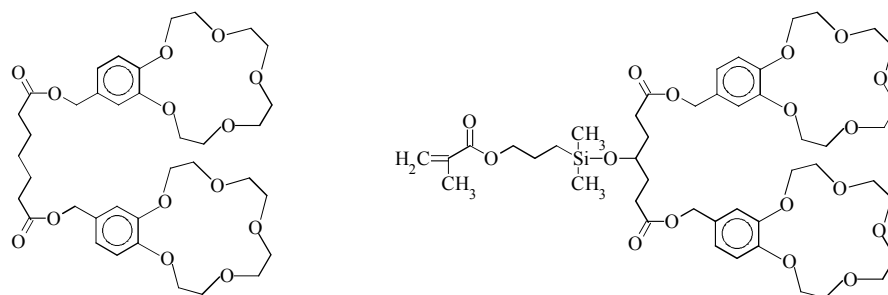


Abbildung 26: Vergleich zwischen kommerziell erhältlichem K⁺-Ionophor II (links) und synthetisiertem, kovalent bindbarem Ionophor (rechts)

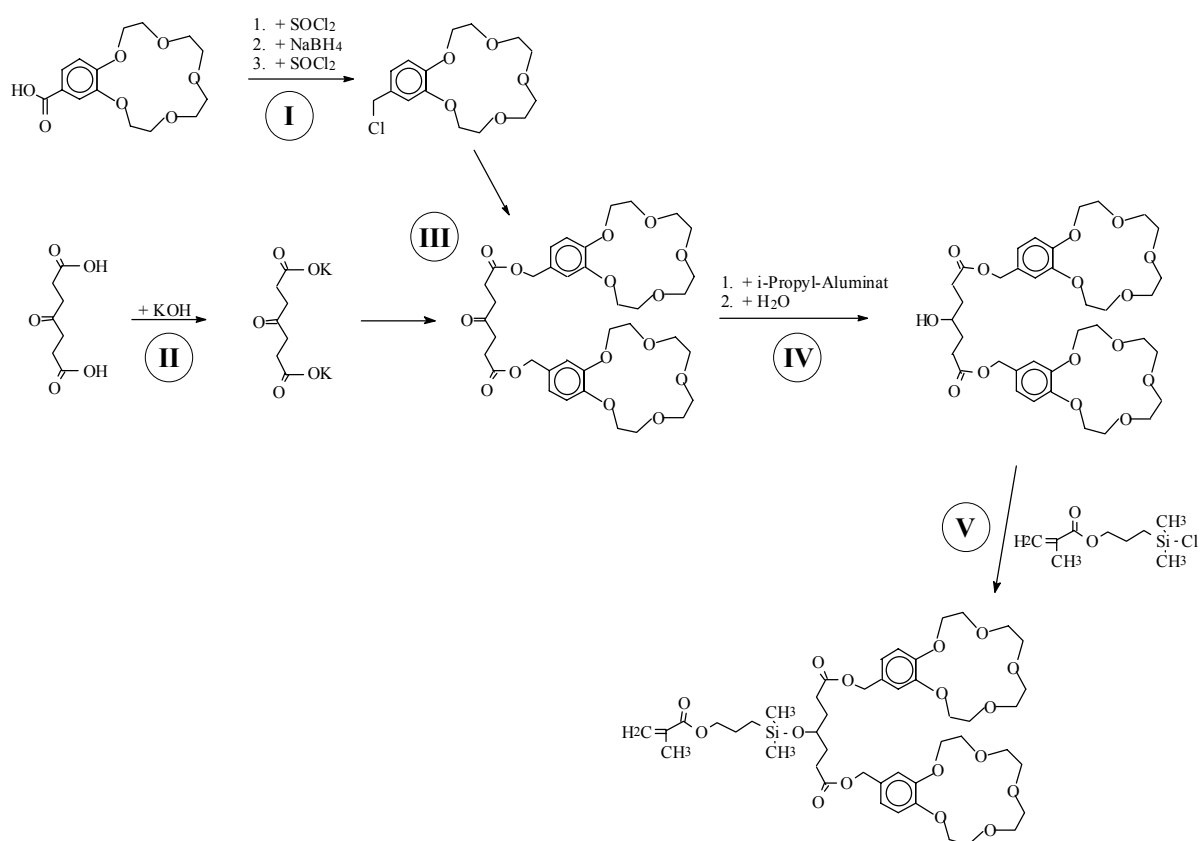


Abbildung 27: Syntheseweg zur Herstellung eines kovalent bindbaren K⁺-Ionophors

I: Zu einer Lösung von 1 Mol-Äquiv. 4'-Carboxybenzo-15-krone-5 in trockenem Benzol – versetzt mit einigen Tropfen DMF – werden 2 Mol-Äquiv. Thionylchlorid gegeben. Es wird 24h bei RT gerührt. Das Benzol wird im Vakuum abgezogen. Das Säurechlorid wird in absolutem Ether aufgenommen und unter Rühren so zu einer Vorlage aus NaBH₄ in absolutem

Ether (etwa 10 %-iger Überschuss an NaBH_4) gegeben, daß der Ether mäßig siedet. Nach Beendigung des Zutropfens rührt man noch 4 Stunden. Anschließend kühlt man in Eiswasser und versetzt das Reaktionsgemisch vorsichtig mit Eiswasser. Es wird im Scheidetrichter getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal ausgeethert. Der Ether wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in trockenem Benzol aufgenommen und erneut mit Thionylchlorid chloriert. Man erhält das 4'-Chlormethylbenzo-15-krone-5.

II: Die Umsetzung von 4-Oxo-pimelinsäure mit der äquimolaren Menge in Wasser gelöstem KOH liefert das Kaliumsalz.

III: 4'-Chlormethylbenzo-15-krone-5 in trockenem Ether wird zu einer Aufschlemmung des Kaliumsalzes der 4-Oxo-pimelinsäure in trockenem Ether gegeben und über Nacht gerührt. Man wäscht mehrfach mit Wasser und erhält aus der etherischen Phase den 4-Oxo-pimelinsäure-bis-[(benzo-15-krone-5)-4ylmethylester].

IV: In einer Destillationsapparatur erhitzt man die äquimolaren Mengen an 4-Oxo-pimelinsäure-bis-[(benzo-15-krone-5)-4ylmethylester] und einer 1-molaren Lösung von Aluminiumisopropylat in absolutem Isopropanol in einem Heizbad. Die Badtemperatur wird so gewählt, daß die Destillationsgeschwindigkeit etwa 5 Tropfen pro Minute beträgt. Läßt sich im Destillat kein Aceton mehr nachweisen, wird die Hauptmenge des Isopropanols im schwachen Vakuum abdestilliert. (Der Nachweis des Acetons erfolgt, indem man von Zeit zu Zeit einige Tropfen des Destillats in 5 ml salzsaurer wäßriger 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (0,1 g in 100 ml 2-molarer HCl) schüttelt. Eine Trübung oder Fällung zeigt die Anwesenheit von Aceton.) Der Rückstand wird pro Mol eingesetztes Aluminiumisopropylat mit 500 g Eis versetzt und mit 550 ml gekühlter 6-normaler Schwefelsäure hydrolysiert. Eine Extraktion mit Ether liefert 4-Hydroxy-pimelinsäure-bis-[(benzo-15-krone-5)-4ylmethylester].

V: 3-(Dimethylchlorosilyl)propyl-methacrylat in trockenem Benzol wird vorsichtig zu einer Lösung aus 4-Hydroxy-pimelinsäure-bis-[(benzo-15-krone-5)-4ylmethylester] und Triethylamin in trockenem Benzol gegeben. Im Anschluß läßt man 24h rühren. Es wird abfiltriert, die Benzollösung mehrmals mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

Auch bei dieser Synthese wurden die Zwischen- sowie das Endprodukt über ihre IR- sowie NMR-Spektren charakterisiert (Abbildung 28), wobei sich, wie beim synthetisierten Ca-Ionophor Verunreinigungen zeigten, die hauptsächlich auf 3-(Dimethylhydroxysilyl)propyl-methacrylat zurückzuführen sind.

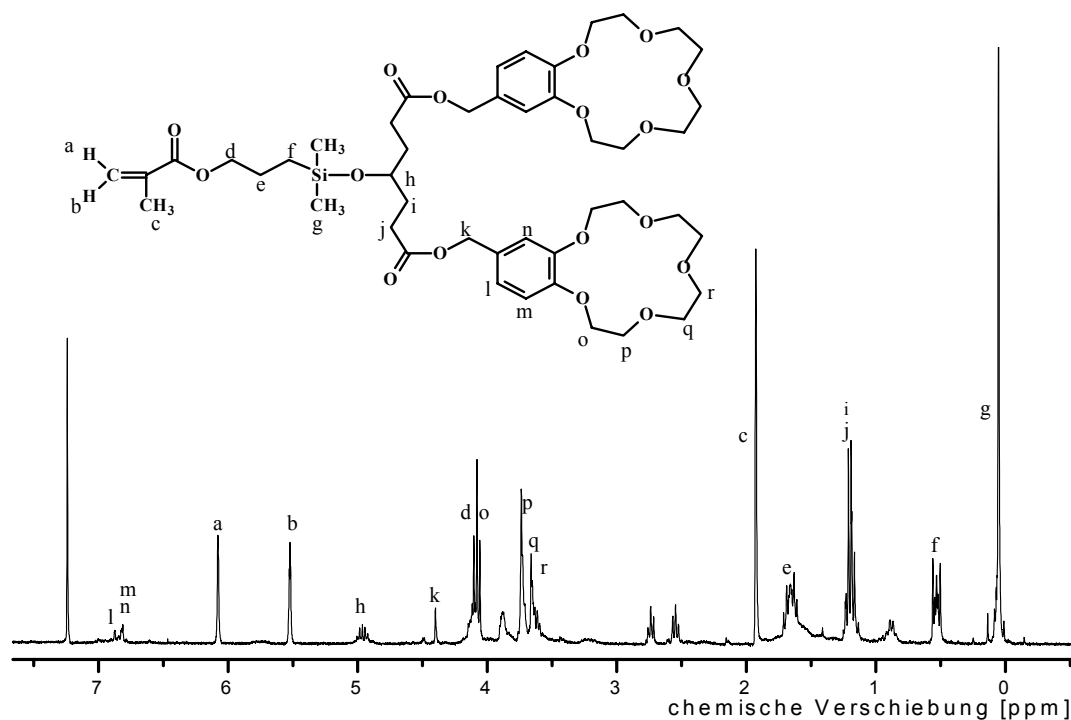
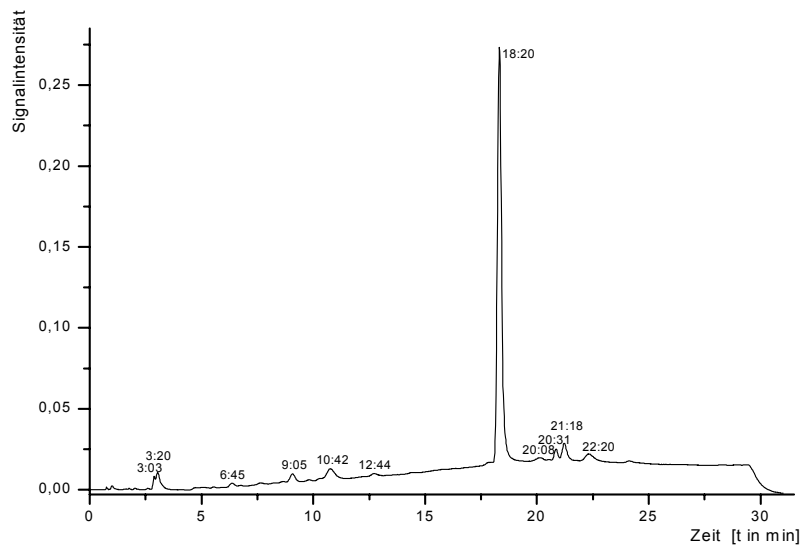


Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektrum des synthetisierten kovalent bindbaren K-Ionophors

Eine Reinigung des Ionophors mittels präparativer HPLC wäre in diesem Fall ebenfalls zu empfehlen, konnte aus technischen Gründen aber nicht durchgeführt werden. Zur Überprüfung der Reinheit des erhaltenen Produkts bestand in diesem Fall jedoch die Möglichkeit der Durchführung einer analytischen HPLC. Diese Untersuchungen erfolgten im Fachbereich Biochemie/Biotechnologie der Universität Halle.

Obwohl exakte quantitative Aussagen aufgrund der unbekanntenen Extinktionskoeffizienten nicht möglich sind, zeigt das Chromatogramm in Abbildung 29 eine relativ hohe Reinheit des synthetisierten Produkts.



- Eluent: 80%iges Acetonitril
- Fluß: 1 ml/min
- Säule: RP-18
- UV-Detektor bei 210nm
- Probe: 10% Syntheseprodukt (gelöst in Eluent)
- injizierte Probe: 5 µl

Abbildung 29: HPLC-Chromatogramm des synthetisierten kovalent bindbaren K-Ionophors

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Charakterisierung von Membranen auf der Basis von Siloxan-(meth-)acrylaten

4.1.1. Polydimethylsiloxan- (PDMS-) Homo- und Copolymere

Dimethacryloxypropyl-Polydimethylsiloxan (DMASi) bildet ein Netzwerk, dessen Glasübergangstemperatur bei ca. 54°C liegt. Die Glasübergangstemperatur des Polymeren aus Monomethacryloxypropyl-Polydimethylsiloxan (MMASi) liegt bei ca. -118 °C (DSC). Durch Copolymerisation von DMASi und MMASi können Netzwerkpolymere mit im Vergleich zu den Homopolymeren breit abgestuften Glasumwandlungstemperaturen T_g und Kompressionsmoduli E' hergestellt werden (Tabelle 6, Abbildung 30).

Tabelle 6: Kompressions-Moduli E' und Glasübergangstemperaturen T_g von Poly(DMASi-co-MMASi) - Membranen bei 25°C, bestimmt mittels DMA

Zusammensetzung des Polymernetzwerks		T_g (°C)	$E'_{25^\circ\text{C}}$ (MPa)
DMASi (Mol-%)	MMASi (Mol-%)		
100	-	54	14,9
80	20	16	3,5
60	40	-23	1,1
40	60	-51	0,2
-	100	-118*	

*DSC

Die Copolymerisation von Dimethacryloxypropyl-Polydimethylsiloxan (DMASi) mit dem niedermolekularen Monomeren Methacryloxypropyl-Pentamethyldisiloxan (MDSi) erbrachte tendenziell ähnliche Ergebnisse. Sämtliche Netzwerke waren aber mechanisch instabil. Unabhängig vom MDSi-Anteil zeigten alle mit MDSi synthetisierten Netzwerke schon bei geringer mechanischer Belastung Risse, was auf starke innere Spannungen hinweist.

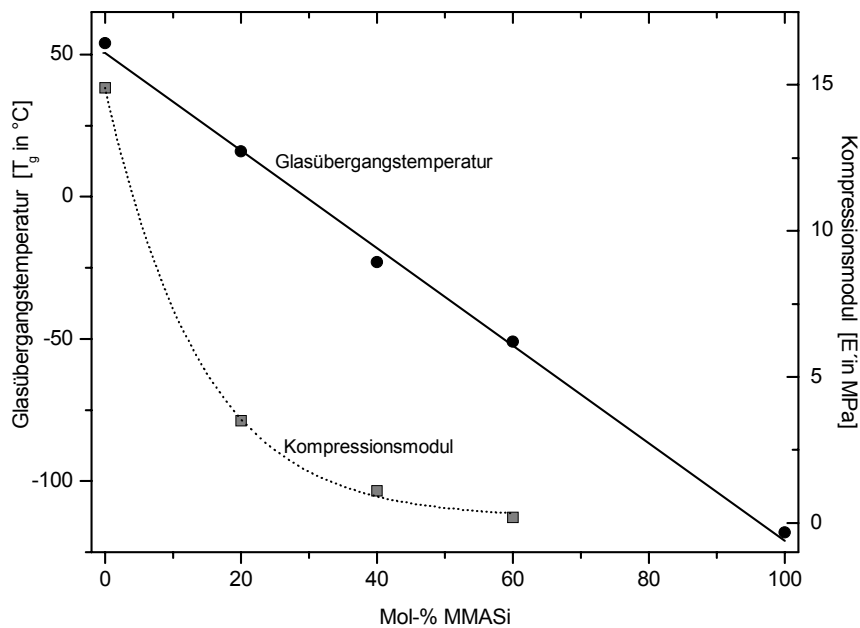


Abbildung 30:

Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur und des Kompressionsmoduls der Poly-(DMASi-co-MMASi)-Membranen vom Gehalt an monofunktionalisierter Komponente (MMASi)

zugehörige Werte:
vgl. Tabelle 6

4.1.2. Polare Siloxan-Copolymere

Bei Copolymerisation mit DMASi setzen CyMA, CyEMA, und TFEM, im Gegensatz zu MMASi, die Glasübergangstemperatur der Netzwerkpolymere herauf, da die T_g der entsprechenden Homopolymere relativ hoch sind. Demgegenüber setzt HFIA die Glasübergangstemperatur der Copolymernetzwerke auf 44 - 47 °C herab, wobei sich eine Abhängigkeit der Glastemperatur vom HFIA-Gehalt nur andeutet. Der vergleichsweise geringe Einfluß des HFIA ist damit zu erklären, daß die T_g von Poly(HIFA) nur wenig unter der des Poly(DMASi) liegt.

Mit zunehmendem Anteil des polaren Comonomeren steigt der Speichermodul der Copolymere und damit deren mechanische Stabilität.

Entsprechend liegen die Glasübergangstemperaturen aller dieser Copolymere z.T. weit oberhalb der Raumtemperatur und sollten sich somit prinzipiell nicht als optimale Membranmaterialien für ionenselektive Sensoren eignen.

Durch Terpolymerisation von DMASi mit MMASi und einem polaren Monomeren konnten jedoch Membranen mit relativ hohem Anteil der polaren Komponente, aber mit einer

Glasübergangstemperatur unterhalb der Raumtemperatur und akzeptabler mechanischer Stabilität hergestellt werden (Abbildung 31, Tabelle 7).

Dabei wurde von der im Abschnitt 4.1.1. erwähnten Mischung aus 40 Mol-% DMASi und 60 Mol-% MMASi ausgegangen. Der DMASi-Anteil von 40 Mol-% wurde für die Synthese der Terpolymernetzwerke beibehalten. Das Comonomer MMASi wurde schrittweise durch das polare Monomer (CyMA, CyEMA, TFEM bzw. HFIA) ersetzt (Abbildung 31, Abbildung 32).

In gleicher Weise wurden am ITMC Terpolymere hergestellt, die MDSi als weichmachende Komponente enthielten. Wie bereits die Bipolymere, zeigten auch diese Terpolymere schon bei geringster mechanischer Beanspruchung Risse. Daher wurde keines der Polymere als geeignet für die Herstellung ionenselektiver Sensormembranen angesehen und MDSi als Netzwerkbestandteil nicht weiter in Betracht gezogen.

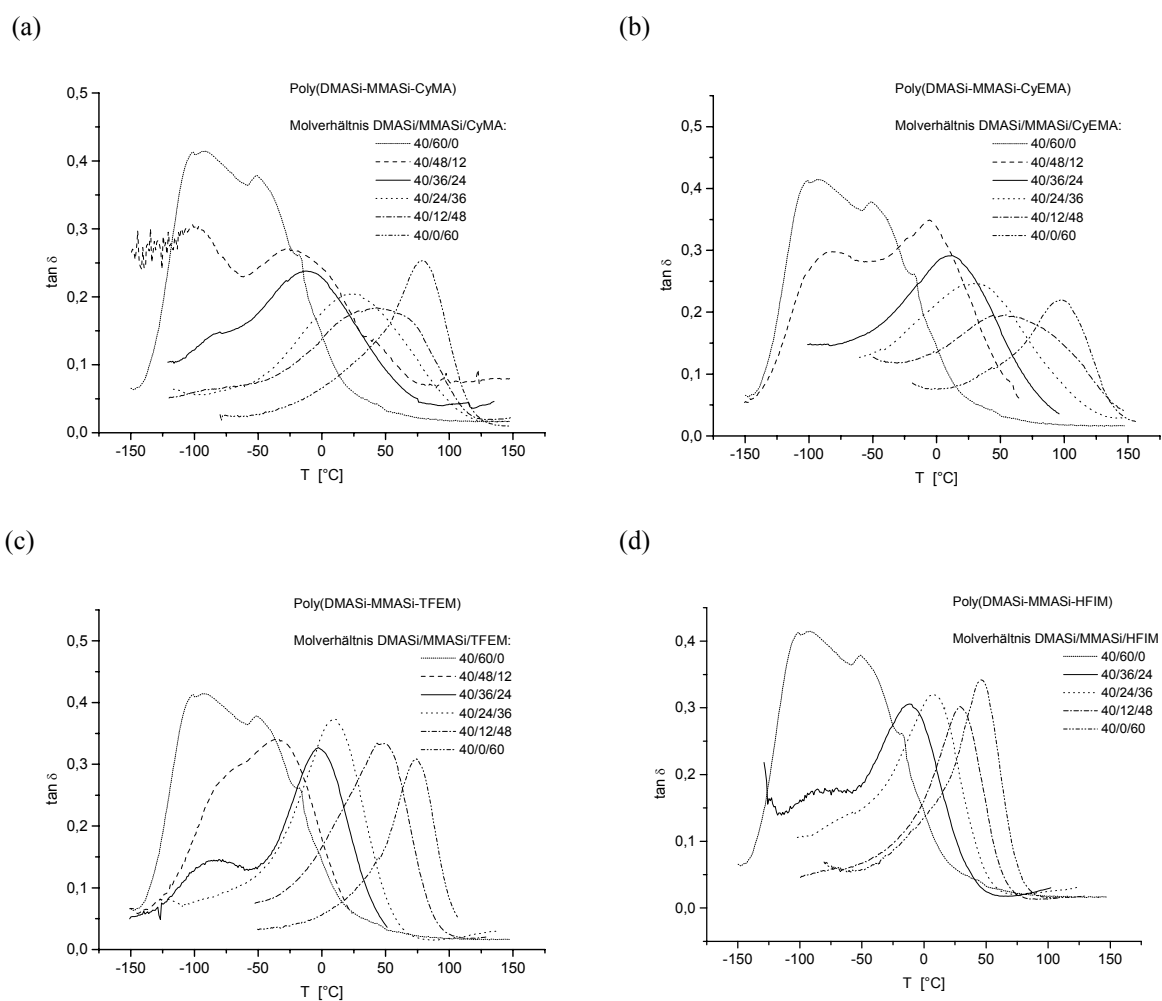


Abbildung 31: Thermische Eigenschaften von (a) Poly(DMASi-MMASi-CyMA), (b) Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (c) Poly(DMASi-MMASi-TFEM) und (d) Poly(DMASi-MMASi-HFIA)-Netzwerken, untersucht mittels DMA

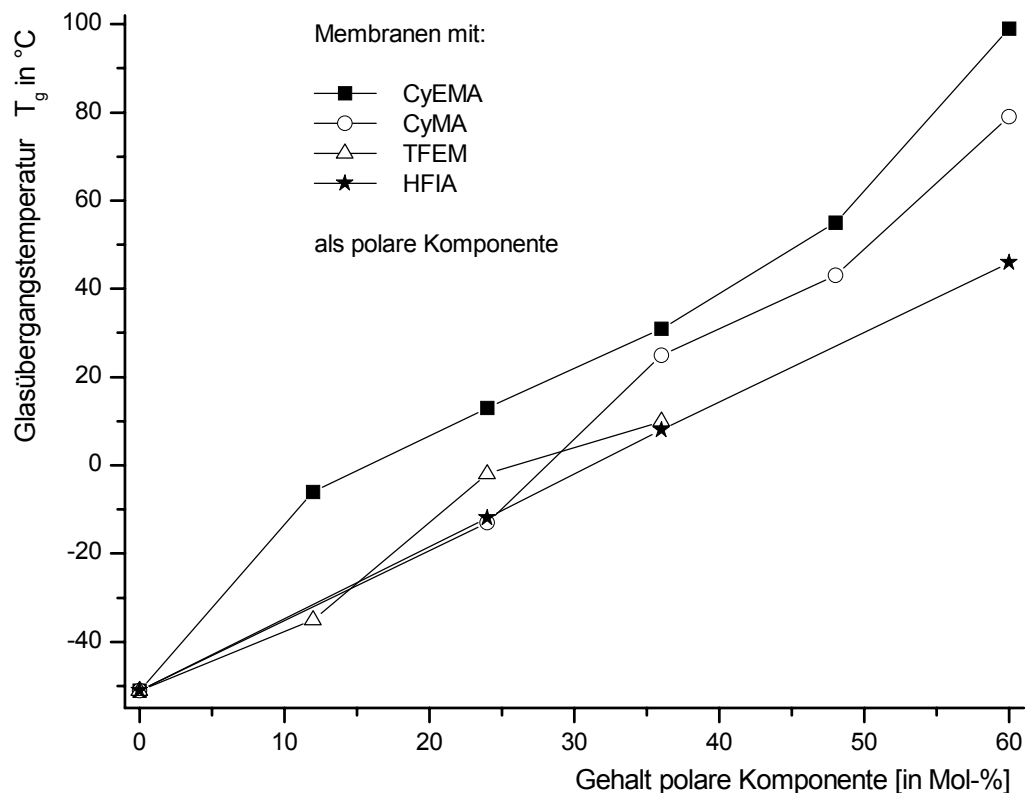


Abbildung 32: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur ausgewählter Terpolymernetzwerke vom Gehalt an polarer Komponente (zugehörige Werte: vgl. Tabelle 7)

Tabelle 7 zeigt alle Co- und Terpolymere, die hinsichtlich eines Einsatzes als Sensormembran ausgewählt wurden, sowie eine Auswahl ihrer Eigenschaften. Um Rückschlüsse auf Struktur-Eigenschafts – Beziehungen ionenselektiver Polymermembranen ziehen zu können, wurden auch Polymere ausgewählt, die aufgrund ihrer Eigenschaften – z.B. hohe T_G – als weniger geeignet einzuschätzen sind. Weiterhin werden die Daten zweier typischer, weichmacherhaltiger ionenselektiver Membranen, eine PVC- sowie eine Poly-Bis-GMA/HDDA- Membran angegeben, um einen Vergleich zu anderen und in der Literatur beschriebenen Membranen⁷² zu gewährleisten.

