
BACHELORARBEIT

Herr
Robert Hasler

**Untersuchungen zur Entwick-
lung einer robusten kalium-
sensitiven Elektrode für die
Messung von Bodenproben**

Mittweida, 2017

BACHELORARBEIT

Untersuchungen zur Entwicklung einer robusten kaliumsensitiven Elektrode für die Messung von Bodenproben

Autor:
Herr

Robert Hasler

Studiengang:
Biotechnologie/Bioinformatik

Seminargruppe:
BI12w1-B

Erstprüfer:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Röbbbe Wünschiers

Zweitprüfer:
Diplom-Chemiker Manfred Decker

Einreichung:
Mittweida, 28.02.2017

Verteidigung/Bewertung:
Mittweida, 2017

Bibliografische Beschreibung:

Hasler, Robert:

Untersuchungen zur Entwicklung einer robusten kalium-sensitiven Elektrode für die Messung von Bodenproben. - 2017. - 7, 44, 0 S.

Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät Angewandte Computer- und Biowissenschaften, Bachelorarbeit, 2017

Danksagung

Hiermit möchte ich mich für die hilfsbereite Betreuung und Unterstützung seitens der Hochschule Mittweida recht herzlich bei Professor Dr. rer. nat. habil. Röbbel-Wünschiers bedanken.

An dieser Stelle möchte ich auch einen ganz besonderen Dank an meinen Betreuer Diplom-Chemiker Manfred Decker aussprechen, der mir stets engagiert und fachlich beratend zur Seite stand.

Darüber hinaus gilt mein Dank Professor Dr. rer. nat. Winfried Vonau für seine konstruktiven Kommentare und Hinweise.

Dem gesamten Kollegium des Kurt-Schwabe-Instituts danke ich für die angenehme und hilfsbereite Zusammenarbeit.

Ebenso möchte ich mich ganz sehr bei Susanne Bause, meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung und wertvollen Hinweise bedanken.

Inhalt

Inhalt I

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung.....	1
1.1 <i>Bodenkunde</i>	<i>1</i>
1.1.1 <i>Einführung.....</i>	<i>1</i>
1.1.2 <i>Kalium als Bodenparameter</i>	<i>1</i>
1.1.3 <i>Die Bedeutung des Kaliums für die Landwirtschaft.....</i>	<i>3</i>
1.2 <i>Analysemethode.....</i>	<i>5</i>
1.2.1 <i>Potentiometrie</i>	<i>5</i>
1.2.2 <i>Ionenselektive Elektroden</i>	<i>6</i>
1.2.2.1 <i>Valinomycin.....</i>	<i>8</i>
1.2.2.2 <i>Additiv</i>	<i>9</i>
1.2.2.3 <i>Weich-PVC-Gerüst.....</i>	<i>9</i>
1.2.2.4 <i>Selektivitätskoeffizient</i>	<i>10</i>
1.2.3 <i>Referenzelektrode</i>	<i>11</i>
1.2.3.1 <i>Silber/Silberchloridelektrode</i>	<i>11</i>
2 Zielstellung	12
3 Material	14
3.1 <i>Chemikalien</i>	<i>14</i>
3.2 <i>Geräte</i>	<i>14</i>
3.3 <i>Sonstige Materialien.....</i>	<i>15</i>
4 Methoden	16
4.1 <i>Herstellung einer kaliumselektiven Membran</i>	<i>16</i>
4.2 <i>Batchverfahren.....</i>	<i>17</i>
4.3 <i>Standardadditionsverfahren</i>	<i>17</i>

5	Ergebnisse und Auswertung.....	20
5.1	Charakterisierung einer konventionell hergestellten Kaliumelektrode...	20
5.1.1	Kalibrierung.....	21
5.1.2	Untersuchung der Selektivität	21
5.1.3	Zusammenfassung	26
5.2	Charakterisierung einer Kaliummembran mit poröser Glasmembran als Stützstruktur	27
5.2.1	Kalibrierung.....	28
5.2.2	Untersuchung der Selektivität	30
5.2.3	Zusammenfassung	33
5.3	Charakterisierung einer Kaliumelektrode mit Eisennetz.....	34
5.3.1	Kalibrierung.....	35
5.3.2	Untersuchung der Selektivität	35
5.3.3	Zusammenfassung	38
5.4	Charakterisierung einer Kaliumelektrode mit Polyesternetz	40
5.4.1	Kalibrierung.....	40
5.4.2	Überprüfung der Sensitivität unter Anwesenheit von Störionen.....	41
5.4.3	Zusammenfassung	42
6	Zusammenfassung	43
	Literaturverzeichnis.....	IX
	Selbstständigkeitserklärung	13

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Potentiometrische Messkette [Camman et al., 1992]	5
Abbildung 2: Aufbau einer ionenselektiven Elektrode [Bamsey et al, 2012].....	7
Abbildung 3: Struktur des Valinomycin-K ⁺ -Komplexes [Braunagel, 2009].....	8
Abbildung 4: Aufbau einer gesättigten Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode [URL2].....	11
Abbildung 5: Automatisches Probeentnahmemodul von Agri Con GmbH, angekuppelt an ein geländefähiges Fahrzeug	12
Abbildung 6: Ionenselektive Elektrode mit Stützstruktur [nach Bamsey et al, 2012].....	13
Abbildung 7: Bild einer konventionellen Kaliumelektrode, Membran aufgeklebt auf PVC-Rohr	20
Abbildung 8: Kalibriergerade der konventionellen Kaliumelektrode	21
Abbildung 9: Messung der konventionellen Kaliumelektrode mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von destilliertem Wasser	22
Abbildung 10: Messung der konventionellen Kaliumelektroden mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Ammoniumnitrat	22
Abbildung 11: Messung der konventionellen Kaliumelektroden mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Natriumnitrat	23
Abbildung 12: Messung der konventionellen Kaliumelektroden mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Calciumchlorid	24
Abbildung 13: Messung der konventionellen Kaliumelektroden mit dem Standardadditionsverfahren bei verschiedenen pH-Werten.....	25
Abbildung 14: Messung der konventionellen Kaliumelektroden mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Calciumchlorid und verschiedenen pH-Werten.....	26

Abbildung 15: Bild einer Kaliumelektrode mit poröser Glasmembran	28
Abbildung 16: Kalibrierung der Kaliumelektrode mit poröser Glasmembran (Variante 1). 28	
Abbildung 17: Mikroskopie der Kaliummembran in einer porösen Glasmembran mit Luftblasen	29
Abbildung 18: Kalibrierung der Kaliumelektrode mit poröser Glasmembran (Variante 2). 29	
Abbildung 19: Messung der Kaliumelektrode mit integrierter poröser Glasmembran (Variante 2) mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von destilliertem Wasser. 30	
Abbildung 20: Messung der Kaliumelektrode mit integrierter poröser Glasmembran (Variante 2) mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Ammoniumnitrat	31
Abbildung 21: Messung der Kaliumelektrode mit integrierter poröser Glasmembran (Variante 2) mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Natriumnitrat. 31	
Abbildung 22: Messung der Kaliumelektrode mit integrierter poröser Glasmembran (Variante 2) mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Calciumchlorid	32
Abbildung 23: Messung der Kaliumelektroden mit integrierter porösen Glasmembran (Variante 2) mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Calciumchlorid und verschiedenen pH-Werten.....	33
Abbildung 24: Bild einer Kaliumelektrode mit integriertem Eisennetz	34
Abbildung 25: Kalibrierung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisennetz	35
Abbildung 26: Messung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisengitternetz mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von destilliertem Wasser	36
Abbildung 27: Messung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisengitternetz mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Ammoniumnitrat	36
Abbildung 28: Messung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisengitternetz mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Natriumnitrat.....	37
Abbildung 29: Messung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisengitternetz mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Calciumchlorid.....	38

Abbildung 30: erneute Kalibrierung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisennetz am Ende der Versuchsreihe.....	39
Abbildung 31: Bild einer Kaliumelektrode mit integriertem Polyesternetz.....	40
Abbildung 32: Kalibrierung der Kaliumelektrode mit integriertem Polyesternetz (Variante 1)	40
Abbildung 33: Kalibrierung der Kaliumelektrode mit integriertem Polyesternetz (Variante 2)	41
Abbildung 34: Messung der Kaliumelektroden mit integriertem Polyesternetz mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Natriumnitrat und verschiedenen pH-Werten	42

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Typische Zusammensetzung einer PVC-Membran einer ionenselektiven Elektrode	8
Tabelle 2: Überblick Störionen und ihr Selektivitätskoeffizienten [Camman, 1992; SigmaAldrichCo, 2010]	10
Tabelle 3: Einwaage der Komponenten für kaliumselektive Membranen.....	16
Tabelle 4: Zusammensetzung der Kaliumchloridlösungen für die Kalibrierung.....	17
Tabelle 5: Zusammensetzung der Lösungen mit den Störionen.....	18
Tabelle 6: Pipettierschema Standardadditionsverfahren	18
Tabelle 7: Überblick über den Einfluss der Störionen auf die konventionelle Kaliumelektrode	27
Tabelle 8: Überblick über den Einfluss der Störionen auf die Kaliumelektrode mit integrierter poröser Glasmembran	34
Tabelle 9: Überblick über den Einfluss der Störionen auf die Kaliumelektrode mit integrierten Eisennetz	39

Abkürzungsverzeichnis

Ag/AgCl	Silber/Silberchlorid
AD	Aktivitätsdekade
ATP	Adenosintriphosphat
Al³⁺	Aluminiumionen
PVC	Polyvinylchlorid
THF	Tetrahydrofuran
Ca²⁺	Calciumionen
Mg²⁺	Magnesiumionen
K⁺	Kaliumionen
KCl	Kaliumchlorid
Cl⁻	Chloridionen
Cs⁺	Caesiumionen
Na⁺	Natriumionen
NO₃⁻	Nitrationen
NH₄⁺	Ammoniumionen
pH	potentia hydrogenii
SSE	saturated silver/silverchlorid electrode

1 Einleitung

In der Landwirtschaft wird mit Hilfe gezielter Düngung und Kalkung die Nährstoffversorgung für die Pflanzen sichergestellt sowie der pH-Wert im jeweiligen Optimum für den Pflanzenwuchs gehalten. Neben dem pH-Wert ist Kalium, ebenso wie Stickstoff und Phosphor, einer der essentiellen Parameter für die Pflanzenwelt. Eine Kontrolle dieses Nährstoffs ist für den Ackerbau von großer Bedeutung, da Kalium im Boden über Niederschläge und die Düngung mit Gülle ausgewaschen werden kann. Durch fehlendes Kalium im Boden kommt es zu Wachstumsstörungen der Pflanzen, bedingt durch einen verringerten Stofftransport und einem gestörten Wasserhaushalt. Eine schnelle und orts aufgelöste Bestimmung dieses Parameters kann, nach bedarfsgerechter Düngung, in einer Ertragssteigerung münden.

1.1 Bodenkunde

1.1.1 Einführung

Böden sind der belebte, oberste Teil der Erdkruste und reichen bis in mehrere Meter Tiefe. Sie beinhalten neben zahlreichen Mineralien und Gesteinen organische Substanzen, den sogenannten Humus, und eine große Anzahl an Mikroorganismen. Dabei sind Mineralien und Humus speziell angeordnet und bilden das Bodengefüge mit einem charakteristischen Hohlräumssystem. Dieses ist mit der Bodenlösung und Bodenluft gefüllt. Zwischen allen drei Phasen (fest, flüssig und gasförmig) besteht ein ständiger Austausch der gelösten Stoffe über chemische und physikalische Wechselwirkungen. Die Bodenkunde (Pedologie) beschäftigt sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung der Zusammensetzung und den daraus resultierenden Eigenschaften des Bodens. Dabei steht im Vordergrund, eine bestmögliche Nutzung der Böden zu realisieren und eine Gefährdung bzw. Fehlnutzung durch überschüssige Bodenbelastungen zu vermeiden. Dadurch sollen die natürlichen Funktionen des Bodens als Lebensgrundlage, seine Filter- und Puffereigenschaften, seine Bedeutung zum Schutz des Grundwassers aber auch seine Nutzungsfunktionen in der Land- und Forstwirtschaft gewährleistet werden [Scheffer & Schachtschabel, 2010].

1.1.2 Kalium als Bodenparameter

Der Boden beherbergt eine Vielzahl an verschiedenen Mineralien. Eines der weit verbreitetsten Elemente ist dabei Kalium, das 1,7 % der Masse der Erdkruste ausmacht und in

den meisten Böden zu finden ist. Bei elementarem Kalium handelt es sich um ein weiches und leicht verformbares Metall, welches an seiner Oberfläche silbrig erscheint. Da es bei Kontakt mit Luftsauerstoff sehr schnell oxidiert, muss es unter Schutzgas oder in einem geeigneten Mineralöl gelagert werden. Als Alkalimetall reagiert Kalium in Wasser zu einwertigen Kationen unter Wasserstoffbildung und kann mit einer lilafarbenen Flamme zu Kaliumperoxid verbrennen.



Diese Flammenfärbung kann dabei für eine photometrische Bestimmung verwendet werden [URL1].

Die größten Kaliumvorräte finden sich in den Gesteinen, gefolgt von den Böden mit einem Gehalt von 0,2 – 3,3 % und den tonarmen Sandböden, die kaum Kalium aufweisen. Mit der Zunahme des Tongehalts steigt auch der Kaliumgehalt, da dieses ionisch an die Tonmaterialien gebunden sind. Kalium liegt im Boden als einwertiges Kation in verschiedenen Salzen vor und ist in Mineralien oder an mikrobielle oder pflanzliche Biomasse gebunden. Durch Verwitterungs- und Bodenbildungsprozesse wird es schrittweise verfügbar. Die Bindungsprozesse des Kaliums an die Bodenpartikel werden hauptsächlich durch die Ionenaustauschkapazität des Bodens bestimmt. Dabei gibt es sowohl die Kationen- als auch die Anionenaustauschkapazität. Prinzipiell herrscht ein permanenter Ionenaustausch zwischen der Bodenlösung und den Bodenpartikeln. Dabei sind Ionen wie Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- und NO_3^- über Wechselwirkungen an die Oberfläche der Tonmaterialien oder Huminstoffe gebunden. Die meisten Bodenpartikel weisen eine negative Oberflächenladung auf, wodurch speziell der Kationenaustausch von großer Bedeutung ist. Die Atome sind über die Coulombschen Kräfte unterschiedlich stark an die Partikel adsorbiert und können in die Bodenlösung abgegeben werden. Diese Bodenreaktion hängt dabei vom pH-Wert ab, der die Dissoziation und die daraus resultierende Verfügbarkeit der Nährstoffe im Boden widerspiegelt. So werden bei einer Ansäuerung des Bodens vermehrt Kationen, z.B. K^+ , in die Bodenlösung abgegeben und dadurch für die Pflanzen verfügbar. Kalium kommt im Boden in drei verschiedenen Formen vor, als fixiertes, austauschbares oder gelöstes Kalium. Über die Bodenlösung liegen diese Formen im Gleichgewicht miteinander. In der Bodenlösung weist es eine Konzentration von 2-20 mg/L auf. Dabei diffundiert austausch-

bares Kalium sehr schnell, während fixiertes Kalium spezifisch gebunden ist und über Gleichgewichts- und Diffusionsprozesse nur sehr langsam überführt wird. Die Konzentration des austauschbaren Kaliums wird dabei von der Art und Konzentration anderer Kationen, u.a. dem pH-Wert, und der Art und Menge der vorhandenen Sorbenten (Tonmaterialien) maßgeblich mit beeinflusst. Dabei ist die Umwandlung der Kaliumformen ein dynamischer Prozess. So wird durch eine Verringerung des Kaliumgehalts im Boden, z.B. durch Pflanzen, fixiertes Kalium freigesetzt. Wohingegen bei einer Steigerung der K^+ -Konzentration das Kalium gebunden wird, bis die Fixierungskapazität erreicht ist. Erst danach wird der Vorrat an austauschbarem Kalium gesteigert. Dabei lösen Böden mit einer großen Fixierungskapazität, z.B. in Flussregionen, bei Pflanzen Kaliummangelerscheinungen aus. Solche Erscheinungen können auch durch pedogenetische Prozesse hervorgerufen werden, bei denen die Fixierungskapazität durch Einlagerung von komplexen Aluminiumhydroxiden in sauren Böden, minimiert wird, da die Zwischenräume für Kalium blockiert werden. Dieser Vorgang kann allerdings durch eine Kalkung und pH-Erhöhung rückgängig gemacht werden. Hinzu kommt, dass während der Vegetationsphase große Mengen fixiertes Kalium durch Diffusion an die Bodenlösung nachgeliefert werden müssen, da durch den K^+ -Entzug der Pflanze der Gehalt in dieser Zeit bis auf ca. 0,1 mg/L sinken kann. Außerdem kann durch Niederschläge oder die Güllezufuhr eine Kaliumauswaschung im Boden stattfinden, welche diesen Effekt zusätzlich verstärkt [Blume et al., 2011; Scheffer und Schachtschabel, 2010].

1.1.3 Die Bedeutung des Kaliums für die Landwirtschaft

Kalium ist einer der essentiellen Nährstoffe für Tier und Pflanzen und macht dabei 10 % des Pflanzentrockengewichts aus [Leigh & Wyn Jones, 1984]. Neben Stickstoff und Phosphor gehört es dabei zu den drei wichtigsten Nährstoffen. Ihre Verfügbarkeiten haben einen starken Einfluss auf die Ernteerträge. Hier kann eine dem Pflanzenbedarf angepasste Düngung zu einer Steigerung beitragen. Allerdings muss auch ein zu hoher Gehalt verhindert werden, da er die Pflanzenqualität negativ beeinflussen kann. Ebenso kann es durch erhöhte Austräge, zu einer Belastung des Grundwassers kommen. [Scheffer und Schachtschabel, 2010].

Pflanzen nehmen über die epidermalen und kortikalen Zellen in den Pflanzenwurzeln die K^+ -Ionen aus dem Boden auf und transportieren sie über die Sprossachse in die Blätter. Dabei ist der Mechanismus der Kaliumaufnahme von dessen Konzentration im Boden abhängig. So nutzen Pflanzen bei hohen Konzentrationen (> 10 mM) nichtselektive Kanäle und können bei niedrigen (1 mM) und sehr niedrigen (< 10 μ M) Konzentrationen auf die ATK1- und hochaffinen HAK5-Systeme ausweichen [Nieves-Cordones et al., 2013]. Die

Verfügbarkeit von Kalium wird von seiner Aktivität, der gesamten Vorratsmenge, der Nachlieferungsrate und dem Aufschließungsvermögen der Pflanze maßgeblich mit beeinflusst [Scheffer und Schachtschabel, 2010].

