

## Review Article

# Bezugselektroden für elektrochemische Messungen

Heiner Kaden und Winfried Vonau

Meinsberg, Kurt-Schwabe-Institut für Meß- und Sensortechnik

Eingegangen am 30. Juli bzw. 27. August 1998

## Reference Electrodes for Electrochemical Measurements

**Abstract.** Recent advances in the development of reference electrodes for amperometric and voltammetric measurements are reviewed. The suitability of all-solid-state electrodes as reference electrodes for pH measurement for use with an glass

electrode and for other potentiometric measurements is evaluated. The role of new technologies, as thick film and as thin film technology, are discussed. References for microelectrodes are represented.

### 1 Einführung

Für elektrochemische Messungen in Potentiometrie und Amperometrie wird bekanntlich neben einer Meß- oder Arbeitselektrode eine Bezugselektrode benötigt. Die Bezugselektrode erzeugt, formal gesehen, 50% des Meßsignals, ist also ein wesentlicher Bestandteil des elektrochemischen Meßkreises. Die Eigenschaften der Bezugselektrode sind nach wie vor unbefriedigend; es treten Potentialdriften auf, und es kommt zu Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Bezugselektrolyten bzw. zu Verstopfungen der Kontaktzone Bezugselektrolyt/Analyt. Zutreffend bezeichnet deshalb Christiansen [1] die Bezugselektrode als Achillesferse der Potentiometrie. Diese Unzulänglichkeit betrifft vor allem die pH-Messung, die verbreitetste chemische Routinemessung im Laboratorium und in der Prozeßmeßtechnik. Bei potentiometrischen Messungen werden den Bezugselektroden oft mehr als die Hälfte der auftretenden Meßungenauigkeiten zugeschrieben. Seit langem bemüht man sich, die Eigenschaften der Bezugselektroden zu verbessern und langzeitstabile, durch das Meßmilieu möglichst nicht beeinflusste Referenzen zu schaffen. Mit dem Vordringen der Mikrosystemtechnik und Mikroreaktortechnik wird die Miniaturisierung elektrochemischer Meßelektroden und damit von Bezugselektroden bedeutungsvoll. In diesem Zusammenhang ist die

Präparation von Bezugselektroden nicht mehr mit konventionellen, sondern mit Technologien der Mikroelektronik wesentlich. Im folgenden Beitrag werden unter diesen Aspekten Aufbau, Funktion und Eigenschaften von Bezugselektroden zusammenfassend dargestellt; in einem besonderen Abschnitt wird auf die Entwicklung von Festkörper-Bezugselektroden eingegangen.

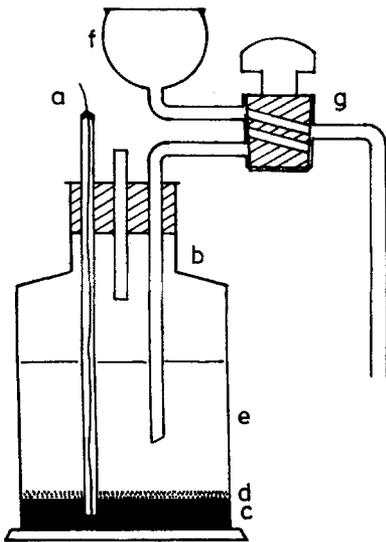
### 2 Konventionelle Bezugselektroden

#### 2.1 Die gebräuchlichsten Elektrodentypen

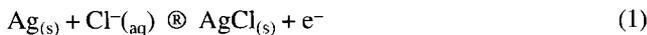
Nach der Entdeckung Le Blancs, daß einige Metalle, vor allem Platin und Palladium, die in einem bestimmten Maß Wasserstoff lösen, im Kontakt mit  $H_2$  als Wasserstoffelektrode wirken [2], und nach einem Vorschlag von Nernst (zur Geschichte der Festlegung der  $H_2$ -Elektrode als Ursprung der elektrochemischen Potentialskala s. [3]) wurde die Standardgalvanispannung der von Wasserstoff mit dem Druck  $p_{(H_2)} = 101,3$  kPa umspülten Wasserstoffelektrode, die sich in einer Lösung mit der Wasserstoffionenaktivität  $a_{H^+} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  befindet, als Bezugspunkt für Einzelektrodenpotentialsprünge verwendet. Ihre Spannung wurde für alle Temperaturen willkürlich gleich null Volt gesetzt. Für die praktische Meßtechnik hat diese Wasserstoffelektrode wegen ihrer relativ aufwendigen Herstellung und der un-

bequemen Handhabung keine Bedeutung mehr. Zu Zwecken der Kalibrierung bzw. Eichung von elektrochemischen Systemen, besonders zur pH-Messung, wird sie jedoch weiterhin benutzt [4, 5].

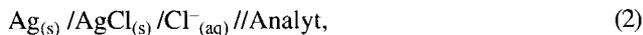
Bereits im Jahr 1893 wurde von Ostwald [6] auf die Calomel-Elektrode mit dem Elektrodenpotential von  $E^\circ = 0,2682 \text{ V}$  als Bezugs elektrode hingewiesen; Abb. 1 gibt die von ihm empfohlene, über Jahrzehnte in vielen Labors benutzte Anordnung wieder. Sie ist bis heute gebräuchlich. Im Lauf der Zeit wurde sie wesentlich verbessert und in der Handhabbarkeit einfacher gestaltet; die Potentialschwankungen wurden auf wenige Mikrovolt reduziert, so daß sie früher gegenüber anderen elektrochemischen Systemen bevorzugt wurde (s. [7]). Heute dominiert allerdings die Ag/AgCl, Cl<sup>-</sup>-Elektrode, die im Unterschied zu Bezugs elektroden mit Hg keine giftigen Bestandteile enthält. Ihr liegt die Halbzellenreaktion (1) zugrunde:



**Abb. 1** Quecksilber-Topfelektrode nach W. Ostwald [6]  
 a) Platinelektrode; b) Glasflasche; c) Quecksilber;  
 d) Quecksilber-I-chlorid; e) KCl-Lösung;  
 f) Nachfüllvorrichtung für KCl-Lösung; g) Elektrolytheber



In ausführlicher Schreibweise ist diese Halbzelle folgendermaßen zu formulieren:



wobei der Schrägstrich “/” eine Phasen- bzw. Materialänderung und “//” den Übergang vom Bezugselektrolyten zum Analyten repräsentiert. Dieser Übergang dient als Diffusionsbarriere zwischen dem innerem Bezugs-

elektrolyten, in (1) also die Cl<sup>-</sup>-haltige wäßrige Phase, und dem Analyten (s solidus). Das Elektrodenpotential der Halbzelle (1) bzw. (2) ergibt sich zu

$$E_{\text{AgCl}} = E^\circ_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^{-}} \quad (3)$$

(1) und (2) beschreiben eine Elektrode 2. Art mit der Reaktion eines Metalles Me mit einem Anion A<sup>-</sup> zu einem schwerlöslichen Salz MeA<sub>z</sub>, wie sie in (4) allgemein formuliert ist. Sie besagt, daß die Galvanispannung mit zunehmender Anionenaktivität negativer wird:



mit dem Elektrodenpotential

$$E_{\text{MeA}_z} = E^\circ_{\text{MeA}_z} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{-}}^z = E^\circ_{\text{MeA}_z} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{A}^{-}} \quad (5)$$

In Tab. 1 ist dieser Einfluß für die Ag/AgCl-Elektrode in Lösungen unterschiedlichen KCl-Gehaltes aufgeführt. Der Temperaturkoeffizient der Ag/AgCl-Elektrode ergibt sich nach Harned und Ehlers [8] aus der Temperaturfunktion der Kette Pt, H<sub>2</sub>/HCl, AgCl<sub>(s)</sub>/Ag:

$$E^\circ = 0,22239 - 6,4552 \cdot 10^{-4} (\vartheta - 25) - 3,284 \cdot 10^{-6} (\vartheta - 25)^2 + 9,948 \cdot 10^{-9} (\vartheta - 25)^3 \quad (6)$$

**Tab. 1** Für Messungen bei tiefen Temperaturen geeignete Bezugs elektrolyte

	Ansatz nach Galster [5]	Eigener Ansatz
Einsatztemperatur	> - 20 °C p <sup>a)</sup>	> - 30 °C p <sup>a)</sup>
H <sub>2</sub> O	0,19	0,31
Glycerin	-	0,58
Ethylenglycol	0,76	-
KCl	0,05	0,11

<sup>a)</sup> p Gewichtsanteil

AgCl geht bei hohen Chloridionen-Konzentrationen in Form von Komplexionen {[AgCl<sub>n</sub>]<sub>(n-1)</sub>}, n = 2...5 in Lösung [9]; die Löslichkeit von AgCl in 3,0 M KCl-Lösung beträgt 0,0022 Mol/l bei  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  und ist damit relativ hoch. Sie steigt mit wachsender Temperatur, deswegen kann die Ag/AgCl-Elektrode bei  $\vartheta > 50 \text{ }^\circ\text{C}$  nur kurzzeitig eingesetzt werden.

