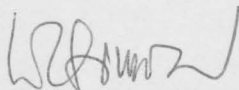


Diss. ETH Nr. 8946

Einsatz von lipophilen
Metallporphyrinkomplexen und
Cobesterderivaten als Ionophore für den
stromlosen Gegentransport und die
potentiometrische Aktivitätsbestimmung
von Anionen

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
MARIN HUBERT HUSER
dipl. Chem. ETH
geboren am 17. Dezember 1958
von Wettingen/AG



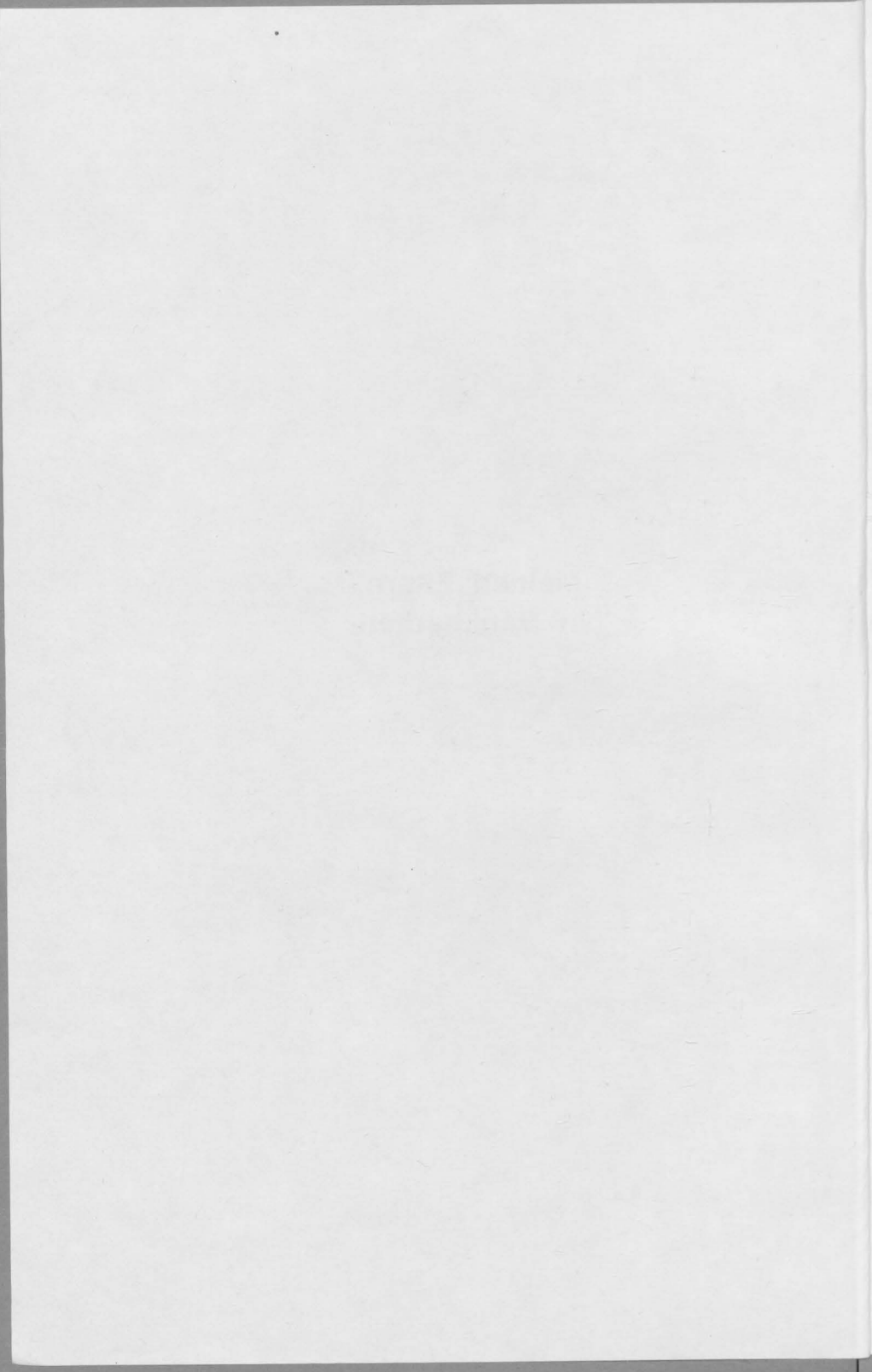
Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. W. Simon, Referent
Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent
PD Dr. W.E. Morf, Korreferent

Zürich 1989

Diss ETH 8846



**Meinen Eltern
In Dankbarkeit**



Herrn Prof. Dr. W. Simon möchte ich für die grosszügige Leitung und Unterstützung meiner Arbeit recht herzlich danken.

Herrn PD Dr. D. Ammann und Herrn PD Dr. W.E. Morf bin ich zu grossem Dank verpflichtet. Sie beide haben durch zahlreiche interessante Diskussionen und hilfreiche Anregungen die vorliegende Arbeit entscheidend mitgeprägt.

Herrn PD Dr. B. Kräutler danke ich für die Cobesterderivate, welche er mir zur Verfügung stellte, sowie für die hilfreiche Unterstützung bei der Synthese der Metallporphyrinkomplexe.

Herrn B. Rusterholz danke ich für die Synthese der Metallporphyrinkomplexe, welche im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden.

Ein herzlicher Dank gilt auch allen meinen Freunden und Arbeitskollegen, die etwas zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS
THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS

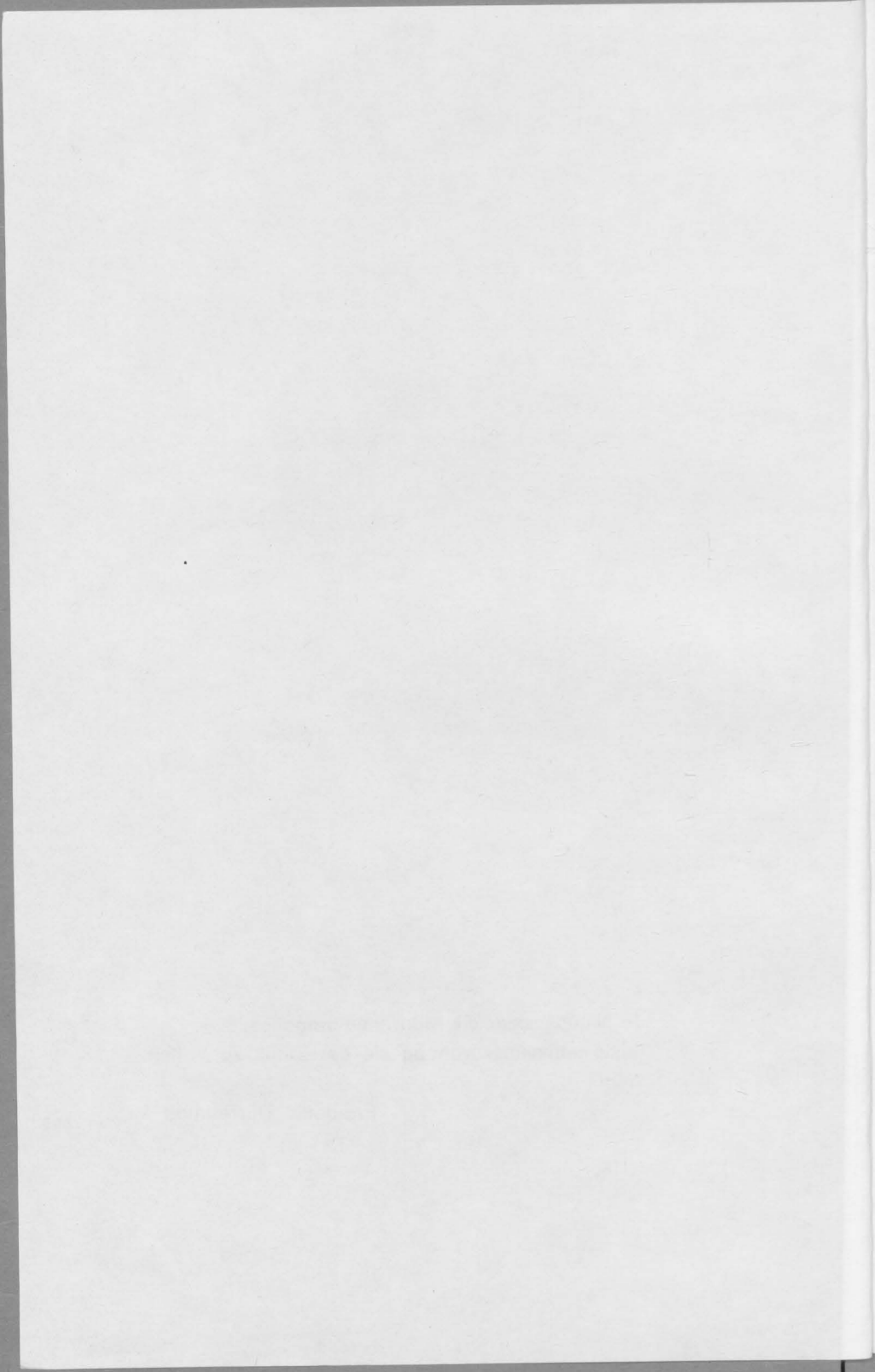
THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS
THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS
THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS
THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF THE HISTORY OF ARTS

Je planmässiger die Menschen vorgehen,
desto wirksamer vermag sie der Zufall zu treffen.

Friedrich Dürrenmatt

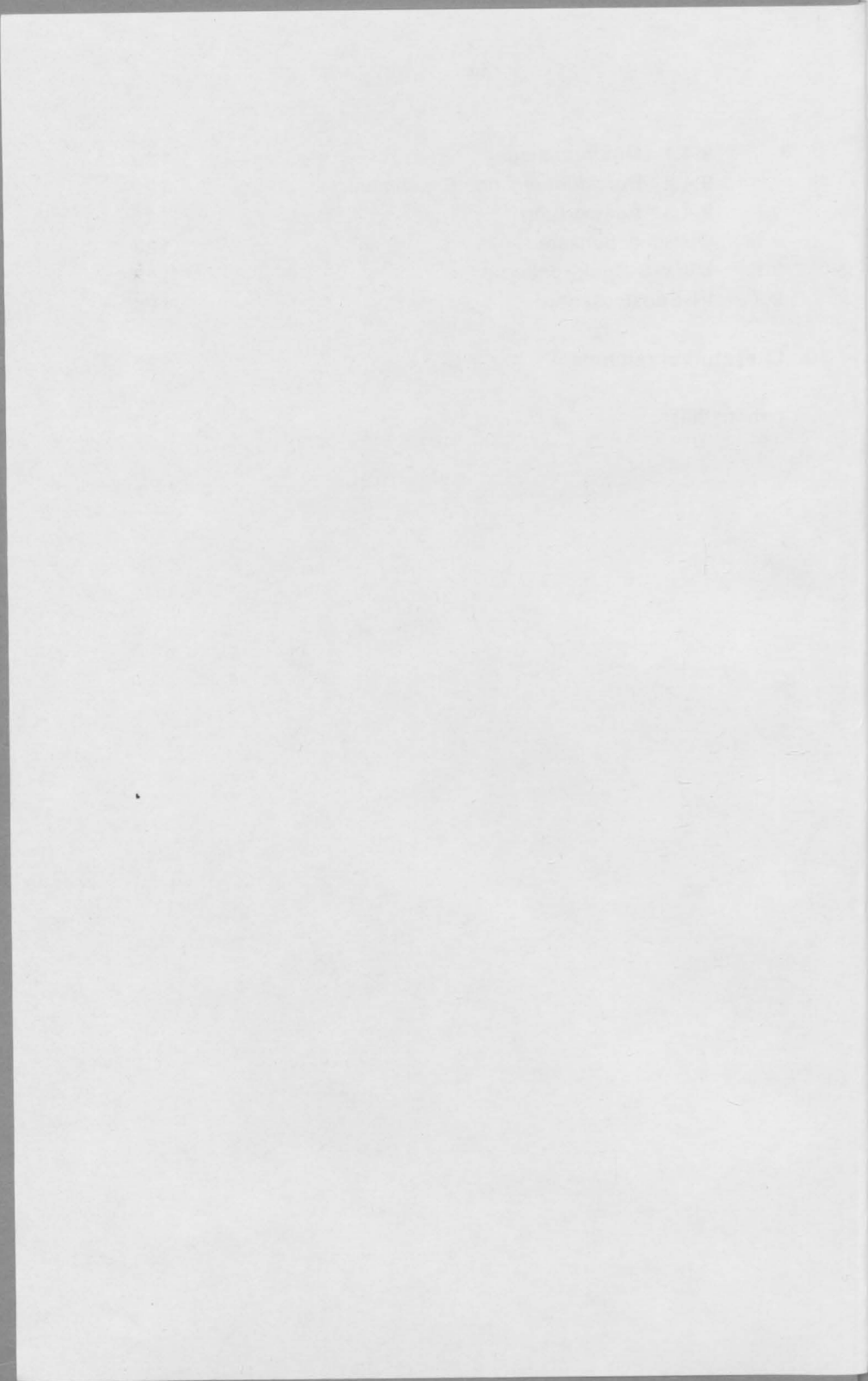


Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | Einleitung | 13 |
| 2. | Zusammenfassung | 21 |
| 3. | Summary | 23 |
| 4. | Theoretische Grundlagen der Potentiometrie mit ionenselektiven Elektroden | 25 |
| 4.1 | Das elektromotorische Verhalten einer Messkette | 25 |
| 4.2 | Das Flüssigkeitspotential | 28 |
| 4.3 | Aktivität und Konzentration | 29 |
| 4.4 | Das Selektivitätsverhalten von Flüssigmembranelektroden | 31 |
| 4.4.1 | Flüssigmembranelektroden mit elektrisch geladenen Liganden | 33 |
| | a) Klassische Ionenaustauscher | 33 |
| | b) Elektrisch geladene Ionophore | 34 |
| 4.4.2 | Flüssigmembranelektroden mit elektrisch neutralen Ionophoren | 37 |
| 4.5 | Transportverhalten von assoziierten elektrisch geladenen Ionophoren | 38 |
| 5. | Gegentransport von Anionen durch Flüssigmembranen mit positiv geladenen Ionophoren | 43 |
| 5.1 | Einleitung | 43 |
| 5.2 | Beschreibung des Transportsystems | 45 |
| 5.3 | Gegentransport von Nitrit und Rhodanid | 47 |
| 5.4 | Gegentransport von Nitrit gegen verschiedene, weniger bevorzugte Anionen X^- | 49 |
| 5.5 | Diskussion | 55 |
| 6. | Flüssigmembranelektroden mit Cobalt(III)porphyrin-komplexen als anionenselektive Komponenten | 57 |
| 6.1 | Einleitung | 57 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 6.2 | Selektivitätsverhalten | 60 |
| 6.3 | Elektrodenfunktionen | 63 |
| 6.4 | Diskussion | 68 |
| 7. | Flüssigmembranelektroden mit Mangan(III)porphyrin- komplexen als ionenselektive Komponenten | 73 |
| 7.1 | Einleitung | 73 |
| 7.2 | Selektivitätsverhalten | 75 |
| 7.3 | Elektrodenfunktionen | 80 |
| 7.4 | Alterung von auf Mangan(III)porphyrinkomplexen beruhenden Flüssigmembranelektroden | 86 |
| 7.5 | Spektroskopische Untersuchungen an Mangan(III)- porphyrinen | 92 |
| 7.6 | Ausblick | 97 |
| 8. | Ruthenium(II)porphyrinkomplexe als neutrale Carrier für Anionen | 99 |
| 8.1 | Einleitung | 99 |
| 8.2 | Elektromotorisches Verhalten | 101 |
| 8.3 | Spektroskopische Untersuchungen | 106 |
| 8.4 | Elektrodialyseexperimente | 111 |
| 9. | Experimenteller Teil | 115 |
| 9.1 | Allgemeines | 115 |
| 9.1.1 | Abkürzungen | 115 |
| 9.1.2 | Verwendete Substanzen mit ihren Ab- kürzungen | 115 |
| 9.2 | EMK-Messungen | 118 |
| 9.2.1 | Herstellung von PVC-Flüssigmembranen | 118 |
| 9.2.2 | Verwendete Elektroden | 119 |
| 9.2.3 | Messgeräte | 119 |
| 9.2.4 | Messmethoden und Auswerteverfahren | 120 |
| 9.3 | Stromlose Transportexperimente | 121 |
| 9.3.1 | Herstellung der Membranen | 121 |
| 9.3.2 | Durchführung der Experimente | 121 |
| 9.3.3 | Bestimmung der Nitritkonzentration | 122 |
| 9.4 | Elektrodialyseexperimente | 122 |

| | | |
|-------|------------------------------|-----|
| 9.4.1 | Membranstapel | 122 |
| 9.4.2 | Durchführung der Experimente | 122 |
| 9.4.3 | Auswertung | 123 |
| 9.5 | Optische Sensoren | 123 |
| 9.6 | UV/VIS-Spektroskopie | 123 |
| 9.7 | IR-Spektroskopie | 124 |
| 10. | Literaturverzeichnis | 125 |
| | Lebenslauf | 143 |



1. Einleitung

Unter chemischer Analyse versteht man alle diejenigen Operationen, welche benützt werden, um in einer chemischen Verbindung oder Mischung die vorhandenen Elemente nachzuweisen. Die chemische Analyse zerfällt in die qualitative Analyse und die quantitative Analyse. Die qualitative Analyse lehrt die stoffliche Zusammensetzung eines Körpers und die Zerlegung in seine Bestandteile kennen. Die quantitative Analyse lehrt, in welchem Verhältnisse die Elemente in einer Verbindung oder Mischung von Verbindungen vorhanden sind.

Diese Definition stammt aus dem ersten Band des "Lehrbuchs der analytischen Chemie" von Treadwell dem älteren ¹ [1], welches im Jahre 1899 erstmals erschienen ist. Über die Methoden der quantitativen Analyse schreibt er folgendes [2]:

Wir unterscheiden bei der quantitativen Analyse zwei wesentlich verschiedene Verfahren:

- I. Die Gewichtsanalyse (Gravimetrie)*
- II. Die Massanalyse (Volumetrie)*

Im folgenden soll auf die Analyse von Anionen etwas näher eingegangen werden. Bevor eine quantitative Erfassung der anionischen Komponenten einer Verbindung möglich war, mussten diese zuerst qualitativ erfasst werden [2]. Hierzu wurde die unbekannte Verbindung nach einem exakt vorgeschriebenen Prozedere analysiert. Auf Grund der spezifischen Reaktionen mit bestimmten Reagenzien konnten die vorhandenen Anionen identifiziert werden. Als Beispiel für das Vorgehen seien die beiden in Abbildung 1.1 dargestellten Tabellen aus F.P. Treadwells "Lehrbuch der analytischen Chemie" [1] aufgeführt.

¹Dr. F.P. Treadwell (1857 - 1918), Professor der analytischen Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Tabelle XIII.

Prüfung der Lösung mit Silbernitrat.

Die ursprüngliche, neutrale, wässrige Lösung oder die mit Essigsäure oder Salpetersäure neutralisierte Lösung versetzt man mit einem Überschuß von Silbernitratlösung.

Es entsteht keine Fällung.

Es entsteht eine Fällung.

| | | | |
|---|---|--|--|
| Abwesend: alle Säuren von Gruppe I, III und IV (vgl. S. 288 und 290). | Bei konzentrierter Lösung kann die Fällung von CH_3COO^+ , NO_3^- oder SO_4^{2-} herrühren. Man behandelt daher mit Wasser und erwärmt: | Der Niederschlag löst sich auf. | Der Niederschlag löst sich nicht auf. |
| | Abwesend: die Säuren von Gruppe I, III und IV. | Es können die Säuren von I, III und IV vorhanden sein. Man behandelt mit verdünnter Salpetersäure und erwärmt: | Der Niederschlag löst sich nicht auf. |
| Abwesend: Säuren von Gruppe III und IV. | Anwesend: Säuren von Gruppe I. | Man filtriert und überträgt das Filtrat tropfenweise mit verdünntem Ammoniak. | Es entsteht eine trübe Zone. Es entsteht keine trübe Zone. |
| | Abwesend: Säuren von Gruppe I. | Anwesend: Gruppe ¹⁾ III oder IV. Zone gelb AsO_4Ag_3 , Ag_3PO_4 , rot Ag_2CrO_4 , braun AsO_3Ag_3 , weiß BiO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, HPO_4 , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. | Abwesend: Gruppe III und IV. |

¹⁾ Reaktive Probe, falls man die feste Substanz mit Ammoniak neutralisiert, keine Fällung von Silbernitrat erzeugt. Man wird daher auf Reaktive speziell prüfen. Vgl. S. 288.
²⁾ Man versetzt nicht, das NH_3 in Silberlösungen eine braunliche Fällung von Silberoxyd erzeugt; im Falle eine die Zone keine erscheint, untersucht man, wobei die Trübung verschwindet, was führt mit dem Zusatz des NH_3 , fest und wird mit steigender Dosis versetzen können, ob die braune Trübung von Silberarsenat oder Silberoxyd herrührt oder nicht.

Tabelle XIV.

Prüfung der Lösung mit Bariumchlorid.

Die ursprüngliche, wässrige, neutrale Lösung oder die mit Essigsäure neutralisierte Probe versetzt man mit überschüssiger Bariumchloridlösung.

Es entsteht keine Fällung.

Es entsteht eine Fällung.

| | | | |
|---|--|---|---------------------------------------|
| Abwesend: Alle Säuren von Gruppe III, IV u. VI. | Man säuert mit verdünnter HCl an und erwärmt. ¹⁾ | Der Niederschlag löst sich auf. | Der Niederschlag löst sich nicht auf. |
| | Abwesend: Gruppe VI also H_2SO_4 und HF . | Man filtriert und neutralisiert das Filtrat mit reiner verdünnter KOH oder NaOH . | Es entsteht eine Fällung. |
| | Abwesend: Säuren von Gruppe III und IV. | Anwesend: Säuren von Gruppe III und IV. ²⁾ | |

Noch besser läßt sich die An- oder Abwesenheit von Gruppe III und IV bei Abwesenheit von HF konstatieren durch Versetzen der nicht zu konzentrierten neutralen Lösung mit CaCl_2 , das Schwefelsäure nicht fällt, wohl aber die Säuren von Gruppe III und IV, ausgenommen Thiochwefelsäure.

¹⁾ Hierbei werden Carbonate, Sulfite und Thioisulfate ausfällt; es muß daher besonders auf sie geprüft werden.
²⁾ Auf die Reaktive und speziell geprüft werden. Vgl. S. 288.

Abb. 1.1: Tabellen für das Vorgehen zur Identifikation von Anionen (aus F.P. Treadwells Lehrbuch der analytischen Chemie, Band I [1])

Eine Tabelle aus dem im Jahre 1938 erschienenen Werk von Treadwell dem jüngeren ² [3] fasst die zu dieser Zeit für die quantitative Analytik von Anionen gebräuchlichsten Methoden zusammen (Abbildung 1.2). Unter den aufgeführten Analysenverfahren ist auch die Potentiometrie mit ionenselektiven Elektroden zu finden. Sie wurde zu diesem Zeitpunkt vorallem für die Endpunktsindikation von massanalytischen bzw. volumetrischen Bestimmungen eingesetzt (potentiometrische Titration).

Bereits 1893 hatte Behrend [4] versucht, Titrations mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung durchzuführen. Es handelte sich dabei um die Titration von Halogenidionen mit Silber- bzw. Quecksilbernitrat. Als Indikatorelektrode diente eine Silber- bzw. Quecksilberelektrode. Er prüfte auch die Möglichkeit der direkten titrimetrischen Bestimmung von Bromid oder Chlorid in Anwesenheit von Iodid. Auf Grund der ungenügenden Messgenauigkeit der zur Verfügung stehenden EMK-Messketten konnten jedoch keine Bestimmungen an Elektrolytgemischen durchgeführt werden.

Im Jahre 1900 berichtete Crotofino [5] über die potentiometrische Titration von Iodid in Anwesenheit von Bromid und Chlorid mittels Permanganat. 1911 erschienen Artikel von Dutoit und Weisse [6,7,8], in welchen unter anderem Titrations von Silber- und Kupferionen mit Sulfid und von Halogenidanionen mit Silbernitrat beschrieben wurden. Hildebrand [9] berichtete zwei Jahre später über die Titration von mehrprotonigen Säuren und Basen. Mit seinen ab 1919 erschienen Publikationen über die potentiometrische Titration trug W.D. Treadwell viel zum Verständnis über die vielseitige Anwendbarkeit dieser Methode für die Massanalyse bei [10,11,12,13,14].

² Dr. W.D. Treadwell, Professor der analytischen Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Tabelle 12 (Fortsetzung). Anionen.

| Anionen | Fällungsform | Wägungsform | Titration, kolorimetrische und gasvolumetrische Bestimmung |
|--|--|---|---|
| Cl', Br', J' CN', CNS' | Ag(Cl, Br, J); (CuCNS); (BaSO ₄); | Ag(Cl, Br, J); BaSO ₄ ; (CuCNS); | Arg. Arg. |
| Fe(CN) ₆ ⁴⁻ Fe(CN) ₆ ³⁻ | | | P.; J. P.; J. |
| OCl' | | | J. |
| NO ₂ ' | | | P.; J.; Kol. |
| S'' | CdS; | BaSO ₄ ; | J.; Fällungtitr. mit Pb''. |
| HCOO' | Destillation; | | Alk.; P. |
| CH ₃ COO' | Destillation; | | Alk. |
| H ₂ PO ₄ ' | Oxydation zu H ₃ PO ₄ ; siehe H ₃ PO ₄ ; (Hg ₂ Cl ₂); | Hg ₂ Cl ₂ ; | P.; J. (Br', BrO ₂). |
| SO ₄ '' | BaSO ₄ ; | BaSO ₄ ; | J. |
| H ₂ P ₂ O ₇ ' | Oxydation zu H ₃ PO ₄ ; siehe H ₃ PO ₄ ; Hg ₂ Cl ₂ ; | Hg ₂ Cl ₂ ; | P.; J. (Br', BrO ₂). |
| CO ₃ '' | BaCO ₃ ; | | Alk.; Vol. |
| C ₂ O ₄ '' | CaC ₂ O ₄ · 1 aq; | | P.; Vol.; (CO ₂). |
| JO ₂ ' | | | J. |
| B(OH) ₃ | Trimethylester; | (B ₂ O ₃ · 3 CaO); | Alk. |
| Weinsäure | KH(CO ₂) ₂ · (CHOH) ₂ ; | KH(CO ₂) ₂ · (CHOH) ₂ ; | Alk. |
| Citronensäure | CHBr ₂ · CO · CBr ₂ | CHBr ₂ · CO · CBr ₂ | J.; Aceton; Fe...; [(Fe ₂ Cit ₂)]''. |
| PO ₄ ³⁻ | MgNH ₂ PO ₄ · 6 aq; (NH ₄) ₂ PO ₄ · 12 MoO ₃ ; | MgNH ₂ PO ₄ · 6 aq; Mg ₂ P ₂ O ₇ ; P ₂ O ₅ · 24 MoO ₃ ; | Alk.; P.; Kol. (kleine Mengen). |
| AsO ₄ ³⁻ | MgNH ₂ AsO ₄ · 6 aq; | MgNH ₂ AsO ₄ · 6 aq; Mg ₂ As ₂ O ₇ ; | |
| S ₂ O ₄ ²⁻ | (BaSO ₄); | BaSO ₄ ; | J. |
| NO ₂ ' | Nitronitrat (C ₁₀ H ₈ N ₄ · HNO ₂); α-Dinaphto-dimethyl-amin-nitrat; | Nitronitrat (C ₁₀ H ₈ N ₄ · HNO ₂); α-Dinaphto-dimethyl-amin-nitrat; | P.; Alk.; Vol. |
| ClO ₄ ' | | | J.; Arg. |
| Anionen | Fällungsform | Wägungsform | Titration, kolorimetrische und gasvolumetrische Bestimmung |
| ClO ₄ ' | KClO ₄ ; | KClO ₄ ; | Arg. |
| SO ₄ '' | BaSO ₄ ; | BaSO ₄ ; | Alk.; J. |
| F' | CaF ₂ ; Pb ClF; Destillation als SiF ₄ ; | CaF ₂ ; PbClF; | Fe...; [FeF ₆] ³⁻ ; Kol.; Vol. |
| SiO ₄ ²⁻ | SiO ₂ ; | SiO ₂ ; | Kol. |
| SiF ₆ ²⁻ | K ₂ SiF ₆ ; | K ₂ SiF ₆ ; | Alk. |

Abb. 1.2: Übersicht über die verschiedenen Bestimmungsmethoden für Anionen (aus W.D. Treadwells Buch Tabellen und Vorschriften zur Quantitativen Analyse [3])

Durch die Entwicklung von ionenselektiven Elektroden mit verbesserten Selektivitätseigenschaften und dank Verbesserungen der elektronischen Ausrüstung wurde es möglich, bestimmte Ionen in Anwesenheit von Störionen direktpotentiometrisch zu erfassen. Den Grundstein zur Entwicklung solcher hochselektiver Messsysteme für Anionen legte Haber mit seinen Untersuchungen an Festkörpermembranelektroden [15]. Arbeiten von Trümpler [16], Tendeloo [17] Kolihoff & Sanders [18], Marshall [19] Pungor & Hollós-Rokosinyi [20] sowie Ross & Frant [21] führten zur Entwicklung von Festkörpermembranelektroden für Halogenide, Cyanid, Rhodanid, Sulfid und weitere Anionen.

Neue Perspektiven für die Entwicklung von ionenselektiven Sensoren eröffneten sich durch die Einführung von Flüssigmembranelektroden. Erste Untersuchungen wurden von Cremer [22] an Systemen mit Pikrinsäure in Nitrobenzol und Phenol durchgeführt. Bloch, Shatkay & Saroff [23] leisteten einen entscheidenden Beitrag für den Durchbruch dieser Systeme, indem sie in den sechziger Jahren die Verwendung von PVC als inerte Membranmatrix einführten. Dieses Verfahren wurde von Moody, Oke & Thomas [24] noch weiter verbessert.

Ebenfalls in den sechziger Jahren führten Sollner & Shean bahnbrechende Untersuchungen an Flüssigmembranelektroden mit lipophilen Ammoniumsalzen als aktive Membrankomponenten durch [25,26]. Sie stellten dabei fest, dass lipophile Anionen stets gegenüber hydrophilen Anionen bevorzugt werden. Untersuchungen an Metall-Phenantrolin-Komplexen [27,28,29], Phosphonium-, Arsonium- und Carboniumverbindungen [30] ergaben, dass sich die betreffenden lipophilen organischen Kationen ebenfalls als Anionenaustauschzentren eignen. Die entsprechenden elektrisch neutralen Komplexe bzw. Assoziate induzieren ein ähnliches Selektivitätsverhalten der Elektroden, wie dies bei den Ammoniumverbindungen der Fall ist. Die beobachtete Selektivitätssequenz, welche sich mit der freien Hydratationsenthalpie der verschiedenen Anionen korrelieren lässt (vgl. dazu [31]), wurde später nach ihrem ursprünglichen Entdecker als Hofmeister-Reihe [32] bezeichnet. Im der Folge wurden ausge dehnte Untersuchungen mit den verschiedenstartigen Anionenaus-

tauschzentren als Membrankomponenten durchgeführt [33]. Es konnte dabei gezeigt werden, dass durch den Einsatz von dissoziierten geladenen Ionenaustauschern in Flüssigmembranelektroden stets die gleiche, mit der Hofmeister-Reihe [32] übereinstimmende Selektivitätssequenz induziert wird. Abweichende Resultate lassen sich durch den Einfluss von kinetischen Limitierungen erklären [33].

In den achtziger Jahren wurden erste Arbeiten über anionenselektive Ionophore veröffentlicht, die ein von einem klassischen Ionenaustauscher abweichendes Selektivitätsverhalten der entsprechenden PVC-Flüssigmembranelektroden bewirkten. Im Jahre 1984 wurde erstmals eine zinnorganische Verbindung beschrieben, welche eine hohe Selektivität für Bicarbonat induziert [34]. Ausgedehnte Untersuchungen an zinnorganischen Verbindungen führten zur Entwicklung von bicarbonatselektiven Elektroden [35,36] und Sensoren für Chlorid [37,38]. 1987 wurde eine Arbeit veröffentlicht [39], in der Sensoren für Carbonat beschrieben werden. Als ionenselektive Membrankomponenten kamen dabei Trifluoracetylverbindungen zum Einsatz [39]. Arbeiten von Schulthess mit lipophilen Vitamin-B₁₂-Derivaten (Cobestern) [40,41] führten zur Entwicklung eines vielversprechenden Nitritsensors [42,43]. Die hohe Selektivität für Nitrit wird durch selektive Wechselwirkung des Anions mit dem Cobalt(III)-Zentrum des Cobesters erreicht.

