



Doctoral Thesis

Solid contacts for and current responses of ion-selective electrodes

Author(s):

Sutter, Jolanda

Publication Date:

2005

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004912197> →

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 No. 15777

**SOLID CONTACTS FOR AND CURRENT RESPONSES OF
ION-SELECTIVE ELECTRODES**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
Jolanda Sutter
Dipl. Chem. ETH
born on February 24, 1976
from Rapperswil (BE)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Ernő Pretsch, examiner
Prof. Dr. Bernhard Wehrli, co-examiner

Zürich 2005

1 Summary

In conventional liquid-contact ion-selective electrodes (LC ISEs), the internal reference electrode is separated from the sensing membrane by an internal solution. Although these sensors are widely used in clinical analysis, their fields of application would certainly increase if the sensor size could be drastically reduced. To accomplish this, there must be no internal solution and the membrane must be placed directly on the internal electrode. To construct these so-called solid-contact ion-selective electrodes (SC ISEs) so that they show stable and reproducible responses, a SC layer must be placed between membrane and internal metal electrode having two properties of crucial importance: redox activity in order to transduce the ionic response of the membrane into an electronic signal, and high surface lipophilicity to avoid the formation of a water layer between membrane and internal electrode. In this thesis, several lipophilic, redox-active materials (polysiloxanes and conducting polymers (CPs)) are investigated in view of their application in miniaturized SC ISEs.

Various approaches for preparing redox-active, lipophilic polysiloxane (poly(methylhydrosiloxane) (PMHS) and poly(dimethylsiloxane) (PDMS)) layers on gold substrates were investigated. Ca^{2+} -SC ISEs based on these layers were characterized by potentiometric measurements. Although the SC materials tested were highly lipophilic, the formation of an inner water layer was observed for the PMHS-based SC ISEs. The water layer impaired the stability of the response as well as the lower detection limit of these sensors. Its presence was explained by the hydrolysis of Si-H groups of PMHS during the conditioning of the ISEs, which resulted in a decrease in the lipophilicity of the solid contact. It was also shown that the polysiloxane layers contain pinholes, which cause the ISEs to be sensitive to oxygen. Overall, it was found that PMHS and PDMS

layers are not adequate for preparing SC ISEs with stable and reproducible electrode potentials.

Very good results were achieved by using CPs (mainly poly(3-octylthiophene) (POT) and polypyrrole (PPy)) as SC material for Ca^{2+} - and Pb^{2+} -ISEs. For many of these SC ISEs, compared to the corresponding ISEs without CP layer, the sensitivity to oxygen was reduced or even completely eliminated and the reproducibility of the day-to-day response was improved considerably. By using POT, also the formation of an inner water layer was suppressed with all the membranes examined. The selectivities of CP-based sensors were generally similar to those of optimized LC ISEs, and with optimized SC ISEs, detection limits in the nanomolar range could be achieved. However, the experiments clearly showed that the conducting polymer and membrane matrix must be chosen carefully to obtain reproducible and stable ISE responses.

The last part of this thesis presents a new theory describing the electrochemical behavior of conventional ISEs and related systems, such as ITIES (interface between two immiscible electrolyte solutions). The former are based on highly viscous polymeric membranes, whereas the latter consist of two immiscible electrolyte solutions of similar viscosity with the organic phase containing an ionophore. The apparently contradictory amperometric and voltammetric response of PVC-based ISE membranes (logarithmic vs. the ion activity or concentration) compared with that of ITIES (linear vs. the ion concentration) was shown to originate from different kinetic limitations in the two systems.

The amperometric response of plasticized PVC membranes and membranes without PVC but based on inert microporous matrices were investigated and compared with the theory. With the PVC membranes, the expected logarithmic dependency from the sample activity was obtained, whereas the behavior of the PVC-free membranes was intermediate between that of PVC membranes and ITIES systems. The measured responses were in good agreement with the theoretical model.

