

**Diss. Nr. 4805**

# **Zur Theorie von ionenselektiven Sensoren**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH**

vorgelegt von

**HANS-RUDOLF WUHRMANN**

dipl. Natw. ETH

geboren am 7. November 1940

von Zürich und Kilchberg (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. W. Simon, Referent  
Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich  
1972

## 8. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit wurde der Versuch unternommen, eine Gleichung für die Beschreibung der EMK von ionenselektiven Sensoren zu finden, die unabhängig von der Art der selektiven Membran ist. Für dieses Modell wurde zwischen Oberflächenpotentialdifferenzen an den Membrangrenzflächen und der durch Diffusion elektrisch geladener Teilchen in der Membran hervorgerufene Potentialdifferenz unterschieden. An das System mussten einige Voraussetzungen gestellt werden, die in der Praxis näherungsweise erfüllt sein dürften.

- 8.1. Die Oberflächenpotentialdifferenz ist nur durch die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen an den Membrangrenzflächen (Äquivalenz der elektrochemischen Potentiale innerhalb und ausserhalb der Membran) gegeben. Sie kann durch die Aktivitäten jedes beliebigen Ions, das sich sowohl in den Aussenlösungen als auch in der Membran aufhält, beschrieben werden. Die Forderung nach einer Gleichgewichtslage bedingt, dass sich das System in einem zeitlich stationären Zustand befinden muss.
- 8.2. Die Berechnung einer explizite darstellbaren Diffusionspotentialdifferenz wird durch die Forderung nach linearen Konzentrationsprofilen aller in der Membran vorliegenden, elektrisch geladenen Partikeln ermöglicht. In der mathematischen Formulierung entspricht die Diffusionspotentialdifferenz dem Henderson'schen Modell zur Beschreibung der Potentialdifferenz über eine flüssig-flüssig Grenzfläche (liquid junction). Das von Planck vorgeschlagene Modell für die erzwungene Diffusion (constrained diffusion) wurde mit dem erwähnten Modell verglichen.
- 8.3. Die EMK eines ionenspezifischen Sensors setzt sich additiv aus einer Referenzpotentialdifferenz (bedingt durch das Asymmetriepotential und Inkongruenz der Ableit- und Referenzelektrode) und der Oberflächen- sowie der Diffusionspotentialdifferenz zusammen (vgl. Beziehung (38)). Diese Gleichung wurde ausführlich diskutiert und es wurde abgeklärt, unter welchen Bedingungen die Aktivitäten der Membrangrenzfläche sich durch die viel leichter zu messenden Aktivitäten in den Aussenlösungen ersetzen oder eliminieren lassen. Ist die Summe der Produkte aus Beweglichkeit und Konzentrationsgradient der Anionen gegenüber derselben Summe der Kationen ver-

nachlässigbar klein, beschreibt das Modell die EMK eines idealen kationenspezifischen Sensors (Nernst'sches Verhalten). Analog erhält man die Gleichung eines idealen Anionensensors, wenn die oben genannte Summe für die Kationen vernachlässigbar gegenüber derselben Summe für die Anionen ist.

- 8.4. Bei der Anwendung des Modells auf Flüssigmembransensoren mit elektrisch neutralen Liganden ergaben sich Beziehungen für die EMK der Sensoren, die in Spezialfällen sehr ähnlich den von Eisenman abgeleiteten Gleichungen sind. Wird die Elektroneutralitätsbedingung in der Membran vorausgesetzt, kann nur dann eine explizite darstellbare Funktion für die Selektivität hergeleitet werden, wenn die Aktivität des freien neutralen Liganden überall in der Membran gleich gross ist und für die Beweglichkeiten die Ungleichung  $u_x \ll u_{iS}, u_{jS}$  gilt. Für diesen Fall ist die Selektivität zwischen Ionen mit gleicher Ladung keine Konstante, sondern unter anderem eine Funktion der freien Ligandaktivität.
- 8.5. Im zeitlich stationären Zustand des Systems sind die Beweglichkeiten der elektrisch neutralen Membrankomponenten irrelevant für die Beschreibung des Sensorverhaltens. Im zeitabhängigen Zustand beeinflussen diese Beweglichkeiten den Aufbau der Konzentrationsprofile und sind für die Dauer des nichtstationären Zustandes mitbestimmend.
- 8.6. Das Modell zeigt, dass Selektivitäten zwischen verschiedenwertigen Ionen zwangsläufig Funktionen von den Störionenaktivitäten sein müssen.
- 8.7. Die Driftphänomene an Silberjodidmembranen sind durch das Modell nicht erklärbar. Aus den Diffusionsexperimenten konnte die Durchlässigkeit der Membran als Ursache für die zeitlichen Potentialdrifte ausgeschlossen werden.