



Doctoral Thesis

Ionenselektive Elektroden für die Spurenanalytik

Author(s):

Vigassy, Tamás Ferenc

Publication Date:

2004

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004875865> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 15517

Ionenselektive Elektroden für die Spurenanalytik

Abhandlung

Zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Tamás Ferenc Vigassy
Dipl. Geol. ELTE TTK, Budapest
geboren am 19. Mai 1970
ungarischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. E. Pretsch, Referent
Prof. Dr. B. Wehrli, Korreferent

Zürich 2004

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt verschiedene Methoden zur Verbesserung des Ansprechverhaltens ionenselektiver Flüssigmembranelektroden (ISE). Es wird gezeigt, dass durch die Kontrolle der Ionen-diffusionsprozesse innerhalb der Membran und in der Nernst'schen Schicht der Probe nahe der Membranoberfläche sowohl die untere Nachweisgrenze als auch die Ansprechzeit und/oder die Empfindlichkeit verbessert werden können.

Obwohl ISE vor allem in der klinischen Analyse schon lange erfolgreich eingesetzt werden, ist ihre Anwendung in der Umweltanalytik noch ziemlich begrenzt. Die Ursache dafür liegt im häufig ungenügenden Selektivitätsverhalten, in der nicht ausreichenden Stabilität und Robustheit, in der zu langen Messzeit sowie in der Schwierigkeit, miniaturisierte Sensoren zu entwickeln. Neben einer Zusammenfassung der Ursache und Rolle von Ionenflüssen in der Membran (**Kap. 3.7**) beschreibt diese Arbeit verschiedene neuartige Sensoren, die im Hinblick auf einen praktischen Einsatz in der Spurenanalytik entwickelt wurden.

Im ersten Teil der Arbeit (**Kap. 4**) wird gezeigt, dass ISE mit einer sprunghaften Änderung in der Ansprechfunktion, hier Steptroden genannt, für analytische Zwecke durchaus nützlich sein können. Das Differenzsignal zweier solcher Steptroden zeigt eine Potentialspitze in einem Konzentrationsbereich der Probe, der durch die Zusammensetzung von Membran und Innenlösung der einzelnen Steptroden definiert ist. Wird dieser Bereich genügend klein gewählt, kann die Empfindlichkeit des gemessenen Potentials viel grösser sein als diejenige einer konventionellen ISE. Da bei Messungen mit einem Paar von Steptroden keine Referenzelektrode benötigt wird, werden sämtliche Probleme eliminiert, die mit der Instabilität und Wartung der Referenzelektrode zusammenhängen. Die praktischen Messungen wurden hier mit Cu^{2+} -selektiven ISE durchgeführt.

Im Kapitel 4 wird gezeigt, dass starke, aber kontrollierbare Ionenflüsse durch die Polymermembran eine praktische Bedeutung haben. In den darauf folgenden Kapiteln werden dagegen verschiedene neue Möglichkeiten zur Verkleinerung von Ionenflüssen in der ISE-Flüssigmembran untersucht. Im **Kapitel 5** werden Membranen mit eingebauten lipophilen Nanopartikeln oder Silicagelteilchen

beschrieben, die die Herstellung robuster, in einem breiten Konzentrationsbereich anwendbarer ISE ermöglichen. Das System wurde auf der Basis eines Ca^{2+} -selektiven Ionophors entwickelt und auch mit Pb^{2+} -selektiven Elektroden getestet. Es stellte sich heraus, dass starke Messionenflüsse nach innen mittels in der äusseren Membranschicht eingebauter Silicagelteilchen unterdrückt werden können. Die Methode scheint generell anwendbar zu sein, obwohl in manchen Fällen signifikante Selektivitätsverluste beobachtet wurden.

Im **Kapitel 6** werden rotierende Polymermembranelektroden untersucht. Zunächst wird der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf die potentiometrische Ansprechfunktion bei niedrigen Konzentrationen der Primärionen in der Probe charakterisiert, bei denen die Ionenflüsse durch die Flüssigmembran die untere Nachweisgrenze und die Ansprechzeit der ISE stark beeinflussen. Anschliessend wird der Unterschied zwischen zentrisch und exzentrisch rotierenden ISE-Membranen gezeigt. Bei rotierenden ISE-Membranen wurde ein besseres potentiometrisches Ansprechverhalten festgestellt als bei nicht rotierenden. Mit ihrer Verwendung konnte die untere Nachweisgrenze bei Ca^{2+} - und Pb^{2+} -ISE noch deutlicher verbessert werden als mit Hilfe der im Kapitel 5 untersuchten lipophilen Partikel. Gleichzeitig wurde insbesondere für die exzentrisch rotierenden ISE-Membranen die Ansprechzeit im submikromolaren Konzentrationsbereich deutlich verkürzt.