Zu potentiometrischen Messungen in der Betriebsmeßtechnik und zu Feldmessungen verwendet man ausschließlich Elektroden zweiter Art als Bezugs elektroden (s. die ausführlichen Darstellungen in [10, 11]). Dies

trifft auch für Routinemessungen im Laboratorium zu. Obwohl sie in vielfältigen Ausführungsformen kommerziell angeboten werden, ist es durchaus möglich, Ag/AgCl- und andere Bezugs Elektroden in guter Qualität im Labor selbst zu präparieren und für anspruchsvolle Meßaufgaben einzusetzen, beispielsweise für Messungen des Boden-pH-Wertes [12, 13]. Neben den genannten, bevorzugten Bezugs Elektroden werden weitere elektrochemische Halbzellen als Bezugs Elektroden angeboten (s. Abschnitt 2.5 sowie [5, 10, 11]).

## 2.2 Probleme des praktischen Einsatzes

Schwierigkeiten bei der elektrochemischen Spannungsmessung unter Einsatz von Bezugs Elektroden, wie sie in Abb. 2 am Beispiel eines potentiometrischen Meßkreises dargestellt ist, resultieren aus folgenden Phänomenen [11, 14]:

- Auftreten von Diffusionspotentialen an der Kontaktzone Bezugs Elektrolyt/Analyt, insbesondere den hierzu eingesetzten Diaphragmen
- Aufbau von Störpotentialen am Diaphragma durch seine Verschmutzung
- Diffusion von KCl aus dem flüssigen oder gelförmigen Bezugs Elektrolyten in den Analyten
- Verstopfung des Diaphragmas durch Ausfällen unlöslicher Verbindungen (sog. Vergiftung des Diaphragmas durch Sulfide, Cyanide und Reduktionsmittel), Verblockung durch Beläge, Fette, Eiweiße, organische Verbindungen bzw. durch Eintrocknen

Bei Einsatz von Calomelektroden als Bezugs Elektroden kann beispielsweise das Ausfällen von HgS mit Sul-

fidionen aus dem Analyten auf Grund der Disproportionierung von Kalomel nachteilig sein; durch Addition von komplexierenden Stoffen wird der Effekt verringert. Besser ist der Zusatz eines reduzierenden Agens, um zu verhindern, daß Hg<sup>+</sup>-Ionen zu Hg reduziert werden, was durch Zusatz eines edleren Metalls erreicht werden kann [15].

Neben der unerwünschten Widerstandserhöhung des Diaphragmas infolge der oben erwähnten Vorgänge treten im Diaphragma Änderungen der Aktivitätskoeffizienten entlang der Elektrolytbrücke und Unterschiede der Ionenbeweglichkeiten zwischen Analyt und Bezugs Elektrolyt auf. Der Beitrag der Flüssigkeitsverbindung (Elektrolytbrücke) zur Spannung einer elektrochemischen Kette ist von Johnsen *et al.* [16] theoretisch und experimentell grundlegend beschrieben worden. Die Schlußfolgerung aus ihren Messungen ist, daß die ideale Nernstsche Kettenspannung  $E^{\circ}$  bei pH-Messungen mit einer Glaselektrode, die mit einer Referenzelektrode kombiniert ist,

$$E^{\circ} = (RT/F) \ln a_{\text{H}^+} + \text{const} \quad (7)$$

generell nicht erreicht werden kann. Das erwähnte Konzentrationsprofil der Ionen des Analyten bzw. des Bezugs Elektrolyten in Diaphragmen von Bezugs Elektroden wurde sehr eingehend von Galster [17] untersucht.

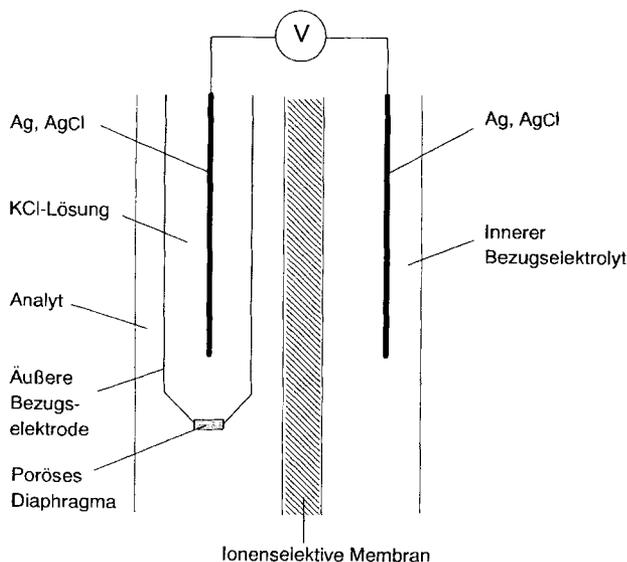
Obwohl es prinzipiell möglich ist, durch Verwendung geeigneter konstruierter Elektrolytbrücken Bezugs Elektroden auf einer bestimmten Temperatur, beispielsweise auf Umgebungstemperatur, zu halten, auch wenn die Temperatur der Meßlösung erheblich von ihr abweicht, ist es nach [5] vor allem bei sehr langer Meßdauer (z.B. beim Betrieb von pH-Regelgeräten) nicht ratsam, einen großen Temperaturunterschied zwischen Meßmedium und Bezugs Elektrolyt zuzulassen. Der Grund dafür liegt im Auftreten einer weiteren Störgröße, der Thermodiffusionsspannung, die nach [18] bis zu  $0,6 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$  betragen kann.

Beträgt die EMK einer pH-Meßkette ursprünglich  $E$  und bei erhöhter Temperatur nach Erreichen des stationären Zustandes  $E_{\text{st}}$ , errechnet sich ihr Wert  $E_t$  nach einer Zeit  $t$  vor Erreichen des stationären Zustandes gemäß (8) zu:

$$E_t = E_{\text{st}} + \frac{8}{\pi^2} (E^{\circ} - E_{\text{st}}) e^{-t/\tau} \quad (8)$$

$t$  ist hierbei die Zeit, die sich aus der Länge des Diffusionsweges  $a$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  nach (9) ergibt:

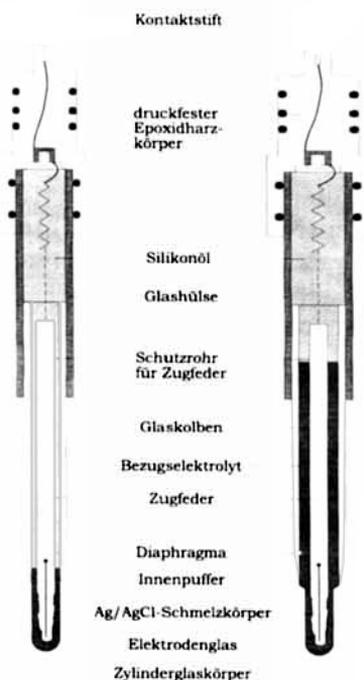
$$\tau = \frac{a^2}{\pi^2 D} \quad (9)$$



**Abb. 2** Schema eines potentiometrischen Meßkreises mit Bezugs Elektrode und ionenselektiver Elektrode

Potentiometrische Messungen bei tiefen Temperaturen werden durch den erhöhten Widerstand der elektrolytisch leitenden Bestandteile der Meßkette beeinflusst; die Einstellungsgeschwindigkeit der stationären Messungen EMK verringert sich beträchtlich. Mit der Wasserstoffelektrode sind Messungen bis zu etwa  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchführbar. Konventionelle Bezugsselektroden der oben beschriebenen Art werden meist mit Bezugsselektrolyten ausgestattet, die das Einfrieren der Flüssigkeit verhindern (Tab. 1).

Besondere Vorkehrungen erfordern auch Messungen bei hohem Druck, wie sie beispielsweise für Messungen in großen Meerestiefen auftreten. Sowohl für die pH- als auch die Bezugsselektrode müssen Druckausgleichssysteme geschaffen werden, wie es in Abb. 3 für eine pH-Tiefseesonde dargestellt ist [19].



**Abb. 3** Kolbendruckausgleichssystem einer pH- bzw. Bezugsselektrode für Messungen in der Tiefsee

### 2.3 Elektrolytbrücke und Diffusionspotential

Eine Diffusionsbarriere stellt den erforderlichen elektrischen Kontakt zwischen zwei benachbarten Phasen her und verhindert Diffusionsverluste des Bezugsselektrolyten. Die zwei wesentlichen Bestimmungen dieser Diffusionsbarriere, eine niedrige Diffusionsgeschwindigkeit und eine niedrige Impedanz hervorzurufen, sind miteinander unvereinbar. Es ist bisher nicht gelungen, ein Diaphragma bzw. eine Elektrolytbrücke, die alle Ansprüche erfüllen, aufzufinden, obwohl eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien und Anordnungen eingesetzt wurde (Holz, poröse Kunststoffe, darunter Teflon, po-

röse Keramik, Asbestfäden, Glasschliffe, in Glasröhren eingeschmolzene Bündel von dünnen Platindrähten sowie Kapillaren, aus denen der Bezugsselektrolyt mit einer sehr niedrigen Fließgeschwindigkeit austritt). Der Gefahr der Verstopfung der Diaphragmen in schwierigen Meßmedien – Papierbrei, Kalkschlamm, Färbereien, allgemein in Suspensionen und belagbildenden Medien – wird durch besonders großflächige Diaphragmen begegnet.

