

Diss. ETH No. 16121

**Optimization of Ion-Selective Electrodes
for Trace Level Analyses**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
Zsófia Szigeti
Dipl. Chem. ELTE, Budapest
born on November 6, 1973
citizen of Hungary

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

Zürich 2005

1. SUMMARY

Since the recent improvement of their lower detection limit, ion-selective electrodes (ISEs) have become relevant for environmental trace analyses. Notwithstanding, mainly because of their unsatisfactory lifetime, practical applications of this new generation of ISEs are still limited. The goal of the present thesis was to develop ISEs suitable for practical purposes especially in the submicromolar range.

In the first part, transmembrane ion fluxes were reduced with the help of sandwich membranes in order to achieve better lower detection limits. First, a conventional Ca^{2+} -selective membrane was combined with an anion-exchanger one so that cation fluxes in either direction, i.e., toward the sample and inner solution sides, were blocked. Thus, the lower detection limit was improved as compared with that of the conventional membrane. Unfortunately, this construction showed heavy long-term potential drifts due to a water layer formed between the two membranes.

In a further approach, a Cd^{2+} -selective membrane was tested, which was fixed onto a second membrane of the same kind that, additionally, contained an immobilized K^+ ionophore and, therefore, showed less discrimination of K^+ than the first one. Using an optimized inner solution, the induced inward Cd^{2+} flux in this sandwich membrane was successfully reduced and a lower detection limit of 2.8×10^{-10} M Cd^{2+} was achieved in the presence of 10^{-5} M NaNO_3 as sample background.

Next, a Cd^{2+} -selective membrane described earlier was further optimized in view of improving its selectivity behavior, lower detection limit, response time, and lifetime. It was found that the addition of the lipophilic salt, tetradodecylammonium tetrakis-(4-chlorophenyl)borate (ETH 500) to the membrane improves the selectivity behavior, the response time, and, to some

1. Summary

extent, also the lifetime of the corresponding ISE, but has a negative effect on the reproducibility of its response functions. An analogous membrane with a higher content of polymer matrix, poly(vinyl chloride) (PVC) had the best performance in almost all respects, only the reproducibility of the potentials was slightly worse than with the conventional membrane, which was ascribed to the presence of ETH 500. It was also found that the most frequently used ion-exchanger site, sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate, is sensitive to light so that the ISEs must be kept in the dark between measurements.

The greatest improvement in the lifetime of ISEs studied in this work was achieved when the inner solution did not contain a complexing agent (EDTA). The primary (analyte) ion concentration was increased so as to remain constant without an ion buffer. The required partial exchange of primary ions in the inner surface layer of the membrane was brought about by adding a strongly interfering ion (Et_4N^+) to the inner solution.

Following the optimization of the Cd^{2+} -selective electrode, a biological application is presented. It is shown that potentiometry is a useful tool for investigating the Cd^{2+} uptake of yeast and plant cells, which are important model systems in the research of transport proteins.

In the last part of this thesis, a novel Cu^{2+} -selective ionophore is introduced. The resulting ISEs were optimized with respect to their lower detection limit and for measurements in drinking water. The membrane with a PVC content higher than usual had the best selectivity properties, as was the case for the above Cd^{2+} -ISE. With Et_4N^+ in the inner solution, for which an exchange of 33.1 % of Cu^{2+} in the inner membrane surface layer was calculated, a lower detection limit of 1.0×10^{-9} M Cu^{2+} was achieved in the presence of 10^{-5} M NaOH as background electrolyte. This low value was stable over a longer period: After 55 days of using the ISEs, it still was 3.2×10^{-9} M Cu^{2+} .

1. Summary

The same type of membrane but with a calculated 99.9 % exchange of Cu^{2+} by Et_4N^+ in the inner membrane surface layer was used for measurements in solutions with a high ionic background concentration, similar to that of drinking water. The lower detection limit under these conditions was $5.1 \times 10^{-8} \text{ M Cu}^{2+}$, which is sufficient for monitoring Cu^{2+} in drinking water. The same Cu^{2+} -ISE was applied to determinations in real samples. At concentrations above $5 \times 10^{-7} \text{ M Cu}^{2+}$, comparison with ICP-MS measurements gave less than 30 % difference between the values obtained with the two methods.

2. ZUSAMMENFASSUNG

Seit man vor einigen Jahren fand, dass die untere Nachweisgrenze von ionenselektiven Flüssigmembranelektroden (ISE) wesentlich besser ist, als bis dahin bestimmt worden war, ist der Einsatz solcher Sensoren zur Bestimmung von Schwermetallionen in der Umweltanalytik möglich. Dennoch ist die praktische Anwendung dieser neuen Generation von ISE noch begrenzt, vor allem wegen ihrer ungenügenden Lebensdauer. Ziel der vorliegenden Dissertation war die Entwicklung von ISE, die für praktische Bestimmungen im Spurenbereich geeignet sind.