Kalium ist für viele Stoffwechselprozesse wichtig. Dabei dient es in erster Linie als Aktivator für mindestens 60 verschiedene Pflanzenenzyme, die am Wachstum beteiligt sind. Die wichtigste Rolle fällt Kalium bei der Produktion von ATP für die Photosynthese zu, da durch einen ATP-Mangel sämtliche Enzymreaktionen verlangsamt ablaufen. Speziell wirkt es am aktiven Zentrum und ändert die Konformation der Enzyme. Ebenso lagert es sich an verschiedene organische Anionen und andere Verbindungen in der Pflanze an, wodurch es einen pH-Wert zwischen 7 und 8, welcher optimal für die Enzyme ist, gewährleistet. Darüber hinaus dient es als dominierendes Gegenion beim Langstreckentransport von Stoffen (z.B. für NO_3^-) im Xylem sowie für deren Einlagerung in Vakuolen [Zörb et al.; 2013]. Die Kaliumkonzentration in den Pflanzenzellen spiegelt auch die direkte Anzahl der enzymatischen Reaktionen wider. Darüber hinaus ist es am äußeren Schutz der Pflanze beteiligt, indem es an der Regulierung der Spaltöffnungen an den Unterseiten der Blätter teilnimmt. Dadurch wird der Kohlenstoffdioxid- und Wasseraustausch bestimmt. Somit kann sich die Pflanze effektiv bei Frost- oder Dürrezeiten schützen. [Coleman & Richards, 1956; Wall, 1940]. Ebenso reichert sich Kalium in den Pflanzenwurzeln an und erzeugt einen osmotischen Druckgradienten, durch den das Wasser aus dem Boden in die Wurzeln gezogen wird. Bei einem Mangel von Kalium leidet, neben dem Wasserhaushalt, der komplette Stofftransport durch das zu niedrige Vorkommen an ATP. Infolge dessen bricht die Nährstoffversorgung der Pflanze letztendlich auf Grund einer niedrigen Translokation von Nitraten, Calcium und Aminosäuren zusammen. Auch die Proteinsynthese und damit alle Wachstumsprozesse würde ohne Kalium nicht möglich sein. Dies liegt auch daran, dass das Enzym Nitrat-Reduktase, welches für die Bildung von Proteinen zuständig ist, Kalium als Aktivator, sowie für seine Syntheseschritte benötigt [Armstrong, 1998].

1.2 Analysemethode

Da Kalium als ein wichtiger Bodenparameter für Pflanzen gilt, ist es wichtig, dessen Gehalt zu bestimmen, um daraus Aussagen für die notwendige Düngung der Böden treffen zu können. Dafür wird im Methodenbuch der VDLUFA der Kaliumnachweis mit der Ionenchromatographie oder der Atomabsorptionsspektroskopie beschrieben [Lfl, 2016] [VDLUFA, 1991]. In der Analytik ist jedoch auch eine Kaliumbestimmung mit einer ionenselektiven Elektrode möglich. Diese wird in eine potentiometrische Messkette integriert. Dadurch können Messungen schnell und mobil durchgeführt werden.

1.2.1 Potentiometrie

Die Potentiometrie gehört neben der Konduktometrie zu den ältesten Methoden der Elektroanalytik. Das Messprinzip beruht dabei auf der Ermittlung der Spannung zwischen einer Mess- und einer Referenzelektrode.

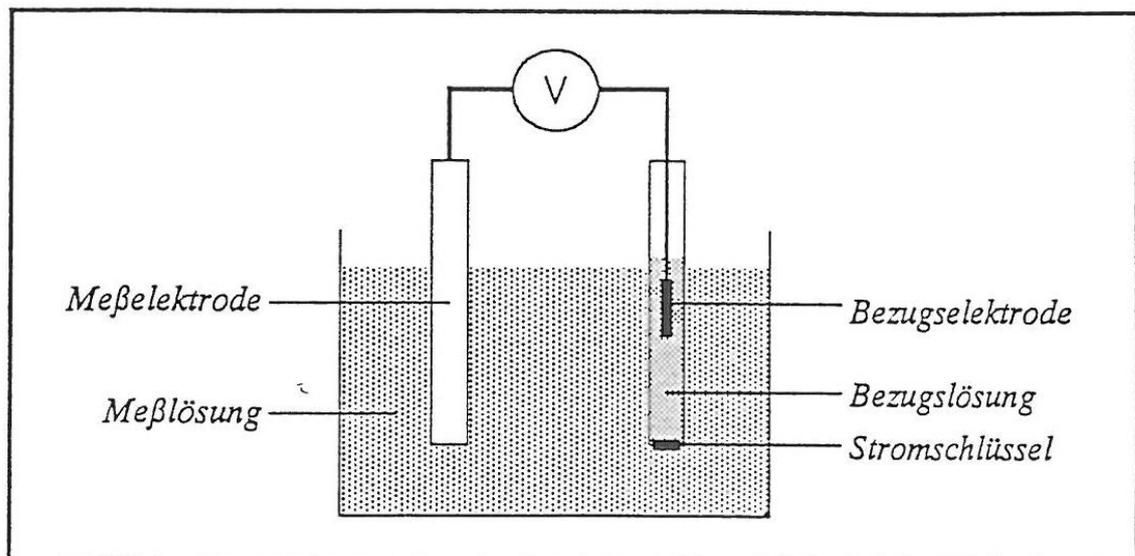


Abbildung 1: Potentiometrische Messkette [Camman et al., 1992]

Die Größe dieser Spannungsdifferenz gibt dabei Auskunft über die zu bestimmende Ionenaktivität. Dadurch ist es möglich, eine große Anzahl von verschiedenen Ionen, z.B. H^+ (als pH-Wert bekannt), Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , NH_4^+ , F^- , Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- und BF_4^- direkt zu bestimmen. Weiterhin ist eine Vielzahl von Ionen oder neutralen Stoffen, z.B. CO_2 , SO_2 , NH_3 und NO_x , sowie durch eine enzymatische Reaktion vorher umgewandelte, organische Verbindungen, z.B. Harnstoff

oder Penicillin, indirekt nachweisbar. Die Potentiometrie bestimmt dabei, in Kombination mit einer potentialstabilen Referenz, elektrisch das Potential an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Analytlösung. An dieser Grenze kommt es zur partiellen Ladungstrennung, wodurch auf der Elektrodenoberfläche eine gleich große Gegenladung zu den Ionen in der Lösung induziert wird. Dadurch bewirkt das elektrische Feld die Ausprägung einer Potentialdifferenz. Diese erzeugte elektrische Spannung ist von der effektiven Konzentration der potentialbestimmenden Ionen (Messenaktivität a_M) abhängig. Diesen Zusammenhang entdeckte *Nernst* und stellte ihn in der nach ihm benannten Gleichung dar:

$$E = const + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} * \ln a_M \quad (\text{Formel 3})$$

Über den Parameter *const* werden die verschiedenen Einflussfaktoren auf die Messung beschrieben. Der Nernst'sche Faktor beschreibt, u.a. über die Temperatur T und die Anzahl der Ladung z, die Steilheit der Funktion. Mit der Nernst'schen Gleichung ist es möglich, durch Messung der Potentiale (auch Gleichgewichtsgalvanispannung genannt) einer Elektrode direkt die Aktivität des gewünschten Ions zu bestimmen. Dieses birgt dabei gegenüber chromatographischen und spektroskopischen Verfahren einen Vorteil, da die Aktivitäten freier Ionen aussagekräftiger sind als die Gesamtkonzentration, über die spezifischen Aktivitätskoeffizienten kann ein Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität hergestellt werden [Camman et al., 1992].

1.2.2 Ionenselektive Elektroden

Neben Metallen und Metallsalzen können auch sogenannten Membranelektroden für den Aufbau von ionenselektiven Elektroden eingesetzt werden. Bei denen bildet sich eine zweite Phasengrenze mit einer weiteren Galvanispannung an der Innenseite aus. Dieser Wert muss konstant gehalten werden, indem im Innenelektrolyt eine stabile Konzentration des Analytens gewährleistet wird.

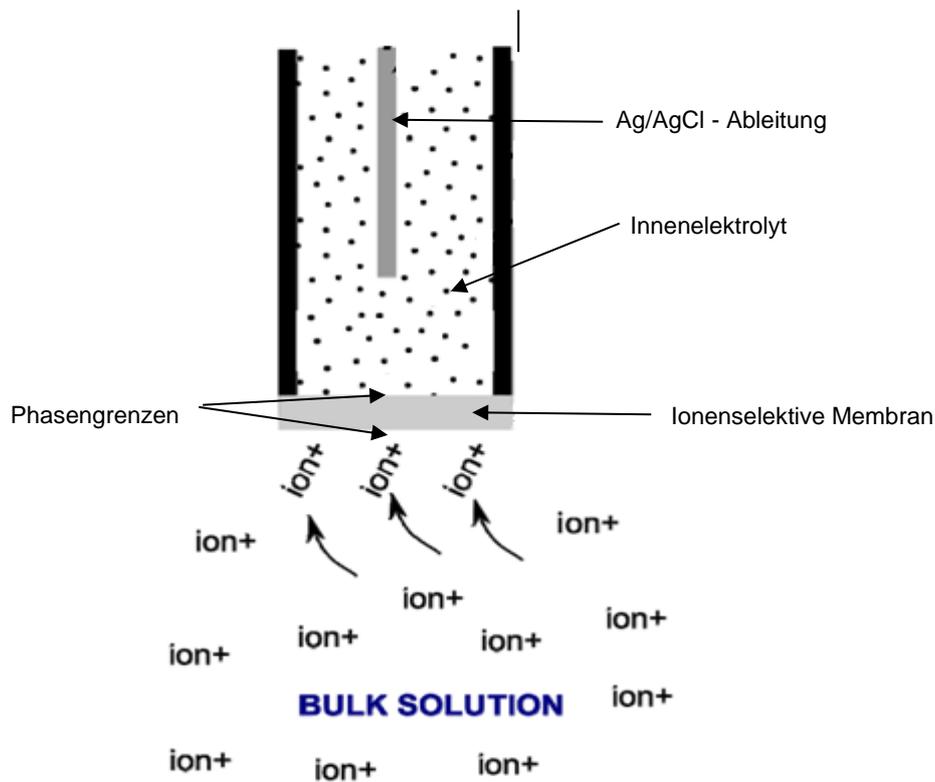


Abbildung 2: Aufbau einer ionenselektiven Elektrode [Bamsey et al, 2012]

Als Materialien werden unter anderem wasserunlösliche Flüssigkeiten (sogenannte Weichmacher) zum Lösen des Ionophors verwendet, der ein ionenselektives Potential an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ausbildet. Diese Lösung kann durch ein Polymergerüst aus PVC gestützt werden (sogenannte PVC-Membranelektroden). Neben dem Ionophor und Polymergerüst wird häufig noch ein Additiv zur Membran hinzugegeben, welches die Eigenschaften der Elektrode verbessert. Mit Hilfe eines Lösungsmittels, z.B. Tetrahydrofuran oder Cyclohexanon, lassen sich alle Komponenten lösen und innig verbinden. Nach Verdunsten dieses Lösemittels bildet sich die Membran und wird fest [Caman et al., 1992].

Tabelle 1: Typische Zusammensetzung einer PVC-Membran einer ionenselektiven Elektrode

Komponente	Anteil in %
PVC	33 %
Weichmacher	65 %
Elektroaktive Verbindung	1 %
Additive	1 %

Anschließend kann die Membran mit dem Elektrodenkörper (PVC- oder Glasröhrchen) verbunden werden. Danach wird die Elektrode durch Befüllen mit dem Innenelektrolyten und dem Anbringen der Ableitung (mit Silberchlorid beschichteter Silberdraht) komplettiert.

1.2.2.1 Valinomycin

Zuständig für die Kaliumselektivität der Elektrode ist das Antibiotikum Valinomycin. Dieses ist anderen Metallkationenkomplexierern, z.B. synthetisch hergestellte Kronenether, Aza-Kronen oder Kryptanden, überlegen [Koronczi, 2000]. Valinomycin ist ein Zyklododecdepsipeptid, welches aus drei identischen Einheiten, die aus einer Aminosäure (L- oder D-Valin) und zwei α -Hydroxysäuren (D- α -Hydroxyisovaleriansäure und L-Milchsäure) zusammengesetzt sind, besteht (siehe Abbildung 3).

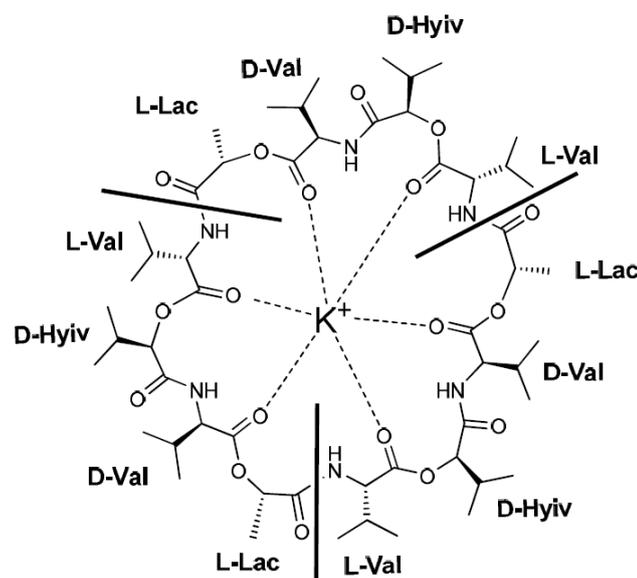


Abbildung 3: Struktur des Valinomycin-K⁺-Komplexes [Braunagel, 2009]

In biologischen Systemen dient Valinomycin als Ionencarrier. Bei Anwesenheit von K^+ -Ionen, die es selektiv binden kann, richten sich die Seitenketten der Amino- und Hydroxysäuren nach außen, wodurch es hydrophob wird. Die sechs Carbonyl-Sauerstoff-Atome der Esterbindungen bilden in diesem Zustand im Inneren eine Kavität für die Komplexierung von Ionen. In dieser Konfiguration kann es Kalium-Ionen durch Lipidschichten transportieren. Neben Kalium kann auch Natrium eine Bindung mit Valinomycin eingehen, da es gleich geladen ist und nur einen Größenunterschied von $0,4 \text{ \AA}$ aufweist. Allerdings bevorzugt Natrium bei der Wechselwirkung mit den sechs Liganden einen Abstand von $\sim 2,4 \text{ \AA}$. Da dieser allerdings bei $2,64 \text{ \AA}$ liegt und eine Verkleinerung der Konformation durch die Wasserstoffbrückenbindungen nicht möglich ist, bildet der Ionophor eine, um den Faktor 10^6 , verringerte Affinität zu Natrium als zu Kalium aus [Braunagel, 2009]. Dadurch ergibt sich eine ideale Einsatzmöglichkeit für kaliumselektive Elektroden. Durch das Valinomycin können die K^+ -Ionen in das Innere der Elektrodenmembran wandern und durch ihre positive Ladung dort eine Potentialveränderung hervorrufen.

1.2.2.2 Additiv

Zusätzlich kommen bei kationenselektiven Elektroden Additive zum Einsatz, welche den Einfluss von Störionen unterdrücken und die Geschwindigkeit zur Bildung des Potentials beschleunigen. Bei hohen Analytkonzentrationen kann die Kalibrierkurve frühzeitig, in Form einer geringeren Steigung, vom idealen Verlauf abweichen. Dieser Effekt kann auftreten, wenn das zu bestimmende Kation als Salz mit einem relativ lipophilen Anion vorliegt. Ebenso kann es bei niedrigen Analytkonzentrationen vorkommen, dass das Messergebnis verfälscht wird. Bedingt wird dieser Vorgang durch eine zu hohe Konzentration von lipophilen Anionen in der Messlösung, die aufgrund der positiven Ladung des Kaliums mit in die Membran diffundieren. Dieser Effekt wird als Anioneninterferenz bezeichnet und kann durch die Zugabe, z.B. von Kalium-tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat und anderen lipophilen anionischen Additiven, unterdrückt werden [Camman, 1992].

1.2.2.3 Weich-PVC-Gerüst

Für die Stabilisierung und zur Steigerung der Robustheit wird der Membran ein Grundgerüst aus Polyvinylchlorid (PVC) beigemischt. Außerdem wird durch die Zugabe des Weichmachers Bis(2-ethylhexyl)sebacate die Elastizität des PVC erhöht. Darüber hinaus dient das Sebacate als Lösemittel für die lipophilen ionenselektiven Komponenten. Die Weichmacher beeinflussen zusätzlich noch das Ansprechverhalten und die Selektivität der Membran, da ihre Dielektrizitätskonstante einen direkten Einfluss auf die Komplexbildungsreaktion des Ions hat [Camman, 1992].

1.2.2.4 Selektivitätskoeffizient

Bei der Messung sind ionenselektiven Elektrode nicht nur für das zu bestimmende Ion spezifisch. So sprechen sie auch mehr oder weniger stark auf andere Ionen, sogenannte Störionen an. Dieses Verhalten kann mit der Nikolsky Gleichung quantitativ beschrieben werden.

$$E = const + \frac{RT}{z_M F} * \ln(a_M + \sum (K_{M-S}^{Pot} * a_S^{\frac{z_M}{z_S}})) \quad (Formel 4)$$

Daraus geht hervor, dass neben der Aktivität der Mess- (a_M) und Störionen (a_S) der Selektivitätskoeffizient K_{M-S}^{Pot} , welcher dabei als Maß für Querempfindlichkeit zu einem Störionen angesehen werden kann, Einfluss auf die Potentialbildung hat. Er beschreibt den Faktor, um den die Aktivität des Störions größer sein muss, um die gleiche Potentialänderung bei gleicher Aktivität des Messions hervorzurufen. Dabei gilt je kleiner der Selektivitätskoeffizient ist, desto höher ist die Diskrimination der Störionen gegenüber den Messionen. Bei der Bestimmung von Kalium mit Valinomycin zählen Calcium, Ammonium, Silber, Lithium und Natrium zu den potentiellen Störionen. Außerdem hat Rubidium einen potentialbildenden Effekt auf die Messung, tritt jedoch in der Umwelt kaum auf [Caman, 1992].