Um die Unzulänglichkeit der Bezugsselektroden zu umgehen, wird in technischen Prozessen zuweilen auch die Differentialelektrode angewandt, d.h., man verzichtet ganz auf die Bezugsselektrode und kombiniert eine pH-Prozeßelektrode mit einer zweiten pH-Standardelektrode, die sich in einem zusätzlichen Gefäß mit einer Pufferlösung befindet [20].

Messungen mit Ketten ohne Überführung, also unter Verzicht auf das Diaphragma, sind in der Praxis nur ausnahmsweise durchführbar, da in unbekanntem Analyten das zur Funktion von Referenzelektroden zweiter Art erforderliche Anion eines schwerlöslichen Metallsalzes (wie  $\text{Cl}^-$  bei  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Elektroden) im allgemeinen nicht in bekannter und konstanter Konzentration vorliegt. Die Kombination der zu bestimmenden Lösung mit dem Bezugssystem erfolgt in der Weise, daß eine Grenzschicht zwangsweise unter Ausbildung eines Diffusionspotentials zwischen zwei Lösungen entsteht, das in den Meßwert eingeht. Besonders hohe Diffusionspotentiale treten dann auf, wenn die Ionenstärken der aneinandergrenzenden Lösungen stark voneinander verschieden sind.

Wesentlich für die einwandfreie Funktion der Bezugsselektrode ist eine definierte Mindestausflußgeschwindigkeit des Bezugsselektrolyten in das Meßmedium, die sich gemäß (10) für den Fall, daß kein Druckunterschied zwischen Elektrolyt und Meßlösung besteht, näherungsweise berechnen läßt:

$$-\frac{dn}{dt} = D A f_r \frac{dc_x}{dx} \quad (10)$$

- $D$  Diffusionskoeffizient
- $A$  Diaphragmaquerschnitt
- $f_r$  Formfaktor
- $c_x$  wegabhängige Konzentration
- $x$  Diaphragmadicke

Die Ausdiffusion von  $\text{KCl}$ -Lösung beträgt bei üblichen Bezugsselektroden mit Diaphragma  $2 \dots 3 \mu\text{mol} \cdot \text{d}^{-1} \text{KCl}$ . Mit gleicher Diffusionsgeschwindigkeit wandern 1–1-wertige Elektrolyte von der Meßlösung in die Bezugsselektrode. Um diesen Transport zu verhindern, kann durch einen zusätzlichen Überdruck in der Elektrode ein hydrodynamischer Ausfluß  $q_E$  durch das Diaphragma erzeugt werden. Hierzu reicht es im allgemeinen aus,

daß sich der Elektrolyt in der Referenzelektrode über dem Niveau der Meßlösung befindet.

Aus (10) ergibt sich, daß der Elektrolyttransport zur Druckdifferenz direkt und zur Viskosität des Elektrolyten indirekt proportional ist. Wird die Diffusion von einer Strömung ( $q_E$  Strömungsgeschwindigkeit in Volumen/Zeiteinheit) überlagert, so ergibt sich Gleichung (11):

$$-\frac{dn}{dt} = D A f_r \frac{dc_x}{dx} - q_E c_x \quad (11)$$

Es werden auch zusätzliche Reservoirs mit Bezugselektrolyt benutzt, wobei dessen Ergänzung ohne Betriebsunterbrechung, jedoch mit einer automatischen Unterbrechung des Elektrolytflusses aus dem Reservoir erfolgt [21]. Das Vorratsgefäß kann infolge des hydrostatischen Druckunterschiedes auch zur Druckkompensation zwischen Meßmedium und Bezugselektrolyt dienen [22].

Durch die Verwendung flüssiger Bezugselektrolyte ergeben sich neben den bereits erwähnten Funktionsbeeinträchtigungen als weitere Nachteile die unerwünschte Lage-, Druck- und Temperaturabhängigkeit von Bezugselektroden. Deswegen besteht seit langem das Ziel, nur aus Feststoffen aufgebaute Bezugselektroden zu schaffen, die mit aus Feststoffen bestehenden Arbeits- oder Indikatorelektroden kombiniert werden können, wie sie für einige Indikatorelektroden bereits verfügbar sind [11]. Als Beispiel seien Fluoridelektroden genannt, die gewöhnlich durch Kontaktierung von  $\text{LaF}_3$ -Einkristallen mit  $\text{AgF}$  und metallischem Silber abgeleitet [23] werden. Auf All-solid-state-Elektroden wird in Abschnitt 4 näher eingegangen werden.

#### 2.4 Bezugselektroden mit Redoxsystemen

Ross [24] beschreibt Bezugselektroden mit homogenen Redoxsystemen, vor allem mit dem System



Bei einer Temperaturänderung stellt sich der Gleichgewichtszustand zwischen der reduzierten und der oxidierten Form dieses Redoxpaares mit einem entsprechenden neuen Potential schnell ein, z.B. wird beim Wechsel von 25 auf 80 °C das thermische und chemische Gleichgewicht in weniger als 30 s wieder eingestellt. Diese Zeit ist deutlich kürzer als diejenige, die an Bezugselektroden 2. Art bestimmt wurde. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von Redoxpaaren mit großer Austauschstromdichte (mindestens  $10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Anstelle eines üblicherweise verwendeten, mit  $\text{AgCl}$  beschichteten  $\text{Ag}$ -Drahtes wird nur ein unbehandelter  $\text{Pt}$ -Draht eingesetzt. Das Redoxpaar  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  befindet sich einem pH-Puffer.

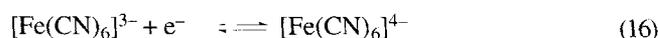
Bei Messungen in der nichtisothermen Meßkette



ergibt sich für die EMK der Kette (mit  $U_N$  = Nernst-Spannung und den Indices 1 und 2 für zwei verschiedene Temperaturen):

$$E = E_{(\text{I}_3^-/\text{I}^-)}^{\circ} - E_{(\text{I}_3^-/\text{I}^-)}^{\circ} + \frac{1}{2} U_{N_1} \lg \frac{c_{\text{I}_3^-}}{c_{\text{I}^-}} - \frac{1}{2} U_{N_2} \lg \frac{c_{\text{I}_3^-}}{c_{\text{I}^-}} \quad (14)$$

Andere Redoxsysteme, die außer dem o.g. System (13) zuweilen in Bezugselektroden zum Einsatz gelangen, sind:



#### 2.5 Weitere Bezugselektroden mit flüssigem Elektrolyten

Neben den oben bereits erwähnten  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  – sowie  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Elektroden gibt es eine größere Anzahl weiterer Bezugssysteme, die allerdings seltener verwendet werden. Es sind dies vor allem

$\text{Ag}/\text{AgBr}$ , 0,1 M  $\text{NaOH}$  ( $E^\circ = 0,071 \text{ V vs. NHE}$  bei 25 °C),

$\text{Hg}/\text{HgO}$ , ( $E^\circ = 0,165 \text{ V vs. NHE}$  bei 25 °C) und

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ( $E^\circ = 0,682 \text{ V vs. NHE}$  bei 25 °C).

Die zwei letzteren Elektroden werden gern anstelle von Systemen mit chloridhaltigem Elektrolyt eingesetzt, wenn das ausfließende Chlorid die Messung stört (z.B. bei Gebrauch einer chloridselektiven Elektrode). In einem solchen Fall kommen auch die Elektroden

$\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$  ( $E^\circ = 0,3384 \text{ V vs. NHE}$  bei = 25 °C) oder

$\text{Hg}/\text{HgO}$ , 0,1 M  $\text{NaOH}$  ( $E^\circ = 0,165 \text{ V vs. NHE}$  bei = 25 °C)

in Betracht. Auch Cadmiumelektroden 2. Art werden benutzt. Besonders günstig verhalten sich bei höheren Temperaturen nach [25] Elektroden mit Thalliumamalgam als metallische Elektrode und Thalliumchlorid und Kaliumchlorid als Elektrolyt (Trivialname: Thalamid-Elektrode). Weil diese Elektroden durch die Möglichkeit der Vermengung des Amalgams mit  $\text{TlCl}$ -Paste zur Instabilität neigen und deshalb keine reproduzierbaren Meßergebnisse liefern, schlagen Gorian *et al.* [26] eine Elektrode aus elektrolytisch auf  $\text{Pt}$  abgeschiedenem reinen Thallium vor, die auf  $\pm 0,6 \text{ mV}$  reproduzierbar ist und deren Potential sich nur maximal  $10 \mu\text{V/h}$  ändert. Ein weiteres, bis zu 150 °C reversibles System ist die