Im letzten Teil der Arbeit (**Kapitel 7**) werden miniaturisierte ISE entwickelt. Durch Verwendung von Kapillaren ($200\ \mu\text{m}\ \varnothing$) mit einer monolithischen stationären Phase auf der Basis von Polystyrol-Divinylbenzol als Membranmatrix werden Ca^{2+} - und Na^+ -selektive Mikroelektroden als Arbeits- bzw. Referenzelektrode hergestellt und charakterisiert. Mit diesen neuen ionenselektiven Mikroelektroden (ISME) werden die störenden Ionenflüsse in der Membran weitgehend unterdrückt, so dass sie ein schnelles Ansprechen und eine ausgezeichnete Langzeitstabilität aufweisen. Im Weiteren erlaubt ihre kleine Dimension (Oberfläche: $0.031\ \text{mm}^2$) die Durchführung von Messungen in Probenmengen von wenigen Mikrolitern. Diese kleinen Probenmengen können zudem mit Hilfe eines neuen, rotierenden Probenbottches gerührt werden, wobei man ähnlich konstante und dünne Nernst'sche Schichtdicken wie bei den in Kapitel 6 beschriebenen rotierenden Elektroden erreicht.

2. Summary

The present work deals with different approaches toward improving the response behavior of liquid membrane ion-selective electrodes (ISEs) for trace-level measurements. The lower detection limit, response time, and/or sensitivity are improved by controlling the ion fluxes in the ISE membrane and in the unstirred sample layer near its surface.

Although ISEs have been routinely used for clinical measurements world-wide for decades, they are only rarely applied in environmental analyses. This is mainly due to their often limited selectivity characteristics, stability, and ruggedness as well as to their rather long measuring times and difficulties in miniaturization. Most of these problems stem from zero-current transmembrane ion fluxes. Their source and influence on the response behavior of ISEs is summarized in Chapter 3.7. In the following chapters, various novel kinds of ISEs are described that have been developed in view of their use in trace-level analyses.

Strong fluxes of analyte ions (i) from the sample to the internal solution of an ISE cause the electrodes to exhibit step-like responses at critical activities, $a_i(aq)_{step}$. This makes them unsuitable for conventional potentiometric measurements. However, as shown in Chapter 4, such ISEs, here named *steprodes*, can be used for nonconventional measurements with enhanced sensitivity. When measured against each other, the signal obtained from two *steprodes* with slightly different $a_i(aq)_{step}$ values is a peak in the range defined by the respective critical activities. Since its amplitude can be as large as 100 mV, these measurements are characterized by a much higher sensitivity than those with conventional ISEs. An additional advantage is that no reference electrode is needed. The utility of such *steprodes* is demonstrated with Cu^{2+} -ISEs.

In contrast to the above *steprodes* making use of strong ion fluxes, various means of reducing these fluxes are investigated in the subsequent chapters. The beneficial influence of lipophilic gold nanoparticles or silicagel particles embedded in

the membranes is shown in Chapter 5. As demonstrated with Ca^{2+} - and Pb^{2+} -ISEs, ion fluxes can be suppressed by such particles if they are located in the membrane surface layer facing the sample.

A further possibility of suppressing the ion fluxes, namely by the use of rotating electrodes, is investigated in Chapter 6. After characterizing the influence of the speed of rotation, centrally and eccentrically rotating ISE membranes on disk electrodes are compared. Eccentric rotation of small ISE membranes lead to an even stronger improvement of the lower detection limits of Ca^{2+} - and Pb^{2+} -ISEs than the addition of lipophilic particles described in Chapter 5. Simultaneously, the response time at submicromolar concentrations is significantly lowered.

Finally, in Chapter 7, novel miniaturized ISEs, so-called ISMEs, are described that are based on chromatographic capillaries with a monolithic polystyrene-divinylbenzene phase as membrane matrix. As shown with Ca^{2+} - and Na^+ -ISEs, ion flux effects in such electrodes are suppressed independently of the composition of the internal solution. Also, the response time is further reduced and an excellent long-term stability has been achieved. Because of the small membrane surface (0.031 mm^2), the sample volume can be reduced to a few microliters. A novel approach to stirring such small samples makes use of a rotating sample platform in combination with a Na^+ -ISME as a small enough reference electrode.