Tabelle 7: Zusammensetzung und Eigenschaften von Polysiloxanmethacrylatmembranen, die als Matrixmembran für ionenselektive Sensoren getestet wurden, zum Vergleich sind ebenfalls die Daten einer PVC- und einer Poly-Bis-GMA- Membran angegeben

Membran-Nr.	Membran-Komponenten	Zusammensetzung		T _G [°C]	E' _{25°C} (MPa)
		Mol-%	Ma-%		
1	DMASi/MMASi	40/60	31,6/68,4	-51	0,2
2	DMASi/MMASi/CyEMA	50/35/15	48,2/48,6/3,2	9	2,2
3	DMASi/MMASi/CyEMA	40/48/12	35,8/61,8/2,4	-6	8
4	DMASi/MMASi/CyEMA	40/36/24	41,2/53,3/5,5	13	2,8
5	DMASi/MMASi/CyEMA	40/24/36	48,4/41,9/9,7	31	7,3
6	DMASi/MMASi/CyEMA	40/12/48	58,9/25,4/15,7	55	12,4
7	DMASi/CyEMA	40/60	75/25	99	18,3
8	DMASi/MMASi/CyMA	40/36/24	41,4/53,6/5	-13	2,2
9	DMASi/MMASi/CyMA	40/24/36	48,9/42,3/8,8	25	3,6
10	DMASi/MMASi/CyMA	40/12/48	59,8/25,8/14,4	43	8,1
11	DMASi/CyMA	40/60	76,9/23,1	79	13,2
12	DMASi/MMASi/TFEM	40/48/12	35,6/61,5/2,9	-35	0,8
13	DMASi/MMASi/TFEM	40/36/24	40,7/52,7/6,6	-2	2,2
14	DMASi/MMASi/TFEM	40/24/36	47,5/41/11,5	10	3,8
15	DMASi/MMASi/HFIA	40/36/24	39,6/51,4/9	-12	2,0
16	DMASi/MMASi/HFIA	40/24/36	45,4/39,2/15,4	8	2,7
17	DMASi/HFIA	40/60	63,8/36,2	46	20,1
PVC	PVC (DOA*)		33,5 (66,5*)	-16,5	
Bis-GMA	Bis-GMA/HDDA (DBS*)		42/22 (36*)	85	

*: Weichmacher und deren Gehalt (DOA=Diöctyladipat/DBS=Dibutylsebacat)

4.1.3. Polymermembranen – hergestellt in Gegenwart von Leitsalz und Ionophor

Bei Verwendung als ionenselektive Membran in einem Sensorsystem bindet die Polymermatrix Ionophor und Leitsalz als aktive Komponenten. Deshalb war zu klären, ob sich die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix bei Herstellung in Gegenwart von Ionophor und Salz ändern. Dazu erfolgten Untersuchungen an einem Netzwerk, bestehend aus 40 Mol-% DMASi, 36 Mol-% MMASi und 24 Mol-% CyMA. Als Leitsalz diente das in der Kaliumanalytik häufig verwendete Kalium-tetrakis-(4-

chlorphenyl)borat (KtpCIPB) und als Ionophor das ebenfalls in der Kaliumanalytik gebräuchliche Valinomycin.

Dabei wurde beobachtet, daß sich nur das Leitsalz ohne weiteres in der Ausgangsmonomermischung löst. Um das Ionophor besser in Lösung zu bringen und eine homogene Mischung zu erhalten, war die Zugabe eines Lösungsmittels nötig (z.B. ca. 20 – 25 % Chloroform), welches bei der thermischen Nachbehandlung im Vakuum (nach der Photopolymerisation) wieder vollständig aus den Membranen entfernt wurde.

Sollen, wie bei diesen Untersuchungen, eventuelle Lösungsmiteleinflüsse ausgeschlossen werden, so wird das Ionophor im Ultraschallbad in der Monomermischung dispergiert.

Wie in Abbildung 33 zu sehen, werden die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix durch die beiden Zusätze beeinflusst. Der Erweichungsbereich der erhaltenen Netzwerke ist etwas breiter, jedoch unterscheiden sich die ermittelten T_g (Maximum des $\tan \delta$) nicht wesentlich von der Glasübergangstemperatur der Membran ohne Zusätze. Die DMA-Kurven der Polymere mit den Zusätzen besitzen außerdem ein zusätzliches Maximum bei ca. -92°C .

Ein positiver Nebeneffekt für die Herstellung von Sensormembranen ist die augenscheinlich höhere mechanische Belastbarkeit der Netzwerkpolymere in Gegenwart von Leitsalz bzw. von Ionophor und Leitsalz, angezeigt durch etwas niedrigere Maximalwerte des $\tan \delta$ und einen höheren Elastizitätsmodul E' bei Raumtemperatur (Abbildung 33).

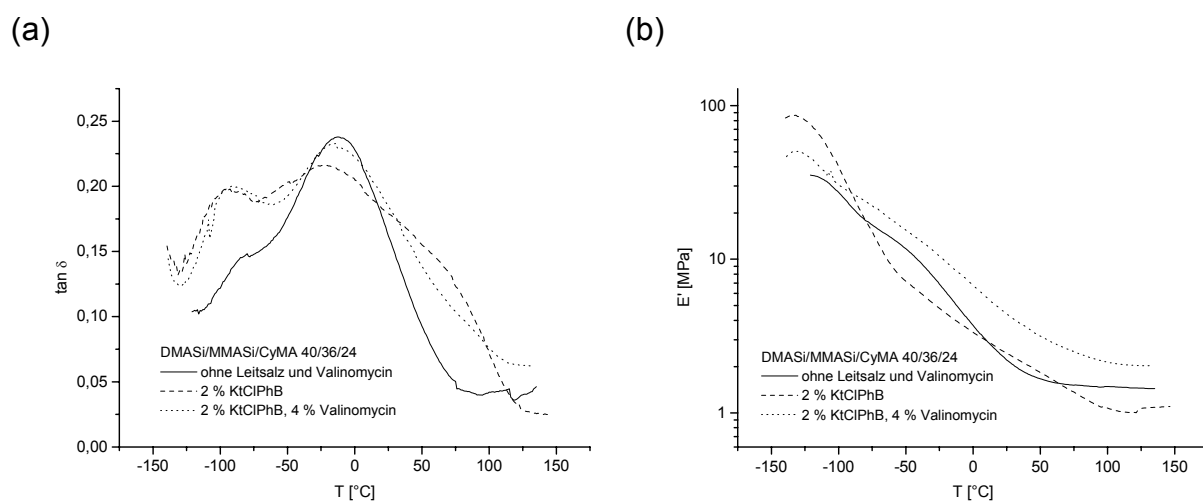


Abbildung 33:

Thermische (a) und mechanische (b) Eigenschaften von Poly(DMASi-MMASi-CyMA) -Netzwerken, hergestellt in Gegenwart von Leitsalz und Ionophor

4.1.4. Einfluß des Lösungsmittels auf die Polymereigenschaften

Da sich das Ionophor nicht vollständig in der Monomermischung löst, war der Einsatz eines Lösungsmittels (LM) erforderlich. Nach Beendigung der Photopolymerisation wurde dieser Lösungsvermittler während der Temperung wieder vollständig aus dem Polymeren entfernt.

Trotzdem wirft die Verwendung eines Lösungsmittels die Frage auf, inwieweit dadurch die Eigenschaften der resultierenden Polymere und somit auch die analytischen Eigenschaften der hergestellten Sensormembranen beeinflußt werden. Solche Einflüsse können beispielsweise in Effekten liegen, deren Ursache in der Verdünnung der Monomermischung und einem daraus resultierenden Verlauf der Polymerisation zu suchen ist. Zudem wird z.B. bei der vernetzenden Polymerisation in Lösungsmitteln eine stärkere Cyclisierung an Stelle einer Bildung von Netzknoten beobachtet. Durch eine solche Cyclenbildung müßte die Vernetzungsdichte und damit T_g abnehmen.

Ein für die Präparation ionenselektiver Polymermembranen geeignetes Lösungsmittel sollte die folgenden Eigenschaften besitzen:

1. Es sollte die Membranmaterialien und die sensorisch aktiven Komponenten gut lösen und zu einer homogenen Mischung führen.
2. Es sollte den Polymerisationsverlauf so wenig wie möglich beeinflussen.
(Aufgrund von Verdünnungseffekten läßt sich aber ein Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht vermeiden.)
3. Die Eigenschaften der resultierenden Polymere sollten nach Möglichkeit nicht beeinträchtigt werden.
4. Der Dampfdruck des Lösungsmittels sollte in einem „optimalen“ Bereich liegen. D.h., das LM soll einerseits nicht bereits während der Verarbeitung der Membranmischungen verdampfen, um ein Ausfällen des Ionophors zu verhindern. Auf der anderen Seite muß jedoch gewährleistet sein, daß das LM während der Temperierphase auch vollständig aus dem Polymeren entfernt wird.

Aufgrund dieser Anforderungen wurden Chloroform, Tetrahydrofuran, Methanol, Aceton und Essigsäureethylester als Lösungsvermittler ausgewählt und ihr Einfluß auf den Polymerisationsverlauf und auf die resultierenden Polymere untersucht.

Bereits nach ersten Vorversuchen stellte sich heraus, daß Methanol, Aceton und Essigsäureethylester weniger gut bzw. gar nicht als LM geeignet waren.

Während sich die Polysiloxan-Monomere in Methanol nicht vollständig lösen, absorbierten Aceton und Essigsäureethylester offenbar einen großen Teil der UV-Strahlung während der Photopolymerisation, was sich in einer drastischen Verlängerung der Polymerisationszeiten äußerte.

Deshalb wurden für alle weiteren Tests nur noch Chloroform und Tetrahydrofuran verwendet.

Die Untersuchungen wurden am ITMC an ausgewählten Monomermischungen, unter Verwendung von 3 Mol-% Benzoin-isopropylether (BIPE) bzw. 0,5 und 1,0 Mol-% 4-(2-Acryloyloxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-keton (APK) als Photoinitiatoren, durchgeführt.

Polymere, welche unter Verwendung von CHCl_3 als LM hergestellt wurden, zeigen kaum Veränderungen in ihren Eigenschaften. Besonders beim Einsatz von BIPE als Photoinitiator konnten fast keine Veränderungen in den Polymereigenschaften beobachtet werden. Tabelle 8 zeigt hierfür Beispiele.

Tabelle 8: T_g und $E'(25^\circ\text{C})$ von Terpolymeren aus DMASi/MMASi/CyMA (40/24/36 Mol-%), BIPE

<u>Lösungsmittelgehalt</u>	<u>T_g (°C)</u>	<u>$E'(25^\circ\text{C})$</u>
ohne LM	25	3,6
10 % CHCl_3	22,1	6
20 % CHCl_3	37,5	9,4
25 % CHCl_3 25 % THF	20,6	7,0
30 % CHCl_3	28,8	4,95
40 % CHCl_3	18	5,4
	32,3	6,4

Die Glasübergangstemperaturen T_g ändern sich praktisch nicht. Die gemessenen Abweichungen liegen im Fehler der Messungen. Es kann jedoch beobachtet werden, daß die Elastizitätsmodule (E-Module) der Polymere aus lösungsmittelhaltigen Polysiloxanmischungen höher sind als die E-Module der entsprechenden Polymere, die ohne die Verwendung eines LM hergestellt wurden. D.h., daß die Stabilität der Netzwerke beim Einsatz eines LM erhöht wird, was sich sogar günstig auf die Eigenschaften der Sensormembranen auswirkt. Eine Abhängigkeit der E-Module von der eingesetzten

Lösungsmittelmenge konnte jedoch nicht beobachtet werden. Eine optimale CHCl_3 -Menge kann somit anhand der Eigenschaften der BIPE-Polymere nicht festgelegt werden.

Beim Einsatz von APK als Photoinitiator verhält es sich hingegen etwas anders. Zwar werden die T_g beim Einsatz von CHCl_3 ebenfalls nicht herabgesetzt, die E-Module werden aber mit zunehmender LM-Menge kleiner (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9: T_g und E' von Terpolymeren aus DMASi/MMASi/CyMA (40/60/40 Mol-%) in CHCl_3 und THF, polymerisiert mit APK

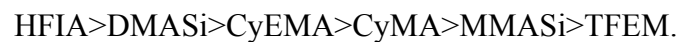
Lösungsmittel (LM)	% LM	$T_g / E'(25^\circ\text{C})$ für	
		0,5 % APK	1 % APk
	ohne LM*	10,8 / 15,4	37,1 / 10,7
CHCl_3	5	22,0 / 13,0	35,4 / 11,9
	10	33,7 / 8,5	31,7 / 7,2
	20	29,0 / 5,7	33,2 / 8,4
	30	30,0 / 3,1	33,6 / 5,7
THF	20	42,3 / 16,2	39,0 / 16,3
	30	40,4 / 5,8	42,7 / 13,1

Für die Stabilität der APK-Polymere ist es somit vorteilhaft, so wenig wie möglich CHCl_3 einzusetzen. Letztlich richtet sich Menge des verwendeten LM aber bekanntermaßen nach der Löslichkeit der sensorisch aktiven Zusatzstoffe.

Im Vergleich zum Chloroform scheint THF einen größeren Einfluß auf die Eigenschaften der Polymere auszuüben. Neben der schon beim CHCl_3 beobachteten Zunahme der Netzwerkstabilität erhöhen sich beim Einsatz von THF als Lösungsmittel offenbar auch die T_g der jeweils resultierenden Polymere. Dies ist jedoch gleichbedeutend mit einer Abnahme der Flexibilität der Netzwerke. Aus diesem Grund ist THF im Vergleich zum CHCl_3 für die Herstellung von Sensormembranen weniger gut geeignet.

4.2. Untersuchungen zum Polymerisationsverlauf mittels Photo-DSC

Untersuchungen am ITMC mittels Photo-DSC haben gezeigt, daß die Polymerisation im allgemeinen nach wenigen Minuten abgeschlossen ist, wobei das Reaktionsverhalten der Monomeren den Ablauf der Co- und Terpolymerisationen bestimmten. Bei einem Vergleich der Homopolymerisationen der Ausgangsmomeren war zu erkennen, daß die des HFIA am schnellsten verlief und die Polymerisationsgeschwindigkeit in folgender Reihenfolge der Monomeren abnahm:



Die Umsetzung des TFEM begann erst nach einer mehrminütigen Inhibierungsphase, die auch noch bei der Terpolymerisation mit DMASi und MMASi beobachtet wurde.

Als problematisch stellte sich heraus, daß TFEM und HFIA auf Grund ihres relativ hohen Dampfdruckes bei Raumtemperatur im Verlauf der Polymerisation in signifikanten Mengen verdampfen. Aus diesem Grund enthielten die Polymere weniger polare Komponente in der Monomermischung.

Mittels der gemessenen Polymerisationsenthalpie wurde der C=C-Umsatz für jedes der untersuchten Polymernetzwerke bestimmt. Tabelle 10 enthält zusätzlich auch die Umsätze, die nach der thermischen Nachbehandlung durch Raman-Spektroskopie ermittelt wurden sowie die Solgehalte von Probekörpern.

Tabelle 10 zeigt, daß schon während der Belichtung der Monomermischungen, außer bei den TFEM- und HFIA-haltigen Mischungen, sehr hohe bis vollständige Doppelbindungsumsätze erreicht wurden. In allen Fällen konnte ein nahezu vollständiger Monomerumsatz durch thermische Nachbehandlung der Netzwerke für ca. 8 Stunden bei 75°C realisiert werden. Im Fall der TFEM- und HFIA-haltigen Terpolymernetzwerke dürfte der tatsächliche C=C-Umsatz auf Grund der schnellen Verdampfung der polaren Monomere geringer sein, als durch Raman-Spektroskopie und Sol-Gel-Analyse ermittelt.

Tabelle 10: Umsätze an C=C-Doppelbindungen der Photopolymerisation; bestimmt mittels DSC, ermittelt aus den Rest-C=C-Gehalten (Raman) und die Solgehalte nach Photopolymerisation und Tempern, dargestellt an ausgewählten Beispiel-Membranen

Netzwerk	C=C-Umsatz DSC (%)	C=C-Umsatz Raman (%)	Solgehalt (%)
Poly(DMASi)	88	100	7
Poly(DMASi-co-MMASi) 40/60	79	87	22
Poly(DMASi-co-CyMA) 40/60	100	88	11
Poly(DMASi-co-CyEMA) 40/60	98	100	12
Poly(DMASi-co-TFEM) 40/60	63	98	11
Poly(DMASi-co-HFIA) 40/60	77	100	7
Poly(DMASi-co-MMASi-co-CyMA) 40/36/24	89	98	21
Poly(DMASi-co-MMASi-co-CyEMA) 40/36/24	100	100	14
Poly(DMASi-co-MMASi-co-TFEM) 40/36/24	68	99	9
Poly(DMASi-co-MMASi-co-HFIA) 40/36/24	88	100	4

Die Sol-Gel-Analyse von Probekörpern ergab im Gegensatz zu den beiden anderen Methoden etwas niedrigere Monomerumsätze. Diese können größtenteils durch nicht polymerisierbare Verunreinigungen der Siloxan-haltigen Ausgangsmonomeren erklärt werden. ¹H-NMR- bzw. GPC-Untersuchungen der Extrakte deuteten auf unfunktionalisierte Polysiloxanketten und eventuell auch Cyclen, in einigen Fällen auch auf Siloxan-haltige Oligomere hin. Es wurden aber auch Rückstände an nicht umgesetzten Ausgangsmonomeren nachgewiesen.

Anhand der Polymerisation einer Mischung aus 50 Mol-% DMASi, 35 Mol-% MMASi und 15 Mol-% CyEMA wurden BIPE und APK auf ihre Wirksamkeit als Photoinitiatoren getestet. Weiterhin erfolgten Untersuchungen zum Einfluß von Ionophor und Leitsalz sowie von Lösungsmitteln auf den Verlauf der Photopolymerisation.

Die Initiierung der Polymerisation durch APK erscheint aus polymerchemischer Sicht wesentlich effektiver. Initiiert durch diese Verbindung, läuft die Polymerisation bei gleicher Initiatorkonzentration erheblich schneller ab. Grund dafür ist die Acrylgruppe des Initiators, die an der Polymerisation teilnimmt und diese auf Grund ihrer im Vergleich zu den Methacrylgruppen höheren Reaktivität offenbar beschleunigt.

Von Nachteil für die Präparation ionenselektiver Sensormembranen ist allerdings, daß bei Verwendung von 3 Mol-% APK als Initiator Netzwerke mit höherer Glasübergangstemperatur synthetisiert wurden.

Da der Initiator zwei aktive Zentren besitzt, ein Zentrum, das die Polymerisation initiiert, und eine bifunktionelle C=C-Doppelbindung, die am Kettenwachstum teilnimmt, ist die Polymerisation trifunktionell und sollte auf Grund dessen zu einer Erhöhung der Netzwerkdichte beitragen. Deshalb wurde die APK-Menge von anfangs 3 Mol-% auf bis zu 0,25 Mol-% herabgesetzt. Die entsprechenden Polymerisationsverläufe ließen erkennen, daß eine Polymerisation selbst bei Einsatz von nur 0,25 Mol-% Initiator noch möglich ist, wobei jedoch die Polymerisationsgeschwindigkeit mit abnehmender APK-Menge auf Werte sinkt, die vergleichbar sind mit der Initiierung der Polymerisation durch BIPE (Tabelle 11).

Tabelle 11: Glasübergangstemperaturen (T_g) bei Verwendung unterschiedlicher Photoinitiatoren

Polysiloxan-Netzwerk	T_g [°C] bei Initiierung mit	
	3 Mol-% BIPE	0,5 Mol-% APK
DMASi/MMASi/CyMA (40/36/24)	-13	10
DMASi/MMASi/CyEMA (50/35/15)	9	11
DMASi/MMASi/TFEM (40/36/24)	-2	2
DMASi/MMASi/HFIA (40/36/24)	-12	-11

Bei TFEM als Terpolymer kam hinzu, daß selbst bei Einsatz von nur 0,5 Mol-% APK die Polymerisationszeit erheblich verkürzt wurde, da keine Inhibierungsphase auftrat. Zudem ist der Monomerumsatz wie erwartet höher als bei Verwendung von BIPE, da wegen der kürzeren Polymerisationszeit weniger TFEM verdampft.

In bezug auf den Polymerisationsverlauf sollte APK zur Herstellung zumindest der Poly(DMASi-MMASi-TFEM)-Netzwerke daher eindeutig besser als Initiator geeignet sein als BIPE.

Der Einfluß des Leitsalzes (KtpClPB) und des Ionophors (Valinomycin) auf den Verlauf der Polymerisation wurde am Beispiel einer Mischung aus 40 Mol-% DMASi, 36 Mol-% MMASi und 24 Mol-% CyMA untersucht. Wie bereits bei der Polymerisation von Oligo(ethylen- glycol)_ndimethacrylaten beobachtet^{91,111}, wurde festgestellt, daß die Polymerisation auch der Siloxanmethacrylate durch die Salzzugabe beschleunigt verläuft (Abbildung 34). Das Ionophor scheint dagegen keinen Einfluß auf den Polymerisationsverlauf zu haben.

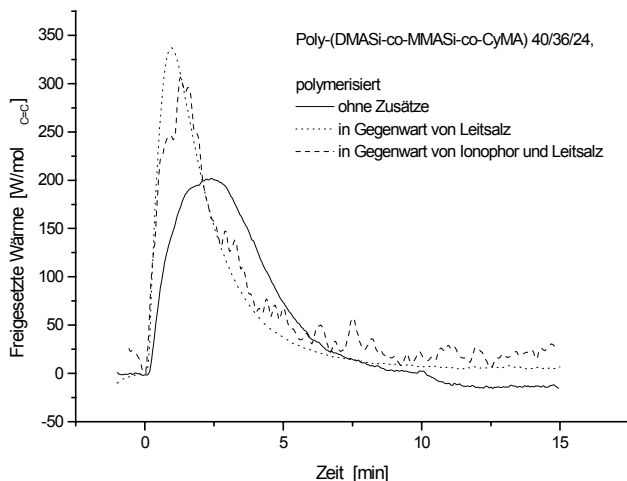


Abbildung 34:
 Einfluß von Ionophor und Leitsalz
 auf die Polymerisation einer
 DMASi/MMASi/CyMA-
 Mischung, bestimmt mittels DSC

Prinzipiell läßt sich feststellen, daß die Polymerisation in LM erwartungsgemäß wesentlich länger dauert als die Polymerisation in Masse. Eine Abhängigkeit von der eingesetzten Lösungsmittelmenge ist zu beobachten. Das hat zur Folge, daß, bei einem zur Herstellung der Sensormembranen erforderlichen Einsatz eines LM, längere Belichtungszeiten benötigt werden.