Auf Grund dieser Erkenntnis wurden ab 1984 an diesem Laboratorium auch erstmals Untersuchungen an verschiedenen Metallporphyrinen durchgeführt [44,45,46]. Da die Metallporphyrine eine ähnliche Grundstruktur aufweisen wie die Cobester-Derivate, durfte erwartet werden, dass sie sich ebenfalls erfolgreich als anionenselektive Membrankomponenten für Flüssigmembranelektroden eignen würden.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher verschiedene Metallporphyrin-Komplexe auf ihre Eignung als anionenselektive Membrankomponenten für neue Flüssigmembranelektroden untersucht. Dabei wurde sowohl die Struktur der verwendeten Porphyringerüste wie auch deren Metallzentren variiert. Durch die Variation der Metallzentren

erhoffte man, eine Veränderung des Selektivitätsverhaltens zu bewirken. Daneben wurden lipophile Cobester-Derivate für den selektiven Transport von Anionen durch eine PVC-Flüssigmembran eingesetzt. Hier sollte gezeigt werden, in wieweit die gemessenen Transportselektivitäten mit dem potentiometrischen Selektivitätsverhalten der entsprechenden Elektroden korrelieren. Weitere grundlegende potentiometrische Untersuchungen, elektrodialytische und stromlose Ionentransportexperimente sowie spektrophotometrische Studien (Optodeneinsatz) waren zudem an Membranen mit einerseits negativ geladenen und andererseits elektrisch neutralen Porphyrin-komplexsystemen als Anionenaustauschzentren durchzuführen.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

2. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden potentiometrische Eigenschaften und Transporteigenschaften von Membranen mit verschiedenen Carriern für Anionen untersucht. Dabei konnte auf der Basis eines lipophilen Vitamin B₁₂-Derivats zum ersten Mal ein selektives Gegentransportsystem für Anionen realisiert werden. Strukturell ähnliche Metallkomplexe (Metallporphyrine) wurden als selektivitätsbestimmende Komponenten in ionenselektiven PVC-Flüssigmembranelektroden eingesetzt. Diese induzierten ein Selektivitätsverhalten, welches sich von demjenigen bisher bekannter Ionophore deutlich unterschied. Schliesslich konnte ein auf solchen Metallporphyrinkomplexen basierender optischer Sensor für Rhodanid realisiert werden.

Der Einbau von Aquo-cyano-heptakis(2-phenylethyl)cobyrinat-perchlorat in PVC-Flüssigmembranen führt zu einer selektiven Permeabilität dieser Membranen für bestimmte Anionen. Die beobachtete Transportrate dieses Gegentransportsystems hängt von den in den beiden Aussenlösungen angebotenen Anionensorten ab. Die auf Grund der verschiedenen Transportraten bestimmten Transportselektivitätskoeffizienten K_{XY}^{Tr} korrelieren gut mit den für diesen Ionophoren in Membranelektroden ermittelten potentiometrischen Selektivitätsfaktoren K_{XY}^{Pot} .

Metallporphyrinkomplexe weisen eine ähnliche Grundkonstitution auf wie das lipophile Vitamin B₁₂-Derivat. Der Einbau verschiedener Metallporphyrine in PVC-Flüssigmembranen führt zu einem veränderten Selektivitätsverhalten entsprechender Elektroden. Die beobachteten Selektivitätsmuster weichen eindeutig von demjenigen ab, wie es durch positiv geladene Ionenaustauschzentren wie z.B. lipophile Ammoniumionen induziert wird (Hofmeister-Reihe).

Der Einsatz von Cobalt(III)porphyrinkomplexen als selektivitätsbestimmende Komponenten in PVC-Flüssigmembranen bewirkt eine hohe Selektivität entsprechender Elektroden für Nitrit und Rhodanid.

Der Ersatz des Cobalt(III)zentrums im Porphyrinkomplex durch Mangan(III) führt zu einer drastischen Änderung des Selektivitätsverhaltens. So wird beispielsweise eine beachtliche Diskriminierung von Bicarbonat gegenüber Chlorid festgestellt. Daneben weisen die Elektroden aber immer noch eine hohe Selektivität für Rhodanid auf.

Der beobachtete Selektivitätsfaktor $K_{\text{Cl HCO}_3}^{\text{Pot}}$ für die auf Mangan(III)porphyrinen beruhenden ionenselektiven Elektroden genügt den Anforderungen, wie sie für den klinischen Einsatz solcher Sensoren zur Bestimmung von Chlorid gestellt werden ($\log K_{\text{Cl HCO}_3}^{\text{Pot}} < -1.4$). Die hohe Selektivität entsprechender Elektroden für Rhodanid ($\log K_{\text{Cl SCN}}^{\text{Pot}} > 3$) bildet hierbei aber noch ein Hindernis. Daneben führen instabile Elektrodenpotentiale in Lösungen mit einem relativ hohen Anteil an lipophilen Komponenten, wie dies bei Blutserum, Plasma oder Vollblut der Fall ist, zu weiteren Problemen. Messungen in solchen Lösungen scheiterten deshalb.

Ruthenium(II)porphyrinkomplexe führen zusammen mit einer äquivalenten Menge lipophiler Ammoniumionen zu einem Selektivitätsverhalten der Membranelektroden, welches geringfügig von demjenigen klassischer Anionenaustauscher-Flüssigmembranen mit quaternären Ammoniumionen (d.h. ohne Porphyrinzusatz) abweicht. Spektroskopisch kann in der Membranphase eine Wechselwirkung des Ruthenium(II)porphyrins mit Rhodanidionen nachgewiesen werden. Dieser Komplex kann deshalb als ungeladener Chromoionophor für Rhodanid in optischen Sensoren (Optoden) eingesetzt werden.

3. Summary

The potentiometric behaviour and the transport properties of membranes containing different anion-carriers were investigated. Based on a lipophilic vitamine B₁₂-derivative a selective countertransport of anions was realized. Structurally related compounds - such as metalloporphyrins - were incorporated as ion-selective components in PVC-liquid-membranes. Such metalloporphyrins exhibit a selectivity behaviour of the corresponding membrane-electrodes, which clearly deviates from the selectivity pattern induced by charged ion-exchangers such as quarternary ammonium compounds. Finally, based on a neutral metalloporphyrin, an optical sensor for thiocyanate was developed.

The incorporation of aquo-cyano-heptakis(2-phenylethyl)-cobyrinate perchlorate into PVC-liquid-membranes leads to a selective permeability of such membranes for certain anions. Based on such bulk membranes a countertransport system was achieved. The observed transport rate depends clearly on the anions dissolved in the adjacent solutions. Transport selectivity coefficients K_{XY}^{Tr} were calculated. They are in good agreement with the potentiometrically determined selectivity factors K_{XY}^{Pot} for corresponding ion selective membrane-electrodes.

Metalloporphyrins are quite similar in the constitution to the lipophilic vitamine B₁₂-derivative. The incorporation of metalloporphyrins into liquid-membranes leads to a selectivity behaviour of the corresponding electrodes, which clearly deviates from the pattern observed for electrodes based on liquid ion exchangers e.g. quarternary ammonium compounds (so called Hofmeister selectivity series).

Liquid-membrane electrodes based on cobalt(III)porphyrins show a surprisingly high selectivity for nitrite and thiocyanate relative to chloride. The substitution of the cobalt(III)-center in the porphyrin leads to a drastic change of the selectivity behaviour of the cor-

responding electrodes. A considerable discrimination of bicarbonate ions with respect to chloride ions is observed. On the other hand, the selectivity for thiocyanate is still high.

The observed selectivity factor $K_{\text{Cl}^-\text{HCO}_3^-}^{\text{pot}}$ makes the manganese(III)porphyrin based ion selective electrodes feasible as candidates for chloride measurements in clinical analysis. Unfortunately, the high selectivity of this sensor for thiocyanate leads to serious interference by this anion. Furthermore, lipophilic components occurring in blood serum, plasma or whole blood lead to instable electrode potentials. Therefore the measurements carried out in these solutions failed.

The incorporation of an electrically neutral ruthenium(II)porphyrin with an adequate amount of a lipophilic quarternary ammonium salt into liquid-membranes causes a selectivity behaviour of the corresponding electrodes, which slightly deviates from the pattern observed for membranes without this metalloporphyrin. The interaction of thiocyanate ions with ruthenium(II)porphyrin complexes in the membrane phase was confirmed by UV/VIS-spectroscopy. Based on a suitable membrane, an optical sensor (optode) for thiocyanate was realized. In this optode the ruthenium(II)porphyrin acts as a neutral chromoionophore.

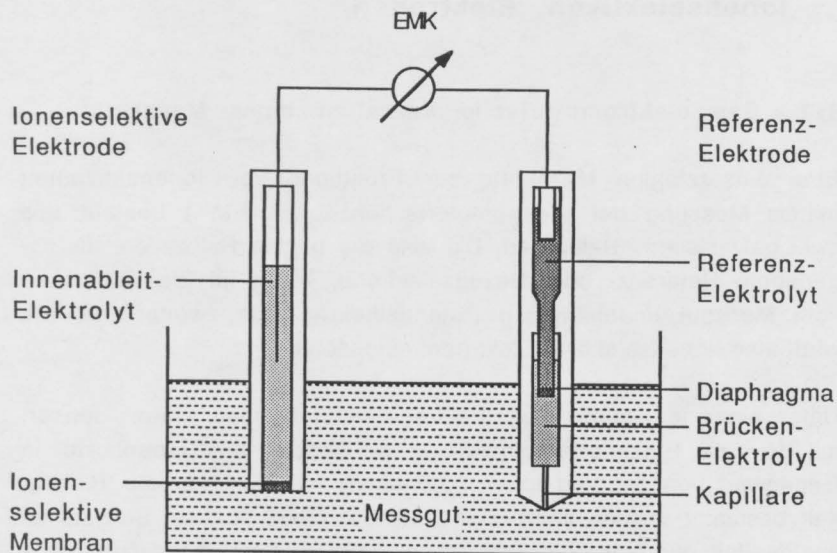


Abb. 4.1 : Schematischer Aufbau einer ionenselektiven Elektroden-Messkette zur Bestimmung von Ionenaktivitäten

Die Summe der einzelnen Potentialdifferenzen im stromlosen Zustand bildet die elektromotorische Kraft (EMK) der Messkette:

$$E = E_{R1} + E_{R2} + E_J + E_M + E_{R3} \quad (4.1)$$

mit

- E : Elektromotorische Kraft (EMK)
- E_{Ri} : Messgutunabhängige Potentialbeiträge der Referenz- und Innenableitelektrode
- E_J : Flüssigkeitspotential zwischen Brückenelektrolyt und Messgut
- E_M : Membranpotential

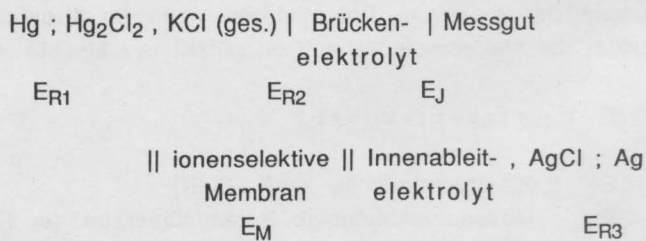
4. Theoretische Grundlagen der Potentiometrie mit Ionenselektiven Elektroden

4.1 Das elektromotorische Verhalten einer Messkette

Eine einsatzfähige Messkette zur Ermittlung von Ionenaktivitäten mittels Messung der elektromotorischen Kraft (EMK) besteht aus zwei galvanischen Halbzellen. Die eine der beiden Halbzellen, die sogenannte Referenz- oder Bezugs elektrode, liefert im Idealfall einen vom Messgut unabhängigen Potentialbeitrag. Als zweite Halbzelle wird eine ionenselektive Elektrode eingesetzt.

Unter einer ionenselektiven Elektrode versteht man einen Sensor, mit dem die Einzelionenaktivität einer bestimmten Ionensorte in Gegenwart von anderen Ionen (Störionen) mit hinreichender Richtigkeit bestimmt werden kann. Das Potential eines solchen Sensors ist im Idealfall nur eine Funktion der Aktivität des zu messenden Ions (Primärlion). Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau einer ionenselektiven Elektroden-Messkette.

Die übliche Messanordnung mit den dabei auftretenden Potentialdifferenzen kann auch wie folgt dargestellt werden:



Die Summe aller messgutunabhängigen Potentialbeiträge lässt sich zusammenfassen:

$$E_0 = E_{R1} + E_{R2} + E_{R3} \quad (4.2)$$

Damit ergibt sich für die EMK der ionenselektiven Elektrodenmesskette:

$$E = E_0 + E_J + E_M \quad (4.3)$$

Durch geeignete Wahl des Brückenelektrolyten kann erreicht werden, dass das Flüssigkeitspotential E_J betragsmässig sehr klein und annähernd konstant bleibt (Kap. 4.2). In diesem Fall ist die EMK der Messkette im wesentlichen nur noch vom Membranpotential E_M abhängig.

Falls eine ideale ionenselektive Membran vorliegt, welche spezifisch nur auf eine einzige Ionensorte I anspricht, so ist das Membranpotential E_M bei konstanter Temperatur nur noch eine Funktion der Aktivität dieses Ions I . Die EMK einer Messkette kann dann bei konstanter Zusammensetzung des Innenableitelektrolyten direkt durch die Nernstsche Gleichung beschrieben werden [47]:

$$E = E_i^0 + s \cdot \log a_i \quad (4.4)$$

mit s : Steilheit der Elektrodenfunktion [mV]
 a_i : Aktivität des Messions I [mol·l⁻¹] (Kapitel 4.3)
 E_i^0 : Standardpotential der Messkette bei einer gegebenen Temperatur

wobei $s = \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln 10 = \frac{59.16}{z_i} \text{ mV (25 °C)}$ (4.5)

mit R : universelle Gaskonstante (8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹)
 T : absolute Temperatur [K]
 z_i : Ladung des Ions I in Einheiten der Protonenladung

F : Faraday-Konstante (96487 C·mol⁻¹)

Da in der Praxis der Einfluss von Störionen nicht vernachlässigt werden kann, wird meist die semiempirische Beziehung nach Nicolsky und Eisenman verwendet. Diese beschreibt das Verhalten einer EMK-Messkette in Anwesenheit von Störionen [48,49]:

$$E = E_i^0 + s \cdot \log \left[a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij}^{\text{Pot}} \cdot (a_j)^{z_i/z_j} \right] \quad (4.6)$$

wobei K_{ij}^{Pot} : Selektivitätsfaktor (ein Mass für die Bevorzugung des Störions J gegenüber dem Mession I durch die ionenselektive Elektrode)

a_j : Aktivität des Störions J im Messgut

z_j : Ladung des Störions J in Einheiten der Protonenladung

4.2 Das Flüssigkeitspotential

In der Grenzschicht zwischen Messgut und Brückenelektrolyt der Referenzelektrode (vgl. Abb. 4.1) entsteht eine Diffusionspotentialdifferenz, das sogenannte Flüssigkeitspotential E_J . Dieses Potential liefert einen vom Messgut abhängigen Beitrag zur EMK der Elektrodenmesskette. Unter der Annahme von linearen Aktivitätsprofilen im Innern der Grenzschicht lässt sich das Flüssigkeitspotential in guter Näherung nach der Gleichung von Henderson berechnen [50,51]:

$$E_J = \frac{\sum_k z_k \cdot u_k \cdot (a_k - a_k')}{\sum_k z_k^2 \cdot u_k \cdot (a_k - a_k')} \cdot \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{\sum_k z_k^2 \cdot u_k \cdot a_k'}{\sum_k z_k^2 \cdot u_k \cdot a_k} \quad (4.7)$$

mit $u_k = \frac{\Lambda_k}{|z_k| \cdot F^2} \quad (4.8)$

- wobei u_k : absolute Mobilität des Ions k [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$]
 z_k : Ladung des Ions k in Einheiten der Protonenladung
 a_k : Aktivität des Ions k im Messgut [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]
 a_k' : Aktivität des Ions k im Brückenelektrolyten der Referenzelektrode [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]
 Λ_k : Grenzwert der Ionenäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung [$\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1}$]
 \sum_k : Summe aller Ionen in Messgut und Brückenelektrolyt

Um die Messgenauigkeit nicht zu beeinflussen, sollte das Flüssigkeitspotential sehr klein und konstant gehalten werden. Dies wird durch den Einsatz eines äquitransferenten Brückenelektrolyten ($u_+ \approx u_-$) möglichst hoher Konzentration erreicht. In dieser Arbeit wurden ausschliesslich Referenzelektroden mit 1M Lithiumacetat-Lösungen als Brückenelektrolyt eingesetzt [52].

4.3 Aktivität und Konzentration

Mit zunehmender totaler Ionenkonzentration (exakt: Ionenstärke) nimmt auch die gegenseitige Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen zu. Dies führt dementsprechend zu einer Abschwächung ihrer ionalen Wirkung. Dieser Einfluss der interionischen Wechselwirkung wird durch die Einführung der Aktivität (d.h. der elektrochemisch aktiven Konzentration) berücksichtigt. Der Zusammenhang zwischen Aktivität und effektiver Konzentration ist folgendermassen definiert:

$$a_i = c_i \cdot \gamma_i \quad (4.9)$$

- mit a_i : Aktivität des Ions i [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]
 γ_i : Aktivitätskoeffizient des Ions i [-]
 c_i : Konzentration des Ions i [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

Für hinreichend verdünnte Lösungen dürfen Aktivitäten und Konzentrationen gleichgesetzt werden. Für die meisten in dieser Arbeit verwendeten Lösungen ist dies jedoch nicht zulässig.

Auf Grund des Elektroneutralitätsprinzips können bei Aktivitätsmessungen nur mittlere Aktivitätskoeffizienten für ein Ion und sein entsprechendes Gegenion bestimmt werden. Diese lassen sich auch nach der erweiterten Theorie von Debye und Hückel [53,54,55] aus der Ionenstärke I_c einer Lösung in sehr guter Näherung berechnen.

Für $I_c \leq 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ gilt demnach:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I_c}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I_c}} + C \cdot I_c \quad (4.10)$$

$$\text{mit } I_c = \frac{1}{2} \sum_k c_k \cdot z_k^2 \quad (4.11)$$

- wobei
- A, B : temperaturabhängige Koeffizienten
 - z_+, z_- : Ladung von Kation bzw. Anion des betrachteten Elektrolyten
 - a, C : elektrolytabhängige Parameter (vgl. [56])
 - I_c : Ionenstärke der Messlösung [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
 - c_k : Konzentration eines Ions k [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] in der Probelösung
 - z_k : Ladung des Ions k in Einheiten der Protonenladung

Die Berechnungen in der vorliegenden Arbeit basieren auf einer leicht modifizierten Debye-Hückel-Formel:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I_c}}{1 + B' \cdot \sqrt{I_c}} + C' \cdot I_c \quad (4.12)$$

Die Parameter B' und C' wurden rechnerisch an die vom NBS ³ empfohlenen Parametersätze zur Berechnung von mittleren Aktivitätskoeffizienten angepasst. Das entsprechende Verfahren und die verwendeten Werte von B' und C' sind in der Literatur [57] beschrieben.

Um aus den gemessenen mittleren Ionenaktivitäten die benötigten Einzelionenaktivitäten a_i berechnen zu können, wurden verschiedene Konventionen eingeführt [58,59,60,61]. In dieser Arbeit wurde die Konvention nach Debye-Hückel angewandt [61]. Dementsprechend sind die Einzelionenaktivitätskoeffizienten wie folgt definiert:

$$\log \gamma_+ = \frac{|z_+|}{|z_-|} \cdot \log \gamma_{\pm} \quad (4.13)$$

$$\log \gamma_- = \frac{|z_-|}{|z_+|} \cdot \log \gamma_{\pm} \quad (4.14)$$

4.4 Das Selektivitätsverhalten von Flüssigmembranelektroden

Der Selektivitätsfaktor K_{ij}^{Pot} , welcher in der Beziehung von Nicolsky und Eisenman (Gleichung 4.6) eingeführt wurde, ist bestenfalls dann ein konstanter Parameter, wenn die Elektrode auf alle Ionen mit der entsprechenden theoretischen Steilheit s anspricht. In der Praxis ist dies meist nicht der Fall. Die ermittelten experimentellen Werte für K_{ij}^{Pot} sind deshalb in der Regel von den jeweiligen Messbedingungen abhängig. Üblicherweise gelangen vorallem zwei von der IUPAC ⁴ empfohlene, genau definierte Bestimmungsmethoden zum Einsatz [62,63,64]:

³ NBS : National Bureau of Standards

⁴ IUPAC : International Union for Pure and Applied Chemistry

- a) Die Methode der getrennten Lösungen (separate solution method, SSM):

Das Potential der EMK-Messkette wird nacheinander in reinen Lösungen des Messions I und eines Störions J ermittelt. Aus praktischen Gründen und auf Grund theoretischer Erwägungen sollte hierbei die Ionenkonzentration beider Lösungen meist gleich gross gewählt werden ($c_i = c_j$). Aus den gemessenen EMK Werten E_i und E_j lässt sich der Selektivitätsfaktor K_{ij}^{Pot} wie folgt berechnen:

$$\log K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{(E_j - E_i) \cdot z_i \cdot F}{2.303 \cdot R \cdot T} + \log a_i - \frac{z_i}{z_j} \cdot \log a_j \quad (4.15)$$

- b) Die Methode der konstanten Störionenaktivität (fixed interference method, FIM):

Die EMK der Messkette wird bei verschiedenen Aktivitäten des Primärions I ermittelt. Die dazu verwendeten Lösungen enthalten eine vorgegebene konstante Konzentration des Störions J. Bei niedrigen Aktivitäten von I wird die EMK vorallem durch die konstante Aktivität des Störions J bestimmt. Bei hinreichend hohen Aktivitäten des Messions I wird der Einfluss der Störionenaktivität auf die EMK der Messkette dagegen vernachlässigbar klein. Die Extrapolation beider linearen EMK/ $\log a_j$ -Be-
reiche ergibt einen Schnittpunkt. Aus diesem lässt sich die gesuchte Aktivität a_i^* berechnen, welche in die folgende Gleichung eingesetzt werden muss:

$$\log K_{ij}^{\text{Pot}} = \log a_i^* - \frac{z_i}{z_j} \cdot \log a_j \quad (4.16)$$

Ein Vergleich beider Methoden zeigt, dass je nach Problemstellung die eine oder die andere vorzuziehen ist. Die SSM liefert mit wenig Aufwand einen guten Überblick über das Selektivitätsverhalten eines Sensors. Im Hinblick auf den praktischen Einsatz von ionense-

lektiven Elektroden ist sie jedoch für konkrete analytisch-chemische Problemstellungen von geringerer Bedeutung. In diesem Fall liefert die FIM aussagekräftigere Daten, da die Konzentration des Störionenhintergrunds direkt den gegebenen praktischen Verhältnissen angepasst werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurden wahlweise beide Methoden angewandt.

Im folgenden soll nun auf das Selektivitätsverhalten von verschiedenen Typen von Ionophoren in Flüssigmembranelektroden etwas näher eingegangen werden. Dabei kann grundsätzlich zwischen elektrisch neutralen und geladenen Ionophoren unterschieden werden. Auf eine ausführlichere Diskussion der betreffenden Systeme soll jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet werden. Detaillierte Abhandlungen sind in der Literatur zu finden [31].

4.4.1 Flüssigmembranelektroden mit elektrisch geladenen Liganden

Bei den elektrisch geladenen Ionophoren (Carriern) handelt es sich um bewegliche, membranaktive Komplexbildner für Ionen entgegengesetzter Ladung, welche eine Permeabilitäts-Selektivität für diese Ionen induzieren. Elektrisch geladene Ionenaustauschzentren können in der Membran grundsätzlich dissoziiert oder assoziiert vorliegen. Entsprechend ihrem Verhalten in der Membran können solche elektrisch geladenen Membrankomponenten in zwei Gruppen eingeteilt werden:

a) Klassische Ionenaustauscher

Die elektrisch geladene Ionenaustauschgruppe und ihr Gegenion weisen keine selektiven Wechselwirkungen auf. Es handelt sich in diesem Fall um klassische Ionenaustauscher-Flüssigmembranen. In solchen Flüssigmembransystemen gelangen vor allem Salze von Ionen mit sehr hoher Lipophilie, wie zum Beispiel quaternäre Ammoniumionen mit langkettigen Alkylsubstituenten, zum Einsatz [33]. Das Selektivitätsverhalten solcher Ionenaustauscher-Flüssigmembranen

wird im wesentlichen durch die Extraktionseigenschaften des Membranlösungsmittels bestimmt. Es werden grundsätzlich die leicht aus wässrigen Lösungen extrahierbaren, lipophilen Ionen bevorzugt. Conti und Eisenman [65] fanden für den einfachsten Fall, bei dem nur Ionen gleicher Ladung betrachtet werden, folgende Beziehung für den Selektivitätsfaktor K_{ij}^{Pot} (vgl. auch Sandblom, Eisenman und Walker [66]):

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{u_j^* \cdot k_j}{u_i^* \cdot k_i} \cong \frac{k_j}{k_i} \quad (4.17)$$

mit u_i^*, u_j^* : Beweglichkeit der Ionen I bzw. J in der Membranphase
 k_i, k_j : Verteilungskoeffizient der Ionen I bzw. J zwischen der wässrigen und der Membranphase

b) Elektrisch geladene Ionophore

Die Ionenaustauschzentren in der Membranphase liegen in diesem Fall vorwiegend assoziiert bzw. komplexiert vor und weisen selektive Wechselwirkungen zwischen Ion und Gegenion auf. Für die Ausbildung des Membranpotentials sind jedoch Konzentration und Beweglichkeit der freien Ladungsträger massgebend. Die EMK eines solchen Flüssigmembranelektrodensystems berechnet sich im Falle von einwertigen Ionen näherungsweise wie folgt [66]:

$$E = E_i^0 + (1 - \tau) \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left[a_i + \frac{k_j}{k_i} \cdot a_j \right] + \tau \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left[a_i + \frac{K_{js}^* \cdot k_j}{K_{is}^* \cdot k_i} \cdot a_j \right] \quad (4.18)$$

mit K_{is}^*, K_{js}^* : Komplexstabilitätskonstanten in der Membranphase

τ : Überföhrungszahl der unkomplexierten Liganden
(vgl. Gleichung 4.19)

Aus Gleichung (4.18) ist ersichtlich, dass in diesem Fall das Selektivitätsverhalten sowohl von den Extraktionseigenschaften des Membranl6sungsmittels (erster Term neben E_i^0) als auch von den Komplexbildungseigenschaften des Ionophoren mit dem Gegenion (zweiter Term) abhängt. Die Gewichtung der beiden Einflüsse ist durch die Überföhrungszahl τ gegeben:

$$\tau = \frac{u_s^*}{u_i^* + u_s^*} \quad (4.19)$$

Falls die Beweglichkeit der freien Gegenionen in der Membran sehr viel gr6sser ist als jene der unkomplexierten Liganden, so wird $\tau \approx 0$. In diesem Fall ist der Selektivitätskoeffizient K_{ij}^{Pot} auch in assoziierten Membransystemen praktisch nur von den Extraktionseigenschaften des L6sungsmittels abhängig:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{k_j}{k_i} \quad (4.20)$$

Ist die Beweglichkeit des freien Liganden in der Membran dagegen viel gr6sser als die der Gegenionen, so wird $\tau \approx 1$. In diesem Fall ist allein der zweite Term von Gleichung (4.18) selektivitatsbestimmend:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{K_{js}^* \cdot k_j}{K_{is}^* \cdot k_i} \quad (4.21)$$

Unter Berücksichtigung von Komplexierungsgleichgewichten in der wässrigen Phase und von Verteilungsgleichgewichten der elektrisch neutralen Komplexe kann ein Ausdruck für den Selektivitätsfaktor gefunden werden, welcher die leichter zugänglichen, membranabhangigen Komplexstabilitätskonstanten in Wasser enthält [41]:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{K_{js} \cdot k_{js}}{K_{is} \cdot k_{is}} \quad (4.22)$$

mit K_{is}, K_{js} : Komplexstabilitätskonstanten in Wasser
 k_{is}, k_{js} : Verteilungskoeffizienten der Komplexe IS bzw. JS zwischen wässriger und Membranphase

Unter der Voraussetzung, dass die Art des Gegenions (I oder J) das Verteilungsverhalten des Komplexes nicht beeinflusst ($k_{js} = k_{is}$), vereinfacht sich die Beziehung (4.22) zu:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} \equiv \frac{K_{js}}{K_{is}} \quad (4.23)$$

Vor kurzem wurde nun eine Arbeit veröffentlicht, in welcher die experimentell nachgewiesene Existenz von unbeweglichen anionischen Zentren (anionic sites) im Innern der ionenselektiven Membran in die theoretischen Überlegungen miteinbezogen wurde [67]. Dieser neue Ansatz führt zur grundsätzlich neuen und überraschenden Erkenntnis, dass der Selektivitätskoeffizient K_{ij}^{Pot} für Flüssigmembranelektroden mit positiv geladenen, assoziierten Ionophoren im Idealfall generell gemäss Gleichung 4.24 definiert und realisierbar ist:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{K_{js}^* \cdot k_j}{K_{is}^* \cdot k_i} \equiv \frac{K_{js}}{K_{is}} \quad (4.24)$$

Demnach lassen sich die Selektivitätseigenschaften von positiv geladenen Ionophoren (ganz im Gegensatz zu negativ geladenen Ionophoren) im Idealfall nahezu perfekt für Anwendungen in der analytisch-chemischen Praxis mit ionenselektiven Elektroden umsetzen.

4.4.2 Flüssigmembranelektroden mit elektrisch neutralen Ionophoren

Elektrisch neutrale Ionophore (Carrier) sind lipophile ionenselektive Liganden, welche mit bestimmten Ionen bewegliche geladene Komplexe bilden und diese so selektiv in Flüssigmembranen zu extrahieren vermögen. Dadurch wird für diese Ionen eine Permeabilitäts-Selektivität bewirkt. Zur einfachen theoretischen Beschreibung eines derartigen Systems mit elektrisch neutralen Liganden wurden folgende Annahmen getroffen [31]:

- In der wässrigen Phase liegen nur Ionen I^z und J^z mit einem gemeinsamen Gegenion vor.
- Der elektrisch neutrale Ionophor S bildet nur 1:1-Komplexe des Typs IS^z und JS^z .
- Die Komplexe IS^z und JS^z weisen in der Membranphase eine hinreichend hohe Beweglichkeit auf.
- Die Ionen I^z und J^z sowie deren Gegenionen werden nur in geringem Masse in die Membranphase extrahiert.

Unter diesen Voraussetzungen gilt für den Selektivitätsfaktor K_{ij}^{Pot} der entsprechenden ionenselektiven Elektroden-Messkette [31,68]:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{K_{js} \cdot k_{js}}{K_{is} \cdot k_{is}} \cong \frac{K_{js}}{K_{is}} \quad (4.25)$$

mit K_{is}, K_{js} : Komplexbildungskonstanten in Wasser
 k_{is}, k_{js} : Verteilungskoeffizienten der geladenen Komplexe zwischen wässriger und Membranphase

Der Selektivitätskoeffizient ist somit hauptsächlich vom Selektivitätsverhalten des Liganden abhängig.

4.5 Transportverhalten von assoziierten elektrisch geladenen Ionophoren

Elektrisch geladene Carrier S^{-z} bilden in der ionenselektiven Membran zusammen mit Gegenionen I^z elektrisch neutrale Komplexe. Diese können durch Diffusion das komplexierte Ion I von der Lösung auf der einen Seite der Membran (') in die Lösung auf der anderen Seite (") transportieren. Damit die Elektroneutralität im stromlosen Zustand gewahrt bleibt, müssen gleichzeitig auch Ionen J^z als Komplexe in die entgegengesetzte Richtung transportiert werden. Man spricht in diesem Falle von einem stromlosen Gegentransport. In Abbildung 4.2 ist schematisch ein solches Transportsystem dargestellt.

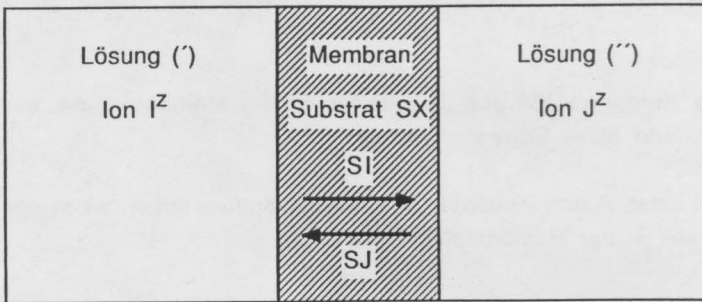


Abb. 4.2 : Schematische Darstellung eines Carriermembran Transportsystems für den Gegentransport von Ionen gleicher Ladung $z = +1$ (für Membranen mit negativ geladenen Ionophoren S^-) bzw. $z = -1$ (für Membranen mit positiv geladenen Ionophoren S^+)

Beruhend auf der Nernst-Planckschen Flussgleichung [31,69] kann eine Beziehung für den Ionenfluss durch die Membran abgeleitet werden [69]. Dabei werden folgende Modellannahmen getroffen:

- In der Membranphase herrscht Elektroneutralität.
- Das System befindet sich im stromlosen Zustand.
- Die Diffusionskoeffizienten D aller beweglichen Spezies (d.h. der Ionophorkomplexe) in der Membran sind gleich gross.
- Das System befindet sich in einem stationären Zustand, wobei die Liganden auf Grund ihrer hohen Lipophilie auf die Membranphase beschränkt bleiben.
- Innerhalb der Membran herrscht ein Komplexierungsgleichgewicht.
- An den Phasengrenzen zwischen Membran und Aussenlösung herrscht thermodynamisches Gleichgewicht.