2 Zusammenfassung

Konventionelle ionenselektive Flüssigkontaktelektroden enthalten eine Innenlösung, die die innere Referenzelektrode von der Sensormembran trennt. Diese Sensoren werden bis jetzt vor allem in der klinischen Chemie eingesetzt, eine wesentliche Verkleinerung ihrer Dimension würde sie jedoch sicherlich einem breiteren Anwendungsfeld zugänglich machen. Dafür müsste auf die Innenlösung verzichtet werden, und die Membran müsste sich direkt auf der Innenelektrode befinden. Um so genannte ionenselektive Festkontaktelektroden zu bauen, die ein stabiles und reproduzierbares Elektrodenpotential ergeben, muss zwischen innerer Metallelektrode und Membran ein Festkontakt existieren, der über die folgenden Eigenschaften verfügt: Er muss redoxaktiv sein, um als Kopplungsstelle zwischen der ionischen Leitung der Membran und der elektrischen Leitung der Metallelektrode zu dienen, und er muss sehr lipophil sein, um die Ausbildung einer Wasserschicht zwischen Innenelektrode und Membran zu verhindern. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene redoxaktive, lipophile Materialien (Polysiloxane und leitende Polymere) auf ihre Eignung zum Einsatz in miniaturisierten Festkontaktelektroden geprüft.

Es wurden verschiedene Wege zur Herstellung von redoxaktiven, lipophilen Polysiloxanschichten (Poly(methylhydrosiloxan) (PMHS) und Poly(dimethylsiloxan) (PDMS)) auf Gold untersucht. Mittels potentiometrischen Messungen charakterisierte man auf solchen Schichten basierende Ca^{2+} -selektive Elektroden. Obwohl diese PMHS-Festkontakte sehr lipophil waren, konnte die Ausbildung einer inneren Wasserschicht in den entsprechenden Elektroden nicht verhindert werden. Die Wasserschicht beeinträchtigte sowohl die Potentialstabilität als auch die untere Nachweisgrenze dieser Elektroden. Ihre Ausbildung erklärte man mit der Hydrolyse von Si-H-Gruppen während der Konditionierung des Sensors, wodurch die Lipophilie der Festkontaktschicht abnahm. Es wurde auch gezeigt, dass PMHS- und PDMS-Schichten Löcher

enthalten, die zu einer Sauerstoffempfindlichkeit der Sensoren führen. Insgesamt stellte man fest, dass diese Polysiloxane für die Verwendung in ionenselektiven Festkontaktelektroden ungeeignet sind.

Sehr gute Resultate wurden jedoch mit leitenden Polymeren (v.a. Poly(3-octylthiophen) (POT) und Polypyrrol (PPy)) als Festkontakt für Ca^{2+} - und Pb^{2+} -Sensoren erzielt. Verglichen mit analogen Elektroden ohne Polymerschicht konnte für diese Festkontaktelektroden die Sauerstoffempfindlichkeit reduziert oder ganz eliminiert und die Reproduzierbarkeit der Elektrodenfunktion wesentlich verbessert werden. Bei Elektroden mit POT bildete sich zudem bei keiner der untersuchten Membrantypen eine innere Wasserschicht. Das Selektivitätsverhalten der Festkontaktelektroden mit leitenden Polymeren war generell vergleichbar mit dem optimierter Flüssigkontaktelektroden. Auch konnte mit optimierten Festkontaktelektroden Nachweisgrenzen im nanomolaren Bereich erreicht werden. Die Experimente zeigten jedoch klar, dass die Wahl des leitenden Polymers und der Membranmatrix massgebend sind, um stabile und reproduzierbare Elektrodenfunktionen zu erhalten.

Der letzte Teil dieser Arbeit zeigt ein neues theoretisches Modell, das das elektrochemische Verhalten von konventionellen ionenselektiven Elektroden (ISE) und verwandten Systemen, wie z.B. ITIES (d.h. von Grenzflächen zwischen zwei nicht mischbaren Elektrolytlösungen), beschreibt. Erstere basieren auf hochviskosen Polymermembranen, Letztere auf zwei nicht mischbaren Elektrolytlösungen gleicher Viskosität, wobei die organische Phase einen Ionophor enthält. Es konnte gezeigt werden, dass die offensichtlich gegensätzlichen amperometrischen und voltametrischen Antwortfunktionen von ISE mit PVC-Membranen (logarithmisch bzgl. der Ionenaktivität oder -konzentration) und ITIES-Systemen (linear bzgl. der Ionenkonzentration) von verschiedenen kinetischen Limitierungen in den zwei Systemen herrühren.

Die amperometrischen Antwortfunktionen von weichgemachten PVC-Membranen und solchen ohne PVC, die auf inerten, mikroporösen Matrizen

basieren, wurden untersucht und mit der Theorie verglichen. Für die PVC-Membranen fand man dabei die erwartete logarithmische Abhängigkeit ihrer Elektrodenfunktion von der Probenaktivität, die PVC-freien Membranen zeigten jedoch ein intermediäres Verhalten zwischen jenem von PVC-Membranen und ITIES-Systemen. Die gemessenen Antwortfunktionen stimmten gut mit dem theoretischen Modell überein.