Die Umsätze der Polymerisationen in CHCl_3 liegen zwischen 93 und 100%. Vergleicht man jedoch den Polymerisationsverlauf in Chloroform und Tetrahydrofuran zeigt sich, daß CHCl_3 offenbar als LM besser geeignet ist. Polymerisationen in THF dauern länger und verlaufen mit geringeren Umsätzen als in CHCl_3 . Das THF scheint aktiv in die Polymerisation einzugreifen. Nach ¹¹² besteht beim Einsatz von THF die Gefahr einer Aufspaltung des THF-Rings durch die Bestrahlung mit UV-Licht (beschrieben ist ein UV-cut-off (= „Spaltung“) bei 212 nm). Im Ergebnis einer solchen Ringspaltung entstehen Ketone. Diese wirken aufgrund der Absorption von UV-Licht einerseits inhibierend und können andererseits als Endgruppen ins Netzwerk eingebaut werden. Dies erklärt die im Vergleich zur Polymerisation der analogen CHCl_3 -haltigen Monomermischung längeren Polymerisationszeiten, die geringeren Umsätze, aber auch die höheren Glasübergangstemperaturen T_g der resultierenden Polymere. Aus diesen Gründen wurde THF als Lösungsmittel für die Herstellung ionenselektiver Polymermembranen für die Sensorbeschichtung ausgeschlossen.

4.3. Das Diffusionsverhalten frei beweglicher Moleküle in der Polymermembran

Die Ergebnisse in Tabelle 12 stellen die effektiven Diffusionskoeffizienten dar. Dabei zeigt sich, daß das Polymere, bei dem die flüssigen Membranbestandteile extrahiert wurden (Nr. 1), den niedrigsten Diffusionskoeffizienten aufweist. Dass der ermittelte Diffusionskoeffizient ungleich „Null“ ist, kann auf die Eigenschwingungen des Netzwerkes, aber auch auf eventuell im Polymeren verbliebene flüssige Bestandteile und Extraktionsmittel zurückgeführt werden.

Tabelle 12: Effektive Diffusionskoeffizienten aller protonenhaltiger Moleküle, ermittelt durch ^1H -pfg-NMR (Meßdiagramm im Anhang, Kapitel 6.2.)

Nr.	Membran und Zusammensetzung in Mol-%	Photoinitiator / Lösungsmittel	weitere Zusätze / Bemerkungen	D_{eff} bei $\Delta=25\text{ms}$ in m^2s^{-1}
1	DMASi/MMASi/CyEMA (40/36/24)	3 Mol-% BIPE	mit CHCl_3 extrahiert, reines Netzwerk!	$0,2 \cdot 10^{-12}$
2	DMASi/MMASi/CyMA (40/24/36)	3 Mol-% BIPE		$1,6 \cdot 10^{-12}$
3	DMASi/MMASi/CyMA (40/24/36)	3 Mol-% BIPE 25% CHCl_3		$1,7 \cdot 10^{-12}$
4	DMASi/MMASi/CyMA (40/24/36)	0,5 Mol-% APK		$1,8 \cdot 10^{-12}$
5	DMASi/MMASi/CyMA (40/36/24)	0,5 Mol-% APK		$1,4 \cdot 10^{-12}$
6	DMASi/MMASi/CyMA (40/36/24)	3 Mol-% BIPE 25% CHCl_3	2 Ma-% KtpCIPB	$3,2 \cdot 10^{-12}$
7	DMASi/MMASi/CyMA (40/36/24)	3 Mol-% BIPE 25% CHCl_3	2 Ma-% KtpCIPB 4 Ma-% Valinomycin	$3,3 \cdot 10^{-12}$
8	DMASi/MMASi (40/60)	3 Mol-% BIPE 25% CHCl_3	2 Ma-% KbtFphB 4 Ma-% Valinomycin	$6,0 \cdot 10^{-12}$
9	DMASi/MMASi/CyEMA (40/36/24)	3 Mol-% BIPE 25% CHCl_3	2 Ma-% KbtFphB 4 Ma-% Valinomycin	$3,6 \cdot 10^{-12}$
10	DMASi/MMASi/CyEMA (40/12/48)	3 Mol-% BIPE 25% CHCl_3	2 Ma-% KbtFphB 4 Ma-% Valinomycin	$0,6 \cdot 10^{-12}$
11	DMASi/CyEMA (40/60)	3 Mol-% BIPE 25% CHCl_3	2 Ma-% KbtFphB 4 Ma-% Valinomycin	$4,0 \cdot 10^{-12}$
12	PVC-Membran			$1,4 \cdot 10^{-11}$
13	Bis-GMA-Membran			$3,0 \cdot 10^{-11}$

Im Vergleich zur Probe Nr. 1 zeigen die nicht extrahierten Polymere (Nr. 2-5) deutlich größere Diffusionskoeffizienten. Diese werden durch die flüssigen Membranbestandteile (z.B. nicht umgesetzte Monomere, Cyclen usw.), welche durchaus als Weichmacher bezeichnet werden können, hervorgerufen. Eine signifikante Abhängigkeit von Einflußfaktoren wie der

Polymerzusammensetzung, dem verwendeten Photoinitiator oder einer Polymerisation mit bzw. ohne den Einsatz eines Lösungsmittels lassen sich – auch aufgrund der relativ geringen Anzahl von Proben – nicht erkennen.

Wie stark die Diffusionskoeffizienten vom Weichmachergehalt abhängen, läßt sich erahnen, wenn man die Werte der Polysiloxane mit denen der weichmacherhaltigen Referenzmembranen auf der Basis von PVC (ca. 65% Weichmacher) und Poly-bis-GMA (ca. 35% Weichmacher) vergleicht. Hier bewirken die großen Weichmachermengen einen Anstieg der Koeffizienten um eine Zehnerpotenz.

Der Zusatz der sensorisch aktiven Komponenten (Nr. 6-11) bewirkt eine weitere Erhöhung der Koeffizienten (bei Membran Nr. 10 muß davon ausgegangen werden, daß es sich um ein falsches Ergebnis handelt). Dies liegt aber nicht an einer Diffusion der Ionophor- und Leitsalz-Moleküle. Die Messungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten des fluorhaltigen Leitsalzes mittels ^{19}F -pfg-NMR verliefen erfolglos, d.h., es konnte keine Diffusion beobachtet werden. Daraus läßt sich schließen, daß das KbtFphB im Polymernetzwerk unbeweglich ist. Die Ursache hierfür ist in der Größe des substituierten Tetraphenylborat-Anions zu finden, welches gänzlich vom Polysiloxan-Netzwerk eingeschlossen wird. Obwohl keine Möglichkeit eines direkten Nachweises bestand, ist davon auszugehen, daß es sich beim Valinomycin genau so verhält. Die Größe der Moleküle von Ionophor und Leitsalz lassen sogar den Schluß zu, daß das Polymernetzwerk zusätzlich aufgeweitet werden muß, um einen entsprechenden „Käfig“ um die jeweiligen Moleküle aufzubauen. Diese teilweise auftretende Vergrößerung der Hohlräume im Polymernetzwerk könnte aber auch eine Verbesserung des Diffusionsverhaltens kleinerer „Weichmacher“-Moleküle bewirken und somit für die größeren Diffusionskoeffizienten verantwortlich sein.

4.4. Die elektrische Leitfähigkeit der Membranen

Einen Überblick über die ermittelten Leitfähigkeiten aller untersuchten Polymere liefert Tabelle 13.

Tabelle 13: Elektrische Leitfähigkeit der Polysiloxan- sowie der ausgewählten Vergleichsmembranen (Gehalt des Leitsalzes in den leitsalzhaltigen Membranen: 0,01 mol/kg)

Polymermembran und Zusammensetzung [Mol-%]	T_g [°C]	σ_(ohne Leitsalz) [S cm⁻¹]	σ_(KtpCIPB) [S cm⁻¹]	σ_(KbtFphB) [S cm⁻¹]
DMASi/MMASi [40/60]	-51	$9,1 \cdot 10^{-12}$	$5,7 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
DMASi/CyEMA [40/60]	99	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	
DMASi/MMASi/CyEMA [40/36/24]	13	$5,5 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$
DMASi/MMASi/CyEMA [50/35/15]	9	$5,2 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	
DMASi/CyMA [40/60]	79	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	
DMASi/MMASi/CyMA [40/36/24]	-13	$7,9 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$
DMASi/MMASi/TFEM [40/24/36]	10		$4,9 \cdot 10^{-11}$	
DMASi/MMASi/TFEM [40/36/24]	-2	$2,7 \cdot 10^{-13}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$	
DMASi/MMASi/TFEM [40/48/12]	-35		$7,7 \cdot 10^{-10}$	
DMASi/HFIA [40/60]	46		$1,2 \cdot 10^{-10}$	
DMASi/MMASi/HFIA [40/24/36]	8		$1,1 \cdot 10^{-12}$	
DMASi/MMASi/HFIA [40/36/24]	-13	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	
PVC		$3,2 \cdot 10^{-10}$	$8,6 \cdot 10^{-8}$	
Bis-GMA		$1,1 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	

Die Möglichkeiten einer Interpretation dieser Ergebnisse sind jedoch relativ beschränkt, da die ermittelten Leitfähigkeiten sehr fehlerbehaftet sind. Die Ursachen hierfür sind in den untersuchten Polymerproben zu finden, welche wie beschrieben durch unterschiedliche Umsätze während der Polymerisation unterschiedliche Gehalte an Restmonomer sowie weitere flüssige Reststoffe, wie unfunktionalisierte Siloxanketten und ev. Cyclen als Verunreinigungen in den eingesetzten Monomeren, enthalten. Bei den geringen Leitfähigkeiten der Polysiloxane üben diese aber einen überdurchschnittlich großen Einfluß auf die Leitfähigkeit aus und verfälschen so das Ergebnis.

Erwartungsgemäß zeigen die Polysiloxane ohne den Zusatz eines Leitsalzes sehr geringe Leitfähigkeiten in einem Bereich von 10^{-13} bis $9,1 \cdot 10^{-12}$ S·cm⁻¹. Sie liegen somit um zwei bis drei Zehnerpotenzen unter den Leitfähigkeiten der weichmacherhaltigen Poly-Bis-GMA- und PVC-Vergleichsmembranen. Dieser Unterschied bleibt auch bei der Verwendung der

Leitsalze bestehen. Um entsprechend hohe und mit den Referenzmaterialien vergleichbare Leitfähigkeiten der Polysiloxane zu erzielen, ist somit der Einsatz entsprechend größerer Mengen der entsprechenden Leitsalze erforderlich.

Bezüglich seiner Leitfähigkeit scheint das fluorhaltige Leitsalz KbtFphB besser geeignet, da es bei gleichem Gehalt eine stärkere Verbesserung der Leitfähigkeit zur Folge hat als das KtpClPB. Jedoch ist es auch überproportional teurer, was diesen Vorteil wieder negiert.

4.5. Testung der Siloxanmembranen als Polymermatrix für ionenselektive Sensorbeschichtungen

Die in Kapitel 4.1.2. ausgewählten Polysiloxanmembranen (Tabelle 7) wurden auf ihre Eignung als Polymermatrix ionenselektiver Sensormembranen für die Kalium-, Calcium- und Nitratanalytik untersucht und bewertet. Die weiterführenden Untersuchungen zur Aufklärung von Struktur- Eigenschafts- Beziehungen wurden dann jedoch ausschließlich an den Kalium-Sensoren durchgeführt, da diese bezüglich ihrer allgemeinen Sensorparameter als unproblematisch bezeichnet werden können.

Zusätzlich wurden weichmacherhaltige Vergleichsmembranen auf der Basis von Poly(bis-GMA-HDDA) und PVC hergestellt und untersucht. Die Poly(bis-GMA-HDDA)-Membranen wurden ebenfalls durch Photopolymerisation präpariert. Die Herstellung der PVC-Membranen erfolgte durch Aufbringen der in THF gelösten Membranzusammensetzung und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels. Die Membranen haben folgende Zusammensetzung (Tabelle 14):

Tabelle 14: Zusammensetzung von weichmacherhaltigen Vergleichsmembranen, siehe Ref. ⁷²

Membran	Polymer	Weichmacher	Ionophor	Leitsalz
K ⁺	33% PVC	65,5% Dioctyladipat	1% Valinomycin	0,5% KtpClPB
	59% Poly(bis-GMA-HDDA)*	34% Dibutylsebacat	4% Valinomycin	1% KtpClPB
Ca ²⁺	58% Poly(bis-GMA-HDDA)*	35 % Dioctyladipat	3% Ca-Ionophor I	2% KtpClPB
NO ₃ ⁻	31,2% PVC	67,2 % Dioctylphtalat	1,6% NO ₃ ⁻ -Ionophor	-
	75% Poly(bis-GMA-HDDA)*	20% Nitrophenyl-octylether	3% NO ₃ ⁻ -Ionophor	-

* zzgl. 2% Photoinitiator (Phenanthrenchinon)

4.5.1. Kalium-selektive Sensoren

Die Hauptuntersuchungen wurden an Membranen, welche das Ionophor Valinomycin (Fluka) enthielten, durchgeführt, da dieses aufgrund der besseren Charakteristik der Sensoren (Ergebnisse vgl. Tabelle 15) besser für die Kalium-Bestimmungen geeignet ist.

Es wurde aber auch der Einsatz des K-Ionophors II (Fluka) in verschiedenen Polysiloxanmembranen untersucht (Ergebnisse vgl. Tabelle 16). Diese Koenetherverbindung stimmt in ihrer komplexbildenden sensorisch aktiven Gruppe mit einem synthetisierten, kovalent an das Polymergerüst bindbaren Ionophor überein und ermöglicht deshalb einen direkten Vergleich zwischen kommerziellen ungebundenen und dem synthetisierten, durch Anbindung an das Polymere immobilisierten Ionophor.

Alle angegebenen Daten zu den ermittelten Elektrodensteilheiten, Nachweisgrenzen, zum linearen Bereich sowie der Selektivitätskoeffizienten resultieren aus der Charakterisierung von je mindestens drei Sensoren. Diese Sensoren wurden jeweils mindestens einer Dreifachbestimmung unterzogen, mit Ausnahme der Selektivitätskoeffizienten, bei deren Bestimmung nur Zweifachbestimmungen durchgeführt wurden. Für alle Angaben gilt eine statistische Sicherheit von $P = 95\%$.

Für die Bestimmung der Lebensdauer wurden je zwei Sensoren verwendet. Fiel ein Transducer aus (ein ISFET defekt), wurden die Untersuchungen mit dem verbleibenden Sensor fortgesetzt. Eine statistische Bewertung wurde nicht vorgenommen.

Alle getesteten Sensoren, bei denen die Polysiloxan-Matrices unter Verwendung von BIPE (Tabelle 15) als Initiator hergestellt wurden, stimmen in ihren Eigenschaften weitgehend mit der Charakteristik der Vergleichsensoren mit PVC- und Poly-bis-GMA-Beschichtung überein (Tabelle 15 und Tabelle 16), bei der Nachweisgrenze und dem linearen Bereich des Konzentrationsansprechverhaltens ergeben sich sogar Verbesserungen. Während die weichmacherhaltigen Vergleichsmembranen nur bis in einen Konzentrationsbereich zwischen 10^{-3} und 10^{-4} mol/l linear auf die Kaliumkonzentration in der Meßlösung ansprechen und Nachweisgrenzen von etwa 10^{-4} mol/l aufweisen, vergrößert sich der lineare Arbeitsbereich bei den Sensoren mit Polysiloxanmembranen bis in Bereiche von 10^{-4} bis 10^{-5} mol/l und die Nachweisgrenze verbessert sich auf etwa 10^{-5} mol/l.

Besonders hervorzuheben ist jedoch die überdurchschnittlich lange Lebensdauer der Sensoren mit Polysiloxan-Beschichtung von ca. einem Jahr. Deshalb soll darauf auch in einem

separaten Kapitel näher eingegangen werden, als es an dieser Stelle der Fall ist (Kapitel 4.6.). Im Vergleich zu den Poly-Bis-GMA-Membranen bleiben Polysiloxan-Membranen ca. drei- bis viermal so lange funktionstüchtig, im Vergleich zu Sensorbeschichtungen auf der Basis von PVC erhöht sich die Lebensdauer der Sensoren sogar um mehr als das zehnfache. Die Hauptursachen für diese lange Lebensdauer sind in den Eigenschaften der Polymermembranen zu finden. Das Fehlen eines äußeren Weichmachers sowie der Einbau der sensorisch aktiven Komponenten in das Polymergerüst der Polysiloxane verhindern das Herauslösen von Membrankomponenten aus dem Netzwerk.

Auf der anderen Seite fällt aber auch auf, daß zur Erzielung von mit den Referenzmaterialien vergleichbaren Sensorparametern die Verwendung von deutlich größeren Mengen an Ionophor und Leitsalz nötig ist (Abbildung 35). Die schlechtere elektrische Leitfähigkeit der Polysiloxan-Polymere stellt hierfür die Ursache dar. Durch Zugabe der entsprechend größeren Mengen an sensorisch aktiven Komponenten wird dieser Nachteil jedoch kompensiert.

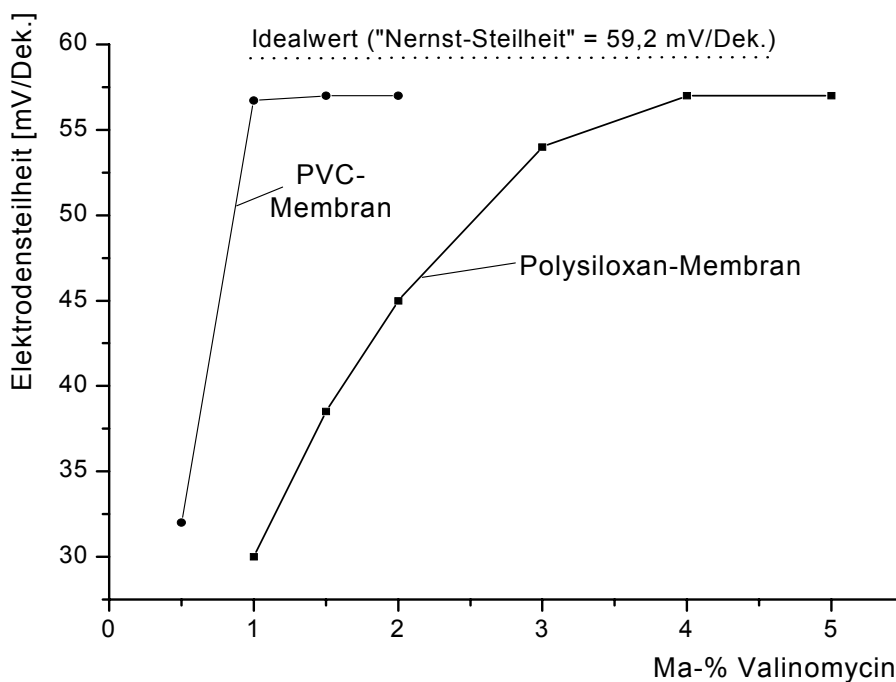


Abbildung 35: Optimierung der Membranzusammensetzung (Abhängigkeit der Elektrodensteilheit vom Ionophorgehalt am Beispiel der K-selektiven DMASi/MMASi/CyMA (40/36/24)-Membran)

Tabelle 15: Zusammensetzung und charakterisierte Sensoreigenschaften von kaliumselektiven Polysiloxan- (polymerisiert mit BIPE) und Vergleichsmembranen bei Verwendung von Valinomycin; Angaben zur statistischen Bewertung der Ergebnisse im Text

Membr.- Nr.	Membran-Komponenten (Zusammensetzung in Mol-%)	Ma-% Valino- mycin	Ma-% Leitsalz KtpCIPB	T _G [°C]	ES [mV/Dek.]	p(NG) (- log c)	p(linearer Bereich)	τ = t _{90%} [s]	Lebens- dauer [Monate]	-log k _{ij} ^{pot} ; j=0,1 mol/l		
										Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1	DMASi/MMASi (40/60)	4	2	-51	57,0 ± 1,3	5,1 ... 5,2	1 ->4	< 30	> 9 *	3,6 ± 0,2		
2	DMASi/MMASi/CyEMA (50/35/15)	4	2	9	56,5 ± 1,8	5,0 ... 5,2	1 ->4	< 30	> 10 *	3,5 ± 0,1	4,4 ± 0,2	4,7 ± 0,3
3	DMASi/MMASi/CyEMA (40/48/12)	4	2	-6	56,8 ± 1,3	5,0 ... 5,2	1 ->4	< 30		3,5 ± 0,2	4,4 ± 0,3	4,7 ± 0,2
4	DMASi/MMASi/CyEMA (40/36/24)	4	2	13	56,0 ± 1,0	5,1	1 ->4	< 30	ca. 12	3,5 ± 0,1	4,4 ± 0,2	4,6 ± 0,3
5	DMASi/MMASi/CyEMA (40/24/36)	4	2	31	56,1 ± 1,2	5,0 ... 5,3	1 ->4	< 30				
6	DMASi/MMASi/CyEMA (40/12/48)	4	2	55	56,4 ± 1,5	5,0 ... 5,1	1 ->4	< 30				
7	DMASi/CyEMA (40/60)	4	2	99	53,5 ± 1,6	5,0 ... 5,1	1 ->4	< 30				
8	DMASi/MMASi/CyMA (40/36/24)	4	2	-13	57,2 ± 1,0	5,1 ... 5,3	1 ->4	< 30	ca. 12	3,5 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,7 ± 0,4
9	DMASi/MMASi/CyMA (40/24/36)	4	2	25	54,0 ± 0,6	5,2 ... 5,3	1 ->4	< 30				
10	DMASi/MMASi/CyMA (40/12/48)	4	2	43	52,9 ± 1,3	5,1 ... 5,2	1 ->4	< 30				
11	DMASi/CyMA (40/60)	4	2	79	51,3 ± 1,2	4,5 ... 5,0	1 ->4	< 30				
12	DMASi/MMASi/TFEM (40/48/12)	4	2	-35	53,8 ± 2,5	5,0 ... 5,2	1 ->4	< 30	> 6 **			
13	DMASi/MMASi/TFEM (40/36/24)	4	2	-2	52,7 ± 2,4	5,0 ... 5,2	1 ->4	< 30	> 8 *	3,6 ± 0,2	4,6 ± 0,1	4,8 ± 0,1
14	DMASi/MMASi/TFEM (40/24/36)	4	2	10	58,4 ± 1,5	5,1 ... 5,2	1 ->4	< 30	> 6 **	3,5 ± 0,2	4,5	4,7 ± 0,1
15	DMASi/MMASi/HFIA (40/36/24)	4	2	-12	55,8 ± 2,1	5,1 ... 5,2	1 ->4	< 30				
16	DMASi/MMASi/HFIA (40/24/36)	4	2	8	54,1 ± 2,0	5,1 ... 5,2	1 ->4	< 30		3,6 ± 0,1	4,4 ± 0,1	4,5 ± 0,2
17	DMASi/HFIA (40/60)	4	2	46	57,3 ± 1,4	5,1 ... 5,3	1 ->4	< 30				
PVC	DOA	1	0,5	-16,5	54,0 ± 1,5	4,0 ... 4,2	1 ->3	< 15	ca. 1	4,1		
Bis- GMA	DBS	4	1	85	54,0 ± 0,3	4,2	1 ->3	< 30	ca. 3	2,4 ± 0,1		

* - Abbruch der Messung wegen defekter Transducer (ISFETs ausgefallen) // ** - Messung abgebrochen (Sensor zum Zeitpunkt des Abbruchs voll funktionstüchtig)

Tabelle 16: Eigenschaften untersuchter und optimierter kaliumselektiver Sensoren mit Polysiloxanmembranen (polymerisiert mit BIPE) bei Verwendung des K-Ionophor II (Angaben zur statistischen Bewertung im Text)

Monomermischung (Zusammensetzung in Mol-%)	Sensorisch aktive Komponenten (Gehalt in Ma-%)	Steilheit d. Elektroden [mV/Dek.]	Nachweis -grenze (- log c)	Linearer Bereich [mol/l]	$\tau = t_{90\%}$ [s]	$-\log k_{ij}^{\text{pot}}$ ($j=0,1 \text{ M Na}^+$)
Poly(DMASi-MMASi) (40/60)	K-Ionophor II : 4% KtpCIPB : 2%	$43,6 \pm 2,0$	3,2 ... 3,3	$10^{-1} - 10^{-3}$	< 45	2,1
Poly(DMASi-MMASi-CyMA) (40/36/24)	K-Ionophor II : 4% KtpCIPB : 2%	$46,1 \pm 1,8$	3,3	$10^{-1} - 10^{-3}$	< 45	2,0 ... 2,2
Poly(DMASi-MMASi-CyMA) (40/24/36)	K-Ionophor II : 4% KtpCIPB : 2%	$44,5 \pm 2,4$	3,2	$10^{-1} - 10^{-3}$	< 45	2,0
Poly(DMASi-CyMA) (40/60)	K-Ionophor II : 4% KtpCIPB : 2%	$47,1 \pm 2,2$	3,2	$10^{-1} - 10^{-3}$	< 45	2,0
Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (50/35/15)	K-Ionophor II : 4% KtpCIPB : 2%	$46,2 \pm 2$	3,2	$10^{-1} - 10^{-3}$	< 45	2,0
Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (40/12/48)	K-Ionophor II : 4% KtpCIPB : 2%	$48,7 \pm 2,5$	3,2 ... 3,3	$10^{-1} - 10^{-3}$	< 45	2,0 ... 2,1
bis-GMA – Membran	K-Ionophor II : 4% KtpCIPB : 2%	$51,4 \pm 1,4$	3,5	$10^{-1} - 10^{-3}$	< 45	2,3 ... 2,4
PVC – Membran *	K-Ionophor II : 2,5% KtpCIPB : 1%	$49 \pm 0,8$	3,3	$10^{-1} - 10^{-3}$	< 45	2,2

* Es wurden nur zwei kaliumselektive PVC-Membranen untersucht und keine Wiederholungsmessungen durchgeführt. Deshalb erfolgte in diesem Fall keine statistische Bewertung der Ergebnisse.

