

THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN
AN POTENTIOMETRISCHEN SENSOREN
FÜR GASE UND BICARBONAT

Abhandlung

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
der
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

Irmgard Agnes Mostert
dipl. Chem. ETH
geboren am 18. Juli 1953
deutsche Staatsangehörige

Prof. Dr. W. Simon, Referent
Prof. Dr. D.J. Vonderschmitt, Korreferent
PD Dr. W.E. Morf, Korreferent

1985



9, ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden auf der Grundlage eines theoretischen Modells die Elektroden Eigenschaften von potentiometrischen Gassensoren untersucht. Man diskutierte insbesondere die Selektivität, das dynamische Ansprechverhalten und die Nachweisgrenzen solcher Systeme.

Das hier erarbeitete Modell wurde experimentell am Beispiel von CO_2 -Sensoren bestätigt. Es gelang mit Hilfe dieser Modellbetrachtungen, aus den gemessenen Ansprechkurven der Sensoren den Diffusionskoeffizienten von Kohlendioxid in einer PVC-Membran rechnerisch zu bestimmen. Auch konnte gezeigt werden, dass die Selektivitätsfaktoren von Gaselektroden zeit- und konzentrationsabhängige Größen sind.

Die Möglichkeiten und die Limitierungen des Einsatzes kombinierter Elektrodenanordnungen wurden am Beispiel von pH/CO_2 -Sensoren mit mehreren Membrantypen diskutiert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch erstmals Minielektroden hergestellt, die sich für die direkte Bestimmung von Bicarbonataktivitäten in physiologischen Flüssigkeiten eignen. Sie beruhen auf einer gasdurchlässigen wasserstoffionenselektiven Membran. Zur Optimierung dieser Sensoren untersuchte man die Elektroden Eigenschaften von mehreren Wasserstoffionencarriern in verschiedenen Membranmaterialien. Dabei gelang es, synthetische neutrale Liganden in eine Silikonummatrix einzubauen. Die Verwendung dieses Membranmaterials mit erhöhter Gaspermeabilität wie auch die Reduktion der Dicke der eingesetzten PVC-Membranen verringerte die Ansprechzeit des Sensors deutlich.

Die mögliche Anwendung des gleichen Messprinzips zur Aktivitätsbestimmung weiterer Säuren oder Basen wurde am Beispiel einer bisulfidselektiven Minielektrode aufgezeigt.

Eine theoretische Behandlung solcher Sensorsysteme wurde dargelegt und diskutiert. Sie umfasst die Selektivitätseigenschaften, das dynamische Verhalten sowie die Nachweisgrenzen der untersuchten Elektroden.

10. SUMMARY

A model is presented describing the selectivity, response behaviour, and detection limits of potentiometric gas-sensing electrodes. Based on this model the diffusion coefficient of CO_2 through PVC-membranes was calculated from the observed response of CO_2 -sensors. Also, it was shown that selectivity factors of gas-sensing electrodes are time- and concentration-dependent quantities.

The performance characteristics of combined pH/ CO_2 -sensors using different membrane types are described and discussed.

The first miniaturized sensors for the determination of bicarbonate activities in physiological fluids were prepared. They are based on a liquid membrane which is selective for hydrogen ions as well as permeable to carbon dioxide. A model is presented which covers the principles of this electrode system.

To optimize the sensors several hydrogen-ion carriers were characterized incorporated in different membrane materials. The use of silicone rubber as a membrane matrix exhibiting high gas permeability dramatically improved the response behaviour of the bicarbonate-selective electrode. The same effect could be achieved by reducing the thickness of the PVC-based liquid membranes.

The principles of this sensor system were also applied to develop a bisulfite-selective minielectrode.