Tabelle 2: Überblick Störionen und ihr Selektivitätskoeffizienten [Caman, 1992; SigmaAldrichCo, 2010]

Störion	Logarithmierter Selektionskoeffizient
Cs⁺	0
H⁺	- 2
Al³⁺	- 3
NH₄⁺	- 1,8
Li⁺	- 4,3
Na⁺	- 4,2
Ca²⁺	- 4,3

1.2.3 Referenzelektrode

Zur Komplettierung einer potentiometrischen Messkette ist eine Referenzelektrode erforderlich. Diese dient zur der Sicherstellung eines konstanten Potentials, welches als Bezugspunkt zur Potentialänderung der Messelektrode herangezogen wird.

1.2.3.1 Silber/Silberchloridelektrode

Eine der gebräuchlichsten Referenzelektroden ist die gesättigte Silber/Silberchlorid-Elektrode (saturated silver/silverchlorid electrode, auch SSE genannt). Sie besteht aus einem Silberdraht, der mit Silberchlorid überschichtet ist. Als Innenelektrolyt kommt eine gesättigte Kaliumchloridlösung (3,5 M) und festes KCl zum Einsatz (siehe Abbildung 1).

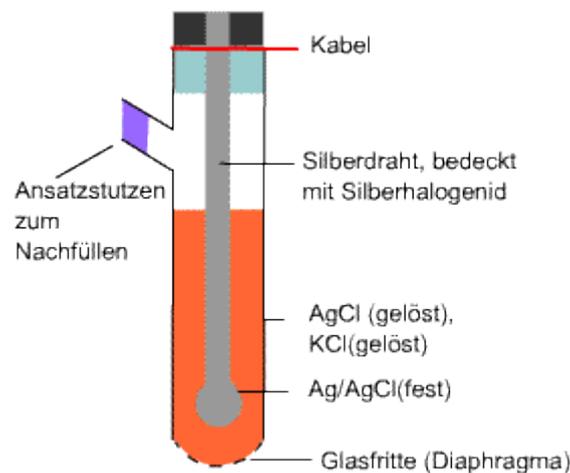
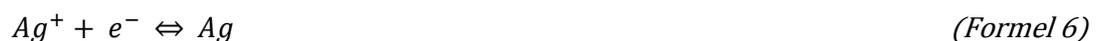


Abbildung 4: Aufbau einer gesättigten Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode [URL2]

Die gesättigte Chloridlösung sichert eine konstante Cl^- -Konzentration, welche über das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids zu einer konstanten Ag^+ -Konzentration führt.



Diese Ag^+ -Ionen stehen am Draht mit dem elementaren Silber im Gleichgewicht und gewährleisten dadurch ein stabiles Referenzpotential.



Da bei dieser Elektrode zwei potentialbildende Gleichgewichte beteiligt sind, wird diese als Elektrode 2. Art bezeichnet.

2 Zielstellung

Im Rahmen der Optimierung der Bewirtschaftung von Ackerböden durch den Einsatz von Düngemitteln entwickelt das Kurt-Schwabe-Institut in Zusammenarbeit mit der Agri Con GmbH in Ostrau ein automatisiertes Messsystem zur vor-Ort-Analytik des pH-Wertes auf Ackerflächen.



Abbildung 5: Automatisches Probeentnahmemodul von Agri Con GmbH, angekuppelt an ein geländefähiges Fahrzeug

Innerhalb dieses Projekts konzipierte das KSI dafür eine Bodenmesszelle für die Untersuchung des pH-Wertes. Dabei kam als pH-sensitive Messelektrode ein Antimonring und als Bezugslektrode eine Referenzelektrode auf Calciumchlorid-Basis zum Einsatz. Da neben dem pH-Wert als wichtiger Bodenparameter auch andere Faktoren, wie der Kaliumgehalt des Bodens, für ein optimales Pflanzenwachstum und eine damit verbundene Ertragssteigerung verantwortlich sind, soll die Bodenmesszelle im Rahmen eines separaten Projektes um eine kaliumselektive Elektrode erweitert werden. Allerdings sind herkömmliche Kaliumelektroden aufgrund ihrer empfindlichen Polymermembran mit einer Dicke von weniger als 1 mm nicht für Bodenmessungen mit abrasiven Bestandteilen geeignet.

Deshalb soll im Rahmen dieser Arbeit die Machbarkeit der Entwicklung einer mechanisch robusteren kaliumselektiven Elektrode geprüft werden. Dieses soll über die Integration einer stabilen Stützstruktur realisiert werden. Da diese Struktur inert sein muss, um Kreuzreaktionen mit der Membran zu vermeiden, wurden eine poröse Glasmembran, ein Eisenetz und ein Polyesternetz als mögliche Stützmaterialien gewählt. Die so entstandene mechanisch stabilisierte Kaliumelektrode soll im weiteren Verlauf charakterisiert und mit einer konventionell hergestellten Kaliumelektrode verglichen werden. Dabei steht neben der Bestimmung der Sensitivität über die Nernst'sche Steilheit die Überprüfung des Einflusses von Störionen, welche im Boden vorkommen können, im Vordergrund. Als Störionen wurden dabei speziell Natrium, Ammonium, Calcium und der pH-Wert identifiziert.

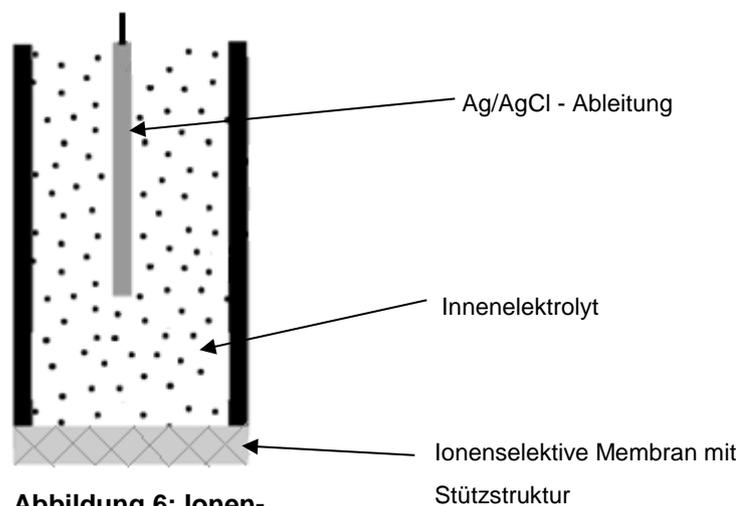


Abbildung 6: Ionenselektive Elektrode mit Stützstruktur
[nach Bamsey et al, 2012]

3 Material

3.1 Chemikalien

- destilliertes Wasser aus der Reinstwasseranlagen RWA 2010 und TKA Smart2Pure des Kurt-Schwabe-Instituts
- Calciumchlorid, Lot: 360161949, Carl Roth GmbH & CoKg
- Kaliumchlorid, Lot: 360161949, Carl Roth GmbH & CoKg
- Ammoniumnitrat, Lot: A140388, Merck KgaA
- Natriumnitrat, Lot: 1300431 3306240, Fluka-Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Polyvinylchlorid, Lot: E371469/1V, Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Bis(2-ethylhexyl)sebacate, Lot: BCBK9737V, Fluka-Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Dioctylphthalat, Lot: MKBW7002V, Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat, Lot: 14214/1, Fluka-Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Valinomycin, Lot: BCBR4597V, Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Cyclohexanon, Lot: 106239573, Carl Roth GmbH & CoKg
- Tetrahydrofuran for synthesis, Lot: 226244557, Carl Roth GmbH & CoKg
- Tetrahydrofuran selectophore, Lot: BCBN5103V, Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Isopropanol, Lot: 166242945, Carl Roth GmbH & CoKg
- 0,01 M Salzsäure-Lösung, Lot: 32100, Riedel-de Haën AG
- 0,1 M Natriumhydroxid-Lösung, Lot: 41760; Riedel-de Haën AG

3.2 Geräte

- SSE – Referenzelektrode 3, Eigenbau Kurt-Schwabe-Institut
- 0,01 M CaCl_2 – basierte – Referenzelektrode mit Ag/AgCl-Kern (CaRE), Eigenbau Kurt-Schwabe-Institut
- pH-Meter Multiplex 3000, Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, WTW
- Analysenwaage, Sartorius AG
- Elektronirührer Monotherm, Carl Roth GmbH & CoKg
- Digitaler Messschieber, Mitutoyo-Messgeräte Leonberg GmbH

3.3 Sonstige Materialien

- PVC-Röhrchen, Länge: 10 cm, Ø: 5 mm
- Glasröhrchen, Länge: 8 cm, Ø: 5 mm
- VitraPor® Spezial-Filterplatten, ROBU Glasfilter-Geräte GmbH
 - o Poren 0, Ref. 19999-2075-001, Dicke: 2mm, Porengröße 160 - 250 µm
 - o Poren 00, Ref. 19999-2075-003, Dicke: 2mm, Porengröße 250 - 500 µm
- Eisennetz, 25 µm Mash, Koenen GmbH
- Polyesternetz, Koenen GmbH
- Glasplatte, planar, 95 mm x 200 mm, Art.-Nr.: 48952, Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Glasringe, Borosilicatglas, beidseitig planar, Ø: 24 mm, Art.-Nr.: 48953, Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Edelstahlstempel, Eigenbau Kurt-Schwabe-Institut

4 Methoden

Für die Untersuchung der kaliumselektiven Membran wird diese nach der Vorschrift in Abschnitt 4.1 hergestellt. Anschließend wird mit dem Batchverfahren die Grundfunktionalität der Elektroden über deren Steilheit und damit die Eignung der Membranstützstrukturen bestimmt. Mit Hilfe des Standardadditionsverfahren, bei Vorlage der Störionen, konnte deren Einfluss auf die Kaliummessung bestimmt werden.

4.1 Herstellung einer kaliumselektiven Membran

Für die kaliumselektive Membran werden mit der Analysenwaage folgende Stoffe exakt abgewogen:

Tabelle 3: Einwaage der Komponenten für kaliumselektive Membranen

Stoff	Einwaage in g
Polyvinylchlorid	0,164
Kaliumtetrakis(4-chlorophenyl)borat	0,025
Valinomycin	0,010

Anschließend werden 354 μL Bis(2-ethylhexyl)sebacate dazu pipettiert. Alle Komponenten werden zum Schluss in 5 mL Tetrahydrofuran gelöst und bei 150 rpm gut durchmischt bis eine vollständige Auflösung erreicht ist. Die Dauer dieses Vorgangs kann zwischen 1 und 12 Stunden variieren. Die hergestellte Lösung wird bis zur Verwendung im Kühlschrank bei 4°C gelagert.

Zur Herstellung der Membran wird ein plan-geschliffener Glasring auf eine ebene Glasplatte gesetzt. In diesen wird die Stützstruktur (poröse Glasmembran, Eisennetz oder Polyesternezt) gelegt und die Membranlösung darüber pipettiert. Anschließend wird der Glasring mit Filterpapier, einer Glasplatte und einem Gewicht abgedeckt, um ein langsames Verdunsten des Lösemittels zu gewährleisten. Danach hat sich die ionenselektive Membran gebildet und schließt das Stützgerüst ein.

4.2 Batchverfahren

Für die Erstellung der Kalibrierkurven werden aus einer 1 M Stammlösung von Kaliumchlorid fünf verdünnte KCl-Lösungen nach folgendem Schema hergestellt (siehe Tabelle 3):

Tabelle 4: Zusammensetzung der Kaliumchloridlösungen für die Kalibrierung

Verdünnung	Vorlage Wasser in mL	Zugabe Kaliumchlorid in mL
10^{-1} M	90	10 aus Stammlösung
10^{-2} M	90	10 aus 10^{-1} M KCl-Lösung
10^{-3} M	90	10 aus 10^{-2} M KCl-Lösung
10^{-4} M	90	10 aus 10^{-3} M KCl-Lösung
10^{-5} M	90	10 aus 10^{-4} M KCl-Lösung

Für die Kalibrierung werden die Potenziale der hergestellten Kaliumelektroden in jeder Lösung für eine Dauer von fünf Minuten aufgezeichnet. Dabei wird mit der niedrigsten Konzentration begonnen und am Anfang sowie bei jedem Lösungswechsel die Elektroden mit destilliertem Wasser gut gespült. Als Referenzelektrode kommt eine SSE, die über einen zusätzlichen Stromschlüssel verbunden ist zum Einsatz. Aus den gemessenen Punkten erfolgt anschließend die Erstellung einer Kalibriergerade.

4.3 Standardadditionsverfahren

Für die genaue Bestimmung der Sensorcharakteristik sowie für die Untersuchung des Einflusses von Störionen auf das Messergebnis findet das Standardadditionsverfahren Anwendung. Dabei werden 50 mL Ausgangslösung (siehe Tabelle 4) vorgelegt und mit den Elektroden das Potential bestimmt. Als Bezugselektrode kommt auch hier die SSE, die über einen zusätzlichen Stromschlüssel verbunden ist zum Einsatz.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Lösungen mit den Störionen

Störion	Lösung
Ohne Störionen	Destilliertes Wasser
Na ⁺	10 mM Natriumnitrat
Ca ²⁺	10 mM Calciumchlorid
NH ₄ ⁺	10 mM Ammoniumnitrat
pH 2,0	10 mM Salzsäure
pH 5,2	verdünnte 10 mM Salzsäure und 0,1 M Natronlauge
pH 2,0 und Ca ²⁺	10 mM Calciumchlorid und 10 mM Salzsäure
pH 5,2 und Ca ²⁺	10 mM Calciumchlorid, 10 mM Salzsäure und 0,1 M Natronlauge

Anschließend werden alle fünf Minuten nach folgendem Pipettierschema Kaliumchloridlösungen hinzugefügt und das Potential bei einer Rührgeschwindigkeit von 150 rpm bestimmt.

Tabelle 6: Pipettierschema Standardadditionsverfahren

Nummer Zugabe	Konzentration der zugegebenen Lösung in mol/L	Volumen der zugegebenen Lösung in μL	Logarithmus der resultierenden Konzentration
1	0,01	5	-6,00
2	0,01	20	-5,30
3	0,01	25	-5,00
4	0,01	50	-4,70
5	0,01	100	-4,40
6	0,01	300	-4,00

7	0,01	500	-3,70
8	0,01	1000	-3,40
9	0,1	300	-3,01
10	0,1	500	-2,71
11	0,1	1000	-2,42
12	1	300	-2,03
13	1	500	-1,73
14	1	1000	-1,43
15	1	4000	-0,96

5 Ergebnisse und Auswertung

Zur Überprüfung der mechanisch stabilisierten kaliumselektiven Membranen wurde zuerst eine konventionell hergestellte Kaliumelektrode charakterisiert, um die Eigenschaften der Standardmembran zu ermitteln. Anschließend wurden auf Basis dieses Cocktails verschiedene Methoden zur Aufbringung der Membran auf die verschiedenen Stützstrukturen getestet und die mechanisch stabilisierten Sensoren charakterisiert. Dabei wurden sie auf die Nernst'sche Steilheit und die Selektivität überprüft. Über die Nernst'sche Steilheit soll ein Überblick über die Sensitivität der Elektrode erreicht werden. Darüber hinaus wurden NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} sowie der pH-Wert auf ihren Einfluss als Störion hin überprüft.

5.1 Charakterisierung einer konventionell hergestellten Kaliumelektrode

Zur Herstellung von zwei konventionellen Kaliumelektroden wurde die Membran nach der Vorschrift aus 4.1 ohne Verwendung sonstiger Stützstrukturen gegossen und mit THF an die PVC-Röhrchen geklebt. Mit einem digitalen Messschieber wurde bei der Membran ein Durchmesser von 6 mm und eine Dicke von 0,27 mm gemessen. In Abbildung 7 ist die sensitive Fläche einer solchen Elektrode dargestellt. Als Innenelektrolyt wurde 10 mM KCl-Lösung verwendet. Die Ableitung bildete ein Silberchloridbeschichteter Silberdraht.



Abbildung 7: Bild einer konventionellen Kaliumelektrode, Membran aufgeklebt auf PVC-Rohr

5.1.1 Kalibrierung

Mittels des Batchverfahrens wurde für zwei konventionelle Kaliumelektroden eine Kalibrierung im Bereich von 10^{-1} bis 10^{-5} M durchgeführt (siehe Abbildung 8).

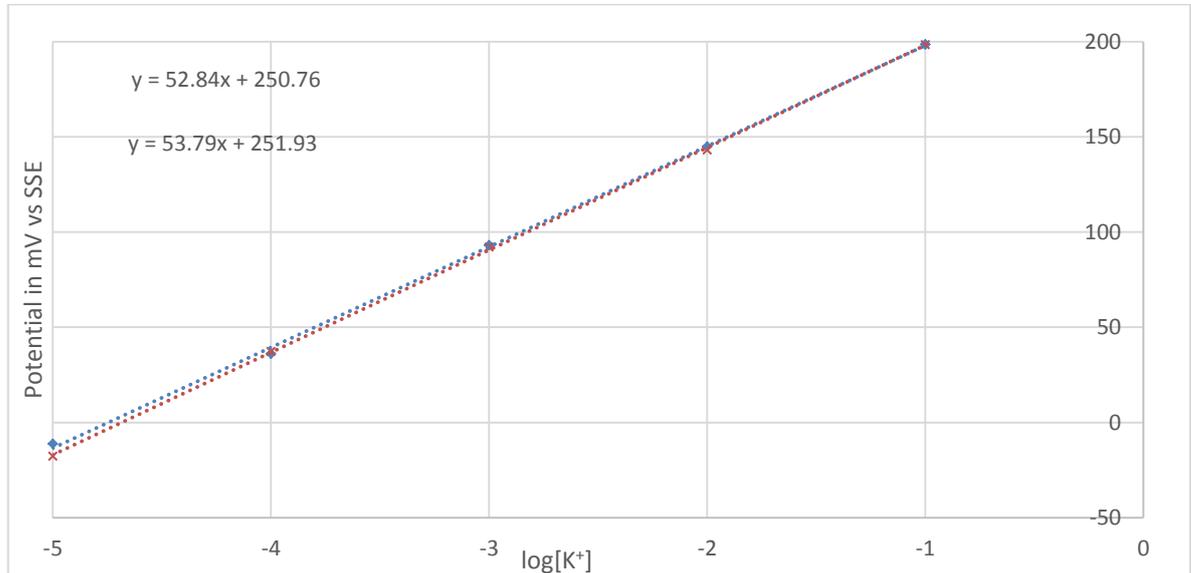


Abbildung 8: Kalibriergerade der konventionellen Kaliumelektrode

Diese zeigt einen linearen Verlauf. Die Steilheiten beider Geraden weisen eine geringe Abweichung voneinander auf und nähern sich mit 53 mV/AD und 54 mV/AD an die theoretische Nernst'sche Steilheit von 59 mV/AD an (AD = Aktivitätsdekade).