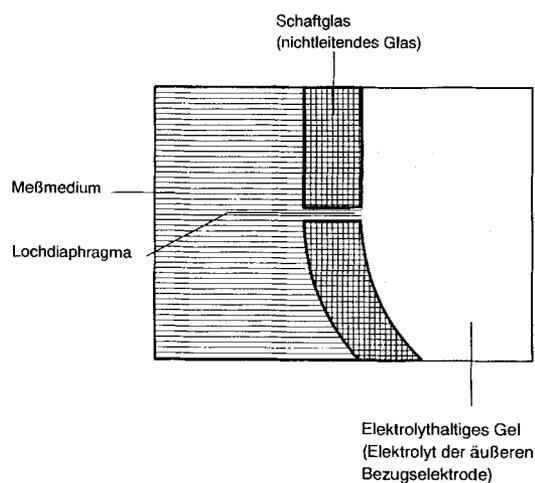
Ag/AgOOCCH<sub>3</sub>-Elektrode in Standardacetatlösung (0,5M Essigsäure, 0,5M Natriumacetat) [27]. Als weitere Bezugs Elektroden mit flüssigem Bezugssystem sind die Ag/Ag<sub>2</sub>S-Elektrode in 1M Schwefelwasserstoffsäure ( $E^\circ = -0,691$  V vs. NHE) [28], die Ag/AgI-Elektrode in 1M Iodwasserstoffsäure ( $E^\circ = -0,1518$  V vs. SHE) [29] und die Ag/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode in 1M Schwefelsäure ( $E^\circ = 0,653$  V vs. SHE) [28] zu nennen. Gelegentlich wird über den Einsatz verschiedener Bleielektroden, z. B. Pb/PbSO<sub>4</sub> in 0,5 M Schwefelsäure, berichtet [30]. Ihre Reproduzierbarkeit, insbesondere bei höheren Temperaturen, ist allerdings geringer.

Außerdem werden in der Literatur die Bezugs Elektroden 2. Art Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [31], Ni/NiS [32], Pb/PbI<sub>2</sub> [33], Ag/AgO [34] und Pt/PtO [35] eingehend beschrieben.

In nichtwäßrigen Lösungen werden sowohl Bezugssysteme 1. Art [36] als auch 2. Art [37] eingesetzt. Insbesondere in der Voltammetrie nichtwäßriger Medien wird häufig das System Ag/0,1M AgNO<sub>3</sub>//0,1M (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> NClO<sub>4</sub> in Acetonitril angewendet.

### 3 Bezugs Elektroden mit gelförmigem Elektrolyten

Mit dem Ziel, den Bezugselektrolyten zu fixieren, werden ihm in unterschiedlichen Varianten Verfestigungsmittel zugesetzt. Früher gelangten vorwiegend Agar-Agar und Gelatine zum Einsatz. Heute verwendet man insbesondere Polyacrylamid oder Polyvinylalkohol. Diese Polymere sind im Gegensatz zu Agar-Agar in der Lage, gesättigte Salzlösungen aufzunehmen und zu verfestigen. Es wird eine relativ grobe Netzstruktur aufgebaut, die die Beweglichkeit der Ionen des Referenzelektrolyten nicht wesentlich einschränken. Polymerverfestigte



**Abb. 4** Ausschnitt aus einer pH-Einstabmeßkette mit Gелеlektrolytfüllung der äußeren Referenzelektrode (Bezugs Elektrolyt der äußeren, in den Aufbau der Einstab-pH-Meßkette integrierten äußeren Referenzelektrode)

Bezugs Elektroden haben den Vorteil, daß sie eine erhöhte Druckfestigkeit aufweisen und lageunabhängig eingesetzt werden können. Außerdem verringert sich wesentlich der Elektrolytverbrauch (und damit die Haltbarkeit der Bezugs Elektrode); meist wird bei ihnen auf den Einbau eines Diaphragmas verzichtet. Abb. 4 zeigt schematisch den Aufbau einer als Gel verfestigten äußeren Bezugs Elektrode einer pH-Einstabmeßkette. Vorteilen dieses Elektrodentyps stehen Nachteile gegenüber. Hier seien die Diffusion von Bestandteilen der Meßlösung in das Bezugssystem, Synärese, Austrocknungs- und Memory-Effekte sowie eine dadurch doch wiederum begrenzte Lebensdauer genannt. Durch verschiedenartige konstruktive Maßnahmen, wie das Einbringen von Luftkissen zur Erhöhung der Druckwechselbeständigkeit [38], wurden einige dieser Nachteile begrenzt. Bezugs Elektroden mit gelförmigem Elektrolyten sind in [39–41] beschrieben und werden kommerziell angeboten.

## 4 Feststoff-Bezugs Elektroden

### 4.1 Metalle, Metalloxide, Metallsalze

Als eine Feststoff-Bezugs Elektrode wird ein Material angesehen, das im direkten Kontakt mit einer Testlösung, unabhängig von ihrer Zusammensetzung und Konzentration, ein konstantes elektrisches Potential aufweist. In einer ausführlichen theoretischen Betrachtung gelangt Collins [42] zu dem Ergebnis, daß ein solches Verhalten nur dann zu erwarten ist, wenn die Verteilungskoeffizienten für alle am Austausch zwischen Feststoff und angrenzender Lösung beteiligten Ionen gleich sind. Dies ist aber *nicht* möglich für blockierte Oberflächen, also für unlösliche Verbindungen. Mit dieser Begründung wird es verständlich, daß die Bemühungen, feststoffkontaktierte Bezugs Elektroden zur äußeren Potentialableitung in der Potentiometrie aufzufinden, bisher noch zu keinem Resultat geführt haben. Dennoch fehlt es nach wie vor nicht an Versuchen, für die elektrochemische Analytik Feststoff-Bezugs Elektroden anstelle von Elektroden mit flüssigem Elektrolyten herzustellen. Für einige ionenselektive Elektroden werden Feststoffe als inneres Bezugssystem verwendet; dies ist möglich, wenn die Grenzfläche Membran/Feststoffableitung reversibel ist. Simon *et al.* [43] verwenden als flüssigkeitsloses System die Elektrode Ag/AgI/Graphit (mit I<sub>2</sub> beladen) und erreichen Driften < 0,5 mV/h.

Der Hauptnachteil von mit Feststoffen kontaktierten Elektroden, daß der Isothermenschnittpunkt außerhalb des Meßbereiches der Elektroden liegt, wird von den Anwendern in Kauf genommen, da die Robustheit der Systeme so vorteilhaft ist, daß man auf flüssig abgeleitete Elektroden verzichten kann. Eine umfassende Literaturauswertung und vielfältige experimentelle Ergeb-

nisse zu pH-Glaselektroden mit innerem Festkontakt in unterschiedlichen Ausführungen liegen von Vonau [44] vor. In dieser Arbeit wird auch über Untersuchungen mit Metallen als innere Feststoffableitung für pH-Elektroden berichtet. Der prinzipielle Aufbau einer solchen Elektrode ist in Abb. 5 gezeigt.

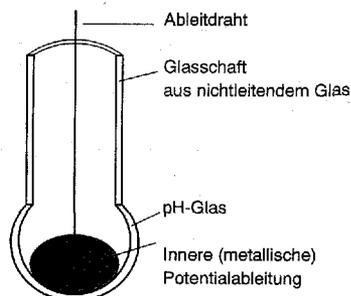


Abb. 5 pH-Glaselektrode mit metallischer innerer Ableitung (s. Text)

Schindler *et al.* [45] geben für eine Reihe ionenselektiver Membranelektroden (Ca, K, Na, Cl, pH) ohne nähere Beschreibung sauerstoffunbeeinflusste AgCl-Zement-Feststoffableitungen an.

Oxidische Materialien, vor allem Wolframbronzen, wurden als äußere Bezugselektroden vor allem zur pH-Messung vorgeschlagen [46–48]. Sie weisen eine sehr geringe Sensitivität gegenüber Wasserstoffionen auf. Eine feststoffabgeleitete pH-Glaselektrode war zeitweise sogar kommerziell verfügbar [49]; ihr inneres Ableitungssystem bestand aus Wolframbronze. Auch wurden pH-Elektroden mit inaktivierten Glasmembranen als Bezugselektroden eingesetzt, die durch Paraffinierung in sehr dünner Schicht pH-insensitiv gemacht wurden [50]. Erwähnt sei hier noch der Versuch, Oxidpulver mit gemischter Elektronen-/Ionenleitung als innere Potentialableitung für pH-Glaselektroden einzusetzen (Deportes *et al.* [51]).

Eine innere Feststoffableitung kommt auch bei einem pH-Sensor zur Anwendung, der zur Signalerzeugung als Besonderheit eine Emailschiicht, die direkt auf ein Stahlrohr aufgebracht ist, aufweist [52]. Äußere Bezugselektrode ist eine zweite, ebenfalls auf das Stahlrohr aufgebrachte Na<sup>+</sup>-sensitive Emailschiicht (Abb. 6).