Für den Ionenfluss durch die Membran im Falle eines Gegentransportes von zwei Ionen I und J mit gleicher Ladung ergibt sich dann [69,70]:

$$J_i = -J_j = \frac{D \cdot c_S^{\text{tot}}}{d} \cdot \left[\frac{a_i'}{a_i' + K_{ij}^{\text{Tr}} \cdot a_j'} - \frac{a_i''}{a_i'' + K_{ij}^{\text{Tr}} \cdot a_j''} \right] \quad (4.26)$$

- mit
- J_i, J_j : Fluss des Ions I bzw. J durch die Membran [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]
 - D : Diffusionskoeffizient der Ionophorkomplexe in der Membranphase [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
 - c_S^{tot} : gesamte Ligandkonzentration in der Membran [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]
 - d : Membrandicke [cm]
 - a_i', a_i'' : Aktivität des Ions I in den wässrigen Lösungen auf beiden Seiten der Membran
 - a_j', a_j'' : Aktivität des Ions J in den wässrigen Lösungen auf beiden Seiten der Membran

K_{ij}^{Tr} : Selektivitätsfaktor, ein Mass für die Bevorzugung des Ions J gegenüber dem Ion I im Gegentransport-system

wobei

$$K_{ij}^{Tr} = \frac{K_{jS}^* \cdot k_j}{K_{iS}^* \cdot k_i} \cong \frac{K_{jS}}{K_{iS}} \quad (4.27)$$

- mit k_i, k_j : Verteilungskoeffizienten der Ionen I bzw. J zwischen wässriger und Membranphase
 K_{iS}^*, K_{jS}^* : Stabilitätskonstanten der Komplexe IS bzw. JS in der Membranphase
 K_{iS}, K_{jS} : Stabilitätskonstanten der Komplexe IS bzw. JS in einer wässrigen Lösung

Der in Gleichung (4.27) aufgeführte Transport-Selektivitätsfaktor K_{ij}^{Tr} ist identisch mit dem in Gleichung (4.24) für assoziierte geladene Carrier beschriebenen potentiometrischen Selektivitätsfaktor K_{ij}^{Pot} . Es darf deshalb auf Grund der Theorie erwartet werden, dass das Transportselektivitätsverhalten einer Membran und das potentiometrische Selektivitätsverhalten übereinstimmen (vgl. auch Kap. 5).

Um aus experimentell ermittelten Daten mit Hilfe von Gleichung (4.26) Transportselektivitätsfaktoren zu berechnen, müssen einige Vereinfachungen eingeführt werden [71]:

- Die Volumina der eingesetzten Lösungen auf beiden Seiten der Transportmembran sind gleich gross: $V' = V'' = V$.
- Die Aktivitäten der Ionen I in Lösung ($'$) und der Ionen J in Lösung ($''$) (vgl. Abb. 4.2) sind ebenfalls gleich gross, und ihre zeitlichen Änderungen sind vernachlässigbar klein; d.h. $a_i' \approx a_j'' \approx a = \text{konst.}$

- Die aus dem Membrantransport resultierenden Aktivitäten der Ionen I in der Lösung (") bzw. der Ionen J in der Lösung (') sind ebenfalls gleich gross, jedoch sehr viel kleiner als a: $a_i' \approx a_j'' = \Delta a \ll a$
- Δa entspricht der durch den Gegentransport bewirkten Aktivitätsänderung zur Zeit t: $\Delta a = f(t)$ mit $\Delta a(t=0) = 0$

In diesem Fall gilt für die Aktivitätsänderung Δa in Abhängigkeit von der Zeit t :

$$\frac{d\Delta a}{dt} = \frac{A \cdot D \cdot c_S^{\text{tot}}}{V \cdot d} \cdot \left[\frac{a}{a + K_{ij}^{\text{Tr}} \cdot \Delta a} - \frac{\Delta a}{\Delta a + K_{ij}^{\text{Tr}} \cdot a} \right] \quad (4.28)$$

mit V : Volumen der wässrigen Lösung (') bzw. (")

Nach Umformen unter Vernachlässigung der quadratischen Terme von Δa erhält man [71]:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta a}{a} \right) \cong \frac{1}{k_1} \cdot \frac{1}{1 + k_2 \cdot (\Delta a/a)} \quad (4.29)$$

$$\text{mit } k_1 = \frac{V \cdot d \cdot a}{A \cdot D \cdot c_S^{\text{tot}}} \quad (4.30)$$

$$\text{und } k_2 = K_{ij}^{\text{Tr}} + \frac{1}{K_{ij}^{\text{Tr}}} \quad (4.31)$$

Die Integration der Gleichung (4.29) führt schliesslich zu [71]:

$$\frac{\Delta a}{a} \cong \frac{2 \cdot t / k_1}{1 + \sqrt{1 + 2 \cdot k_2 \cdot t / k_1}} \quad (4.32)$$

Hier lassen sich grundsätzlich zwei Grenzfälle unterscheiden:

Fall 1: Die Transportselektivität ist wenig ausgeprägt, d.h. $K_{ij}^{Tr} \approx 1$.
Es gilt dann näherungsweise:

$$\Delta a \approx a \cdot \frac{t}{k_1} = \frac{A \cdot D \cdot c_S^{tot}}{V \cdot d} \cdot t \quad (4.33)$$

In diesem Fall lässt sich aus experimentellen Daten die maximal erreichbare Transportrate v_{max} des Systems berechnen:

$$v_{max} = \frac{A \cdot D \cdot c_S^{tot}}{V \cdot d} = \frac{\Delta a}{t} \quad (4.34)$$

Fall 2: Der Selektivitätsfaktor unterscheidet sich sehr stark von 1 (entweder $K_{ij}^{Tr} \gg 1$ oder $K_{ij}^{Tr} \ll 1$). Als grobe Näherung gilt dann:

$$\Delta a \approx a \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot t}{k_1 \cdot k_2}} = \sqrt{\frac{2 \cdot v_{max} \cdot a \cdot t}{K_{ij}^{Tr} + 1/K_{ij}^{Tr}}} \quad (4.35)$$

Unter der Voraussetzung, dass v_{max} aus theoretischen Gegebenheiten bekannt ist oder aus Experimenten zugänglich ist, lassen sich in diesem Fall aus experimentellen Daten direkt die entsprechenden Transportselektivitätsfaktoren K_{ij}^{Tr} ableiten.

5. Gegentransport von Anionen durch Flüssigmembranen mit positiv geladenen Ionophoren

5.1 Einleitung

Die bis heute beschriebenen potentiometrischen und amperometrischen Membranelektrodensysteme für die selektive Erfassung von ionischen oder elektrisch neutralen Substraten lassen sich in drei Kategorien unterteilen [72]:

- I) Systeme, welche auf Membranen beruhen, die mit hoher Selektivität das Substrat zu extrahieren vermögen bzw. für dieses selektiv permeabel sind. Als Beispiel hierfür können ionenselektive Elektroden (ISE) oder ionenselektive Feldeffekttransistoren (ISFET) angeführt werden.
- II) Systeme, welche auf für bestimmte Substrate durchlässigen Membranen mit wenig ausgeprägter Selektivität beruhen, aber mit einer hochselektiven internen Detektoreinheit ausgerüstet sind. Dies ist z.B. bei den gassensitiven Elektrodensystemen der Fall.
- III) Systeme, bei welchen das Substrat in einer hinreichend spezifischen Reaktion umgesetzt wird. Die Detektion der entsprechenden Reaktionsprodukte erfolgt dann mit Sensoren der Kategorie I) oder II). Zu dieser letzten Kategorie III) gehören z.B. die sogenannten Enzymelektroden.

Vor kurzem wurde nun erstmals eine weitere Kategorie von Sensoren konzipiert und im Detail beschrieben [70,72,73,74]:

- IV) Systeme, welche aus einer für das Substrat hochselektiven Transportmembran bestehen, die mit einer relativ unselektiven internen Detektoreinheit gekoppelt ist.

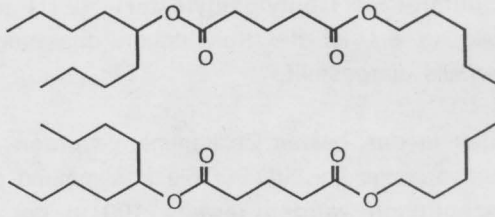
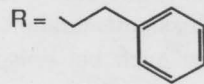
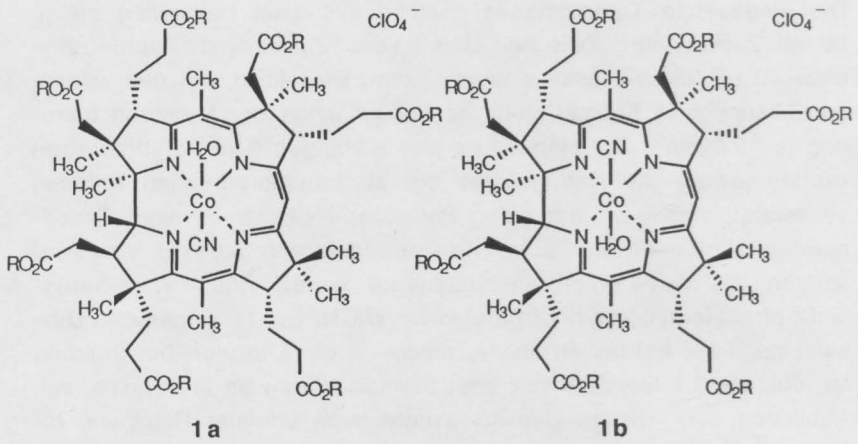
Bereits in den siebziger Jahren wurden für kationische Substrate solche selektiven Transportmembranen beschrieben [75]. Bei den betreffenden stromlosen Gegentransportexperimenten kamen unter anderem Monesin für den Transport von Natriumionen [76] und Kronenether für den Transport von verschiedenen Alkaliionen [77] zum Einsatz. 1979 realisierten Simon und Mitarbeiter den stromlosen carrier-induzierten Transport von Calcium- [69,78] bzw. von Magnesiumionen [69] durch PVC-Flüssigmembranen. Als treibende Kraft wurde bei allen diesen Transportexperimenten ein pH-Gradient über die Membran angelegt, d.h. bei dem in entgegengesetzter Richtung transportierten Ion handelte es sich jeweils um das Wasserstoffion. 1983 wurde ebenfalls an diesem Laboratorium ein stromloser Transport von Lithium- gegen Kaliumionen durch Flüssigmembranen durchgeführt [79].

Ein elektroneutrales Gegentransportsystem für anionische Substrate, welches als aktive Membrankomponente ein lipophiles Cobesterderivat enthält, konnte erstmals im Jahre 1986 realisiert werden. Das betreffende Cobesterderivat wurde erstmals von Schulthess als anionenselektive Komponente in Flüssigmembranelektroden eingesetzt [41,43] und bewirkte eine erstaunlich hohe Selektivität für Nitrit. Schulthess konnte zeigen, dass es sich bei diesem Ionophoren um einen positiv geladenen, assoziierten (elektrisch neutraler Komplex) Carrier handelt. Da solche Liganden eine Permeabilitäts-Selektivität der Membran für bestimmte Ionen induzieren, wurden unter anderem auch Untersuchungen der Transporteigenschaften dieses Ionophoren durchgeführt [70]. Das Hauptziel dieser Untersuchungen war, experimentell einen Zusammenhang zwischen den Transporteigenschaften eines elektrisch geladenen, vorwiegend assoziierten Carriers und dessen potentiometrischem Selektivitätsverhalten in Flüssigmembranen aufzuzeigen. Ein solcher Zusammenhang konnte bereits im Kapitel 4.5 theoretisch begründet werden.

5.2 Beschreibung des Transportsystems

Die eingesetzte Transportzelle bestand aus zwei Halbzellen mit je 60 ml Zellvolumen. Zwischen den beiden Zellkammern wurde eine etwa 40 μm dicke Membran eingespannt. Die aktive, mit den wässrigen Lösungen in Kontakt stehenden Oberflächen der Membran betragen je 12.6 cm^2 . Zur Herstellung der wässrigen Elektrolytlösungen wurden jeweils die Natriumsalze der zu transportierenden Anionen verwendet, wobei auf der einen Seite der Membran in allen Experimenten Nitriten mit einer Konzentration von 0.01 M vorgelegt wurden. Als aktive Membrankomponente wurde Aquo-cyano-heptakis(2-phenylethyl)cobyrinat-perchlorat (ACHPE, **1**) eingesetzt. Dieser Ligand fiel bei der Synthese, welche in der Literatur beschrieben ist [43], als 2:1 Gemisch von zwei Stereoisomeren an (**1a** und **1b**, vgl. Abbildung 5.1). Dieses Gemisch wurde nach erfolgter Reinigung direkt zur Herstellung der Transportmembranen verwendet. Die Zusammensetzung der PVC-Flüssigmembranen für die Transportexperimente war dieselbe, wie sie auch bei entsprechenden Membranen für den Einsatz in ionenselektiven Elektroden üblich ist (1% Ligand, 33% PVC, 66% Weichmacher). Als Membranlösungsmittel wurde Decan-1,10-diyl-diglutarat-bis(1-butylpentylester) (ETH 469, **2**) verwendet. In Abbildung 5.1 ist die Konstitution des eingesetzten Weichmachers ebenfalls dargestellt.

Die Elektrolytlösungen in den beiden Zellkammern wurden während des ganzen Transportvorgangs gerührt. Für die Bestimmung der übergeführten Nitritkonzentration wurden jeweils 100 μl der Empfängerlösung entnommen. Die quantitative Bestimmung erfolgte mittels differentieller Pulspolarographie [80,81,82].



2

Abb. 5.1: Konstitutionen des eingesetzten Carriers und des verwendeten Membranlösungsmittels

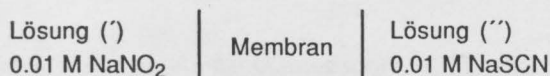
5.3 Gegentransport von Nitrit und Rhodanid

Auf Grund der theoretischen Betrachtungen in Kapitel 4.5 ist in einem stromlosen Transportsystem der beschriebenen Art die Transportrate dann maximal, wenn der Selektivitätskoeffizient bezüglich der gegentransportierten Ionen I und J $K_{ij}^{Tr} = 1$ beträgt [69,78]. Dies lässt sich direkt der Gleichung für den Ionenfluss J_i (Gleichung 4.32 bis 4.34) entnehmen. Die Rahmenbedingungen (vgl. Kap. 4.5), welche bei praktisch allen vorliegenden Experimenten eingehalten wurden, seien hier nochmals aufgeführt:

$$\text{Volumina der Zellhälften:} \quad V' = V'' = V$$

$$\begin{aligned} \text{Aktivitäten der Ionen I und J:} \quad a_i' = a_j'' = a \approx \text{konstant} \\ a_i'' = a_j' = \Delta a \ll a \end{aligned}$$

Da auf Grund neuer theoretischer Erkenntnisse [67] die potentiometrisch ermittelten Selektivitätskoeffizienten mit den Transportselektivitätskoeffizienten übereinstimmen, konnten die ersteren beigezogen werden, um ein geeignetes Elektrolytenpaar für die Bestimmung des maximalen Ionenflusses auszuwählen. Es wurde deshalb ein Transportexperiment mit folgenden Anfangsbedingungen durchgeführt (Versuchsanordnung 1):



Wie theoretisch gemäss Gleichung 4.33 erwartet wurde, konnte für die Konzentrationsänderung des Nitrits in Lösung (') in Abhängigkeit von der Zeit ein linearer Zusammenhang bestätigt werden (vgl. Gerade 1 in Abb. 5.2). Der daraus berechnete maximale Ionenfluss $J_{i,max}$ dieses Systems betrug rund $2 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit früher ermittelten Daten [83] und entspricht grössenordnungsmässig auch den theoretisch abgeschätzten Werten [31,69,78]. Die experimentell ermittelte zeitliche Änderung der Nitritkonzentration in Lösung (') ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Steigung der mittels linearer Regression berechneten Geraden ergibt

die Transportrate $v_{\max} = 1.22 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$ mit einer Standardabweichung von $0.13 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$ ($n = 6$).

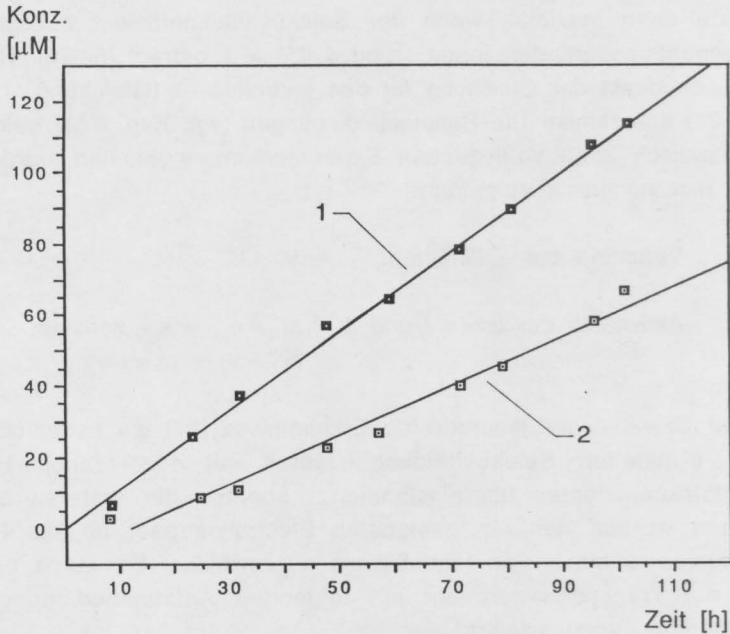


Abb. 5.2: Darstellung der Konzentrationsänderung von Nitrit in Lösung ("): 1 : ohne Rhodanidhintergrund in Lösung (') (Versuchs-anordnung 1), 2 : mit Rhodanidhintergrund in Lösung (') (Versuchs-anordnung 2). Die Membrandicke betrug rund $40 \mu\text{m}$.

Um den Transportselektivitätsfaktor von Rhodanid bezüglich Nitrit bestimmen zu können, wurde mit derselben Membran ein weiteres Experiment unter veränderten Messbedingungen durchgeführt. Lösung (') enthielt nun neben 0.01 M Natriumnitrit auch noch 0.01 M Natriumrhodanid (Versuchs-anordnung 2):

| | | |
|--------------------------|---------|--------------|
| Lösung (') | Membran | Lösung (') |
| 0.01 M NaNO ₂ | | 0.01 M NaSCN |
| 0.01 M NaSCN | | |

Die zeitliche Änderung der Nitritkonzentration in Lösung (') ist ebenfalls in Abbildung 5.2 dargestellt (vgl. Gerade 2). Da das Verhältnis der für Messanordnung 2 beobachteten Transportrate von $0.69 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$ zur maximalen Transportrate v_{max} für Messanordnung 1 gemäss Gleichung 4.26 dem Term $a'_{\text{NO}_2} / (a'_{\text{NO}_2} + K_{\text{NO}_2\text{SCN}}^{\text{Tr}} \cdot a'_{\text{SCN}})$ entsprechen muss, lässt sich schliesslich ein Selektivitätsfaktor von $K_{\text{NO}_2\text{SCN}}^{\text{Tr}} = 0.4$ berechnen.

Unter den gleichen Randbedingungen wurden Transportexperimente an Membranen ohne den Ionophoren 1 (Blindmembranen) durchgeführt (Versuchsordnung 1). Der beobachtete Ionenfluss war in diesem Fall äusserst gering [70], oder lag sogar unterhalb der Nachweisgrenze von Nitrit ($\approx 10^{-6} \text{ Mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass der Transport durch den Carrier induziert wird und nicht einfach ein Effekt ist, der durch die Diffusion von geladenen Teilchen zustande kommt.

5.4 Gegentransport von Nitrit gegen verschiedene, weniger bevorzugte Anionen X⁻

Zur Bestimmung der Selektivitätsfaktoren $K_{\text{NO}_2\text{X}}^{\text{Tr}}$ für verschiedene Anionen X⁻, wurden Transportexperimente mit folgender Anordnung (Versuchsordnung 3) durchgeführt:

| | | |
|--------------------------|---------|------------|
| Lösung (') | Membran | Lösung (') |
| 0.01 M NaNO ₂ | | 0.01 M NaX |

Es wurde das Transportverhalten des Systems für folgende Ionen in Kombination mit Nitrit untersucht: Perchlorat, Rhodanid, Iodid und Chlorid. Für alle diese Ionen wurde auf Grund von potentiometrischen Messungen ein Wert des Selektivitätsfaktors $K_{\text{NO}_2\text{X}}^{\text{Tr}} < 1$ erwartet [41,43]. Entsprechend den theoretischen Voraussagen musste daher

der Ionenfluss J_i nach relativ kurzer Zeit beträchtlich abnehmen, da der Rücktransport von Nitrit in solchen Systemen nicht mehr zu vernachlässigen ist (vgl. zweiter aktivitätsabhängiger Term in Gleichung 4.26). In Abbildung 5.3 sind die experimentell ermittelten Daten dargestellt. Die Konzentration von Nitrit in Lösung ($''$) als Funktion der Zeit verläuft hier nur im Falle des Rhodanids linear ($K_{\text{NO}_2 X}^{\text{Tr}} \approx 1$). Für alle anderen Ionen ergibt sich eine Kurve, deren Krümmung vom Selektivitätsfaktor $K_{\text{NO}_2 X}^{\text{Tr}}$ abhängt. Der Verlauf dieser Transportkurven stimmt qualitativ mit früher berechneten Kurven überein [69,78].

Aus Kurvenanpassungen an die experimentell ermittelten Daten lassen sich die Transportselektivitätsfaktoren $K_{\text{NO}_2 X}^{\text{Tr}}$ für die verschiedenen Anionen bestimmen. Als Voraussetzung dafür muss die maximale Transportrate v_{max} des Systems bekannt sein. Der entsprechende Wert konnte aus Experimenten mit Messanordnung 1 abgeleitet werden (Kap. 5.3). In Abbildung 5.3 sind die gemessenen Daten und die mit Hilfe von Gleichung 4.35 angepassten, theoretisch berechneten Kurven, für den zeitlichen Konzentrationsverlauf von Nitrit in der Empfängerlösung ($''$) und für den Gegentransport mit verschiedenen Anionen X^- dargestellt.

Die in Abbildung 5.3 dargestellten Daten lassen sich allerdings nur dann direkt vergleichen, wenn für alle eingesetzten Transportmembranen die maximale Transportrate v_{max} gleich gross ist. Diese relevante Grösse hängt wiederum von experimentellen Parametern wie Membrandicke d und Ligandkonzentration c_s^{tot} ab. Abweichungen in diesen Parametern lassen sich am besten dadurch eliminieren, dass für alle Experimente dieselbe Membran eingesetzt wird. Dies war für die in Abbildung 5.3 dargestellten Experimente strikte der Fall. Ein solches Vorgehen birgt jedoch die Gefahr, dass durch Alterung der Membran die Transportkapazität herabgesetzt wird. Dies könnte zum Beispiel durch Ligandverlust mangels hinreichend hoher Lipophilie eintreten. Um solche Idiosynkrasien auszuschliessen, wurde jeweils zwischen zwei Experimenten mit Versuchsanordnung 3 ein Experiment mit Versuchsanordnung 1 durchgeführt. Diese Repetitionsmessungen sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Sie wurden jeweils im Ab-

stand von zwei Wochen durchgeführt. Die letzte Messung erfolgte somit an einer Membran, die zuvor während 10 Wochen ununterbrochen im Einsatz gestanden hatte. Aus Abbildung 5.4 wird ersichtlich, dass die Reproduzierbarkeit solcher Transportexperimente mit derselben Membran erstaunlich gut ist. Mittels linearer Regression konnte für die Steigungen der Geraden, welche der maximalen Transportrate v_{\max} des Systems entspricht, aus sechs Experimenten ein Mittelwert von $v_{\max} = 1.22 \pm 0.13 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$ berechnet werden.

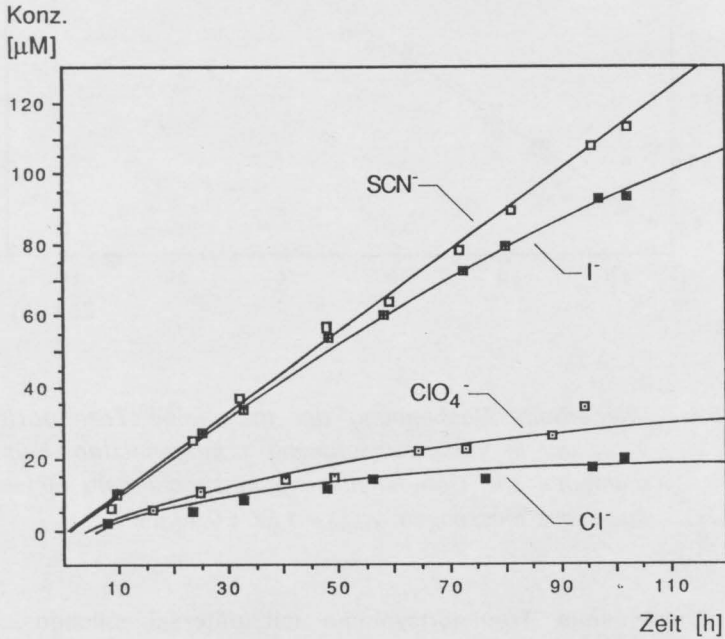


Abb. 5.3: Experimentell ermittelte Konzentrationswerte und auf Grund von Gleichung 4.35 berechnete Kurven für den Gegentransport von verschiedenen Anionen gegen Nitrit (Messanordnung 3)

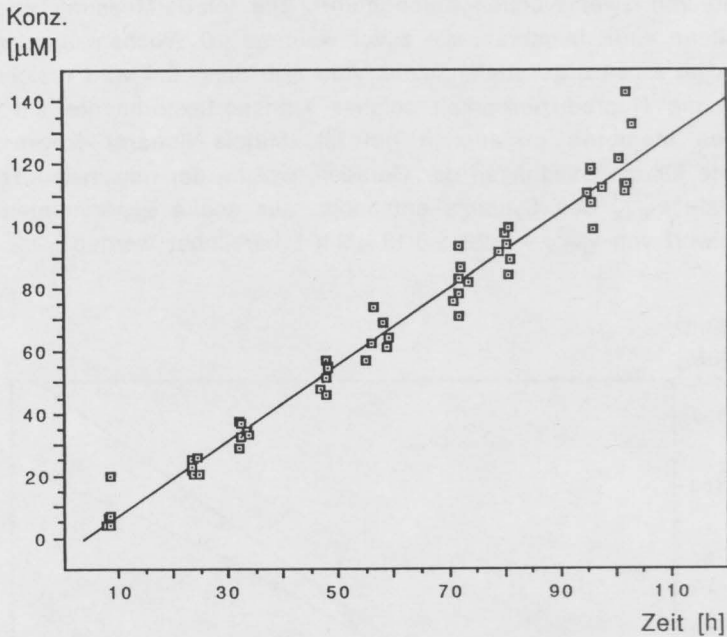


Abb. 5.4: Wiederholte Bestimmung der maximalen Transportrate v_{max} der in Versuchsanordnung 1 eingesetzten Flüssigmembran. Die Geradensteigung entspricht dem Mittelwert aus sechs Messungen: $v_{max} = 1.22 \pm 0.13 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$.

Falls verschiedene Transportsysteme mit unterschiedlichen charakteristischen Parametern zum Einsatz gelangen, ist die maximale Transportrate v_{max} keine geeignete Grösse für einen Leistungsvergleich. Der Diffusionskoeffizient D hingegen ist eine Grösse, welche für Membranen gleicher Zusammensetzung konstant sein sollte. Er lässt sich aus der maximalen Transportrate bei bekannten Werten für die Membrandicke d und die Ligandkonzentration c_s^{tot} berechnen. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus sechs verschiedenen Experimenten mit Versuchsanordnung 1 ergab einen Wert von $D = 7.6 \cdot 10^{-10} \pm 0.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Dieser berechnete Wert ist etwas

kleiner als dies auf Grund von Literaturdaten erwartet wird [84,85,86,87].

Für die Kurvenanpassungen mittels Gleichung 4.35 wurde der Selektivitätsfaktor $K_{NO_2 X}^{Tr}$ solange variiert, bis die berechnete Kurve mit den Messwerten optimal übereinstimmte. Die auf diese Weise ermittelten Transportselektivitätsfaktoren korrelieren recht gut mit den potentiometrisch bestimmten Selektivitätsfaktoren $K_{NO_2 X}^{Pot}$ (vgl. Abbildung 5.5). Der auf Grund theoretischer Überlegungen postulierte Zusammenhang zwischen dem potentiometrischen und dem Transportselektivitätsverhalten von geladenen assoziierten Carriern kann also für das Cobesterderivat 1 experimentell eindeutig bestätigt werden.

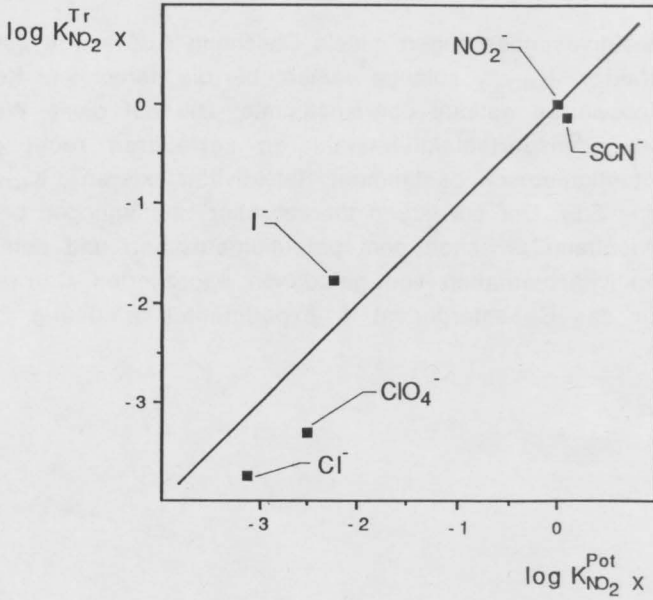


Abb. 5.5: Korrelation der Transportselektivitätskoeffizienten ($\log K_{NO_2}^{Tr} x$) und der potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten ($\log K_{NO_2}^{Pot} x$) für PVC-Flüssigmembranen beruhend auf dem Cobesterderivat 1. Die eingezeichnete Gerade gibt den theoretischen Zusammenhang im Falle einer perfekten Übereinstimmung der Selektivitätswerte an.

5.5 Diskussion

Am Beispiel von Aquo-cyano-heptakis(2-phenylethyl)cobyrinat-perchlorat (ACHPE, 1) konnte eindeutig gezeigt werden, dass positiv geladene Ionophore dieser Verbindungsklasse einen selektiven Transport von Anionen durch PVC-Flüssigmembranen zu induzieren vermögen. Experimente an Blindmembranen (Versuchsordnung 1) liefern eine zusätzliche Bestätigung, da die an solchen Membranen beobachteten Transportraten äusserst gering sind [70], oder sogar unterhalb der Nachweisgrenze der Bestimmungsmethode für Nitrit liegen.

Als Transportmechanismus kann somit die Gegendiffusion von mit verschiedenen Anionen beladenen elektrisch neutralen Carrierkomplexen von einer Phasengrenze durch die Membran hindurch an die andere Phasengrenze angenommen werden, wobei der Nettoladungsfluss null ist (stromlose Experimente). Die Tatsache, dass die beobachteten Anionenselektivitäten markant von der Hofmeister-Reihe abweichen, belegt zweifelsfrei, dass es sich beim Cobesterderivat 1 um einen positiv geladenen, vorwiegend assoziiert bzw. komplexiert vorliegenden Ionophoren handelt.

Der aus mehreren Experimenten (Versuchsordnung 1) berechnete Diffusionskoeffizient D beträgt $7.6 \cdot 10^{-10} \pm 0.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($n = 6$). Dieser Wert ist etwa ein Faktor zehn kleiner als man für Moleküle dieser Dimensionen in weichgemachten PVC-Membranen erwarten würde [84,85,86,87].