5.1.2 Untersuchung der Selektivität

Um einen Überblick über den Einfluss der Störionen auf die Kaliummessung zu bekommen, wurde das Potentialverhalten der konventionellen Kaliumelektroden mit dem Standardadditionsverfahren in Doppelbestimmung mit verschiedenen Störionen gemessen. Als Referenz diente dazu eine Messung, bei der als Vorlage destilliertes Wasser verwendet wurde (siehe Abbildung 9).

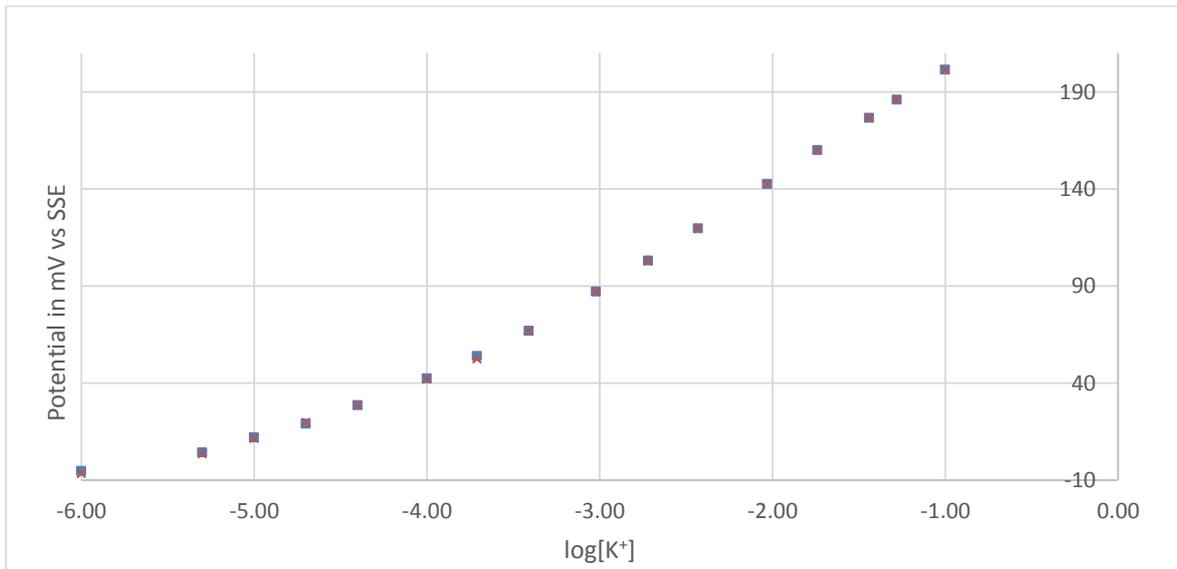


Abbildung 9: Messung der konventionellen Kaliumelektrode mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von destilliertem Wasser

Diese Messung zeigt einen linearen Kurvenverlauf ab einer Konzentration von 10^{-4} M. Bei niedrigeren Konzentrationen zeichnet sich eine Abnahme der Sensitivität ab. Im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-1} M resultiert für beide Elektroden eine Steilheit von 54 mV/AD. Daraus ergibt sich ohne Einfluss von Störionen ein Messbereich ab 10^{-4} M. Als nächstes wurde der Einfluss der Störionen NH_4^+ , Na^+ und Ca^{2+} auf das Potentialverhalten überprüft (siehe Abbildungen 10-12).

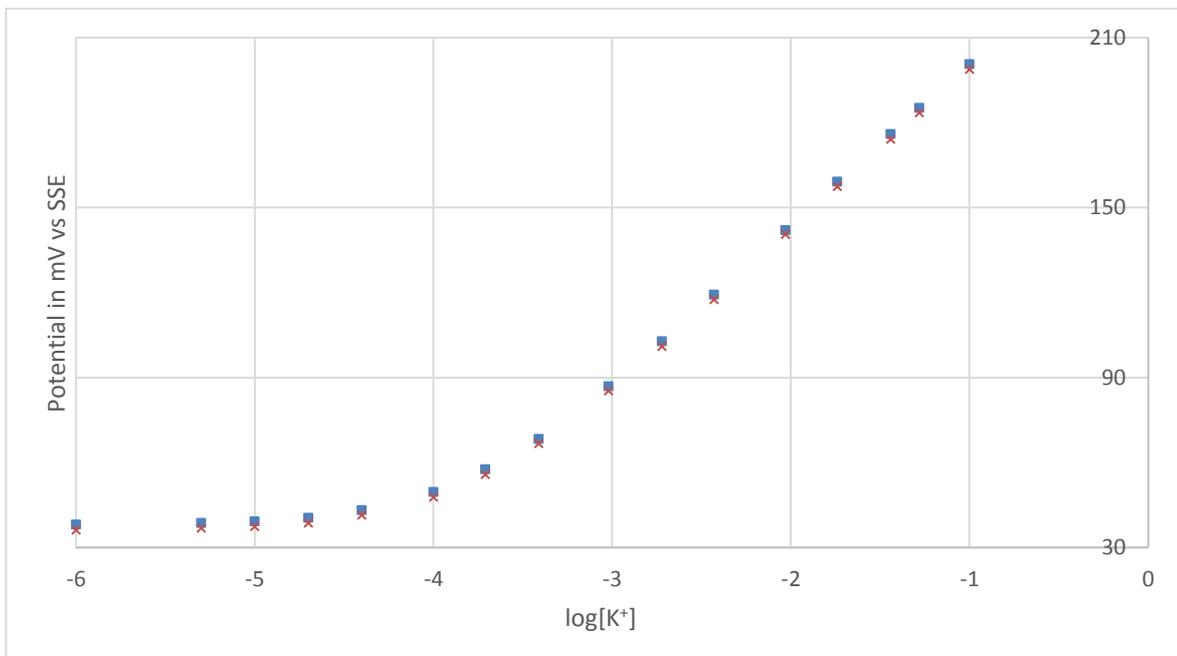


Abbildung 10: Messung der konventionellen Kaliumelektroden mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Ammoniumnitrat

Dabei üben die Ammonium-Ionen bis zu einer Konzentration von 10^{-4} M einen Einfluss auf das Potential, das weitestgehend unverändert bleibt. Erst danach ist die Kaliumkonzentration groß genug, um das Ammonium aus dem Valinomycinkomplex zu verdrängen. Im weiteren Verlauf haben die Ammonium-Ionen keinen größeren Einfluss mehr auf die Messung. Dieses wird durch eine Steilheit von 52 mV/AD im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-1} M deutlich.

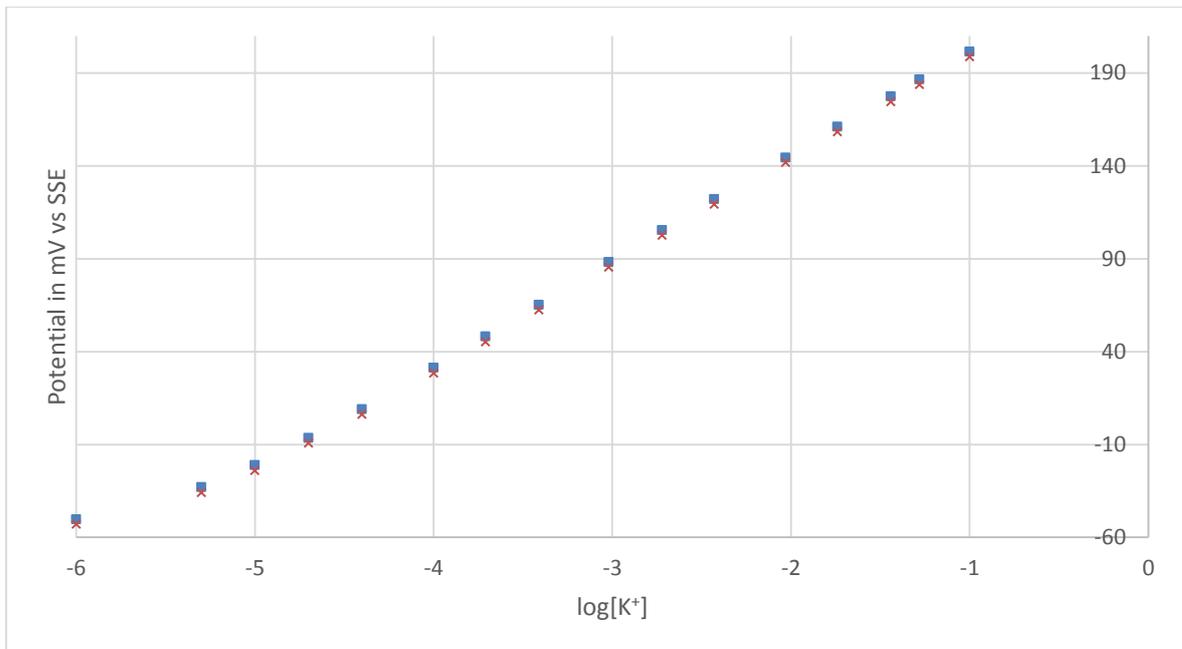


Abbildung 11: Messung der konventionellen Kaliumelektroden mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Natriumnitrat

Die Messung mit Natriumnitrat zeigt keinen großen Einfluss auf die Potentialbildung der Elektrode. Der Graph weist einen linearen Verlauf über den gesamten Konzentrationsbereich auf. Im Gegensatz zu destilliertem Wasser haben die Na^+ -Ionen im niedrigen Konzentrationsbereich einen positiven Einfluss auf die Größe des linearen Bereiches. Dennoch ist die Steilheit mit 54 mV/AD im Vergleich zu destilliertem Wasser gleichgeblieben.

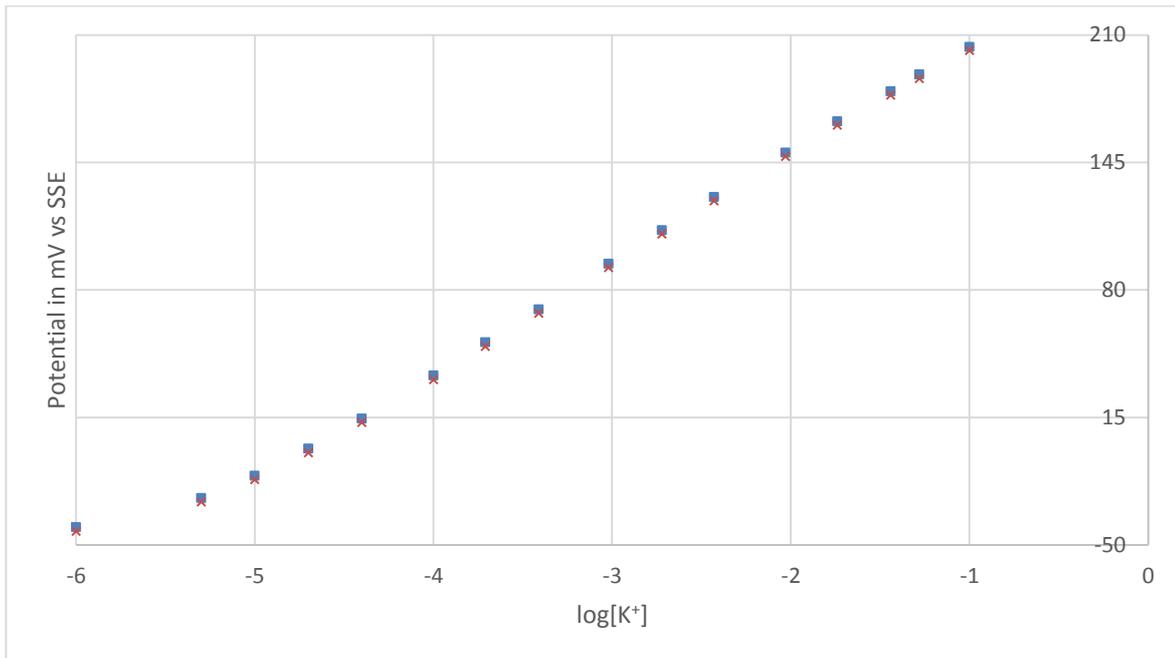


Abbildung 12: Messung der konventionellen Kaliumelektroden mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Calciumchlorid

Die Ca^{2+} -Ionen zeigen einen ähnlichen Einfluss wie Natriumionen bei der Messung. Auch hier ist ein deutlich linearer Kurvenverlauf zu sehen. Erst bei der Konzentration von $< 10^{-6}$ M zeigt sich eine geringe Sensitivität der Elektrode. Weiterhin bewirken die Ca^{2+} -Ionen mit einer Steilheit von 55 mV/AD im Bereich von $10^{-5,3}$ bis 10^{-1} M die beste Sensitivität.

Als letzter Störeffekt wurde noch der Einfluss des pH-Wertes auf die Kaliummessung überprüft. Da die Böden überwiegend einen sauren pH-Werten aufweisen, wurden die Messungen bei pH 2,0 und pH 5,2 durchgeführt. Dabei wurde einmal der Einfluss der Protonen allein (siehe Abbildung 13) und einmal in Kombination mit Ca^{2+} -Ionen untersucht (siehe Abbildung 14).

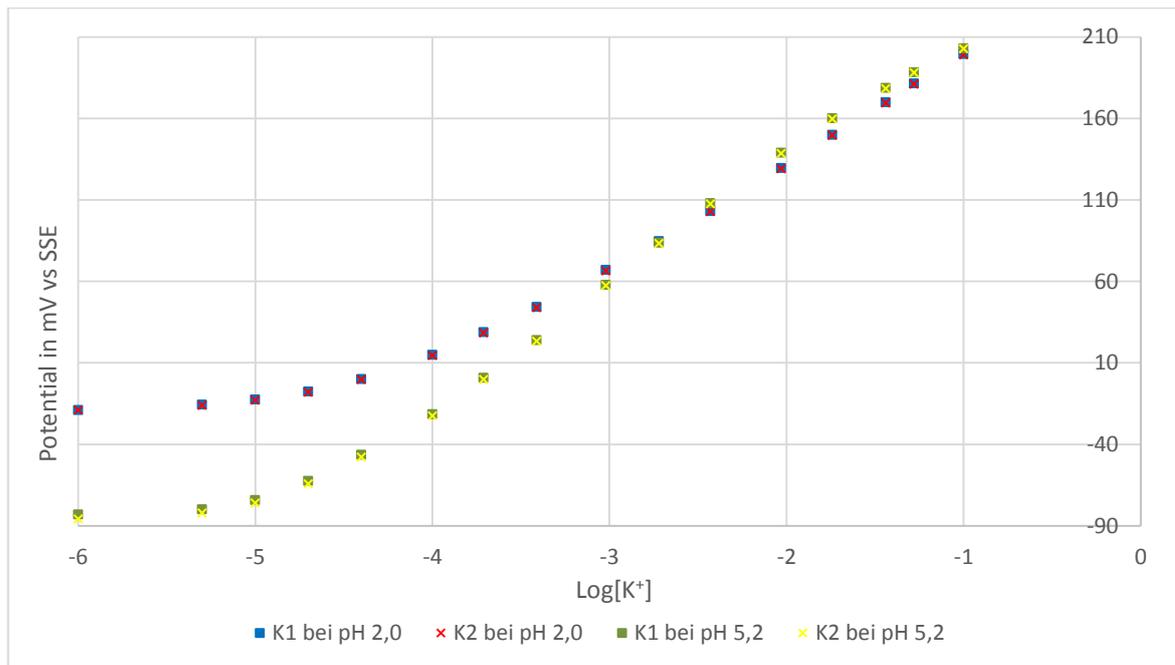


Abbildung 13: Messung der konventionellen Kaliumelektroden mit dem Standardadditionsverfahren bei verschiedenen pH-Werten

Die Messungen zeigen bei unterschiedlichen pH-Werten von 10^{-6} bis 10^{-4} M einen sichtbaren Einfluss auf die Kalibriergerade. Bei pH 2,0 ist der lineare Bereich deutlich geringer als bei pH 5,2. Ab einer K^+ -Konzentration von 10^{-4} M haben die Graphen einen linearen Kurvenverlauf und sind ab 10^{-3} M nahezu identisch. Allerdings weisen sie in diesem Bereich mit einer Steilheit von 63 mV/AD bei pH 2,0 und 77 mV/AD bei pH 5,2 ein Super-Nernst-Verhalten auf.