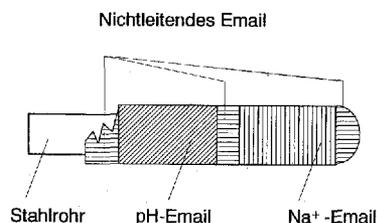


Abb. 6 Schematische Darstellung einer pH-Feststoffelektrode mit einem pH-sensitiven Email als Indikatorelektrode sowie einem natriumsensitiven Email als Bezugselektrode

Für bestimmte meßtechnische Aufgaben verzichtet man ganz auf Bezugselektroden und begnügt sich damit, während einer relativ kurzen Meßzeit sich auf ein konstantes Vergleichspotential zu beziehen. Dazu werden meist Edelmetallelektroden eingesetzt. Das sich an diesen sog. Quasireferenzelektroden ausbildende Mischpotential wird als Bezugspotential benutzt [53].

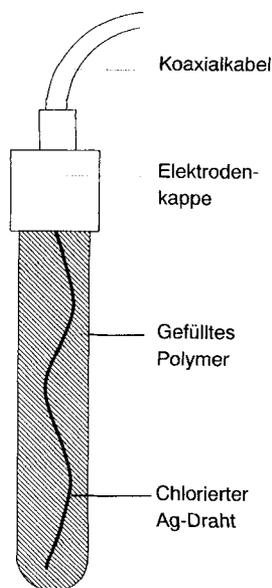
#### 4.2 Gefüllte Polymere

Die Ideallösung für eine elektrochemische Bezugselektrode bestünde darin, einen Feststoff zu finden, der ausschließlich elektrolytisch leitet und im Analyten unlöslich ist. Dieser Vorgabe versuchten zahlreiche Autoren auf unterschiedliche Weise zu entsprechen.

In [54] wird ein Verfahren zur Herstellung eines Festkörper-Elektrolyten für Bezugs- und Sauerstoffelektroden beschrieben. Es wird ein ionenleitendes Zwischenprodukt verwendet, das bei der Herstellung des Kunststoffes Polyethersulfon anfällt. Die Ionenleitung wird durch KCl hervorgerufen, das im normalen Produktionsgang aus dem Zwischenprodukt entfernt, hier aber im Kunststoff belassen wird. Um eine genügende elektrolytische Leitfähigkeit herzustellen, werden dem Zwischenprodukt ein Lösungsmittel (Pyrrolidon oder Methylenchlorid) sowie zusätzlich feinpulverisierte ionenleitende Stoffe (KCl oder KCl + LiCl) zugesetzt. Danach wird das erhaltene Kunststoff-/Ionenleiter-Gemisch ausgehärtet. Die Beimengung von LiCl zu dem aushärtenden Harz erfolgt aus zwei Gründen. Einerseits ist das Salz hygroskopisch und bildet Mikrofeuchtphasen aus, die für die Leitfähigkeit notwendig sind, andererseits ist LiCl in organischen Lösungsmitteln in höheren Konzentrationen löslich als KCl, das in konventionellen Bezugselektroden eingesetzt wird. Vor der Aushärtung wird das Elektrodensystem 2. Art Ag/AgCl, beispielsweise in Form eines kleinen elektrolytisch chlorierten Zylinders, eingebracht.

In einer anderen Variante wird zur Immobilisierung eines Bezugselektrolyten ein Kunstharz (Epoxid-, Polyester- oder Siliconharz) verwendet. In [55] werden zwei Ausführungsformen von Bezugselektroden aus solchen Festkörpern vorgestellt, eine konventionelle Elektrode 2. Art aus einem Ag/AgCl-System, umhüllt von dem ionisch leitenden Kunststoffmantel. Die Elektrode befindet sich in einem Glasrohr, das mit einem Keramikdiaphragma verschlossen und mit Kaliumchloridlösung gefüllt ist. Der Kunststoffmantel besteht aus einem mit kristallinem Kaliumchlorid und weiteren Salzen (LiCl, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>) gesättigtem Polyvinylchlorid-, Polyethen-, Epoxidharz- oder Vinylesterkörper. In der sog. "trockenen Ausführung" ist ein galvanisch chlorierter Silberdraht direkt im Feststoff eingebettet. Abb. 7 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer derartigen Elektrode.

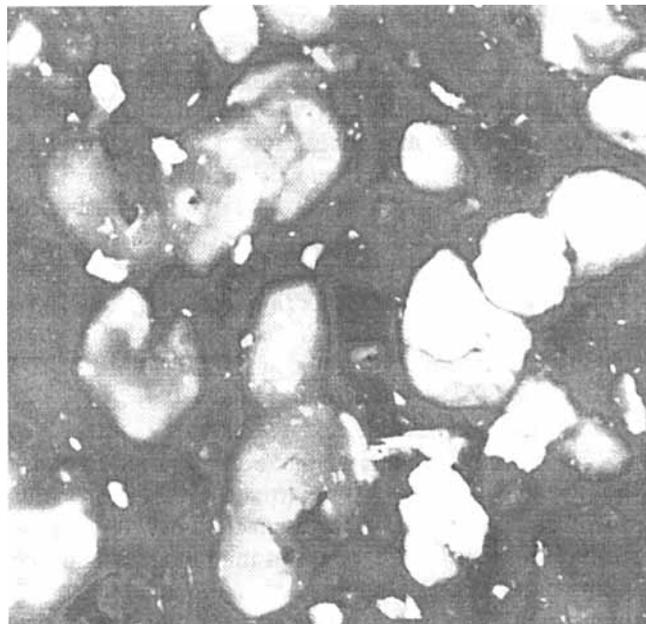
Nach ihrem längeren Einsatz kommt es allerdings zu einer Elektrolytverarmung an der Elektrodenoberfläche,



**Abb. 7** Konfektionierte Feststoff-Bezugselektrode mit Ag/AgCl-Elektrode, eingebettet in ein leitfähiges Polymer mit Salzfällung

so daß keine Langzeitstabilität erreicht wird. Außerdem geht bei Temperaturänderungen und im Langzeiteinsatz der Kontakt des chlorierten Silberdrahtes zum immobilisierten Referenzelektrolyten teilweise verloren. Diesem Mangel kann man begegnen, wenn man anstelle des galvanisierten Drahtes ein Elektrodenteil mit sehr großer spezifischer Oberfläche in Gestalt eines AgCl-Sinterkörpers einsetzt [56]. Nach [57] wird die Funktion des Referenzelektrolyten und des Diaphragmas durch einen sog. Brückenkörper aus intrinsisch leitenden Polymeren (z.B. Polyacetylen oder Polypyrrol) oder mit Ruß bzw. Graphit gefüllten Polymeren (z.B. Polyvinylester, Polypropylen) erfüllt. Die Anwesenheit von Elektronenleitern in dem der Meßlösung ausgesetzten Material kann allerdings eine Empfindlichkeit der Elektroden für Redoxpaare hervorrufen. Auf die Konzentration des im Polymeren angereicherten KCl weisen Huang *et al.* [58] hin. Konstante Potentialwerte der Elektrode Ag/AgCl, KCl (dispergiert in Harnstoffharz) erreichen sie erst bei > 15% KCl. Aus Abb. 8, die eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer mit KCl gefüllten Polymerelektrode zeigt, geht hervor, daß die hydratisierten KCl-Kristalle sich an vielen, aber nicht an allen Stellen berühren. Die Konzentration an KCl beeinflusst erheblich die Leitfähigkeit des Polymerkörpers.

Einige Autoren [59, 60] berichten über Vorkehrungen, die polymere Matrix wasserdicht auszuhärten, damit keine Salze aus der porösen Polymermatrix herausgelöst werden können. Als geeignete Polymere werden neben den oben vorgestellten Kunstharzen halogenierte



**Abb. 8** Elektronenmikroskopische Aufnahme einer mit KCl gefüllten Polymermatrix als äußeres Element einer Feststoffbezugselektrode (s. Text) Vergrößerung 2000fach

oder nichthalogenierte Kunststoffe genannt. Die Elektrolytfüllung erfolgt durch Eintragung von Lithiumchlorid in Ethanol oder Tetraethylammoniumchlorid in Isopropanol.

Generell läßt sich einschätzen, daß die Ausdiffusion von Elektrolyt, wie sie bei konventionellen Bezugselektroden auftritt, durch seine Fixierung in Polymermatrices zwar gehemmt, jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen ist. Wie bei den meisten Referenzelektroden mit gelförmigem Elektrolyt ist ein Nachfüllen nicht möglich. Die Verarmung an Elektrolyt an der Elektrodenoberfläche führt zu einer Erhöhung des Elektrodenwiderstandes, zu Potentialverschiebungen und schließlich zum Totalausfall der Elektrode. In strömenden Medien verstärken sich diese Tendenzen. Nach eigenen Erfahrungen ist ein jeweils relativ kurzzeitiger Meßeinsatz möglich, wenn die Aufbewahrung der Elektroden zwischenzeitlich in einer konzentrierten Lösung des Bezugselektrolyten erfolgt.