Durch Variation der angebotenen Anionensorte im Elektrolyten ("") kann die Transportrate der Nitritionen markant beeinflusst werden. Dies zeigt sehr deutlich, dass der Ionophor eine beachtliche Anionenselektivität in Flüssigmembranen induziert. Die ermittelten Selektivitätskoeffizienten $K_{\text{NO}_2}^{\text{Tr}}$ können mit den potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten $K_{\text{NO}_2}^{\text{Pot}}$ befriedigend korreliert werden. Die auf Grund theoretischer Betrachtungen gemachten Voraussagen in Kapitel 4.5 lassen sich demnach bestätigen.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text, appearing as several lines of a paragraph.

Third block of faint, illegible text, continuing the document's content.

Fourth block of faint, illegible text, located in the lower half of the page.

6. Flüssigmembranelektroden mit Cobalt(III)porphyrinkomplexen als anionenselektive Komponenten

6.1 Einleitung

Am Beispiel von lipophilen Vitamin-B₁₂-Derivaten konnte gezeigt werden, dass bestimmte Übergangsmetallkomplexe als anionenselektive Komponenten in PVC-Flüssigmembranelektroden ein Selektivitätsverhalten bewirken, welches eindeutig von demjenigen eines klassischen Ionenaustauschers (Hofmeister-Selektivitätssequenz) abweicht [40,41,42,43,88]. Diese Cobyrinsäureester wirken als positiv geladene Carrier, welche vorwiegend in Form von elektrisch neutralen Komplexen vorliegen, und induzieren eine hohe Selektivität der Elektrode für Nitrit und Rhodanid. Dieselben Ionophore können auch als aktive Komponenten für den gleichermaßen selektiven Transport von Anionen durch PVC-Flüssigmembranen eingesetzt werden (Kapitel 5) [70,73,83,89]. Die hohe Selektivität beruht auf der selektiven und reversiblen Wechselwirkung der Anionen mit dem Cobalt(III)zentrum der Cobesterderivate. Dies ist insofern bemerkenswert, als der Ligandaustausch bei Cobalt(III)komplexen üblicherweise relativ langsam verläuft.

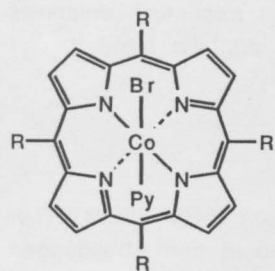
Ein Vergleich von kinetischen Daten zeigt jedoch, dass bei Cobalt(III)corrinkomplexen der axiale Ligandaustausch weitaus schneller abläuft, als dies bei den meisten anderen Cobalt(III)komplexen der Fall ist [90]. Cobalt(III)corrinkomplexe bilden das Grundgerüst der Cobesterderivate. Der Unterschied in der Ligandaustauschgeschwindigkeit zu anorganischen Cobalt(III)komplexen beträgt etwa einen Faktor von 10⁵. Ein Vergleich von kinetischen Daten für den axialen Ligandaustausch von verschiedenen Cobalt(III)porphyrinkomplexen macht deutlich, dass das Porphyringerüst einen ähnlichen labilisierenden Einfluss auf das Metallzentrum ausübt [91,92,93,94,95,96]. Es war deshalb naheliegend, die potentiometrischen Eigenschaften solcher synthetisch einfach zugänglicher

Metallporphyrinkomplexe, welche zum Teil auch im Handel erhältlich sind, in PVC-Flüssigmembranelektroden zu untersuchen.

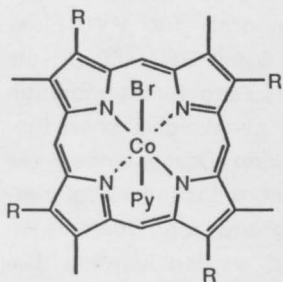
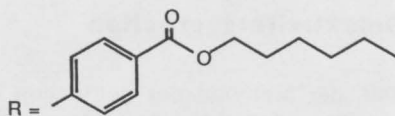
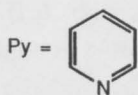
Erste Untersuchungen in dieser Richtung wurden an unserem Laboratorium bereits anfangs 1984 durchgeführt [44,45]. Es gelangten dabei verschiedene Metallkomplexe des 5,10,15,20-Tetraphenyl- und des 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrins zum Einsatz. Mangelnde Löslichkeit und unzureichende Lipophilie einzelner Komplexe hatten jedoch instabile Potentiale und eine entsprechend kurze Lebensdauer der Elektroden zur Folge [45]. Es wurden deshalb lipophilere Metallporphyrinkomplexe synthetisiert [97].

Die Konstitutionen der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Cobaltporphyrinkomplexe sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Es handelt sich dabei um den Bromo-pyridino-[5,10,15,20-tetra(4-hexyloxy-carbonyl)phenylporphin]-cobalt(III)-Komplex ([CoTPP-4'-CHE]BrPy, **3**), den Bromo-pyridino-[3,8,13,17-tetramethyl-2,7,12,18-tetra(propionsäureisopropylester)porphin]-cobalt(III)-Komplex ([CoCopo-I-TIPE]BrPy, **4**), welcher auf dem Coproporphyrin-I basiert, sowie den Bromo-pyridino-[7,12-diethyl-3,8,13,17-tetramethyl-2,18-di(propionsäuredecylester)porphin]-cobalt(III)-Komplex ([CoMesopo-IX-DDE]BrPy, **5**), dessen Grundgerüst das Mesoporphyrin-IX bildet. Als Referenzverbindungen wurden das für die Transportexperimente verwendete Cobesterderivat **1** (ACHPE, Kapitel 5.2) sowie Methyltridodecylammoniumchlorid (MTDDACl, **6**) eingesetzt. Bei der zweiten Verbindung handelt es sich im wesentlichen um dissoziiert vorliegende lipophile Kationen, welche das typische Selektivitätsverhalten eines klassischen Ionenaustauschers induzieren [98]. Das Selektivitätsverhalten der Membrankomponenten **3 - 6** wurde in zwei Membranlösungsmitteln verschiedener Polarität untersucht ⁵. Der Decan-1,10-diyl-diglutarat-bis-(1-butylpentylester) (ETH 469, **2**, Abb. 5.1) ist ein relativ apolarer lipophiler Weichmacher, während es sich beim ortho-Nitro-

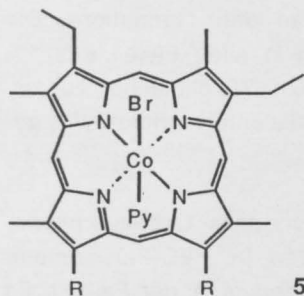
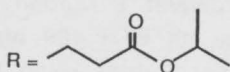
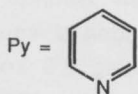
⁵ Die verwendeten Membranlösungsmittel und ihre Eigenschaften wurden im Rahmen der Dissertation von O. Dinten umfassend charakterisiert [103].



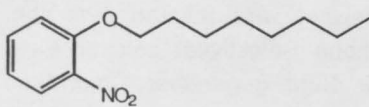
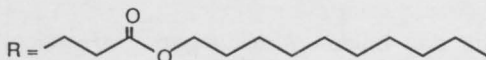
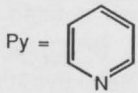
3



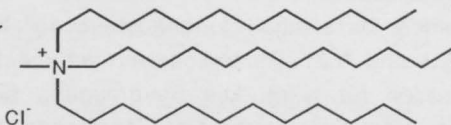
4



5



7



6

Abb. 6.1: Konstitution der eingesetzten ionenselektiven Membrankomponenten 3 - 6 und des Weichmachers 7 (o-NPOE)

phenyloctylether (**7**, o-NPOE, Abb. 6.1) um ein wesentlich polareres Membranlösmittel mit etwas geringerer Lipophilie handelt.

6.2 Selektivitätsverhalten

Die mittels der Methode der getrennten Lösungen (SSM, [62,63]) bestimmten Selektivitätskoeffizienten $K_{Cl X}^{pot}$ sind in den Abbildungen 6.2 und 6.3 logarithmisch dargestellt. Abbildung 6.2 zeigt die gemessenen potentiometrischen Selektivitätsfaktoren für PVC-Flüssigmembranen mit den Liganden **1** sowie **3 - 6** mit ETH 469 (**2**) als Membranlösmittel. Abbildung 6.3 zeigt Resultate für Membranen mit denselben Ionophoren aber mit o-NPOE (**7**) als Weichmacher. Einzig für das Cobesterderivat **1** wurden in beiden Darstellungen die Werte der Elektroden mit ETH 469 als Membranlösmittel verwendet, da mit diesem Carrier keine hinreichend reproduzierbaren Selektivitätsmessungen in o-NPOE durchgeführt werden konnten. Die in den Abbildungen mit **0** bezeichneten Selektivitätswerte charakterisieren das Verhalten einer Blindmembran ohne Ionophore. Die eingesetzten Flüssigmembranen setzten sich in allen Fällen aus 1% Ligand, 33% Poly(vinylchlorid) (PVC) und 66% Weichmacher zusammen. Die Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten erfolgte in gepufferten Lösungen ($pH = 7.4 \pm 0.1$).

Aus den beiden Abbildungen wird ersichtlich, dass Cobaltporphyrin-komplexe ein ähnliches Selektivitätsverhalten in PVC-Flüssigmembranen induzieren, wie dies beim Cobesterderivat **1** der Fall ist. Es unterscheidet sich somit deutlich vom Verhalten, welches durch einen klassischen Ionenaustauscher bewirkt wird (Ligand **6** in Abb. 6.2 und 6.3). Bemerkenswert ist die hohe Selektivität solcher Elektroden für Nitrit. Die Bevorzugung für Nitrit gegenüber Chlorid ist im Vergleich zu einem klassischen Ionenaustauscher (**6**) rund um einen Faktor von 10^2 grösser. Im Falle des Cobesterderivats **1** ist dieser Effekt sogar noch ausgeprägter.

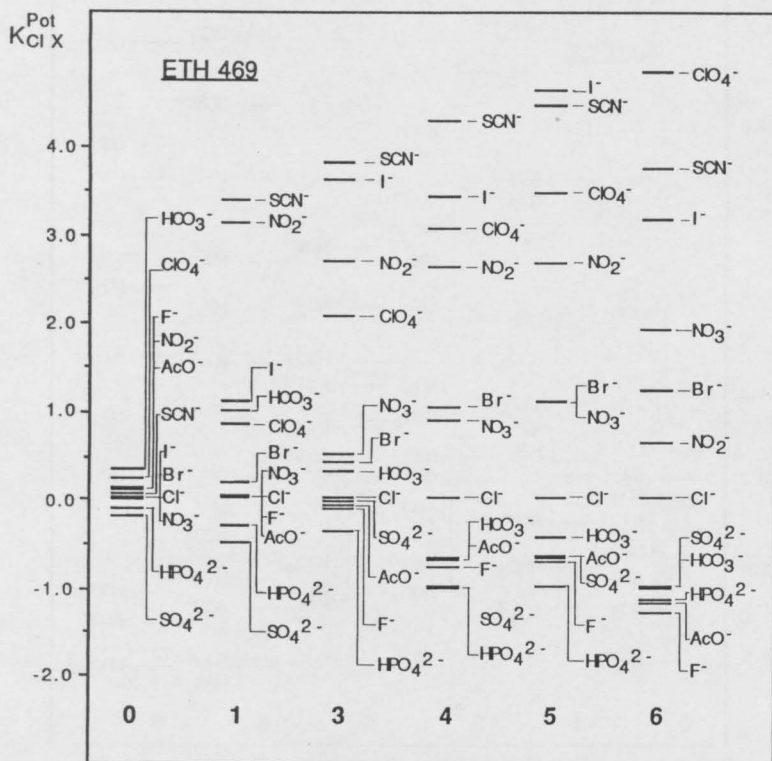


Abb. 6.2: Darstellung der potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten ($\log K_{Cl X}^{pot}$) für PVC-Flüssigmembranen mit den Ionophoren 1 sowie 3 - 6 sowie für eine Blindmembran (0). Beim Liganden 6 handelt es sich um einen klassischen Anionenaustauscher. Als Membranlösungsmittel wurde ETH 469 (2) eingesetzt.

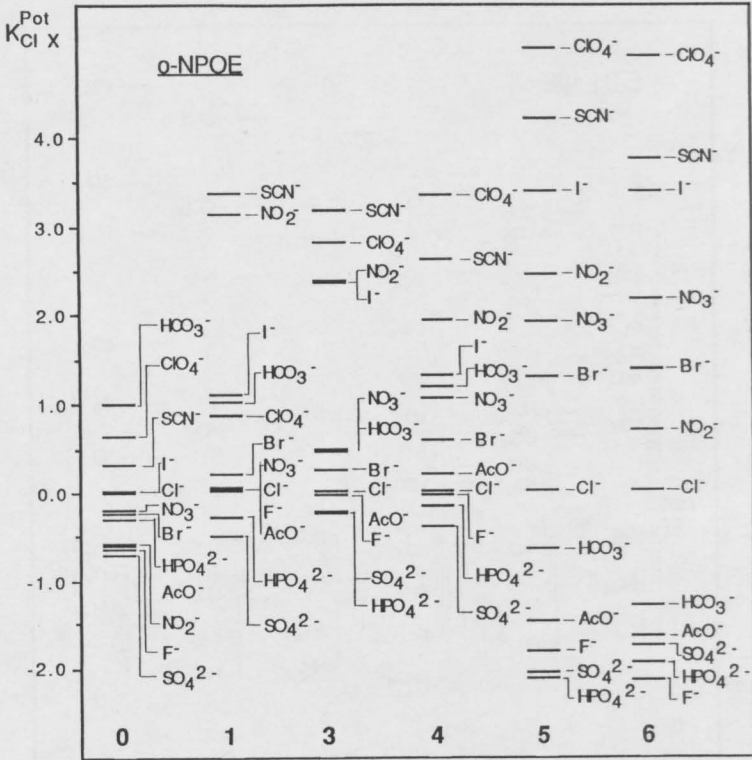


Abb. 6.3: Darstellung der potentiometrischen Selektivitätskoeffizienten ($\log K_{Cl X}^{pot}$) für PVC-Flüssigmembranen mit den Ionophoren 1 sowie 3 - 6 sowie für eine Blindmembran (0). Beim Liganden 6 handelt es sich um einen klassischen Anionenaustauscher. Als Membranlösungsmittel wurde *o*-NPOE (7) eingesetzt. Die für Ionophor 1 dargestellten Resultate wurden mit ETH 469 als Weichmacher ermittelt

Ein weiterer Unterschied gegenüber dem Verhalten von klassischen Ionenaustauschzentren zeigt sich in der Diskriminierung von lipophilen Anionen mit geringen Komplexbildungstendenzen, wie dies für Perchlorat und Nitrat der Fall ist. Die Diskriminierung dieser Anionen ist in den hier untersuchten Membranelektrodensystemen jedoch weniger ausgeprägt, als sie beim Einsatz von ACHPE (1) als selektivitätsbestimmende Komponente eintritt.

Modifikationen am Porphyringerüst führen vorallem bezüglich lipophiler Anionen zu einem veränderten Selektivitätsverhalten der Cobaltporphyrine. Dies zeigt ein Vergleich der Elektroden mit den Liganden 3 - 5, welche am Porphingerüst verschieden substituiert sind. Während der Selektivitätsfaktor für Nitrit gegenüber Chlorid durch die Substituenten praktisch nicht beeinflusst wird, ergibt sich bei den Carriern 4 und 5 eine deutlich stärkere Bevorzugung der lipophilen Anionen.

Ein weiterer Faktor, der das Selektivitätsverhalten dieser Ionophore beeinflusst, ist das Membranlösungsmittel. So führt die Verwendung des polaren 2-Nitrophenyloctylethers (7) zu einer stärkeren Bevorzugung lipophiler Anionen wie Perchlorat, Iodid und Nitrat. Dagegen werden diese Ionen von den Elektroden mit ETH 469 (2) als Weichmacher deutlich diskriminiert.

6.3 Elektrodenfunktionen

Das Ansprechverhalten der Elektroden mit den Carriern 3 - 6 wurde für verschiedene Anionen X untersucht. Als Membranlösungsmittel gelangten wiederum sowohl ETH 469 (2) als auch o-NPOE (7) zum Einsatz. Obwohl ein Einfluss des Weichmachers auf die registrierten Elektrodenfunktionen sichtbar ist, wurde im folgenden auf die Darstellung der Resultate für die mit o-NPOE weichgemachten Elektrodenmembranen verzichtet. Die beobachteten Effekte sind im wesentlichen in beiden Membranlösungsmitteln qualitativ dieselben. Sie treten aber in den meisten Fällen bei Elektroden mit ETH 469 als Weichmacher etwas deutlicher hervor.

In den Abbildungen 6.4 bis 6.6 ist das Ansprechverhalten der Elektroden mit den Cobaltporphyrinen **3** - **5** als Ionophore dargestellt. Abbildung 6.7 zeigt als Vergleich Elektrodenfunktionen, wie sie bei der Verwendung von klassischen Ionenaustauschzentren als elektroaktive Membrankomponenten auftreten. Bei der eingesetzten Verbindung handelt es sich um MTDDACI (**6**). Die Messungen der Elektrodenfunktionen erfolgte in ungepufferten Lösungen.

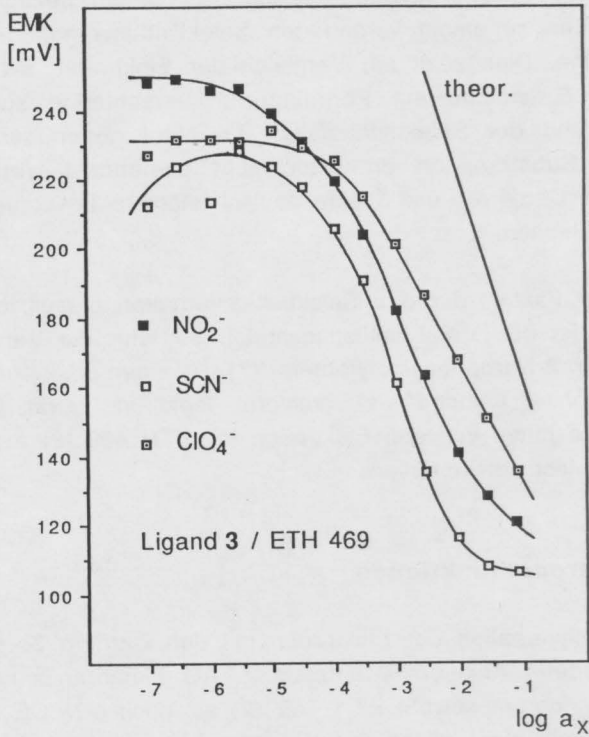


Abb. 6.4: Elektrodenfunktionen einer auf [CoTPP-4'-CHE]BrPy (**3**) beruhenden PVC-Flüssigmembranelektrode mit ETH 469 (**2**) als Weichmacher

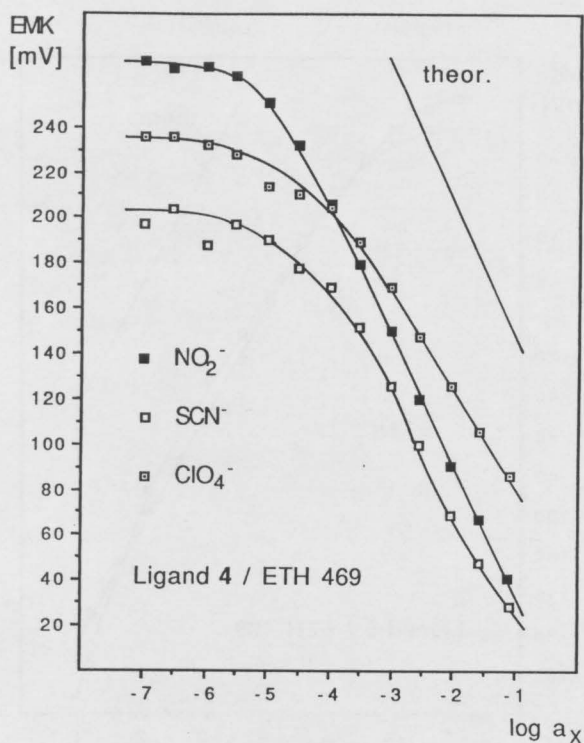


Abb. 6.5: Elektrodenfunktionen einer auf [CoCopo-I-TIPE]BrPy (4) beruhenden PVC-Flüssigmembranelektrode mit ETH 469 (2) als Weichmacher

Aus den Darstellungen wird ersichtlich, dass die gemessenen Elektrodenfunktionen für alle Ionophore und für alle eingesetzten Elektrolyte nur in bestimmten Aktivitätsbereichen linear sind. Bei sehr tiefen Aktivitätswerten zeigt sich keine Potentialänderung in Abhängigkeit von der Ionenaktivitäten im Messgut. Dieses Verhalten ist durchaus üblich und entspricht der Nachweisgrenze des gegebenen Messsystems.

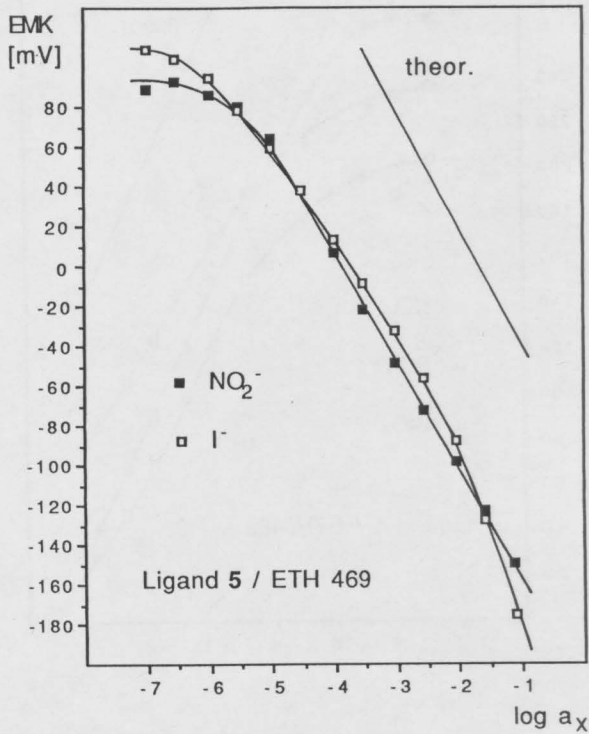


Abb. 6.6: Elektrodenfunktionen einer auf [CoMesopo-IX-DDE]BrPy (5) beruhenden PVC-Flüssigmembranelektrode mit ETH 469 (2) als Weichmacher

Im Falle der Cobaltporphyrine tritt zusätzlich eine Abflachung der Elektrodenfunktion bei sehr hohen Aktivitäten des Messions ein. Ausserdem sind im linearen Bereich der Elektrodenfunktionen die gemessenen Steilheiten s praktisch in allen Fällen kleiner als die theoretisch erwarteten Werte ($s_{\text{theor.}} = 58.2 \text{ mV pro Dekade bei } 20^\circ \text{ C}$).

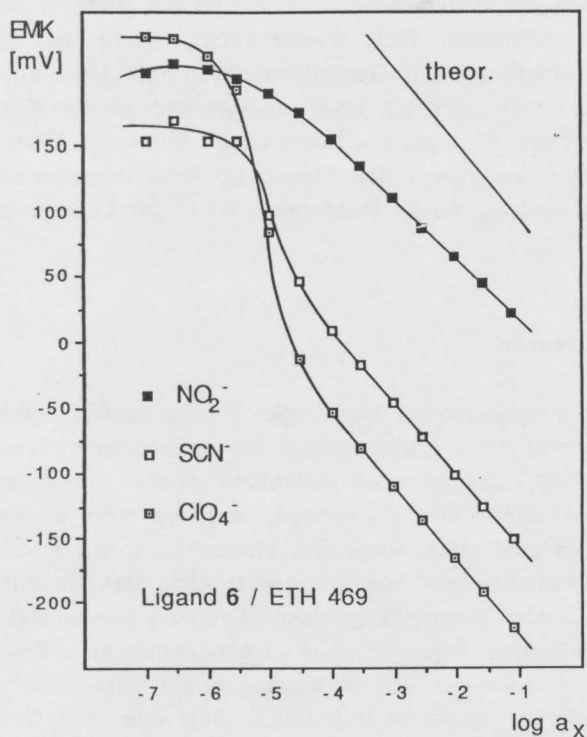


Abb. 6.7: Elektrodenfunktionen einer auf MTDDACI (6) beruhenden PVC-Flüssigmembranelektrode mit ETH 469 (2) als Weichmacher

Die auf MTDDACI beruhenden Ionenaustauscher-Flüssigmembranelektroden weisen in ihrem Ansprechverhalten übertheoretische Steilheiten in einem mittleren Aktivitätsbereich auf. Diese für dissoziierte geladene Membrankomponenten bekannte Erscheinung wurde erstmals von Hulanicki und Lewandowski [99] qualitativ und später von Jyo & Ishibashi [31], Morf [31,100] und Senkyr & Petr [101] quantitativ interpretiert. Der Effekt tritt grundsätzlich dann

auf, wenn das Gegenion zum Ionenaustauschzentrum in der Membran nicht identisch mit dem Mession ist. Sobald die Aktivität des Messions einen bestimmten Wert überschreitet, erfolgt ein Ionenaustausch des ursprünglichen Gegenions durch das Mession. Bedingt durch diesen Ionenaustausch unterscheiden sich an der Grenzfläche von Membran und Messgut die betreffenden Ionenaktivitäten von den Aktivitätswerten im Innern des Messguts. Eine eingehende mathematische Behandlung dieses Phänomens ist in der Literatur zu finden [98].

6.4 Diskussion

Auf Grund der vorliegenden Messungen konnte gezeigt werden, dass sich Metallporphyrine grundsätzlich als anionenselektive Komponenten für PVC-Flüssigmembranelektroden eignen. Sie bewirken ein Selektivitätsverhalten der Elektroden, welches sich eindeutig von demjenigen klassischer Anionenaustauschzentren unterscheidet. Durch Modifikationen am Porphyringerüst kann das Selektivitätsverhalten der Carrier innerhalb gewisser Grenzen beeinflusst werden. Die Selektivitätsmessungen ergeben jedoch immer eine Bevorzugung für Ionen, die entweder stabile Komplexe mit dem Metallporphyrin bilden (Rhodanid, Nitrit, Iodid [92,94,95,96]) oder auf Grund ihrer relativ hohen Lipophilie gut aus dem Messgut in die Membranphase extrahiert werden können (Perchlorat, Rhodanid, Iodid [98]).

Das zuvor beschriebene Verhalten ist typisch für positiv geladene Ionophore. Das Selektivitätsverhalten solcher membranaktiver Komplexbildner wird sowohl von den Verteilungskoeffizienten der verschiedenen Ionen zwischen der wässrigen und der Membranphase als auch von der Komplexstabilität des Ionophoren mit dem Mession in der Membranphase beeinflusst.

In Tabelle 6.1 sind die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion von Aquocobalamin (Vitamin B_{12a}) mit einigen Anionen aufgeführt. Als Vergleich dazu sind die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion von verschiedenen wasserlöslichen Diaquocobalt(III)porphyrin-

Komplexen mit denselben Anionen angegeben. Der Vergleich zeigt, dass diese Konstanten für beide Klassen von Cobaltkomplexen ziemlich gut übereinstimmen. Auf Grund dieser Daten ist eigentlich eine befriedigende Übereinstimmung des Selektivitätsverhaltens von Cobaltporphyrinen und Cobesterderivaten in Membranen zu erwarten. Dies ist tatsächlich qualitativ der Fall.

| Ion X ⁻ | Aquocobalamin | | Diaquocobalt(III)-porphyrine | |
|--------------------|--------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
| | log K [M ⁻¹] | Literatur | log K [M ⁻¹] | Literatur |
| CN ⁻ | 14.1 | [102] | 9.5 | [91] |
| SCN ⁻ | 3.1 | [102] | 3.4 | [96] |
| | | | 3.8 | [96] |
| | | | 3.5 | [95] |
| | | | 3.8 | [92] |
| | | | 3.8 | [94] |
| I ⁻ | 1.5 | [102] | 1.1 | [96] |
| | | | 1.5 | [96] |
| | | | 1.5 | [94] |
| Br ⁻ | 0.3 | [102] | -0.9 | [94] |
| Cl ⁻ | 0.1 | [102] | -1.1 | [94] |

Tab. 6.1: Gleichgewichtskonstanten ($\log K$) für die Reaktion von Aquocobalamin bzw. verschiedenen Diaquocobalt(III)porphyrinen mit Anionen X⁻ in Wasser

Zusätzliche Bestätigungen dafür, dass es sich bei den hier verwendeten Cobaltporphyrinkomplexen um positiv geladene assoziierte Ionophore handelt, geben im Rahmen von früheren Arbeiten durchgeführte Konditionierungsversuche mit auf Cobaltporphyrinen beruhenden PVC-Flüssigmembranen [44,46]. Die Konditionierung dieser Membranen in verschiedenen Elektrolytlösungen führte zu einer Verschiebung der Extinktionsmaxima zwischen 400 nm und 500 nm im UV/VIS-Spektrum. Diese Verschiebung war dabei von dem in der Konditionierlösung angebotenen Anion abhängig [44]. Derartige Änderungen der optischen Eigenschaften können im Idealfall zur Entwicklung von neuartigen optischen Sensoren (Optoden) ausgenutzt werden (vgl. Kapitel 8.3).

Der Ersatz eines oder beider axialen Liganden des Cobaltporphyrins durch Cyanidionen führt zum Verlust der Selektivitätseigenschaften der Membran. Membranen mit derart modifizierten Carriern verhalten sich wie Blindmembranen [46]. Da die Substitution von Cyanid langsamer verläuft als die Substitution anderer Anionen [91], könnten kinetische Limitierungen für dieses Verhalten verantwortlich sein.

Die auf Cobalt(III)porphyrinen beruhenden Flüssigmembranelektroden zeigen ein nichtlineares Ansprechverhalten. Bei hohen Ionenaktivitäten verläuft die Elektrodenfunktion zunehmend flacher. Schulthess konnte am Beispiel von Cobesterderivaten zeigen, dass ein derartiges Verhalten von der Ligandkonzentration in der Membran abhängt [41]. Dieser Sachverhalt könnte auch im Falle der Cobaltporphyrine zutreffen. Eine relativ kurze Lebensdauer der Elektroden weist auf eine zu geringe Lipophilie dieser zur Zeit verfügbaren Ionophore hin. Da die Lipophiliebestimmung von geladenen Carriern problematisch ist und zu recht unterschiedlichen Resultaten führt [103], liegen leider keine entsprechenden Daten vor. Mangelnde Lipophilie führt aber generell zu einer relativ raschen Auswaschung der Carriermoleküle aus der Membran.

Im allgemeinen ist das elektromotorische Verhalten von den auf Cobaltporphyrinen basierenden Elektroden bei weitem nicht so ideal,

wie dies bei den auf ACHPE basierenden Elektroden der Fall ist. Die zuvor beschriebenen Effekte und eine langsame Einstellkinetik des Elektrodenpotentials erschweren das Arbeiten mit diesen Sensoren. Obwohl durch Modifizierung der Porphyringerüste eine Erhöhung der Lipophilie erreicht werden konnte, scheint diese noch keinesfalls ausreichend zu sein. Ziemlich ernüchternd sind in diesem Zusammenhang auch Untersuchungen von Jyo und Hodinár, welche gezeigt haben, dass die Lebensdauer der Elektroden auch durch das Gegenion des Cobaltporphyrins beeinflusst wird [104,105].

Um die auf Cobaltporphyrinkomplexen beruhenden Elektroden zu optimieren, wären ausgedehntere Untersuchungen notwendig. Da allerdings mit den Cobesterderivaten bereits sehr gute Ionophore mit hoher Selektivität für Nitrit entwickelt wurden, erscheinen derartige weitergehende Untersuchungen an Cobaltporphyrinsystemen zur Zeit als nicht allzu sinnvoll.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

7. Flüssigmembranelektroden mit Mangan(III)porphyrinkomplexen als ionenselektive Komponenten

7.1 Einleitung

Bereits 1984 wurden ausgedehnte Untersuchungen an verschiedenen Metallporphyrinkomplexen über deren Eigenschaften als selektivitätsbestimmende Komponenten in ionenselektiven Elektroden durchgeführt [44]. Im Rahmen der erwähnten Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich neben Cobalt(III)- auch Mangan(III)porphyrinkomplexe als Ionophore für Flüssigmembranelektroden eignen. Bei den damals untersuchten Komplexen handelte es sich um das 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphin-mangan(III)-chlorid und um das 5,10,15,20-Tetraphenylporphin-mangan(III)-chlorid ($[\text{MnTPP}]\text{Cl}$, **8**, Abb. 7.1).