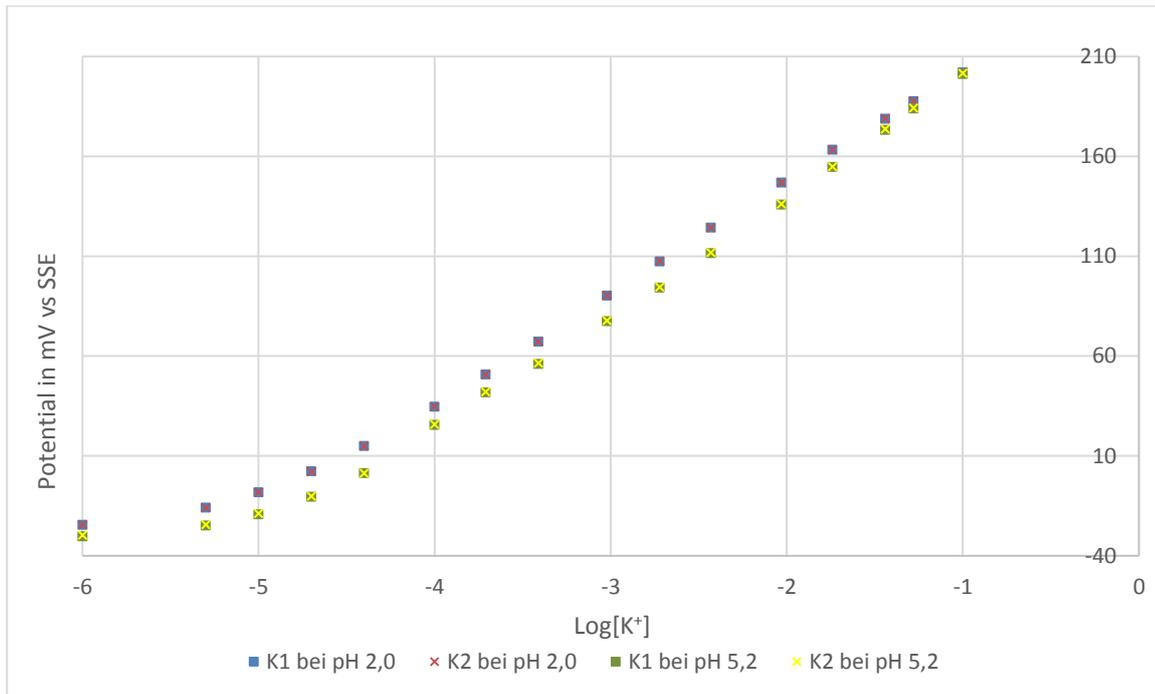


Abbildung 14: Messung der konventionellen Kaliumelektroden mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Calciumchlorid und verschiedenen pH-Werten

Die Messungen des pH-Wertes in Kombination mit Calciumchlorid zeigen wiederum, dass bei Anwesenheit der Ca^{2+} -Ionen die, durch den pH-Wert verursachten, Effekte kompensiert werden. So sind die Graphen bei beiden pH-Werten sehr ähnlich und weisen bereits ab der Konzentration von 10^{-5} M einen linearen Verlauf auf. Zudem zeigen die Steilheiten in diesem Bereich von 54 mV/AD bei pH 2,0 und 56 mV/AD bei pH 5,2 kein Super-Nernst-Verhalten mehr.

5.1.3 Zusammenfassung

Die Messungen belegen, dass die konventionelle Kaliumelektrode ohne Störioneneinfluss einen Messbereich von 10^{-5} – 10^{-1} M hat und bei einer Steilheit von 54,5 mV/AD eine Sensitivität von 92,4 % des theoretischen Wertes aufweist. Bei Zugabe von Störionen kann sich dieser Messbereich auf 10^{-4} – 10^{-1} M verkleinern (besonders bei Vorlage von Ammonium-Ionen). Jedoch kann ein erhöhtes Vorkommen von Kationen den Messbereich um zwei Zehnerpotenzen erweitern. Die Sensitivität wird dabei von den Störionen nur leicht beeinflusst. Einzig Ausnahme besteht dabei jedoch beim pH-Wert, der ein Super-Nernst-Verhalten auslöst, welches jedoch durch die Zugabe von Ca^{2+} -Ionen unterbunden werden kann. Dies kann bei der Bodenbeprobung mit 10 mM Calciumchloridlösung genutzt werden.

Tabelle 7: Überblick über den Einfluss der Störionen auf die konventionelle Kaliumelektrode

Störion	Messbereich in $\log[K^+]$	Steilheit in mV/AD
Destilliertes Wasser	-4 bis -1	54
10 mM Na^+	-6 bis -1	54
10 mM Ca^{2+}	-5,3 bis -1	55
10 mM NH_4^+	-4 bis -1	52
pH 2,0	-4 bis -1	63
pH 5,2	-4 bis -1	77
pH 2,0 und 10 mM Ca^{2+}	-5 bis -1	54
pH 5,2 und 10 mM Ca^{2+}	-5 bis -1	56

5.2 Charakterisierung einer Kaliummembran mit poröser Glasmembran als Stützstruktur

Zur mechanischen Stabilisierung der Kaliumelektrode wurde die Membran in eine poröse Glasfilterplatte mit einer Porengröße von 250-500 μm eingebracht. Aus den porösen Glasplatten wurden dazu vorher Scheiben mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von 2 mm ausgeschnitten und in ein Glasröhrchen eingeschmolzen. Für die weitere Herstellung der stabilisierten Membran wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet. Beim ersten Verfahren wurde das Glasröhrchen mit einem Stativ auf die Glasplatte gestellt und von einem Glasring begrenzt. Anschließend wurden 1,7 mL der Membranlösung in das Glasröhrchen pipettiert, sodass der Cocktail in die Poren eindringen konnte. Abgedeckt wurde der äußere Glasring mit einem Teflonring und einem kleinen Glasring als Gewicht. Bei der zweiten Herstellungsmethode wurde das Glasröhrchen verkehrt herum in ein Stativ eingespannt. Anschließend wurden 50 μL Membranlösung auf die Außenseite der porösen Glasmembran pipettiert. Danach wurde das Glasröhrchen umgedreht und zweimal je 50 μL Lösung in das Röhrchen gegeben. Zum Schluss wurde das Glasröhrchen nochmal gedreht und 50 μL Lösung auf die Außenseite gegeben. Nach je-

dem Pipettierschritt wurde eine Trocknungszeit von 2 Stunden einkalkuliert. Die Elektroden nach dem ersten Herstellungsverfahren (KE1 Variante) wurden mit 10 mM Kaliumchloridlösung und die Elektroden nach dem zweiten Herstellungsverfahren (KE2 Variante) mit 1 mM Kaliumchloridlösung als Innenelektrolyt befüllt. Bei Beiden wurde als Ableitung eine Silberchlorid-beschichteter Silberdraht verwendet.

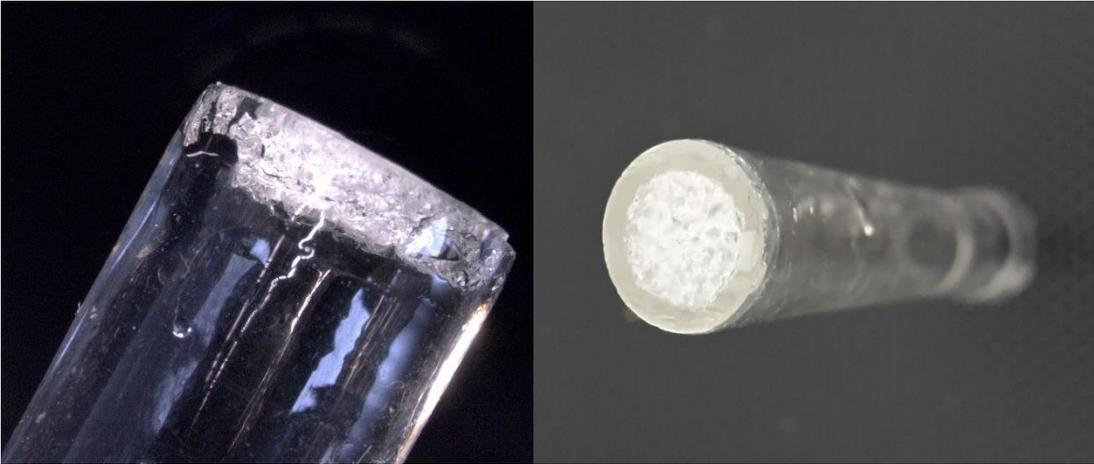


Abbildung 15: Bild einer Kaliumelektrode mit poröser Glasmembran

5.2.1 Kalibrierung

Die so hergestellten Kaliumelektroden wurden anschließend mit dem Batchverfahren im Bereich von 10^{-1} bis 10^{-5} M kalibriert (siehe Abbildungen 16 und 18).

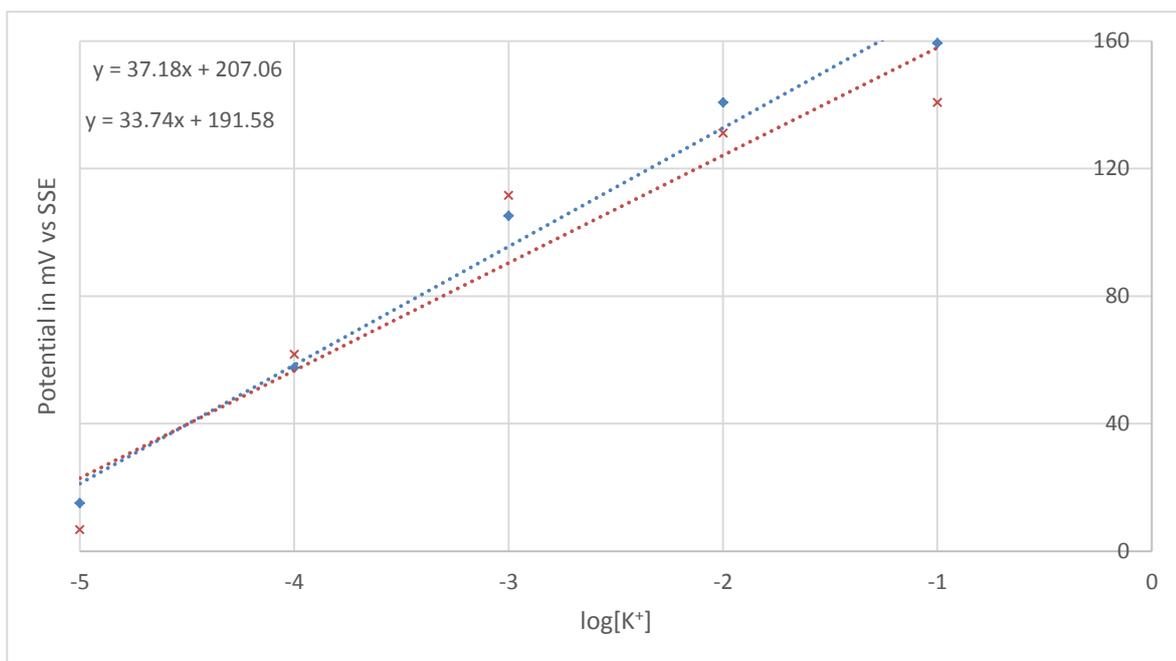


Abbildung 16: Kalibrierung der Kaliumelektrode mit poröser Glasmembran (Variante 1)

Dabei zeigt die Kalibrierung der KE1 Elektrode im hohen Konzentrationsbereich (ab 10^{-3} M) eine Verringerung der Empfindlichkeit. Dadurch erreicht die Elektrode nur eine Steilheit von ca. 35 mV/AD. Weitere Wiederholungen dieser Herstellungsmethode und anschließende Kalibrierungen zeigten keine signifikante Verbesserung der Eigenschaften. Vermutlich bilden sich während des Verdunstens des Lösemittels während der Herstellung, bedingt durch das große Volumen der Membranlösung und die Poren der Glasmembran, Luftblasen (siehe Abbildung 17), welche die Aktivität der Membran verringern.

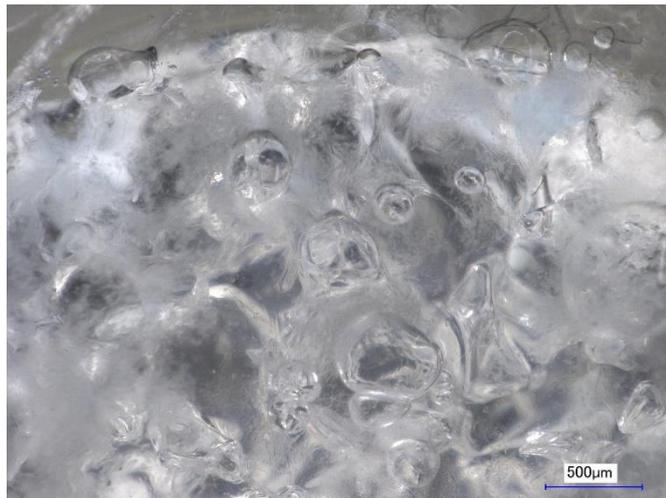


Abbildung 17: Mikroskopie der Kaliummembran in einer porösen Glasmembran mit Luftblasen

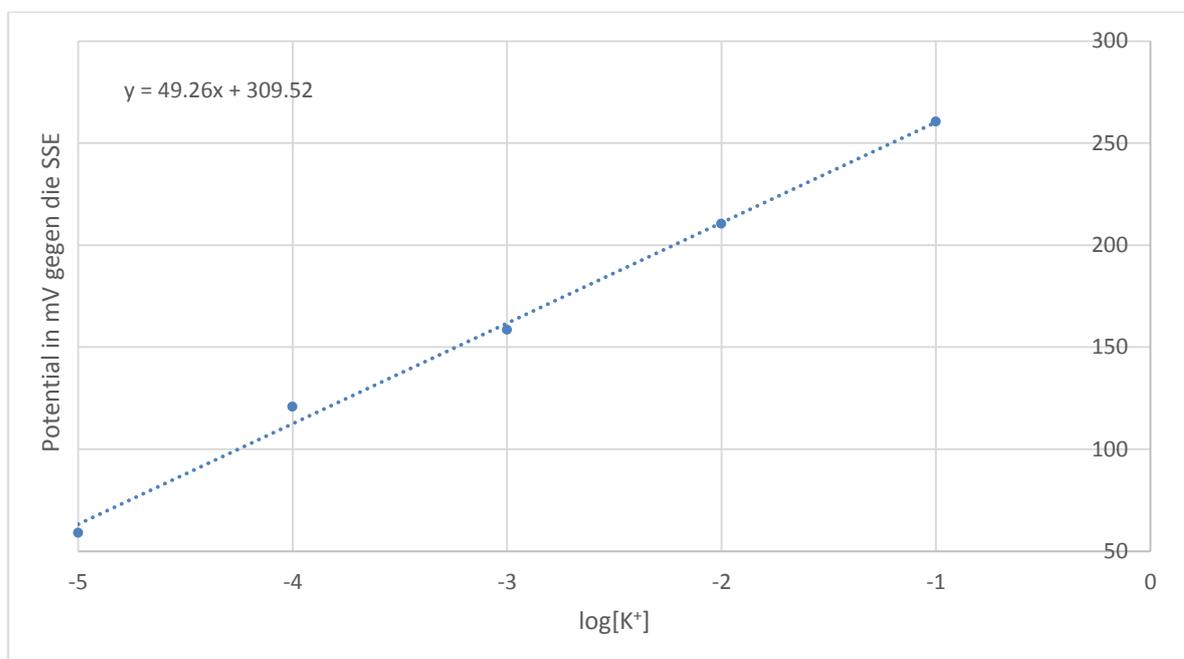


Abbildung 18: Kalibrierung der Kaliumelektrode mit poröser Glasmembran (Variante 2)

Die Elektrode nach Typ KE2 weist bei der Kalibrierung auch einen linearen Verlauf auf und ist mit einer Steilheit von 49 mV/AD wesentlich sensitiver als die der anderen Variante. Aufgrund des schwächer konzentrierten Innenelektrolyts hat sich die ganze Kalibriergerade um ca. 60 mV verschoben.

5.2.2 Untersuchung der Selektivität

Da die Messergebnisse der Kalibrierung bei der KE2 Elektrode bessere Resultate aufwiesen als die der KE1 Variante, wurden die Untersuchungen des Einflusses der Störionen auf die KE2 Elektrode beschränkt und eine dreifache Bestimmung durchgeführt. Dabei wurde wieder mit dem Standardadditionsverfahren die Querempfindlichkeit in destilliertem Wasser (siehe Abbildung 19), sowie in einer Ammoniumnitrat- (siehe Abbildung 20), in einer Natriumnitrat- (siehe Abbildung 21) und in einer Calciumchloridlösung (siehe Abbildung 22) ermittelt.

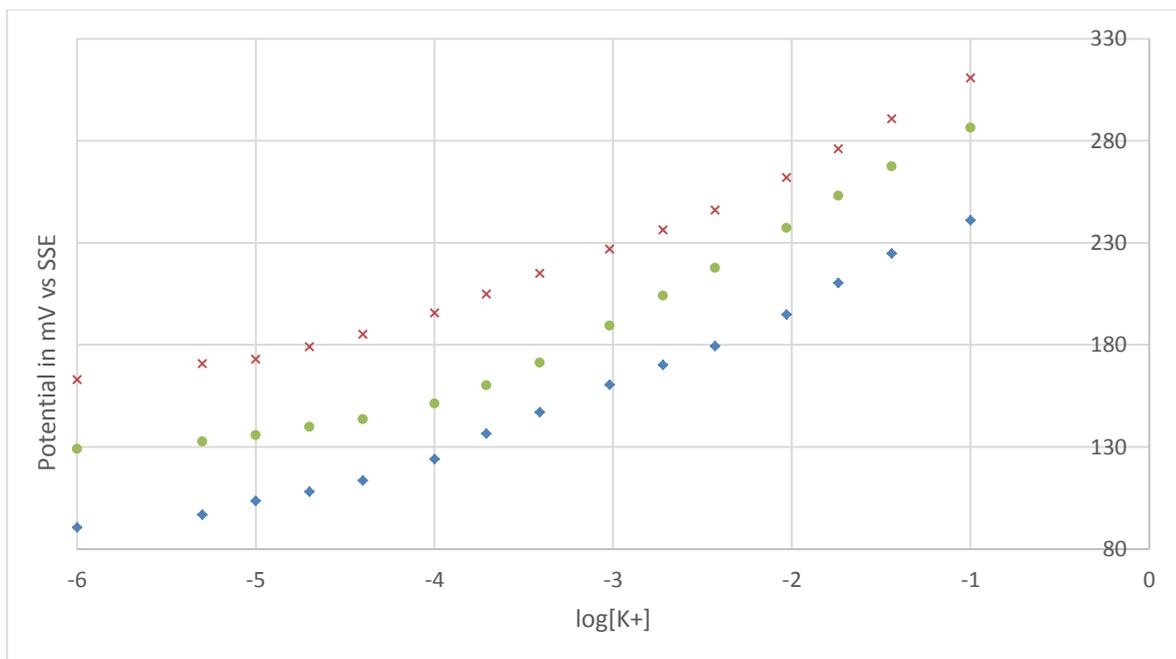


Abbildung 19: Messung der Kaliumelektrode mit integrierter poröser Glasmembran (Variante 2) mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von destilliertem Wasser

Dabei zeigt die Messung einen ähnlichen Kurvenverlauf mit verringerter Empfindlichkeit wie bei der konventionellen Elektrode. So weisen die Graphen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-1} M einen linearen Verlauf mit einer Steilheit von 38 mV/AD auf, wohingegen im niedrigen Konzentrationsbereich ($< 10^{-4}$ M) eine sehr geringe Sensitivität vorhanden ist.

