ETH zürich

ETH Library

New types of ion-selective electrodes

hydrophilic anions and solid-contacted membranes

Doctoral Thesis

Author(s):
Fibbioli, Monia

Publication date:
2000

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-004044279

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. 13789

NEW TYPES OF ION-SELECTIVE ELECTRODES: HYDROPHILIC ANIONS AND SOLID-CONTACTED MEMBRANES

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

For the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

Monia Fibbioli
Dipl. Chem. ETH
born on April 20, 1973
from Arvigo (GR)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. E. Pretsch, examiner
Prof. Dr. F. Diederich, co-examiner
PD Dr. W. E. Morf, co-examiner

Zürich 2000

1. SUMMARY

Ion-selective electrodes (ISEs) are widely applied in clinical analysis but their use in other fields, e.g. in environmental analysis, is quite limited. The reasons for this are insufficient selectivities, a lack of sensors for hydrophilic ions, especially anions, and difficulties in developing miniature sensors and sensor arrays. Besides fundamental studies of membrane processes, the present thesis describes new sensors for hydrophilic anions and a new kind of solid contact that will be the key for future developments of miniaturized sensor arrays.

On the one hand, new compounds were investigated in view of their ionophore properties. Bis(guanidinium) ionophores designed and synthesized in the group of Prof. F. P. Schmidtchen (Technical University of Munich) led to new sulfate and phosphate ISEs. The zwitterion bis(guanidinium) compound bearing an anionic *closo*-borane cluster was shown to possess a good selectivity for monohydrogenphosphate, whereas a dihydrochloride analogue had the so far best sulfate selectivity sufficient for environmental monitoring. In addition, a fullerene-crown ether conjugate provided by the group of Prof. F. Diederich (ETH Zurich) proved to exhibit a good selectivity for K^+ with close to Nernstian response to all monovalent cations investigated. Of the alkali metal ions, K^+ was found to form the most stable complex with this fullerene derivative.

On the other hand, the influence of the composition of an H^+-selective membrane on the diffusion coefficient of the pH indicator dye used was studied. As a result, the logarithm of the diffusion coefficient was found to be directly proportional to the PVC content of the membrane. Since diffusion processes in ISE membranes are a focus of interest in view of achieving lower detection limits and developing miniaturized sensors, this result will help to design membranes having the required properties.

Up to now, the major obstacle in the miniaturization of ISEs was the need for an aqueous phase between the sensing membrane and the inner electrode. When trying to circumvent this by directly contacting the solvent polymeric membrane with the inner

electrode, erratic potential changes and drifts are observed. They are due, as reported frequently, to the lack of a well-defined redox couple as well as to the formation of a thin aqueous layer between ISE membrane and inner electrode. Its composition depends on the sample and this causes the potential at the inner phase boundary to vary. In this work, a new method for preparing solid-contacted ISEs is described by using a polyurethane membrane with good adhesive properties, a lipophilic redox-active self-assembled monolayer of a fullerene or a tetrathiafulvalene derivative synthesized, respectively, in the groups of Prof. F. Diederich or Prof. L. Echegoyen (University of Miami), and gold as the inner electrode. The redox-active groups of these two compounds facilitate the charge transfer across the interface and their high lipophilicity prevents the formation of an aqueous layer between ISE membrane and inner electrode. This new type of solid-contacted electrodes shows an improved potential stability as well as no interference from hydrophilic redox active ions (e.g., Fe^{2+} /Fe^{3+}) nor from O_2. They are, therefore, promising prototypes for miniaturized sensors and sensor arrays.