Diese Manganporphyrinkomplexe bewirkten in Flüssigmembranelektroden ein Selektivitätsverhalten, welches sich eindeutig sowohl von dem durch Cobalt(III)porphyrinkomplexe als auch durch klassische Ionenaustauschzentren induzierten Verhalten unterschied [44, 45]. Die Elektroden zeigten beispielsweise eine bemerkenswerte Diskriminierung von Bicarbonat gegenüber Chlorid. Da zur direktpotentiometrischen Bestimmung von Chlorid in Vollblut oder Blutserum ein Selektivitätsfaktor $K_{\text{Cl HCO}_3}^{\text{pot}} < 0.04$ erforderlich ist [106,107], eröffneten diese Carrier interessante Perspektiven in bezug auf den klinischen Einsatz entsprechender Sensoren. Ein Problem bildete hierbei allerdings die starke Bevorzugung von Rhodanid ($K_{\text{Cl SCN}}^{\text{pot}} > 10^3$). Daneben führte eine allzu kurze Lebensdauer der damals beschriebenen Elektroden zu raschen Veränderungen des Selektivitätsverhaltens. Der Versuch, Chloridaktivitäten in Blutserum zu bestimmen, scheiterte deshalb zu jenem Zeitpunkt [44].

Durch die Herstellung von lipophileren Manganporphyrinkomplexen wurde versucht, die Lebensdauer der Elektroden zu verlängern, ohne

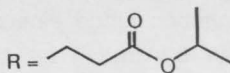
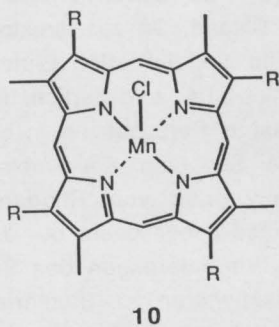
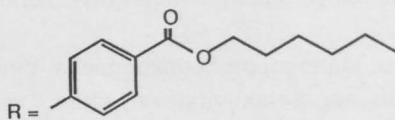
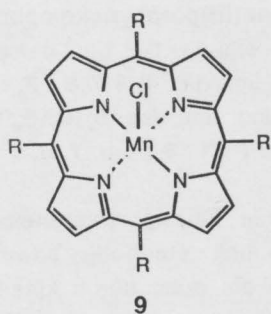
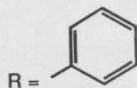
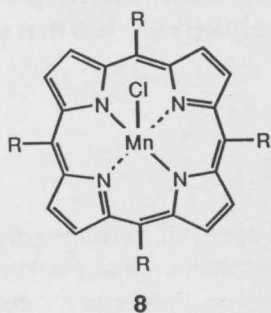


Abb. 7.1: Konstitutionen der Ionophore 8 bis 10

dabei deren Selektivitätsverhalten zu beeinträchtigen. Dies konnte durch die Synthese von [5,10,15,20-Tetra(4-hexyloxycarbonyl)phenylporphin]-mangan(III)-chlorid ($[\text{MnTPP-4}'\text{-CHE}]\text{Cl}$, **9**, Abb. 7.1) in befriedigender Weise erreicht werden [97]. Die Modifikation am Porphyringerüst hatte wohl eine geringe Selektivitätseinbusse für Chlorid gegenüber Bicarbonat zur Folge [45,46], doch war die erzielte Selektivität immer noch ausreichend.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an lipophilen Mangan(III)porphyrinkomplexen wurden im Hinblick auf die klinische Anwendung entsprechender Sensoren unternommen. Neben $[\text{MnTPP-4}'\text{-CHE}]\text{Cl}$ **9** gelangte auch [3,8,13,17-Tetramethyl-2,7,12,18-tetra(propionsäureisopropylester)porphin]-mangan(III)-chlorid ($[\text{MnCopo-I-TIPE}]\text{Cl}$, **10**) zum Einsatz. Die Konstitutionen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Ionophore **8** bis **10** sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

7.2 Selektivitätsverhalten

Die mittels der Methode der getrennten Lösungen (SSM) bestimmten Selektivitätskoeffizienten ($\log K_{\text{Cl}^-\text{X}}^{\text{pot}}$) sind für die PVC-Flüssigmembranelektroden mit den Liganden **8** bis **10** in Abbildung 7.2 dargestellt. Zum Vergleich ist auch das Selektivitätsverhalten einer Elektrode mit Blindmembran bzw. mit einer klassischen Ionenaustauschermembran (**6**, MTDDACl) angegeben.

Aus Abbildung 7.2 wird ersichtlich, dass im vorliegenden Fall die Substituenten am Porphyringerüst das Selektivitätsverhalten nur geringfügig beeinflussen. Durch gezielte Substitution am Porphyringerüst ist es jedoch durchaus möglich, eine Änderung des Selektivitätsverhaltes der Carrier zu bewirken [108]. Grosse Substituenten am Porphyringerüst führen allerdings zu einem ähnlichen Selektivitätsverhalten entsprechender Elektroden, wie es bei der Verwendung von klassischen Ionenaustauschermembranen auftritt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass in diesem Fall wahrscheinlich

durch sterische Hinderung die Bildung des gewünschten Carrier-Anion-Komplexes verhindert bzw. zumindest beeinträchtigt wird.

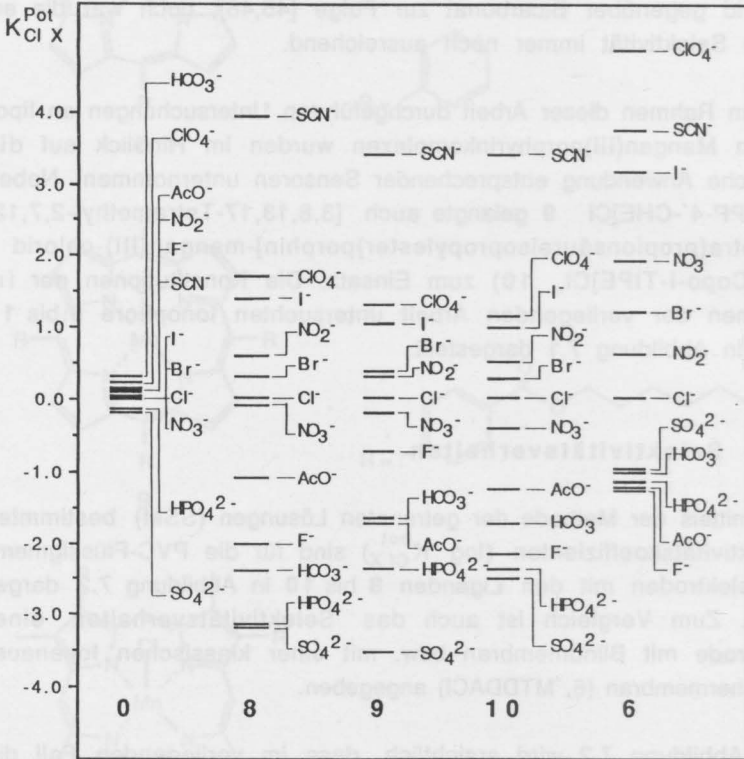


Abb. 7.2: Selektivitätskoeffizienten ($\log K_{Cl X}^{Pot}$) von PVC-Flüssigmembranelektroden mit verschiedenen Manganporphyrin-komplexen (8 - 10) als Ionophoren sowie Selektivitäts-werte für MTDDACI 6 als klassischer Ionenaustauscher. Die mit 0 bezeichnete Spalte gibt das Verhalten einer Elektrode mit Blindmembran an. Als Weichmacher wurde jeweils ETH 469 eingesetzt.

Die hier untersuchten Manganporphyrinkomplexe **8 - 10** bewirken eine von der sogenannten Hofmeister-Reihe [32] deutlich abweichende Selektivitätssequenz für Anionen. Dies zeigt der Vergleich mit einem klassischen Ionenaustauscher (**6**). Lipophile Anionen wie Perchlorat, Iodid und Nitrat werden von auf Manganporphyrinkomplexen beruhenden Elektroden wesentlich stärker diskriminiert. Im Falle des Rhodanidions trifft dies leider nicht zu. Dieses Verhalten weist eindeutig auf eine ziemlich selektive Wechselwirkung des Rhodanids mit dem Mangan(III)zentrum des Metallporphyrins hin.

Auffällig ist die beobachtete Diskriminierung von Bicarbonat gegenüber Chlorid durch die Ionophore **8 bis 10**, welche im Vergleich zu klassischen Ionenaustauschern wesentlich ausgeprägter ist. Obwohl der Unterschied der entsprechenden Selektivitätsfaktoren $K_{Cl}^{pot} x$ nur etwa 0.5 logarithmische Einheiten beträgt, ist er im Hinblick auf eine mögliche klinische Anwendung der Elektroden doch von grosser Bedeutung.

Eine weitere Versuchsreihe hatte das Ziel, den Einfluss des Membranlösungsmittels auf das Selektivitätsverhalten der Manganporphyrinkomplexe abzuklären. Auf dem Carrier **9** beruhende Elektroden wurden unter Verwendung von fünf verschiedenen Weichmachern untersucht. Bei den eingesetzten Membranlösungsmitteln ⁶ handelte es sich um Decan-1,10-diyl-diglutarat-bis-(1-butylpentylester) (ETH 469, **2**), 2-Nitrophenyloctylether (o-NPOE, **7**), Benzhydrol-3,3',4,4'-tetra-carbonsäure-tetra-undecylester (ETH 2112), Phosphorsäure-tris(2-ethylhexylester) (TEHP) sowie um ein Gemisch von Chlorparaffinen (Cl-P). Die mittels SSM bestimmten Selektivitätsfaktoren für die mit unterschiedlichen Weichmachern hergestellten PVC-Flüssigmembranelektroden sind in Abbildung 7.3 dargestellt.

⁶ Eine detaillierte Charakterisierung der verwendeten Membranlösungsmittel wurde im Rahmen der Dissertation von O. Dinten durchgeführt [103].

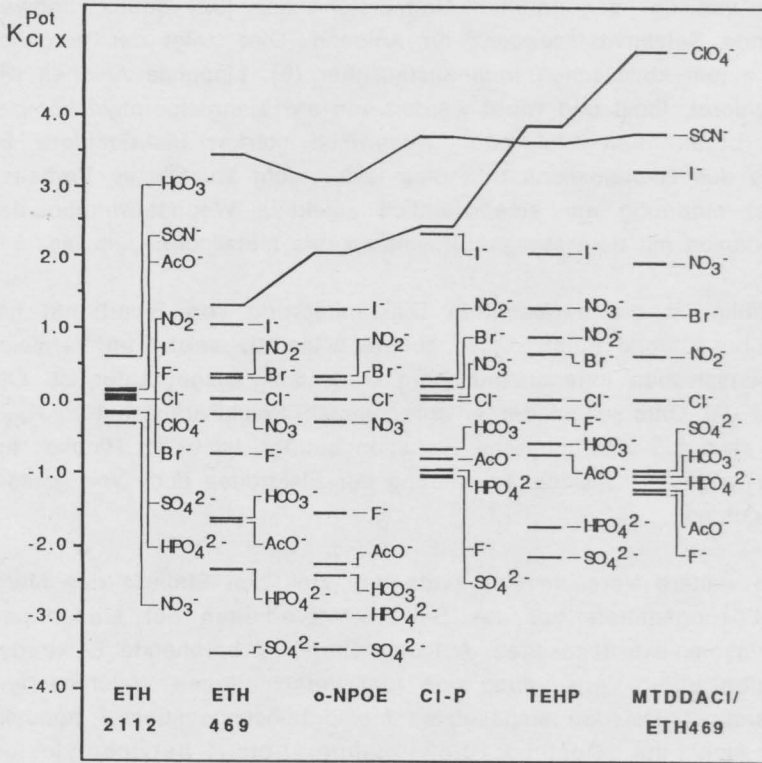


Abb. 7.3: Selektivitätsverhalten von PVC-Flüssigmembranelektroden mit Ionophor 9 in Abhängigkeit des verwendeten Weichmachers. Die Spalte ganz rechts zeigt das Selektivitätsverhalten einer klassischen Ionenaustauscher-Flüssigmembran mit ETH 469 als Weichmacher.

Es wird ersichtlich, dass sich die beobachtete Selektivitätssequenz bei Verwendung von bestimmten Membranlösungsmitteln immer stärker an diejenige von klassischen Ionenaustauschern (Hofmeister-Reihe) annähert. Unter der Annahme, dass es sich bei

den Manganporphyrinkomplexen um positiv geladene Ionophore handelt, lässt sich dieser Effekt im Falle von o-NPOE und Cl-P als Weichmacher mit der höheren Polarität des Membranmediums begründen [101]. Dadurch werden generell die Extraktionseigenschaften der Membranen für unkomplexierte Salze verbessert.

ETH 469 und TEHP weisen etwa dieselben dielektrischen Eigenschaften auf [101]. Das unterschiedliche Selektivitätsverhalten der Elektroden kann deshalb nicht durch Polaritätsunterschiede des verwendeten Membranlösungsmittels erklärt werden. Es ist jedoch bekannt, dass TEHP gute Solvatationseigenschaften für Kationen besitzt. So konnten zum Beispiel mit auf TEHP beruhenden Blindmembranen Elektrodenfunktionen für Lithiumionen gemessen werden [109]. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Verwendung dieses Weichmachers eine gewisse Stabilisierung des dissoziierten, einfach positiv geladenen Mangan(III)porphyrinkomplexes bewirkt, was eine stärkere Dissoziation des entsprechenden Carrier-Anion-Komplexes zur Folge hat. Im Extremfall wird somit der üblicherweise weitgehend komplexiert vorliegende Ionophor durch Wechselwirkung mit derartigen Membranlösungsmitteln in ein klassisches positiv geladenes Ionenaustauscherzentrum umgewandelt. Sein Selektivitätsverhalten in Membranen entspricht dann demjenigen der klassischen Hofmeister-Reihe.

Die mit dem Weichmacher ETH 2112 hergestellten PVC-Flüssigmembranelektroden zeigen ein Selektivitätsverhalten, wie es bei Elektroden mit Blindmembranen auftritt. Dieser wachsartige, hochviskose Weichmacher verhindert oder verlangsamt wahrscheinlich die Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichts zwischen Membran und Messgut. Entsprechende Beobachtungen konnten auch am Beispiel einer analogen Membran mit neutralen Carriern für Kationen gemacht werden [110]. Die Verwendung dieses Weichmachers hatte einen Zusammenbruch der Selektivitätseigenschaften, instabile Elektrodenpotentiale, hohe Membranwiderstände und extrem niedrige Steilheiten der Elektrodenfunktionen zur Folge.

Die vorliegenden Experimente mit verschiedenen Membranlösungsmitteln bestätigen eindeutig, dass die potentiellen Selektivitätseigenschaften der Manganporphyrinkomplexe am besten in einem apolaren lipophilen Weichmacher wie ETH 469 ausgenutzt werden können. Die Verwendung von polareren Membranlösungsmitteln führt dagegen zu einer Verschlechterung des Selektivitätsverhaltens. Die beobachteten Unterschiede im Selektivitätsverhalten entsprechen qualitativ den theoretisch zu erwartenden Effekten.

7.3 Elektrodenfunktionen

Die Elektrodenfunktionen der auf [MnTPP-4'-CHE]Cl basierenden Elektroden mit ETH 469 als Weichmacher wurden für verschiedene Anionen in ungepufferten Lösungen aufgenommen. Die ermittelten Steilheiten sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

| Ion X | Steilheit s [mV] | Aktivitätsbereich log a_X [M] |
|-------------------------------|------------------|---------------------------------|
| theor. | -58.2 (20 °C) | |
| SCN ⁻ | -58.2 ± 0.28 | -4.2 bis -1.0 |
| ClO ₄ ⁻ | -50.4 ± 0.65 | -5.2 bis -1.0 |
| Cl ⁻ | -43.8 ± 2.13 | -3.2 bis -1.0 |
| NO ₃ ⁻ | -43.7 ± 0.59 | -4.2 bis -1.0 |

Tab. 7.1: Steilheiten der Elektrodenfunktionen und Standardabweichungen für verschiedene Anionen X.

Die Elektrodenfunktion für Rhodanid weist im Aktivitätsbereich zwischen 10⁻⁶ M und 10⁻⁴ M übertheoretische Steilheiten auf. Die-

ser Effekt wurde bereits von Hulanicki und Lewandowski für den Fall von dissoziierten Ionenaustauschern beschrieben [99]. Er ist die Folge der entsprechenden Ionenaustauschreaktion. Das sich ursprünglich in der Membran befindende Gegenion des Ionenaustauschzentrums wird dabei durch das Mession in der angrenzenden Lösung ersetzt. Dadurch stellen sich an der Phasengrenze zwischen Membran und Messgut Ionenaktivitäten ein, welche sich von den Aktivitäten im Innern des Messguts unterscheiden. Grundsätzlich müsste eine derartige Ionenaustauschreaktion bzw. Umkomplexierungsreaktion auch bei elektrisch geladenen Ionophoren zu ähnlichen Phänomenen führen (vgl. auch Kapitel 6.3).

Die Elektrodenfunktionen für die übrigen Anionen weisen alle un-
tertheoretische Steilheiten auf. Dieser Effekt könnte unter anderem durch kinetische Limitierungen der Ionenaustauschreaktion hervorgerufen werden. Kinetische Daten für den axialen Ligandaustausch von Cobalt(III)corrin-komplexen zeigen, dass die Austauschgeschwindigkeit durch das zu komplexierende Anion mitbestimmt wird [90].

Im Hinblick auf einen klinischen Einsatz der Sensoren wurden Chlorid-Elektrodenfunktionen bei konstantem Störionen-hintergrund registriert (Fixed Interference Measurement, FIM). Als Hintergrundelektrolyt kamen die Natriumsalze von Bicarbonat, Bromid und Rhodanid zum Einsatz. Die Messung erfolgte in gepufferten Lösungen (TRIS-Puffer, eingestellt auf $\text{pH} = 7.4 \pm 0.1$). Abbildung 7.4 zeigt die gemessenen Elektrodenfunktionen. Die Konzentration der Störionen wurde jeweils so gewählt, dass sie dem oberen Grenzwert des physiologischen Konzentrationsbereichs entsprechen [106,107].

Die Messungen verdeutlichen, dass bei hohen Rhodanidkonzentrationen im Blut, wie sie häufig bei starken Rauchern auftritt, eine zuverlässige Bestimmung der Chloridaktivität nicht mehr möglich ist.

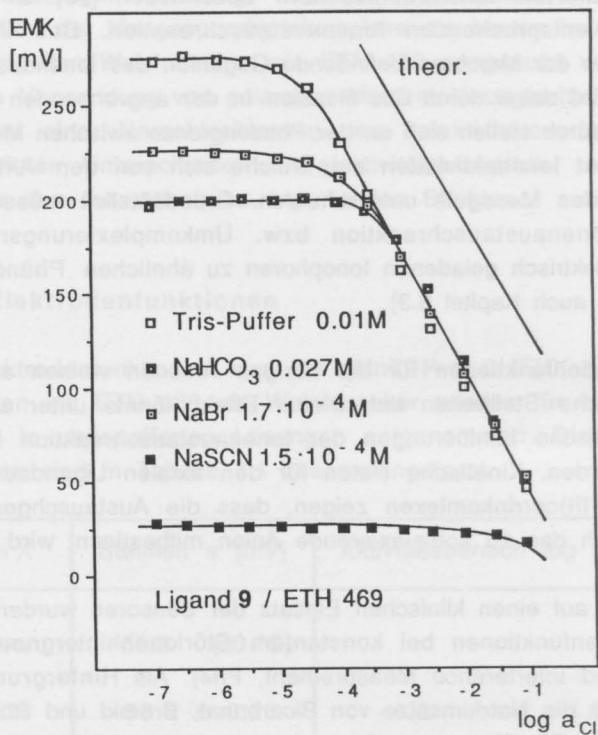


Abb. 7.4: Chlorid-Elektrodenfunktionen von PVC-Flüssigmembran-elektroden mit [MnTPP-4'-CHE]Cl als Carrier und ETH 469 als Weichmacher. Die Messlösungen enthielten jeweils eine konstante Anionenkonzentration eines Hintergrund-elektrolyten.

Aus den mittels FIM erhaltenen Messdaten konnten Selektivitäts-faktoren $K_{Cl X}^{pot}$ berechnet werden. Diese sind in Tabelle 7.2 zusam-mengefasst und den mittels SSM bestimmten Werten gegenüberge-stellt. Daneben werden auch die für Chloridmessungen in Blutserum

oder Vollblut maximal tolerierbaren Selektivitätsfaktoren angegeben.

| Ion X | log $K_{Cl X}^{pot}$ | | |
|-------------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------|
| | SSM | FIM | Anforderung [107] |
| SCN ⁻ | +3.4 ± 0.06 | +3.3 ± 0.19 ¹⁾ | +1.7 |
| | | +3.2 ± 0.06 ²⁾ | +1.7 |
| Br ⁻ | +0.3 ± 0.02 | -0.4 ± 0.05 | +0.7 |
| HCO ₃ ⁻ | -1.7 ± 0.02 | -2.1 ± 0.12 | -1.4 |

Tab. 7.2: Selektivitätsfaktoren $\log(K_{Cl X}^{pot})$ für PVC-Flüssigmembranelektroden mit Ligand **9** und ETH 469 als Weichmacher (Mittelwert und Standardabweichung aus drei Bestimmungen). Der Selektivitätskoeffizient für Rhodanid gegenüber Chlorid wurde sowohl aus der Chloridbestimmung bei konstantem Rhodanidionenhintergrund (1) als auch aus der Rhodanidbestimmung bei konstantem Chloridionenhintergrund (2) d.h. mittels unterschiedlicher FIM-Methoden ermittelt.

Für die weitere Charakterisierung der Elektroden mit Ligand **9** wurde eine pH-abhängige Elektrodenfunktion gemessen. Die Aufnahme der Funktion erfolgte durch Titration von 0.1 M Salzsäure bzw. 0.05 M Schwefelsäure mit Natriumhydroxidlösung. Die Titrierlösung enthielt als Hintergrundelektrolyt jeweils 0.1 M Natriumchlorid bzw. 0.05 M Natriumsulfat, um die Chlorid- bzw. Sulfatkonzentration in der Messlösung während der Titration konstant zu

halten. Für die Messung des aktuellen pH-Wertes wurde eine Glaselektrode verwendet. In Abbildung 7.5 ist das Elektrodenpotential der auf [MnTPP-4'-CHE]Cl beruhenden Elektroden gegen die mittels Glaselektrode bestimmte Wasserstoffionenaktivität der Vorlage aufgetragen.

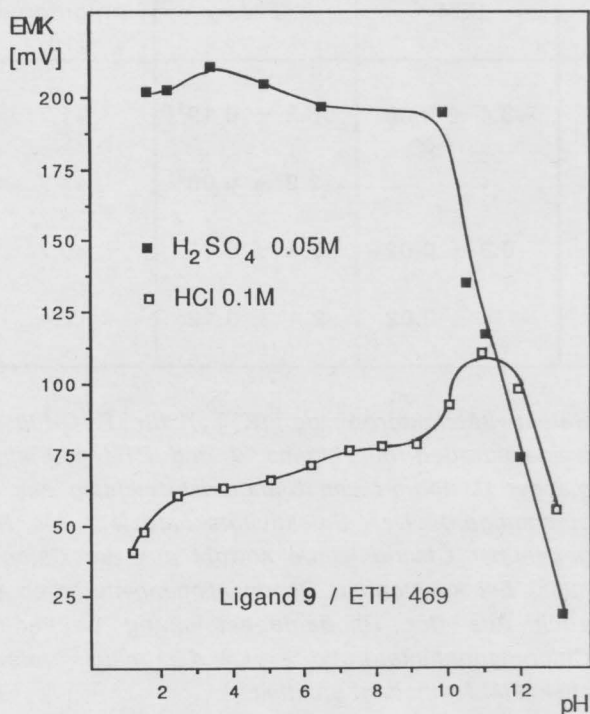


Abb. 7.5: Titration von 0.1 M Salzsäure bzw. 0.05 M Schwefelsäure mit Natriumhydroxidlösung. Die Darstellung zeigt das Elektrodenpotential einer Elektrode beruhend auf Ligand 9 in Abhängigkeit von der mittels Glaselektrode bestimmten Wasserstoffionenaktivität.

Bei der Titration der Schwefelsäure mit Natriumhydroxidlösung verläuft die EMK der Messkette bis zu einem pH-Wert von 10 ziemlich konstant. Bei höheren pH-Werten wird ein lineares Nernstsches Ansprechen der Elektrode auf die Hydroxidkonzentration beobachtet.

Etwas anders sieht das Verhalten der Messkette bei der Titration von Salzsäure mit Natriumhydroxidlösung aus. Da Chlorid von der Elektrode stärker bevorzugt wird als Sulfat, ist es naheliegend, dass zu Beginn der Messung das Elektrodenpotential, welches in diesem Fall durch die Chloridionenaktivität bestimmt wird, negativere Werte aufweist. Mit zunehmendem pH-Wert der Probenlösung beginnt dann das Potential der Messkette infolge Verdünnung des ursprünglichen Messguts bzw. Änderung der Ionenstärke leicht anzusteigen und erreicht bei pH 11 ein Maximum. Danach zeigt sich das erwartete Absinken des Elektrodenpotentials mit zunehmender Hydroxidkonzentration.

Für den Einfluss von pH-Änderungen auf das Elektrodenverhalten können verschiedene Mechanismen in Betracht gezogen werden. Einerseits ist ein direkter Austausch des Chloridions am Mangan(III)zentrum des Porphyrinkomplexes durch das Hydroxidion möglich. Andererseits besteht aber auch die Möglichkeit, dass an den Manganporphyrin-Chlorid-Komplex zusätzlich ein Wassermolekül angelagert wird, welches in einem Kationenaustauschprozess deprotoniert werden kann.

Ähnliche Experimente zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit wurden mit auf [MnTPP]Cl beruhenden Elektroden von Chaniotakis durchgeführt [108]. Sie bestätigen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgezeigten Resultate.

7.4 Alterung von auf Mangan(III)porphyrinkomplexen beruhenden Flüssigmembranelektroden

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Lebensdauer der auf [MnTPP]Cl **8** beruhenden Elektroden äusserst kurz ist [44,45,97]. Durch eine Erhöhung der Lipophilie der Manganporphyrinkomplexe erhoffte man, Probleme wie unbefriedigende Lebensdauer, instabile Elektrodenpotentiale und untertheoretische Steilheiten der Elektrodenfunktionen beseitigen zu können. Mit der Synthese von [MnTPP-4'-CHE]Cl **9** konnte ein Porphyrinkomplex hergestellt werden, dessen Lipophilie wesentlich höher ist ⁷ als diejenige des Komplexes **8**.

Elektroden mit [MnTPP]Cl als Carrier zeigen bereits nach wenigen Tagen eine deutliche Änderung ihres Selektivitätsverhaltens. Durch den Einsatz von auf [MnTPP-4'-CHE]Cl beruhenden Elektroden in verschiedenen Elektrolytlösungen während jeweils mehrern Tagen sollte gezeigt werden, dass diese Verschlechterung der Elektrodeneigenschaften mit dem lipophileren Ionophoren **9** nicht eintritt. Um die Alterung zu beschleunigen wurde dasselbe Experiment auch mit beidseitig den Elektrolytlösungen ausgesetzten Membranen ohne Elektrodenkörper durchgeführt. Nach erfolgter Konditionierung wurden diese Membranen für die potentiometrischen Messungen wieder in die Elektrodenschäfte eingebaut. Die Überprüfung des Elektrodenzustands erfolgte jeweils anhand von Selektivitätsmessungen mittels SSM und durch Aufnahme von Elektrodenfunktionen für Chlorid, Nitrat und Perchlorat. In den Abbildungen 7.6 und 7.7 sind stellvertretend die gemessenen Elektrodenfunktionen für Chlorid dargestellt.

⁷ Da die direkte Bestimmung der Lipophilie solcher Komplexe äusserst problematisch ist [44,103], können die Verteilungskoeffizienten P zwischen *n*-Octanol und Wasser, welche ein Mass für die Lipophilie einer Substanz darstellen, nur abgeschätzt werden. Ein Versuch, die Lipophilie der einzelnen metallfreien Porphyringerüste relativ zueinander abzuschätzen, wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand des Modells von Nys und Rekker [111] unternommen.

Abbildung 7.6 (Konditionierung der ausgebauten ionenselektiven Membranen) zeigt deutlich, dass mit zunehmendem Alter der dynamische Bereich der Elektrodenfunktion abnimmt und die Nachweisgrenze für Chlorid dementsprechend ansteigt. Die Steilheit s der Elektrodenfunktion ist bereits bei relativ neuen Elektroden deutlich unterhalb des theoretisch erwarteten Wertes von 58.2 mV (20 °C), wird indessen durch die Konditionierung kaum weiter beeinflusst.

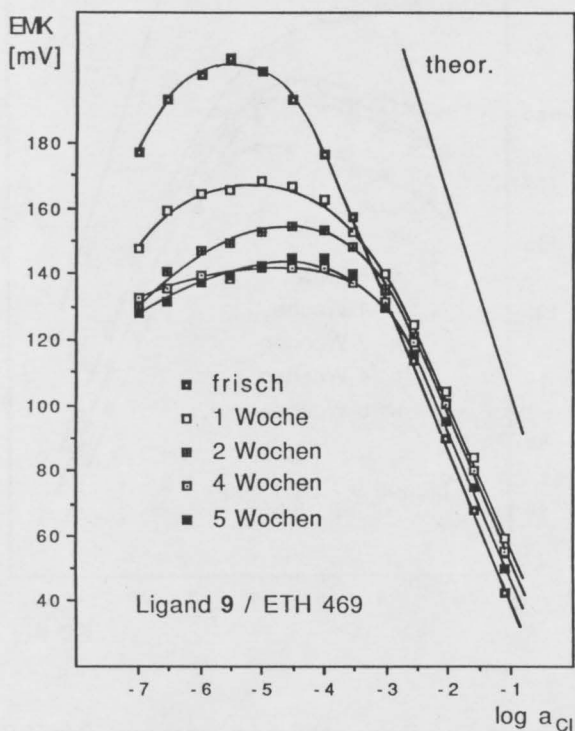


Abb. 7.6: Chlorid-Elektrodenfunktionen einer auf $[MnTPP-4'-CHE]Cl$ beruhenden PVC-Flüssigmembranelektrode nach Konditionierung der ausgebauten Membranen in verschiedenen Elektrolytlösungen während mehrerer Wochen. Als Weichmacher wurde ETH 469 verwendet.

Ein etwas weniger einheitliches Bild ergibt sich bei der Konditionierung der intakten Elektroden mit eingebauten Flüssigmembranen (Abb. 7.7). Hier scheint das in der Konditionierlösung angebotene Anion das elektromotorische Verhalten der Elektrode nur in geringem Masse zu beeinflussen.

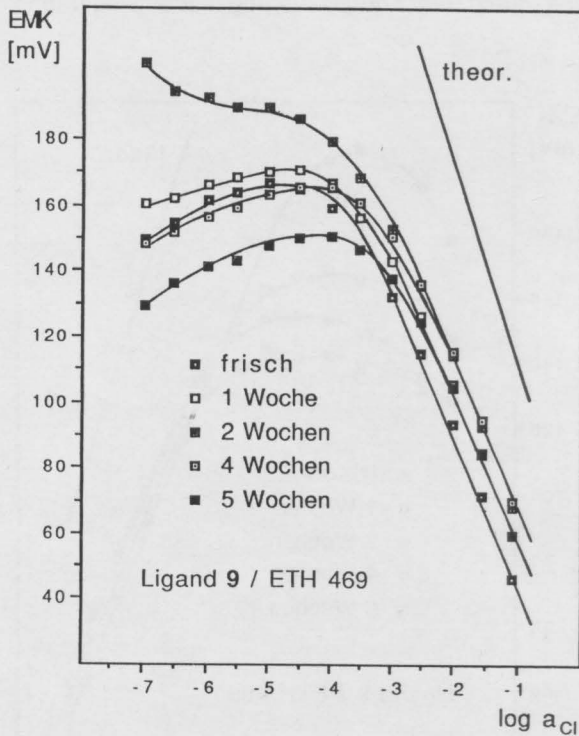


Abb. 7.7: Chlorid-Elektrodenfunktionen einer auf $[MnTPP-4'-CHE]Cl$ beruhenden PVC-Flüssigmembranlektrode nach mehrwöchiger Konditionierung in verschiedenen Elektrolytlösungen. Als Weichmacher wurde ETH 469 verwendet.

Die Versuche haben gezeigt, dass im Verlaufe von mehreren Wochen des Einsatzes von auf [MnTPP-4'-CHE]Cl beruhenden Flüssigmembranen nur eine geringfügige Änderungen des elektromotorischen Verhaltens der betreffenden Elektroden eintritt. Ihre Funktionstüchtigkeit blieb während der ganzen Versuchsdauer (5 Wochen) erhalten. Ebenso konnte auch keine signifikante Veränderung des Selektivitätsverhaltens festgestellt werden. Die Elektroden sind somit für einen längeren Einsatz in wässrigen Lösungen verwendbar.