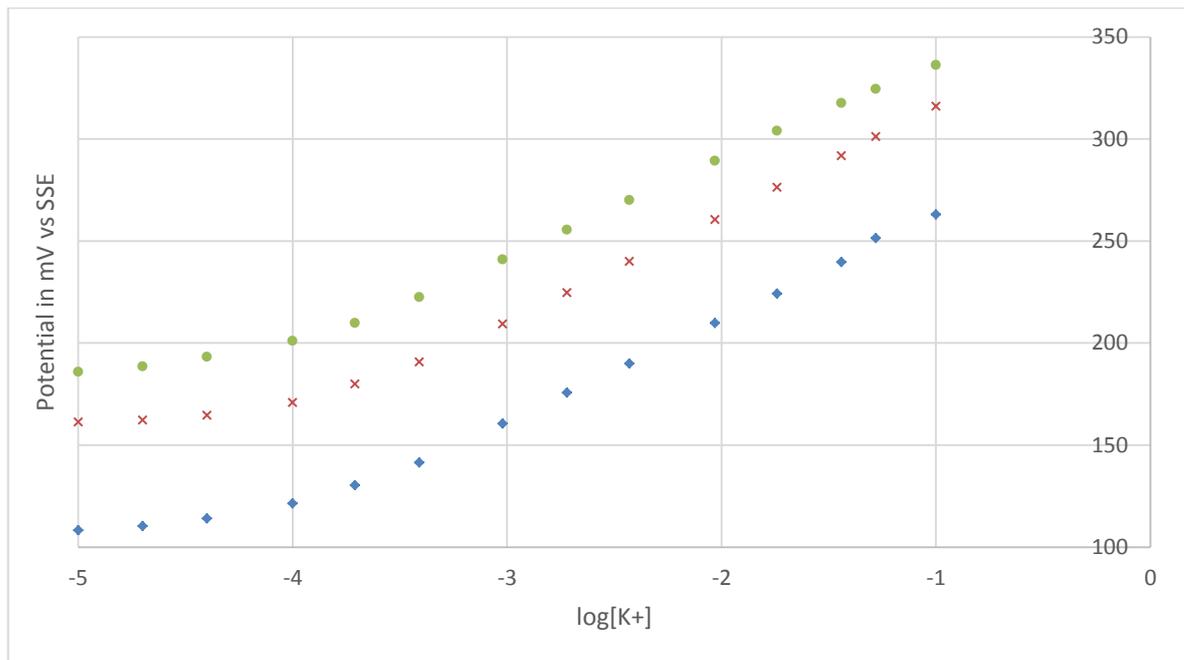


Abbildung 20: Messung der Kaliumelektrode mit integrierter poröser Glasmembran (Variante 2) mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Ammoniumnitrat

Bei der Messung der Kaliumelektrode mit poröser Glasmembran zeigt sich wieder im niedrigen Konzentrationsbereich ein starker Einfluss der Ammoniumionen auf das Potential. Dadurch beschränkt sich der Messbereich auf die Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-1} M, in dem eine Steilheit von ca. 49 mV/AD vorliegt. Damit zeigt sich eine deutliche Steigerung der Steilheit im Vergleich zur Messung im destillierten Wasser.

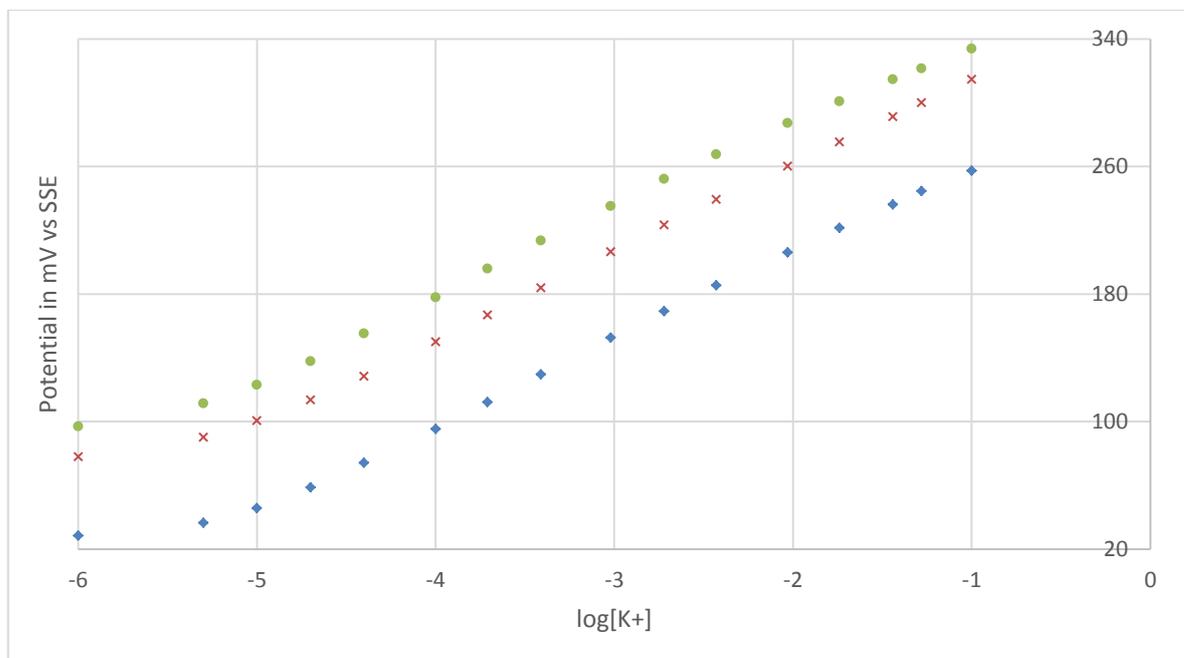


Abbildung 21: Messung der Kaliumelektrode mit integrierter poröser Glasmembran (Variante 2) mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Natriumnitrat

Die Messung mit Natrium verdeutlicht wieder den positiven Einfluss der Kationen auf die Ergebnisse. So zeigen die Graphen fast im gesamten Messbereich (ab $10^{-5,3}$ M) einen linearen Verlauf und weisen mit einer Steilheit von 53 mV/AD eine hohe Sensitivität auf.

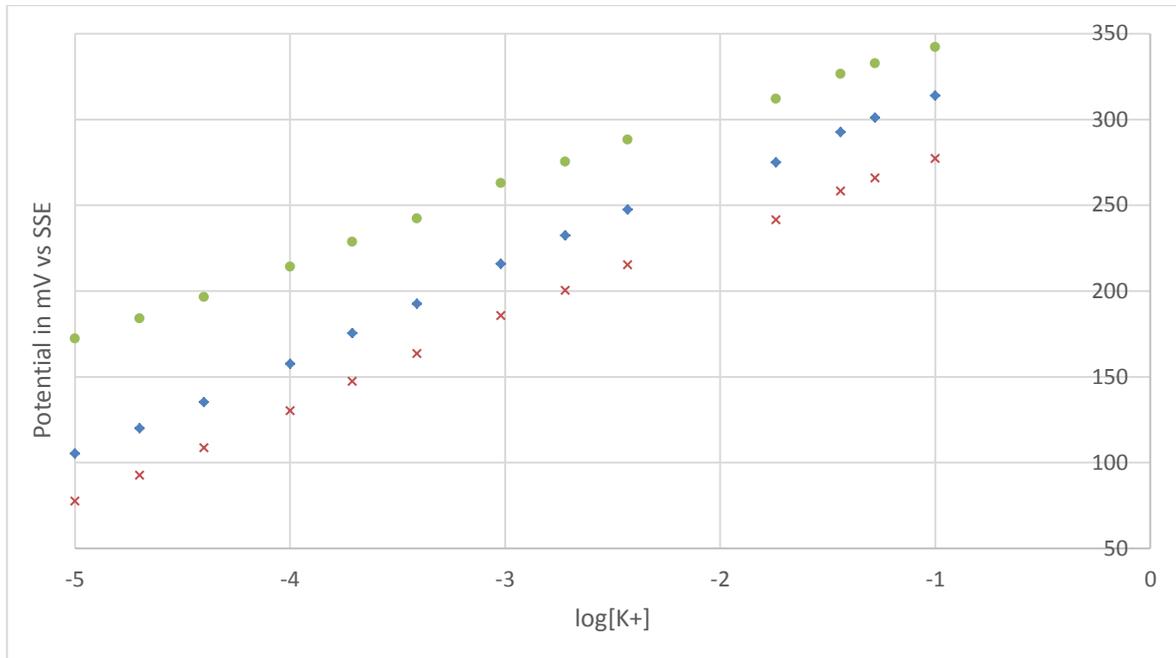


Abbildung 22: Messung der Kaliumelektrode mit integrierter poröser Glasmembran (Variante 2) mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Calciumchlorid

Durch die Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen wird wieder ein ähnlicher Effekt wie bei der Natriummessung ausgelöst. Dadurch zeigen die Graphen im gesamten Konzentrationsbereich von 10^{-5} bis 10^{-1} M einen linearen Verlauf auf. Allerdings weisen die Elektroden bei Ca^{2+} -Ionen eine geringere Sensitivität von ca. 48 mV/AD auf.

Anschließend wurde in einer Messung der Einfluss der Ca^{2+} -Ionen bei verschiedenen pH-Werten mit der Kaliumelektrode mit integrierter poröser Glasmembran überprüft (siehe Abbildung 23).

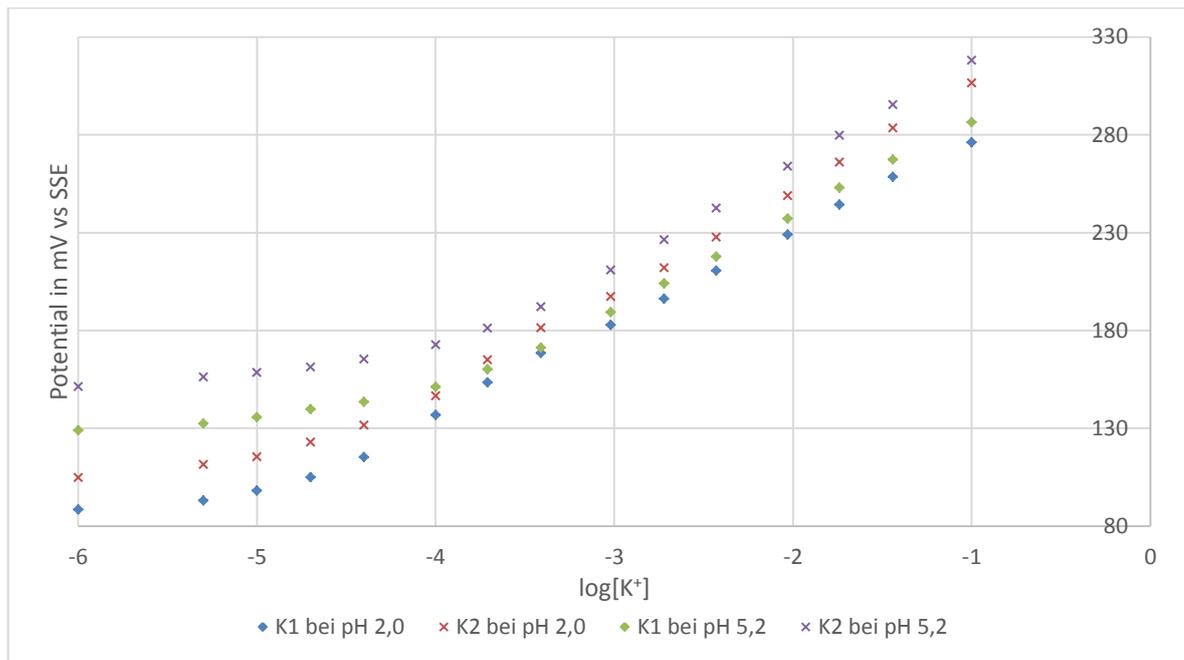


Abbildung 23: Messung der Kaliumelektroden mit integrierter poröser Glasmembran (Variante 2) mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Calciumchlorid und verschiedenen pH-Werten

Dabei wird deutlich, dass der pH-Wert im niedrigen K⁺-Konzentrationsbereich ($< 10^{-4}$ M) einen negativen Einfluss auf die Sensitivität der Elektroden hat. Erst bei höheren Kaliumkonzentrationen erfolgt ein linearer Kurvenverlauf. In diesem Bereich erreichen die Graphen eine Steilheit von 48 mV/AD, die zudem unabhängig vom pH-Wert ist. Allerdings weisen die Graphen im Gegensatz zu den Resultaten der konventionellen Elektroden bei dieser Messung größere Abweichungen zwischen den Elektroden auf.

5.2.3 Zusammenfassung

Die Kalibrierung mit dem Batchverfahren hat gezeigt, dass die Herstellung einer Kaliummembran in Kombination mit porösen Glasfilterplatten durch sukzessive Zugabe kleiner Volumina durchgeführt werden sollte, damit sich keine Luftblasen in der Membran bilden. Die Messungen mit dem Standardadditionsverfahren belegen, dass die Störionen (Sensitivität von 81,3 %) im Vergleich zur Messung in destillierten Wasser (Sensitivität von 64,4 %) eine Erhöhung der Sensitivität zur Folge haben. Der Messbereich bleibt allerdings weitestgehend konstant.

Tabelle 8: Überblick über den Einfluss der Störionen auf die Kaliumelektrode mit integrierter poröser Glasmembran

Störion	Messbereich in $\log[K^+]$	Steilheit in mV/AD
Destilliertes Wasser	-4 bis -1	38
10 mM Na^+	-5,3 bis -1	53
10 mM Ca^{2+}	-5 bis -1	48
10 mM NH_4^+	-4 bis -1	49
pH 2,0 und 10 mM Ca^{2+}	-4 bis -1	48
pH 5,2 und 10 mM Ca^{2+}	-4 bis -1	48

5.3 Charakterisierung einer Kaliumelektrode mit Eisennetz

Neben der porösen Glasmembran bietet ein Eisengitternetz eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung der Kaliummembran. Dafür wurde ein Eisengitternetz mit einer Meshzahl von 325 und einer Dicke von 100 μm verwendet. Dieses wurde mit einem dünnen Teflonring auf die Glasplatte gelegt. Darauf wurde ein zylinderartiger Edelstahlstempel zum Fixieren gesetzt und von einem Glasring begrenzt. Auf das Eisengitternetz wurden anschließend 500 μL der Membranlösung pipettiert. Der Glasring wurde mit Filterpapier und einem Objektträger abgedeckt. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet und die Membran ausgehärtet war, wurde diese wieder mit THF an ein PVC-Röhrchen geklebt (siehe Abbildung 24). Als Innenelektrolyt kam wieder eine 10 mM KCl-Lösung und als Ableitung ein Silberchlorid-beschichteter Silberdraht zum Einsatz.

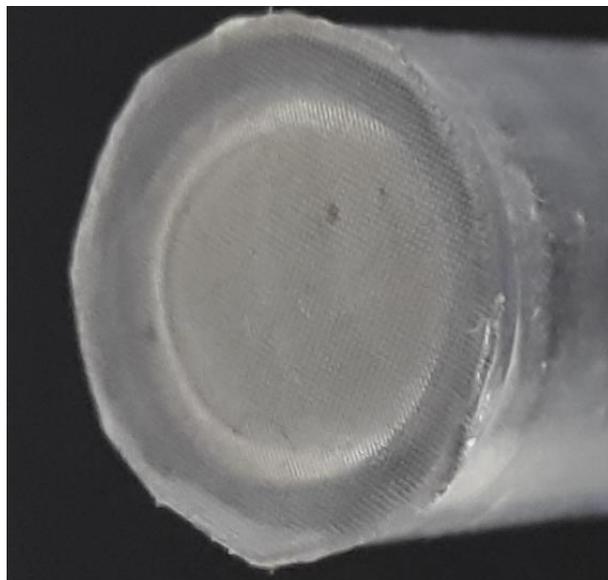


Abbildung 24: Bild einer Kaliumelektrode mit integriertem Eisennetz

Nachdem das Lösungsmittel verdunstet und die Membran ausgehärtet war, wurde diese wieder mit THF an ein PVC-Röhrchen geklebt (siehe Abbildung 24). Als Innenelektrolyt kam wieder eine 10 mM KCl-Lösung und als Ableitung ein Silberchlorid-beschichteter Silberdraht zum Einsatz.

5.3.1 Kalibrierung

Mittels des Batchverfahren wurde eine Kalibrierung der hergestellten Elektrode im Bereich von 10^{-1} bis 10^{-5} M durchgeführt (siehe Abbildung 25).

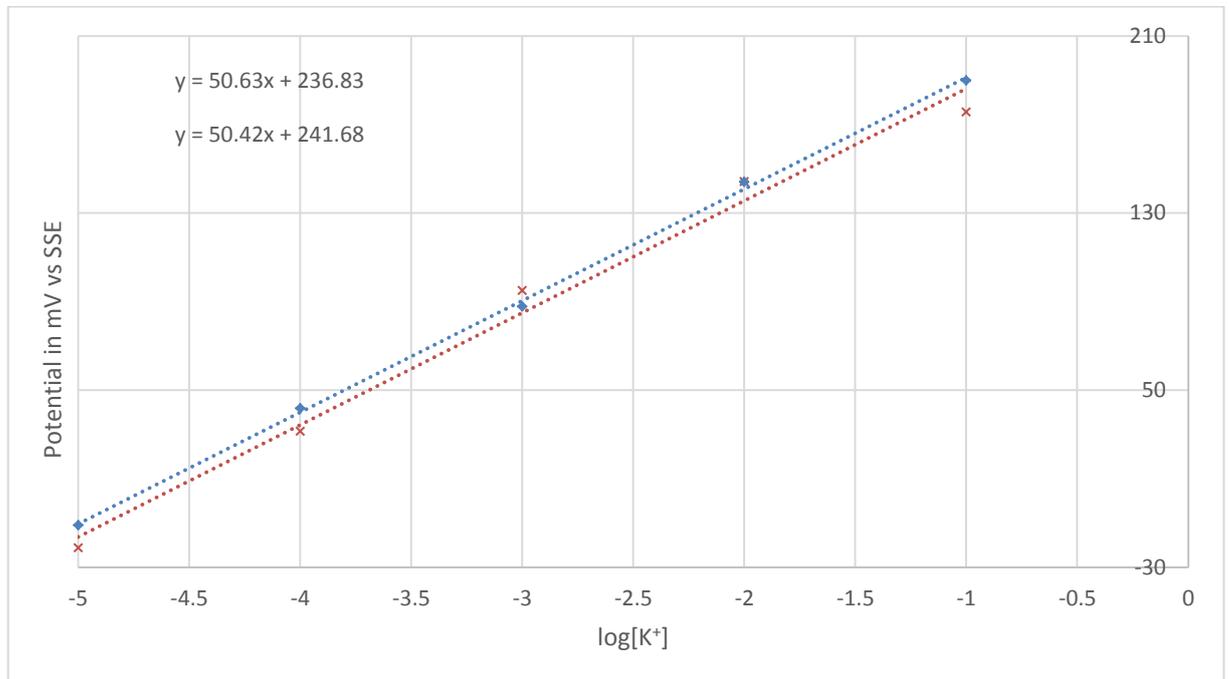


Abbildung 25: Kalibrierung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisennetz

Daraus ist ersichtlich, dass die Elektrode in diesem Bereich einen linearen Verlauf aufweist und eine Steilheit von 51 mV/AD erreicht. Dabei zeigen beide Kalibriergeraden eine geringe Abweichung untereinander.