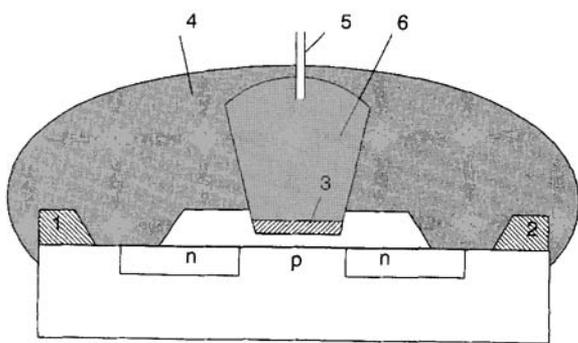
Es sei noch darauf verwiesen, daß durch Immobilisieren von schwerlöslichen Salzen wie AgCl und/oder Ag<sub>2</sub>S (Partikelgröße 10 ... 200 µm) anstelle der Salze KCl oder LiCl in Polymeren Indikatorelektroden erhalten werden, die im Vergleich zu konventionellen Preßkörpern vorteilhaftere Eigenschaften zeigen [61]. Es wurde gefunden, daß derartig hergestellte chloridselektive Elektroden deutlich bessere Elektrodenfunktionen bei Temperaturen > 60 °C aufweisen als AgCl-Preßlinge.

## 5 Bezugs Elektroden für ISFET

Neben mit konventionellen Technologien hergestellten ionenselektiven Elektroden treten zunehmend Dickschicht- und Dünnschichtelektroden ins Blickfeld (s. beispielsweise [62]), daneben wird weiterhin mit ISFET experimentiert [63–66], ohne daß sie bisher in breiterem Maß kommerziell eingesetzt werden. Von Bezugs elektroden für ISFET wird gefordert, daß sie möglichst in einer mikroelektronischen Fertigungstechnologie, also on chip, realisierbar und wie ISFET miniaturisierbar sind. Für die breitere Anwendung von ISFET ist nach [67] das Referenzproblem der limitierende Faktor.

Über ISFET-kompatible Bezugs elektroden wird in [63] und [68] ein Überblick gegeben. Abb. 9 zeigt die Ausführungsform einer Bezugs elektrode auf FET-Basis. Für die Anwendbarkeit dieser Referenzelektrode in Kombination mit einem ISFET benötigt man eine zusätzliche Elektrode zur Einstellung des Arbeitspunktes von zwei Transistoren. Von Miyahara *et al.* [69] werden hierzu Cr, Pt und Au empfohlen, wobei sich letzteres als am besten geeignet herausstellt. In vielen Fällen wurde versucht [70–72], auf Feldstrukturen mit konventionellen Mitteln die Schichtfolge Ag/AgCl zu realisieren und anschließend einen Bezugselektrolyten zu immobilisieren bzw. Membranen aufzubringen. Weiterhin werden Schichten angegeben, die keine Selektivität gegenüber gelösten Ionen aufweisen [73–75]. U. a. kamen hierbei durch Plasma- und UV-Polymerisation, Sputtern bzw. Spincoating aufgebrachte Polymere wie Parylen, Polystyrol oder PTFE zur Anwendung [76].

Matsua *et al.* [77] haben Parylen auf das Gate eines ISFET aufgebracht, um eine Bezugs elektrode zu erzeugen. Parylen bildet durch Polymerisation aus der Dampfphase eine hydrophobe, isolierende Schicht aus; danach ist der ISFET nur noch in geringem Maß für pH-Änderungen empfindlich (0,5 mV/pH), während die Sensitivität für andere chemische Spezies, u.a. Cl<sup>-</sup>-Ionen, vernachlässigbar klein ist. Mittels Plasmapolymersation



**Abb. 9** Referenz-ISFET (Ausführung nach J. Janata, l.c. [64])  
1) Source; 2) Drain; 3) Gate mit selektiver Schicht; 4) Verkappung (Epoxidharz); 5) Kapillare zur Herstellung des Elektrolytkontaktes; 6) wässrige Pufferlösung

präparieren Tahara *et al.* [78] zum gleichen Zweck einen Styrolfilm auf das Gate.

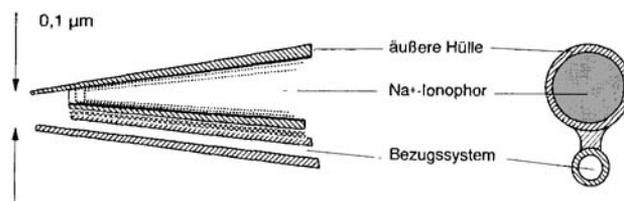
Eine Verknüpfung der ISFET-Struktur mit einer Bezugs elektrode in miniaturisierter Form stellen Moritz *et al.* [79] vor. Sie erzeugen eine Mehrschichtstruktur auf dem Gateisolator, wobei die ionensensitive Feststoffmembran mit einem Salz und einer wasserpermeablen, salzrückhaltenden Polymermembran überschichtet wird.

Bisher entspricht jedoch keine der angegebenen Strukturen allen Kriterien in Bezug auf Miniaturisierbarkeit, Langzeitstabilität und Fertigungsweise in einer mikroelektronischen Technologie sowie einer stabilen Bezugselektrodenfunktion.

## 6 Bezugs elektroden für miniaturisierte Sensoren und Mikrosensoren

In der Mikroanalytik, wo nur geringe Probevolumina zur Verfügung stehen, besteht naturgemäß auch ein großes Interesse an miniaturisierten Bezugs elektroden. Dies trifft u.a. in der Medizin [80, 81], bei der Untersuchung von Korrosionsvorgängen [82] sowie für die Lebensmittel- und Umweltüberwachung [83] zu. Hierzu werden meist silberhaltige Bezugssysteme vorgesehen. In Abb. 10 ist der Aufbau einer Na<sup>+</sup>-Mikroelektrode mit integrierter Bezugs elektrode wiedergegeben. Besonders problematisch sind die Miniaturisierung des Reservoirs für den Bezugselektrolyten und das Einbringen des Bezugselektrolyten. Nolan *et al.* [84] verwenden für voltammetrische Messungen einen chlorierten Silberdraht, der mit einem halogenierten Polymer (hier Polyvinylchlorid) bedeckt und mit NaCl gesättigt ist. Die Ausdiffusion von NaCl aus dieser Schicht wird, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben ist, durch Aufbringen einer Polymerschicht eingeschränkt. In den letzten Jahren gab es erfolgversprechende Ansätze, um mit Fertigungsschritten der Mikroelektronik zu Bezugselektroden zu gelangen:

Camman *et al.* [85] stellen eine Mikrobezugs elektrode vor, die ein Redoxsystem im Bezugselektrolyt unter Einsatz von vernetztem Polyethylenoxid enthält und das mit Natrium-, Lithium- sowie pH-Glaselektroden erprobt wurde. Die Potentialdrift liegt unter 0,06 mV/h über Versuchszeiten von 20 Tagen.



**Abb. 10** Konventionell aufgebaute Na<sup>+</sup>-Mikroelektrode als Einstabmeßkette mit integrierter Bezugs elektrode

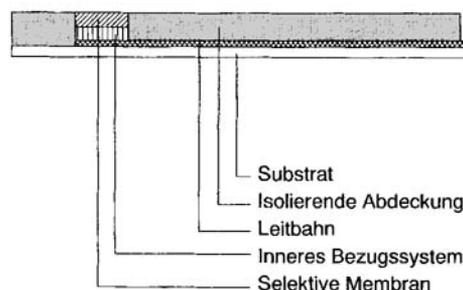
Cosofret *et al.* [86-88] weisen für planare Mikrobezugs elektroden, die auf flexiblem Polyimidsubstraten in Kombination mit pH-Mikroelektroden bzw. Arrays von ionenselektiven Elektroden hergestellt wurden, Haltbarkeiten bis zu 90 d nach. Dazu wird eine 2  $\mu\text{m}$  dicke Ag-Schicht elektrolytisch auf Au abgeschieden. Das Silber wird, wiederum elektrolytisch, zu 25% in AgCl umgewandelt. Darüber wird als Diffusionsbarriere eine 50  $\mu\text{m}$  dicke Schicht von 2-Hydroxyethylmethacrylat aufpolymerisiert. Ohne diese Polymerschicht sind nur Messungen in Analyten mit konstanter Cl<sup>-</sup>-Konzentration möglich. Suzuki *et al.* [89] präparieren Dünnschicht-Bezugs elektroden auf Basis des Systems Ag/AgCl, wobei eine erhebliche Verbesserung der zeitlichen Haltbarkeit (8 h) und Resistenz gegen 1M KI oder K<sub>2</sub>S erzielt werden, indem eine Polyimidschicht anstatt einer metallischen Adhäsivschicht verwendet wird. Allerdings verändern steigende pH-Werte das Potential der Ag/AgCl-Elektrode um mehrere mV. Die Erprobung erfolgt ohne Aufbringung eines Elektrolyten.