Im Vergleich zu Sensoren mit Valinomycin-haltigen Membranen zeigten die Sensoren mit Membranen, welche Kalium-Ionophor II enthalten, eine deutlich schlechtere, nicht befriedigende Charakteristik. Eine Ursache für diese Verschlechterung der Eigenschaften konnte nicht gefunden werden, Veröffentlichungen anderer Arbeitsgruppen beschreiben aber ähnliche Effekte. So sehen ANZAI et al.¹¹³ in der geringen Steilheit von Sensormembranen mit 15-crown-5-Ethern den Grund, weshalb sich diese Ionophore nicht am Markt etablierten. In¹¹⁴ und¹¹⁵ wird vermutet, daß die geringen Elektrodensteilheiten auf eine zu geringe Lipophilie der untersuchten Bis-(Benzo-15-crown-5)- Ionophore oder eine zu geringe Leitsalzkonzentration zurückzuführen seien. Während diese Versuche einer Erklärung nicht gerade überzeugen, zeigten Arbeiten von LINDNER et al.^{116,117} an ähnlichen Bis-(15-crown-5)- Ionophoren, daß z.B. Wasserstoffbrückenbindungen einen entscheidenden Einfluß auf die Gestalt und die Eigenschaften der Ionophore haben.

Erweitert man diese Einflußfaktoren zusätzlich um eine Beeinflussung des Ionophoren II durch das Polymernetzwerk – denkbar wären Kettenübertragungsreaktionen der Radikale bei der Polymerisation mit dem Kronenether, Wechselwirkungen mit polaren Gruppen, sterische Behinderungen bzw. Störungen der Molekülgeometrie durch das Polymere –, so zeigen sich eine ganze Reihe von Gründen, die einzeln oder miteinander kombiniert für die

unbefriedigenden Eigenschaften der kaliumselektiven Sensormembranen mit dem K-Ionophor II verantwortlich sind.

Vergleicht man die Kalium-selektiven Polysiloxanmembranen miteinander, so fällt auf, daß sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Membranen finden lassen, aus denen man auf Beziehungen zwischen der Struktur der Polymere und den Eigenschaften der resultierenden Sensormembranen schließen könnte. Selbst Membranen mit sehr hohen Glasübergangstemperaturen (T_g) (z.B. die Membranen Nr. 6, 7 und 11 in Tabelle 15, bei denen T_g sogar deutlich über 50°C liegt) zeigen eine akzeptable Sensorcharakteristik. Besonders bei diesen Membranen wurden aufgrund ihrer hohen T_g und den damit verbundenen steiferen Netzwerken schlechtere Ergebnisse erwartet. Es läßt sich jedoch beobachten, daß sogar diese starken Schwankungen in den Polymereigenschaften die allgemeinen Sensorparameter nicht nachweisbar beeinflussen.

Zur Ableitung von Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften der untersuchten Polysiloxane ist deshalb eine genauere Untersuchung des dynamischen Ansprechverhaltens der Sensoren erforderlich.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchte der Autor an dieser Stelle erwähnen, daß es sich bei allen angegebenen Ansprechzeiten $\tau = t_{90\%}$ um die Angabe von Zeiten handelt, welche die Sensoren nicht überschreiten. Sie stellen keine exakte und z.B. auf eine Konzentrationsänderung bezogene Zeitangabe dar.

Wurden die den Sensormembranen zugrunde liegenden Polysiloxane unter Verwendung von APK (4-(2-Acryloyloxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-keton als Photoinitiator polymerisiert, verschlechterten sich die Eigenschaften der resultierenden Sensoren. So verringerte sich die Elektrodensteilheit einer Sensormembran, bestehend aus 40 Mol-% DMASi und 60 Mol-% CyEMA, von $53,5 \pm 1,6$ mV/Dek. beim Einsatz von BIPE auf $49,2 \pm 2,1$ mV/Dek. bei Verwendung von APK. Gleichzeitig verschlechterte sich die Nachweisgrenze von etwa 10^{-5} mol/l auf etwa $10^{-4,5}$ mol/l.

Zurückzuführen sind diese Beeinträchtigungen nach Polymerisation mit APK auf die Erhöhung der Netzwerkdichte sowie die daraus resultierende Verminderung der Flexibilität und sterische Behinderungen der sensorisch aktiven Komponenten.

Deshalb wurde für die Herstellung aller weiteren untersuchten ionenselektiven Sensormembranen BIPE als Photoinitiator verwendet.

4.5.2. Calcium-selektive Sensoren

Die Sensorparameter von Calcium-Sensoren mit Siloxanmembranen hingen im wesentlichen von der Wahl des Ionophors ab.

Getestet wurden zwei kommerziell erhältliche Ionophore (Ca-Ionophore I und II von FLUKA), (Abbildung 15).

Die Untersuchungen erfolgten an je mindestens drei Sensormembranen. An allen Membranen wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt und eine statistische Sicherheit von 95 % zugrunde gelegt.

Tabelle 17: Eigenschaften untersuchter und optimierter Calcium-selektiver Sensoren (je drei Sensormembranen, jeweils Dreifachbestimmung, P = 95%)

Monomermischung (Zusammensetzung in Mol-%)	Sensorisch aktive Komponenten (Gehalt in Ma-%)	Steilheit d. Elektroden [mV/Dek.]	Nachweis -grenze (- log c)	Linearer Bereich [mol/l]	$\tau = t_{90\%}$ [s]	Lebens- dauer* [Monate]
Poly(DMASi-MMASi) (40/60)	Ca-Ionophor I : 5% KtpCIPB : 3%	29,2 ± 2,0	5,1 ... 5,2	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁵	< 45	> 3
Poly(DMASi-MMASi-CyMA) (40/36/24)	Ca-Ionophor I : 5% KtpCIPB : 3%	30,6 ± 2,4	5,1 ... 5,3	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁵	< 45	> 3
Poly(DMASi-MMASi-CyMA) (40/24/36)	Ca-Ionophor I : 5% KtpCIPB : 3%	27,9 ± 1,8	5,1 ... 5,2	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁵	< 45	> 3
Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (50/35/15)	Ca-Ionophor I : 5% KtpCIPB : 3%	27,1 ± 2,1	5,1 ... 5,2	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁵	< 45	> 3
Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (40/12/48)	Ca-Ionophor I : 5% KtpCIPB : 3%	28,7 ± 2,5	5,1 ... 5,3	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁵	< 45	> 3
Poly(DMASi-MMASi) (40/60)	Ca-Ionophor II : 5% KtpCIPB : 3,5%	23,3 ± 2,8	4,0 ... 4,5	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁴	< 60	> 3
Poly(DMASi-MMASi-CyMA) (40/36/24)	Ca-Ionophor II : 5% KtpCIPB : 3,4%	24,5 ± 2,0	4,0 ... 4,5	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁴	< 60	> 3
Poly(DMASi-MMASi-CyMA) (40/24/36)	Ca-Ionophor II : 5% KtpCIPB : 3,5%	24,2 ± 2,1	4,0 ... 4,5	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁴	< 60	> 3
Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (50/35/15)	Ca-Ionophor II : 5% KtpCIPB : 3,4%	27,0 ± 3,0	4,0 ... 4,5	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁴	< 60	> 3
Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (50/35/15)	Ca-Ionophor II : 5,8% KtpCIPB : 5%	28,5 ± 3,0	4,0 ... 4,5	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁴	< 60	> 3
Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (40/12/48)	Ca-Ionophor II : 5% KtpCIPB : 3,5%	26,1 ± 2,1	4,0 ... 4,5	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁴	< 60	> 3
bis-GMA – Membran	Ca-Ionophor I : 3% KtpCIPB : 2%	28,9 ± 1,6	4,9	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁴	< 60	ca. 3
bis-GMA – Membran	Ca-Ionophor II : 3,5% KtpCIPB : 2%	29,2 ± 1,4	5,1 ... 5,3	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁵	< 45	ca. 3

* Untersuchungen abgebrochen (alle Sensoren zum Zeitpunkt des Abbruchs voll funktionstüchtig)

Während bei Einsatz des Ionophors I Sensoreigenschaften festgestellt wurden, die vergleichbar sind mit Sensoren, die andere Matrixpolymere enthalten, wurden mit dem Ionophor II weniger befriedigende Ergebnisse erhalten (Tabelle 17, Abbildung 36). Es ist anzunehmen, daß dieses Verhalten seinen Grund im Komplexbildungsmechanismus zwischen

dem Ca^{2+} -Ion und dem Ionophor hat. Ein Ca^{2+} -Ion wird über vier Ligand-Sauerstoff-Atome komplexiert, wobei im Fall des Ca-Ionophor I nur ein Ionophor-Molekül (1:1-Komplex), im Fall des Ionophor II jedoch 2 Ionophormoleküle (1:2-Komplex) zur Komplexbildung benötigt werden. In der Literatur¹¹⁸ finden sich sogar Anhaltspunkte für die Bildung von 1:3-Komplexen. Der Verzicht auf einen separaten Weichmacher und der Einschluß der Ionophor-Moleküle in das Netzwerk der Siloxanmembranen schränkt – im Vergleich zu den weichmacherhaltigen Vergleichsmembranen – die Beweglichkeit der Ionophor-Moleküle ein und führt zu einer sterischen Behinderung der Komplexbildner.

Obwohl die Untersuchungen zur Lebensdauer nach drei Monaten abgebrochen wurden (dies entspricht der Lebensdauer der entsprechenden bis-GMA-Vergleichsmembranen), deutete sich beim Vergleich mit den entsprechenden Referenzmaterialien auch bei den calciumselektiven Polysiloxan-Sensormembranen eine deutlich längere Lebensdauer an.

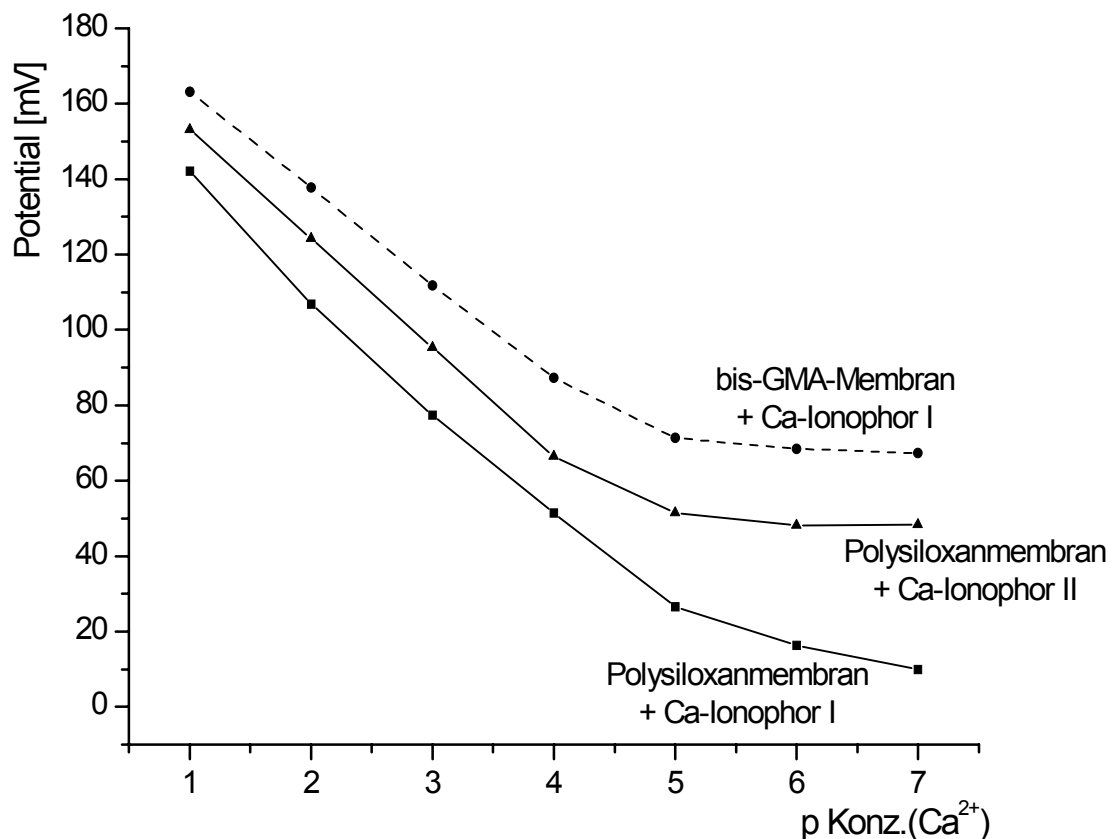


Abbildung 36: Vergleich des Konzentrations-ansprechverhaltens der Ca^{2+} -selektiven DMASi/MMASi/CyEMA (40/12/48 Mol-%)- Polysiloxan- Membranen sowie einer bis-GMA- Vergleichsmembran in Abhängigkeit vom eingesetzten Ionophor (Sensorparameter vgl. Tabelle 17)

4.5.3. Nitrat-selektive Sensoren

In allen untersuchten Membranen wurde Tridodecylmethylammoniumnitrat (FLUKA) als Nitrat-Ionophor eingesetzt.

Im Vergleich zu den Kalium- und Calcium-Sensoren wurden bei den nitratselektiven Membranen nur unbefriedigende Sensoreigenschaften festgestellt (Tabelle 18, Abbildung 37). Dies ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß den Membranen bei der Anionenanalytik kein separates Leitsalz zugegeben wird, was somit auch keine Verbesserung der sehr geringen Leitfähigkeit der Siloxanmembranen zur Folge hat. Diese schlechte Membranleitfähigkeit ist als Hauptursache für die nicht befriedigenden Sensoreigenschaften zu sehen.

Eine weitere Ursache für die ungenügenden Eigenschaften der mit Polysiloxanmembranen beschichteten Nitratsensoren ist aber auch in der Zusammensetzung der Polymermatrix zu finden. Membran Nr. 3 (Tabelle 18) enthält mit 50 Mol-% DMASi einen höheren Vernetzergehalt als die anderen Polysiloxane, was zu einem engeren Netzwerk führen sollte. Dies bewirkt, daß trotz einer im Vergleich zu den anderen nitratselektiven Polysiloxanmembranen auf 8 Ma-% erhöhten Ionophormenge, deren Sensorcharakteristik nicht erreicht wird.

Tabelle 18: Eigenschaften von Nitrat-selektiven Sensoren mit Polysiloxanmembranen und Membranen auf der Basis anderer Polymere (je drei Sensormembranen, jeweils Dreifachbestimmung, P = 95%)

Nr.	Monomermischung (Zusammensetzung in Mol-%)	Steilheit d. Elektrode [mV/Dek]	Nachweis- grenze (- log c)	Linearer Bereich [mol/l]	$\tau = t_{90\%}$ [s]
1	Poly(DMASi-MMASi) [40/60] NO ₃ ⁻ - Ionoph.: 6%	40,0 ± 3	4,0	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	ca. 60
2	Poly(DMASi-MMASi-CyMA) [40/24/36] NO ₃ ⁻ - Ionoph.: 6%	36,1 ± 3	3,5	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	ca. 60
3	Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) [50/35/15] NO ₃ ⁻ - Ionoph.: 8%	33,5 ± 1,5	3,3	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	ca. 60
4	Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) [40/12/48] NO ₃ ⁻ - Ionoph.: 6%	37,4 ± 3	3,5 ... 4,0	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	ca. 60
5	PVC - Membran	54,0 ± 2	3,6	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	< 30
6	bis-GMA- Membran	56,2 ± 2,8	4,0	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	< 30

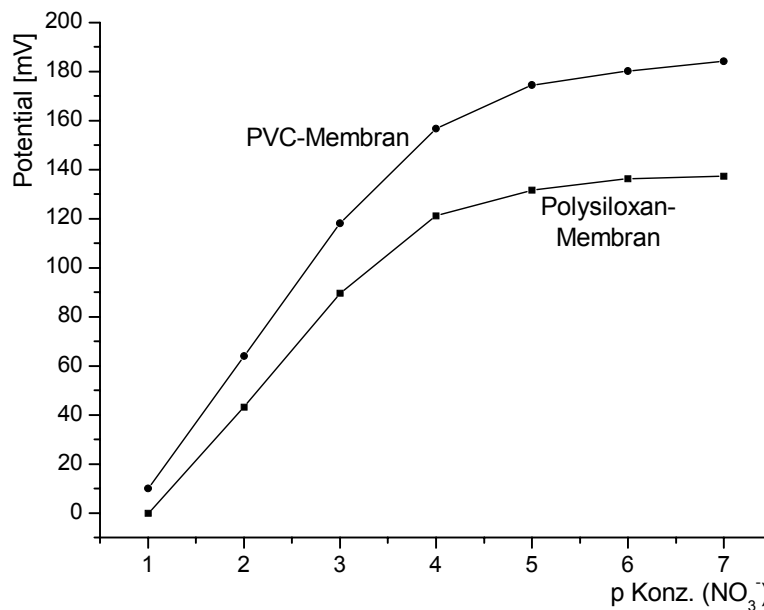


Abbildung 37: Konzentrationsansprechverhalten der NO_3^- -selektiven Poly(DMASi-MMASi)- Membran im Vergleich zur PVC-Membran (Sensorparameter vgl. Tabelle 18)

4.6. Das Langzeitverhalten der Sensoren

Bereits im Kapiteln 4.5.1. und 4.5.2. wurde eine hohe Langzeitstabilität der Polysiloxan-Sensormembranen erwähnt, auf die in diesem Kapitel genauer eingegangen werden soll.

Beim Einsatz der kaliumselektiven Sensoren im batch-Verfahren und einer Lagerung in einer 10^{-2} molaren Lösung des jeweiligen Meßions zwischen den einzelnen Messungen wurden Lebensdauern von etwa einem Jahr beobachtet. Im Vergleich zu Sensoren mit PVC-Membranen, welche nur ca. einen Monat funktionstüchtig bleiben, entspricht dies einer Erhöhung um das mehr als zehnfache (vgl. Abbildung 38).

Ähnlich verhält es sich, bei einer Verwendung in der FIA. Aufgrund der kontinuierlichen Störung des chemischen Gleichgewichtes an der Sensoroberfläche (Abbildung 4) ist, im Vergleich zum batch-Betrieb, erwartungsgemäß eine starke Abnahme der Lebensdauer zu verzeichnen. Sie betrug bei den eingesetzten kaliumselektiven PVC-Membranen nur etwa zwei Tage, die mit Polysiloxan-Membranen beschichteten Sensoren wiesen hingegen eine Lebensdauer von 16 bis 20 Tagen auf (vgl. Abbildung 39).

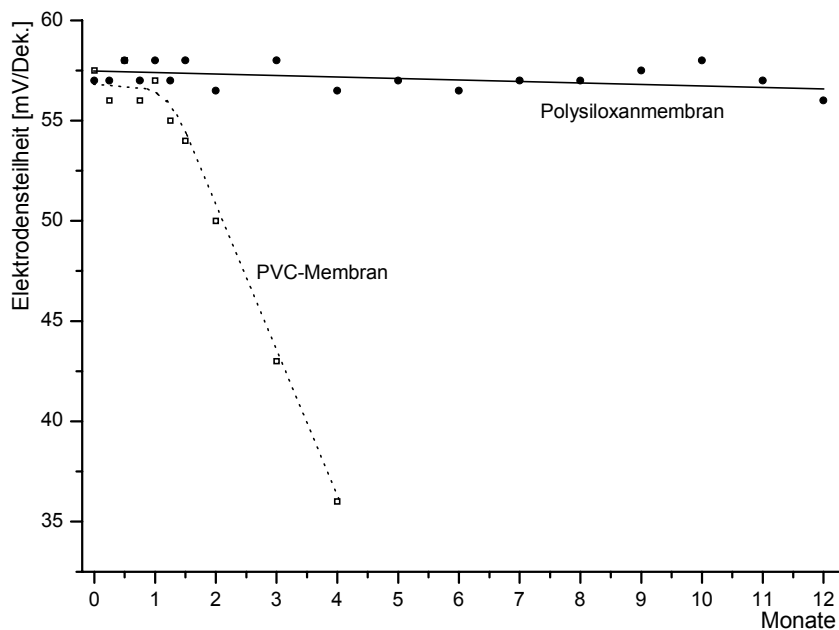


Abbildung 38: Vergleich des Langzeitverhaltens zwischen K-selektiven Polysiloxan- und PVC-Membran bei Einsatz im batch-Betrieb (am Beispiel der K-selektiven DMASi/MMASi/CyMA (40/36/24)- Polysiloxan-Membran) (keine exakte statistische Bewertung, nähere Angaben im Text)

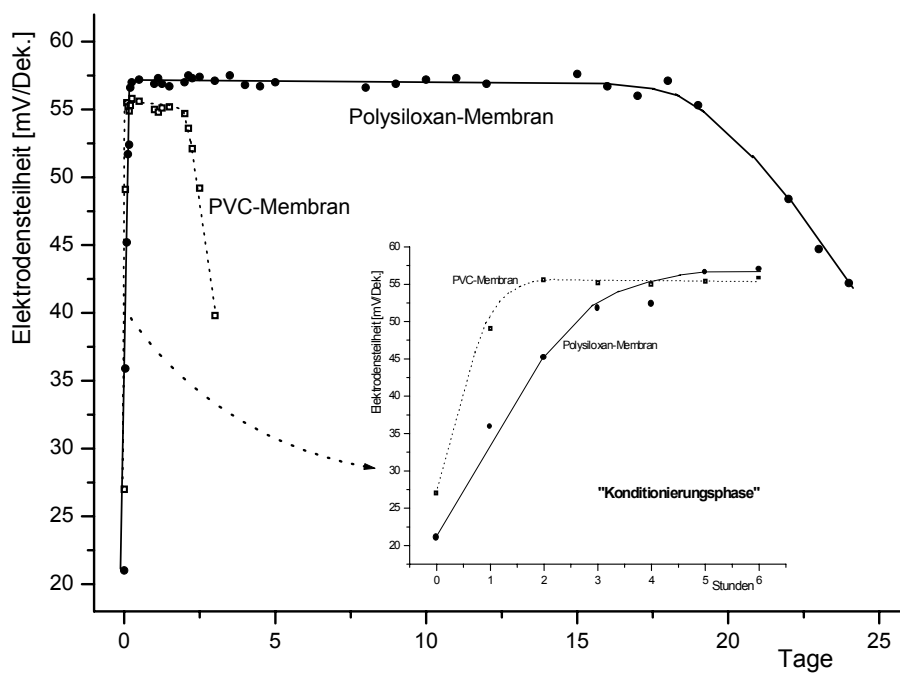


Abbildung 39: Vergleich des Langzeitverhaltens zwischen K-selektiven Polysiloxan- und PVC-Membran bei Einsatz im FIA-Betrieb (am Beispiel der K-selektiven DMASi/MMASi/CyMA (40/36/24)- Polysiloxan-Membran) (keine exakte statistische Bewertung, nähere Angaben im Text)

Die Bestimmung der Lebensdauer der Sensoren erfolgte sowohl im batch-Verfahren als auch unter Fließbedingungen nur durch Einfachbestimmungen an jeweils zwei Membranen gleicher Zusammensetzung. Fiel bei den Untersuchungen im batch-mode ein Sensor aufgrund eines defekten Transducers aus, wurden die Untersuchungen mit dem verbleibenden Sensor fortgesetzt. Eine statistische Bewertung der Ergebnisse wurde aus diesen Gründen nicht durchgeführt. Auf die Richtigkeit der erhaltenen Werte kann jedoch geschlossen werden, da die Ergebnisse aller untersuchten Polysiloxanmembranen – trotz unterschiedlicher Zusammensetzung – keine nennenswerten Unterschiede aufwiesen.