Chloridmessungen in Blutserum führten dagegen nicht zum erwünschten Erfolg. Das Ansprechverhalten der Elektroden war langsam und die potentiometrisch ermittelten Konzentrationen stimmten nicht mit den effektiv vorliegenden Werten überein [112]. Hingegen ist es gelungen, auf der Basis von Mangan(III)porphyrinkomplexen Mikroelektroden für die Chloridbestimmung in physiologischen Lösungen herzustellen [113,114,115].

Die vorliegenden Konditionierungsexperimente zeigen, dass durch zusätzliche Alkylsubstituenten am Porphyringerüst die Lebensdauer der auf Metallporphyrinen beruhenden Elektroden beträchtlich verlängert werden kann. Dies ist eindeutig auf die durch derartige Modifikationen bewirkte Erhöhung der Lipophilie des Ionophoren zurückzuführen.

Als Mass für die Lipophilie einer Substanz wird häufig deren Verteilungskoeffizient P für das System n-Octanol/Wasser angegeben:

$$\log P = \frac{\text{Konzentration der Substanz in n-Octanol}}{\text{Konzentration der Substanz in Wasser}} \quad (7.1)$$

Eine indirekte Bestimmungsmethode von solchen standardisierten Verteilungskoeffizienten steht mit der Lipophiliebestimmung mittels Umkehrphasen-Dünnschichtchromatographie (RPTLC) zur Verfügung. Eine Diskussion der verschiedenen Methoden ist in der Literatur [101] zu finden. Die spezielle Problematik der experimentellen Bestimmung von log P-Werten im Falle von potentiell elektrisch

geladen vorliegenden Verbindungen wird dort ebenfalls aufgezeigt und diskutiert.

Der Versuch, die Lipophilie von [MnTPP]Cl mittels RPTLC zu bestimmen, führte zu recht unterschiedlichen Resultaten. Die experimentell ermittelten Lipophiliewerte variierten zwischen $\log P_{TLC} \approx 6$ und $\log P_{TLC} \approx 20$, wobei die betreffenden Daten stark vom pH-Wert der für die Chromatographie verwendeten mobilen Phase abhängig waren.

Für einen aussagekräftigeren Lipophilievergleich der verschiedenen Porphyringerüste wurde deshalb auf die empirische Methode von Nys und Rekker [111] zurückgegriffen. Diese beruht im wesentlichen auf dem Modell von Hansch [116,117] und erlaubt die Berechnung von log P-Werten einer Verbindung aus einzelnen Strukturelementen:

$$\log P = \sum_1^N a_n \cdot f_n \quad (7.2)$$

mit N : gesamte Anzahl chemisch unterschiedlicher Strukturelemente

a_n : Anzahl der Strukturelemente desselben Typs n

f_n : Beitrag des Strukturelements n zur Lipophilie

In Tabelle 7.3 sind die für die verschiedenen metallfreien Porphyringerüste berechneten Lipophiliedaten aufgeführt.

Der Einbau von Metallzentren in diese Porphyrine führt natürlich zu einer drastischen Veränderung der Lipophilie. Geht man aber entsprechend dem Modell von Nys und Rekker davon aus, dass diese Änderung für ein bestimmtes Metallzentrum einen additiven Beitrag f_{Metall} zum Lipophiliewert $\log P$ liefert, kann trotzdem entschieden werden, welcher Ionophor auf Grund seiner höheren Lipophilie für den Einsatz in Flüssigmembranelektroden zu bevorzugen ist. Die unterschiedliche Lebensdauer der auf den Manganporphyrinen 8 und 9

beruhenden Elektroden weist auf die Richtigkeit dieser Hypothese hin.

| Porphyringerüst | Carrier | log P |
|---|-------------|--------|
| 5,10,15,20-Tetraphenylporphin | 8 | 8.936 |
| Coproporphyrin-I-tetraisopropylester | 4,10 | 9.016 |
| Mesoporphyrin-IX-didecylester | 5 | 13.696 |
| 5,10,15,20-Tetra(4-hexyloxy-carbonyl)-phenylporphin | 3,9 | 16.364 |

Tab. 7.3: Berechnete Lipophiliewerte (log P) verschiedener metallfreier Porphyrine

7.5 Spektroskopische Untersuchungen an Mangan(III)-porphyrinen

Mittels spektroskopischer Untersuchungen an PVC-Flüssigmembranen mit [MnTPP]Cl konnte nachgewiesen werden, dass eine Wechselwirkung der Mangan(III)porphyrinkomplexe in der Membran mit verschiedenen Anionen aus der Konditionierlösung auftritt [44]. Durch ähnliche Studien unter Einsatz von IR-Spektroskopie an Flüssigmembranen sollte noch zusätzlich bestätigt werden, dass Mangan(III)porphyrinkomplexe als positiv geladene Carrier wirken.

Für diese Untersuchungen wurden Membranen mit den Carriern **6** (MTDDACl) und **9** ([MnTPP-4'-CHE]Cl) hergestellt. Es war beabsichtigt, die Infrarotabsorptionsbanden im Wellenzahlenbereich um 250 cm^{-1} (Mn-Cl-Schwingung, [118,119]) sowie um 2000 cm^{-1} (SCN⁻) nach Konditionierung der Membranen in verschiedenen Elektrolytlösungen zu verfolgen.

In Abbildung 7.8 ist das Infrarotspektrum in der Region um 250 cm^{-1} für einer Blindmembran sowie eine Membran mit dem Ionophoren **9** vor und nach Konditionierung in 0.1 M Natriumrhodanidlösung dargestellt. Die drei Spektren unterscheiden sich nur unwesentlich. Die Mn-Cl-Schwingung, welche gemäss Literatur [118,119] in diesem Bereich auftreten müsste, konnte in der gewählten Matrix nicht beobachtet werden. Dies ist auf eine zu niedrige Carrierkonzentration in den Flüssigmembranen zurückzuführen. Eine wesentliche Erhöhung der Konzentration war auf Grund der begrenzten Löslichkeit des Carriers nicht möglich.

Die Absorptionsbande des Rhodanidions im Wellenzahlenbereich um 2000 cm^{-1} zeigt auf, dass dieses Ion von den Verbindungen **6** und **9** in unterschiedlichem Ausmass komplexiert wird. Im Falle von Membranen mit dem Ionophoren **9** verschiebt sich die Absorptionsbande von Rhodanid um mehr als 20 cm^{-1} in Richtung tieferer Wellenzahlen im Vergleich zu Membranen mit der Verbindung **6**. Da MTDDACl eine Verbindung ist, für welche auch in der Membran keine selektive

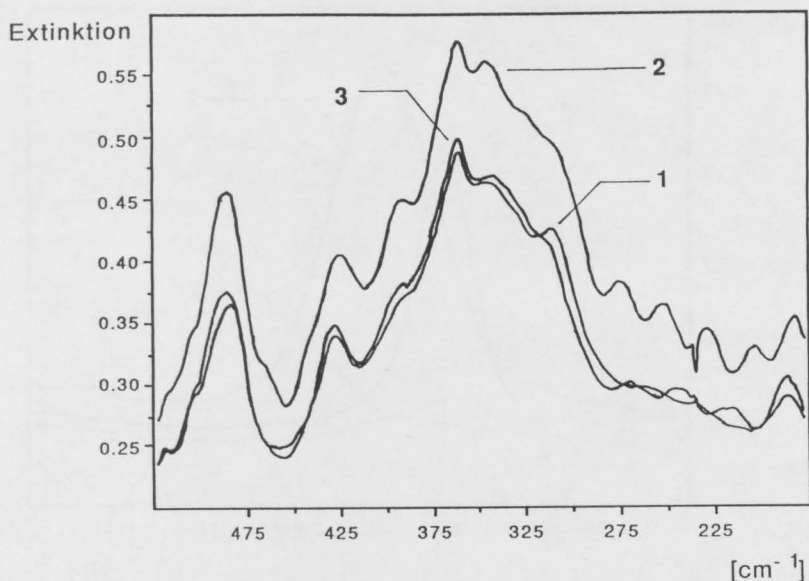


Abb. 7.8: IR-Absorptionsspektrum einer frisch hergestellten Membran mit Carrier 9 (1), sowie derselben Membran nach Konditionierung in 0.1 M Natriumrhodanidlösung (2). Die dritte Kurve (3) zeigt das Spektrum einer Blindmembran.

Wechselwirkung zwischen Ion und Gegenion vorliegt, muss die beobachtete Verschiebung der Absorptionsbande auf eine direkte Wechselwirkung bzw. Komplexbildung des Rhodanidanions mit dem Ionophoren 9 zurückgeführt werden. Bei der Konditionierung von Blindmembranen in Natriumrhodanidlösung kann keine Aufnahme von Rhodanid in die Membran festgestellt werden (Abbildung 7.9).

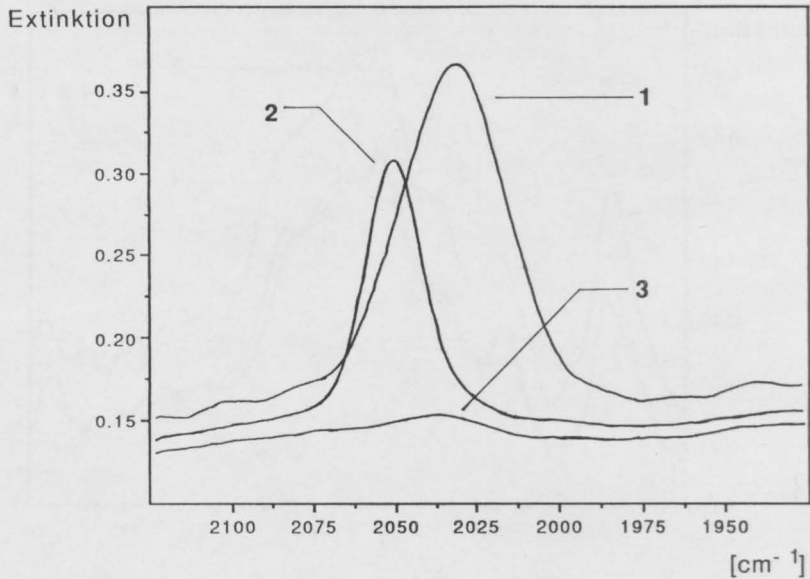


Abb. 7.9: IR-Absorptionsspektren von PVC-Flüssigmembranen mit $[MnTPP-4^-CHE]Cl$ (1) bzw. $MTDDACl$ (2) als ionenselektive Komponenten sowie einer Blindmembran (3) nach Konditionierung in 0.1 M Natriumrhodanidlösung

Anhand einer auf dem Ionophoren **9** beruhenden Flüssigmembran konnte gezeigt werden, dass die Aufnahme von Rhodanid reversibel ist. Die Membran wurde nacheinander während 24 Stunden in Wasser, 0.1 M Natriumrhodanidlösung und 0.1 M Natriumchloridlösung konditioniert. Die nach jeder Konditionierung im Wellenzahlenbereich um 2000 cm^{-1} registrierten Spektren sind in Abbildung 7.10 dargestellt.

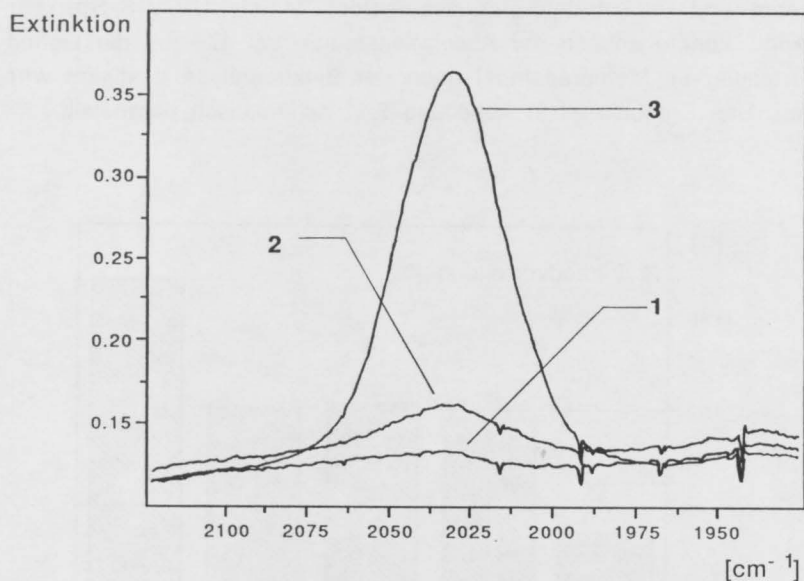


Abb. 7.10: IR-Absorptionsspektrum einer auf $[MnTPP-4'-CHE]Cl$ beruhenden PVC-Flüssigmembran, welche nacheinander in Wasser (1), 0,1 M Natriumrhodanidlösung (2) und 0,1 M Natriumchloridlösung (3) konditioniert wurde.

Zur endgültigen Abklärung der Problematik, ob es sich bei den Manganporphyrinkomplexen nun im wesentlichen um elektrisch neutrale oder positiv geladene Ionophore handelt wurden zusätzlich elektrodialytische Untersuchungen durchgeführt.

Ein Membranstapel bestehend aus fünf identischen Membranen, welche den Liganden **9** enthielten, wurde in einer Elektrodialysezelle während etwa zwei Stunden einer angelegten elektrischen Spannung ausgesetzt. Die Zelle enthielt auf beiden Seiten der Membran eine 0,01 M Natriumchloridlösung. Die angelegte Spannung betrug rund 80

V, was eine Stromstärke von $10 \mu\text{A}$ bewirkte. Nach Beendigung des Elektrodialyseexperiments wurden die Membransegmente sofort getrennt und in Tetrahydrofuran aufgelöst. Mittels UV/VIS-Spektroskopie konnte anhand der Absorptionsbande bei 476 nm die Ligandverteilung im Membranstapel nach der Elektrodialyse bestimmt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.11 schematisch dargestellt.

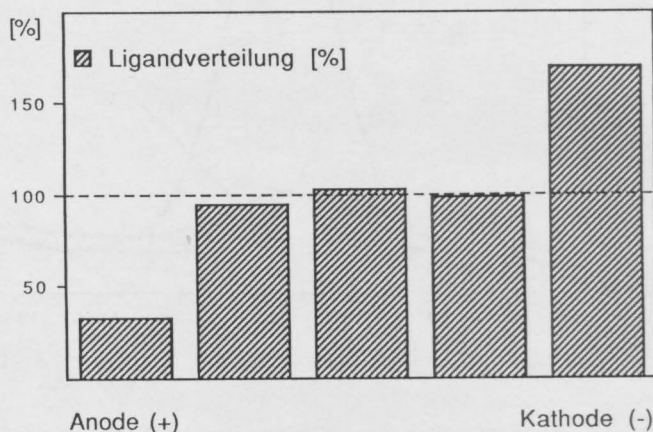


Abb. 7.11: Ligandverteilung in einem Membranstapel mit $[\text{MnTPP-4}'\text{-CHE}]\text{Cl}$ als ionenselektive Komponente nach zweistündiger Elektrodialysedauer bei etwa 80 V Spannung und $10 \mu\text{A}$ Stromstärke. Die eingezeichnete Linie gibt die ursprüngliche Ligandmenge in den Membransegmenten an.

Abbildung 7.11 verdeutlicht die Tendenz des Liganden in Richtung zur Kathodenseite zu wandern. Die Ligandkonzentration auf der Anodenseite nimmt in gleichem Ausmass ab. Dieser Befund beweist endgültig, dass es sich bei den Mangan(III)porphyrinen um positiv geladene Carrier handelt. Die UV/VIS- und IR-spektroskopischen Untersuchungen haben gleichzeitig gezeigt, dass diese Carrier zumindest teilweise oder sogar fast ausschliesslich in Form von

elektrisch neutralen Komplexen mit den entsprechenden Gegenionen in der Membran vorliegen müssen.

7.6 Ausblick

Auf Grund der Untersuchungen an PVC-Flüssigmembranen mit Mangan(III)porphyrinkomplexen im Vergleich zu anderen Metallporphyrinkomplexen konnte bestätigt werden, dass der Austausch des Metallzentrums im Porphyringerüst das Selektivitätsverhalten des Ionophoren signifikant verändert. Dies eröffnet prinzipiell die Möglichkeit, aufbauend auf dieser Verbindungsklasse neue Carrier für bestimmte Anionen zu entwerfen. Dabei müssen jedoch einige Richtlinien beachtet werden.

Die Komplexbildungskonstante des Carrier-Anion-Komplexes sollte für das zu messende Ion möglichst hoch sein. Dadurch wird eine hinreichend hohe Selektivität gegenüber lipophilen Störionen bzw. Störionen mit schlechteren Komplexbildungseigenschaften erreicht.

Die Austauschgeschwindigkeit der axialen Liganden (Anionen) muss am eingesetzten Metallzentrum genügend schnell sein, damit ein reversibles Elektrodenverhalten gewährleistet ist. Im Falle der Cobalt(III)- und Mangan(III)porphyrine ist diese Anforderung erfüllt. Effekte wie eine relativ langsame Ansprechgeschwindigkeit und untertheoretische Steilheiten der Elektrodenfunktionen weisen jedoch darauf hin, dass in diesen beiden Fällen unter Umständen bereits kinetische Limitierungen ihre Wirkung zeigen.

Der Versuch Chrom(III)- und Eisen(III)porphyrinkomplexe als Ionophore einzusetzen scheiterte. Die entsprechenden Elektroden zeigten kein befriedigendes Selektivitätsverhalten. Sie verhielten sich vielmehr praktisch wie Elektroden mit Blindmembranen. Die in der Literatur angegebenen kinetischen Daten für den axialen Ligandenaustausch an diesen Metallporphyrinkomplexen untermauern die Vermutung, dass in beiden Fällen der Austausch von Anionen zu langsam

erfolgt [120,121,122,123,124,91]. Ähnliche Daten wurden für Rhodium(III)porphyrinkomplexe gefunden [125,126].

Prinzipiell ist es nicht notwendig, dass die im Porphyringerüst eingebauten Metallzentren die Oxidationszahl (III) aufweisen. Untersuchungen an Zinn(IV)porphyrinkomplexen haben beispielsweise zur erfolgreichen Entwicklung von Elektroden mit Selektivität für Salicylat geführt [127,128]. Variable, übertheoretische Steilheiten der Elektrodenfunktionen, Löslichkeitsprobleme für diese Carrier in der Membranphase sowie ein relativ langsames Ansprechen der Elektrode auf Aktivitätsänderungen in der Messlösung sind allerdings noch vorderhand ungelöste Probleme. In diesem Zusammenhang muss auch erwähnt werden, dass bereits früher versucht wurde, mit auf [MnTPP]Cl beruhenden Flüssigmembranelektroden Salicylat zu bestimmen [129].

Auf der Basis von Ruthenium(II)porphyrinen konnte ein optischer Sensor für Rhodanid entwickelt werden (vgl. Kap. 8 dieser Arbeit). Das Rutheniumporphyrin wird dabei in Kombination mit einem klassischen Anionenaustauscher (Salz eines quaternären Ammoniums) eingesetzt. In gleicher Weise lassen sich auch potentiometrische Sensoren mit Ruthenium(II)porphyrinkomplexen realisieren. Dieses Beispiel zeigt, dass bei geeigneter Membranzusammensetzung bestimmte Metallporphyrinkomplexe auch als neutrale Ionophore wirken können.

Da die Metallporphyrinkomplexe elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich absorbieren, sind sie grundsätzlich auch potentielle Kandidaten für den Einsatz in optischen Sensoren. So treten zum Beispiel im Falle der Mangan(III)porphyrine in Abhängigkeit vom komplexierten Gegenion Verschiebungen der Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich des UV/VIS-Spektrums auf [118,119]. Es ist deshalb durchaus denkbar, dass Mangan(III)porphyrinkomplexe in naher Zukunft auch als Chromoionophore in optischen Chloridsensoren zum Einsatz kommen werden.

8. Ruthenium(II)porphyrinkomplexe als neutrale Carrier für Anionen

8.1 Einleitung

Bereits vor 15 Jahren wurden auf elektrisch neutralen Carriern beruhende Flüssigmembranelektroden für Kationen entwickelt, welche lipophile anionische Zentren als Membranadditive enthielten [130,131]. Solche bewegliche, negativ geladene Zentren wie zum Beispiel Tetraarylborate können unter anderem zu einer Erhöhung der Selektivität für zweifach geladene Kationen gegenüber einfach geladenen Kationen führen und in gewissen Fällen auch die Phasentransferreaktion der Kationen zwischen der wässrigen Lösung und der Membranphase katalysieren [132]. Weitere Untersuchungen in diesem Zusammenhang hatten die Evaluation der je nach System optimalen Membranzusammensetzung zum Ziel [132,133]. Dabei wurde gezeigt, dass die Konzentration der geladenen Zentren relativ zur Carrierkonzentration das elektromotorische Verhalten und insbesondere das Selektivitätsverhalten der Messkette sehr wesentlich beeinflussen kann.

Der Einsatz von elektrisch neutralen Carriern für einfach geladene Kationen in PVC-Flüssigmembranelektroden erfordert gemäss den theoretischen Betrachtungen im allgemeinen keinen Zusatz von lipophilen anionischen Additiven [132]. Ähnliche theoretische Betrachtungen für elektrisch neutrale und positiv geladene Anionencarrier wurden vor kurzem von Morf und Simon veröffentlicht [67]. Es steht dabei ausser Zweifel, dass in diesen Systemen der Einfluss der bereits in der PVC-Flüssigmembran vorhandenen anionischen Zentren (Sites) berücksichtigt werden muss. Die Existenz solcher Zentren in der Membranphase führt zu einem teilweisen Ausschluss von Ionen gleicher Ladung. Die Extraktion von Anionen aus dem Messgut in die Membranphase wird deshalb herabgesetzt. Im Extremfall spricht eine derartige Membranelektrode nicht auf Anionen, sondern auf Kationen an [67].

Durch den Zusatz geeigneter Mengen eines lipophilen Ammoniumsalzes in auf elektrisch neutralen Ionophoren beruhende PVC-Flüssigmembranen wurde deshalb versucht, den Einfluss dieser anionischen Zentren des Polymermaterials weitgehend zu eliminieren. Für die Untersuchungen wurde der Monocarbonylkomplex von 2,3,7,8,12,13,17,18-[Octaethylporphin]ruthenium(II) ([RuOEP]CO, **11**) eingesetzt. Dieser Metallporphyrinkomplex weist eine oktaedrische Struktur auf, in welcher die sechste Koordinationsstelle des Metallzentrums durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt ist. In der eingesetzten Verbindung war dies Tetrahydrofuran (THF). In Abbildung 8.1 ist die Struktur von [RuOEP]CO **11** und Teraoctylammoniumbromid (TOABr, **12**), welches als lipophiles kationisches Membranadditiv eingesetzt wurde, dargestellt.

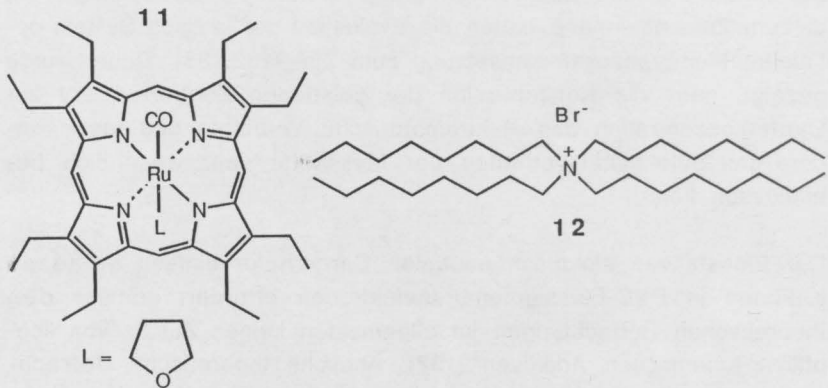


Abb. 8.1: Konstitution des Liganden **11** und des Membranadditivs **12**

8.2 Elektromotorisches Verhalten

Das Selektivitätsverhalten des Metallporphyrins **11** wurde in PVC-Flüssigmembranelektroden mit unterschiedlichen Gehalten des Additivs **12** untersucht. Als Membranlösungsmittel wurden ETH 469 **2** bzw. *o*-NPOE **7** eingesetzt. Die Konzentration des Additivs wurde zwischen 9 mol-% und 202 mol-% bezüglich der eingesetzten Ligandmenge variiert. Der Einfluss des Additivs wurde auf Grund der mittels SSM bestimmten Selektivitätskoeffizienten $K_{Cl}^{pot} X$ der einzelnen Elektroden mit verschiedener Membranzusammensetzung verfolgt. In den Abbildungen 8.2 und 8.3 sind die ermittelten Resultate graphisch dargestellt. Als Vergleich wird das Selektivitätsverhalten von Elektroden mit [RuOEP]CO ohne Additiv (Spalte ganz links) sowie von Elektroden, welche nur auf TOABr basieren (Spalte ganz rechts), angegeben.

Elektroden, welche nur [RuOEP]CO in der Membran enthalten, verhalten sich wie Elektroden mit Blindmembranen. Die Zugabe einer relativ geringen Menge des lipophilen Ammoniumsalzes **12** führt jedoch bereits zu einer drastischen Veränderung des Selektivitätsverhaltens. Das beobachtete Selektivitätsmuster entsprechender Elektroden unterscheidet sich allerdings nur geringfügig von demjenigen, welches bei auf klassischen Anionenaustauschern wie TOABr oder MTDDACI beruhenden Elektroden festgestellt werden kann.

Die deutlichsten Unterschiede werden bei den Selektivitätsfaktoren für Rhodanid, Nitrit und Bicarbonat im Falle von Elektroden mit *o*-NPOE als Membranlösungsmittel ersichtlich (Abb. 8.3). Dieselben Effekte können, wenn auch etwas weniger ausgeprägt, bei der Verwendung von ETH 469 als Weichmacher festgestellt werden.

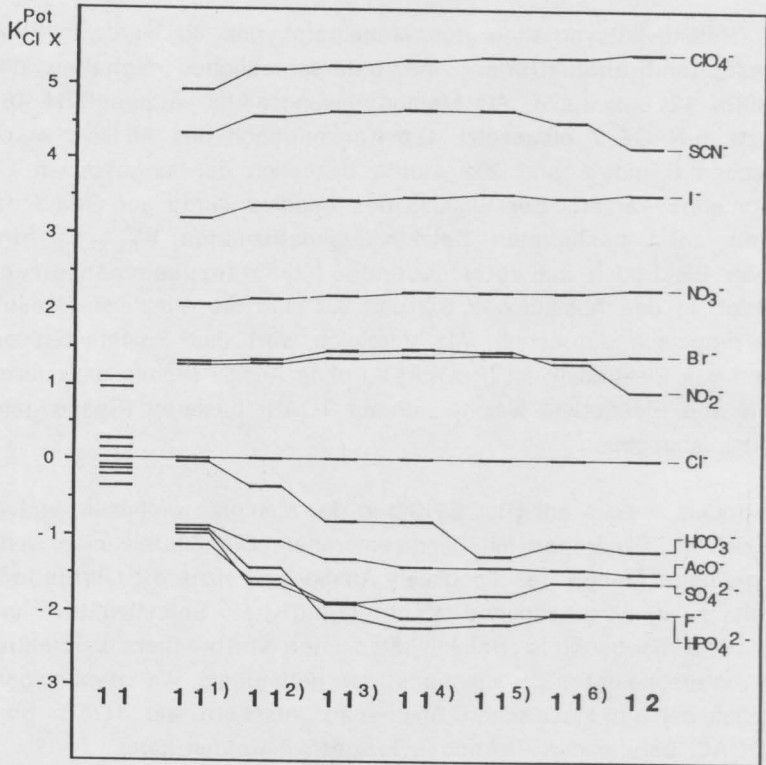


Abb. 8.2: Selektivitätsverhalten von PVC-Flüssigmembranelektroden mit $[RuOEP]CO$ als Carrier, ETH 469 als Weichmacher und verschiedenen Gehalten von TOABr als zusätzliche Membrankomponente: 1) 9 mol-% TOABr; 2) 39 mol-%; 3) 52 mol-%; 4) 89 mol-%; 5) 110 mol-%; 6) 202 mol-%; Die Spalte links zeigt das Selektivitätsverhalten von Elektroden ohne TOABr-Zusatz, diejenige rechts ohne $[RuOEP]CO$ (1 Gew.-% TOABr).

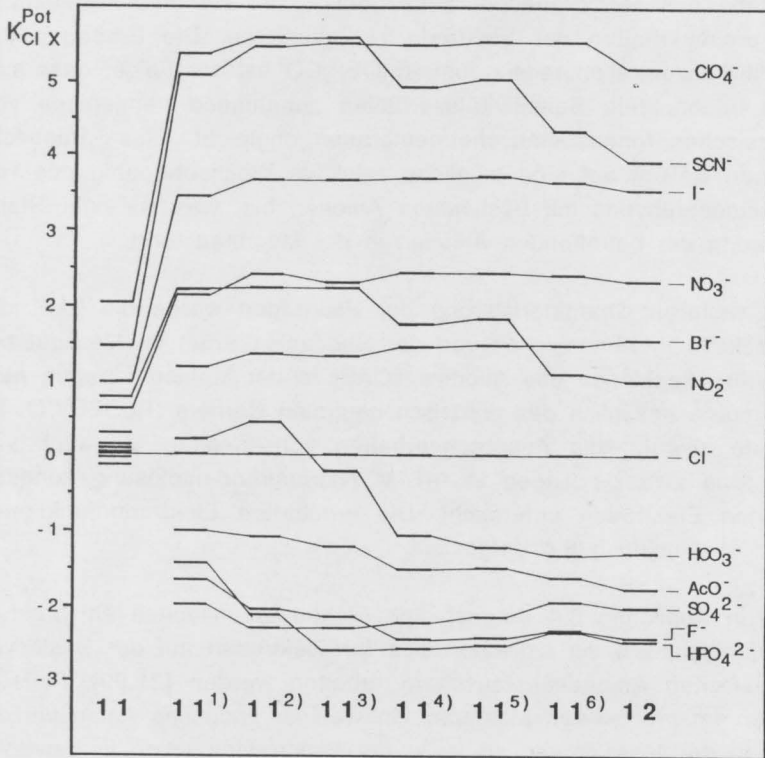


Abb. 8.3: Selektivitätsverhalten von PVC-Flüssigmembranelektroden mit [RuOEP]CO als Carrier, o-NPOE als Weichmacher und verschiedenen Gehalten von TOABr als zusätzliche Membrankomponente: 1) 10 mol-% TOABr; 2) 41 mol-%; 3) 50 mol-%; 4) 87 mol-%; 5) 110 mol-%; 6) 201 mol-%; Die Spalte links zeigt das Selektivitätsverhalten von Elektroden ohne TOABr-Zusatz, diejenige rechts ohne [RuOEP]CO (1 Gew.-% TOABr).

Aus den Abbildungen 8.2 und 8.3 wird ersichtlich, dass eine geringe Zugabe des Membranadditivs **12** genügt, um ein anionenselektives Ansprechverhalten der Elektrode zu induzieren. Die Erhöhung der Additivkonzentration relativ zum [RuOEP]CO hat zur Folge, dass sich das beobachtete Selektivitätsverhalten zunehmend demjenigen von klassischen Ionenaustauschermembranen angleicht. Diese Beobachtungen weisen auf eine mögliche selektive Wechselwirkung des Rutheniumporphyrins mit bestimmten Anionen hin, was zu einer Stabilisierung der betreffenden Anionen in der Membran führt.

Zur weiteren Charakterisierung der Elektroden wurde die EMK der Messkette in Abhängigkeit von der Rhodanidaktivität im Messgut bestimmt. Die Menge des Additivs TOABr in der Membran betrug rund 50 mol-% bezüglich des elektrisch neutralen Carriers [RuOEP]CO. Es wurde sowohl das Ansprechverhalten von frischen als auch von während zwanzig Tagen in 0.1 M Natriumrhodanidlösung konditionierten Elektroden untersucht. Die ermittelten Elektrodenfunktionen sind in Abbildung 8.4 dargestellt.

Die in Abbildung 8.4 dargestellten Elektrodenfunktionen entsprechen denjenigen, wie sie typischerweise für Elektroden auf der Basis von klassischen Anionenaustauschern erhalten werden [31,99]. Falls in einer entsprechenden Membran ein weniger lipophiles Anion vorliegt als in der Messlösung, so weist die Elektrodenfunktion in gewissen Bereichen eine übertheoretische Steilheit auf. Dieser Effekt kann durch Konditionierung der Elektrode in einer Lösung mit dem relativ lipophilen Mession eliminiert werden. Auf Grund der gemessenen Elektrodenfunktionen ergeben sich deshalb keine konkreten Hinweise auf eine allfällige Einflussnahme des Rutheniumporphyrins auf das Selektivitätsverhalten der Elektrode.