2. ZUSAMMENFASSUNG

Ionenselektive Elektroden (ISE) werden schon seit langem mit grossem Erfolg in der klinischen Analyse eingesetzt, aber ihre Anwendung in anderen Gebieten (z. B. Umweltanalytik) ist noch ziemlich begrenzt. Die Ursache dafür liegt im häufig ungenügenden Selektivitätsverhalten, in Fehlen von Sensoren für hydrophile Ionen, besonders Anionen, und in der Schwierigkeit, miniaturisierte Sensoren und Sensor-Arrays zu entwickeln. Neben Grundstudien von Membranprozessen, beschreibt diese Arbeit neue Sensoren für hydrophilische Anionen und eine neue Art von Festkontaktierung, die für die Entwicklung miniaturisierten Sensor Array wesentlich sein wird.

Zunächst wurden neue Verbindungen auf ihre Eigenschaften als Ionophore geprüft. Die in der Gruppe von Prof. F. P. Schmidtchen (Technische Universität München) synthetisierten Bis(guanidinium)-Ionophore führten zu neuen sulfat- und phosphat-selektiven Membranen. Die zwitterionische Bis(guanidinium)-Verbindung mit einem *closo*-Boran-Cluster zeigte eine gute Selektivität für Monohydrogenphosphat, während ein analoges Dihydrochlorid die bisher beste Sulfatselektivität ergab, die den Vorschriften der Umweltanalytik genügt. Ausserdem wurde gezeigt, dass das in der Gruppe von Prof. F. Diederich (ETH Zürich) hergestellte Fulleren-Kronenether-Konjugat eine gute Selektivität für K^+ besitzt mit nahezu Nernst'schen Ansprechfunktionen für alle untersuchten einwertigen Kationen. Von den Alkalimetallionen bildete K^+ den stabilsten Komplex mit diesem Fullerenderivat.

Im Weiteren wurde der Einfluss der Zusammensetzung einer H^+-selektiven Membran auf den Diffusionskoeffizienten des darin enthaltenen pH-Indikatorfarbstoffs untersucht. Man fand, dass der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten direkt proportional zum PVC-Gehalt der Membran ist. Da die Kenntnis von Diffusionsprozessen in ISE-Membranen sehr wichtig ist, wenn man die unteren Nachweisgrenzen verbessern und miniaturisierte Sensoren herstellen will, wird dieses

Resultat für die Entwicklung von Membranen mit den gewünschten Eigenschaften von Nutzen sein.

Bis jetzt bestand das grösste Hindernis bei der Miniaturisierung von ISEs darin, dass zwischen der Sensormembran und der Innenableitelektrode eine wässrige Phase nötig war. Wurde diese weggelassen und die Flüssigmembran direkt auf die Innenableitung aufgebracht, beobachtete man erratische Potentialänderungen und Driften. Diese können dadurch erklärt werden, dass - wie schon lange bekannt - ein wohldefiniertes Redoxpaar fehlt und sich zudem zwischen ISE-Membran und Ableitelektrode eine dünne wässrige Schicht bildet, deren Zusammensetzung, von jener der Messlösung abhängt, was zu instabilen Potentialen an der inneren Phasengrenze führt. In dieser Arbeit wird eine neue Methode zur Herstellung von festkontaktierten ISE beschrieben, und zwar unter Verwendung einer Polyurethanmembran mit guten Hafteigenschaften, eines lipophilen redoxaktiven selbstassoziierten (self-assembled) Monolayers von Fulleren- bzw. Tetrathiafulvalenderivaten sowie Gold als Innenelektrode. Beide Verbindungen wurden in den Laboratorien von Prof. F. Diederich bzw. Prof. L. Echegoyen (Universität Miami) synthetisiert. Ihre redoxaktiven Gruppen erleichtern den Ladungstransfer zwischen Membran und Innenableitung und ihre hohe Lipophilie verhindert die Bildung einer wässrigen Schicht dazwischen. Diese neue Art von festkontaktierten ISE zeigt eine bessere Potentialstabilität und keine Interferenz durch hydrophile redoxaktive Ionen (z. B. Fe^{2+}/Fe^{3+}) und O_2. Sie sind deshalb vielversprechende Prototypen für miniaturisierte Sensoren und Sensor-Arrays.