So wurde z.B. unter Fließbedingungen für die DMASi/MMASi (40/60 Mol-%) – Membranen die Lebensdauer mit 16 und 20 Tagen bestimmt, die DMASi/MMASi/CyMA (40/36/24 Mol-%) – Membranen wiesen je eine Lebensdauer von 18 und 19 Tagen auf und für die DMASi/MMASi/CyEMA (40/36/24 Mol-%) – Membranen wurden 17 und 19 Tage ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen im batch-Verfahren zeigt Tabelle 15.

Die Hauptursachen für diese lange Lebensdauer sind ebenfalls in den Eigenschaften der Polymermembranen zu finden. Das Fehlen eines äußeren Weichmachers sowie der Einbau der sensorisch aktiven Komponenten in das Polymergerüst der Polysiloxane verhindern das Herauslösen von Membrankomponenten aus dem Netzwerk.

Sol-Gel-Analysen zeigten, daß sich ein Teil der in die Membranen eingebrachten Ionophore und Leitsalze überhaupt nicht mehr aus den Polymeren extrahieren lassen.

Es konnte aber nicht geklärt werden, ob hierfür der Einbau der Moleküle in einen „Käfig“ des Polymergerüsts verantwortlich ist, oder ob Kettenübertragungsreaktionen während der Photopolymerisation zu einer kovalenten Bindung von Ionophor- und Leitsalz-Molekülen an das Polymere führen.

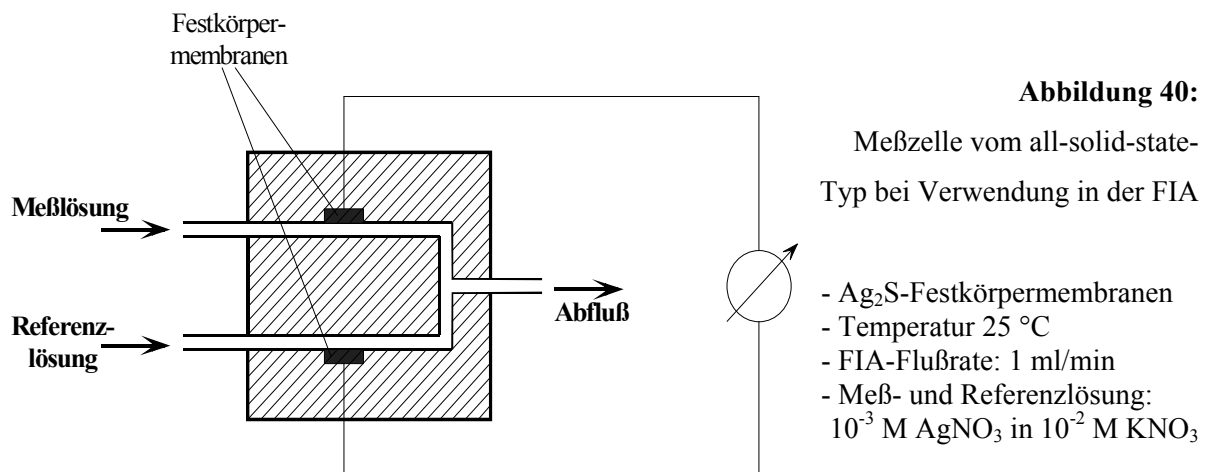
Neben den prinzipiellen Vorteilen, die eine lange Lebensdauer mit sich bringt, erweitern sich auch die Einsatzmöglichkeiten für die ionenselektiven Polysiloxan-Sensormembranen. Im Vergleich zu herkömmlichen, auf weichmacherhaltigen Polymeren basierenden Membranen ergibt sich beim Einsatz von Polysiloxanen die Möglichkeit, sehr kleine und sehr dünne Membranen abzuschneiden. Eine besondere Bedeutung könnte dies in der Mikrosystemtechnik, z.B. bei der Fertigung von Sensorchips oder der Entwicklung von Mikrosystemen, erlangen.

Abbildung 39 zeigt aber auch einen kleinen Nachteil des Einbaus der sensorisch aktiven Komponenten in das Polymergerüst der Polysiloxane. Die fehlende Beweglichkeit sowie das

im Vergleich zu Poly-Bis-GMA und PVC-Membranen engere Netzwerk bewirken längere Konditionierungsphasen vor einem Einsatz der Sensoren. Während PVC-Membranen bereits nach ca. 1½ – 2 Stunden konditioniert waren und ein stabiles Elektrodenpotential aufwiesen, benötigten die Sensoren mit Polysiloxanmembran etwa 4 – 5 Stunden.

Eine weitere das Langzeitverhalten charakterisierende Größe ist die (Langzeit)drift des Sensorsignals. Diese wurde bestimmt und liegt bei den mit Polysiloxanmembran beschichteten Sensoren im Bereich von 0,05 bis 0,25 mV/h. Sie unterscheidet sich somit nicht nachweisbar vom Driftverhalten der Sensoren mit PVC- oder Poly-Bis-GMA-Membranen.

Dies liegt daran, daß es sich bei der bestimmten Driftrate der Sensoren um eine summarische Größe handelt, in die neben der Potentialdrift der ionenselektiven Membran auch Drifterscheinungen im Bereich der anderen Bauelemente der Meßkette, z.B. Drifterscheinungen der Referenzelektrode oder im Bereich des Stromschlüssels usw.) einfließen. So zeigten beispielsweise durchgeführte Driftmessungen in einer Durchflußzelle vom all-solid-state-Typ nach ¹¹⁹ (vgl. Abbildung 40, die Elektrodenpotentiale zweier ionenselektiver Festkörper-Membranen werden gegeneinander vermessen) nur Driftraten zwischen 0,02 bis 0,1 mV/h, da in einem solchen System ein Großteil der möglichen Quellen für die Signaldrift ausgeschlossen wird.



Als Konsequenz ergibt sich aufgrund der Drifterscheinungen beim Einsatz ionenselektiver (Mikro)sensoren die Notwendigkeit einer häufigen Nachkalibrierung. Dieses Problem kann auch durch eine Verwendung von polymergestützten Sensormembranen auf der Basis vernetzter Polysiloxane nicht verbessert werden.

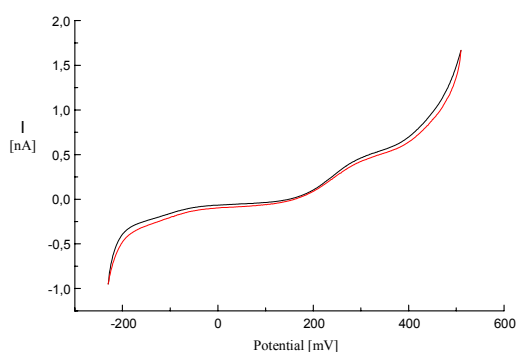
4.7. Sensormembranen mit kovalent bindbarem Ionophor

4.7.1. Voruntersuchungen zur Eignung der synthetisierten Produkte als Ionophore

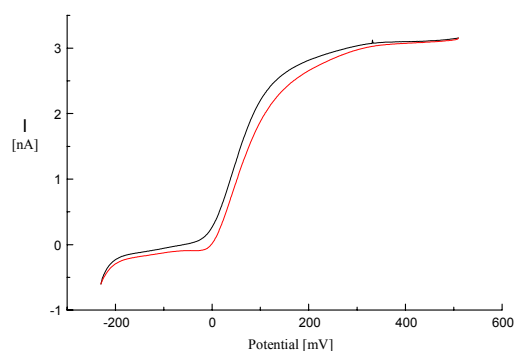
In ersten Versuchen wurde die prinzipielle Eignung der synthetisierten Produkte als Ionophor getestet.

Bei dem **Ca-Ionophor** erfolgte dies in Zusammenarbeit mit Herrn DR. WILKE, Institut für Analytik und Umweltchemie, durch cyclovoltammetrische Untersuchungen des Calciumdurchtritts durch die Grenzfläche Nitrobenzol – Wasser, wobei das entsprechende Ionophor im Nitrobenzol gelöst ist. Zum Vergleich wurden die selben Untersuchungen unter Verwendung des kommerziell erhältlichen Ca-Ionophors I durchgeführt. Die erhaltenen cyclischen Voltammogramme zeigt Abbildung 41.

Die Stufen im Bereich von 150...300 mV beim synthetisierten und 0...200 mV beim kommerziell erhältlichen Ionophor charakterisieren den Übergang des Ca^{2+} in die organische Phase, wobei die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ ca. 230 mV (synthetisiertes Produkt) und 55 mV Ca-Ionophor I) betragen.



synthetisiertes Ca-Ionophor



(kommerzielles) Ca-Ionophor I

Abbildung 41: Vergleich der cyclischen Voltammogramme zweier Ca-Ionophore

(in beiden Fällen gilt: $c_{\text{Ionophor}} = 0,01 \text{ mol/l}$ in der Nitrobenzol-Stammlösung
 Stammlösung : $0,01 \text{ mol/l}$ Tetradodecylammonium-tetrakis-(4-chlorophenyl)borat [Leitsalz] in Nitrobenzol /
 $c_{\text{MeBion (Ca)}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$)

Die Lage der Halbstufenpotentiale stellt ein Maß für die Komplexbildungseigenschaften (Komplexstabilität und -damit verbunden- der Übergang des Ca^{2+} in die organische Phase) dar. Die Komplexbildung erfolgt um so schlechter, je größer $E_{1/2}$ ist, also beim synthetisierten Ionophor. Das erhaltene $E_{1/2}$ von ca. 230mV ist jedoch noch nicht so groß, daß von einer Nutzung des synthetisierten Ionophors in ionenselektiven Membranen abgeraten werden muß. Die Stufenhöhe ($I_{\text{Ende}} - I_{\text{Anfang}}$ [nA]) hängt hauptsächlich von den Konzentrationen der beteiligten Komponenten (diese sollten aber in beiden Messungen gleich sein) sowie deren chemischen und physikalischen Eigenschaften (z.B. Molekülgröße, Polarität ...) ab. Die deutlich niedrigere Stufenhöhe des synthetisierten Ionophors ist aber auf die vorhandenen Verunreinigungen zurückzuführen.

Weiterhin läßt sich in den Voltamgrammen ein unsymmetrischer Stufenverlauf beobachten. Dies ist ein Indiz für die Bildung höherwertiger Komplexe (1:2-Komplexe zwischen Ca^{2+} -Ion und Ionophor).

Um eventuelle negative Beeinträchtigungen (beim synthetisierten Ionophor) z.B. durch die Photopolymerisation auszuschließen, wurden Tests mit dem kommerziellen Ca-Ionophor I und dem synthetisierten Ionophor in PVC-Membranen durchgeführt. Diese Membranen setzten sich hierbei aus ca. 25% PVC, 72,5% o-NPOE, 1,5% Ionophor und 0,75 – 1% KtpClPB zusammen.

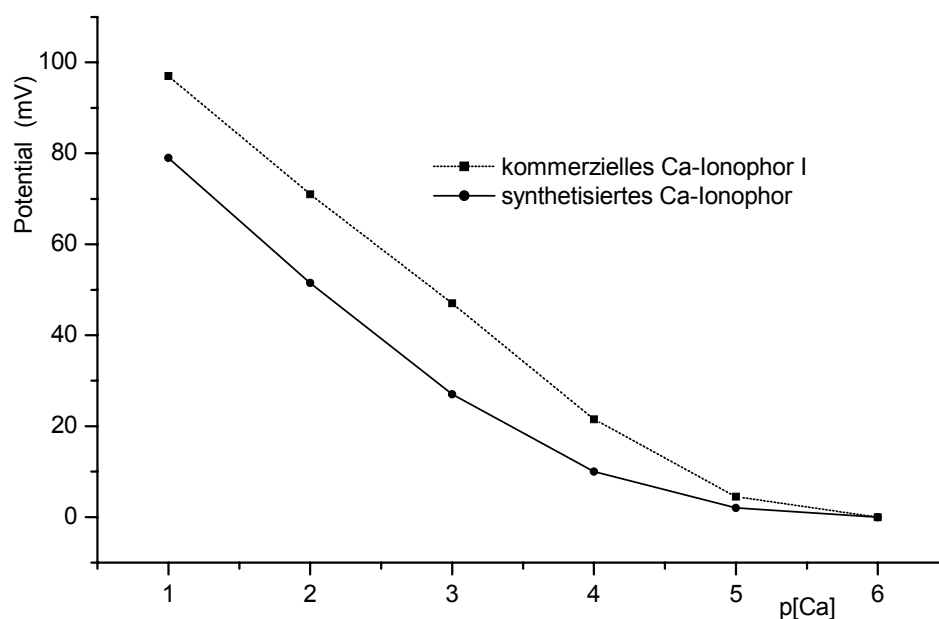


Abbildung 42: Konzentrationsansprechverhalten der getesteten Ca-Ionophore beim Einsatz in einer PVC-Membran im batch-Verfahren (Sensorparameter vgl. Tabelle 19)

Tabelle 19: Konzentrationsansprechverhalten Calcium-ionenselektiver PVC-Membranen mit unterschiedlichen Ionophoren (je 3 Membranen, jeweils Zweifachbestimmung, P = 95%)

	kommerzielles Ionophor:	synthetisiertes Ionophor:
ES [mV/Dek.]	25,0 ± 1,5	25,0 ± 2,0
pNG [-log c]	4,5...5	4...4,5
linearer Bereich	bis 10^{-4} mol/l Ca ²⁺	bis 10^{-3} mol/l Ca ²⁺

Im Vergleich zum Ionophor I zeigt das synthetisierte Ca-Ionophor beim Einsatz im kovalent ungebundenem Zustand in PVC-Membranen eine durchaus akzeptable Sensorcharakteristik (Abbildung 42, Tabelle 19). Ein prinzipieller Einsatz als kovalent bindbares Ionophor scheint deshalb möglich.

Beim synthetisierten **K-Ionophor** erfolgte die Überprüfung auf die Eignung als Ionophor ausschließlich durch die Testung der Sensoreigenschaften beim Einsatz im kovalent ungebundenem Zustand in PVC-Membranen, bestehend aus ca. 32% PVC, ca. 65% DOA, 2-2,5% Ionophor und 1% KtpCIPB.

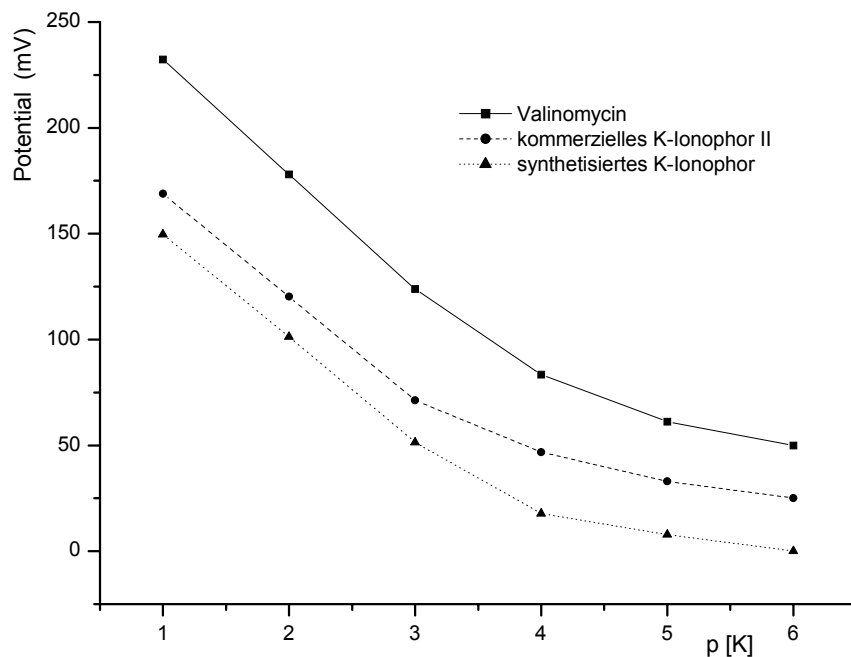


Abbildung 43: Vergleich des Konzentrationsansprechverhaltens kaliumselektiver PVC-Membranen bei Verwendung unterschiedlicher Ionophore im batch-mode (Sensorparameter vgl. Tabelle 20)

Tabelle 20: Konzentrationsansprechverhalten Kalium-ionenselektiver PVC-Membranen mit unterschiedlichen Ionophoren (soweit nicht anders angegeben: je 3 Membranen, jeweils Zweifachbestimmung, P = 95%)

	Valinomycin	Kommerzielles K-Ionophor II *	Synthetisiertes K-Ionophor
ES [mV/Dek.]	54,0 ± 1,5	49,0 ± 0,8	50,2 ± 1,6
pNG [-log c]	4,1	3,3	3,5 ... 3,6
linearer Bereich	bis 10^{-3} mol/l K ⁺	bis 10^{-3} mol/l K ⁺	bis 10^{-3} mol/l K ⁺

(* im Fall des K-Ionophor II erfolgte keine statistische Bewertung, da nur zwei Membranen ohne Wiederholungsmessungen untersucht wurden)

Wie Abbildung 43 und Tabelle 20 entnommen werden kann, ist auch beim synthetisierten Produkt ein prinzipieller Einsatz als Ionophor möglich.

4.7.2. Kalium- und Calcium-selektive Polysiloxan-Sensormembranen mit kovalent gebundenem Ionophor

Die synthetisierten Ionophore polymerisieren während der Belichtung der Membran mit den anderen Membrankomponenten und werden so kovalent an das Netzwerk gebunden.

In den Untersuchungen an Sensoren mit Polysiloxanmatrix zeigten jedoch die calciumselektiven Membranen eine deutliche Verschlechterung der Eigenschaften der Sensoren (Abbildung 44, Tabelle 21).

Einerseits können hierfür Verunreinigungen im synthetisierten Ionophor verantwortlich sein. Da das synthetisierte Ionophor beim Einsatz im kovalent ungebundenen Zustand in PVC-Membranen eine wesentlich bessere, dem Ca-Ionophor I gleichwertige Sensorcharakteristik aufweist, muß andererseits davon ausgegangen werden, daß das Ionophor nach einer kovalenten Fixierung keine ausreichende Beweglichkeit besitzt, um im vollen Umfang analytisch aktiv zu sein. Auch kommen sterische Gründe, wie z.B. Veränderungen in der Molekülgeometrie durch das engmaschige Polysiloxan-Netzwerk, als Gründe für die Verschlechterung der Sensoreigenschaften in Frage, die auch die etwas schlechteren Eigenschaften der kaliumselektiven Sensoren mit Polysiloxan-Membran und K-Ionophor II im Vergleich zur Poly-Bis-GMA-Membran mit dem selben Ionophor (Tabelle 16) erklären.

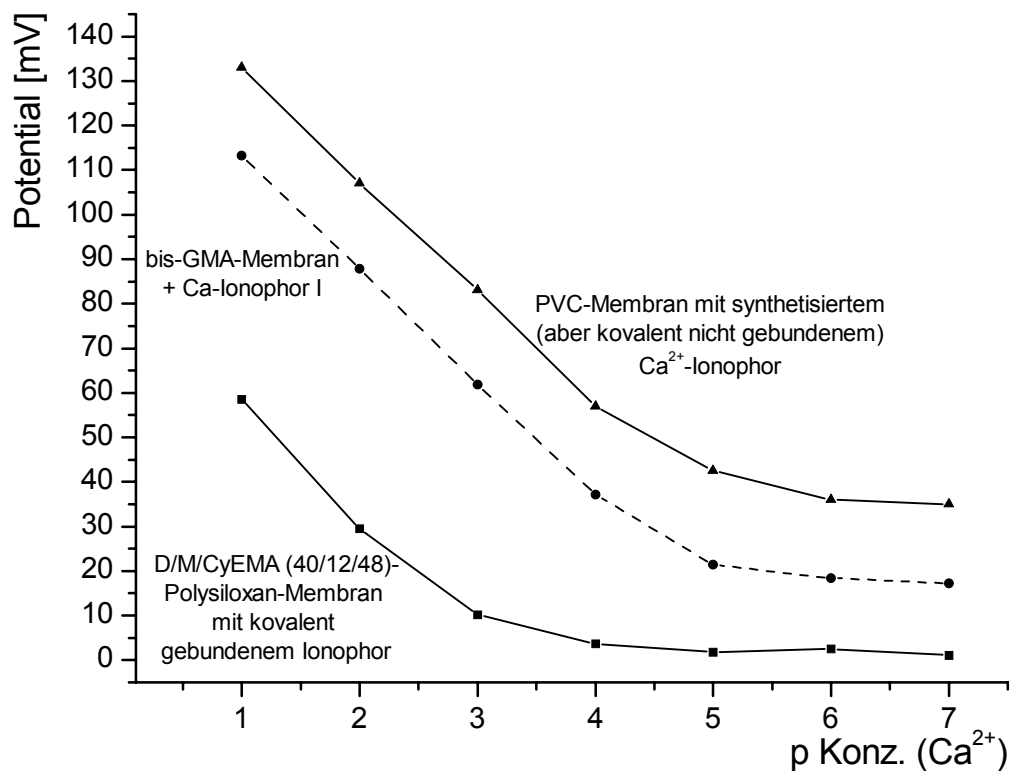


Abbildung 44: Vergleich des Konzentrationsansprechverhaltens Calcium-selektiver Membranen bei Verwendung von gebundenem und ungebundenem Ionophor (angegebene Polysiloxan-Membranen: Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (40/12/48)-Membranen)

Tabelle 21: Eigenschaften untersuchter und optimierter Calcium- und Kalium-selektiver Polysiloxanmembranen mit kovalent gebundenen Ionophoren (je 3 Membranen, jeweils Dreifachbestimmung, P = 95%)

verwendete Monomermischung (Zusammensetzung in Mol-%)	sensorisch aktive Komponenten (Gehalt in Ma-%)	Steilheit d. Elektroden [mV/Dek.]	Nachweis -grenze (- log)	linearer Bereich [mol/l]	$\tau = t_{90\%}$ [s]
Poly(DMASi-MMASi) (40/60)	synth. Ca-Ionophor: 6% KtpCIPB : 3%	23,9± 1,9	3,2 ... 3,4	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	< 60
Poly(DMASi-MMASi-CyMA) (40/24/36)	synth. Ca-Ionophor: 6% KtpCIPB : 3%	24,5± 1,7	3,2	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	< 60
Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (40/12/48)	synth. Ca-Ionophor: 6% KtpCIPB : 3%	23,4± 1,6	3,2	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	< 60
Poly(DMASi-MMASi) (40/60)	synth. K-Ionophor: 5% KtpCIPB : 2%	44,2 ± 2,2	3,4	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	< 45
Poly(DMASi-MMASi-CyMA) (40/24/36)	synth. K-Ionophor: 5% KtpCIPB : 2%	47,5 ± 1,8	3,3	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	< 45
Poly(DMASi-CyMA) (40/60)	synth. K-Ionophor: 5% KtpCIPB : 2%	46,9 ± 2,1	3,3	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	< 45
Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (40/12/48)	synth. K-Ionophor: 5% KtpCIPB : 2%	46,3 ± 2,0	3,3	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	< 45

Im Vergleich zu den calciumselektiven Membranen wurden für die kaliumselektiven Sensorbeschichtungen keine signifikanten Unterschiede zwischen Polysiloxanmembranen mit dem kovalent gebundenem Ionophor (Tabelle 21, Abbildung 45) und Membranen mit dem handelsüblichen K-Ionophor II (Tabelle 16) gefunden.