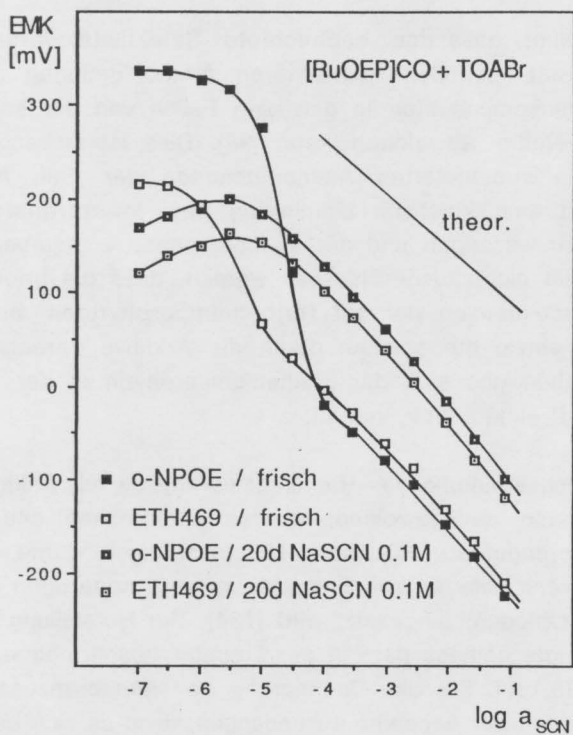


Abb. 8.4: Rhodanid-Elektrodenfunktionen von PVC-Flüssigmembranelektroden mit $[\text{RuOEP}]\text{CO}$ als Carrier, 50 mol-% TOABr als Additiv und ETH 469 bzw. o-NPOE als Membranlösungsmittel

8.3 Spektroskopische Untersuchungen

Es ist bekannt, dass das beobachtete Selektivitätsverhalten von Elektroden mit lipophilen quarternären Ammoniumionen als selektive Membrankomponenten in gewissen Fällen von der sogenannten Hofmeister-Reihe abweichen kann [98]. Dies ist insbesondere bei symmetrisch substituierten Ammoniumionen der Fall. Als Grund hierfür wird eine kinetisch Limitierung der Ionentransferreaktion zwischen der wässrigen und der Membranphase angegeben [98]. Es kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, dass die beobachteten Selektivitätssequenzen der auf Rutheniumporphyrinen beruhenden Elektroden einzig auf solchen durch die Additive verursachten Effekten beruhen und sich das Rutheniumporphyrin in der Membran selbst nicht elektroaktiv verhält.

Um die Wechselwirkung des Rutheniumporphyrins mit Anionen in der Membranphase nachzuweisen, wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurde ein Messsystem gewählt, wie es zur Entwicklung von neuartigen optischen Sensoren (Optoden) eingesetzt wird [134]. Die Herstellung der Membranen erfolgte gemäss dem in der Literatur beschriebenen Verfahren [134,135,136]. Für die Optimierung der Membranzusammensetzung wurde von der Annahme ausgegangen, dass es sich beim Ruthenium(II)porphyrinkomplex um einen elektrisch neutralen Carrier handelt, welcher mit Anionen 1:1-Komplexe bildet. Die im Idealfall erforderliche Menge des zugegebenen Membranadditivs beträgt für entsprechende Optodenmembranen 100 mol-% bezüglich der Carrierkonzentration [137,138,139]. Als Additiv gelangte das quarternäre Ammoniumsalz MTDDACI 6 zum Einsatz. Beim verwendeten Membranlösungsmittel handelte es sich um Sebacinsäure-bis-2-ethylhexylester (DOS). Dieser Weichmacher besitzt ähnliche Eigenschaften wie ETH469 [101] und wird häufig in optischen Sensoren verwendet.

In Abbildung 8.5 sind die UV/VIS-Spektren einer Membran ohne Ammoniumionenzusatz nach der Konditionierung in 0.1 M Natriumperchlorat- bzw. Natriumrhodanidlösung, welche je mit 0.01 M TRIS-

Puffer auf einen pH-Wert von 7.4 eingestellt worden waren, dargestellt. Abbildung 8.6 zeigt die Spektren einer Membran mit 100 mol-% MTDDACI-Zusatz nach gleicher Behandlung.

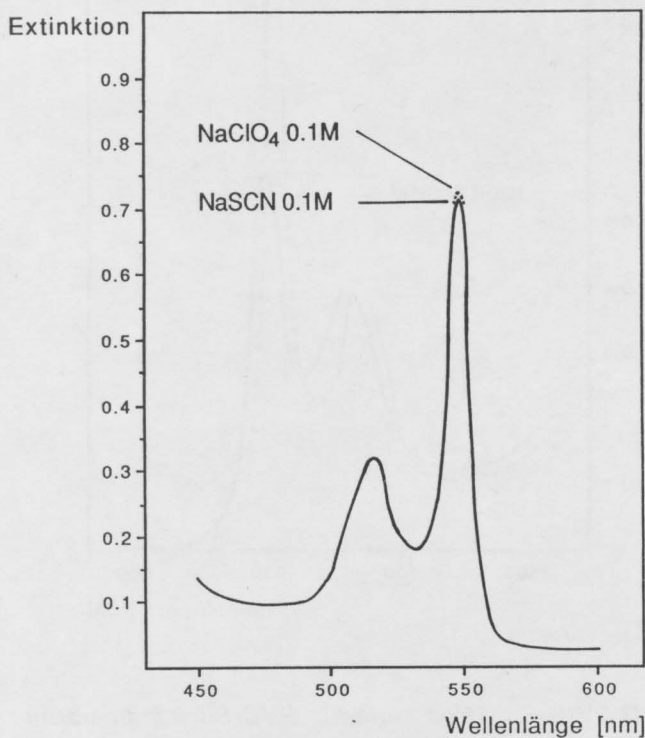


Abb. 8.5: UV/VIS-Spektren einer PVC-Flüssigmembran mit [RuOEP]CO als Ligand und DOS als Weichmacher: nach Konditionierung in 0.1 M NaClO₄-Lösung; — nach Konditionierung in 0.1 M NaSCN-Lösung. Beide Lösungen waren mit TRIS-Puffer auf pH 7.4 eingestellt worden.

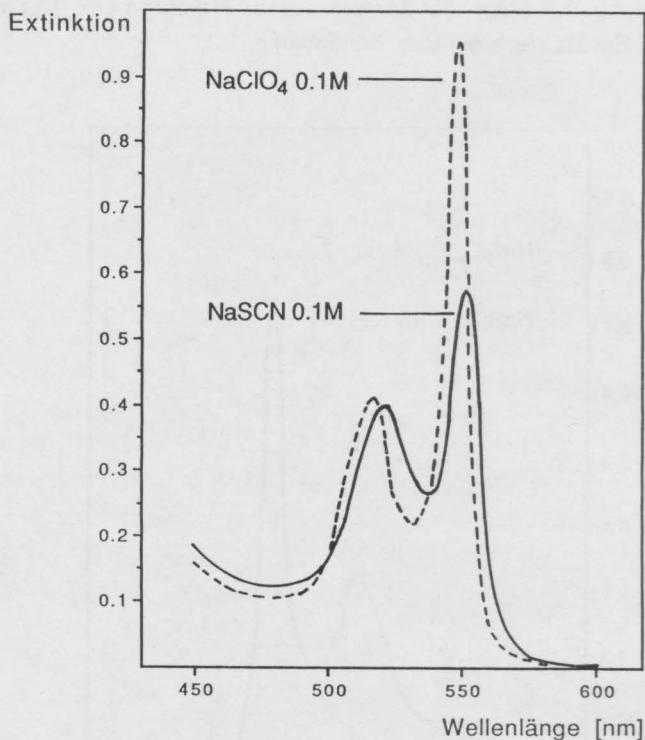


Abb. 8.6: UV/VIS-Spektren einer PVC-Flüssigmembran mit $[RuOEP]CO$ als Ligand, $MTDDACl$ (100 mol-%) als Additiv und DOS als Weichmacher: nach Konditionierung in 0.1 M $NaClO_4$ -Lösung; --- nach Konditionierung in 0.1 M $NaSCN$ -Lösung. Beide Lösungen waren mit $TRIS$ -Puffer auf pH 7.4 eingestellt worden.

Abbildung 8.6 zeigt die Änderung des Absorptionsspektrums von $[RuOEP]CO$, welche durch die Extraktion des Rhodanidions in die Membranphase bei gleichzeitiger Abgabe eines Chlorid- bzw. Perchlorations aus der Membran bewirkt wird. Abbildung 8.5 macht

deutlich, dass ohne den Zusatz von Ammoniumionen keine zusätzlichen Anionen in die Membranphase extrahiert werden können. Das UV/VIS-Spektrum der Membran bleibt deshalb auch nach deren Konditionierung in Rhodanidlösung praktisch unverändert. Die Änderung des Spektrums von [RuOEP]CO nach Rhodanidkontakt lässt auf eine selektive Wechselwirkung dieser Anionen mit dem Rutheniumporphyrinkomplex schließen.

Auf Grund der vorliegenden spektroskopischen Fakten wurde versucht, auf der Basis des Rutheniumporphyrins einen optischen Sensor für Rhodanid zu entwickeln. Die Membranzusammensetzung wurde gleich gewählt, wie dies für die Aufnahme der in Abbildung 8.6 dargestellten Spektren der Fall war. Abbildung 8.7 zeigt die gemessenen Daten sowie die mittels theoretischer Gleichungen [134,137,138,139,135,136] berechnete Eichkurve des Sensors für verschiedene Aktivitätsverhältnisse von Rhodanid und Perchlorat im Messgut. Es konnte in diesem Zusammenhang auch gezeigt werden, dass die Komplexierung des Rutheniumporphyrins im Falle von Rhodanid reversibel ist.

Aus den vorliegenden optischen Experimenten geht zweifelsfrei hervor, dass es sich bei den Ruthenium(II)porphyrinkomplexen um elektrisch neutrale Carrier für Rhodanid handelt. Inwieweit diese auch andere Anionen in der Membran zu stabilisieren vermögen, bleibt weitgehend ungeklärt. Auf Grund der potentiometrischen Messungen scheint dies für Nitrit und Bicarbonat ebenfalls der Fall zu sein. Zusätzliche Experimente zur Erhärtung dieser Vermutung liegen aber zur Zeit noch nicht vor.

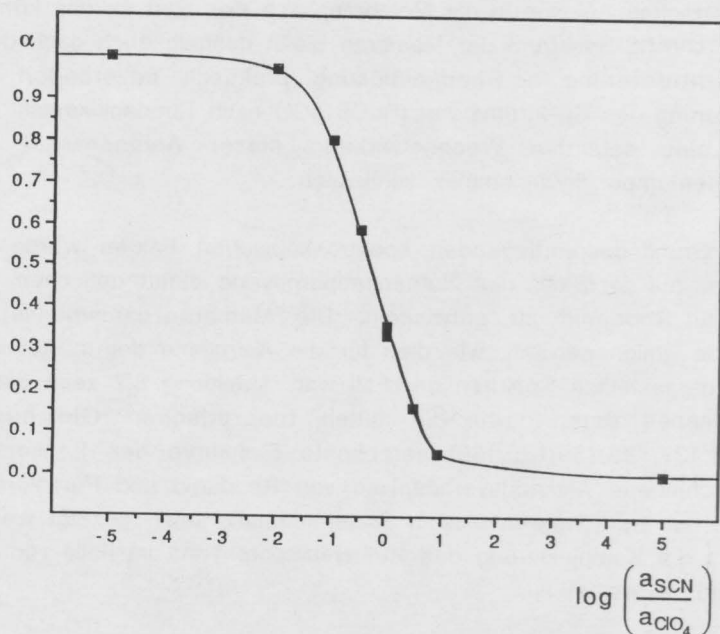


Abb. 8.7: Gemessene Datenpunkte und berechnete Kalibrationskurve einer auf $[\text{RuOEP}]\text{CO}$ und MTDDACl beruhenden Optode ($\alpha = (A - A_0)/(A_1 - A_0)$ mit A : gemessene Extinktion; A_1 : Extinktion des mit Perchlorat vollbeladenen Systems; A_0 : Extinktion des mit Rhodanid vollbeladenen Systems; $\lambda = 549 \text{ nm}$)

8.4 Elektrodialyseexperimente

Es wurde versucht, die mittels UV/VIS-Spektroskopie erhaltenen Resultate durch Elektrodialyseexperimente zu untermauern. Hierfür wurde ein Membranstapel bestehend aus fünf anfangs identischen Membranen, welche [RuOEP]CO als Carrier enthielten, während etwa zwei Stunden einer Stromstärke von $10 \mu\text{A}$ bei einer angelegten Spannung von ca. 80 V ausgesetzt. Beide Kammern der Elektrodialysezelle waren mit 0.01 M Natriumrhodanidlösung gefüllt. Nach Beendigung des Experiments wurden die einzelnen Membranen sofort voneinander getrennt. Die Bestimmung der Verteilung von [RuOEP]CO innerhalb des Stapels erfolgte anhand von UV/VIS-Messungen der Absorptionsbande des Rutheniumporphyrins bei 392 nm . Das Resultat ist in Abbildung 8.8 schematisch dargestellt.

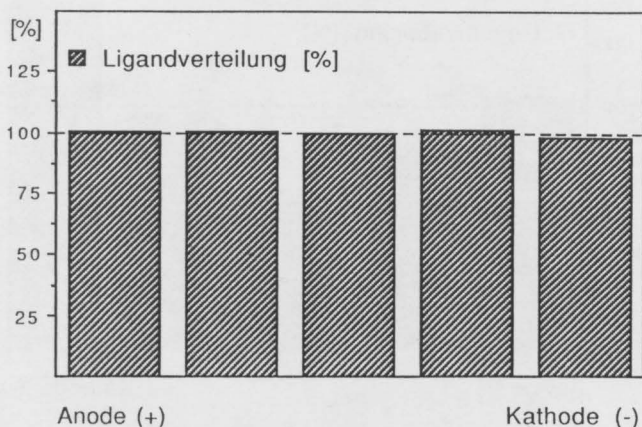


Abb. 8.8: Verteilung von [RuOEP]CO in einem Membranstapel bestehend aus fünf identischen PVC-Flüssigmembranen mit ETH 469 als Weichmacher nach zweistündiger Elektrodialyse bei ca. 80 V Spannung und $10 \mu\text{A}$ Stromstärke

Es ist ersichtlich, dass die Verteilung des Carriers innerhalb des Membranstapels homogen ist. Diese experimentelle Tatsache entspricht nicht ganz den üblichen Erwartungen. Eine Beladung des elektrisch neutralen Carriers mit Rhodanidionen führt zu einem negativ geladenen Carrier-Anion-Komplex. Dieser Komplex müsste demnach in Richtung Anode übergeführt werden, was eine Anreicherung des Komplexes im Membranstapel auf der Anodenseite und eine entsprechende Konzentrationsabnahme auf der Kathodenseite zur Folge hätte. Dieses Verhalten konnte in diesem Experiment aber nicht festgestellt werden. Offenbar verhindern bereits vorhandene anionische Zentren in der Membran, welche mit $[RuOEP]CO$ nicht in Wechselwirkung treten, die Aufnahme von Rhodanid aus der Messgutphase.

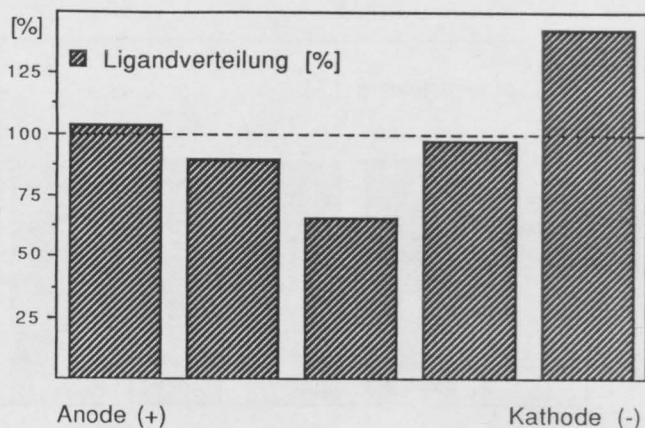


Abb. 8.9: Verteilung von $[RuOEP]CO$ in einem Membranstapel bestehend aus fünf identischen PVC-Flüssigmembranen 100 mol-% MTDDACI als Additiv und ETH 469 als Weichmacher nach zweistündiger Elektrodialyse bei ca. 10 V Spannung und 10 μA Stromstärke

Ein analoges Experiment wurde deshalb auch mit einem Membranstapel durchgeführt, welcher neben [RuOEP]CO noch 100 mol-% MTDDACl enthielt. Die nach Beendigung des Experiments beobachtete Verteilung von [RuOEP]CO ist in Abbildung 8.9 wiedergegeben.

Die Verteilung von [RuOEP]CO innerhalb des Membranstapels ist in diesem Fall etwas überraschend. Sowohl gegen die Anodenseite als auch gegen die Kathodenseite hin nimmt die Carrierkonzentration zu, während sie in der Mitte des Stapels am geringsten ist.

Die zwar nur geringe Zunahme der Carrierkonzentration auf der Anodenseite lässt sich durch die Beladung des [RuOEP]CO mit Anionen erklären, da der negativ geladene Carrier-Anion-Komplex Richtung Anode transportiert wird. Dies entspricht dem Verhalten, wie es für einen elektrisch neutralen anionenselektiven Carrier erwartet wird.

Die Anreicherung des Carriers auf der Kathodenseite ist etwas schwieriger zu verstehen. Ein Grund dafür ist sicher in der sogenannten Konzentrationspolarisierung der in der Membran vorhandenen lipophilen Kationen zu suchen, welche zweifellos Richtung Kathode übergeführt werden, aber die Membranphase nicht verlassen können (ähnlich wie im Falle der positiv geladenen Mangan(III)porphyrinkomplexe in Abbildung 7.11). Infolge des Elektroneutralitätsprinzips resultiert auch für die anionischen Spezies ein entsprechendes Konzentrationsprofil auf der Kathodenseite [140].

Damit konnten mit diesem Elektrodialyseexperiment gewisse Hinweise gegeben werden, dass [RuOEP]CO-Komplexe bei geeigneter Membranzusammensetzung als elektrisch neutrale Carrier für Anionen wirken können. Dabei ist sowohl ein analytisch-chemisch relevanter Einsatz als Ionophore in potentiometrischen Membranelektrodensystemen, wie auch ein Einsatz als Chromoionophore in Optodensystemen denkbar.

Ob mit dem Ersatz von Ruthenium(II) durch andere Metallzentren eine wesentliche Änderung des Selektivitätsverhaltens ent-

sprechender Sensoren bewirkt werden kann, ist noch ungeklärt. In einem vor kurzem erschienenen Artikel von Schmittchen über Wirt-Gast-Chemie werden auf jeden Fall auch neutrale Metallkomplexe als potentielle Wirte für Anionen in Betracht gezogen [141].

9. Experimenteller Teil

9.1 Allgemeines

9.1.1 Abkürzungen

| | |
|-------|---|
| EMK | Elektromotorische Kraft |
| FIM | Methode der konstanten Störionenaktivität (Fixed Interference Method) |
| SSM | Methode der getrennten Lösungen (Separate Solution Method) |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| RPTLC | Umkehrphasen-Dünnschichtchromatographie (Reverse Phase Thin Layer Chromatography) |

9.1.2 Verwendete Substanzen mit ihren Abkürzungen

| | |
|-----------------------|---|
| ACHPE | Aquo-cyano-heptakis(2-phenylethyl)cobyrinat-perchlorat, 1 , (Synthese und Charakterisierung siehe [43]) |
| Cl-P | Chlorparaffin (52G, Hüls, Küsnacht) |
| [CoCopo-I-TIPE]BrPy | Pyridino-[3,8,13,17-tetramethyl-2,7,12,18-tetra(propionsäureisopropylester)porphin]-cobalt(III)-bromid, 4 , (Synthese von B. Rusterholz analog zu [CoTPP-4'-CHE] BrPy, Charakterisierung siehe 9.1.3) |
| [CoMesopo-IX-DDE]BrPy | Pyridino-[7,12-diethyl-3,8,13,17-tetramethyl-2,18-di(propionsäuredecylester)porphin]-cobalt(III)-bromid, 5 , (Synthese von B. Rusterholz analog zu [CoTPP-4'-CHE] BrPy, Charakterisierung siehe 9.1.3) |
| [CoTPP-4'-CHE]BrPy | Pyridino-[5,10,15,20-tetra(4-hexyloxy-carbonyl)phenylporphin]-cobalt(III)-bromid, 3 , (Synthese und Charakterisierung siehe [97]) |

| | |
|-------------------|---|
| DOS | Sebacinsäure-bis-2-ethylhexylester (Selectophore, 84818, Fluka AG, Buchs) |
| ETH 2112 | Benzhydrol-3,3',4,4'-tetra-carbonsäure-tetra-undecylester (Selectophore, 12103, Fluka AG, Buchs) |
| ETH 469 | Decan-1,10-diyl-diglutarat-bis(1-butyl-pentylester), 2 , (Selectophore, 30585, Fluka AG, Buchs) |
| [MnCopo-I-TIPE]Cl | [3,8,13,17-tetramethyl-2,7,12,18-tetra (propionsäureisopropylester)porphin]-mangan(III)-chlorid, 10 , (Synthese von B. Rusterholz analog zu [MnTPP-4'-CHE]Cl, Charakterisierung siehe 9.1.3) |
| [MnTPP-4'-CHE]Cl | [5,10,15,20-tetra(4-hexyloxy-carbonyl)phenylporphin]-mangan(III)-chlorid, 9 , (Synthese und Charakterisierung siehe [97]) |
| [MnTPP]Cl | [5,10,15,20-tetraphenylporphin]-mangan(III)-chlorid, 8 , (97%, Aldrich 25475-4, Chemie Brunschwig AG, Basel) |
| MTDDACl | Tridodecylmethylammoniumchlorid, 6 , (Selectophore, 91661, Fluka AG, Buchs) |
| NOBA | 3-Nitrobenzylalkohol |
| o-NPOE | 2-Nitrophenyloctylether, 7 , (Selectophore, 73732, Fluka AG, Buchs) |
| PVC | Poly(vinylchlorid) (S704, hochmolekular, Lonza AG, Basel) |
| [RuOEP]CO | [2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphin]ruthenium(II)carbonyl, 11 , (Aldrich 29202-8, Chemie Brunschwig AG, Basel) |
| TEHP | Phosphorsäure-tris-(2-ethylhexylester), (Selectophore, 93299, Fluka AG, Buchs) |
| THF | Tetrahydrofuran, (puriss. p.a., 87368, Fluka AG, Buchs) |
| TOABr | Tetraoctylammoniumbromid, 12 , (purum, 88000, Fluka AG, Buchs) |

| | |
|---------------------|---|
| Reinheit: | 98 % (GPC) |
| UV/VIS: | (CH ₂ Cl ₂) 559, 527, 416, 345 [nm] |
| ¹ H-NMR: | (CDCl ₃) 0.23 (d, 2H, o-H von Pyridin), 0.85 (m, 6H, CH ₃ der Estergruppen), 1.22 (m, 28H, CH ₂), 1.56 (m, 4H, CH ₂), 1.89 (m, 6H, CH ₃ der Ethylgruppen), 3.28 (m, 4H, CH ₂ an Carbonylgruppe), 3.7 (m, 12H, CH ₃ an Porphyrinring), 4.09 (m, 8H, OCH ₂ und CH ₂ der Ethylgruppen), 4.44 (m, 4H, CH ₂ an Porphyrinring), 4.66 (t, 2H, m-H von Pyridin), 5.68 (t, 1H, p-H von Pyridin) 10.21 (m, 4H, H an Porphyrinring) |

[3,8,13,17-tetramethyl-2,7,12,18-tetra(propionsäureisopropylester)porphin]-mangan(III)-chlorid, **10**:

| | |
|-----------|---|
| Reinheit: | ~ 98 % (GPC) |
| IR: | (CHCl ₃) 2982, 1722, 1607, 1328, 1141, 1109, 1065, etc. [cm ⁻¹] |
| MS (FAB): | (NOBA), 875 (rel. Intensität 100 %, M ⁺ -Cl), 833 (6, M ⁺ -Cl-43+H), 788 (8, M ⁺ -Cl-87) |

9.2 EMK-Messungen

9.2.1 Herstellung von PVC-Flüssigmembranen

Die für die EMK-Messungen verwendeten Flüssigmembranen setzten sich aus 1 Gew.% Ligand, 33 Gew.% PVC und 66 Gew.% Weichmacher zusammen. Zur Herstellung der Membranen wurden jeweils total 180 mg an Membrankomponenten in ein Pillenglas eingewogen. Anschliessend wurde die Mischung in ca. 3 ml frisch destilliertem THF gelöst und in einen Glasring mit 24 mm Durchmesser pipettiert, welcher mit der plangeschliffenen Seite auf einer Glasplatte lag. Damit das Lösungsmittel nicht allzu schnell verdunstete, wurden die Glasringe mit einer weiteren Glasplatte so bedeckt, dass nur ein kleiner Zwischenraum blieb. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels konnten mit einem Locheisen Membranen von 7mm Durchmesser und ca. 0.2 mm Dicke ausgestanzt werden.

9.2.2 Verwendete Elektroden

Die Membranscheiben wurden in Philips-Elektrodenkörper eingebaut (IS-561; N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland). Als Innenableitelektrode gelangte ein Ag/AgCl-Elektrode mit folgenden Innenableitlösungen zum Einsatz:

- Für die auf Cobesterderivaten und Cobaltporphyrinen beruhenden Elektroden (Kap.4):
0.01 M NaCl, 0.01 M NaNO₂
- Für alle anderen Elektroden:
0.01 M NaCl

Als äussere Referenzelektrode wurde eine Kalomelektrode (Double Junction Typ) eingesetzt [52], wobei als Referenzelektrolyt eine gesättigte KCl-Lösung und als Brückenelektrolyt 1 M LiOAc-Lösung diente.

Die pH-Vergleichsmessungen wurden mit einer Glasmembranelektrode durchgeführt (GA 110, Philips [142]).

9.2.3 Messgeräte

Für die EMK-Messungen wurde ein 16-Kanal-Elektrodenmonitor verwendet, welcher mit FET-Operationsverstärkern AD 515 KH bestückt war (Eingangsimpedanz $10^{13} \Omega/2\text{pF}$; Eingangsruhestrom $< 150 \text{ fA}$; virtuelle Verminderung der (Kabel)Kapazität; Analog Devices, Norwood, MA.). Das Signal wurde mit einem 14-Bit A/D-Wandler DT 1744 digitalisiert (sukzessive Approximierung; Vollausschlag $\pm 500 \text{ mV}$; Data Translation, Natick, MA.). Dies ergab eine maximale Auflösung von $60 \mu\text{V}$. Die Datenerfassung erfolgte mit einem Einplatinencomputer (SBC 80/20-4; Intel Corp. , Santa Clara, CA.; Speicherwertkarte SBC 116A; Intel; Arithmetikprozessorkarte AMC

95/6011; Advanced Micro Computers, Santa Clara, CA:), welcher in Assembler programmiert war. Das Messgerät ermöglichte den Einsatz eines automatischen Probenwechslers (624,0030; Metrohm AG, Herisau).

9.2.4 Messmethoden und Auswerteverfahren

Alle Messungen erfolgten, sofern nichts anderes vermerkt wird, bei 20 ± 1 °C.

Methode der getrennten Lösungen (SSM) [62,63,64]:

Die Ermittlung der Selektivitätsfaktoren $K_{Cl X}^{pot}$ erfolgte in 0.1 M Elektrolytlösungen. Der pH-Wert der Lösungen wurde mit 0.01 M TRIS und Schwefelsäure auf 7.4 ± 0.1 eingestellt. Dies ergab einen Sulfatgehalt von rund $4.4 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter.

Methode der konstanten Störionenaktivität (FIM) [62,63,64]:

Um Selektivitätskoeffizienten $K_{X Y}^{pot}$ zu bestimmen, wurden Elektrodenfunktionen des Primärions X gemessen. Die Lösungen enthielten jeweils einen konstanten Hintergrund des Störions Y. Die Konzentration des Störions Y wurde auf Grund der physiologischen Gegebenheiten gewählt [143]. Die Lösungen wurden ebenfalls mit TRIS-Pufferlösung auf einen pH-Wert von 7.4 ± 0.1 eingestellt. Die Auswertung erfolgte graphisch.

Elektrodenfunktionen:

Die Aufnahme von Elektrodenfunktionen für verschiedene Anionen erfolgte in ungepufferten Lösungen.

pH-Abhängigkeit der Elektrodenfunktionen:

Je 50 ml 0.1M HCl und 0.05 M H₂SO₄ wurden mit NaOH-Lösung unterschiedlicher Konzentration titriert. Die NaOH-Lösungen enthielt 0.1 M NaCl bzw. 0.05 M Na₂SO₄ als Hintergrundelektrolyt, sodass die Chlorid- bzw. Sulfatkonzentration während der Titration konstant blieb. Die schrittweise pH-Änderung wurde mittels einer Glaselektrode verfolgt.

Auswerteverfahren:

Die gemessenen EMK-Werte wurden um die Beiträge des Flüssigkeitspotentials nach Henderson (Kap. 4.2) korrigiert. Die Einzelionenaktivitäten wurden gemäss dem Debye-Hückel-Verfahren (Kap. 4.3) berechnet. Die benötigten Parameter wurden mit Ausnahme der Aktivitätskoeffizienten [144] und der Ionenäquivalentleitfähigkeit für Nitrit [145] der Literaturstelle [57] entnommen. Für die Berechnungen und Auswertungen sowie deren graphische Darstellung wurde ein in BASIC programmierbarer Tischrechner (HP-85; Hewlett-Packard, Palo Alto, CA.) mit Plotter (HP-7225B; Hewlett-Packard, Palo Alto, CA.) verwendet. Die statistischen Auswertungen erfolgten nach [146].

9.3 Stromlose Transportexperimente

9.3.1 Herstellung der Membranen

Die Zusammensetzung und Herstellung der Membranen erfolgte analog zu 9.2.1. Es wurden jedoch Glasringe mit 58 mm Durchmesser verwendet. Die eingewogene Menge betrug rund 200 mg, woraus Membranen mit einer Dicke von ca. 40 μm resultierten.

9.3.2 Durchführung der Experimente

Die Transportexperimente wurden in einer Zelle aus Kel-F durchgeführt, welche aus zwei Hälften mit je 60 ml Kammervolumen bestand. Zwischen die beiden Zellhälften konnte eine Membran eingespannt werden (Durchmesser 4 cm), sodass eine aktive Oberfläche von 12.4 cm^2 auf beiden Seiten resultierte. Die Lösungen in den beiden Zellhälften wurden während des ganzen Experiments mittels Magnetrührern gerührt. Für die Bestimmung der transportierten Menge an Nitrit wurden auf der Seite der Empfängerlösung im Abstand von jeweils ca. zwölf Stunden je 100 μl an Lösung entnommen.

9.3.3 Bestimmung der Nitritkonzentration

Die Bestimmung der Nitritkonzentration erfolgte mittels differentieller Puls polarographie gemäss der in der Literatur beschriebenen Methode [80,81,82]. Beim Polarographen handelte es sich um einen Polarecord E 506 (2.506.0020; Metrohm Ag, Herisau) und einen VA-Stand 663 (2.663.0024; Metrohm Ag, Herisau), der zur Handhabung der geringen Lösungsvolumina mit einer Mikrozelle nach Stelte (6.5304.000, Metrohm Ag, Herisau) betrieben wurde. Die Lösungen wurden vor der Analyse jeweils während fünf Minuten mit Argon gespült.

9.4 Elektrodialyseexperimente

9.4.1 Membranstapel

Es wurden jeweils fünf Membranen von ca. 100 μm Dicke aufeinandergelegt. Die Herstellung der Membranen erfolgte analog zu 9.2.1 und 9.3.1 in Glasringen mit 28 mm-Durchmesser.

9.4.2 Durchführung der Experimente

Die Elektrodialyseexperimente wurden in einer aus Kel-F bestehenden Zelle mit je 30 ml Volumen pro Halbzelle durchgeführt, in welche der Membranstapel eingespannt war. Die Lösungen wurden während des ganzen Experiments gerührt. Als Elektroden dienten zwei Silberdrähte. Während der Elektrolyse wurde der Stromfluss durch Variation der Spannung konstant gehalten. Die Ausrüstung zur Kontrolle des Stromflusses bestand aus einem in Pascal programmierbaren Computer (Apple IIe; Apple Computer, Cupertino, CA.), einer programmierbaren Stromquelle (Keithley 222; Keithley Instruments S.A., Dübendorf) sowie einem Digital Multimeter (Solar-

tron/Schlumberger 7150 plus; Solartron Instruments, Farnborough, England).

9.4.3 Auswertung

Nach Beendigung des Experiments wurden die einzelnen Membranen des Stapels sofort getrennt. Mit einem Lochzeisen wurden aus deren Zentren Scheiben mit 20 mm Durchmesser ausgestochen, gewogen und in THF aufgelöst. Der Ligandgehalt der einzelnen Lösungen wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie bestimmt und auf die eingewogene Menge Membranmaterial normiert.