5.3.2 Untersuchung der Selektivität

Aufgrund der positiven Resultate der Kaliumelektrode mit Eisennetz wurde im weiteren Verlauf der Untersuchung diese auf ihre Querempfindlichkeit gegenüber Störionen mittels des Standardadditionsverfahrens überprüft. Dabei wurden neben destilliertem Wasser (siehe Abbildung 26) der Einfluss von Ammonium- (siehe Abbildung 27), Natrium- (siehe Abbildung 28) und Calcium-Ionen (siehe Abbildung 29) untersucht.

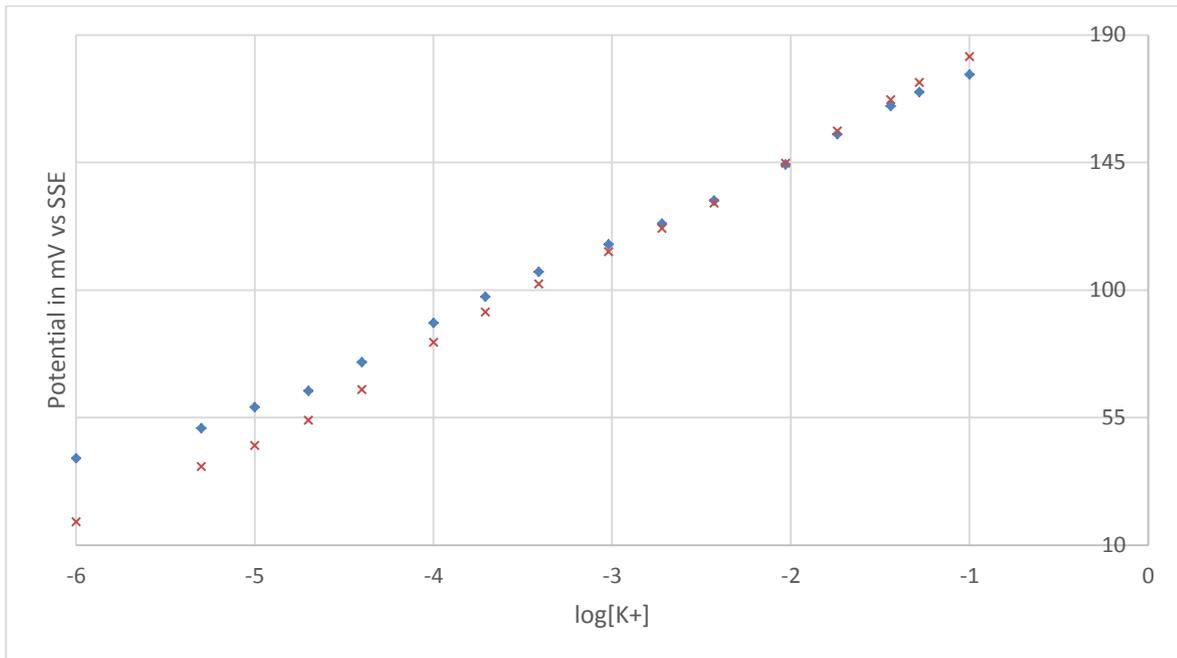


Abbildung 26: Messung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisengitternetz mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von destilliertem Wasser

Bei der Messung mit destilliertem Wasser als Vorlage zeigt sich ein linearer Kurvenverlauf. Im Gegensatz zur konventionellen Kaliumelektrode bildet sich im niedrigen Konzentrationsbereich keine Verringerung der Steilheit heraus. Dafür erreichen die Elektroden mit ca. 30 mV/AD nur noch 60% der theoretischen Steilheit und weisen eine größere Abweichung gegenüber der Kalibrierung auf.

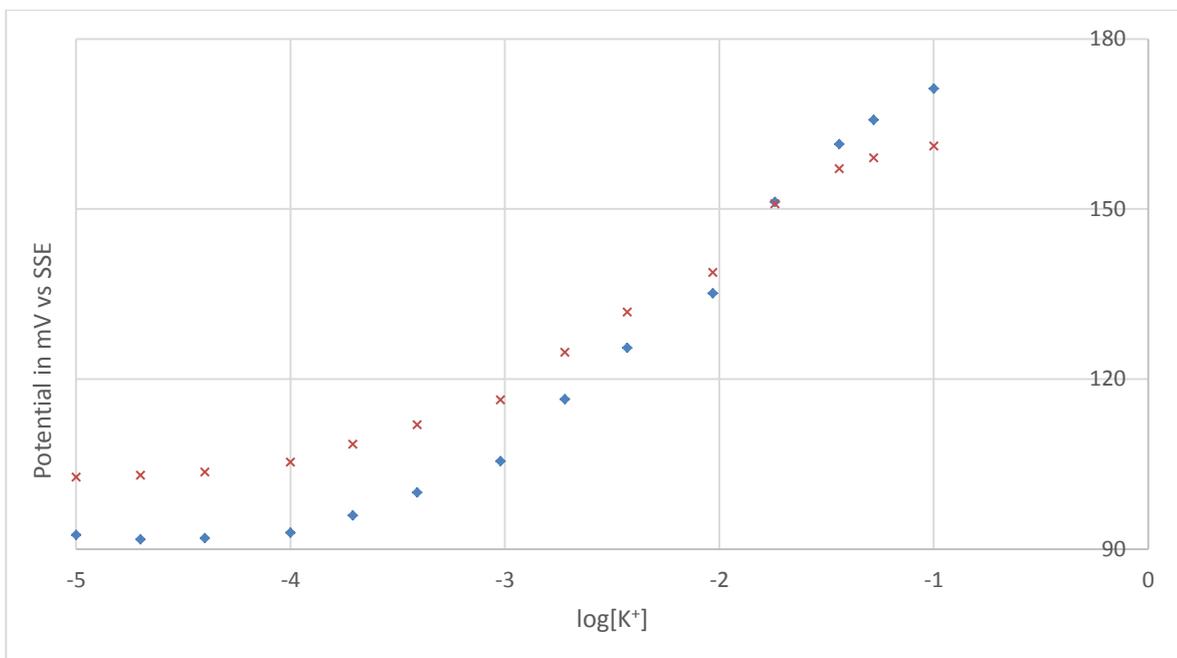


Abbildung 27: Messung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisengitternetz mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Ammoniumnitrat

Auch bei dieser Elektrode ist gut erkennbar, dass die Ammoniumionen den Einfluss der K^+ -Ionen bis zu einer Konzentration von 10^{-4} M unterdrücken. Im höheren Konzentrationsbereich zeigt sich dann wieder eine Steigerung der Sensitivität, die allerdings im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} M noch leicht reduziert ist. Dadurch weist die Elektrode einen Messbereich von 10^{-3} bis 10^{-1} M auf und hat nur noch eine unbefriedigende Steilheit von 25 mV/AD.

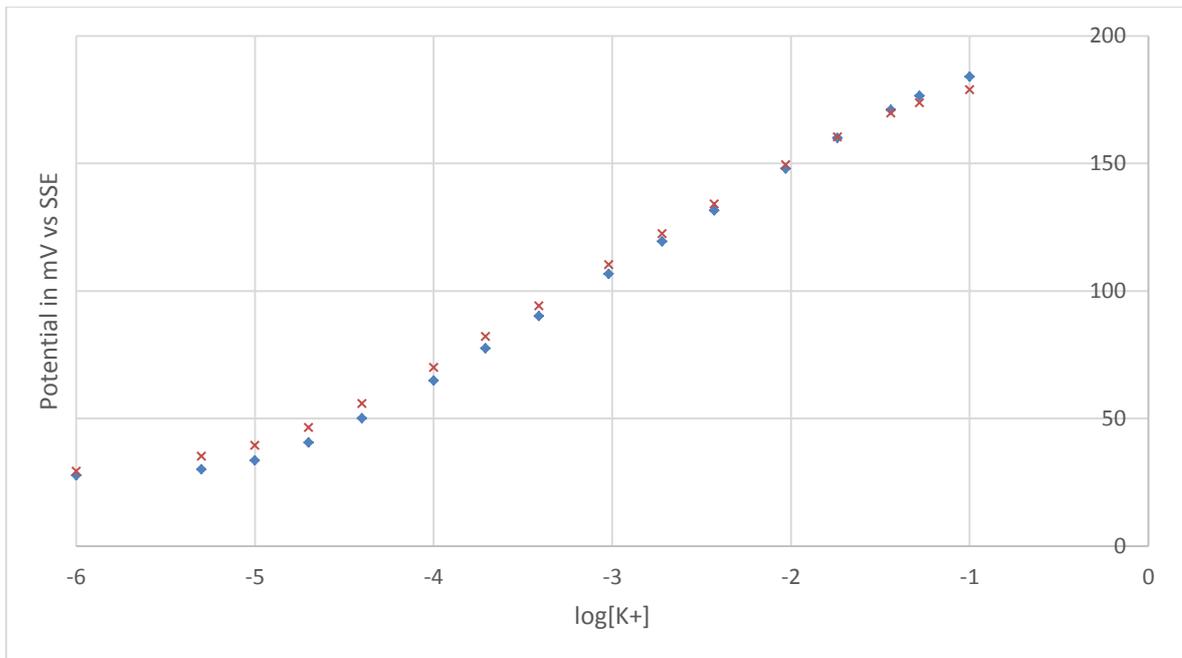


Abbildung 28: Messung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisengitternetz mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Natriumnitrat

Natrium hingegen übt wieder einen positiven Einfluss auf die Messung aus. Dieser ist deutlich an den Steilheiten von 40 mV/AD und der geringen Abweichung der Graphen untereinander erkennbar. Allerdings können die Messungen erst ab einer Konzentration von 10^{-5} M durchgeführt werden.

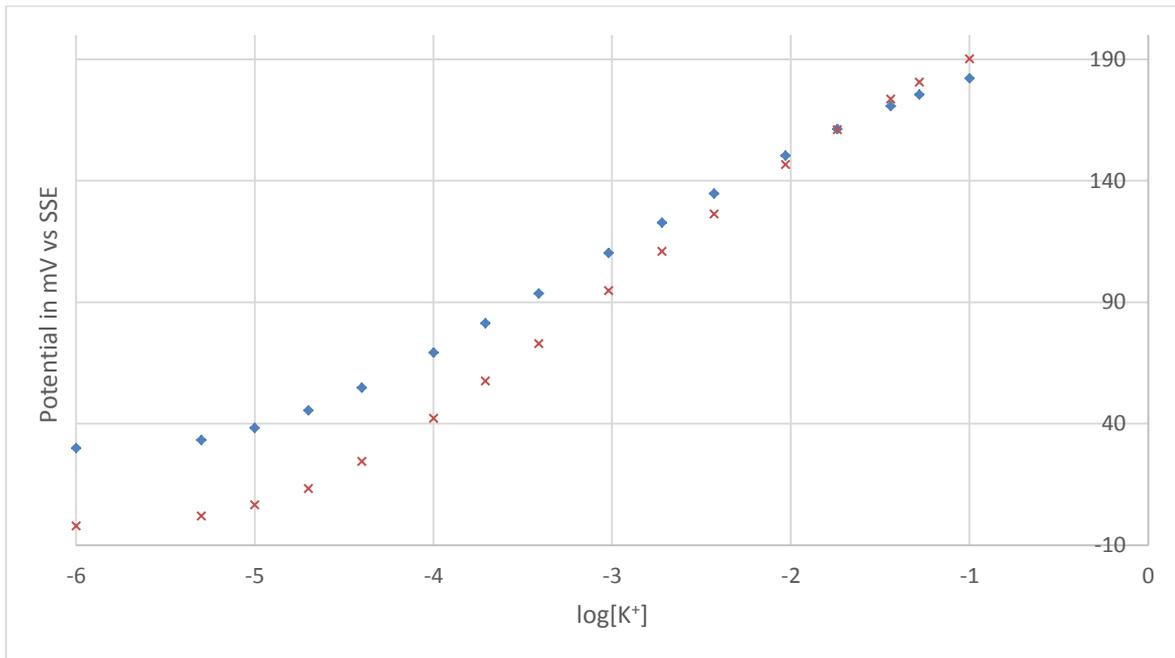


Abbildung 29: Messung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisengitternetz mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Calciumchlorid

Auch Calcium ruft ähnliche Effekte wie Natrium hervor. So konnten die Steilheiten mit 50 mV/AD bzw. 40 mV/AD für eine Elektrode nochmals erhöht werden. Hier ist eine Messung ab einer Konzentration von 10^{-5} M möglich. Die Elektroden weisen eine relativ hohe Abweichung voneinander auf.

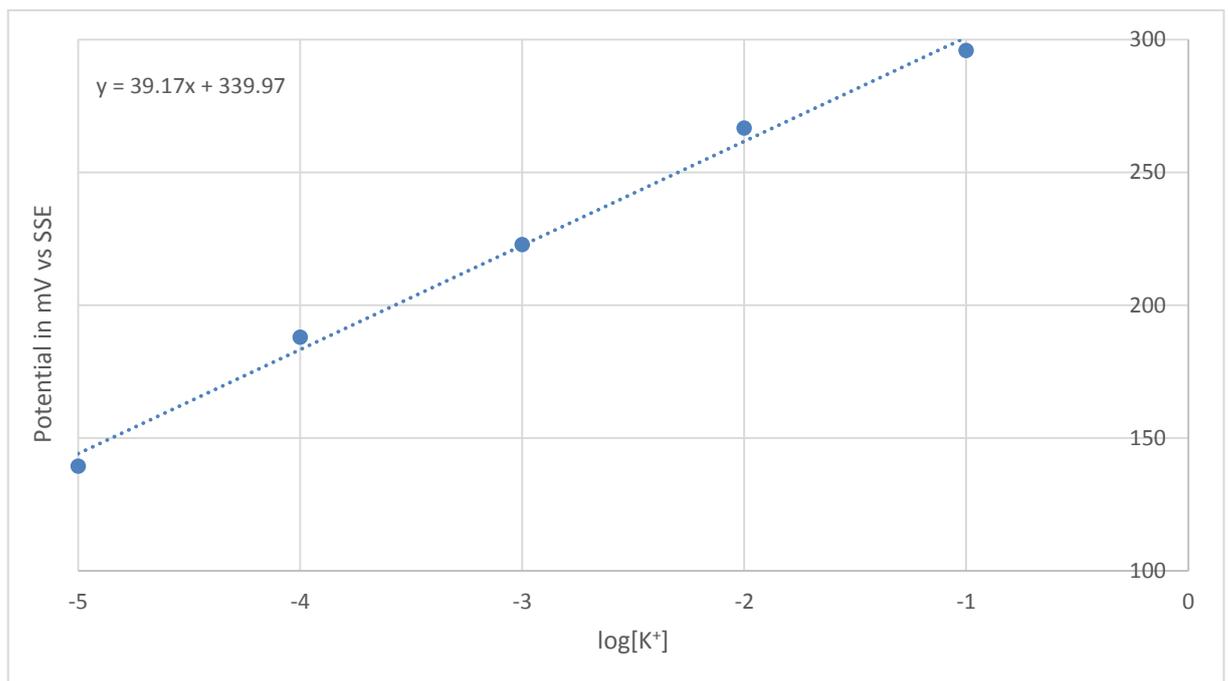
5.3.3 Zusammenfassung

Obwohl die Kaliumelektrode mit integrierten Eisennetz während der Kalibrierung im Batchverfahren akzeptable Messergebnisse liefert, zeigen die Steilheiten während der Standardadditionsverfahren schlechtere Ergebnisse (siehe Tabelle 9). So erreichte die Elektrode eine maximale Sensitivität von 76,3 % des theoretischen Wertes bei Anwesenheit von Calcium-Ionen und eine minimale Sensitivität von 43,4 % bei Anwesenheit von Ammonium-Ionen. Selbst in destillierten Wasser konnten nur 60 % vom theoretischen Wert der Steilheit erreicht werden. Allerdings zeigte diese Elektrode den größten Messbereich im destillierten Wasser. Aufgrund der geringen Steilheiten bei der Anwesenheit von den verschiedenen Störionen wurde auf eine Überprüfung des Einflusses des pH-Wertes verzichtet.

Tabelle 9: Überblick über den Einfluss der Störionen auf die Kaliumelektrode mit integriertem Eisennetz

Störion	Messbereich in $\log[K^+]$	Steilheit in mV/AD
Destilliertes Wasser	-6 bis -1	30
10 mM Na^+	-5 bis -1	40
10 mM Ca^{2+}	-5 bis -1	45
10 mM NH_4^+	-3 bis -1	25

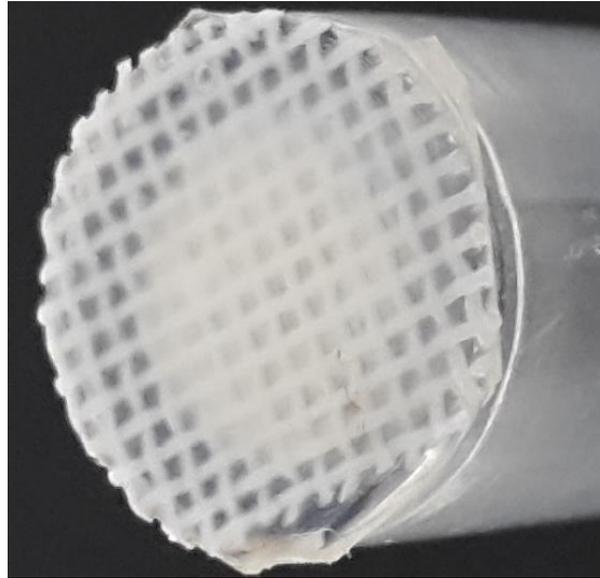
Die Abweichungen der Messungen nach dem Batchverfahren von denen des Standardadditionsverfahrens sind vermutlich auf die rapide Alterung der Membran durch das Eisengerüst zurückzuführen. Eine erneute Kalibrierung am Ende der Untersuchung belegt diese Vermutung (siehe Abbildung 30).