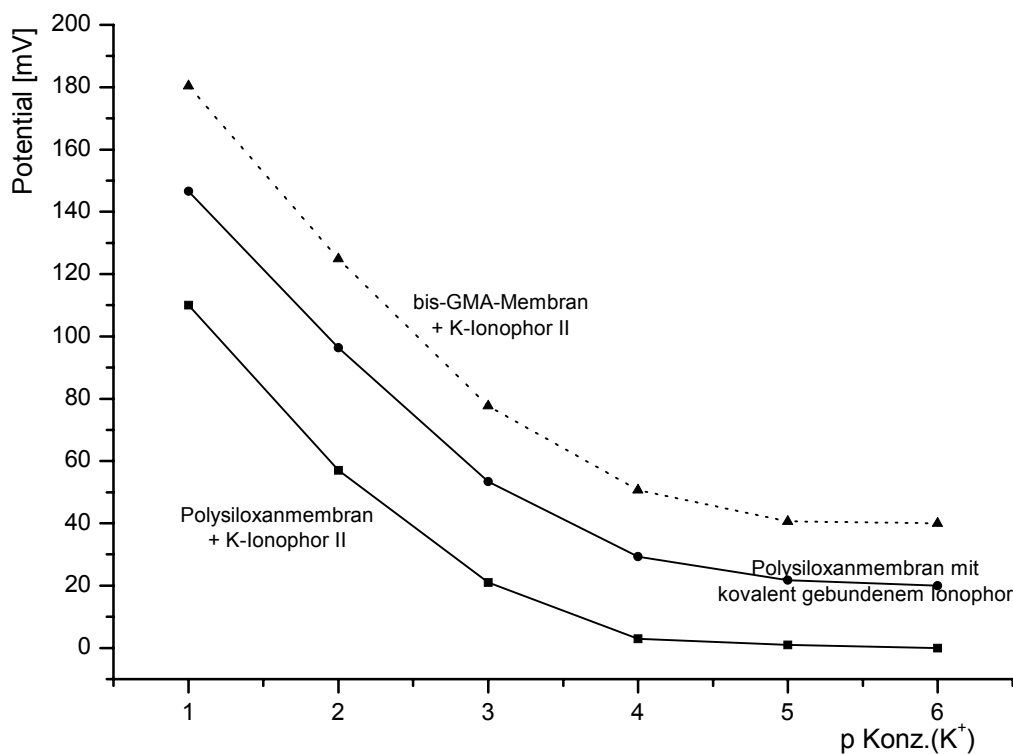


Abbildung 45: Vergleich des Konzentrationsansprechverhaltens Kalium-selektiver Membranen bei Verwendung von gebundenem und ungebundenem Ionophor (angegebene Polysiloxan-Membranen: Poly(DMASi-MMASi-CyEMA) (40/12/48)-Membranen)

In Übereinstimmung mit anderen Arbeiten ist am Beispiel der in dieser Arbeit synthetisierten und getesteten Ionophore zu erkennen, daß es möglich ist, diese kovalent an die Polymermatrix zu binden. Im Falle des untersuchten K-Ionophors bewirkte dieses Anbinden, im Vergleich zu den Membranen mit dem ungebundenen K-Ionophor II, keine signifikanten Unterschiede in der Charakteristik der resultierenden Sensoren.

Inwieweit die kovalente Ionophor-Bindung in Anbetracht der z.B. hohen Lebensdauer der untersuchten Polysiloxan-Sensormembranen mit kommerziellen, ungebundenen aktiven Komponenten von Vorteil ist, richtet sich im wesentlichen nach der Frage eines möglichen praktischen Einsatzes, wobei sich an dieser Stelle auch die Frage nach einer chemischen Fixierung des eingesetzten Leitsalzes stellt. Bezüglich einer immer stärker werdenden

Tendenz der Forschung in Richtung der Entwicklung von Mikrosystemen, lassen sich die Möglichkeiten, die aus einer Fixierung aktiver Sensorkomponenten resultieren, nur erahnen. Eine besondere Rolle werden weiterführende Untersuchungen aber spätestens dann einnehmen, wenn es um die Entwicklung ultra-dünner Sensormembranen, bis hin zu sensitiven LANGMUIR-BLODGETT-Membranen, geht.

4.8. Das dynamische Ansprechverhalten der Sensoren und dessen Abhängigkeit von den Polymereigenschaften

Die Charakterisierung des dynamischen Ansprechverhaltens wurde, wie in Kapitel 3.5.2. beschrieben, unter Fließbedingungen nach der Methode des maximalen Anstiegs, durch die Bestimmung des $(dE/dt)_{\max}$ – Wertes, durchgeführt.

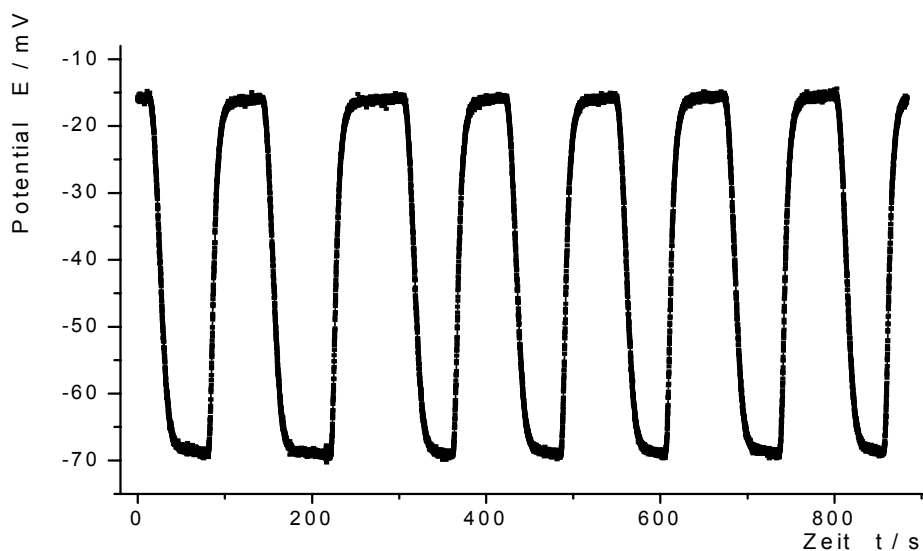


Abbildung 46: Ausschnitt einer Meßwertreihe zur Charakterisierung des dynamischen Ansprechverhaltens unter Fließbedingungen am Beispiel der DMASi/MMASi/CyEMA-(40/36/24)-Membran bei Kaliumgehalten von 10^{-2} und 10^{-3} mol/l in den Meßlösungen

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 22.

Das schnellste Ansprechen der kaliumselektiven Sensoren war bei den Membranen mit Valinomycin zu beobachten. Wesentlich langsamer sprechen Membranen der gleichen Zusammensetzung, aber mit dem K-Ionophor II, auf die Kalium-Konzentrationsänderung in der Meßlösung an.

Tabelle 22: Dynamisches Ansprechverhalten $[(dE/dt)_{\max}]$ der ionenselektiven Sensoren bei 25°C unter Fließbedingungen (je 2 Membranen, jeweils mindestens 10 Bestimmungen, P = 95 %)

Nr.	Membran (Zusammensetzung in Mol-%)	Verwendetes Ionophor (Ma-%)	Leitsalz (Ma-%)	„Dyn. Ansprechverhalten“ $(dE/dt)_{\max}$ (25°C) in mV/s
1	DMASi/MMASi (40/60)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	2,70 ± 0,05
2	DMASi/MMASi/CyEMA (50/35/15)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,03 ± 0,02
3	DMASi/MMASi/CyEMA (40/48/12)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	2,97 ± 0,05
4	DMASi/MMASi/CyEMA (40/36/24)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,56 ± 0,06
5	DMASi/MMASi/CyEMA (40/24/36)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,70 ± 0,04
6	DMASi/MMASi/CyEMA (40/12/48)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,98 ± 0,06
7	DMASi/CyEMA (40/60)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,57 ± 0,06
8	DMASi/MMASi/CyMA (40/36/24)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,38± 0,08
9	DMASi/MMASi/CyMA (40/24/36)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,48 ± 0,03
10	DMASi/MMASi/CyMA (40/12/48)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,20± 0,04
11	DMASi/CyMA (40/60)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	2,65 ± 0,04
12	DMASi/MMASi/TFEM (40/48/12)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	1,77± 0,02
13	DMASi/MMASi/TFEM (40/36/24)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	2,13 ± 0,03
14	DMASi/MMASi/TFEM (40/24/36)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,50 ± 0,07
15	DMASi/MMASi/HFIA (40/36/24)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	2,89 ± 0,04
16	DMASi/MMASi/HFIA (40/24/36)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,10 ± 0,05
17	DMASi/HFIA (40/60)	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,74 ± 0,05
18	PVC / DOA	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	1,05 ± 0,06
19	Bis-GMA / DBS	4% Valinomycin	2% KtpCIPB	3,26 ± 0,09
20	DMASi/MMASi (40/60)	4% K-Ionoph. II	2% KtpCIPB	1,98 ± 0,06
21	DMASi/MMASi/CyEMA (40/12/48)	4% K-Ionoph. II	2% KtpCIPB	2,29 ± 0,14
22	DMASi/MMASi/CyMA (40/24/36)	4% K-Ionoph. II	2% KtpCIPB	2,18 ± 0,12
23	DMASi/CyMA (40/60)	4% K-Ionoph. II	2% KtpCIPB	1,90 ± 0,06
24	DMASi/MMASi (40/60)	4% synth. K-Ionoph.	2% KtpCIPB	2,31 ± 0,10
25	DMASi/MMASi/CyEMA (40/12/48)	4% synth. K-Ionoph.	2% KtpCIPB	3,04 ± 0,06
26	DMASi/MMASi/CyMA (40/24/36)	4% synth. K-Ionoph.	2% KtpCIPB	2,72 ± 0,07
27	DMASi/CyMA (40/60)	4% synth. K-Ionoph.	2% KtpCIPB	2,39 ± 0,09
28	DMASi/MMASi (40/60)	5% Ca-Ionoph. I	3% KtpCIPB	0,89 ± 0,04
29	DMASi/MMASi/CyEMA (40/12/48)	5% Ca-Ionoph. I	3% KtpCIPB	1,16 ± 0,05
30	DMASi/MMASi/CyMA (40/24/36)	5% Ca-Ionoph. I	3% KtpCIPB	1,01 ± 0,04
31	DMASi/MMASi (40/60)	5% synth. Ca-Ionoph.	3% KtpCIPB	0,58 ± 0,02
32	DMASi/MMASi/CyEMA (40/12/48)	5% synth. Ca-Ionoph.	3% KtpCIPB	0,71 ± 0,02
33	DMASi/MMASi/CyMA (40/24/36)	5% synth. Ca-Ionoph.	3% KtpCIPB	0,67 ± 0,04

Ganz anders verhält es sich hingegen bei den Membranen mit kovalent gebundenem K-Ionophor, da diese ein schnelleres Ansprechen zeigen, als die Vergleichsmembranen mit dem K-Ionophor II. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden. Beide Ionophore besitzen einerseits identische analytisch aktive Gruppen, das kovalent gebundene Ionophor sollte aber in seiner Beweglichkeit noch stärker eingeschränkt sein als die herkömmlichen Verbindungen und deshalb langsamer ansprechen. So lässt sich z.B. das Verhalten der Ca-selektiven Sensoren verstehen, bei denen die mit dem kovalent gebundenem Ionophor deutlich langsamer auf Konzentrationsänderungen reagieren als die Vergleichsmembranen mit kommerziellem Ionophor.

Neben einer Abhängigkeit der Ansprechdynamik der Sensoren von den jeweiligen aktiven Zusätzen lassen sich auch Unterschiede zwischen Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen erkennen (Abbildung 47).

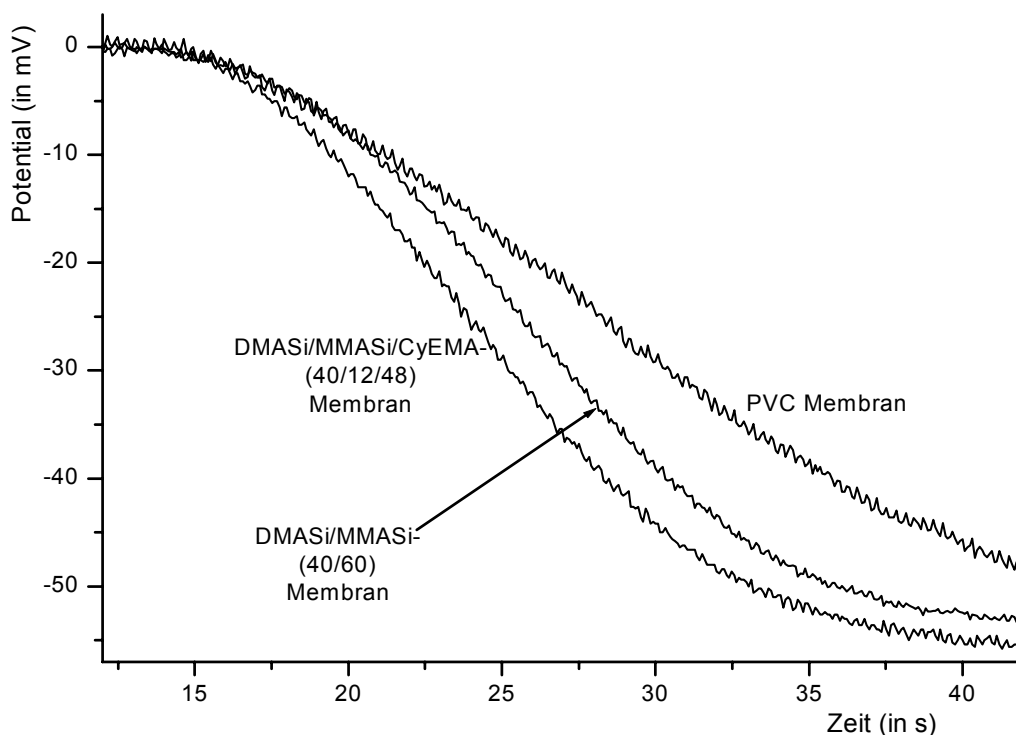


Abbildung 47: Vergleich der Signalentwicklung an Sensoren mit unterschiedlichen Membranzusammensetzungen bei einem Meßionen-Konzentrationswechsel von 10^{-2} auf 10^{-3} mol/l unter Fließbedingungen

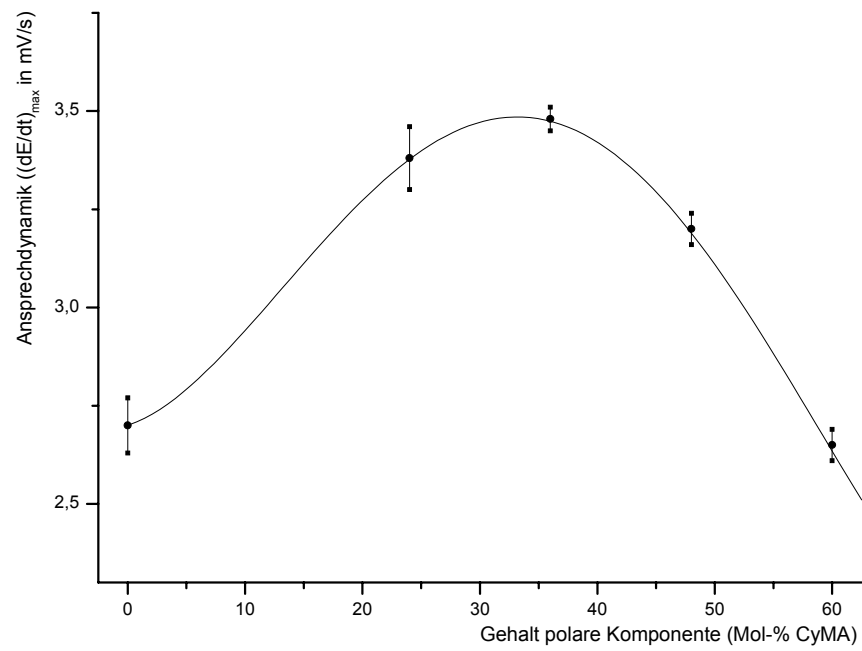
Die Abbildungen 48 und 49 zeigen die Abhängigkeiten des dynamischen Ansprechverhaltens ($(dE/dt)_{\max}$ - Werte entsprechend Tabelle 22) von der Zusammensetzung (Gehalt an polarer Komponente) und den Eigenschaften (Glasübergangstemperatur T_g) der kaliumselektiven CyMA- und CyEMA-haltigen Polysiloxan-Sensormembranen.

Es zeigen sich deutliche und signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Membranen (z.T sind die Ergebnisse erst bei größeren Unterschieden in der Membranzusammensetzung eindeutig unterscheidbar, "benachbarte" Werte lassen sich nicht immer signifikant voneinander unterscheiden).

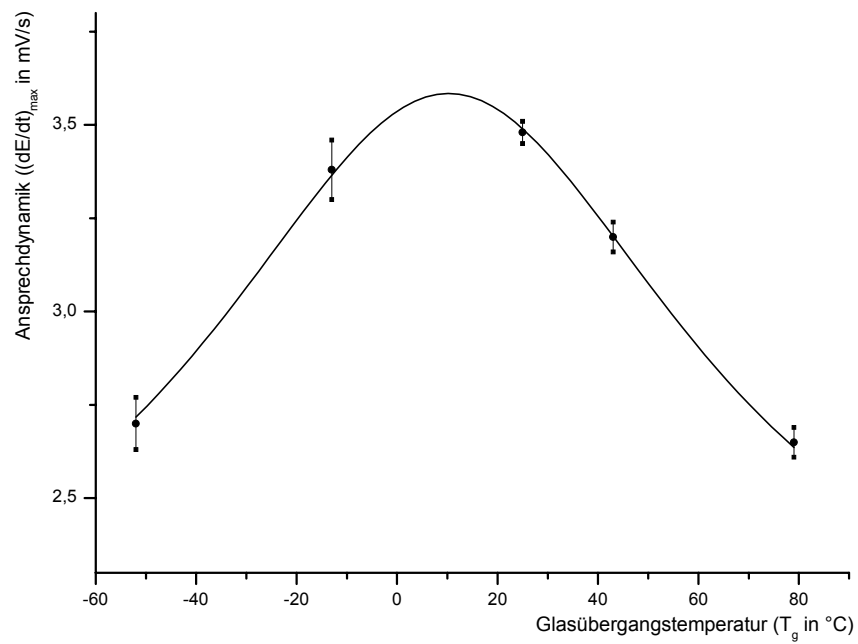
Im Anhang sind Einzelmeßwerte und statistische Bewertungen für ausgewählte Sensormembranen tabelliert (Kapitel 6.1.).

Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- 1.) Das dynamische Ansprechverhalten der eingesetzten Sensoren zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Gehalt an polarer Komponente im Polymeren. Eine Erhöhung der CyMA- und CyEMA- Gehalte (bis zu einer bestimmten Menge) führt zu einer Erhöhung der Ansprechdynamik und somit eine Verbesserung der Sensoreigenschaften.
- 2.) Eine Erhöhung des Gehaltes an polarer Komponente bewirkt gleichzeitig eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur (T_g) der resultierenden Polymere. Eine besondere Rolle spielt dies, wenn die T_g der Polymermatrices in einen Bereich steigen, der sich in der Größenordnung der Raumtemperatur (RT) und darüber befindet. Der Übergang von gummiartig zu glasartig-fest bewirkt eine starke Abnahme der Flexibilität der Polymerketten, welche sich negativ auf die dynamischen Sensoreigenschaften auswirken. Dieser Effekt überwiegt dann, so daß sich auch das dynamische Ansprechverhalten (trotz Erhöhung des Gehaltes an polarer Komponente) verschlechtert.
- 3.) Aus den Einflußfaktoren der Punkte 1.) und 2.) ergibt sich ein Optimum des dynamischen Ansprechverhaltens. Am Beispiel der CyEMA-Membranen zeigte sich, daß dieses Optimum auch noch in Bereichen zu finden ist, in denen sich die Glasübergangstemperatur des Polymeren oberhalb der Raumtemperatur befindet. Die Ursache hierfür liegt in der Tatsache begründet, daß es sich bei der Glasübergangstemperatur nicht um eine feste Temperatur (wie z.B. bei Schmelz- und Siedepunkten) handelt, sondern um einen Temperaturbereich, der sich durchaus über 50 – 100 °C erstreckt. Deshalb ist davon auszugehen, daß in den CyEMA-Membranen mit einer T_g im Bereich von 50-60°C noch immer eine ausreichende Flexibilität vorliegt, so daß sich erst in diesem Temperaturbereich das schnellste dynamische Ansprechverhalten der entsprechenden Sensoren zeigt.

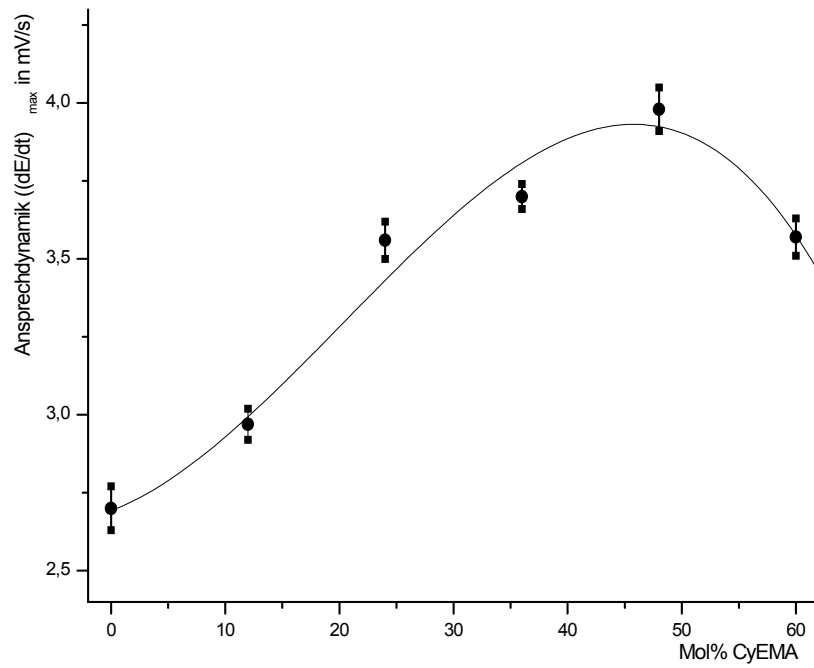


(a) DMASi/MMASi/CyMA-Membranen

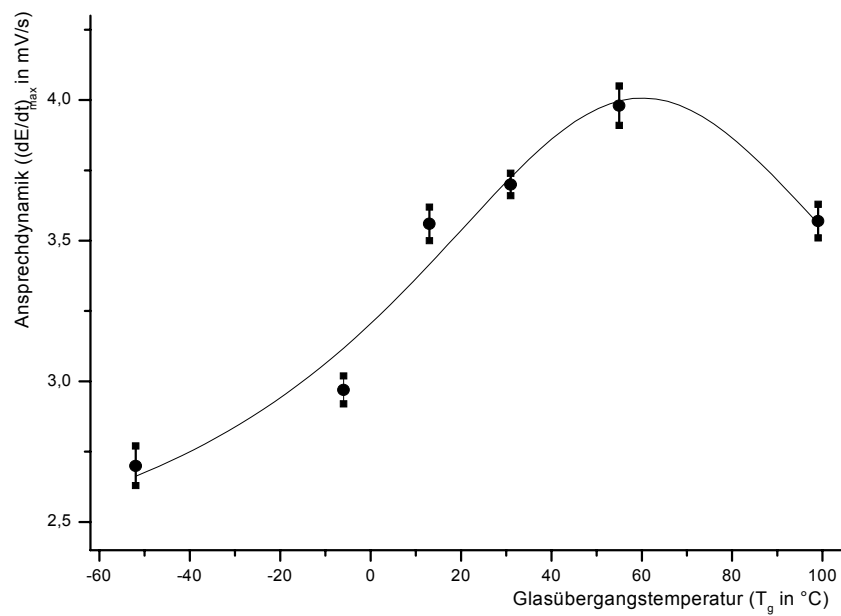


(b) DMASi/MMASi/CyMA-Membranen

Abbildung 48: Abhängigkeit des dynamischen Ansprechverhaltens vom Gehalt an polarer Komponente (a) bzw. von der Glasübergangstemperatur T_g (b) der kaliumselektiven CyMA- haltigen Polysiloxanmembranen



(a) DMASi/MMASi/CyEMA-Membranen



(b) DMASi/MMASi/CyEMA-Membranen

Abbildung 49: Abhängigkeit des dynamischen Ansprechverhaltens vom Gehalt an polarer Komponente (a) bzw. von der Glasübergangstemperatur T_g (b) der kaliumselektiven CyEMA-haltigen Polysiloxanmembranen

- 4.) Bei den CyEMA-haltigen Membranen wird eine bessere Ansprechcharakteristik als bei den Polymermatrices mit CyMA als polarer Komponente beobachtet. Von allen untersuchten Valinomycin-haltigen kaliumselektiven Matrixmembranen spricht die DMASi/MMASi/CyEMA- (40/12/48 Mol-%) Membran am schnellsten auf die Änderung der Kaliumkonzentration in der Meßlösung an.