Im ersten Teil der Arbeit bezweckte man eine Verbesserung der unteren Nachweisgrenze von ISE, indem man die Ionenflüsse durch die Membran mit Hilfe von Sandwichmembranen zu verringern suchte. Zuerst wurde eine konventionelle Ca^{2+} -selektive DOS/PVC-Membran mit einer harten Anionentauschermembran kombiniert, so dass in beiden Richtungen (d.h. zur Probe und Innenlösung der ISE) keine Kationflüsse auftreten konnten. So erreichte man eine Verbesserung der unteren Nachweisgrenze im Vergleich zu jener der konventionellen Ca^{2+} -ISE. Leider wiesen Elektroden mit diesen Sandwichmembranen wegen der Bildung einer Wasserschicht zwischen den beiden Membranen starke Langzeit-Potentialdriften auf.

In einem weiteren Versuch wurde eine Cd^{2+} -selektive Membran auf eine zweite der gleichen Art gebracht, die aber zusätzlich einen immobilisierten K^+ -Ionophor enthielt und somit K^+ weniger diskriminierte als die erste. Nach Optimierung der Innenlösung der entsprechenden ISE konnte der Cd^{2+} -Fluss nach der Innenseite dieser Sandwichmembran erfolgreich reduziert werden. In $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen mit 10^{-5} M NaNO_3 als Ionenhintergrund erhielt man eine untere Nachweisgrenze von 2.8×10^{-10} M Cd^{2+} .

2. Zusammenfassung

Als Nächstes optimierte man eine früher beschriebene Cd^{2+} -selektive Membran bezüglich Selektivitätsverhalten, untere Nachweisgrenze, Ansprechzeit und Lebensdauer. Es zeigte sich, dass die Zugabe des lipophilen Salzes Tetradodecylammonium-tetrakis(4-chlorphenyl)borat (ETH 500) zur Membran die Selektivität, Ansprechzeit und zu einem gewissen Grad auch die Lebensdauer der entsprechenden ISE verbesserte, aber einen negativen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Ansprechfunktionen hatte. Eine analoge Membran mit höherem Gehalt an Poly(vinylchlorid) (PVC) zeigte in fast jeder Hinsicht das beste Verhalten; nur die Reproduzierbarkeit der Potentiale war etwas schlechter als mit der konventionellen Membran, was auf die Zugabe von ETH 500 zurückgeführt wurde. Man fand auch, dass das als Membranzusatz am meisten verwendete Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat lichtempfindlich ist, so dass die ISE zwischen den Messungen im Dunkeln aufbewahrt werden müssen.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten ISE erzielte man die längste Lebensdauer, wenn die Innenlösung keinen Komplexbildner (EDTA) enthielt. Man erhöhte die Konzentration des Primär- (Analyt-)Ions so, dass sie auch ohne einen Ionenpuffer konstant blieb. Den nötigen partiellen Austausch von Primärionen an der inneren Membrangrenzfläche erreichte man durch Zusatz des stark interferierenden Tetraethylammoniumions (Et_4N^+) zur Innenlösung.

Nach Optimierung der Cd^{2+} -selektiven Elektrode wird deren Anwendung an einem Beispiel aus der Biologie gezeigt. Es erwies sich, dass die Potentiometrie erfolgreich zur Untersuchung der Cd^{2+} -Aufnahme in Hefe- und Pflanzenzellen eingesetzt werden kann, die für das Studium von Transportproteinen wichtige Modellsysteme darstellen.

Im letzten Teil der Arbeit wird ein neuer Cu^{2+} -selektiver Ionophor vorgestellt, der zur Trinkwasseranalyse in ISE mit optimierter unterer Nachweisgrenze eingesetzt wurde. Wie im Fall der Cd^{2+} -ISE, zeigte auch hier die Membran mit

2. Zusammenfassung

einem höheren PVC-Gehalt als üblich das beste Selektivitätsverhalten. Mit Et_4N^+ in der Innenlösung, für die ein Austausch von 33.1 % Cu^{2+} an der inneren Membrangrenzfläche berechnet wurde, erreichte man in Proben mit 10^{-5} M NaOH als Ionenhintergrund eine untere Nachweisgrenze von 1.0×10^{-9} M Cu^{2+} . Dieser tiefe Wert war über längere Zeit stabil: Nach mehrmaliger Bestimmung während 55 Tagen betrug er immer noch 3.2×10^{-9} M Cu^{2+} .

Der gleiche Membrantyp, aber mit einem berechneten Austausch von 99.9 % Cu^{2+} durch Et_4N^+ an der inneren Membrangrenzfläche wurde für Messungen in Lösungen mit hohem Ionenhintergrund verwendet, wie er in Trinkwasser vorkommt. Mit diesen Bedingungen betrug die untere Nachweisgrenze 5.1×10^{-8} M Cu^{2+} , was zur Überwachung von Cu^{2+} in Trinkwasser genügt. Die selbe Cu^{2+} -ISE wurde für Bestimmungen in realen Proben eingesetzt. Bei Konzentrationen über 5×10^{-7} M Cu^{2+} erhielt man so Werte, die sich um weniger als 30 % von jenen unterschieden, die mit ICP-MS gemessen wurden.