Ebenfalls in einer Mikrofabrikationstechnik werden Dünnschichtbezugs elektroden vorgestellt [90], die ein separates Behältnis (Volumen ca. 2  $\mu\text{l}$ ) für einen Gelelektrolyten (Celluloseacetat) aufweisen. Es wird eine Funktionsdauer von etwa 5 h erzielt. Mikroreferenzelektroden, ebenfalls mit dem System Ag/AgCl in der Schichtfolge Si/SiO<sub>2</sub>/Ti//Pt//Ag/AgCl nach Desmond *et al.* [91], weisen die Besonderheit auf, daß als Diffusionsbarriere ein Vinylesterharz mit einer Mikropipette aufgebracht wird, das homogen mit KCl gemischt ist. Diese Bezugs elektrode ist insensitiv gegen Änderungen der Cl<sup>-</sup>-Konzentration im Analyten, allerdings liegen nur Untersuchungen über die Dauer von 15 min vor.

Für miniaturisierte Sauerstoffsensoren trifft die Schwierigkeit, mit mikroelektronischen Technologien langzeitstabile Mikrobezugs elektroden herzustellen, ebenfalls zu. Renneberg [92] beschreibt eine Fabrikationstechnologie für eine O<sub>2</sub>-Elektrode mit einer Prozeßfolge von drei Schritten, Einzelheiten zur Referenzelektrode werden jedoch nicht mitgeteilt. Wittkamp *et al.* [93] berichten über eine Clarksche O<sub>2</sub>-Elektrode auf Siliciumbasis mit Arraykathoden und einer Ag/AgBr-Pseudoreferenzelektrode, die mit einer Silicongummi-Membran bedeckt war und über immerhin 12 h stabile Meßwerte ergibt.

Als Beispiel für eine planare Dickschicht-Bezugs elektrode auf einem dielektrischen Substrat sei folgende Anordnung erwähnt [94]: eine elektrisch leitende Kontaktschicht (Dicke 10 ... 20  $\mu\text{m}$ ) wird mit einer quellbaren Schicht aus einer Silberverbindung, einem hydrophilen silikatischen Füllstoff und einem polymeren Bindemittel bedruckt. Als Isolationsschicht wird ebenfalls mittels eines Siebdruckvorgangs eine flüssigkeitsundurchlässige polymere Deckschicht aufgebracht. Die Zeit zur Potentialeinstellung wird mit 3 ... 6,5 min angegeben.

Rasche Potentialeinstellung und die zum Dickschichtprozeß kompatible Herstellungstechnologie zeichnen diese Elektrode aus. In Abb. 11 ist der Aufbau einer ionenselektiven Elektrode in Dickschichttechnik mit innerer Feststoffableitung gegeben. Einzelheiten zur Präparation von Elektroden in Dickfilmtechnik sind der Literatur zu entnehmen [95–100]. Weitere Methoden zur Schaffung miniaturisierter Bezugs elektroden mit konventionellem Aufbau sind in [67] angegeben.



**Abb. 11** Schematische Darstellung einer ionenselektiven Dickschichtelektrode mit innerer Feststoff-Bezugs elektrode (vgl. Text)

## 7 Ausblick

Es steht eine Vielzahl von Bezugs elektroden für elektrochemische Messungen zur Verfügung. Die größte Bedeutung haben Elektroden 2. Art mit flüssigem Bezugs elektrolyten; dieser beeinträchtigt allerdings bei manchen Anwendungen die Funktion der Bezugs elektroden. Daher wird die Entwicklung von Feststoff-Elektroden angestrebt. Die in dieser Hinsicht besten Ergebnisse wurden bisher mit Elektroden erzielt, bei denen der Bezugs elektrolyt über Elektroden 2. Art immobilisiert ist. Die Eigenschaften solcher Feststoffelektroden werden vor allem durch die stoffliche Zusammensetzung des Immobilisierungsmittels bestimmt. Nachteile wie die Widerstandserhöhung oder die Instabilität bei Dauerbetrieb dieser Feststoffelektroden konnten noch nicht generell beseitigt werden.

Im Hinblick auf die Integration von Sensoren in Mikrosysteme liegt ein weiterer Schwerpunkt der gegenwärtigen Entwicklung von elektrochemischen Bezugssystemen auf miniaturisierten Elektroden ohne flüssige Systembestandteile. Dazu wurden in jüngster Zeit vielfältige Arbeiten insbesondere zu Dickschicht-Sensoren ausgeführt. Im Prinzip wird dabei das Konzept der Immobilisierung von Bezugs elektrolyt in Feststoffen übernommen. Die bisher vorliegenden Lösungen ermöglichen noch keinen Langzeiteinsatz. Es zeichnet sich jedoch ab, daß mit der Verfügbarkeit einer vollständig in Dickschichttechnik herstellbaren Bezugs elektrode ein Problem der Elektrochemie gelöst werden kann.