Die HFIA- und TFEM-haltigen Polysiloxanmembranen zeigen bei einem Vergleich mit den CyMA- und CyEMA-haltigen Membranen auf den ersten Blick deutliche Abweichungen in ihrem dynamischen Ansprechverhalten (Abbildung 50).

Prinzipiell verhalten sich die HFIA-Membranen aber ähnlich den Membranen mit CyMA und CyEMA als polarer Komponente, jedoch scheint die Abhängigkeit der Ansprechdynamik von der eingesetzten Menge an polarem Zusatz weniger stark ausgeprägt zu sein. Das fehlende Maximum erklärt sich aus der relativ niedrigen Glasübergangstemperatur der Polymermembran mit dem höchsten HFIA-Gehalt, welche mit 46°C gerade im Bereich des optimalen dynamischen Ansprechverhaltens liegen sollte.

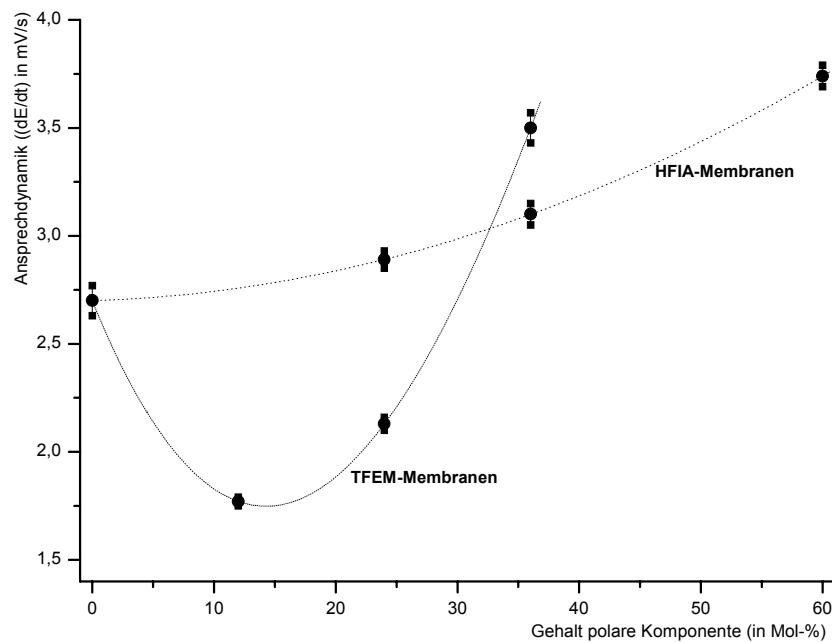


Abbildung 50: Dynamisches Ansprechverhalten HFIA- und TFEM-haltiger Polysiloxan-Membranen in Abhängigkeit vom Gehalt an polarer Komponente

Im Gegensatz zu allen anderen getesteten Polysiloxanmembranen zeigen die TFEM-Membranen bei einer Erhöhung der TFEM-Konzentration zuerst eine Verschlechterung des dynamischen Ansprechverhaltens. Die Ursache ist vermutlich das schnelle Verdampfen eines Teils des TFEM während der Präparation der Sensormembranen. Dies verschiebt das Verhältnis von bifunktionellem Vernetzer (DMASi) zu monofunktionellen Membrankomponenten (MMASi und polare Komponente) in Richtung einer Erhöhung des Vernetzer-Gehaltes. Die resultierenden Membranen weisen somit ein stärker vernetztes, engeres und weniger flexibles Netzwerk mit einer schlechteren Ansprechdynamik der Sensormembranen auf.

Man muß deshalb auch davon ausgehen, daß die an den Probekörpern charakterisierten Polymereigenschaften, z.B. die Glasübergangstemperatur, der TFEM-haltigen Polysiloxane nicht mit denen der hergestellten Sensormembranen übereinstimmen, da sich die sehr geringe Dicke der Sensorbeschichtungen fördernd auf die schnelle Verdampfung des TFEM auswirkt.

4.9. Messungen an Realproben

Zur praxisnahen Testung der Sensoren wurden die Gehalte an Kalium und Calcium in realen Proben bestimmt und mit Literatur- und Herstellerangaben sowie mit Ergebnissen eines anderen Analysenverfahrens (AES) verglichen.

Die ionenselektiven Membranen setzten sich aus 40 Mol-% DMASi, 12 Mol-% MMASi und 48 Mol-% CyEMA sowie den Ionophoren Valinomycin bzw. Ca-Ionophor I und dem Leitsalz KtpCIPB zusammen (Sensorcharakterisierung vgl. Tabelle 15 und Tabelle 17).

Die Ermittlung der Ergebnisse erfolgte bei den Messungen mit den Sensoren sowohl im batch- als auch im FIA-mode durch Fünffachbestimmungen, die AES-Messungen wurden dreimal wiederholt. Für alle Ergebnisse gilt eine statistische Sicherheit von $P=95\%$.

In Tabelle 23 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt.

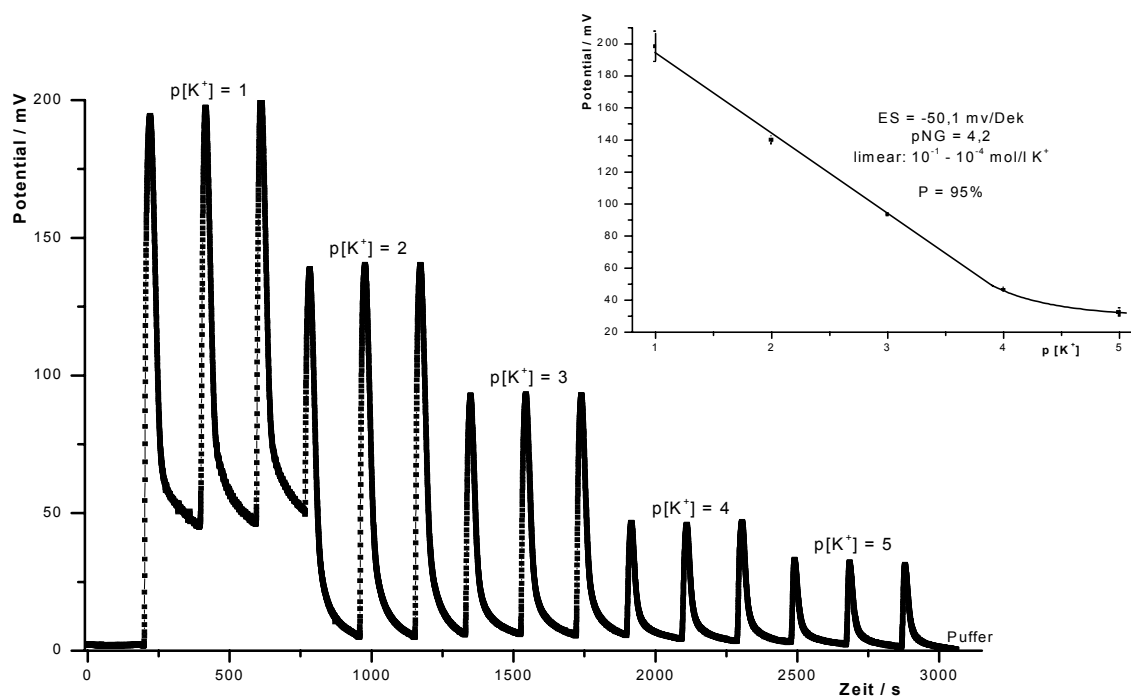


Abbildung 51: Einsatz eines kaliumselektiven Sensors unter Fließbedingungen (FIA) am Beispiel der Durchführung einer Kalibrierung (hier: Dreifachbestimmung) (FIA-Fluß: 1 ml/min, Prozent-Peaking-Verfahren bei einer injizierten Probemenge von 0,5 ml, anschließend 3 min Spülung mit Pufferlösung)

Tabelle 23: Kalium- und Calcium-Konzentrationen in Realproben (Angaben zur statistischen Bewertung der Ergebnisse im Text)

Probe	Hersteller- bzw. Literaturangabe [mmol/l]	ISFET-Messung (batch-mode) [mmol/l]	Dickschichtsensor (FIA-mode) [mmol/l]	Vergleichsmessung (AES) / [mmol/l]
<u>Kalium-Gehalt</u>				
Mineralwasser	0,015	0,017 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,016 ± 0,003
Flußwasser		3,82 ± 0,38	3,80 ± 0,42	3,67 ± 0,19
Infusionslösung	30	29,5 ± 1,5	28,9 ± 1,8	31,3 ± 1,1
Blut	3,8 – 5,5 ⁽¹²⁰⁾	4,96 ± 0,30	3,78 ± 0,43	
<u>Calcium-Gehalt</u>				
Mineralwasser	1,52	1,61 ± 0,28	1,50 ± 0,30	1,54 ± 0,06
Flußwasser		3,16 ± 0,47	3,10 ± 0,27	3,09 ± 0,13
Infusionslösung	-	-	-	-
Blut	2,25 – 2,75 ⁽¹²⁰⁾	2,12 ± 0,20	1,84 ± 0,31	

Die Resultate der Kaliumbestimmungen im Mineralwasser mittels Sensor dürfen nur als Anhaltspunkte verstanden werden. Die enthaltene Kaliumkonzentration befindet sich im Bereich der Sensor-Nachweisgrenze.

Prinzipiell lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Ergebnissen der einzelnen Meßverfahren feststellen.

Es fällt jedoch auf, daß die Ergebnisse der Sensormessungen, trotz einer höheren Anzahl von Parallelbestimmungen, stärkeren Schwankungen unterliegen. Bei der Verwendung der Sensoren im fließenden System vergrößert sich das Vertrauensintervall noch etwas mehr.

Die stärkeren Schwankungen sind einerseits nicht ungewöhnlich, schränken aber andererseits das mögliche Einsatzgebiet der membranbedeckten ionenselektiven Sensoren ein, besonders wenn es darum geht, sehr genaue Ergebnisse zu erzielen.

Besondere Probleme zeigten sich bei der Bestimmung der Elektrolytgehalte im Blut. Beim Kontakt der Sensoren mit der Meßlösung weisen diese deutlich stärkere Drifterscheinungen auf. Außerdem erhöhen sich die Ansprechzeiten der ionenselektiven Sensoren erheblich. Diese Erscheinungen sind auf Wechselwirkungen zwischen der hydrophoben Polymermembran und hydrophoben Blutbestandteilen (Fette, Eiweiße, ...) zurückzuführen.

Die längeren Sensor-Ansprechzeiten erklären die ermittelten niedrigeren Gehalte im FIA-mode.

Diese Probleme ließen sich durch eine Kalibrierung mit entsprechenden kommerziell erhältlichen Standardlösungen (Blut-Standard) minimieren. Da die Vergleichsmessungen mittels AES aufgrund technischer Probleme nicht möglich waren, spielte die Untersuchung von Blut nur eine untergeordnete Rolle. Deshalb wurde auf den Einsatz von Blut-Standards verzichtet.

5. Zusammenfassung

Weichmacherfreie strukturierbare Membranen für ionenselektive Sensoren sind durch Photopolymerisation von Siloxan-(meth-)acrylaten herstellbar, wobei diese auf der Oberfläche der Transducer in Gegenwart von Ionophor und Leitsalz polymerisiert werden können. Durch Terpolymerisation des bifunktionellen Dimethacryloxypropyl-Polydimethylsiloxan (DMASi) und des monofunktionellen Monomethacryloxypropyl-Polydimethylsiloxan (MMASi) sowie eines polaren Monomeren (CyMA, CyEMA, TFEM, HFIA) ist es möglich, polare ionensensitive Membranen mit hoher Kettenflexibilität, niedriger Glasübergangstemperatur und akzeptabler mechanischer Stabilität zu synthetisieren. Die thermischen Eigenschaften der Netzwerke können durch Variation des Molverhältnisses der Ausgangsmonomere gesteuert werden, wobei die Erhöhung des MMASi-Anteils der Monomermischung eine Absenkung der Glasübergangstemperaturen (T_g) der Netzwerke bewirkt und die Erhöhung des Anteils des polaren Monomeren die T_g heraufgesetzt.

Untersuchungen mittels Photo-DSC haben gezeigt, daß die Polymerisation im allgemeinen nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Es werden hohe Monomerumsätze erreicht, in einigen Fällen jedoch erst nach thermischer Nachbehandlung. Untersuchungen mittels Sol-Gel-Analyse ergaben allerdings, daß die Polymermatrix zum geringen Teil extrahierbare Bestandteile enthält. Bei diesen handelt es sich neben nicht umgesetzten Ausgangsmonomeren auch um nicht polymerisierbare Verunreinigungen der eingesetzten Siloxan-Methacrylate – z.B. unfunktionalisierte Siloxanketten und möglicherweise auch Cyclen.

Unter den zur Verfügung stehenden Photoinitiatoren ist 4-(2-Acryloylolethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-keton (APK) aus polymerchemischer Sicht am effektivsten. Im Vergleich zu Benzoin-isopropylether (BIPE) beschleunigt es die Polymerisation bei vergleichbarer Initiatormenge stärker. Für die Herstellung ionensensitiver Sensormembranen ist APK jedoch von Nachteil, da dieser Initiator die Glasübergangstemperaturen der Polymernetzwerke heraufsetzt.

In Gegenwart eines Leitsalzes ist eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit zu verzeichnen, wobei Salz und Ionophor nur einen geringen Einfluß auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Polymernetzwerke haben.

Probleme bereiteten die geringen Löslichkeiten der verwendeten Ionophore in der Monomerlösung. Um eine homogene Reaktionslösung herzustellen und um die

Reproduzierbarkeit der Fertigung der Sensormembranen zu erhöhen, mußte in Gegenwart eines Lösungsmittels polymerisiert werden. Dies hat Einfluß auf die Netzwerkstruktur und damit die Eigenschaften des Polymeren, was mittels DMA quantitativ untersucht wurde.

Unter den hergestellten Sensoren mit ionenselektiven Polysiloxanmatrixmembranen (photopolymerisiert mit BIPE) wurden insbesondere für Kaliumsensoren gleichwertige, z.B. Elektrodensteilheiten im Bereich von 50 bis 60 mV/Konzentrationsdekade, oder sogar bessere analytische Eigenschaften, z.B. Nachweisgrenzen $\leq 10^{-5}$ mol/l, ein linearer Bereich des Konzentrationsansprechverhaltens bis $< 10^{-4}$ mol/l sowie eine deutlich längere Lebensdauer der Sensoren, festgestellt, als für weichmacherhaltige Vergleichsmembranen aus PVC oder Poly(bis-GMA).

Bei Ca-selektiven Sensoren wurden akzeptable elektroanalytische Ergebnisse, z.B. Steilheiten zwischen 25 und 30 mV/Dek. und Nachweisgrenzen $< 10^{-5}$ mol/l, nur mit dem Ca-Ionophoren I von FLUKA erzielt.

Die Eigenschaften von Nitrat-selektiven Sensoren konnten nicht überzeugen.

Besonders hervorzuheben ist die überdurchschnittlich lange Lebensdauer der hergestellten Sensoren auf Polysiloxanbasis von etwa einem Jahr. Im Vergleich zu den PVC-Sensormembranen entspricht das einer Steigerung um mehr als das zehnfache.

Ähnlich den ionenselektiven Membranen mit kovalent gebundenen aktiven Komponenten ist aufgrund des fehlenden Ausblutens von Membranbestandteilen davon auszugehen, daß neben dem prinzipiellen Vorteil einer langen Funktionstüchtigkeit auch mit einer Verbesserung der biologischen Verträglichkeit (z.B. bei medizinischen Anwendungen) zu rechnen ist. Auch wenn hierzu keine Untersuchungen durchgeführt werden konnten, wird diese These beispielsweise durch Fakten wie die Einstufung des Valinomycins als „stark giftig“ oder die öffentliche Diskussion über die gesundheitliche Bedenklichkeit (bis hin zu einer Erhöhung des Krebsrisikos) von Phthalsäurederivaten als Weichmacher in Kunststoffen (diese werden auch in weichmacherhaltigen ionenselektiven Membranen eingesetzt) gestützt.

Bezüglich der getesteten Polymerzusammensetzungen lassen sich keine signifikanten Unterschiede in den allgemeinen Sensorparametern, z.B. Elektrodensteilheit, Nachweisgrenze und Selektivität, finden. Dabei ist es in den untersuchten Grenzen unerheblich, inwieweit sich die Polysiloxane in ihrer Zusammensetzung unterscheiden.

Bei der Verwendung gleicher sensorisch aktiver Zusätze können eindeutige Unterschiede zwischen den einzelnen ionenselektiven Polysiloxanmembranen nur in bezug auf deren dynamisches Ansprechverhalten beobachtet werden. Prinzipiell bewirkt eine Erhöhung des Gehaltes an polarem Comonomer ein schnelleres Ansprechen der Sensoren. Es geht aber auch mit einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur (T_g) einher. Da sich die daraus resultierenden starken Einschränkungen der Polymerflexibilität bei $T_g > \text{Raumtemperatur}$ negativ auf die Sensordynamik auswirken, existiert ein Optimum des dynamischen Ansprechverhaltens bei Membranzusammensetzungen, bei der sich die Glasübergangstemperatur des Polymeren im Bereich der Raumtemperatur befindet.

Es zeigte sich, daß CyEMA als polare Komponente, aufgrund der besseren Ansprechdynamik der resultierenden Sensormembranen, am besten geeignet ist. Von allen untersuchten kaliumselektiven Matrixmembranen mit dem Ionophor Valinomycin zeigte die DMASi/MMASi/CyEMA-Membran (40/12/48 Mol-%) das beste – und somit schnellste – dynamische Ansprechverhalten.

Anders verhält es sich bei einem Vergleich der Eigenschaften zwischen Sensoren mit Polysiloxan-Beschichtung und Sensoren mit PVC- oder Poly-bis-GMA-Membranen.

Um bei einer Verwendung von Polysiloxanen als Polymermatrixmaterial Eigenschaften zu erzielen, die vergleichbar sind mit denen der Referenzmembranen, ist die Verwendung deutlich größerer Mengen des jeweiligen Ionophors sowie des verwendeten Leitsalzes erforderlich. Dies ist insbesondere auf die erheblich geringere elektrische Leitfähigkeit der Polysiloxanmembranen zurückzuführen. Diese schlechte Leitfähigkeit stellt auch die Ursache dafür dar, daß es nicht möglich war, nitratselektive Sensormembranen mit befriedigenden Sensoreigenschaften herzustellen, da diesen Membranen kein separates Leitsalz zugesetzt wird.

Es stellte sich heraus, daß die erzielten Sensoreigenschaften bei den ionenselektiven Polysiloxan-Membranen stärker von der Wahl des eingesetzten Ionophors abhängen als bei den untersuchten weichmacherhaltigen Referenzmembranen. Besonders deutlich zeigte sich dies bei den calciumselektiven Membranen mit dem Ca-Ionophor II, bei dem die Bildung der Ion-Ionophor-Komplexe auf der Bildung von 1:2-Komplexen beruht. Dabei sind Effekte zu beobachten, die auf starke sterische Behinderungen sowie die Abnahme der Flexibilität der Ionophormoleküle, bedingt durch einen festen Einschluß in das Netzwerk der Polysiloxane, zurückzuführen sind und eine Verschlechterung der Sensorcharakteristik bewirken.

Auf der anderen Seite weisen in ihrer Zusammensetzung optimierte Polysiloxanmembranen bei der Verwendung geeigneter Ionophore keine schlechteren Sensoreigenschaften als die Referenzmembranen auf. Die gleichwertigen Elektrodensteilheiten, besonders jedoch die – im Vergleich zu den Membranen auf der Basis von weichmacherhaltigen Matrices – besseren Ergebnisse bei den Parametern linearer Konzentrationsansprechbereich und Nachweisgrenze lassen vermuten, daß der quasi weichmacherfreie Zustand und ein vergleichsweise enges Polymernetzwerk zu einer stabileren Phasengrenze zwischen Polysiloxanmembran und wäßriger Meßlösung führen, die weniger störanfällig ist und eine Vergrößerung des Meßbereichs zur Folge hat.

Um ein Ausbluten der sensorisch aktiven Komponenten zu verhindern und somit die Langzeitstabilität und die biologischen Verträglichkeit der Sensormembranen zu verbessern, wurden Versuche unternommen, das Ionophor kovalent an die Polymermatrix zu binden.

Es standen keine geeigneten handelsüblichen funktionalisierten Monomere, z.B. Ionenaustauscher, zur Verfügung, die als Ionophor in die Siloxanmembranen eingebracht werden konnten. Kovalent anbindbare Monomere mußten daher synthetisiert werden.

Synthesen zur Herstellung eines kovalent anbindbaren K-Ionophors sowie eines kovalent anbindbaren Ca-Ionophors wurden durchgeführt. Die elektroanalytische Aktivität der Ionophore konnte im kovalent ungebundenen Zustand in PVC-Membranen nachgewiesen werden.

Bei Verwendung dieser Ionophore in Polysiloxanmembranen zeigten sich bei den calciumselektiven Membranen deutliche Verschlechterungen in Konzentrationsansprechverhalten sowie der Selektivität der untersuchten Sensoren. Ursache hierfür sind die starke Beeinträchtigung der Flexibilität und auftretende sterische Behinderungen der Ionophor-Moleküle, welche bei den untersuchten Calcium-ionenselektiven Membranen eine nicht befriedigende Sensorcharakteristik bewirkten.

Im Unterschied dazu ergaben sich beim Einsatz des kovalent gebundenen K-Ionophors keine Beeinträchtigungen der Sensorparameter im Vergleich zum kommerziell erhältlichen K-Ionophor II von FLUKA.

Prinzipiell ist die Herstellung von Sensormembranen mit chemisch fixierten Ionophoren möglich. In Anbetracht der aus einem kovalenten Anbinden der aktiven Komponenten resultierenden Vorteile erscheinen weitere Forschungen auf diesem Gebiet als sinnvoll.

Abschließend läßt sich somit feststellen:

- Die untersuchten Siloxan-(meth-)acrylate können als Polymermatrix zur Fertigung ionenselektiver Sensormembranen verwendet werden.
- Der Zusatz eines Weichmachers ist nicht erforderlich.
- Die Präparation erfolgt durch Photopolymerisation auf der Sensoroberfläche und kann somit beispielsweise in mikrotechnologische Fertigungsverfahren integriert werden.
- Die Herstellung ist einfacher und weniger arbeits- und zeitintensiv als die Präparation der bisher in der Literatur beschriebenen Polysiloxanmembranen.
- Die resultierenden Sensoren zeichnen sich besonders durch eine sehr hohe Lebensdauer aus.
- Die Zusammensetzung der Sensormembran beeinflusst wesentlich das dynamische Ansprechverhalten des Sensors.
- Die kovalente Bindung entsprechender Ionophore an die Polymermatrix ist möglich.
- Die vorgestellte Arbeit stellt einen Beitrag auf dem Gebiet der Entwicklung von Sensormembranen dar. Neben der Beantwortung wirft sie aber auch neue Fragen auf. Sie soll deshalb auch als Anregung für weitere Forschungen auf diesem Gebiet angesehen werden.