**Abbildung 30: erneute Kalibrierung der Kaliumelektrode mit integriertem Eisennetz am Ende der Versuchsreihe**

Dadurch erreichte die Kaliumelektrode mit integrierten Eisennetz nach 14 Tagen nur noch eine Steilheit von 40 mV/AD, ein um 20 % verringerter Wert gegenüber der Sensitivität zu Beginn der Messung.

5.4 Charakterisierung einer Kaliumelektrode mit Polyester- netz

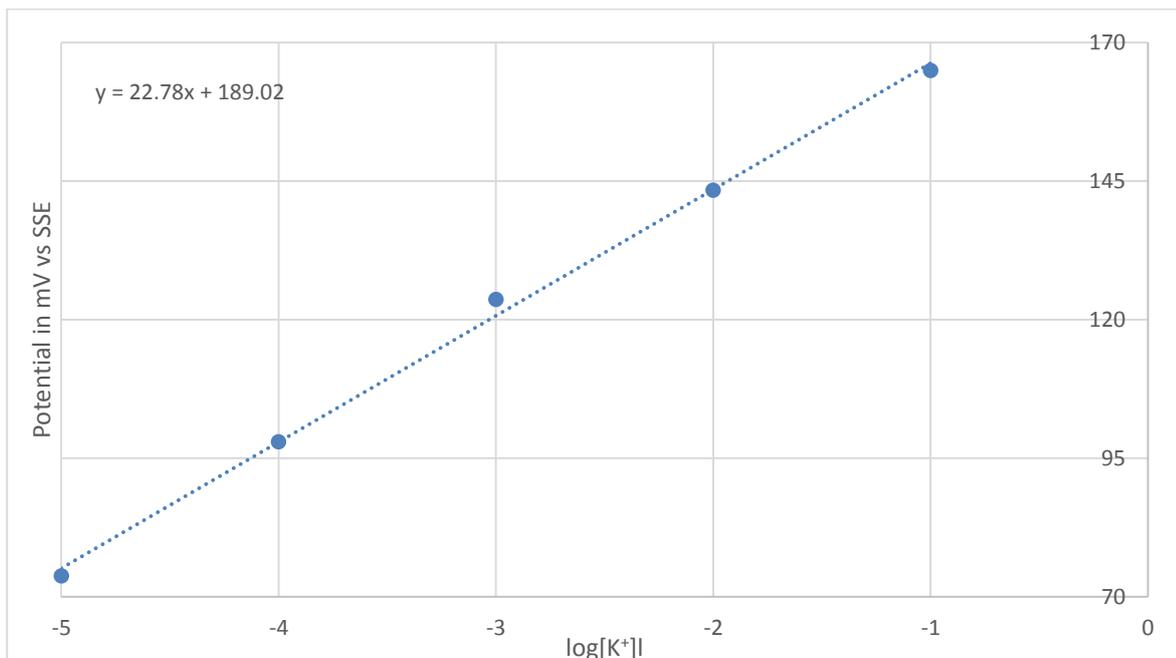
Eine weitere mögliche Stützstruktur bildet die Integration eines dünnen Polyester-
netzes mit einer Meshzahl von 305. Dies-
ses wurde ähnlich wie das Eisennetz mit
einem Edelstahlstempel auf einer ebenen
Glasplatte fixiert und von einem Glasring
umgeben. Anschließend wurden 1 mL
der Membranlösung darüber gegeben.
Nachdem das Lösungsmittel verdunstet
war, wurde die Membran mittels THF an
ein PVC-Röhrchen geklebt (siehe Abbil-
dung 31). Komplettiert wurde die Elektro-
de mit der Ag/AgCl-Ableitung und einer
10 mM KCl-Lösung als Innenelektrolyt.



**Abbildung 31: Bild einer Kaliumelektrode mit
integriertem Polyester-
netz**

5.4.1 Kalibrierung

Auch bei dieser Elektrode erfolgte eine Kalibrierung mittels des Batchverfahren im Bereich
von 10^{-1} bis 10^{-5} M (siehe Abbildung 32).



**Abbildung 32: Kalibrierung der Kaliumelektrode mit integriertem Polyester-
netz (Variante 1)**

Allerdings weist die Kalibriergerade mit einer Steilheit von 22,8 mV/AD nur eine Sensitivität von 37,8 % des theoretischen Wertes auf. Dadurch ist die Elektrode für den Einsatzzweck ungeeignet. Deshalb wurde in einem zweiten Herstellungsverfahren das Polyester-Netz identisch wie bei der porösen Glasmembran (Variante 2) in die Membran eingebracht und erneut eine Kalibrierung durchgeführt (siehe Abbildung 33).

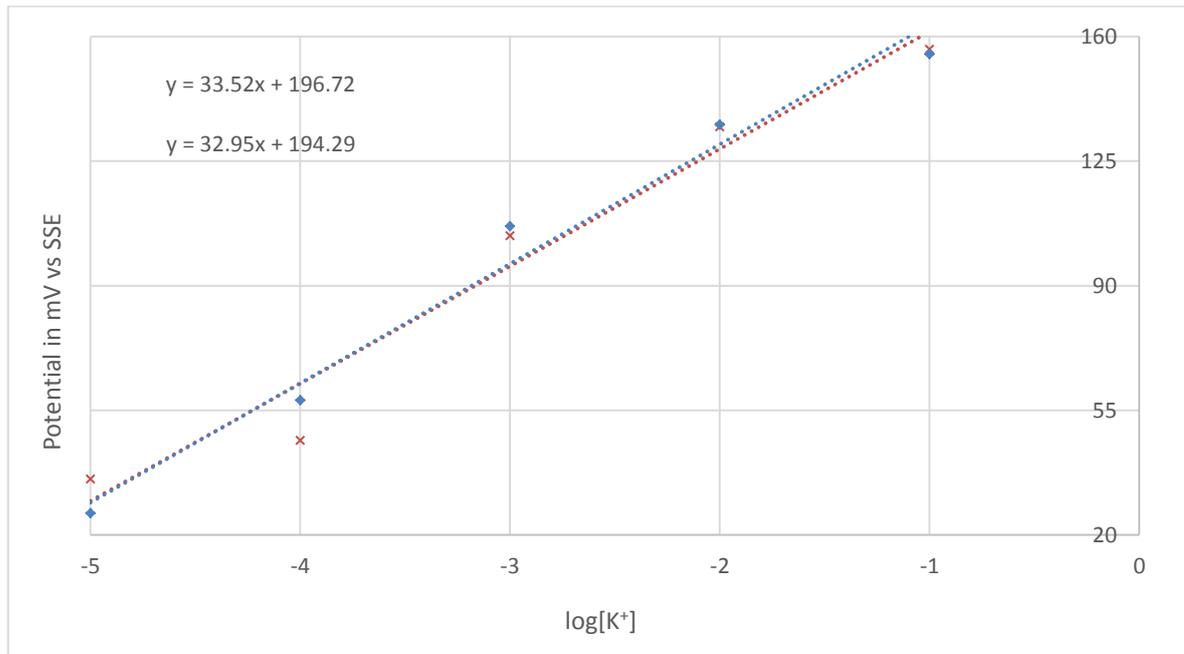


Abbildung 33: Kalibrierung der Kaliumelektrode mit integriertem Polyesternetz (Variante 2)

Dadurch wurde eine Steigerung der Steilheiten auf 33,5 mV/AD und 33 mV/AD erzielt. Da jedoch die Sensitivität damit auch nur 56% des angestrebten Wertes erreicht, ist davon auszugehen, dass Polyester als Stützstruktur für die Kaliummessung ungeeignet ist.

5.4.2 Überprüfung der Sensitivität unter Anwesenheit von Störionen

Da bisherige Messungen gezeigt haben, dass Ca²⁺- und Na⁺-Ionen eine positive Wirkung auf die Kaliummessung haben, wurde die Sensitivität der mit Polyester verstärkten Kaliumelektrode unter Anwesenheit von Na⁺-Ionen mit dem Standardadditionsverfahren nochmals überprüft (siehe Abbildung 34).

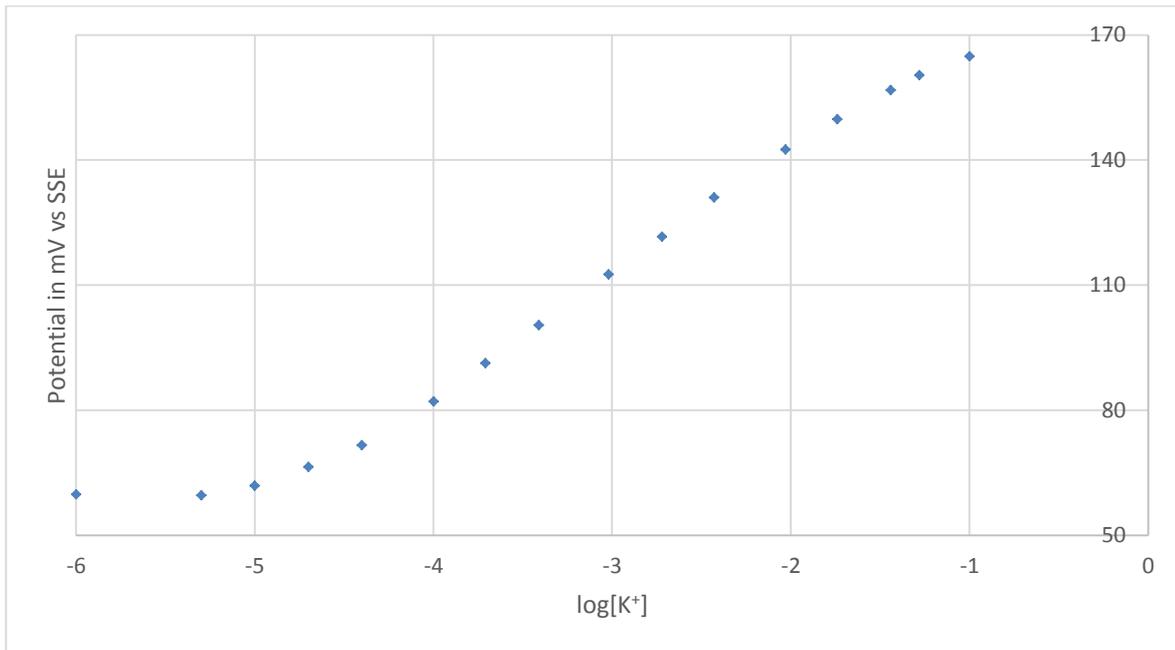


Abbildung 34: Messung der Kaliumelektroden mit integriertem Polyesternetz mit dem Standardadditionsverfahren bei Vorlage von 10 mM Natriumnitrat und verschiedenen pH-Werten

Dabei zeigte auch der Einfluss der Na⁺-Ionen keine positive Wirkung auf das Messergebnis. So ist für den Messbereich von 10⁻⁵ bis 10⁻¹ M die Steilheit mit 28 mV/AD weitestgehend gleich geblieben.

5.4.3 Zusammenfassung

Die Kaliumelektrode mit integriertem Polyesternetz weist in den Messungen eine Sensitivität von nur ca. 50% des theoretischen Wertes auf. Darüber hinaus konnte der positive Einfluss von Na⁺-Ionen auf den Messbereich bei der Messung nicht aufgezeigt werden. Deshalb wurde die weitere Untersuchung der Elektrode mit integrierten Polyesternetz als Stützstruktur nicht fortgeführt.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projektes konnte aufgezeigt werden, dass es möglich ist eine mechanisch stabilisierte kaliumselektive Elektrode zu realisieren. Dabei zeigte sich eine poröse Glasmembran als Stützstruktur als vielversprechendste Variante. Bei der Herstellung der Membran muss allerdings stark auf das Vermeiden von Luftblasen geachtet werden. Dazu lieferte die Herstellungsvariante 2 einen guten Ansatz, bei der die Membran sukzessiv in kleinen Volumina auf die poröse Glasmembran aufgebracht wurde. Diese Elektroden erreichten, bei verschiedenen Störionen, eine Sensitivität von 83 % des theoretischen Wertes. Allerdings zeigten sie außer bei der Anwesenheit von Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen einen eingeschränkten Messbereich von 10^{-4} bis 10^{-1} M. Im Vergleich dazu erreichten konventionell hergestellte Kaliumelektroden eine Sensitivität von 92 % und einen Messbereich von 10^{-5} bis 10^{-1} M. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Membran könnten eine Annäherung der Sensitivität an die konventionelle Kaliumelektrode erbringen. Da voraussichtlich bei späteren Messungen die Proben jeweils mit 10 mM Calciumchloridlösung suspendiert werden, ist der Unterschied im Messbereich an dieser Stelle vernachlässigbar.

Als weitere Alternative könnte eine Stützstruktur mithilfe eines Eisengitternetzes dienen. Die bisherigen Versuche zeigten ein stabiles Ansprechverhalten der Elektrode und einen akzeptablen Messbereich von 10^{-5} bis 10^{-1} M. Allerdings verringerte sich die Sensitivität der Elektrode (60 %) – wahrscheinlich bedingt durch einen durch das Eisen ausgelösten rapiden Alterungsprozess (innerhalb von 14 Tagen) – zu schnell. Jedoch könnten weitere Untersuchungen eine Möglichkeit aufzeigen diesen Prozess zu verlangsamen. Dies könnte lohnenswert sein, da eine Kaliumelektrode mit Eisengitternetz eine schnellere und einfachere Herstellung gegenüber einer Kaliumelektrode mit Glasmembran ermöglicht.

Bei Untersuchungen der Kaliumelektrode mit einem integrierten Polyesternetz erwies sich diese Kombination als ungeeignet. Die Messungen zeigten eine zu geringe Sensitivität (nur 50 % des theoretischen Wertes) und ein schlechtes Ansprechverhalten in Gegenwart von Na^+ -Ionen in der Lösung.

Darüber hinaus haben die Messungen gezeigt, dass Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen in der Lösung einen positiven Effekt auf die Elektrode bezüglich Messbereich und Sensitivität hervorru-

fen. Ebenso konnte ermittelt werden, dass ein saurer pH-Wert ein Super-Nernst-Verhalten bei der Elektrode auslösen kann.

Für die Herstellung einer mechanisch stabilisierten kaliumselektiven Elektrode für Bodenmessungen bietet die Verwendung einer porösen Glasmembran einen guten Ansatz. Allerdings müssen weiter Untersuchungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Membran durchgeführt werden, um eine optimale Sensitivität, ein schnelles Ansprechverhalten und eine hohe Selektivität der Elektrode zu gewährleisten. Darüber hinaus sollte die Elektrode auf ihre Langzeitstabilität und ihre Verwendung beim Einsatz in verschiedenen Bodenproben überprüft und optimiert werden.

Literaturverzeichnis

- Armstrong, 1998 Armstrong (1998) Functions of Potassium in Plants. Better Crops 82 (3):4-5
- Bamsey et al., 2012 Bamsey, Graham, Thompson, Berinstain, Scott & Dixon (2012) Ion-Specific Nutrient Management in Closed Systems: The Necessity for Ion-Selective Sensors in Terrestrial and Space-Based Agriculture and Water Management Systems. Sensors 12 (10):13349-13392
- Blume et al., 2011 Blume, Stahr & Leinweber (2011) Bodenkundliches Praktikum. 3. Auflage: Spektrum Verlag
- Braunagel, 2009 Braunagel (2009) Derivate des Ionentransporters Valinomycin; Synthese und Sensor-Anwendung. Dissertation, Mainz
- Camman et al., 1992 Camman, Dransfeld, Behrens & Wieß (1992), Fortbildungskurs Chemo- und Biosensorik. Band 1 Theorie: 1-115
- Coleman & Richards, 1956 Coleman & Richards (1956) Physiological Studies in Plant Nutrition: XVIII. Some Aspects of Nitrogen Metabolism in Barley and other Plants in Relation to Potassium Deficiency. Annals of Botany 20 (3):393-409
- Koronczi, 2000 Koronczi (2000) Untersuchung zur Signalstabilisierung miniaturisierter optochemischer Sensoren durch spektrale Referenzierung oder phasensensitive Lumineszenzdetektoren. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6456 Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

- Leigh & Wyn Jones, 1984 Leigh & Wyn (1984) A hypothesis relating critical potassium concentrations for growth to the distribution and functions of this ion in the plant-cell. *New Phytol* 97:1–13.
- LfL, 2016 LfL (2016) Verbindlicher Hinweis zur Bodenuntersuchung in Bayern (Bodenart, pH-Wert, freier Kalk, Nährstoffe, Spurenelemente, Humus, Kaliumfixierung). Freising
- Nieves-Cordones et al., 2014 Nieves-Cordones, Alemán, Martínez & Rubio (2014) K⁺ uptake in plant roots. The systems involved, their regulation and parallels in other organisms. *Journal of Plant Physiology* 171(9): 688-695
- SigmaAldrichCo, 2010 SigmaAldrichCo (2010) Selectophore – Ion Sensor Materials. Fluka-Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Scheffer & Schachtschabel, 2010 Scheffer & Schachtschabel (2010) Lehrbuch der Bodenkunde. 16. Auflage: Spektrum Verlag
- VDLUFA, 1999 VDLUFA (1999) Standpunkt – Kalium-Düngung nach Bodenuntersuchungen und Pflanzenbedarf, Darmstadt
- Wall, 1940 Wall (1940) The Role of Potassium in plants: III. Nitrogen and Carbohydrate Metabolism in Potassium-Deficient Plants supplied with either Nitrate or Ammonium Nitrogen. *Soli Science* 49 (5):393
- Zörb et al.; 2014 Zörb, Senbayram & Peiter (2014) Potassium in agriculture – Status and perspectives. *Journal of Plant Physiology* 171(9): 656-669

URL1 <https://www.webelements.com/potassium/>, verfügbar am 16.02.17

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 28.02.2017

Robert Hasler