## Literatur

- [1] T. F. Christiansen, IEEE Transact. Biomed. Eng. **1986**, *BME-33*, 79
- [2] M. Le Blanc, Z. Phys. Chem. **1893**, *12*, 133
- [3] A. W. von Smolinski, C. E. Moore, B. Jaselskis, in: J. T. Stock, M. V. Orna, Electrochemistry, Past and Present. ACS Symp. Ser. **1989**, *390*, 127
- [4] F. G. K. Baucke, Anal. Chem. **1993**, *65*, 3244
- [5] H. Galster, pH-Messung, 1. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim 1990
- [6] W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 1. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1894
- [7] K. Schwabe, pH-Meßtechnik, 4. Aufl., Verlag Th. Steinkopff, Dresden 1976, S.188
- [8] H. S. Harned, R. W. Ehlers, J. Am. Chem. Soc. **1933**, *55*, 2179
- [9] J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillen, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Section I, The Chemical Society, London 1964, S. 286
- [10] K. Camman, H. Galster, Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, 3. Aufl. Springer, Berlin 1996
- [11] F. Oehme, Ionenselektive Elektroden, 2. Aufl., Hüthig Buch Verlag, Heidelberg 1991
- [12] R. Thacker, J. Chem. Educ. **1968**, *45*, 180
- [13] L. M. Shumann, M. M. Wander, R. B. Pitts, Agron. J. **1996**, *88*, 246
- [14] P. Karies, Chemie-Anlagen-Verfahren **1990** (12) 44
- [15] J. D. Vitiello, D. Pistone, A. D. Cormier, Scand. J. Clin. Lab. Invest. **1996**, *56*, Suppl. 224, 167
- [16] E. E. Johnsen, S. K. Ratkje, T.Førland, K. S. Førland, Z. Phys. Chem. N. F. **1990**, *168*, 101
- [17] H. Galster, Archiv für Techn. Messen **1971**, *V 332-25*, 115 und **1971**, *V 332-26*, 139
- [18] K. Schwabe: Elektrometrische pH-Messungen unter extremen Bedingungen, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 40
- [19] W. Schindler, F. Gerlach, H. Kaden, Sensormagazin **1995** (Heft 3) 6-9
- [20] G. McMillan, Chem. Eng. Prog. **1991**, *10*, 30
- [21] K. Stellmacher, Eur. P. 0414033 (1989) und DE 3940948 (1989); Chem. Abstr **1991**, *115*, 197249
- [22] R. Elsper, DE 3917353 (1989); Chem. Abstr. **1991**, *115*, 84493
- [23] T. A. Fjedly, K. Nagy, J. Elektrochem. Soc. **1980**, *127*, 1299
- [24] J. W. Ross, DE 3 146 066 (1982); Chem. Abstr. **1982**, *97*, 119782
- [25] H. K. Fricke, Beitr. Angew. Glasforschung Schott, Stuttgart 1959, S. 175
- [26] M. J. Gorian, E. P. Glagoleva, Elektrochimija (russ.) **1976**, *12*, 950
- [27] l.c. [7], S. 207
- [28] G. Pollakowski, Th. Grübner, K. Dittrich, DD 235 919 (1985); Chem. Abstr. **1987**, *106*, 60497
- [29] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Ag [A7] System Nr. 61, VCH-Verlag, Weinheim 1973, S. 145
- [30] M. Le Peintre, C. Mahieu, J. Monjou, C. R. Acad. Sci. **1965**, *261*, 3389
- [31] H. Tischner, E. Wendler-Kolsch, H. Kaesche, Corrosion **1980**, *36*, 510
- [32] L. Redey, D. R. Vissers, US 4414093 (1984); Chem. Abstr. **1984**, *100*, 14471
- [33] W. Felber, DD 235920 (1987); Chem. Abstr. **1987**, *106*, 60498
- [34] D. D. McDonald, Corrosion (Houston) **1978**, *34* (3) 75
- [35] W. Michalik, M. Klimek, M. Tumidajski, H. Dziedzic, PL 120469 (1984); Chem. Abstr. **1984**, *100*, 147474
- [36] A. Cisak, P. J. Elving, J. Electrochem. Soc. **1963**, *110*, 160
- [37] N. S. Moe, Anal. Chem. **1974**, *46*, 968
- [38] H. W. Bühler, R. Bucher, DE 3702501 (1987); Chem. Abstr.
- [39] J. Brinkmann, DE 3228647 (1984); Chem. Abstr. **1984**, *100*, 164290
- [40] J. Brinkmann, DE 3405431 (1985); Chem. Abstr. **1985**, *103*, 16137
- [41] H. Marsoner, DE 3100302 (1981); Chem. Abstr. **1982**, *96*, 79094
- [42] S. D. Collins, Sensors and Actuators **1993**, *B 10*, 169
- [43] L. F. J. Dü, U. Oesterle, S. Schuppissier, H.-V. Pham, Y. Miyahara, W. E. Morf, W. Simon, Chimia **1990**, *44*, 214
- [44] W. Vonau, Dissertation Bergakademie Freiberg, Freiberg/Sa. 1989
- [45] J. G. Schindler, M. M. Schindler, K. Herna, E. Reisinger, U. Kuhlmann, R. Gräf, H. Lange, Biomed. Techn. **1991**, *36*, 271
- [46] K. D. Kreuzer, H. Kohler, K. Stellmacher, DE 3639518 (1987); Chem. Abstr. **1987**, *107*, 189986
- [47] I. U. Koksharova, A. G., Koksharov, Untersuchung der Struktur und Eigenschaft von Oxiden (russ), Dif Elementov, Sverdlovsk 1980, S. 47
- [48] N. S. Bubyreva, G. A. Dameshek, I. A. Zaidenman, I. M. Peredic, V. E. Pogrbnaya, N. D. Rozenblyum, N. I. Naumova, I. M. Shults, SU 1124217 (1985); Chem. Abstr. **1985**, *102*, 102440
- [49] Fa. Inorm-Elektro, Moskau: Firmenprospekt (um 1980)
- [50] J. N. Harmann, R. M. Neti, US 4650562 (1987); Chem. Abstr. **1987**, *106*, 226716
- [51] Ch. Deportes, M. Forestier, H. Kahil, Conference "Capteurs" Paris 1986, 86
- [52] Anonym: Pfaudler-Werke and Yokogawa Industrial Automation, Technische Information Analyse-Meßtechnik, Newnan, Georgia 1997
- [53] D. C. Crone, D. Tromans, Papers Int. Symp. Corros. Pulp. Pap. Ind. 5th. **1986**, S. 159
- [54] K. Stellmacher, DE 3942500 (1989); Chem. Abstr. **1992**, *116*, 142985
- [55] T. H. Russel, D. Haaf, EP 0247535 (1987); Chem. Abstr. **1988**, *109*, 85361
- [56] W. Vonau, H. Kaden, M. Berthold, P. John, G. Steinrichter, DE 195 33 059 (1995); Chem. Abstr. **1997**, *126*, 244072
- [57] D. Haaf, A. Gemmler, T. Bolch, DE 38 23 327 (1988); Chem. Abstr. **1990**, *113*, 144472
- [58] C. L. Huang, J. J. Ren, D. F. Xu, Chin. Chem. Lett. **1996**, *7*, 1019
- [59] D. Haaf, DE 9017036 U1 (1990)
- [60] D. Haaf, EP 0491340 (1991); Chem. Abstr. **1993**, *118*, 93470
- [61] W. Vonau, M. Berthold, S. Herrmann, H. Kaden, F. Gerlach, P 19616119.3 (1998); Chem. Abstr. **128** (1996) 18234
- [62] E. A. H. Hall, Biosensoren, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1995
- [63] P. Bergveld, Sensors and Actuators **1981**, *1*, 17
- [64] P. Bergveld, in: Wen H. Ko (Hrsg.), Implantable Sensors for Closed-Loop Prosthetic Systems, Mount Kiso, New York, USA, 1985
- [65] W. Oelßner, H. Kaden, Werkst. Korros. **1991**, *42*, 356
- [66] H. Kaden, W. Oelßner, Klin. Labor **1993**, *39*, 307
- [67] F. Lisdar, W. Moritz, L. Müller, Z. Chem. **1990**, *30*, 427
- [68] J. Janata, in: J. Janata and R. Huber (Eds.), Solid State Chemical Sensors, 1. Aufl., Academic Press Inc., Orlando, USA 1985
- [69] S. Miyahara, K. Murakami, T. Yamamoto, Techn. Digest 7th Sensor Symposium Tokyo **1988**, *161*, A5-3
- [70] R. L. Smith, D. C. Scott, IEEE Transactions on Biochemical Engineering **1986**, *33* (2), 83
- [71] S. Yee, H. Yin, L. K. C. Lam, Sensors and Actuators **1988**, *15*, 337
- [72] S. L. Sinsabaugh, C. W. Fu, C. D. Fung, Electrochem. Sens.

- Biomed. Appl. **1986**, 66
- [73] W. Moritz, H. Schulz, J. Szeponik, in: Polymermodifizierte Elektroden, Institut für Technologie der Polymere der AdW, Dresden 1987, S. 231
- [74] T. Matsuo, H. Nakajima, Sensors and Actuators **1984**, 5, 293
- [75] D. E. Yates, S. Levine, T. W. Healy, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **1974**, 70, 1807
- [76] S. Tahara, M. Yoshi, S. Oka, Chem. Lett. **1982**, 3, 307
- [77] T. Matsuo, H. Nakajima, Sensors and Actuators **1984**, 5, 293
- [78] S. Tahara, M. Yoshi, S. Oka, Chem. Letters Chem. Soc. Jpn. **1982**, 307
- [79] W. Moritz, F. Lisdat, J. Szeponik, A. Nünchert, L. Müller, DD 280826 (1989); Chem. Abstr. **1991**, 114,177548
- [80] A.-C. C. Tseung, R.A. Goffe, Med. Biol. Eng. Comput. **1978**, 16, 677
- [81] H. Bellée, H. Kaden, W. Oelßner, Z. Geburtshilfe Perinatol. **1993**, 197, 148
- [82] H. D. Suschke, M. Berthold, H. Kaden, Werkst. Korros. **1994**, 45, 648
- [83] S. Herrmann, W. Vonau, F. Gerlach, H. Kaden, Analytica Conference 96. München, 23.–26.4.1996 (Poster)
- [84] M. A. Nolan, S. H. Tan, S. P. Kounaves, Anal. Chem. **1997**, 69, 1244
- [85] K. Cammann, DE 4232729 (1992); Chem. Abstr. **1994**, 121, 169235
- [86] V. Cosofret, M. Erdösy, T. A. Johnson, R. P. Buck, Anal. Chem. **1995**, 67, 1647
- [87] R. P. Buck, V. V. Cosofret, E. Lindner, S. Ufer, M. B. Madaras, T. A. Johnson, R. B. Ash, Mr. R. Neuman, Electroanalysis **1995**, 7, 846
- [88] V. Cosofret, E. Lindner, T. A. Johnson, M. R. Neuman, Talanta **1994**, 41, 931
- [89] H. Suzuki, A. Hiratsuka, S. Sasaki, I. Karube, Sensors and Actuators **1998**, B 46, 104
- [90] H. Suzuki, A. Hiratsuka, S. Sasaki, I. Karube, Sensors and Actuators **1998**, B 46, 146
- [91] D. Desmond, B. Lane, J. Alderman, J. D. Glennon, D. Diamond, D. W. M. Arrigan, Sensors and Actuators **1997**, B 44, 389
- [92] H. Zhu, T.-C. Lo, R. Lenigk, R. Renneberg, Sensors and Actuators **1998**, B 46, 155
- [93] M. Wittkamp, G.-C. Chemnitz, K. Cammann, M. Rospert, W. Mokwa, Sensors and Actuators **1997**, B 43, 40
- [94] H. Kotte, B. Gründig, B. Strehlitz, DE 4241206 (1994); Chem. Abstr. **1994**, 121, 270744
- [95] M. Prudenziati (Ed.), Thick Film Sensors, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1994
- [96] H.-J. Hanke (Herausg.), Baugruppentechologie der Elektronik – Hybridtechnologie, Verlag Technik, Berlin 1994
- [97] F. Ménil, C. Lucat, H. Debéda, Microelectronics Internat. **1995**, 36, Heft 1, 13
- [98] C. A. Galán-Vidal, J. Muñoz, C. Domínguez, S. Alegret, Trends Anal. Chem. **1995**, 14, 225
- [99] P. C. Brehier, R. E. Belford, Anal. Proceed. Anal. Commun. **1995**, 32, 323
- [100] D. Rehm, E. McEnroe, D. Diamond, Anal. Proceed. Anal. Commun. **1995**, 32, 319

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. H. Kaden

Kurt-Schwabe-Institut für Meß- und Sensortechnik e.V. Meinsberg  
Fabrikstraße 69

D-04720 Ziegra-Knobelsdorf

Tel.: 49(0) 34327

Fax: 49(0) 60813

e-mail: ksi@htwm.de