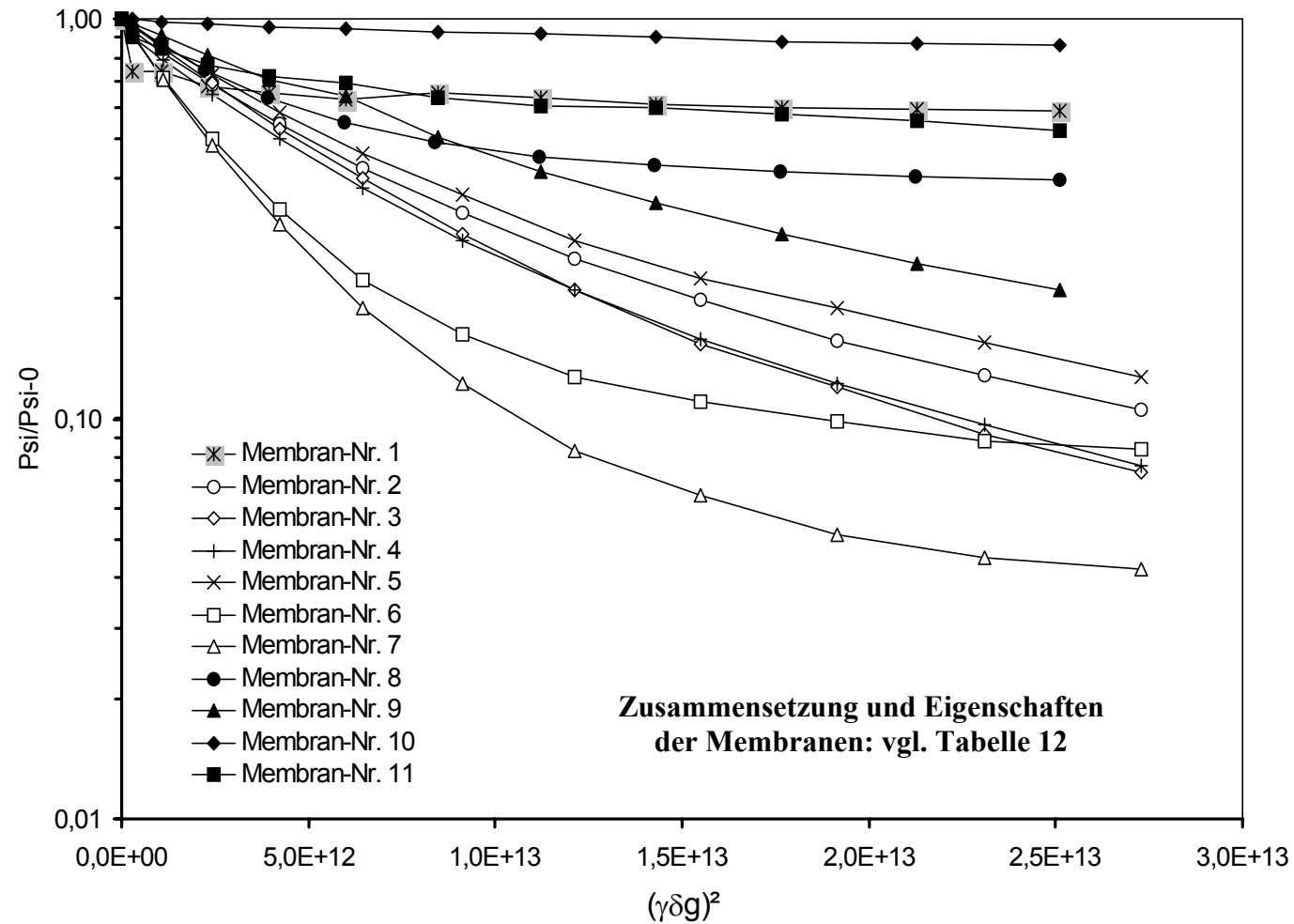
6. Anhang

6.1. Ausgewählte Beispiele für Meßwerte und statistische Bewertung des dynamischen Ansprechverhaltens unter Fließbedingungen

Tabelle 24: Meßwerte und Bewertung des dynamischen Ansprechverhaltens unter Fließbedingungen ($(dE/dt)_{\max}$ -Werte in mV/s) am Beispiel ausgewählter Valinomycin-haltiger kaliumselektiver Polysiloxan-Matrixmembranen bei Wechsel der Kaliumkonzentration von 10^{-2} auf 10^{-3} mol/l ($P = 95\%$)

Nr.	DMASi/MMASi (40/60)		DMASi/MMASi/CyEMA (40/12/48)	
	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 1	Sensor 2
1	2,61	2,86	3,82	3,94
2	2,63	2,71	3,97	4,11
3	2,85	2,82	4,12	4,09
4	2,70	2,59	3,98	4,01
5	2,56	2,76	3,78	3,85
6	2,60	2,84	4,08	3,98
7	2,75	2,73	4,03	3,80
8	2,85	2,57	4,15	4,02
9	2,59	2,68	3,97	3,81
10	2,69	2,64	3,94	4,05
11			4,06	
$\bar{x} \pm \Delta x$	2,68 ± 0,08	2,72 ± 0,08	3,99 ± 0,08	3,97 ± 0,09
s	0,1050978	0,1017622	0,1155382	0,1126646
	keine Unterschiede zwischen den Mittelwerten ($t_{\text{berechnet}} = 0,706$), die Werte können zusammengefaßt werden		keine Unterschiede zwischen den Mittelwerten ($t_{\text{berechnet}} = 0,325$), die Werte können zusammengefaßt werden	
$\bar{x} \pm \Delta x$	2,70 ± 0,05		3,98 ± 0,06	
s	0,102458		0,112023	
	beide Meßwerte sind als unterschiedlich anzusehen ($t_{\text{berechnet}} = 31,25$)			

6.2. Meßdiagramm der ^1H -pfg-NMR-Untersuchungen



Meßbedingungen: FEGRIS 400 NT, 13-Intervall-Impulsfolge, Meßtemperatur 25 °C
 $\delta = 0,5 \text{ ms}$, $\tau = 0,8 \text{ ms}$ $g = \text{bis } 22 \text{ T/m}$, Wiederholzeit = 4 bis 6 s, Variation von Δ : 5 / 25 / 100 ms

6.3. Literaturverzeichnis

- ¹ A.Uhlig, E.Lindner, C.Teutloff, U.Schnakenberk, R.Hintsche: *Anal. Chem.* 69 (1997) 4032
- ² W.Göpel: *Technisches Messen* 52(2) (1985) 47
- ³ G.J.Moody, B.B.Saad, J.D,R.Thomas: *Selective Electrode Rev.* 10 (1988) 71
- ⁴ Ionenselektive Elektroden: CHEMFST - ISFETs - pH-FETs, Grundlagen, Bauformen und Anwendungen, F.Oehme, ed., Hüthig, Heidelberg 1991
- ⁵ T.S. Ma, S.S.M.Hassan: *Organic Analysis Using Selective Electrodes*, Vols. 1 and 2, Academic Press, London (1982)
- ⁶ S.S.M.Hassan, W.H.Mahmoud, A.Hameed, M.Othmann: *Talanta* 44 (1997) 1087
- ⁷ C.Dumschat, R.Frömer, H.Rautschek, H.Müller, H.J.Timpe: *Anal. Chim. Acta* 243 (1991) 179
- ⁸ C.Dumschat, H.Müller, K.Stein, G.Schwedt: *Anal. Chim. Acta* 252 (1991) 7
- ⁹ H.Müller, A.Spickermann: *Chem. Analityczna* 40 (1995) 599
- ¹⁰ P.D.Van der Wal, E.J.R.Sudhölter, B.A.Boukamp, H.J.M.Bouwmeester, D.N.Reinhoudt: *J. Electroanal. Chem.* 317 (1991) 153
- ¹¹ D.N.Reinhoudt: *Sensors and Actuators B* 6 (1992) 179
- ¹² J.R.Haak, P.D.van der Wal, D. N.Reinhoudt: *Sensors and Actuators B* 8 (1992) 211
- ¹³ H.Gankema, R.J.W.Lugtenberg, J.F.J.Engbersen, D.N.Reinhoudt, M.Möller: *Adv. Mater.* 12 (1994) 945
- ¹⁴ P.D.van der Wal, A. van den Berg, N.F. de Rooij: *Sensors and Actuators B* 18-19 (1994) 200
- ¹⁵ M.G.A.Matijn, R.J.W.Lugtenberg, R.J.M.Egbrink, J.F.J.Engbersen, D. N.Reinhoudt: *Analytica Chimica Acta* 332 (1996) 123
- ¹⁶ J.F.J.Engbersen, M.M.G.Antonisse, R.J.W.Lugtenberg, R.J.M.Egbrink, , D. N.Reinhoudt: *Electrochemical Society Proceedings* 19 (1997) 23
- ¹⁷ W.Wroblewski, M.Chudy, A.Dybko, Z.Brzozka: *Analytica Chimica Acta* 401(1-2) (1999) 105
- ¹⁸ K.Kimura, T.Sunagawa, S.Yajima, S.Miyake, M.Yokoyama: *Analytical Chemistry* 70(20) (1998) 4309
- ¹⁹ K.Doerffel, R.Geyer, H.Müller [Ed.]: *Analytikum*, 9., stark überarb. Auflage, Leipzig, Stuttgart: Dt. Verl. f. Grundstoffind. (1994)
- ²⁰ R.Kellner, J.-M.Mermet, M.Otto, H.M.Widmer: *Analytical Chemistry*, Weinheim, Berlin, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH (1998)
- ²¹ K.Cammann: *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*, 2. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer (1977)
- ²² K.Cammann, H.Galster: *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*, 3. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer (1996)
- ²³ W.Göpel, J.Hesse, J.N.Zemel: *Sensors – A Comprehensive Survey*, Vol. 1-3, Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH (1991)
- ²⁴ W.E.Morf: *The Principles of Ion-selective Electrodes and Membrane Transport (Part B)*, Budapest: Akademia Kiado (1981)
- ²⁵ J.W.Ross: *Science* 159 (1967) 1378
- ²⁶ W.Simon, U.E.Spichiger: *International Laboratory* (1991) 35
- ²⁷ M.Huser, P.M.Gehrig, W.E.Morf, W.Simon: *Anal. Chem.* 67 (1991) 1380
- ²⁸ K.M.O'Connor, D.W.M.Arrigan, G.Svehla: *Electroanalysis* 7(3) (1995) 205
- ²⁹ E.Bakker, P.Bühlmann, E.Pretsch: *Chem. Rev.* 97 (1997) 3083
- ³⁰ E.Bakker, P.Bühlmann, E.Pretsch: *Chem. Rev.* 98 (1998) 1593
- ³¹ U.Schaller, E.Bakker, E.Pretsch: *Anal. Chem.* 67 (1995) 3123
- ³² E.Bakker, E.Pretsch: *Analytica Chimica Acta* 309 (1995) 7
- ³³ W.Huber: *Moleküle selektiv erkannt*, STZ 7-8 (1993) 34

-
- ³⁴ „Ionenselektive Dickschichtsensoren“: SENSOR-report 6 (2000) 18
- ³⁵ P.Bergveld: IEEE Trans. on BME, BME-17 (1970) 70
- ³⁶ W.Moritz, J.Szeponik, F.Lisdat, A.Friebe, S.Krause: Sensors and Actuators B 7 (1992) 497
- ³⁷ M.T.Pham: Sensors and Actuators A 7 (1992) 576
- ³⁸ S.Caras, J.Janata, D.Saupe, K.Schmitt: Anal. Chem. 57 (1985) 1917
- ³⁹ T.Kullick, U.Bock, J.Schubert, T.Scheper, K.Schügerl: Analytica Chimica Acta 300 (1995) 25
- ⁴⁰ H.Müller, A.Zürn: Chemie in Labor und Biotechnik 6 (1994) 298
- ⁴¹ H.Müller, A.Zürn: Chemie in Labor und Biotechnik 7 (1994) 350
- ⁴² A.Zürn, B.Rabolt, M.Gräfe, H.Müller: Fresenius J. Anal. Chem. 349 (1994) 666
- ⁴³ A.Demoz, E.M.J.Verpoorte, D.J.Harrison: J. of Electroanal. Chem 389 (1995) 71
- ⁴⁴ M.T.Pham: J. of Electroanal. Chem 388 (1995) 17
- ⁴⁵ B.Wolf, M.Brischwein, W.Baumann, R.Ehret, M.Kraus, A.Schwinde, K.Stegbauer, M.Bitzenhofer, T.Henning, U.Schmieder: Bioscope 5(1) (1997) 25
- ⁴⁶ EuroPhysics Labor- und Prozeßtechnik GmbH, Produktinformation 1995, Erkelenz
- ⁴⁷ Beckman Instruments GmbH, Produktinformation 1995, München
- ⁴⁸ Sentron, Produktinformation, Niederlande (2002)
- ⁴⁹ Honeywell, Produktinformation, Durafet II – ISFET pH-Sonde (2002)
- ⁵⁰ J.R.Farrell: Analytica Chimica 334(1-2) (1996) 133
- ⁵¹ J.R.Farrell: Analytica Chimica 335(1-2) (1997) 111
- ⁵² A.Bratov: Electrochem. Soc. 141(9) (1994) L111
- ⁵³ A.Bratov, N.Abramova, J.Munoz, C.Dominguez, S.Algret, J.Bartoli, Yu.Vlasov: Proceedings of the 8th International Conference on Sensors and Actuators and Eurosensors IX. Stockholm, Schweden, 1995
- ⁵⁴ S.Levichev, A.Bratov, L.I.Alerm, S.Algret, J.Munoz, C.Dominguez, J. Bartoli, Yu.Vlasov: Proceedings of the 8th International Conference on Sensors and Actuators and Eurosensors IX. Stockholm, Schweden, 1995
- ⁵⁵ A.Bratov, N.Abramova, J.Munoz, C.Dominguez, S.Algret, J.Bartoli: Anal. Chem. 67 (1995) 3589
- ⁵⁶ A.Bratov: Electrochem. Soc. 144(2) (1997) 617
- ⁵⁷ H.Müller, A.Spickermann: Chem. Anal. 40 (1995) 599
- ⁵⁸ A.Spickermann: Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg (1995)
- ⁵⁹ L.Y.Heng, E.A.H.Hall: Analytica Chimica Acta 324 (1996) 47
- ⁶⁰ A.Beltran, J.Artigas, C.Cecilia, R.Mas, J.Bartoli, J.Alonso: Electroanalysis 14(3) (2002) 213
- ⁶¹ J.Artigas, A.Beltran, C.Jimenez, J.Bartoli, J.Alonso: Analytica Chimica Acta 426(1) (2001) 3
- ⁶² A.Bratov, N.Abramova, C.Dominguez, A.Baldi: Analytica Chimica Acta 408(1-2) (2000) 57
- ⁶³ J.A.J.Brunink: Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands (1993)
- ⁶⁴ D.N.Reinhoudt, J.F.J.Engbersen, Z.Brzozka, H.H.Van den Vlekkert G.W.N Honig, A.J.Holterman, U.V.Verkerk: Anal. Chem. 66 (1994) 3618
- ⁶⁵ Y.Tsujimura, T.Sunagawa, M.Yokoyama, K.Kimura: Analyst 121 (1996) 1705
- ⁶⁶ K.Kimura, T.Sunagawa, M.Yokoyama: Chem. Commun. (1996) 745
- ⁶⁷ G.G.Cross, T.M.Fyles, V.V.Suresh: Talanta 41(9) (1994) 1589
- ⁶⁸ S.Daunert, L.G.Bachas: Anal. Chem. 62 (1990) 1428
- ⁶⁹ J.Tietje-Girault, J.MacInnes, M.Schröder, G.Tennant, H.H.Girault: Electrochimica Acta 35(4) (1990) 777
- ⁷⁰ G.Högg, O.Lutze, K.Camman: Analytica Chimica Acta 335 (1996) 103
- ⁷¹ J.Marstalerz: Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg (1997)

-
- ⁷² N.V.Kolytcheva, H.Müller, J.Marstalerz: *Sensors and Actuators B* 58 (1999) 456
- ⁷³ IUPAC, Anal. Chem. Div., Commission on Anal. Nomenclature: *Pure Appl. Chem.* 48 (1976) 129
- ⁷⁴ Grünke, Hartmann: *Hermisdorfer techn. Mitteilungen* 51 (1978)
- ⁷⁵ P.Hein: Dissertation TU München (1994)
- ⁷⁶ J.Ruzicka, E.H.Hansen: *Analytica Chimica Acta* 78 (1975) 145
- ⁷⁷ K.Stulik, V.Pacakova: *Electroanalytical measurements in flowing liquids*, New York, Chichester, Brisbane, Toronto: Ellis Horwood Limited (1987)
- ⁷⁸ H.Schlichting: *Grenzschicht-Theorie*, Karlsruhe: Braun (1982)
- ⁷⁹ J.H.Wang, E.Copeland: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 70 (1973) 1909
- ⁸⁰ T.Akiyama, K.Kinoshita, Y.Heroita, E.Niki: *Nippon Kagaku Kaishi* (1980) 1431
- ⁸¹ A.Mersmann: *Stoffübertragung*, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer (1986)
- ⁸² G.Henze, M.Köhler, J.P.Lay: *Umweltdiagnostik mit Mikrosystemen*, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH (1999) 181
- ⁸³ J.Koryta, K.Stulik: *Ion-selectiv Electrodes*, Cambridge University Press, Cambridge (1983)
- ⁸⁴ G.V.Schulz, G.Henrici: *Makromol. Chem.* 18-19 (1956) 437
- ⁸⁵ C.Decker, M.Fizet: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1 (1980) 637
- ⁸⁶ D.Anwand: Dissertation TH Leuna-Merseburg (1992)
- ⁸⁷ K.Edelmann, A.Reiche, J.Marstalerz, B.Sandner, H.Müller: GDCh-Vortragstagung „Funktionspolymere für Systemlösungen“ Darmstadt (2002) Tagungsband S.146
- ⁸⁸ K.Edelmann: Privatmitteilung
- ⁸⁹ H.-G.Elias: *Makromoleküle*, 5., völlig neubearbeitete Auflage, Basel, Heidelberg, New York: Hüthig u. Wepf Verlag (1990) 814
- ⁹⁰ J.Tübke: Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg (1997)
- ⁹¹ B.Sandner, N.Kotzian, J.Tübke, S.Wartewig, O.Lange: *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 2715
- ⁹² M.Armand: *Solid State Ionics* 69 (1994) 309
- ⁹³ J.Kärger, G.Fleischer: *Trends in Analytical Chemistry* 13 (1994) 145
- ⁹⁴ A.Reiche, T.Steurich, B.Sandner, P.Lobitz, G.Fleischer: *Electrochim. Acta* 40 (13-14) (1995) 2153
- ⁹⁵ C.H.Hamann, W.Vielstich: *Elektrochemie*, Weinheim: Verlag Chemie (1998)
- ⁹⁶ J.R.Macdonald: *Impedance Spectroscopy*, New York, John Wiley & Sons (1987)
- ⁹⁷ B.Sandner, A.Reiche, K.Siury, A.Weinkauf, N.Kotzian, R.Sandner, J.Tübke, S.Wartewig: GDCh-Monographie, Bd.12 „Batterien von den Grundlagen bis zur Anwendung,, Herausgeber: F.Kruger, J.Russow, G.Sandstede, Heinz Sprengler GmbH, Frankfurt a.M. (1997)
- ⁹⁸ A.Reiche, R.Sandner, A.Weinkauf, B.Sandner, G.Fleischer, F.Rittig: *Polymer* 41 (2000) 3821
- ⁹⁹ M.Ueda, T.Suzuki: *J. Polym. Sci. Polym.Chem. Ed.*21 (1983) 2997
- ¹⁰⁰ Y.T.Yeo, S.Y.Lee, S.H.Goh: *Eur. Polymer J.* 30 (1994) 1117
- ¹⁰¹ M.B. Glauert: *J. Fluid Mech.* 1 (1956) 625
- ¹⁰² M.Klein: *Sensors and Actuators* 17 (1989) 203
- ¹⁰³ VDI/VDE-Richtlinie 3516, *Flüssigkeitsanalytische Betriebsmeßeinrichtungen*, Düsseldorf: VDI-Verlag (1979)
- ¹⁰⁴ J.G.Schindler, M.v.Gülich: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 307 (1981) 105
- ¹⁰⁵ S.Wilke: Dissertation 1989, TH Leuna-Merseburg
- ¹⁰⁶ R.Storm: *Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle*, VEB Fachbuchverlag Leipzig (1979)

-
- ¹⁰⁷ K.Doerffel: Statistik in der analytischen Chemie, 5.Auflage, Leipzig: Dt. Verl. f. Grundstoffind. (1990)
- ¹⁰⁸ J.Brandrup, E.H.Immergut: Polymer Handbook, Wiley: New York 1989
- ¹⁰⁹ D.Ammann et al.: *Helv. Chim. Acta*, 58 (6) (1975) 1535-1548
- ¹¹⁰ D.Ammann, R.Bissig, M.Güggi, E.Pretsch, W.Simon, I.J.Borowitz and L.Weiss: *Helvetica Chimica Acta* 58 (1975) Fasc.6 Nr.169
- ¹¹¹ A.Weinkauf: Dissertation 1999, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg
- ¹¹² D.R.Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76st Ed., Boca Raton New York, London, Tokyo: CRC Press (1995-1996)
- ¹¹³ J.-I.Anzai, C.-C.Liu, N.Kobayashi: *Polym. Commun.* 31 (1990) 223
- ¹¹⁴ A.Li, Z.Zhang, Y.Wu, H.An, R.M.Izatt, J.S.Bradshaw, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 15 (1993) 317
- ¹¹⁵ H.An, Y.Wu, Z.Zhang, R.M.Izatt, J.S.Bradshaw, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 11 (1991) 303
- ¹¹⁶ E.Lindner, K.Toth, M.Horvath, E.Pungor, B.Agai, I.Bitter, L.Töke, Z.Hell: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 157
- ¹¹⁷ E.Lindner, K.Toth, J.Jeney, M.Horvath, E.Pungor, I.Bitter, B.Agai, L.Töke: *Mikrochim. Acta* 1 (1990) 157
- ¹¹⁸ E.Pretsch, D.Ammann, H.F.Osswald, M.Güggi und W.Simon: *Helvetica Chimica Acta* 63 (1980) Fasc.1 Nr.16
- ¹¹⁹ H.Müller, R.Scholz: 4th Symposium on Ion-Selective Electrodes „Matrafüred“ (1984) 553
- ¹²⁰ Roche: *Lexikon Medizin*, 3. neubearbeitete Auflage, München: Urban & Fischer (1993)

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Müller für die gute Zusammenarbeit, die zahlreichen Diskussionen sowie die stete Unterstützung.

Mein Dank gilt weiterhin:

Frau Prof. Dr. B. Sandner (Inst. f. Technische und Makromolekulare Chemie) für die jederzeit gewährte Unterstützung und die vielen Anregungen auf dem Gebiet der Polymerchemie

Frau Dr. A. Reiche (Inst. f. Technische und Makromolekulare Chemie) für die Durchführung des überwiegenden Teils der organisatorischen Arbeiten, welche die Durchführung dieser Arbeiten erst ermöglichten, die durchgeführten Messungen zur Polymercharakterisierung sowie für die zahlreichen Diskussionen, Tips und Anregungen

Frau Dr. K. Edelmann (Inst. f. Technische und Makromolekulare Chemie) für die Arbeiten auf dem Gebiet der Präparation und Charakterisierung der Polymere, die produktive Zusammenarbeit und ihre jederzeit gewährte fachliche Unterstützung

Herrn Dr. W. Hoffmann (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Inst. f. Instrumentelle Analytik) für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen

Herrn Prof. Dr. J. Kärger, Frau C. Krause und Herrn S. Gröger (Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften) für die Durchführung und Auswertung der pfg-NMR-Messungen

Frau Otten (FB Physik der Universität Halle) für die Aufnahme der Raman-Spektren

Herrn Dr. Beiner (FB Physik der Universität Halle) für die Parallelbestimmungen der Leitfähigkeiten der Polymere mittels dielektrischer Spektroskopie

Herrn Dr. S. Wilke (Inst. f. Analytik und Umweltchemie) für die Zusammenarbeit bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen, die zahlreichen Diskussionen und Anregungen

Herrn Dr. E. Sorkau, Herrn Dr. K. Tittes sowie allen hier nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Instituts für Analytik und Umweltchemie, welche mir bei der Durchführung meiner Arbeit materiell oder mit fachlichen Diskussionen und Anregungen zur Seite standen

allen Mitarbeitern der Universität Halle sowie der Fachhochschule Merseburg, die mir mit Rat und Tat bei meinen Arbeiten behilflich waren

dem Team der Station M I des Kreiskrankenhauses Naumburg für die materielle Unterstützung, sowie Schwester Dorothea für die schmerzlose Blutentnahme

der DFG für die finanzielle Unterstützung

Erklärung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1999 bis Oktober 2002 im Institut für Analytik und Umweltchemie des Fachbereichs Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Außenstelle Merseburg) angefertigt.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt habe, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den anderen Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Naumburg (Saale), den 07. November 2002

Lebenslauf

Name : Marstalerz, Jens
Geburtsdatum : 07.05.1973
Geburtsort : Naumburg
Familienstand : ledig
Nationalität : deutsch

Schulbildung:

1979 – 1989 zehnklassige polytechnische Oberschule
1989 – 1991 Spezialklassen für Chemie der TH Merseburg (Abitur)

Studium:

1991 Immatrikulation an der TH Merseburg (Studiengang Chemie)
1992 – 1993 Studienunterbrechung wegen Einberufung zum Grundwehrdienst
(2./FlaRgt 70 Hohenmölsen)
1993 – 1997 Fortsetzung des Chemiestudiums an der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg mit der Spezialisierungsrichtung Analytik und
Umweltchemie
Hochschulabschluß mit der Gesamtnote „gut“ und dem Diplom

Berufstätigkeit:

1998 – 1999 befristete Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik
(Arbeitsgruppe Dr. W. Hoffmann)
1999 – 2002 befristete Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
für Analytik und Umweltchemie der Martin-Luther-Universität Halle-
Wittenberg, Außenstelle Merseburg (Arbeitsgruppe Prof. H. Müller)