9.5 **Optische Sensoren**

Der in Kapitel 8 beschriebene optische Sensor wurde in Zusammenarbeit mit K. Seiler realisiert. Experimentelle Details über die Herstellung von geeigneten Flüssigmembranen, das Messverfahren und die Auswertung der Extinktionskurve als Funktion der Zusammensetzung des Messguts sind in seiner Dissertation [134] sowie in der Literatur [135,136] zu finden.

9.6 **UV/VIS-Spektroskopie**

Für die Aufnahmen der UV/VIS-Spektren standen zwei verschiedene Geräte zur Verfügung. Alle Messungen im Zusammenhang mit den optischen Sensoren wurden auf einem Uvikon 810 Spektrophotometer (Kontron Instruments AG, Zürich) durchgeführt. Für die übrigen Messungen gelangte ein PE 555 Spektrophotometer (Perkin-Elmer & Co GmbH, Bodenseewerk, Deutschland) zum Einsatz.

9.7 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren von Flüssigmembranen wurden auf einem Fouriertransformations-Infrarotspektrophotometer (Mattson Sirius 100; Mattson Instruments Inc., Madison, Wisconsin) aufgenommen. Die Auflösung betrug 2 cm^{-1} . Die Herstellung der Membranen erfolgte analog zu Kap. 9.2.1 mit dem einzigen Unterschied, dass die Ligandmenge in diesem Fall 2 Gew.% betrug und für die IR-Untersuchungen Membranscheiben mit 1.3 cm Durchmesser ausgestanzt wurden.

10. Literaturverzeichnis

- [1] Treadwell F.P., *Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie*, Band I : Qualitative Analyse, Herausgeber W.D. Treadwell, 20. Auflage, Franz Deuticke, Wien 1946.
- [2] Treadwell F.P., *Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie*, Band II : Qualitative Analyse, Herausgeber W.D. Treadwell, 20. Auflage, Franz Deuticke, Wien 1946.
- [3] Treadwell W.D., *Tabellen und Vorschriften zur Quantitativen Analyse*, 2.Auflage, Franz Deuticke, Wien 1947.
- [4] Behrend R., *Elektrometrische Analyse*, Z. Phys. Chem. 11, 466 - 491 (1893).
- [5] Crotofino F., *Studien über Oxydationspotentiale*, Z. Anorg. Allg. Chem. 24, 219 - 262 (1900).
- [6] Dutoit P., von Weisse G., *Volumétrie Physico-Chimique. III. - Précipitations suivies par les Différences de Potentiel*, J. Chim. Physique 9, 578 - 607 (1911).
- [7] Dutoit P., von Weisse G., *Volumétrie Physico-Chimique. IV. - Dosages du Cuivre et de l'Argent*, J. Chim. Physique 9, 608 - 629 (1911).
- [8] Dutoit P., von Weisse G., *Volumétrie Physico-Chimique. V - Dosage et Séparation des Halogénures*, J. Chim. Physique 9, 630 - 640 (1911).
- [9] Hildebrand J.H., *Some Applications of the Hydrogen Electrode in Analysis, Research and Teaching*, J. Am. Chem. Soc. 35, 847 - 871 (1913).

- [10] Treadwell W.D., *Zur Theorie der Elektrometrischen Titration*, *Helv. Chim. Acta* **2**, 672 - 680 (1919).
- [11] Treadwell W.D., *Ein Beitrag zur Elektrometrischen Titration*, *Helv. Chim. Acta* **2**, 680 - 697 (1919).
- [12] Treadwell W.D., Janett S., Blumenthal M., *Über die Titration von Silberion und Chlorion in Gegenwart von Schutzkolloiden*, *Helv. Chim. Acta* **6**, 513 - 518 (1923).
- [13] Treadwell W.D., Köhl A., *Über die elektrometrische Titration des Fluorions*, *Helv. Chim. Acta* **8**, 500 - 507 (1925).
- [14] Böttger W., *Physikalische Methoden der Analytischen Chemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1939, S. 478 ff.
- [15] Haber F., *Über feste Elektrolyte, ihre Zersetzung durch den Strom und ihr elektromotorisches Verhalten in galvanischen Ketten*, *Ann. Physik* **26** (4), 927 - 973 (1908).
- [16] Trümpler G., *Zur Kenntnis des elektromotorischen Verhaltens von Metallverbindungen mit Elektronenleitung*, *Z. Phys. Chem.* **99**, 9 - 56 (1921).
- [17] Tendeloo H.J.C., *Researches on adsorption-electrodes II. Mineral-electrodes*, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam (Proc. of the Section of Sciences)* **38**, 434 - 441 (1935).
- [18] Kolthoff I.M., Sanders H.L., *Electric Potentials at Crystal Surfaces, and at Silver Halide Surfaces in Particular*, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 416 - 420 (1937).
- [19] Marshall C.E., *The Use of Zeolitic Membrane Electrodes*, *J. Phys. Chem.* **43**, 1155 - 1164 (1939).

- [20] Pungor E., Hollós-Rokosinyi E., *Über die Anwendung von Membranelektroden bei der Untersuchung Ionenkonzentrationen*, Acta Chim. Hung. 27, 63 - 68 (1961).
- [21] Frant M.S., Ross J.W., *Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution*, Science 154, 1553 - 1555 (1966).
- [22] Cremer M., *Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten*, Z. Biol. 47, 562 - 608 (1906).
- [23] Bloch R., Shatkay A., Saroff A., *Fabrication and Evaluation of Membranes as Specific Electrodes for Calcium Ions*, Biophys. J. 7, 865 - 877 (1967).
- [24] Moody G.J., Oke R.B., Thomas J.D.R., *A Calcium-sensitive Electrode Based on a Liquid Ion Exchanger in a Poly(vinyl chloride) Matrix*, Analyst 95, 910 - 919 (1970).
- [25] Sollner K., Shean G., *Liquid Ion-Exchange Membranes of Extreme Selectivity and High Permeability for Anions*, J. Am. Chem. Soc. 86, 1901 - 1902 (1964).
- [26] Sollner K., Shean G., *Liquid Ion Exchange Membranes of Extreme Ionic Selectivity and High Transmissivity*, Protoplasma 63, 174 - 180 (1967).
- [27] Ross J.W., in *Ion-Selective Electrodes*, Kap. 2, Herausgeber R.A. Durst, NBS Special Publication 314, Washington 1969.
- [28] Potterton S.S., Shults W.D., *An Evaluation of the Performance of the Nitrate-Selective Electrode*, Anal. Lett. 1 (2), 11 - 22 (1967).

- [29] Ishibashi N., Kohara H., *Perchlorate Ion-Selective Electrodes with the Liquid Membranes of the o-Phenanthroline Chelate or its Related Compounds*, Anal. Lett. 4 (11), 785 - 792 (1971).
- [30] Ishibashi N., Kina K., *The Liquid Membranes of the Thiocyanate Ion-Sensitive Electrode*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 2454 - 2456 (1973).
- [31] Morf W.E., *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1981.
- [32] Hofmeister F., *Zur Lehre von der Wirkung der Salze*, Arch. Exp. Pathol. Pharmacol. 24, 247 - 260 (1888).
- [33] Weiss H., *Der Einsatz von Anionenaustauschern in Flüssigmembranelektroden*, Diss. ETH Zürich, Nr. 8814 , 1989.
- [34] Wuthier U., Pham H.V., Zünd R., Welti D., Funck R.J.J., Bezegh A., Ammann D., Pretsch E., Simon W., *Tin Organic Compounds as Neutral Carrier for Anion Selective Electrodes*, Anal. Chem. 56, 535 - 538 (1984).
- [35] Funck R.J.J., *Ionenselektive Flüssigmembranelektroden für die Bestimmung von Hydrogenkarbonataktivitäten*, Diss. ETH Zürich, Nr. 7173 , 1983.
- [36] Zünd R.E., *Untersuchungen an zinnorganischen Verbindungen im Hinblick auf einen Einsatz als Ionophore in Flüssigmembranelektroden mit Selektivität für Bicarbonationen*, Diss. ETH Zürich, Nr. 7144 , 1982.
- [37] Wuthier U., *Zinnorganische Verbindungen als neutrale Carrier mit Anionen-Selektivität in Flüssigmembran-Elektroden*, Diss. ETH Zürich, Nr. 8291 , 1987.

- [38] Pham H.V., *Molekulare Grundlagen der Wechselwirkung von zinnorganischen Verbindungen mit Anionen und Konsequenzen für deren Einsatz als Ionophore in Flüssigmembranelektroden*, Diss. ETH Zürich, Nr. 8315 , 1987.
- [39] Meyerhoff M.E., Pretsch E., Welti D.H., Simon W., *Role of Tri-fluoroacetophenone Solvents and Quarternary Ammonium Salts in Carbonate-Selective Liquid Membrane Electrodes*, Anal. Chem. 59, 144 - 150 (1987).
- [40] Schulthess P., Ammann D., Simon W., Caderas Ch., Stepánek R., Kräutler B., *A Lipophilic Derivative of Vitamin B₁₂ as a Selective Carrier for Anions*, Helv. Chim. Acta 67, 1026 - 1032 (1984).
- [41] Schulthess P., *Entwicklung von hochselektiven NO₂⁻- und pH-Flüssigmembranelektroden und Konzept für einen neuartigen Glucosesensor*, Diss. ETH Zürich, Nr. 7969 , 1986.
- [42] Schulthess P., Ammann D., Kräutler B., Caderas C., Stepánek R., Simon W., *Nitrite-Selective Liquid Membrane Electrode*, Anal. Chem. 57, 1397 - 1401 (1985).
- [43] Stepánek R., Kräutler B., Schulthess P., Lindemann B., Ammann D., Simon W., *Aquocyanocobalt(III)-hepta(2-phenylethyl)-cobyrinate as a Cationic Carrier for Nitrite-Selective Liquid-Membrane Electrodes*, Anal. Chim. Acta 182, 83 - 90 (1986).
- [44] Huser M., *Metallporphyrine als anionenselektive Komponenten in PVC-Flüssigmembranelektroden*, Diplomarbeit ETH Zürich, 1984.
- [45] Halder E., *Synthetische Lipophile Guanidinderivate als Anionenselektive Komponenten für Flüssigmembranelektroden*, Diss. ETH Zürich, Nr. 8276 , 1987.

- [46] Lindemann B., *Lipophile Cobester-Derivate und Metallporphyrine als anionenselektive Komponenten in Flüssigmembran-Elektroden*, Diplomarbeit ETH Zürich, 1985.
- [47] Nernst W., *Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen*, Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl. 4, 129 - 181 (1889).
- [48] Eisenman G., Rudin D.O., Casby J.U., *Glass Electrode for Measuring Sodium Ion*, Science 126, 831 - 834 (1957).
- [49] Nicolsky B.P., *Theory of the Glass Electrode*, Acta Physicochim. URSS Z, 597 - 610 (1937).
- [50] Henderson P., *Zur Thermodynamik der Flüssigkeiten*, Z. Phys. Chem. 59, 118 - 127 (1907).
- [51] Henderson P., *Zur Thermodynamik der Flüssigkeiten*, Z. Phys. Chem. 63, 325 - 345 (1908).
- [52] Dohner R.E., Wegmann D., Morf W.E., Simon W., *Reference Electrode with Free-Flowing Free-Diffusion Liquid Junction*, Anal. Chem. 58, 2585 - 2589 (1986).
- [53] Hückel E., *Zur Theorie konzentrierterer wässriger Lösungen starker Elektrolyte*, Phys Z. 26, 93 - 147 (1925).
- [54] Guggenheim E.A., *The Specific Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes*, Philos. Mag 19 (7), 588 - 643 (1935).
- [55] Davies C.W., *The Extent of Dissociation of Salts in Water. Part VIII. An Equation for the Mean Ionic Activity Coefficient of an Electrolyte in Water, and a Revision of the Dissociation Constants of Some Sulphates*, J. Chem. Soc., 2093 - 2100 (1938).

- [56] Meier P.C., Ammann D., Morf W.E., Simon W., *Liquid-membrane Ion-selective Electrodes and Their Biomedical Applications*, in: *Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices*, Kap. 2, Editor J. Koryta, J. Wiley & Sons, Chichester 1980.
- [57] Meier P.C., *Two-Parameter, Debye-Hückel Approximation for the Evaluation of Mean Activity Coefficients of 109 Electrolytes*, *Anal. Chim. Acta* 136, 363 - 368 (1982).
- [58] MacInnes D.A., *The Activities of the Ions of Strong Electrolytes*, *J. Am. Chem. Soc.* 41, 1086 - 1092 (1919).
- [59] Bates R.G., Guggenheim E.A., *Report on the Standardization of pH and Related Terminology*, *Pure Appl. Chem.* 1, 163 - 168 (1960).
- [60] Stokes R.H., Robinson R.A., *Ionic Hydration and Activity in Electrolyte Solutions*, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1870 - 1878 (1948).
- [61] Bates R.G., *Ion Activity Scales for Use with Selective Ion-Sensitive Electrodes*, *Pure Appl. Chem.* 36, 407 - 420 (1973).
- [62] Guilbault G.G., Durst R.A., Frant M.S., Freiser H., Hansen E.H., Light T.S., Pungor E., Rechnitz G., Rice N.M., Rhom T.J., Simon W., Thomas J.D.R., *Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes*, *Pure Appl. Chem.* 48, 127 - 132 (1976).
- [63] Guilbault G.G., Durst R.A., Frant M.S., Freiser H., Hansen E.H., Light T.S., Moody G.J., Pungor E., Rechnitz G., Rice N.M., Rhom T.J., Ruzicka J., Simon W., Thomas J.D.R., *Recommendations for Publishing Manuscripts on Ion-Selective Electrodes*, *IUPAC Inf. Bull.*, 70 - 74 (1978).

- [64] Moody G.J., Thomas J.D.R., *Selective Ion Sensitive Electrodes*, Merrow, Watford 1971.
- [65] Conti F., Eisenman G., *The Steady-State Properties of an Ion Exchange Membrane with Mobile Sites*, *Biophys. J.* 6, 227 - 246 (1966).
- [66] Sandblom J., Eisenman G., Walker J.L., *Electrical Phenomena Associated with the Transport of Ions and Ion Pairs in Liquid Ion Exchange Membranes. I. Zero Current Properties*, *J. Phys. Chem.* 71, 3862 - 3870 (1967).
- [67] Morf W.E., Simon W., *Influence of Anionic Sites in Solvent Polymeric Membranes on Potential Response and Ion-Selectivity Behavior*, *Anal. Lett.* 22 (5), 1171 - 1184 (1989).
- [68] Morf W.E., Simon W., *Ion-Selective Electrodes Based on Neutral Carriers*, in: *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, Vol. 1, Kap. 3, Editor H. Freiser, Plenum, New York 1978.
- [69] Erne D., Morf W.E., Arvanitis S, Cimerman Z., Ammann D., Simon W., *Durch elektrisch geladene Ionophore induzierter Ionentransport in Modellmembranen mit Selektivität für Magnesium und Calcium*, *Helv. Chim. Acta* 62, 994 - 1006 (1979).
- [70] Morf W.E., Huser M., Lindemann B., Schulthess P., Simon W., *Selective Transport Membranes and their Applicability for Novel Sensors*, *Helv. Chim. Acta* 69, 1333 - 1342 (1986).
- [71] Morf W.E., private Mitteilung.

- [72] Simon W., Ammann D., Lindemann B., Meyerhoff M.E., Morf W.E., Oesch U., Pretsch E., *Sensors for Ions and Neutral Species Based on a Selective Substrate Permeation Through Membranes*, Proceedings of the 1st Bioelectroanalytical Symposium, Matrafüred, Hungary, 1986, Bioelectroanalysis 1, Eds. E. Pungor and I. Buzás, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1987.
- [73] Morf W.E., Huser M., Lindemann B., Simon W., *Selective Transport Membrane Sensors: Design of a New Class of Biosensors*, Proceedings of the 1st Bioelectroanalytical Symposium, Matrafüred, Hungary, 1986, Bioelectroanalysis 1, Eds. E. Pungor and I. Buzás, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1987.
- [74] Uto M., Yoshida H., Sugawara M., Umezawa Y., *Uphill Transport Membrane Electrodes*, Anal. Chem. 58, 1798 - 1803 (1986).
- [75] Behr J.-P., Kirch M., Lehn J.-M., *Carrier-Mediated Transport through Bulk Liquid Membranes: Dependence of Transport Rates and Selectivity on Carrier Properties in a Diffusion-Limited Process*, J. Am. Chem. Soc. 107, 241 - 246 (1985).
- [76] Choy E.M., Evans D.F., Cussler E.L., *A Selective Membrane for Transporting Sodium Ion against Its Concentration Gradient*, J. Am. Chem. Soc. 96, 7085 - 7090 (1974).
- [77] Fyles T.M., Malik-Diemer V.A., Whitfield D.M., *Membrane transport systems. II. Transport of alkali metal ions against their concentration gradients*, Can. J. Chem. 59, 1734 - 1744 (1981).
- [78] Morf W.E., Arvanitis S., Simon W., *Selective Transport, Coupled to a Counterflow of Protons, of Ions Across Neutral Carrier Membranes*, Chimia 33, 452 - 457 (1979).
- [79] Villiger A., Morf W.E., Simon W., *Stromloser Ionentransport und Potentiometrie an Membranen mit Chromoionophoren für Li^+ und UO_2^{2+}* , Helv. Chim. Acta 66, 1078 - 1089 (1983).

- [80] Chang S.K., Kozeniauskas R., Harrington G.W., *Determination of Nitrite Ion Using Differential Pulse Polarography*, Anal. Chem. 49, 2272 - 2275 (1977).
- [81] Sulaiman S.T., *Determination of Nitrite Ion and Sulfanilic and Orthanilic Acids by Differential Pulse Polarography*, Anal. Chem. 56, 2405 - 2407 (1984).
- [82] Sulaiman S.T., Akrawi B.A., *Differential-pulse Polarographic Determination of Nitrite*, Analyst 109, 1545 - 1547 (1984).
- [83] Morf W.E., Schulthess P., Huser M., Simon W., *Design of Ion-Selective Electrodes - Capabilities and Limitations*, Analytikertreffen 1985, Neubrandenburg, DDR, Elektrochemische Analysenmethoden, Ed. der Rektor der Karl-Marx Universität, Karl-Marx Universität, Leipzig, 1986.
- [84] Oesch U., Simon W., *Life Time of Neutral Carrier Based Ion Selective Liquid-Membrane Electrode*, Anal. Chem. 52, 692 - 700 (1980).
- [85] Oesch U., Xu A., Brzózka Z., Suter G., Simon W., *Plasticizers of High Lipophilicities for Clinically Relevant Ion-Selective Electrodes (ISE) and Multisensing Field Effect Transistors (ISFET)*, Chimia 40, 351 - 353 (1986).
- [86] Oesch U., *Thermodynamisches und kinetisches Verhalten von elektrisch neutralen, ionenselektiven Liganden im Zweiphasensystem Wasser/Flüssigmembran*, Diss. ETH Zürich, Nr. 6294, 1979.
- [87] Schlatter K., *Beitrag zur Entwicklung eines potentiometrischen Messsystems zur direkten in-vivo Erfassung von Kationenaktivitäten in Blut während der Hämodialyse*, Diss. ETH Zürich, Nr. 8624, 1988.

- [88] Daunert S., Bachas L.G., *Anion-Selective Electrodes Based on a Hydrophobic Vitamin B₁₂ Derivative*, Anal. Chem. 61, 499 - 503 (1989).
- [89] Simon W., Ammann D., Pretsch E., Morf W.E., Oesch U., Huser M., Schulthess P., *Design of Ionophores for a Carrier-Induced Ion Transport Through Bulk Membranes*, International Symposium on Ion Transport Through Membranes, Nagoya, Japan, 1985, Ion Transport Through Membranes, Eds. K. Yagi and B. Pullman, Academic Press Inc., Tokyo, Orlando, San Diego, New York, Austin, Boston, London, Sydney, Toronto, 1987, S. 1 - 16.
- [90] Pratt J.M., *Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂*, Academic Press, London, 1972, S. 216 - 217.
- [91] Fleischer E.B., Jacobs S., Mestichelli L., *The Kinetics of the Reaction of Cobalt(III) and Iron(III) Hematoporphyrin with Cyanide and Thiocyanate. Evidence for a Dissociative Mechanism*, J. Am. Chem. Soc. 90, 2527 - 2531 (1968).
- [92] Pasternack R.F., Cobb M.A., *Reactions of a Water Soluble Cobalt Porphyrin with Thiocyanate*, Biochem. Biophys. Res. Commun. 51, 507 - 511 (1973).
- [93] Pasternack R.F., Cobb M.A., *The Substitution Reactions of a Water Soluble Cobalt(III) Porphyrin with Thiocyanate as a Function of pH*, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 4327 - 4339 (1973).
- [94] Ashley K.R., Berggren M., Cheng M., *Kinetics of Substitution Reactions of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetra-(4-N-methylpyridyl)porphinediaquocobalt(III)*, J. Am. Chem. Soc. 97, 1422 - 1426 (1975).
- [95] Pasternack R.F., Parr G.R., *Substitution Reactions of Tetracarboxyphenylporphinatocobaltate(III) with Thiocyanate and Pyridine as a Function of pH*, Inorg. Chem. 15, 3087 - 3093 (1976).

- [96] Ashley K.R., Au-Young S., *Kinetics of Substitution Reactions of $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetra-(*p*-sulfonatophenyl)porphinatodi-aquocobaltate(III)*, Inorg. Chem. 15, 1937 - 1939 (1976).
- [97] Ammann D., Huser M., Kräutler B., Rusterholz B., Schulthess P., Lindemann B., Halder E., Simon W., *Anion Selectivity of Metalloporphyrins in Membranes*, Helv. Chim. Acta 69, 849 - 854 (1986).
- [98] Wegmann D., Weiss H., Ammann D., Morf W.E., Pretsch E., Sugahara K., Simon W., *Anion-Selective Liquid Membrane Electrodes Based on Lipophilic Quarternary Ammonium Compounds*, Mikrochim. Acta 1984 III, 1 - 16.
- [99] Hulanicki A., Lewandowski R., *Some Properties of Ion Selective Electrodes Based on Poly(vinylchloride) Membranes with Liquid-Ion-Exchanger*, Chem. Analit. (Warsaw) 19, 53 - 61 (1974).
- [100] Morf W.E., *Diffusion Phenomena: Their Effect on the Characteristics of Ion-Selective Electrodes*, in Proceedings of the 3rd Symposium on Ion-Selective Electrodes, Eds. E. Pungor and I. Buzás, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981.
- [101] Senkyr J., Petr J., *Method for Calculation of the Concentration Dependence of K^{pot} Value for Liquid Membranes with Charged Carrier*, in Proceedings of the 3rd Symposium on Ion Selective Electrodes, Eds. E. Pungor and I. Buzás, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981.
- [102] Pratt J.M., *Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂*, Academic Press, London, 1972, S. 337.
- [103] Dinten O., *Experimentelle und theoretische Beiträge zur membranologischen Verbesserung von ionenselektiven Elektroden beruhend auf PVC-Flüssigmembranen*, Diss. ETH Zürich, Nr. 8591, 1988.

- [104] Hodinár A., Jyo A., *Thiocyanate Solvent Polymeric Membrane Ion-Selective Electrode Based on Cobalt(III) $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ tetraphenylporphin Anion Carrier*, Chem. Lett., im Druck.
- [105] Hodinár A., Jyo A., *Contribution of Membrane Components to Overall Response of Anion Carrier Based Solvent Polymeric Membrane Ion-Selective Electrode*, Anal. Chem. 61, 1169 - 1171 (1989).
- [106] Oesch U., Ammann D., Pham H.V., Wuthier U., Zünd R., Simon W., *Design of Anion-selective Membranes for Clinically Relevant Sensors*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 82, 1179 - 1186 (1986).
- [107] Oesch u., Ammann D., Simon W., *Ion-Selective Membrane Electrodes for Clinical Use*, Clin. Chem. 32, 1448 - 1459 (1986).
- [108] Chaniotakis N.A., Chasser A.M., Meyerhoff M.E., Groves J.T., *Influence of Porphyrin Structure on Anion Selectivities of Manganese(III) Porphyrin Based Membrane Electrodes*, Anal. Chem. 60, 185 - 188 (1988).
- [109] Guggi M., *Darstellung von elektrisch neutralen Carriern für A-Kationen und Entwicklung von Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} - und Ba^{2+} -Sensoren*, Diss. ETH Zürich, Nr. 5866, 1977.
- [110] Huser M., Pungor E., Simon W., in Vorbereitung.
- [111] Rekker R.F., *The Hydrophobic Fragmental Constant*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1977.
- [112] Ozawa S., private Mitteilung.
- [113] Seiler K., *Ionenselektive Mikroelektroden zur intra- und extrazellulären Chloridbestimmung*, Diplomarbeit ETH Zürich, 1987.

- [114] Bühner T., Diss. ETH Zürich, in Vorbereitung.
- [115] Kondo Y., Bühner T., Seiler K., Frömter E., Simon W., *A new double-barrelled, ionophore-based microelectrode for chloride ions*, eingereicht zur Veröffentlichung bei Plügers Arch.
- [116] Hansch C., Muir R.M., Fujita T., Maloney P.P., Geiger F., Streich M., *The Correlation of Biological Activity of Plant Growth Regulators and Chloromycetin Derivatives with Hammett Constants and Partition Coefficients*, J. Am Chem. Soc. **85**, 2817 - 2824 (1963).
- [117] Hansch C., Fujita T., *ρ - σ - π Analysis. A Method for the Correlation of Biological Activity and Chemical Structure*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1616 - 1626 (1964).
- [118] Boucher L.J., *Manganese Porphyrin Complexes*, Coord. Chem. Rev. **7**, 289 -329 (1972).
- [119] Boucher L.J., *Manganese Porphyrin Complexes. V. Axial Interactions in Manganese(III) Porphyrins*, Ann. N.Y. Acad. Sci. **206**, 409 - 419 (1973).
- [120] Fleischer E.B., Krishnamurthy M., *Substitutionally Labile Chromium(III)*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3784 - 3786 (1971).
- [121] Fleischer E.B., Krishnamurthy M., *Kinetics of the Substitution Reactions of a Cr(III)-Porphyrin*, J. Coord. Chem. **2**, 89 - 100 (1972).
- [122] Fleischer E.B., Krishnamurthy M., *Relationships between Porphyrin Structure and Reactivity*, Ann. N.Y. Acad. Sci. **206**, 32 - 46 (1973).

- [123] Ashley K.R., Leipoldt J.G., Joshi V.K., *Kinetic and Equilibrium Study of (meso-Tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphinato)diaquo-chromate(III) with Thiocyanate Ion in Aqueous Solution*, Inorg. Chem. 19, 1608 - 1612 (1980).
- [124] Goldsack D.E., Eberlein W.S., Alberty R.A., *Temperature Jump Studies of Sperm Whale Methmyoglobin*, J. Biol. Chem. 240, 4312 - 4315 (1965).
- [125] Krishnamurthy M., *Kinetics of Anation Reactions of a Water Soluble Rh(III)-Porphyrin*, Inorg. Chim. Acta 25, 215 - 218 (1977).
- [126] Ashley K.R., Shyu S.-B., Lipoldt J.G., *Kinetic and Equilibrium Study of (meso-Tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphinato)diaquorhodate(III) with Chloride, Bromide, Iodide, and Thiocyanate Ions in Aqueous Solution*, Inorg. Chem. 19, 1613 - 1616 (1980).
- [127] Ma S.C., Chaniotakis N.A., Meyerhoff M.E., *Response Properties of Ion-Selective Polymeric Membrane Electrodes Prepared with Aminated and Carboxylated Poly(vinylchloride)*, Anal. Chem. 60, 2293 - 2299 (1988).
- [128] Chaniotakis N.A., Park S.B., Meyerhoff M.E., *Salicylate-Selective Membrane Electrode Based on Tin(IV) Tetraphenylporphyrin*, Anal. Chem. 61, 566 - 570 (1989).
- [129] Chang Q., Meyerhoff M.E., *Membrane-Dialyzer Injection Loop for Enhancing the Selectivity of Anion-Responsive Liquid Membrane Electrodes in Flow Systems*, Anal. Chim. Acta 186, 81 - 90 (1986).
- [130] Morf W.E., Kahr G., Simon W., *Reduction of the Anion Interference in Neutral Carrier Liquid-Membrane Electrodes Responsive to Cations*, Anal. Lett. Z(1), 9 - 22 (1974).

- [131] Morf W.E., Ammann D., Simon W., *Elimination of the Anion Interference in Neutral Carrier Cation-Selective Membrane Electrodes*, *Chimia* **28**, 65 - 67 (1974).
- [132] Meier P.C., Morf W.E., Läubli M., Simon W., *Evaluation of the Optimum Composition of Neutral-Carrier Membrane Electrodes with Incorporated Cation-Exchanger Sites*, *Anal. Chim. Acta* **156**, 1 - 8 (1984).
- [133] Pretsch E., Wegmann D., Ammann D., Bezegh A., Dinten O., Läubli M.W., Morf W.E., Oesch U., Sugahara K., Weiss H., Simon W., *Effects of Lipophilic Charged Sites on the Electromotive Behavior of Liquid Membrane Electrodes*, in *Ion Measurements in Physiology and Medicine*, Eds. Kessler M. et al., 11 - 16 (1985).
- [134] Seiler K., Diss ETH Zürich, in Vorbereitung.
- [135] Seiler K., Morf W.E., Rusterholz B., Simon W., *Design and Characterization of a Novel Ammonium Ion Selective Optical Sensor Based on Neutral Ionophores*, zur Veröffentlichung eingereicht bei *Anal. Sci.*
- [136] Morf W.E., Seiler K., Rusterholz B., Simon W., *Design of a Novel Calcium-Selective Optical Sensor Based on Neutral Ionophores*, zur Veröffentlichung eingereicht bei *Anal. Chem.*
- [137] Morf W.E., Seiler K., Lehmann B., Behringer Ch., Hartman K., Simon W., *Carrier for Chemical Sensors: Design Features of Optical Sensors (Optodes) Based on Selective Chromo-ionophores*, zur Veröffentlichung eingereicht bei *Pure. Appl. Chem.*
- [138] Morf W.E., Seiler K., Lehmann B., Behringer Ch., Tan S., Hartman K., Sörensen P., Simon W., *Mechanisms, Possibilities and Limitations of Carrier Based Ion Sensors*, im Druck.

- [139] Morf W.E., Seiler K., Sörensen P., Simon W., *New Sensors Based on Carrier Membrane Systems: Theory and Practice*, im Druck.
- [140] Morf W.E., private Mitteilung
- [141] Schmidtchen F.P., *Molekulare Wirte für Anionen*, Nachr. Chem. Techn. Lab. 36, 8 - 17 (1988).
- [142] Simon W., *The Glass Electrode and its Applications*, *Philips Electrochemical News* 4, 1 - 8 (1965).
- [143] Oesch U., Anker P., Ammann D., Simon W., *Membrane Technological Optimization of Ion-Selective Electrodes Based on Solvent Polymeric Membranes for Clinical Applications*, in *Ion-Selective Electrodes*, Eds. Pungor E., Buzás I., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1985, 81 -102.
- [144] Staples B.R., *Activity and Osmotic Coefficients of Aqueous Alkali Metal Nitrites*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10, 765 - 777 (1981).
- [145] Milazzo G., *Elektrochemie I*, Birkhäuser, Basel, 2. Auflage, 1980, S. 116.
- [146] *Wissenschaftliche Tabellen Geigy: Statistik*, Band 3, Ciba Geigy AG, Basel, 1980.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Second line of faint, illegible text.

Third line of faint, illegible text.

Fourth line of faint, illegible text.

Fifth line of faint, illegible text.

Sixth line of faint, illegible text.

Seventh line of faint, illegible text.

Eighth line of faint, illegible text.

Ninth line of faint, illegible text.

Tenth line of faint, illegible text.

Eleventh line of faint, illegible text.

Twelfth line of faint, illegible text.

Thirteenth line of faint, illegible text.

Lebenslauf

- 1958 Geboren am 17. Dezember in Wettingen
- 1966 - 1971 Primarschule in Wettingen
- 1971 - 1975 Bezirksschule in Wettingen
- 1975 - 1979 Kantonsschule in Baden. Abschluss mit der Maturität Typ B.
- 1979 - 1985 Studium an der Abteilung für Chemie der ETH Zürich. Abschluss im Frühling 1985 als dipl. Chem. ETH.
- 1984 - 1985 Ausbildung zum Strahlenschutzsachverständigen an der ETH Zürich bzw. am Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung (EIR) in Würenlingen.
- 1985 - 1989 Promotionsarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. W. Simon am Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich.
- 1985 - 1989 Assistenzen im Rahmen des analytisch chemischen Praktikums (Leitung: Prof. Dr. W. Simon):
- 1985 - 1987 Differential Scanning Calorimetry
 - 1985 - 1986 Kopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie (während eines Semesters)
 - 1986 - 1989 Gaschromatographie
 - 1987 - 1989 Kopplung Gaschromatographie/Infrarotspektroskopie

Zürich, im Juli 1989

Marin Huser

